DISTILLATION & EXTRACTION

Volume 1 :

Notes de cours

Leçons commentées en ligne sur
http://www.grandjean-bpa.com/distil/

préparées par

Bernard Grandjean

2013

Table des matières

Partie I Distillation

Chapitre 1: Introduction et rappel sur les équilibres liquide-vapeur *(17 pages)*

1.1 Généralités 1.1
1.2 Volatilité 1.4
1.3 Équations pour les équilibres Liquide-Vapeur (ELV) 1.7
1.4 Étage (ou plateau) théorique 1.8
1.5 Équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires. 1.8
1.5.1 Règle des bras de leviers inverses 1.11
1.5.2 Construction d'un diagramme x vs y 1.12
1.5.3 Construction d'un diagramme T vs x ou y 1.12
1.5.4 Les azéotropes 1.14
1.6 Guide de sélection des modèles thermodynamiques 1.17

Chapitre 2: Distillation flash Points de bulle et de rosée de systèmes multicomposants *(17 pages)*

2.1 Vaporisation flash et condensation partielle 2.1
2.2 Équations du flash pour un binaire 2.3
2.3 Équations du flash pour un mélange mulitcomposant 2.5
2.4 Résolution du flash isotherme pour $K_i = K_i\left(P_V, T_V\right)$ 2.6
2.5 Résolution du flash isotherme pour $K_i = K_i\left(P_V, T_V, x_i, y_i\right)$ 2.8
2.6 Résolution du flash adiabatique 2.9
2.7 Points de bulle et de rosée des mélanges multicomposants 2.10
2.7.1 Point de bulle 2.10
2.7.2 Point de rosée 2.12
2.7.3 Détermination des phase d'un courant 2.14
2.8 Cascades de flash 2.14
2.9 Estimation des enthalpies des courants 2.17

Chapitre 3: Distillation des mélanges binaires. Méthode de Mac Cabe et Thiele *(20 pages)*

3.1 La colonne à distiller 3.1
3.2 Bilan matière 3.2
3.2.1 Bilan sur l'unité 3.3
3.2.2 Bilan dans la zone de rectification 3.3
3.2.3 Bilan dans la zone d'épuisement 3.3
3.3 Hypothèses simplificatrices de Lewis (Mc Cabe et Thiele) 3.4
3.4 Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele 3.5
3.5 Bilan sur le plateau d'alimentation 3.6
3.6 Construction graphique 3.9
3.7 Position optimale de l'alimentation 3.11
3.8 Nombre minimal de plateaux 3.12

3.9 Reflux minimum 3.12
3.10 Situations complexes
3.13
3.10.1 Deux alimentations 3.13
3.10.2 Soutirage de liquide 3.14
3.10.3 Injection d'une vapeur en pied de colonne 3.15
3.11 Rebouilleurs et condenseur 3.15
3.12 Reflux optimum 3.18
3.13 Efficacité d'un plateau 3.19

Chapitre 4 : Distillation discontinue (*5 pages)*

4.1 Distillation différentielle ou distillation simple 4.1
4.2 Rectification discontinue 4.4
4.2.1 Construction à reflux constant 4.5
4.2.2 Construction à composition constante 4.5

Chapitre 5 : Méthode de Ponchon-Savarit *(12 pages)*

5.1 Diagramme enthalpie-concentration (la pression est fixée) 5.1
5.2 Bilans matière et bilans enthalpiques sur une colonne 5.2
5.2.1 Bilans sur la zone d'enrichissement 5.2
5.2.2 Bilans sur la zone d'épuisement 5.6
5.2.3 Bilans sur toute la colonne 5.6
5.3 Résumé de la méthode de Ponchon-Savarit 5.7
5.4 Position optimale de l'alimentation 5.8
5.5 Nombre minimum de plateaux 5.8
5.6 Reflux minimum 5.9
5.7 Cas d'un condenseur partiel 5.10
5.8 Cas avec deux alimentations 5.11
5.9 Construction avec efficacité de Murphree 5.12

Chapitre 6 : Distillation de mélanges multicomposantsméthode abrégée de résolution *(9 pages)*

6.1 Composés clés 6.1
6.2 Choix de la pression d'opération d'une colonne 6.2
6.3 Nombre minimum de plateaux 6.3
6.4 Répartitions des autres composés (non-clés) 6.6
6.5 Reflux minimum 6.6
6.6 Choix du reflux d'opération et du nombre de réel plateau 6.7
6.7 Position du plateau d'alimentation 6.9

Chapitre 7 Notions sur les équipements de distillation *(10 pages)*

7.1 Les différents types de colonnes à distiller 7.1

7.2 Critères de sélection des colonnes 7.5
7.3 Critères hydrodynamiques de fonctionnement d'une colonne 7.6
7.4 Estimation du diamètre d'une colonne 7.8

Chapitre 8 Introduction aux méthodes rigoureuses de distillation multicomposant. *(11 pages)*

8.1 Principe de résolution 8.1
8.2 Expression matricielle des bilans matières 8.2
8.3 Estimés initiaux des flux molaires L_j *et* V_j et des températures 8.6
8.4 Calculs des points de bulle 8.6
8.5 Méthode de convergence θ 8.7
8.6 Expression matricielle des bilans d'enthalpie 8.9

Partie II Extraction liquide-liquide

Chapitre 9 : Extraction liquide-liquide: Introduction et diagramme d'équilibre *(10 pages)*

9.1 Introduction 9.1
9.2 Diagramme d'équilibre des systèmes non-miscibles 9.3
9.3 Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type 3/1 (ou type I) 9.4
9.4 Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type 3/2 (ou type II) 9.8
9.5 Obtention des données d'équilibre 9.9
9.6 Choix du solvant. 9.10

Chapitre 10 Utilisation des diagrammes ternaires à la détermination du nombre d'étages théoriques *(13 pages)*

10.1 Étage théorique 10.1
10.2 Extraction à courants croisés 10.3
10.3 Extraction à contre-courant 10.4
10.4 Contre-courant avec deux alimentations 10.9
10.5 Contre-courant avec reflux d'extrait 10.11
10.6 Contre-courant avec reflux d'extrait et de raffinat (utilisation du diagramme de Janecke 10.12

Chapitre 11 Nombre d'étages théoriques dans les systèmes immiscibles *(8 pages)*
10.1 Extraction sur un étage 11.1
11.2 Extraction à contre-courant: méthode de Mc Cabe et Thiele 11.2
10.3 Extraction à contre-courant: relation de Kremser 11.3
10.4 Séparation de deux solutés 11.5

Chapitre 12 Effet du transfert de matière dans les extracteurs *(10 pages)*

12.1 Étages réels et efficacités 12.1
12.2 Extracteurs à étages multiples (systèmes immiscibles) 12.4
12.3 Transfert de matière: théorie du double film 12.7
12.4 Extracteurs à contact continu 12.8
12.5 Hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) 12.10

Chapitre 13 Équipements en extraction et éléments de conception *(11pages)*

13.1 Introduction 13.1
13.2 Le mélangeur-décanteur 13.2
13.3 Les colonnes non-agitées 13.2
13.3.1 Colonne à pulvérisation 13.2
13.3.2 Colonne garnie 13.3
13.3.3 Colonne à plateaux 13.3
13.4 Colonnes agitées 13.4
13.4.1 Colonne Scheibel (York-Scheibel) 13.4
13.4.2 Colonne RDC (rotating disc contactor) 13.4
13.4.3 Colonne Karr (reciprocating column) 13.5
13.4.4 Colonne Oldshue-Rushton 13.5
13.4.5 Colonne Kuhni 13.5
13.5 Colonne pulsée 13.5
13.6 Extracteur centrifuge (Podbielniak) 13.5
13.7 Performance des extracteurs en termes des HEPT 13.6
13.8 Modélisation de la dispersion axiale 13.7
13.9 Sélection d'une colonne d'extraction 13.10

Chapitre 14 Exemple de conception d'un extracteur RDC *(11 pages)*

14.1 Énoncé du problème 14.1
14.2 Vérification des conditions d'engorgement 14.2
14.3 Estimation de la rétention ϕ de la phase dispersée, du diamètre des gouttes (d_{32}) et de l'aire interfaciale d'échange 14.5
14.4 Estimation des coefficients de transfert de matière 14.6
14.5 Estimation du coefficient de dispersion axiale de la phase continue 14.7
14.6 Calcul nombre d'étages 14.8
14.6.1 Nombre d'étages théoriques 14.8
14.6.2 Nombre d'étages avec effet du transfert de matière 14.8
14.6.3 Nombre d'étages avec effet de la dispersion 14.8
14.7 Commentaires 14.11
14.8 Références utiles pour la conception des extracteurs 14.11

Nomenclature

(principaux termes)

Partie 1

B	Débit molaire de résidu en pied de colonne
b_i	Débit molaire du composé i dans le résidu en pied de colonne
$C_{PL,i}$	Capacité calorifique du composé i en phase liquide
$C_{PV,i}$	Capacité calorifique du composé i en phase vapeur
D	Débit molaire de distillat
D_C	Diamètre de colonne
d_i	Débit molaire du composé i dans le distillat
$E_{ML}\,E_{MV}$	Efficacité de Murphree en phase liquide ou vapeur
f_i^{oL}	Fugacité de i en phase liquide dans l'état de référence
F	Débit molaire d'alimentation
f_i	Débit molaire du composé i dans l'alimentation
h_L,$H_{V,\ F}$	Enthapie (liquide, vapeur ou alimentation)
K_i…	Volatilité absolue $=\frac{y_i}{x_i}$
$L,\overline{L}$	Débit molaire liquide (zone d'enrichissement ou d'appauvrissement)
P	Pression totale
P_i^{sat}	Pression de saturation de i
p_i	Pression partielle de i
$Q_{B,D}$	Chaleur échangée au bouilleur (B) ou au condenseur (D)
R	Constante des gaz parfait
R	Refux interne $=\frac{L}{V}$ ou externe $=\frac{L}{D}$
T	Température
$V,\overline{V}$	Débit molaire vapeur (zone d'enrichissement ou d'appauvrissement)
x_i	Fraction molaire en phase liquide du composé i
y_i	Fraction molaire en phase gazeuse du composé i
z_i	Fraction molaire dans l'alimentation du composé i
α_{ij}	Volatilité relative $=\frac{K_i}{K_j}$
γ_i	Coefficient d'activité de i
φ_i	Coefficient de fugacité de i dans le mélange gazeux
ψ	Fraction vaporisée $=\frac{V}{F}$
$\Delta H_{LV,i}$	Chaleur latente de vaporisation du composé i

Partie 2

A	$facteur\ d'extraction = \left(\frac{R}{mE}\right)$
a	Aire interfaciale d'échange entre les phases extraite et raffinat
E	Débit (massique ou molaire) d'extrait
E_G	Efficacité globale (equ. 12.8)
E_H	Efficacité de Hausen (equ. 12.1)
E_{MR}	Efficacité de Murphree en phase raffinat
E_{ME}	Efficacité de Murphree en phase extraite
F	Débit (massique ou molaire) d'alimentation
H	Hauteur (colonne ou étage)
HETP	Hauteur équivalente à un plateau théorique
HTU	Hauteur d'unité de transfert
K_E	Coefficient global de transfert de matière en phase extraite
k_E	Coefficient de transfert de matière en phase extraite
K_R	Coefficient global de transfert de matière en phase raffinat
k_R	Coefficient de transfert de matière en phase raffinat
m	Coefficient de partage=(Y/X)
n	Nombre d'étages, ou no d'un .étage
NTU	Nombre d'unité de transfert
R	Débit (massique ou molaire) de raffinat
S	Débit (massique ou molaire) de solvant
V_n	Volume de l'étage n
X	$\left[\frac{m_B}{m_A}\right]_{raffinat} = \frac{kg\ de\ soluté\ dans\ le\ raffinat}{kg\ de\ diluant\ dans\ le\ raffinat}$
X	$\left[\frac{n_B}{n_A}\right]_{raffinat} = \frac{moles\ de\ soluté\ dans\ le\ raffinat}{moles\ de\ diluant\ dans\ le\ raffinat}$
x	Fraction massique (ou molaire) de soluté en phase raffinat $= \frac{X}{1+X}$
Y	$\left[\frac{m_B}{m_C}\right]_{extrait} = \frac{kg\ de\ soluté\ dans\ l'extrait}{kg\ de\ solvant\ dans\ l'extrait}$
Y	$\left[\frac{n_B}{n_C}\right]_{extrait} = \frac{moles\ de\ soluté\ dans\ l'extrait}{moles\ de\ solvant\ dans\ l'extrait}$
y	Fraction massique (ou molaire) de soluté en phase extraite $= \frac{Y}{1+Y}$
Z	Fraction massique (ou molalre) solvant exclus (equ. 9.8)

Références :

- Separation Process Engineering P. Wankat, Prentice Hall 2e ed. (2007) ISBN-0-13-084789-5

- Separaton Process Principles Sec Ed. Seader J.D.& Henley E.J. John Wiley & Sons (2006) ISBN-0-471-46480-5.

- Equilibrium-Stage operations in Chemical engineering, Henley E.J. & Seader J.D. (1981) John Wiley & Sons ISBN-0-471-37108-4.

- Principles of unit operations. Foust et al. John Wiley & Sons (1980) ISBN 0-471-26897-6

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

- Distillation Design, H. Kister Mc Graw Hill (1992) ISBN-0-07-034909-6

- Transfert de matière Efficacité des opérations de séparation du génie chimique, D. Defives et A. Rojey, (1976) Éditions Technip ISBN 2-7108-0299-6)

- Notes du cours Procédés de séparation 4.350 Extraction Liquide-Liquide par Pierre Carreau (1987) École Polytechnique de Montréal.

- Procédés de séparation : techniques, sélection, dimensionnement. Humprey J.L.et G.E. Keller. Dunod (2001) ISBN 2 10 005218 7

- Handbook of Solvent Extraction. T.C. Lo, M.H.I. Baird & C. Hanson. Krieger Publishing Company (1993) ISBN 0-89464-546-3

- Liquid-Liquid Extraction Equipment. J.C. Godfrey & M.J. Slater. John Wiley & Sons (1994) ISBN 0-471-94156-5

Partie I: La Distillation

Chapitre 1:

Introduction et rappel sur les équilibres liquide-vapeur

1.1 Généralités

La distillation est une technique de séparation des constituants d'un mélange liquide. Cette méthode de séparation repose simplement sur le fait, qu'en général, la vapeur en équilibre avec un liquide qui lui a donné naissance, est plus riche en composé le plus volatil. Il sera d'autant plus facile de séparer les composés d'un mélange que leurs volatilités sont différentes.

La distillation est une opération très ancienne dont la première application la plus connue est la fabrication d'alcool à l'aide d'alambic. De nos jours, la distillation est encore la technique de séparation la plus largement utilisée bien qu'elle soit très énergivore: il est important de se rappeler que l'obtention d'une phase vapeur nécessite l'apport d'énergie afin d'obtenir l'ébullition du liquide. Aux USA, en 1989, 40 % de la consommation énergétique de l'ensemble des industries chimiques et pétrochimiques est consacré à la distillation. Toutes améliorations technologiques, visant à réduire la consommation énergétique des opérations de distillation, sont donc fortement recommandées.

Dans une colonne à distiller (voir figure 1.1), une vapeur ascendante est mise en contact avec un liquide descendant. La colonne est munie de <u>plateaux</u> (ou de garnissages) favorisant le transfert simultané de matière et de chaleur entre ces deux phases. La fonction de chaque plateau de la colonne est d'<u>amener à l'équilibre les courants liquide et vapeur qui en sortent</u> (dans la pratique, on arrive rarement à obtenir un tel équilibre mais on s'en approche). Une colonne à distiller permet ainsi l'obtention d'une succession d'états d'équilibre liquide-vapeur. En tête de colonne, la vapeur sera plus riche en produits les plus volatils alors qu'en pied, le liquide sera plus riche en produits les moins volatils. Le contre-courant gaz-liquide est obtenu grâce à l'utilisation d'un <u>rebouilleur</u> en pied de colonne et d'un <u>condenseur</u> en tête.

Dans le raffinage du pétrole, la distillation est une opération de toute première importance comme indiqué à la figure 1.2

<u>Commentaire</u> : Toute approche d'une opération de distillation repose sur la connaissance des équilibres liquide-vapeur. Il est donc important de faire le lien entre ce cours et les cours antérieurs de thermodynamique du génie chimique GCH-1001 et GCH-1003.

Figure 1.1 : Colonne à plateaux

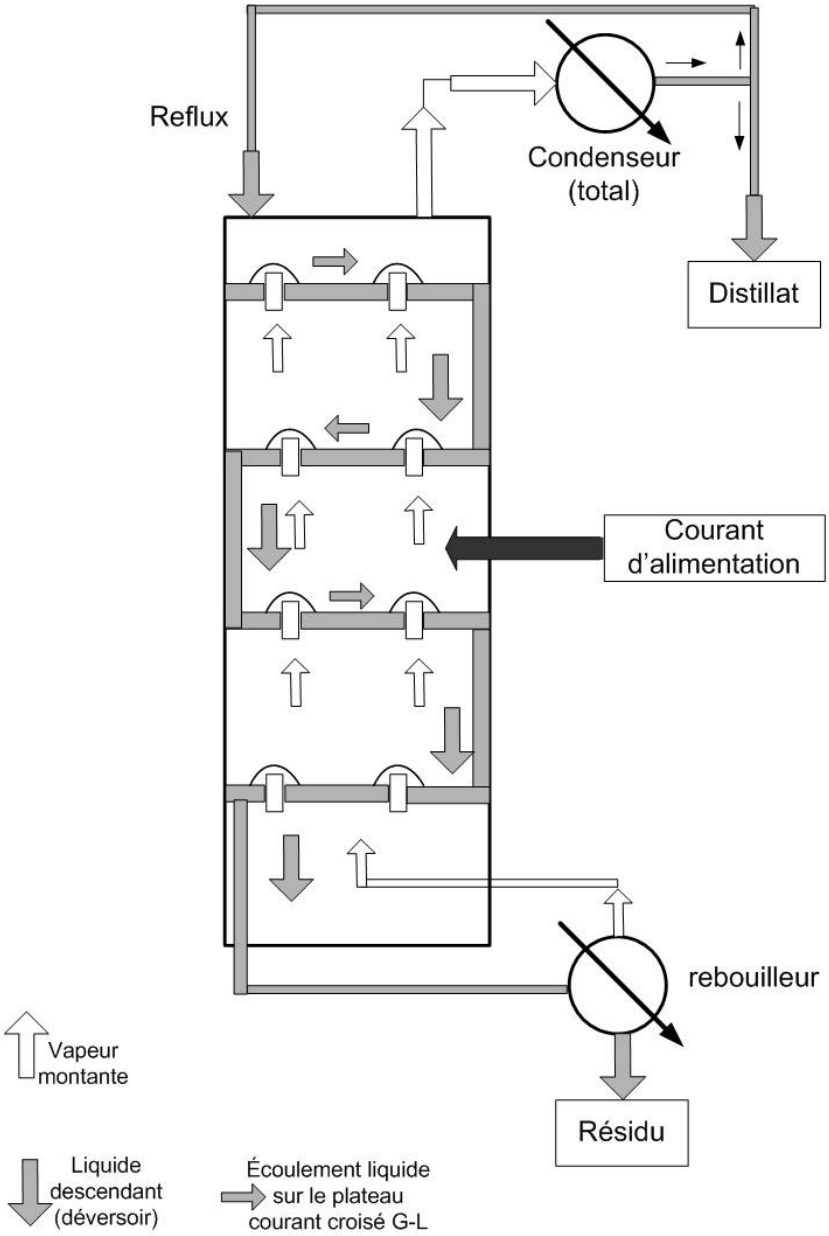


Figure 1.2 : La distillation dans une raffinerie
Hydrocarbon processing May 2008 p 93-94

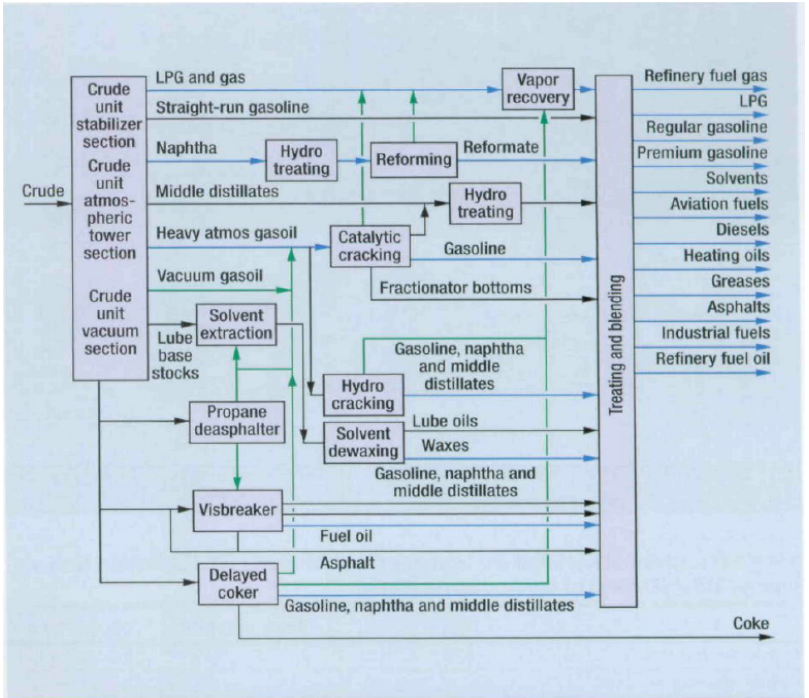


FIG. 1 Basic flow diagram of a conventional refinery distillation unit.

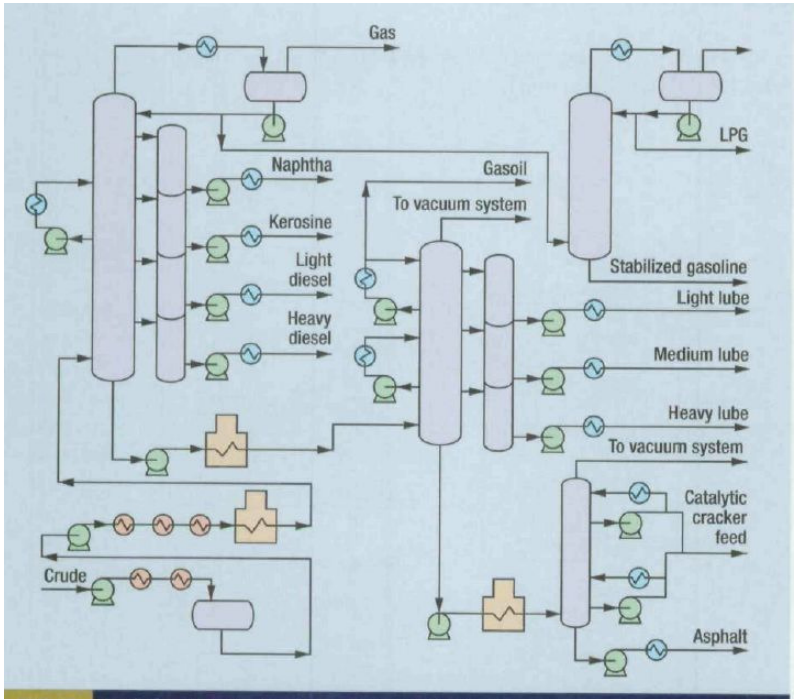


FIG. 2 Crude fractionation (crude distillation unit) using three stages.

1.2 Volatilité

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad [1 - 1]$$

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

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

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \qquad [1 - 2]$$

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

On trouvera ci-après le diagramme de DePriester permettant la détermination des volatilités d'hydrocarbures légers, sous différentes conditions de pressions et de températures.

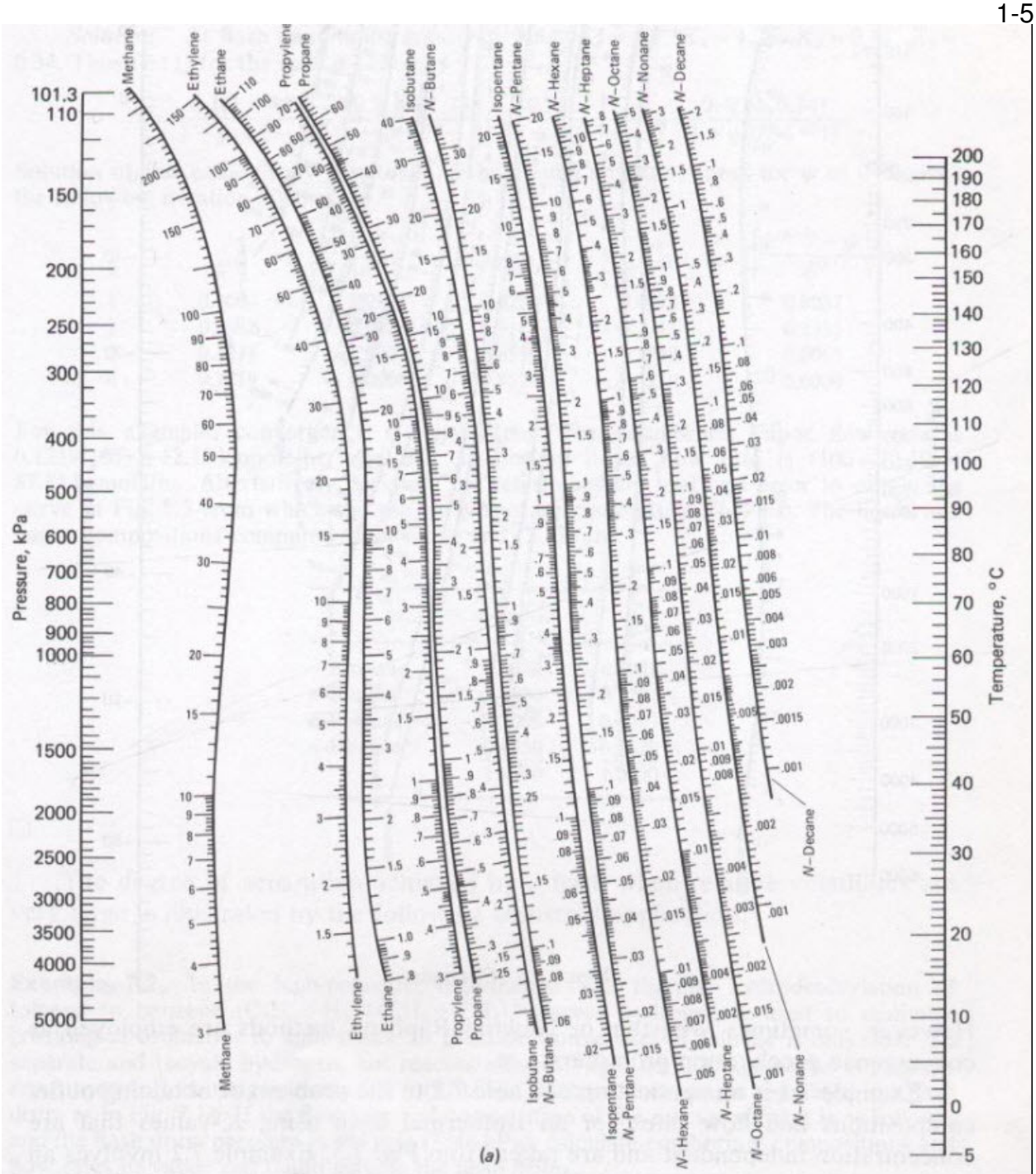
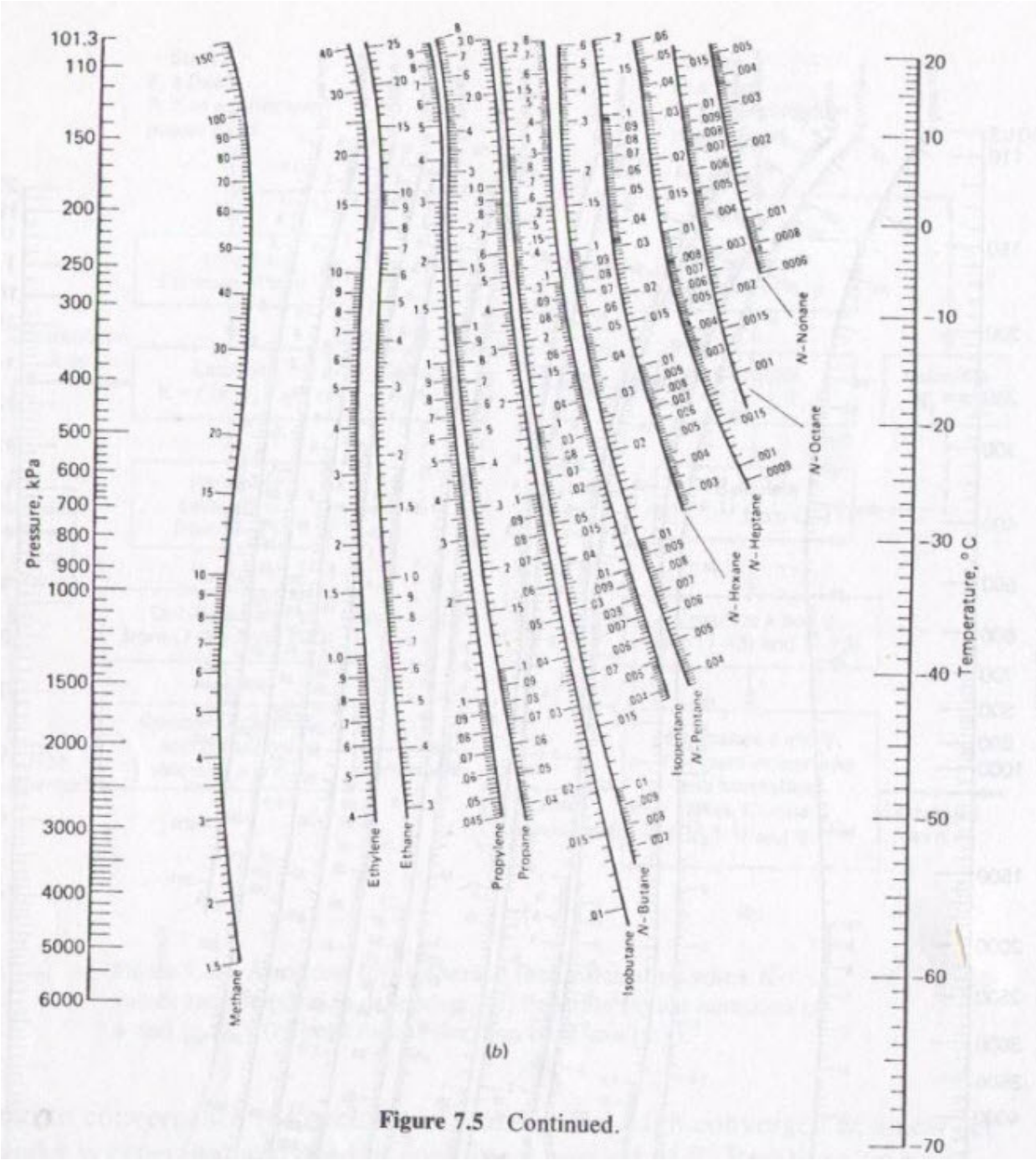


Figure 7.5. *K*-values in Light-Hydrocarbon Systems. (*a*) High-temperature range. (*b*) Low-temperature range. [D. B. Dadyburjor, *Chem. Eng. Progr.*, **74** (4), 85–86 (1978). The SI version of charts of C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr., Symp.* Ser., **49** (7), 1 (1953).]

Equilibrium-Stage operations in Chemical engineering, Henley E.J. & Seader J.D. (1981) p 277
John Wiley & Sons ISBN-0-471-37108-4



(b)

Figure 7.5 Continued.

Equilibrium-Stage operations in Chemical engineering, Henley E.J. & Seader J.D. (1981) p 278
John Wiley & Sons ISBN-0-471-37108-4

1.3 Équations pour les équilibres Liquide-Vapeur (ELV)

On rappelle ci dessous les principales expressions présentées dans les cours GCH-1001 et GCH-1003 par ordre décroissant de complexité.

1.3.1 Équation rigoureuse

À l'équilibre, 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 :

$$f_i^L(T,P,x_i) = f_i^V(T,P,y_i) \qquad [1 - 3]$$

En introduisant les coefficients d'activité en phase liquide et de fugacité en phase gazeuse, l'égalité 1-3 s'exprime par :

$$x_i\,\gamma_i(T,P,x_i)\,f_i^{oL}(T,p) \quad = \quad y_i\,\varphi_i(T,P,x_i)\,P \qquad [1 - 4]$$

$\gamma_i(T,P,x_i)$ *coefficient d'activité de i en solution*

$f_i^{oL}(T,p)$ *fugacité de i en phase liquide dans l'état de référence*

$\varphi_i(T,P,y_i)$ *coefficient de fugacité de i dans le mélange gazeux*

La relation 1.4 permet donc d'exprimer la volatilité du composé i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i(T,P,x_i)\,f_i^{oL}(T,p)}{\varphi_i(T,P,x_i)\,P} = \frac{\gamma_i\,f_i^{oL}}{\varphi_i P} \qquad [1 - 5]$$

Sachant que :

$$f_i^{oL} = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L\left(P-P_i^{sat}\right)}{RT}} \qquad [1 - 6]$$

on obtient :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i\,\varphi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L\left(P-P_i^{sat}\right)}{RT}}}{\varphi_i P} \qquad [1 - 7]$$

1.3.2 Cas d'une solution réelle et d'un mélange de gaz idéaux

Pour les gaz idéaux, les coefficients de fugacité en phase gazeuse sont égaux à 1 :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \, P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L \left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}}}{P} \qquad [1 - 8]$$

De plus, pour des pressions basses à modérées, le terme exponentiel, le facteur de Poynting, est voisin de 1 et la volatilité s'exprime simplement par:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \, P_i^{sat}}{P} \qquad [1 - 9]$$

1.3.3 Cas d'une solution idéale et d'un mélange de gaz idéaux

Le coefficient d'activité vaut 1 et on a

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \qquad [1 - 10]$$

On rappelle les deux lois fondamentales applicables dans ces conditions:

Loi de Raoult :

$$p_i = x_i P_i^{sat} \qquad [1 - 11]$$

Loi de Dalton :

$$p_i = y_i P \qquad [1 - 12]$$

1.4 Étage (ou plateau) théorique

La distillation utilise le concept d'étage théorique qui se définit par le fait que tous **les courants quittant l'étage théorique sont à l'équilibre thermodynamique**: égalité des pressions, égalité des températures, égalité des potentiels chimiques de chaque composé dans toutes les phases (ce qui équivaut au respect de la relation $K_i = y_i / x_i$). L'étage théorique correspond à une situation idéale pour laquelle:

- les temps de contact entre les phases liquide et vapeur sont suffisamment longs
- il n'y a pas de limitation au transfert de matière

En pratique, le plateau d'une colonne a une certaine efficacité qui caractérise sa capacité de s'approcher au mieux du plateau théorique.

1.5 Équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires.

Les équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires peuvent facilement se représenter graphiquement et il est important de bien comprendre les diverses représentations de ces équilibres. Les principales représentations, que nous allons utilisées, sont à pression constante et du type T vs x (ou y) et y vs x tels qu'illustrés aux figures suivantes. Le diagramme enthalpie vs concentration est aussi très utilisé et sera présenté ultérieurement.

Considérons, sur le diagramme Température-compositions ci-après (fig.1.2), un mélange binaire liquide de composition z en produit le plus volatil à la température T_0. Si on réchauffe de plus en plus ce liquide, à la température T_1 (**température de bulle**), on voit apparaître les premières bulles de vapeur dont la composition est y_b. Inversement, si on considère ce même mélange à l'état vapeur à la température T_4, en le refroidissant, on verra apparaître les premières gouttes de liquide, de compositions x_r, à la température T_3 (**température de rosée**). A une température T_2, intermédiaire entre les températures de bulle et de rosée, les phases liquide et vapeur de composition x_2 et y_2 sont en équilibre. A partir de ce diagramme, il est possible pour toute température pertinente dans le domaine Liquide-Vapeur de déterminer les couples (x, y) de concentrations liquide et vapeur en équilibre. Il est ainsi possible de tracer la variation y vs x (voir figure 1.3). Sur ce diagramme, il est important de se rappeler que chaque point (x,y) correspond à une certaine température que l'on peut retrouver sur la figure 1.2.

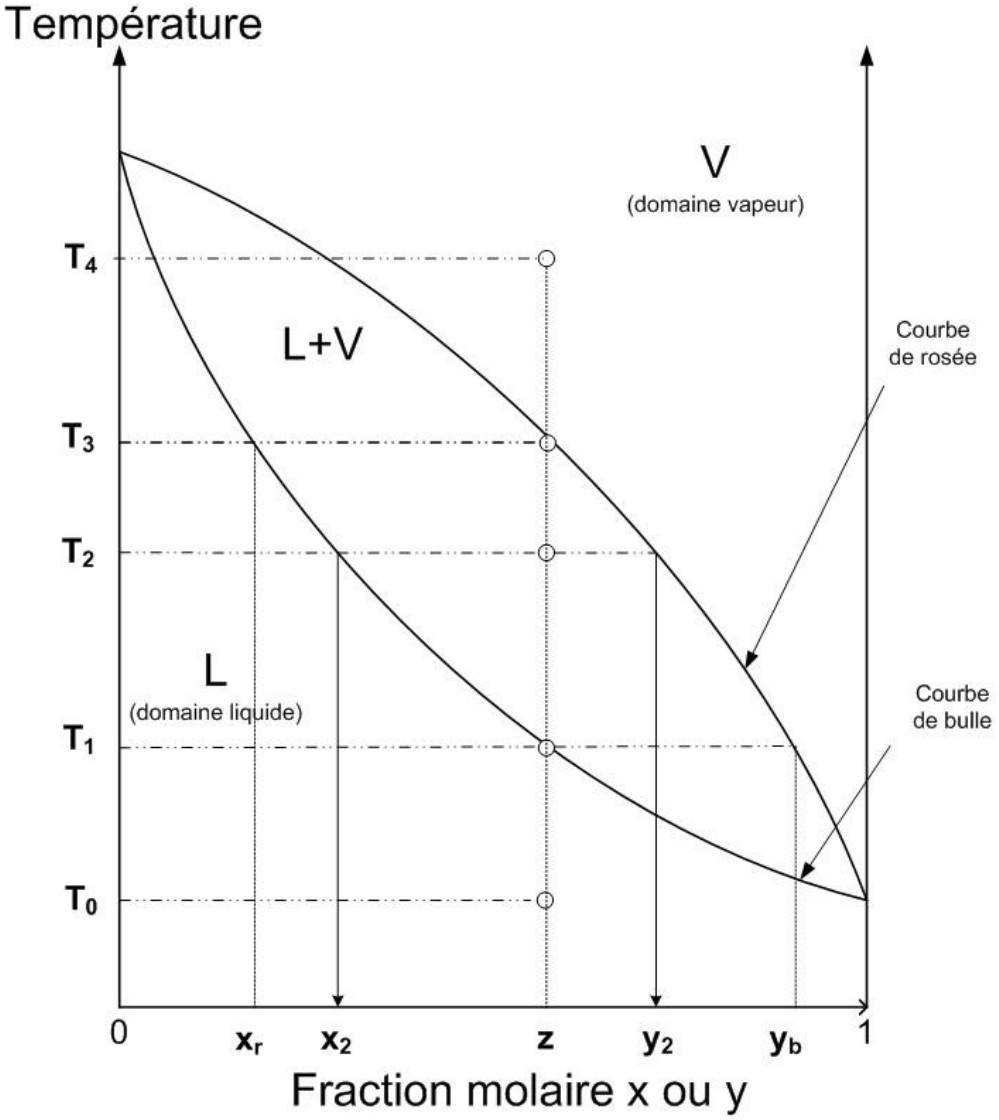


Figure 1.2

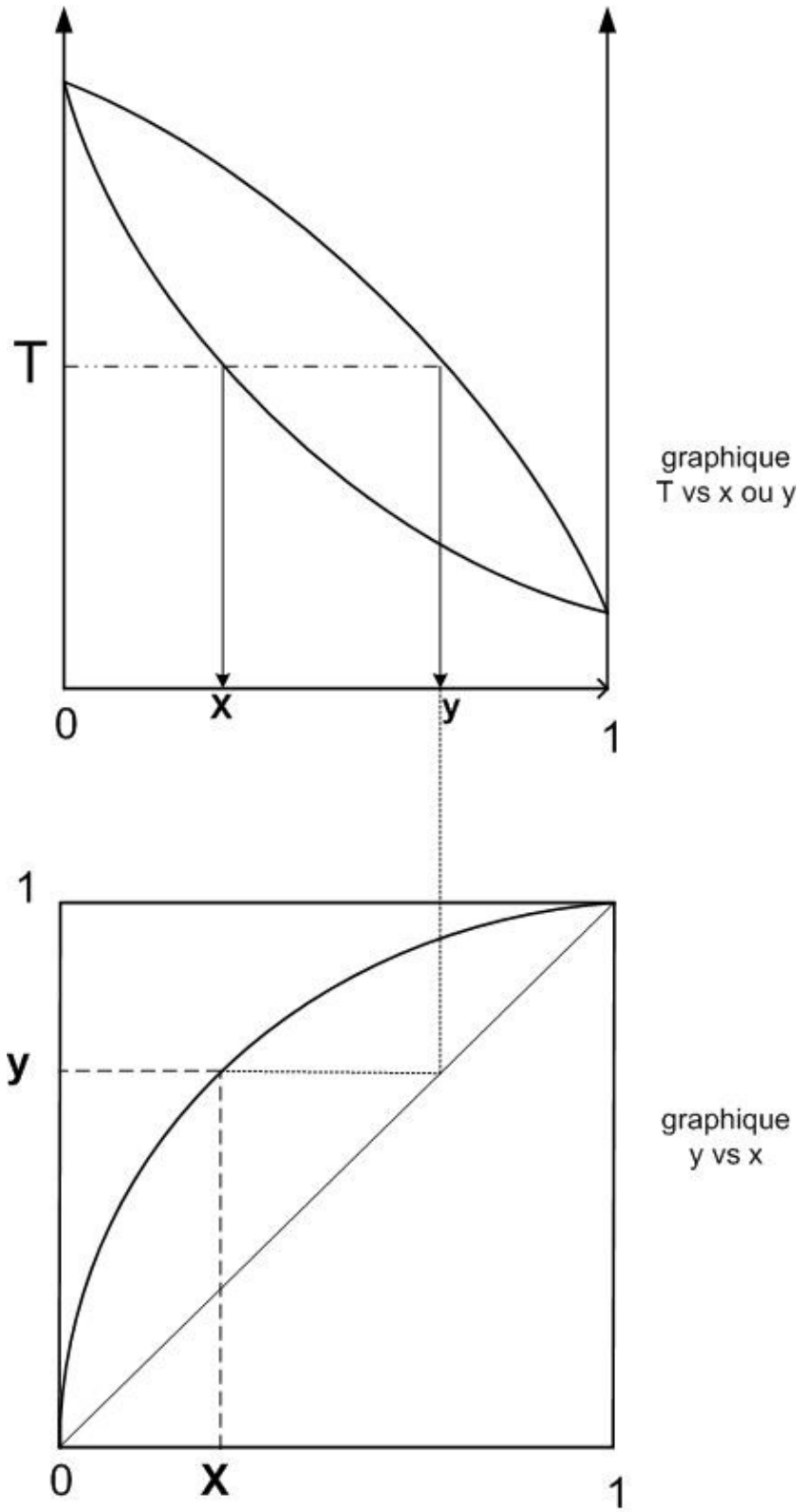


Figure 1.3

1.5.1 Règle des bras de leviers inverses

Considérons un mélange de débit molaire F et de composition z. Ce mélange est porté sous certaines conditions de température et de pression telle qu'on obtienne un débit de vapeur, V, de composition y et un débit de liquide, L, de composition x.

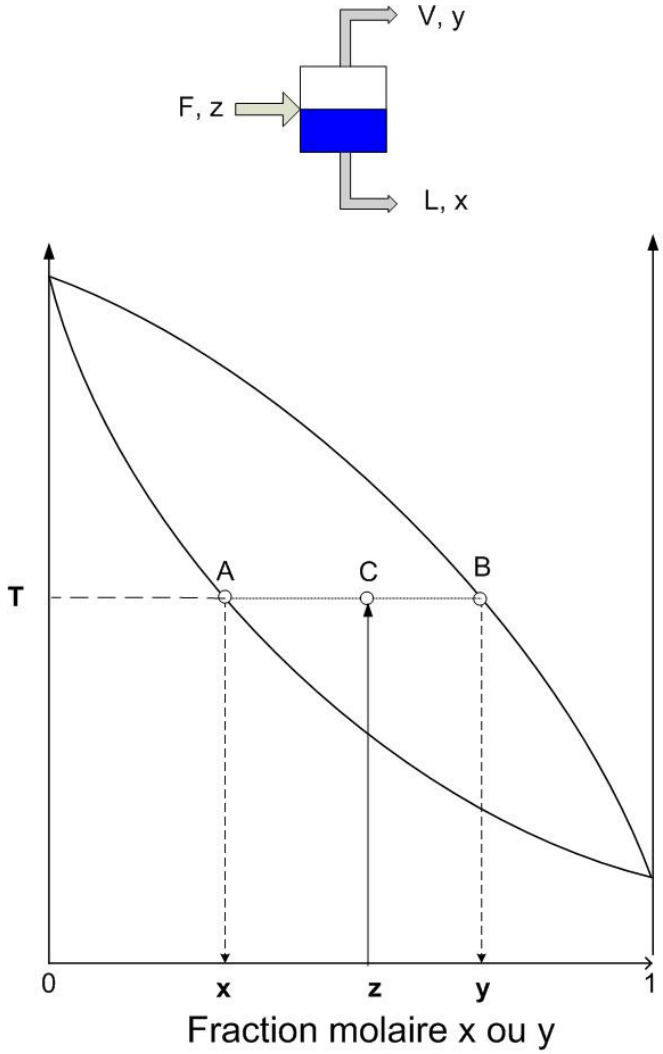


Figure 1.4

Faisons les bilans matière total et partiel :

$$F = L + V$$
$$z\,F = x\,L + y\,V$$

$$\Rightarrow L = F - V$$
$$z\,F = x\left(F - V\right) + y\,V$$

$$F\left(z - x\right) = V\left(y - x\right)$$

$$\Rightarrow \frac{V}{F} = \frac{\left(z - x\right)}{\left(y - x\right)} = \frac{AC}{AB}$$

[1 - 13]

De même, on aurait:

$$V = F - L$$
$$z\,F = x\,L + y\left(F - L\right)$$
$$F\left(z - y\right) = L\left(x - y\right) \qquad [1 - 14]$$
$$\Rightarrow \frac{L}{F} = \frac{\left(z - y\right)}{\left(x - y\right)} = \frac{CB}{AB}$$

et finalement:

$$\frac{V}{L} = \frac{AC}{CB} \qquad [1 - 15]$$

Ces relations sont très utiles pour obtenir directement sur un graphique les proportions des phases produites à l'équilibre.

1.5.2 Construction d'un diagramme x vs y à l'aide de la volatilité

Considérons un mélange binaire de deux composants I et J dont les volatilités absolues sont respectivement K_I *et* K_J .Si on appelle $\alpha = \frac{K_I}{K_J}$, la volatilité relative, on a donc :

$$\alpha = \frac{K_I}{K_J} = \frac{\frac{y_I}{x_I}}{\frac{y_J}{x_J}} = \frac{\frac{y_I}{x_I}}{\frac{1-y_I}{1-x_I}} \quad \Rightarrow y_I\left(1-x_I\right) = \alpha\, x_I\left(1-y_I\right) \Rightarrow y_I\left[\left(1-x_I\right)+\alpha\, x_I\right] = \alpha\, x_I$$

$$y_I = \frac{\alpha\, x_I}{1+\left(\alpha-1\right) x_I} \qquad [1 - 16]$$

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

1.5.3 Construction d'un diagramme T vs x-y à l'aide des pressions de saturation

Soit un mélange binaire A-B sous une pression constante P. On suppose que la solution est idéale, le mélange gazeux parfait et que les expressions des pressions de saturation de A et de B avec la température sont connues.
Avec la loi de Raoult, on a

$$p_I = x_I P_I^{sat} \qquad p_J = x_J P_J^{sat}$$

Avec la loi de Dalton, on a:

$$p_I = y_I P \qquad p_J = y_J P$$

$$\Rightarrow \quad y_I = \frac{P_I^{sat} x_I}{P} \qquad y_J = \frac{P_J^{sat} x_J}{P}$$

Or $p_I + p_J = P \qquad x_I + x_J = 1 \qquad y_I + y_J = 1$

$$y_J = \frac{P_J^{sat} x_J}{P} \quad \Rightarrow \quad \left[1-y_I\right] = \frac{P_J^{sat} x_J}{P} \quad \Rightarrow \left[1-\left(\frac{P_I^{sat} x_I}{P}\right)\right] = \frac{P_J^{sat} x_J}{P}$$

$$\Rightarrow \left(P - P_I^{sat} x_I\right) = P_J^{sat} x_J \quad \Rightarrow \left(P - P_I^{sat} x_I\right) = P_J^{sat}\left(1-x_I\right)$$

$$\Rightarrow P - P_J^{sat} = x_I\left(P_I^{sat} - P_J^{sat}\right)$$

soit l'expression $$x_I = \frac{P - P_J^{sat}}{P_I^{sat} - P_J^{sat}} \qquad [1 - 17]$$

et on obtient y_i avec : $$y_I = \frac{P_I^{sat} x_I}{P} \qquad [1 - 18]$$

Après avoir identifié le domaine de températures pertinent pour le binaire I-J, on choisit différentes valeurs de la température dans cet intervalle et pour chaque température, on calcule les pressions de saturation de I et J puis les valeurs de x_I et y_I avec les relations 1-17 et 18 .

Pour le calcul des pressions de saturation, on rappelle par exemple l'équation d'Antoine:

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{C+T} \qquad P : mm\ de\ Hg \qquad T : {}^{o}C$$

Appendix D-2e. CONSTANTS FOR ANTOINE'S EQUATION FOR VAPOR PRESSURE[a]

$$\log_{10} VP = A - \frac{B}{C+t}$$

VP is vapor pressure in mm Hg; *t* is in °C

	A	*B*	*C*
Acetic acid	7.18807	1416.7	211
Acetone	7.02447	1161.0	224
Aniline	7.24179	1675.3	200
Benzene	6.90565	1211.033	220.79
i-butane	6.74808	882.8	240.0
n-butane	6.83029	945.9	240.0
Ethanol	8.04494	1554.3	222.65
Diethyl ether	6.78574	994.195	220.0
Ethyl benzene	6.95719	1424.255	213.206
Ethylene glycol	7.8808	1957.0	193.8
n-heptane	6.90240	1268.115	216.9
n-hexane	6.87776	1171.53	222.366
n-octane	6.9237	1355.126	209.517
i-pentane	6.78967	1020.012	233.097
n-pentane	6.85221	1064.63	232.000
Styrene	6.92409	1420.0	206.0
Toluene	6.95464	1344.800	219.482
Water	7.96681	1668.21	228.0
o-xylene	6.99891	1474.679	213.686
m-xylene	7.00908	1462.266	215.108
p-xylene	6.99052	1453.430	215.307

[a] *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th ed., McGraw-Hill; New York (1973). By permission of McGraw Hill; copyright 1973.

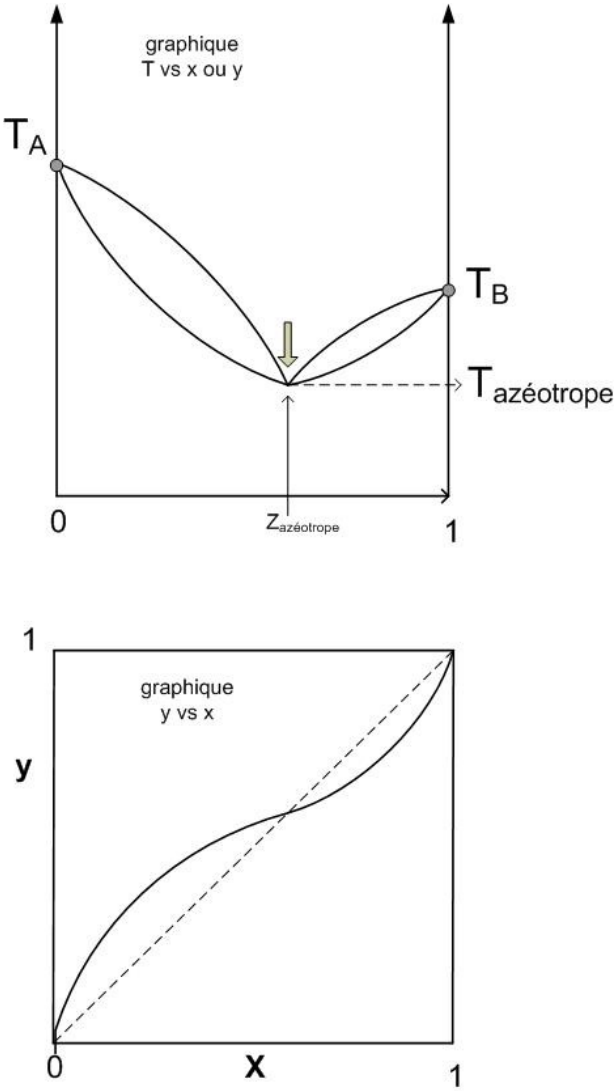
Principles of unit operations. Foust et al. John Wiley & Sons (1980) ISBN 0-471-26897-6 p 732

1.5.4 Les azéotropes

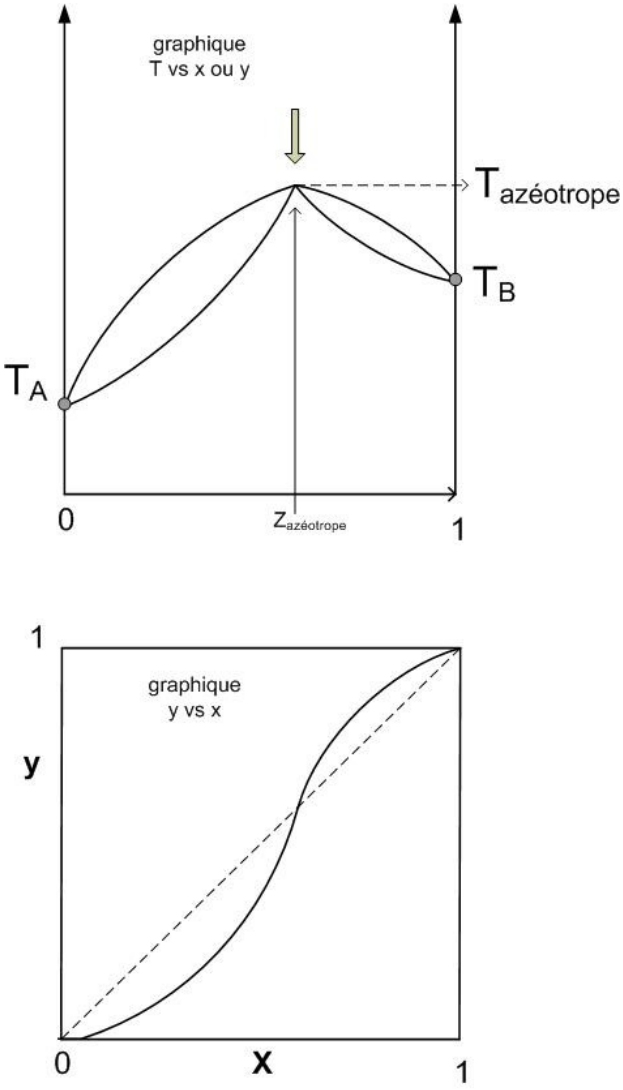
L'écart à l'idéalité des solutions peut conduire à l'obtention d'azéotropes. À la composition de l'azéotrope, la vapeur et le liquide en équilibre ont les mêmes compositions et la distillation ne permet plus la séparation du mélange.

On présente les courbes Tvs x,y et y vs x pour les azéotropes

à point d'ébullition minimum
Figure 1.5



à point d'ébullition maximum
Figure 1.6



On distingue aussi des systèmes hétérogènes avec présence possible de deux phases liquides immiscibles avec ou sans azéotrope.

Figure 1.7

Système hétérogène non azéotropique

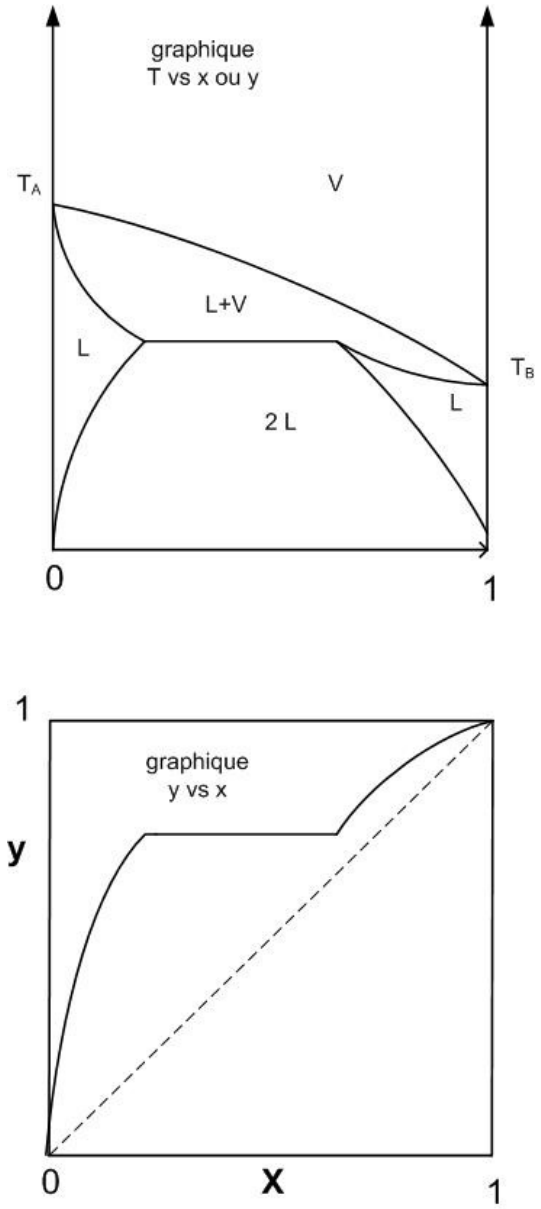
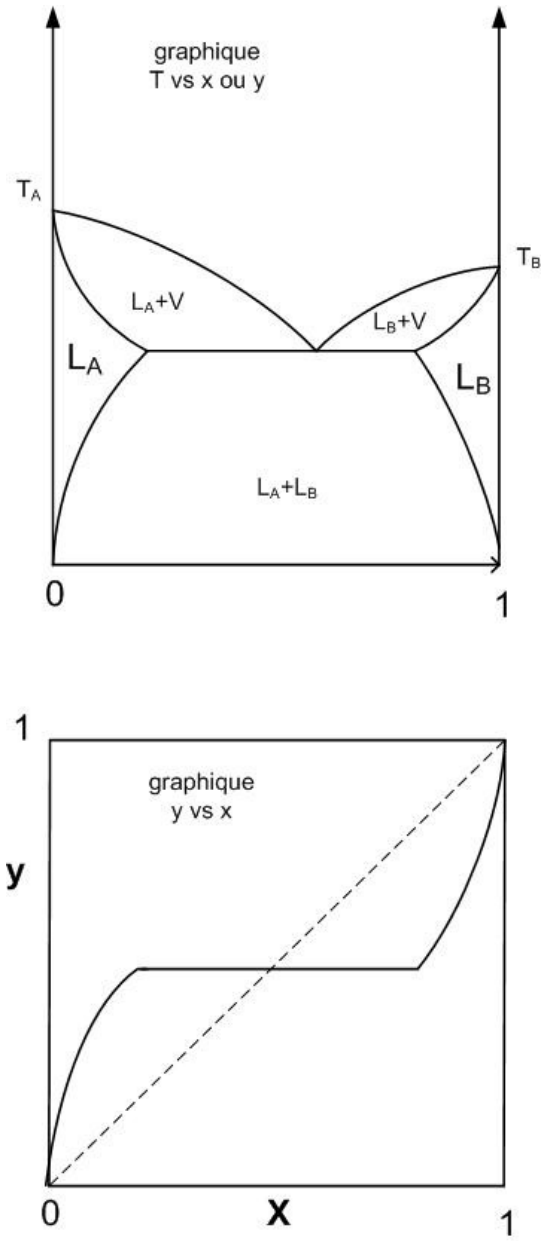


Figure 1.8

Système hétérogène azéotropique



La formation d'azéotrope peut parfois être mis à profit comme dans la distillation azéotropique qui consiste à ajouter <u>un troisième composé</u> à un mélange binaire favorisant ainsi la séparation des 2 composés du binaire. C'est le cas du procédé Keyes pour la production d'éthanol pur, qu'il n'est pas possible d'obtenir par simple distillation des mélanges aqueux puisqu'il existe un azéotrope éthanol-eau à 95%. Par contre l'ajout de benzène au mélange éthanol-eau conduit à la formation d'un azéotrope ternaire hétérogène (deux phases liquides non miscibles, aqueuse et organique) permettant ainsi d'obtenir l'éthanol pur.

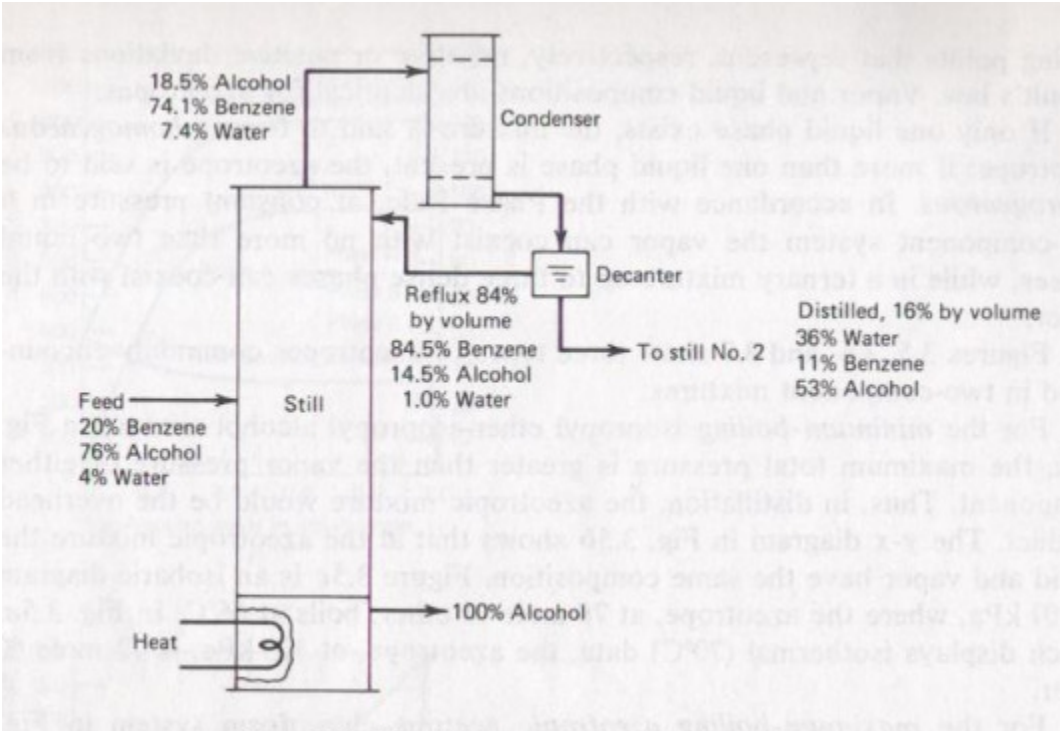


Figure 3.8. The Keyes process for absolute alcohol. All compositions weight percent.

Equilibrium-Stage operations in Chemical engineering, Henley E.J. & Seader J.D. (1981) p 102
John Wiley & Sons ISBN-0-471-37108-4

1.6 Guide de sélection des modèles thermodynamiques

Reference: Separation Process Engineering 2 ed. P. Wankat (2007) Prentice Hall p 33

TABLE 2-4. *Approximate guides for selection of K-value methods.*

Chemical Systems		
Low MW Alcohol and Hydrocarbons		Wilson
Higher MW Alcohol and Hydrocarbons		NRTL
Hydrogen Bonding Systems		Margules
Liquid-Liquid Equilibrium		NRTL/UNIQUAC
Water as a Second Liquid Phase		NRTL
Components in a Homologous Family		UNIQUAC
Low Pressure Systems with Associating Vapor Phase		Hayden-O'Connell
Light Hydrocarbon and Oil Systems		
Natural Gas Systems w/sweet and sour gas		SRK/PR
Cryogenic Systems		SRK/PR
Refinery Mixtures with p<5000 psia		SRK/PR
Hydrotreaters and Reformers		Grayson-Stread
Simple Paraffinic Systems		SRK/PR
Heavy Components w/ NBP>1,000°F		BK10
Aromatics (near critical region) + H_2		PR/SRK
Based on Polarity and Ideality		
nonpolar – nonpolar	ideal & non-ideal	any activity coefficient model
nonpolar – weakly polar	ideal	any activity coefficient model
nonpolar – weakly polar	non-ideal	UNIQUAC
nonpolar – strongly polar	ideal	UNIQUAC
nonpolar – strongly polar	non-ideal	Wilson
weakly polar – weakly polar	ideal	NRTL
weakly polar – weakly polar	non-ideal	UNIQUAC
weakly polar – strongly polar	ideal	NRTL
weakly polar – strongly polar	non-ideal	UNIQUAC
strongly polar – strongly polar	ideal	UNIQUAC
strongly polar – strongly polar	non-ideal	NO RECOMMENDATION
aqueous – strongly polar		UNIQUAC

Chemical systems and light hydrocarbon and oil systems suggestions courtesy of Dr. William Walters. Based on polarity and ideality suggestions from Gess et al. (1991) (see Table 2-2).

