



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université 20 AOUT 1955 Skikda
Département de Génie des Procédés

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Support Pédagogique

Réalisé par

Dr. AHMED CHEKKAT Fatiha

Grade : MCA

Intitulé

Opérations unitaires

Nature : Cours/TD

Matière : Opérations unitaires

Niveau : 3^{ème} Année licence Génie de procédés

Semestre :6

Unité d'enseignement : UEF 3.2.1

Matière1: Opérations unitaires

VHS: 67h30 (Cours: 3h00, TD: 1h30)

Crédits : 6

Coefficient : 3



Objectifs de l'enseignement:

Connaître les principales opérations unitaires et comprendre les schémas des procédés des différentes industries du génie des procédés (chimiques, électrochimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, ..., etc.) ; Ecrire et contrôler les bilans matières de ces processus.

Connaissances préalables recommandées:

Thermodynamique ; Equations différentielles ; Phénomènes de transfert.

Contenu de la matière:

Chapitre 1 :

(1 semaine)

Généralités sur les opérations unitaires : Absorption ; Extraction ; Adsorption ; Distillation, etc...

Chapitre 2 :

(3 semaines)

Absorption: Equilibre liquide-gaz ; Absorption isotherme, Bilans de matière; Concept d'étage théorique ; Méthode de Mac Cabe et Thièle, notions de contacteurs (colonnes garnies et à plateaux), hydrodynamique des écoulements

Chapitre 3 :

(4 semaines)

Extraction Liquide - Liquide: Introduction ; définition (solvant, soluté, diluant), Diagramme d'équilibre ; Extraction à un seul étage; extraction multiétages : Méthode graphique de Mac Cabe et Thièle, nombre de plateaux théoriques

Chapitre 4 :

(3 semaines)

Extraction liquide-solide (Lixiviation): Equilibre solide-liquide ; Diagramme de Janeck : Détermination du nombre d'étages théoriques, cas de l'extraction à contre-courant et à courants croisés.

Chapitre 5 :

(4 semaines)

Distillation : Distillation d'un mélange binaire ; Distillation en mode discontinu, continu ; Calcul de l'efficacité d'une colonne de rectification (Méthodes graphiques de Mac Cabe et Thièle et de Ponchon et Savarit).

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40%, Examen: 60%.

Références bibliographiques:

1. Robert E. Treybal, «Mass transfer operations», MC Graw Hill.
2. MC Cabe et Smith, « Chemical engineering operations», MC Graw Hill.
3. COULSON J.M., J.F RICHARDSON, J.R BACKHURST and J.H. HARKER, "Chemical Engineering", volume two, Fifth edition, 2002.



Intitulé de la Licence: Génie des procédés

Année: 2018-2019

Avant-propos

Le présent polycopié constitue un support pédagogique est destiné principalement aux étudiants de la 3^{ème} année Licence Génie des Procédés .

Le contenu de ce polycopié regroupe le programme enseigné dans le département du génie des procédés de l'université 20 août 1955- Skikda. Il est présenté avec un style très simple qui permet aux étudiants une compréhension très rapide. Il est rédigé sous forme de cours détaillés, avec des exercices résolus et non résolus.

Pour une meilleur compréhension de cours, les étudiants doivent avoir des connaissances de base en thermodynamique, en transfert de matière et de chaleurs.

Le contenu de ce polycopié est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre présent des généralités sur les opérations unitaires : l'absorption, l'extraction liquide-liquide, l'extraction solide-liquide, la distillation, etc..., l'équilibre entre phase, les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange.

Le deuxième chapitre est consacré à l'absorption-désorption : l'équilibre liquide-gaz, bilans de matières, concept d'étages théorique, méthode de Mac Cabe et Thiéle, notions de contacteurs (colonnes garnies et à plateaux), hydrodynamique des écoulements.

Ensuite le troisième chapitre l'extraction liquide-liquide : Introduction ; définition (solvant, soluté, diluant), Diagramme d'équilibre ; Extraction à un seul étage; extraction multiétages : Méthode graphique de Mac Cabe et Thiéle, nombre de plateaux théoriques

Le chapitre quatre a été réservé à l'extraction solide-liquide (Lixiviation): principe d'extraction solide-liquide, Diagramme de Janeck : Détermination du nombre d'étages théoriques, cas de l'extraction à contre-courant et à courants croisés.

le chapitre cinq est consacré à la distillation : les différents modes utilisés en distillation ,ainsi que les différentes Méthodes graphiques utilisés (de Mac Cabe et Thiéle et de Ponchon et Savarit pour le calcul de l'efficacité d'une colonne de rectification). Chaque chapitre se termine à la fin par des exercices résolus et d'autres supplémentaires non résolus.

TABLE DE MATIERE

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES OPÉRATIONS UNITAIRES

I.1. GÉNÉRALITÉS.....	1
I.1.1. Principes fondamentaux des opérations unitaires.....	1
I.1.2. Généralités sur les procédés de séparations.....	1
I.2. CLASSIFICATION DES OPÉRATIONS UNITAIRES.....	2
I.2.1. Classification selon les phénomènes physiques mis en œuvre.....	2
I.2.1.1. Opérations unitaires avec ou sans transfert de matière	2
I.2.1.2. Opérations unitaires avec ou sans transfert de chaleur.....	2
I.2.2. Classification selon les modes de réalisation.....	3
I.2.2.1. Processus continus.....	3
I.2.2.2. Processus discontinus.....	4
I.3. PRESENTATION DES OPERATIONS UNITAIRES AVEC TRANSFERT DE MASS....	4
I.3.1. Bilans.....	5
I.3.2. Opérations unitaires fondées sur le transfert de matière.....	6
I.3.2.1. Extraction liquide-liquide.....	6
I.3.2.2. Absorption et stripping (désorption).....	6
I.3.2.3. La distillation.....	6
I.3.2.4. Extraction liquide-solide (la lixiviation)	6
I.4. Equilibres entre phase.....	7
I.4.1. Equilibre et étage d'équilibre.....	7
I.4.2. Lois fondamentales.....	8
I.4.3. Notions thermodynamiques.....	8
I.5. DIAGRAMMES D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MELANGE.....	11
I.5.1. Courbe d'équilibre.....	11
I.5.2 Diagramme de phases binaires.....	12
Travaux dirigés I.....	13

CHAPITRE II : ABSORPTION ET DESORPTION

II.1. GÉNÉRALITÉS	16
II.2. EQUILIBRE LIQUIDE - GAZ.....	16

II.2.1. Solubilité des gaz en fonction de pression et de la température.....	17
II.3. TERMINOLOGIE ET DEFINITIONS.....	17
II.4. ABSORPTION A CONTRE-COURANT.....	18
II.4.1. Différents modes d'absorption à contre-courant.....	18
II.4.1.1. Absorption discontinue à contre-courant	18
II.4.1.2. Absorption continue à contre-courant.....	18
II.4.2. Bilans de matière.....	19
II.4.3. Détermination du taux de solvant minimum.....	22
II.4.4. Concept d'étage théorique.....	24
II.5. DESORPTION.....	25
II.6. INFLUENCE DE QUELQUE PARAMETRE SUR L'ABSORPTION.....	26
II.6.1. Choix du solvant.....	26
II.6.2. Température.....	26
II.6.3. Pression.....	27
II.6.4. Surface de contact.....	27
II.6.5. Temps de contact.....	27
II.7. CONTACTEURS GAZ-LIQUIDE.....	27
II.7.1. Colonne à plateaux.....	28
II.7.2. Colonnes à garnissages.....	29
II.7.2.1. Éléments internes d'une colonne à garnisae.....	30
II.7.2.2. Hydrodynamique des écoulements.....	32
II.7.2.3. Avantages et inconvénients des colonnes a garnissage.....	32
Travaux dirigés II.....	34

CHAPITRE III : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION.....	39
III.2. PROCESSUS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	39
III.2.1. Différentes étapes de l'extraction.....	39
III.2.2. Différents modes d'extraction liquide-liquide.....	41
III.2.2.1. Extraction discontinue.....	41
III.2.2.2. Extraction continue.....	42
III.3. TERMINOLOGIE ET DEFINITIONS.....	44

III.4. NOTATIONS GENERALES.....	45
III.5. NOTIONS THEORIQUES.....	46
III.5.1. Coefficient de partage.....	46
III.5.2. Sélectivité.....	46
III.6. DIAGRAMME D'ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE.....	46
III.6.1. Cinétique d'extraction.....	47
III.6.2. Diagramme d'équilibre des systèmes ternaires.....	47
III.6.2.1. Diagramme d'équilibre des systèmes immiscibles.....	47
III.6.2.2. Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type3/1.....	48
III.6.2.3. Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type3/2.....	50
III.7. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE À CONTACT SIMPLE	52
III.7.1. Solvant et diluant partiellement miscibles.....	53
III.7.2. Solvant et diluant totalement immiscibles.....	55
III.8. EXTRACTION A CONTACT MULTIPLE.....	57
III.8.1. Détermination du nombre d'étages théoriques.....	58
III.8.1.1. Utilisation du diagramme d'équilibre triangulaire.....	58
III.8.1.2. Utilisation de la courbe de distribution.....	59
III.9. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE À CONTRE COURANT SIMPLE.....	61
III.9.1. Solvant et diluant partiellement miscibles.....	61
III.9.1.1. Détermination du point de récurrence P.....	62
III.9.1.2. Détermination du nombre d'étages théoriques.....	62
III.9.1.3. Limites de l'extraction à contre-courant simple.....	63
III.9.2. Solvant et diluant totalement immiscibles.....	65
III.9.2.1. Détermination du nombre d'étages par la méthode de McCabe et Thiele.....	65
III.9.2.2. Débit minimum de solvant.....	66
III.10. PRINCIPAUX AVANTAGES DU PROCÉDÉ D'EXTRACTION.....	67
III.11. PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	67
Travaux dirigés III.....	69

CHAPITRE IV : EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

IV.1. INTRODUCTION	74
IV.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE	74
IV.3. MECANISME D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE	74
IV.3.1. Paramètres agissant sur le transfert de matière	75
IV.3.1.1. La nature du solvant	75
IV.3.1.2. La température	75
IV.3.1.3. Degré d'agitation	75
IV.3.1.4 Concentration résiduaire du soluté	76
IV.3.1.5 Humidité	76
IV.4. METHODES D'EXTRACTION LIQUIDE – SOLIDE	76
IV.4.1. Extraction discontinue	76
IV.4.1.1 La décoction	76
IV.4.1.2 L'infusion	76
IV.4.1.3 La macération	76
IV.4.1.4 La digestion	77
IV.4.2. Extraction continue	77
IV.4.2.1 Percolation	77
IV.4.2.1. Entraînement à la vapeur et hydrodistillation	78
IV.4.3. La lixiviation	78
IV.5. REPRESENTATION DES EQUILIBRES	78
IV.5.1. Courbe d'équilibre	78
IV.5.2. Diagramme de Janecke	79
IV.6 DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE	82
IV.6.1 Extraction à un seul étage théorique (courant croisé)	82
IV.6.2. EXTRACTION A CONTACT MULTIPLE	83
Travaux dirigés IV	86

CHAPITRE V : DISTILLATION

V. 1. INTRODUCTION	89
V. 2. EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MÉLANGE	89
V.2.1. Les mélanges zéotropes (idéaux)	89

V.2.1.1. Lois fondamentales.....	90
V. 2.1.2. Courbe d'équilibre liquide-vapeur.....	92
V.2.2. Les mélanges non idéaux.....	93
V.3. PRINCIPE DE LA DISTILLATION.....	96
V.4. DISTILLATION D'UN MELANGE BINAIRE.....	97
V.4.1. Distillation en mode discontinue.....	97
V.4.2. Distillation continue étagée (rectification continue).....	99
V.4.2.1. Bilans globaux sur la colonne.....	100
V.4.3. Calcul de l'efficacité d'une colonne de rectification.....	102
V.4.3.1. Plateaux adiabatiques : hypothèse de Lewis.....	102
V.4.3.2. Construction de Mac Cabe et Thiele.....	103
V.4.3.3. Nombre d'étages théoriques NET pour un taux de reflux R fixé.....	108
V.4.3.3. Nombre d'étages théoriques NET pour un taux de reflux R fixé.....	109
V.4.3.5. Reflux minimum.....	110
V.6. Méthode graphique de Ponchon-Savarit.....	111
V.6.1. Bilan matière et bilan enthalpique.....	112
Travaux dirigés V.....	117

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES OPÉRATIONS UNITAIRES

I.1. GÉNÉRALITÉS

Le génie des procédés est la science pour l'ingénieur dont l'objet est la mise en œuvre optimale des procédés de transformations des matières premières en produits fonctionnels.

Le génie chimique est l'une des branches importantes du génie des procédés. Elle s'intéresse aux méthodes de mise en œuvre des transformations chimiques et en particulier aux appareils dans lesquels sont conduites les transformations.

Pour transformer les matières premières en produit fini, il est souvent nécessaire de faire appel à une suite coordonnée d'opérations fondamentales distinctes que l'on appelle «Opérations unitaires».

I.1.1. Principes fondamentaux des opérations unitaires

Une opération unitaire est **une subdivision d'un procédé industriel** qui consiste en général en un enchaînement d'opérations élémentaires physiques ou chimiques.

On peut classer les opérations unitaires en trois grandes classes :

- Préparation, conditionnement et acheminement des matières premières ;
- Transformation chimique des réactifs en produits ;
- Séparation, purification et conditionnement des produits.

I.1.2. Généralités sur les procédés de séparations

La séparation des mélanges homogènes nécessite la mise en œuvre de procédés parfois complexes. Ces procédés de séparation doivent mettre en œuvre une opération ou un ensemble d'opérations permettant de concentrer de manière sélective certains constituants dans une fraction donnée.

Cette sélectivité provient du fait qu'à l'équilibre, la répartition du (ou des) constituants à séparer est différente dans les phases en présence. Cette différence est liée, soit aux propriétés thermodynamiques des constituants purs en présence (température d'ébullition ou éventuellement de cristallisation), soit à une différence d'affinité des constituants à séparer vis-à-vis d'un agent de séparation sélectif tel qu'un solvant ou adsorbant, qui est introduit dans le système.

Exemple :

Partant d'un mélange homogène des deux constituants A et B, on introduit dans le système une nouvelle phase. Cette nouvelle phase est obtenue, soit par addition d'une phase sélective externe (solvant, adsorbant), soit par addition d'une énergie (chaleur, réfrigération, compression, détente.) (Figure I.1).

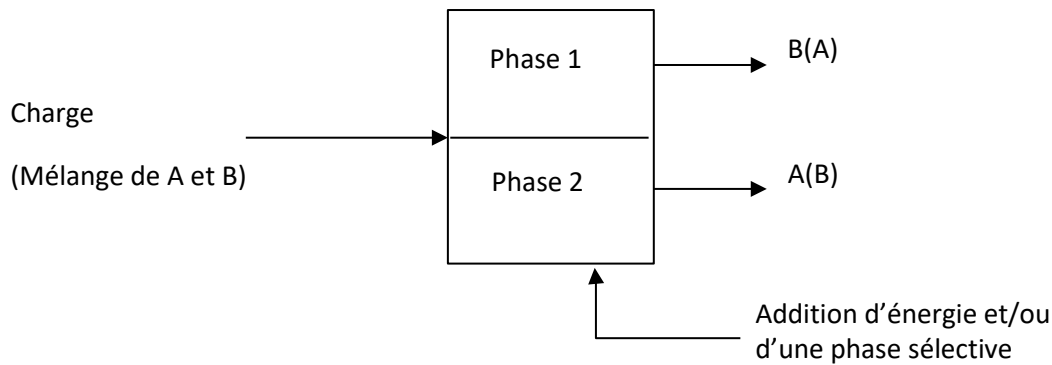


Figure I.1 : schéma de principe du procédé de séparation

(Les composants minoritaire et entre parenthèse)

I.2. CLASSIFICATION DES OPÉRATIONS UNITAIRES

I.2.1. Classification selon les phénomènes physiques mis en œuvre

On peut classer les principales opérations mettant essentiellement en jeu des processus physiques, en deux grandes familles :

I.2.1.1. Opérations unitaires avec ou sans transfert de matière

À leur tour les opérations unitaires peuvent se diviser en deux grandes classes :

- les processus de séparation par diffusion (évaporation, distillation, extraction liquide-liquide, absorption, sublimation, adsorption, etc.) qui conviennent aux alimentations formées par mélanges homogènes ;
- les processus sans transfert de matière qui sont d'une part les opérations de simple séparation mécanique des mélanges hétérogènes (filtration, sédimentation, centrifugation), d'autre part les opérations modifiant la granulométrie de solides (broyage, frittage).

I.2.1.2. Opérations unitaires avec ou sans transfert de chaleur

Souvent, les opérations unitaires nécessitent un transfert de chaleur, ainsi il est possible de réaliser une classification en se rapportant aux quantités d'énergie thermique mises en jeu. On distingue :

- les opérations se déroulant sans ou pratiquement sans transfert de chaleur, telles que :
 - ultrafiltration, osmose inverse, extraction par liquide (pour un transfert de masse entre phases fluides) ;
 - adsorption, échange d'ions, chromatographie en phase liquide, lixiviation (pour un transfert de masse entre phases fluides et solides) ;
- les opérations nécessitant d'importants échanges de chaleur :
 - distillation, évaporation, cristallisation, séchage etc....

I.2.2. Classification selon les modes de réalisation

On peut également classer les opérations unitaires d'après leurs régimes de fonctionnement. Certaines opérations sont menées en discontinu (*batch*), par charges successives, d'autres sont conduites en continu.

Un système fonctionne en régime permanent si toutes ses caractéristiques (pression, concentration, température) sont constantes dans le temps. Dans le cas contraire, par exemple lors des démarrages ou des changements de marche, l'opération est dite en régime transitoire.

I.2.2.1. Processus continus

Dans un processus continu, dans la mesure où le fonctionnement est parfait, les différents paramètres, notamment les débits, sont constants dans le temps en chaque point de l'installation. Les réactifs à mélanger, ou le mélange à séparer, arrivent en un point de l'appareillage, tandis que la masse après réaction ou les produits séparés sortent en d'autres points. Le fonctionnement en continu permet généralement une régulation automatique très poussée qui conduit à une qualité absolument constante du produit. Le travail en continu convient pour une fabrication déterminée et, étant donné la haute technologie et la fiabilité du matériel, implique une longévité commerciale du produit à fabriquer ainsi que des productions journalières très élevées, afin de rentabiliser l'investissement très important.

Avantages :

- qualité de production constante ;
- coût de production inférieur à celui d'une opération discontinue ;
- besoins réduits en personnel ;
- plus grande sécurité et meilleures conditions sanitaires (automatisation et pilotage déporté de l'installation).

Inconvénients :

- investissements élevés (notamment pour contrôles et régulations) ;
- nécessité d'une régularité dans la qualité des matières premières ;
- spécificité de l'appareillage.

I.2.2.2. Processus discontinus

Dans un processus discontinu, la situation du système change constamment dans le temps et plusieurs phases de l'opération peuvent être exécutées successivement dans le même appareil ; en continu, ces diverses phases ont lieu simultanément, chacune d'entre elles dans un appareil spécialisé.

Avantages :

- appareillage polyvalent, charges faibles ;
- pas de problème de circulation de certaines matières (pâtes) ;
- parfois rendements plus élevés.

Inconvénients :

- coût énergétique élevé (chauffage et refroidissement pour chaque charge) ;
- temps morts (remplissage, soutirage, refroidissement...) ;
- besoin élevé en personnel (manutention, surveillance...) ;
- qualité de production pouvant évoluer dans le temps ;
- coût de production élevé.

I.3. PRESENTATION DES OPERATIONS UNITAIRES AVEC TRANSFERT DE MASSE

Si dans un système, formé par un ou plusieurs composantes, la concentration varie d'un point à l'autre, il existe une tendance naturelle d'évolution vers un état d'équilibre. Ce phénomène, qui peut se produire en phase liquide comme en phase gazeuse, définit le transfert de masse. Les deux points entre lesquels se produit le transfert peuvent être situés dans une même phase ou dans deux phases distinctes. Le phénomène se produit jusqu'à ce que les concentrations entre les deux points considérés aient atteint les valeurs d'équilibre.

Les opérations unitaires avec transfert de masse concernent les mélanges dont on sépare les composants par transfert sélectif de l'un ou plusieurs d'entre eux dans une phase différente de celle où il se trouvait avant que la séparation ne soit pratiquée. Il peut y avoir partage d'un soluté entre phases non miscibles (extraction liquide-liquide, opération gaz/liquide), ou changement d'état (distillation, évaporation, sublimation).

Les exemples typiques de transfert de matière sont :

- Transfert de masse d'un gaz vers un liquide dans les opérations d'absorption et humidification ;
- Transfert de matière d'un liquide à un gaz dans les opérations d'humidification et distillation ;
- Transfert de substance d'un liquide vers un autre liquide dans l'opération d'extraction ;
- Transfert de masse d'un fluide à un solide dans l'opération d'adsorption.

Toutes ces opérations se déroulent, généralement, dans des colonnes réalisées de façon à assurer un contact intime entre les deux phases concernées, afin de permettre la diffusion des constituants. Le débit de transfert de masse est directement dépendant de la surface interfaciale entre phases et de la nature et le degré de dispersion d'un fluide dans l'autre.

I.3.1. Bilans

Les bilans peuvent concerner l'ensemble du système, ou porter sur un élément d'échange ; ils peuvent être globaux, toute forme de matière étant alors confondue, ou encore relatifs à un produit donné.

Pour pouvoir effectuer un bilan, il faut définir les limites du système sur lequel on veut travailler. Puis on détermine les flux de matière (entrée, sortie) ainsi que les réactions (création, destruction). La somme de ces différents éléments donne le terme accumulation qui consiste en la variation (qui peut être nulle) de la quantité sur laquelle on effectue le bilan dans les limites définies du système (Figure I.2).

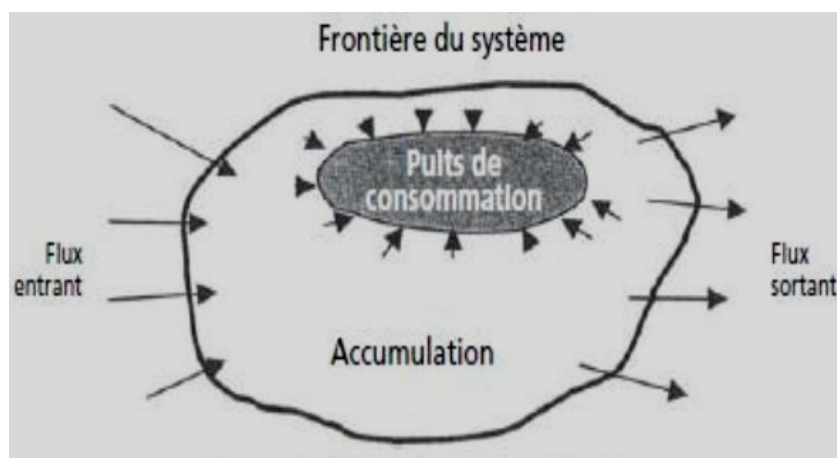


Figure I.2 : Illustration de l'équation de bilan.

$$\text{Entrée} + \text{Création} - \text{Sortie} - \text{Destruction} = \text{Accumulation}$$

Le bilan de matière permet d'estimer la productivité et le rendement de l'opération, envisager ou non des recyclages, dimensionner les appareils à partir des productions souhaitées. Le bilan d'enthalpie ou bilan thermique permet d'évaluer le coût énergétique de l'opération, choisir le procédé le mieux adapté et dimensionner les surfaces d'échange nécessaires.

I.3.2. Opérations unitaires fondées sur le transfert de matière

I.3.2.1. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide -liquide est le partage d'un soluté entre phases nom ou partiellement miscibles. Cette technique qui a connu un développement assez modeste en pétrochimie et en pharmacie, s'est imposée surtout dans le traitement des minerais de métaux non ferreux par hydrométallurgie.

I.3.2.2. Absorption et stripping (désorption)

On les regroupe souvent sous la rubrique « opération gaz/liquide ».

- L'absorption est surtout utilisée pour purifier des gaz incondensables (de l'air le plus souvent), polluants condensables que l'on ne peut pas rejeter dans l'atmosphère (dioxyde de soufre, ammoniac, etc...).
- Le stripping permet de séparer les fractions volatiles d'un liquide non volatiles ou moins volatile. Les essences légères sont séparées des hydrocarbures plus légers par cette dernière technique.

I.3.2.3. La distillation

La distillation est une des séparations les plus ancienne, c'est une opération où la séparation est provoquée par un changement d'état d'une partie de la charge puisque cette séparation repose sur le partage sélectif des composants de mélange entre la vapeur et le liquide selon leur plus ou moins grande volatilité.

I.3.2.4. Extraction liquide-solide (la lixiviation)

C'est une opération liquide-solide qu'il ne faut pas confondre avec la dissolution de solide. La lixiviation met en présence un liquide et un solide imprégné du même liquide, mais contenant en plus un soluté que l'on souhaite récupérer. Le contact du liquide avec le solide imbibé permet de faire passer le soluté dans le liquide.

Ces techniques sont utilisées en agro-alimentaire (récupération du sucre de betterave par lixiviation à l'eau) et récupération d'huile d'arachide par lixiviation à un aromatique (pour usage non alimentaire).

Tableau I.1 : Quelques opérations unitaires fondées sur le transfert de matière

Distillation	Séparation des liquides miscibles par évaporation.
Extraction liquide-liquide	Séparation des liquides miscibles par différence de solubilité.
Lixiviation	Extraction des substances solides dissoutes dans un liquide par un solvant.
Absorption et désorption	Lavage des gaz solubles d'un mélange ayant un constituant inerte par un liquide. Récupération des gaz dissous dans un liquide.
Adsorption	Récupération sélective des substances à partir de liquides ou gaz par réaction chimique avec des solides.
Échange d'ions	Échange réversible avec les ions de même signe des différentes solutions. Adoucissement de l'eau.
Diffusion des gaz, humidification et déshumidification	Séparation des mélanges gazeux par différence de température ou par d'autres méthodes spécifiques. Contrôle de l'humidité ou de la vapeur contenue dans un gaz.

I.4 Equilibres entre phase

I.4.1. Equilibre et étage d'équilibre

Pour caractériser une installation destinée aux transferts entre phases, on introduit la notion d'étage théorique ou plateau théorique.

A l'équilibre liquide-vapeur ou liquide-liquide, on a une égalité de potentiel chimique de la phase légère et de la phase lourde, l'égalité des potentiels chimiques d'un composé i dans les phases 1 et 2 conduit à l'égalité des fugacités de ce même composé dans les deux phases.

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

A cet étage, les compositions de la phase légère et la phase lourde sont celle de l'équilibre.

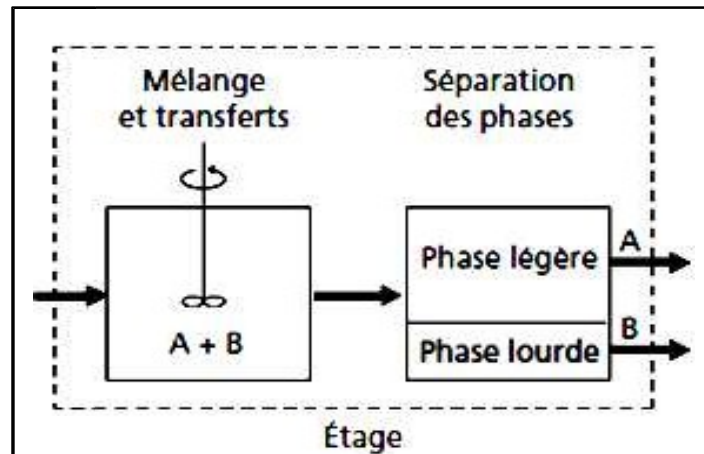


Figure I.3 : Représentation schématique d'un étage.

I.4.2. Lois fondamentales

Soit un liquide constitué de n_A molécules du corps A et n_B molécules du corps B :

	Constituant A	Constituant B
Fraction massique w_i	$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = 1 - w_B$	$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = 1 - w_A$
Fraction molaire x_i	$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 1 - x_B$ $x_A = \frac{w_A/M_A}{w_A/M_A + w_B/M_B}$	$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - x_A$ $x_B = \frac{w_B/M_B}{w_A/M_A + w_B/M_B}$
Rapport molaire X_i	$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{1 - x_A}$	$X_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{x_B}{1 - x_B}$

I.4.3. Notions thermodynamiques

A. Coefficient de partage k_i

La concentration d'un constituant i présent dans la phase (lourde/liquide) peut être reliée à sa concentration dans la phase (légère/vapeur) par le coefficient de partage ou coefficient d'équilibre K_i ou volatilité absolue α_i qui s'écrit selon l'Eq (1) :

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

Avec :

k_i : Coefficient de partage (sans dimension) ;

y_i : Fraction molaire de l'élément " i " dans la phase (légère /vapeur)

x_i : Fraction molaire de l'élément " i " dans la phase (lourde /liquide)

α_i : Volatilité absolue.

B. Volatilité relative α_{ij}

La volatilité relative exprime la possibilité de séparation d'un mélange. La volatilité relative d'un constituant i par rapport à un constituant j est définie par le rapport :

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

C. Loi de Dalton

La loi de Dalton relie la concentration d'un composant présent dans un mélange idéal de gaz ou de vapeur à sa pression partielle :

$$p_i = y_i \cdot P_t \quad (3)$$

Avec :

p_i : pression partielle du composant i dans la phase gazeuse ;

P_t : pression totale du système ;

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

Cette relation est valable pour les gaz parfaits.

D. Loi de RAOULT

A température constante, pour un gaz parfait en équilibre avec une solution idéale, la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse est égale au produit de la pression maximale de vapeur du soluté par son titre molaire dans la solution.

$$p_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (4)$$

Avec :

P_i^0 : Tension de vapeur du composant " i " pris à l'état pur à la température du système.

En tenant compte de la loi DALTON, la formule se transforme en :

$$y_i = \frac{P_i^0}{P_t} \cdot x_i \quad (5)$$

Avec :

$$k_i = \frac{P_i^0}{P_t} \quad (6)$$

Cette formule permet de tracer la courbe de distribution, laquelle est une droite de pente k_i passant par l'origine.

A partir des équations (2) et (6) on a :

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (7)$$

La pression de vapeur se calcule grâce à l'équation d'Antoine :

$$\ln P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (8)$$

Avec :

A_i, B_i, C_i : Constantes d'Antoine ;

T : Température en °C, R, K.

E. Loi d'HENRY

A l'équilibre, la pression partielle d'un gaz au-dessus d'un liquide dans lequel le gaz est soluble est proportionnelle à la teneur du gaz dans le liquide.

$$p_i = H_x \cdot x_i \quad (9)$$

C_i : concentration du composant i dans la phase liquide ;

x_i : titre molaire du composant i dans la phase liquide ;

H_x : Constante d'HENRY.

En tenant compte de la loi DALTON : $p_i = y_i \cdot P_t$

En égalant les deux expressions de la pression partielle, on a :

$$H_x \cdot x_i = y_i \cdot P_t \quad \text{d'où } y = \frac{H_x \cdot x_i}{P_t} \quad (10)$$

En posant :

$$k_i = \frac{H_x}{P_t} \quad (11)$$

On obtient :

$$y_i = k_i \cdot x_i \quad (12)$$

C'est une droite de pente k_i passant par l'origine, elle est utilisée parfois pour tracer la courbe de distribution (courbe d'équilibre).

Cette loi s'applique à des solutions très diluées de gaz dans un liquide et à de faibles pressions partielles de gaz.

I.5. DIAGRAMMES D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MELANGE

I.5.1. Courbe d'équilibre

C'est la courbe qui représente la relation des compositions des deux phases à l'état d'équilibre $y = f(x)$, on la détermine expérimentalement. Pour chaque composé d'un mélange binaire (composé de deux espèces chimiques notées 1 et 2), il est possible de tracer la fonction $y_1 = f(x_1)$ dans un diagramme carré représentant la fraction molaire liquide x_1 du corps 1 selon les abscisses et la fraction molaire gazeuse y_1 du même corps selon les ordonnées. Il est donc possible de représenter les quatres fractions molaires (Figure I.4).

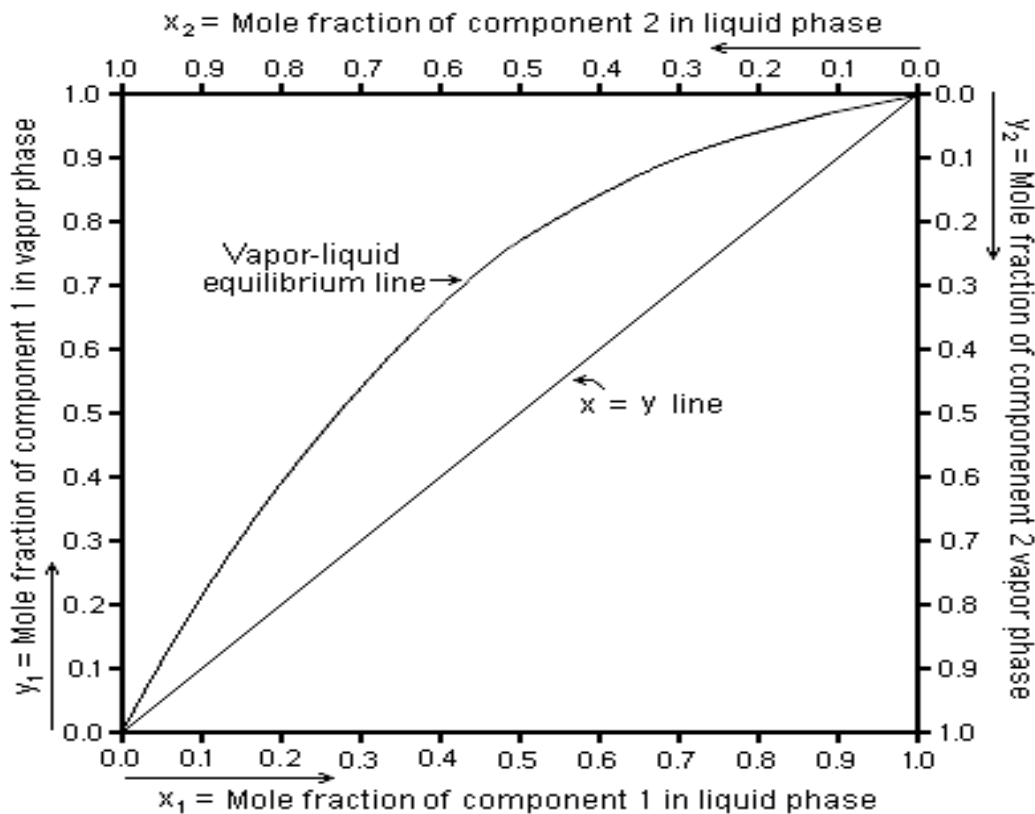


Figure I.4 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange

Si la courbe d'équilibre croise la diagonale, le point d'intersection représente un azéotrope (Un mélange azéotropique présente une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre).

Ce type de diagramme est utilisé dans la méthode de McCabe et Thiele pour déterminer le nombre d'étages d'équilibre (ou plateaux théoriques) nécessaires pour effectuer une séparation d'un mélange binaire donné.

I.5.2 Diagramme de phases binaires

Il est possible de tracer, à pression ou température donnée, respectivement la température ou la pression de changement de phase en fonction de la composition d'un mélange binaire (Figure I.5).

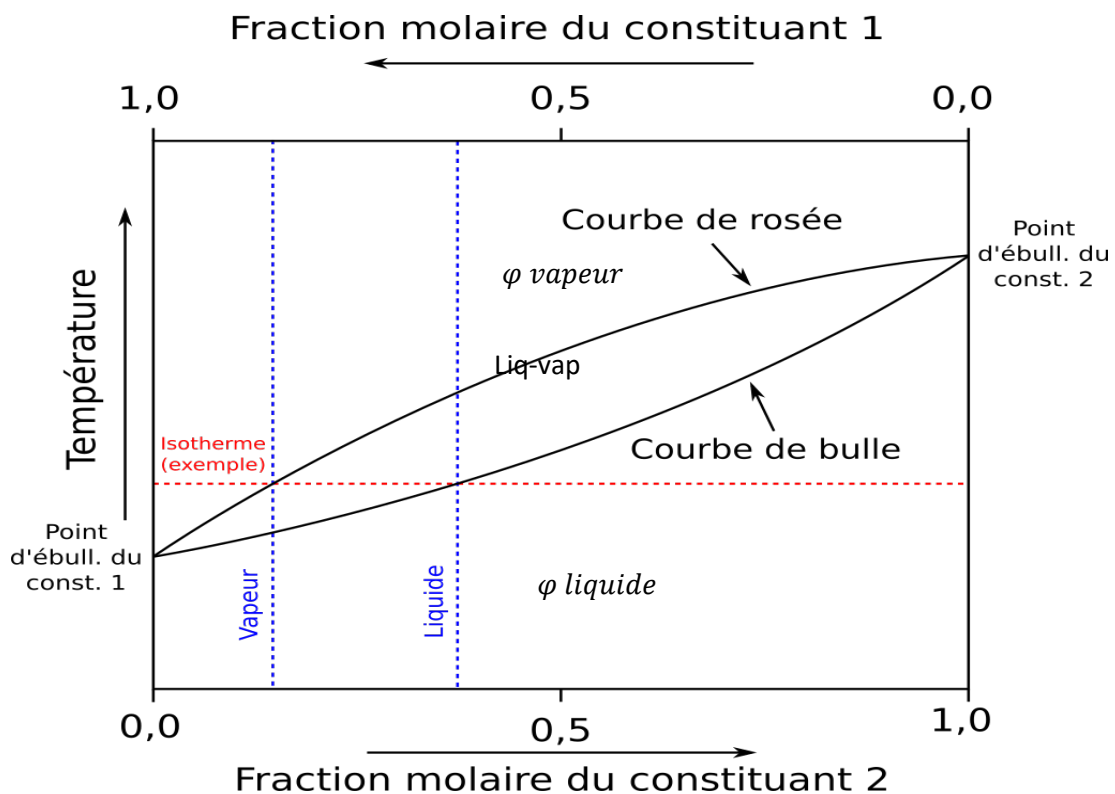


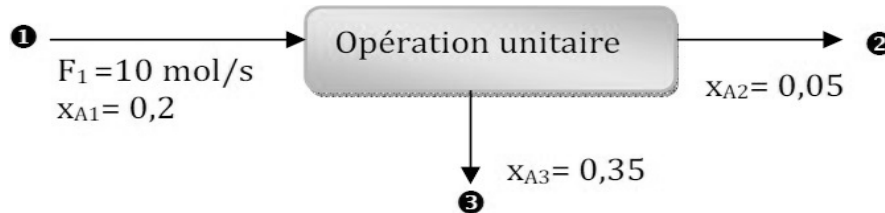
Figure I.5 : Diagramme binaire liquide-vapeur à pression donnée.

Pour toute température où les deux phases sont présentes, une certaine fraction molaire de vapeur est en équilibre avec une certaine fraction molaire de liquide, et celles-ci sont souvent différentes. Elles sont représentées par deux points sur la même isotherme (droite horizontale du diagramme). Ainsi, quand une série de températures est représentée en fonction des fractions molaires de vapeur et de liquide, on obtient deux courbes. La plus basse, représentant la température d'ébullition du mélange en fonction de la fraction molaire x_1 du corps 1 liquide, est appelée courbe de bulle. La plus haute, représentant le point de rosée du mélange en fonction de la fraction molaire y_1 du corps 1 vapeur, est appelée courbe de rosée.

Travaux dirigés I

Exercice 1 résolu :

Soit une opération unitaire mettant en jeu un mélange binaire (A, B) et fonctionnant en régime stationnaire et sans aucune réaction chimique telle que :



Compléter le tableau suivant :

Flux \ Constituant	1		2		3	
	Fraction molaire	Débit molaire mol/s	Fraction molaire	Débit molaire mol/s	Fraction molaire	Débit molaire mol/s
A	$x_{A1}=0,2$	F_{A1}	$x_{A2}=0,05$	F_{A2}	$x_{A3}=0,35$	F_{A3}
B	x_{B1}	F_{B1}	x_{B2}	F_{B2}	x_{B3}	F_{B3}
Total	x_1	$F_1=10$	x_2	F_2	x_3	F_3

Solution 1 :

- **Calcul des débits molaires :**

Le bilan de matière global : $F_1=F_2+F_3$

$$10=F_2+F_3 \quad (1)$$

Le bilan de matière A : $x_{A1}.F_1=x_{A2}.F_2+x_{A3}.F_3$

$$2=0,05. F_2+0,35. F_3 \quad (2)$$

A partir de l'équation (1) on peut écrire : $F_2=10-F_3$

Donc : $2=0,02. (10-F_3) +0,35. F_3$

$$2=0,2-0,02. F_3+0,35. F_3=0,2+0,33. F_3$$

$$F_3=5,45 \text{ mol/s}$$

$$F_2 = 10 - F_3 = 10 - 5,45 = 4,55 \text{ mol/s}$$

▪ **Calcul des débits molaires de chaque élément :**

$$F_{A1} = X_{A1} \cdot F_1, \text{ donc : } F_{A1} = 0,2 \cdot 10 = 2 \text{ mol/s}$$

$$F_{A2} = X_{A2} \cdot F_2, \text{ donc : } F_{A2} = 0,05 \cdot 4,55 = 0,22 \text{ mol/s}$$

$$F_{A3} = X_{A3} \cdot F_3, \text{ donc : } F_{A3} = 0,35 \cdot 5,45 = 1,9 \text{ mol/s}$$

$$X_{B1} = X_1 - X_{A1} = 1 - 0,2 = 0,8, \text{ donc : } F_{B1} = 0,8 \cdot F_1 = 0,8 \cdot 10 = 8 \text{ mol/s}$$

$$X_{B2} = X_2 - X_{A2} = 1 - 0,05 = 0,95, \text{ donc : } F_{B2} = 0,95 \cdot F_2 = 0,95 \cdot 4,55 = 4,32 \text{ mol/s}$$

$$X_{B3} = X_3 - X_{A3} = 1 - 0,35 = 0,65, \text{ donc : } F_{B3} = 0,65 \cdot F_3 = 0,65 \cdot 5,45 = 3,54 \text{ mol/s}$$

Exercice 2 :

Le mélange liquide méthanol/éthanol peut être considéré comme idéal.

- Calculer la pression de vapeur saturante à 20°C d'un mélange renfermant 20 g de méthanol CH_3OH et 100g d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sachant que les pressions de vapeur saturante des deux substances pures valent respectivement 94mmHg et 44mmHg.
- Calculer les fractions molaires des deux substances en phase vapeur.
- Calculer les pourcentages en volume des deux substances en phase vapeur.

Exercice 3 :

Un ballon contient un mélange de 36 g de dioxyde de carbone (CO_2) et de 6,0 moles de diazote (N_2). La pression totale du système est de 253 kPa. Quelle est alors la pression partielle de chacun de ces gaz ?

Exercice 4 :

Le système benzène-toluène suit la loi de Raoult. Les tensions de vapeur du benzène et du toluène à 121°C sont 300 et 133KPa.

- Calculer la volatilité relative.
- Est-ce-que leur séparation par distillation est possible.

Exercice 5 :

Soit un mélange binaire composé par l'Heptane et l'Hexane, ce mélange rentre en ébullition à 81°C sous une pression de 760 mmHg. Sachant que les pressions de vapeur

des produits purs à cette température sont 1060 mmHg pour l'hexane et 460 mmHg pour l'heptane.

- Déterminer la composition molaire de chaque composé en ébullition (en phase liquide et en phase vapeur) ?

Exercice 6 :

Démontrer que dans le cas d'un mélange binaire idéale que la relation entre la composition de la vapeur y et le liquide x peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)}; \quad \alpha: \text{volatilité relative}$$

CHAPITRE II : ABSORPTION ET DESORPTION

II.1. GÉNÉRALITÉS

L'absorption consiste à un transfert d'un ou plusieurs constituants d'un gaz (ou d'une vapeur) dans un liquide. La récupération, souvent nécessaire, de la substance qui s'est dissoute dans le liquide est appelée **désorption**.

L'absorption se réalise en mettant en contact le gaz contenant le soluté et le solvant pendant tout le temps nécessaire au transfert, c'est à dire jusqu'à ce que le temps d'équilibre de concentrations entre les deux phases soit atteint.

Cette opération est principalement utilisée pour purifier un flux gazeux ou pour récupérer un constituant présent dans un mélange gazeux.

Les processus de dissolution d'un gaz dans un liquide sont de nature physique ou chimique.

Absorption physique : C'est une dissolution physico-chimique faisant appel aux phénomènes de solubilité gaz-liquide sans qu'il y ait aucune transformation chimique de constituants.

Absorption chimique : Elle correspond à la dissolution d'un soluté dans un liquide avec formation d'un composé chimique plus ou moins stable.

II.2. EQUILIBRE LIQUIDE - GAZ

II.2.1. Solubilité des gaz en fonction de pression et de la température

Dans un système gaz-liquide en contact s'établit un équilibre macroscopique qui dépend de la nature des phases en contact, de la température et de la pression. Le gaz se dissout dans le liquide jusqu'à ce que la concentration d'équilibre soit atteinte. Si la concentration de gaz dissous dans le liquide est supérieure celle d'équilibre l'excès de gaz passe en phase gazeuse. Ainsi pour un certain gaz en contact avec un liquide, la concentration à l'équilibre est une fonction de la pression et de la température, $C=f(p,T)$.

La solubilité d'un gaz décroît quand la température augmente et augmente avec la pression partielle du soluté. L'absorption est favorable à une pression élevée et une température basse.

II.2.2. Représentation graphique de l'équilibre (isotherme d'absorption)

Pour la représentation des équilibres, on utilise le plus souvent, les isothermes de solubilité ou d'absorption. A pression et à température fixées, l'équilibre conduit à une courbe $y=f(x)$ qui traduit la répartition du soluté entre les deux phases.

Si le soluté est transféré à partir du liquide vers la phase vapeur, le processus est appelé *stripping* (dégazage) ; la droite opératoire est située au-dessous de la droite d'équilibre.

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

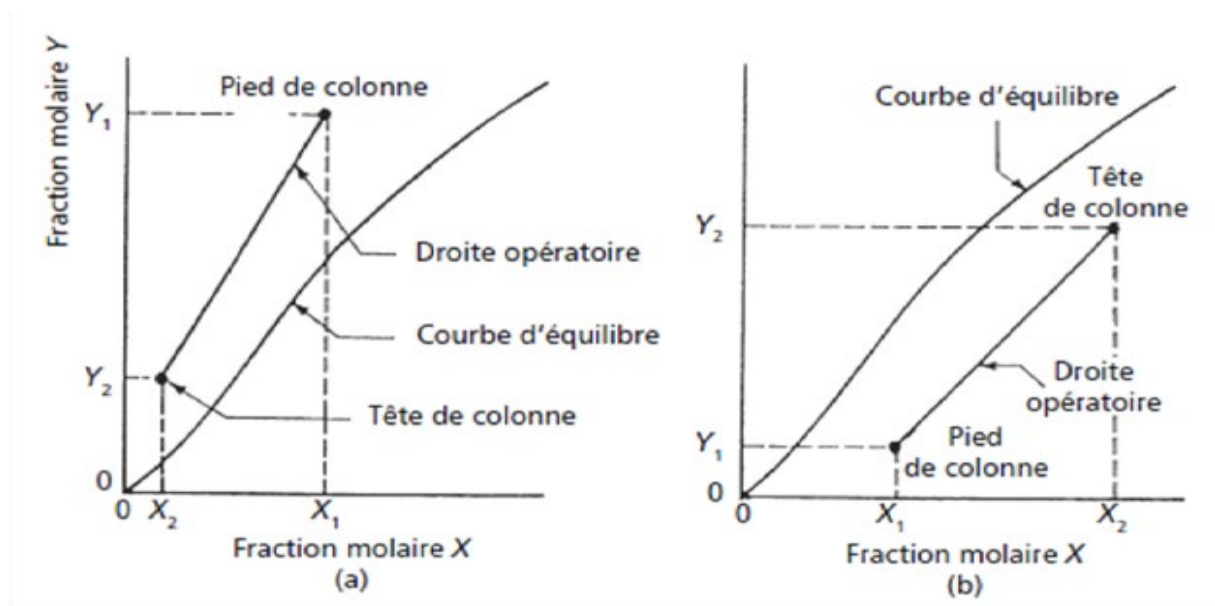


Figure II.1 : Courbe d'équilibre et droite opératoire pour l'absorption et la désorption.

II.3. TERMINOLOGIE ET DEFINITIONS

- ✓ **Le soluté ou absorbât** : est le gaz (ou vapeur) contenu dans le gaz porteur, que l'on doit extraire par dissolution dans le liquide.
- ✓ **Le diluant ou inerte** : est le gaz (ou vapeur) mélangé au soluté. Il est souvent insoluble ou peu soluble dans le solvant.
- ✓ **Gaz riche** : le mélange diluant-soluté.
- ✓ **Gaz épuisé** : le gaz dépourvu du soluté.
- ✓ **L'absorbant ou solvant** : est le liquide destiné à dissoudre le soluté.
- ✓ **Solution riche** : est la solution obtenue par dissolution du soluté dans le solvant.

II.4. ABSORPTION A CONTRE-COURANT

Cette opération est très utilisée industriellement. Le gaz à traiter entre par le bas de la colonne, traverse le garnissage et sort en tête de colonne. La phase gaz passant par la colonne garnie est forcée, en raison de la présence du garnissage, de changer souvent de direction d'écoulement. Ceci permet de bien mélanger les deux phases. Ce type d'écoulement est celui qui présente l'efficacité théorique la plus importante. Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'absorption à contre-courant.

II.4.1. Différents modes d'absorption à contre-courant

II.4.1.1. Absorption discontinu à contre-courant

Consiste à faire cheminer dans l'absorbeur le gaz riche en absorbant en sens inverse du liquide. Le gaz à traiter arrive ainsi à une extrémité de l'appareil où sort la solution riche en soluté tandis que le gaz épuisé quitte l'autre extrémité de l'absorbeur par laquelle pénètre aussi le solvant (Figure II.2). Lorsque le solvant est saturé en composants absorbables, on le remplace avec un solvant neuf.

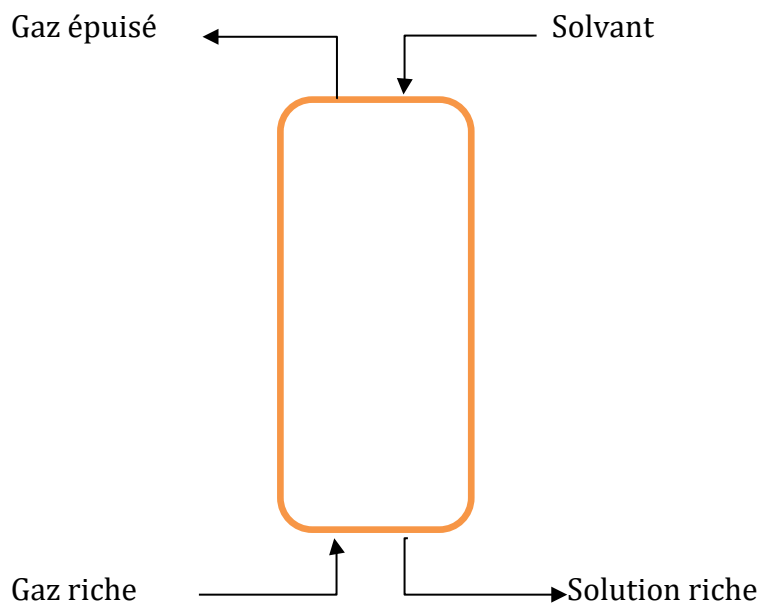


Figure II.2 : colonne d'absorption à contre-courant discontinu.

II.4.1.2. Absorption continue à contre-courant

L'absorption à contre-courant exige moins de solvant que l'absorption à co-courant surtout lorsqu'on recycle une partie de la solution. Dans ce genre de système, la solution riche en absorbant s'écoulant de la colonne est mélangée à du solvant d'appoint et

constitue une solution peu riche en absorbât ; celle-ci est réintroduite en partie dans la colonne (Figure II.3).

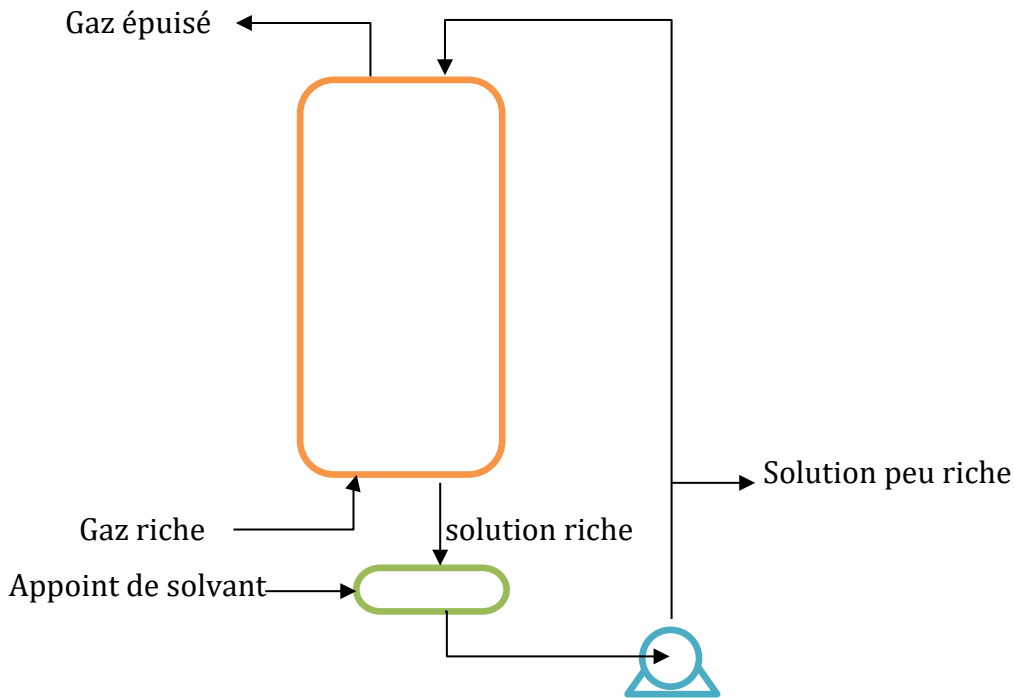


Figure II. 3 : Colonne d’absorption avec recirculation de liquide.

La fraction non recyclée de solution peu riche peut être rejetée, ou régénérée. On peut encore envoyer cette solution dans une autre colonne où elle sert de solvant (Figure II.4). Le dispositif correspondant à recirculation de solution avec plusieurs colonnes, réalise une absorption méthodique avec le minimum de solvant.

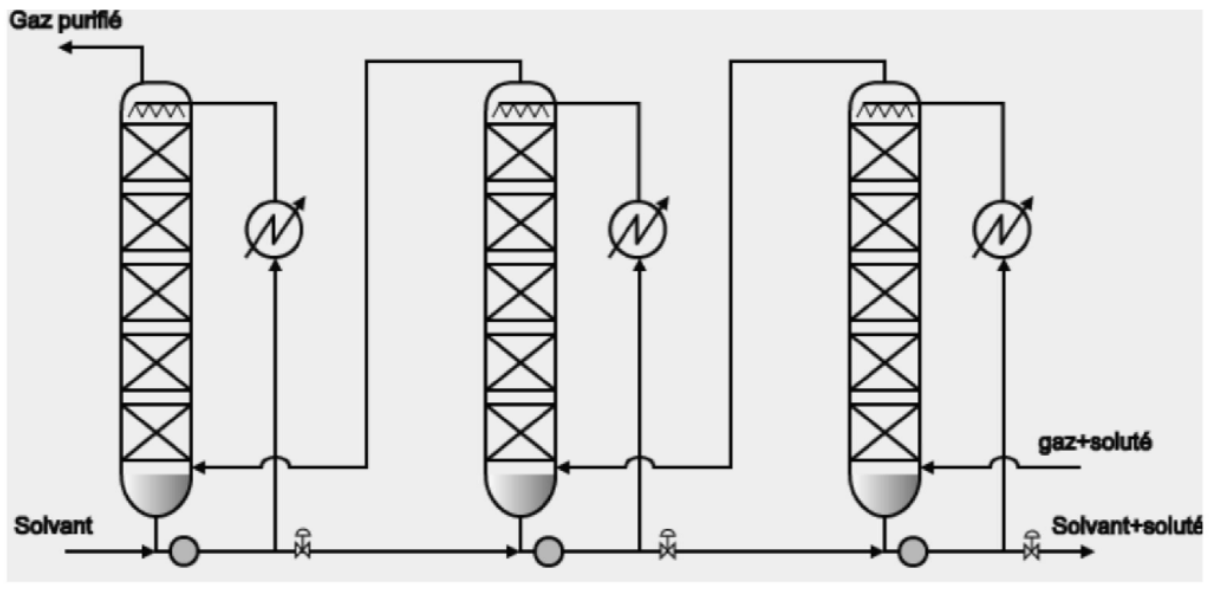


Figure II.4: Absorption à plusieurs colonnes avec recirculation de liquide.

II.4.2. Bilans de matière

Les bilans peuvent concerner l'ensemble du système, ou porter sur un élément différentiel d'échange ; ils peuvent être globaux, toute forme de matière étant alors confondue, ou encore relatifs à un produit donné.

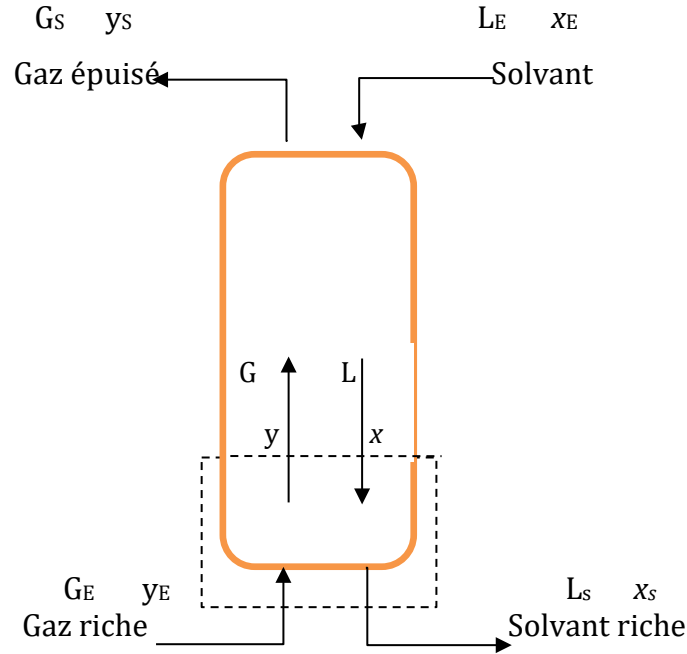


Figure II.5 : Schéma du bilan de matière dans la colonne d'adsorption.

On considérera pour cette étude que le diluant ou inerte est insoluble dans le solvant et qu'il n'y a pas de solvant entraîné dans la phase gazeuse.

$$\text{Bilan matière global : } G_E + L_E = G_S + L_S \quad (1)$$

$$\text{Bilan matière global aux frontières : } G_E + L = G + L_S \quad (2)$$

$$\text{Bilan partiel soluté : } G_E y_E + L x = G y + L_S x_S \quad (3)$$

$$\text{Équation de la droite opératoire : } y = \frac{L}{G} x + \frac{G_E}{G} y_E - \frac{L_S}{G} x_S \quad (4)$$

$$\text{Bilan partiel solvant : } L_E (1 - x_E) = L_S (1 - x_S) \quad (5)$$

$$\text{Bilan partiel inertes : } G_E (1 - y_E) = G (1 - y) = G_S (1 - y_S) \quad (6)$$

Faible concentration :

Dans le cas des faibles concentrations, on peut considérer que les débits de gaz et de liquides sont constants tout au long de la colonne d'absorption. Donc on a :

$$G_E \approx G_S \approx G \text{ et } L_E \approx L_S \approx L$$

La droite opératoire devient donc :

$$y = \frac{L}{V}(x - x_s) + y_E \quad (7)$$

$$\text{ou bien : } y_s = \frac{L}{V}(x_E - x_s) + y_E \quad (8)$$

L'équation de la droite opératoire passe par les points (x_E, y_s) et (x_s, y_E) , coordonnées des deux extrémités de la colonne. Le tracé de cette droite opératoire sur la courbe d'équilibre permet de déterminer le Nombre d'Etage Théorique **NET**.

Pour le tracé de la droite opératoire, il suffit de connaître les caractéristiques des courants liquides et gazeux entrant et sortant.

Si l'on suppose le débit du gaz G et sa composition (y_E, y_s) connus ainsi que la composition du solvant x_E connue, la position de la droite est définie soit par le débit L , soit par x_E (Figure II.6).

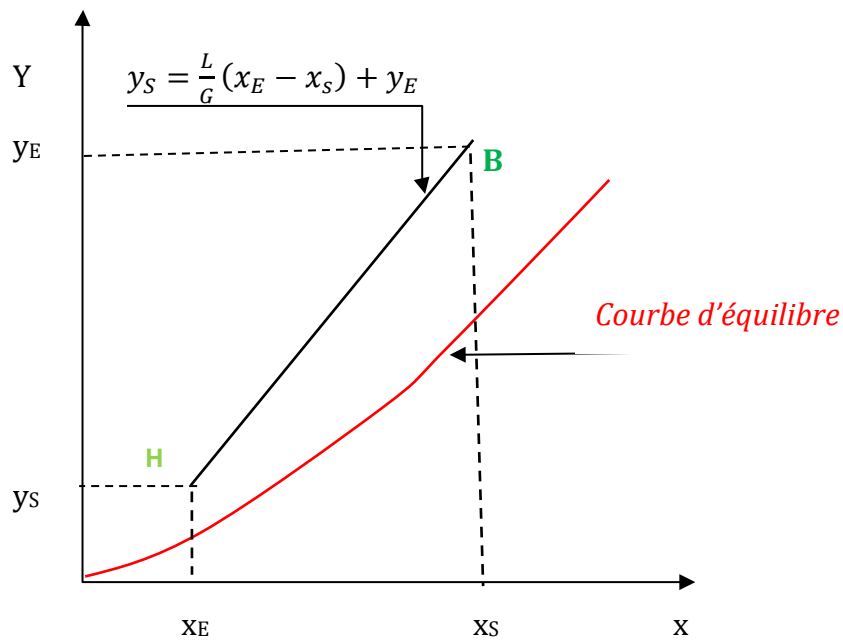


Figure II.6 : Diagramme d'équilibre et droite opératoire pour l'adsorption.

Le point **B**, caractérisant le bas de la colonne a pour coordonnées (x_s, y_E) , et le point **H** caractérisant le haut de la colonne a pour coordonnées (x_E, y_s) .

Forte concentration :

Dans ce cas les éléments qui restent constant tout au long de la colonne sont :

Le débit de solvant pur nommé S, lié au débit de solvant par :

$$S = L_E(1 - x_E) = L(1 - x) = L_S(1 - x_S) \quad (9)$$

Le débit des inertes D, lié au débit de gaz par :

$$D = G_E(1 - y_E) = G(1 - y) = G_S(1 - y_S) \quad (10)$$

En effectuant les changements possibles dans l'équation de la droite opératoire, on obtient :

$$y = \frac{S}{D} \cdot \frac{(1 - y)}{(1 - x)} \cdot x + \frac{(1 - y)}{(1 - y_E)} y_E - \frac{S}{D} \cdot \frac{(1 - y)}{(1 - x_S)} \cdot x_S$$

Ou encore :

$$\frac{y}{(1 - y)} = \frac{S}{D} \cdot \frac{x}{(1 - x)} + \frac{y_E}{(1 - y_E)} - \frac{S}{D} \cdot \frac{x_S}{(1 - x_S)} \quad (11)$$

En remplaçant les titres molaires par les rapports molaires, l'équation de la droite opératoire devient :

$$Y = \frac{S}{D}(X - X_S) + Y_E \quad (12)$$

On trace la droite opératoire de la même manière précédente mais dans un repère (X,Y)

II.4.3. Détermination du taux de solvant minimum

Le débit de solvant n'est pas connu, alors on passe par le taux de solvant minimum pour déterminer ensuite le taux de solvant optimal.

Pour les valeurs G, y_E , y_S et x_E fixées, la valeur de x_S augmente quand le débit de solvant diminue. Le rapport L/G ne peut pas s'abaisser sous une valeur minimum correspondant à la pente de droite opératoire qui coupe la courbe d'équilibre (Figure II.7).

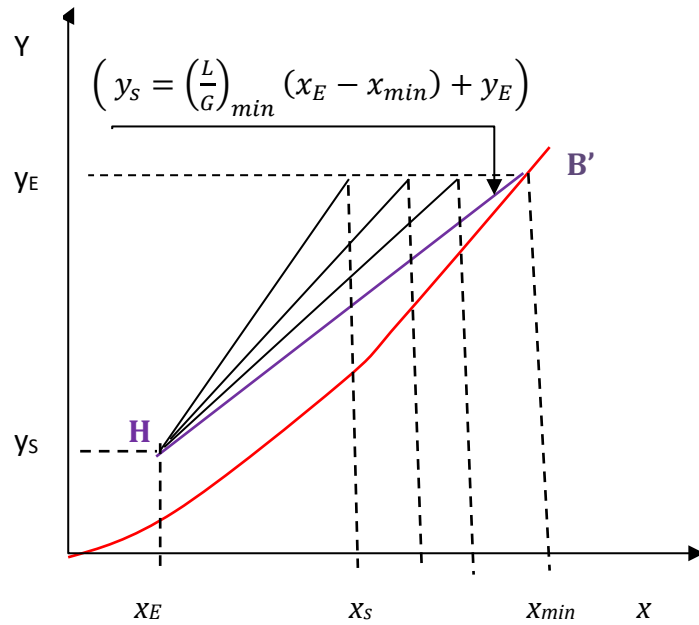


Figure II.7: Détermination du taux de solvant minimum.

Le point B' est l'intersection entre la courbe d'équilibre et l'horizontale qui passe par le titre molaire d'alimentation gazeuse y_E , x_{min} est l'abscisse du point B'.

A partir du point x_{min} , on en tire par l'équation de la droite opératoire le taux de solvant minimum :

$$y_s = \left(\frac{L}{G}\right)_{min} (x_E - x_{min}) + y_E \quad (13)$$

D'où :

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{y_s - y_E}{x_E - x_{min}} \quad (14)$$

A partir de ce taux de solvant minimum, on calcule le taux de solvant optimal par la relation suivante :

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{opt} = K \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min} \quad (15)$$

À partir de considérations économiques, on détermine le débit optimal, généralement situé entre : $1,3 L_{min} < L < 1,5 L_{min}$.

De la droite opératoire, on trouve, le titre molaire du liquide en sortie x_S :

$$x_S = x_E - \frac{y_S - y_E}{\left(\frac{L}{G}\right)_{opt}} \quad (16)$$

Ainsi on peut placer le point B (x_s, y_E), et tracer la droite passant par les points H et B, puis il est possible de déterminer graphiquement le nombre de plateaux théoriques :

II.4.4. Concept d'étage théorique

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. 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.

Construction de McCabe et Thiele

La méthode graphique part du diagramme d'équilibre sur lequel on trace la courbe d'équilibre et la droite d'opération. Les points situés sur la courbe d'équilibre représentent l'équilibre des phases gaz-liquide sur les plateaux, alors que les points appartenant à la droite d'opération représentent l'état du système gaz-liquide entre deux positions d'équilibre (plateaux).

Elle consiste à tracer des segments de droite (marches d'escaliers) entre la courbe d'équilibre, la droite d'opération et les points indiquant les titres désirés ; c'est le nombre de gradins ayant la forme d'un triangle qui donne le nombre d'étages théoriques NET (Figure II.8)

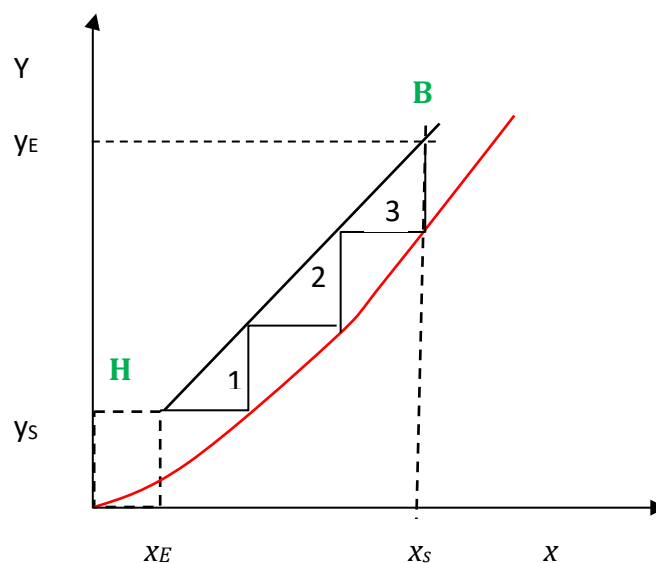


Figure II.8: Détermination du nombre d'étage théorique.

II.5. DESORPTION

Dans la pratique industrielle, l'absorption est généralement suivie par l'opération de désorption ou dégazage (stripping), laquelle est destinée à la récupération du soluté dissous dans le solvant et à la régénération de celui-ci, afin de le faire entrer à nouveau en service. Elle consiste à éliminer les gaz (ou vapeurs) absorbés dans le liquide, c-à-d. qu'elle provoque le passage ou transfert des gaz du liquide dans un autre gaz (ou vapeur).

La désorption est généralement réalisée par chauffage de la solution ou par injection de vapeur dans celle-ci circulant dans le désorbeur, constitué par une colonne à plateaux ou à garnissage. Dans un système qui utilise le chauffage, les courants de gaz et de liquide cheminent à contre-courant ; en tête du désorbeur, arrive la solution riche et sort le soluté gazeux tandis que l'on chauffe, à la base, pour éliminer l'absorbât de la solution. Le solvant est renvoyé dans l'absorbeur, après refroidissement, d'abord par échange thermique avec la solution à traiter (celle-ci parvient ainsi préchauffée au désorbeur), puis par un dispositif ordinaire de réfrigération (Figure II.9).

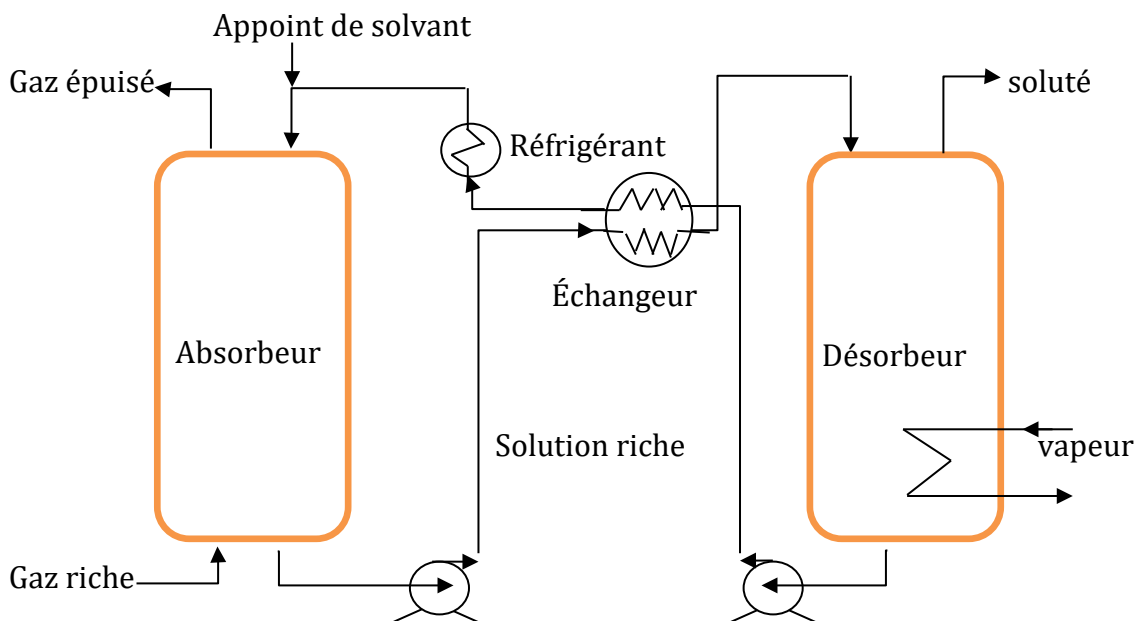


Figure II.9 : Processus d'absorption et désorption.

Dans le cas de la désorption la droite opératoire se trouve sous la courbe d'équilibre.

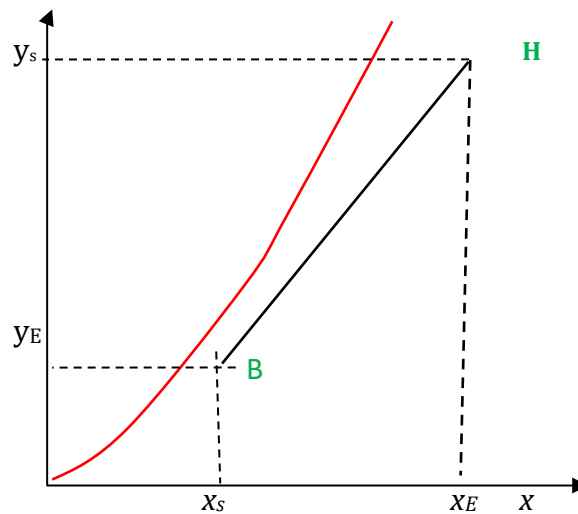


Figure II.10 : Diagramme d'équilibre et droite opératoire pour la désorption.

II.6. INFLUENCE DE QUELQUE PARAMETRE SUR L'ABSORPTION

II.6.1. Choix du solvant

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

Volatilité : faible volatilité ou faible pression de vapeur du solvant améliore l'opération d'absorption, pour ne pas être entraîné (perte de solvant avec le gaz vecteur est très faible).

Viscosité : Pour une meilleure absorption, un solvant de faible viscosité est nécessaire (augmentation de la vitesse d'absorption, écoulement plus rapide).

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

Prix peu élevé : Le solvant devrait être bon marché.

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

Bas point de congélation

II.6. 2. Température

La solubilité d'un gaz décroît quand la température augmente. Il y aura donc tout intérêt à travailler à température aussi basse que possible. Il faut, de plus, tenir compte du fait

que l'absorption est un phénomène exothermique et que la chaleur produite devra être dissipée.

II.6. 3. Pression

La solubilité augmente avec la pression partielle du soluté. Il y aura donc intérêt à travailler à pression élevée.

II.6.4. Surface de contact

En augmentant la surface de contact entre le gaz et le liquide, on augmente les possibilités d'échange entre les deux phases. Pour un contacteur gaz/liquide, il sera donc important d'avoir une grande aire interfaciale (ou air spécifique).

II.6.5. Temps de contact

Le temps de contact doit être suffisant pour permettre le transfert du polluant de la phase gaz vers la phase liquide. Il est directement fonction du rendement d'épuration recherché et il conditionne en partie le dimensionnement de l'absorbeur.

II.7. CONTACTEURS GAZ-LIQUIDE

Le phénomène physique qui régit l'absorption est la diffusion à contre courant qui s'instaure entre la phase liquide et la phase gazeuse. Les transferts de matière et de chaleur s'établissent au moyen de dispositifs de contact qui engendrent de grandes surfaces d'échange entre les deux phases. Une opération d'absorption gaz-liquide industrielle est, en général, effectuée en continu dans une colonne verticale où les fluides circulent à contre-courant. La figure II.11 donne une représentation schématique des principaux types de contacteurs gaz-liquide. Ces derniers sont classés, de façon classique, en fonction de la rétention en liquide ε_L (volume de liquide par unité de volume de réacteur) :

- ✓ Faible rétention : colonnes à film et à pulvérisation, venturi, éjecteur ;
- ✓ Rétention moyenne : colonnes à plateau et à garnissage ;
- ✓ Forte rétention : colonne à bulles, cuve agitée, jet immergé.

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

- ✓ La vitesse du gaz ;
- ✓ La solubilité du polluant dans la solution ;
- ✓ La concentration de l'absorbant dans la solution ;
- ✓ La réactivité éventuelle du gaz avec les constituants du liquide ;

- ✓ La diffusivité du polluant dans la phase gazeuse et de l'absorbant dans la phase liquide ;
- ✓ La teneur en polluant de la phase gazeuse ;
- ✓ La hauteur de la colonne

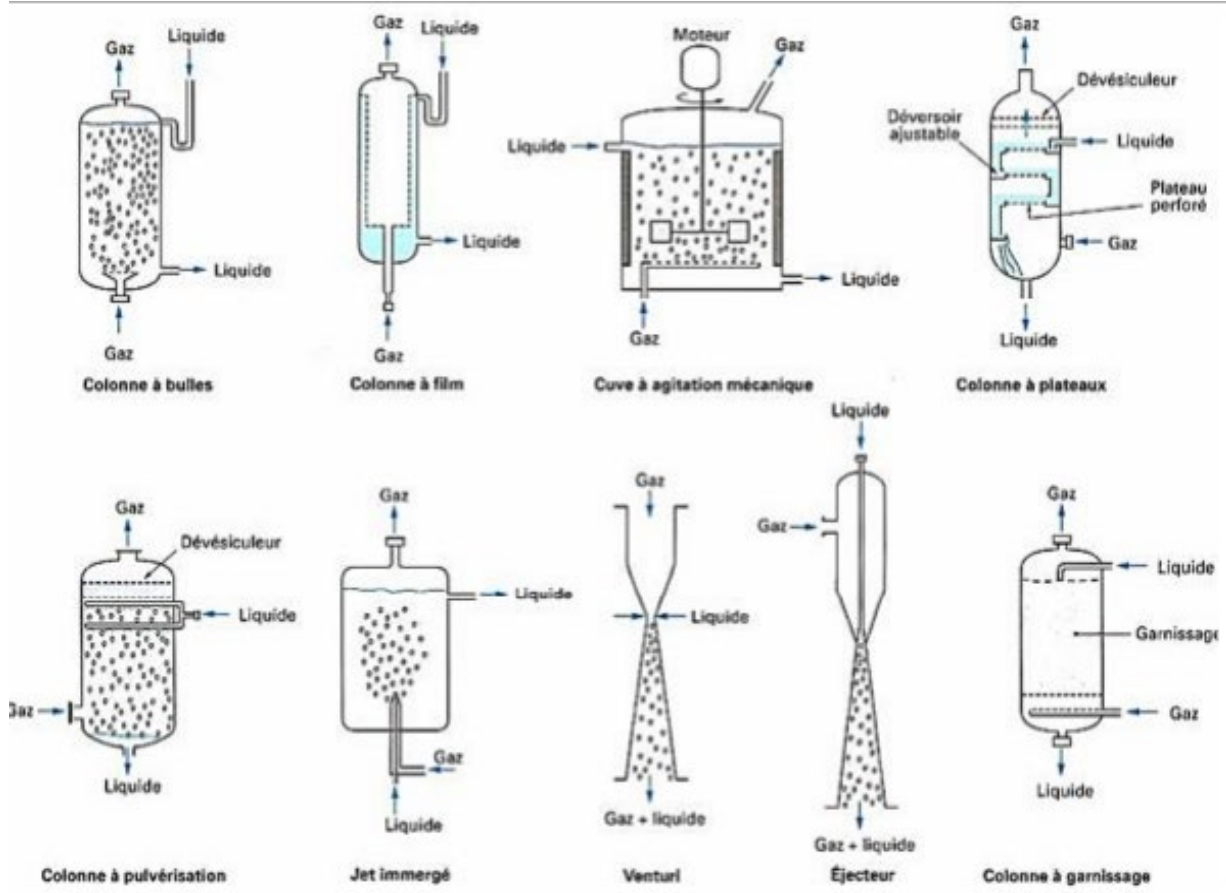


Figure II.11: Différents types de contacteurs gaz-liquide.

II.7.1. Colonne à plateaux

Ce type d'absorbeur ne fonctionne qu'à contre-courant. À l'intérieur de la colonne, des plateaux percés d'orifices et placés en quinconce permettent le passage du gaz. Le liquide s'écoule par gravité sur ces plateaux en formant une couche liquide à travers laquelle les bulles de gaz se dispersent.

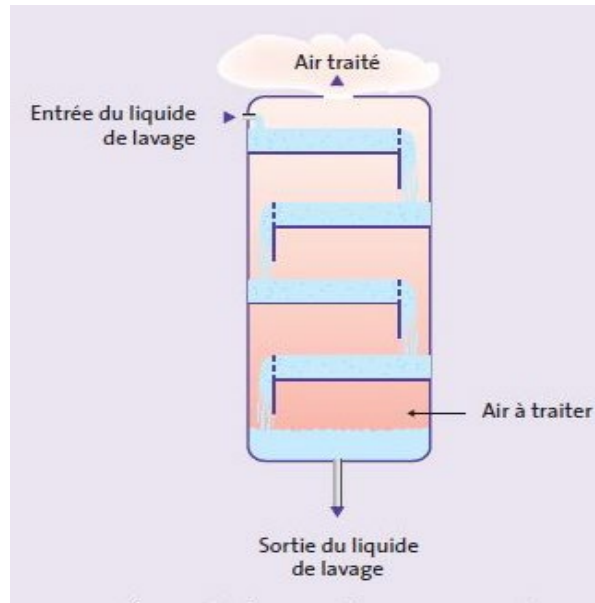


Figure II.12. Colonne à plateaux (contre-courant).

II.7.2. Colonnes à garnissages

Les colonnes à garnissage sont les plus simples et les plus traditionnels des contacteurs gaz-liquide. En principe, il s'agit d'une colonne munie d'un plateau support, et remplie d'éléments permettant d'augmenter la surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide de types très divers (garnissage). Le liquide ruisselle par gravité le long de ce garnissage après avoir été distribué au moyen d'un plateau situé au sommet de la colonne. Le gaz circule généralement à contre-courant du liquide (Figure II.13).

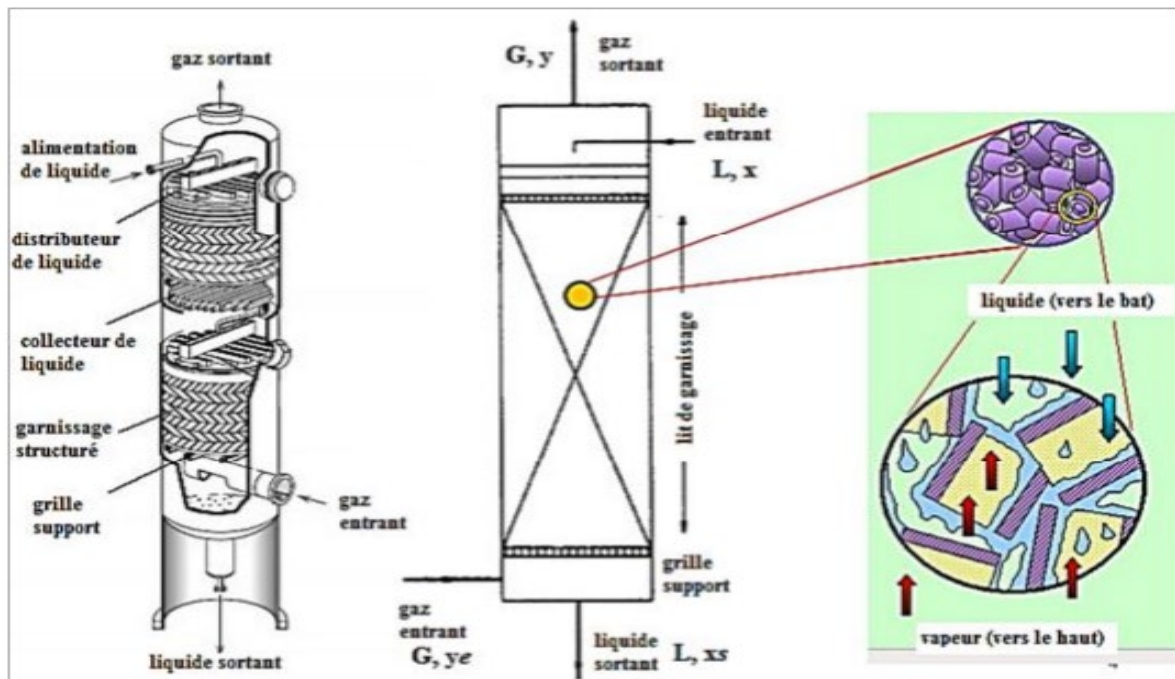


Figure II.13 : Colonne à garnissage.

II.7.2.1. Éléments internes d'une colonne à garnissage

a) Distributeurs de liquide

Pour augmenter le taux de mouillage, le liquide est, en général, réparti dans toute la section transversale de l'entrée de la colonne à l'aide d'un distributeur (Figure II.14). En général, on a deux types de distributeurs en fonction du mode de distribution : par gravité, et à pression.

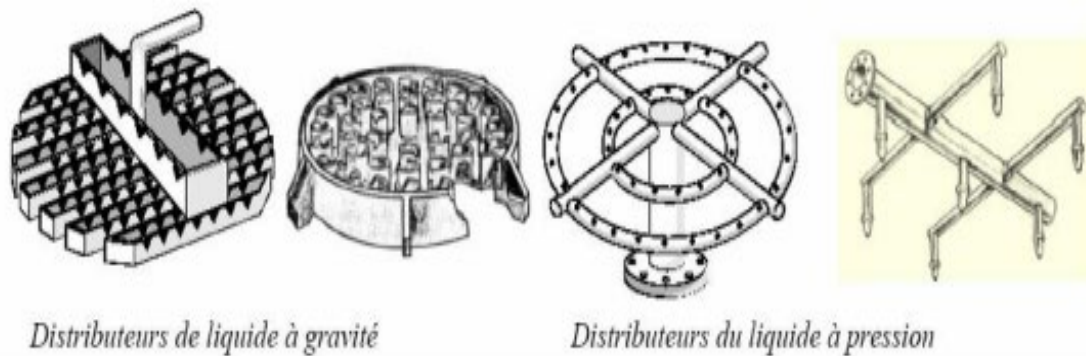


Figure II.14: Distributeurs de liquide.

b) Grille de support du garnissage et de distribution de la phase gazeuse

La grille de support du garnissage doit tout d'abord être capable de supporter la masse du garnissage et la masse du liquide liée au garnissage (rétention du liquide) Figure II.15.



Figure II.15: Grille de Support.

c) Dévésiculeur

Placé en haut de colonne, il permet d'arrêter les gouttes de liquide entraînées par le gaz sortant de l'absorbeur. En absence de dévésiculeur, le liquide sortant de la colonne sous forme d'aérosol peut se condenser dans les autres parties de l'installation et produire des dommages (corrosion) aux équipements. Le dévésiculeur est généralement tissé en métal

ou en plastique de 100 à 150 mm d'épaisseur et est placé sur une grille au-dessus du lit de garnissage dont la différence de hauteur est égale au diamètre de la colonne.

d) Garnissage

Les garnissages sont des pièces formées régulièrement en métal, céramique, verre, graphite, ou matière plastique mis en place d'une manière aléatoire (disposés en vrac le plus fréquemment), parfois d'une manière ordonnée.