Key: NRTL = non-random two liquid model; SRK = Soave-Redlich-Kwong model; PR = Peng-Robinson; BK10 = Braun K10 for petroleum.

Chapitre 2:

Distillation flash
Points de bulle et de rosée de systèmes multicomposants

2.1 Vaporisation flash et condensation partielle

La distillation flash est l'opération de distillation la plus simple qui consiste à amener le mélange à traiter sous certaines conditions de température et de pression telles que l'on obtienne un équilibre liquide-vapeur. L'appareil utilisé pour faire le flash est équivalent à **un étage théorique**. La vaporisation flash est très utilisée, tout particulièrement comme prétraitement des courants avant de les introduire dans les colonnes à distiller.

On distingue sur la figure 2.1 les trois modes de fonctionnement de la distillation flash : le flash isotherme, le flash adiabatique et la condensation partielle.

a) Flash isotherme:

Le liquide passe dans un échangeur de chaleur où une vaporisation partielle se produit. Le mélange gaz-liquide à l'équilibre est alors séparé dans le réservoir (flash drum). Celui-ci comporte dans le haut un dispositif (dévésiculeur - *demister)* pour retenir les petites gouttes de liquide qui seraient entrainées avec la vapeur. Dans le flash isotherme, on fixe la température.

b) Flash adiabatique:

Le liquide sous pression est réchauffé dans un échangeur et reste liquide. Avant son entrée dans le réservoir, le liquide passe alors dans une vanne de détente et la baisse de pression résultante va provoquer la vaporisation partielle du mélange. L'énergie nécessaire à la vaporisation est prise à même le courant et il y a donc une baisse de la température du courant.

c) Condensation partielle

Le courant vapeur est introduit dans un condenseur partiel et le mélange liquide-vapeur est ensuite séparé dans le réservoir.

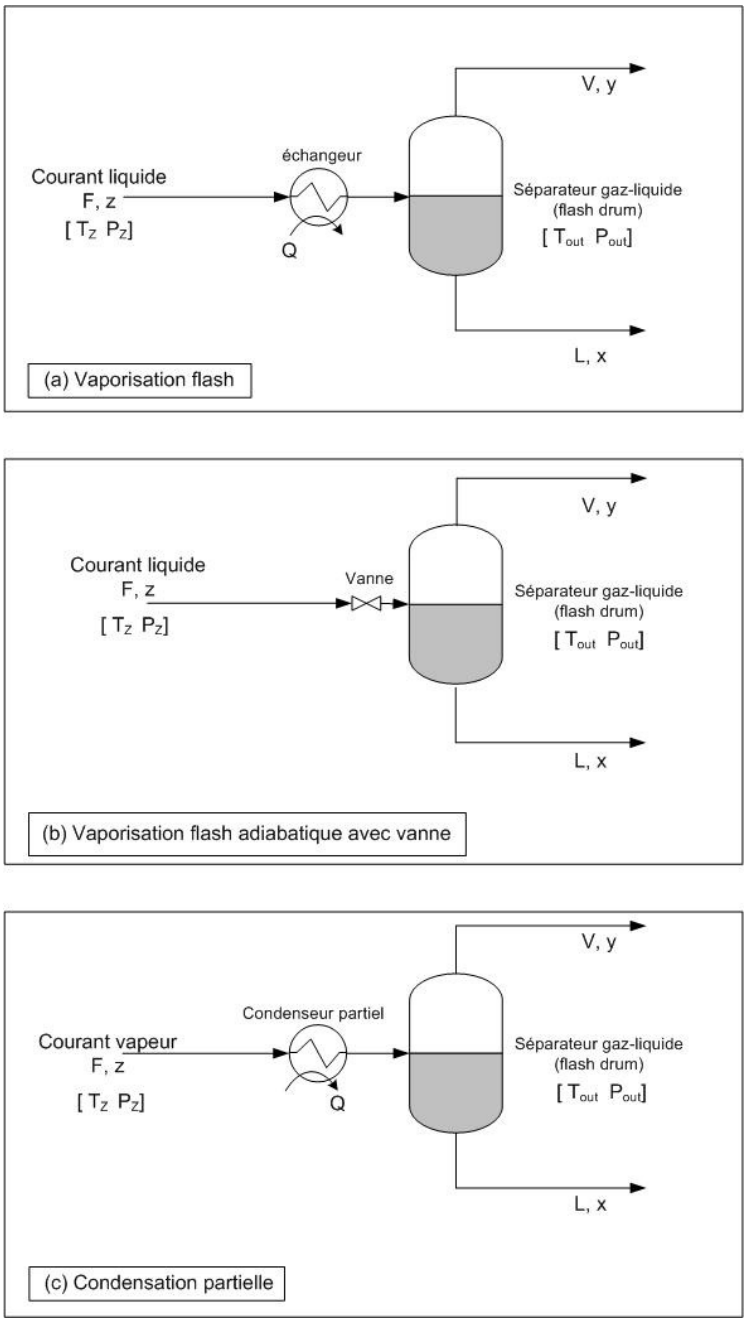


Figure 2.1 Distillation flash

2.2 Équations du flash pour un système binaire

Faisons les bilans matières total (1), partiel (2) et introduisons la fraction vaporisée $\psi = \frac{V}{F}$

$$F = L + V \qquad [2 - 1]$$

$$z\,F = x\,L + y\,V \qquad [2 - 2]$$

$$z = x\frac{L}{F} + y\frac{V}{F} = x\frac{F-V}{F} + y\frac{V}{F} = x\left(1-\psi\right) + y\,\psi$$

$$\Rightarrow \quad y = -\frac{\left(1-\psi\right)}{\psi}x + \frac{z}{\psi} \qquad [2 - 3]$$

Les courants liquide, L, et vapeur, V, qui sortent du flash sont à l'équilibre, soit :

$$K = \frac{y}{x} \qquad [2 - 4]$$

Pour ce mélange binaire, si on dispose de la courbe d'équilibre y vs x (la pression étant fixée), alors la résolution des équations 2.3 et 2.4 peut se faire graphiquement (voir figure 2.2) et correspond à l'intersection de la droite (d'équation 2.3 et appelée **droite opératoire**) avec la courbe d'équilibre (équation 2.4).

Pour tracer la droite opératoire, on remarque que le point de coordonnées $x = z\,et\;\; y = z$ vérifie l'équation 2.3 : c'est donc un **point particulier** de la droite opératoire dont la **pente** est égale à $\left[-\frac{\left(1-\psi\right)}{\psi}\right]$

La pente de la droite opératoire est infinie si $\psi = 0$ (i.e. $V = 0$). La droite est alors une verticale et correspond au cas où l'alimentation F est à son point de bulle (liquide saturé).

La pente de la droite opératoire est nulle si $\psi = 1$ (i.e. $V = F$). La droite est alors une horizontale et correspond au cas où l'alimentation est une vapeur saturée (à son point de rosée).

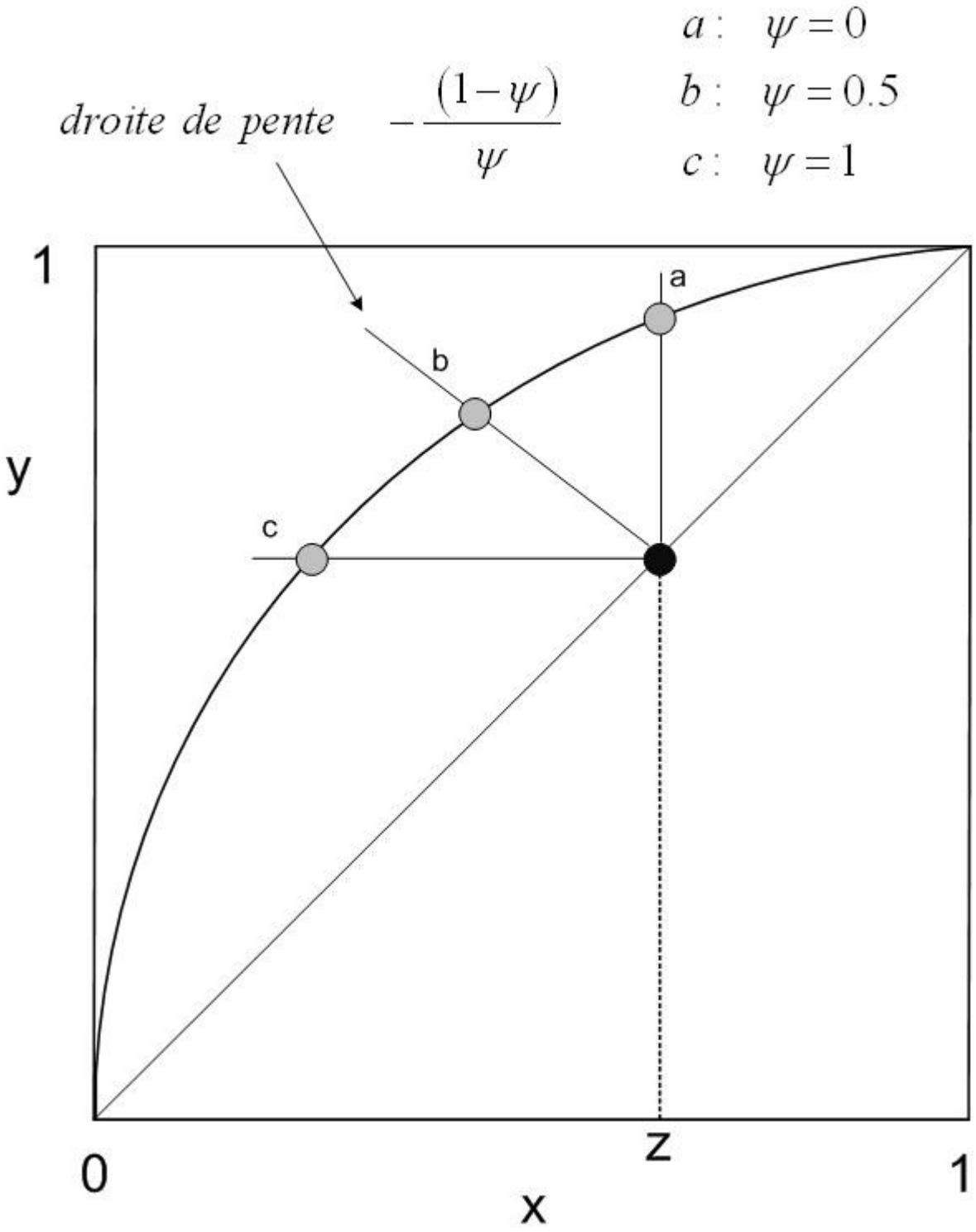


Figure 2.2 Résolution graphique du flash d'un mélange binaire

En pratique, dans la résolution graphique d'un flash, la pression étant fixée, on rencontre les cas suivants:

a) on fixe la température T et on trouve alors la fraction vaporisée ψ et les compositions (x, y)

b) on se fixe la fraction vaporisée ψ, et on trouve alors (x, y) et la température (il faut se rappeler qu'il y a une température associée à chaque point de la courbe d'équilibre $y\ vs\ x$)

c) on se fixe une composition $x\,(ou\ y)$ et on trouve ψ, T et $y\,(ou\ x)$

2.3 Équations du flash pour un mélange multicomposant

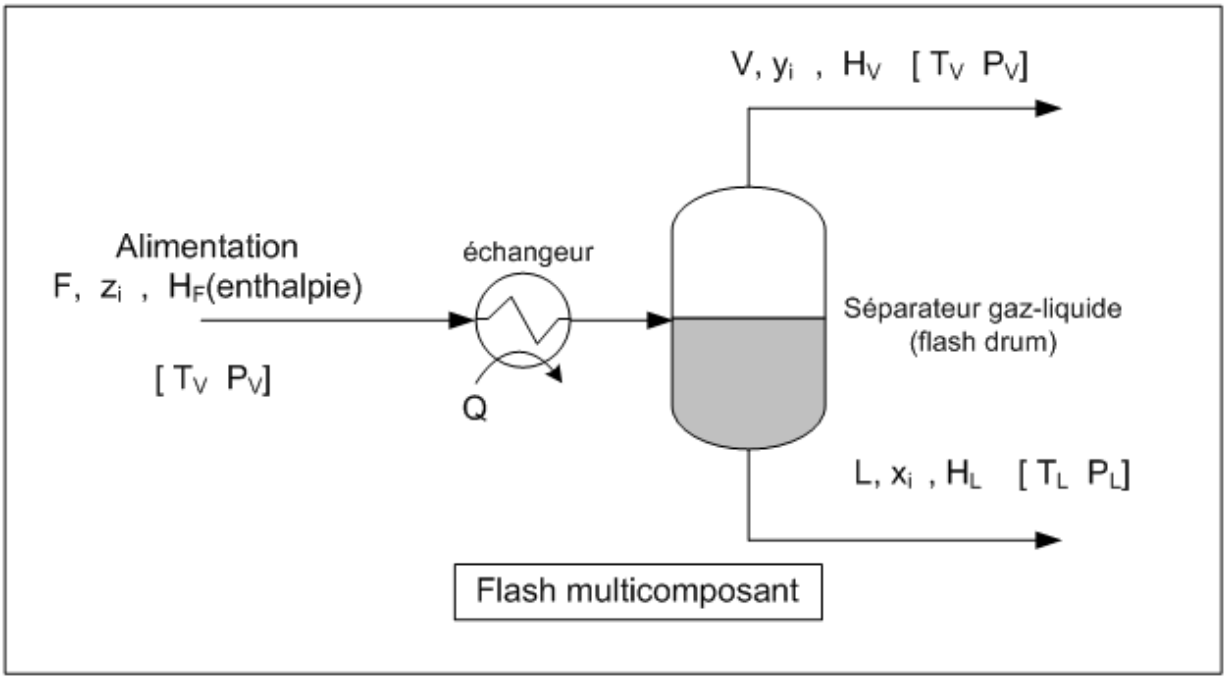


Figure 2.3

Si on appelle C le nombre de composants du mélange, les variables sont au nombre de $(3C+10)$:

$$F, L, V, T_F, T_L, T_V, P_{in}, P_L, P_V, Q, [z_i, x_i, y_i]_{i=1\,à\,C}$$

Les équations que l'on peut écrire sont au nombre de $(2C+6)$:

$$P_L = P_V$$
$$T_L = T_V$$
$$y_i = Kx_i \qquad de\ i = 1\ à\ C$$
$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \qquad de\ i = 1\ à\ (C-1)$$
$$F = L + V$$
$$H_F F + Q = L H_L + V\ H_V$$
$$\sum_1^C z_i = 1 \qquad \sum_1^C x_i = 1 \qquad \sum_1^C y_i = 1$$

Avec

$$K_i = K_i(P_V, T_V, x_i, y_i) \qquad H_F = H_F(P_F, T_F, z_i)$$
$$H_L = H_L(P_L, T_L, x_i) \qquad H_V = H_V(P_V, T_V, y_i)$$

Le nombre de variables moins le nombre d'équations nous donne le nombre de degrés de liberté soit $(C+4)$. Mais $(C+2)$ variables de l'alimentation étant connues $\{F, T_F, P_F, \quad z_i \quad de\ i = 1\ à\ (C-1)\}$ il reste donc 2 degrés de liberté qu'il faudra choisir afin de résoudre le système d'équations. Les cas les plus fréquents sont les suivants :

a) on fixe P_V (ou P_L) et $\frac{V}{F}$ et on calculera T_L , Q et les x_i, y_i

b) on fixe P_V (ou P_L) et T_L (flash isotherme) et on calculera $\frac{V}{F}$, Q et les x_i, y_i

c) on fixe P_V (ou P_L) et $Q = 0$ (flash adiabatique) et on calculera T_L, $\frac{V}{F}$ et les x_i, y_i

La résolution des équations précédentes n'est pas simple à cause des non linéarités et des procédures itératives doivent être utilisées.

2.4 Résolution du flash isotherme multicomposant pour : $K_i = K_i(P_V, T_V)$

P_L et T_L sont fixés et on suppose un mélange pour lequel les volatilités sont indépendantes des compositions : $K_i = K_i(P_V, T_V)$.

Bilans matières partiels :

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i = Lx_i + VK_i x_i \qquad [2 - 5]$$

$$\Rightarrow x_i = \frac{F\,z_i}{L + V\,K_i} = \frac{F\,z_i}{(F - V) + V\,K_i}$$

$$x_i = \frac{z_i}{\dfrac{(F-V)}{F} + \dfrac{V}{F}K_i} = \frac{z_i}{(1-\psi) + \psi\,K_i}$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} \qquad \Rightarrow \qquad y_i = K_i x_i = \frac{K_i z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

$$\sum_1^C x_i = 1 \qquad \Rightarrow \qquad \sum_1^C \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} = 1 \qquad [2 - 6]$$

$$\sum_1^C y_i = 1 \qquad \Rightarrow \qquad \sum_1^C \frac{K_i z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} = 1 \qquad [2 - 7]$$

$$\sum_1^C y_i - \sum_1^C x_i = 0$$

$$\sum_1^C \frac{K_i z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} - \sum_1^C \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0$$

$$f(\psi) = \sum_1^C \frac{(K_i - 1)\,z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0 \qquad [2 - 8]$$

Résoudre le problème du flash revient à trouver la valeur de la fraction vaporisée ψ $(0 \le \psi \le 1)$ qui annule la fonction $f(\psi)$ (l'équation 2.8 est connue sous le nom d'équation de Rachford-Rice dont les propriétés de convergence sont excellentes contrairement aux équations 2.6 ou 2.7). On calcule ensuite les autres grandeurs :

$$V = \psi F \qquad [2 - 9]$$

$$x_i = \frac{z_i}{(1-\psi) + \psi\,K_i} \qquad [2 - 10]$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(1-\psi) + \psi\,K_i} \qquad [2 - 11]$$

$$L = F - V \qquad [2 - 12]$$

$$Q = L\,H_L + V\,H_V - H_F F \qquad [2 - 13]$$

2.5 Résolution du flash isotherme multicomposant pour : $K_i = K_i\left(P_V, T_V, x_i, y_i\right)$

Une procédure itérative doit être utilisée comme indiqué dans l'algorithme ci-dessous :

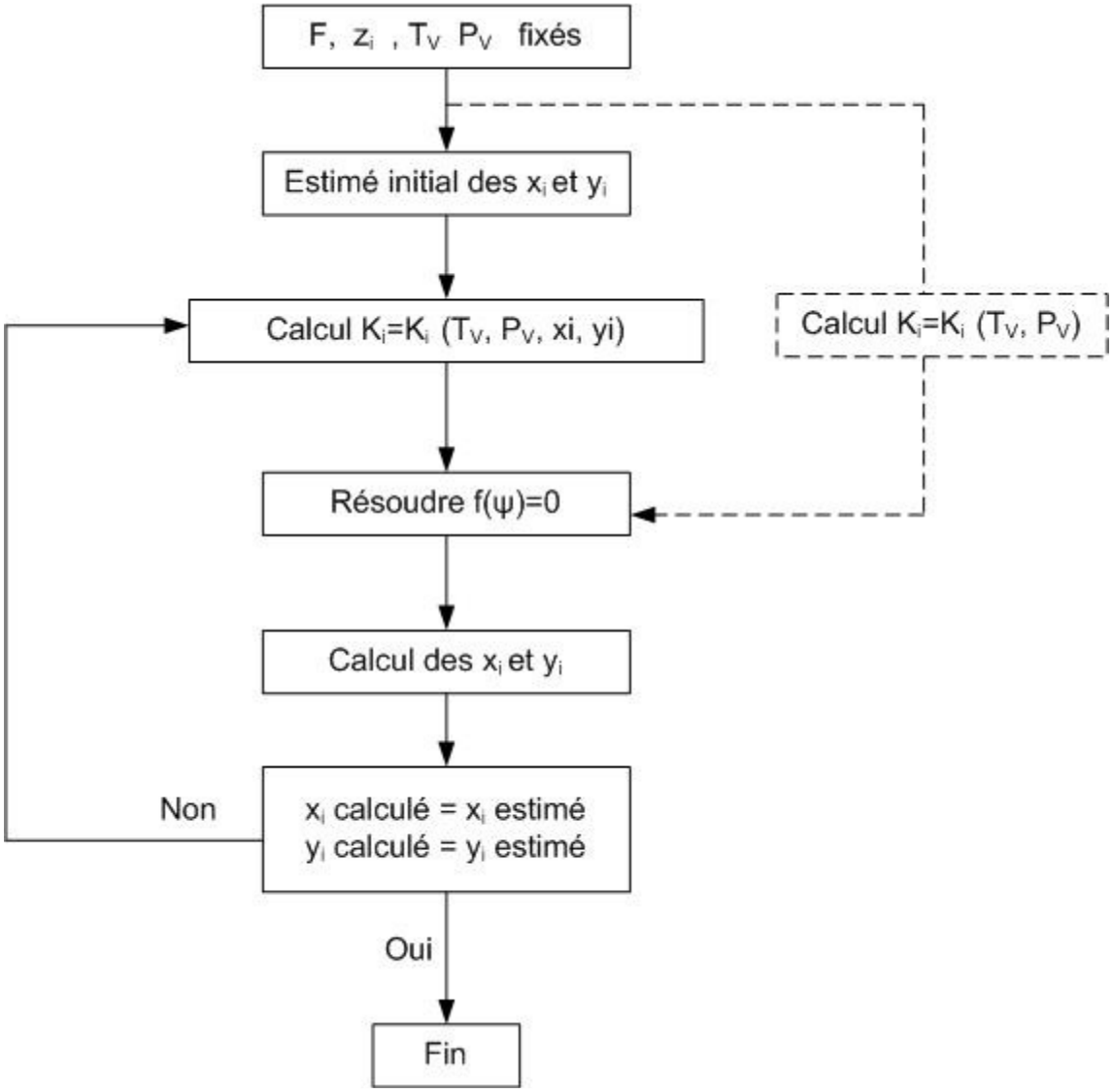


Figure 2.4 Algorithme du flash isotherme $K_i = K_i\left(P_V, T_V, x_i, y_i\right)$

2.6 Résolution du flash adiabatique

Par itération on recherche la température qui respecte la condition Q=0 (voir section 2.9 pour l'estimation des enthalpies des courants afin d'estimer $Q = L H_L + V H_V - H_F F$)

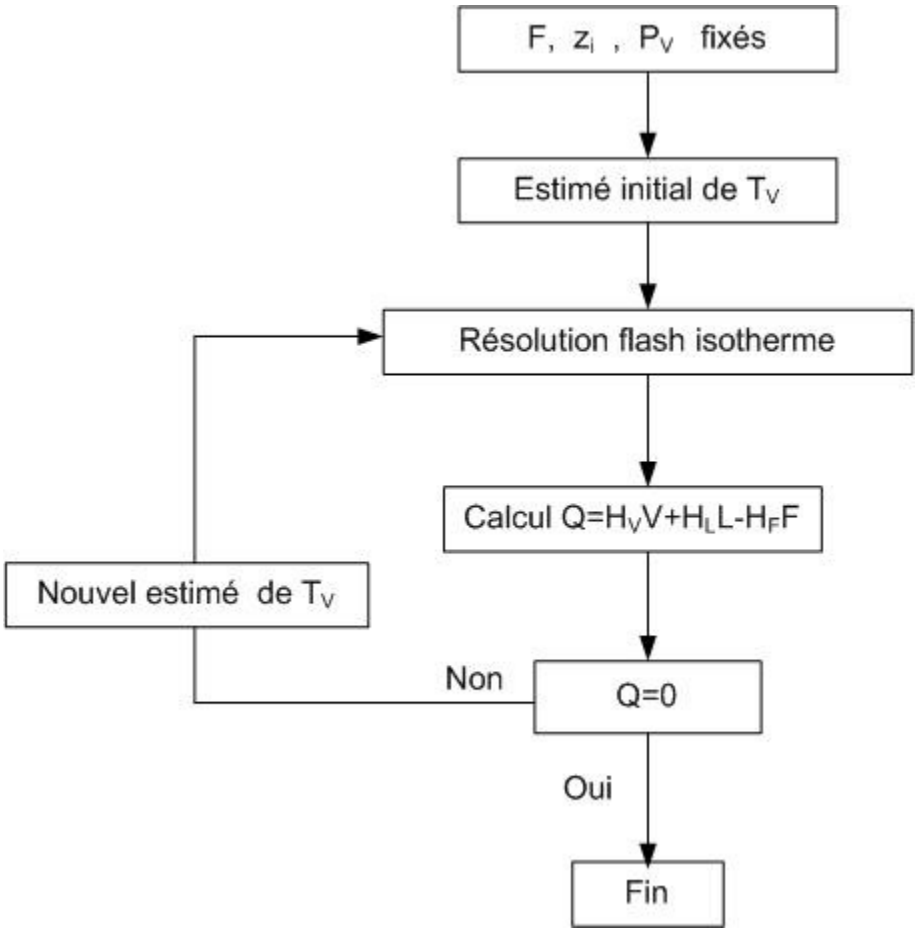


Figure 2.5 Algorithme du flash adiabatique

2.7 Points de bulle et de rosée des mélanges multicomposants.

Dans tout problème de distillation, il est important de connaître les conditions de pression et de température sous lesquelles **les phases liquide et vapeur coexistent**. Les conditions limites du domaine d'opération correspondent aux **points de bulle et de rosée** du mélange à traiter.

2.7.1 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:

$$x_i = z_i \qquad y_i = K_i z_i \qquad \sum_1^C y_i = 1$$

$$\Rightarrow \sum_1^C K_i z_i = 1 \qquad [2 - 14]$$

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:

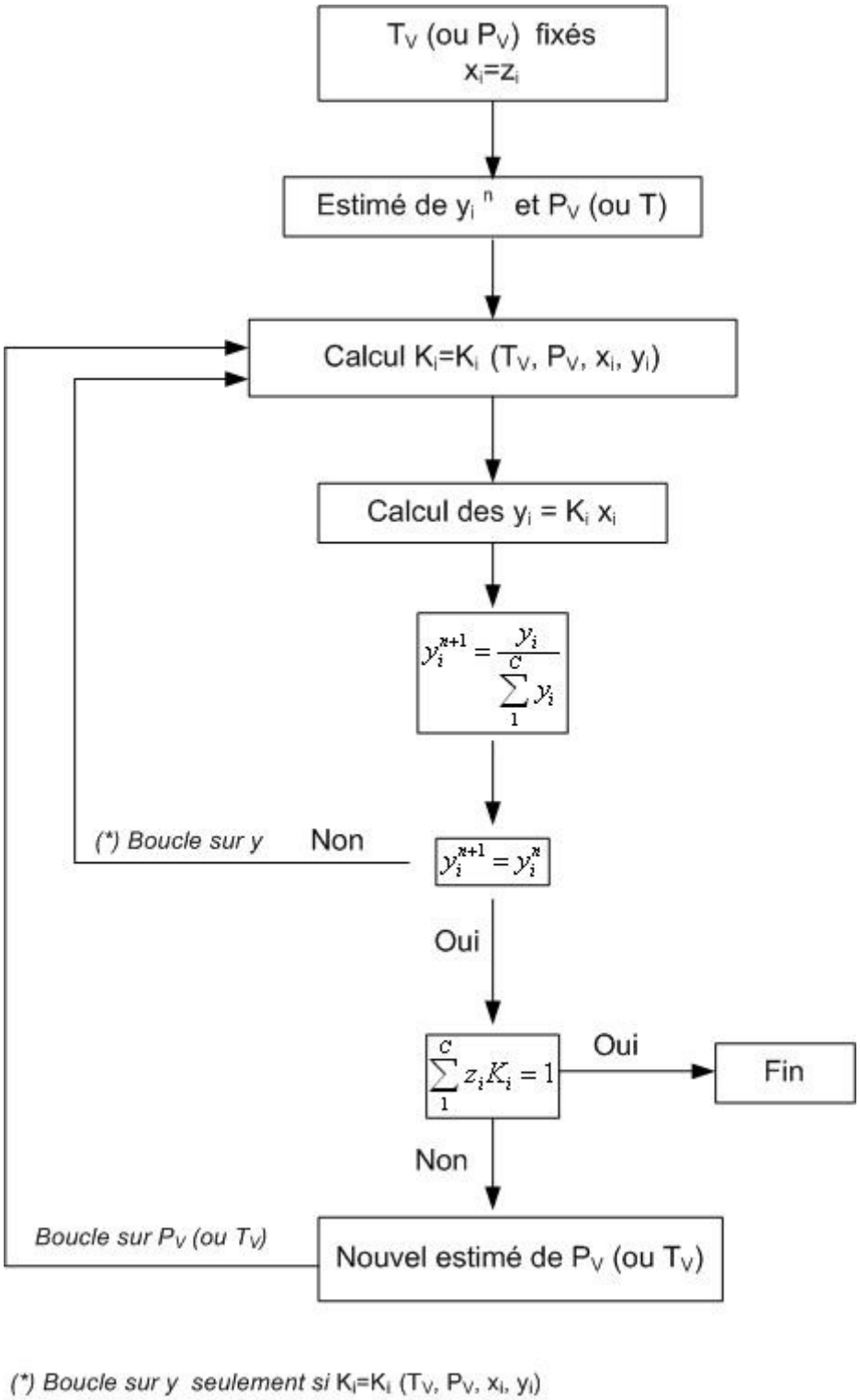
$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad \Rightarrow \quad \sum_1^C \frac{P_i^{sat} z_i}{P} = 1$$

$$\Rightarrow P_{BULLE} = \sum_1^C P_i^{sat} z_i \qquad [2 - 15]$$

Dans le cas général où $K_i = K_i\left(P_V, T_V, x_i, y_i\right)$ 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 2.6 présente l'algorithme de résolution.



(*) Boucle sur y seulement si $K_i=K_i$ (T_V, P_V, x_i, y_i)

Figure 2.6 Algorithme pour le point de bulle

2.7.2 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.
Le critère caractérisant les conditions au point de rosée est:

$$y_i = z_i \qquad x_i = \frac{z_i}{K_i} \qquad \sum_1^C x_i = 1$$

$$\Rightarrow \sum_1^C \frac{z_i}{K_i} = 1 \qquad [2 - 16]$$

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:

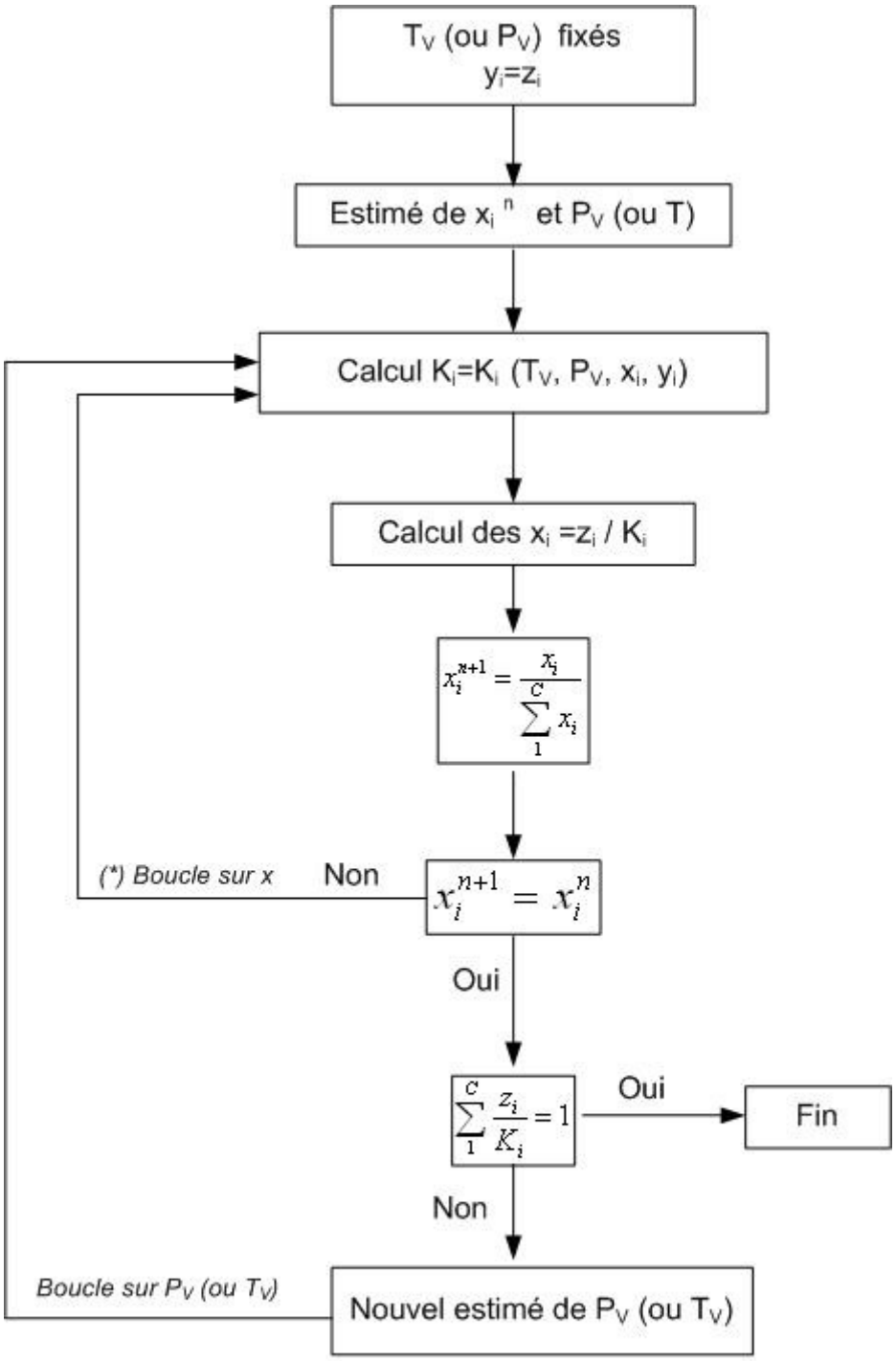
$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad \Rightarrow \quad \sum_1^C \left[\frac{z_i}{\frac{P_i^{sat}}{P}} \right] = 1$$

$$P_{ROSÉE} = \frac{1}{\sum_1^C \left[\frac{z_i}{P_i^{sat}} \right]} \qquad [2 - 17]$$

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

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

La figure 2.7 présente l'algorithme de résolution.



(*) Boucle sur x seulement si $K_i=K_i$ (T_V, P_V, x_i, y_i)

Figure 2.7 Algorithme pour le point de rosée

2.7.3 Détermination des phases d'un courant

Pour déterminer la nature des phases d'un courant, il existe un ensemble de critères qui découle des équations précédentes pour les points de bulles et de rosée.
Les différents états d'un courant et les critères associés sont les suivants:

	$\sum_{1}^{C} K_i z_i$	$\sum_{1}^{C} \frac{z_i}{K_i}$
liquide sous-refroidi	<1	>1
liquide saturé	$=1$	>1
mélange liquide-vapeur	>1	>1
vapeur saturée	>1	$=1$
vapeur surchauffée	>1	<1

Remarque: Dans les résolutions itératives des conditions de bulle et de rosée, les critères ci-dessus nous indiquent dans quelle direction il faudra faire varier T (ou P) pour se rendre au point de bulle ou de rosée.

2.8 Cascades de séparation flash

En général, la séparation obtenue à l'issu d'une opération flash est insuffisante. Il est possible de poursuivre cette séparation en soumettant chacun des courants de sortie de ce premier flash à une deuxième séparation flash et ainsi de suite comme représenté sur la figure 2.8. Entre chaque séparateur flash, Il faut cependant prévoir soit la compression de la vapeur ou la détente du liquide afin de permettre l'obtention d'un nouvel équilibre liquide-vapeur. Ce mode de fonctionnement n'est cependant pas très intéressant car plusieurs courants de compositions différentes sont produits (V_1 , L_1 , L_2 ,V_4 ,V_5 , L_5.) Pour éviter ce problème, on peut recirculer les courants liquide ou vapeur comme indiqué sur la figure 2.9. et récupérer uniquement une vapeur V_1 riche en produit le plus volatil et un liquide L_5 riche en produit le plus lourd. Une bonne séparation peut ainsi être obtenue avec une telle opération en cascade mais celle-ci est rarement mise en oeuvre industriellement en raison des coûts des compresseurs.

Figure 2.8 Cascade de flash

$$P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5$$

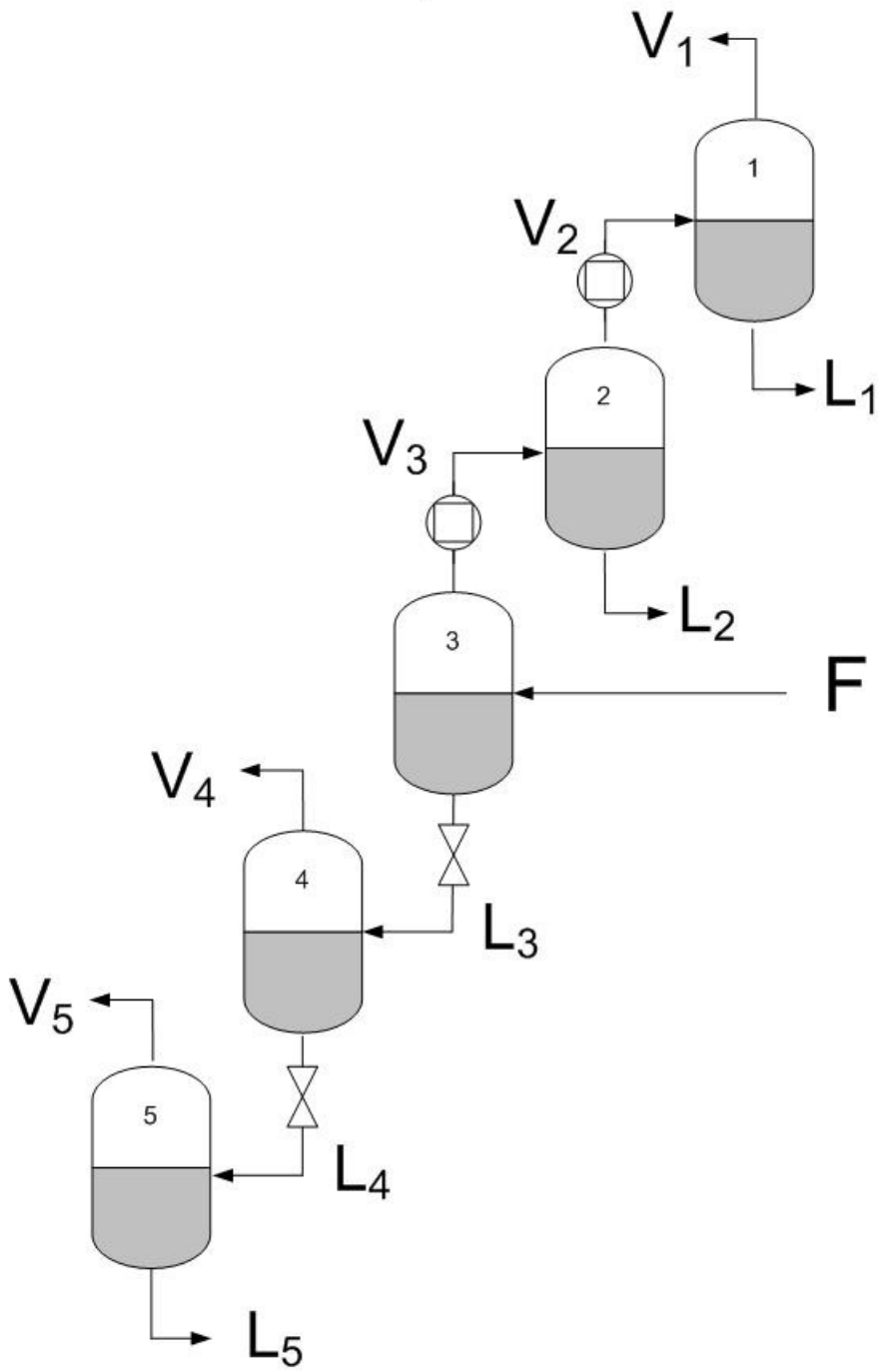
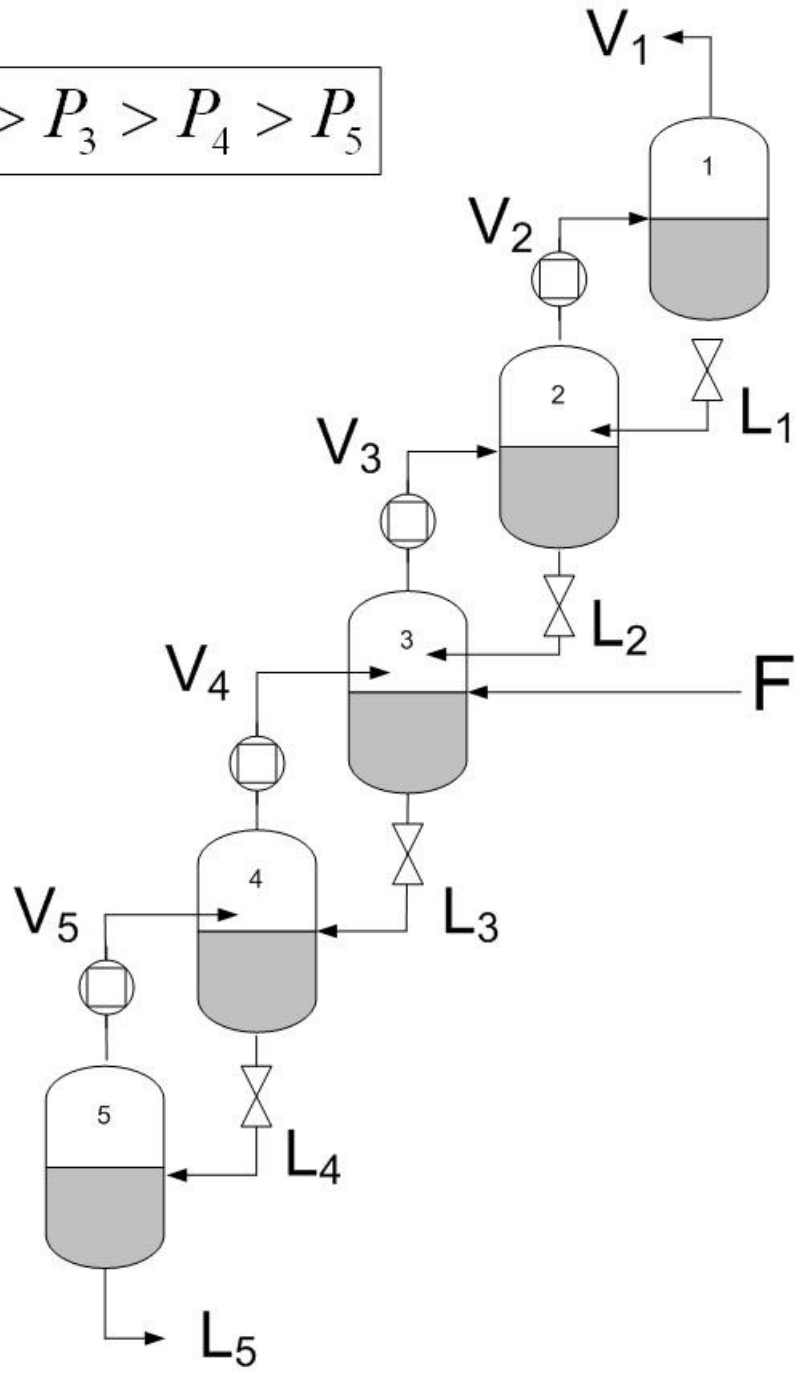


Figure 2.9 Cascade contre-courant de flash

$$P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5$$



2.9 Estimation des enthalpies des courants

Dans le cas d'un mélange idéal, on peut exprimer les enthalpies des phases liquide ou vapeur à l'aide des relations ci-dessous (*) :

$$H_L = \sum_{i=1}^{C} x_i C_{PL,i} \left(T - T_{ref} \right) \qquad [2 - 18]$$

$$H_V = \sum_{i=1}^{C} y_i \left[C_{PV,i} \left(T - T_{ref} \right) + \Delta H_{LV,i} \right] \qquad [2 - 19]$$

avec :

$C_{PL,i}$ *capacité calorifique de i en phase liquide*

$C_{PV,i}$ *capacité calorifique de i en phase vapeur*

$\Delta H_{LV,i}$ *chaleur latente de vaporisation de i à* T_{ref}

T_{ref} *température de référence*

(*) P. Wankat, Separation Process Engineering 2 ed. (2007) Prentice Hall, page 21.

Chapitre 3:
Distillation des mélanges binaires
Méthode de Mac Cabe et Thiele

3.1 La Colonne à distiller

Une colonne à distiller est un appareil permettant l'échange de matière et de chaleur entre une phase vapeur ascendante et une phase liquide descendante. C'est un contacteur gaz-liquide multi-étagé qui est constitué d'un ensemble de plateaux comme illustré ci-contre. Le mélange à distiller, qu'on appelle l'**alimentation F** (de composition z_F), est introduit à un certain niveau de la colonne. Pour obtenir le contre courant gaz-liquide deux pièces d'équipements sont alors très importantes: en pied de colonne, il y a un **rebouilleur** qui permet de vaporiser le liquide alors qu'en tête, il y a un **condenseur** qui permet de condenser le courant vapeur V sortant. Une partie du liquide récupéré au condenseur est alors retourné dans la colonne: c'est le **reflux, L**. L'autre partie est récupéré est constitue le **distillat, D** (composition x_D). En pied de colonne, on récupère le **résidu B** (composition x_B). Les zones de la colonne situées respectivement au dessus et en dessous de l'alimentation s'appellent respectivement les zones de rectification (ou d'enrichissement) et d'épuisement (ou d'appauvrissement).

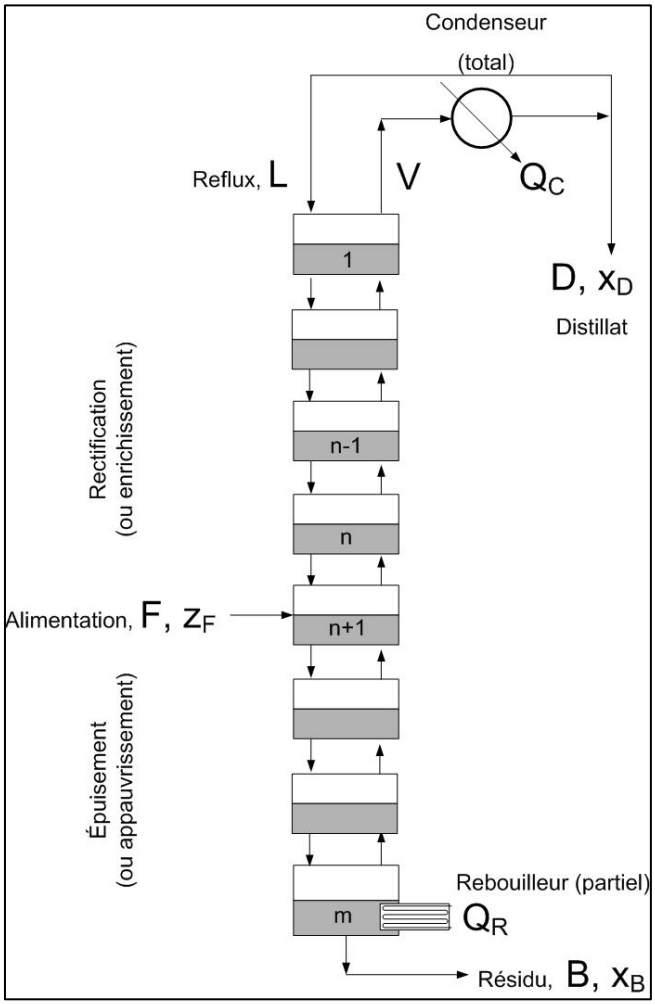


Figure 3.1

On caractérise le reflux par le taux de reflux. Le taux de reflux interne est le rapport du débit liquide retourné en tête, L, sur le débit de vapeur sortant de la colonne V. Le taux de reflux externe est le rapport du débit liquide retourné en tête L, sur le débit de distillat, D, produit.

$$\textit{reflux interne} \quad R = \frac{L}{V} \qquad [3 - 1]$$

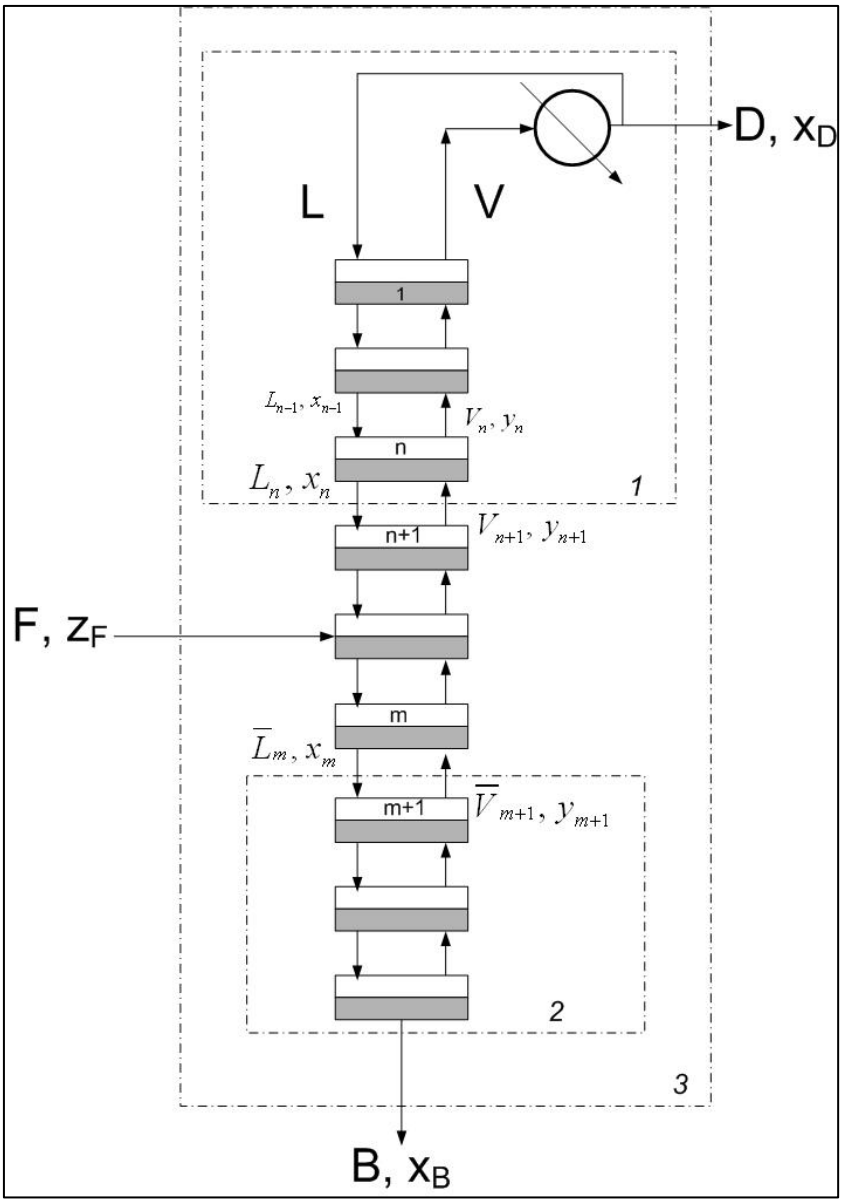
$$\textit{reflux externe} \quad R = \frac{L}{D} \qquad [3 - 2]$$

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

$$\frac{L}{V} = \frac{L}{L+D} = \left(\frac{L+D}{L}\right)^{-1} = \left(1+\frac{D}{L}\right)^{-1}$$
$$\frac{L}{D} = \frac{L}{V-L} = \left(\frac{V-L}{L}\right)^{-1} = \left(\frac{V}{L}-1\right)^{-1} \qquad [3 - 3]$$

Chaque plateau est un contacteur gaz-liquide. Les courants liquide et vapeur qui <u>entrent</u> dans le plateau ne sont pas à l'équilibre. Les courants liquide et vapeur qui <u>sortent</u> du plateau sont à l'équilibre thermodynamique (dans le cas idéal où le plateau est équivalent à un étage théorique). La fonction de chaque plateau est d'amener à l'équilibre les courants qui vont en sortir.

Figure 3.2



3.2 Bilan matière

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

1) zone de rectification

2) zone d'épuisement

3) toute l'unité

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

$$Ce\ qui\ entre = Ce\ qui\ sort$$

3.2.1 Bilan sur l'unité

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

$$z_F F = x_D D + x_B \left(F - D\right) \quad \Rightarrow \quad F\left(z_F - x_B\right) = D\left(x_D - x_B\right)$$

$$\frac{D}{F} = \frac{\left(z_F - x_B\right)}{\left(x_D - x_B\right)} \qquad [3 - 4]$$

$$\frac{B}{F} = \frac{\left(z_F - x_D\right)}{\left(x_B - x_D\right)} \qquad [3 - 5]$$

Dans un problème, z_F et F étant connus, il faudra calculer les 4 grandeurs B, D, x_D et x_B. Les bilans matière (total et partiel) donnent 2 équations, l'énoncé du problème doit permettre d'en écrire encore 2 autres. On pourra rencontrer les spécifications suivantes:

- on spécifie x_D et x_B
- on spécifie les taux de récupérations d'un composé en tête et en pied: (x_DD) et (x_BB)
- on fixe une concentration x_D (ou x_B) et un taux de récupération Dx_D (ou B x_B).

3.2.2 Bilan dans la zone de rectification

$$V_{n+1} = L_n + D \qquad et \qquad y_{n+1} V_{n+1} = x_n L_n + x_D D \qquad \Rightarrow$$

$$y_{n+1} = x_n \frac{L_n}{V_{n+1}} + x_D \frac{D}{V_{n+1}} \qquad [3 - 6]$$

L'équation 3.6 ci dessus relie la composition du liquide x_n avec celle de la vapeur y_{n+1}: il s'agit donc des compositions de **deux courants qui se croisent**. Cette équation définit la <u>ligne opératoire</u> de la zone de rectification. Dans un diagramme y vs x, on trouvera sur la ligne opératoire les points de coordonnées (x_n, y_{n+1}) qui correspondent à deux courants qui se croisent.

3.2.3 Bilan dans la zone d'épuisement

$$\overline{L}_m = \overline{V}_{m+1} + B \qquad et \quad x_m \overline{L}_m = y_{m+1} \overline{V}_{m+1} + x_B B \qquad \Rightarrow$$

$$y_{m+1} = x_m \frac{\overline{L}_m}{\overline{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\overline{V}_{m+1}} \qquad [3 - 7]$$

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

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

3.3 Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de Mc Cabe et Thiele.

Les hypothèses simplificatrices de Lewis vont permettre de simplifier les expressions des équations des lignes opératoires. Ces hypothèses, connues en anglais sous le terme "constant molal overflow assumptions" sont les suivantes :

1) la colonne est adiabatique
2) les chaleurs de mélange des deux composés du binaire sont négligeables
3) les chaleurs molaires de vaporisation de deux composés sont égales

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

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

$$\overline{L}_m = \overline{L}_{m+1} = Constante = \overline{L} \qquad \overline{V}_m = \overline{V}_{m+1} = Constante = \overline{V}$$

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

$$rectification \qquad y_{n+1} = \left(\frac{L}{V}\right) x_n + \left(\frac{D}{V} x_D\right) \qquad [3 - 8]$$

$$épuisement \qquad y_{m+1} = \left(\frac{\overline{L}}{\overline{V}}\right) x_m - \left(\frac{B}{\overline{V}} x_B\right) \qquad [3 - 9]$$

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

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

Zone de rectification:

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

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

Zone d'épuisement :

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

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

3.4 Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele

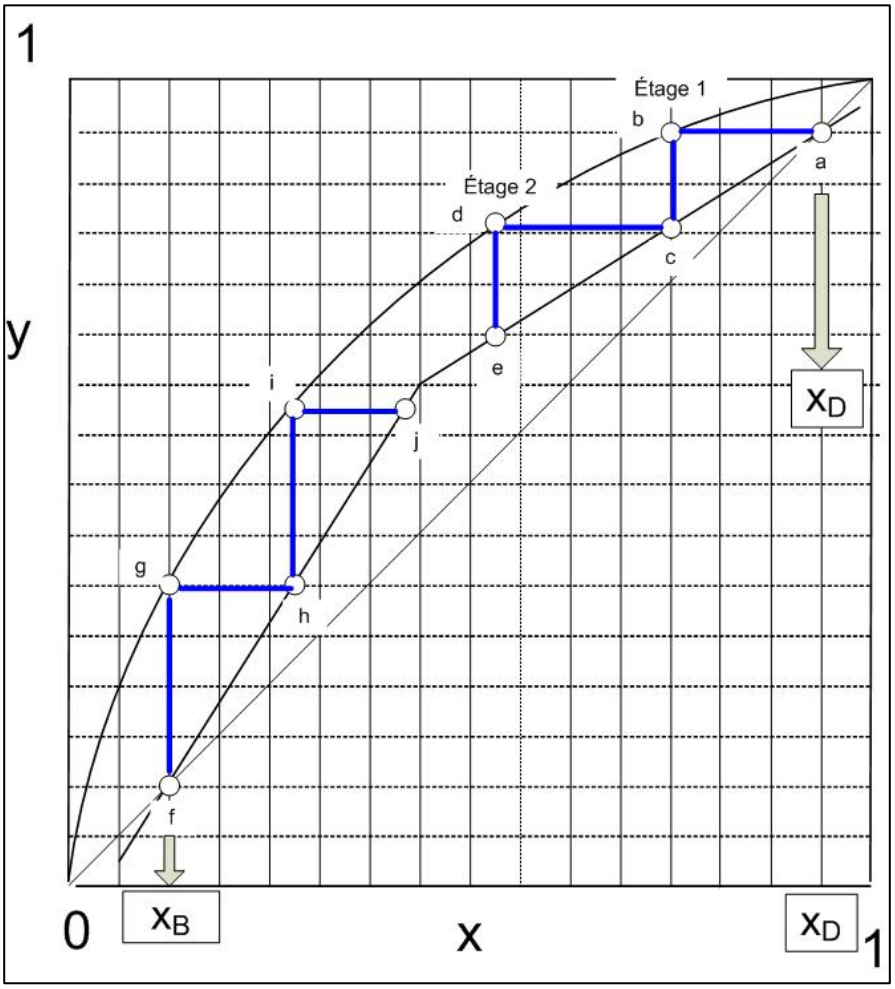
Pour résoudre un problème de distillation, il faut satisfaire des équations d'équilibre liquide-vapeur sur chaque étage et de bilan matière (total et partiel) entre les étages. Sur un graphique y-x. Le principe de la méthode graphique de résolution de Mc Cabe et Thiele est le suivant:

a) les courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent donc à un point de la courbe d'équilibre

b) 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.

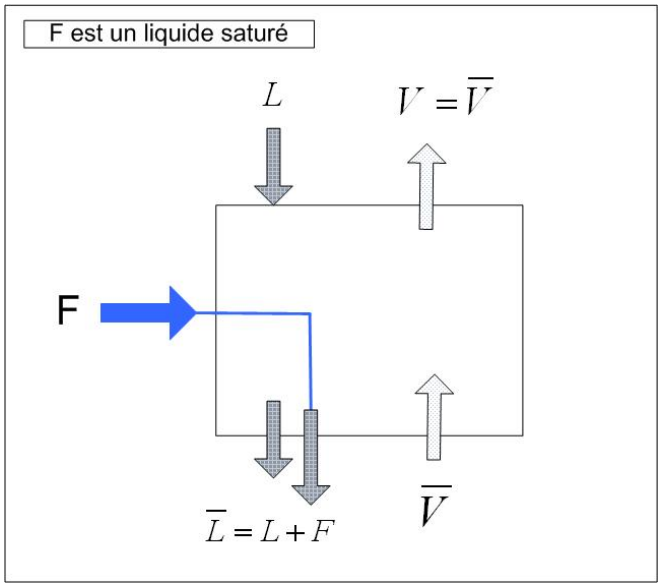
On verra plus loin comment se fait le changement de droites opératoires.

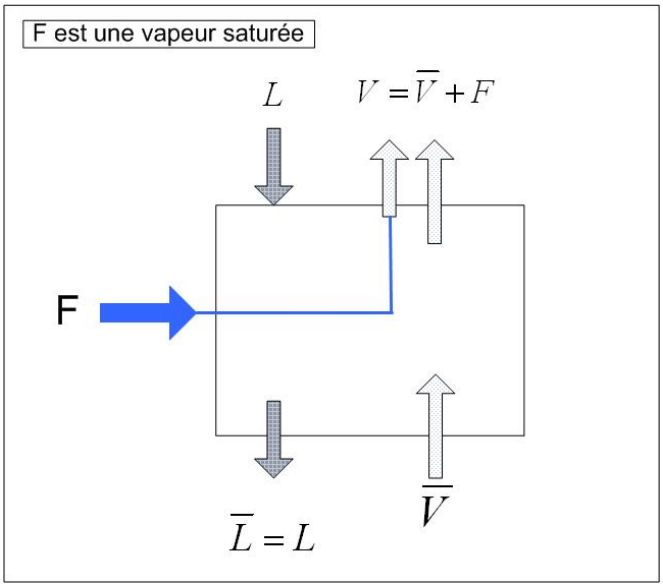


3.5 Bilan sur le plateau d'alimentation

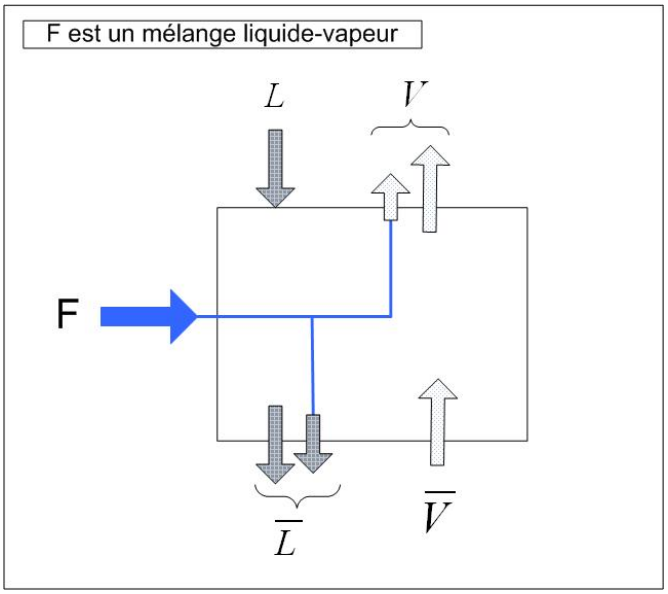
Sur le plateau d'alimentation, la redistribution du courant d'alimentation dépend des ses conditions thermodynamiques par rapport à celles du plateau. Nous allons voir les différentes situations possibles:

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

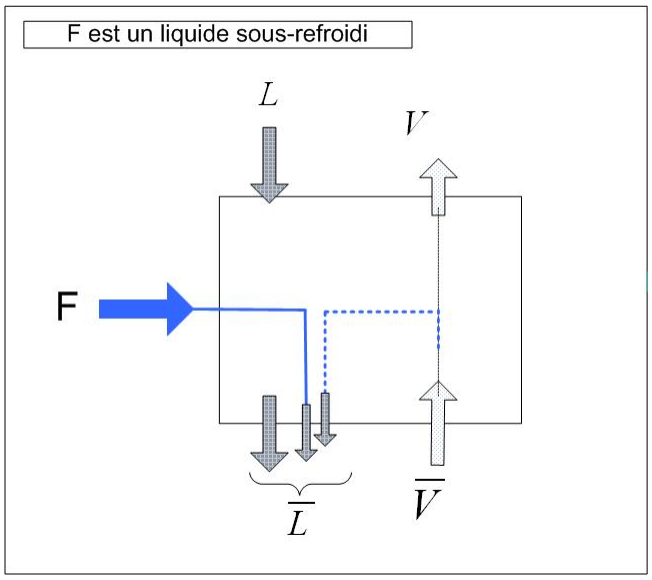


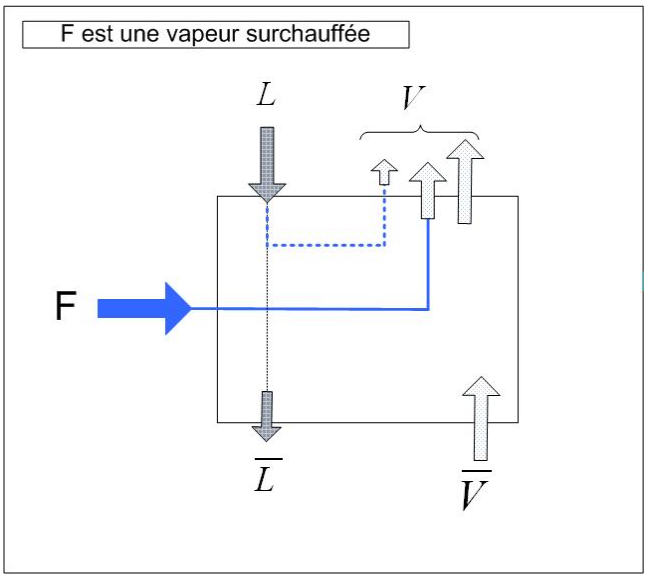


Dans le cas d'une alimentation sous forme d'un mélange gaz-liquide, celui-ci va se répartir dans chacune des zones.