Le garnissage, qu'il soit structuré ou en vrac (Figure II.16), doit permettre :

- ✓ D'augmenter la surface de contact entre les deux phases ;
- ✓ D'augmenter le temps de séjour des deux phases dans la colonne et donc leur durée de contact ;
- ✓ De créer un régime turbulent de la phase gaz.

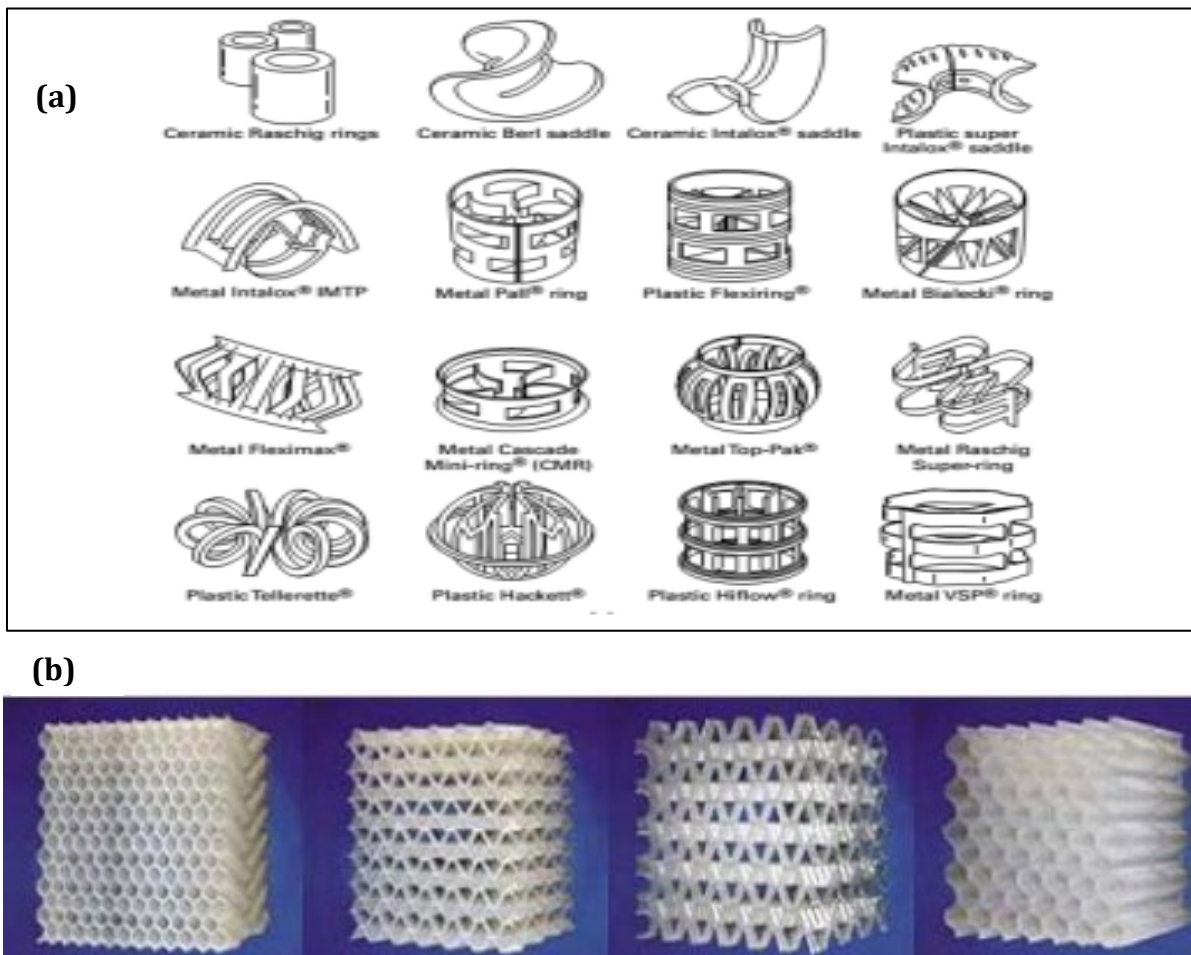


Figure II.16: Les différents types de garnissage utilisés.

(a) Garnissage en vrac, **(b)** Garnissage structuré.

II.7.2.2. Hydrodynamique des écoulements

a) L'engorgement

Les colonnes à garnissage sont sensibles aux variations des débits de gaz et de liquide. La perte de pression augmente rapidement pour une faible augmentation du débit de gaz.

L'engorgement détermine les débits de gaz et de liquide maximums admissibles à la colonne et donne le point d'instabilité en fonctionnement des colonnes à garnissage.

Le phénomène d'entraînement est un facteur important pour déterminer les limites d'engorgement d'une colonne. Ce phénomène se déroule de la façon suivante : une partie du liquide pulvérisé dans la colonne ne s'accroche pas au garnissage, forme des gouttelettes et est entraîné par le gaz en tête de colonne. Le dévésiculeur permet de retenir ces gouttelettes au sein de la colonne. Cependant, ces gouttelettes qui retombent viennent s'ajouter au débit de liquide introduit dans la colonne.

De ce fait, pour dimensionner une colonne et pour éviter son engorgement, il est nécessaire de connaître les flux maximums de gaz et de liquide pouvant être introduits dans la colonne, en prenant une marge de sécurité.

b) Canalisation du liquide

Dans certains cas le liquide peut descendre par une surface relativement faible de la colonne sans mouillage de toute la surface de garnissage. Ce phénomène est appelé « liquid channeling », il peut se produire si :

- le débit du gaz est trop faible ;
- le distributeur du liquide ne répartit pas le liquide de façon homogène ;
- le garnissage est mal positionné dans la colonne.

Le liquide a tendance à s'approcher de la paroi de la colonne (les espaces vides sont plus importants qu'au centre de la colonne). Si le liquide touche la paroi, il ne rentre pas au sein du garnissage et il descend plus vite vers le bas de la colonne. Pour éviter ce phénomène, on peut utiliser les redistributeurs afin de renvoyer le liquide au centre de la colonne. Normalement, deux redistributeurs doivent être au minimum espacés d'une distance équivalente à 3 ou 5 fois le diamètre de la colonne.

II.7.2.3. Avantages et inconvénients des colonnes a garnissage

a) Avantages

- Elles sont moins chères que les colonnes à plateaux, surtout si le diamètre de la colonne n'est pas trop grand ;

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

b) Inconvénients :

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

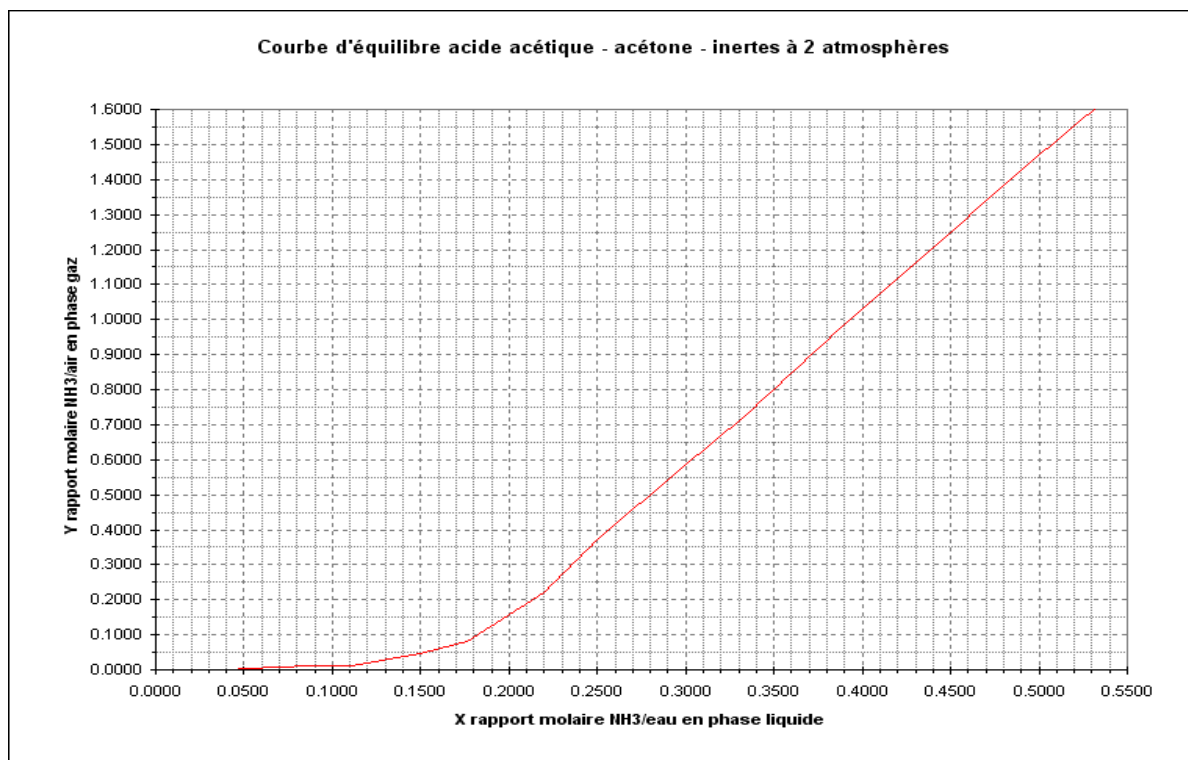
Travaux dirigés II**Exercice 1 résolu :**

On souhaite récupérer l'acétone d'un flux gazeux constitué de $14.787 \text{ kmol.h}^{-1}$ d'acétone et $9.858 \text{ kmol.h}^{-1}$ d'inertes.

Ce flux est traité dans une colonne d'absorption à plateaux par l'acide acétique pur fonctionnant à 2 atmosphères. Les inertes sont supposés insolubles dans l'acide acétique. Le taux d'absorption de l'acétone désiré est 98%.

1/ Déterminer les débits molaires et les compositions de tous les courants de matière pour un taux de solvant optimal égal à 1,1 fois le taux minimal.

2/ Déterminer le nombre de plateaux théoriques.

**Solution1 :**

1/ Détermination des débits molaires et compositions des flux entrants et sortants:

Pour le gaz riche (gaz entrant):

- Le débit d'acétone dans le gaz riche est : $14.787 \text{ kmol.h}^{-1}$
- Le débit d'inertes dans le gaz riche est : $9.858 \text{ kmol.h}^{-1}$
- Le débit du gaz riche est : $14.787 + 9.858 = 24,645 \text{ kmol.h}^{-1}$

$$y_E = \left(\frac{\text{débit d'acétone}}{\text{débit du gaz riche}} \right)_E = \frac{14.787}{24,645} = 0,6$$

$$Y_E = \left(\frac{\text{débit d'acétone}}{\text{débit d'inertes}} \right)_E = \frac{14.787}{9.858} = 1,5$$

Pour le gaz épuisé (gaz sortant) :

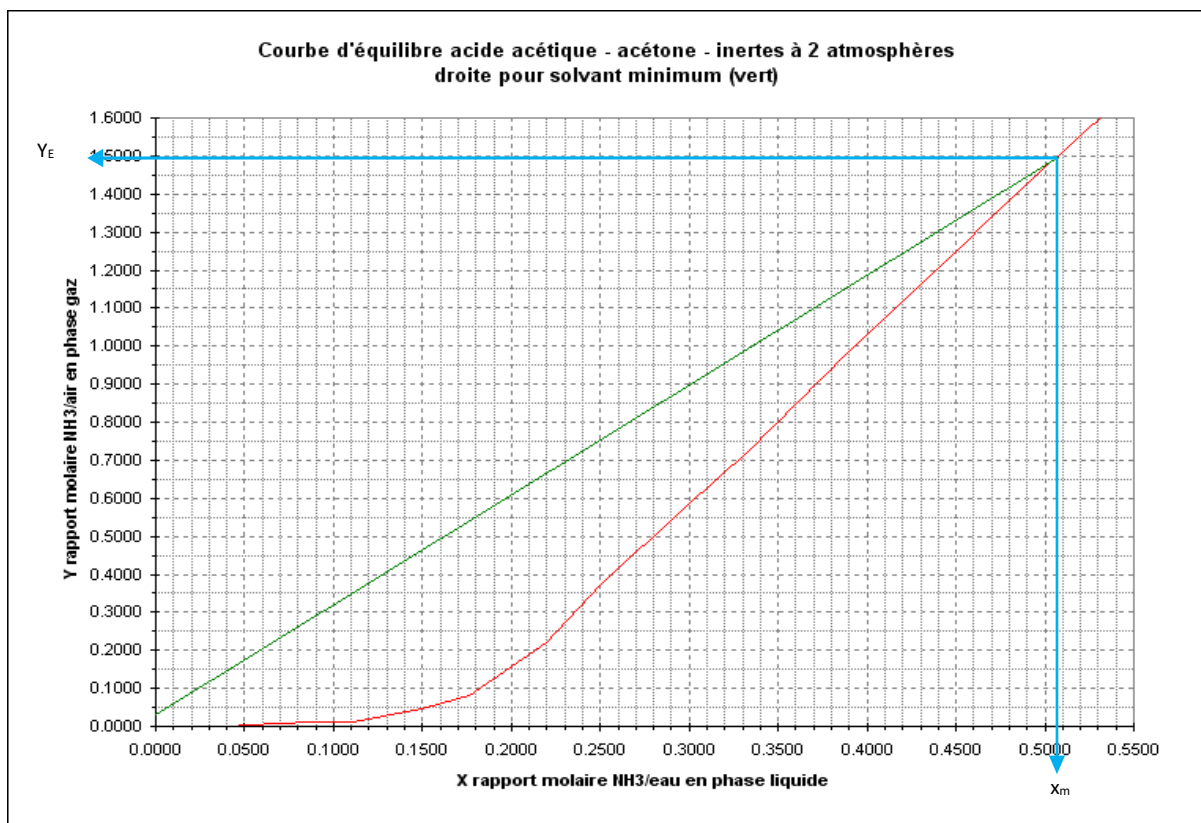
- Le taux d'absorption désiré est 98% d'où le taux d'acétone non absorbé est 2% donc : Le débit d'acétone dans le gaz épuisé est : $0,02 \cdot 14,787 = 0,296 \text{ kmol.h}^{-1}$.
- Le débit d'inertes dans le gaz épuisé est : $9,858 \text{ kmol.h}^{-1}$, car les inertes sont considérés comme insolubles dans l'acide acétique.
- Le débit de gaz épuisé : $9,858 + 0,296 = 10,154 \text{ kmol.h}^{-1}$

$$y_S = \left(\frac{\text{débit d'acétone}}{\text{débit du gaz épuisé}} \right)_E = \frac{0,296}{10,154} = 0,029$$

$$Y_S = \left(\frac{\text{débit d'acétone}}{\text{débit d'inertes}} \right)_S = \frac{0,296}{9.858} = 0,03$$

Pour le solvant entrant: $L_E = ?$, il est pur donc : $x_E = 0, X_E = 0$.

La droite opératoire ($Y_s = (S/D) \min(X_E - X_m) + Y_E$) donnant le solvant minimum passe par le point $(X_E, Y_s) = (0, 0.03)$, et coupe la courbe d'équilibre en $Y_E = 1,5$. On trouve graphiquement l'abscisse de ce point $X_m = 0.508$.



La pente de la droite est : $\left(\frac{S}{D}\right)_{min} = \frac{Y_s - Y_E}{X_E - X_m} = \frac{0,03 - 1,5}{0 - 0,508} = 2,894$

On a : $(S/D)_{opt} = 1,1 \cdot (S/D)_{min} = 1,1 \cdot 2,894 = 3,1834$

$$L_E = S_{opt} = 3,1834 \cdot D = 3,1834 \times 9,858 = 31,381 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

Pour le solvant sortant (solvant riche) : $L_s = ?$

- Le débit d'acétone dans le solvant riche est : $0,98 \times 14,787 = 14,491 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$.

Puisque : $R = \frac{\text{débit d'acétone dans le solvant riche (acétone absorbé)}}{\text{débit d'acétone dans le gaz riche}} = 98\%$

- $L_s = L_E + 14,491 = 45,872 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$.

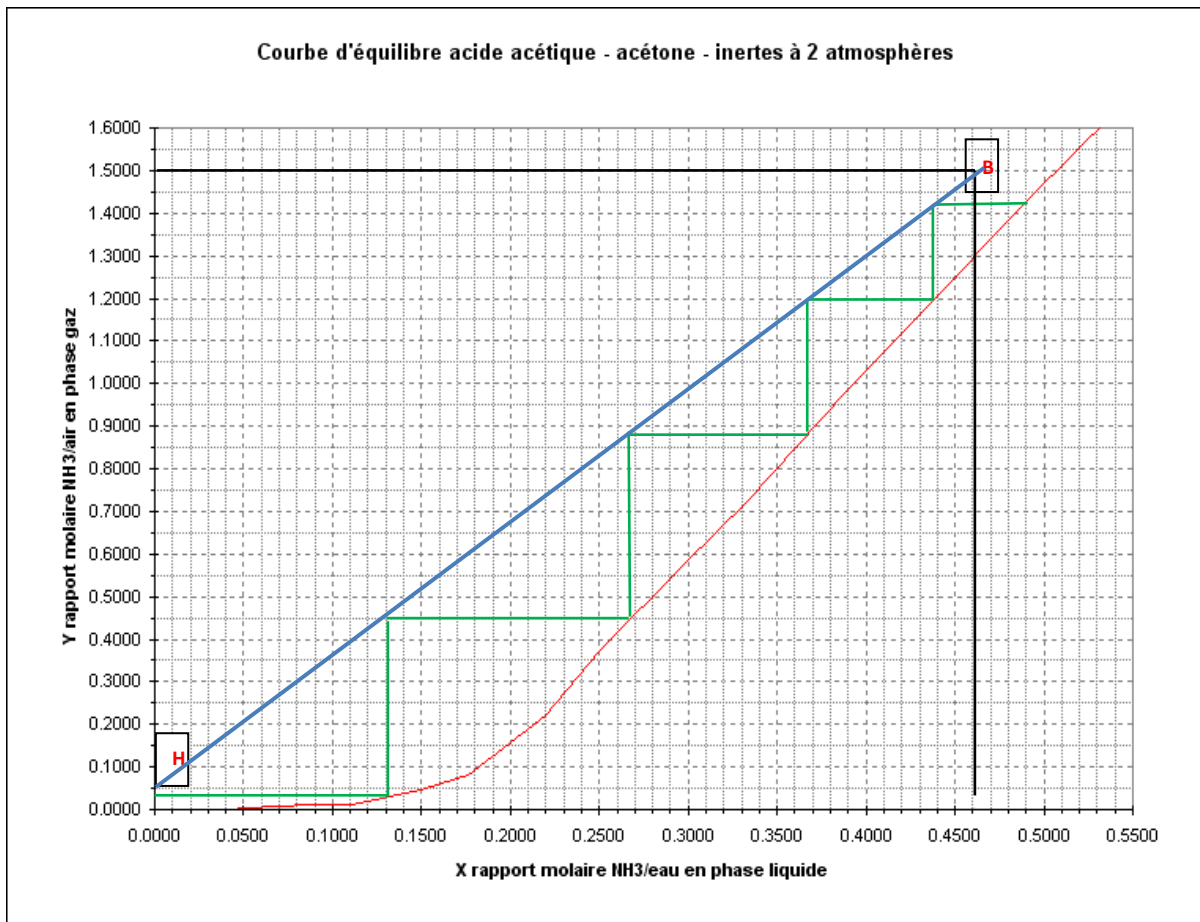
2/ Détermination du nombre d'étages théoriques NET:

On trace alors la droite opératoire passant par les points H: (X_E, Y_s) et B: (X_s, Y_E) puis les étages d'équilibre entre la droite opératoire et la courbe d'équilibre.

$(X_E, Y_s) = (0, 0,03)$ et $Y_E = 1,5$, on calcule la valeur de X_s à partir de la relation suivante :

$$X_s = X_E - \frac{Y_s - Y_E}{\left(\frac{S}{D}\right)_{opt}} = 0 - \frac{0,03 - 1,5}{3,1834} = 0,4618$$

On trouve NET=5 étages théoriques en arrondissant au nombre entier supérieur.

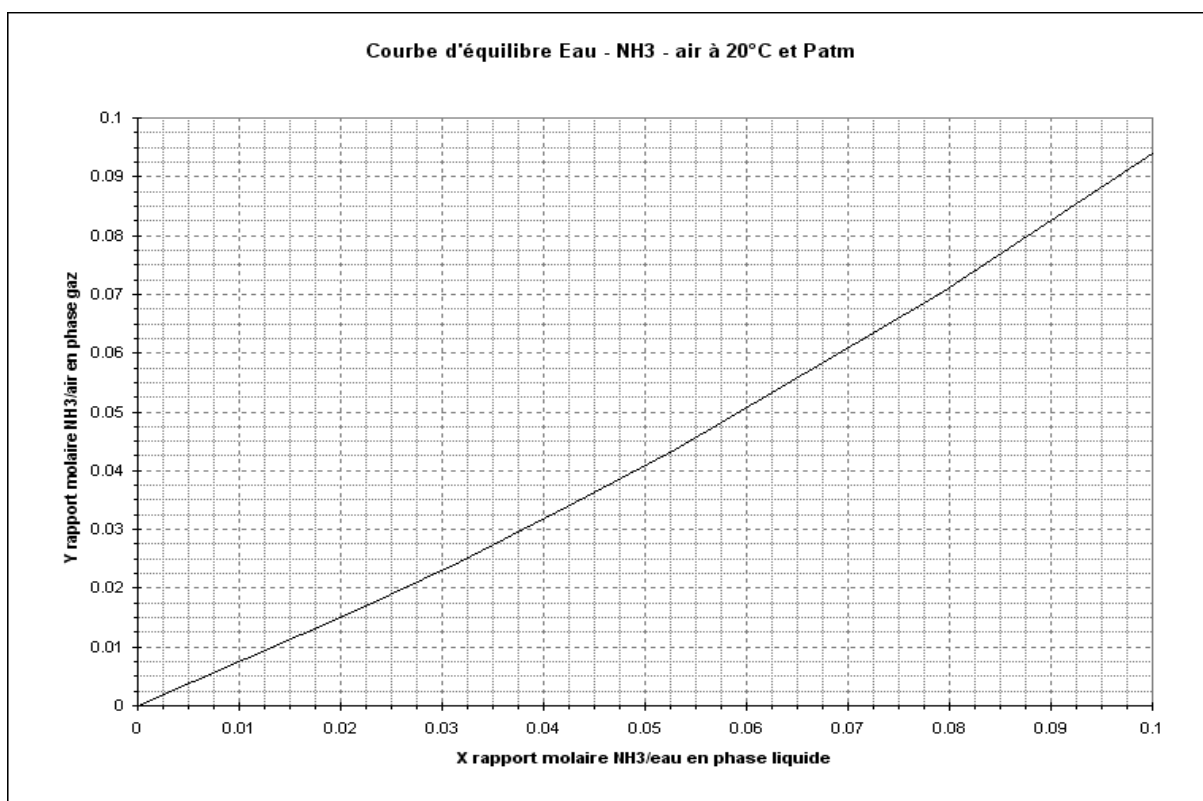


Exercice 2 :

Lors du lavage par de l'eau pure d'un mélange air - NH₃ au titre molaire de 8% dans une colonne d'absorption fonctionnant à 20°C, on observe les titres molaires en NH₃ suivants en sortie :

- Phase gaz 0.2%,
- Phase liquide 7.3%.

Déterminer le nombre d'étages théoriques de la colonne à l'aide de la courbe d'équilibre jointe, tracée en rapports molaires.

**Exercice 3 :**

On souhaite absorber 90% de l'acétone d'un flux gazeux de 30 kmol/h contenant 1% en mole d'acétone dans un absorbeur à contre-courant fonctionné de manière isotherme à 300K et à une pression totale de 101.3 kPa par de l'eau pure à 90 kmol H₂O/h.

La relation d'équilibre pour l'acétone dans le gaz liquide est $y = 2.53x$.

- Détermination du nombre d'étages théoriques nécessaire pour cette séparation.

Exercice4 :

On souhaite épurer un effluent gazeux contenant du sulfure de dihydrogène en le faisant circuler à contre-courant, avec de l'eau, dans une colonne d'absorption à garnissage. L'opération a lieu à 20 °C et 1 atm dans des conditions isothermes. Le débit volumique d'air chargé en sulfure de dihydrogène est de 500 m³.h⁻¹ (à 0 °C et 1 atm) et son titre molaire est de 5%. Le gaz sortant de la colonne contient 0.12% (en volume) de sulfure de dihydrogène . Le débit massique de l'eau entrant la colonne est de 500 kg.h⁻¹ et l'air est supposé être insoluble dans l'eau.

- 1) Etablir les bilans massiques et molaires en soluté dans les divers courants de la colonne.
- 2) Déterminer les débits (volumiques, molaires et massiques) et les compositions de tous les courants de matière.
- 3) Calculer le rendement d'absorption.

CHAPITRE III : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Cette séparation est basée sur le transfert d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice non miscible, sans transfert de chaleur. Dans la majorité des cas, le système biphasique est constitué d'une phase aqueuse contenant **le soluté** (phase source (**charge ou solution d'alimentation**)) et d'une phase organique non miscible à l'eau et dans laquelle est ajoutée une molécule organique appelée **extractant** (phase réceptrice (**solvant**)).

Pour séparer le produit cible (**le soluté**) d'une phase liquide donnée, 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.

Pour que cette technique soit réalisable il est nécessaire que :

- Les deux phases ne soient pas complètement miscibles
- Leurs masses volumiques soient différentes
- Il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

III.2. PROCESSUS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.2.1. Différentes étapes de l'extraction

L'extraction liquide/liquide nécessite les plus souvent trois étapes principales :

1. L'étape d'extraction proprement dite est réalisée par le contact intime de la solution contenant le soluté à extraire dissout dans le diluant et du solvant dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases ; l'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

- *Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande.*
- *L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.*

2. La séparation des phases : s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge. On obtient ainsi une phase riche en soluté qu'on appelle **extrait** et une phase pauvre en soluté appelée **raffinat**.

- *La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre.*
- *Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.*
- *La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.*

3. L'étape de régénération du solvant : l'extrait est traité de manière à séparer le soluté et le solvant, notamment par évaporation ou distillation. La nécessité de récupérer des solvants coûteux est très importante pour l'économie du procédé.

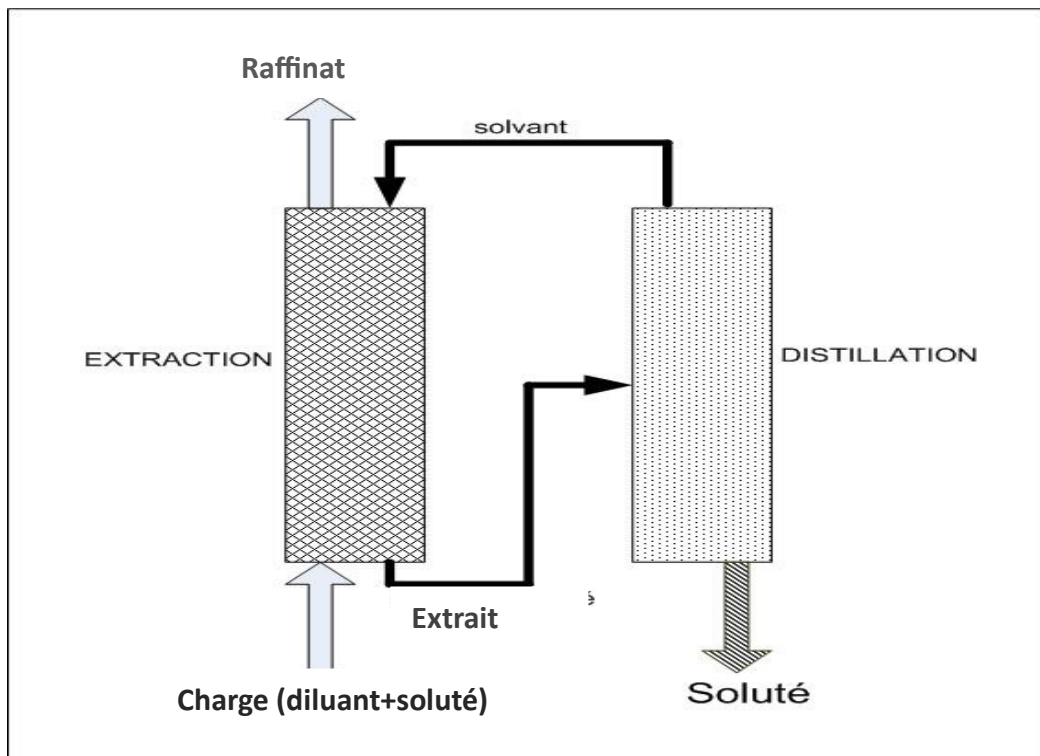


Figure III.1 : Processus d'extraction liquide-liquide simple Avec régénération du solvant.

III.2.2. Différents modes d'extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide :

III.2.2.1 Extraction discontinue

On réalise l'équilibre entre deux phases miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides après décantation ; l'extraction discontinue est surtout pratiquée au niveau des laboratoires à des fins analytiques (ampoule à décanter) ou dans des ateliers de production de faible capacité (mélangeur décanteur en discontinu).

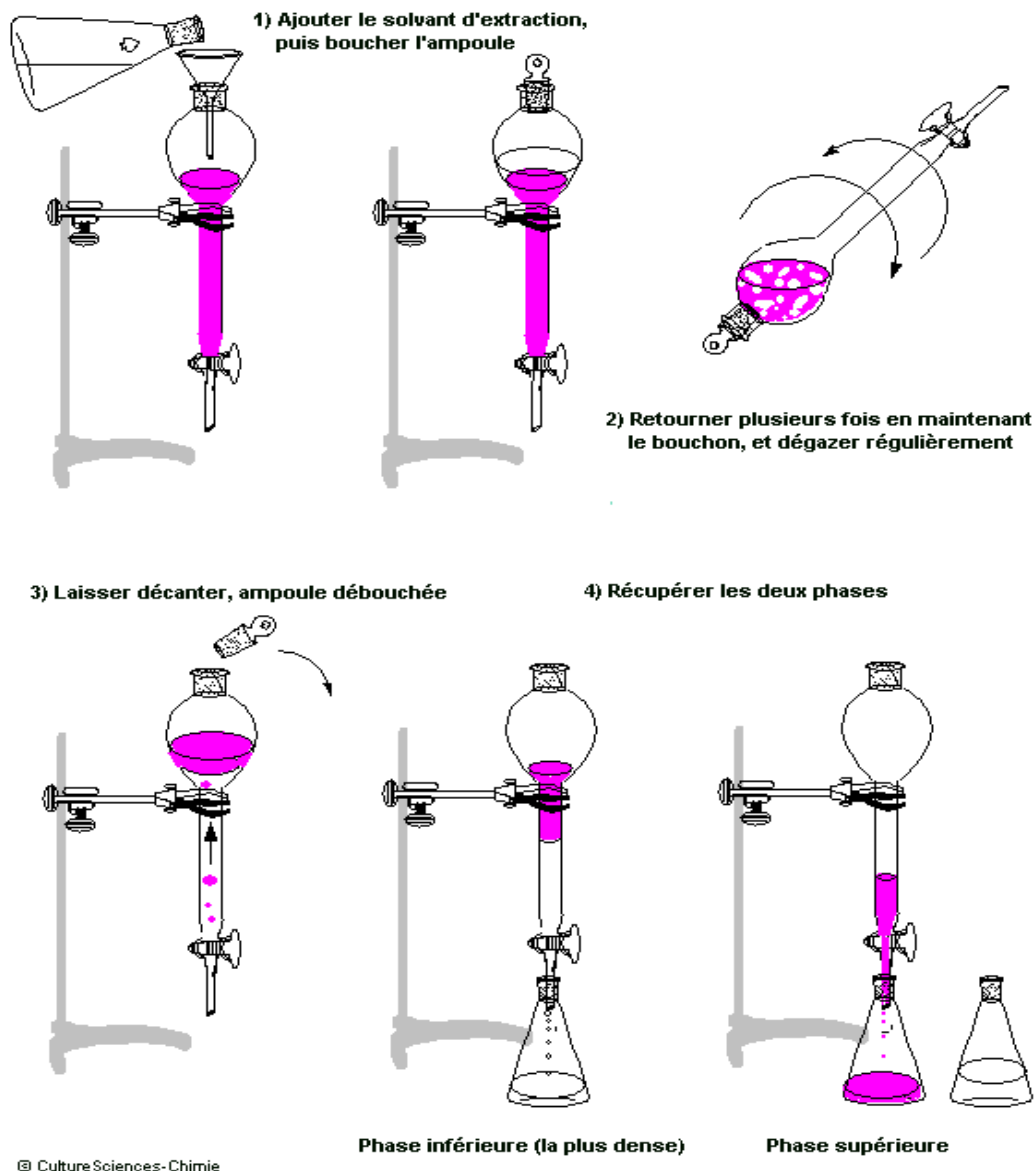


Figure III.2 : Exemple d'extraction discontinue au laboratoire.

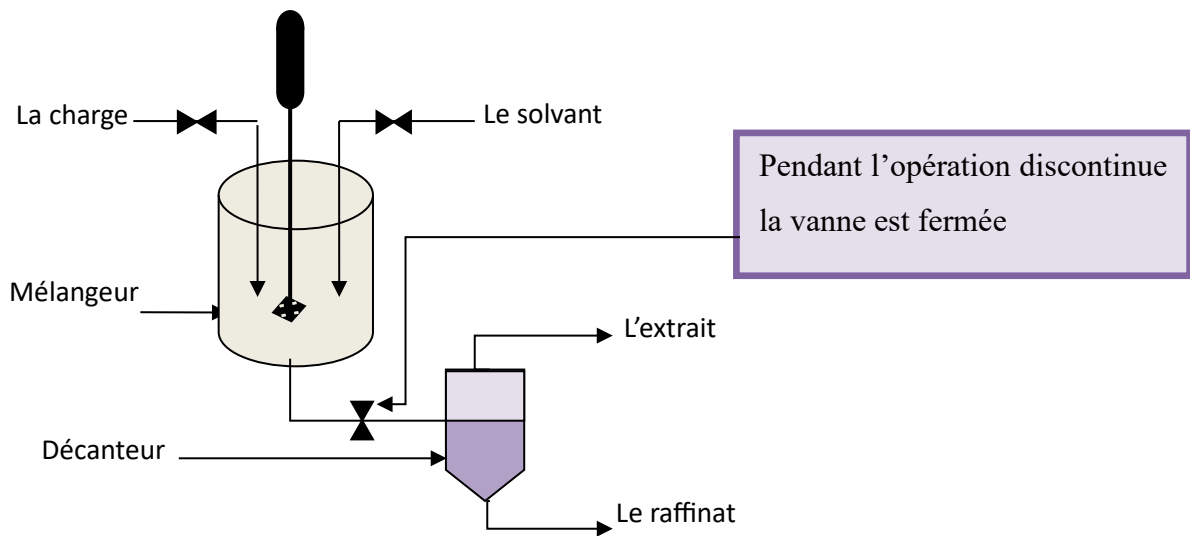


Figure III.3 : Exemple d'un mélangeur décanteur en discontinu.

III.2.2.2. Extraction continue

Pour des capacités importantes de l'ordre de 5000 tonnes/an en charge et plus, l'extraction continue s'impose. C'est évidemment l'extraction en continue qui est pratiquée en raffinerie sur les coupes pétrolières. La réalisation de ce mode peut être soit :

1. **A courants croisés** : la phase à traiter (raffinat) circule en continue dans une succession d'étages d'extraction, le solvant est introduit à chaque étage, tandis que l'extrait est évacué. La teneur en soluté du raffinat peut être réduite à la valeur désirée par l'augmentation du nombre d'étages. L'efficacité maximale est obtenue lorsque la quantité totale du solvant est divisée en charges égales utilisées dans chaque étage. Cette méthode exige une quantité importante de solvant. Elle est surtout utilisée au niveau des laboratoires ou pour de petites opérations industrielles.

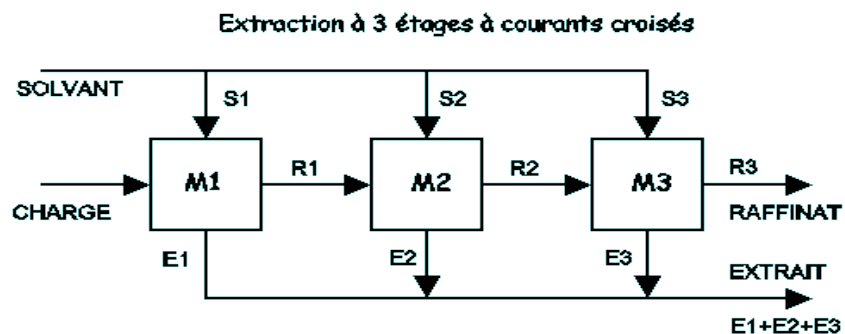


Figure III.4 : Schéma de principe de l'extraction à courant croisé.

Dans une extraction à courant croisés, ici à 3 étages, le solvant est (équitablement) réparti pour réaliser 3 extractions successives, la première sur la charge, la seconde sur le premier raffinat, la troisième sur le second raffinat. On obtient en fin d'opération un raffinat (ici R_3) et 3 extraits à 3 compositions différentes, le premier étant le plus concentré en soluté, le dernier le moins concentré. Les extraits sont mélangés entre eux dans la majorité des cas.

2. **A courants parallèles** : la charge et le solvant sont introduits en continu tandis que le raffinat et l'extrait sont évacués simultanément avec deux fonctionnements possibles (à co-courant ou à contre-courant) :

- **A co-courant**, la charge et le solvant voyagent ensemble dans l'installation. Cette méthode est la moins utilisée industriellement.

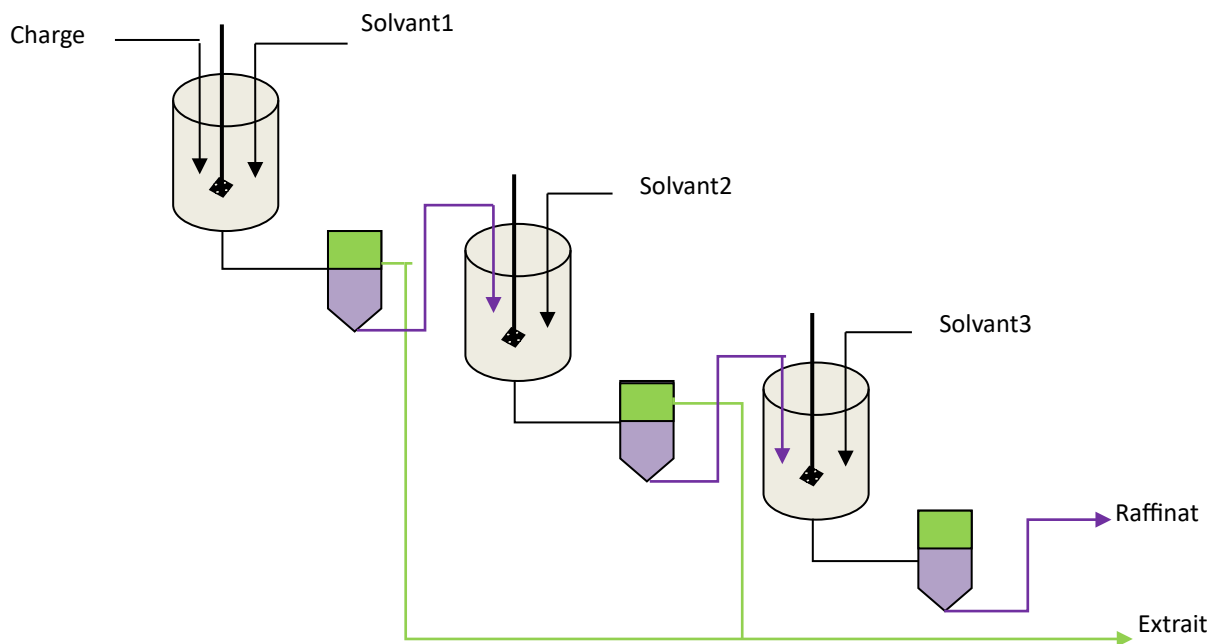


Figure III.5 : Exemple d'une cascade mélangeurs-décanteurs fonctionnent à co-courant.

- **A contre-courant**, le solvant et la charge entrent par les extrémités opposées, le raffinat et l'extrait sont récupérés en continu aux extrémités opposées (le raffinat sort par l'extrémité où entre le solvant tandis que l'extrait sort par l'extrémité où entre la charge). Cette méthode qui est la plus employée industriellement, présente l'avantage de consommer moins de solvant pour un taux d'extraction donné par rapport aux précédentes.

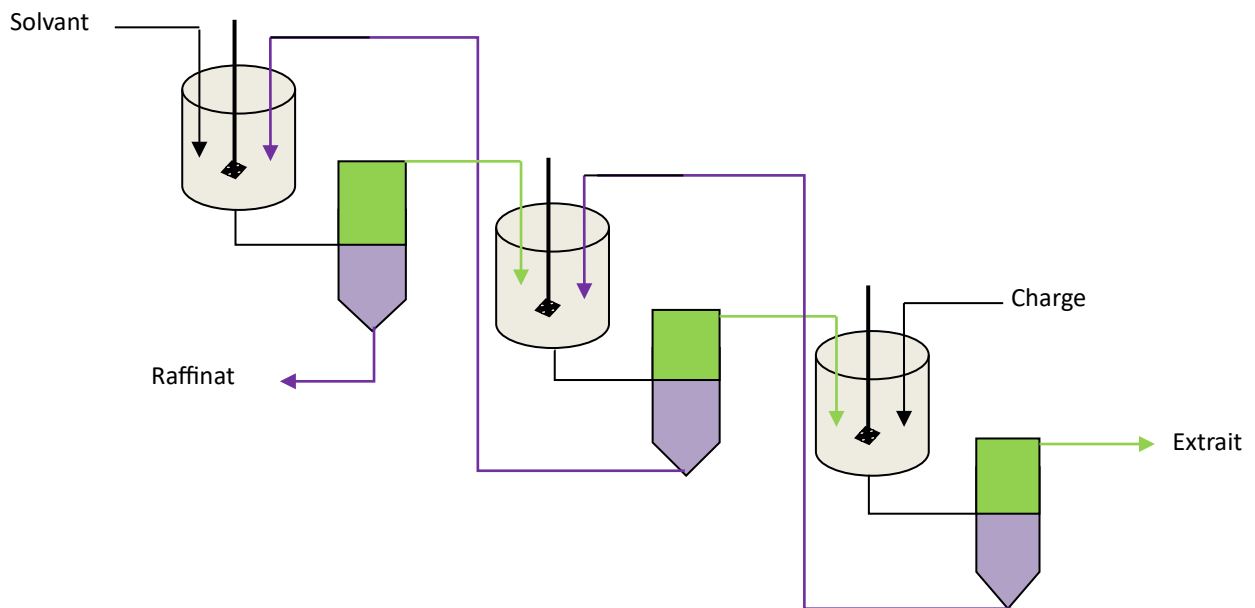


Figure III.6: Exemple d'une cascade mélangeurs-décanteurs fonctionnent à contre-courant.

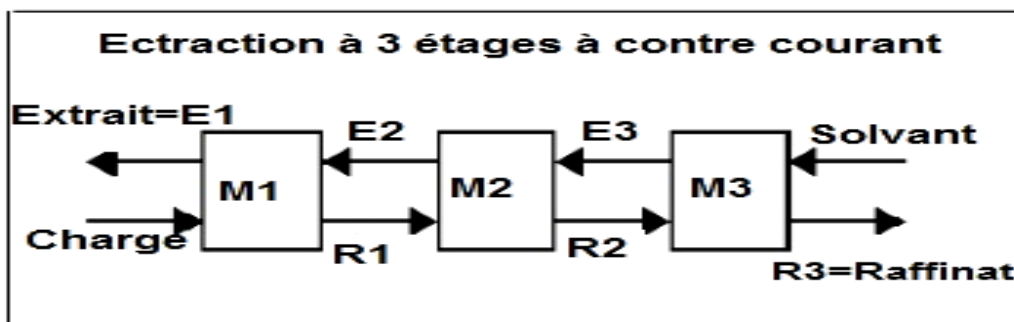


Figure III.7 : Schéma de principe de l'extraction à contre-courant .

III.3. TERMINOLOGIE ET DEFINITIONS

- **Charge/solution d'alimentation** : le mélange initial à séparer (phase source contient : soluté + diluant)
 - **Soluté** : le constituant que l'on cherche à extraire
 - **Diluant** : liquide contenant les solutés
- **Solvant d'extraction** : liquide destiné à extraire les solutés (phase réceptrice contient deux constituants : l'extractant 5 à 40% et le diluant 95 à 60 %).
 - **Extractant** : Agent d'extraction, responsable actif du transfert de masse, c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté de la phase aqueuse un complexe soluble dans la phase organique,

- **Diluant** : représente le constituant principal d'un solvant, c'est un composé qui n'aurait au principe aucune action sur le transfert de masse. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,), aromatiques (benzène, toluène,) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).
- **Extrait** : phase issue de l'opération contenant les solutés, cette phase est riche en solvant.
- **Raffinat** : phase résiduelle épuisée en soluté, cette phase est riche en diluant.
- **Phase lourde** : phase ayant la plus grande masse volumique.
- **Phase légère** : phase ayant la plus faible masse volumique.

III.4. NOTATIONS GENERALES

- **C** : débit ou masse de soluté (constituant de la charge le plus soluble dans le solvant).
- **D** : débit ou masse de diluant (constituant de la charge le moins soluble dans le solvant).
- **F** : débit ou masse de la charge contenant majoritairement du diluant et du soluté $F=(C+D)$.
- $x_{i/F}$, $X_{i/F}$: titre (teneur) et rapport massique en i (soluté, diluant ou solvant) dans la charge.
- **R** : débit ou masse du raffinat contenant majoritairement du diluant.
- $x_{i/R}$, $X_{i/R}$: titre et rapport massique en i (soluté, diluant ou solvant) dans le raffinat.
- **S** : débit ou masse du solvant.
- $y_{i/S}$, $Y_{i/S}$: titre et rapport massique en i (soluté, diluant ou solvant) dans le solvant ($y_{C/S}=0$ si le solvant utilisé est pur, exempt de soluté).
- **E** : débit ou masse de l'extrait contenant majoritairement du solvant et le soluté extrait.
- $y_{i/E}$, $Y_{i/E}$: titre et rapport massique en i (soluté, diluant ou solvant) dans l'extrait.

III.5. NOTIONS THEORIQUES

III.5.1. Coefficient de partage

Le partage d'un soluté entre les deux phases liquides à l'équilibre est donné par le coefficient de partage K . Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives du soluté dans l'extrait et le raffinat, lorsque l'équilibre des teneurs en soluté des phases est réalisé.

$$K = \frac{\text{Teneur en soluté dans l'extrait}}{\text{Teneur en soluté dans le raffinat}} = \frac{y_{C/E}}{x_{C/R}} \quad (1)$$

$$x_{C/R} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du raffinat}} \quad (2) \quad \text{et} \quad y_{C/E} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse de l'extrait}} \quad (3)$$

Le coefficient de partage varie avec la nature du soluté et du solvant et généralement avec les teneurs en soluté d'un mélange donné. Il varie aussi avec la température.

III.5.2. Sélectivité

La sélectivité est définie comme le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant dans les deux phases.

$$\beta = \frac{K}{K'} \quad (4)$$

$$K = \frac{y_{C/E}}{x_{C/R}} = \text{Coefficient de partage du soluté} \quad (5)$$

$$K' = \frac{y_{D/E}}{x_{D/R}} = \text{Coefficient de partage du diluant} \quad (6)$$

La sélectivité est une grandeur importante qui fournit le véritable critère de l'efficacité de l'extraction d'un solvant. En effet, un solvant est d'autant plus sélectif que le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant dans l'extrait et le raffinat est élevé.

Dans les extractions usuelles, la sélectivité est supérieure à l'unité. Si elle prend la valeur 1, l'extraction est impossible.

III.6. DIAGRAMME D'ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

La miscibilité partielle en phase liquide est un fait d'observation courante ; elle découle des interactions moléculaires qui, au sein d'une phase dense, s'exercent entre les constituants. Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les

interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité.

III.6.1 Cinétique d'extraction

Le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre aboutit à un état d'équilibre, pour lequel, les compositions des phases sont constantes, si le temps de contact est suffisant.

Pour déterminer le temps d'équilibre, on suit la concentration du soluté dans la phase aqueuse (raffinat) en fonction du temps. Dès que la phase organique est chargée de soluté (saturée), on fait la décantation.

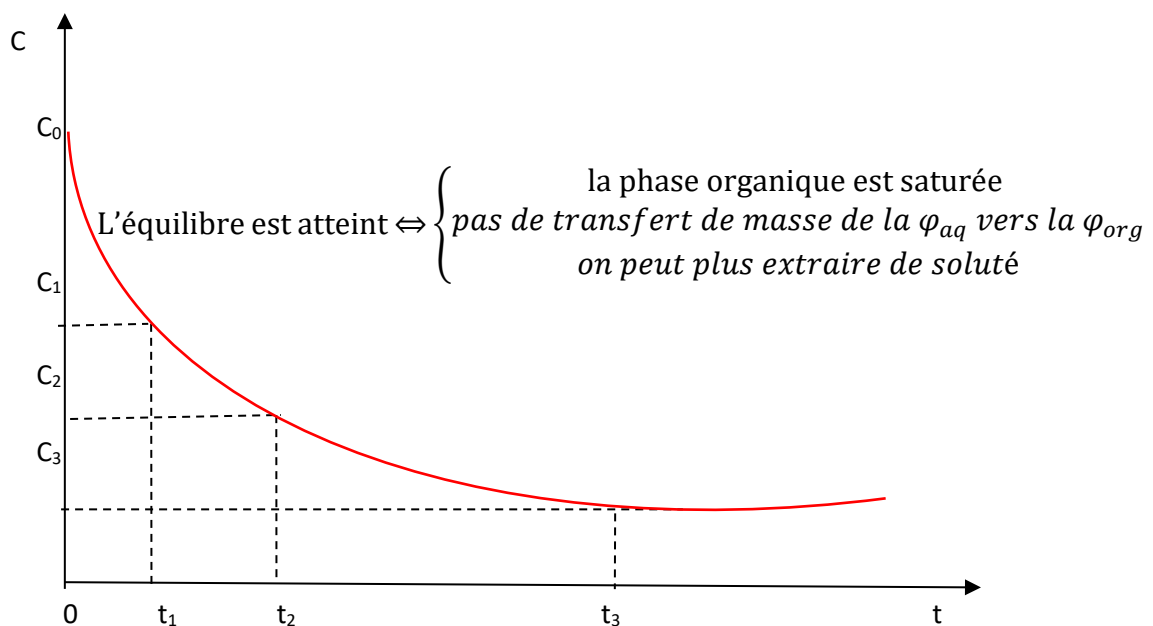


Figure III.8: Détermination du temps d'équilibre.

III.6.2. Diagramme d'équilibre des systèmes ternaires

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixées sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme rectangulaire. Ces représentations sont généralement associées à un diagramme de distribution.

III.6.2.1. Diagramme d'équilibre des systèmes immiscibles

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

La courbe de distribution représente la variation de la teneur ou le rapport en soluté dans l'extrait (y ou Y) en fonction de la teneur ou le rapport en soluté dans le raffinat (x ou X). La courbe représentative est une droite lorsque le coefficient de partage est constant, c'est à dire qu'il est indépendant des teneurs du soluté dans les phases.

Lorsque cette courbe peut être assimilée à une droite (distribution régulière), son coefficient directeur (pente) est appelé coefficient de partage et noté k . L'équilibre entre les phases est alors traduit par l'expression $y = Kx$ ou $Y = KX$.

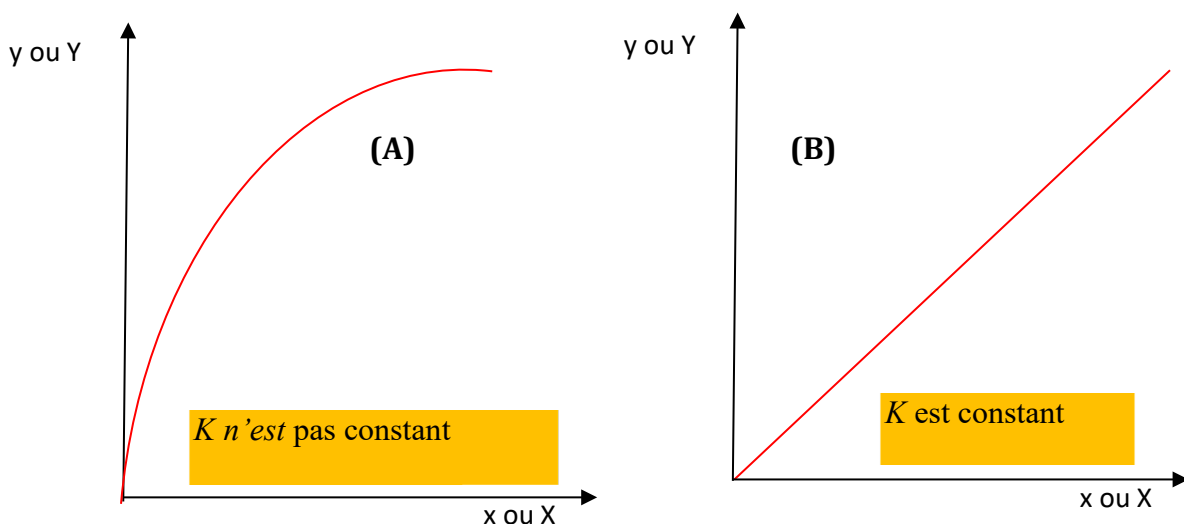


Figure III.9 : Diagramme de distribution.

(A) : Distribution irrégulière, **(B)** : Distribution régulière

III.6.2.2. Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type 3/1

Il n'est pas toujours possible de trouver un solvant parfaitement insoluble dans le diluant ; les **deux phases sont alors partiellement miscibles**, une certaine quantité de diluant est soluble dans le solvant et réciproquement une certaine quantité de solvant est soluble dans le diluant. Le diagramme de distribution ci-dessus ne permet pas de représenter la composition des phases. Pour résoudre ce problème, on a recours à une représentation graphique appelée diagramme d'équilibre triangulaire sur lequel, on reporte les

compositions (en D, S 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).

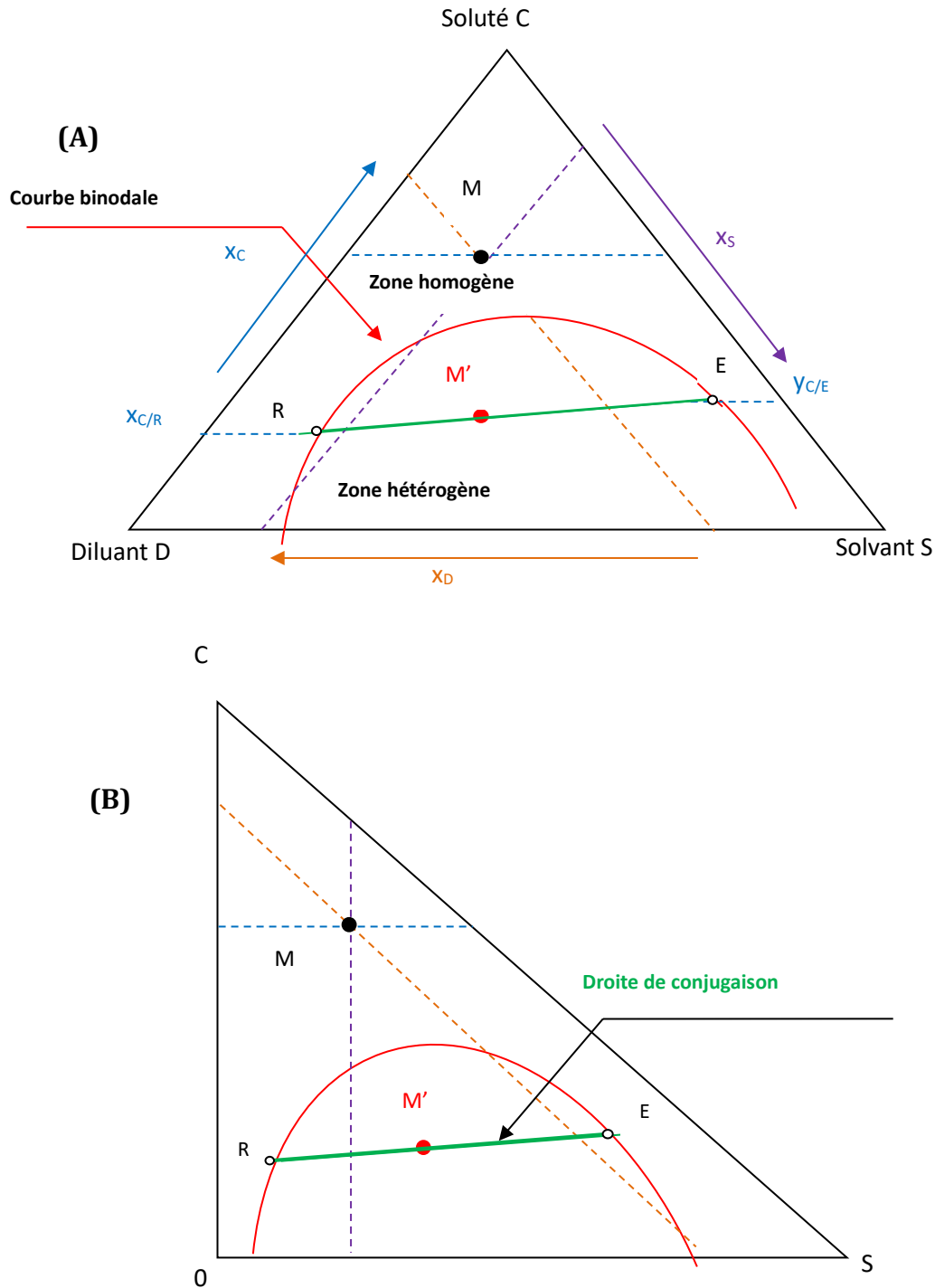


Figure III.10 : Illustre des exemples de diagramme d'équilibre triangulaire type (3/1).

(A) : Diagramme équilatérale, (B) : Diagramme rectangle

Lecture des diagrammes d'équilibre triangulaires :

L'utilisation d'un diagramme triangulaire découle des règles générales suivantes :

- Chaque sommet représente un constituant pur du ternaire. Le sommet inférieur droit représente le solvant, le sommet supérieur représente le soluté. Le dernier sommet (inférieur gauche) représente évidemment le diluant ;
- Chaque côté du triangle représente les mélanges des deux composants qui sont caractérisés par les sommets situés aux bouts de ce côté ;
- La composition de chaque mélange de 3 composants peut être représentée graphiquement par un point M situé à l'intérieur du triangle de coordonnées ($x_{C/M}$, $x_{S/M}$, $x_{D/M}$) ;
- Le titre massique en chacun des composants ($x_{C/M}$, $x_{S/M}$, $x_{D/M}$) est déterminé en traçant à partir du point M des segments de droites parallèles aux côtés et opposés aux sommets, et de lire les titres sur les axes formés par les côtés.
- $x_{C/M} + x_{S/M} + x_{D/M} = 1$.
- Sur ce diagramme, la courbe binodale tracée à l'intérieur du triangle représente la limite de miscibilité des deux phases liquides, elle sépare le triangle en 2 zones : une zone homogène et une zone hétérogène
- Au-dessus de la courbe binodale, le mélange représenté par le point M serait homogène
- Soit M'un point de la zone hétérogène. Il représente un système qui, après décantation, se sépare, à l'équilibre, en deux phases :
 - ✓ Un extrait, noté E dont le titre en soluté est $y_{C/E}$.
 - ✓ Un raffinat, noté R dont le titre en soluté est $x_{C/R}$.

Les points E et R sont reliés par une droite appelée **droite de conjugaison**. Ils sont situés sur la courbe binodale.

III.6.2.3. Diagramme d'équilibre des systèmes partiellement miscibles type3/2

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

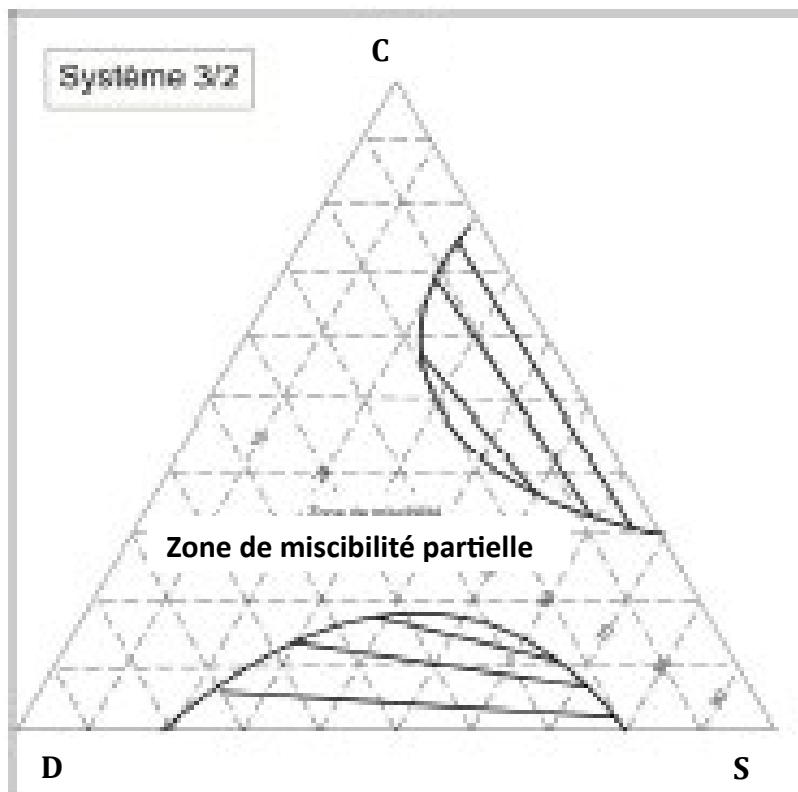
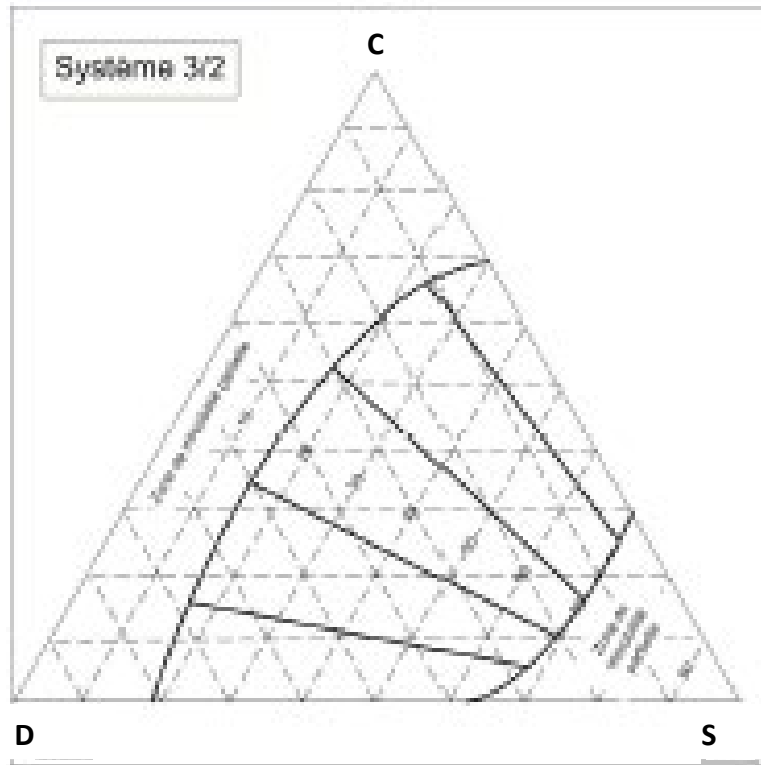


Figure III.11 : Exemples de diagramme d'équilibre triangulaire type (3/2).

Remarque : La Courbe d'équilibre peut être obtenue soit en reportant directement les points (x,y) , soit selon la construction de la figure ci-dessous.

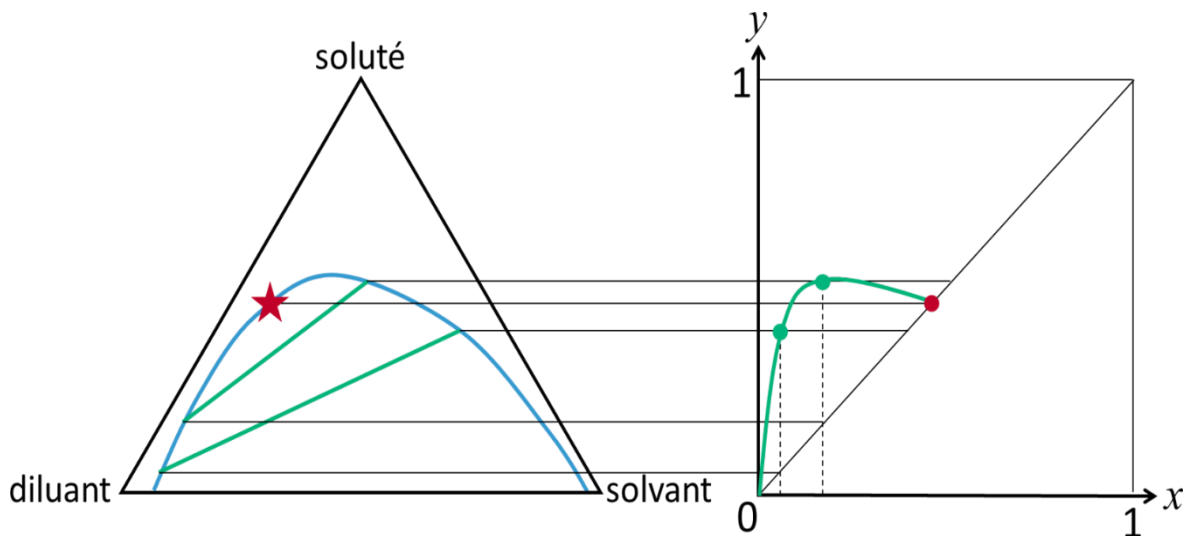


Figure III.12 : Construction de la courbe d'équilibre à partir des conodales.

III.7. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE À CONTACT SIMPLE

L'Extraction à contact simple consiste à réaliser un mélange hétérogène intime M de la charge contenant le soluté à extraire et du solvant et à séparer par décantation chacune des deux phases formées : l'extrait, phase riche en solvant, vers laquelle a transféré tout ou partie du soluté, et le raffinat, phase pauvre en solvant. L'extrait et le raffinat doivent ensuite être débarrassés du solvant qu'ils contiennent, par tout moyen de séparation adapté, le plus généralement par distillation.

Cette opération qui ne donne qu'une extraction incomplète, s'utilise surtout au niveau du laboratoire et très rarement dans l'industrie.

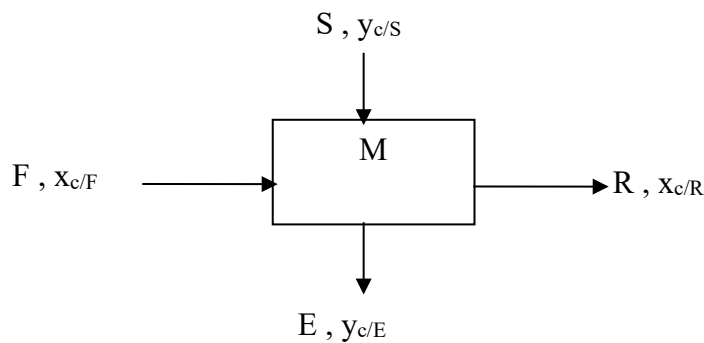


Figure III.13 : Schéma de principe de l'extraction à contact simple.

III.7.1 Solvant et diluant partiellement miscibles

Lorsque le solvant et le diluant sont partiellement miscibles, on a affaire à deux mélanges ternaires : Raffinat= (soluté+ diluant + solvant) et Extrait= (soluté + solvant +diluant), Dans le cas général, les équations de bilan de matière partiel doivent tenir compte de la présence des trois constituants dans chaque phase, et notamment raffinat et extrait. Dans ce cas, la résolution du bilan sera souvent réalisée par détermination des compositions des phases sur le diagramme triangulaire équilatéral ou rectangle.

Les propriétés de l'extraction simple ressortent de l'analyse de la figure III.14, qui représente un équilibre de type I (Isotherme fermée).

Pour qu'il puisse y avoir extraction, une condition nécessaire est que le mélange de la charge et du solvant forme deux phases liquides. Sachant que le point M représentatif de ce mélange est situé sur la droite SF, avec, selon **la règle de bras de levier** :

$$\frac{\overline{MS}}{\overline{MF}} = \frac{F}{S} \quad (7)$$

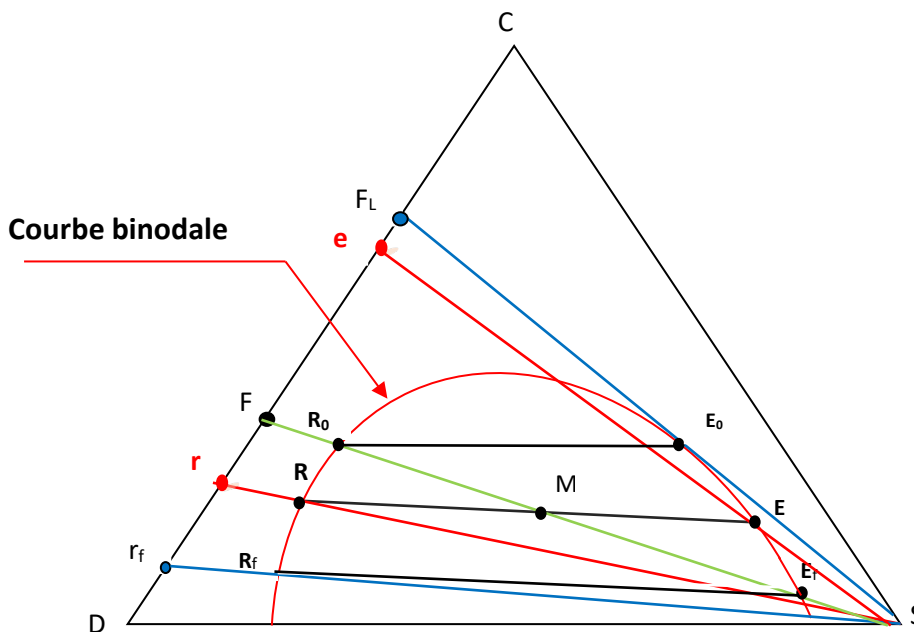


Figure III.14 : Limites de l'extraction à contact simple.

D'après les règles d'utilisation du diagramme ternaire, on en déduit que :

- La charge doit avoir une teneur en soluté inférieure à celle de la charge limite F_L , dont la position sur le côté CD du triangle est fixée par la tangente issue de S à l'isotherme d'équilibre.
- Pour une charge donnée, le taux de solvant à mettre en œuvre S/F doit être compris entre deux limites : $(S/F)_{\min}$ et $(S/F)_{\max}$ telles que, si R_0 et E_f sont respectivement les points d'intersection de la droite SF avec la branche des raffinats et la branche des extraits de l'isotherme de solubilité, l'on ait :

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{\min} = \frac{\overline{R_0F}}{\overline{R_0S}} \quad (8) \quad \text{et} \quad \left(\frac{S}{F}\right)_{\max} = \frac{\overline{E_fF}}{\overline{E_fS}} \quad (9)$$

Avec un taux de solvant compris entre ces deux limites, tout mélange de la charge et du solvant évolue vers deux phases en équilibre E et R situées sur la courbe binodale entre les lignes d'équilibre R_0E_0 et R_fE_f .

Les compositions de ces phases peuvent être directement lues sur le diagramme en traçant la ligne d'équilibre ER passant par le point M figurant le mélange ; leurs débits massiques se calculent le plus aisément par les relations :

Bilan matière :

$$\text{Bilan global: } F+S = R+E=M \quad (10)$$

$$\text{Bilan en soluté : } Fx_{C/F} + Sy_{C/S} = Rx_{C/R} + Ey_{C/E} = Mx_{C/M} \quad (11)$$

$$\text{Bilan en diluant : } Fx_{D/F} + Sy_{D/S} = Rx_{D/R} + Ey_{D/E} = Mx_{D/M} \quad (12)$$

$$\text{Bilan en solvant : } Fx_{S/F} + Sy_{S/S} = Rx_{S/R} + Ey_{S/E} = Mx_{S/M} \quad (13)$$

Règle de bras de levier :

$$\frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{R}{E} \quad (14)$$

Après séparation du solvant, l'extrait E devient l'extrait final **e**, situé sur le côté DC du triangle, entre F et F_L , et le raffinat R devient **r**, situés entre F et r_f .

Remarque :

$$\text{Soluté cédé} = Fx_{C/F} - Rx_{C/R} \quad (15)$$

$$\text{Soluté extrait} = E y_{C/E} - Sy_{C/S \rightarrow 0} \quad (16)$$

$$\text{Rendement de l'extraction: } R = \frac{Fx_{C/F} - Rx_{C/R}}{Fx_{C/F}} = \frac{E y_{C/E} - Sy_{C/S \rightarrow 0}}{Fx_{C/F}} \quad (17)$$

III.7.2. Solvant et diluant totalement immiscibles

Lorsque le solvant et le diluant peuvent être considérés comme totalement immiscibles, ce qui est souvent le cas, lorsque les titres en solutés restent faibles, on a affaire à deux mélanges binaires. (Raffinat=soluté+diluant) et (Extrait=soluté+solvant), donc il n'est plus nécessaire de représenter chaque phase par les compositions en chacun des trois constituants puisque :

- Il n'y a pas de solvant dans les phases (charge et raffinat)

$$\Rightarrow \begin{cases} F = C + D \Leftrightarrow x_{S/F} = 0 \\ R = C_{rés} + D \Leftrightarrow x_{S/R} = 0 \end{cases}$$
- Il n'y a pas de diluant dans les phases (solvant et extraits)

$$\Rightarrow \begin{cases} S = \text{Solvant pur} \Rightarrow y_{C/S} = 0 \text{ et } y_{D/S} = 0 \\ E = C_{ext} + S \Leftrightarrow y_{D/E} = 0 \end{cases}$$

Le diluant présent dans la charge se retrouve alors totalement dans le raffinat :

$$F x_{D/F} = R x_{D/R} = D \quad (18)$$

Et le solvant introduit dans l'étage se retrouve intégralement dans l'extrait :

$$S = E y_{D/E} \quad (19)$$

En conséquence, on trace alors la répartition du soluté dans chaque phase en utilisant uniquement le titre massique (ou rapport massique) en soluté dans cette phase.

Le titre en diluant ou en solvant, selon la nature de la phase considérée, est alors le complémentaire à 100% ou 1 du titre en soluté .

L'équilibre (ou partage) du soluté entre chaque phase est ainsi représenté par la courbe de distribution (d'équilibre).

Les équations de bilan partiel se simplifient:

$$\textbf{Bilan en soluté} : F x_{C/F} + S y_{C/S} = R x_{C/R} + E y_{C/E} \Leftrightarrow F x_{C/F} = R x_{C/R} + E y_{C/E} \quad (20)$$

$$\textbf{Bilan en diluant} : F x_{D/F} + S y_{D/S} = R x_{D/R} + E y_{D/E} \Leftrightarrow F(1 - x_{C/F}) = R(1 - x_{C/R}) \quad (21)$$

$$\textbf{Bilan en solvant} : F x_{S/F} + S y_{S/S} = R x_{S/R} + E y_{S/E} \Leftrightarrow S = E(1 - y_{C/E}) \quad (22)$$

Pour simplifier les calculs, on utilise préférentiellement les courbes d'équilibre ou de distribution tracées en rapports massiques X et Y

Remarque :

$$\bullet \quad X_{C/F} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du diluant}} \Big|_F = \frac{F x_{C/F}}{D} = \frac{F x_{C/F}}{F(1-x_{C/F})} = \frac{x_{C/F}}{1-x_{C/F}} \quad (23)$$

$$\bullet \quad X_{C/R} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du diluant}} \Big|_R = \frac{R x_{C/R}}{D} = \frac{R x_{C/R}}{R(1-x_{C/R})} = \frac{x_{C/R}}{1-x_{C/R}} \quad (24)$$

$$\bullet Y_{C/E} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse du solvant}} \Big|_E = \frac{E y_{C/E}}{S} = \frac{E y_{C/E}}{E(1-y_{C/E})} = \frac{y_{C/E}}{1-y_{C/E}} \quad (25)$$

Le bilan en soluté devient :

$$D X_{C/F} = D X_{C/R} + S Y_{C/E} \quad (26)$$

L'équation devient :

$$Y_{C/E} = \frac{D}{S} X_{C/F} - \frac{D}{S} X_{C/R} \quad (27)$$

C'est l'équation d'une droite appelée droite opératoire de pente : $\left(-\frac{D}{S}\right)$.

L'extrait et le raffinat étant à l'équilibre, il existe un couple $(Y_{C/E}, X_{C/R})$ situé sur la courbe de partage et vérifiant l'équation de la droite opératoire. Le point d'intersection de la courbe de partage et de la droite opératoire fournit les coordonnées de ce point.

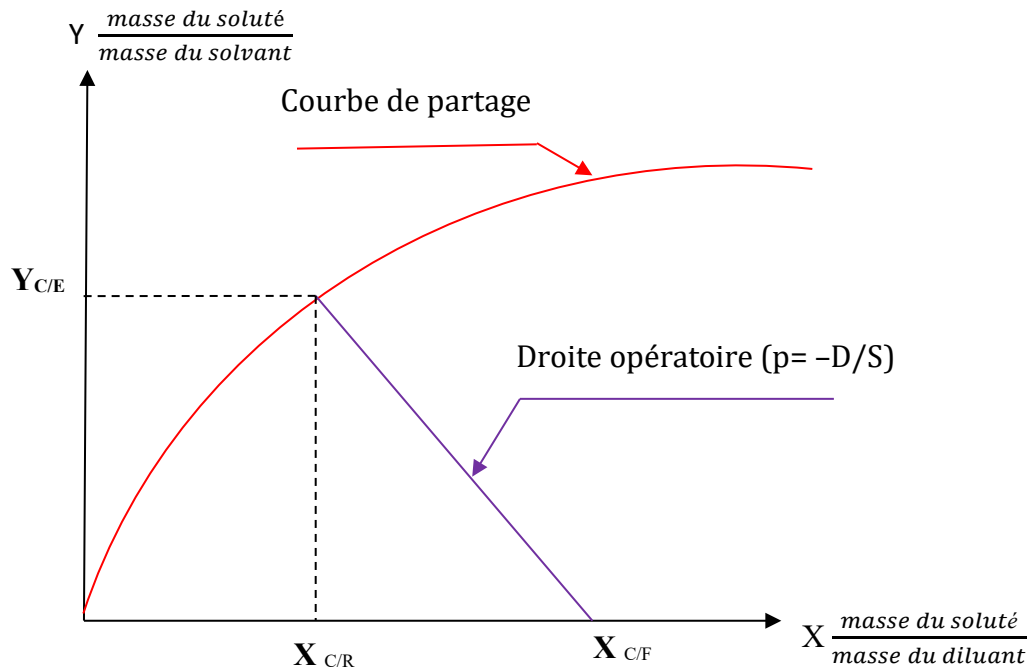


Figure III.15 : Détermination de la composition du Raffinat et de l'extrait à l'aide du diagramme de distribution (quelque soit la teneur en soluté).

• Cas des solutions diluées ($x_{C/F} < 5\%$)

L'immiscibilité des solvants et la faible teneur en soluté permettent de considérer que :

$$x_{C/F} \approx X_{C/F} \text{ et } y_{C/E} \approx Y_{C/E}$$

L'équation devient :

$$y_{C/E} = \frac{D}{S} x_{C/F} - \frac{D}{S} x_{C/R} \quad (28) \text{ de pente : } \left(-\frac{D}{S}\right)$$

Afin de déterminer les titres massiques en soluté de l'extrait ($y_{C/E}$) et du raffinat ($x_{C/R}$), on trace de la même manière que précédemment la droite opératoire sur le diagramme de distribution.

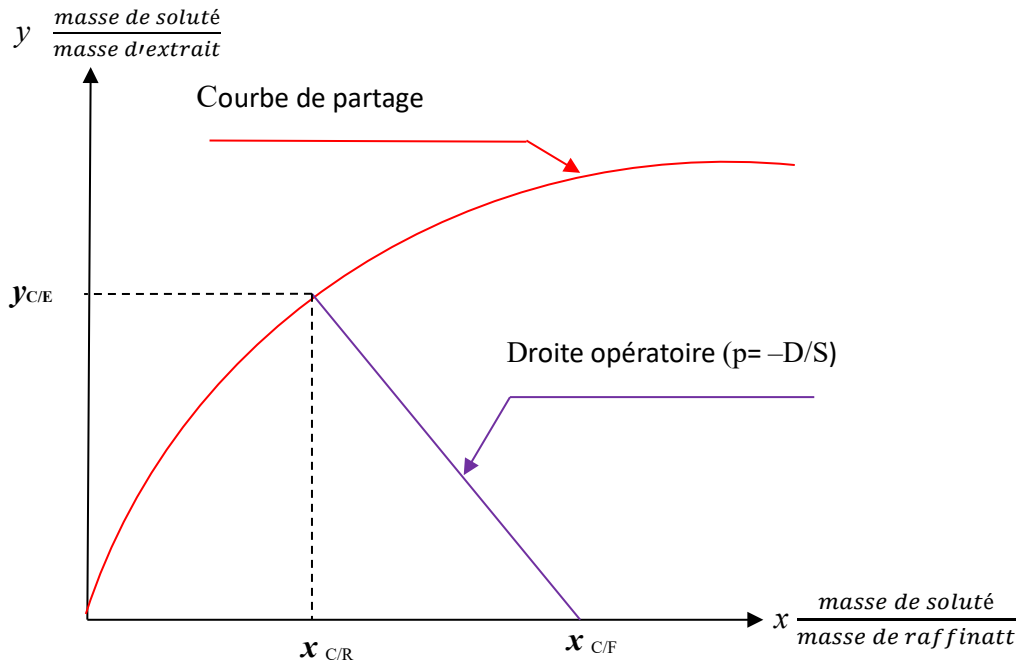


Figure III.16 : Détermination de la composition du Raffinat et de l'extrait à l'aide du diagramme de distribution (solution diluée).

III.8. EXTRACTION A CONTACT MULTIPLE

L'extraction multi-étage consiste en une suite d'extractions en un étage telle que, le raffinat du premier étage est repris par du solvant frais dans le deuxième étage, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un raffinat ayant la pureté désirée. La figure III.17 illustre le principe de ce mode d'extraction. Le taux de solvant à utiliser à chaque étage peut être choisi librement, pourvu qu'il réponde aux critères définis pour l'extraction en un étage. En pratique industrielle, il doit être optimisé, de manière à minimiser la quantité totale de solvant mis en œuvre avec un nombre d'étages donné.

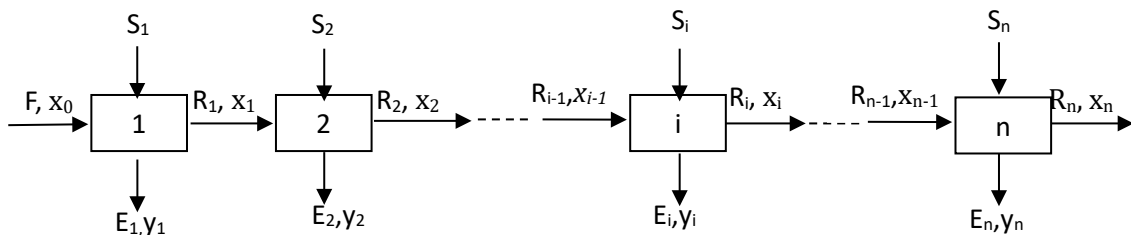


Figure III.17 : Schéma de principe de l'extraction multiétages à courant croisé simple.

Notations :

$x_0 = x_{C/F}$: Titre massique de soluté C dans la charge F.

$x'_0 = x_{D/F}$: Titre massique de diluant D dans la charge F.

$x_1, x_2, x_i \dots \dots \dots x_n$: Titres massiques de soluté C dans les raffinats ($R_1, R_2, R_i \dots \dots R_n$).

$x'_1, x'_2, x'_i, \dots \dots \dots x'_n$: Titres massiques de diluant D dans les raffinats ($R_1, R_2, R_i \dots \dots R_n$).

$y_1, y_2, y_i \dots \dots \dots y_n$: Titres massiques de soluté C dans les extraits ($E_1, E_2, E_i \dots \dots E_n$).

$y'_1, y'_2, y'_i, \dots \dots \dots y'_n$: Titres massiques de solvant S dans les extraits ($E_1, E_2, E_i \dots \dots E_n$).

$S_1 = S_2 = S_i = \dots \dots \dots S_n = S/n, (S = \sum_{i=1}^n S_i)$

III.8.1. Détermination du nombre d'étages théoriques

III.8.1.1 Utilisation du diagramme d'équilibre triangulaire

Les grandeurs caractéristiques à déterminer sont les mêmes que dans le cas monoétage, avec en plus le nombre d'étages théoriques pour aboutir à un taux d'extraction donné.

Chaque étage est représenté par un point M_i représentant le mélange réalisé dans l'étage i , il y a apparition de deux phases en équilibre, l'extrait E_i et le raffinat R_i , dont les points représentatifs sont situés sur la courbe binodale et obtenus en traçant la droite de conjugaison passant par M_i , le premier étage étant défini comme indiqué dans le cas monoétage, on poursuit la construction jusqu'à $n^{ième}$ étage, pour lequel le raffinat R_n répond à la spécification de la pureté désirée.

Règle des moments (règle de bras de levier)

$$\frac{\overline{M_1 S_1}}{\overline{M_1 F}} = \frac{F}{S_1} \quad (29) \quad \text{et} \quad \frac{\overline{M_i E_i}}{\overline{M_i R_i}} = \frac{R_i}{E_i} \quad (30)$$

Bilan matières :

Bilan matière global : $F + \sum_{i=1}^n S_i = R_n + \sum_{i=1}^n E_i$ (31)

Bilan en soluté : $F \cdot x_0 = R_n \cdot x_n + \sum_{i=1}^n E_i \cdot y_i$ (32)

Bilan global à l'étage i quelconque : $R_{i-1} + S_i = R_i + E_i$ (33)

Bilan en soluté à l'étage i quelconque : $R_{i-1} \cdot x_{i-1} = R_i \cdot x_i + E_i \cdot y_i = M_i x_{C/M_i}$ (34)

Bilan global à l'étage 1 : $F + S_1 = R_1 + E_1 = M_1$ (35)

Bilan en soluté à l'étage 1 : $F \cdot x_0 = R_1 \cdot x_1 + E_1 \cdot y_1 = M_1 x_{C/M_1}$ (36)

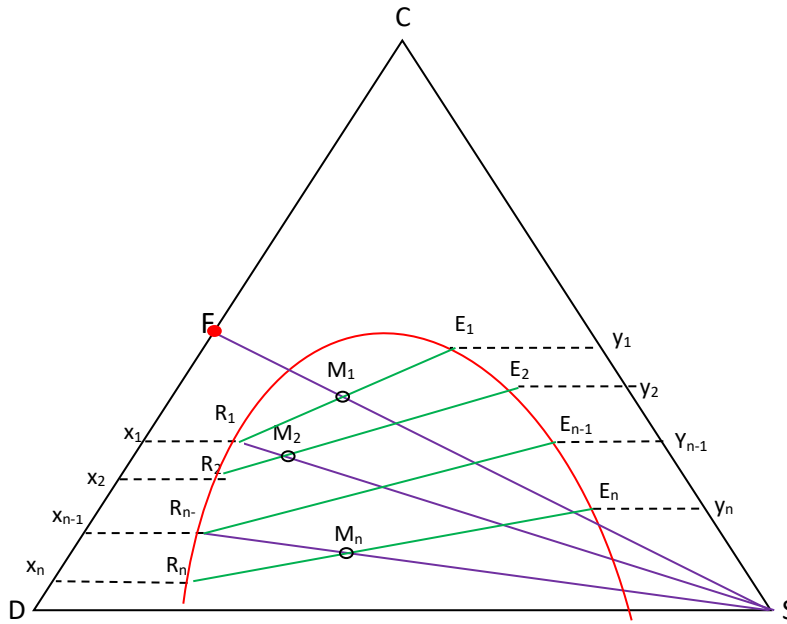


Figure III.18 : Extraction multiétages à courant croisé. Détermination du nombre d'étages à l'aide du diagramme d'équilibre ternaire.