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





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

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

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

$$Vy = Lx + Dx_D \qquad \overline{V}y = \overline{L}x - Bx_B \quad \Rightarrow y\left(V - \overline{V}\right) = x\left(L - \overline{L}\right) + \left(Dx_D + Bx_B\right)$$

mais $\qquad z_F F = x_D D + x_B B \qquad \Rightarrow y\left(V - \overline{V}\right) = x\left(L - \overline{L}\right) + z_F F$

$$y = x\frac{\left(L - \overline{L}\right)}{\left(V - \overline{V}\right)} + z_F \frac{F}{\left(V - \overline{V}\right)} \qquad [3 - 10]$$

Ainsi l'intersection des deux droites vérifie l'équation (3.10) qui est l'équation d'une troisième droite qu'on appelle la droite de l'alimentation. On introduit alors le coefficient, q, comme caractérisant les variations du débit liquide entre les zones de rectification et d'épuisement. Cette variation va être quantifiée par rapport au débit F. On appelle q, la fraction de F qui descend sous forme liquide:

$$\overline{L} = L + qF \qquad \Leftrightarrow \qquad q = \frac{\overline{L} - L}{F} \qquad [3 - 11]$$

On a aussi

$$V = \overline{V} + (1-q)F \qquad \Leftrightarrow \qquad (1-q) = \frac{V - \overline{V}}{F} \qquad [3 - 12]$$

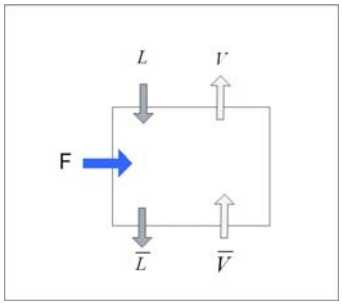
En utilisant ces relations, l'équation 3.10 de la droite d'alimentation ("q-line" en anglais) s'écrit:

$$y = x\left(\frac{q}{q-1}\right) + \left(\frac{z_F}{1-q}\right) \qquad [3 - 13]$$

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

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

La droite d'alimentation passe donc par le point de coordonnées $[z_F, z_F]$ et sa pente vaut $\left(\frac{q}{q-1}\right)$.



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

$$FH_F + LH_L + \overline{V}H_{\overline{V}} = \overline{L}H_{\overline{L}} + VH_V \qquad [3 - 14]$$

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

$$FH_F + LH_L + \overline{V}H_V = \overline{L}H_L + VH_V \quad \Rightarrow FH_F = H_L\left(\overline{L} - L\right) + H_V\left(V - \overline{V}\right)$$

et avec 3.11 et 3.12 : $\quad FH_F = H_L\, qF + H_V\,(1-q)F \Rightarrow \left(H_V - H_F\right) = q\left(H_V - H_L\right)$

$$\Rightarrow \quad q = \frac{\left(H_V - H_F\right)}{\left(H_V - H_L\right)} \qquad [3 - 15]$$

Cette relation permet de calculer q dans les situations complexes.
Pour une alimentation qui est sous forme d'un liquide sous-refroidi, le terme $\left(H_V - H_F\right)$ correspond à l'énergie nécessaire pour réchauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition (point de bulle, T_b) puis pour le vaporiser. On remarque que $\left(H_V - H_L\right)$ correspond à la chaleur latente de vaporisation du liquide, ΔH_{Vap} .On a donc l'expression

$$liquide\ sous-refroidi: \quad q = 1 + \frac{C_{PL}\left(T_b - T_F\right)}{\Delta H_{Vap}} \qquad [3 - 16]$$

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

$$vapeur\ surchauffée: \quad q = -\frac{C_{PL}\left(T_F - T_r\right)}{\Delta H_{Vap}} \qquad [3 - 17]$$

3.6 Construction graphique

Les variables connues ou que l'on devra déterminer (analytiquement ou graphiquement) sont :

$$z_F, F, x_B, x_D, B, D, L, V, \overline{L}, \overline{V}, q, nombre\ d'étage$$

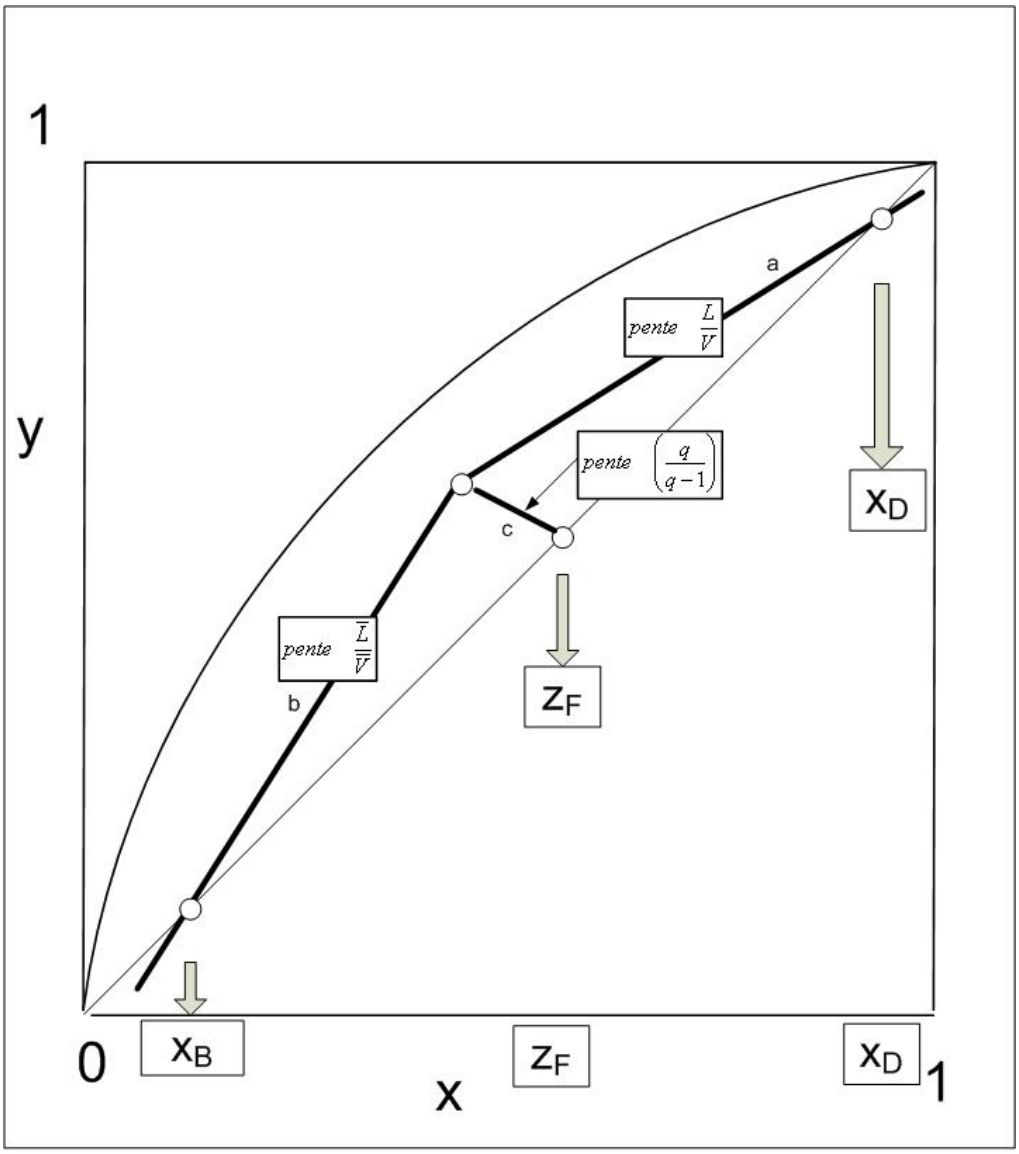
Le nombre de plateaux nécessaire à la séparation découle des constructions suivantes : (voir figures page suivante) :

a) on place le point $\left[x_D, x_D\right]$ et on trace la droite opératoire de pente $\frac{L}{V}$.

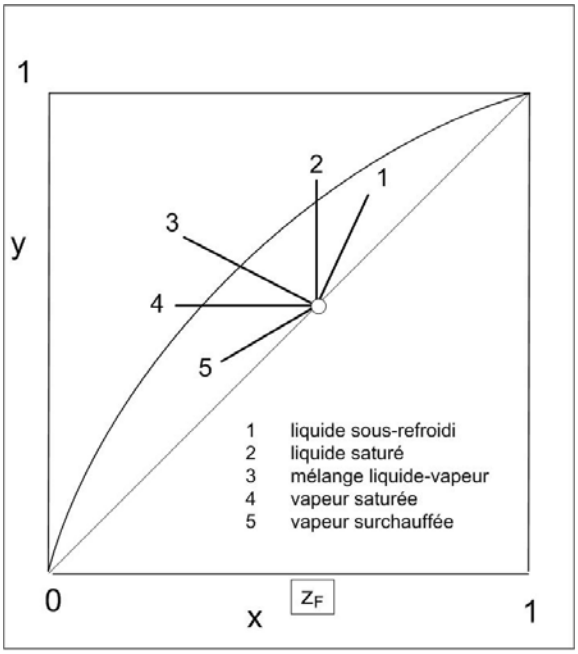
b) on place le point $\left[x_B, x_B\right]$ [et on trace la droite opératoire de pente $\frac{\overline{L}}{\overline{V}}$

c) on place le point $\left[z_F, z_F\right]$ et on trace la droite de l'alimentation de pente $\left(\frac{q}{q-1}\right)$

d) on fait la construction en escalier en partant de x_B ou x_D

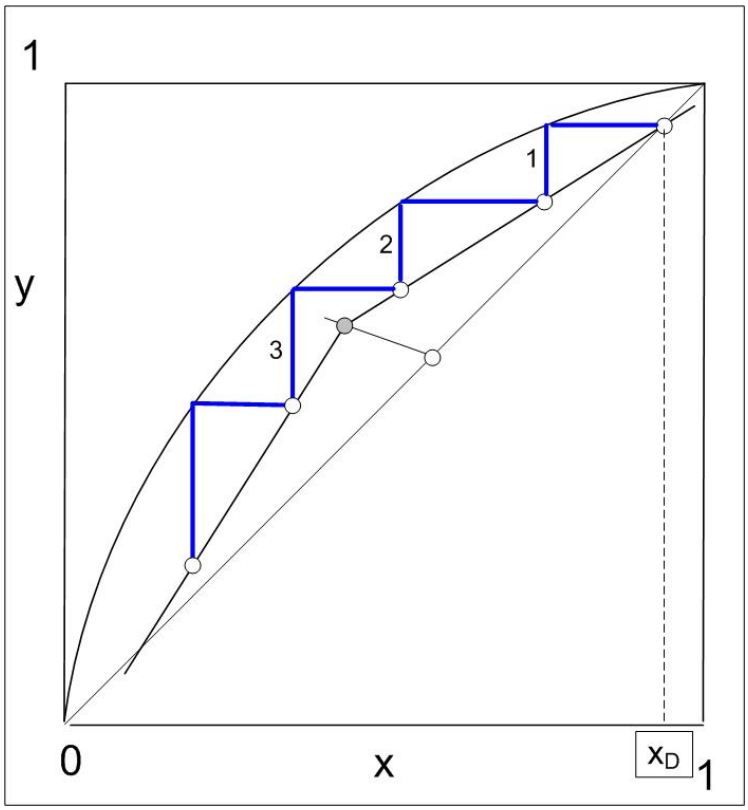


On trouvera ci-contre les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.



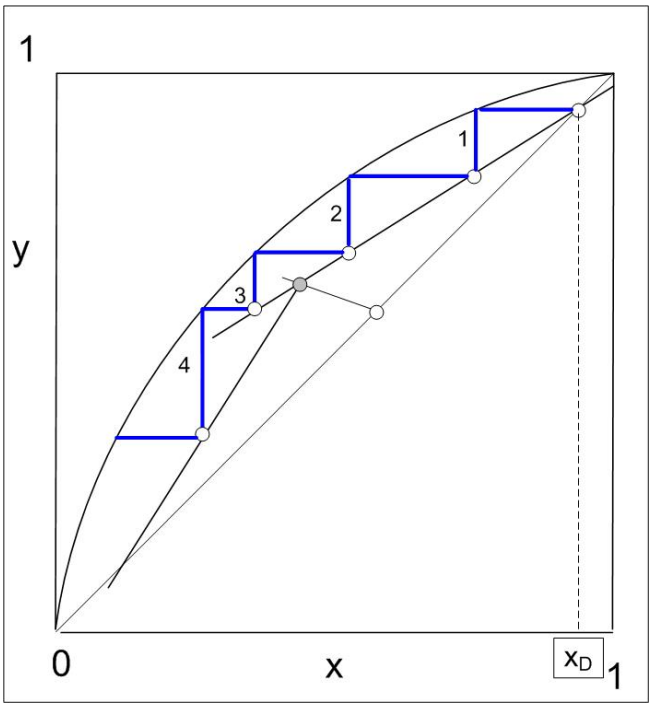
3.7 Position optimale de l'alimentation

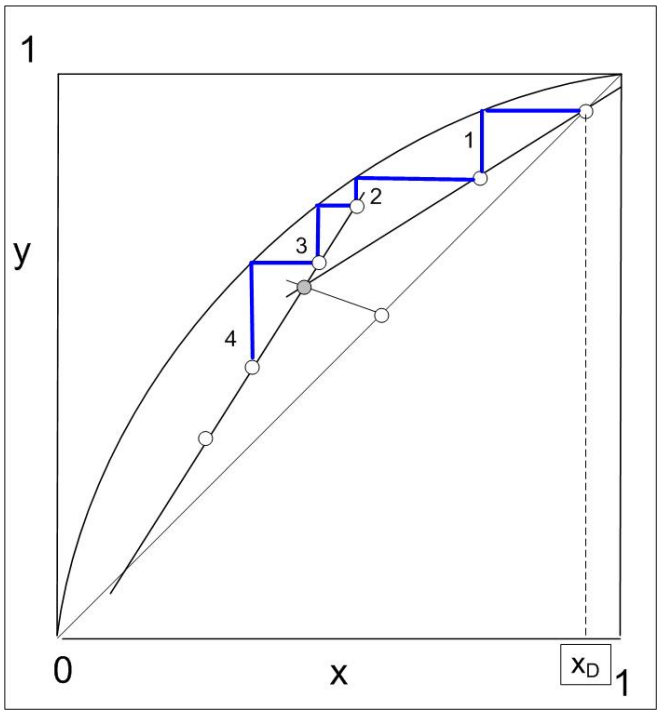
L'alimentation est faite de façon optimale lorsque le point d'intersection des droites opératoires et d'alimentation est localisé, sur le graphique, sous le plateau d'alimentation: ci-contre le plateau 3.



Sur les exemples ci-dessous, l'alimentation est faite :
- trop bas (sur le plateau 4, figure à gauche)
- ou trop haut (sur le plateau 2, figure de droite)

Ceci peut conduire à un nombre de plateaux plus important pour faire une même séparation. Dans ces constructions, on utilise la même droite opératoire jusqu'à ce que l'on dépasse le plateau où se fait l'alimentation.

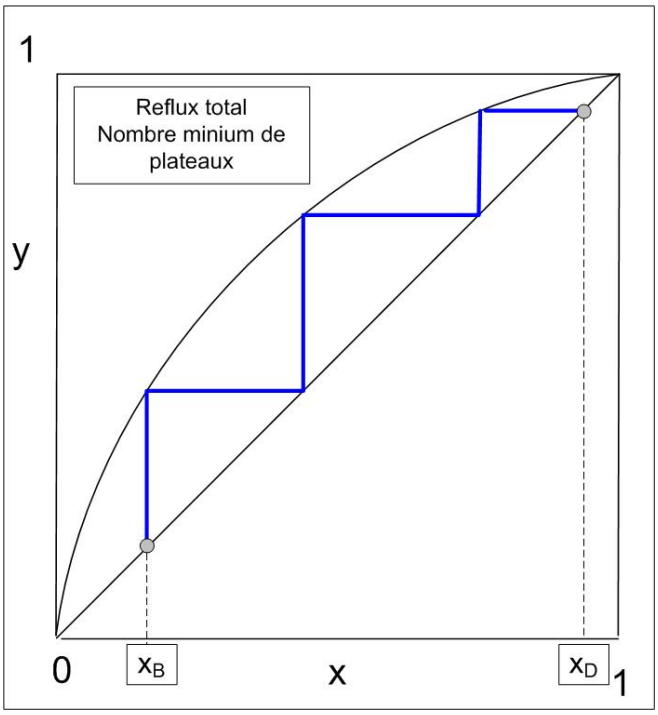




3.8 Nombre minimum de plateaux

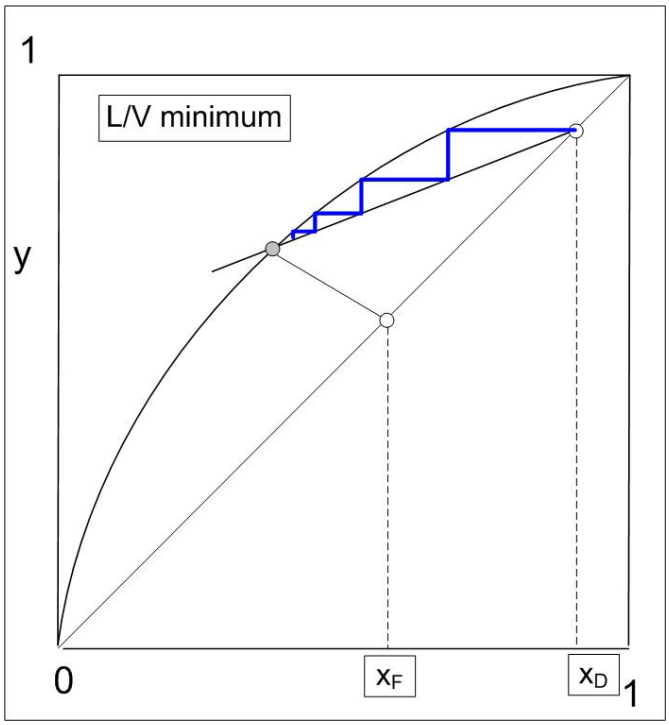
Le nombre minimum de plateaux s'obtient dans le cas le plus favorable à la séparation: on fonctionne à **reflux total**. On ferme les courants F,B,D et toute la vapeur en tête est retournée dans la colonne: $L = \overline{L} = V = \overline{V}$

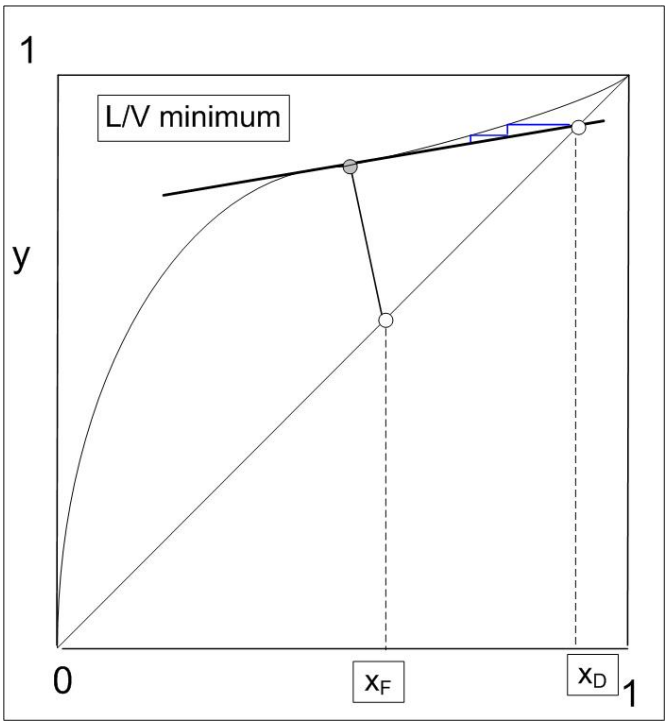
La pente des droites opératoires qui est donc égale à 1, est maximum dans la zone de rectification et minimum dans la zone d'épuisement.



3.9 Reflux minimum

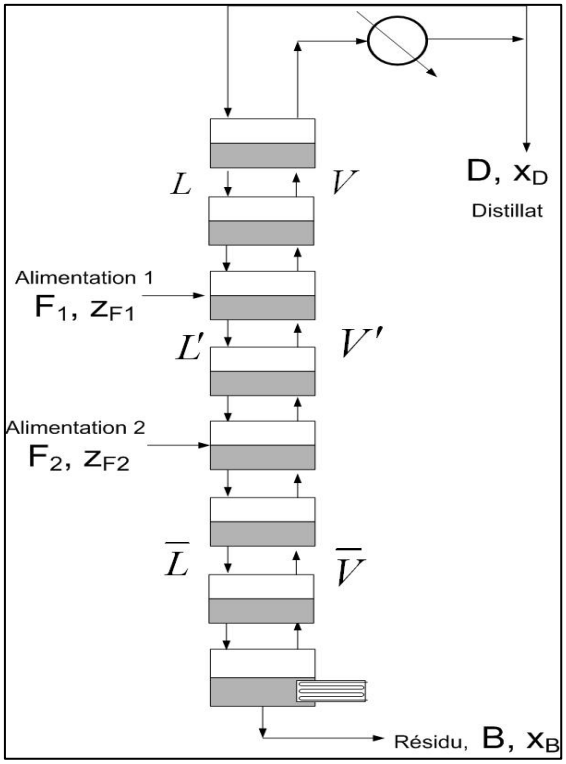
Le reflux minimum à utiliser pour faire une séparation correspond au cas où l'on disposerait d'une colonne idéale munie d'un nombre infini de plateaux. Graphiquement, un nombre de plateau infini s'observe lorsque le point intersection des droites opératoires et d'alimentation devient un point de la courbe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





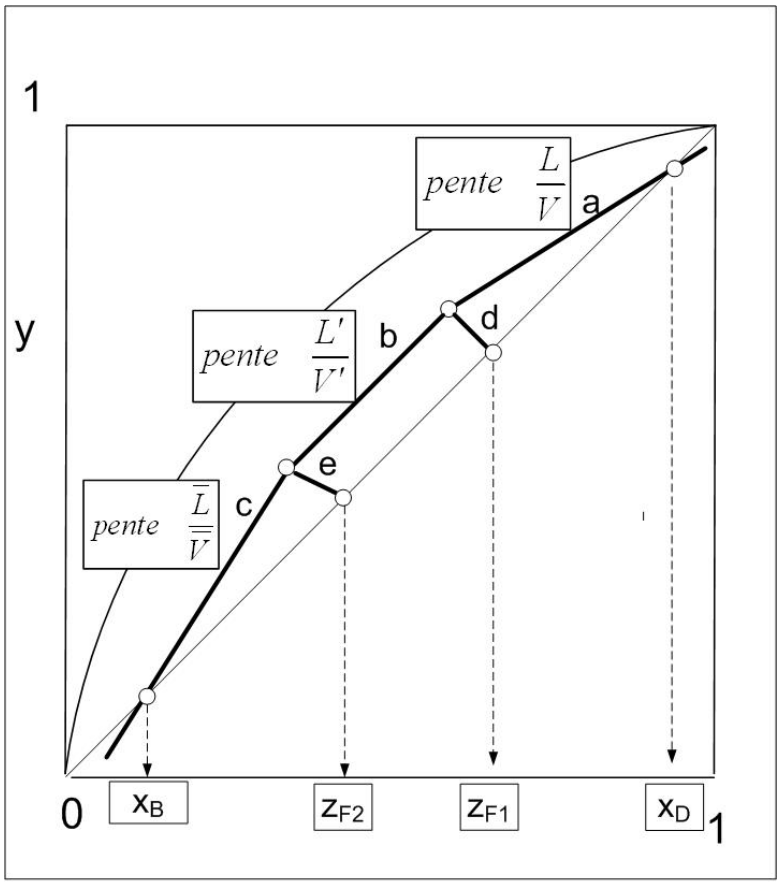
3.10 Situations complexes

3.10.1 Deux alimentations



Souvent on dispose de plusieurs courants de compositions différentes du même mélange binaire. Dans ce cas, plutôt que de mélanger ces deux courants, il peut être très avantageux de les introduire séparément dans la colonne à des étages différents. Le courant le plus riche en produit volatil sera introduit le plus haut dans la colonne. En plus des zones de rectification et d'épuisement, on définit entre les deux alimentations une zone intermédiaire dont les débits des courants liquide et vapeur seront appelés L' et V'.

Le principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele est identique au cas d'une seule alimentation. Pour chaque alimentation, on va définir la droite d'alimentation correspondante. De plus on va définir une nouvelle droite opératoire dans la zone intermédiaire dont la pente sera (L'/V').



Chaque droite d'alimentation est cocourante avec les droites opératoires des zones qui lui sont adjacentes.

Dans le cas particulier où F_1 et F_2 seraient respectivement une vapeur saturée et un liquide saturé, on trouve aisément les valeurs de V' et L' en remarquant que:

$$V = V' + F_1 \qquad L = L'$$

$$\overline{V} = V' \qquad \overline{L} = L' + F_2$$

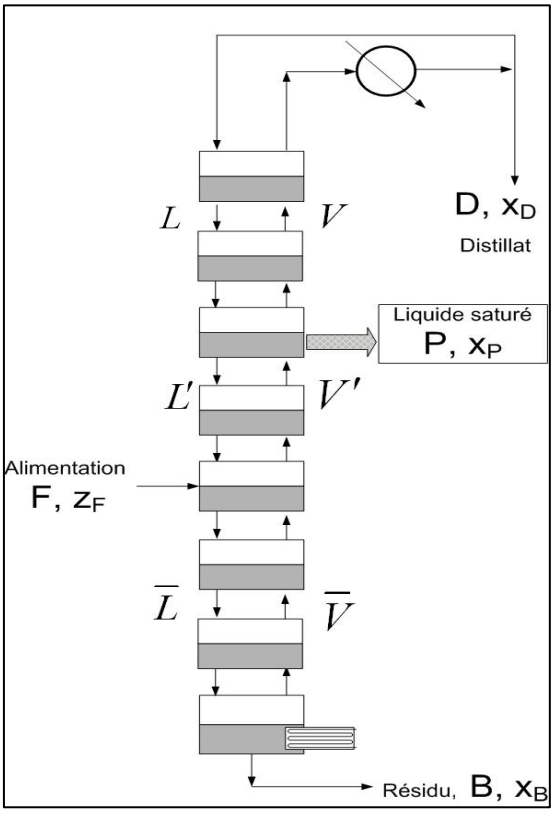
3.10.2 Soutirage de liquide

En plus du distillat (très concentré en produit volatil), il peut être parfois intéressant de récupérer aussi sur une unité de distillation des fractions de compositions intermédiaires entre celles de l'alimentation et celles du distillat.

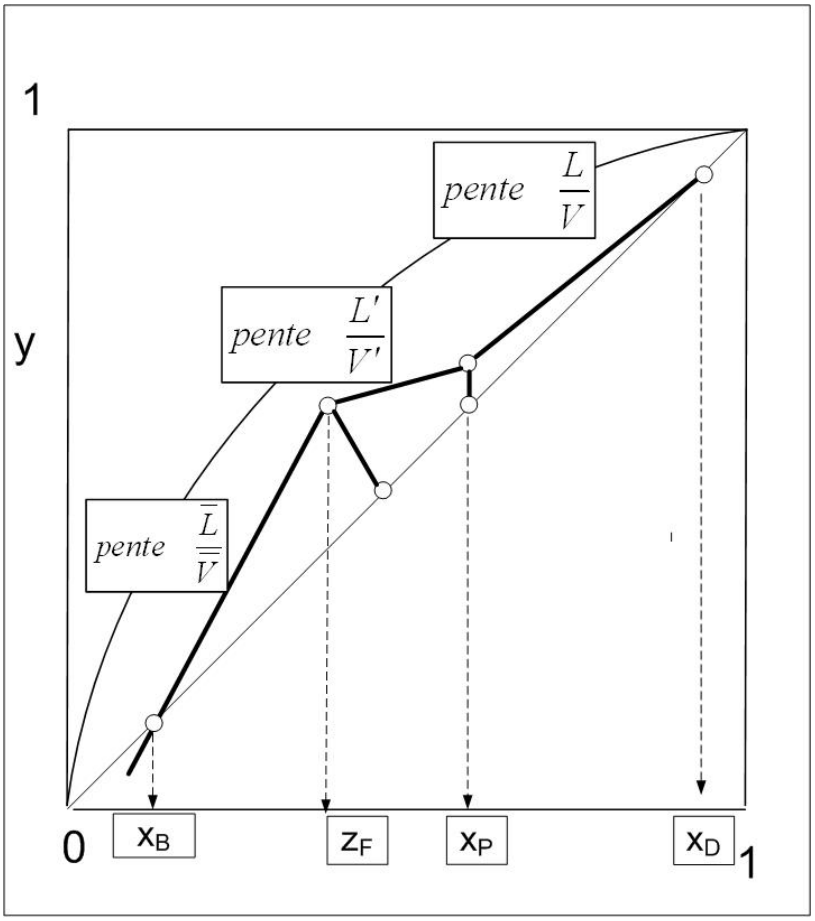
Sur un étage particulier, il est possible d'y soutirer le liquide présent. Celui-ci peut donc être assimilé à un liquide saturé et on appelle P, le débit liquide ainsi récupéré. On a donc:

$V = V' \qquad L' = L - P$

La construction de Mc Cabe et Thiele est analogue à celle pour plusieurs alimentations.



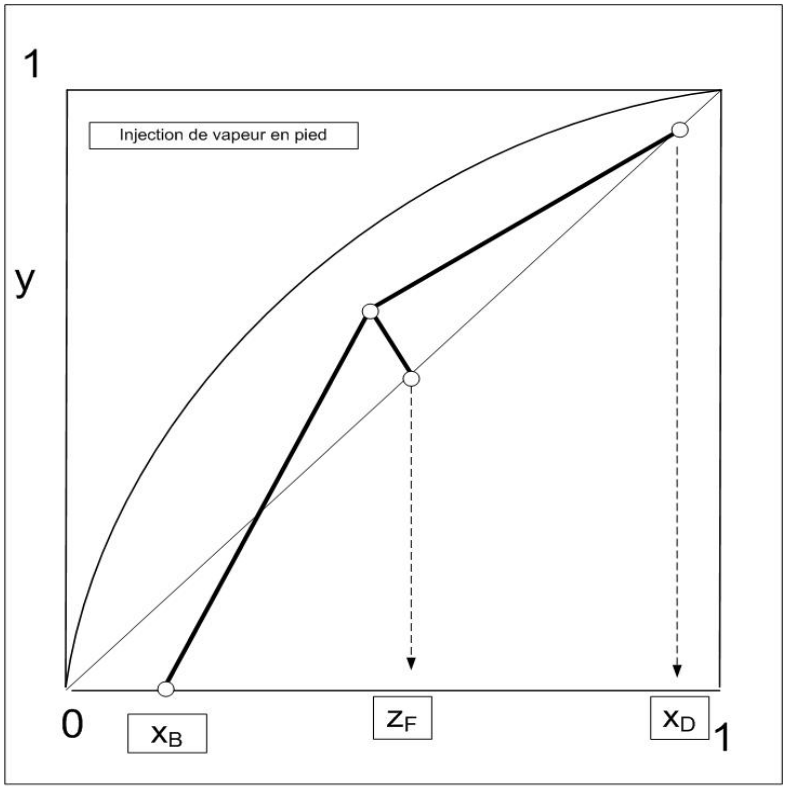
Il faut toutefois remarquer que la pente (L'/V') dans la zone intermédiaire est alors plus faible que la pente (L/V) de la zone de rectification.

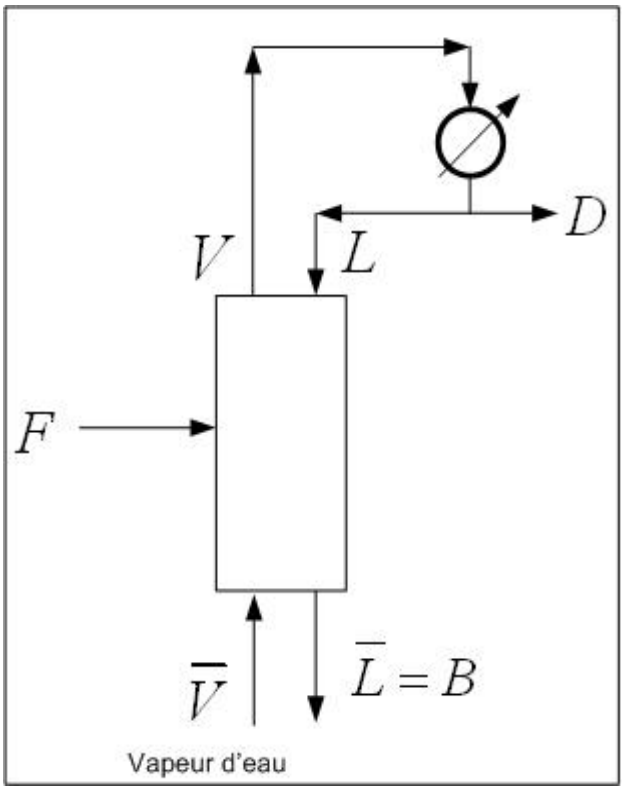


3.10.3 Injection d'une vapeur en pied de colonne

A la place du rebouilleur en pied, il est possible d'injecter directement une vapeur.

Dans le cas de mélange aqueux, il est alors très facile d'injecter de la vapeur d'eau. Dans ce cas, un point particulier de la droite opératoire de la zone d'épuisement correspond au croisement des courants en pied de colonne: il s'agit donc du point de coordonnées [x_B, 0]





Les bilans matières total et partiel s'écrivent

$$F + \overline{V} = D + B$$

$$z_F F + 0 \times \overline{V} = x_D D + x_B B$$

(Remarque : les équations 3.4 et 3.5 ne sont plus applicables.)

3.11 Rebouilleurs et condenseurs

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

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

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

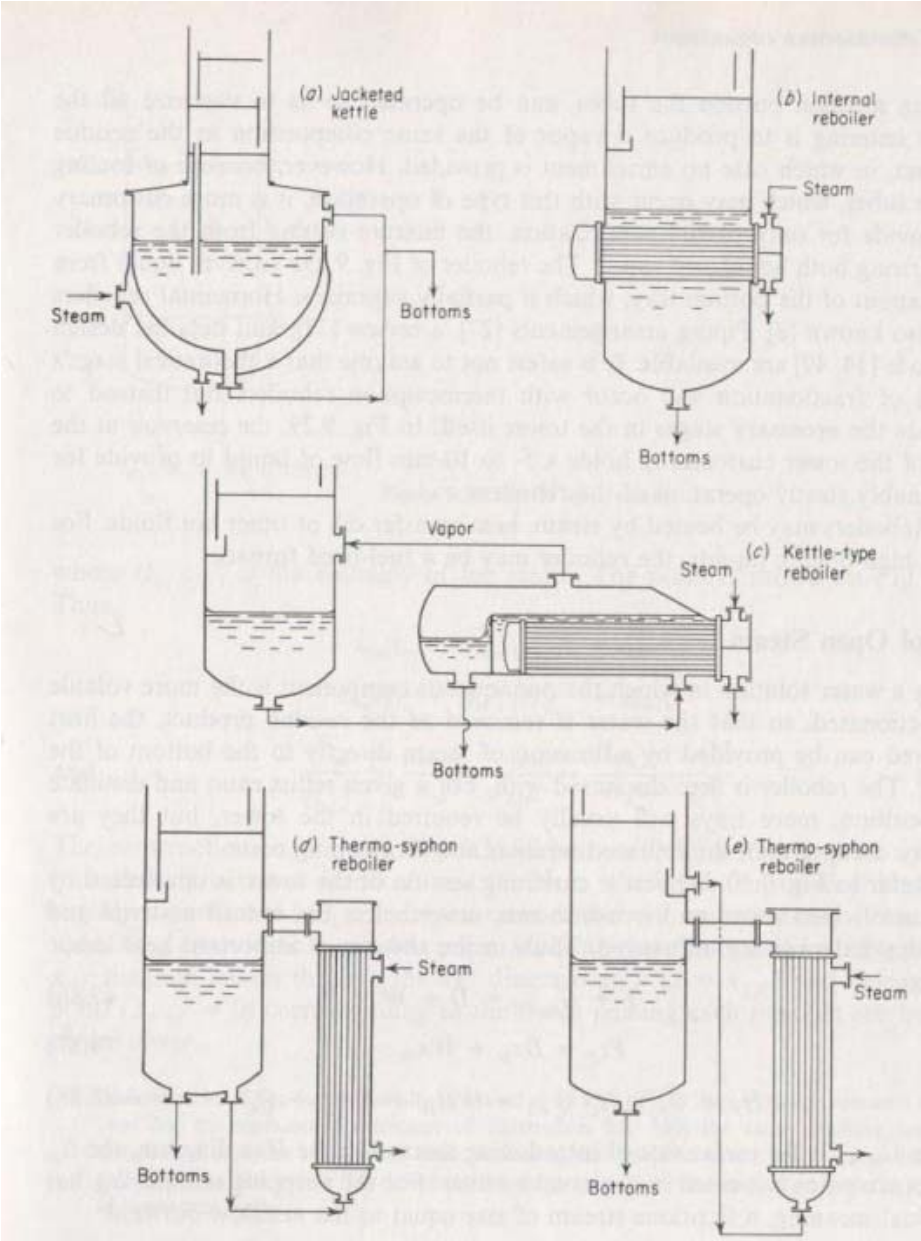
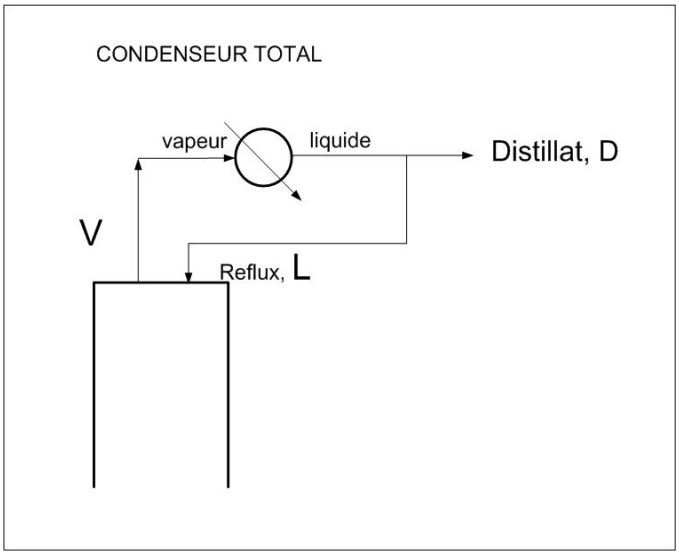


Figure 9.29 Reboiler arrangements (schematic).

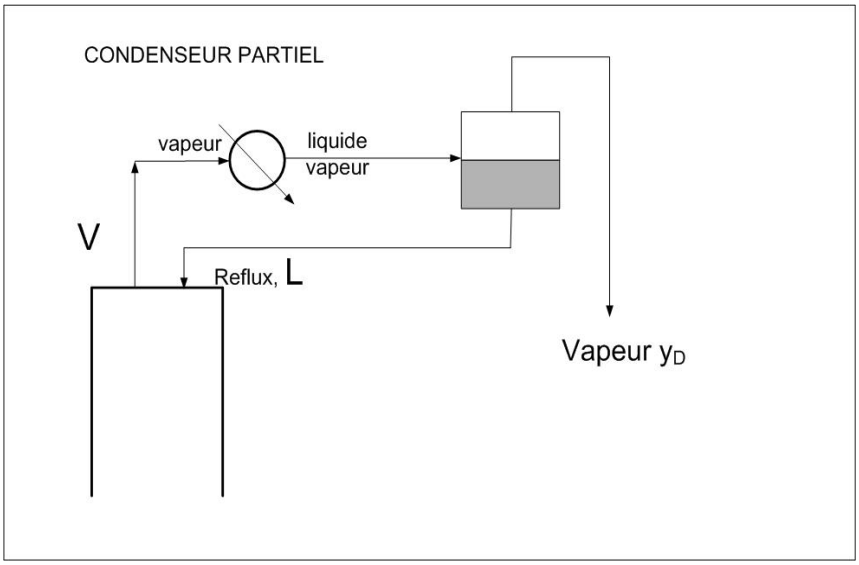
Mass-Transfer operations R. Treybal McGraw-Hill (1987) ISBN 0-07-065176-0 p 393

De même pour les condenseurs, on distingue:

- le condenseur total qui condense tout le courant vapeur sortant de la colonne



- le condenseur partiel qui conduit à la formation d'un mélange liquide-vapeur en équilibre. **Le condenseur partiel est équivalent à un étage théorique.**



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

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

Fluide caloporteur du condenseur	gamme de ΔT (^{O}C)
système de réfrigération	3-10
eau de refroidissement	6-20
fluide de procédé	10-20
eau bouillante	20-40
air	20-50

Fluide caloporteur du rebouilleur	gamme de ΔT (^{O}C)
fluide de procédé	10-20
vapeur	10-60
huile	20-60

3.12 Reflux optimum

Le reflux optimum découle de considérations économiques. En effet, au reflux minimum, il faut un nombre de plateaux infini et le coût de l'installation devient infini !. Si le reflux augmente, le nombre de plateaux diminue et le coût des équipements (frais fixes) diminue. Cependant l'augmentation du reflux engendre une augmentation des frais associés au chauffage du rebouilleur et au refroidissement du condenseur. Il existe donc une valeur optimale du reflux qui minimise les coûts.

Souvent on utilise comme règle

$$R_{optimal} = 1.2\ R_{minimum}$$

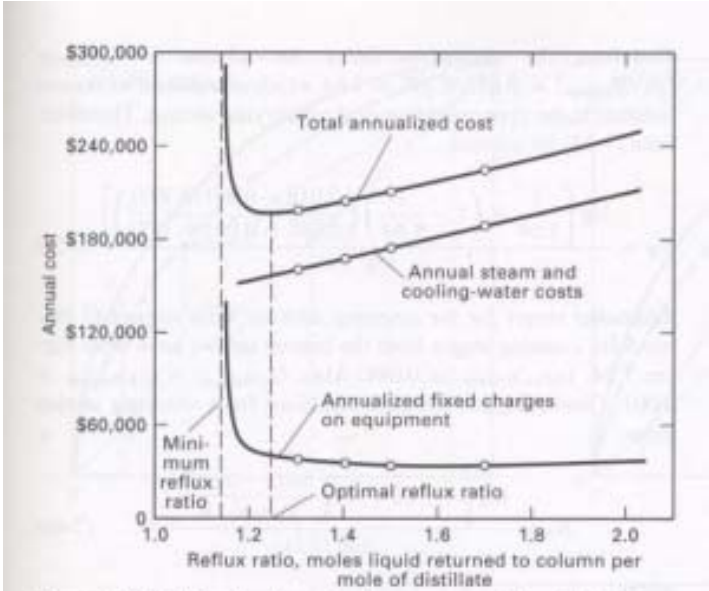


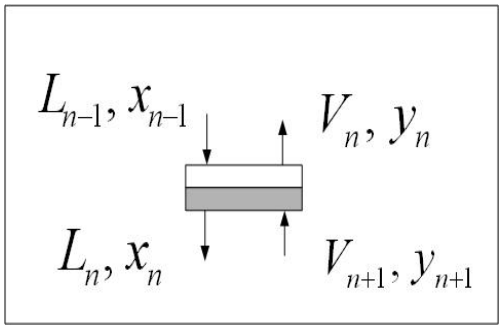
Figure 7.22 Optimal reflux ratio for a representative distillation operation.

[Adapted from M.S. Peters and K.D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1991).]

SeparationProcesses Principles Seader& Henley Wiley (2006) 2e edition ISBN0-471-46480-5 p 271

3.13 Efficacité d'un plateau

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



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

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \qquad [3 - 18]$$

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

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

$$E_{ML} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}} \qquad [3 - 19]$$

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

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

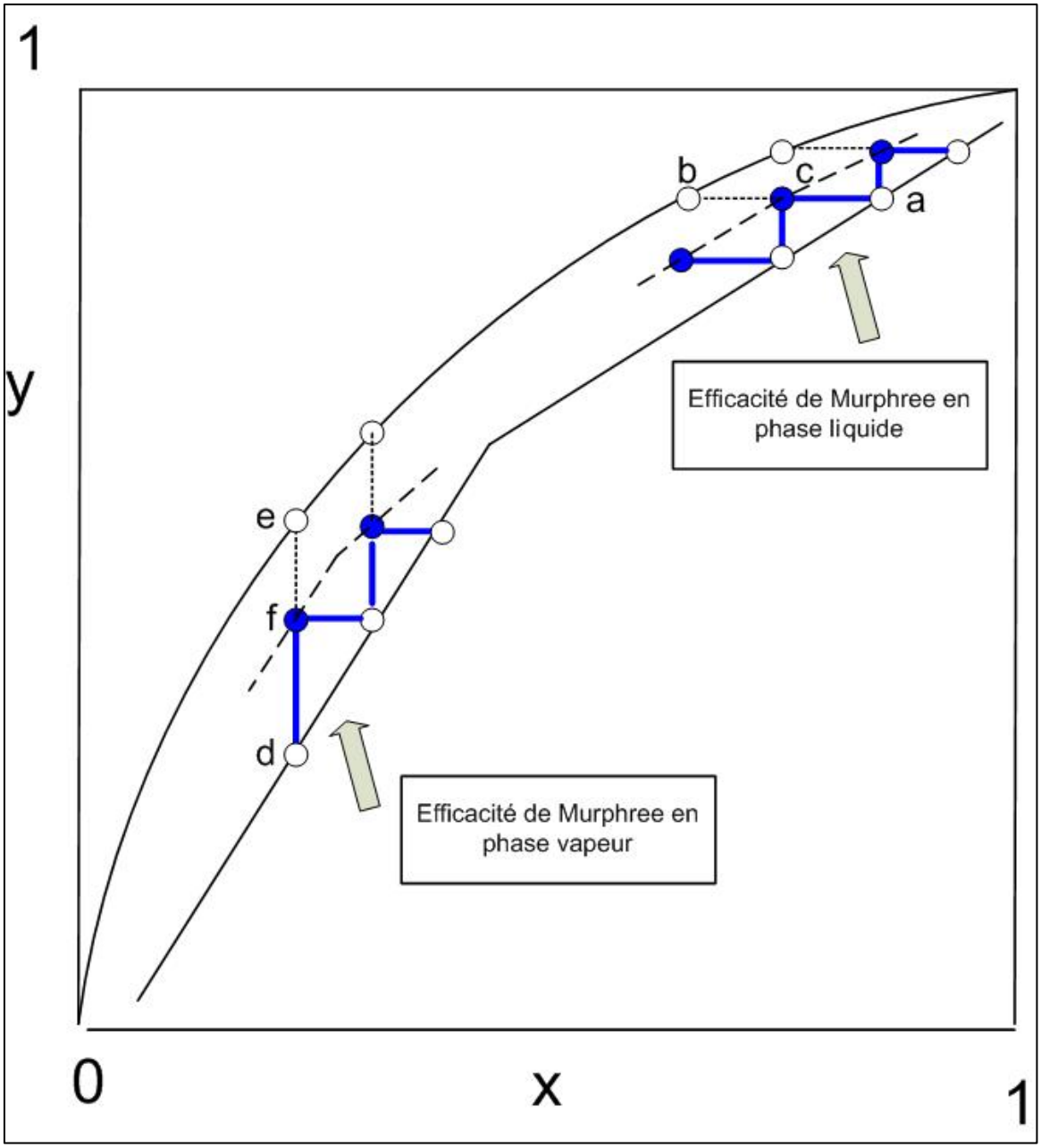
$$E_{ML} = \frac{ac}{ab} \qquad [3 - 20]$$

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

$$E_{MV} = \frac{df}{de} \qquad [3 - 21]$$

L'efficacité de Murphree est une information précise mais difficile à calculer. Souvent on utilise le concept d'**efficacité globale** d'une colonne qui se définit comme le rapport du nombre de plateaux théoriques nécessaires pour obtenir une certaine séparation sur le nombre de plateaux réellement utilisés.

$$E_{GLOBALE} = \frac{Nbre\ d'étages\ théoriques}{Nbre\ d'étages\ réels} \qquad [3 - 22]$$



Chapitre 4

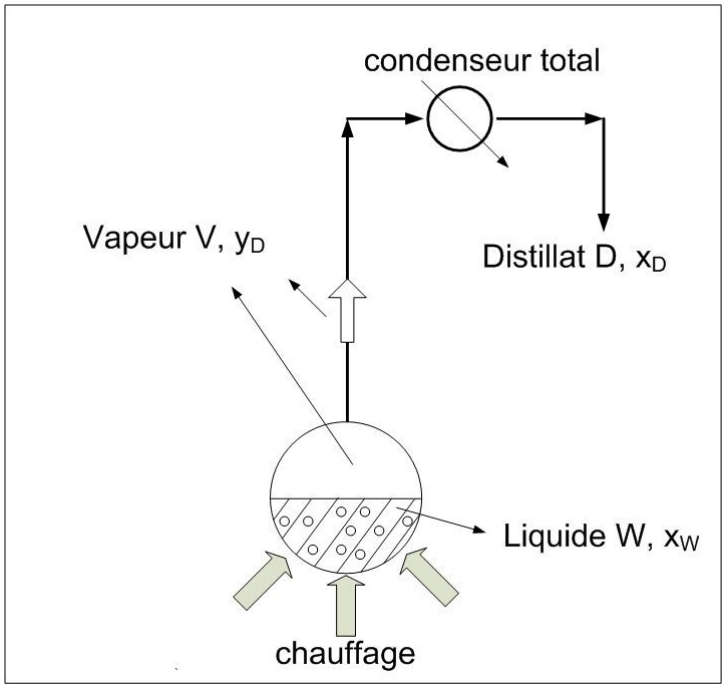
Distillation discontinue

En général, les unités de distillation opèrent en continu. Cependant, il existe plusieurs situations pour lesquelles un mode d'opération discontinue est préférable. C'est le cas pour:

- de petites quantités à traiter
- un produit de composition variable
- un produit occasionnel
- un produit contenant de faible quantité d'impuretés plus légères et/ou plus lourdes

4.1 Distillation différentielle ou distillation simple

Il s'agit de l'opération la plus simple qui consiste à placer le produit à distiller dans un ballon et à récupérer la vapeur qui se dégage. Le ballon fait l'office d'un étage théorique et la vapeur produite est en équilibre avec le liquide restant dans le ballon. Au fur et à mesure que l'opération se poursuit, la quantité de liquide dans le ballon diminue, la composition du liquide change et la température d'ébullition augmente.



Le système est transitoire et le bilan de matière s'écrit donc:

$$ce\ qui\ entre - ce\ qui\ sort + ce\ qui\ est\ produit = ce\ qui\ s'accumule$$

Si on appelle W le nombre de mole dans le ballon, le bilan total s'écrit :

$$-D = \frac{\partial W}{\partial t} \tag{4.1}$$

Et le bilan partiel par rapport au composé le plus léger donne:

$$-Dx_D = \frac{\partial (x_W W)}{\partial t} = W\frac{\partial (x_W)}{\partial t} + x_W \frac{\partial (W)}{\partial t} \tag{4.2}$$

$$4.1 + 4.2 \Rightarrow \left(\frac{\partial W}{\partial t}\right) x_D = W\frac{\partial x_W}{\partial t} + x_W \frac{\partial W}{\partial t} \quad \Rightarrow \frac{\partial W}{\partial t}(x_D - x_W) = W\frac{\partial x_W}{\partial t}$$

$$\frac{\partial W}{\partial t}\left(x_D - x_W\right) = \left(\frac{\partial W}{\partial x_W}\right)\cancel{\left(\frac{\partial x_W}{\partial t}\right)}\left(x_D - x_W\right) = W\,\cancel{\frac{\partial x_W}{\partial t}} \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial W}{\partial x_W}\right)\left(x_D - x_W\right) = W \Rightarrow \frac{\partial W}{W} = \frac{\partial x_W}{x_D - x_W}$$

$$\int_{Wo}^{W} \frac{\partial W}{W} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{x_D - x_W} \tag{4.3}$$

L'équation 4.3 est connue sous le nom d'**équation de Raleigh** et relie la quantité W de liquide restant dans le bouilleur aux concentrations du liquide restant et de la vapeur produite.

Pour une distillation simple, $x_D\left(= y_D\right)$ est en équilibre avec x_W. Si on suppose que pendant l'opération, la volatilité $K = \frac{y_D}{x_W}$ est constante (cette hypothèse est acceptable si la température d'ébullition du liquide varie peu), les deux membres de l'équation de Raleigh s'intègrent donc et on obtient:

$$Ln\frac{W}{W_O} = \int_{x_{Wo}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{\left(Kx_W - x_W\right)} = \frac{1}{K-1} Ln\frac{x_W}{x_{Wo}} \tag{4.4}$$

Si la volatilité relative α peut être supposée constante durant l'opération, en utilisant l'expression de la courbe d'équilibre $x_D = y_D = \frac{\alpha\, x_W}{1+\left(\alpha-1\right)x_W}$ dans l'équation 4.3 :

$$\int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{x_D - x_W} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{\frac{\alpha\, x_W}{1+\left(\alpha-1\right)x_W} - x_W} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1+\left(\alpha-1\right)x_W\right)\partial x_W}{\alpha\, x_W - x_W\left(1+\left(\alpha-1\right)\right)x_W} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1+\alpha x_W - x_W\right)\partial x_W}{\alpha\, x_W - x_W\left(1+\alpha x_W - x_W\right)}$$

$$= \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1+\alpha x_W - x_W\right)\partial x_W}{\alpha\, x_W - x_W - \alpha x_W{}^2 + x_W{}^2} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1+\alpha x_W - x_W\right)\partial x_W}{x_W\left(\alpha-1\right) - x_W{}^2\left(\alpha-1\right)} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1+\alpha x_W - x_W\right)\partial x_W}{x_W\left(\alpha-1\right)\left(1-x_W\right)}$$

$$= \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1-x_W+\alpha x_W\right)\partial x_W}{x_W\left(\alpha-1\right)\left(1-x_W\right)} = \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\left(1-x_W\right)\partial x_W}{x_W\left(\alpha-1\right)\left(1-x_W\right)} + \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\alpha x_W \partial x_W}{x_W\left(\alpha-1\right)\left(1-x_W\right)}$$

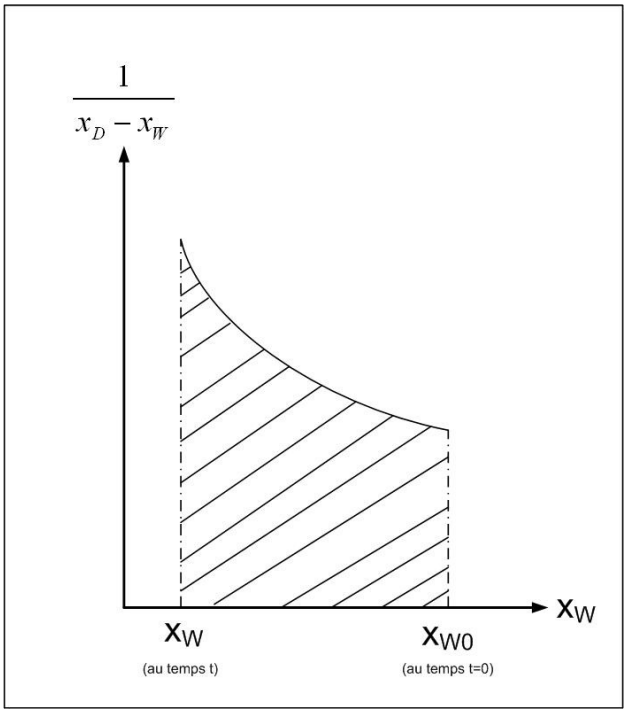
$$= \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{x_W\left(\alpha-1\right)} + \int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\alpha\,\partial x_W}{\left(\alpha-1\right)\left(1-x_W\right)}$$

$$= \frac{1}{\left(\alpha-1\right)}\left[\int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial x_W}{x_W} - \alpha\int_{x_{W_0}}^{x_W} \frac{\partial\left(1-x_W\right)}{\left(1-x_W\right)}\right]$$

Et on obtient alors la relation:

$$Ln\frac{W}{W_O} = \frac{1}{\alpha-1}\left[Ln\left(\frac{x_W}{x_{Wo}}\right) - \alpha\, Ln\left(\frac{1-x_W}{1-x_{Wo}}\right)\right] \tag{4.5}$$

Dans le cas général, la valeur de l'intégrale du membre de droite de l'équation 4.3 peut s'obtenir graphiquement: c'est l'aire sous la courbe. $\left(\dfrac{1}{x_D - x_W}\right) vs \ (x_W)$



Dans certain problème, il peut être plus avantageux d'utiliser une expression différente de l'équation de Raleigh, celle-ci utilise, les nombres des moles n_A ,n_B $(et\ n = n_A + n_B)$ présentes dans le liquide plutôt que les fractions molaires.

On va appeller dn une variation élémentaire du nombre de moles de liquide dans le ballon qui se vaporisent :

$$y_A = K_A x_A \quad , \quad y_B = K_B x_B \quad \Rightarrow \frac{y_A}{y_B} = \frac{K_A x_A}{K_B x_B} = \alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B}$$

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B} \quad , \quad dn_A = y_A dn \quad , \quad dn_B = y_B dn$$

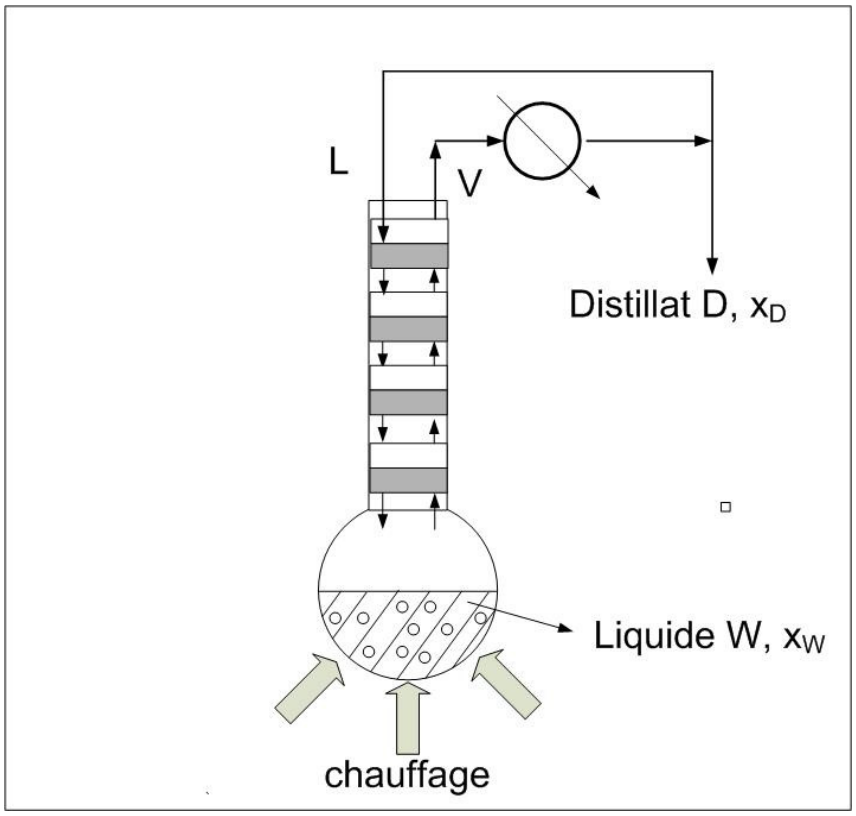
$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{y_A}{y_B} = \alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B} = \alpha_{AB} \frac{n_A}{n_B}$$

$$\frac{1}{\alpha_{AB}} \frac{dn_A}{n_A} = \frac{dn_B}{n_B} \quad \Rightarrow \frac{1}{\alpha_{AB}} \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A} = \int_{n_{B0}}^{n_B} \frac{dn_B}{n_B}$$

$$\frac{n_B}{n_{B0}} = \left(\frac{n_A}{n_{A0}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{AB}}} \tag{4.6}$$

4.2 Rectification discontinue

Dans la distillation simple, il n'y a qu'un étage théorique. Il est possible d'installer sur le ballon une colonne permettant ainsi une séparation avec plusieurs étages.



Il y a deux façons d'opérer l'installation:

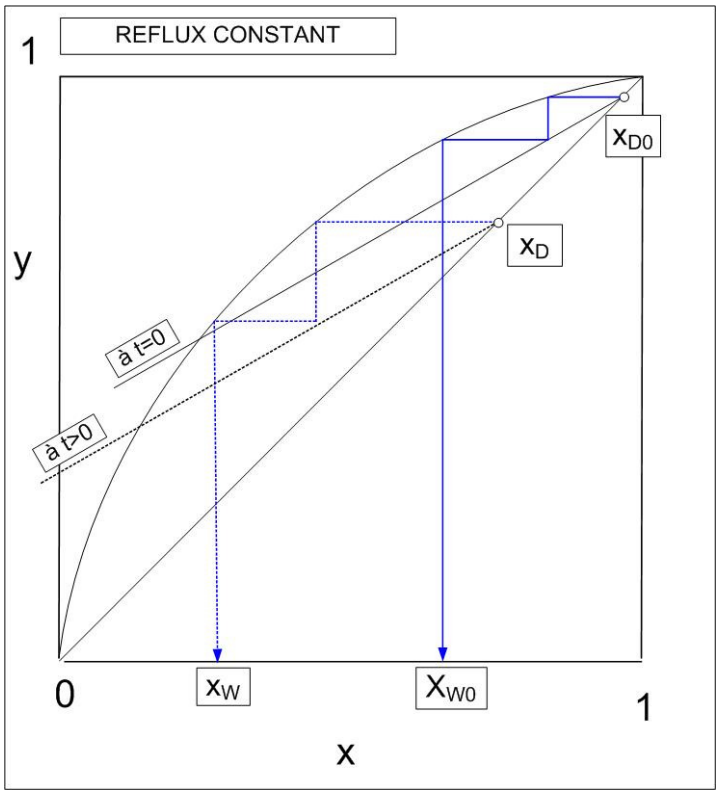
- **à reflux constant** (c'est x_D qui varie)
- **à composition constante x_D** (c'est le reflux qui varie)

Pour résoudre un problème de rectification discontinue, on peut utiliser la méthode de Mc Cabe et Thiele à différents temps de l'opération.