III.8.1.2. Utilisation de la courbe de distribution

Le diluant présent dans la charge se retrouve alors totalement dans les raffinats :

$$F x'_0 = R_1 x'_1 = \dots = R_i x'_i = \dots = R_n x'_n = \dots = D \quad (37)$$

Et le solvant introduit dans un étage se retrouve intégralement dans l'extract :

$$S_1 = E_1 y'_1 \dots S_i = E_i y'_i \dots S_n = E_n y'_n \quad (38)$$

Le bilan en soluté à l'étage i quelconque devient :

$$D \cdot \frac{x_{i-1}}{x'_{i-1}} = D \cdot \frac{x_i}{x'_{i-1}} + S_i \cdot \frac{y_i}{y'_i} \quad (39)$$

On obtient finalement, pour le soluté C, la relation suivante :

$$D \cdot X_{i-1} = D \cdot X_i + S_i \cdot Y_i \quad (40)$$

L'équation de la droite opératoire est :

$$Y_i = -\frac{D}{S_i} (X_i - X_{i-1}) \quad (41), \text{ de pente } \left(-\frac{D}{S_i}\right)$$

Cette équation passe par les points de coordonnées $(X_{i-1}, 0)$ et (X_i, Y_i) . Sachant que le point (X_i, Y_i) est également un point de la courbe de distribution du soluté tracée en coordonnées XY.

- **Dans le cas des solutions diluées :**

L'immiscibilité des solvants et la faible teneur en soluté permettent de considérer que :

$$X_{C/F} \approx x_{C/F} \text{ et } Y_{C/E} \approx y_{C/E}$$

L'équation de la droite opératoire devient :

$$y_i = -\frac{D}{S_i}(x_i - x_{i-1}) \quad (41), \text{ de pente : } \left(-\frac{D}{S_i}\right)$$

L'évolution des compositions des extraits et des raffinats, quel que soit la teneur en soluté, au cours d'une extraction à n étages peut être représentée sur le diagramme de distribution.

On trace pour chaque étage la droite opératoire, le point d'intersection avec la courbe de distribution donne comme dans le cas de l'extraction monoétage les titres de l'extrait et du raffinat à chaque étage, la marche à suivre à chaque étage est illustrée sur la figure III.19 (méthode graphique de Mac Cab et Theile).

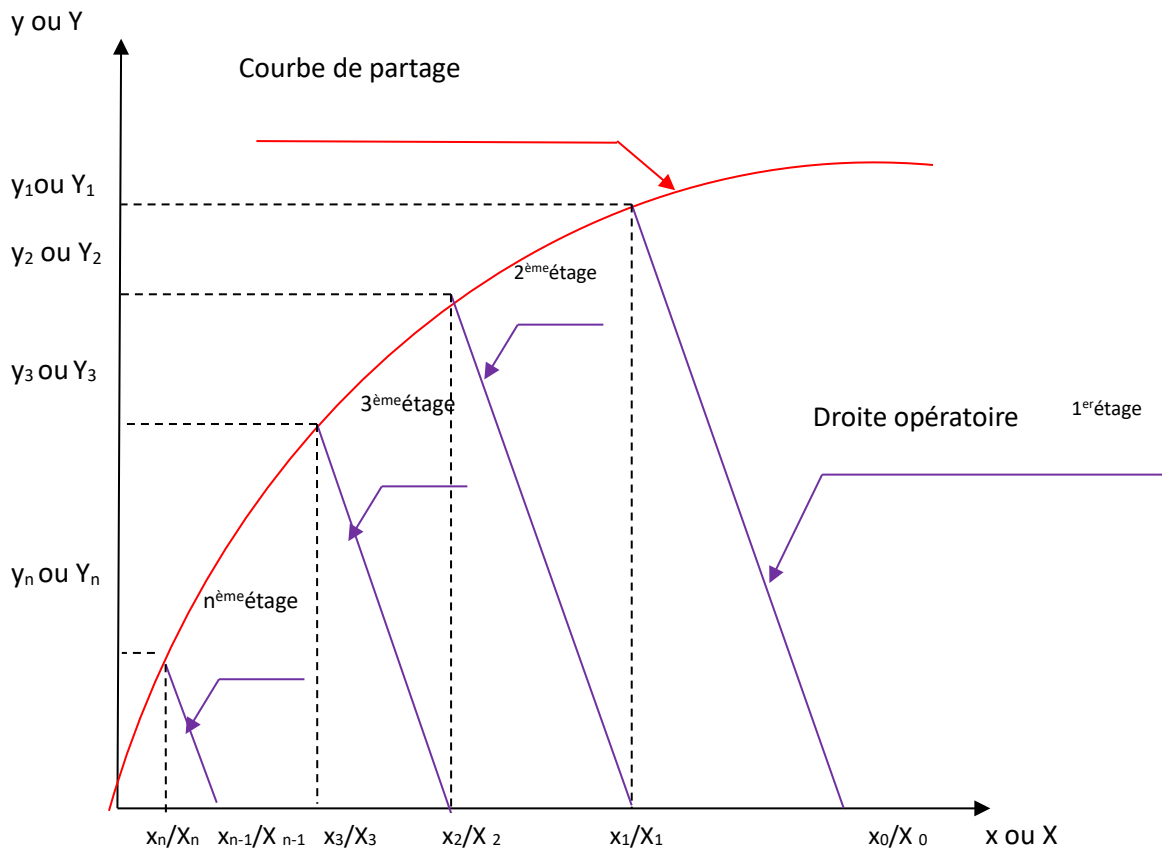


Figure III.19: Extraction multi-étage à courant croisé. Détermination du nombre d'étages à l'aide de diagramme de distribution.

III.9 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE À CONTRE COURANT SIMPLE

L'extraction à contre-courant simple est le mode d'extraction qui consiste essentiellement à faire cheminer en sens opposé dans les divers étages l'extrait qui s'enrichit en soluté et le raffinat qui s'appauvrit au cours des extractions successives avec le solvant.

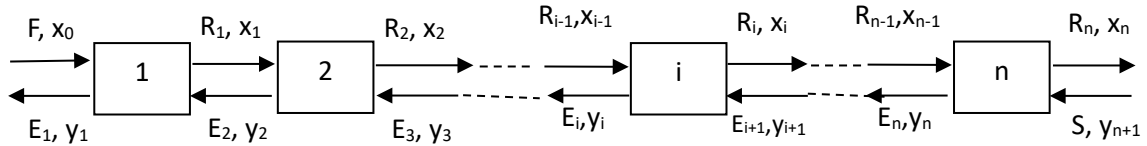


Figure III.20 : Schéma de principe de l'extraction à contre-courant simple.

III.9.1. Solvant et diluant partiellement miscibles

Bilans matières :

Bilan matière global : $F + S = R_n + E_1$ (42)

Bilan en soluté : $F \cdot x_0 + S y_{n+1} = R_n \cdot x_n + E_1 \cdot y_1$ (43)

En considérant que le solvant est pur : $y_{n+1} = 0$

Le bilan en soluté devient : $F \cdot x_0 = R_n \cdot x_n + E_1 \cdot y_1$ (44)

Bilan global à l'étage i quelconque : $R_{i-1} + E_{i+1} = R_i + E_i$ (45)

On aura pour :

L'étage 1 : $F + E_2 = R_1 + E_1$ (46)

L'étage 2 : $R_1 + E_3 = R_2 + E_2$ (47)

L'étage 3 : $R_2 + E_4 = R_3 + E_3$ (48)

• • • • •
 • • • • •
 • • • • •
 • • • • •

L'étage n : $R_{n-1} + E_{n+1} = R_n + E_n$ (49)

De ces relations, il ressort :

$F - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = R_3 - E_4 = \dots = R_n - S = P$ (50)

Les équations de bilan se traduisent par le fait que toutes les droites de bilan joignant les points, représentant deux phases de même niveau coupent en P.

Où P est un mélange fictif que l'on met pour les besoins de la méthode de résolution graphique ci-dessous.

III.9.1.1. Détermination du point de récurrence P

En pratique, la charge F et le solvant sont connus en débit et en composition, leurs points représentatifs peuvent être positionnés sur le diagramme triangulaire. Pour un mélange ternaire, il suffit de fixer deux autres variables pour une résolution graphique directe : la teneur en soluté de l'extrait E_1 et du raffinat R_n . Puisque l'extrait final E_1 est connu en composition, son point représentatif peut être aussi positionné sur le diagramme triangulaire. Pour situer R_n , il suffit de situer M sur SF tel qu'il partage le segment dans un rapport égal au taux de solvant. R_n est à l'intersection de la droite ME_1 avec la courbe binodale. Par conséquent, lorsque F, E_1 , R_n et S sont définis et positionnés sur le diagramme triangulaire, il suffit de tracer les segments de droite FE_1 et R_nS pour placer P à leur intersection (figure III.21). Le point P devient alors le point de récurrence.

Lois bras de levier : $S/F = MF/MS$ (51)

$$E_1/R_n = MR_n/ME_1$$
 (52)

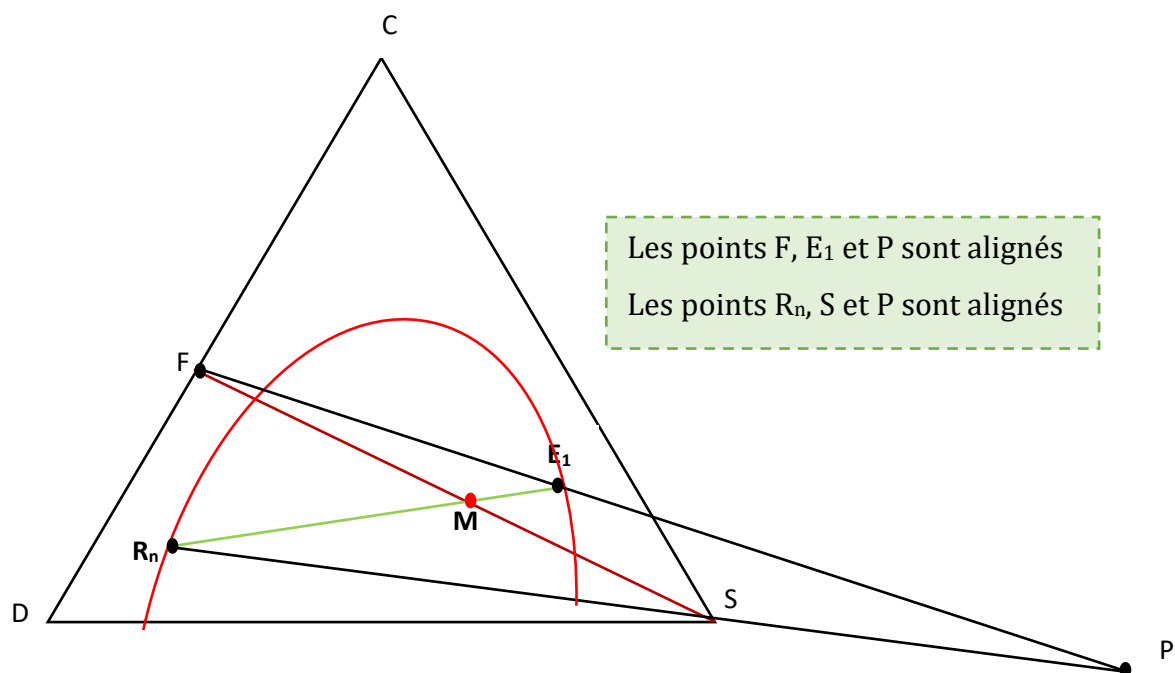


Figure III.21 : Extraction à contre-courant simple. Détermination du point de récurrence P.

III.9.1.2. Détermination du nombre d'étages théoriques

La détermination du nombre d'étages théoriques consiste à tracer les lignes d'équilibres correspondants aux extraits et raffinats issus des étages 1,2,...,n, en exploitant

alternativement les relations d'équilibres et de bilan. La détermination du nombre d'étages théoriques se fait de la manière suivante :

- On trace les droites FE_1 et R_nS , ces droites se coupent au point P ;
- Connaissant E_1 , on peut déterminer R_1 par la ligne d'équilibre E_1R_1 ;
- Puisque R_1 et E_2 sont deux phases de même niveau, on peut déterminer E_2 , en traçant la droite opératoire R_1P qui coupe la courbe binodale en E_2 ;
- Connaissant E_2 , on détermine R_2 et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrive à une valeur proche du raffinat final désiré R_n .
- Le nombre de lignes d'équilibres tracées correspondants représente le nombre d'étages théoriques.

La démarche graphique des étages théoriques est illustrée sur la figure III.22

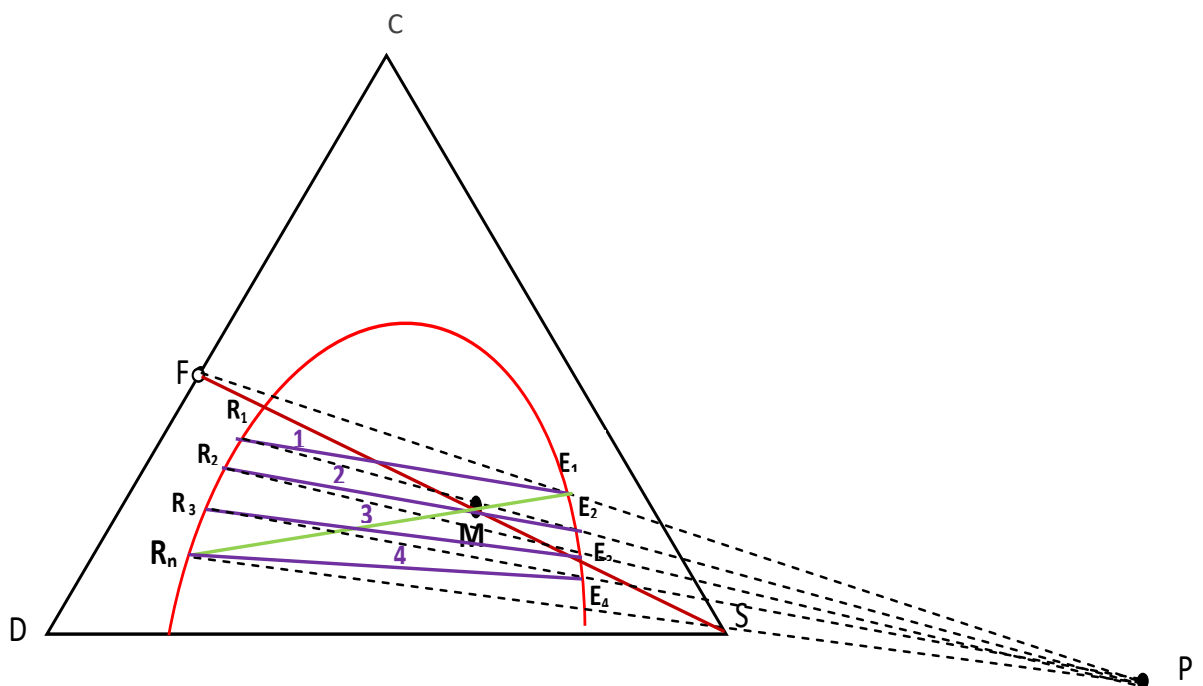


Figure III.22: Extraction à contre-courant simple. Détermination du nombre d'étages théorique à l'aide du diagramme ternaire.

Dans cet exemple, on s'est fixé un taux de solvant conduisant à un nombre fini d'étages (ce nombre est égal à quatre).

III.9.1.3. Limites de l'extraction à contre-courant simple

Lorsque la charge est définie en débit et composition, le taux de solvant doit être choisi à l'intérieur d'un intervalle dont nous allons préciser graphiquement les bornes.

a) Taux de solvant minimum

En diagramme triangulaire, si une droite de bilan tend à se confondre avec une ligne d'équilibre, la détermination du nombre d'étages ne peut se poursuivre normalement. On est confronté à cette situation lorsque le taux de solvant choisi est insuffisant. La figure III.23 représente le sens du déplacement des points M, E₁ et P lorsqu'on diminue le taux de solvant. Soit J le point d'intersection de SF avec la courbe binodale (branche des extraits). Lorsque M est en M_L, E₁ est en E_L et P en P_L, la ligne d'équilibre passant par E₁ étant alors confondue avec la droite de bilan FE₁P ; elle devient infranchissable. On se trouve dans une situation où l'on accumule les étages sans que l'extraction ne progresse réellement. Donc pour un débit minimum de solvant, on a un nombre d'étages théoriques infini. L'extrait est alors le plus riche en soluté. Le taux de solvant minimum est donné par la relation suivante :

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{min} = \frac{\overline{M_L F}}{\overline{M_L S}} \quad (52)$$

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.

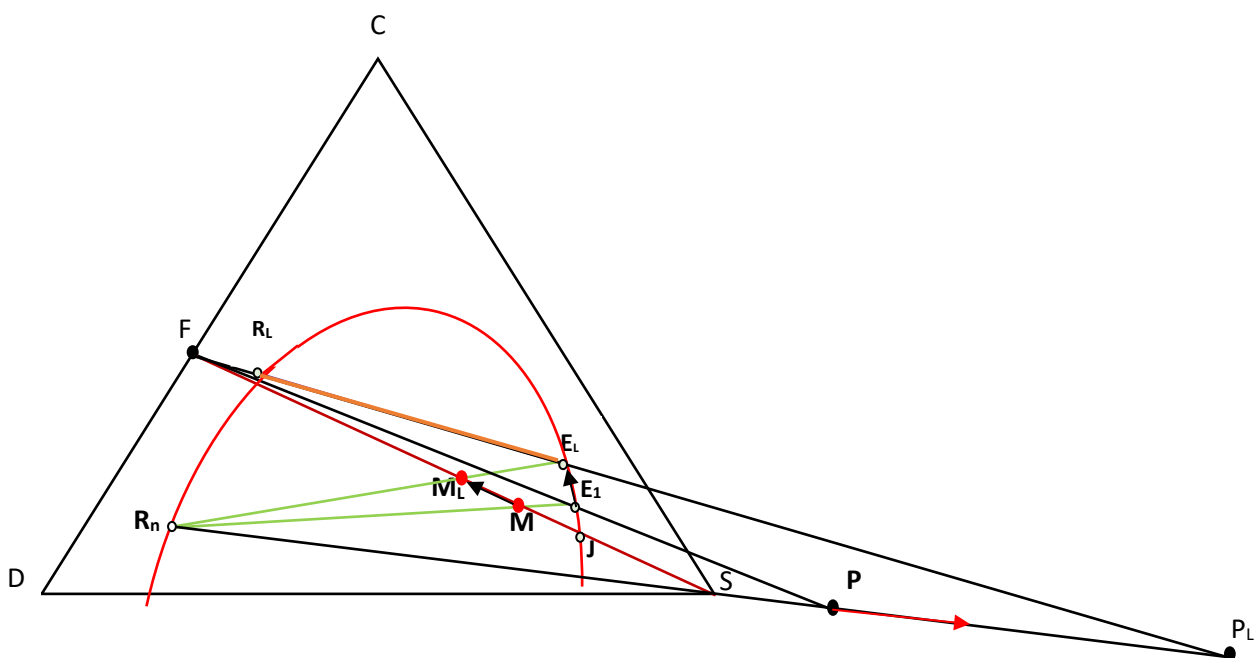


Figure III.23: Extraction à contre-courant simple. Détermination du taux de solvant minimum.

b) Taux de solvant maximum

La figure III.24 indique le sens de déplacement des points M, E₁ et P lorsqu'on traite une charge F par des quantités croissantes de solvant S, le raffinat final restant le même. D'après la loi de bras de levier, lorsque M est en E₁, P est en S et E₁ est en N ; on a alors un débit quasi nul pour le raffinat R_n. Le point J une est position limite pour M et par conséquent le taux de solvant maximal est donné par :

$$\left(\frac{S}{F}\right)_{max} = \frac{\overline{JF}}{\overline{JS}} \quad (53)$$

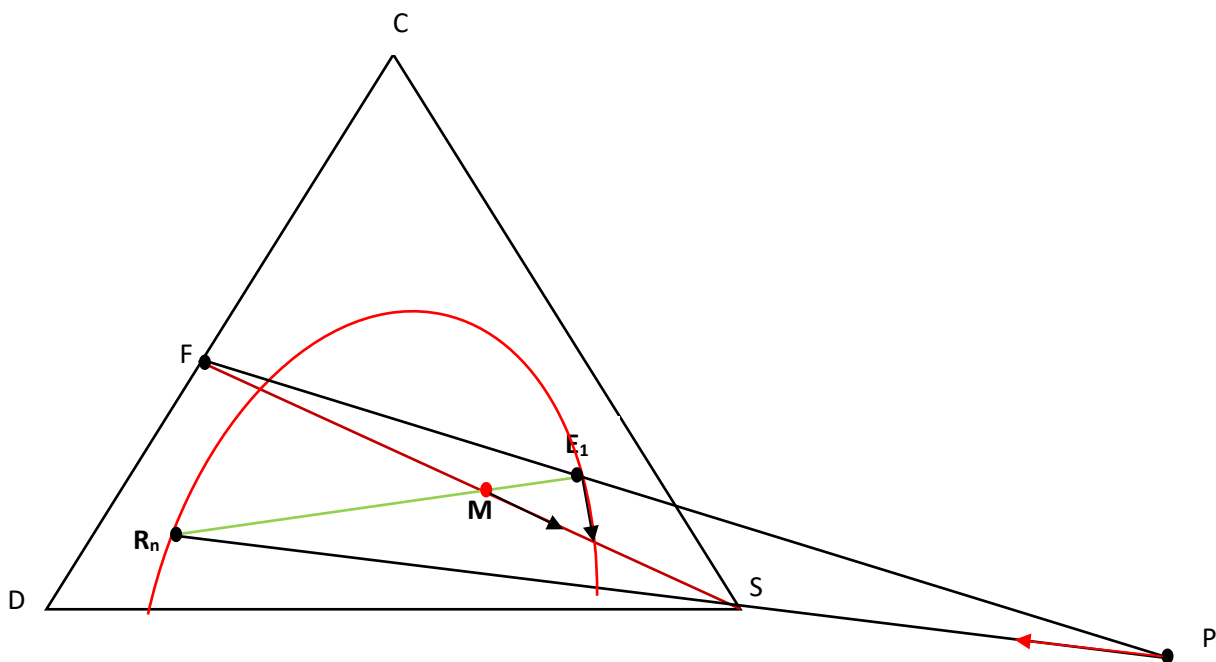


Figure III.24: Extraction à contre-courant simple. Détermination du taux de solvant maximum.

III.9.2. Solvant et diluant totalement immiscibles

III.9.2.1. Détermination du nombre d'étages par la méthode de McCabe et Thiele

En considérant le solvant et le diluant immiscibles, on peut écrire :

$$Fx'_0 = R_1x'_1 = \dots = R_ix'_i = \dots = R_nx'_n = \dots = D \quad (54)$$

$$E_1y'_1 = E_2y'_2 \dots = E_ny'_n = S \quad (55)$$

En introduisant pour le soluté les rapports massiques X et Y telles que pour chaque étage :

$$X_i = \frac{x_i}{x'_i} \quad (56) \quad \text{et} \quad Y_i = \frac{y_i}{y'_i} \quad (57)$$

Le bilan de soluté devient : $D \cdot X_0 = D \cdot X_n + S \cdot Y_1 \quad (58)$

L'équation de la droite opératoire s'écrit : $Y_1 = \frac{D}{S}(X_0 - X_n)$ (59), de pente : $(\frac{D}{S})$

Dans le cas des solutions diluées ($x_0 < 5\%$) :

L'immiscibilité des solvants et la faible teneur en soluté de la solution permettent de considérer que : $X_i \approx x_i$ et $Y_i \approx y_i$

L'équation de la droite opératoire s'écrit : $y_1 = \frac{D}{S}(x_0 - x_n)$ (60)

Les deux extrémités de cette droite représentent les deux extrémités de l'extracteur, l'une de coordonnées (x_0, y_1) représentant l'entrée de la charge et la sortie de l'extract et l'autre coordonnées $(x_n, 0)$ représentant la sortie raffinat et l'entrée solvant.

La détermination du nombre d'étages théoriques est faite en construisant une série de gradins s'appuyant sur la droite opératoire et sur la courbe de distribution, allant d'une extrémité à l'autre de la droite opératoire, (une construction en escalier suivant la méthode de McCabe et Thiele figure III.25). La figure illustre la démarche à suivre. Le nombre de gradins détermine le nombre d'étages théoriques (NET).

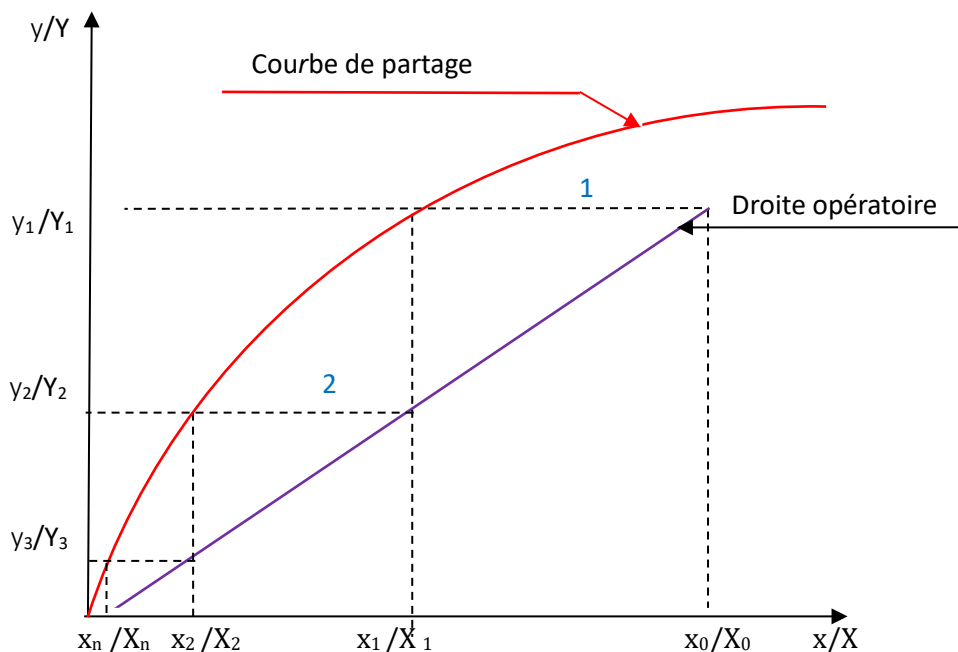


Figure III.25: Détermination du nombre d'étages théoriques.

III.9.2.2. 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 $[X_n, 0]$ qui coupe la courbe d'équilibre à $X=X_F$ (Figure III.26). La pente donne alors la valeur du rapport D/S_{\min} .

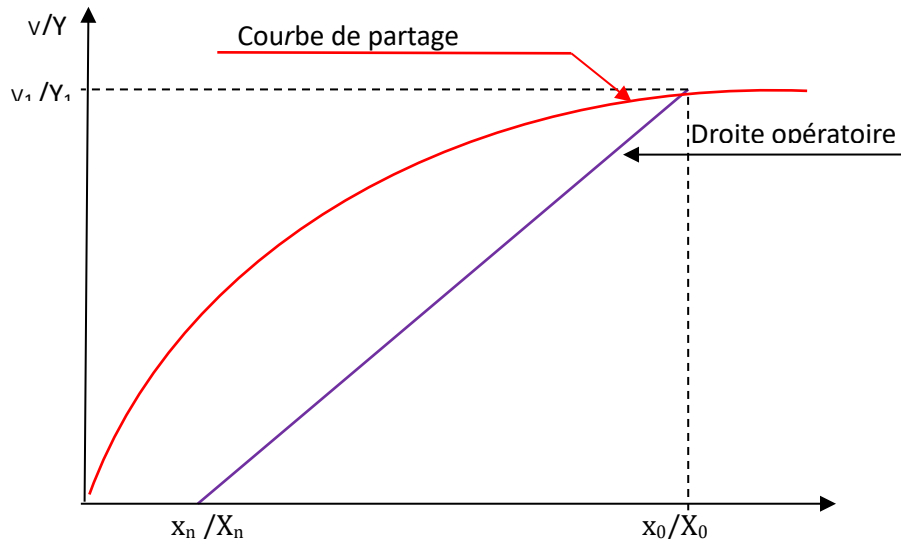


Figure III.26: Détermination du débit minimum de solvant.

III.10. PRINCIPAUX AVANTAGES DU PROCÉDÉ D'EXTRACTION

- Permet de travailler à basse température (séparation de produit thermosensible) ;
- Séparer les constituants d'un mélange liquide dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes (cas des isomères) ;
- Les expérimentations au laboratoire sont faciles ;
- Il demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).

III.11. PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

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

Pétrochimie :

- Pour la séparation entre les composés aromatiques (comme : les BTX (benzène, toluène, xylènes) et les aliphatiques) ;
- 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.

Travaux dirigés III**Exercice 1 résolu (extraction simple):**

20 kg.h⁻¹ d'une solution aqueuse de nicotine de titre massique 2% sont traités par 50 kg.h⁻¹ de kérosène à 20°C pour en extraire la nicotine. En supposant que le kérosène est totalement immiscible avec l'eau à cette température.

le mélange d'alimentation est traité en un seul étage d'extraction (mélangeur - décanteur).
Calculer la quantité de nicotine extraite.

Données: le coefficient de partage de la nicotine entre la phase kérosène et la phase aqueuse, exprimé en rapport massique, est égal à 0.9143.

Solution 1 :

En utilisant la courbe de partage, tracée en rapport massique, on a:

$$X_{C/F} = x_{C/F} / (1 - x_{C/F}) = 0.02 / (1 - 0.02) = 0.0204 \text{ et } Y_{C/S} = 0$$

Solvant et diluant immiscibles :

On trace la droite opératoire $Y_{C/E} = -D/S (X_{C/R} - X_{C/F})$ de pente: $-D/S = 20 \times (1 - 0.02) / 50 = -0.392$

Pour la tracer, on sait qu'elle passe par le point $(X_{C/F}, Y_{C/S}) = (0.0204, 0)$. On place ensuite un deuxième point de cette droite en se déplaçant vers la gauche de $X_{C/F} = 0.0204$, et en se déplaçant de $Y = (D/S) \cdot X_{C/F} = 0.392 \times 0.0204 = 0.008$ vers le haut.

Graphiquement, on trouve enfin qu'elle coupe la courbe de partage en :

$$X_{C/R} = 0.0061 \text{ et } Y_{C/E} = 0.0056$$

On en déduit que : $x_{C/R} = X_{C/R} / (1 + X_{C/R}) = 0.00606$, soit **0.0061**

et $y_{C/E} = Y_{C/E} / (1 + Y_{C/E}) = 0.0056$

On trouve la masse d'extrait par bilan sur le solvant

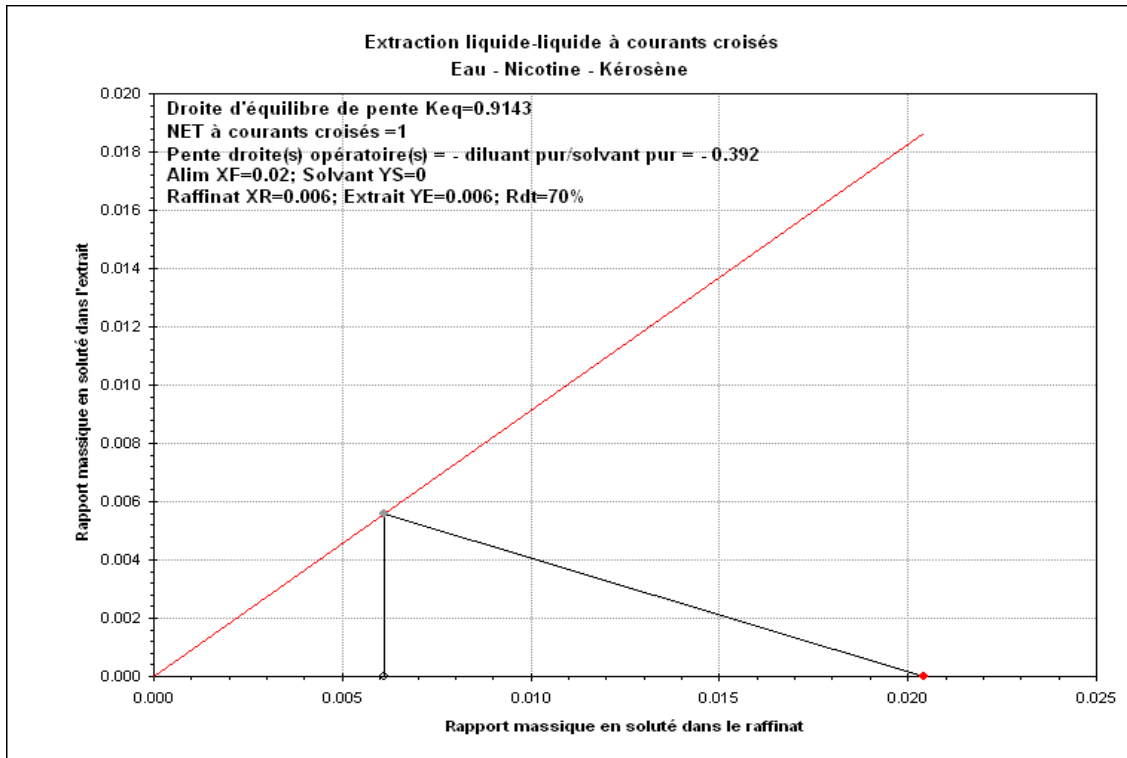
Bilan en en solvant :

$$S = E(1 - y_{C/E}), \text{ d'où } E = S / (1 - y_{C/E}) = 50 / (1 - 0.0056) = 50.28 \text{ Kg/h,}$$

$$\text{Quantité extraite : } E \cdot y_{C/E} = 50.28 \times 0.0056 = 0.282 \text{ Kg/h}$$

Enfin, le rendement de l'extraction se calcule par le rapport entre soluté extrait et soluté dans la charge, soit:

$$R = (E \times y_{C/E}) / (F \times x_{C/F}) = (0.282) / (20 \times 0.02) = 0.70 = 70\%$$



Exercice 2 résolu (Extraction multiple):

Le mélange de l'exercice 1 est traité en trois étages à courants croisés avec 50/3 kg.h⁻¹ de solvant par étage.

Calculer la quantité de nicotine extraite.

Solution 2 :

Solvant et diluant immiscibles, On trace la droite opératoire $y_i = -\frac{D}{S_i}(x_i - x_{i-1})$

De pente : $-\frac{D}{S_i} = -20 \times (1-0.02) / (50 / 3) = -1.176$

En utilisant la courbe de partage, tracée en rapport massique, on a :

$$X_0 = X_{C/F} = X_{C/F} / (1 - X_{C/F}) = 0.02 / (1 - 0.02) = 0.0204 \text{ et } Y_{C/S} = 0$$

le 1er étage :

la droite passe par le point $(X_0, Y_{C/S}) = (0.0204, 0)$. On place ensuite un deuxième point de cette droite en se déplaçant vers la gauche de : $X_0 = 0.0204$, et en se déplaçant de :

$$Y = \frac{D}{S_1} \times X_0 = 1.176 \times 0.0204 = 0.024 \text{ vers le haut.}$$

Graphiquement, on trouve enfin qu'elle coupe la courbe de partage en $Y_1 = 0.0104$

On en déduit que : $X_1 = 0.0104 / 0.9143 = 0.0114$

$$y_1 = Y_1 / (1 + Y_1) = 0.0103$$

$$x_1 = X_1 / (1 + X_1) = \mathbf{0.0113}$$

On trouve la masse d'extrait par bilan sur le solvant

Bilan en en solvant :

$$S_1 = E_1(1 - y_1), \text{ d'où } E_1 = S_1 / (1 - y_1) = \frac{50}{3} / (1 - 0.0103) = 16.84 \text{ Kg/h,}$$

$$\text{Quantité extraite : } E_1 \cdot y_1 = 16.84 \times 0.0103 = \mathbf{0.173 \text{ Kg/h}}$$

2- le 2^{ème} étage :

la droite passe par le point $(X_1, Y_{C/S}) = (0.0114, 0)$. On place ensuite un deuxième point de cette droite en se déplaçant vers la gauche de : $X_1 = \mathbf{0.0114}$, et en se déplaçant de :

$$Y = \frac{D}{S_2} \times X_1 = 1.176 \times 0.0114 = \mathbf{0.0134} \text{ vers le haut.}$$

Graphiquement, on trouve enfin qu'elle coupe la courbe de partage en :

$$Y_2 = \mathbf{0.0058} \text{ et } X_2 = 0.0058 / 0.9143 = \mathbf{0.0063}$$

$$\text{On en déduit que : } y_1 = Y_1 / (1 + Y_1) = \mathbf{0.0058}$$

$$x_1 = X_1 / (1 + X_1) = \mathbf{0.0063}$$

On trouve la masse d'extrait par bilan sur le solvant

$$\text{Bilan en en solvant: } S_2 = E_2(1 - y_2),$$

$$\text{d'où } E_2 = S_2 / (1 - y_2) = \frac{50}{3} / (1 - 0.0058) = 16.76 \text{ Kg/h,}$$

$$\text{Quantité extraite : } E_2 \cdot y_2 = 16.76 \times 0.0058 = \mathbf{0.0972 \text{ Kg/h}}$$

3- le 3^{ème} étage :

la droite passe par le point $(X_2, Y_{C/S}) = (0.0063, 0)$. On place ensuite un deuxième point de cette droite en se déplaçant vers la gauche de : $X_2 = 0.0063$, et en se déplaçant de :

$$Y = \frac{D}{S_3} \times X_2 = 1.176 \times 0.0063 = \mathbf{0.0074} \text{ vers le haut.}$$

Graphiquement, on trouve enfin qu'elle coupe la courbe de partage en :

$$Y_3 = \mathbf{0.0032} \text{ et } X_3 = 0.0032 / 0.9143 = \mathbf{0.0035}$$

$$\text{On en déduit que : } y_3 = Y_3 / (1 + Y_3) = \mathbf{0.0032}$$

$$x_3 = X_3 / (1 + X_3) = \mathbf{0.0035}$$

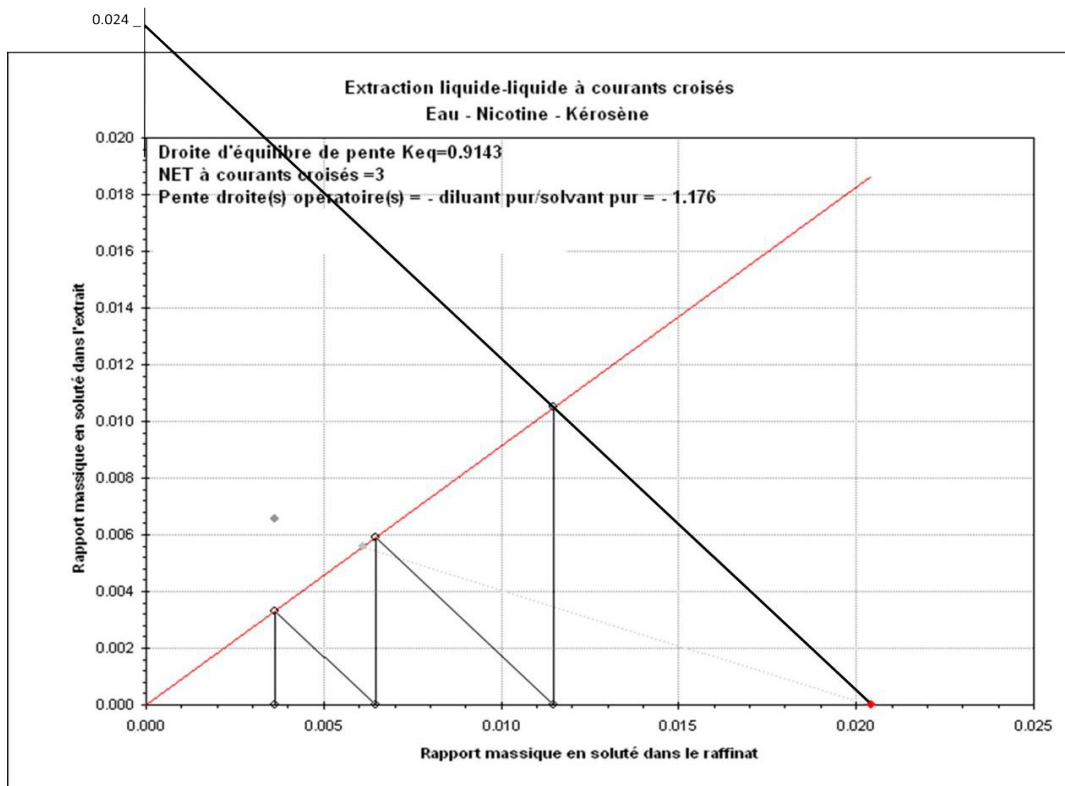
On trouve la masse d'extrait par bilan sur le solvant

$$\text{Bilan en en solvant : } S_3 = E_3(1 - y_3),$$

$$\text{d'où } E_3 = S_3 / (1 - y_3) = (50/3) / (1 - 0.0032) = 16.72 \text{ Kg/h,}$$

$$\text{Quantité extraite : } E_3 \cdot y_3 = 16.72 \times 0.0032 = \mathbf{0.0535 \text{ Kg/h}}$$

La quantité extraite totale = $E_1 \cdot y_1 + E_2 \cdot y_2 + E_3 \cdot y_3 = 0.173 + 0.0972 + 0.0535 = 0.324 \text{ Kg/h}$



Exercice 3 résolu (Extraction à contre courant):

Le mélange est traité dans une colonne contenant 4 m de garnissage, fonctionnant à contre-courant avec 50 kg.h^{-1} de solvant, et le raffinat obtenu a un titre massique de 0.15

- Calculer la quantité de nicotine extraite.
- Trouver également le nombre d'étages théoriques de la colonne, et calculer la hauteur équivalente à un étage (ou plateau) théorique HEPT.