	REFLUX CONSTANT			COMPOSITION CONSTANTE		
t=0	x_{DO}	X_{W0}	**L/V**	$\mathbf{x_{D0}}$	X_{W0}	$(L/V)_0$
t > 0	x_D	x_W	**L/V**	$\mathbf{x_{D0}}$	x_W	(L/V)

4.2.1 Construction à reflux constant

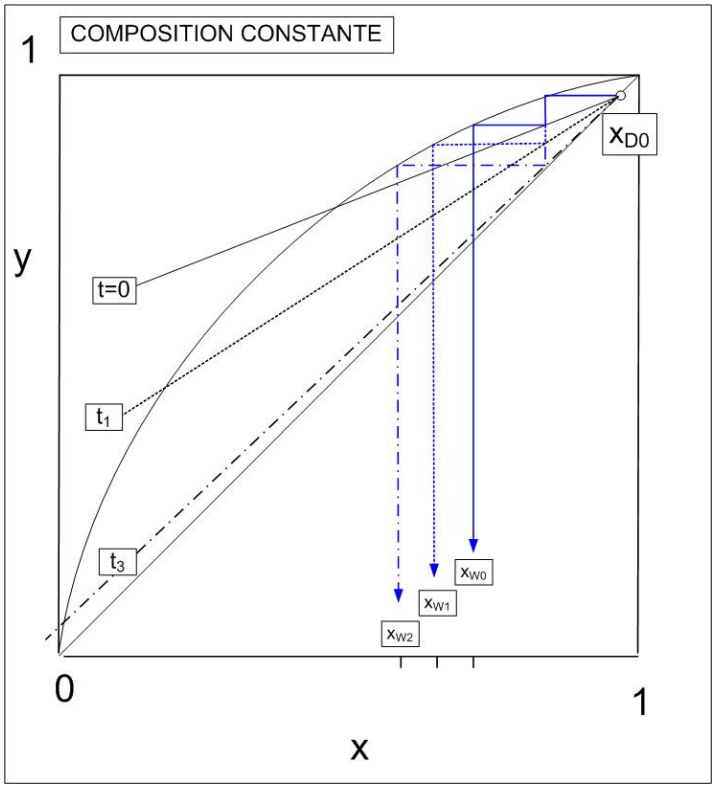
Supposons qu'un ballon soit surmonté d'un plateau. Le dispositif est donc équivalent à deux étages théoriques.
Au temps t=0, la composition du liquide dans le ballon est connue, x_{W0}. Sachant que l'on se fixe le taux de reflux (L/V), on peut trouver la composition, x_{D0}, du distillat sortant en tête au début de la distillation par une méthode itérative. Par essai et erreur, on va chercher la position de la droite opératoire telle que la construction en escalier donne exactement 2 plateaux entre x_{W0} et x_{D0}.
À un temps t > O, la droite opératoire est parallèle à la précédente mais décalée vers le bas (le liquide du ballon s'appauvrit en composé le plus volatil). Pour différente position de la droite opératoire on trouve ainsi les couples (x_W,x_D=y_D). Cette information permet de tracer $1/(y_D-x_W)$ et de déterminer la valeur de l'intégrale dans l'équation de Raleigh qui donne alors la valeur de la quantité liquide, W, restant dans le ballon.



4.2.2 Construction avec composition constante

A chaque instant de l'opération, on souhaite que la composition du distillat x_D soit constante. Toutes les droites opératoire vont passer par le point x=y=x_{D0} et c'est la pente de la droite qui va augmenter dans le temps: il faut augmenter le reflux afin de compenser l'appauvrissement en produit volatil du liquide contenu dans le ballon.

On utilisera toujours l'équation de Raleigh pour trouver les quantités de liquide, W, restant dans le ballon en fonction des compositions en tête et en pied.

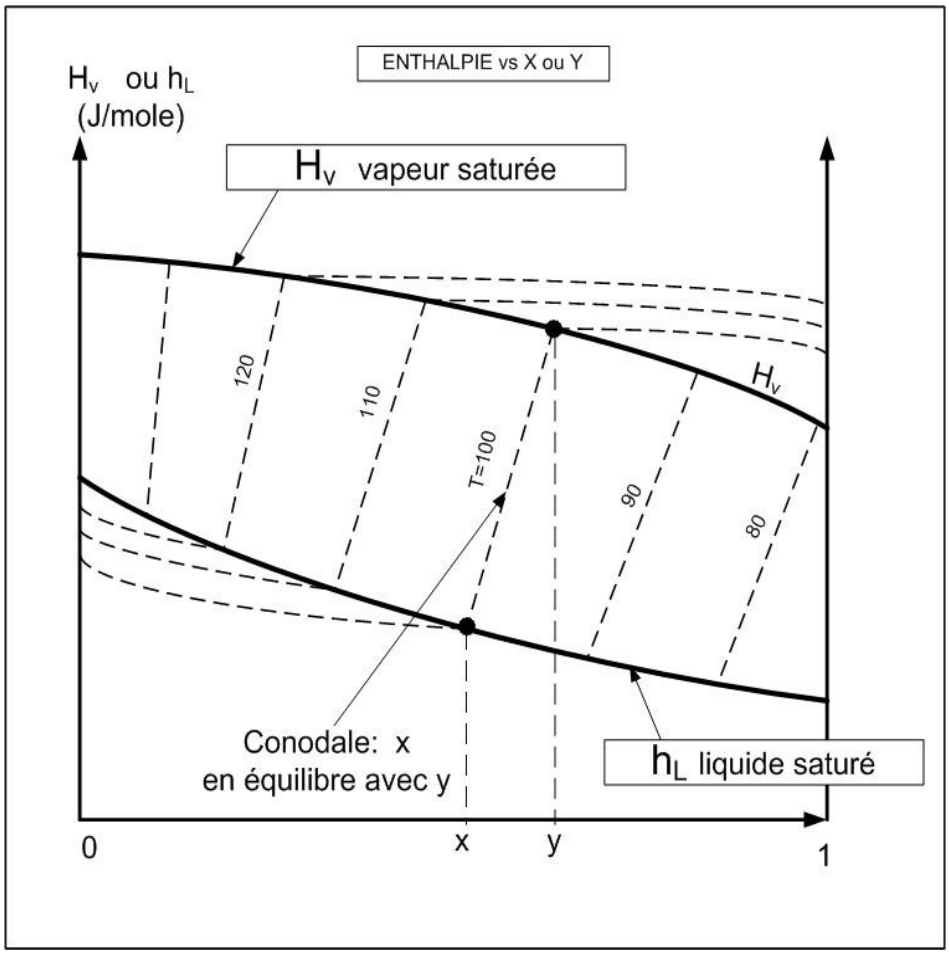


Chapitre 5
Méthode de Ponchon-Savarit

Dans la méthode de Mc Cabe 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.

5.1 Diagramme enthalpie-concentration (la pression est fixée)

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



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

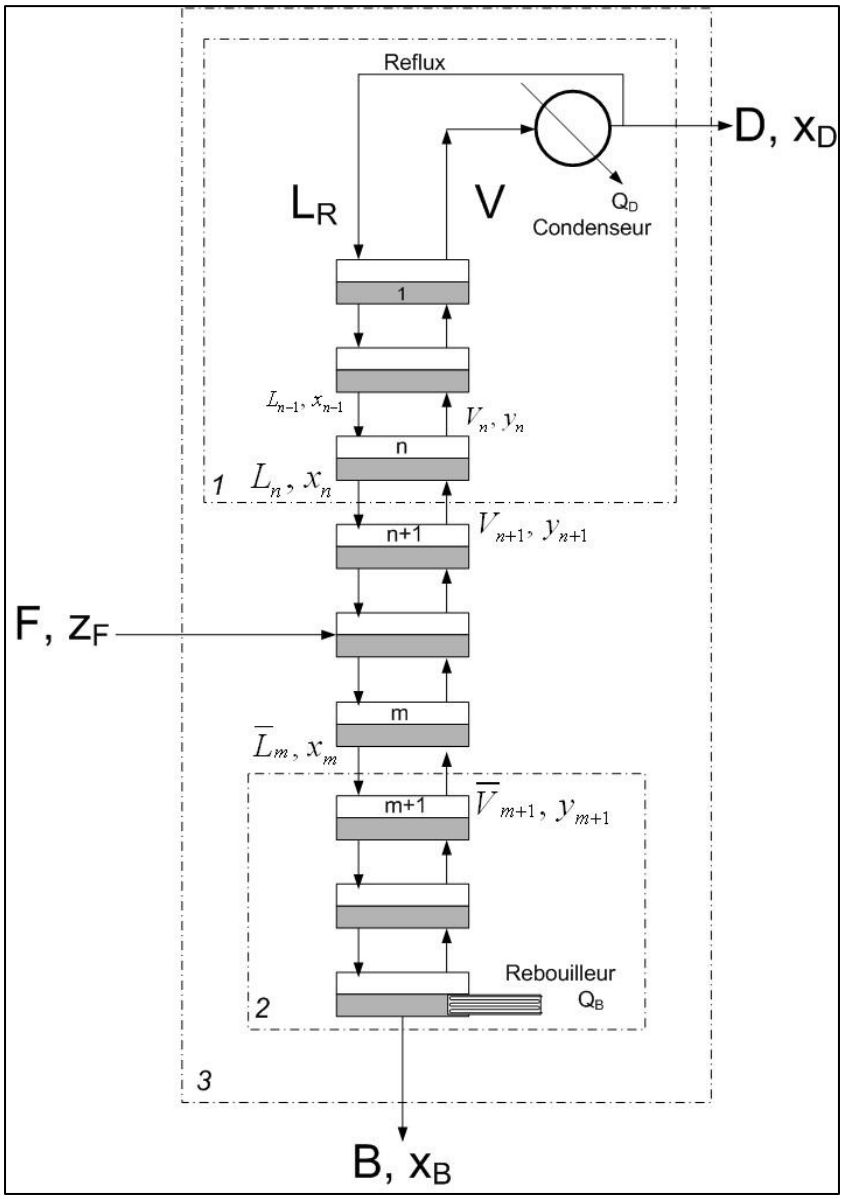
Les parties inférieure et supérieure du graphe correspondent aux domaines des phases liquide et vapeur.

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

Les isothermes dans les zones monophasiques liquide ou vapeur indique 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.

5.2 Bilans matière et bilans enthalpiques sur une colonne

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



Par convention, toute énergie qui entre dans le système est positive et tout energie 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:

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

On remarque que

$$q_D < 0 \quad et \quad q_B > 0$$

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

5.2.1 Bilans sur la zone d'enrichissement

Bilan matière partiel et total:

$$V_{n+1} = L_n + D \qquad (5.1)$$

$$y_{n+1}V_{n+1} = x_n L_n + x_D D \qquad (5.2)$$

Bilan enthalpique:

$$H_{n+1}V_{n+1} + q_D D = h_n L_n + h_D D \tag{5.3}$$

$$[5.1]+[5.2] \quad \Rightarrow y_{n+1}\left(L_n + D\right) = x_n L_n + x_D D \quad \Rightarrow L_n\left(y_{n+1} - x_n\right) = \left(x_D - y_{n+1}\right) D$$

$$\Rightarrow \quad \frac{L_n}{D} = \frac{x_D - y_{n+1}}{y_{n+1} - x_n} \tag{5.4}$$

$$[5.1]+[5.3] \quad \Rightarrow H_{n+1}\left(L_n + D\right) + q_D D = h_n L_n + h_D D \quad \Rightarrow L_n\left(H_{n+1} - h_n\right) = D\left[\left(h_D - q_D\right) - H_{n+1}\right]$$

$$\Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{\left(h_D - q_D\right) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n} \tag{5.5}$$

$$[5.4]+[5.5] \Rightarrow \frac{x_D - y_{n+1}}{y_{n+1} - x_n} = \frac{\left(h_D - q_D\right) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n}$$

$$\frac{H_{n+1} - h_n}{y_{n+1} - x_n} = \frac{h_D - q_D - H_{n+1}}{x_D - y_{n+1}} \tag{5.6}$$

L'équation 5.6 s'interprète facilement sur le diagramme enthalpique (h-H) vs (x-y). En effet, le membre de gauche correspond à la pente de la droite qui passe par les 2 points de coordonnées $[x_n,h_n]$ et $[y_{n+1},H_{n+1}]$ alors que le membre de droite correspond à la pente de la droite passant par les deux points $[x_D,h_D\text{-}q_D]$ et $[y_{n+1},H_{n+1}]$. Si deux droites passent par un même point et ont même pente alors elles sont confondues.

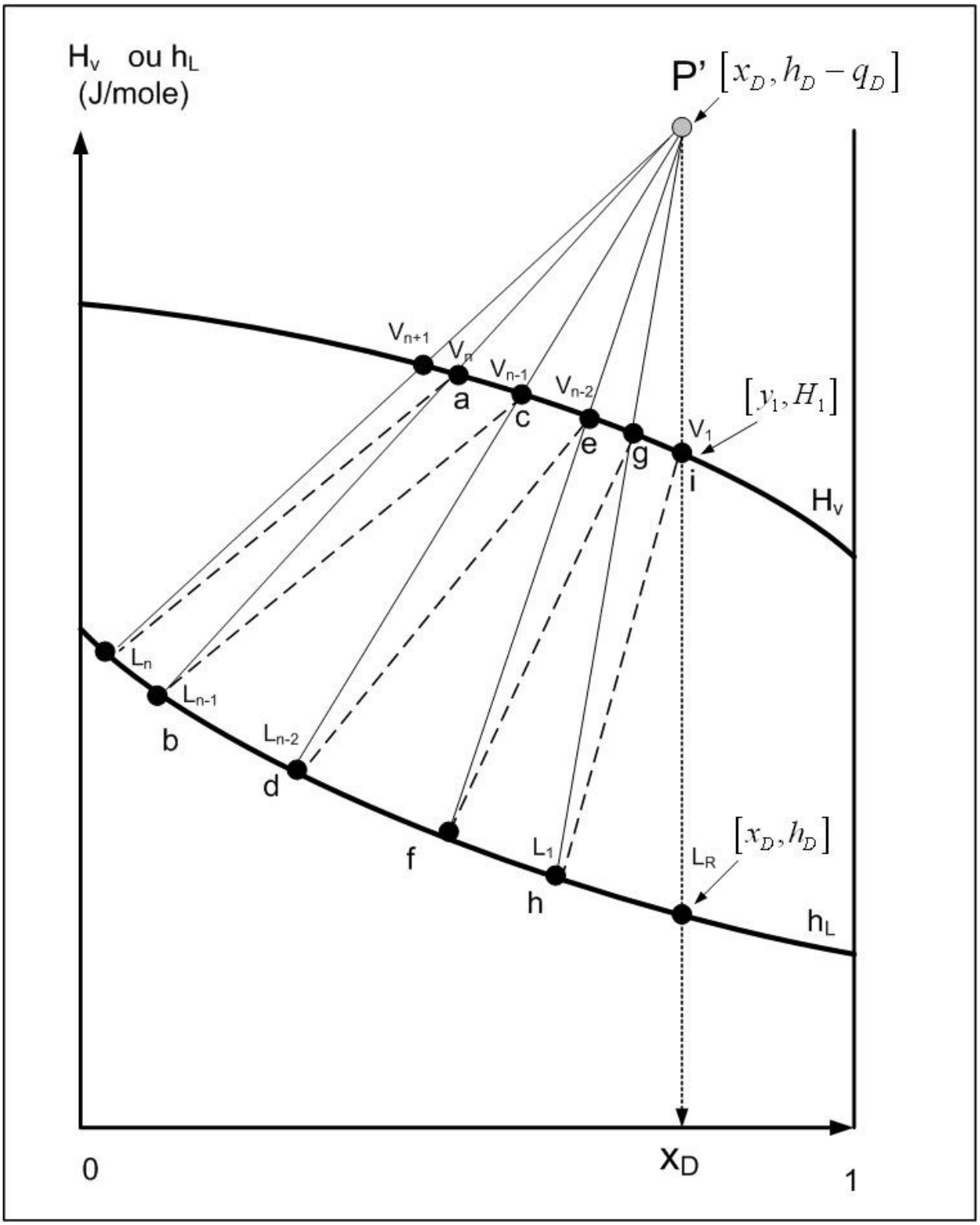
Les trois points 1:$[x_n,h_n]$, 2:$[y_{n+1},H_{n+1}]$, 3:$[x_D,h_D\text{-}q_D]$ sont donc alignés et la droite ainsi définie s'appelle **la droite opératoire**. Les points 1 et 2 correspondent aux **courants liquide et vapeur qui se croisent** entre deux plateaux. Le point 3 s'appelle **le pôle P'**de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

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

- des courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent aux extrémités d'une 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).

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


H_v ou h_L
(J/mole)
P' $[x_D, h_D - q_D]$
V_{n+1}
V_n
V_{n-1}
V_{n-2}
V_1
a
c
e
g
i
$[y_1, H_1]$
H_v
L_n
L_{n-1}
L_{n-2}
L_1
L_R
b
d
f
h
$[x_D, h_D]$
h_L
0
x_D
1

Appliquons la relation [5.6] à la sortie de la colonne:

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

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

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

$$\frac{L_R}{D} = \frac{\left(h_D - q_D\right) - H_1}{H_1 - h_R} = \frac{P'V_1}{V_1 L_R} \tag{5.7}$$

Pour connaitre le taux de reflux interne L/V à un niveau quelconque de la colonne, utilisons les équations [5.1, 2 & 3] et éliminons D:

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

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{y_{n+1} - x_D}{x_n - x_D} \tag{5.8}$$

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

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{H_{n+1} - (h_D - q_D)}{h_n - (h_D - q_D)} \tag{5.9}$$

Les équations [5.8 et 5.9] donnent la valeur du reflux interne (L/V) entre les étages n et (n+1) et correspondent sur le graphe au rapport des segments $V_{n+1}P'$ sur L_nP':

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{V_{n+1}P'}{L_n P'} \tag{5.10}$$

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

5.2.2 Bilans sur la zone d'épuisement

$$\overline{L}_m = \overline{V}_{m+1} + B \tag{5.11}$$

$$x_m \overline{L}_m = y_{m+1} \overline{V}_{m+1} + x_B B \tag{5.12}$$

$$h_m \overline{L}_m + q_B B = H_{m+1} \overline{V}_{m+1} + h_B B \tag{5.13}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{(h_B - q_B) - H_{m+1}}{x_B - y_{m+1}} = \frac{H_{m+1} - h_m}{y_{m+1} - x_m} \tag{5.14}$$

L'équation [5.14], sur le diagramme enthalpique (h-H) vs (x-y), permet de définir une droite opératoire passant par les trois points de coordonnées [y_{m+1},H_{m+1}], [x_m,h_m] et [x_B,h_B-q_B]; ce dernier point étant le pôle, P", de la zone d'épuisement. **Dans la zone d'épuisement toutes les droite opératoires** qui caractérisent le croisement des courants liquide et vapeur entre deux plateaux **passent par le pôle P"**.

5.2.3 Bilans sur toute la colonne

$$F = D + B$$

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

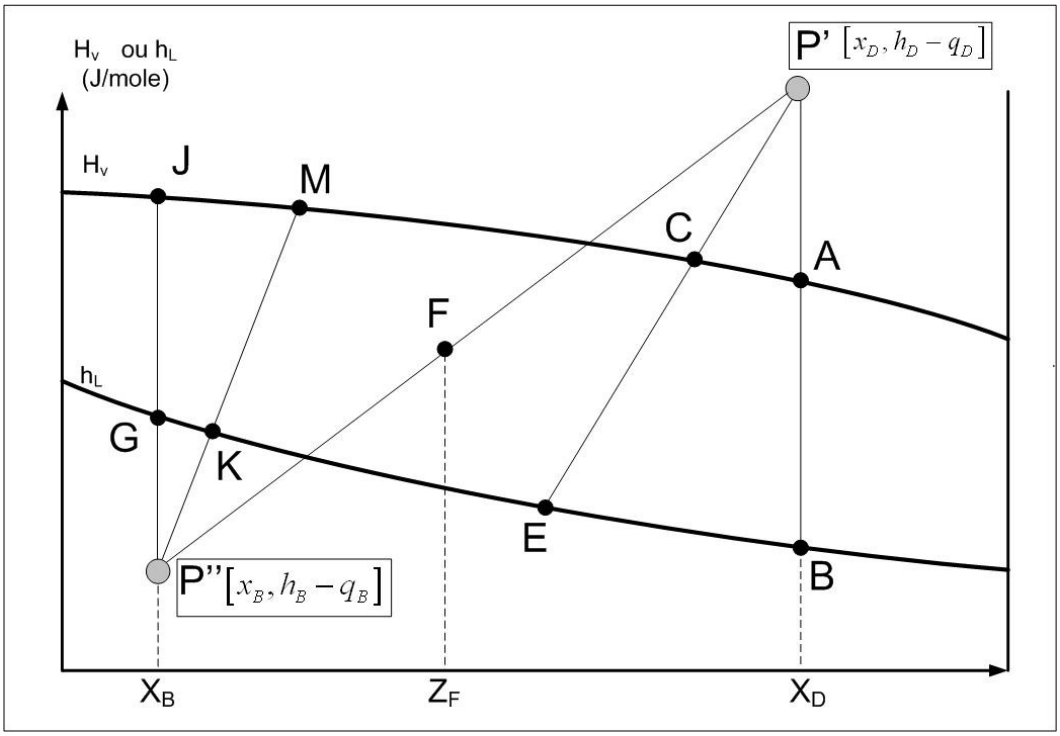
$$F\ h_F + B\ q_B + D\ q_D = D\ h_D + B\ h_B$$

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

$$\Rightarrow \frac{(h_D - q_D) - h_F}{x_D - z_F} = \frac{h_F - (h_B - q_B)}{z_F - x_B} \tag{5.15}$$

L'équation [5.15] indique que les 3 points [x_D,h_D-q_D], [z_F,h_F] et [x_B,h_B-q_B]et sont alignés: il s'agit du pole P' , du point correspondant à l'alimentation et du pole P".

5.3 Résumé de la méthode de Ponchon-Savarit



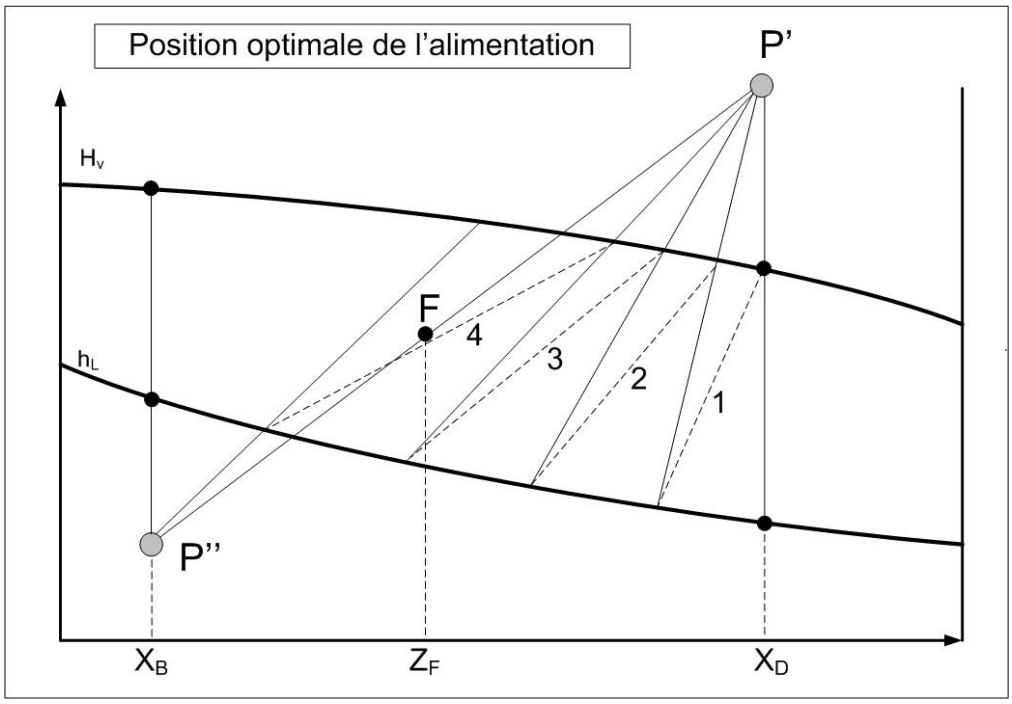
(les courants à l'équilibre sont aux extrémités des conodales non représentées ici)

Section de la colonne	Segments	Explications
enrichissement	P'B	chaleur q_D enlevée au condenseur
enrichissement	P'C/P'E	L/V entre deux étages (*)
enrichissement	P'A/P'B	L/V en tête de colonne
enrichissement	AP'/AB	L/D en tête de colonne
épuisement	P"G	chaleur q_B fournie au bouilleur
épuisement	P"M/P"K	$\overline{L}/\overline{V}$ (*)
épuisement	MP"/MK	$\overline{L}/B$
toute la colonne	P'P"/FP"	F/D
toute la colonne	FP"/FP'	B/D

(*) relations générales

5.4 Position optimale de l'alimentation

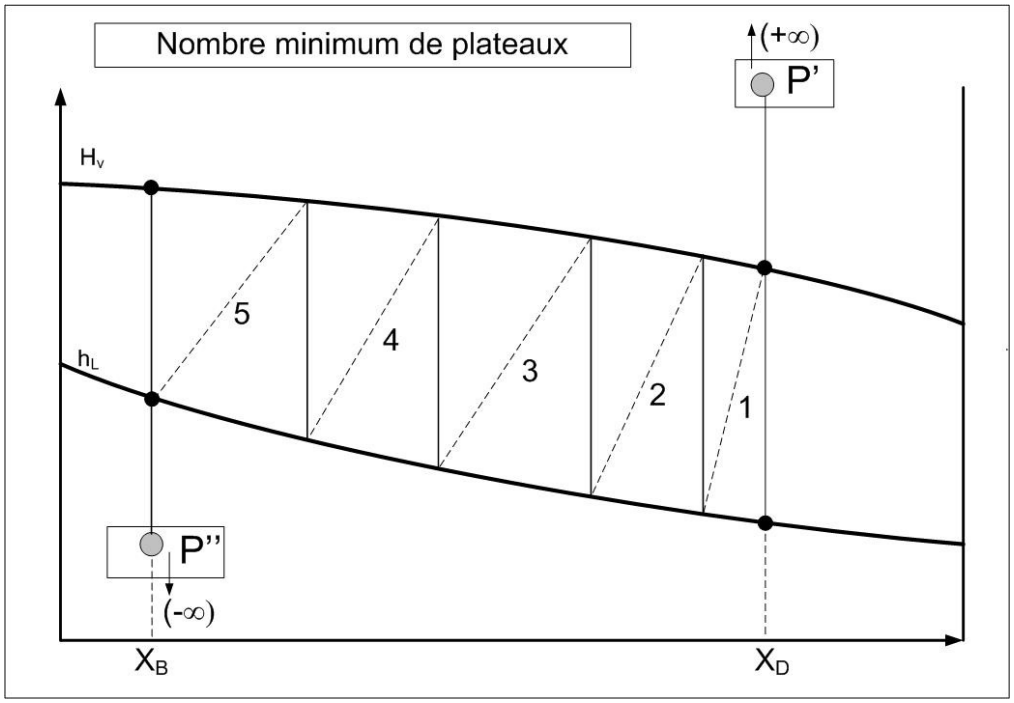
L'alimentation se fait sur le plateau dont la conodale coupe la ligne joignant les pôles P'P".
Ci-contre, il s'agit du plateau no 4.



5.5 Nombre minimum de plateaux

On l'obtient en fonctionnant à reflux total. Dans ce cas les valeurs de D et B sont nulles, q_D et q_B tendent vers $-\infty$ et $+\infty$ et les pôles sont aussi rejetés à l'infini. Toutes les droites opératoires sont alors des verticales.

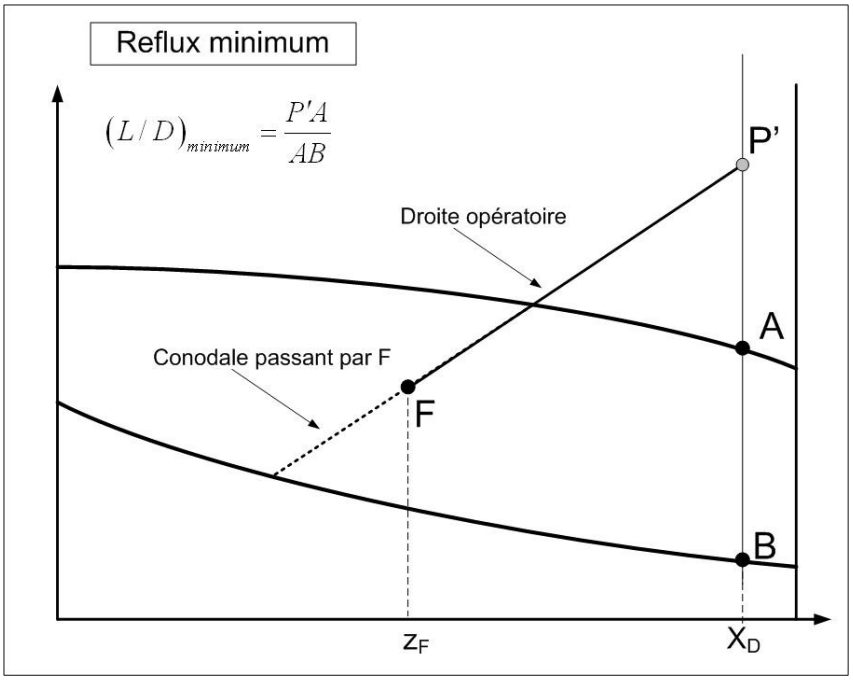
Ci-contre, il faut au minimum 5 plateaux pour faire la séparation.



5.6 Reflux minimum

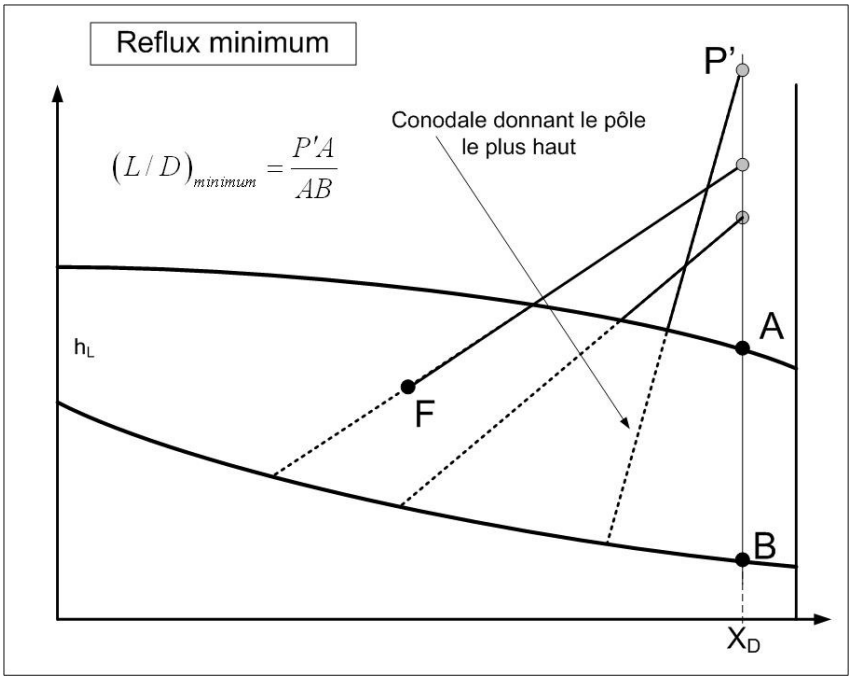
Le reflux minimum correspond au fonctionnement avec un nombre infini d'étages. Graphiquement on obtient un nombre infini d'étage dès qu'une droite opératoire peut se superposer à une conodale.

En général, et pour simplifier, on prend comme valeur du reflux minimum la valeur correspondant à la superposition d'une droite opératoire avec la **conodale passant par l'alimentation F**.



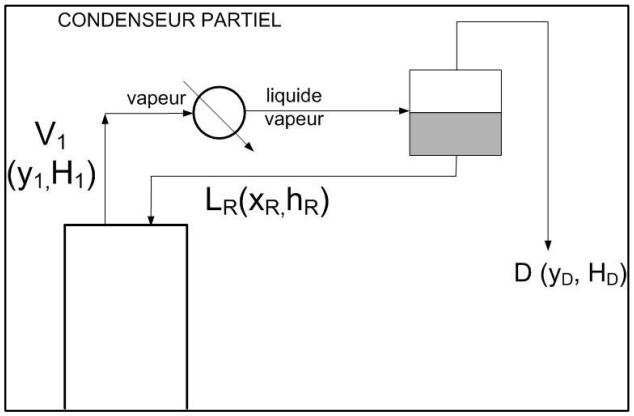
Cependant, pour être plus précis, on peut utiliser aussi toutes les conodales situées au dessus de l'alimentation et choisir celle qui donne la plus grande valeur du reflux minimum (prendre le pôle le plus haut).

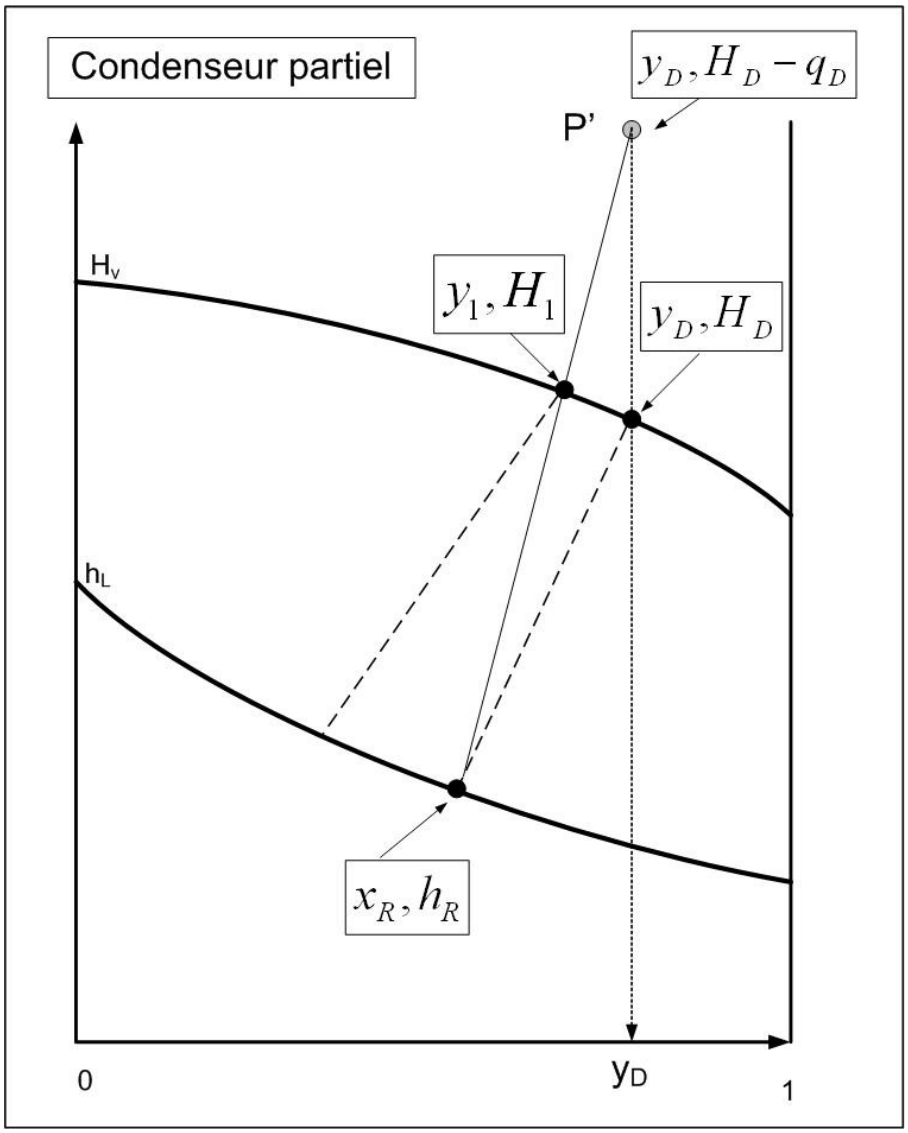
(En toute rigueur, il faudrait vérifier aussi que le pôle P" obtenu en traçant la droite $P'_{minimum}F$, ne se trouve pas au dessus d'un pôle obtenu en traçant les conodales situées en dessous de l'alimentation. Il faudrait alors retenir comme pôle P" celui qui est le plus bas est en déduire la position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



5.7 Cas d'un condenseur partiel

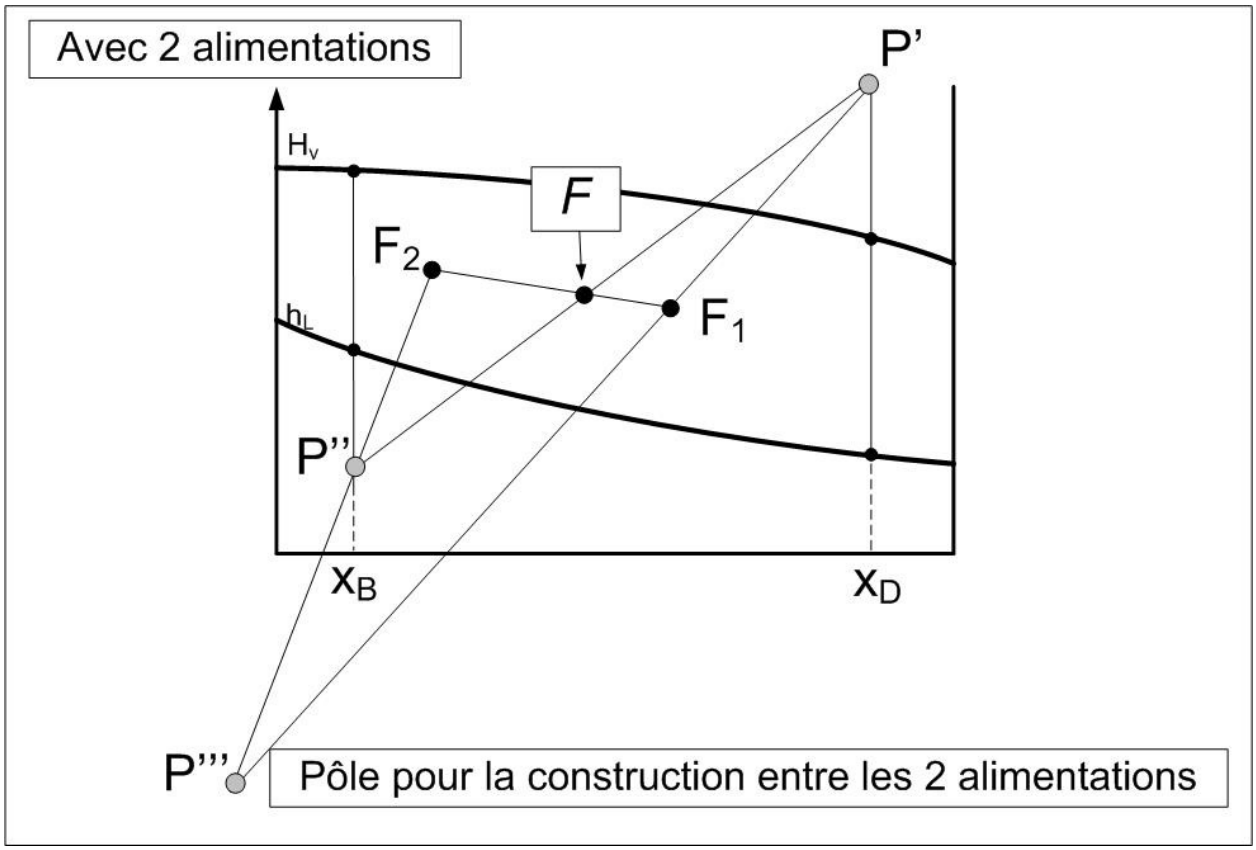
Dans ce cas la construction est légèrement modifiée mais utilise toujours le fait que deux courants qui se croisent sont sur une droite opératoire qui passe par le pôle.





5.8 Cas avec deux alimentations

Connaissant les courants d'alimentations, F_1 et F_2, on peut définir le point de mélange F qui est aligné avec les pôles P' et P''. Au dessus de l'alimentation F_1 on utilise le pôle P', en dessous de F_2 on utilise le pôle P'' et entre les deux alimentations, on utilise un nouveau pôle, P''' qui se trouve à l'intersection des droite $P'F_1$ et $P''F_2$.

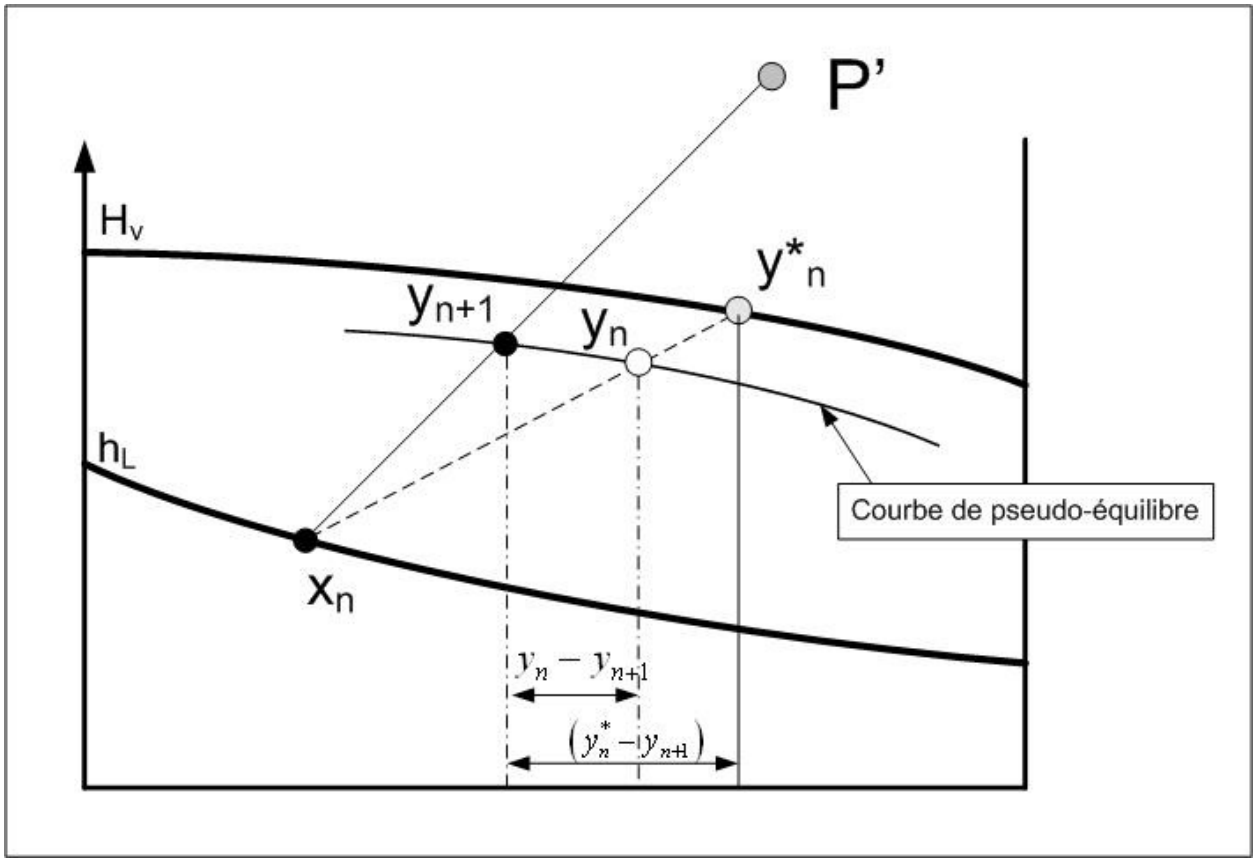


5.9 Construction avec efficacité de Murphree

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

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \tag{5.16}$$

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



Chapitre 6

Distillation de mélanges multicomposants: méthode abrégée de résolution

Les chapitres précédents s'intéressaient à la distillation des mélanges binaires. Dans le cas de mélanges complexes, l'ensemble des équations de bilans matières, bilans enthalpiques et d'équilibres thermodynamiques de tous les étages, doivent être résolus. Des logiciels comme UniSim ou Aspen permettent de résoudre ces problèmes. Cependant, avant de se lancer dans ces résolutions complexes, il est toujours intéressant de pouvoir disposer d'une solution approximative du problème. La méthode de Fenske-Underwood-Gilliland qui est décrite dans ce chapitre va permettre de faire une conception préliminaire d'une colonne à distiller.

6.1 Composés clés

Pour caractériser la séparation, parmi les composés du mélange, on définit des composés clés: la clé légère (LK = light key) est le produit que l'on souhaite récupérer préférentiellement dans le distillat alors que la clé lourde (HK = heavy key) est le composé récupéré préférentiellement dans le résidu. Le choix des clés dépend des produits cibles que l'on veut séparer. C'est ainsi que pour le mélange d'hydrocarbures ci-dessous, on peut envisager par exemple de séparer sélectivement l'isobutane du n-butane ou alors simplement de séparer les butanes du n-pentane.

Alimentation		déisobutaniseur		débutaniseur I (sans composé distribué)		débutaniseur II (avec composés distribués)	
composé	débit molaire kmole/hr	D	B	D	B	D	B
éthane	2	(2)	(0)	(2)	(0)	(2)	(0)
propane	8	(8)	(0)	(8)	(0)	(8)	(0)
isobutane	20	**18**	**2**	(19)	(0)	(19)	(0)
n-butane	25	**2.5**	**22.5**	**22.5**	**2.5**	**22.5**	**2.5**
i-pentane	7	(0)	(7)	**1.7**	**6.3**	(5)	(2)
n-pentane	8	(0)	(8)	(0)	(8)	(6)	(2)
hexane	6	(0)	(6)	(0)	(6)	**0.6**	**5.4**
octane	15	(0)	(15)	(0)	(15)	(0)	(15)

Dans le cas du déisobutaniseur, les composés clés sont l'isobutane et le butane. Pour chaque composé, si on souhaite récupérer 90 % de la quantité qui est dans l'alimentation, on peut indiquer les quantités désirées des produits clés dans le distillat et dans le résidu (valeurs en caractères gras). On indique aussi entre parenthèses, les débits estimés des autres composés. Dans ce cas, ces autres composés sont dits non-distribués car on suppose que tous les légers sortent en haut et tous les lourds sortent en bas (les débits de ces composés sont donc égaux à 0 dans B ou dans D). Dans le cas du débutaniseur I, le n-butane est la clé légère et l'isopentane est la clé lourde, tous les autres composés sont non-distribués. Pour le débutaniseur II, les clès sont le n-butane et l'hexane. L'isopentane et le n-pentane sont alors des composés distribués dont on peut estimer les répartitions en tête et en pied.

6.2 Choix de la pression d'opération d'une colonne

Le choix de la pression d'opération est une étape importante dans la conception d'une colonne à distiller. Le premier critère à considérer est la nature du fluide réfrigérant qui sera utilisé au condenseur. En effet, il faut s'assurer que la **vapeur produite en tête de colonne pourra être condensée par ce fluide**. En général, les fluides réfrigérants les plus courants sont l'eau et l'air. Si on suppose une température maximale de 30°C de ces fluides et si on utilise un gradient de température de 20°C avec la vapeur à condenser il est donc recommander de **choisir la pression de la colonne telle que la température de bulle du distillat** soit d'environ (20+30)**=50°C**. Pour des distillats composés de produits légers dont la température de bulle sous pression atmosphérique est très basse, on aura donc intérêt à augmenter la pression d'opération. La pression au condenseur étant choisie, on peut alors estimer la pression au bouilleur en rajoutant une perte de charge de 5 psi (0.34 atm.) dans la colonne. Au bouilleur, il faut aussi calculer la température de bulle du résidu et vérifier que cette température est :

- inférieure à la température de décomposition des composés qui seraient instables thermiquement,
- et inférieure à la température critique du distillat (il faut avoir la formation des deux phases liquide et vapeur).

Pour un résidu dont la température de bulle est trop élevée, il faudrait alors envisager de réduire la pression d'opération de la colonne.

Le choix du type de condenseur à utiliser est fonction de la pression de bulle ou de rosée du distillat:

pression de bulle ou de rosée du distillat à 50°C	Type de condenseur
p_{BULLE} < 215 psi (≈15 atm).	total
215 < $p_{ROSÉE}$ < 365 (≈25 atm)	partiel
$p_{ROSÉE}$ > 365 (≈25 atm)	partiel avec réfrigérant

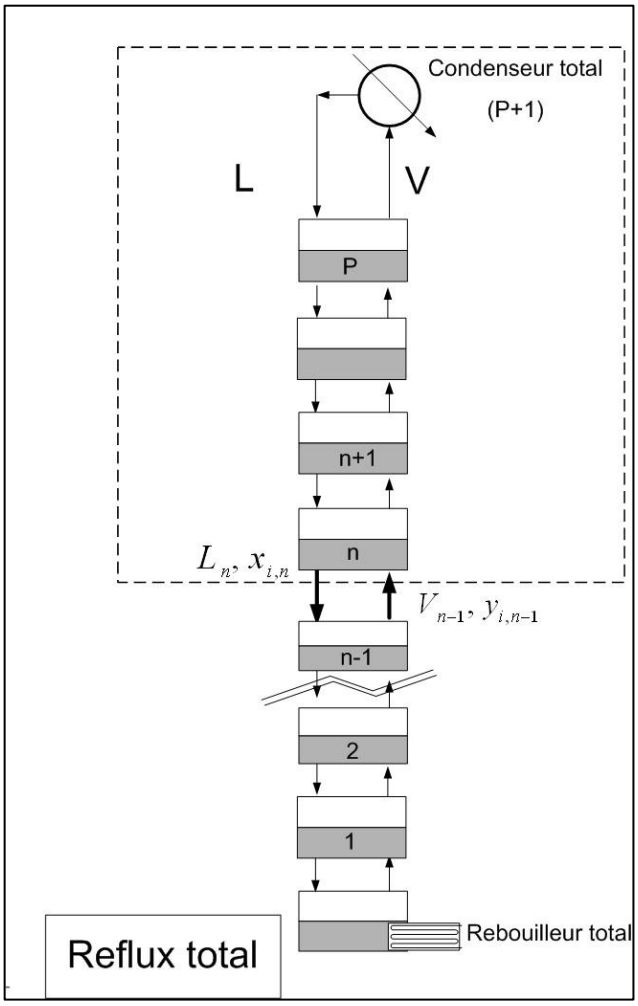
Les avantages et inconvénients de l'augmentation de la pression d'une colonne sont donnés dans le tableau suivant:

AVANTAGES À AUGMENTER LA PRESSION	INCONVÉNIENTS D'AUGMENTER LA PRESSION
augmente la température de bulle du distillat et permet l'utilisation d'un fluide réfrigérant meilleur marché ou d'une plus faible surface d'échange.	abaisse les volatilités relatives et augmente la difficulté de la séparation
en dessous de la pression atmosphérique, l'augmentation de la pression permet de réduire les coûts associés aux équipements nécessaires pour maintenir la basse pression	augmente la température au bouilleur: - favorise les problèmes d'encrasssement, de décomposition ou de polymérisation - nécessite au bouilleur un fluide caloporteur ayant une plus haute température et/ou un échangeur avec une plus grande surface d'échange
augmente la densité de la vapeur et permet de réduire le diamètre de la colonne réduit la taille des conduites de gaz et des vannes	au dessus de la pression atmosphérique, augmente les risques de fuite vers l'exterieur (problème de sécurité pour des fluides toxiques ou inflammable)
pour les gaz liquéfiés, augmente les températures d'ébullition et permet l'utilisation de matériaux moins dispendieux que ceux utilisés aux basses températures	au dessus de 100 psig, augmente l'épaisseur de la paroi et donc les coûts de la colonne (pas d'effet si p<100 psig)
au dessous de la pression atmosphérique, réduit les risques d'entrée d'air dans la colonne si produits inflammables	

6.3 Nombre minimum de plateaux

Comme pour la distillation des binaires, le nombre minimum de plateaux est une information importante dans la séparation d'un mélange complexe. Ce nombre minimum correspond au fonctionnement de la colonne à reflux total.

Sur la colonne ci-contre, faisons un bilan sur l'enveloppe en trait pointillé.



Bilan total:

$$V_{n-1} - L_n = 0 \quad \Rightarrow \quad V_{n-1} = L_n \qquad (6.1)$$

Bilan partiel par rapport au composé i:

$$y_{i,n-1}V_{n-1} - x_{i,n}L_n = 0$$

$$\Rightarrow \quad y_{i,n-1}L_n - x_{i,n}L_n = 0$$

$$y_{i,n-1} = x_{i,n} \qquad (6.2)$$

Sur chaque étage l'équilibre : thermodynamique s'écrit:

$$y_{i,n} = K_{i,n}x_{i,n} \qquad (6.3)$$

Nous allons utiliser les relations 6.2 et 6.3 en partant du bas de la colonne et en remontant:

$$y_{i,1} = K_{i,1}x_{i,1} \qquad y_{i,1} = x_{i,2} = K_{i,1}x_{i,1}$$

$$y_{i,2} = K_{i,2}x_{i,2} \qquad y_{i,2} = x_{i,3} = K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1}$$

$$y_{i,3} = K_{i,3}x_{i,3} \qquad y_{i,3} = x_{i,4} = K_{i,3}K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1}$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$y_{i,n} = K_{i,n}K_{i,n-1}K_{i,n-2}\cdots\cdots\cdots K_{i,3}K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1} \qquad (6.4)$$

De même pour le composé J on aurait :

$$y_{j,n} = K_{j,n}K_{j,n-1}K_{j,n-2}\cdots\cdots\cdots K_{j,3}K_{j,2}K_{j,1}x_{j,1} \qquad (6.5)$$

On rappelle que la volativité relative, α_n, entre les composés i et j sur chaque plateau, n, est le rapport (K_i/K_j). Faisons le rapport des relations [6.4] et [6.5] et nous obtenons:

$$\frac{y_{i,n}}{y_{j,n}} = \alpha_n \alpha_{n-1} \alpha_{n-2} \ldots\ldots \alpha_2 \alpha_1 \left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}} \right)$$

Mais $y_{i,n} = x_{i,n+1} \quad et \quad y_{j,n} = x_{j,n+1}$

Si on se place au dernier étage en haut de la colonne, n=P=N_{MIN} on a donc :

$$\left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \right) \left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right) = \prod_{k=1}^{N_{\min}} \alpha_k$$

Remarque :

- $x_{i,N_{\min}+1}$ et $x_{j,N_{\min}+1}$ sont les fractions molaires du reflux et égales à celles du distillat pour un reflux total $x_{i,D}$ et $x_{j,D}$
- $x_{i,1}$ et $x_{j,1}$ sont les fractions molaires en pied : $x_{i,B}$ et $x_{j,B}$

Si la volatilité du couple i-j reste constante dans la colonne, $\alpha_k \approx constante = \alpha_{ij}$, alors :

$\left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \right) \left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right) = \alpha_{ij}^{\ N_{\min}}$ et on obtient **l'équation de Fenske**.

$$N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \cdot \frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right)}{\log \alpha_{ij}} \qquad (6.6)$$

Si on choisit comme composé i la clé légère et comme composé j la clé lourde, les compositions sur les premier et dernier étages de la colonne correspondent aux spécifications du problème par rapport aux composés clés. On peut donc utiliser ces valeurs des compositions pour calculer N_{min}.

Une forme souvent plus pratique de l'équation de Fenske utilise les débits plutôt que les fractions molaires. Si D et B sont les débits totaux de distillat et de résidu, on appelle d_i et b_i les débits molaires de chaque composé i dans le distillat et b_i et b_j ceux dans le résidu :

$$\left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right) = \left(\frac{D\, x_{i,N_{\min}+1}}{D\, x_{j,N_{\min+1}}} \right) = \left(\frac{d_i}{d_j} \right) \qquad et \qquad \left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}} \right) = \left(\frac{b_i}{b_j} \right)$$

Et l'équation de Fenske s'écrit alors : $N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{d_i}{d_j} \cdot \frac{b_j}{b_i} \right)}{\log \alpha_{ij}}$ (6.7)

avec i=clé légère et j=clé lourde

Il est important de se rappeler que dans une colonne la volatilité change avec la température. La volatilité moyenne peut être estimée de différentes façons:

- valeur de la volatilité à une température moyenne $T_{moyen}=(T_{tête}+T_{pied})/2$
- volatilité à la température de l'alimentation
- moyenne arithmétique: $\alpha_{moyen}=(\alpha_{tête}+\alpha_{pied})/2$
- moyenne géométrie de la volatilité: $\alpha_{moyen}=(\alpha_{tête}.\alpha_{pied})^{1/2}$
- moyenne géométrie $\alpha_{moyen}=(\alpha_{tête}.\alpha_{alimentation}.\alpha_{pied})^{1/3}$

6.4 Répartitions des autres composés (non-clés)

Choisissons la clé lourde comme référence et utilisons la loi de Fenske pour tous les couples (i,r) ou i est un composé non-clé:

$$\left(\frac{d_i}{b_i}\right)=\left(\frac{d_r}{b_r}\right)\alpha_{ir}^{N_{\min}} \tag{6.8}$$

or: $f_i = d_i + b_i$

$$b_i=\frac{f_i}{1+\left(\frac{d_r}{b_r}\right)\alpha_{ir}^{N_{\min}}} \tag{6.9}$$

$$d_i = f_i - b_i \tag{6.10}$$

Si les compositions des composés non-clés sont très différentes des estimations initiales, les calculs initiaux des températures en tête et/ou en pied peuvent être erronés et il faudrait recommencer la procédure sur le choix de la pression d'opération de la colonne et/ou l'estimation de la volatilité moyenne (en général 2 ou 3 itérations sont suffisantes)

6.5 Reflux minimum

Le reflux minimum correspond au cas limite d'une colonne ayant un nombre infini de plateaux. C'est à dire qu'il existe dans la colonne une (ou plusieurs) région pour laquelle les courants qui entrent dans un plateau sont déjà à l'équilibre. Pour les binaires, cette situation correspondait à l'intersection ou à la tangence d'une droite opératoire avec la courbe d'équilibre. La détermination du reflux minimum pour les mélanges complexes résulte de la résolution d'un ensemble d'équation caractérisant des bilans matières, les rélations d'équilibre et l'état thermodynamique de l'alimentation. Le développement des équations serait long et fastidieux et nous allons simplement donner les relations obtenues par Underwood (Chem Eng. Prog. 1948; **44 :**603) dans le cas où il n'y a pas de composé distribué.

La méthode consiste d'abord à trouver (par itération) la valeur du paramètre θ tel que:

$$\sum_{i=1}^{C} \frac{\alpha_{ir} z_i}{\alpha_{ir} - \theta} = 1 - q \qquad avec \quad \alpha_{HK} < \theta < \alpha_{LK} \tag{6.11}$$

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 est défini par l'équation 3.15 et peut se calculer avec les équations 3.16 ou 3.17 (voir chapitre 3).

Puis, on utilise cette valeur de θ pour trouver la valeur du reflux minimum externe R_{min}=L/D:

$$\sum_{i=1}^{C} \frac{\alpha_{ir} x_{id}}{\alpha_{ir} - \theta} = \left(\frac{L}{D}\right)_{\min} + 1 \tag{6.12}$$

où x_{id} est la fraction molaire du composé i dans le distillat

6.6 Choix du reflux d'opération et du nombre réel de plateaux

En général on utilise la règle suivante pour le choix du reflux réel d'opération:

$$\frac{R}{R_{\min}} = 1.3 \tag{6.13}$$

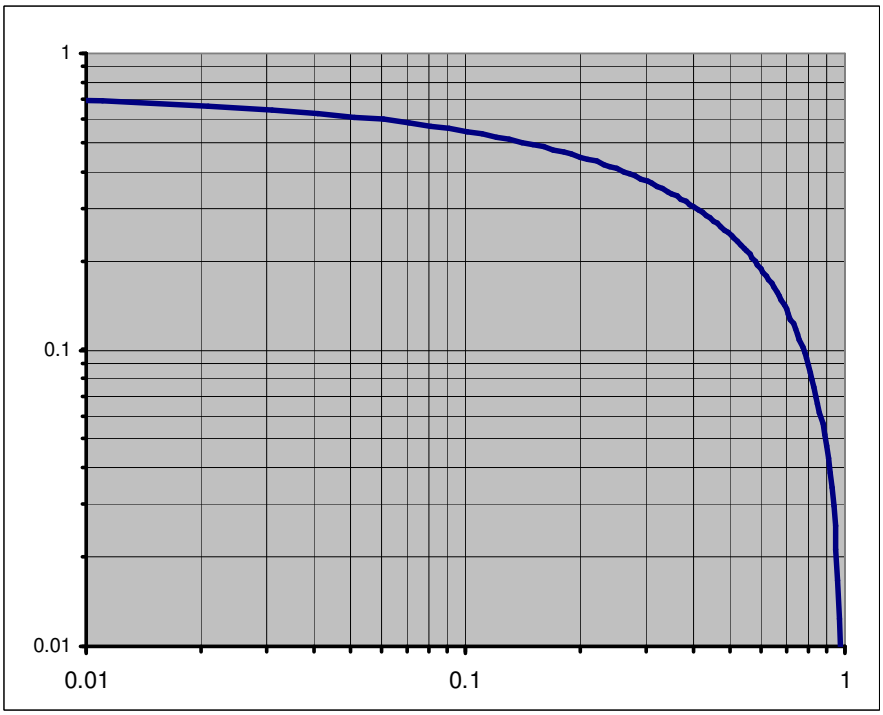
Le reflux, R, étant choisi, on trouvera le nombre réel de plateau, N, en utilisant l'approche de Gilliland (Ind. Eng. Chem 1940;**32** :1220) qui a relié la variation du paramètre X=(R-R_{min})/(R+1) en fonction du paramètre Y=(N-N_{min})/(N+1). Les résultats de Gilliland ont été corrélés par Eduljee (Hydro. Proc. 1975; **54** (9) 120) suivant:

$$Y = 0.75 - 0.75 X^{0.5668} \tag{6.14}$$

avec

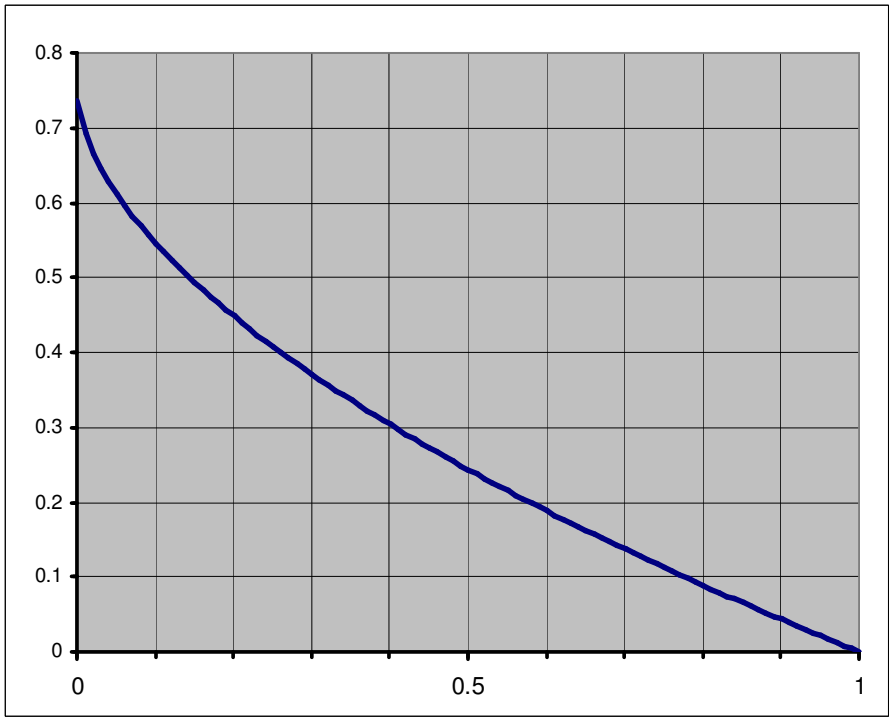
$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \qquad Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1}$$

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



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

$$X = \frac{R - R_{\min}}{R+1}$$



$$X = \frac{R - R_{\min}}{R+1}$$

$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N+1} \quad \Rightarrow \quad N = \frac{Y + N_{\min}}{1 - Y}$$

Équation 6.14

6.7 Position du plateau d'alimentation

La relation de Kirkbride (Petroleum Refinery. 1944; **23** [9] 87-102) permet le calcul du rapport du nombre d'étages dans la zone de rectification, N_R, sur le nombre d'étages dans la zone d'épuisement N_S:

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\frac{z_{HK}}{z_{LK}} \cdot \left(\frac{x_{B,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \cdot \frac{B}{D} \right]^{0.206} \tag{6.15}$$

La somme (N_R+N_S) étant connue, on trouve alors la position de l'alimentation.

Il faut retenir que la position optimale de l'alimentation est celle qui perturbe le moins le fonctionnement du plateau.

Chapitre 7

Notions sur les équipements de distillation

7.1 Les différents types de colonnes à distiller

On distingue:

- les colonnes à plateaux:
  - a) plateaux perforés (sieve trays) (fig 7-1)
  - b) plateaux à cloches (bubble-cap trays) (fig. 7-2)
  - c) plateaux à soupapes (valve trays)(fig. 7-3)

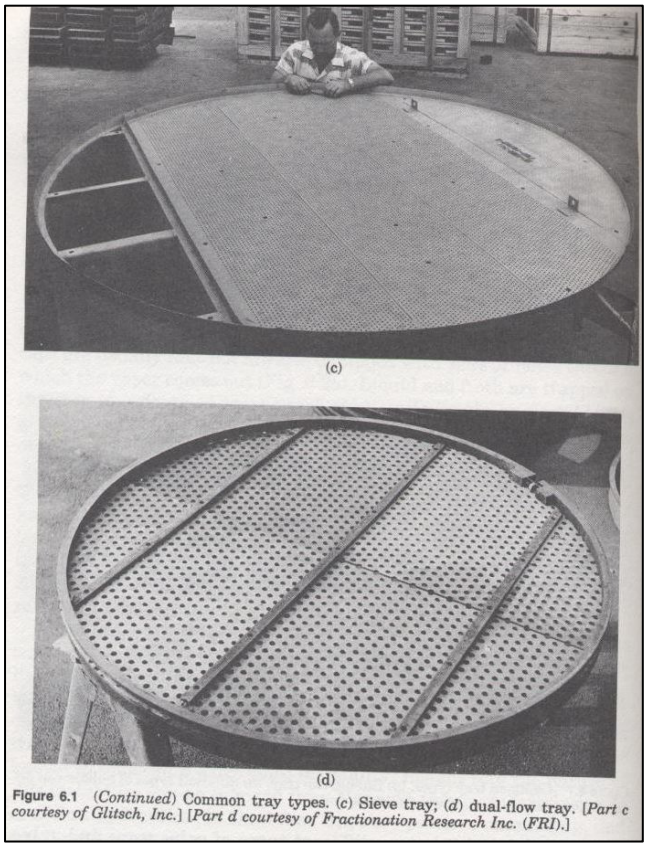
- les colonnes à garnissage:
  - a) garnissage en vrac (random packing) (fig. 7-5)
  - b) garnissage systématique (structured or stacked packing) (fig-7.6)

On trouvera une représentation de chacune de ces colonnes dans les pages suivantes.

Dans une colonne à plateaux, le plateau est l'élément actif de la colonne : c'est le contacteur gaz-liquide sur lequel s'opère l'échange entre les phases. On se rappelle qu'une colonne est un contacteur entre une vapeur ascendante et un liquide descendant. Afin d'assurer la descente du liquide, chaque plateau est muni d'un déversoir qui permet au liquide de descendre sur le plateau inférieur. Si le débit liquide dans la colonne est important, plusieurs déversoirs peuvent être installés sur un plateau. Sur chaque plateau le liquide s'écoule horizontalement et localement il s'agit donc d'un fonctionnement à courants croisés. Dans le cas de plateaux perforés, il est possible de ne pas installer de déversoir et dans ce cas, le liquide et la vapeur empruntent les mêmes orifices et on a effectivement un contre-courant.

Dans une colonne à garnissage, le garnissage a pour objectif de favoriser le contact et l'échange entre les phases liquide et vapeur. Pour ce type de colonne, on utilisera le concept de hauteur de garnissage équivalente à un plateau théorique (HEPT) ou le concept de hauteur d'unité de transfert (HUT).

Fig 7-1 Plateaux perforés (Référence 1 ci-après)

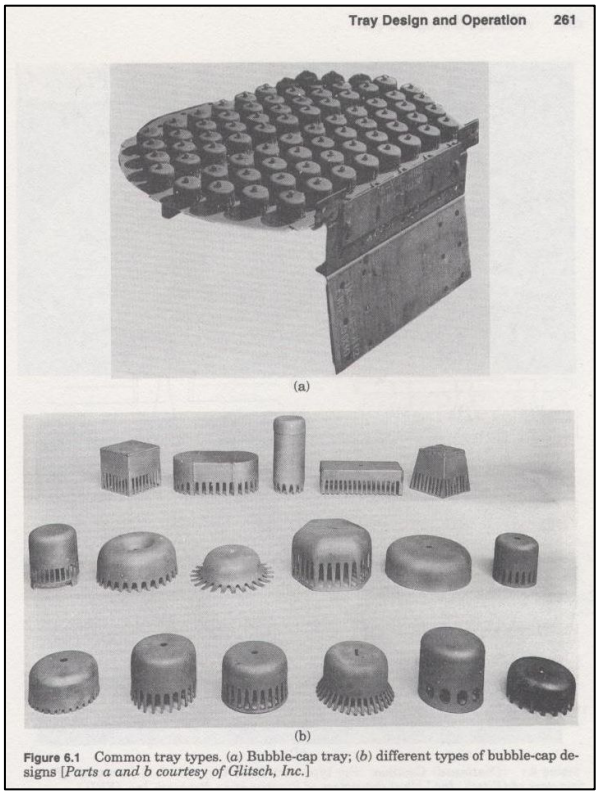


(c)

(d)

Figure 6.1 (*Continued*) Common tray types. (*c*) Sieve tray; (*d*) dual-flow tray. [*Part c courtesy of Glitsch, Inc.*] [*Part d courtesy of Fractionation Research Inc. (FRI).*]

Fig 7-2 Plateaux à cloches (Réf. 2)



(a)

(b)

Figure 6.1 Common tray types. (*a*) Bubble-cap tray; (*b*) different types of bubble-cap designs [*Parts a and b courtesy of Glitsch, Inc.*]

Fig 7-3 a et b Plateaux à soupapes (Réf. 3 et Réf. 4)

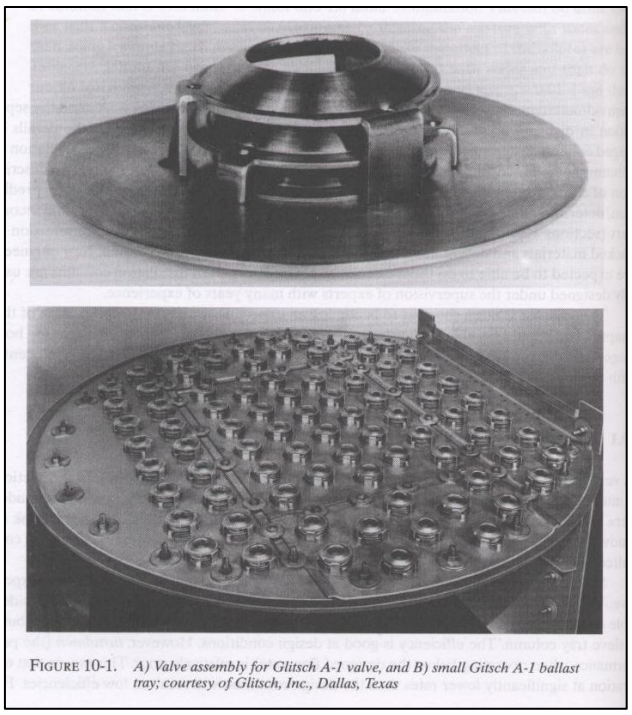
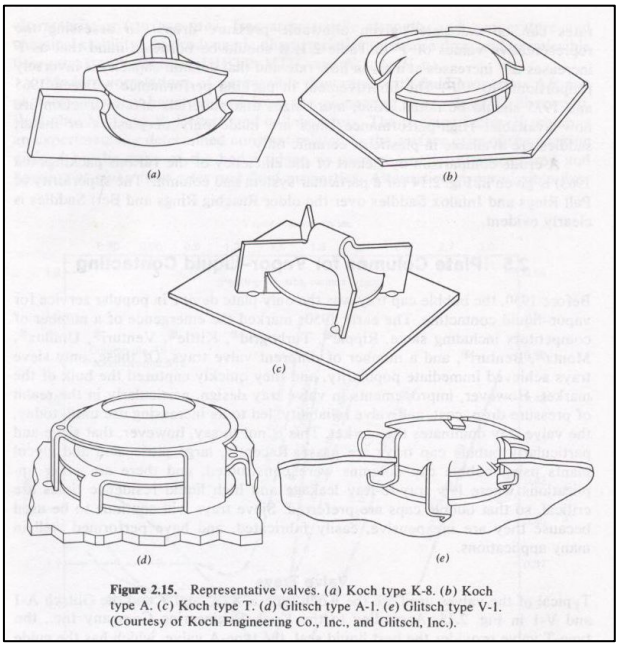


FIGURE 10-1. *A) Valve assembly for Glitsch A-1 valve, and B) small Gitsch A-1 ballast tray; courtesy of Glitsch, Inc., Dallas, Texas*



(a) (b) (c) (d) (e)

Figure 2.15. Representative valves. (*a*) Koch type K-8. (*b*) Koch type A. (*c*) Koch type T. (*d*) Glitsch type A-1. (*e*) Glitsch type V-1. (Courtesy of Koch Engineering Co., Inc., and Glitsch, Inc.).

Fig. 7-4 Écoulement sur un plateau (Réf. 5)

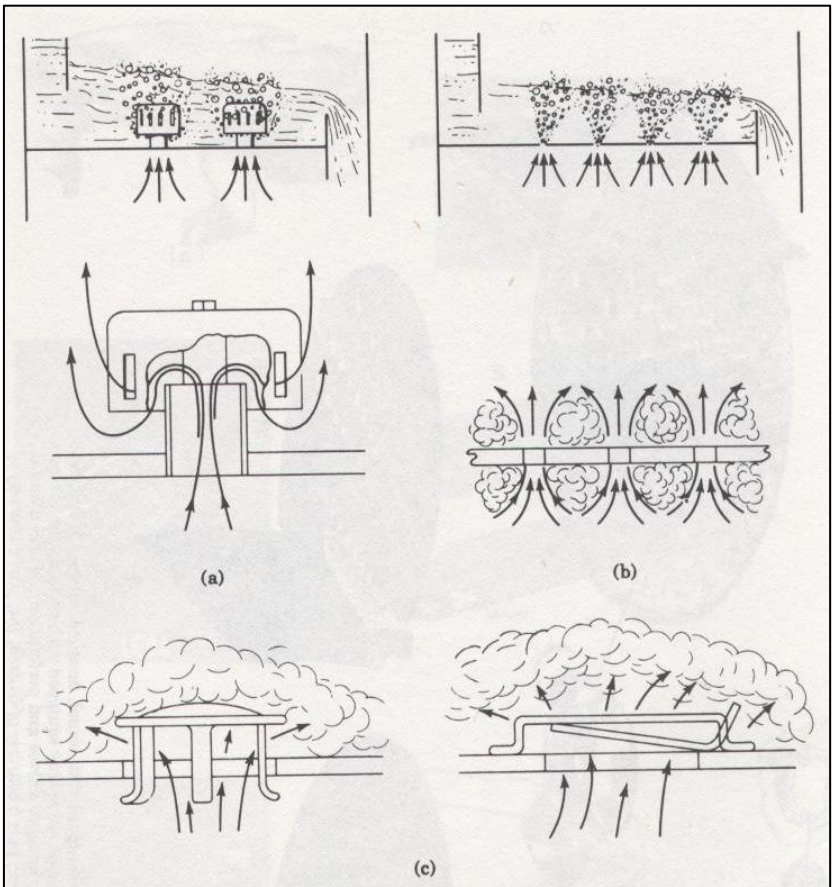


Figure 6.2 Flow-through tray vapor passages. (*a*) Bubble-cap tray, (*b*) sieve tray (*c*) valve tray. (*M. Van Winkle,* Distillation, *Copyright © 1967 by McGraw-Hill Inc., reprinted by permission.*)

Références des figures :

1 Distillation Design, H. Kister Mc Graw Hill (1992) ISBN-0-07-034909-6 p 262
2 Distillation Design, H. Kister Mc Graw Hill (1992) ISBN-0-07-034909-6 p 261
3 Separatopn Process Engineering P. Wankat, Prentice Hall 2e ed. (2007) ISBN-0-13-084789-5 p 302
4 Equilibrium-Stage Operations in Chemical Engineering E. Henley, J.D. Seader Wiley (1981) ISBN-0-71-37108-4 p 66
5 Distillation Design, H. Kister Mc Graw Hill (1992) ISBN-0-07-034909-6 p 263
6 Equilibrium-Stage Operations in Chemical Engineering E. Henley, J.D. Seader Wiley (1981) ISBN-0-71-37108-4 p 57

Fig 7-5 Garnissages en vrac (Réf. 6)

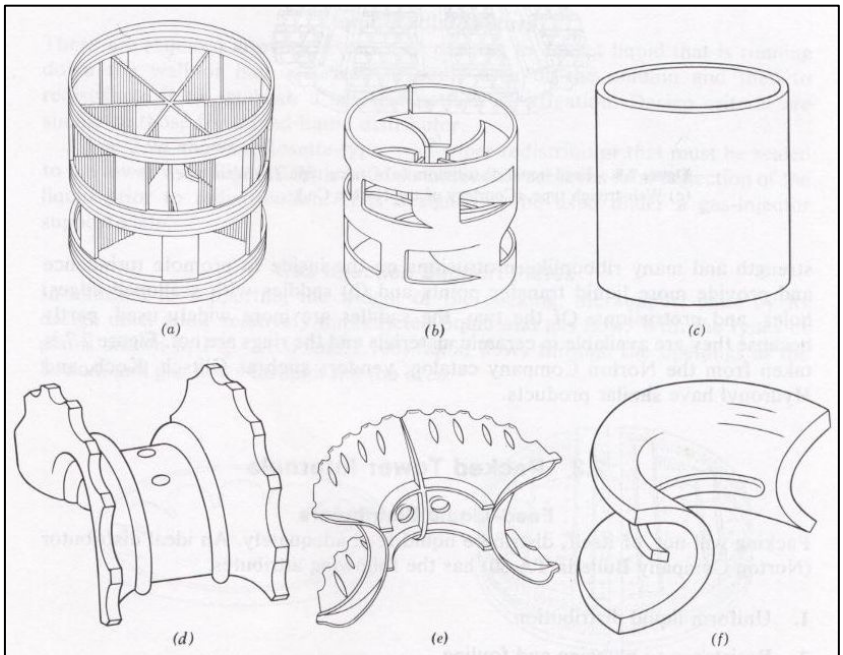
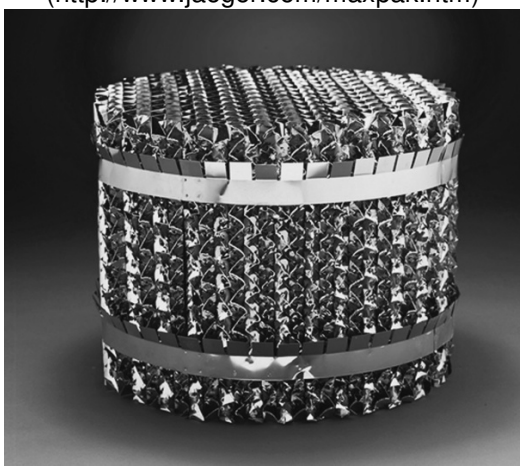


Figure 2.7. Tower packings. (*a*) Plastic pall ring®. (*b*) Metal pall ring®. (*c*) Raschig ring. (*d*) Super Intalox® saddle. (*e*) Plastic Intalox® saddle. (*f*) Intalox® saddle. (Courtesy of the Norton Co.).

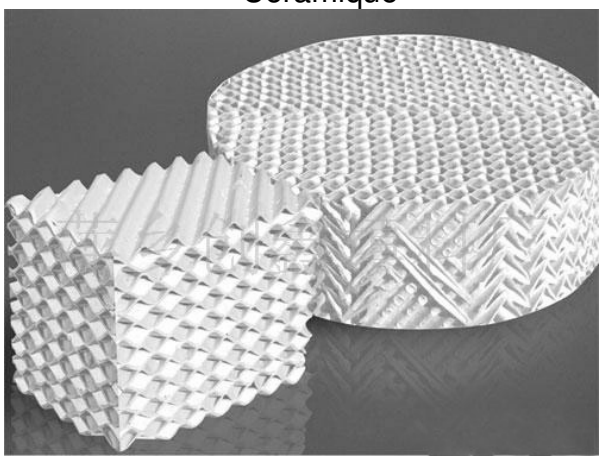
Fig 7-6 Garnissages structurés

Métallique Mapak®

(http://www.jaeger.com/maxpak.htm)



Céramique



7.2 Critères de sélection des colonnes

La comparaison entre les différents types de colonnes est présentée aux Tableaux 7.1 7.2 et 7.3

Table 7.1 Performances de différents types de contacteurs pour la distillation

	Tray			Packing		
	Bubble-cap	Sieve	Valve	Counterflow	High void	Normal
Vapor capacity	3	4	4	4	5	2
Liquid capacity	4	4	4	5	5	3
Efficiency	3	4	4	4	5	2
Flexibility	5	3	5	1	2	2
Pressure drop	3	4	4	4	5	2
Cost	3	5	4	5	1	3
Reliability	4	4	3+	2	2	3

1 = poor, 2 = fair, 3 = good, 4 = very good, 5 = excellent.
Source: Fair et Bolles (1968)

Table 7.2 Guide de sélection pour l'intérieur de la colonne

	Trays		Packing		
	Sieve /valve	Bubble cap	Counterflow	Random	Stacked
Pressure (low)	2	1	0	2	3
(moderate)	3	2	1	2	1
(high)	3	2	2	2	0
High turndown ratio	2	3	0	1	2
Low liquid flow rates	1	3	0	1	2
Foaming systems	2	1	2	3	0
Internal tower cooling	2	3	1	1	0
Suspended solids	2	1	3	1	0
Dirty/polymerized solution	2	1	3	1	0
Multiple feeds/sidestreams	3	3	2	1	0
High liquid flow rates	2	1	3	3	0
Small diameter columns	1	1	1	3	2
Column diameter 1 - 3 m	3	2	2	2	2
Larger-diameter columns	3	1	2	2	1
Corrosive fluids	2	1	2	3	1
Viscous fluids	2	1	1	3	0
Low pressure drop	1	0	0	2	2
Expanded column capacity	2	0	2	2	3
Low cost	2	1	3	2	1
Reliability of design	3	2	1	2	1

0 = do not use, 1 = evaluate carefully, 2 = usually applicable, 3 = best selection
Source: Frank (1977)

Garnissage	Dimension nominale (m)			
	0,025 4	0,038 1	0,050 8	0,076 2
— Anneaux *Raschig*				
• en céramique	1	0,82	0,75	0,62
• en porcelaine (1)	1,08	0,87	0,80	0,66
• en acier au carbone	2,5	1,63	1,4	1,15
• en acier inoxydable	9	6,8	6	
• en carbone (1)	3,4	3	2,2	2
— Selles (2)				
• en céramique	1,5	1,1	1,0	0,9
• en porcelaine (3)	1,6	1,2	1,1	1,0
• en polypropylène (3)	1,8	.....	1,12	0,58
— Anneaux *Pall*				
• en acier au carbone	2	1,36	1,24	
• en acier inoxydable	7,6	5,8	5	
• en polypropylène	1,8	1,22	1,12	

Les caractéristiques de ces garnissages sont données dans le tableau 2.
(1) Mêmes caractéristiques que les anneaux *Raschig* en céramique.
(2) Selles *de Berl* et selles *Intalox* ont sensiblement le même prix.
(3) Mêmes caractéristiques que les selles en céramique.

Tableau 7.3 : Prix relatifs des garnissages (ordre de grandeur pour 1 m^3 de garnissage) (Techniques de l'ingénieur J 2626-20)

7.3 Critères hydrodynamiques de fonctionnement d'une colonne.

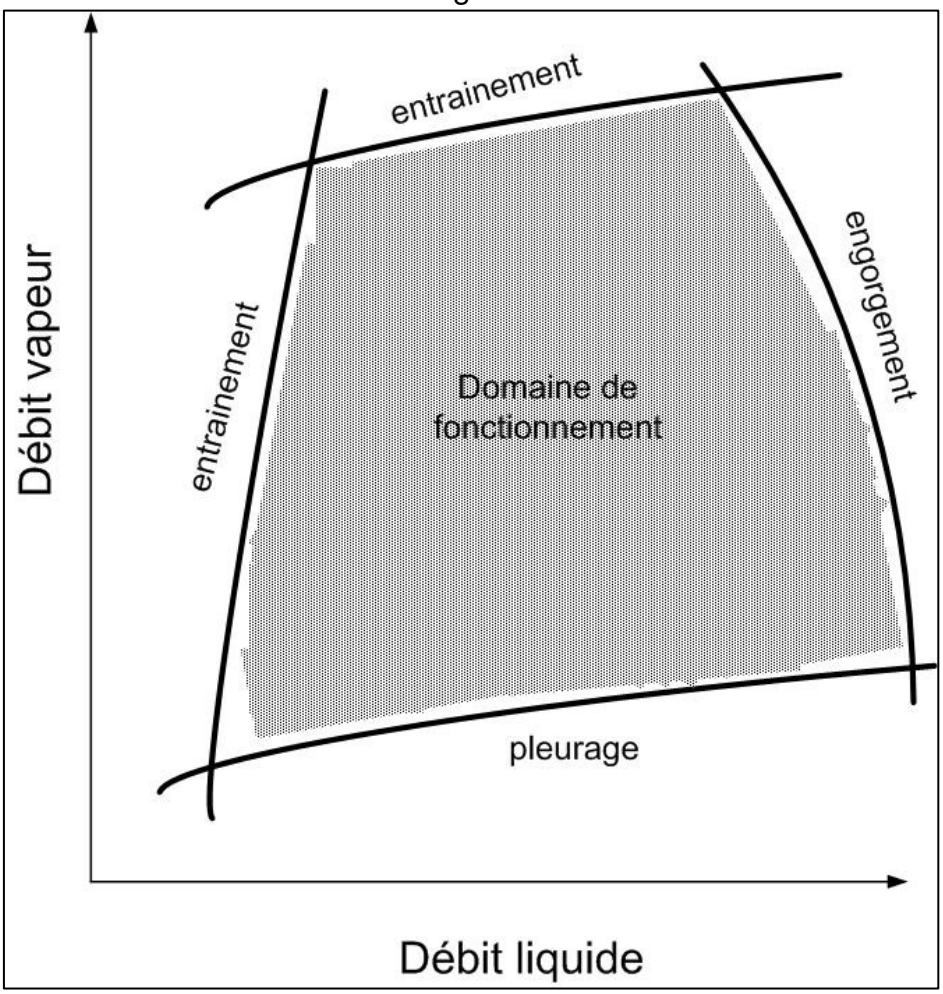
Pour bien comprendre les problèmes pouvant survenir dans l'opération d'une colonne, il faut se rappeler que le principe général de la colonne est de permettre l'échange entre un liquide descendant et une vapeur montante. Les principaux problèmes hydrodynamiques de fonctionnement d'une colonne sont les suivants :

- l'engorgement (*flooding*) : l'écoulement du gaz bloque celui du liquide
- une mauvaise distribution des fluides dans la colonne (il y a des chemins préférentiels pour la vapeur et/ou pour le liquide entrainant une baisse d'efficacité)
- le moussage (*foaming*)
- le pleurage (*weeping*) : une fraction du liquide ne passe pas par les déversoirs mais utilisent les orifices normalement utilisés par la vapeur
- le primage (*priming*) ou l'entrainement : le désengagement gaz-liquide se fait mal et du liquide remonte avec la vapeur dans la colonne.

La souplesse ou flexibilité d'une colonne (*turndown ratio*) se définit comme le rapport du débit de vapeur maximum à l'engorgement sur le débit de vapeur minimum utilisable dans la colonne. Ce rapport qui caractérise la facilité d'une installation à opérer sous différentes conditions de débits dépend du type de colonne utilisée.

Figure 7.7

On illustre ci-contre les limites du domaine de fonctionnement d'une colonne en fonction des débits de liquide et de vapeur qui se croisent.



7.4 Estimation du diamètre d'une colonne

La vitesse de la vapeur est la grandeur qui va déterminer le diamètre de la colonne. La valeur optimale de la vitesse doit se situer en dessous de la valeur pour laquelle on aurait engorgement.

La vitesse de la vapeur à l'engorgement, U_F, peut se calculer avec la corrélation de Fair

$$U_F = C\left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^{0.5} \tag{7.1}$$

avec :

$$C = F_{ST}\ F_F\ F_{HA}\ C_F$$

$$F_{ST} = \left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0.2} \qquad \sigma = tension\,de\ surface\ (dynes/cm)$$

F_F *facteur de moussage* ≤ 1

F_{HA} *facteur correctif pour l'aire des trous*

C_F *facteur lu sur la figure* 7.8

$$F_{HA} = 1 \qquad si \quad \frac{A_h}{A_a} \geq 0.10$$

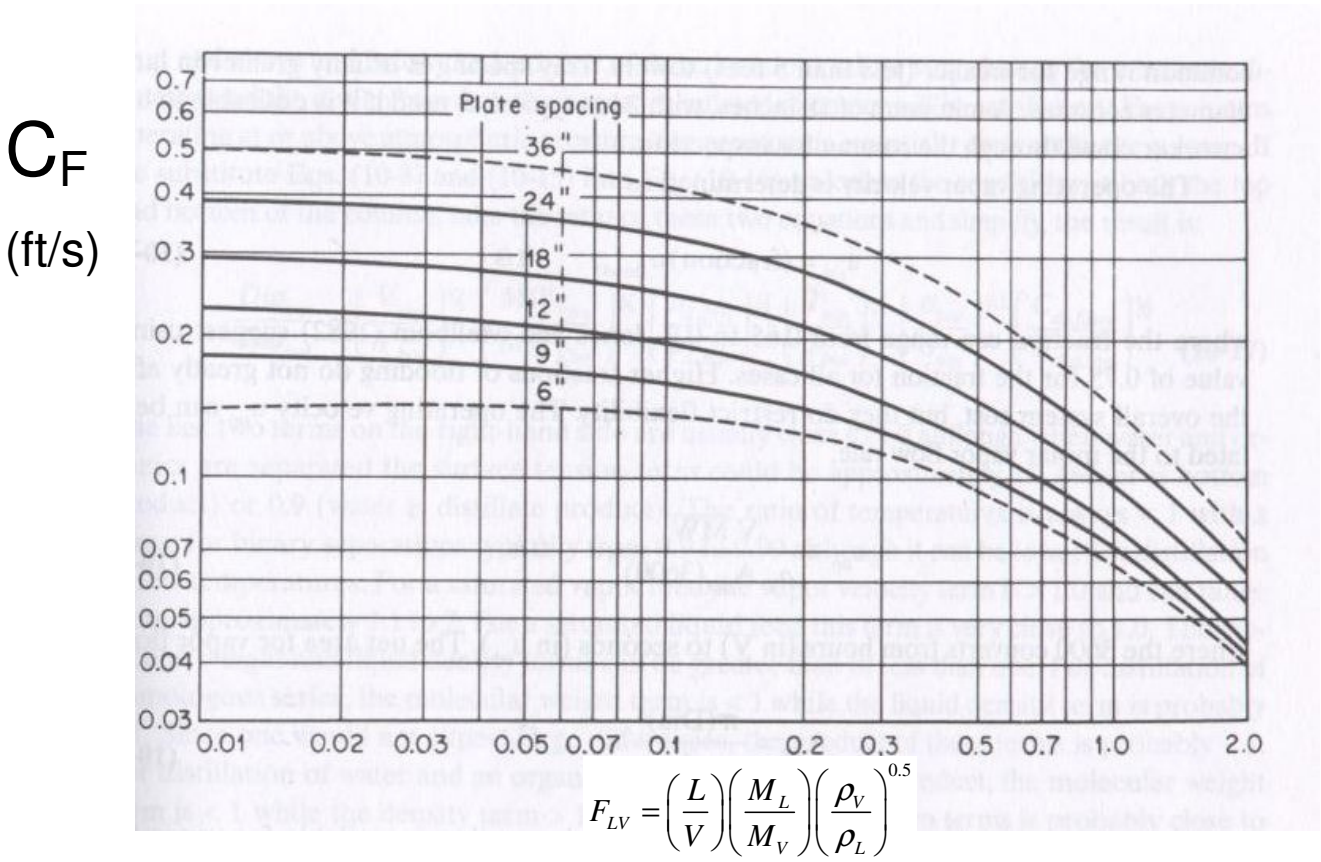
$$F_{HA} = 5\left(\frac{A_h}{A_a}\right) + 0.5 \qquad si \quad 0.06 \leq \frac{A_h}{A_a} \leq 0.10$$

A_h *aire des trous disponibles pour la vapeur*

A_a *aire active du plateau = aire totale* (A) *– aire du déversoir* (A_d)

On pourra trouver les valeurs des tensions de surface dans différents ouvrages :
- The Properties of Gases & Liquids, Reid, Prausnitz and Poling McGraw Hill (1987)
- Organic-Chemicals Surface Tension Data. Yaws, Yang, Pan. Chemical Engineering. 98 (1991)140-150.

Figure 7.8 Facteur C_F



(Separation Process Engineering P. Wankat, Prentice Hall 2e ed. (2007) ISBN-0-13-084789-5 p 315)

La vitesse d'engorgement étant déterminée, on choisit en général d'opérer à 85% des conditions d'engorgement. Le diamètre de la colonne s'obtient alors en reliant le débit molaire de vapeur (V) à la vitesse choisie (soit 0.85 U_F) et à la section active (A-A_d)

$$V = (0.85U_F)(A - A_d)\frac{\rho_V}{M_V} = (0.85U_F)A\left(1 - \frac{A_d}{A}\right)\frac{\rho_V}{M_V} \tag{7.2}$$

$$A = \frac{\pi D_C^2}{4}$$

Si le rapport $\frac{A_d}{A}$ est fixé, alors on obtient le diamètre de la colonne :

$$D_C = \sqrt{\frac{4V\,M_V}{0.85U_F\pi\left(1 - \frac{A_d}{A}\right)\rho_V}} \tag{7.3}$$

Olivier suggère les valeurs suivantes du rapport $\frac{A_d}{A}$ en fonction de paramètre F_{LV}

$$\frac{A_d}{A} = 0.1 \qquad pour\ F_{LV} \leq 0.1$$

$$\frac{A_d}{A} = 0.1 + \frac{F_{LV} - 0.1}{9} \qquad pour\ 0.1 \leq F_{LV} \leq 1.$$

$$\frac{A_d}{A} = 0.2 \qquad pour\ F_{LV} \geq 1.$$

Sur la figure 7-8

$$F_{LV} = \left(\frac{L}{V}\right)\left(\frac{M_L}{M_V}\right)\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5}$$

V, L *débits molaires de vapeur et de liquide*

M_V, M_L *masses molaires de la vapeur et du liquide*

ρ_V, ρ_L *masses volumiques de la vapeur et du liquide*

L'espace entre les plateaux se choisit entre 6'' (15 cm) et 36'' (1m) et en général, on peut choisir un espacement de 24''(60cm).

Remarque 1: Les valeurs des masses volumiques du liquide et de la vapeur dépendent des compositions des phases, de la température et de la pression.

Remarque 2 : Le calcul du diamètre présenté précédemment nécessite la connaissance des débits de liquide, de vapeur ainsi que les propriétés de chacune de ces phases. Comme ces grandeurs changent dans la colonne, l'estimation du diamètre doit se faire à plusieurs hauteurs afin d'identifier la valeur critique du diamètre. En général, il suffit de faire les calculs à 4 niveaux dans la colonne :

- en pied,
- en tête
- en dessous de l'alimentation.
- au dessus de l'alimentation.

Chapitre 8 *

Introduction aux méthodes rigoureuses de distillation multicomposant

8.1 Principe de résolution

On rappelle que les méthodes présentées dans les chapitres précédents ne s'appliquent qu'à des cas particuliers:

- pour des systèmes binaires, avec la méthode de Mc Cabe et Thiele lorsque les hypothèses simplificatrices de Lewis sont applicables ou avec la méthode de Ponchon-Savarit dans le cas contraire.

- pour la détermination d'une solution approximative à une distillation multicomposant en utilisant l'approche FUG (Fenske-Underwood-Gilliland).

Les méthodes rigoureuses nécessitent la résolution sur tous les étages de la colonne des équations

- de bilans matières (M),
- d'équilibre liquide-vapeur (E),
- des contraintes sur les fractions molaires ($\sum_{i=1}^{C} x_i = 1 \quad et \quad \sum_{i=1}^{C} y_i = 1$) (S)
- et de bilan d'enthalpie (H).

Ces équations sont connues sous l'acronyme MESH. Les premières méthodes de résolution du problème (dans les années 30) se faisaient par itération, à la main, étage par étage, équation par équation Avec les ordinateurs, ces méthodes ont cependant rencontrées des problèmes de convergence. On a développé des méthodes (itératives elles aussi) de résolution par composant (et non plus par étage) qui conduisent à la résolution de système d'équations linéaires dont la solution s'obtient rapidement par inversion de matrices tridiagonales. De nombreux logiciels de CAO (UniSim, Aspen, ProSim) permettent ainsi la résolution exacte des opérations de distillation.

Cependant, avant toute approche de résolution exacte, il est préférable de disposer d'une solution approximative du problème comme celle obtenue par la méthode FUG.

* adapté du livre : Separation Process Engineering 2 ed. P. Wankat (2007) Prentice Hall Chapitre 6

8.2 Expression matricielle des bilans matières

Sur la figure 8.1, les étages sont numérotés de haut en bas et la colonne comprend un rebouilleur partiel qui sera l'étage no N et un condenseur total (qui n'est pas équivalent à un étage théorique) et qui sera le no 1.

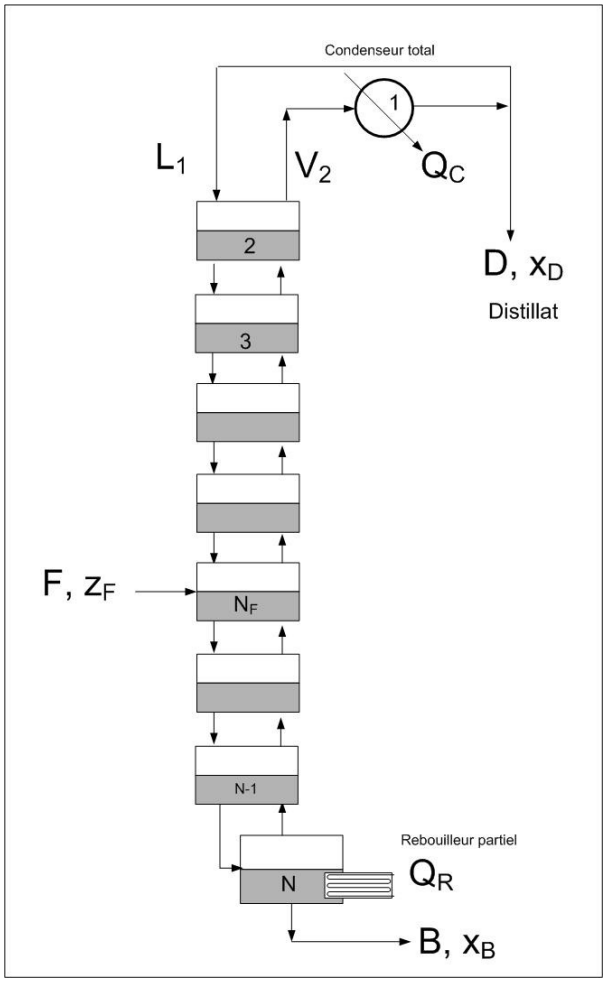


Figure 8.1

Dans le cas le plus général, l'étage j est représenté à la figure 8.2

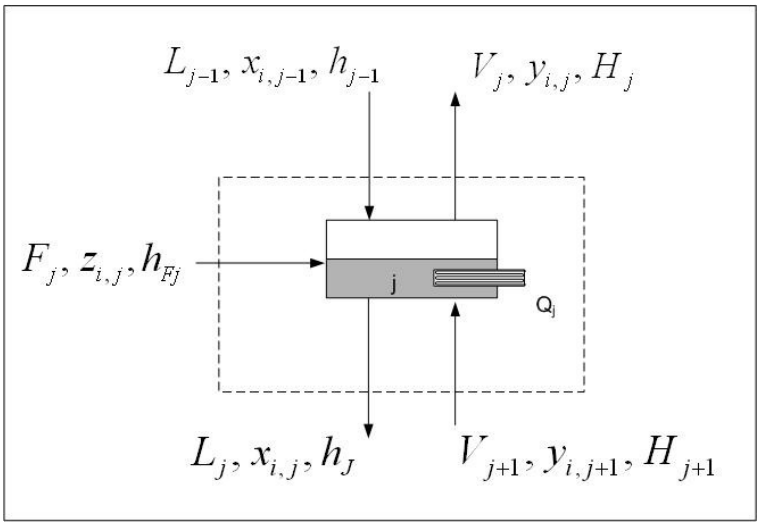


Figure 8.2

Le bilan matière sur l'étage j par rapport au composé i (i varie de 1 à C) s'écrit

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} = 0$$

Pour alléger les expressions, nous allons ignorer l'indice i dans l'écriture des équations

$$L_{j-1}x_{j-1} + V_{j+1}y_{j+1} + F_j z_j - L_j x_j - V_j y_j = 0 \tag{8.1}$$

Les relations d'équilibres liquide-vapeur nous donnent :

$$y_j = K_j x_j \qquad et \qquad y_{j+1} = K_{j+1}x_{j+1} \tag{8.2}$$

On appelle l_j et v_j les débits molaires du composé i sortant de l' étage j. Par définition

$$x_j = \frac{l_j}{L_j} \qquad et \qquad x_{j+1} = \frac{l_{j+1}}{L_{j+1}} \tag{8.3}$$

Et en remplaçant 8.3 et 8.2 dans 8.1 on obtient :

$$-l_{j-1} + \left(1 + \frac{V_j K_j}{L_j}\right) l_j + \left(-\frac{V_{j+1}K_{j+1}}{L_{j+1}}\right) l_{j+1} = F_j z_j \tag{8.4}$$

On peut écrire 8.4 sous la forme :

$$A_j l_{j-1} + B_j l_j + C_j l_{j+1} = D_j \tag{8.5}$$

avec :

$$A_j = -1 \qquad B_j = 1 + \frac{V_j K_j}{L_j} \qquad C_j = -\frac{V_{j+1}K_{j+1}}{L_{j+1}} \qquad D_j = F_j z_j \tag{8.6}$$

Les équations. 8.4 et 8.5 sont valables pour $2 \le j \le N$ et pour les C composés. S'il n'y a pas d'alimentation alors $F_j = D_j = 0$

Pour le condenseur total, le bilan matière s'écrit simplement :

$$L_1 x_1 + D x_D - V_2 y_2 = F_1 z_1 \tag{8.7}$$

Or $x_1 = x_D$, $y_2 = K_2 x_2$, $x_1 = \frac{l_1}{L_1}$, et 8.7 s'écrit :

$$C_1 l_2 + B_1 l_1 = D_1 \tag{8.8}$$

avec

$$B_1 = 1 + \frac{D}{L_1} \qquad C_1 = -\frac{V_2 K_2}{L_2} \qquad D_1 = F_1 z_1 \tag{8.9}$$

Pour le rebouilleur, le bilan s'écrit :

$$-L_{N-1}x_{N-1} + Bx_B + V_N y_N = F_N z_N \tag{8.10}$$

Or $y_N = K_N x_N$, $l_N = L_N x_N = Bx_B$, et 8.10 s'écrit

$$A_N l_{N-1} + B_N l_N = D_N \tag{8.11}$$

avec

$$A_N = -1 \qquad B_N = 1 + \frac{V_N K_N}{L_N} = 1 + \frac{V_N K_N}{B} \qquad D_N = F_N z_N \tag{8.12}$$

Pour chaque composé, les équations 8.5, 8.8 et 8.11 peuvent s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bullet & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \\ \bullet \\ l_{N-2} \\ l_{N-1} \\ l_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \bullet \\ D_{N-2} \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \tag{8.13}$$

La résolution de ce système d'équation linéaire se fait par inversion de matrice tridiagonale. Si les coefficients $A_j \quad B_j \quad C_j \quad D_j$ sont connus, alors l'équation 8.13 permet le calcul des débits molaires de chaque composé l_j

Pour résoudre ce problème certaines variables doivent être spécifiées. Il est pratique de se fixer les variables suivantes : $F, z_i, T_F, N, N_F, p, T_{reflux}, \frac{L}{D}, D$

La procédure de résolution est décrite sur la Figure 8.3

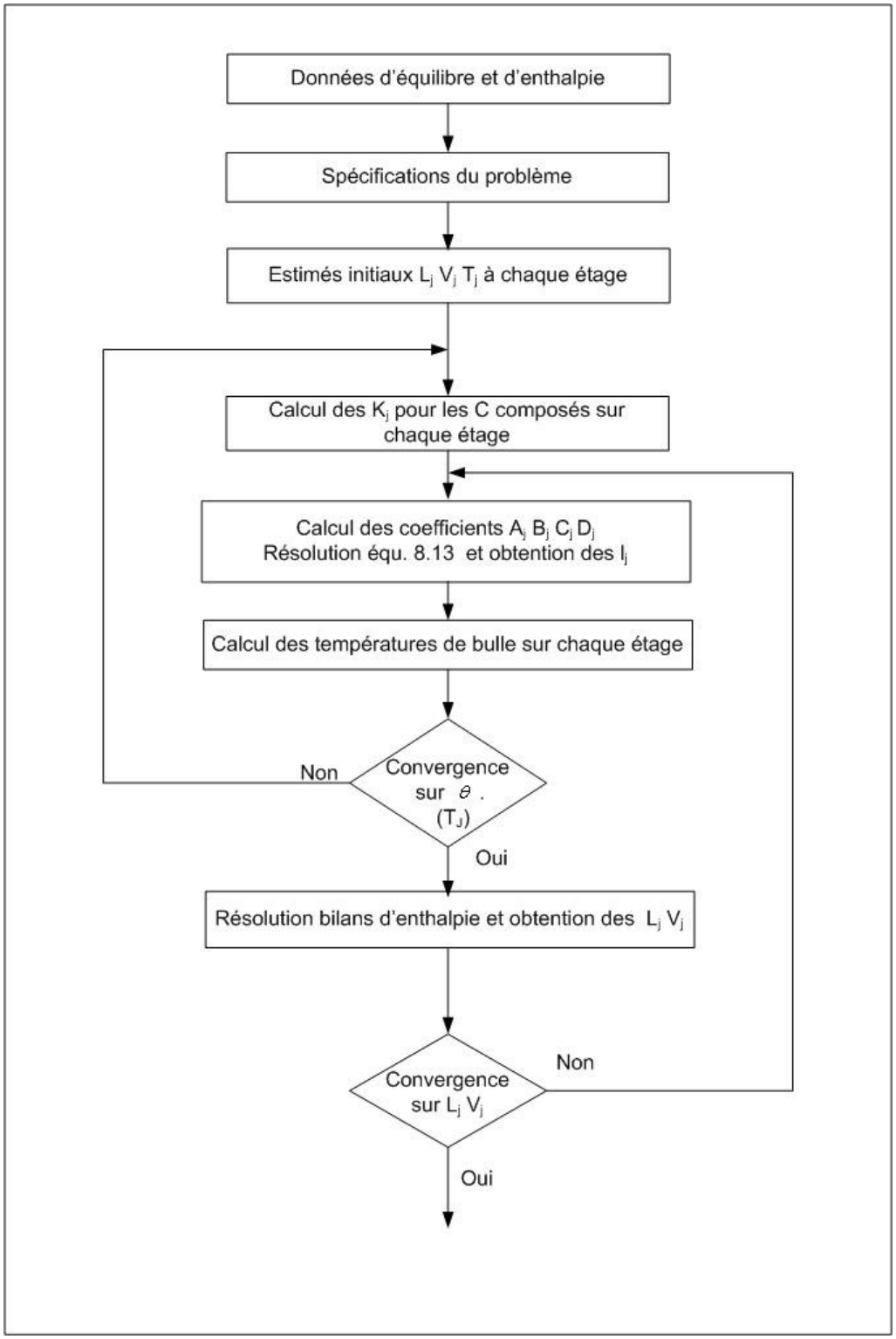


Figure 8.3 Algorithme de résolution d'une distillation multicomposant

8.3 Estimés initiaux des flux molaires L_j et V_j et des températures

Afin de pouvoir initier les itérations, les coefficients A_j B_j C_j doivent être calculés. Pour ce faire, on pourra utiliser les hypothèses de Lewis de flux molaires constants (voir section 3.3). Les spécifications sur $\frac{L}{D}$ et D étant données, on peut alors estimer les flux molaires liquide et vapeur des zones de rectification et d'épuisement en tenant compte des conditions de l'alimentation

$$L = \left(\frac{L}{D}\right)D \qquad V = L + D \qquad \overline{L} = L + qF \qquad \overline{V} = V - (1-q)F \qquad q = \frac{\overline{L} - L}{F} = \frac{(H_V - H_F)}{(H_V - H_L)}$$

Pour les températures, on peut supposer une variation linéaire entre le pied et la tête, c'est-à-dire entre les températures de bulle du distillat et du résidu. La connaissance de ces températures va permettre le calcul des volatilités (K_j) de chaque composé sur chaque plateau. Dans le cas où celles-ci seraient dépendantes des compositions, il faudrait les estimer en utilisant des composés clés (voir méthode FUG).

Commentaire : ces informations devraient être connues à l'issue de la résolution approximative qui doit être faite préalablement.

8.4 Calculs des points de bulle

Après la résolution du système 8.13, le débit molaire de chaque composé l_j est connu sur chaque étage j et ainsi on peut recalculer de nouvelles fractions molaires $x_j = \frac{l_j}{L_j}$

Le calcul du point de bulle avec ces nouvelles concentrations va permettre de recalculer la température du plateau T_j. On rappelle que la méthode du calcul du point de bulle est présentée à la section 2.7.1

Avec ces nouvelles valeurs, on pourrait ainsi reprendre les calculs des sections 8.3 et 8.4. Cependant, la convergence du profil de température dans la colonne n'est pas garantie et la méthode de convergence dite méthode θ a été développée.

8.5 Méthode de convergence θ

Cette méthode définit le paramètre θ comme solution de l'équation

$$D_{spécifié} = \sum_{i=1}^{C} \left[\frac{Fz_i}{1+\theta\left(\dfrac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal}} \right] \tag{8.14}$$

Cette équation a une racine positive que l'on peut obtenir à l'aide de la méthode de Newton en cherchant le zéro de la fonction $f(\theta)$:

$$f(\theta) = \sum_{i=1}^{C} \left[\frac{Fz_i}{1+\theta\left(\dfrac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal}} \right] - D_{spécifié} = 0 \tag{8.15}$$

Et d'une itération à l'autre la valeur de θ est recalculée avec la relation :

$$\theta_{k+1} = \theta_k + \frac{f(\theta_k)}{\displaystyle\sum_{i=1}^{C} \left[\frac{Fz_i \left(\dfrac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal}}{\left\{1+\theta_k\left(\dfrac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal}\right\}^2} \right]} \tag{8.16}$$

Le terme $\left(\dfrac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal}$ se calcule à l'aide des solutions de l'équation 8.13

$$\left(B\,x_{i,B}\right) = l_{i,N} \tag{8.17}$$

$$\left(D\,x_{i,D}\right) = l_{i,1} \Big/ \left(\frac{L}{D}\right) \tag{8.18}$$

La nouvelle valeur de θ (équ. 8.16) permet de corriger les valeurs des débits molaires de chaque composé :

$$\left(Dx_{i,D}\right)_{cor} = \left[\frac{Fz_i}{1+\theta\left(\frac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal}}\right] \tag{8.19}$$

$$\left(Bx_{i,B}\right)_{cor} = \left(Dx_{i,D}\right)_{cor}\,\theta\left(\frac{B\,x_{i,B}}{D\,x_{i,D}}\right)_{cal} \tag{8.20}$$

Les équations 8.14, 8.19 et 8.20 donnent :

$$\sum_{i=1}^{C}\left(D\,x_{i,D}\right)_{cor} = D_{spécifié} \tag{8.21}$$

$$\sum_{i=1}^{C}\left(B\,x_{i,B}\right)_{cor} = B = F - D_{spécifié} \tag{8.22}$$

Et la méthode de convergence θ impose le respect des débits de distillat et de résidu.

Les débits $l_{i,j}$ sont alors corrigés, dans la zone de rectification,

$$\left(l_{i,j}\right)_{cor} = \frac{\left(D\,x_{i,D}\right)_{cor}}{\left(D\,x_{i,D}\right)_{cal}}\left(l_{i,j}\right)_{cal} \tag{8.23}$$

et dans la zone d'épuisement :

$$\left(l_{i,j}\right)_{cor} = \frac{\left(B\,x_{i,B}\right)_{cor}}{\left(B\,x_{i,B}\right)_{cal}}\left(l_{i,j}\right)_{cal} \tag{8.24}$$

Et les fractions molaires sont recalculées :

$$x_{i,j} = \frac{\left(l_{i,j}\right)_{cor}}{\sum_{i=1}^{C}\left(l_{i,j}\right)_{cor}} \tag{8.25}$$

Ce sont ces fractions molaires qui sont utilisées pour le calcul des températures de bulles T_j sur chaque étage.

La convergence des températures T_j s'observe lorsque la valeur de θ converge vers une valeur de 1 ± 10^{-5}.

8.6 Expression matricielle des bilans d'enthalpie

Après convergence des températures, les flux liquide et vapeur L_j V_j doivent être corrigés en tenant compte du bilan d'enthalpie sur chaque étage qui s'écrit :

$$L_j h_j + V_j H_j = L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} + F_j h_{F_j} + Q_j \tag{8.26}$$

L'équation. 6.26 est valable pour $2 \le j \le N-1$

Un bilan matière entre un étage quelconque et le haut de la colonne permet d'écrire :

$$\begin{aligned} L_j &= V_{j+1} - D + \sum_{k=1}^{J} F_k \\ L_{j-1} &= V_j - D + \sum_{k=1}^{J-1} F_k \end{aligned} \tag{8.27}$$

En remplaçant 8.27 dans 8.26 et après réarrangement on obtient:

$$V_{j+1}\left(h_j - H_{j+1}\right) + V_j\left(H_j - h_{j-1}\right) = F_j h_{F_j} + Q_j - D\left(h_{j-1} - h_j\right) - \left(\sum_{k=1}^{j} F_k\right) h_j + \left(\sum_{k=1}^{j-1} F_k\right) h_{j-1} \tag{8.28}$$

Pour le condenseur total en tête (j=1), $V_2 = L_1 + D \quad et \quad h_1 = h_D$, le bilan d'enthalpie s'écrit

$$Q_1 + V_2 H_2 + F_1 h_{F1} = \left(L_1 + D\right) h_1 = V_2 h_1 \tag{8.29}$$

$$V_2\left(h_1 - H_2\right) = Q_1 + F_1 h_{F1} \tag{8.30}$$

Pour le rebouilleur partiel en pied (j=N)

$$B h_B + V_N H_N = L_{N-1} h_{N-1} + F_N h_{F_N} + Q_N \tag{8.31}$$

mais le bilan matière total étant

$$L_{N-1} = B + V_N - F_N \tag{8.32}$$

on obtient donc :

$$V_N\left(H_N - h_{N-1}\right) = Q_N + F_N h_{F_N} + B\left(h_{N-1} - h_N\right) - F_{N-1} h_{F_{N-1}} \tag{8.33}$$

Les équations 8.33, 8.30 et 8.28 peuvent s'écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} B_{E1} & C_{E1} & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_{E2} & C_{E2} & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{E3} & C_{E3} & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & B_{EN-2} & C_{EN-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & B_{N-1} & C_{EN-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & 0 & 0 & B_{EN} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ \bullet \\ V_{N-2} \\ V_{N-1} \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{E1} \\ D_{E2} \\ D_{E3} \\ \bullet \\ D_{EN-2} \\ D_{EN-1} \\ D_{EN} \end{bmatrix} \tag{8.34}$$

$$B_{E1} = 0 \qquad C_{E1} = h_1 - H_2 \qquad D_{E1} = F_1\, h_{F1} + Q_1 \tag{8.35}$$

$$pour \quad 2 \le j \le N-1$$

$$B_{Ej} = H_j - H_{j-1} \qquad C_{Ej} = h_j - H_{j+1} \tag{8.36}$$

$$D_{E1} = F_j h_{F_j} + Q_j - D\left(h_{j-1} - h_j\right) - \left(\sum_{k=1}^{j} F_k\right) h_j + \left(\sum_{k=1}^{j-1} F_k\right) h_{j-1}$$

$$B_{EN} = H_N - H_{N-1} \qquad D_{EN} = F_N h_{F_N} + Q_N + B\left(h_{N-1} - h_N\right) - F_N h_{N-1} \tag{8.37}$$

Le calcul des enthalpies des courants liquide ou vapeur pour des mélanges idéaux s'obtient à partir des enthalpies des composés purs $\tilde{h}_i$ ou $\tilde{H}_i$ calculées à la température de l'étage T_j:

$$h_{j(T_j)} = \sum_{i=1}^{C} x_{i,j}\, \tilde{h}_{i(T_j)} \qquad H_{j(T_j)} = \sum_{i=1}^{C} y_{i,j}\, \tilde{H}_{i(T_j)} \tag{8.38}$$

On rappelle que :

$$\tilde{h}_{T_j} = \tilde{h}_{T_{ref}} + C_{PL}\left(T_J - T_{ref}\right) \tag{8.39}$$

$$\tilde{H}_{T_j} = \tilde{H}_{T_{ref}} + C_{PV}\left(T_J - T_{ref}\right) + \lambda_{i,T_{ref}} \tag{8.40}$$

avec $\lambda_{i,T_{ref}}$ chaleur latente de vaporisation du composé pur i

Dans le cas d'une colonne adiabatique on aurait :

$$Q_j = 0 \quad pour \quad 2 \le j \le N-1; \quad Q_N = Q_{Rebouilleur}; \quad Q_1 = Q_{Condenseur} \tag{8.41}$$

Pour le condenseur total, l'énergie à retirer s'exprime par :

$$Q_1 = V_2\left(h_D - H_2\right) = D\left(1 + \frac{L}{D}\right)\left(h_D - H_2\right) \tag{8.42}$$

Pour le rebouilleur partiel, l'énergie à fournir s'exprime à partir du bilan d'enthalpie sur toute la colonne :

$$Q_N = Dh_D + Bh_B - \left(\sum_{k=1}^{N} F_k h_{F_k} \right) - Q_1 \tag{8.43}$$

L'inversion de la matrice 8.34 donne les nouvelles valeurs de V_j qui permettent ensuite le calcul des nouvelles valeurs de L_j avec l'équation 8.27 (voir page 8.5).

On pourra reprendre alors les calculs à la section 8.3 et ce jusqu'à convergence. Entre les deux itérations k et k+1 , on vérifie les conditions :

$$\left| \frac{L_{j,k+1} - L_{j,k}}{L_{j,k}} \right| < \varepsilon \qquad et \qquad \left| \frac{V_{j,k+1} - V_{j,k}}{V_{j,k}} \right| < \varepsilon \tag{8.44}$$

Une valeur de ε entre 10^{-5} et 10^{-4} peut être utilisée.

Chapitre 9

Extraction liquide-liquide: Introduction et diagramme d'équilibre

9.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation qui met à profit les différences de solubilité d'un composé entre deux phases liquides. En distillation, on se rappelle que l'apport d'énergie permet la formation des 2 phases liquide et vapeur, et le procédé de distillation met à profit le fait que la vapeur a tendance à s'enrichir en produit le plus volatil. D'une façon analogue, en extraction, pour séparer un produit cible (**le soluté**) d'une phase liquide donnée (**le diluant**), on rajoute au système **un solvant** conduisant alors à la formation **d'une deuxième phase liquide** dans laquelle le produit cible à séparer est préférentiellement soluble par rapport aux autres constituants du mélange liquide initial à traiter. La phase liquide riche en solvant est appelée l'**extrait** et l'autre phase liquide, riche en diluant, est appelée le **raffinat**.

L'extraction est un procédé utilisé dans de nombreuses industries.

Pétrochimie:
- pour la séparation entre les composés aromatiques (comme les benzène, toluène, xylènes: les BTX) et les aliphatiques. Procédé Arosolvan avec comme solvant la N-méthyl-pyrrolidone NMP. Procédé Udex avec comme solvant le diéthylène glycol (DEG) ou le triéthylène glycol (TEG). Procédé utilisant le solvant Tetra mis au point par Union Carbide.
- extraction du caprolactame (monomère du nylon 6)
- extraction de l'acide acétique des mélanges aqueux

Industries pharmaceutiques:
- extraction de la pénicilline et d'autres antibiotiques
- extraction des vitamines A, B12 et C.

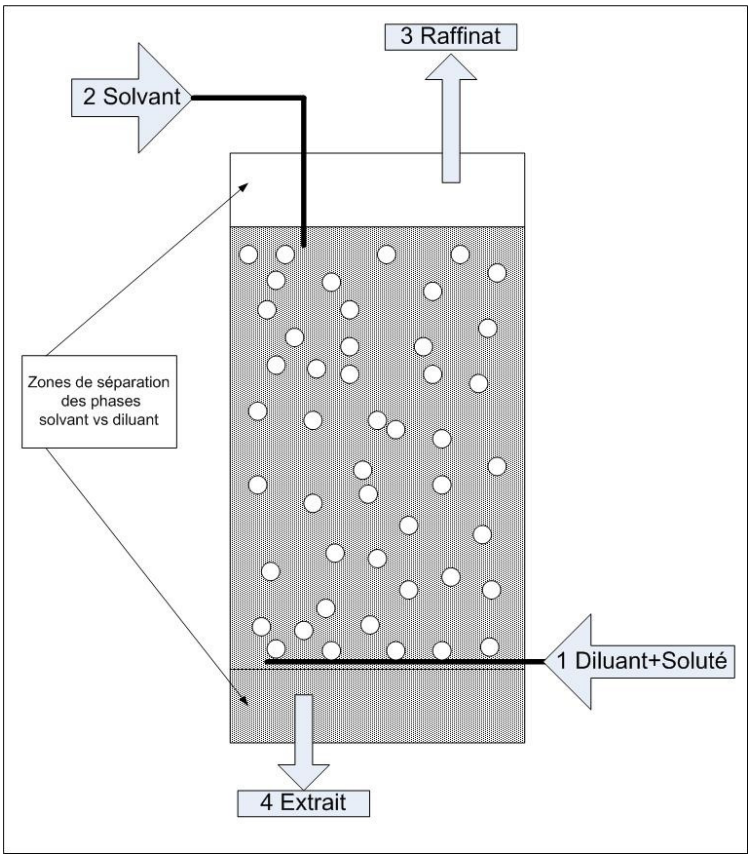
Industries alimentaires:
- extraction des lipides, de la caféine, des arômes.

Hydrométallurgie:
- extraction des métaux: cuivre, molybdène, vanadium, tungstène, chrome, uranium.

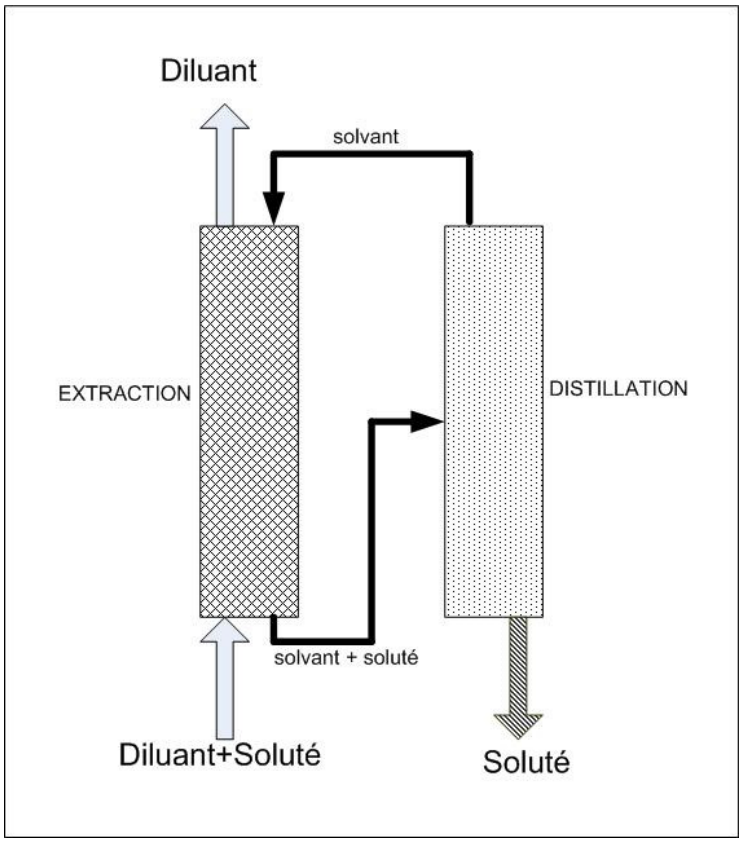
<u>Principaux avantages</u> d'un procédé d'extraction:
- permet de travailler à basse température (séparation de produit thermo-sensible)
- permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères)
- les équipements peuvent être compacts et très performants
- les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).

<u>Inconvénients</u>:
- procédé plus récent que la distillation et la littérature est moins abondante
- l'information est détenue (et retenue !) par les fabricants

Un exemple simple d'extracteur, est une colonne dans laquelle sont mis en contact le mélange à traiter, diluant + soluté (1) avec le solvant (2). Sur la figure ci-contre, on suppose que le solvant constitue la phase lourde (descendante) et se trouve sont forme continue. Le diluant constitue la phase légère (montante) et se trouve sous forme dispersée (les gouttes). Il est intéressant de souligner l'analogie entre ce dispositif et la colonne à distiller (qui, on se le rappelle, permettait le contre-courant entre un liquide descendant et une vapeur montante). Dans l'extracteur, au fur et à mesure de leurs ascensions, les gouttes vont s'appauvrir en soluté et inversement le solvant en descendant va s'enrichir en soluté. L'extracteur permet le transfert du soluté de la phase raffinat (3) vers la phase extraite (4). Dans les extrémités de la colonne, il y a des zones permettant la séparation des deux phases liquides.



L'ajout d'un solvant pour extraire le soluté du diluant conduit cependant à l'obtention d'un nouveau mélange (soluté+solvant) qu'il faut être capable de séparer afin de recycler le solvant. Très souvent, on utilise alors la distillation et le procédé complet de séparation peut être schématisé ci-contre. Il faut mentionner que cette étape de distillation se fait dans des conditions très différentes (débit et domaine de températures) de celles qu'on aurait rencontrées pour distiller le mélange initial (diluant+soluté).



9.2 Diagramme d'équilibre des systèmes non-miscibles

Dans le cas où **le solvant et le diluant sont immiscibles**, il est possible de représenter l'équilibre thermodynamique entre ces deux phases liquides d'une façon semblable à celle utilisée en distillation (pour laquelle on trace la courbe y (titre de la vapeur) vs x (titre du liquide).

Par analogie, on va utiliser les variables:

- **X** pour exprimer les grandeurs se rapportant à la phase **raffinat**
- **Y** pour exprimer les grandeurs se rapportant à la phase **extraite**

Soient:

A le diluant, n_A le nombre de moles de diluant, m_A la masse de diluant
B le soluté, n_B le nombre de moles de soluté, m_B la masse de soluté
C le solvant, n_C le nombre de moles de solvant, m_C la masse de solvant

Plutôt que d'utiliser les fractions massiques ou molaires (x,y) souvent on préfère utiliser les variables X et Y définies par:

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

$$ou \qquad (9.1)$$

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

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

$$ou \qquad (9.2)$$

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

L'équilibre thermodynamique est représenté par la variation Y vs X et **le rapport m=(Y/X) s'appelle le coefficient de partage**. Celui-ci n'est pas forcément constant et peut varier avec les concentrations. Cependant, dans de nombreux cas, cette courbe, sur le domaine pertinent pour le problème, est une droite et pourra s'écrire sous la forme:

$$Y^* = m\,X + Cste \qquad (9.3)$$

Dans la notation Y^*, l'astérisque * indique qu'il s'agit de la valeur de Y en équilibre avec la variable X. Dans ce cas, le coefficient de partage est donc la pente de la droite.

Exemple:

Pour extraire le DMSO (diméthyl sulfoxide) mélangé avec du benzène (le diluant) on utilise comme solvant l'eau. Le coefficient de partage de ce système vaut:

$$m = 2000 \quad \left[\frac{g\ de\ DMSO / g\ d'eau}{g\ de\ DMSO / g\ de\ benzène} \right]$$

Plus le coefficient de partage est élevé, plus le soluté présente une forte affinité pour le solvant (et plus l'extraction est favorisée thermodynamiquement). Cependant la valeur de m n'est pas forcément supérieure à un.

Dans le cas où le diluant contient deux composés A1 et A2, on définit la sélectivité d'un solvant par:

$$\alpha_{A1-A2} = \frac{m_{A1}}{m_{A2}} \tag{9.4}$$

La séparation entre A1 et A2 est possible si $\alpha_{A1-A2} > 1$.