Solution 3 :

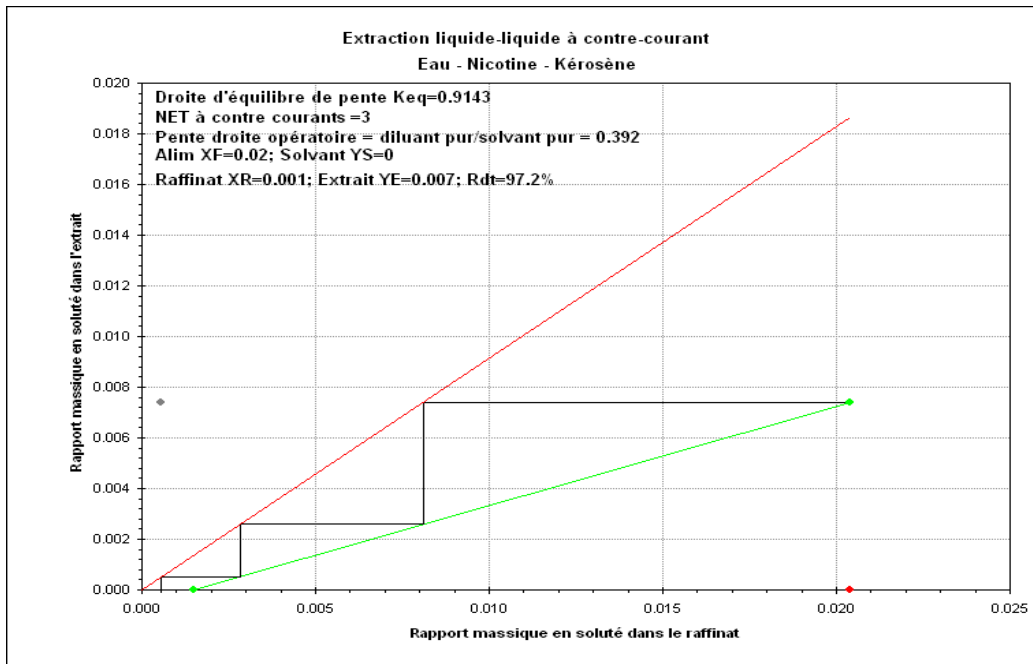
la charge : $X_{C/R}=0.0204$, le solvant : $Y_{C/S}=0$

Le raffinat : $X_{C/R}=0,0015/1+0,0015=0,0015$

Solvant et diluant immiscibles, On trace la droite opératoire : $Y_{c/E} = \frac{D}{S(X_{c/F}-X_{c/R})}$

de pente : $D/S = 20 \times (1 - 0.02) / 50 = 0.392$

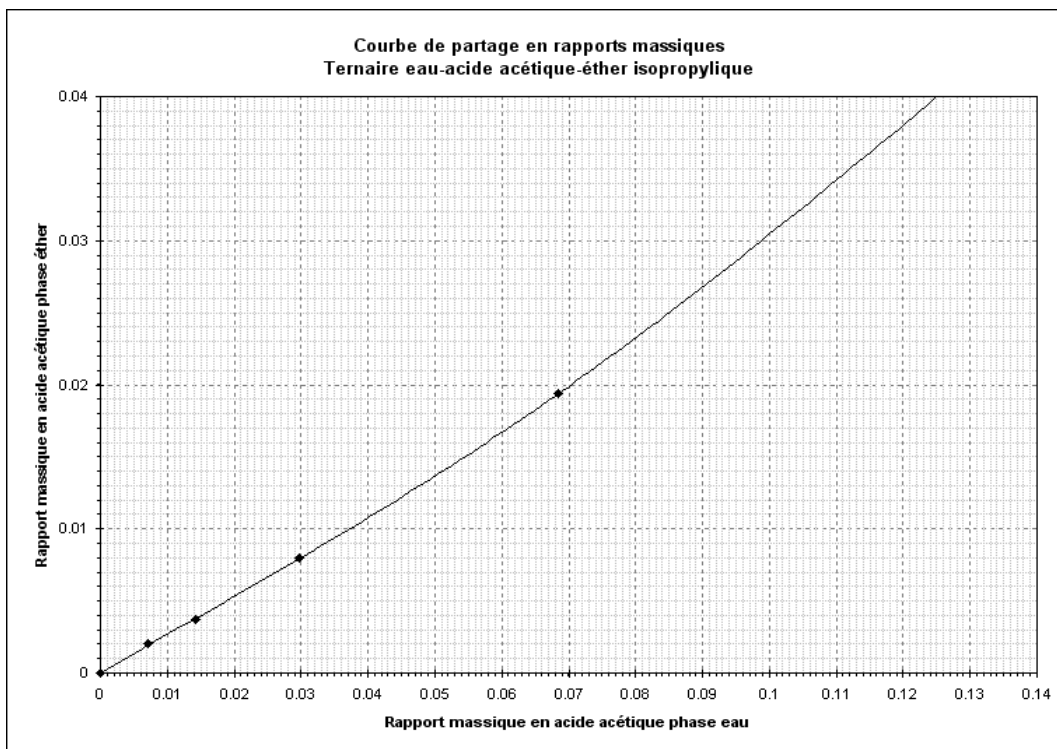
$$Y_{c/E} = 0.392 (0.0204 - 0.0015) = 0,0074$$



Exercice 4 :

On souhaite récupérer l'acide acétique contenu dans 100g de solution aqueuse à 10% massique en acide, par 270g d'éther isopropylique (solvant et diluant immiscibles).

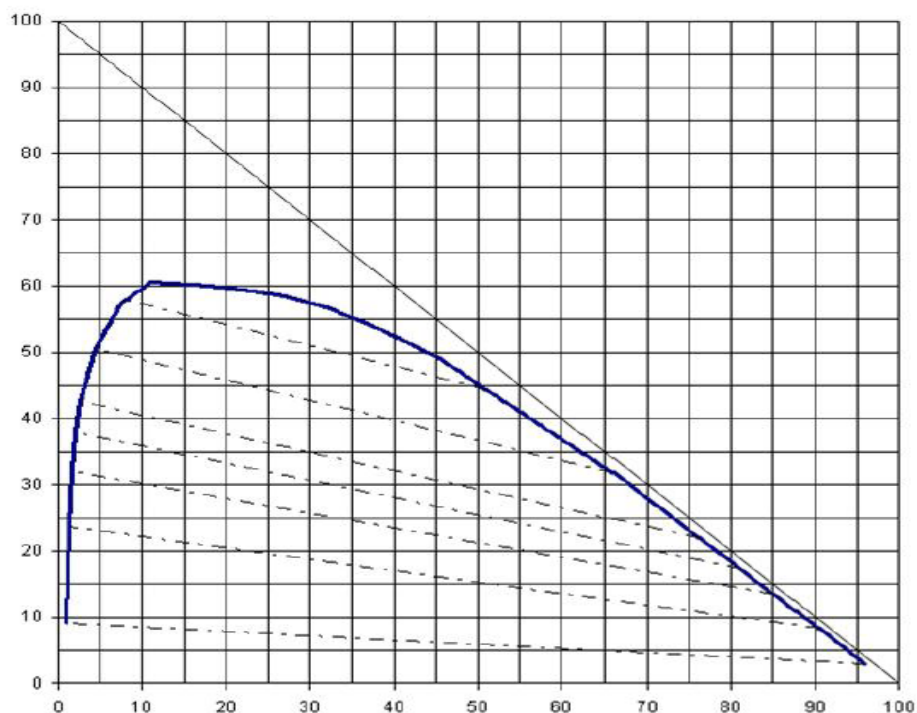
- 1°) Calculer les masses et titres massiques du raffinat et de l'extrait obtenu si l'extraction est faite en une fois dans une ampoule à décanter.
- 2°) Calculer le rendement de l'extraction réalisée.



Exercice 5

On traite 100 kg/min d'un mélange chloroforme-acétone (55-45% en poids) en utilisant 3 extracteurs à courants croisés, chaque étage étant alimenté avec 50 kg/min d'eau.

- 1) Faites le schéma du procédé en indiquant les différents courants pertinents entrant et sortant de ces 3 étages
- 2) Déterminer les débits et les compositions de tous les courants.
- 3) Pour un même débit d'alimentation, quelle serait la composition et le débit du raffinat obtenu si on utilisant un seul extracteur avec un débit d'eau de 150 kg/min. Comparer avec l'opération à courants croisés et commenter.

**Exercice 6**

On veut récupérer l'acétone d'une solution aqueuse à 45% par extraction à contre courant au trichloro-éthane. On souhaite produire un raffinat dont la teneur en acétone est de 15 % et le débit de mélange à traiter est de 400 kg/h.

- 1) Quel est le débit minimal de solvant à utiliser (déterminé avec la conodale passant par l'alimentation).
- 2) Si le débit de solvant est de 115 kg/h, déterminer les débits de raffinat et d'extrait sortant du contre-courant ainsi que la composition de l'extrait.
- 3) Quel est le nombre d'étage requis.

CHAPITRE IV : EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

IV.1. INTRODUCTION

L'extraction solide-liquide (ESL) est un procédé d'extraction par solvant qui consiste à extraire une espèce chimique se trouvant dans un solide en utilisant un liquide comme solvant d'extraction choisi judicieusement. Ce type d'extraction se réalise à l'aide d'un montage chauffage à reflux.

Les domaines d'application de ce procédé sont :

- ✓ Dans l'industrie agro-alimentaire: Extraction des huiles alimentaires (colza, soja, tournesol, arachide) à partir des végétaux (graines oléagineuses) par pression puis extraction à l'hexane;
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique: Récupération des PA des pommades;
- ✓ Dans l'industrie cosmétiques: Les parfums naturels sont isolés des plantes (fleurs, racines, tiges) par les alcools ou les corps gras et donnent des teintures, infusions ou pommades.
- ✓ Dans l'hydrométallurgie : L'or et l'argent sont isolés des minerais par dissolution dans une solution de cyanure de potassium, Le cuivre est extrait des minerais à faible teneur (< 1,5 %) sous forme de sulfate par l'acide sulfurique ou une solution de sulfate ferrique.

IV.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

Le principe de l'extraction solide-liquide est similaire à celle de l'extraction liquide - liquide, sauf, au lieu de deux phases liquides non miscibles, il y a une phase liquide et l'autre solide. L'extraction solide liquide permet d'extraire par solubilisation les composants solubles de matières solides à l'aide d'un solvant. Le processus d'extraction solide-liquide consiste à mettre un solvant en contact intime avec un composé solide par lequel le composé est retenu sélectivement et suivi d'une décantation et filtration. Le soluté retenu par le solvant est ensuite récupéré par un lavage approprié.

IV.3. MECANISME D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

L'extraction solide-liquide se définit comme étant le résultat du transfert du soluté présent dans le solide vers le liquide. La matière à extraire peut également être présente comme lit fixe et traversée par le solvant. Le transfert du soluté passe par trois étapes :

- 1 – Passage du solvant dans le solide et dissolution du soluté au sein des particules du solide ;
- 2 – La diffusion du soluté du cœur vers la surface de la particule ;
- 3 – La diffusion du soluté depuis la surface de la particule vers le cœur du solvant.

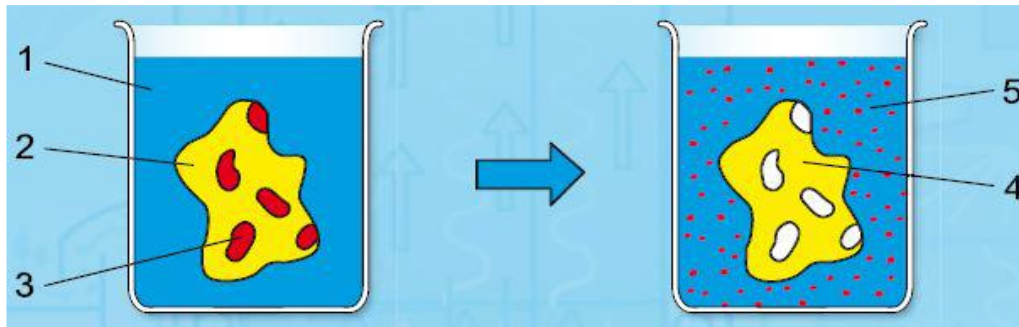


Figure IV.1. Extraction schématique, avant extraction (à gauche) et après extraction (à droite):

- 1 solvant, 2 matières à extraire (phase stationnaire avec soluté),
3 soluté, 4 phase stationnaire lavée, 5 solvant avec soluté dissous.

Ensuite, le solvant contenant le soluté dissous est séparé et régénéré. La régénération du solvant est le plus souvent effectuée par évaporation / distillation. Le solvant est évaporé et il reste une solution d'extrait concentrée comme produit. Le solvant est condensé et peut être réutilisé.

IV.3.1. Paramètres agissant sur le transfert de matière

IV.3.1.1. La nature du solvant

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être si possible non toxique, ininflammable et non explosif.

IV.3.1.2. La température

L'élévation de la température augmente généralement, la solubilité du soluté dans le solvant et le coefficient de diffusion du soluté au sein du solvant. Une température trop élevée risque de dégrader les molécules thermosensibles.

IV.3.1.3. Degré d'agitation

Maintien le solide en suspension, homogénéise le liquide et favorise les échanges de chaleur et de matière à la surface du solide.

IV.3.1.4 Concentration résiduaire du soluté

La vitesse d'extraction dépend du taux de saturation du solvant. Dans le cas où le soluté est un liquide dans un solide poreux, la dissolution propre du liquide est rapide et la vitesse de transfert dépend surtout de la vitesse de diffusion dans le film liquide à la surface du solide. Néanmoins dans le cas des cellules végétales, à parois très imperméables, c'est la diffusion interne (dialyse) qui est très lente et qui règle la vitesse de transfert car la vitesse de dissolution du soluté dans le solvant n'a qu'un effet négligeable. Ceci revient à dire qu'une agitation vigoureuse des particules dans le solvant a peu d'influence sur un phénomène de dialyse.

IV.3.1.5 Humidité

Ce facteur est important dans le cas des solvants hydrophobes car la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide.

IV.4. METHODES D'EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE

Les opérations d'extraction solide-liquide regroupent plusieurs méthodes consistant toutes à faire interagir le solvant sur le matériau solide afin de dissoudre ses composants solubles. Une extraction peut être discontinue, continue ou semi-continue.

IV.4.1. Extraction discontinue

L'extraction discontinue est surtout pratiquée au niveau des laboratoires à des fins analytiques. Les méthodes liées à l'extraction discontinue sont multiples :

IV.4.1.1. La décoction

La décoction consiste à mettre en contact un solide divisé en suspension dans un liquide à l'ébullition. Il s'agit d'une opération brutale qui doit être réservée à l'extraction de principes actifs non thermosensibles. Elle est cependant très rapide et parfois indispensable.

IV.4.1.2. L'infusion

L'infusion est une décoction durant laquelle le solvant est chauffé sans être mis en ébullition, suivie du refroidissement du mélange. C'est le principe utilisé pour la préparation du thé.

IV.4.1.3. La macération

La macération est la mise en contact plus ou moins prolongée à froid d'un liquide et du solide (des molécules fragiles) en vue d'extraire les parties solubles. Cette opération est fréquente pour l'extraction des parfums. C'est une opération longue et à rendement

souvent médiocre. La macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur.

IV.4.1.4. La digestion

La digestion est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie. Il s'agit là d'une opération plus rapide que la précédente.

IV.4.2. Extraction continue

L'extraction continue est une méthode beaucoup plus longue que l'extraction discontinue, mais plus efficace.

IV.4.2.1. Percolation

Elle consiste à faire passer lentement un solvant à travers une couche de substance finement pulvérisée, habituellement contenue dans une cartouche de papier poreux et épais ou une pochette de papier filtre. Pour que la durée de contact entre le solvant et l'échantillon soit assez longue, on utilise l'extracteur de Soxhlet (Figure IV.2).

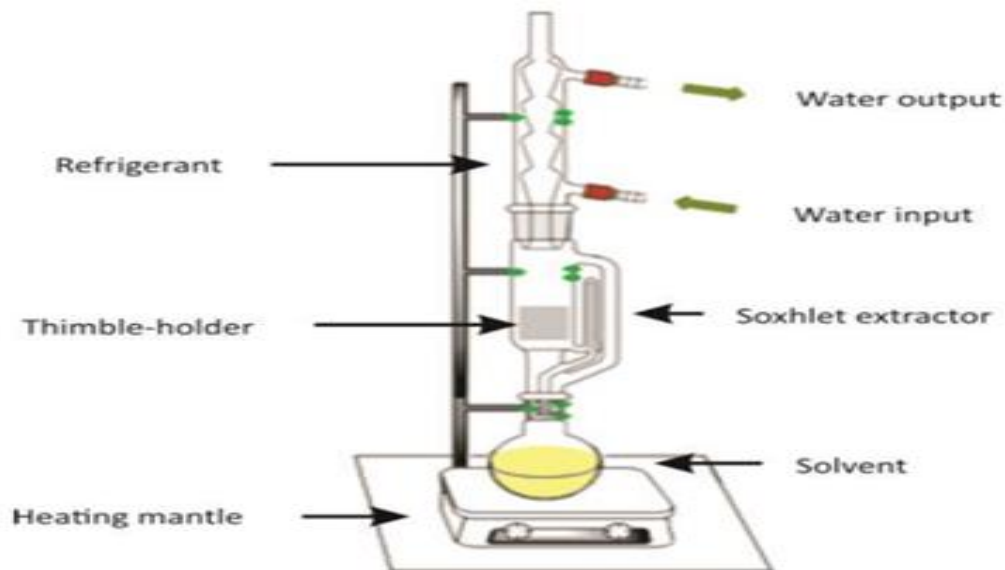


Figure IV.2 : Schéma d'un appareil Soxhlet.

Le Soxhlet est constitué de (Fig. IV.2) :

- ✓ Un ballon contenant une réserve de solvant ;
- ✓ Un appareil (l'extracteur proprement dit) permettant le contact entre le solvant et le solide dans une cartouche poreuse et l'évacuation de la solution vers le ballon par un siphon ;

- ✓ Un réfrigérant à eau permettant de condenser les vapeurs de solvant dans la cartouche poreuse.

IV.4.2.1. Entraînement à la vapeur et hydrodistillation

Ce sont deux techniques basées sur la distillation d'un mélange hétérogène eau-composé organique. Elles sont mises en œuvre pour l'isolement des huiles essentielles des plantes ou d'un composé organique situé dans un milieu hétérogène (Figure IV.3).

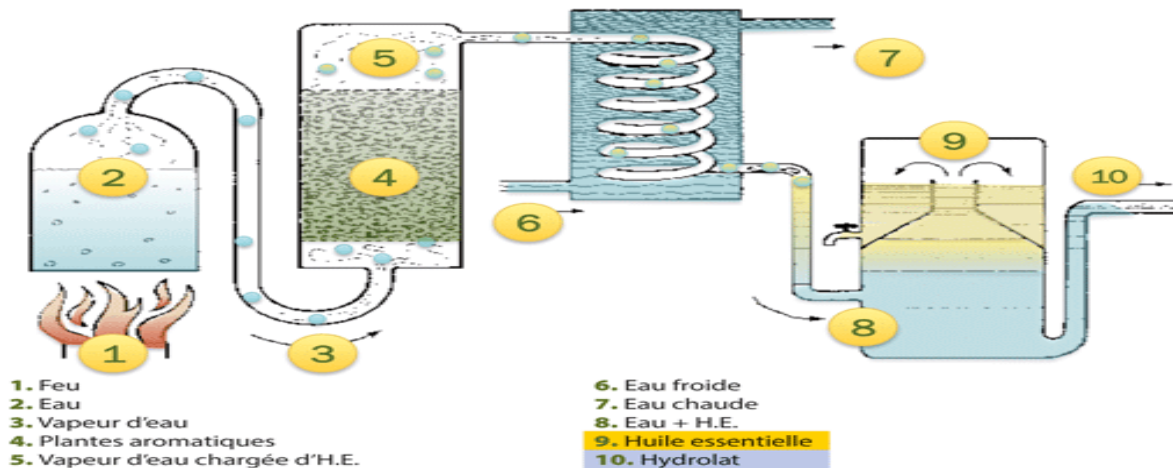


Figure IV.3 : Schéma d'un appareil d'hydrodistillation

IV.4.3. La lixiviation

La lixiviation est une opération qui consiste en une mise en solution sélective des minéraux valorisables contenus dans un minerai à l'aide d'un solvant bien approprié.

Elle est une opération la plus importante de l'hydrométallurgie ayant pour but de dissoudre au moyen d'un solvant adéquat afin de récupérer les métaux valorisables de la manière la plus sélective possible.

La lixiviation peut être réalisée des différentes manières en fonction des critères tels que les conditions opératoires ou encore les coûts d'investissements.

IV.5. REPRESENTATION DES EQUILIBRES

IV.5.1. Courbe d'équilibre

Les mécanismes d'extraction mettent en jeu de nombreux processus élémentaires adsorption, absorption, diffusion, solubilité partielle ou totale.

Pour simplifier l'étude dans le cas de l'extraction solide-liquide, on peut admettre quelques hypothèses simplificatrices :

- Le soluté A à extraire est soluble en toute proportion dans le solvant C.

- Le solide B est insoluble et il n'y a pas d'adsorption sélective de la solution (soluté+ solvant) sur le solide inerte B.
- Le contact et l'agitation sont importants.

Dans ce cas particulier, la concentration de soluté dans la solution en phase liquide (le flux de trop-plein (courant inférieur/surverse/extrait)) est égale à celle de la solution liquide retenue dans le solide (accompagnant le flux de sous-écoulement (courant supérieur/sousverse/raffinat)). Par conséquent, sur un tracé x-y, la courbe d'équilibre est une droite qui se confond avec la 1^{ère} bissectrice $y=x$.

IV.5.2. Diagramme de Janecke

Il consiste à porter sur des axes rectangulaires les données d'équilibre sous forme de fractions massiques ou molaires pour les trois constituants (A-B-C).

Le diagramme ternaire (A-B-C) est représenté en portant : $N_S = \left(\frac{B}{A+C}\right)_S$ en fonction de $x_A = \left(\frac{A}{C+A}\right)_S$ et $N_L = \left(\frac{B}{A+C}\right)_L$ en fonction de $y_A = \left(\frac{A}{C+A}\right)_L$

B : masse ou débit de solide B inerte.

A : masse ou débit de soluté liquide.

C : masse ou débit de solvant liquide.

indice S: signifie la solution retenue dans le solide (sousverse/raffinat).

indice L : signifie au coeur de la phase liquide (surverse/ extrait)

x_A : fraction massique ou molaire du soluté A dans la sousverse (raffinat) avec $0 < x_A < 1$

y_A : fraction massique ou molaire du soluté A dans la surverse (extrait) avec $0 < y_A < 1$

N : rapport massique ou molaire du solide B(inerte) et de la solution liquide (solvant C+ soluté A) dans la sousverse ou dans la surverse avec $0 < N < \infty$.

La variation $N_S=f(x_A)$ est représentée par la courbe dite sousverse (Figure IV.4).

La variation $N_L=f(y_A)$ est représentée par la courbe dite surverse (Figure IV.4).

Remarques :

- Si $B=0$ dans le surverse, donc la variation $N_L = f(y_A)$ est confondue avec l'axe des abscisses ($N_L = 0$) ;
- Si le solide entrant à l'extracteur ne contient pas de solvant C ($C_0=0$), donc $x_{A_0} = \left(\frac{A_0}{0+A_0}\right)_S = 1$ et $N_{S0} = \left(\frac{B}{A}\right)_0$
- Si le solvant introduit dans l'extracteur est pur ($A=0$) donc $y_A=0$

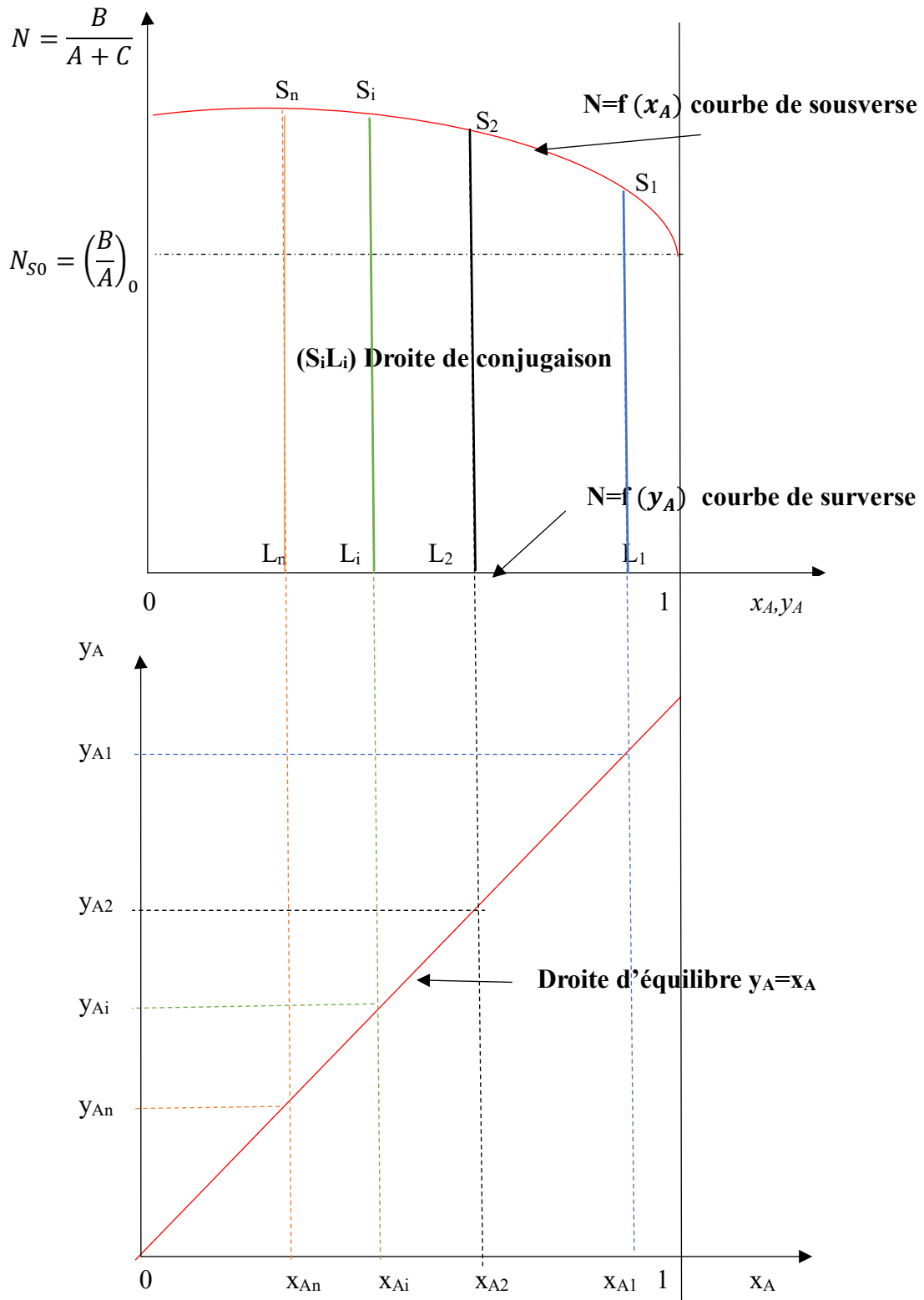


Figure IV.4 : Diagramme ternaire solide B - solvant C - soluté A avec les droites de conjugaison verticales (cas droite d'équilibre $y_A = x_A$).

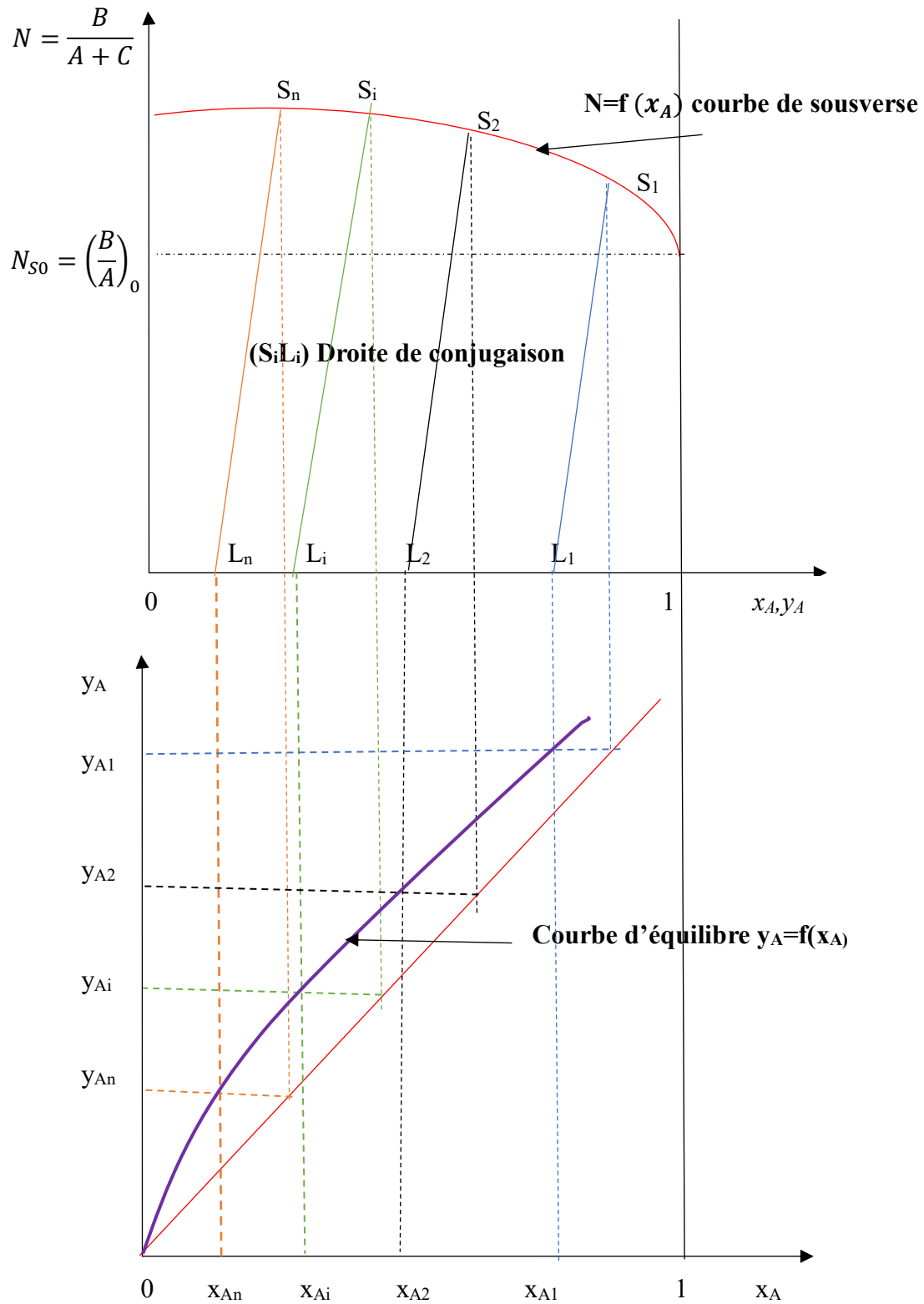


Figure IV.5 : Diagramme ternaire solide B - solvant C - soluté A avec les droites de conjugaison inclinés.

IV.6. DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

Le contact entre les deux phases peut s'effectuer à co-courant ou à contre-courant. L'extraction peut se réaliser à un seul étage théorique ou en utilisant plusieurs étages.

IV.6.1. Extraction à un seul étage théorique (courant croisé)

La totalité du processus peut être décomposée expérimentalement par un bac mélangeur-décanteur qui assure le contact entre le solvant liquide et le solide puis la séparation mécanique des deux phases (Figure IV.6).

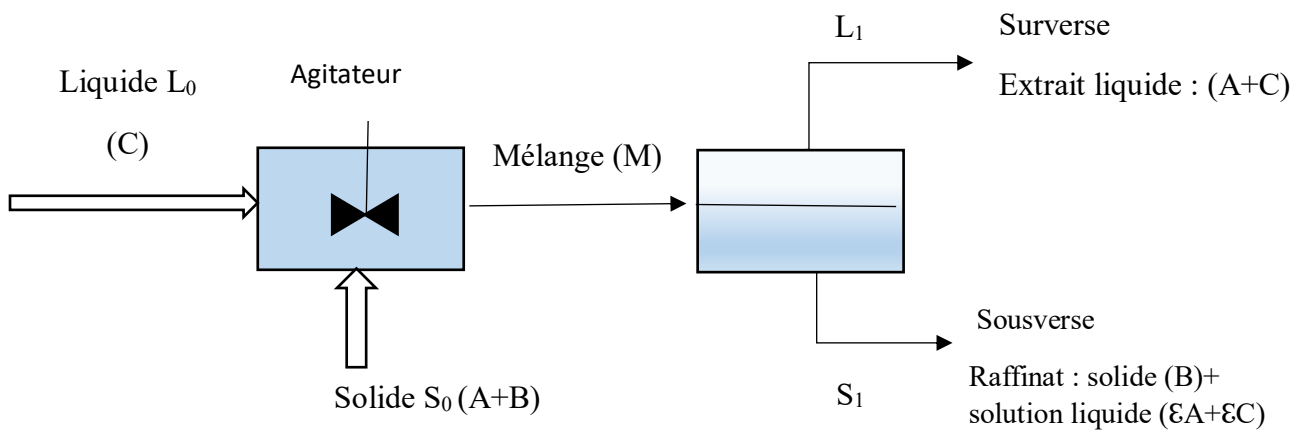


Figure IV.6 : Bac mélangeur- décanteur.

La conception de l'étage idéal est celui d'une extraction pour laquelle la solution séparée du solide (extrait liquide) est en équilibre avec la solution qui se trouve au contact du solide (raffinat solide). Cela revient à considérer que ces 2 liquides ont une même composition \Rightarrow composition de la solution liquide $(A + C) =$ composition de la solution liquide $(\epsilon C + \epsilon A)$. L'ensemble constitue l'extraction à un seul étage théorique symbolisé par le schéma simplifié (Figure IV.7).

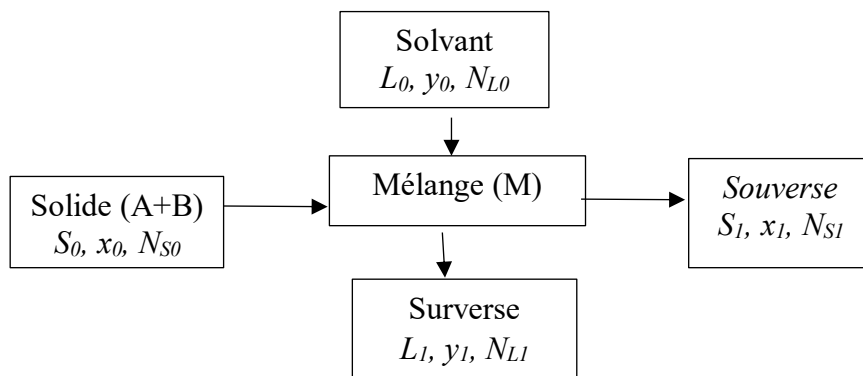


Figure IV.7: Schéma de principe de l'extraction solide-liquide à contact simple.

Bilans de matières

Bilan global: $L_0 + S_0 = L_1 + S_1 = M$ (1)

Bilan en soluté : $L_0 \cdot y_0 + S_0 \cdot x_0 = L_1 \cdot y_1 + S_1 \cdot x_1 = M \cdot x_{A/M}$ (2)

Bilan en solides: $B=0 + N_{S0} \cdot S_0 = 0 + N_{S1} \cdot S_1 = N_M \cdot M$ (3)

M est le débit total de la solution (A + C)

$x_{A/M}$: fraction massique ou molaire du soluté A dans le mélange.

$N_M = \left(\frac{B}{A+C}\right)_M$: rapport massique ou molaire du solide B(inerte) et de la solution liquide (solvant C+ soluté A) dans le mélange M.

D'après l'équation (1) : L_0, S_0 et M sont alignés et L_1, S_1 et M sont alignés donc le point M est l'intersection des deux lignes lignes (L_0S_0) et (L_1S_1) (Figure IV.8).

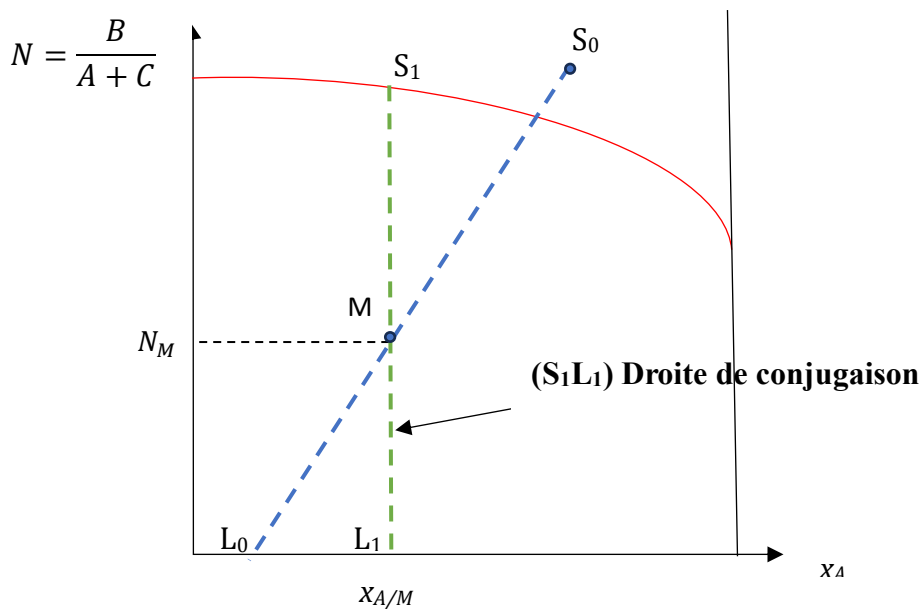


Figure IV.8 : Diagramme ternaire solide B - solvant C - soluté A avec la droite de conjugaison verticale (cas droite d'équilibre $y_A=x_A$) à un seul étage théorique .

IV.6.2. EXTRACTION A CONTACT MULTIPLE

Dans l'industrie les extractions se font très souvent selon des opérations continues en raison du grand tonnage de matière à traiter et par des méthodes à contre-courant. Elles sont caractérisées par un cheminement ininterrompu du solide et du solvant.

Le principe du fonctionnement en plusieurs étapes à contre-courant est de maximiser le potentiel d'extraction à travers les étapes en contactant le sous-flux épuisé avec un solvant frais et en même temps en contactant le solvant chargé avec des solides frais.

Il existe de nombreux types d'appareils permettant ces opérations (les extracteurs à lit mobile ou fixe et les extracteurs à immersion). Le schéma du procédé est alors représenté par succession de plateaux (Figure IV.9).

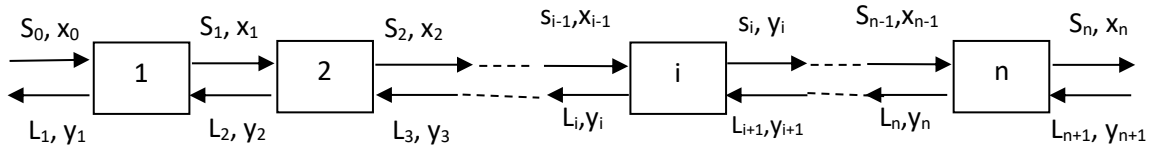


Figure IV.9 : Schéma de principe de la lixiviation en plusieurs étages à contre-courant.

On suppose que :

- le débit de solide est constant tout au long de la cascade d'étages ;
- B n'est pas soluble dans le solvant.

Bilans de matières

Bilan global: $L_{n+1} + S_o = L_1 + S_n = M$ (4)

Bilan en soluté : $L_{n+1} \cdot y_{n+1} + S_o \cdot x_o = L_1 \cdot y_1 + S_n \cdot x_n$ (5)

Bilan en solides: $B = 0 + N_{S0} \cdot S_o = 0 + N_{Sn} \cdot S_n = M \cdot N_M$ (6)

L'Eq (5) devient : $L_{n+1} \cdot y_{n+1} = L_1 \cdot y_1 - S_o \cdot x_o + S_n \cdot x_n$ (7)

L'Eq (7) donne : $y_{n+1} = \frac{L_1 \cdot y_1 - S_o \cdot x_o}{L_{n+1}} + \frac{S_n}{L_{n+1}} \cdot x_n$ (8)

L'Eq (8) est l'équation de la droite opératoire de pente : $p = \frac{S_n}{L_{n+1}}$ et de coordonnée à

l'origine : $\frac{L_1 \cdot y_1 - S_o \cdot x_o}{L_{n+1}}$

D'après l'équation (4) : L_{n+1} , S_o et M sont alignés et L_1 , S_n et M sont alignés donc le point M est l'intersection des deux lignes $(L_{n+1}S_o)$ et (L_1S_n) .

Bilan sur l'étage 1 : $L_2 + S_o = L_1 + S_1 \implies S_o - L_1 = S_1 - L_2$ (9)

Bilan sur l'étage 2 : $L_3 + S_1 = L_2 + S_2 \implies S_1 - L_2 = S_2 - L_3$ (10)

· · ·
· · ·

Bilan sur l'étage n-1 : $L_n + S_{n-2} = L_{n-1} + S_{n-1} \implies S_{n-2} - L_{n-1} = S_{n-1} - L_n$ (11)

Bilan sur l'étage n : $L_{n+1} + S_{n-1} = L_n + S_n \implies S_{n-1} - L_n = S_n - L_{n+1}$ (12)

On remarque que : $S_o - L_1 = S_1 - L_2 = \dots = S_{n-1} - L_n = S_n - L_{n+1} = P$ (13)

Les équations de bilan se traduisent par le fait que toutes les droites de bilan joignant les points, représentant deux phases de même niveau coupent en P .

Où P est un mélange fictif (pôle de récurrence) que l'on met pour les besoins de la méthode de résolution graphique ci-dessous.

$$S_0 \cdot x_0 - L_1 \cdot y_1 = S_n \cdot x_n - L_{n+1} \cdot y_{n+1} = P \cdot x_P \quad (14)$$

$$x_P = \frac{S_0 \cdot x_0 - L_1 \cdot y_1}{P} = \frac{S_n \cdot x_n - L_{n+1} \cdot y_{n+1}}{P} \quad (15)$$

Donc :

$$x_P = \frac{S_0 \cdot x_0 - L_1 \cdot y_1}{S_0 - L_1} = \frac{S_n \cdot x_n - L_{n+1} \cdot y_{n+1}}{S_n - L_{n+1}} \quad (16)$$

on a :

$$B = N_{S_0} \cdot S_0 = N_{S_n} \cdot S_n = M \cdot N_M = P \cdot N_P \quad (17)$$

Donc :

$$N_P = \frac{B}{P} = \frac{B}{S_0 - L_1} = \frac{N_{S_0} \cdot S_0}{S_0 - L_1} = \frac{N_{S_n} \cdot S_n}{S_0 - L_1} = \frac{M \cdot N_M}{S_0 - L_1} \quad (18)$$

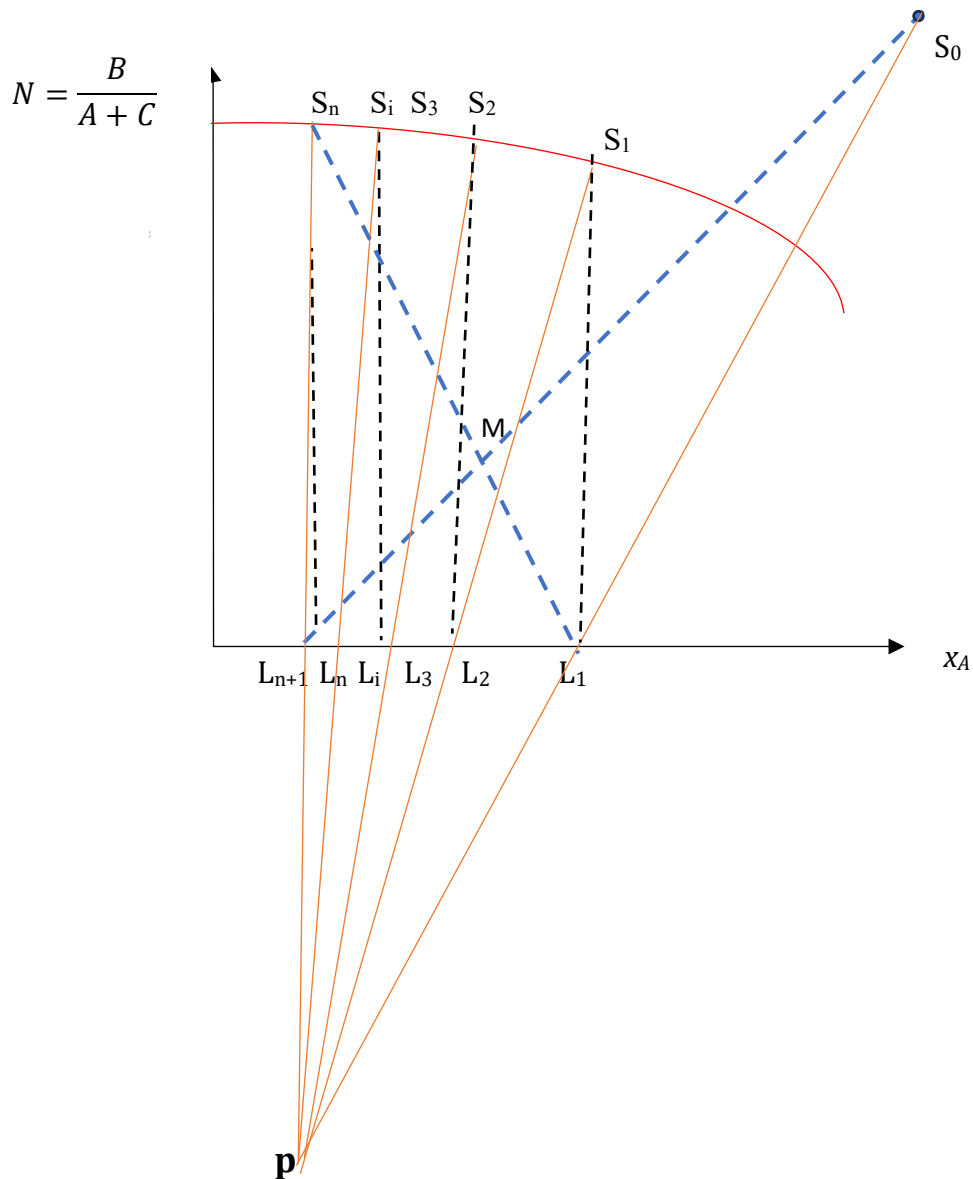
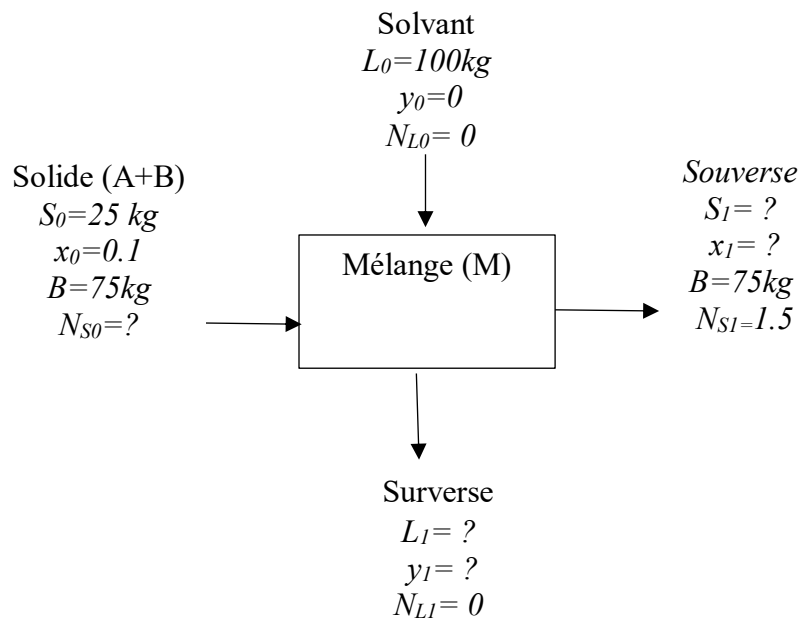


Figure IV.10. Diagrammes de Janecke pour l'extraction solide liquide à contre-courant.

Travaux dirigés IV**Exercice 1 (résolu) :**

Une suspension de graines de soja en flocons pesant au total 100 kg contient 75 kg de solides inertes et 25 kg de solution avec 10 % en poids d'huile et 90 % en poids de solvant hexane est lixiviée en un seul étage à contre-courant avec système d'équilibre où $y = x$ avec un solvant frais 100 kg d'hexane pur de sorte que la valeur de N pour le courant sousverse soit de 1,5 kg de solide insoluble/kg de solution retenue.

1. Déterminer les quantité et les compositions du courant surverse L_1 et du courant sousverse S_1 sortant de l'étage.
2. Tracez le diagramme de Janeck N en fonction $y-x$.

Solution 1 :**Bilans de matières**

Bilan global: $L_0 + S_0 = M = L_1 + S_1$

$$100 + 25 = 125 = M = L_1 + S_1$$

Bilan en soluté : $L_0 \cdot y_0 + S_0 \cdot x_0 = L_1 \cdot y_1 + S_1 \cdot x_1 = M \cdot x_{A/M}$

$$100 \cdot 0 + 25 \cdot 0.1 = L_1 \cdot y_1 + S_1 \cdot x_1 = 125 \cdot x_{A/M}$$

$$x_{A/M} = \frac{2,5}{125} = 0,02$$

Bilan en solides: $B = 0 + N_{S0} \cdot S_0 = 0 + N_{S1} \cdot S_1 = N_M \cdot M$

$$B = N_{S_0} \cdot S_0 \rightarrow N_{S_0} = \frac{B}{S_0} = \frac{75}{25} = 3$$

$$B = N_{S_1} \cdot S_1 \rightarrow S_1 = \frac{B}{N_{S_1}} = \frac{75}{1.5} = 50 \text{ kg}$$

$$M = L_1 + S_1 \rightarrow L_1 = M - S_1 \rightarrow L_1 = 125 - 50 = 75 \text{ kg}$$

$$B = N_M \cdot M \rightarrow N_M = \frac{B}{M} = \frac{75}{125} = 0.6$$

M a pour coordonnées $(x_{A/M}; N_M)$: (0,02; 0,6)

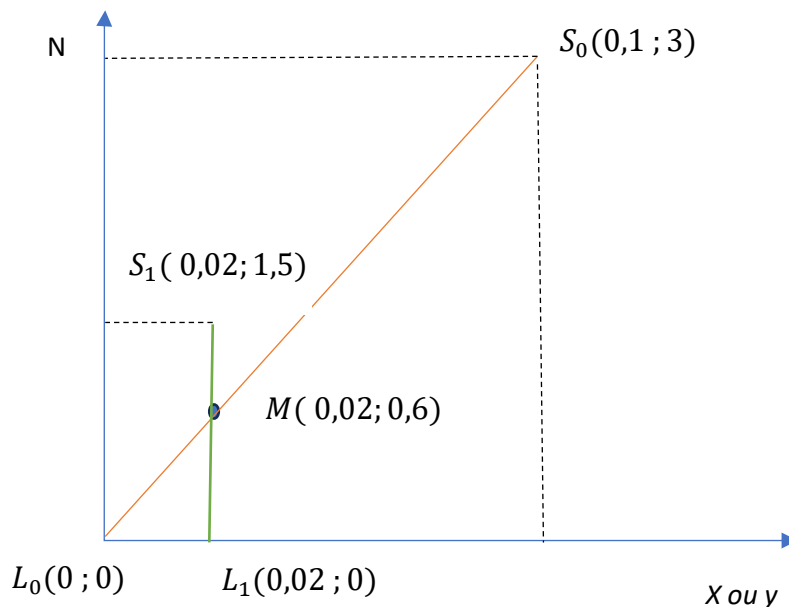
L_0 a pour coordonnées $(y_0; N_{L_0})$: (0 ; 0)

S_0 a pour coordonnées $(x_0; N_{S_0})$: (0,1; 3)

Système d'équilibre où $y = x \rightarrow y_1 = x_1$

L_1 , S_1 et M sont alignés donc le point M donc $y_1 = x_1 = x_{A/M} = 0,02$

L_1 a pour coordonnées $(y_1; N_{L_1})$: (0,02 ; 0) et S_1 a pour coordonnées $(x_1; N_{S_1})$: (0,02; 1,5)



Exercice 2 :

100 kg de de graines de soja en flacon contenant 20% de l'huile de soja sont lessivés avec 100kg d'hexane pur en un seul étage à contre-courant avec un système d'équilibre où $y = x$. La valeur de N pour la suspension est essentiellement constante à 1.5kg.

1. Déterminer les quantité et les compositions du courant surverse L_1 et du courant sousverse S_1 sortant de l'étage.
2. Tracez le diagramme de Janeck N en fonction y-x.

Exercice 3 :

Des graines pesant 100Kg contenant 30%(en poids) d'huile sont lixiviées par un solvant pur dans un seul étage à contre courant. 88% d'huile est récupéré dans le courant supérieur sortant de l'étage (extrait) contenant 55% (en poids) d'huile. Dans le courant inférieur sortant de l'étage contenant 1Kg de solution par 1.5 Kg de solides inertes.

1. Déterminer la quantité du solvant dans le courant supérieur sortant.
2. Déterminer la quantité du solvant dans le courant inférieur sortant.
3. Déterminer la concentration de l'huile dans le courant inférieur sortant.

Exercice 4:

Une quantité de 100 Kg de solides contenant 50% de matière soluble est lixiviée avec 200 Kg de solvant contenant 3% en poids de soluté. Le courant sousverse contenant 0.75 Kg de solvant par Kg de solides inertes.

- a. Déterminer la quantité du soluté dans le courant sousverse.
- b. Déterminer la quantité du solvant dans le courant surverse.
- c. Déterminer la quantité totale du courant surverse.

Exercice5 :

Un système à plusieurs étages à contre-courant est utilisé pour lessiver l'huile de farine avec le solvant de benzène. Le procédé de lixiviation consiste à traiter 2000kg/h de farine solide inerte frais contenant 800kg de l'huile par 50kg de solvant pur. Le débit d'entrée du mélange de solvant frais contient 1310kg de benzène et 20kg d'huile par heure. Les solides lessivés contiennent 120 kg d'huile.

Les données d'équilibres sont présentées dans le tableau suivant.

N	1.61	2	1.98	1.94	1.89	1.82	1.75	1.68
y_A	0.7	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6

1. Déterminer les quantité et les compositions des courants sortants
2. Déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires.

CHAPITRE V : DISTILLATION

V. 1. INTRODUCTION

La distillation est une opération de transfert de matière ayant pour but de séparer les constituants d'un mélange liquide, homogène ou hétérogène. Elle consiste en l'ébullition d'un mélange liquide suivie de la condensation des vapeurs obtenues, en un liquide « pur » ou en fractions liquides plus ou moins riches en constituants du mélange vaporisé. Elle se base sur la différence de volatilité entre ces constituants. C'est une des opérations de séparation les plus employées dans le domaine de la chimie et de la pétrochimie.

V. 2. EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MÉLANGE

Les différents mélanges de liquide peuvent être classés, d'après le nombre de leurs constituants, en mélanges binaires, ternaires...

Les mélanges binaires, qui ont été les plus étudiés, seront seuls considérés.

V.2.1. Les mélanges zéotropes (idéaux)

Les mélanges dits normaux qui n'ont pas de point d'ébullition fixe donc une composition de la phase vapeur toujours différente de la phase liquide. Dans le cas des mélanges homogènes, on aura les **homozéotropes** et dans le cas des mélanges hétérogènes les **hétérozéotropes**.

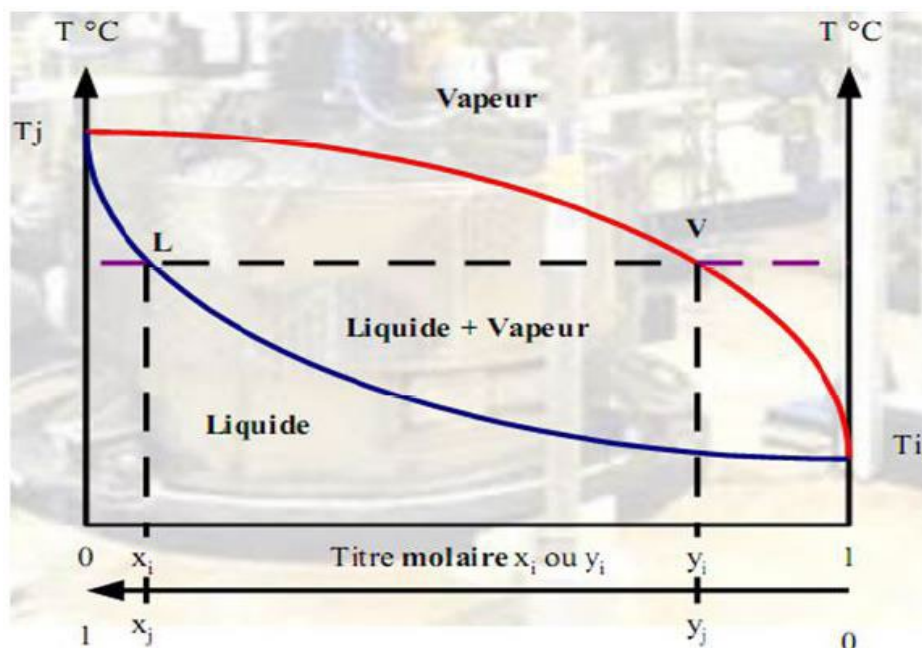


Figure V.1 : Equilibre isobare d'un mélange homozéotrope.

À gauche et à droite du graphe, une échelle de température est indiquée. L'échelle du bas indique la composition du mélange de composés i (Légers) et j (Lourds). Ce graphe indique la quantité de i et la quantité de j contenues dans la vapeur et leur quantité respective dans le liquide quelle que soit la température donnée. Il existe deux courbes sur ce graphe. L'une représente courbe de bulle donne la température d'ébullition d'une solution de titre molaire x , l'autre représente la courbe de rosée donne la température de condensation d'une vapeur de titre molaire y .

T_i : température d'ébullition du composé i (pour une pression donnée).

T_j : température d'ébullition du composé j (pour une pression donnée).

Considérons un mélange binaire de titre molaire x_i , en le chauffant, le mélange sera liquide jusqu'à la température T , correspondant au point L. Puis ce mélange entrera en ébullition à la température T et la première bulle de vapeur émise à cette température correspondant au point V aura pour titre molaire y_i .

V.2.1.1. Lois fondamentales

Soit un liquide constitué de molécules du corps i et n_j molécules du corps j; les fractions

molaires sont :

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j} \quad (1)$$

$$x_j = \frac{n_j}{n_i + n_j} = 1 - x_i \quad (2)$$

Pour une température donnée, la vapeur en équilibre au-dessus de ce liquide est un mélange des deux corps i et j aux titres molaires y_i et y_j et la pression totale est, suivant la loi de Dalton relative aux vapeurs parfaites :

$$P = P_i + P_j \quad (3)$$

Avec P_i et P_j les pressions partielles des constituants i et j.

$$y_i = \frac{P_i}{P_t} \quad (4)$$

$$y_j = \frac{P_j}{P_t} \quad (5)$$

Dans le cas d'un mélange, les pressions partielles ne représentent plus les tensions de vapeur du corps pur, mais une fraction de celles-ci.

La pression partielle du constituant i dans la vapeur en équilibre avec le liquide ayant le titre molaire x_i , à température constante, est donnée par la loi de Raoult :

$$p_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (6)$$

Avec :

P_i^0 et P_j^0 les tensions de vapeur saturante des constituants pur i et j à la température d'ébullition du mélange.

En tenant compte de la loi DALTON, la formule se transforme en :

$$y_i = \frac{P_i^0}{P_t} \cdot x_i \quad (7)$$

$$y_j = \frac{P_j^0}{P_t} \cdot x_j \quad (8)$$

La pression de vapeur se calcule grâce à l'équation d'Antoine Eq (9) :

$$\ln P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (9)$$

Avec :

A_i, B_i, C_i : constante d'Antoine sont disponibles pour de très nombreux corps dans la littérature ;

T : Température en °C et P_i^0 en mmHg.

Tableau V.1 : Constantes d'Antoine pour le calcul des pressions de vapeur de quelques corps chimiques.

	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

Volatilité absolue

La concentration de tout corps présent dans la phase liquide peut être reliée à sa concentration dans la phase vapeur par la volatilité absolue (α_i) selon la relation suivante :

$$k_i = \alpha_i = \frac{y_j}{x_j} \quad (10)$$

Avec :

k_i (α_i) : Volatilité absolue.

Les corps les plus volatiles ont les volatilités absolues les plus élevées.

A partir des équations (7) et (8), on peut écrire :

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P_t} \quad (11)$$

$$k_i = \frac{y_j}{x_j} = \frac{P_j^0}{P_t} \quad (12)$$

Volatilité relative α

La volatilité relative exprime la possibilité de séparation d'un mélange, plus α est grand, plus les courbes de rosée et de bulle sont écartés. La volatilité relative d'un corps i par rapport à un corps j est définie par le rapport :

$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (13)$$

Pour un mélange idéal, il est possible d'écrire :

$$P = x_i P_i^0 + x_j P_j^0 = x_i P_i^0 + (1 - x_i) P_j^0 = x_i P_i^0 + (1 - x_i) \frac{P_i^0}{\alpha_{ij}} \quad (14)$$

Il en résulte :

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} \cdot x_i}{x_i (\alpha_{ij} - 1) + 1} \quad (15)$$

V. 2.1.2. Courbe d'équilibre liquide-vapeur

Elle peut s'obtenir soit :

- à partir des isobares d'ébullition et de rosée ;
- à partir de l'équation (13).

Si le mélange est **homozéotrope**, on aboutit à l'allure suivante de la courbe d'équilibre :

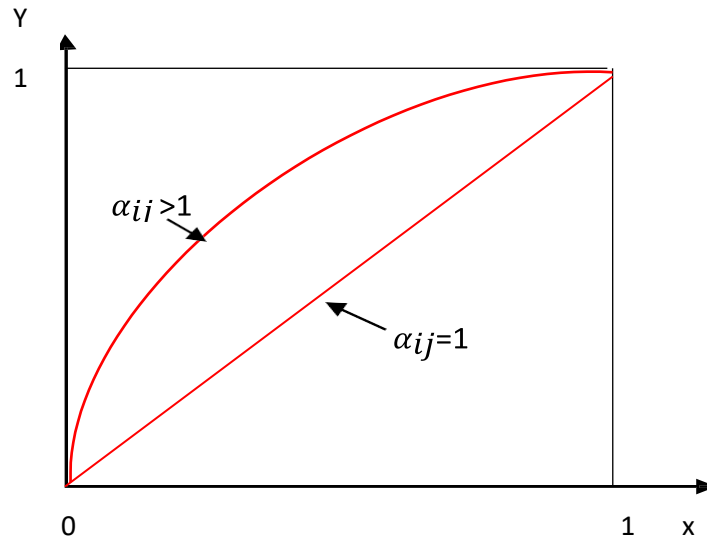


Figure V.2 : Courbe d'équilibre d'un mélange homozyéotrope en fonction de α_{ij} .

Lorsque $\alpha_{ij} > 1$, le graphe est une branche d'hyperbole équilatère passant par l'origine et par le point de coordonnées (1,1) situé sur la diagonale.

Si $\alpha_{ij} = 1$, la courbe représentative est alors la diagonale ($y=x$), c'est-à-dire la composition de la phase vapeur est égale à celle de la phase liquide; on ne peut espérer séparer ces constituants par distillation.

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

V.2.2. Les mélanges non idéaux

Les mélanges non idéaux n'obéissent pas à la loi de Raoult, l'équation est alors modifiée par un coefficient d'activité γ :

$$P_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^0 \quad (16)$$

$$P_j = \gamma_j \cdot x_j \cdot P_j^0 \quad (17)$$

Avec :

γ_i : coefficient d'activité de i en phase liquide;

γ_j : coefficient d'activité de j en phase liquide.

Les équations Eq(11) et Eq(12) deviennent:

$$\alpha_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^0}{P_t} \quad (18)$$

$$\alpha_j = \frac{y_j}{x_j} = \frac{\gamma_j P_j^0}{P_t} \quad (19)$$

Donc :

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_j P_j^0} \quad (20)$$

Les mélanges azéotropes: ces mélanges dits **anormaux** qui forment un **azéotrope**, c'est à dire un liquide dont la composition de la phase liquide est identique à celle de la phase vapeur, ce qui se traduit par un point d'ébullition fixe ne se situe plus entre celles des deux constituants ; elles présentent des extréma (maximum ou minimum) ce qui ne permet pas sa séparation par distillation ordinaire. A une pression fixée, le point qui correspond à un extrémum définit la fraction molaire et la température d'ébullition de cette solution.

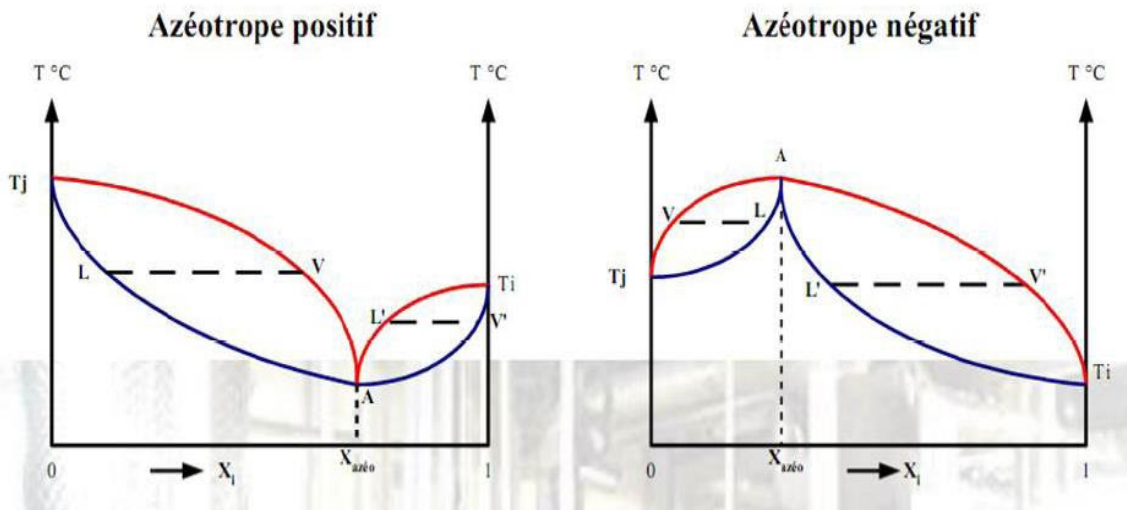


Figure V.3: Equilibre isobare d'un mélange azéotrope.

Dans le cas de mélange anormaux (présentant une azéotropie), les courbes d'équilibre liquide-vapeur seront de la forme suivante :

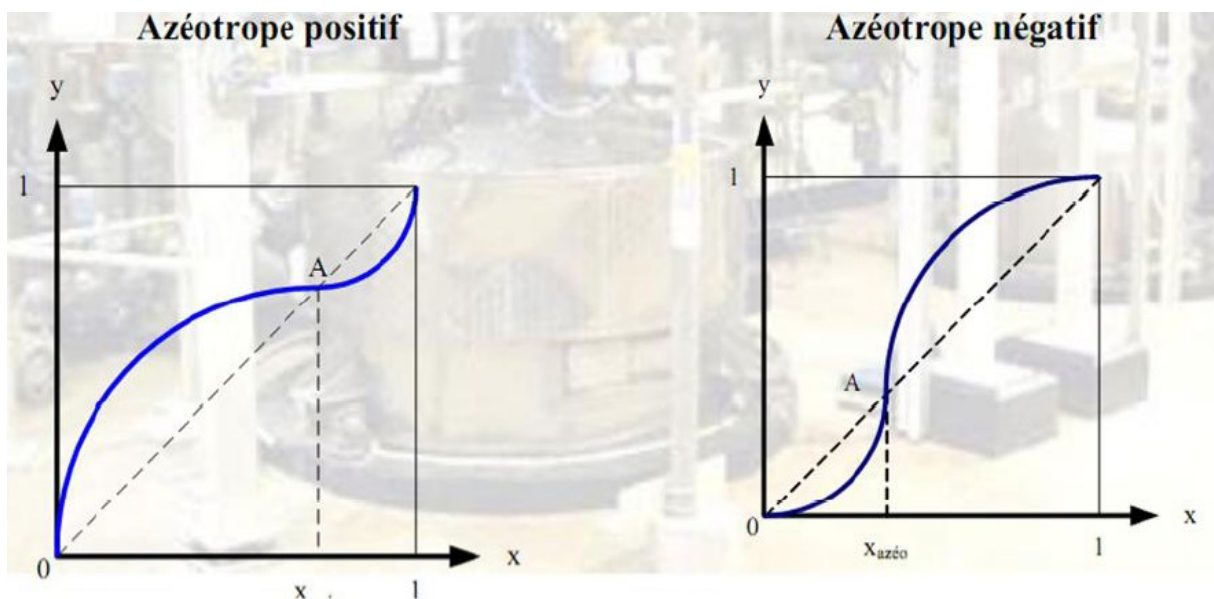


Figure V.4: Equilibre isobare d'un mélange azéotrope.

- Si la température d'ébullition de l'azéotrope est supérieure aux températures d'ébullition des deux corps, on parle d'azéotrope négative.
- Si la température d'ébullition de l'azéotrope est inférieure aux températures d'ébullition des deux corps, on parle d'azéotrope positive.

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

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

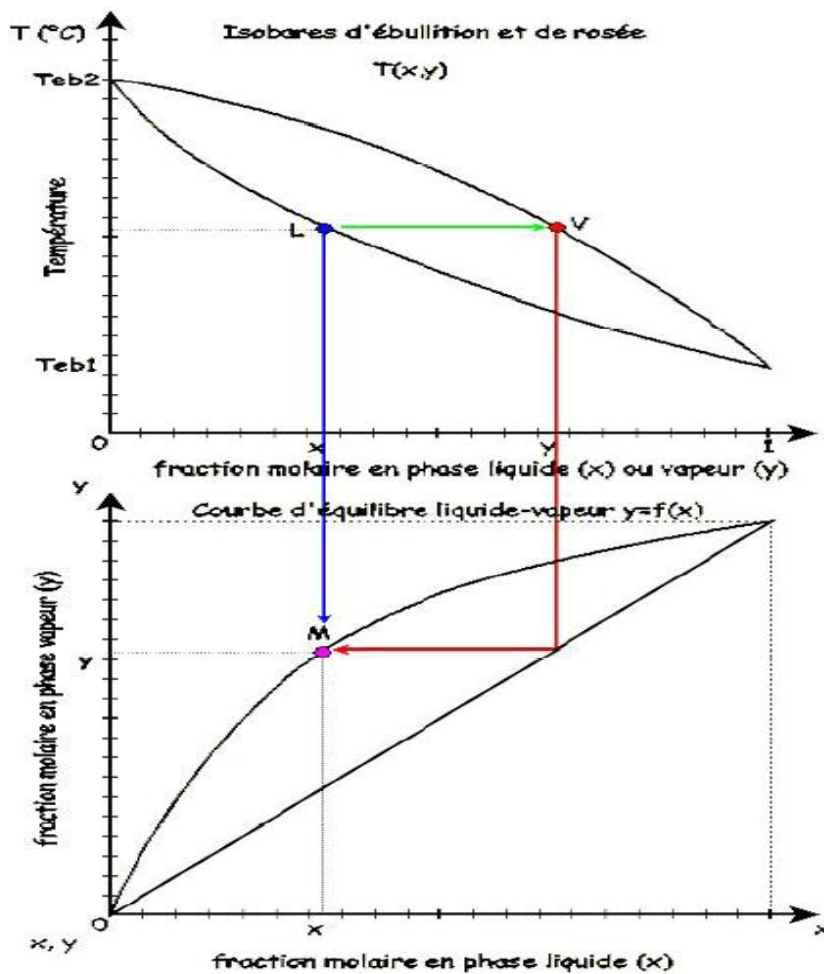


Figure V.5 : Traçage de la courbe d'équilibre à partir de l'isobare de bulle et de rosé (l'un au-dessus de l'autre).

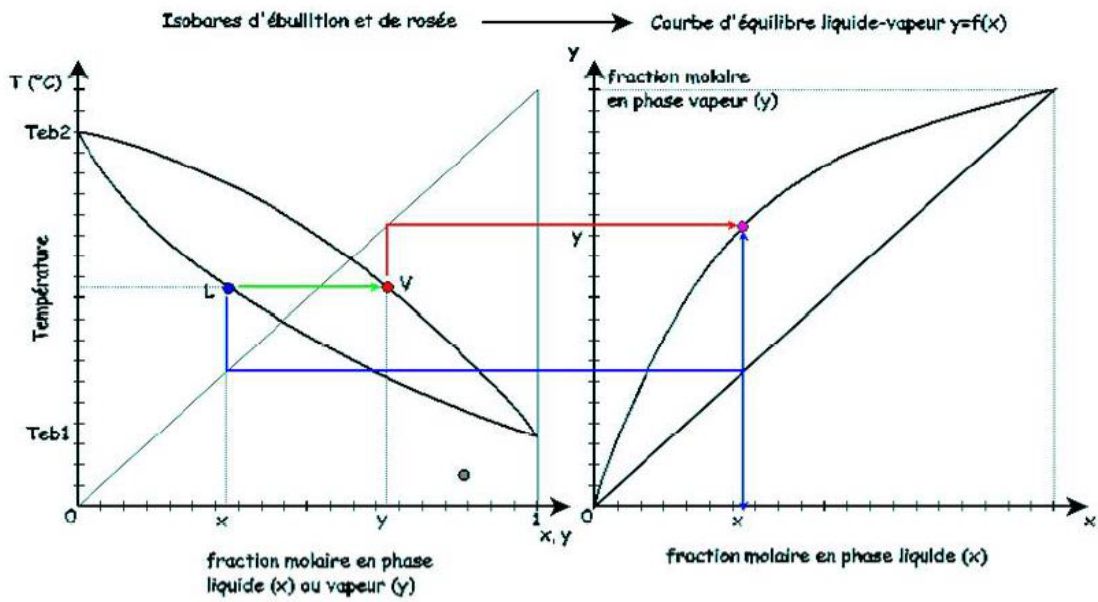
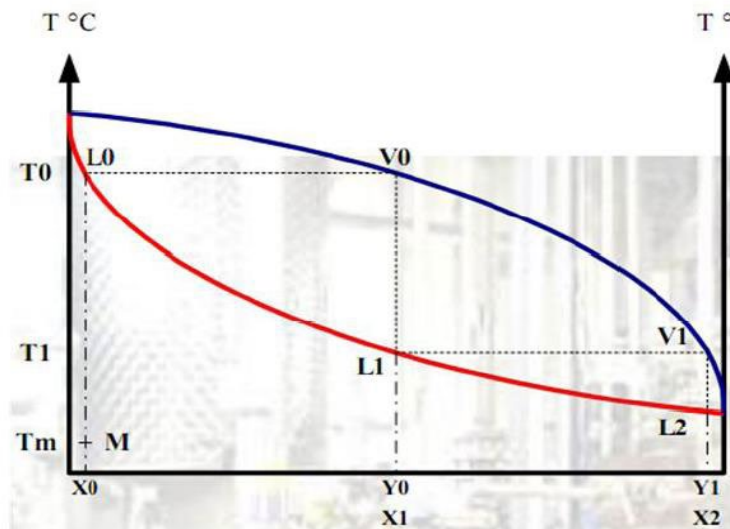


Figure V.6 : Traçage de la courbe d'équilibre à partir de l'isobare de bulle et de rosé (côte à côte).

V.3. PRINCIPE DE LA DISTILLATION

Chaufons un mélange binaire homoéotrope M. Au point L_0 le liquide entre en ébullition, et la vapeur émise est V_0 . Si on condense cette vapeur elle donnera un liquide de même composition $x_1=y_0$. Ce liquide entrera en ébullition au point L_1 , et donnera une vapeur V_1 de titre $y_1 > x_1$. La condensation de cette dernière vapeur, donnera un liquide L_2 de même composition $x_2 = y_1$. On voit que si on continue cette série de vaporisation-condensation, le liquide condensé s'enrichit en composé le plus volatil.



V.7 : Schéma illustre le principe de la distillation.

V.4. DISTILLATION D'UN MELANGE BINAIRE

V.4.1. Distillation en mode discontinue

La distillation en mode discontinue; appelé aussi distillation en batch ou en lot, est le procédé de séparation le plus ancien. Elle a pour but la séparation partielle du composé le plus volatil contenu dans un mélange liquide. La séparation s'effectue dans un appareillage simple comme montré dans la figure V.8 constitué d'un rebouilleur surmonté d'un condenseur pour récupérer le distillat. Elle consiste à introduire une charge du mélange à séparer dans le bouilleur où se produit l'ébullition sous pression constante ; la vapeur s'échappant du bouilleur est condensée, le liquide étant ainsi directement recueilli. Il est possible de recueillir le distillat en plusieurs fractions ayant chacune une fraction moyenne donnée. . A la fin de l'opération, la concentration du liquide restant dans la rebouilleur s'appauvrit en le composant le plus volatil, c'est le résidu, tandis que le distillat recueilli dans le condenseur s'enrichit progressivement en composant le plus volatil.

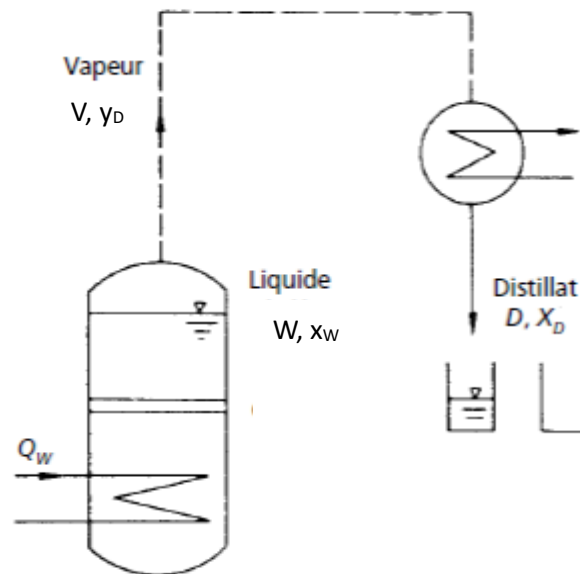


Figure V.8 : Schéma de la distillation discontinue (en batch).

L'étude du mélange à distiller se fait à l'état transitoire donc :

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

Si on appelle W la quantité de matière dans le rebouilleur, au cours du temps la quantité de matière qui diminue dans le rebouilleur est $(-dW)$; égale à la quantité de matière du distillat récupéré (Ddt) .

le bilan total s'écrit : $-D = \frac{dW}{dt}$ (21)

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

$$-Dx_D = \frac{d(Wx_W)}{dt} = x_W \frac{dW}{dt} + W \frac{dx_W}{dt} \quad (22)$$

Condensation totale $\rightarrow x_D = y_D$

On remplace (21) dans (22) :

$$y_D \frac{dW}{dt} = x_W \frac{dW}{dt} + W \frac{dx_W}{dt} \rightarrow \frac{dW}{dt} (y_D - x_W) = W \frac{dx_W}{dt} \quad (23)$$

En multiplie l'eq (23) par $\frac{dx_W}{dx_W}$, on obtient :

$$\frac{dW}{dx_W} \frac{dx_W}{dt} (y_D - x_W) = W \frac{dx_W}{dt} \rightarrow \frac{dW}{dx_W} (y_D - x_W) = W \rightarrow \frac{dW}{W} = \frac{dx_W}{y_D - x_W} \quad (24)$$

L'équation (24) est connue sous le nom d'équation de Raleigh et relie la quantité W de liquide restant dans le bouilleur aux fraction du liquide restant (x_w) et de la vapeur produite (y_D).

$$\int_{w_0}^w \frac{dW}{W} = \int_{x_{w0}}^{x_w} \frac{dx_w}{y_D - x_W} \quad (25)$$

Pour une distillation simple, y_D est en équilibre avec x_w . Si on suppose que pendant l'opération, la volatilité est constante $k = \frac{y_D}{x_w}$ (cette hypothèse est acceptable si la température d'ébullition du liquide varie peu), l'équation (25) devient après substitution de $y_D = k x_w$:

$$\int_{w_0}^w \frac{dW}{W} = \int_{x_{w0}}^{x_w} \frac{dx_w}{kx_w - x_W} = \int_{x_{w0}}^{x_w} \frac{dx_w}{x_w(k-1)} = \frac{1}{k-1} \int_{x_{w0}}^{x_w} \frac{dx_w}{x_w} = \frac{1}{k-1} \ln \frac{x_w}{x_{w0}}$$

$$\ln \frac{w}{w_0} = \frac{1}{k-1} \ln \frac{x_w}{x_{w0}} \quad (26)$$

Si la volatilité relative α peut être supposée constante durant l'opération, en utilisant l'expression de la courbe d'équilibre $y_D = \frac{\alpha \cdot x_w}{x_w(\alpha-1)+1}$ dans l'équation (25) :

$$\int_{w_0}^w \frac{dW}{W} = \int_{x_{w0}}^{x_w} \frac{dx_w}{\frac{\alpha \cdot x_w}{x_w(\alpha-1)+1} - x_W} \quad (27)$$

Après intégration on obtient :

$$\ln \frac{w}{w_0} = \frac{1}{\alpha-1} \left[\ln \frac{x_w}{x_{w0}} - \alpha \ln \left(\frac{1-x_w}{1-x_{w0}} \right) \right] \quad (28)$$

V.4.2. Distillation continue étagée (rectification continue)

La rectification est une technique qui utilise une distillation répétée dans une colonne de manière à provoquer des échanges entre les phases vapeur montant et liquide refluant dans la colonne. En rectification continue, l'alimentation (ou charge) est introduite en continu entre les zones de rectification (partie supérieure de la colonne) et d'épuisement (partie inférieure). La colonne est parcourue par un débit de liquide descendant du haut vers le bas et un débit de vapeur montant de bas en haut. Le refroidissement du condenseur permet de créer une phase liquide, qui descend dans la colonne, alors que le chauffage du rebouilleur produit une phase vapeur qui remonte dans la colonne : on parle donc d'opération de séparation à contre-courant. Ces deux flux sont mis en contact l'un avec l'autre dans la colonne afin qu'ils se rapprochent de l'équilibre liquide-vapeur. La mise en contact du liquide et de la vapeur peut être assurée par des plateaux ou par du garnissage.

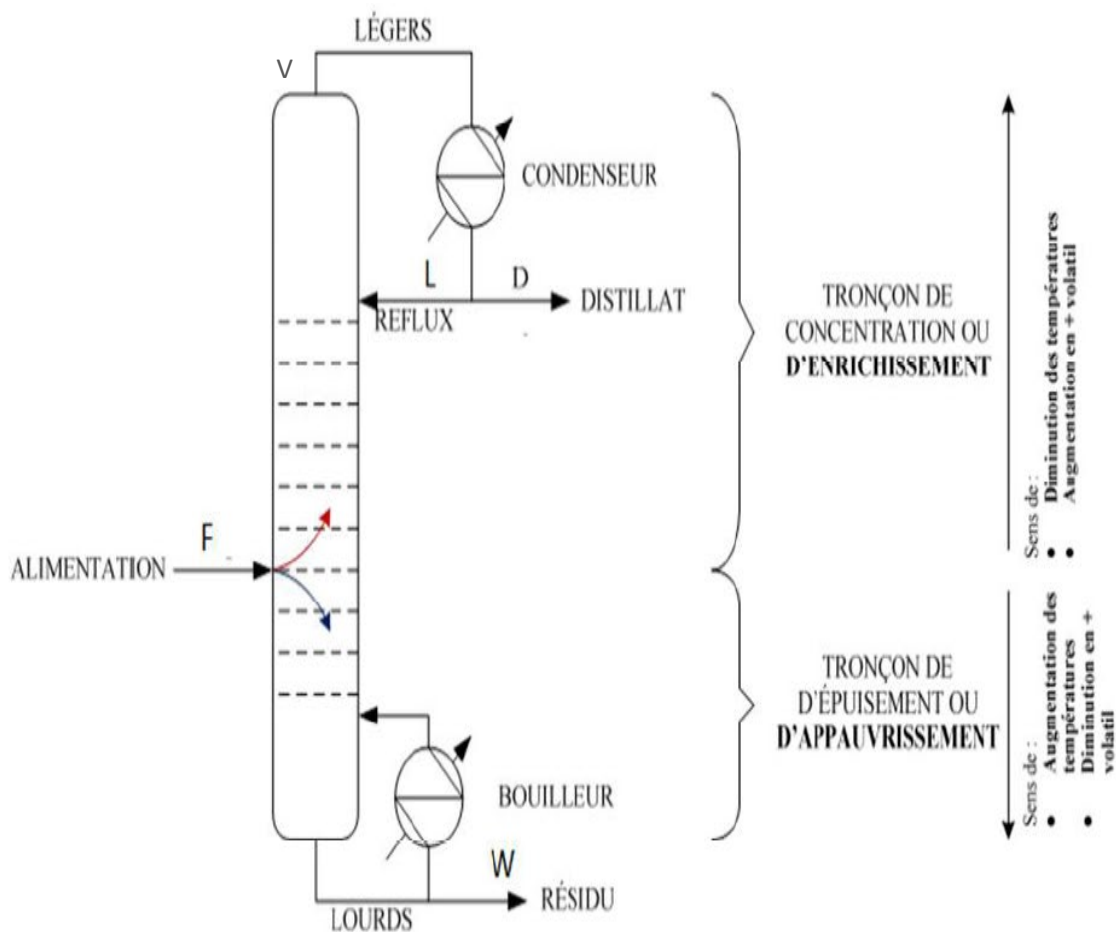


Figure V.9 : Schéma de la rectification continue.