Remarque: Il ne faut pas confondre les variables X et Y définies précédemment avec les fractions massiques ou molaires x ou y habituellement utilisées. Des relations simples entre ces variables existent:

$$x = \frac{X}{1+X} \qquad y = \frac{Y}{1+Y} \tag{9.5}$$

Ou

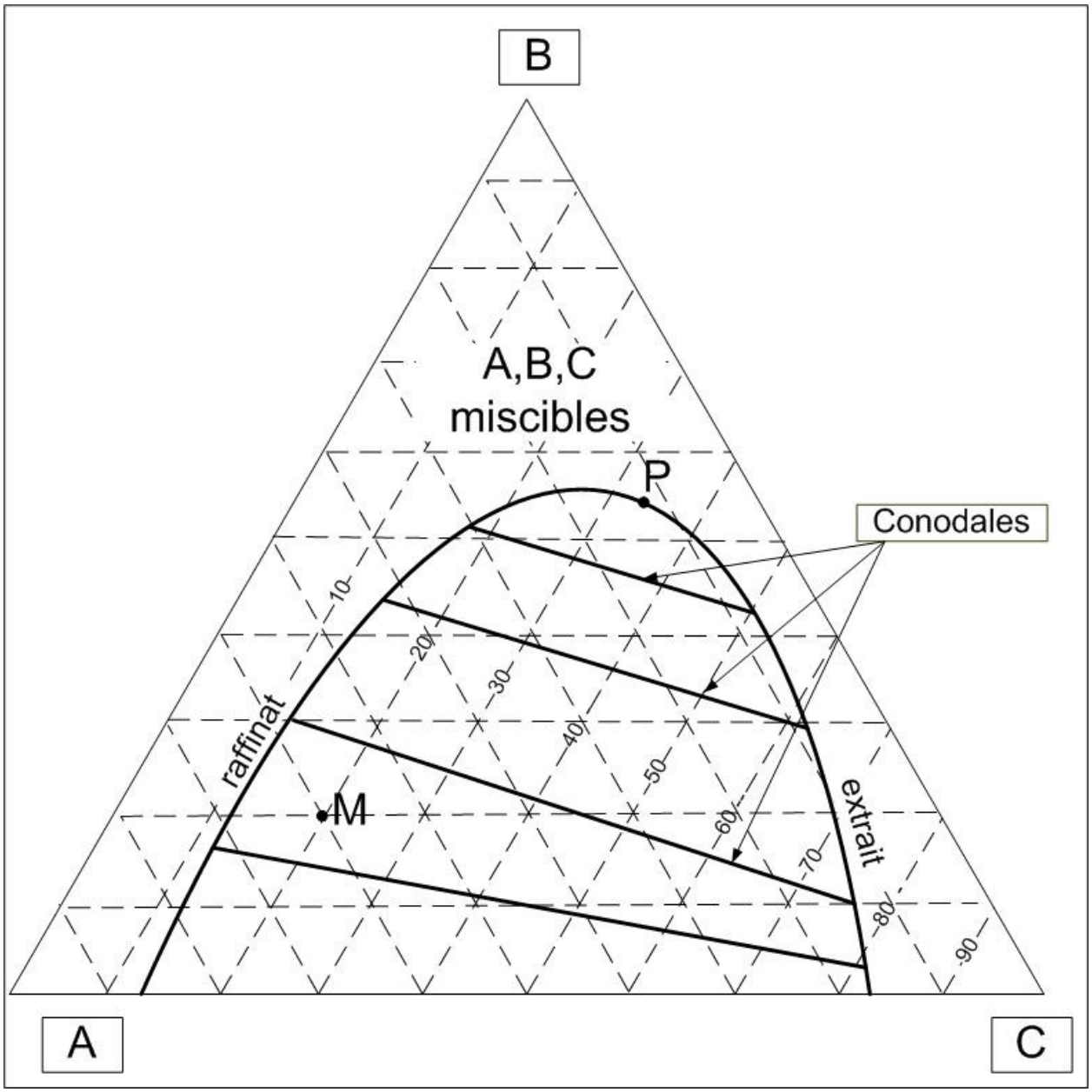
$$X = \frac{x}{1-x} \qquad Y = \frac{y}{1-y} \tag{9.6}$$

Dans le cas particulier où l'on utilise des solutions diluées $x \ll 1\ et\ y \ll 1$ on pourra faire l'approximation $x \approx X\ et\ y \approx Y$.

9.3 Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type 3/1 (ou type I)

Pour des systèmes partiellement miscibles, une certaine quantité de diluant est soluble dans le solvant et réciproquement une certaine quantité de solvant est soluble dans le diluant. Dans ce cas, on utilise des diagrammes d'équilibre triangulaires sur lesquelles on reporte les compositions (en A, B et C) de chacune des phases. Les compositions sont exprimées en fractions massiques ou molaires). Un exemple est présenté ci dessous et correspond à un système de type 3/1 (3 composés avec 1 paire partiellement miscible).

Chaque sommet correspond à un composé pur. Les mélanges binaires sont sur les cotés du triangle et les mélanges ternaires sont à l'intérieur. Pour le point particulier correspondant au mélange M sur le diagramme, les compositions en A, B et C sont respectivement de 60 %, 20% et 20%. Pour un mélange ternaire, la somme des trois compositions étant égale à 100 %, il suffit donc de connaître deux compositions pour caractériser le mélange.



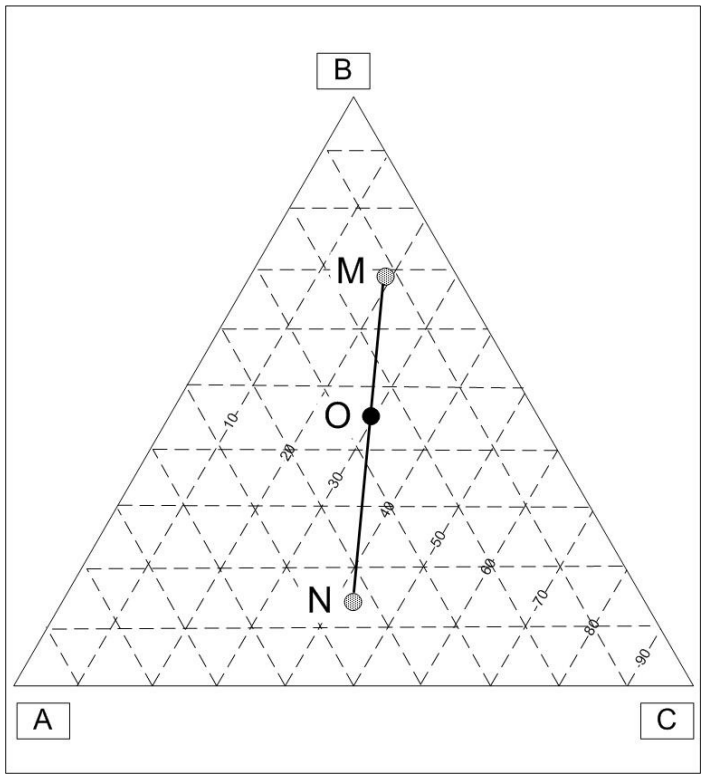
La zone supérieure correspond au domaine des compositions où les trois composés sont miscibles et ne forment qu'une seule phase liquide. Dans ce domaine, l'extraction n'est pas possible. La courbe en cloche délimite la zone à l'intérieure de laquelle deux phases existent. Aux extrémités des **conodales** se trouvent les compositions des phases **raffinat et extrait en équilibre.** Le point P, correspond à la séparation des zones associées au raffinat et à l'extrait.

Sur un diagramme triangulaire, en faisant les bilans matières total et partiel, on peut démontrer que la règle des bras de levier s'applique. Si on verse dans un bêcher une masse m d'une solution M avec une masse n d'une solution N, le mélange résultant O, se trouve sur la droite MN et aura une composition telle que

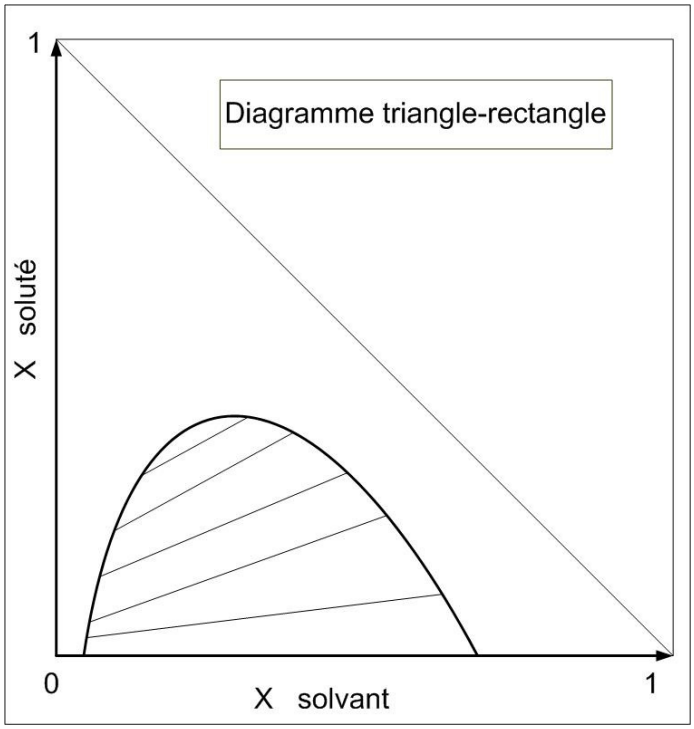
$$\frac{MO}{MN} = \frac{n}{m+n}$$

$$\frac{NO}{NM} = \frac{m}{m+n} \qquad (9.7)$$

$$\frac{OM}{ON} = \frac{n}{m}$$



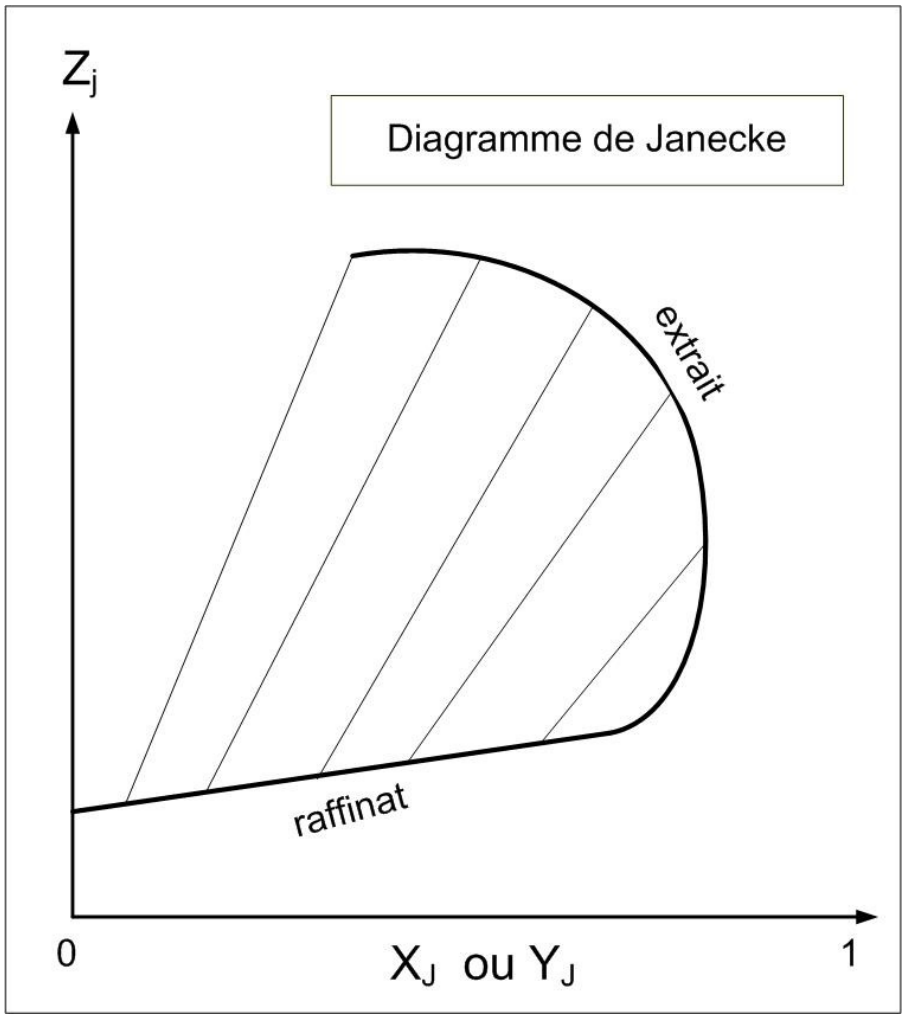
L'information contenue dans un diagramme triangulaire peut aussi être représentée dans un repère habituel. Si on porte, pour chacune des phases, la variation du titre en soluté en fonction du titre en solvant, on obtient le diagramme triangle-rectangle ci-contre. L'origine (0,0) correspond au troisième composé qui n'est pas représenté.



Janecke, au début du siècle, a introduit une représentation intéressante pour résoudre certain problème. Celle-ci consiste à définir des nouvelles variables où les compositions sont exprimées sans tenir compte du solvant. En abscisse, on porte X_J ou Y_J, les compositions du raffinat et de l'extrait. En ordonnée, on porte une variable , Z_j, caractérisant la quantité de solvant.

$$X_J = \left[\frac{soluté}{soluté + diluant}\right]_{Raffinat}$$
$$Y_J = \left[\frac{soluté}{soluté + diluant}\right]_{Extrait} \qquad (9.8)$$
$$Z_J = \left[\frac{solvant}{soluté + diluant}\right]_{Extrait\ ou\ Raffinat}$$

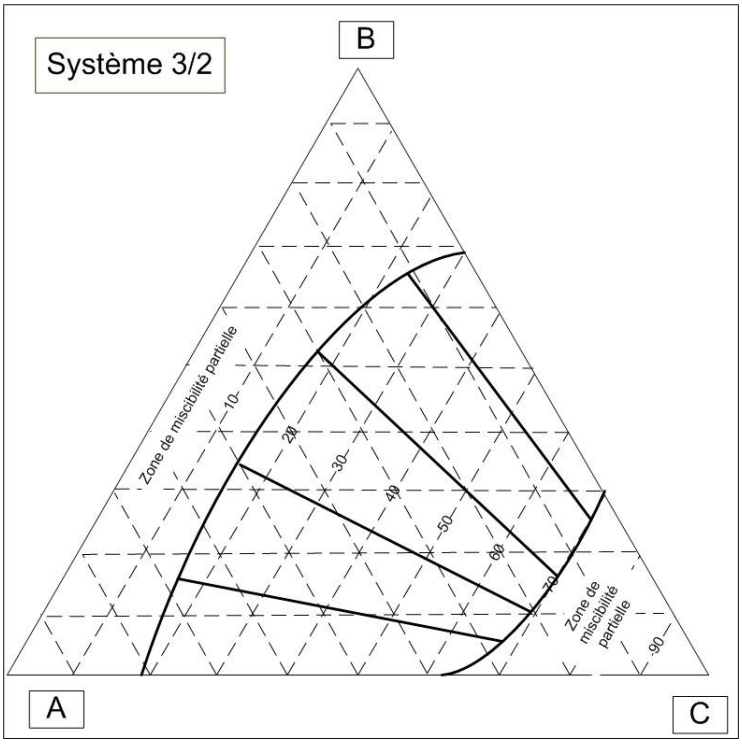
Ce type de diagramme permet de faire des résolutions graphiques analogues à celles de Ponchon-Savarit en distillation.



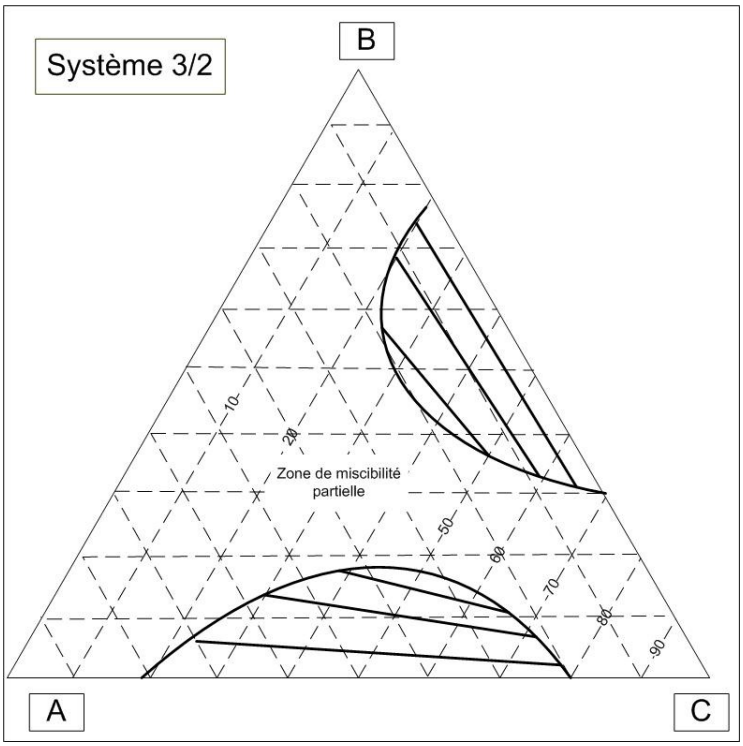
9.4 Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type 3/2 (ou type II)

Pour ces systèmes, il existe deux paires (B-A et B-C) de miscibilité partielle et les diagrammes ci-dessous illustrent les diagrammes d'équilibre correspondants.

Cas 1



Cas 2



9.5 Obtention des données d'équilibre

Si celles-ci ne sont pas déjà dans la littérature, les données d'équilibre d'un système quelconque peuvent s'obtenir par:

expérimentation: on prépare différentes compositions du mélange soluté+diluant+solvant et après obtention de l'équilibre thermodynamique (mélange intense pendant un temps suffisamment long et décantation), on analyse les compositions des phases raffinat et extraite.

simulation: à l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de chaque composé sont les mêmes dans les deux phases. Ce qui se traduit par la relation:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{[\gamma_i]_{Raffinat}}{[\gamma_i]_{Extrait}} \tag{9.9}$$

Les coefficients d'activité peuvent être calculés par différentes méthodes: Van Laar,NRTL, UNIFAC, UNIQUAC.

9.6 Choix d'un solvant

Le choix du solvant résulte d'un compromis entre les différentes caractéristiques optimales:

Bonne sélectivité: en général, c'est le premier facteur auquel on s'intéresse. La séparation de B d'un mélange A-B est d'autant plus facile que la sélectivité α_{B-A} est importante.

Bon coefficient de partage: plus m est élevé, moins de solvant est nécessaire à la récupération du soluté.

Facilité de régénération du solvant: il faut pouvoir récupérer le solvant dans le courant d'extrait (et parfois dans le courant de raffinat). On utilise la distillation, l'extraction ou la cristallisation.

Faible solubilité du solvant dans le diluant: cela minimise les pertes de solvant dans la phase raffinat.

Différence significative des densités des phases: tout procédé d'extraction comprend une étape de décantation permettant la séparation des phases extraite et raffinat. Celle-ci est d'autant plus rapide que ces phases ont des densités différentes (variation d'au moins 2% et mais préférablement de 5%).

Tension interfaciale modérée: celle-ci doit être suffisamment bonne pour permettre la coalescence des gouttes mais elle ne doit être trop élevée car cela réduit l'aire interfaciale d'échange au travers de laquelle le soluté passe de la phase raffinat dans la phase extraite :
- une tension interfaciale élevée, de l'ordre de 50 dynes/cm, engendre la formation de grosses gouttes et réduit la surface d'échange.
- une tension trop faible, de l'ordre de 1 dyne/cm, va engendrer la formation d'une émulsion stable: on ne peut plus séparer les deux phases.

Faible viscosité: en général, on préfère opérer avec des viscosités inférieures à 10 cP afin de minimiser la résistance au transfert de matière et d'augmenter les débits à traiter dans l'équipement.

Solvant peu corrosif: le solvant ne doit pas être plus corrosif que la solution à traiter !

Faibles inflammabilité et toxicité

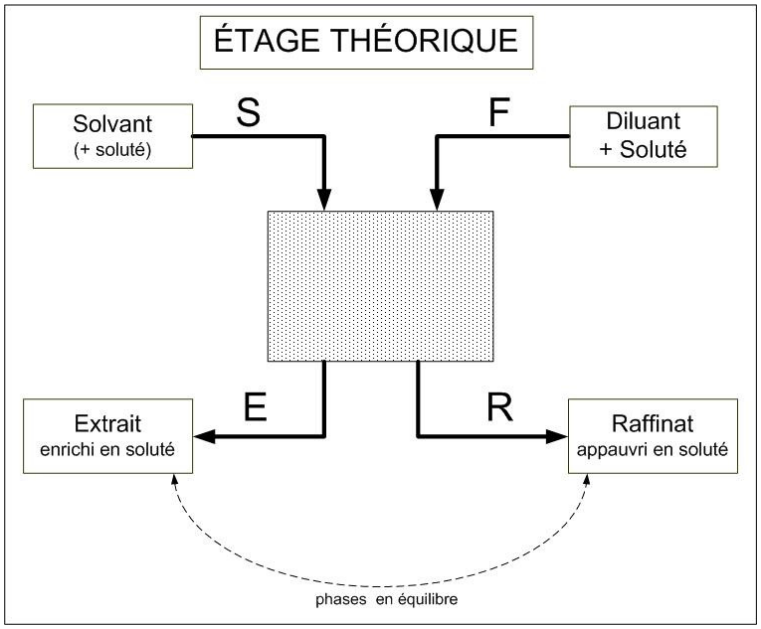
Faible coût du solvant et facilité d'approvisionnement

Chapitre 10

Utilisation des diagrammes ternaires à la détermination du nombre d'étages théoriques

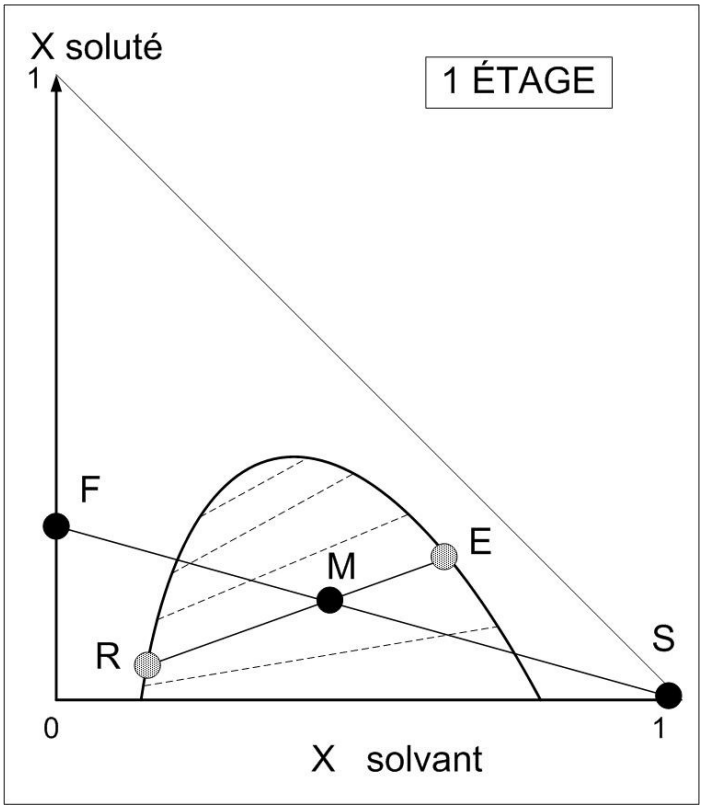
10.1 Étage théorique

Le concept d'étage théorique est important en extraction. En distillation, on se rappelle que la vapeur et le liquide qui sortent d'un plateau (ou étage) théorique sont à l'équilibre thermodynamique. En extraction, il en est de même. Dans l'étage théorique, on considère que les courants qui entrent sont mélangés fortement, pendant un temps suffisamment long, de façon qu'après décantation du mélange les phases extraite et raffinat, qui sortent de l'étage, sont en équilibre thermodynamique.



Il est important de se rappeler que dans l'étage théorique, il n'y a pas de limitation au transfert de matière.

Si on mélange un débit F d'une solution d'alimentation, avec un débit S de solvant dans un étage théorique, le point M caractérisant la composition du mélange résultant, s'obtient par la règle des bras de levier. Les compositions des phases extraite et raffinat sortant de l'étage se trouvent aux extrémités de la conodale passant par M.



Les bilans matières total et partiels sur le solvant (k=i) et sur le soluté (k=j) s'écrivent

$$F + S = M = E + R \tag{10.1}$$

$$Fx_F^k + Sx_S^k = Mx_M^k = Ex_E^k + Rx_R^k \tag{10.2}$$

$$R = M - E \quad \Rightarrow \quad Mx_M^k = Ex_E^k + (M - E)\,x_R^k \Rightarrow E\left(x_E^k - x_R^k\right) = M\left(x_M^k - x_R^k\right)$$

$$E = M - R \quad \Rightarrow \quad Mx_M^k = (M - R)\,x_E^k + Rx_R^k \Rightarrow R\left(x_R^k - x_E^k\right) = M\left(x_M^k - x_E^k\right)$$

$$\Rightarrow \frac{E\left(x_E^k - x_R^k\right)}{R\left(x_R^k - x_E^k\right)} = \frac{M\left(x_M^k - x_R^k\right)}{M\left(x_M^k - x_E^k\right)} \quad \Rightarrow \frac{E}{R} = \frac{\left(x_M^k - x_R^k\right)\left(x_R^k - x_E^k\right)}{\left(x_M^k - x_E^k\right)\left(x_E^k - x_R^k\right)} = \frac{\left(x_M^k - x_R^k\right)}{\left(x_E^k - x_M^k\right)}$$

Sur le diagramme rectangle de coordonnées $\left(x^i, x^j\right)$, on a donc:

$$\frac{E}{R} = \frac{x_M^k - x_R^k}{x_E^k - x_M^k} = \frac{MR}{ME} \tag{10.3}$$

De même, on peut démontrer que :

$$\frac{F}{S} = \frac{x_M^k - x_S^k}{x_F^k - x_M^k} = \frac{MS}{MF} \tag{10.4}$$

Appliquons l'équation 10.3 pour k=i et k=j (les axes du diagramme rectangle), on a donc :

$$\frac{x_M^i - x_R^i}{x_E^i - x_M^i} = \frac{x_M^j - x_R^j}{x_E^j - x_M^j} \tag{10.5}$$

$$\Rightarrow \frac{x_E^j - x_M^j}{x_E^i - x_M^i} = \frac{x_M^j - x_R^j}{x_M^i - x_R^i} \tag{10.6}$$

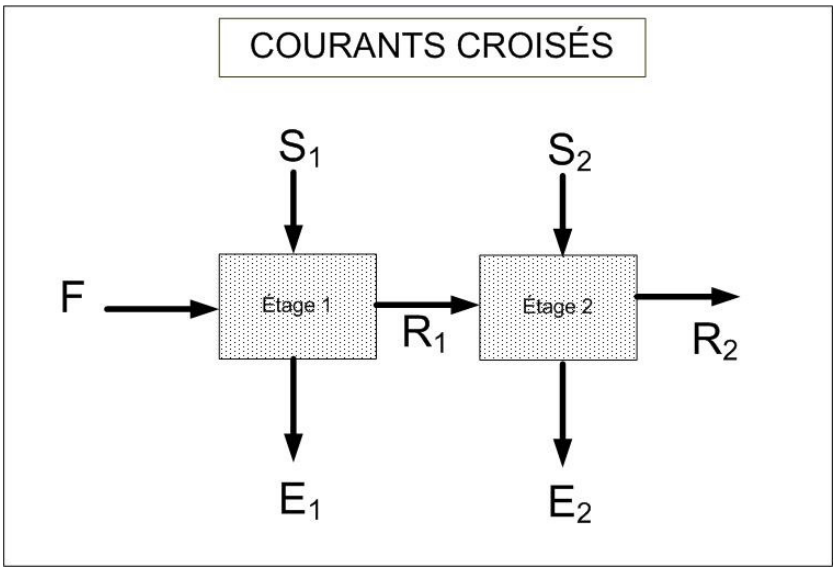
Le membre de gauche correspond à la pente de la droite EM alors que le membre de droite correspond à la pente de la droite MR. Deux droites de même pente qui passent par un point commun (M) sont donc confondues**. Les points E,R,M sont alignés**. De même, en utilisant l'équation 10.4, on démontre que **F,S,M sont alignés.**

A retenir: les équations caractérisant l'étage théorique sont:

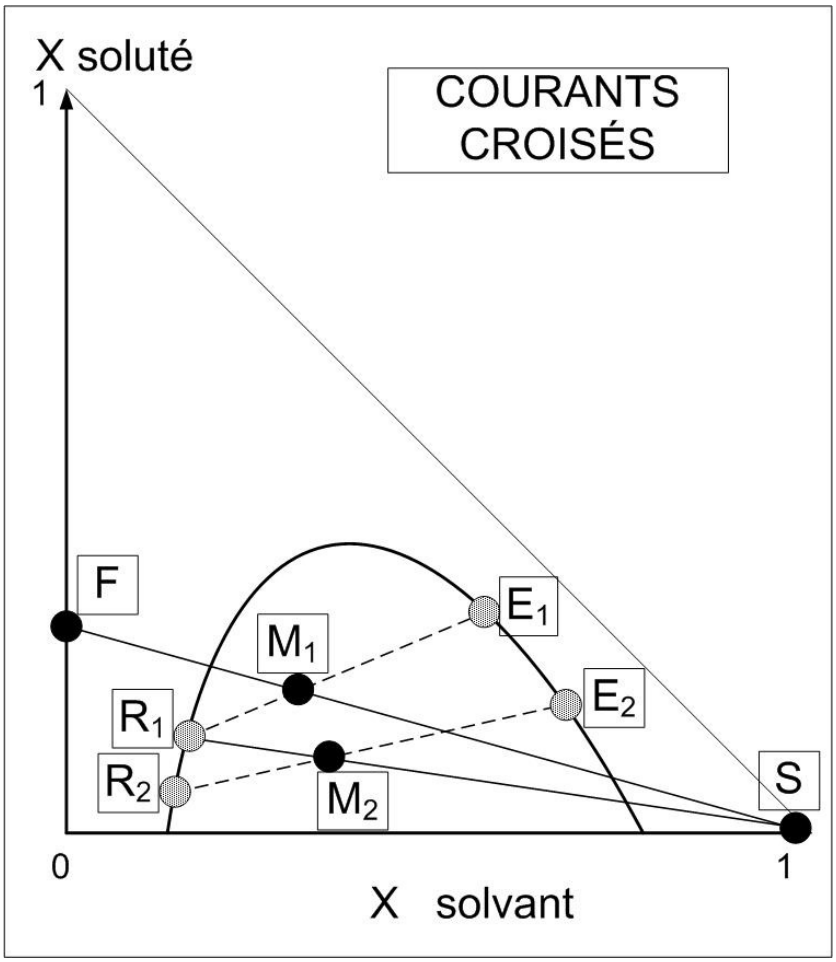
- les équations de bilans matières (total, partiel) entre les courants d'entrée et de sortie
- les équations associées à l'équilibre thermodynamique des courants sortant de l'étage (graphiquement, cela correspond aux extrémités d'une conodale).

10.2 Extraction à courants croisés

Comme illustré ci-contre dans le cas de deux étages, le raffinat sortant du premier étage est envoyé dans le deuxième étage. Cette configuration est cependant moins intéressante que celle à contre-courant que nous verrons plus loin, car à performance identique, elle entraîne une trop forte consommation de solvant.

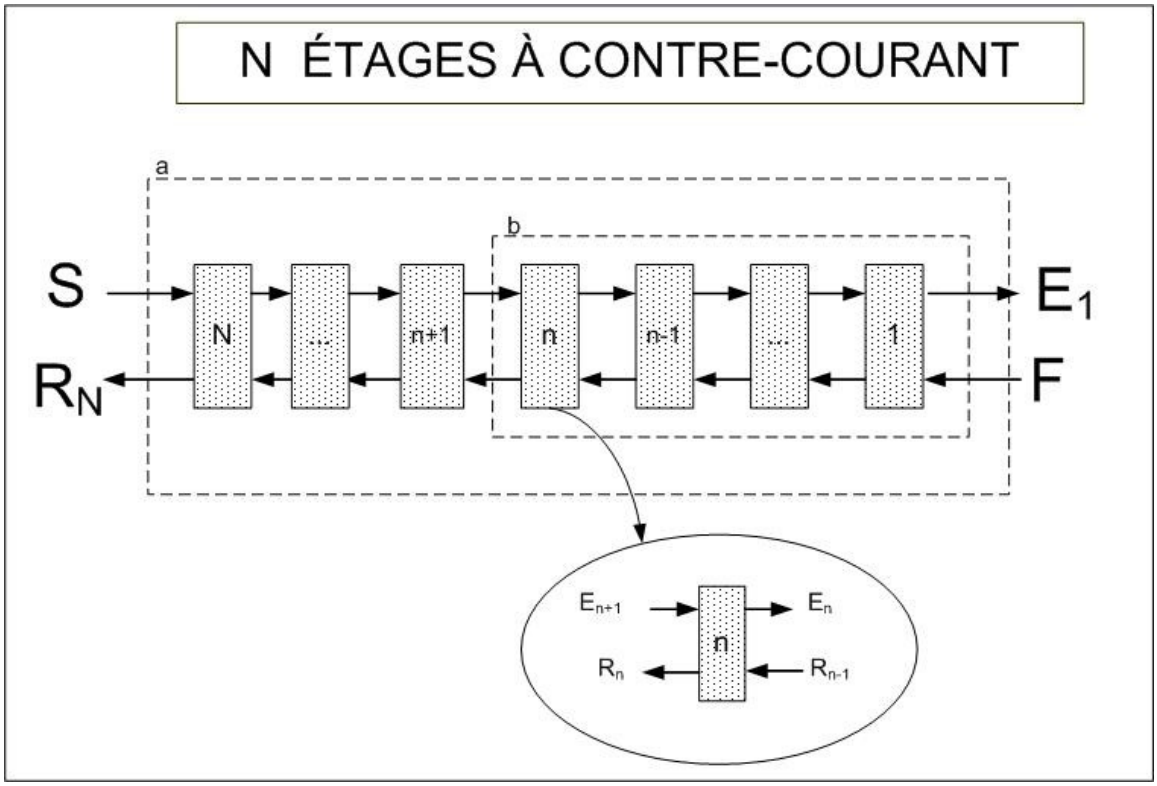


La construction est simple: dans le premier étage, on mélange le courant F avec du solvant S, ce qui conduit à l'obtention du point de mélange M_1. Après avoir obtenu équilibre, la conodale passant par M_1 indique que l'on récupère l'extrait E_1 et le raffinat R_1. Ce dernier est ensuite mélangé avec le solvant S pour donner le point de mélange M_2, puis les phases E_2 et R_2.



10.3 Extraction à contre-courant

La grande majorité des opérations d'extraction fonctionne à contre-courant. Il s'agit d'une cascade de N étages théoriques. La solution d'alimentation à traiter (F) et le solvant (S) sont introduits respectivement au premier et au dernier étages. Sur ces étages on récupère respectivement les courants d'extrait (E_1) et de raffinat (R_N). Entre les étages, l'extrait E_n est envoyé dans l'étage (n-1) et le raffinat R_n est envoyé dans l'étage (n+1).



En écrivant les bilans matières (partiel et total) sur l'ensemble du système (encadré a) (identiques aux équations 10.1 et 10.2) on démontre que:

- F, S, M sont alignés
- E_1, R_N, M sont alignés

Prenons les bilans et faisons apparaître le débit net de matière:

$$F + S = R_N + E_1 \quad \Rightarrow F - E_1 = R_N - S \quad = P \tag{10.7}$$

$$F x_F^k - E_1 x_{E,1}^k = R_N x_{R,N}^k - S x_S^k = P x_P^k \tag{10.8}$$

L'équation 10.8 est valable pour k=i (titre en solvant) et pour k=j (titre en soluté) et

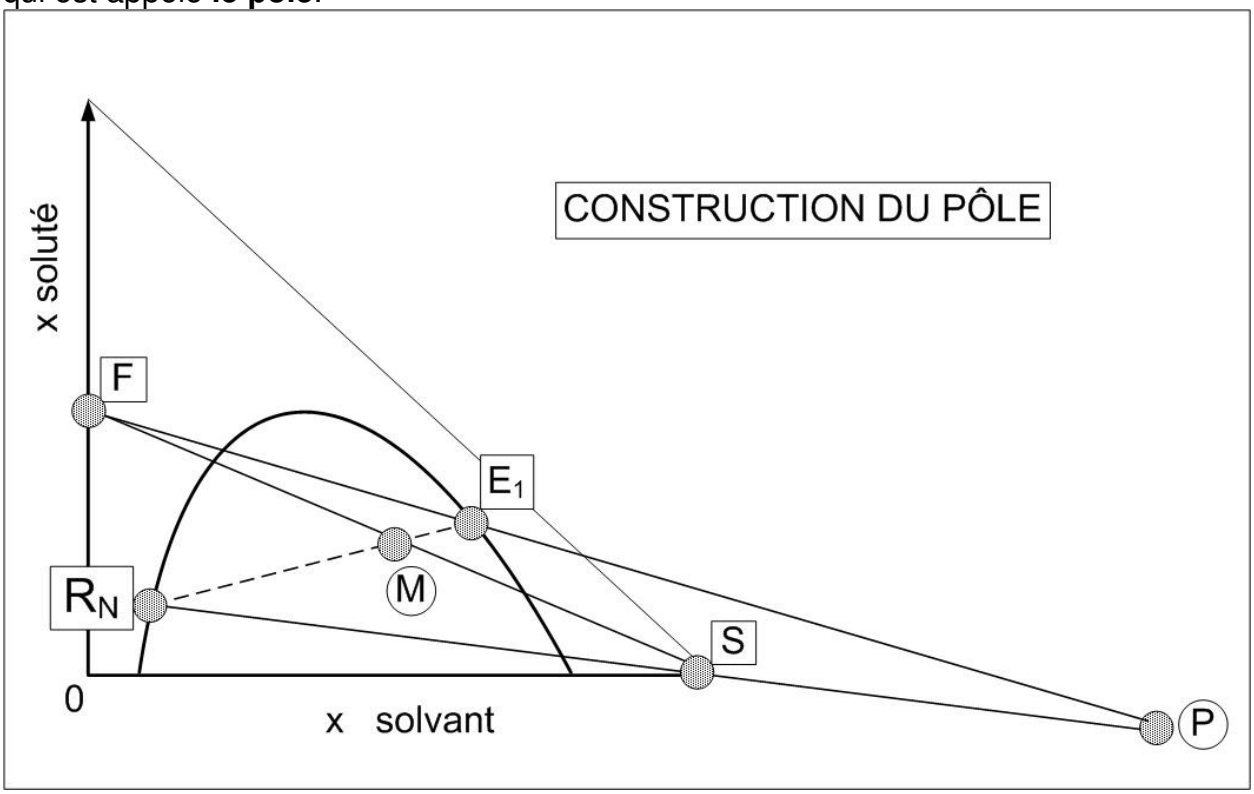
définit ainsi un point P du diagramme de coordonnées $\left(x_P^i, x_P^j\right)$

Reprenons les équations de bilans en faisant intervenir P:

$$F = E_1 + P \qquad F x_F^k = E_1 x_{E,1}^k + P x_P^k \tag{10.9}$$

$$R_N = S + P \qquad R_N x_{R,N}^k = S x_S^k + P x_P^k \tag{10.10}$$

Sous cette forme, les équations 10.9 et 10.10 similaires à 10.1 et 10.2 indiquent donc que **les points F,E_1,P sont alignés** et que **les points R_N,S, P sont alignés**. L'intersection des droites FE_1 et R_NS permet donc de positionner facilement le point **P** qui est appelé **le pôle**.



Faisons les bilans entre les étages 1 et n (encadré b sur la figure de la page précédente) et utilisons le pôle:

$$F + E_{n+1} = E_1 + R_n \qquad \Rightarrow R_n - E_{n+1} = F - E_1 = P \tag{10.11}$$

$$R_n x_n^k - E_{n+1} x_{E,n+1}^k = P x_P^k \tag{10.12}$$

- Ces équations indiquent donc que les points: **R_n, E_{n+1} et P** sont alignés. R_n et E_{n+1} correspondent **aux courants qui se croisent** entre deux étages.

- **La droite R_nE_{n+1}** s'appelle **la droite opératoire** et **toutes les droites opératoires passent par le pôle P**.

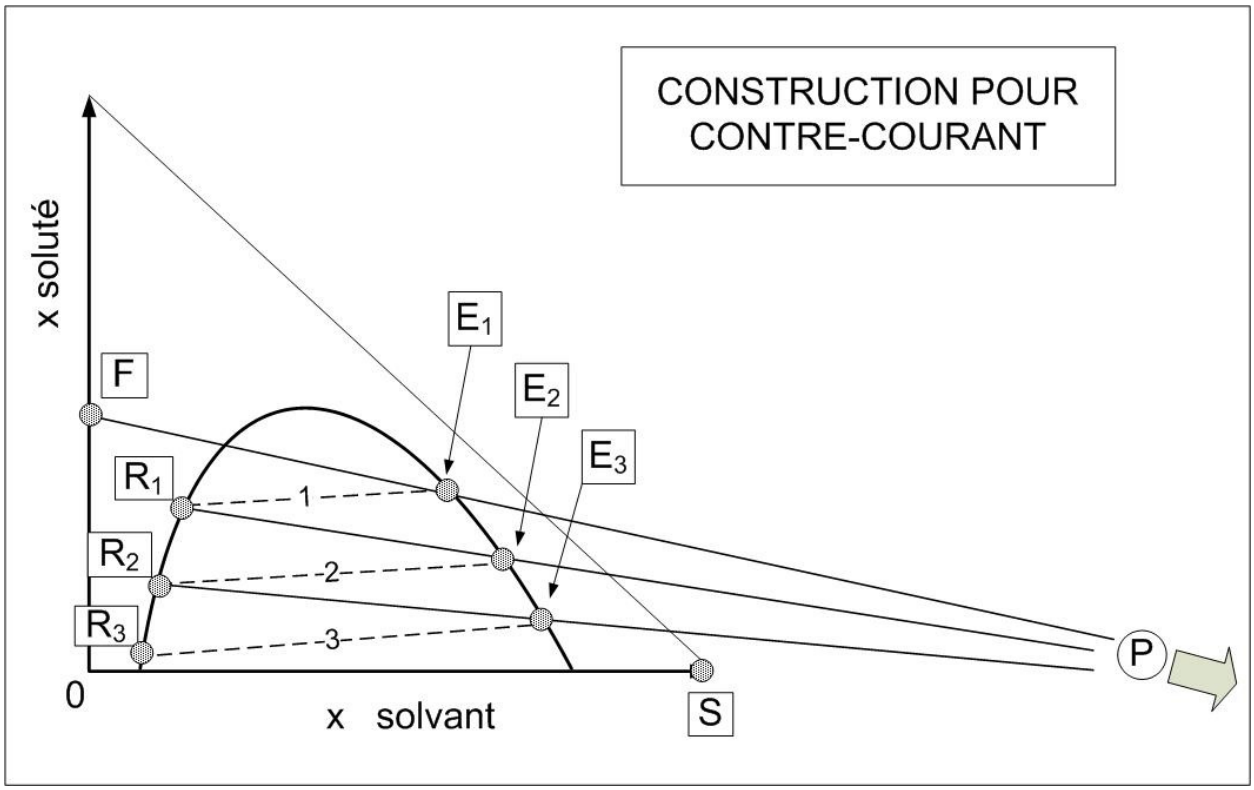
Principe de la construction graphique

Pour résoudre l'extraction à contre-courant, pour chaque étage la résolution des équations de bilans matière conduit à tracer une droite opératoire et l'équilibre thermodynamique conduit à tracer une conodale. Pour la construction, il faut donc simplement retenir que:

a) les courants qui se croisent se trouvent sur une droite opératoire
b) les courants qui sortent d'un étage sont aux extrémités d'une conodale

Sur l'exemple ci-dessous qui présente trois étages, on pourra identifier les différentes étapes de la construction graphique:

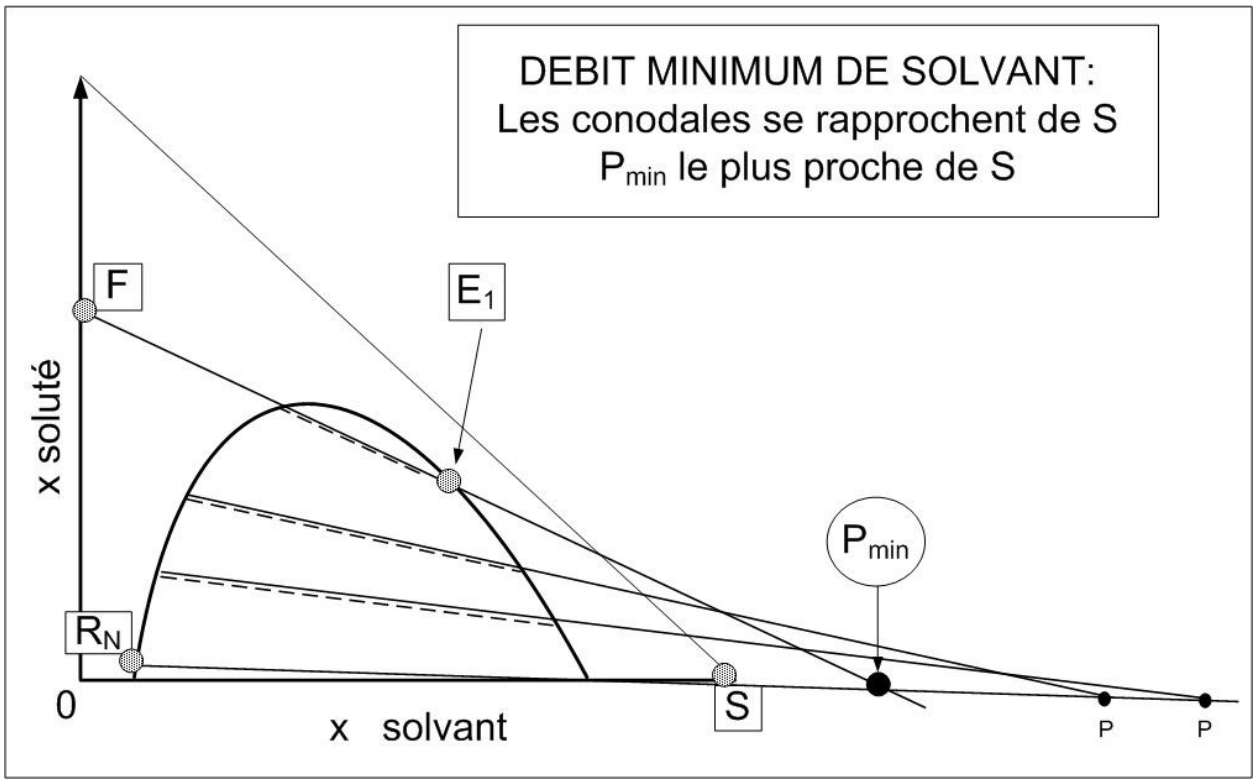
1) L'intersection FE_1 avec R_NS donne le pôle P (voir figure p 10.5)
2) On considère le point E_1. On trace la conodale passant par E_1 qui donne le point R_1.
3) On trace R_1P qui coupe le diagramme d'équilibre en E_2.
4) Et on continue comme en 2): conodale par E_2 qui donne R_2; on rejoint le pôle et on trouve E_3



Débit minimum de solvant:

Pour une séparation donnée, le fonctionnement avec un débit minimum de solvant correspond au cas limite où l'on utiliserait un nombre infini d'étages. Graphiquement, l'obtention d'un nombre infini d'étages s'obtient lorsqu'il y a superposition d'une droite opératoire avec une conodale.

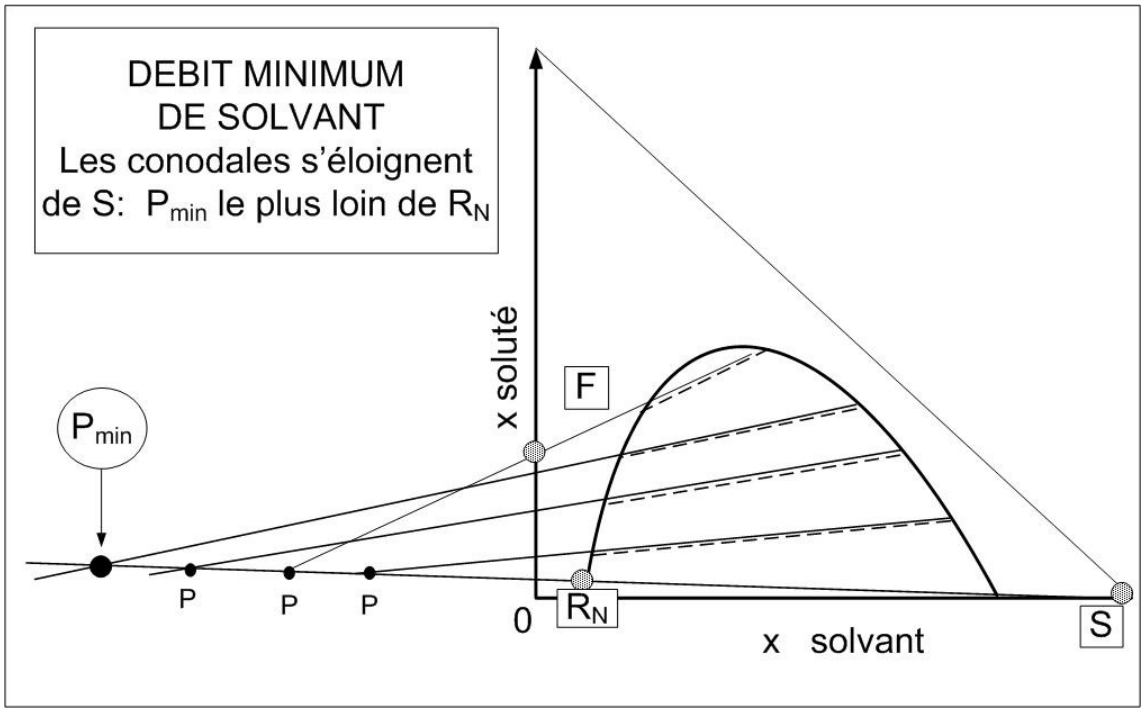
Considérons le premier cas suivant où les conodales se rapprochent de S. Pour trouver le débit minimum de solvant, on extrapole les conodales dont les intersections avec la droite $R_N S$ définissent différents pôles. Le pôle le plus proche de S correspond à l'opération avec le débit minimum de solvant. Sur l'exemple, il s'agit de la conodale passant par F. Très souvent cette conodale permet effectivement d'identifier le pôle associé au débit minimum. Cependant, ce n'est pas toujours le cas.



Le débit minimum étant trouvé, on pourra estimer le débit de fonctionnement en le prenant dans la gamme de 1.3 à 1.6 fois le débit minimum. Il existe aussi un débit maximal de solvant (à ne pas dépasser) pour lequel le point de mélange F+S sort de la zone d'immiscibilité et la séparation devient donc impossible.

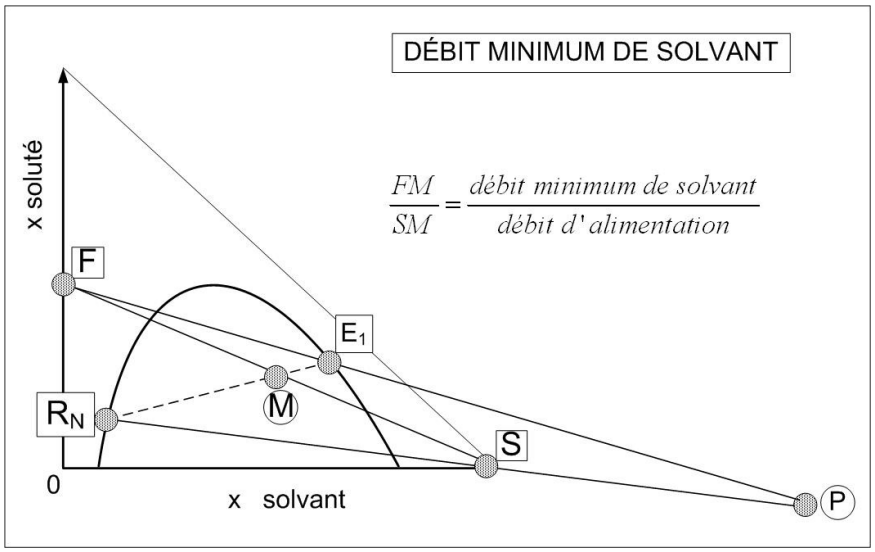
Remarque : pour un procédé donné, le choix final du débit de solvant nécessiterait une analyse technico-économique : coût d'investissement vs coût d'opération (dont le recyclage du solvant).

Dans ce deuxième exemple, pour lequel les conodales s'éloignent de S, on retiendra comme pôle associé au débit minimum, l'intersection des conodales la plus loin de S. Sur l'exemple ci-contre, il ne s'agit pas de la conodale passant par F.



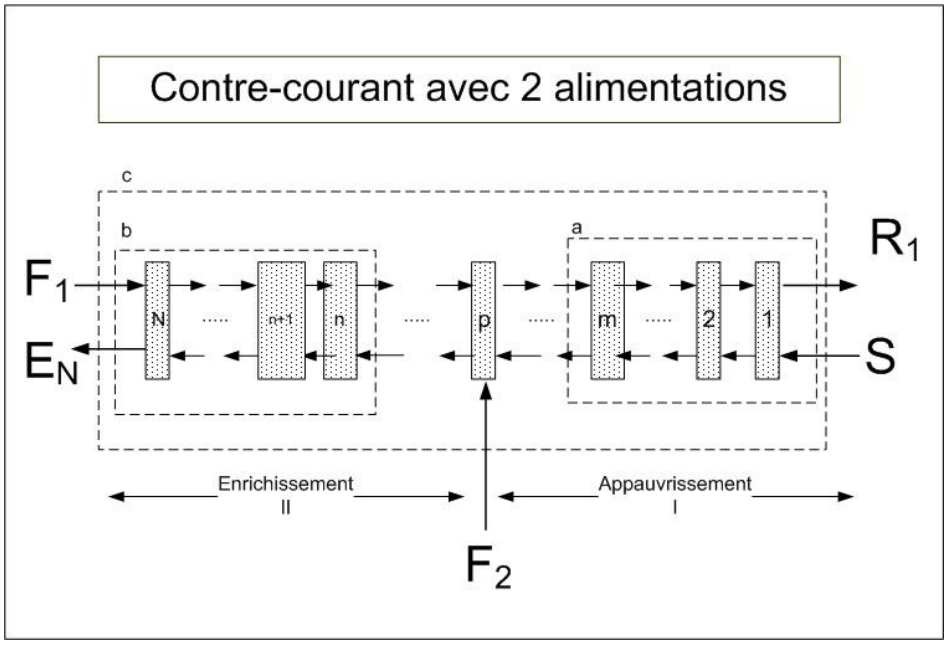
Le pôle du débit minimum étant trouvé, la valeur du débit minimum de solvant s'obtient en utilisant les règles classiques de construction:

- on trace FP_{MIN}, on trouve E_1
- l'intersection FS et R_NE_1 donne M
- l'utilisation de la règle des bras de levier (équation 10.4) donne le débit minimum de solvant



10.4 Contre-courant avec deux alimentations

Dans le cas où l'on disposerait de deux alimentations ayant des compositions différentes en soluté, plutôt que de les mélanger avant de les envoyer dans un extracteur pour récupérer le soluté, il serait préférable de les introduire séparément comme illustré ci-contre.



De part et d'autre de F_2, on définit les zones d'enrichissement et d'épuisement (enrichissement de l'extrait en soluté, appauvrissement du raffinat en soluté).

Faisons les bilans matières sur l'enveloppe a comprenant les étages 1 à m:

$$S + R_{m+1} = R_1 + E_m \qquad \Rightarrow \quad R_{m+1} - E_m = R_1 - S = P_I$$

$$\Rightarrow \qquad R_{m+1} = P_I + E_m \qquad R_1 = P_I + S \tag{10.13}$$

$$R_{m+1} x^k_{R,m+1} = P_I x^k_{P_I} + E_m x^k_{E,m} \qquad R_1 x^k_{R,1} = P_I x^k_{P_I} + S x^k_S \tag{10.14}$$

Les équations 10.13 et 10.14 indiquent donc que les courants qui se croisent

- **R_{m+1} et E_m sont alignés avec le pôle P_I.**
- **R_1 et S sont alignés avec le pôle P_I.**

De même sur l'enveloppe b comprenant les étages n à N, on pourra écrire :

$$F_1 + E_{n-1} = E_N + R_n \quad \Rightarrow R_n - E_{n-1} = F_1 - E_N = P_{II}$$

$$R_n = P_{II} + E_{n-1} \qquad F_1 = P_{II} + E_N \tag{10.15}$$

$$R_n x^k_{R,n} = P_{II} x^k_{P_{II}} + E_{n-1} x^k_{E,n-1} \qquad F_1 x^k_{F_1} = P_{II} x^k_{P_{II}} + E_N x^k_{E,N} \tag{10.16}$$

Les équations 10.15 et 10.16 indiquent donc que les courants qui se croisent

- **R_n et E_{n-1} sont alignés avec le pôle P_{II}.**
- **F_1 et E_N sont alignés avec le pôle P_{II}.**

Un bilan sur l'enveloppe c comprenant tout le système donne finalement:

$$F_1 + F_2 + S = E_N + R_1 = \quad \Rightarrow (F_1 - E_N) + F_2 = (R_1 - S) \Rightarrow P_{II} + F_2 = P_I \qquad (10.17)$$

$$x_{P_{II}}^k P_{II} + x_{F_2}^k F_2 = x_{P_I}^k P_I \qquad (10.18)$$

- **Les points (P_I,P_{II},F_2) sont alignés**.

On peut écrire aussi

$$F_1 + F_2 + S \quad = M = E_N + R_1 \qquad (10.19)$$

$$M x_M^k = E_N x_{E,N}^k + R_1 x_{R,1}^k \qquad (10.20)$$

- **Les points (M, R_1,E_N) sont alignés**.

Et finalement

$$(F_1 + F_2) + S = E_N + R_1 \Rightarrow F_T = (R_1 - S) + E_N = P_I + E_N \qquad (10.21)$$

$$F_T x_{FT}^k = P_I x_{PI}^k + E_N x_{E,N}^k \qquad (10.22)$$

- **Les points (F_T,P_I,E_N) sont alignés**.

Pour la construction graphique, on utilisera donc les deux pôles P_I, P_{II}, le point de mélange du système M et le point correspondant au mélange des deux alimentations F_T. La construction graphique avec 2 alimentations est donc la suivante:

a) Position des pôles:

P_I: - on place F_T=F_1+F_2
- on place M, on trouve R_1 (ou E_N)
- P_1 est à l'intersection des droites R_1S et F_TE_N

P_{II} - P_{II} est à l'intersection des droites E_NF_1 et P_IF_2

b) Construction pour le nombre d'étages:

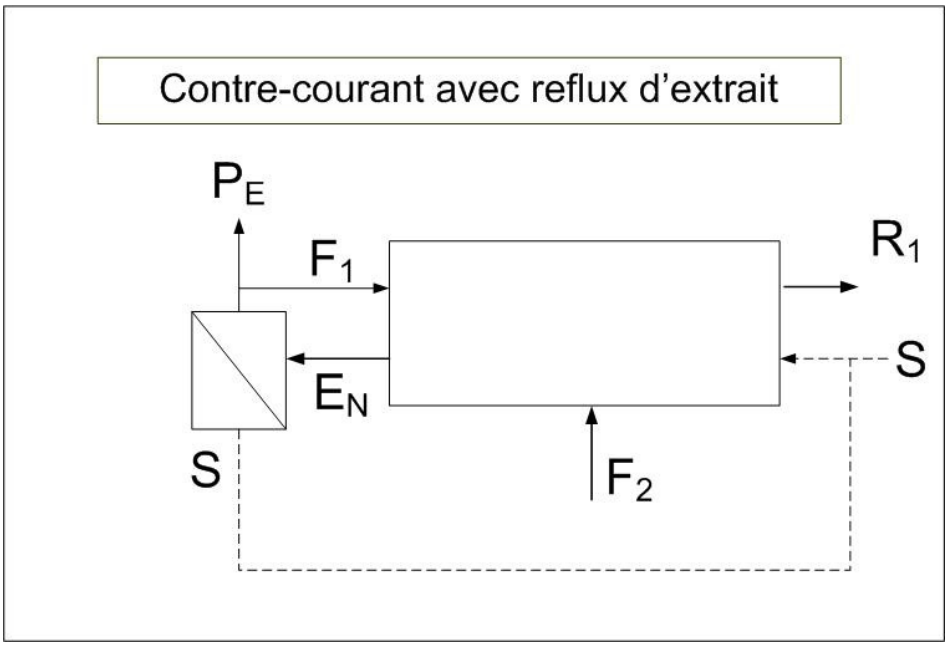
- pour la zone I, utilisation du pôle P_I
- pour la zone II, utilisation du pôle P_{II}
- on change de pôle quand la conodale traverse la droite P_I,$P_{II}F_2$; cette conodale correspond au plateau optimal d'alimentation.

Pour placer les pôles, on peut aussi utiliser les relations classiques qui découlent de la règle des bras de levier:

$$\frac{R_1}{S} = \frac{P_I S}{P_I R_I} \qquad et \qquad \frac{F_1}{E_N} = \frac{P_{II} E_N}{P_{II} F_1} \qquad (10.23)$$

10.5 Contre-courant avec reflux d'extrait

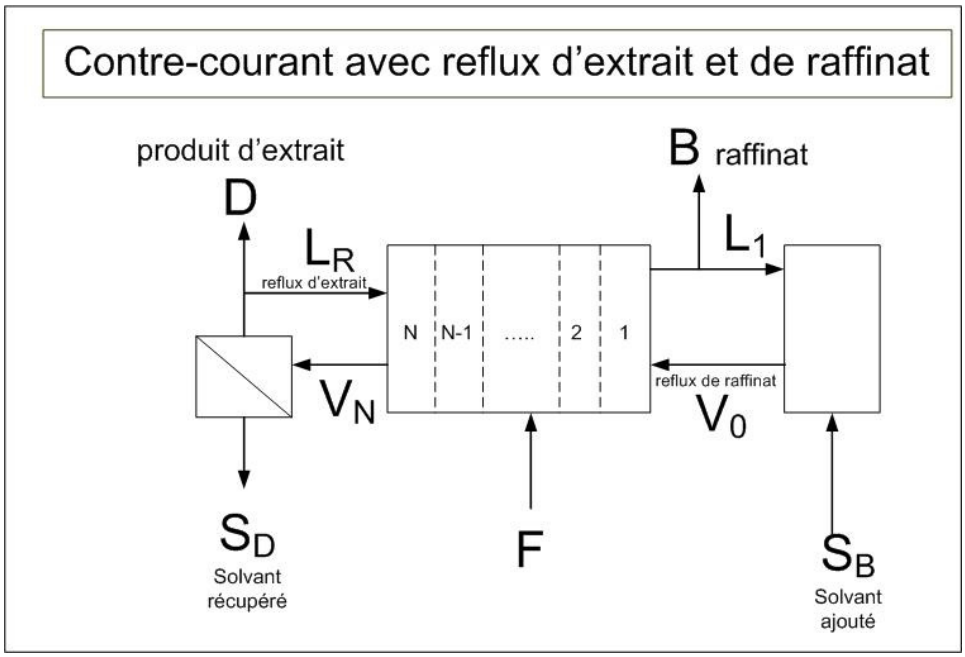
Le contre-courant simple fait apparaître une limitation thermodynamique évidente: la concentration de l'extrait produit ne pourra pas dépasser la valeur correspondant à l'équilibre avec l'alimentation. Afin d'obtenir une phase extraite plus riche en soluté, on utilise le reflux d'extrait qui consiste à retourner dans la colonne un mélange (F_1) soluté-diluant plus riche que l'alimentation initiale. Ce mélange est obtenu après séparation du solvant (par distillation par exemple) du courant d'extrait E_N. La construction dans ce cas est similaire à celle vue précédemment pour deux alimentations.



Le reflux d'extrait est utilisé principalement pour les systèmes de type 3/2 (voir figure cas 1 de la page 9.8).

10.6 Contre-courant avec reflux d'extrait et de raffinat (utilisation du diagramme de Janecke

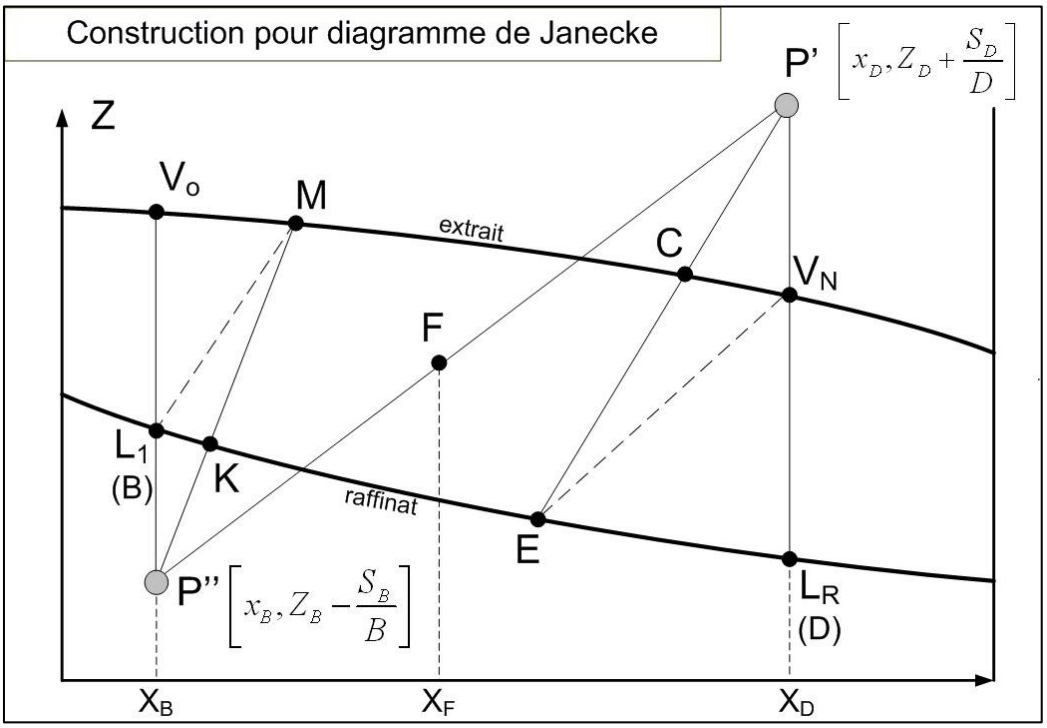
Bien que le reflux de raffinat soit rare, il est intéressant de le présenter pour mieux reconnaître l'analogie avec la distillation. En effet, le diagramme de Janecke permet d'utiliser une méthode de résolution graphique identique à la méthode de Ponchon Savarit. En distillation, en pied de colonne, on ajoute de la chaleur au bouilleur (pour produire une vapeur) et en tête, on condense (chaleur récupérée) afin d'obtenir le distillat et de retourner le reflux. En extraction, en pied on ajoute du solvant (pour créer la formation de la deuxième phase et en tête on sépare le solvant pour récupérer le produit d'extrait et retourner le reflux (riche en soluté). Sur le diagramme de Janecke, l'ordonnée Z_j qui est reliée à la quantité de solvant est analogue à l'enthalpie.



En gardant des notations similaires à celles utilisées en distillation, voici les variables pertinentes:

B	raffinat	(débit en kg/hr, solvant non-compris)
D	produit d'extrait	(débit en kg/hr, solvant non-compris)
F	alimentation	(débit en kg/hr, solvant non-compris)
S_D	solvant récupéré en tête	(débit en kg/hr)
S_B	solvant ajouté en pied	(débit en kg/hr)
L	courant de raffinat	(débit en kg/hr, solvant non-compris)
V	courant d'extrait	(débit en kg/hr, solvant non-compris)
X	(soluté)/(soluté +diluant) en phase raffinat	
Y	(soluté)/(soluté +diluant) en phase extraite	
Z	(solvant)/(soluté+diluant) (en phases raffinat ou extraite)	

Le résumé de la construction graphique de type Ponchon-Savary appliquée à l'extraction sur un diagramme de Janecke est présenté ci-après.



Section de la colonne	Segments	Signification
enrichissement	P'D	solvant récupéré en tête (en kg de S_D par kg de D)
enrichissement	CP'/EP'	L/V entre deux 2 étages
enrichissement	V_NP'/DP'	L/V en tête de colonne
enrichissement	V_NP'/V_ND	L/D en tête de colonne
épuisement	P"B	solvant ajouté en pied (en kg de S_B par kg de B)
épuisement	MP"/KP"	$\overline{L}/\overline{V}$ entre deux 2 étages
épuisement	MP"/MK	$\overline{L}/B$ en pied de colonne

On rappelle les coordonnées sur le graphique Z

$$X_J = \left[\frac{soluté}{soluté + diluant}\right]_{Raffinat} \quad Y_J = \left[\frac{soluté}{soluté + diluant}\right]_{Extrait} \quad Z_J = \left[\frac{solvant}{soluté + diluant}\right]_{Extrait\ ou\ Raffinat}$$

Chapitre 11

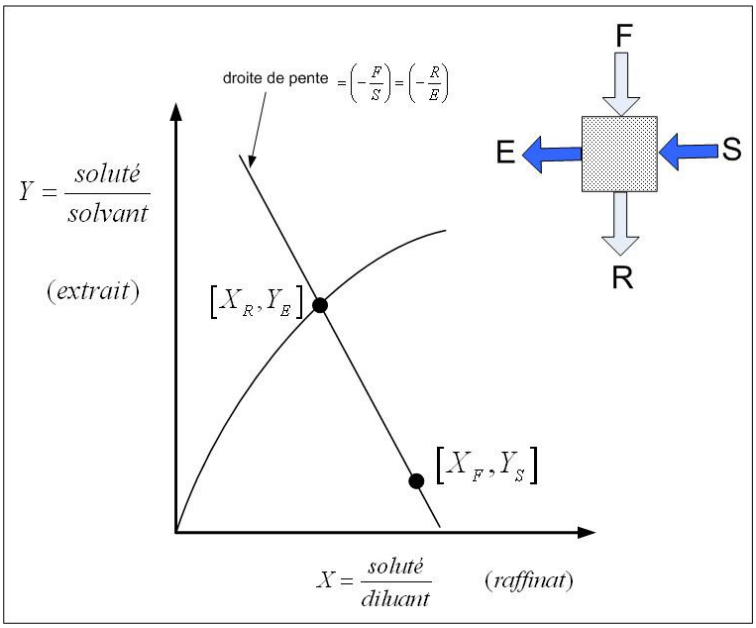
Nombre d'étages théoriques dans les systèmes immiscibles

Dans un grand nombre de cas**, solvant et diluant sont immiscibles**. Seul le soluté transfert du raffinat vers l'extrait. L'utilisation des variables X et Y définies au paragraphe 9.1 devient alors très intéressante car les débits de diluant et de solvant sont constants tout au long du processus d'extraction.

11.1 Extraction sur un étage

Appelons F et S les débits massiques (ou molaires) de diluant et de solvant des courants qui entrent dans l'étage **(ces débits ne tiennent pas compte du soluté)**.

Les concentrations en soluté sont exprimées par les rapports massiques (ou molaires) X_F (soluté/diluant) et Y_S (soluté/solvant) .



Pour un solvant pur, on a Y_S=0.

Les bilans de matière donnent:

$$F = R \quad et \quad S = E \tag{11.1}$$

$$FX_F + SY_S = EY_E + RX_R \quad \Rightarrow \quad F\left(X_F - X_R\right) = S\left(Y_E - Y_S\right) \tag{11.2}$$

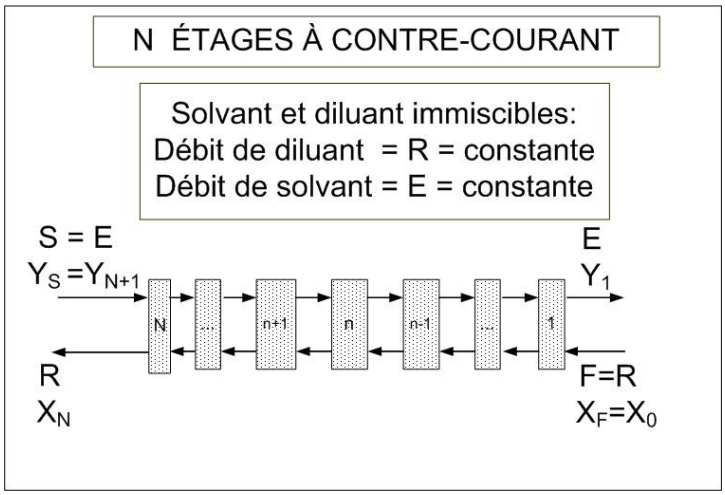
$$Y_E = -\left(\frac{F}{S}\right)X_R + \left(\frac{F}{S}\right)X_F + Y_S \tag{11.3}$$

L'équation [11.3] indique que les compositions d'équilibre (X_R,Y_E) en sortie de l'étage vérifient l'équation d'une droite passant par le point (X_F,Y_S). Comme les courants vérifient aussi la relation d'équilibre thermodynamique, pour trouver graphiquement les compositions de sortie, il suffit de déterminer l'intersection de la courbe d'équilibre avec la droite de pente (-F/S) passant par (X_F,Y_S) (voir figure ci-dessus),

11.2 Extraction à contre-courant: méthode de Mc Cabe et Thiele

Bilan sur tout le système:

$$RX_0 + EY_{N+1} = RX_N + EY_1$$
$$\Rightarrow \frac{R}{E} = \frac{Y_1 - Y_{N+1}}{X_0 - X_N} \qquad (11.4)$$

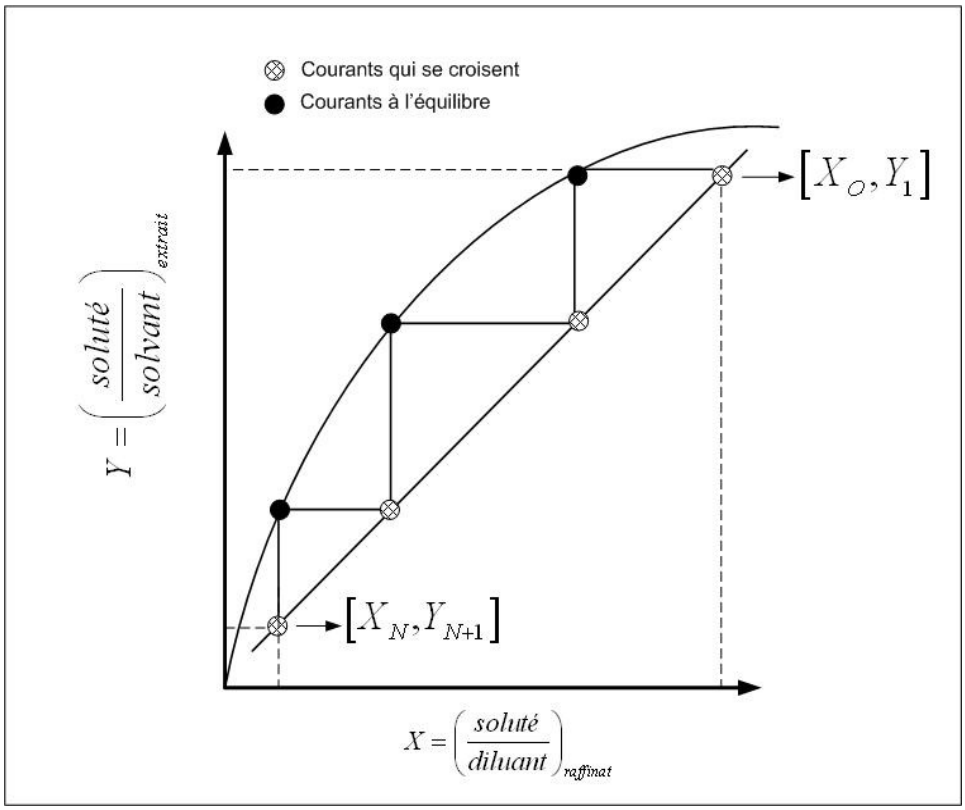


L'équation [11.4] indique que la droite passant par les points $[X_N, Y_{N+1}]$ et $[X_0, Y_1]$ a une pente égale à (R/E). Les points ainsi définis correspondent aux courants qui se croisent aux extrémités de l'extracteur.

Faisons un bilan entre les étages 1 et n:

$$RX_0 + EY_{n+1} = RX_n + EY_1 \quad \Rightarrow Y_{n+1} = \left(\frac{R}{E}\right) X_n + \left(\frac{EY_1 - RY_0}{E}\right) \qquad (11.5)$$

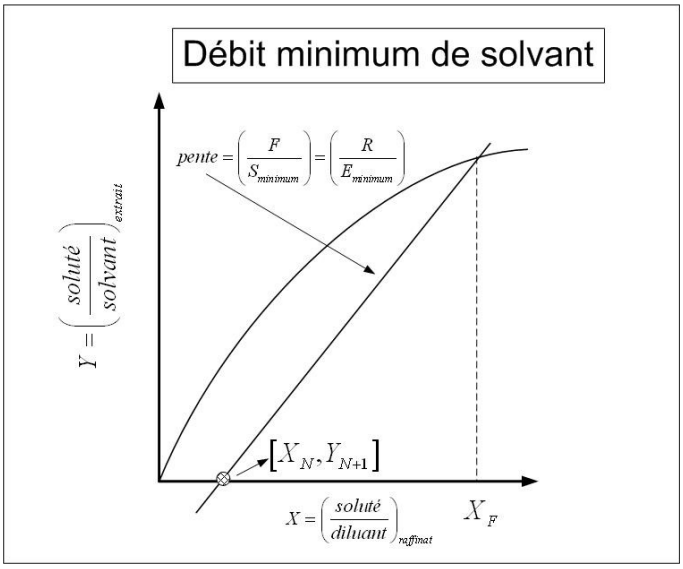
L'équation [11.5] indique que les compositions de deux courants qui se croisent entre deux étages vérifient l'équation d'une droite qu'on appelle **la droite opératoire** de pente (R/E). Dans le cas particulier où n=N, le point $[X_N, Y_{N+1}]$ vérifie donc l'équation de la droite opératoire. Il en est de même pour le point $[X_0, Y_1]$. De plus, on sait que les courants qui sortent d'un étage sont sur la courbe d'équilibre : la résolution graphique est similaire à la méthode de Mc Cabe et Thiele



Débit minimum de solvant:

Le débit minimum correspond à un nombre infini d'étages qui s'observe lorsque la droite opératoire rencontre la courbe d'équilibre. Pour trouver le débit minimum, on trace la droite passant par $[X_N, Y_{N+1}]$ qui coupe la courbe d'équilibre à $X=X_F$. La pente donne alors la valeur du rapport F/S_{min} $(=R/E_{min})$.

Remarque: ci-contre, on utilise du solvant pur et on a donc $Y_{N+1}=0$



11.3 Extraction à contre-courant: relation de Kremser

Il est possible d'obtenir une solution analytique de l'extraction en contre-courant, dans le cas où la relation d'équilibre thermodynamique est une droite: $Y^*=mX$. En utilisant les notations de la figure en haut de la page 11.2, écrivons les équations de bilan matière sur l'étage 1:

$$RX_0 + EY_2 = RX_1 + EY_1 \quad et \quad Y_1 = mX_1$$

$$\Rightarrow RX_0 + EY_2 = R\left(\frac{Y_1}{m}\right) + EY_1 \Rightarrow Y_1\left(E + \frac{R}{m}\right) = RX_0 + EY_2$$

$$\Rightarrow Y_1\left(1 + \frac{R}{mE}\right) = \frac{R}{E}X_0 + Y_2 \qquad et\ posons \quad A = \left(\frac{R}{mE}\right) \quad facteur\ d'extraction$$

$$Y_1 = \frac{Y_2 + m\,A\,X_0}{A+1} \tag{11.6}$$

De même pour l'étage 2 on aurait:

$$Y_2 = \frac{Y_3 + m\,A\,X_1}{A+1} = \frac{Y_3 + A\,Y_1}{A+1} \tag{11.7}$$

En remplacant 11.6 dans 11.7, on obtient

$$Y_2\left(A+1\right)=Y_3+A\,Y_1 \quad \Rightarrow Y_2\left(A+1\right)=Y_3+A\left(\frac{Y_2+m\,A\,X_0}{A+1}\right)$$

$$\Rightarrow Y_2=\frac{\left(A+1\right)Y_3+mA^2X_0}{A^2+A+1} \Rightarrow \quad \left(A-1\right)Y_2=\frac{\left(A-1\right)\left(A+1\right)Y_3+\left(A-1\right)mA^2X_0}{\left(A^2+A+1\right)}$$

$$\Rightarrow Y_2=\frac{\left(A-1\right)\left(A+1\right)Y_3+\left(A-1\right)mA^2X_0}{\left(A-1\right)\left(A^2+A+1\right)}=\frac{\left(A^2-1\right)Y_3+A^2\left(A-1\right)mX_0}{\left(A^3-1\right)}$$

$$Y_2=\frac{\left(A^2-1\right)Y_3+A^2\left(A-1\right)mX_0}{\left(A^3-1\right)} \tag{11.8}$$

On peut poursuivre cette approche jusqu'à l'étage N pour obtenir la relation:

$$Y_N=\frac{\left(A^N-1\right)Y_{N+1}+A^N\left(A-1\right)mX_0}{\left(A^{N+1}-1\right)} \tag{11.9}$$

Un bilan sur l'ensemble donne:

$$RX_0+EY_{N+1}=RX_N+EY_1 \quad \Rightarrow \quad R\left(X_0-X_N\right)=E\left(Y_1-Y_{N+1}\right) \quad \Rightarrow \quad R\left(X_0-\frac{Y_N}{m}\right)=E\left(Y_1-Y_{N+1}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{R}{mE}\left(mX_0-Y_N\right)=Y_1-Y_{N+1} \Rightarrow \quad A\left(mX_0-Y_N\right)=Y_1-Y_{N+1}$$

$$Y_N=\frac{Y_{N+1}-Y_1}{A}+mX_0 \tag{11.10}$$

On remplace 11.10 dans 11.9 :

$$\frac{Y_{N+1}-Y_1}{A}+mX_0=\frac{\left(A^N-1\right)Y_{N+1}+A^N\left(A-1\right)mX_0}{\left(A^{N+1}-1\right)}$$

$$\left(A^{N+1}-1\right)\left(Y_{N+1}-Y_1\right)+A\left(A^{N+1}-1\right)mX_0=A\left(A^N-1\right)Y_{N+1}+A\,A^N\left(A-1\right)mX_0$$

$$\left(A^{N+1}-1\right)\left(Y_{N+1}-Y_1\right)=\left(A^{N+1}-A\right)Y_{N+1}+A^{N+1}\left(A-1\right)mX_0-\left(A^{N+2}-A\right)mX_0$$

$$\left(A^{N+1}-1\right)\left(Y_{N+1}-Y_1\right)=\left(A^{N+1}-A\right)Y_{N+1}+\cancel{A^{N+2}mX_0}-A^{N+1}mX_0-\cancel{A^{N+2}mX_0}+AmX_0$$

$$\left(A^{N+1}-1\right)\left(Y_{N+1}-Y_1\right)=\left(A^{N+1}-A\right)Y_{N+1}-\left(A^{N+1}-A\right)mX_0$$

$$\left(A^{N+1}-1\right)\left(Y_{N+1}-Y_1\right)=\left(A^{N+1}-A\right)\left(Y_{N+1}-mX_0\right)$$

$$\frac{Y_{N+1}-Y_1}{Y_{N+1}-mX_0}=\frac{A^{N+1}-A}{A^{N+1}-1} \tag{11.11}$$

La relation [11.11] est une des formes de la relation de Kremser (ou Kremser-Brown) qui relie le nombre d'étages aux concentrations d'entrée et de sortie.

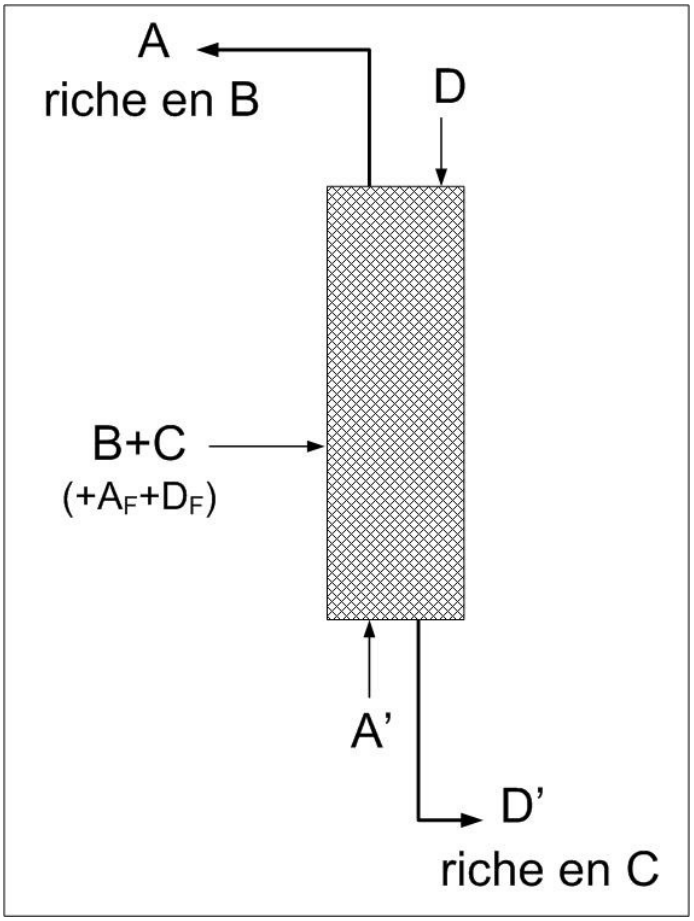
Cette relation peut être utilisée pour exprimer directement le nombre d'étages N:

$$N = \frac{Log\left[\left(\frac{A-1}{A}\right)\left(\frac{Y_{N+1}-mX_0}{Y_1-mX_0}\right)+\frac{1}{A}\right]}{Log\left(A\right)} \qquad (11.12)$$

- A et N étant connus, l'équation [11.11] permet le calcul des concentrations en sortie.
- A et les concentrations étant connus, l'équation [11.12] permet le calcul du nombre d'étages N.

11.4 Séparation de deux solutés

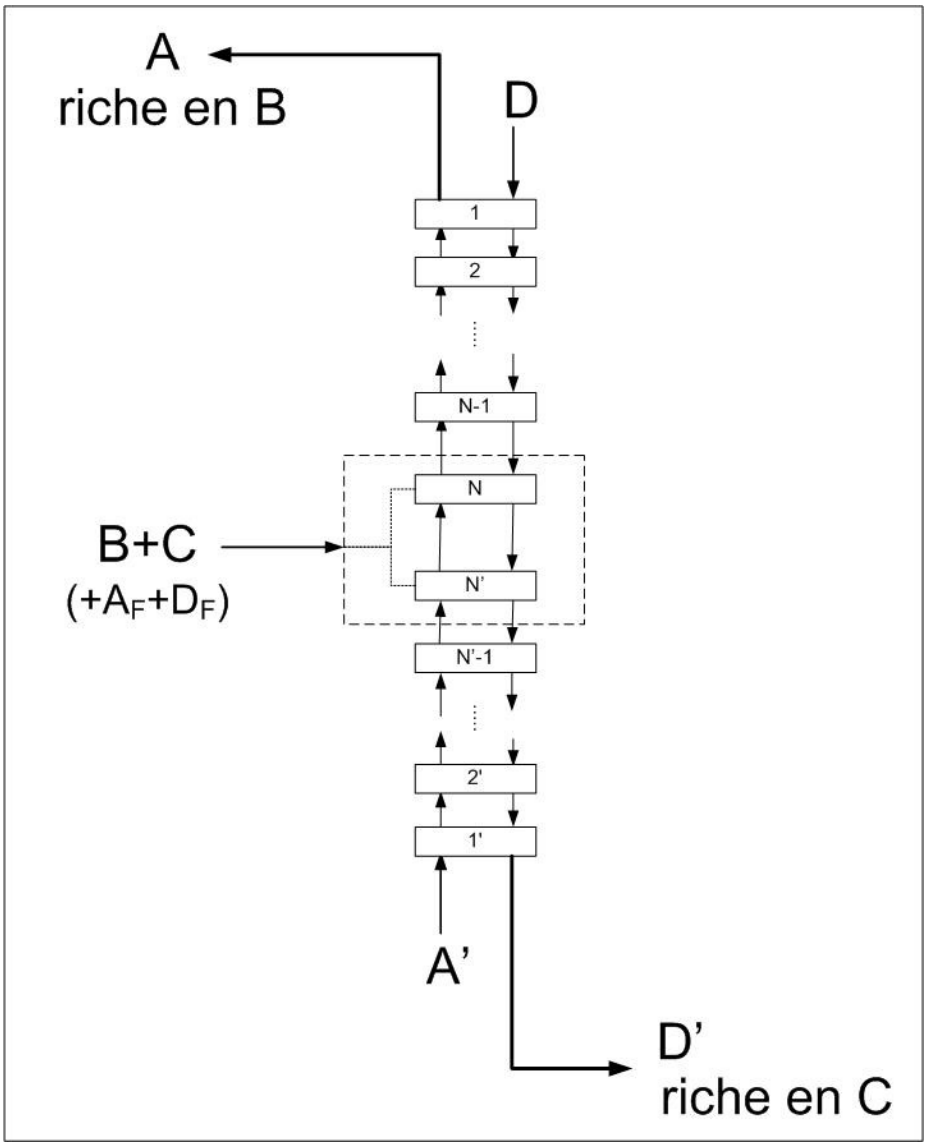
On s'est intéressé jusqu'à maintenant au cas où l'on sépare un seul soluté. Il est possible d'utiliser l'extraction pour des situations plus complexes. Dans l'exemple, ci-contre, on souhaite séparer deux solutés B et C d'un courant d'alimentation. Pour ce faire on utilise deux solvants immiscibles, A' et D, qui respectivement solubilisent préférentiellement B et C.



Le courant sortant en tête A est riche en B alors que le courant D' en pied est riche en C. L'alimentation peut se composer d'un mélange binaire B-C mais elle peut contenir aussi une certaine quantité de A (A_F) ou de D (D_F) (rarement il y aura simultanément A et D). Pour des solvants immiscibles, on aura donc:

$$A = A' + A_F \qquad D' = D + D_F \qquad (11.13)$$

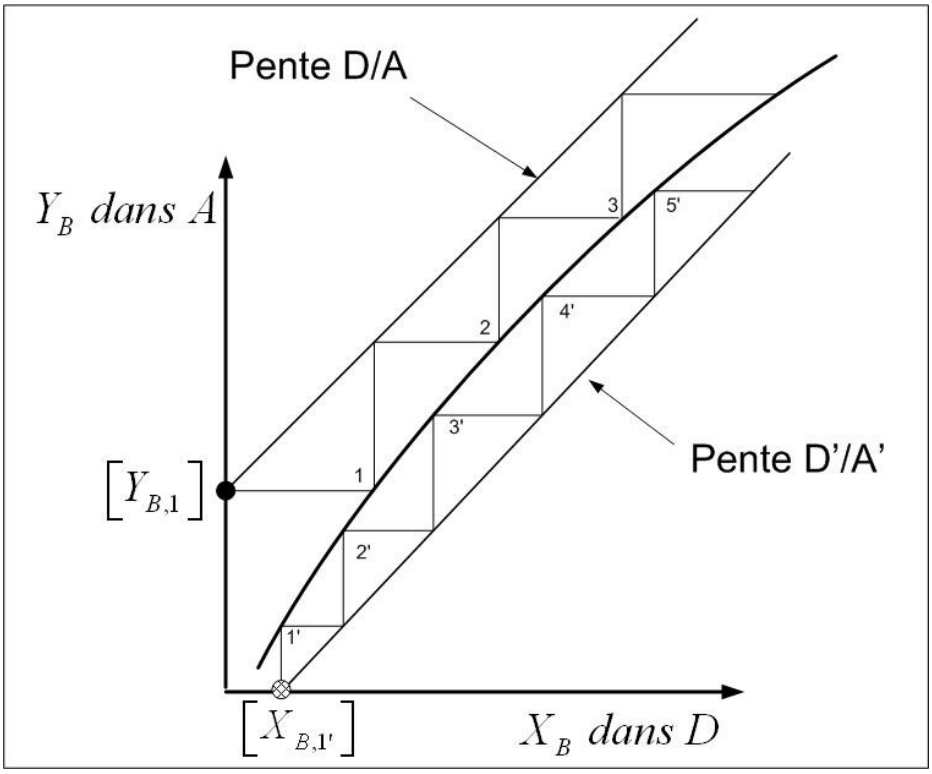
Pour la partie supérieure, les étages sont numérotés de 1 à N (en partant du haut). Pour la partie inférieure, les étages sont numérotés de 1' à N' (en partant du bas).



Pour chacune de ces zones, il est facile de faire les bilans matières entre les extrémités et un niveau quelconque entre deux étages. C'est ainsi que pour chaque zone on peut montrer que les courants qui se croisent sont

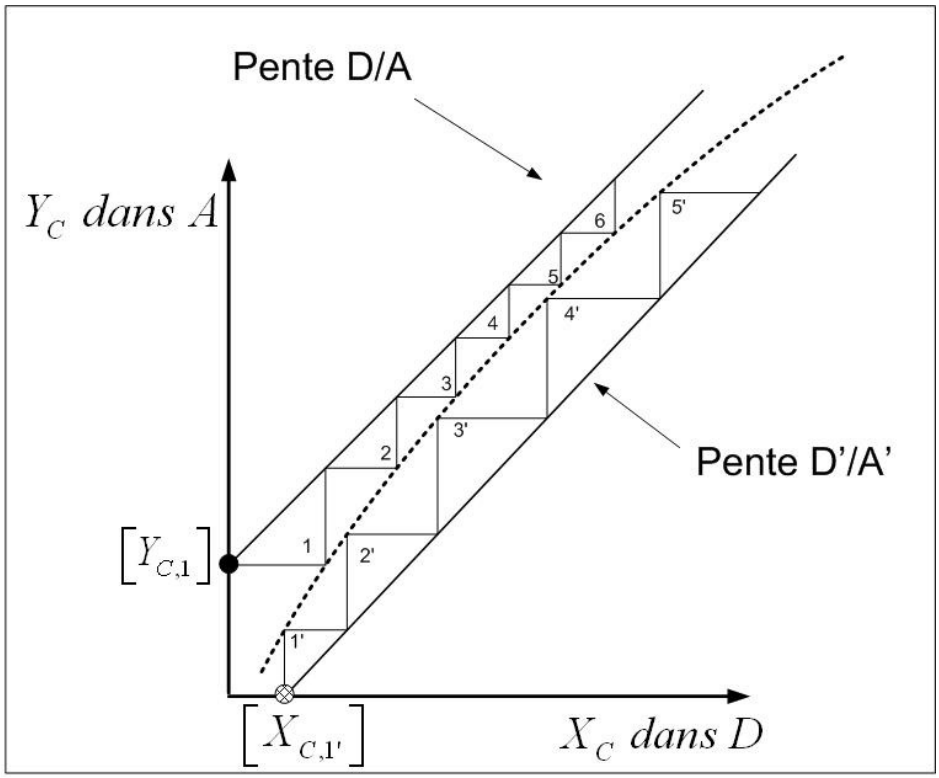
- sur une droite opératoire de pente D/A dans la partie supérieure
- sur une droite opératoire de pente D'/A' dans la partie inférieure.

Pour le composé B, sur le diagramme Y_B(teneur en B dans A) vs X_B (teneur en B dans D), on peut tracer ces droites opératoires et faire la construction de Mc Cabe et Thiele pour chacune des zones.



Il en est de même pour le composé C (dont le diagramme d'équilibre est différent de celui de B).

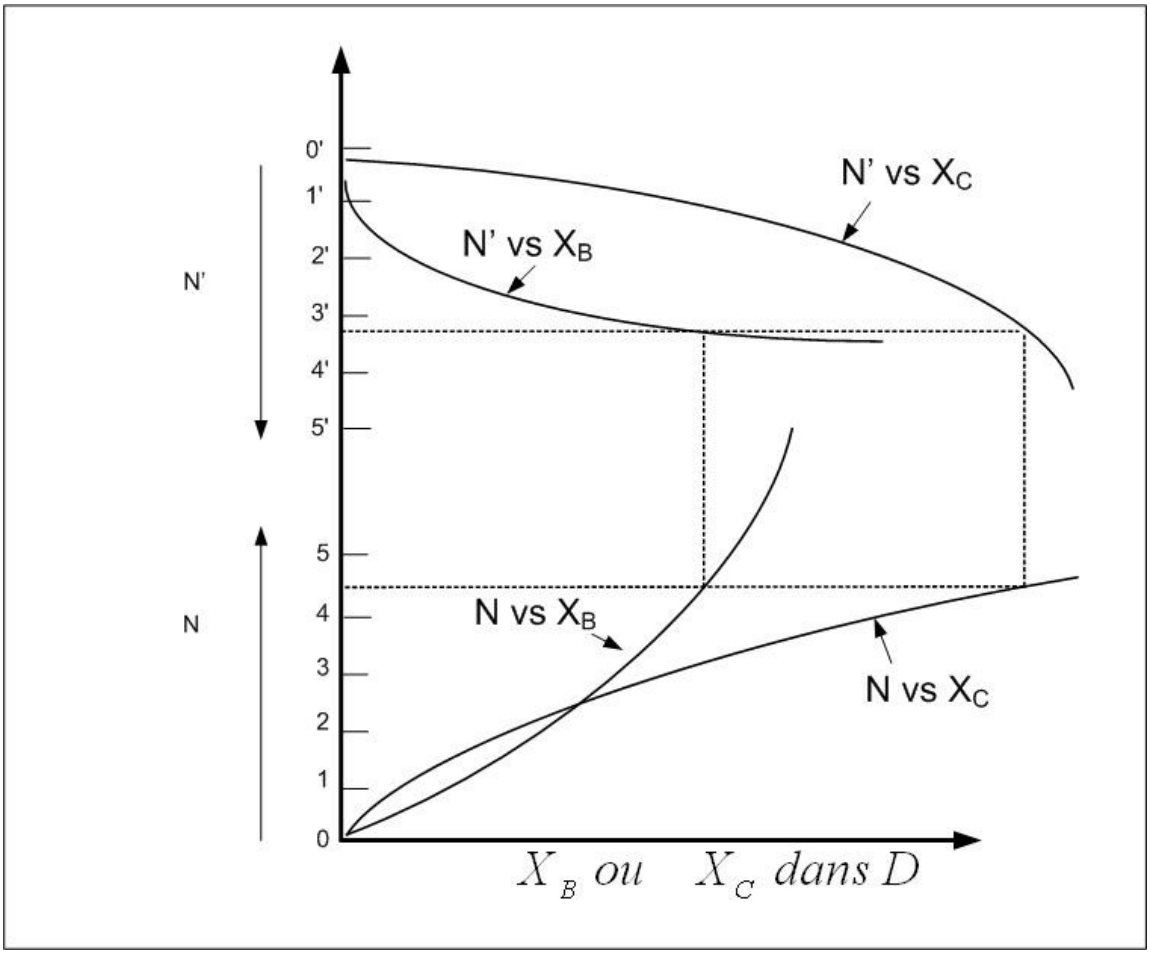
Dans l'exemple illustré ici, on considère que les solvants A et D sont introduits purs dans l'extracteur (ce qui explique les positions sur les axes des courants d'entrées).



Les constructions étant amorcées, il reste à déterminer à quel étage les deux zones vont se rejoindre: il faut donc déterminer l'étage d'alimentation. En considérant que le nombre d'étages requis est le même pour les deux solutés B et C, il faut donc trouver les valeurs de N et N' telles que les compositions d'équilibre sur ces étages coïncident:

$$X_{B,N} = X_{B,N'}$$
$$X_{C,N} = X_{C,N'} \qquad (11.14)$$

A partir de la construction en escalier pour chaque zone, on peut reporter les variations (X_B ou X_C) vs (n ou n'). Par essai et erreur on trouve les valeurs de N et N' pertinentes. Puisque les compositions sortant des étages N et N' sont identiques, ces deux étages sont identiques et le nombre total d'étages requis est (N+N'-1).



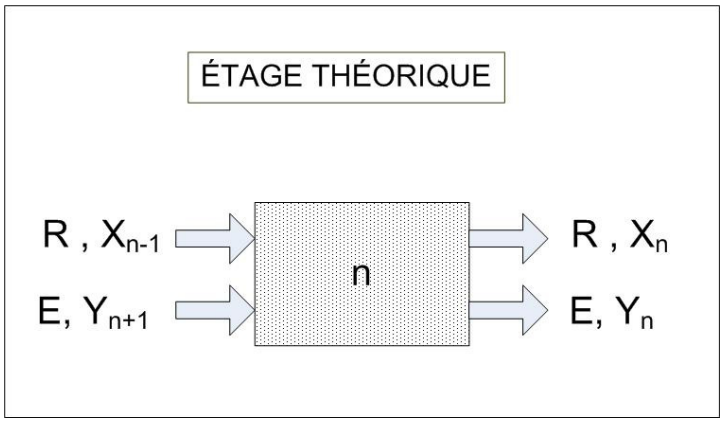
Remarque: Extraction avec section de lavage:

Dans le cas où l'alimentation est une solution aqueuse de B et C et qu'on utilise comme deuxième solvant D, l'eau pure, la section comprise entre l'alimentation et la sortie A riche en B est appelée section de lavage.

Chapitre 12

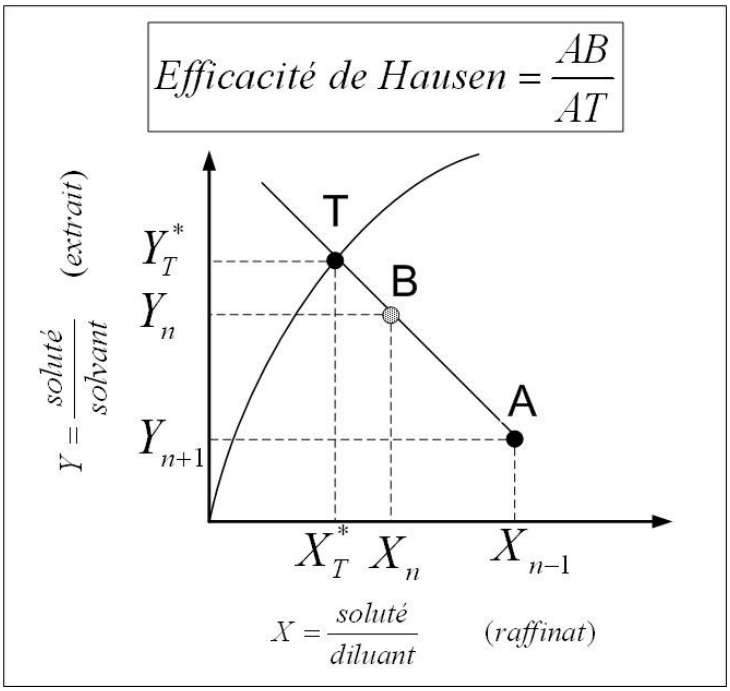
Effet du transfert de matière dans les extracteurs

12.1 Étages réels et efficacités



Dans l'étage théorique, on suppose que les courants qui sortent sont à l'équilibre thermodynamique (voir paragraphe 10.1). En pratique, cette hypothèse n'est souvent pas vérifiée. Les compositions réelles des courants qui se séparent après avoir été mis en contact, ne satisfont pas la relationd'équilibre thermodynamique à cause des **limitations dues au transfert de matière** entre les deux phases. Pour caractériser cet écart au comportement idéal, on utilise le concept d'efficacité. Plusieurs définitions ont été proposées.

Efficacité de Hausen



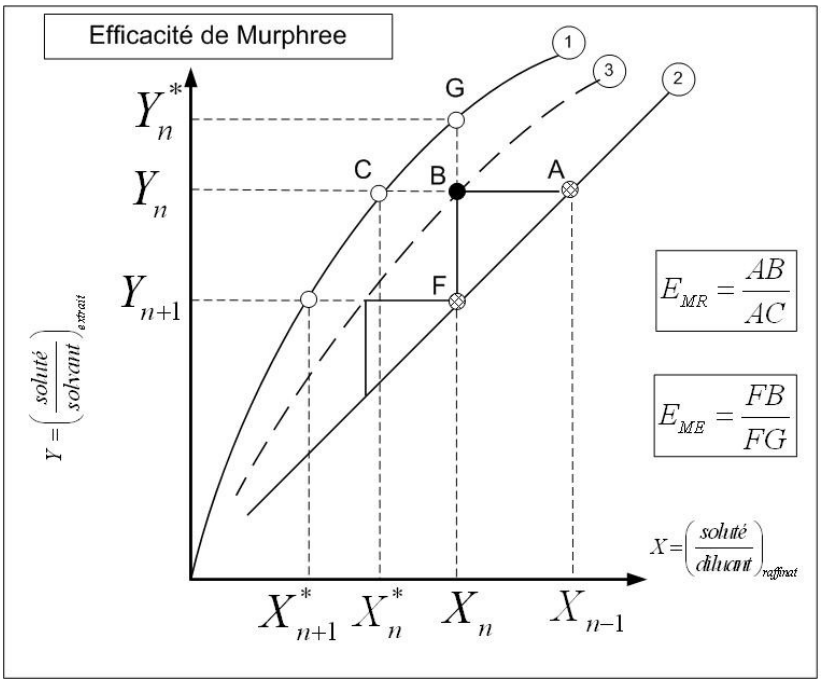
En utilisant la construction présentée en 11.1, à partir des courants qui entrent, on peut tracer la droite de pente (-R/E) dont l'intersection avec la courbe d'équilibre nous donne la composition théorique $[x_T^*, y_T^*]$. En réalité, l'extraction va se limiter à l'obtention des compositions x_N, y_N et l'efficacité de Hausen se définit par:

$$E_H = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_T^*} = \frac{AB}{AT} = \frac{y_{n+1} - y_n}{y_{n+1} - y_T^*} \quad (12.1)$$

Bien que cette définition d'efficacité soit très logique, elle n'est cependant pas pratique à utiliser dans le cas du contre-courant. Il est intéressant de remarquer que l'efficacité de Hausen ne nécessite pas le choix d'une phase de référence (extraite ou rafffinat) contrairement à l'efficacité de Murphree que nous allons voir ci-après.

Efficacité de Murphree

C'est celle qui est la plus utilisée. À partir de la construction initiale de Mc Cabe et Thiele, où l'on passait successivement de la droite opératoire (2) à la courbe d'équilibre (1), on définit une courbe de pseudo-équilibre (3) comme illustrée ci-contre. À partir d'un point (A) de la droite opératoire, on définit le point (B) caractérisant les compositions réelles des courants qui sortent de l'étage.



L'**efficacité en phase raffinat**, E_{MR}, se définit par:

$$E_{MR} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} = \frac{AB}{AC} \tag{12.2}$$

où la composition **x_n^* = valeur de x qui serait en équilibre avec y_n**:

De même, on définit l'**efficacité en phase extraite**:

$$E_{ME} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} = \frac{FB}{FG} \tag{12.3}$$

où la composition **y_n^* = valeur de y qui serait en équilibre avec x_n**

Si la courbe d'équilibre est une droite, on peut écrire aussi :

$$E_{ME} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} = \frac{x_n^* - x_{n+1}^*}{x_n - x_{n+1}^*}$$

On rappelle le bilan sur un étage :

$$E\left(y_n - y_{n+1}\right) = R\left(x_{n-1} - x_n\right) \tag{12.4}$$

Il existe une relation simple entre E_{MR} et E_{ME}:

$$E_{MR} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} = \frac{\frac{E}{R}\left(y_n - y_{n+1}\right)}{x_{n-1} - x_n^*} = \frac{\frac{m\,E}{R}\left(y_n - y_{n+1}\right)}{m\,x_{n-1} - m\,x_n^*} = \frac{\frac{1}{A}\left(y_n - y_{n+1}\right)}{\left(m\,x_{n-1} - y_n\right)}$$

$$\Rightarrow \quad m\,x_{n-1} - y_n = \frac{1}{A\,E_{MR}}\left(y_n - y_{n+1}\right) \tag{12.5}$$

On exprime x_{n-1} à partir de la relation [12.4], on multiplie la relation par m et on remplace dans [12.5] :

$$[12.4] \Rightarrow mE\left(y_n - y_{n+1}\right) = mR\left(x_{n-1} - x_n\right) \Rightarrow mx_{n-1} = \frac{mE}{R}\left(y_n - y_{n+1}\right) + mx_n = \frac{1}{A}\left(y_n - y_{n+1}\right) + y_n^*$$

$$[12.5] \Rightarrow \quad m\,x_{n-1} - y_n = \frac{1}{A}\left(y_n - y_{n+1}\right) + y_n^* - y_n = \frac{1}{A\,E_{MR}}\left(y_n - y_{n+1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{A}\left(y_n - y_{n+1}\right) + \left(y_n^* - y_{n+1}\right) - \left(y_n - y_{n+1}\right) = \frac{1}{A\,E_{MR}}\left(y_n - y_{n+1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{A}\frac{\left(y_n - y_{n+1}\right)}{\left(y_n^* - y_{n+1}\right)} + \frac{\left(y_n^* - y_{n+1}\right)}{\left(y_n^* - y_{n+1}\right)} - \frac{\left(y_n - y_{n+1}\right)}{\left(y_n^* - y_{n+1}\right)} = \frac{1}{A\,E_{MR}}\frac{\left(y_n - y_{n+1}\right)}{\left(y_n^* - y_{n+1}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{A}E_{ME} + 1 - E_{ME} = \frac{1}{A\,E_{MR}}E_{ME} \Rightarrow \frac{1}{A} + \frac{1}{E_{ME}} - 1 = \frac{1}{A\,E_{MR}}$$

$$\left(\frac{1}{E_{MR}} - 1\right) = A\left(\frac{1}{E_{ME}} - 1\right) \tag{12.6}$$

De même, à partir des définitions de E_{MR}, E_H et en utilisant les bilans matières sur l'étage (réel et théorique), on pourrait démontrer la relation entre les efficacités de Murphree et de Hausen:

$$\left(\frac{1}{E_{MR}} - 1\right) = \left(\frac{1}{E_H} - 1\right)\left(1 + A\right) \tag{12.7}$$

Efficacité globale

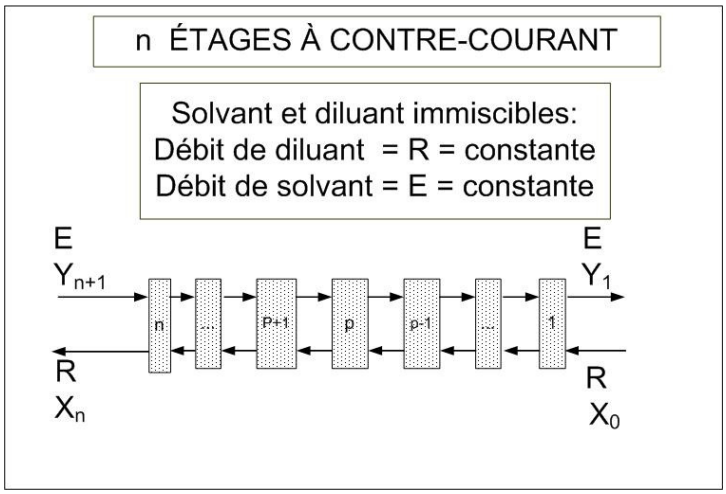
Soit un extracteur composé de n_R étages réels. Pour une séparation donnée, on peut comparer ce nombre, au nombre d'étages théoriques, n_T, qu'il faudrait pour obtenir la même séparation. On définit ainsi l'efficacité globale de l'appareil, E_G, par:

$$E_G = \frac{n_T}{n_R} \tag{12.8}$$

12.2 Extracteurs à étages multiples (systèmes immiscibles)

Dans le cas où la courbe d'équilibre est une droite $Y^*=mX$, nous allons déterminer le nombre d'étages réels nécessaire à une séparation donnée en introduisant les efficacités de Murphree.

Le bilan autour d'un étage p quelconque de la cascade donne:



$$R\left(X_{p-1}-X_p\right)=E\left(Y_p-Y_{p+1}\right)=E\,m\left(X_p^*-X_{p+1}^*\right)$$

$$\Rightarrow \frac{\left(X_p^*-X_{p+1}^*\right)}{\left(X_{p-1}-X_p\right)}=\frac{R}{mE}=A \qquad (12.9)$$

Appliquons la relation [12.9] pour tous les étages 1 à n et faisons le produit des termes:

$$\Rightarrow \frac{\left(X_1^*-X_2^*\right)}{\left(X_0-X_1\right)}\bullet\frac{\left(X_2^*-X_3^*\right)}{\left(X_1-X_2\right)}\cdots\frac{\left(X_{n-1}^*-X_n^*\right)}{\left(X_{n-2}-X_{n-1}\right)}\bullet\frac{\left(X_n^*-X_{n+1}^*\right)}{\left(X_{n-1}-X_n\right)}=A^n \qquad (12.10)$$

Or :

$$\left(E_{MR}\right)_{p+1}=\frac{X_p-X_{p+1}}{X_p-X_{p+1}^*}\;et\left(E_{ME}\right)_p=\frac{X_p^*-X_{p+1}^*}{X_p-X_{p+1}^*}\Rightarrow\frac{\left(E_{ME}\right)_p}{\left(E_{MR}\right)_{p+1}}=\left(\frac{X_p^*-X_{p+1}^*}{X_p-X_{p+1}^*}\right)\left(\frac{X_p-X_{p+1}^*}{X_p-X_{p+1}}\right)=\frac{X_p^*-X_{p+1}^*}{X_p-X_{p+1}}$$

$$[12.10]\Leftrightarrow\frac{1}{\left(X_0-X_1\right)}\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_1}{\left(E_{MR}\right)_2}\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_2}{\left(E_{MR}\right)_3}\cdots\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_{n-1}}{\left(E_{MR}\right)_{n-2}}\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_{n-1}}{\left(E_{MR}\right)_{n-2}}\bullet\left(X_n^*-X_{n+1}^*\right)=A^n$$

$$\left(E_{MR}\right)_1=\frac{X_0-X_1}{X_0-X_1^*};\left(E_{ME}\right)_n=\frac{X_n^*-X_{n+1}^*}{X_n-X_{n+1}^*}\quad\Rightarrow\frac{\left(E_{ME}\right)_n}{\left(E_{MR}\right)_1}=\frac{\left(X_n^*-X_{n+1}^*\right)}{\left(X_n-X_{n+1}^*\right)}\frac{\left(X_0-X_1^*\right)}{\left(X_0-X_1\right)}$$

$$\Rightarrow\frac{\left(X_n^*-X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0-X_1\right)}=\frac{\left(X_n-X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0-X_1^*\right)}\frac{\left(E_{ME}\right)_n}{\left(E_{MR}\right)_1}$$

$$[12.10]\Leftrightarrow\frac{\left(X_n-X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0-X_1^*\right)}\frac{\left(E_{ME}\right)_n}{\left(E_{MR}\right)_1}\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_1}{\left(E_{MR}\right)_2}\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_2}{\left(E_{MR}\right)_3}\cdots\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_{n-1}}{\left(E_{MR}\right)_{n-2}}\bullet\frac{\left(E_{ME}\right)_{n-1}}{\left(E_{MR}\right)_{n-2}}=A^n$$

Si nous supposons que les efficacités sont constantes sur tous les étages, on a donc:

$$\frac{\left(X_n - X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0 - X_1^*\right)} = \left(A\frac{E_{MR}}{E_{ME}}\right)^n \qquad (12.11):$$

Le bilan matière donne

$$RX_0 + EY_{n+1} = RX_n + EY_1 \Rightarrow \frac{R}{mE}X_0 + \frac{Y_{n+1}}{m} = \frac{R}{mE}X_n + \frac{Y_1}{m} \Rightarrow A\left(X_0 - X_n\right) = \frac{\left(Y_1 - Y_{n+1}\right)}{m}$$

$$\Rightarrow mX_n = mX_0 + \frac{1}{A}\left(Y_{n+1} - Y_1\right) \qquad (12.12)$$

Par définition, les grandeurs $\left(X_{n+1}^*, Y_{n+1}\right)$ sont à l'équilibre, on peut écrire :

$$\frac{\left(X_n - X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0 - X_1^*\right)} = \frac{\left(mX_n - mX_{n+1}^*\right)}{\left(mX_0 - mX_1^*\right)} = \frac{\left(mX_n - Y_{n+1}\right)}{\left(mX_0 - Y_1\right)} \qquad (12.13)$$

Avec 12.12, on a :

$$\left(mX_n - Y_{n+1}\right) = mX_0 + \frac{1}{A}\left(Y_{n+1} - Y_1\right) - Y_{n+1} = \left(\frac{1}{A} - 1\right)Y_{n+1} + mX_0 - \frac{1}{A}Y_1 + \left(\frac{1}{A}mX_0 - \frac{1}{A}mX_0\right)$$

$$\left(mX_n - Y_{n+1}\right) = \left(\frac{1}{A} - 1\right)\left(Y_{n+1} - mX_0\right) + \frac{1}{A}\left(mX_0 - Y_1\right) \qquad (12.14)$$

$$[12.13] + [12.14] \Rightarrow \frac{\left(X_n - X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0 - X_1^*\right)} = \frac{\left(mX_n - Y_{n+1}\right)}{\left(mX_0 - Y_1\right)}$$

$$= \frac{\left(\frac{1}{A} - 1\right)\left(Y_{n+1} - mX_0\right) + \frac{1}{A}\left(mX_0 - Y_1\right)}{\left(mX_0 - Y_1\right)} = \left(\frac{1}{A} - 1\right)\frac{\left(Y_{n+1} - mX_0\right)}{\left(mX_0 - Y_1\right)} + \frac{1}{A}$$

$$\frac{\left(X_n - X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0 - X_1^*\right)} = \left(\frac{A-1}{A}\right)\frac{\left(Y_{n+1} - mX_0\right)}{\left(Y_1 - mX_0\right)} + \frac{1}{A} \qquad (12.15)$$

$$[12.11] + [12.15] \Rightarrow \frac{\left(X_n - X_{n+1}^*\right)}{\left(X_0 - X_1^*\right)} = \left(A\frac{E_{MR}}{E_{ME}}\right)^n = \left(\frac{A-1}{A}\right)\frac{\left(Y_{n+1} - mX_0\right)}{\left(Y_1 - mX_0\right)} + \frac{1}{A} \qquad (12.16)$$

$$[12.6] \Rightarrow \left(\frac{E_{MR}}{E_{MR}} - E_{MR}\right) = A\left(\frac{E_{MR}}{E_{ME}} - E_{MR}\right) \Rightarrow A\frac{E_{MR}}{E_{ME}} = \left(1 - E_{MR}\right) + AE_{MR} = 1 + \left(A - 1\right)E_{MR} \qquad (12.17)$$

$$[12.16] + [12.17] \Rightarrow \left[1 + \left(A - 1\right)E_{MR}\right]^n = \left(\frac{A-1}{A}\right)\frac{\left(Y_{n+1} - mX_0\right)}{\left(Y_1 - mX_0\right)} + \frac{1}{A} \qquad (12.18)$$

On trouve ainsi le nombre d'étages en fonction des spécifications du problème :

$$n = \frac{Log\left[\left(\frac{A-1}{A}\right)\frac{\left(Y_{n+1}-mX_0\right)}{\left(Y_1-mX_0\right)}+\frac{1}{A}\right]}{Log\left[1+\left(A-1\right)E_{MR}\right]} \tag{12.19}$$

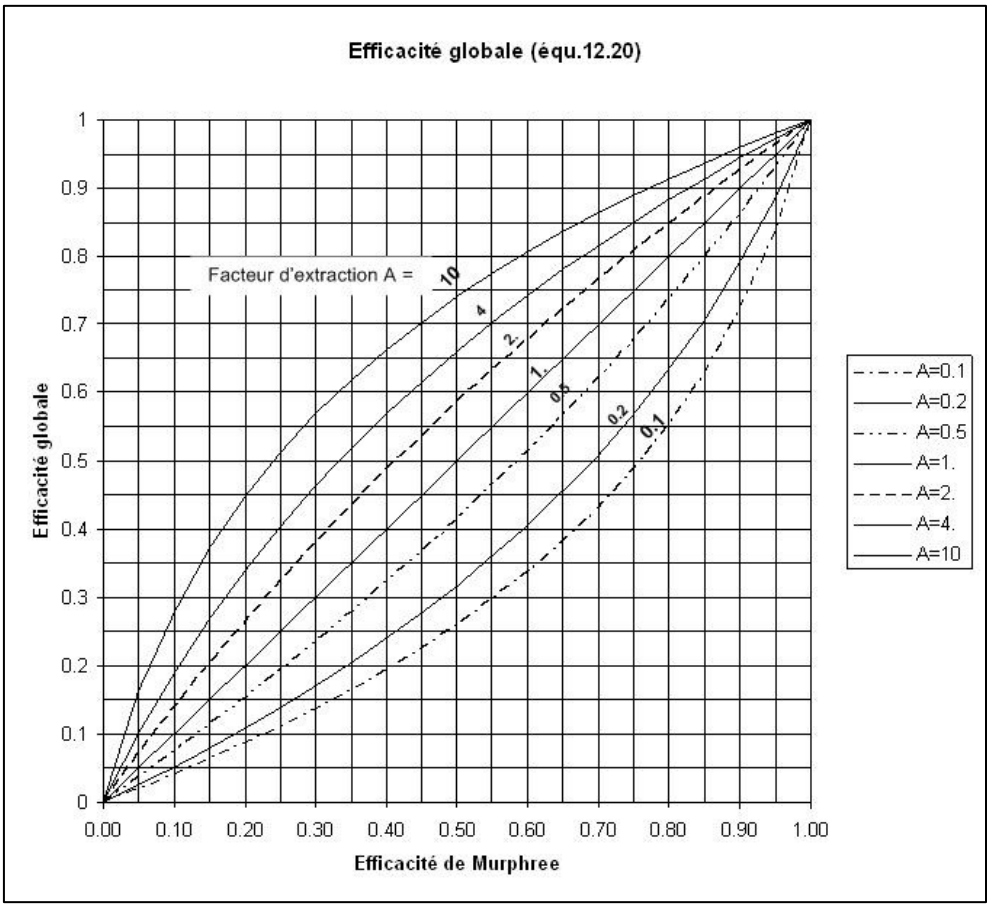
Pour des d'étages théoriques (E_{MR}=1) on retrouve ainsi la relation de Kremser (équation11.12) du chapitre 11.

L'efficacité globale de l'appareil se calcule ainsi facilement:

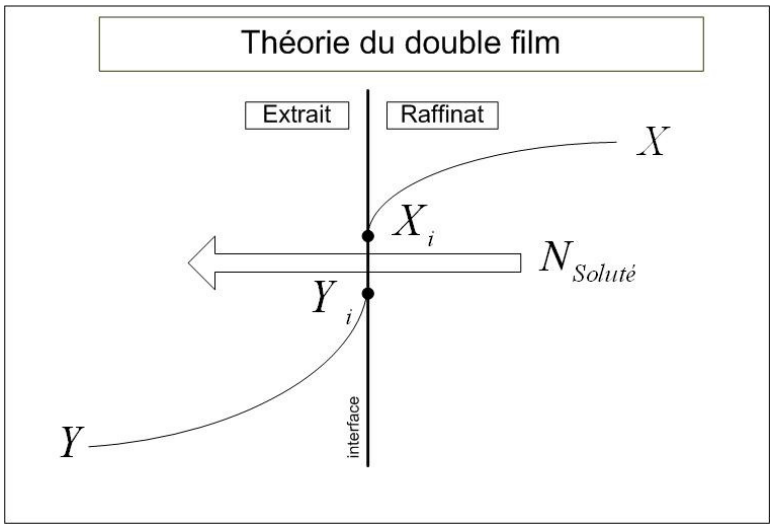
$$E_G = \frac{n_{Théorique}}{n_{Réel}} = \frac{Log\left[1+\left(A-1\right)E_{MR}\right]}{Log\left(A\right)} \tag{12.20}$$

Dans le cas particulier où le facteur d'extraction $A = \frac{R}{mE}$ vaut 1, le nombre d'étages et l'efficacité globale s'exprime par:

$$n = \frac{1}{E_{MR}}\left(\frac{Y_{n+1}-mX_0}{Y_1-mX_0}\right) \quad \Leftrightarrow \quad n = \frac{1}{E_{MR}}\left(\frac{X_o - X^*_{n+1}}{X_n - X^*_{n+1}}\right) \qquad et \quad E_G = E_{MR} \tag{12.21}$$



12.3 Transfert de matière: théorie du double film



La limitation au transfert de matière résulte de deux résistances au transfert du soluté. Pour passer du raffinat dans l'extrait, le soluté doit d'abord migrer dans la phase raffinat vers l'interface. L'équilibre à l'interface étant supposé instantané **(x_i est en équilibre avec y_i)**, le soluté doit ensuite migrer dans l'extrait, de l'interface vers le coeur de la phase. Chacune des 2 étapes de ce transfert sera caractérisée par un coefficient de transfert de masse, respectivement k_R k_E. Montrons qu'il est possible d'exprimer le flux de soluté en terme de coefficients globaux de transfert K_R et K_E, respectivement pour les phases raffinat et extraite.

$$N = k_R\left(x - x_i\right) \Rightarrow \frac{Nm}{k_R} = m\left(x - x_i\right) = \left(y^* - y_i\right) \tag{12.22}$$

$$N = k_E\left(y_i - y\right) \Rightarrow \frac{N}{k_E} = \left(y_i - y\right) \tag{12.23}$$

$$[12.23] + [12.24] \Rightarrow \frac{N}{k_E} + \frac{Nm}{k_R} = N\left(\frac{1}{k_E} + \frac{m}{k_R}\right) = \left(y_i - y\right) + \left(y^* - y_i\right) = \left(y^* - y\right)$$

$$N = K_E\left(y^* - y\right) \qquad avec \qquad \frac{1}{K_E} = \left(\frac{m}{k_R} + \frac{1}{k_E}\right) \tag{12.24}$$

De même on aurait :

$$N = K_R\left(x - x^*\right) \qquad avec \qquad \frac{1}{K_R} = \left(\frac{1}{k_R} + \frac{1}{mk_E}\right) \tag{12.25}$$

L'intérêt du coefficient global K (par rapport à k) est qu'il ne nécessite plus l'usage des concentrations aux interfaces. On rappelle que le symbole (*) indique qu'il s'agit de la valeur en équilibre avec la concentration dans l'autre phase.

Il est possible maintenant d'utiliser ce modèle de transfert de matière pour déterminer l'efficacité de Murphree d'un étage. Le développement suivant suppose que les **deux phases de l'étage sont parfaitement agitées** afin que le potentiel de transfert (x_n-x_n^*) soit constant dans l'étage. On appelle V_n (m^3) le volume de l'étage, a, l'aire interfaciale d'échange entre les deux phases (m^2/m^3). Traduisons en équation le fait qu'une certaine quantité de soluté a quitté le raffinat pour passer dans l'extrait au travers de l'interface.

$$R\left(x_{n-1}-x_n\right)=K_R\,a\,V_n\left(x_n-x_n^*\right)\quad\Rightarrow\left(x_{n-1}-x_n\right)=\frac{K_R\,a\,V_n}{R}\left(x_n-x_n^*\right)=NUT_R\left(x_n-x_n^*\right)\ (12.26)$$

$$E_{MR}=\frac{x_{n-1}-x_n}{x_{n-1}-x_n^*}=\frac{NUT_R\left(x_n-x_n^*\right)}{x_{n-1}-x_n^*}=\frac{NUT_R}{\dfrac{x_{n-1}-x_n^*}{x_n-x_n^*}}=\frac{NUT_R}{\dfrac{x_{n-1}-x_n+x_n-x_n^*}{x_n-x_n^*}}=\frac{NUT_R}{\dfrac{x_{n-1}-x_n}{x_n-x_n^*}+1}=\frac{NUT_R}{NUT_R+1}$$

$$E_{MR}=\frac{NUT_R}{1+NUT_R}\ (12.27)\qquad\qquad NUT_R=\frac{K_R\,a\,V_n}{R}\ (12.28)$$

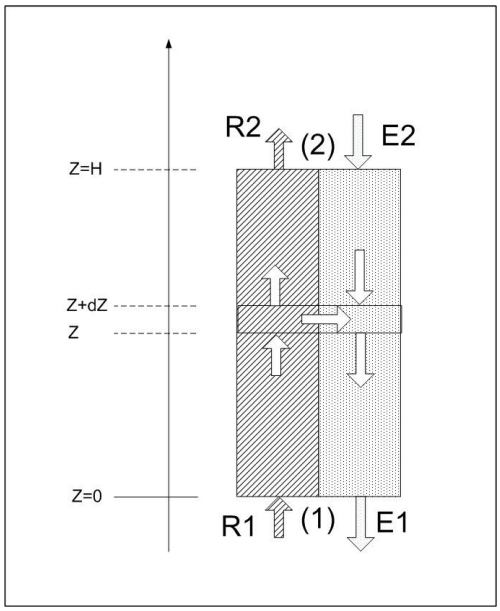
De même en raisonnant sur la phase extraite on trouve:

$$E_{ME}=\frac{NUT_E}{1+NUT_E}\ (12.29)\qquad\qquad NUT_E=\frac{K_E\,a\,V_n}{E}\ (12.30)$$

Les termes NUT, **nombre d'unité de transfert**, sont des nombres adimensionnels associés à la facilité d'amener dans l'étage, les courants à l'équilibre. Pour un étage théorique, NUT=∞.

12.4 Extracteurs à contact continu

Très souvent les extractions se font dans des appareils où il y a un contact continu entre des gouttes et une phase dense qui sont en écoulement à contre courant dans une colonne. Le concept d'étage (même réel) n'est pas pertinent. On préfère dans ce cas utiliser les notions de **nombre d'unité de transfert** (**NUT**) et de **hauteur d'unité de transfert** (**HUT**) afin de déterminer la hauteur H de la colonne nécessaire pour obtenir la séparation demandée.



Considérons un volume de contrôle (S_C dz), S_C=section de la colonne, et supposons que :

- l'écoulement des phases est piston (attention, souvent cette hypothèse n'est pas acceptable à cause de la dispersion axiale comme nous le verrons dans un prochain paragraphe)
- les solutions sont immiscibles et diluées en soluté afin d'avoir R=constante et E=constante

Le bilan sur le raffinat s'écrit:

$$-d\left(xR\right) = K_R\left(x - x^*\right)aS_C dz \Rightarrow -\frac{dx}{x - x^*} = \left(\frac{K_R a S_C}{R}\right)dz$$

On intègre entre le bas (1) et le haut de la colonne(2) :

$$\Rightarrow \int_{x1}^{x2} -\frac{dx}{x - x^*} = \int_0^H \left(\frac{K_R a S_C}{R}\right)dz = \left(\frac{K_R a S_C}{R}\right)H \qquad (12.31)$$

$$\Rightarrow \qquad H = HUT_R\ NUT_R \qquad HUT_R = \left(\frac{R}{K_R a S_C}\right) \qquad NUT_R = \int_{x2}^{x1} \frac{dx}{x - x^*} \qquad (12.32)$$

La relation 12.32 indique que la hauteur totale de la colonne est le produit d'une HUT caractérisant la difficulté de faire le transfert de matière par une NUT caractérisant la difficulté thermodynamique de faire la séparation.

De même un bilan coté extrait aurait permis d'obtenir:

$$\Rightarrow \qquad H = HUT_E\ NUT_E \qquad HUT_E = \left(\frac{E}{K_E a S_C}\right) \qquad NUT_E = \int_{y2}^{y1} \frac{dy}{y^* - y} \qquad (12.33)$$

Relation de Colburn

Dans le cas où la courbe d'équilibre est une droite, et les solutions sont diluées ($x \approx X\ et\ y \approx Y$), il est possible d'intégrer les relations [12.32 ou 33].

Un bilan entre le niveau 2 et une hauteur quelconque donne:

$$R\left(x - x_2\right) = E\left(y - y_2\right) = E\left(mx^* - y_2\right) \Rightarrow x^* = \frac{R}{mE}\left(x - x_2\right) + \frac{y_2}{m} = A\left(x - x_2\right) + \frac{y_2}{m} \qquad (12.34)$$

Un bilan entre le niveau 1 et une hauteur quelconque donne:

$$R\left(x_1 - x\right) = R\left(x_1 - \frac{y^*}{m}\right) = E\left(y_1 - y\right) \Rightarrow y^* = mx_1 + \frac{\left(y - y_1\right)}{A} \qquad (12.34\text{-b})$$

En remplaçant [12.34] dans [12.32] (ou 12.34-b dans 12.33), après intégration et développement, on obtient la relation de Colburn:

$$NUT_R = \frac{1}{1-A} Ln\left[(1-A)\left(\frac{mx_1 - y_2}{mx_2 - y_2}\right) + A\right] \tag{12.35}$$

$$NUT_E = \frac{A}{A-1} Ln\left[\left(\frac{A-1}{A}\right)\left(\frac{y_2 - mx_1}{y_1 - mx_1}\right) + \frac{1}{A}\right] \tag{12.36}$$

avec $A = \dfrac{R}{mE}$

Commentaire : Pour une séparation donnée, les valeurs des NTU et du nombre d'étages théoriques sont souvent proches et dans le cas particulier où A=1, elles sont égales :

$$\lim_{A \to 1} [12.36] = \lim_{A \to 1} [11.12]$$

12.5 Hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT)

Certains auteurs préfèrent utiliser le concept de hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) plutôt que les concepts des HUT et NUT. HEPT est simplement reliée au nombre d'étages théoriques suivant la relation:

$$H = HEPT \cdot n_{Théorique} \tag{12.37}$$

Cette approche, plus simple, est cependant moins phénoménologique que l'approche des HUT-NUT.

12.6 Remarque sur l'utilisation des grandeurs x (ou y) et X (ou Y) pour le transfert de matière

- Pour des solutions diluées (x<<1 et y << 1), les fractions massiques (ou molaires) x et y en soluté sont très proches des rapports massiques (ou molaires) du soluté par rapport au diluant pur X ou solvant pur Y.
- Pour quantifier le transfert de masse d'une phase dans l'autre, on peut exprimer le flux de soluté soit par rapport aux variables x et y ou X et Y :

$$N = K_{E-y}\left(y^* - y\right) = K_{E-Y}\left(Y^* - Y\right)$$
$$N = K_{R-x}\left(x - x^*\right) = K_{R-X}\left(X - X^*\right)$$

Pour des solutions non diluées, on aurait $K_{E-y} \neq K_{E-Y} \quad et \quad K_{R-x} \neq K_{R-X}$.

Cependant, la détermination des grandeurs K se fait avec une certaine incertitude et comme il sera vu dans le prochain chapitre, un autre phénomène, la dispersion axiale, peut réduire l'efficacité des appareils: il n'est donc pas nécessaire de tenir compte des différences éventuelles entre K_{E-y} *et* K_{E-Y} *ou entre* K_{R-x} *et* K_{R-X} .

Chapitre 13

Équipements en extraction et éléments de conception

13.1 Introduction

Tous les appareils d'extraction, indépendamment de leur forme, doivent remplir les trois fonctions suivantes:

- mettre en contact les deux phases liquides
- permettre la formation de gouttes (phase dispersée) afin d'obtenir une aire interfaciale d'échange pour le transfert du soluté
- séparer les deux phases liquides

Il y a deux classes d'équipements. **Les appareils à étages multiples (EM)**, consistent en une succession d'éléments simples dans lesquels les liquides sont mélangés, séparés et envoyés dans les éléments voisins. Chaque élément amène les courants entrants vers un état plus ou moins proche de l'équilibre thermodynamique. Dans les **appareils à contact continu (CC)**, la séparation des phases ne se fait qu'aux 2 extrémités du contacteur et il y a un échange continu entre les deux phases.

Les appareils utilisés industriellement peuvent se classer en quatre catégories:

- les mélangeurs-décanteurs (EM)
- les colonnes non agitées (EM ou CC)
- les colonnes agitées (EM ou CC)
- les extracteurs centrifuges (CC)

Avant de présenter ces différents équipements et pour mieux comprendre leurs fonctionnements ou conceptions, il est intéressant de définir les deux concepts d'engorgement et de dispersion axiale.

<u>Engorgement</u> (flooding)

Si la vitesse de la phase continue est trop forte, l'écoulement à contre-courant des gouttes devient difficile, la rétention de la phase dispersée augmente et la coalescence des gouttes commencent. Il en résulte un dysfonctionnement de l'appareil. Les conditions d'engorgement correspondent au débit maximum utilisable dans l'appareil (vitesses à l'engorgement).

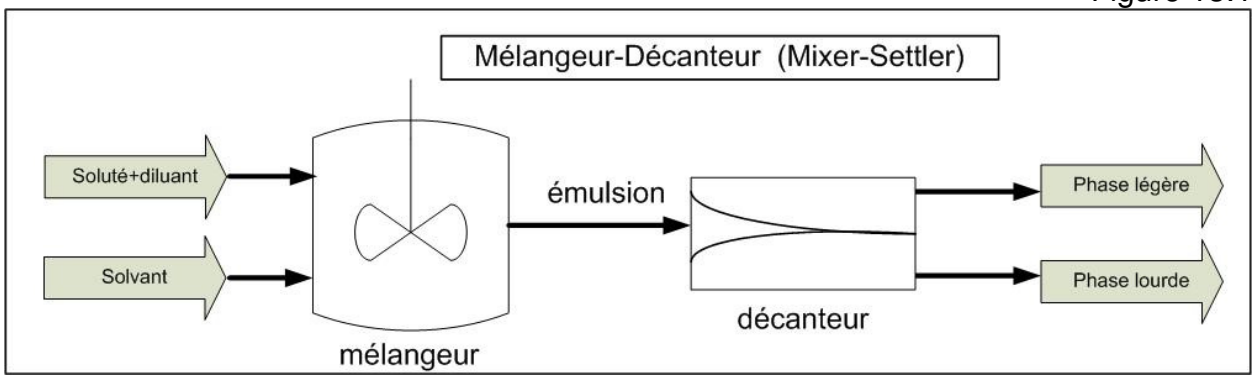
<u>Dispersion axiale</u> (backmixing)

Dans un contre-courant, l'écoulement n'est pas de type piston. La turbulence dans le contacteur permet à des paquets de fluide de revenir en arrière et de se mélanger avec du liquide qui a subi une séparation moindre (c.a.d. qu'il y a mélange d'un courant de sortie avec un courant d'entrée). Il en résulte une baisse significative de l'efficacité du contacteur.

13.2 Le mélangeur-décanteur

Comme son nom l'indique, cet appareil mélange les courants d'alimentation grâce à un agitateur, puis il décante les phases. Cette dernière opération est faisable dans la mesure où les vitesses d'écoulement sont suffisamment faibles. L'appareil est donc composé de deux parties bien distinctes où chacune des opérations s'effectue. Ces appareils peuvent être opérer seul (un étage de séparation), en cascade à courants croisés (mais ce mode conduit à une grande consommation de solvant) ou en cascade à contre-courant. L'efficacité d'un mélangeur-décanteur bien conçu atteint facilement 80-90%.

Figure 13.1



Avantages:

- possibilité d'opérer de forts débits
- réponse relativement lente du système à une perturbation à l'entrée (car long temps de résidence)
- le mélange intense favorise le transfert de masse

Pour les raisons précédentes, les mélangeurs-décanteurs sont largement utilisés en hydrométallurgie.

Inconvénients:

- l'installation requiert beaucoup de surface au sol (équipement utilisé pour des séparations nécessitant moins de 6 étages en général)
- l'installation peut conduire à des pertes importantes de solvant à cause des larges surfaces libres avec l'air.

Figure 13.2

13.3 Les colonnes non-agitées

13.3.1 Colonne à pulvérisation

C'est l'appareil le plus simple composé d'une colonne vide, d'un distributeur pour la formation des gouttes. En haut et en bas la section est élargie afin de permettre la séparation des phases. La tension de surface de la phase dispersée est déterminante pour

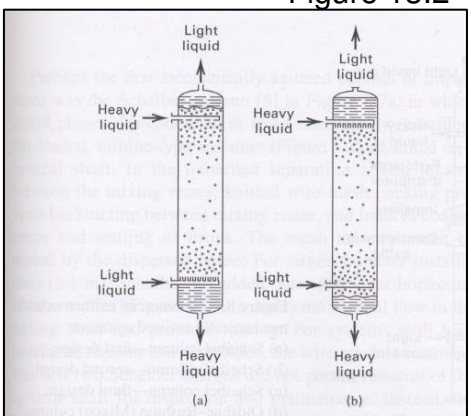


Figure 8.5 Spray columns: (a) light liquid dispersed, heavy liquid continuous; (b) heavy liquid dispersed, light liquid continuous.

la taille des gouttes. Et la différence des densités des phases est déterminante pour leur décantation. Le mélange axial est très important et fréquemment la colonne se comporte alors comme un étage théorique. On peut cependant ajouter des chicanes à l'intérieur afin de réduire la dispersion axiale. L'appareil est approprié au traitement de solution contenant une forte proportion de solides en suspension.

13.3.2 Colonne garnie

On utilise des colonnes remplies de garnissage présentant une bonne mouillabilité à la phase continue. Dans le cas contraire, l'effet du garnissage peut être néfaste car la coalescence des gouttes sur le garnissage va réduire significativement l'aire interfaciale d'échange. Pour une phase continue aqueuse on utilise du garnissage métallique ou céramique alors que pour une phase continue organique on préfère des garnissages non-métallique (par exemple en téflon). Le garnissage s'oppose aux écoulements des fluides et réduit ainsi les débits utilisables (inconvénient) et la dispersion axiale (avantage). Les colonnes garnies sont utilisées lorsqu'un nombre faible d'étages est requis (environ 3). Le garnissage est placé en général de façon aléatoire mais dans certains cas on peut utiliser un rangement structuré.

Les principaux inconvénients des extracteurs à colonnes garnies sont:

- mise à l'échelle (scale up) difficile.
- encrassement et blocage du garnissage si il y a des solides en suspension.
- l'efficacité de la colonne est sensible à une mauvaise répartition dans les écoulements des fluides.

Exemple d'application: pour enlever H_2S et CO_2 des gaz liquéfiés de pétrole (LPG)

13.3.3 Colonne à plateaux

Ces colonnes sont similaires à celles utilisées en distillation et sont des contacteurs à étages multiples. Chaque étage doit permettre, en des endroits différents, la formation de gouttes (suite à l'écoulement au travers du plateau perforé), la coalescence des gouttes, la séparation des phases. Des déversoirs (vers le bas ou vers le haut) sont nécessaires pour diriger la phase continue d'un étage à l'autre. Comme précédemment, il est important que les pièces à l'intérieur de la colonne soient mouillées préférentiellement par la phase continue.

<u>Avantages</u>:

- possibilité de forts débits en utilisant des diamètres élevés
- mélange axial faible et "scale up" facile

<u>Inconvénients</u>:

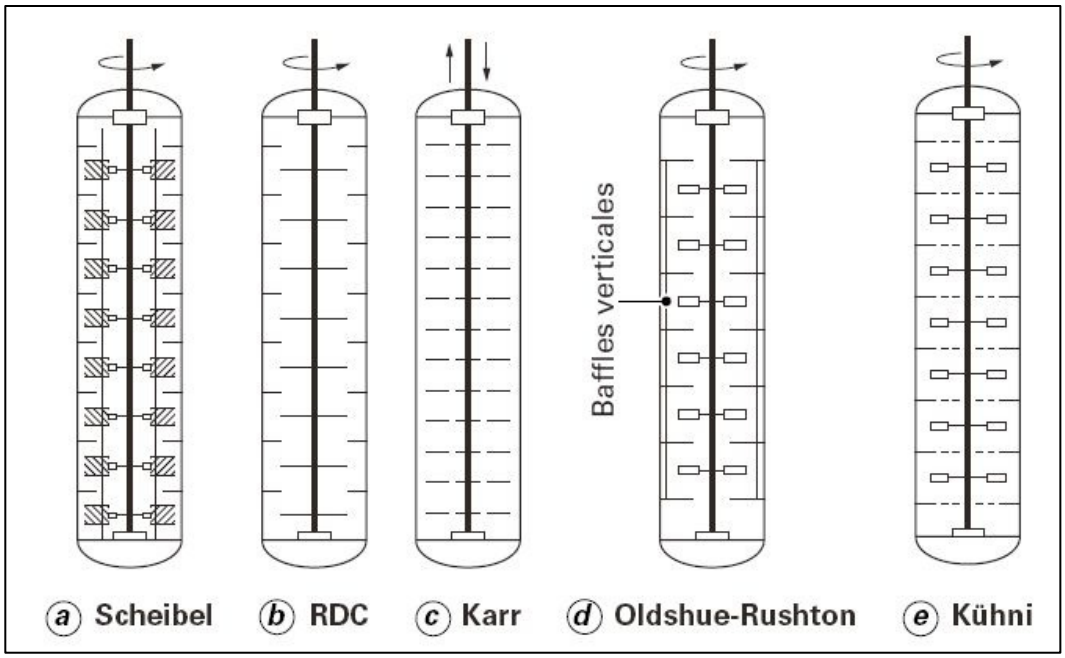
- susceptible de s'encrasser en présence de solides en suspension
- faible flexibilité d'opération (l'appareil doit opérer dans le domaine de débits pour lesquels il a été conçu)

Exemple d'application: récupération des aromatiques (benzène, toluène xylène) en pétrochimie.

13.4 Colonnes agitées

Dans ces appareils de l'énergie mécanique est apportée au système ce qui permet de favoriser et de maintenir la dispersion dans un domaine opératoire beaucoup plus large. Les dispositifs d'agitation sont nombreux: mélangeurs, disques rotatifs, déplacement axial des plateaux (reciprocating plate), pulsations.

Figure 13.3



13.4.1 Colonne Scheibel (York-Scheibel)

La colonne consiste en une superposition d'étages mélangés par une turbine qui sont séparés soit par une garniture métallique (ancien modèle, sensible à l'encrassement par des solides) soit par un dispositif de chicanes annulaires (centrales et périphériques). Ce dernier dispositif est très performant (au stade pilote, on peut obtenir un étage théorique sur une hauteur de 10 cm), il permet de traiter des solutions contenant des solides et le "scale-up" en est facilité.

13.4.2 Colonne RDC (rotating disc contactor)

L'agitation est simplement produite par la rotation d'un disque horizontal (rotor). Des chicanes annulaires (stator) réduisent le mélange axial et facilite la circulation dans la cellule. Il existe aussi des colonnes RDC asymétriques (ARD) dans lesquelles l'arbre n'est pas central et contenant un dispositif supplémentaire de chicanes pour favoriser la séparation des phases et réduire le mélange axial.

13.4.3 Colonne Karr (reciprocating column)

Des plateaux largement perforés (trous de 7 à 15 mm, 55 à 60% de surface perforée) sont montés sur un arbre vertical animé d'un déplacement axial alternativement vers le haut et vers le bas. Des chicanes annulaires fixes réduisent le mélange axial. On peut ajuster la fréquence et l'amplitude de déplacement des plateaux. L'appareil a l'avantage de répartir uniformément la puissance d'agitation dans les cellules et permet de traiter des systèmes pouvant conduire à la formation d'émulsion (qui serait favorisée par une agitation trop violente).

13.4.4 Colonne Oldshue-Rushton

Elle comprend un empilement de zones fortement mélangées, séparées par des chicanes annulaires réduisant le mélange axial. Dans chaque compartiment des chicanes verticales favorisent le mélange.

13.4.5 Colonne Kuhni

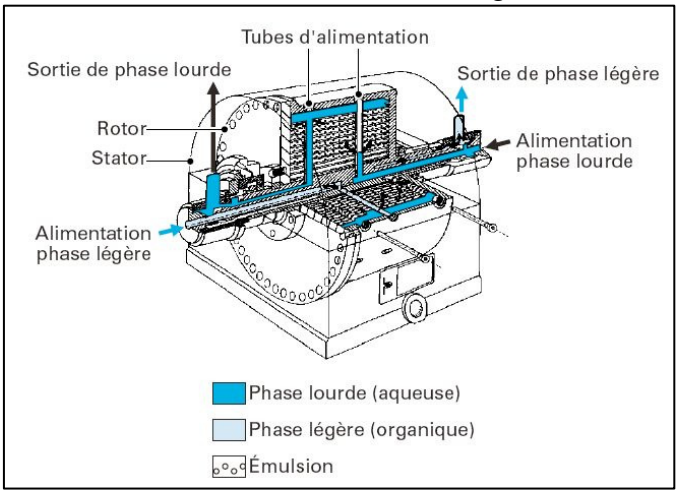
Similaire aux colonnes précédentes sauf que la séparation entre les zones mélangées est assurée par une plaque perforée.

13.5 Colonne pulsée

Il s'agit d'une colonne à plateaux perforés fixes dans laquelle un dispositif externe à la colonne permet de faire varier de façon cyclique le volume de liquide dans la colonne. Il en résulte un accroissement de la turbulence (mouvement axial vers le haut et vers le bas des phases) favorisant la formation des gouttes et les transferts de matière. Les pulsations peuvent être générées soit mécaniquement (déplacement d'un piston), soit pneumatiquement (déplacement d'un volume liquide relié à la colonne).

Dans la colonne même, il n'y a pas de pièces en mouvement, donc moins de problème d'étanchéité: les colonnes pulsées ont été utilisées dans l'industrie nucléaire.

Figure 13.4



13.6 Extracteur centrifuge (Podbielniak)

Dans ce type d'appareil, la phase lourde est introduite dans l'axe d'un dispositif en rotation (ensemble de cylindres co-axiaux perforés) alors que la phase légère est introduite à la périphérie.

Sous l'effet de la rotation, la phase lourde se déplace préférentiellement vers la

périphérie alors que la phase légère s'écoule vers l'axe. On obtient ainsi un contre-courant permettant un très bon transfert.

Les vitesses de rotation sont importantes (de 1000 à 6000 t/min.) Le nombre d'étages théoriques équivalents par appareil reste inférieur à 7

Avantages:

- l'appareil permet la séparation même lorsque la différence de densité entre les deux phases devient trop faible (inférieure à 0.05g/cm^3)
- les temps de contact entre les deux phases sont faibles, on peut extraire des produits sensibles au solvant (dans l'industrie pharmaceutiques: extraction de la pénicilline).

Inconvénients:

- appareils couteux

13.7 Performance des extracteurs en termes des HEPT

	HEPT (m)		Vitesses superficielle des phases (continue-dispersée) U_C+U_D m/h	
Type d'extracteur	Max	Min	Min	Max
Colonne garnie	0.67	0.40	12	30
Colonne pulsée	0.29	0.17	17	23
Colonne à plateaux perforés	1.25	0.83	27	60
Colonne à plateaux pulsée	1.25	0.83	25	35
Colonne Scheibel	0.20	0.11	10	14
Colonne RDC	0.40	0.29	15	30
Colonne Kuhni	0.20	0.13	8	12
Colonne Karr	0.29	0.14	30	40
Contacteur RTL	0.17	0.08	1	2

(adapté de J. Stichlmair, Chemie Ingenieur Technik, **52**, 253 (1980))

13.8 Modélisation de la dispersion axiale

Pour tenir compte du mélange axial dans les colonnes d'extraction, on peut utiliser une des deux approches suivantes:

- dans la première, on assimile la colonne à une succession de n étages en série avec des débits de retour entre les étages (indice r) pour chacune des phases. On définit le coefficient α par :

$$\alpha_R = \frac{R_r}{R} \qquad \alpha_E = \frac{E_r}{E} \tag{13.1}$$

- dans le deuxième, on considère l'écoulement piston de chaque fluide sur lequel on rajoute une composante diffusive caractérisant le mélange axiale du fluide. On introduit les coefficients de dispersion des phases ε_R ou ε_E et les flux de matière en retour s'expriment par :

$$N_i = -\varepsilon_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \qquad i = E \; ou \; R \tag{13.2}$$

On définit le nombre de Peclet:

$$Peclet = Pe_i = \frac{U_i H}{\varepsilon_i} \tag{13.3}$$

$U_i : vitesse\ superficielle \quad = \frac{R}{S_C} \; ou = \frac{E}{S_C} \qquad H : hauteur\ de\ la\ colonne \qquad S_C : section\ de\ la\ colonne$

Les deux approches sont identiques si le nombre d'étages est grand et dans ce cas on a la relation (pour $i = E \; ou \; R$) :

$$\frac{1}{Pe_i} = \frac{1}{n}\left(\alpha_i + \frac{1}{2}\right) \tag{13.4}$$

Figure 13.5

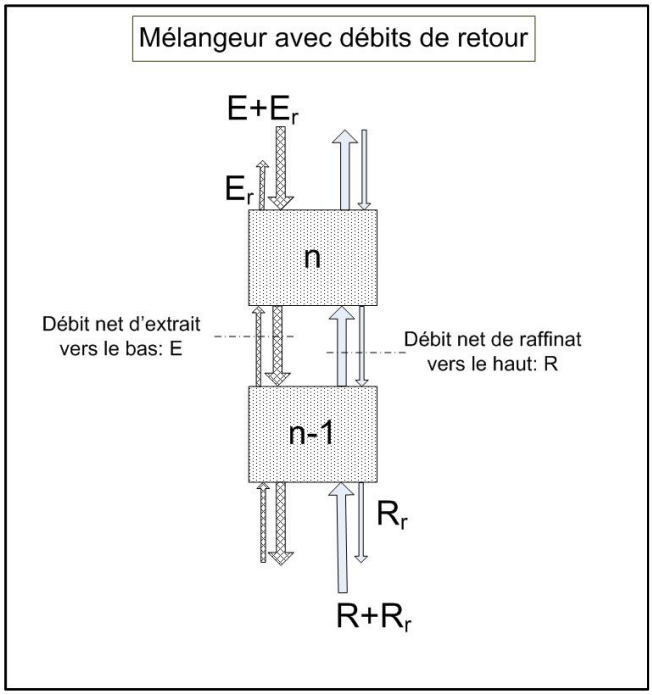
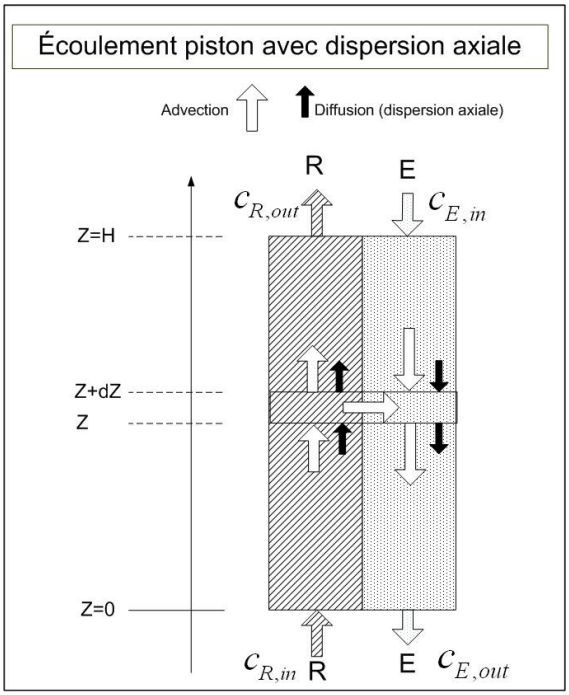


Figure 13.6



La caractérisation de la dispersion se fait expérimentalement par des méthodes de traçage et les valeurs des coefficients de dispersion dépendent du type d'extracteur utilisé, de ses dimensions et des conditions d'opérations. On trouvera dans la littérature de nombreuses corrélations pour l'estimation de ces coefficients (voir par exemple les travaux de Kumar et Hartland: colonne pulsée, Ind. Chem. Eng. Res. 1989 1507-1513; colonne RDC: Can. J. Chem. Eng. 1992 70 77-87). Il faut se rappeler que la dispersion axiale, caractérisée par le nombre de Peclet, peut réduire significativement l'efficacité d'un extracteur. En l'absence de dispersion axiale, Pe → ∞ et lorsque Pe → 0 , le retromélange est tellement fort que la colonne s'apparente à un seul étage parfaitement mélangé. La dispersion axiale n'est pas la même dans les deux phases :

- dans la phase dispersée en général elle est faible et négligeable Pe > 50
- dans la phase continue, elle peut devenir importante 3<Pe<30

En présence de dispersion axiale, l'approche théorique est complexe comme nous allons le voir dans le cas du modèle de piston dispersif. Les bilans matière contiennent un terme supplémentaire de dispersion.

En se référant à la figure 13.6, le bilan en soluté sur le volume de contrôle de la phase raffinat s'écrit donc :

$$S_C\left(N_R\big|_z - N_R\big|_{z+\Delta z}\right) + R\left(c_R\big|_z - c_R\big|_{z+\Delta z}\right) - \left(K_R a\right)\left(S_C \Delta z\right)\left(c_R - c_R^*\right) = 0 \qquad (13.5)$$

avec

$$N_R = -\varepsilon_R \frac{\partial c_R}{\partial z} \qquad (13.6)$$

On divise par △z et on le fait tendre vers 0 :

$$S_C\left(\varepsilon_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial z^2}\right) - R\left(\frac{\partial c_R}{\partial z}\right) - \left(K_R a\right) S_C\left(c_R - c_R^*\right) = 0 \qquad (13.7)$$

$$\left(-\frac{H}{R}\right) S_C\left(\varepsilon_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial z^2}\right) - \left(-\frac{H}{R}\right) R\left(\frac{\partial c_R}{\partial z}\right) - \left(-\frac{H}{R}\right)\left(K_R a\right) S_C\left(c_R - c_R^*\right) = 0$$

$$-\frac{\varepsilon_R H}{\left(\frac{R}{S_C}\right)}\left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial z^2}\right) + H\left(\frac{\partial c_R}{\partial z}\right) + \frac{H K_R a}{\left(\frac{R}{S_C}\right)}\left(c_R - c_R^*\right) = 0$$

$$-\frac{\varepsilon_R H}{U_R}\left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial z^2}\right) + H\left(\frac{\partial c_R}{\partial z}\right) + \left(\frac{H K_R a}{U_R}\right)\left(c_R - c_R^*\right) = 0$$

Et en introduisant les variables adimensionnelles :

$$Z = \frac{z}{H} \qquad C_R = \frac{c_R - c_{R,out}^*}{c_{R,in} - c_{R,out}^*} \qquad C_R^* = \frac{c_R^* - c_{R,out}^*}{c_{R,in} - c_{R,out}^*} \qquad avec \quad c_{R,out}^* = \frac{c_{E,in}}{m} \quad c_R^* = \frac{c_E}{m} \qquad (13.8)$$

On a donc :

$$-\frac{\varepsilon_R}{U_R H}\left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial Z^2}\right)+\left(\frac{\partial C_R}{\partial Z}\right)+\left(\frac{HK_R a}{U_R}\right)\left(C_R - C_R^*\right)=0$$

$$-\frac{1}{Pe_R}\left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial Z^2}\right)+\left(\frac{\partial C_R}{\partial Z}\right)+NUT_R\left(C_R - C_R^*\right)=0 \qquad (13.9)$$

avec

$$Pe_R=\frac{U_R H}{\varepsilon_R} \qquad NUT_R=\frac{HK_R a}{U_R}=\frac{HK_R a S_C}{R} \qquad (13.10)$$

Pour le bilan sur la phase extraite, le débit est dans le sens contraire, le transfert de soluté est positif et en utilisant la relation d'équilibre $c_E = mc_R^*$. Après développement, on obtient :

$$\frac{1}{Pe_E}\left(\frac{\partial^2 C_R^*}{\partial Z^2}\right)+\left(\frac{\partial C_R^*}{\partial Z}\right)+(A)\,NUT_R\left(C_R - C_R^*\right)=0 \qquad (13.11)$$

avec :

$$Pe_E=\frac{U_E H}{\varepsilon_E} \qquad A = facteur\ d'extraction=\frac{R}{mE} \qquad (13.12)$$

La résolution analytique des équations 13.9 et 13.11 est possible mais complexe et nécessite évidemment l'utilisation aux extrémités de la colonne de conditions frontières connues sous le nom de conditions de Danckwerts. Il en faut 2 pour chaque équation différentielle :

$$\begin{aligned} &\grave{a}\ Z=0 \qquad C_R-\frac{1}{Pe_R}\left(\frac{\partial C_R}{\partial Z}\right)\Bigg|_{Z=0}=1 \qquad et \qquad \left(\frac{\partial C_R^*}{\partial Z}\right)_{Z=0}=0 \\ &\grave{a}\ Z=1 \qquad C_R^*+\frac{1}{Pe_E}\left(\frac{\partial C_R^*}{\partial Z}\right)\Bigg|_{Z=1}=0 \qquad et \qquad \left(\frac{\partial C_R}{\partial Z}\right)_{Z=1}=0 \end{aligned} \qquad (13.13)$$

La solution analytique est disponible dans le livre *Handbook of Solvent Extraction; Lo, Baird et Hanson Krieger Publ. Comp ISBN 0-89464-546-3(1991).* Celle-ci permet d'obtenir les expressions des profils de concentration en fonction de la position dans la colonne (voir chapitre 14, section 14.6.3).

Une méthode approchée a été développée par Watson et Cochran [Ind. Eng. Chem. Proc. Des. 4 83-85 (1971)] et compare la hauteur réelle,H ,de colonne nécessaire pour faire la séparation en présence de dispersion axiale à celle, H_p ,dont on aurait besoin pour un écoulement purement piston (c.a.d. en absence de dispersion axiale):

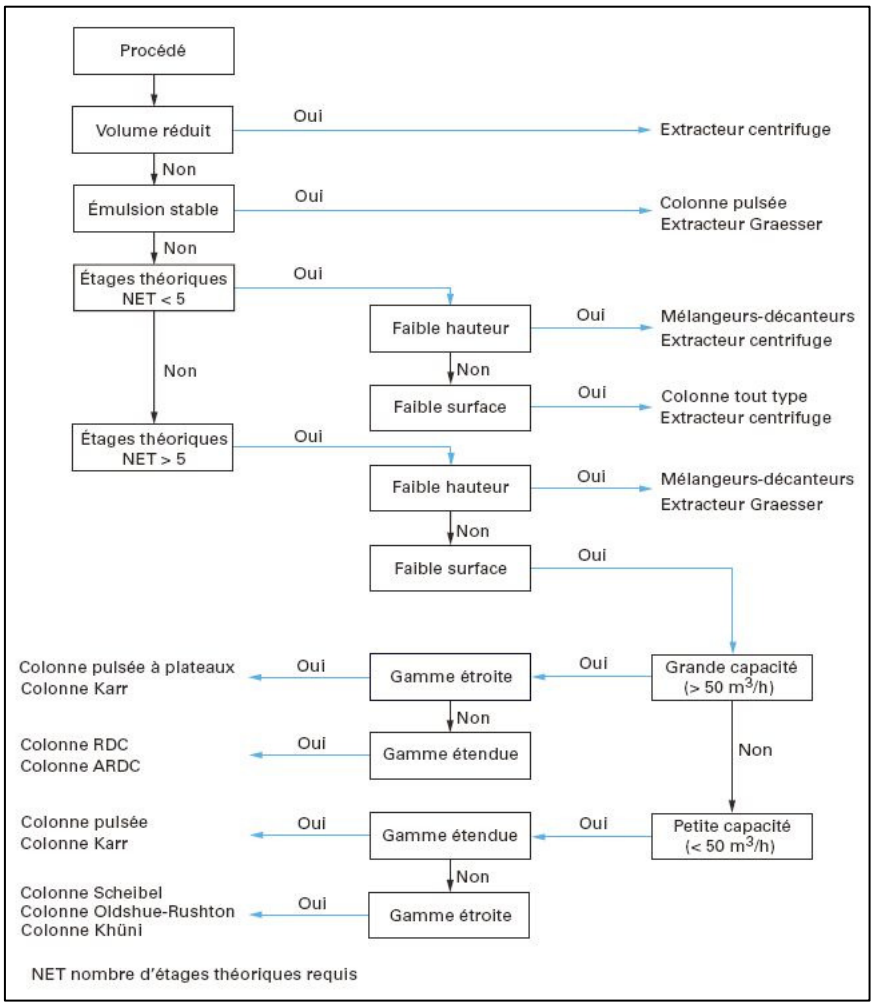
$$\frac{H_P}{H} = 1 - \frac{1}{1 + Pe_R\left(\frac{HUT_{R,p}}{H}\right) - A + \frac{1}{NUT_{R,p}}} - \frac{A}{Pe_E\left(\frac{HUT_{R,p}}{H}\right) - 1 + A + \frac{1}{NUT_{R,p}}} \qquad (13.14)$$

On rappelle : $H_P = HTU_{R,p} \times NUT_{R,p}$. Connaissant $A, H_P, HUT_{R,p}, NUT_{R,p}, Pe_R \; et \; Pe_E$ on peut trouver numériquement la valeur de H qui satisfait la relation 13.15. Cette solution approchée est limitée aux conditions suivantes :

$$NUT_{R,p} \geq 2 \quad A > 0.25 \quad \left(\mathrm{P}e_R \frac{HUT_{R,p}}{H}\right) > 1.5 \qquad \frac{H_P}{H} > 0.2 \qquad (13.15)$$

13.9 Sélection d'une colonne d'extraction

Pour la sélection de l'équipement, on peut s'aider du diagramme ci-contre (réf. Techniques de l'ingénieur J-2766-3).



Le choix du type d'appareil étant fait et les données d'équilibre étant connues, le processus de conception nécessite de répondre à de nombreuses questions :

1) quelles sont les phases dispersée et continue ?

2) quelles sont les conditions d'engorgement afin de s'assurer que l'on va travailler dans des conditions de débits acceptables ? (il en résultera des contraintes sur le diamètre de la colonne ou sur les débits utilisables si le diamètre est fixé)

3) quelles sont la taille des gouttes et la fraction volumique de la phase dispersée afin d'estimer l'aire interfaciale d'échange ?

4) Pour chacune des phases, quelles sont les expressions à utiliser pour le calcul des coefficients de transfert de matière et de dispersion axiale ?

Chapitre 14

Exemple de conception d'un extracteur RDC

14.1 Énoncé du problème

On veut extraire l'acétone dilué dans du toluène en utilisant l'eau comme solvant. Le mélange a un débit de 10 m^3/h et contient 100 kg/m^3 d'acétone. On souhaite récupérer un raffinat ne contenant plus que 10 kg/m^3 de soluté. Le débit de solvant est de 8 m^3/h. On demande de calculer la hauteur d'un extracteur RDC permettant de faire cette séparation.
(problème adapté de la référence D. Defives et A. Rojey, Transfert de matière Efficacité des opérations de séparation du génie chimique (1976) Éditions Technip ISBN 2-7108-0299-6, p 121)

Données :
-La phase raffinat sera la phase dispersée :
ρ=859 kg/m^3 $D_{acétone\text{-}toluène}$=2.93 10^{-9} m^2/s μ=5.8 10^{-4} Pa.s σ=36.1 10^{-3} N/m

-La phase extraite sera la phase continue :
ρ=1000 kg/m^3 $D_{acétone\text{-}eau}$ =$10^{-9}m^2/s$ μ=1. 10^{-3} Pa.s

Coefficient de partage

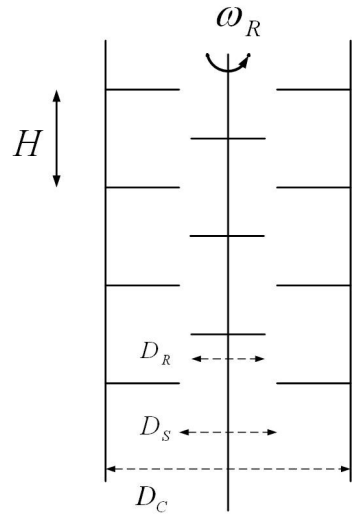
$$m = 1.67 \quad \left[\frac{kg\ d'acétone / litre\ d'eau}{kg\ d'acétone / litre\ de\ toluène} = \frac{\partial Y^*}{\partial X} \right]$$

Pour l'extracteur RDC on utilisera les spécifications géométriques suivantes :

$D_C = 1\ m \quad H = 0.42\ m \quad D_R = 0.55\ m$

$D_S = 0.72\ m \quad \omega_R = 2.5\ \ tour/s$

$coefficient\ de\ restriction \quad C_R = \left(\frac{D_S}{D_C} \right)^2$



14.2 Vérification des conditions d'engorgement

14.2.1 Première méthode

On définit la vitesse de glissement (slip velocity) entre les phases par :

$$U_S = \frac{U_d}{\phi} + \frac{U_C}{1-\phi} \qquad (1)$$

où ϕ représente la fraction volumique (ou taux de rétention) de la phase dispersée, U_d et U_c sont les vitesses superficielles des phases dispersée et continue définies à partir des débits de ces phases et de la section de la colonne :

$$U_d = \frac{Q_d}{\pi D_C^2/4} \qquad U_c = \frac{Q_c}{\pi D_C^2/4} \qquad (2)$$

Cette vitesse de glissement U_S est reliée à une vitesse caractéristique, U_0 , par la relation :

$$U_S = U_0(1-\phi) \qquad (3)$$

et des corrélations permettent d'estimer U_0 pour un grand nombre d'équipement.

On a donc :

$$(1)+(3) \quad \Rightarrow \quad U_0(1-\phi) = \frac{U_d}{\phi} + \frac{U_C}{1-\phi} \qquad (4)$$

et on en déduit les relations :

$$U_d = -\frac{\phi}{1-\phi}U_c + U_0\phi(1-\phi) \quad (5)$$

$$U_c = -\frac{1-\phi}{\phi}U_d + U_0\phi(1-\phi)^2 \quad (6)$$

Les conditions d'engorgement correspondent à la valeur maximale du taux de rétention ou encore aux vitesses superficielles maximales pour lesquelles le taux de rétention n'augmente plus. À l'engorgement les dérivées de U_c et U_d par rapport à ϕ s'annulent et on obtient les expressions des vitesses à l'engorgement U_{ce} et U_{de} en fonction de la rétention à l'engorgement ϕ_e

$$U_{de} = 2U_0\phi_e^2(1-\phi_e) \quad (7)$$

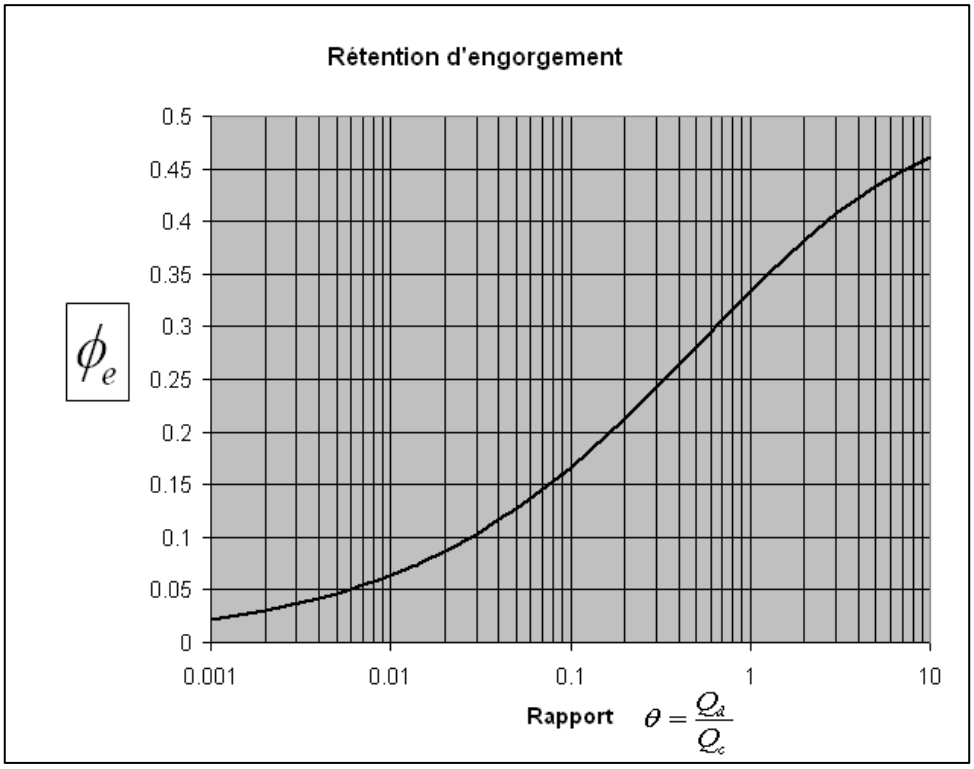
$$U_{ce} = U_0(1-2\phi_e)(1-\phi_e)^2 \qquad (8)$$

$$\frac{U_{de}}{U_{ce}} = \frac{Q_d}{Q_c} = \frac{2U_0\,\phi_e^2\left(1-\phi_e\right)}{U_0\left(1-2\phi_e\right)\left(1-\phi_e\right)^2} = \frac{2\,\phi_e^2}{\left(1-2\phi_e\right)\left(1-\phi_e\right)} \quad (9)$$

On obtient ainsi une équation du 2e degré en ϕ_e fonction du rapport des débits des phases $\left(\theta = \frac{Q_d}{Q_c}\right)$. La solution s'exprime par:

$$\phi_e = \frac{\sqrt{\left(\theta^2 + 8\,\theta\right)} - 3\,\theta}{4\left(1-\theta\right)} \qquad (10)$$

Il s'agit de la relation de Thornton représentée ci-dessous.



Pour un rapport $\frac{Q_d}{Q_c} = \frac{10}{8} = 1.25$, on trouve une rétention d'engorgement de 0.35.

Pour calculer enfin les vitesses superficielles à l'engorgement avec les équations 7 et 8, il faut calculer la vitesse caractéristique U_0

Pour des extracteurs RDC, Kung et Beckmann [A.I.Ch.E.J. 7(1961) 319-324] proposent :

$$\frac{U_0\mu_c}{\sigma} = K_1\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0.9}\left(\frac{g}{D_R\omega^2}\right)\left(\frac{D_S}{D_R}\right)^{2.3}\left(\frac{h_c}{D_R}\right)^{0.9}\left(\frac{D_R}{D_C}\right)^{2.6}$$

$$K_1 = 0.0225 \quad pour \quad \left(\frac{D_S - D_R}{D_C}\right) \leq \frac{1}{24} \qquad (11)$$

$$K_1 = 0.012 \quad pour \quad \left(\frac{D_S - D_R}{D_C}\right) > \frac{1}{24}$$

On trouve $U_0 = 0.065\,(m/s)$ et en remplaçant dans les équations 7 et 8 on obtient les vitesses superficielles à l'engorgement:

$$U_{de} = 0.010\,(m/s) \qquad U_{ce} = 0.008\,(m/s)$$

L'équation 2 donne les vitesses superficielles de fonctionnement

$$U_d = 3.54\times10^{-3}\,(m/s) \qquad U_c = 2.83\times10^{-3}\,(m/s)$$

et celles-ci sont bien inférieures aux valeurs de l'engorgement. Les valeurs des ratios $\frac{U_d}{U_{de}} = 34\% \quad et \quad \frac{U_c}{U_{ce}} = 34\%$ sont cependant faibles, on recommande habituellement des ratios entre 50 et 80 %.

14.2.2 Deuxième méthode

Pour estimer les conditions d'engorgement, on peut exprimer aussi la vitesse caractéristique U_0 par rapport à la vitesse terminale de chute des gouttes suivant :

$$U_0 = C_R U_t \qquad (12)$$

Le coefficient C_R est un coefficient de restriction qui tient compte du type de l'extracteur. Pour un RDC, Kumar et Hartland suggèrent :

$$C_R = \left(\frac{D_S}{D_C}\right)^2 \qquad (13)$$

La vitesse terminale U_t peut s'exprimer avec la corrélation de Grace (1976) :

$$U_t = \frac{\mu_c}{\rho_c d_{32}} Mo^{-0.149} \left(J - 0.857 \right)$$

$$J = 0.94 H^{0.757} \quad pour\ 2 < H < 59.3 \qquad\qquad J = 3.42 H^{0.441} \quad pour\ H > 59.3$$

$$H = \frac{4}{3} Eo\, Mo^{-0.149} \left(\frac{\mu_c}{9 \times 10^{-4}} \right)^{-0.14} \tag{14}$$

$$Nombre\, d'\, Eotvos = Eo = \frac{g \Delta\rho\, d_{32}^2}{\sigma} \qquad Nombre\, de\, Morton = Mo = \frac{g \mu_c^4 \Delta\rho}{\rho_c^2 \sigma^3}$$

Avec cette approche (voir prochaine section pour le calcul de d_{32}), on trouve des valeurs de l'engorgement bien différentes de celles obtenues précédemment (mais plus conformes en terme de % d'engorgement) :

$$U_t = 0.0876 \qquad U_0 = 0.0454$$

$$U_{de} = 0.00722 \qquad U_{ce} = 0.0057$$

$$\frac{U_d}{U_{de}} = 49\% \qquad \frac{U_c}{U_{ce}} = 49\%$$

14.3 Estimation de la rétention ϕ de la phase dispersée, du diamètre des gouttes (d_{32}) et de l'aire interfaciale d'échange

14.3.1 Rétention ϕ de la phase dispersée.

Pour un RDC, Kumar et Hartland (Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34, 3925-3940) proposent la corrélation suivante:

$$\phi = \left[C_1 + \left\{ \frac{\varepsilon}{g} \left(\frac{\rho_C}{g\sigma} \right)^{0.25} \right\}^{p_1} \right] \left[U_d \left(\frac{\rho_C}{g\sigma} \right)^{0.25} \right]^{p_2} e^{\left(p_3 U_C \left(\frac{\rho_C}{g\sigma} \right)^{0.25} \right)} \left[d_{32} \left(\frac{\rho_C g}{\sigma} \right)^{0.5} \right]^{p_4} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_C} \right)^{p_5} \times \left(\frac{\mu_d}{\mu_w} \right)^{p_6} C_2\, e^{p_7} \left[H \left(\frac{\rho_C g}{\sigma} \right)^{0.5} \right]^{p_8} \tag{15}$$

$$p_1 = 0.71 \quad p_2 = 0.75 \quad p_3 = 7.3 \quad p_4 = -0.26 \quad p_5 = -0.67 \quad p_7 = -0.21 \quad p_8 = -0.10$$

$$C_1 = 0.32 \qquad C_2 = \left(\frac{D_R}{H} \right)^{0.62} \qquad \mu_W = 0.001\, Pa.s$$

Dans l'equation (15) ε est la puissance d'agitation exprimée en W/kg. On prendra une valeur $\varepsilon = 0.077$ (corrélation de Kumar et Hartland Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 2862-2695, voir section 2.2 de l'annexe du Volume 2 des notes de cours).

On trouve ainsi : $\phi = 0.0804$

La vitesse de glissement, calculée alors avec l'équation (1) vaut $U_S = 0.047\,(m/s)$

Commentaire : Un estimé de la rétention ϕ peut être obtenu en résolvant l'équation (4) qui est du 3e degré en ϕ. Avec cette méthode on trouverait $\phi = 0.09$

14.3.2 Diamètre de Sauter des gouttes (d_{32}) et aire interfaciale

Pour un RDC, Kumar et Hartland (Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1040-1056) recommandent leur expression :

$$\frac{d_{32}}{H} = \frac{1.29\left(\left(\frac{D_S}{D_C}\right)^2\right)^{0.64}}{2.54\left(\frac{\sigma}{g\Delta\rho H^2}\right)^{0.5} + \frac{1}{0.97\left[\left(\frac{\varepsilon}{g}\right)\left(\frac{\rho_C}{g\sigma}\right)^{0.25}\right]^{-0.45}\left[H\left(\frac{\rho_C g}{\sigma}\right)^{0.5}\right]^{-1.12}}} \qquad (16)$$

On trouve ainsi $d_{32} = 2.99\times10^{-3}\,m$ et l'aire interfaciale d'échange, a, vaut donc :

$$a = \frac{6\phi}{d_{32}} = 161 \quad \left[m^2/m^3\right] \qquad (17)$$

14.4 Estimation des coefficients de transfert de matière

Kumar et Hartland (Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1040-1056) recommandent les expressions suivantes pour le RDC

Dans la phase continue:

$$\frac{\{Sh_c/(1-\phi)\} - Sh_{c,rigid}}{Sh_{c,\infty} - \{Sh_c/(1-\phi)\}} = 5.26\times10^{-2}\,\mathrm{Re}^{1/3+6.59\times10^{-2}\,\mathrm{Re}^{1/4}}\,Sc_c^{\,1/3}\left(\frac{U_S\mu_c}{\sigma}\right)^{1/3}\frac{1}{1+\kappa^{1.1}} \qquad (18)$$

Dans la phase dispersée :

$$Sh_d = 17.1 + \frac{3.19\times10^{-3}\left(\mathrm{Re}\,Sc_d^{\,1/3}\right)^{1.7}}{1+1.43\times10^{-2}\left(\mathrm{Re}\,Sc_d^{\,1/3}\right)^{0.7}}\left(\frac{\rho_d}{\rho_c}\right)^{2/3}\frac{1}{1+\kappa^{2/3}} \qquad (19)$$

avec :

$$Sh_{c,rigid} = 2.43 + 0.775\,\mathrm{Re}^{1/2}\,Sc_c^{\,1/3} + 0.0103\,\mathrm{Re}\,Sc_c^{\,1/3} \qquad (20)$$

$$Sh_{c,\infty} = 50 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\mathrm{Re}\, Sc_c\right)^{1/2} \quad (21)$$

$$Sh_c = \frac{k_c d_{32}}{D_c} \qquad Sh_d = \frac{k_d d_{32}}{D_d} \qquad (\textit{nombres de Sherwood des phases continue et dispersée}) \quad (22)$$

$$Sc_c = \frac{\mu_c}{\rho_c D_c} \qquad Sh_d = \frac{\mu_d}{\rho_d D_d} \qquad (\textit{nombres de Schmidt des phases continue et dispersée}) \quad (23)$$

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_c U_S d_{32}}{\mu_c} \quad (24) \qquad\qquad \kappa = \frac{\mu_d}{\mu_c} \quad (25)$$

On obtient :

$$k_c = 7.52\times10^{-5}\, m/s \qquad k_d = 7.95\times10^{-5}\, m/s$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{K_d} = \frac{1}{k_d} + \frac{m}{k_c} \qquad K_x = K_d = 4.87\times10^{-5}\, m/s$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{K_c} = \frac{m}{k_d} + \frac{1}{k_c} \qquad K_y = K_c = 2.92\times10^{-5}\, m/s$$

14.5 Estimation du coefficient de dispersion axiale de la phase continue

On va négliger la dispersion de la phase dispersée et pour le coefficient de la phase continue, on utilisera la corrélation de Kumar et Hartland (Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 77-86) pour les RDC :

$$\frac{E_c}{\left(H\, U_C/(1-\phi)\right)} = K_1 + K_2\frac{U_d}{U_c} + \left[K_3\frac{\omega D_R}{U_c} + \frac{K_4}{K_5 + \dfrac{\omega D_R}{U_c}}\right]\left(\frac{U_c D_R \rho_c}{\mu_c}\right)^{p_1}\left(\frac{D_C}{D_R}\right)^{p_2}\left(\frac{D_C}{H}\right)^{p_3}\phi \qquad (26)$$

$$K_1 = 0.42 \quad K_2 = 0.29 \quad K_3 = 1.26\times10^{-2} \quad K_4 = 13.38 \quad K_5 = 3.18$$
$$p_1 = -0.08 \quad p_2 = 0.16 \quad p_3 = 0.10$$

On trouve ainsi : $E_c = 1.44\times10^{-3}\, m^2/s$

Si on utilise le modèle de mélangeurs avec débit de retour pour représenter la dispersion, on peut estimer (si n est suffisamment grand) le coefficient α_c :

$$Peclet_y = Pe_y = Pe_c = \frac{U_c H_{colonne}}{E_c} = \frac{U_c\left(H \times n\right)}{E_c} \qquad \frac{1}{Pe_c} = \frac{1}{n}\left(\alpha_c + \frac{1}{2}\right) = \frac{E_c}{U_c\left(H \times n\right)}$$

$$\alpha_y = \alpha_c = \frac{E_c}{U_c H} - 0.5 = 0.71 \tag{27}$$

L'écoulement de la phase dispersée (raffinat) étant supposé piston, $\alpha_d = \alpha_x = 0$

14.6 Calcul nombre d'étages

14.6.1 Nombre d'étages théoriques

Avec Kremser, on obtient :

$$A = \frac{R}{mE} = 0.748 \qquad Y_{N+1} = 0 \quad X_0 = 100 \quad X_N = 10 \quad Y = 112.5 \quad m = 1.67$$

$$N = \frac{Log\left[\left(\frac{A-1}{A}\right)\left(\frac{Y_{N+1} - mX_0}{Y_1 - mX_0}\right) + \frac{1}{A}\right]}{Log\left(A\right)} = 4.08 \tag{28}$$

14.6.2 Nombre d'étages avec effet du transfert de matière

En tenant compte du transfert de matière sur chaque compartiment de l'extracteur RDC, on peut calculer l'efficacité de Murphree en phase raffinat (equ. 12.27 et 12.28)

$$E_{MR} = \frac{NUT_R}{1 + NUT_R} \qquad NUT_R = \frac{K_x\, a\, V_n}{R} \qquad \left(V_n = volume\, d'un\ compartiment\ du\ RDC\right)$$

$$NUT_R = 0.931 \qquad E_{MR} = 0.482$$

et le nombre d'étages (equ. 12.19) avec transfert de matière et sans dispersion vaut :

$$n = \frac{Log\left[\left(\frac{A-1}{A}\right)\frac{\left(Y_{n+1} - mX_0\right)}{\left(Y_1 - mX_0\right)} + \frac{1}{A}\right]}{Log\left[1 + \left(A-1\right)E_{MR}\right]} = 9.15 \tag{29}$$

14.6.3 Nombre d'étages avec effet du transfert de matière et de la dispersion axiale: cas du modèle de mélangeurs avec débit de retour

On utilisera la solution analytique dans le cas où la phase dispersée est en écoulement piston [Lo T,. M.H.I. Baird et C. Hanson, Handbook of Solvent Extraction (1991) Krieger Publishing Company p 212). Ce modèle suppose en particulier que solvant et diluant sont immiscibles, les débits des phases et les coefficients

(caractérisant le transfert de matière, la dispersion et l'équilibre) sont constants.

La hauteur de chaque étage (ou compartiment de l'extracteur) est H; le raffinat entrant à l'étage 1 et l'extrait entrant à l'étage N, l'expression des concentrations adimensionnelles dans les phases sortant de chaque étage (n) sont les suivantes :

$$X_n = A_1 + A_3\mu_3^n + A_4\mu_4^n \qquad Y_n = A_1 + A_3 a_3 \mu_3^n + A_4 a_4 \mu_4^n \qquad (30)$$

$$\mu_3 = 1 - \frac{\beta}{2} - \left[\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 - \gamma\right]^{1/2} \qquad \mu_4 = 1 - \frac{\beta}{2} + \left[\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 - \gamma\right]^{1/2}$$

$$\beta = \frac{1 + N_{ox}^1\left(2 - A + \alpha_y\right)}{\left(1+\alpha_y\right)\left(1+N_{ox}^1\right)} \qquad \gamma = \frac{N_{ox}^1\left(1-A\right)}{\left(1+\alpha_y\right)\left(1+N_{ox}^1\right)} \qquad (31)$$

$$A_i = \frac{D_{Ai}}{D_{A1} + D_A}$$

$$D_A = a_4\left(\mu_4 - 1\right) - a_3\left(\mu_3 - 1\right) \qquad D_{A1} = A\left[a_4\mu_4^N\left(\mu_3 - 1\right)\right] - a_4\mu_3^N\left(\mu_4 - 1\right)$$

$$D_{A3} = a_4\left(\mu_4 - 1\right) \qquad D_{A4} = -a_3\left(\mu_3 - 1\right) \qquad (32)$$

$$a_i = \frac{1}{\mu_i}\left[1 + \frac{1+N_{ox}^1}{N_{ox}^1}\left(\mu_i - 1\right)\right] \qquad pour\ i = 3\ ou\quad i = 4$$

$$N_{ox}^1 = \frac{K_x a H}{U_x} = \frac{K_d a H}{U_d} \qquad A = facteur\ d'extraction = \frac{R}{mE}$$

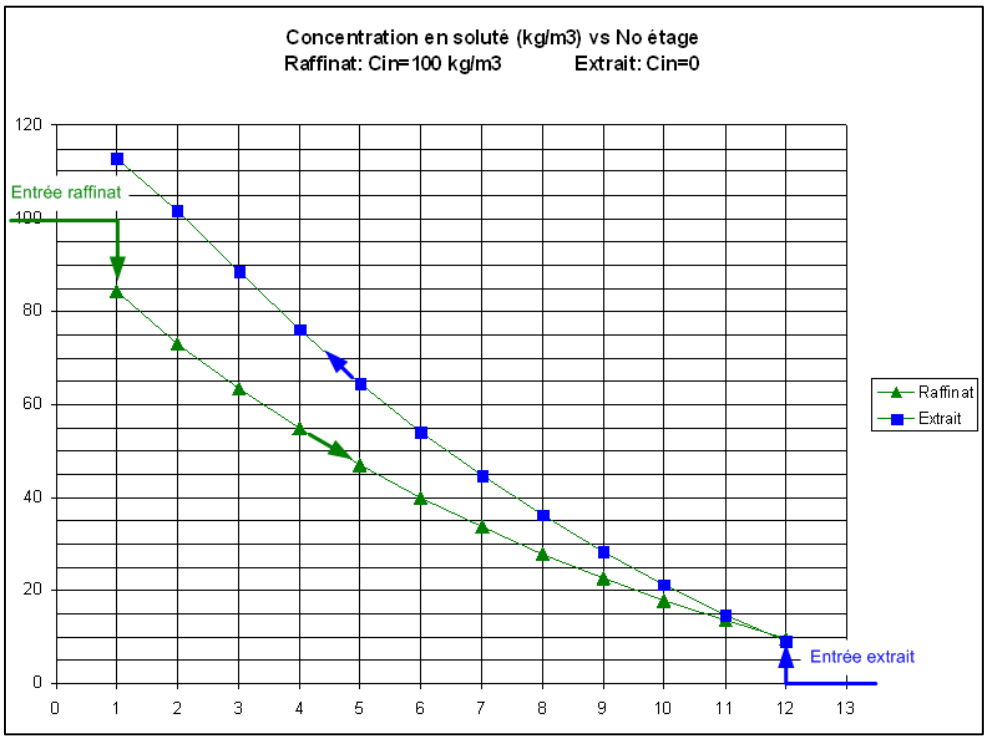
$$X = \frac{C_x - \frac{C_{y,in}}{m}}{C_{x,in} - \frac{C_{y,in}}{m}} \qquad Y = \frac{C_y - C_{y,in}}{mC_{x,in} - C_{y,in}} \qquad (33)$$

On fait le calcul pour différentes valeurs de N et on trouve que pour N=12 on rencontre la spécification (soluté à 9.6 kg/m^3 dans le raffinat de sortie). La hauteur de la colonne est donc :

$$H_{colonne} = N \times H = 12 \times 0.42 = 5.04\ m$$

Le modèle permet de tracer les profils des concentrations en soluté dans les phases raffinat et extraite <u>en sortie</u> de chaque étage (voir page suivante).

Remarque : Si le coefficient, α_c, est estimé à l'aide de la corrélation de Strand, Olney et Ackerman AIChE J. 8 (1962) 252, on calcule une valeur $\alpha_c = 2.6$ (plus de trois fois supérieure à celle obtenue à la section 14.5 !). Et dans ce cas, on trouve qu'il faut 19 étages, soit une hauteur de 7.98m. Il faut donc retenir que l'effet de la dispersion axiale est très important et il faudra s'assurer de la pertinence de la corrélation utilisée pour prédire α_c.



14.7 Commentaires

a) Cet exemple illustre bien les effets importants dans le calcul d'un extracteur :
- du transfert de matière;
- et de la dispersion axiale.

b) Comme il est difficile de prédire exactement le fonctionnement d'une colonne d'extraction (taille des gouttes, coefficients de transfert de matière et de dispersion axiale) pour un nouveau système, il est prudent de prévoir des essais pilote !

c) Les équations 30-33 qui tiennent compte de la dispersion axiale de la phase continue, correspondent à la situation où la phase raffinat est dispersée $(\alpha_x = 0 \quad \alpha_y \neq 0)$. On trouvera à la section 1.12 de l'annexe du Volume 2 des notes de cours les équations pour le cas où la phase extraite est la phase dispersée $(\alpha_y = 0 \quad \alpha_x \neq 0)$. On trouvera aussi la solution analytique d'un extracteur multi-étagés en l'absence de dispersion axiale dans les deux phases $(\alpha_x = 0 \quad \alpha_y = 0)$.

e) L'annexe du Volume 2 présente aussi les corrélations pour le dimensionnement de trois autres types d'extracteurs : les colonnes Kühni, Karr et pulsées.

14.8 Références bibliographiques sur la conception des colonnes d'extraction

Design aspects of pulsed sieve plate columns
Yadav RL, Patwardhan AW Chemical Engineering Journal 138 (2008) 389-415

Performance and scale-up of Karr Reciprocating Plate Extraction Columns
Smith K.H., Bowser T., Stevens G.W. Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) 8368-8375

Computational strategies for sizing liquid-liquid extractors
Kumar A., Hartland S., Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) 1040-1056

Correlations for the prediction of mass transfer coefficients in single drop systems and liquid-liquid extraction columns. Kumar A., Hartland S., Trans. IChemE 77 (1996) 372-394

Unified correlations for the prediction of drop size in liquid-liquid extraction columns.
Kumar A., Hartland S., Industrial & Engineering Chemistry Research 35 (1996) 2682-2695

A Unified correlation for the prediction of dispersed-phase holdup in liquid-liquid extraction columns.
Kumar A., Hartland S., Industrial & Engineering Chemistry Research 34 (1995) 3925-3940

Structured packings in liquid-liquid extraction
Seibert A.F. Humphrey J.L. Separation Science and Technology 30 (1995) 1139-1155
Liquid-Liquid extraction equipment, J.C. Godfrey et M.J. Slater John Wiley & Sons (1994)
ISBN 0-47194-156-5

Liquid-Liquid Extraction Equipment. J.C. Godfrey & M.J. Slater. John Wiley & Sons (1994) ISBN 0-471-94156-5

Prediction of axial mixing Coefficients in RDC and asymmetric RDC Extraction column
Kumar A., Hartland S., Canadian Journal of Chemical Engineering 70 (1992) 77-87

Handbook of Solvent Extraction .
Lo T,. M.H.I. Baird et C. Hanson, Krieger Publishing Company. Reprint Edition (1991)
(ISBN 0-89464-546-3).

En français:

Extraction liquide-liquide : Modélisation des colonnes
Jean Leybros, Techniques de l'ingénieur J2 765 pages 1-20

Extraction liquide-liquide : Description des appareils
Jean Leybros, Techniques de l'ingénieur J2 764 pages 1-16

Procédés de séparation : techniques, sélection, dimensionnement. Jimmy L. Humphrey et George E Keller. Dunod, Paris 2001 (ISBN 2 10 0052187) [traduction de Separation Process Technology McGraw-Hill 1997].

Transfert de matière Efficacité des opérations de séparation du génie chimique, D. Defives et A. Rojey, (1976) Éditions Technip ISBN 2-7108-0299-6)