V.4.2.1. Bilans globaux sur la colonne

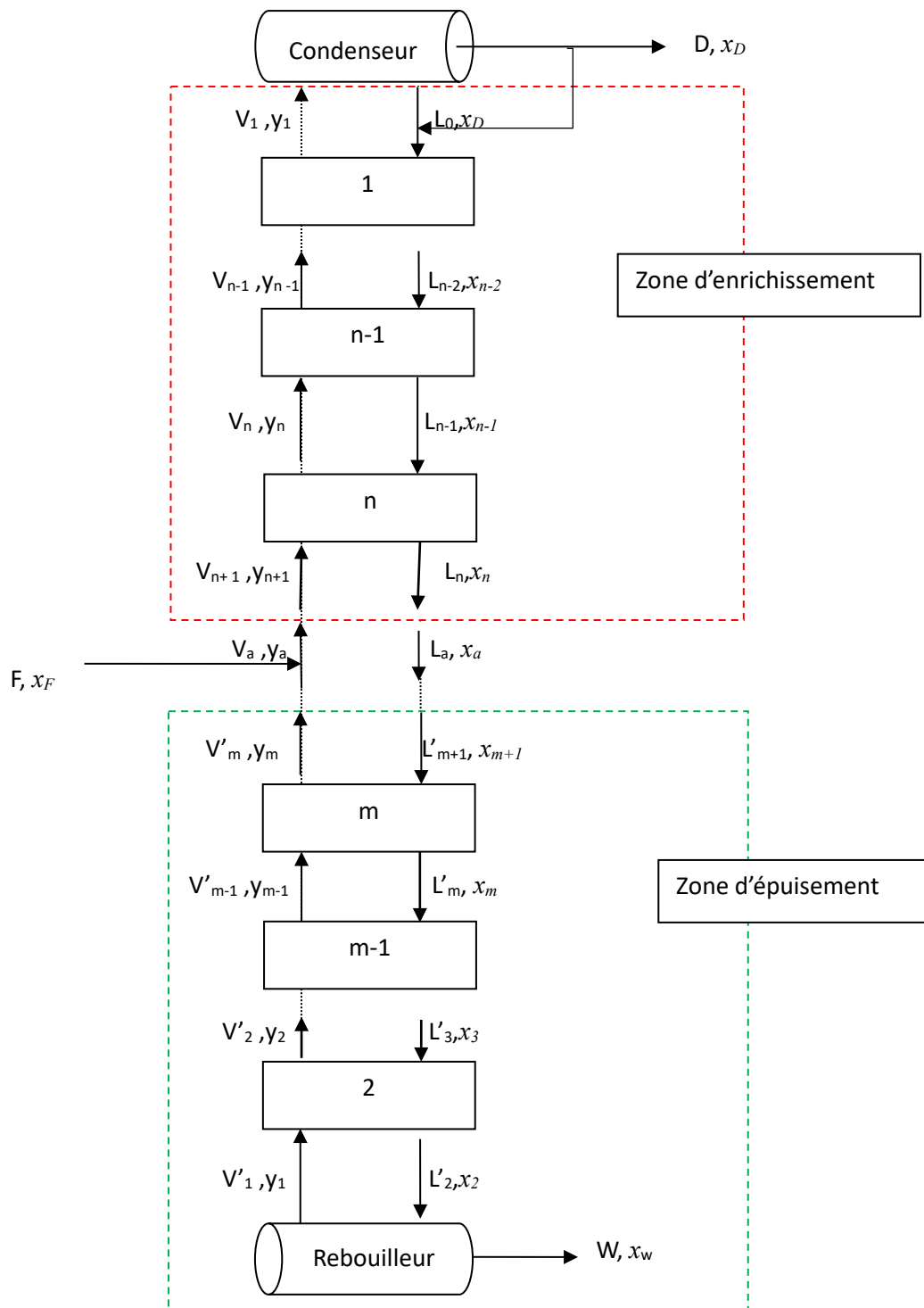


Figure V.10 : Schéma de principe de la rectification continue.

1) Bilan sur la colonne entière

Pour l'ensemble de la colonne on peut écrire : $F = W + D$ (29)

Bilan matière en constituant plus volatil : $F \cdot x_F = W \cdot x_w + D \cdot x_D$ (30)

On obtient :

$$D = F \frac{x_F - x_w}{x_D - x_w} \quad (31)$$

$$W = F \frac{x_D - x_F}{x_D - x_w} \quad (32)$$

Bilan énergétique sur la colonne : $F \cdot h_F + Q_w = Wh_w + Dh_D + Q_c$ (33)

Q_w : flux fourni au bouilleur par le moyen de chauffage.

Q_c : flux cédé par les vapeurs de tête au condenseur.

2) Bilan sur le rebouilleur

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**.

Bilan sur le bouilleur : $L'_2 = V'_1 + W$ (34)

Bilan partiel sur le bouilleur : $L'_2 x = V'_1 y_1 + W x_w$ (35)

3) Bilan sur le condenseur

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.**

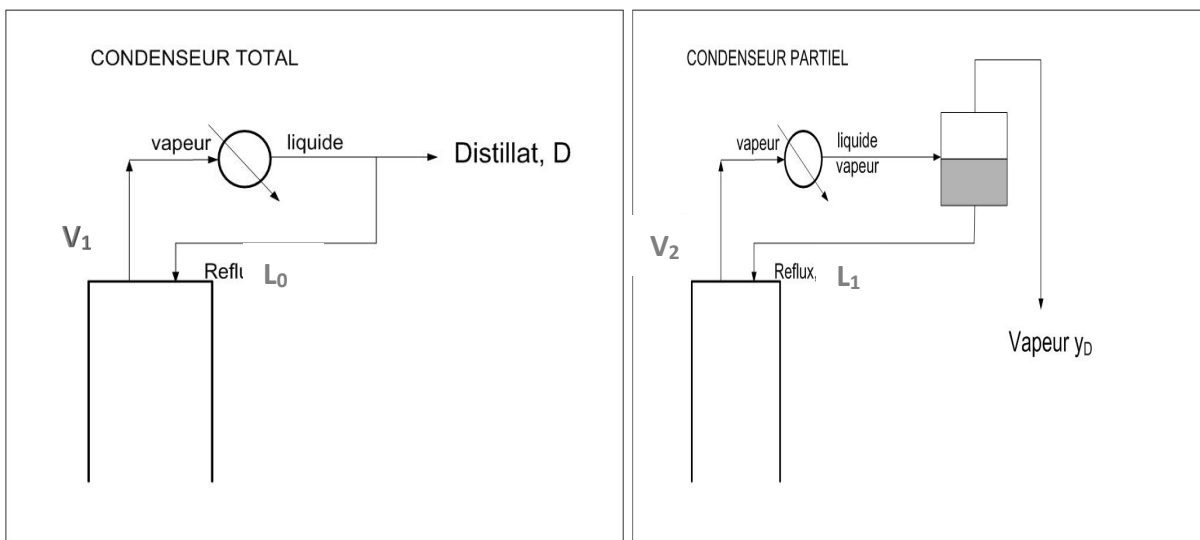


Figure V.11 : Schéma de principe d'un condenseur partiel et d'un condenseur total.

a) Bilan matière sur le condenseur total

On définit le **taux de reflux externe en tête de la colonne** : $R = L_0/D$

$$\text{Le bilan global : } V_1 = L_0 + D = RD + D = D(R + 1) \quad (36)$$

$$\text{Bilan partiel : } V_1 y_1 = L_0 x_0 + D x_D \quad (37)$$

$$(x_0 = x_D) \rightarrow V_1 y_1 = (L_0 + D) x_D \quad (38)$$

$$\text{Bilan énergétique : } V_1 h_v = L_0 h_L + D h_D = (L_0 + D) h_D + Q_c \quad (39)$$

$$(h_L = h_D) \rightarrow V_1 h_v = (L_0 + D) h_D + Q_c \quad (40)$$

$$Q_c = V_1 h_v - (L_0 + D) h_D = (L_0 + D) h_v - (L_0 + D) h_D = (L_0 + D) (h_v - h_D)$$

$$Q_c = (R + 1) D (h_v - h_D) \quad (41)$$

b) Bilan matière sur le condenseur partiel

$$\text{Le bilan global : } V_2 = L_1 + V \quad (42)$$

$$\text{Bilan partiel : } V_2 y_1 = L_1 x_1 + V y_D \quad (43)$$

$$\text{Bilan énergétique : } V_2 h_v = L_1 h_L + V h_D + Q_c \quad (44)$$

$$(h_L \neq h_D) \text{ mais } (h_v = h_D) \rightarrow V_2 h_v = L_1 h_L + V h_v + Q_c \quad (45)$$

$$Q_c = V_2 h_v - L_1 h_L - V h_v = (L_1 + V) h_v - L_1 h_L - V h_v = L_1 (h_v - h_L)$$

$$Q_c = D R (h_v - h_L) \quad (46)$$

V.4.3. Calcul de l'efficacité d'une colonne de rectification**V.4.3.1. Plateaux adiabatiques : hypothèse de Lewis**

Cette hypothèse permet une simplification considérable du calcul d'une colonne de distillation. Elle repose sur la constatation que :

- Les enthalpies de vaporisation molaires des différents constituants que l'on sépare dans une colonne sont souvent assez proches (ou du moins du même ordre de grandeur).
- Les chaleurs de mélange des deux composés du binaire sont négligeables.
- La colonne est adiabatique (pertes calorifiques négligeable).

Considérons alors un plateau interne de la colonne (adiabatique), dans une séparation de deux constituants A et B (A étant le plus volatil).

Sur le plateau (i) quelconque, le liquide qui descend du plateau (i-1) croise la vapeur montant du plateau (i+1). Un certain flux de constituant A passe du liquide à la vapeur

sur le plateau; de même, un certain flux de constituant B passe de la vapeur au liquide sur ce même plateau.

Or, **la vaporisation d'un flux de A nécessite de l'énergie**, alors **que la condensation d'un flux de B fournit de l'énergie**. Les énergies mises en jeu par ces phénomènes de vaporisation/condensation sont de loin les termes dominants dans le bilan énergétique du plateau (les termes de chaleur sensible ou de chaleur de mélange sont négligeables devant les énergies mises en jeu dans un changement de phase).

Le fait que le plateau soit adiabatique impose donc que **l'énergie nécessaire pour la vaporisation de A est égale à l'énergie cédée par la condensation de B** sur le plateau.

Si nous admettons que les enthalpies molaires de vaporisation des deux constituants sont proches, on en déduit que **le flux de A évaporé est égal au flux de B condensé** sur le plateau.

Si l'on regarde le débit de liquide traversant le plateau, cela signifie que **chaque molécule de A** qu'il va perdre sera compensée par une molécule de B . Le débit molaire total de liquide n'est donc pas modifié à la traversée du plateau (mais sa composition change). Il en va de même pour le débit de vapeur.

Il en résulte donc :

$$L_i = L_{i-1}$$

$$V_i = V_{i+1}$$

Les débits molaires de liquide et de vapeur sont constants dans chaque section de la colonne (le raisonnement ci-dessus n'est pas valide pour le plateau d'alimentation).

V.4.3.2. Construction de Mac Cabe et Thiele

Nous nous intéressons à une colonne simple, c'est-à-dire qui possède une seule alimentation et uniquement deux sorties :

- un distillat liquide, soutiré au condenseur (condenseur total) ;
- un résidu liquide, soutiré au rebouilleur.

Nous admettons l'hypothèse de Lewis, selon laquelle le débit molaire de chaque phase (liquide ou vapeur) reste constant d'un plateau à l'autre, à l'intérieur de chaque section de la colonne (la colonne est supposée isobare : cela revient à négliger la perte de charge entre plateaux et tous les plateaux internes de la colonne sont supposés adiabatiques), ce qui implique que :

$$L_{n+1} = L_n = \text{constant} = L$$

$$V_{n+1} = V_n = \text{constant} = V$$

$$L'_{m+1} = L'_m = \text{constant} = L'$$

$$V'_{m+1} = V'_m = \text{constant} = V'$$

Nous appellerons L et V ces débits dans la section d'épuisement, L' et V' ces débits dans la section d'enrichissement.

La méthode de **Mac Cab et Thiele** permet de déterminer, pour une séparation donnée (x_F , x_w et x_D):

- Le nombre minimum d'étages théoriques (NET_{\min} à reflux total),
- Le taux de reflux minimum (R_{\min} à nombre de plateaux infini),
- Le nombre d'étages théoriques NET requis pour un taux de reflux R .

Le taux de reflux R est en général choisi tel que $1,2 R_{\min} < R < 2 R_{\min}$. Il représente un compromis entre le nombre de plateaux (coût d'investissement) et le taux de reflux (coût énergétique associé, c-à-d coût de fonctionnement).

1) Bilan sur la zone d'enrichissement

Soit (n) un plateau dans la section d'enrichissement. Considérons le système composé des plateaux : 1 à n (système entouré en rouge dans la figure V.10). Ce système reçoit de la vapeur à partir du plateau $(n+1)$ situé juste en dessous de (n) , et cède de la matière à travers le distillat et le liquide quittant le plateau (n) . Nous pouvons écrire des bilans matière sur ce système :

$$\text{Bilan global : } V_{n+1} = L_n + D \rightarrow V = L + D \quad (47)$$

$$\text{Bilan partiel : } V \cdot y_{n+1} = L x_n + D x_D \quad (48)$$

$$y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D \rightarrow y_{n+1} = \frac{L}{L+D} x_n + \frac{D}{L+D} x_D \quad (49)$$

En faisant intervenir le **taux de reflux $R=L/D$** , on aboutit à :

$$y_{n+1} = \frac{R}{1+R} x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (50)$$

C'est l'équation de la droite opératoire d'enrichissement :

- Passe par le point de coordonnées (x_D, x_D)
- De coefficient directeur (pente) = $\frac{R}{1+R}$
- Ordonnée à l'origine = $\frac{x_D}{R+1}$

2) Bilan sur la zone d'épuisement

Nous pouvons effectuer un calcul analogue dans la section d'épuisement de la colonne (en dessous de l'alimentation) en délimitant un système formé par les plateaux m au rebouilleur de la colonne.

$$\text{Bilan global : } L'_{m+1} = V'_m + W \rightarrow L' = V' + W \quad (51)$$

$$\text{Bilan partiel : } L'x_{m+1} = V'y_m + Wx_w \rightarrow V'y_m = L'x_{m+1} - Wx_w \quad (52)$$

$$y_m = \frac{L'}{V'}x_{m+1} - \frac{W}{V'}x_w \quad (53)$$

$$y_m = \frac{L'}{L'-W}x_{m+1} - \frac{W}{L'-W}x_w \quad (54)$$

En faisant intervenir $r=L'/W$, on aboutit à :

$$y_m = \frac{r}{r-1}x_{m+1} - \frac{x_w}{r-1} \quad (55)$$

C'est l'équation de la droite opératoire d'épuisement :

- Passe par le point (x_w, x_w)
- De coefficient directeur (pente) $= \frac{r}{r-1}$
- Croise la droite opératoire de rectification en un point d'abscisse x_F

3) 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:

1. Si l'alimentation est sous forme d'un liquide saturé, tout le débit introduit va redescendre dans la zone d'épuisement.
2. De même, pour une vapeur saturée, elle va monter dans la zone de rectification.
3. Dans le cas d'une alimentation sous forme d'un mélange gaz-liquide, celui-ci va se répartir dans chacune des zones.
4. Un liquide sous refroidi, non seulement va descendre dans la zone d'épuisement mais il va aussi entraîner la condensation d'une partie de la vapeur présente sur le plateau.
5. De même, pour une vapeur surchauffée qui entraînera la vaporisation d'une partie du liquide.

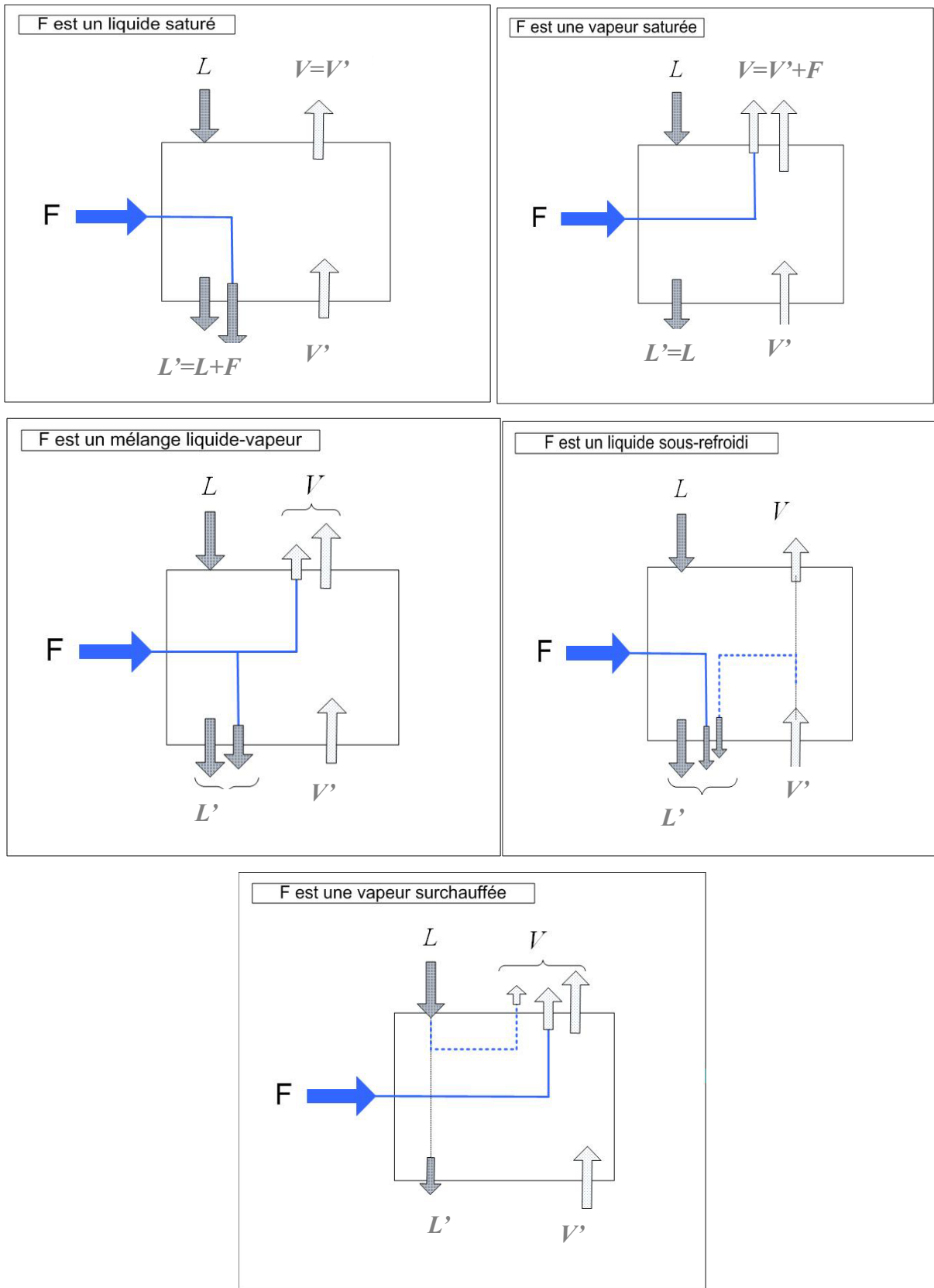


Figure V.12 : Schéma illustre la redistribution du courant d'alimentation sur le plateau d'alimentation.

Considérons les équations des deux droites opératoires (d'enrichissement et d'épuisement) et cherchons l'intersection de ces deux droites. Il faut résoudre:

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \quad (56) \quad \text{et} \quad y = \frac{L'}{V'}x - \frac{W}{V'}x_w \quad (57)$$

On multiplie (56) par V , et (57) par V' , et on retranche les 2 relations :

$$\begin{cases} yV = Lx + Dx_D \\ yV' = L'x - Wx_w \end{cases} \rightarrow y(V - V') = x(L - L') + D \cdot x_D + W \cdot x_w$$

$$d'où: \quad y(V - V') = x(L - L') + Fx_F \quad (58)$$

$$y = \frac{(L - L')}{(V - V')}x + \frac{F}{(V - V')}x_F \quad (59)$$

Ainsi l'intersection des deux droites (d'enrichissement et d'épuisement) vérifie l'équation (59) qui est l'équation d'une troisième droite qu'on appelle la droite de l'alimentation.

On suppose ici que l'alimentation est un mélange liquide-vapeur. On appelle q , la fraction de F qui descend sous forme liquide:

$$L' = L + qF \Leftrightarrow q = \frac{L' - L}{F} \quad (60)$$

$$V = V' + (1 - q)F \Leftrightarrow (1 - q) = \frac{V - V'}{F} \quad (61)$$

l'équation (59) de la droite d'alimentation s'écrit:

$$y = \frac{q}{(q - 1)}x + \frac{x_F}{(1 - q)} \quad (62)$$

L'équation (62) est la droite opératoire de l'alimentation qui passe par le point $(x_F; x_F)$ et de pente : $q/(q - 1)$.

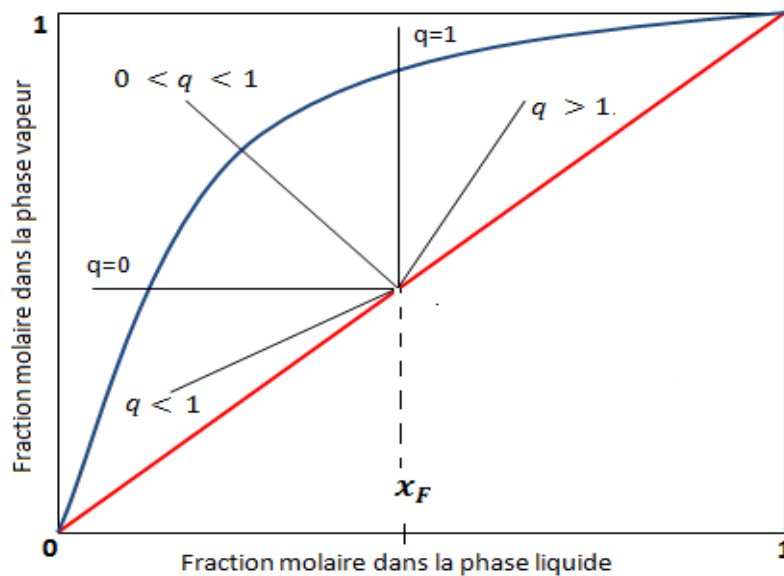


Figure V.13: Les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.

- $q > 1$: l'alimentation est un liquide sous refroidi ;
- $q = 1$: l'alimentation est un liquide saturé ;
- $0 < q < 1$: l'alimentation est un mélange liquide – vapeur ;
- $q = 0$: l'alimentation est une vapeur saturée (Le débit molaire de liquide reste constant) ;
- $q < 0$: l'alimentation est une vapeur surchauffée.

V.4.3.3. Nombre d'étages théoriques NET pour un taux de reflux R fixé

Soit à séparer par rectification continue un mélange de deux constituants de titre molaire x_F en un résidu de titre molaire x_w et un distillat de titre molaire x_D , à un taux de reflux fixé R. Le nombre d'étages théoriques permettant cette séparation est donné par la construction de McCabe et Thiele s'appuyant sur la courbe d'équilibre et les droites opératoires selon les étapes suivantes :

1. Tout d'abord, On localise sur le graphique la fraction molaire du constituant léger dans le distillat (x_D), dans le résidu (x_w) ainsi que dans l'alimentation x_F ;
2. On localise sur le graphique le point de coordonnée (x_F, x_F) à ce niveau la connaissance des conditions thermiques de l'alimentation est indispensable afin de tracer la droite opératoire alimentation qui aura une des allure illustrée dans la figure (V.13); supposons que l'alimentation est un liquide saturé, donc la droite d'alimentation $y = x_F$ (vertical);
3. On trace ensuite la droite opératoire d'enrichissement qui passe par les points caractéristiques de coordonnées (x_D, x_D) et ($0; \frac{x_D}{R+1}$).
4. Le point d'intersection des deux droites opératoires: enrichissement et alimentation localise le deuxième point de la droite opératoire épuisement qui passe par le point caractéristique de coordonnée (x_w, x_w) ;
5. La détermination du nombre de plateau théorique (NPT) se fait par une construction en escalier à partir du point (x_D, x_D) à la courbe d'équilibre, puis en vertical jusqu'à la droite opératoire enrichissement, on continue de la même manière jusqu'à ce qu'on arrive au deuxième point caractéristique (x_F, x_F) . L'intersection des trois droites opératoires respectivement d'enrichissement, d'alimentation et d'épuisement permet de localiser la position optimale du plateau alimentation ;

6. A partir de ce point la construction en escalier se fait en alternance entre la courbe d'équilibre et la droite opératoire d'épuisement jusqu'à ce qu'on arrive au dernier point caractéristique de notre construction à savoir le point (x_w, x_w) .

La numérotation se fait du haut vers le bas de la colonne, comme dans la cas montré sur la figure (V.14) la zone d'enrichissement contient 2 plateaux, le deuxième étant le plateau d'alimentation puisque il représente le point d'intersection ou encore, appelé communément point d'étranglement des droites d'enrichissement et d'épuisement. La partie épauisement de la colonne contient 2 plateaux.

En tout, la construction en escalier a aboutit à un nombre de plateau théorique (NPT) égale à 4.

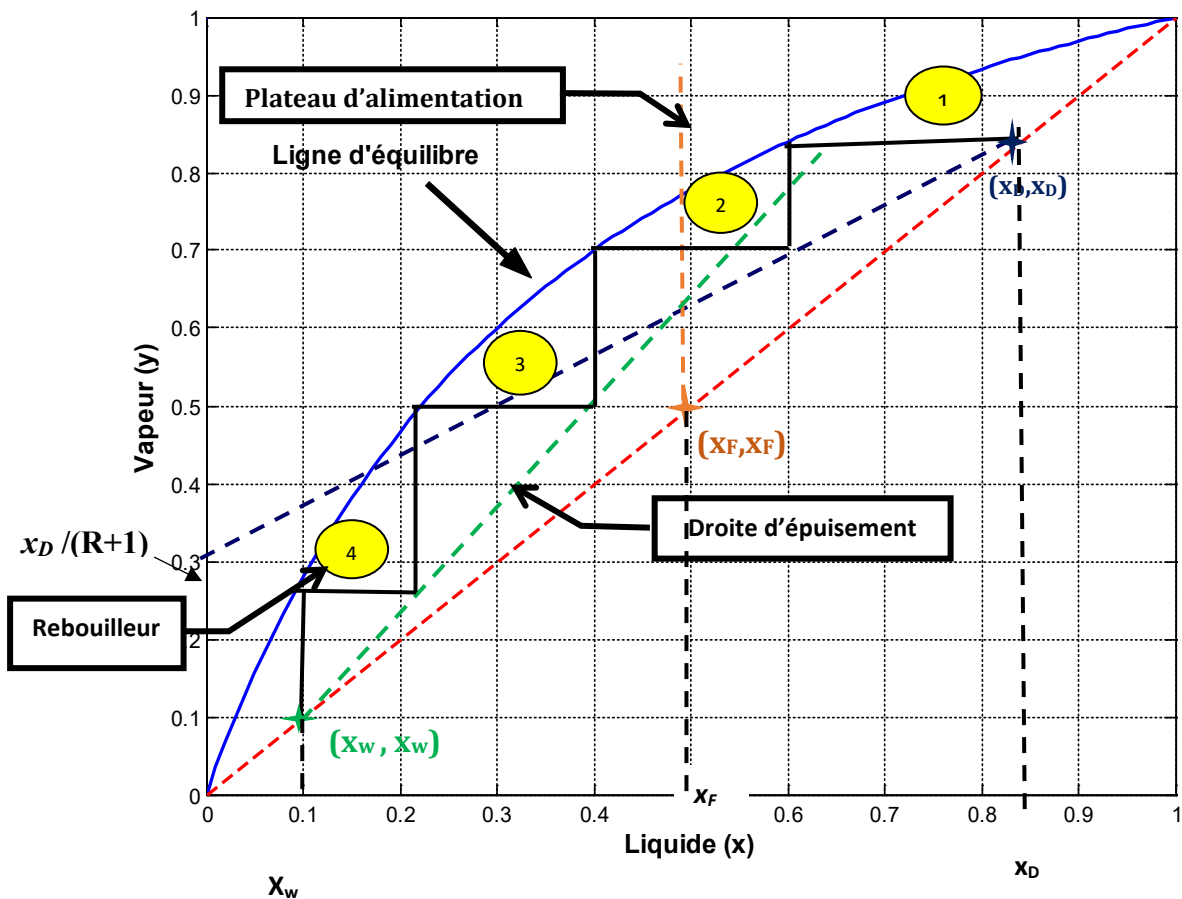


Figure V.14: Détermination du nombre d'étages théoriques à reflux fixé par la méthode de Mac Cabe et Thiele.

V.4.3.3. Nombre d'étages théoriques NET pour un taux de reflux R fixé La relation entre le taux de reflux et le nombre d'étages nécessaires à une séparation donnée peut être facilement visualisée grâce à la construction de MacCabe et Thiele.

En effet, augmenter le taux de reflux revient à éloigner les droites opératoires de la courbe d'équilibre, jusqu'à les confondre avec la première bissectrice. On trouve alors le nombre minimum d'étages, correspondant à un taux de reflux infini (colonne à reflux total).

On dit que la colonne fonctionne à reflux total lorsque tout le distillat est renvoyé en tête de colonne et en faisant renvoyer tout le résidu en bas de la colonne et l'alimentation de la colonne doit être arrêtée ($L = L' = V = V'$). Les pentes de deux droites opératoires côté enrichissement et épauement deviennent égales à l'unité et se confondent à la bissectrice. Le nombre minimum d'étages théoriques pour réaliser cette séparation est déterminé par la construction de McCabe et Thiele à reflux total, qui consiste à tracer des escaliers (ou étages) entre la courbe d'équilibre et la bissectrice, de x_D à x_W .

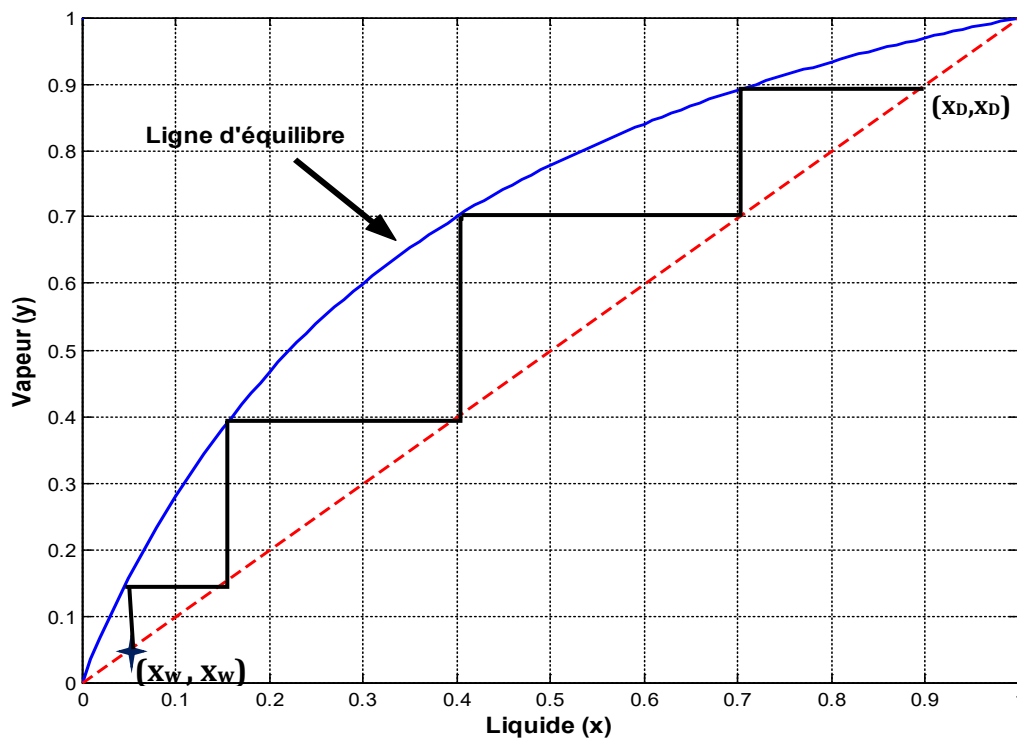


Figure V.15 : Détermination du nombre d'étages théoriques (à reflux total) par la méthode de Mac Cabe et Thiele.

V.4.3.5. Reflux minimum

Le taux de reflux minimum pour réaliser une séparation donnée en rectification continue est déterminé par l'ordonnée à l'origine de la droite passant par les points suivants :

- Le point (x_D, x_D) , situé sur la bissectrice ;

- Le point de la courbe d'équilibre ayant pour abscisse x_F .

Cette ordonnée, déterminée graphiquement, vaut : $y_{min} = \frac{x_D}{R_{min}+1}$, ce qui permet d'en déduire R_{min} .

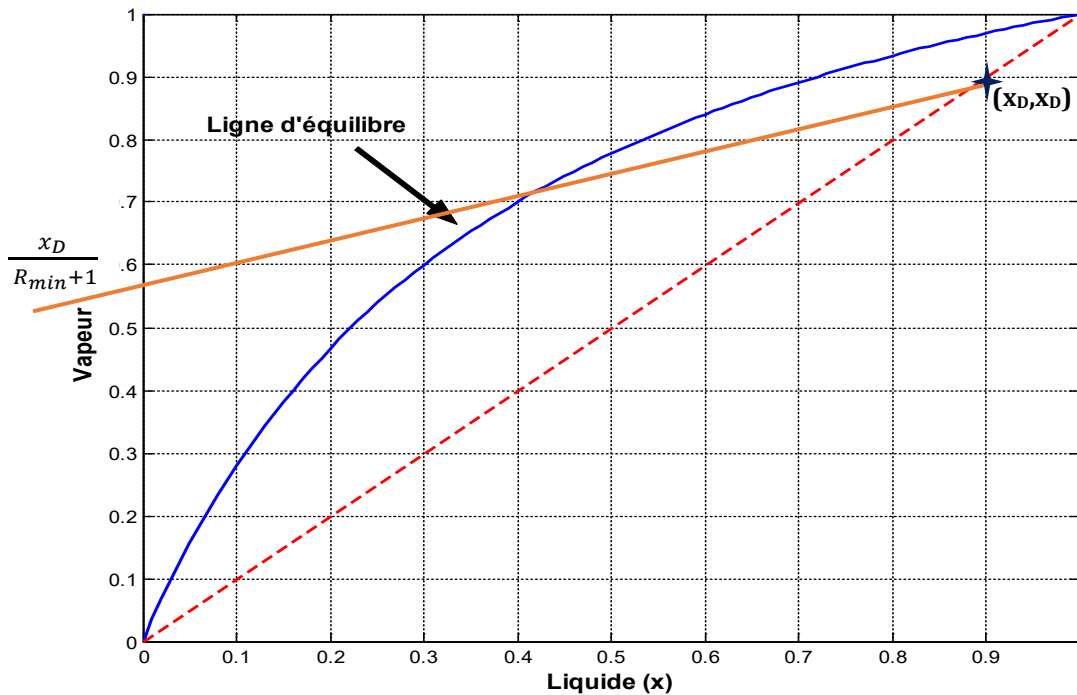


Figure V.16 : Détermination du reflux minimum par la méthode de McCabe et Thiele.

V.6. Méthode graphique de Ponchon-Savarit

La méthode graphique de Ponchon-Savarit donne la représentation la plus complète de l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire; elle a l'avantage de faire apparaître le nombre de plateaux, les compositions, les températures et les enthalpies des différentes phases à chaque étage, sans faire référence aux hypothèses de Lewis, contrairement à la construction de McCabe et Thiele. Elle est constituée essentiellement par les deux courbes donnant les enthalpies du liquide en fonction de la fraction molaire x : $h_L = f(x_i)$, en bas et les enthalpies de la vapeur saturée en fonction de la fraction molaire y : $H_V = f(y_i)$, en haut de la première courbe.

La connexion entre deux points de la courbe correspond à une ligne de conjugaison, conodale $((h_i, x_i), (H_i, y_i))$.

La phase liquide au-dessous de la courbe (h_i, x_i) correspond à un liquide froid alors que la phase vapeur au-dessus de la courbe (H_i, y_i) correspond à une vapeur surchauffée. Les

points situés sur les courbes d'équilibre liquide et vapeur correspondent respectivement à un liquide saturé et une vapeur saturée.

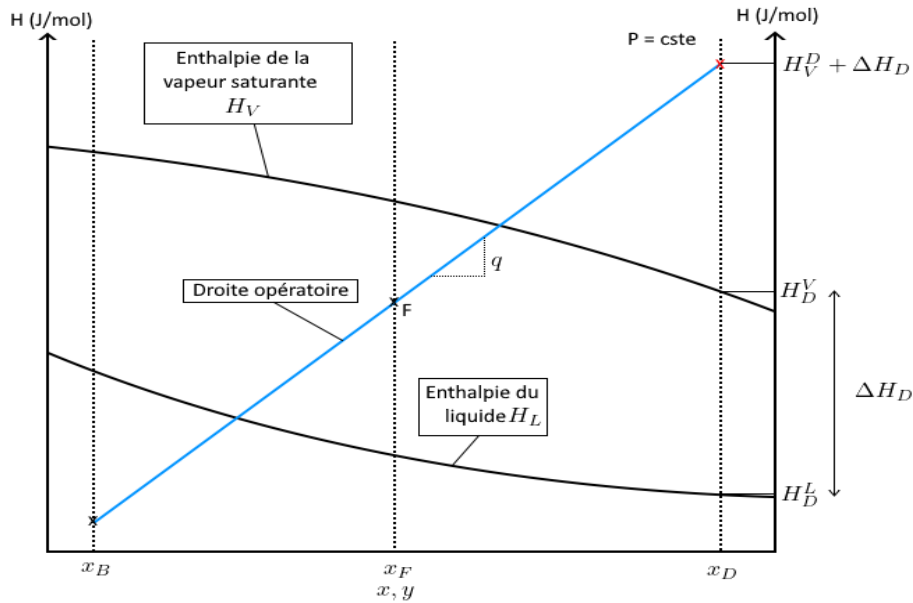


Figure V.17: Méthodologie de la construction du diagramme de Pochon-Savarit.

V.6.1. Bilan matière et bilan enthalpique

1) Bilan sur la zone d'enrichissement

Considérons le système composé des plateaux : 1 à n (système entouré en rouge dans la figure V.18).

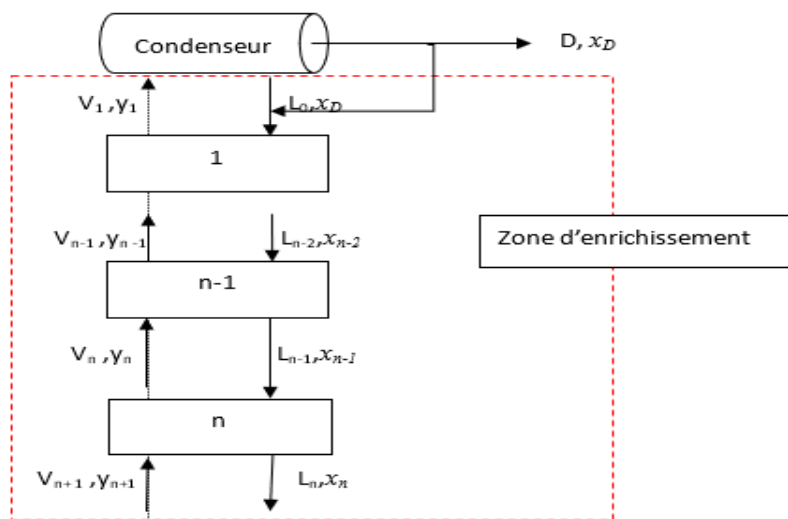


Figure V.18 : Schéma de principe de la section d'enrichissement.

Bilan global : $V_{n+1} = L_n + D$

Bilan sur le constituant le plus volatil : $y_{n+1}V_{n+1} = L_nx_n + Dx_D$

$$\Rightarrow y_{n+1}(L_n + D) = L_nx_n + Dx_D$$

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

$$\Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{(x_D - y_{n+1})}{(y_{n+1} - x_n)} \quad (63)$$

Bilan enthalpique : $H_{n+1}V_{n+1} = h_nL_n + Dh_D + Q_c \Rightarrow$

$$H_{n+1}(L_n + D) = h_nL_n + Dh_D + Q_c \Rightarrow L_n(H_{n+1} - h_n) = (Dh_D + Q_c) - DH_{n+1}$$

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

On définit le rapport: $\left(h_D + \frac{Q_c}{D} \right) = Q'_D$

$$L_n(H_{n+1} - h_n) = D(Q'_D - H_{n+1}) \Rightarrow \frac{L_n}{D} = \frac{(Q'_D - H_{n+1})}{(H_{n+1} - h_n)} \quad (64)$$

A partir des équations (63) et (64), on obtient :

$$\frac{(Q'_D - H_{n+1})}{(H_{n+1} - h_n)} = \frac{(x_D - y_{n+1})}{(y_{n+1} - x_n)} \Rightarrow \frac{(y_{n+1} - x_n)}{(H_{n+1} - h_n)} = \frac{(x_D - y_{n+1})}{(Q'_D - H_{n+1})} \quad (65)$$

La partie gauche de l'équation (65) est la pente d'une droite qui passe par les points de coordonnées : $V_{n+1} (y_{n+1}, H_{n+1})$ et $P(x_D, Q'_D)$, de même la partie gauche représente la pente d'une droite passant par les points de coordonnées $V_{n+1} (y_{n+1}, H_{n+1})$ et $L_n(x_n, h_n)$ par conséquent les points : L_n, V_{n+1} et P sont alignés et définissent la droite opératoire section d'enrichissement.

Le point $P(x_D, Q'_D)$ correspond au pôle de récurrence de la section d'enrichissement.

Les courants L_n et V_{n+1} correspondent au courants liquide et vapeur qui se croisent sur le plateau n.

2) Bilan sur la zone d'épuisement

Considérons le système composé des plateaux : 1(rebouilleur) à m (système entouré en vert dans la figure V.19).

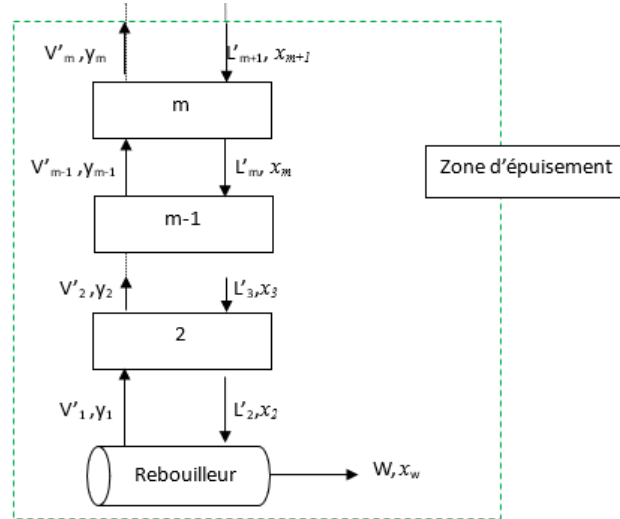


Figure V.19: Schéma de principe de la section d'épuisement.

Bilan global : $L'_{m+1} = V'_m + W \Rightarrow W = L'_{m+1} - V'_m$

Bilan sur le constituant le plus volatil : $L'_{m+1}x_{m+1} = V'_m y_m + Wx_w$

$$\Rightarrow L'_{m+1}x_{m+1} = V'_m y_m + (L'_{m+1} - V'_m)x_w$$

$$\Rightarrow L'_{m+1}(x_{m+1} - x_w) = V'_m(y_m - x_w)$$

$$\Rightarrow \frac{L'_{m+1}}{V'_m} = \frac{(y_m - x_w)}{(x_{m+1} - x_w)} \quad (67)$$

Bilan enthalpique : $h_{m+1}L'_{m+1} = H_n V'_m + W h_w - Q_w$

$$\Rightarrow h_{m+1}L'_{m+1} = H_n V'_m + W(h_w - \frac{Q_w}{W}) \quad (68)$$

On définit le rapport: $(h_w - \frac{Q_w}{W}) = Q'_w$

$$h_{m+1}L'_{m+1} = H_n V'_m + W Q'_w \quad (69)$$

$$h_{m+1}L'_{m+1} = H_n V'_m + (L'_{m+1} - V'_m)Q'_w \Rightarrow L'_{m+1}(h_{m+1} - Q'_w) = V'_m(H_n - Q'_w)$$

$$\frac{L'_{m+1}}{V'_m} = \frac{(H_n - Q'_w)}{(h_{m+1} - Q'_w)} \quad (70)$$

A partir des équations (67) et (70), on obtient :

$$\frac{(H_m - Q'_w)}{(h_{m+1} - Q'_w)} = \frac{(y_m - x_w)}{(x_{m+1} - x_w)} \quad (71)$$

C'est l'équation de la droite opératoire de la section d'épuisement passant par les points : $V_m(H_m, y_m)$, $L_{m+1}(h_{m+1}, x_{m+1})$ et $P'(Q'_w, x_w)$

Le point $P'(Q'_w, x_w)$ correspond au pôle de récurrence de la section d'épuisement

Les courants V_m et L_{m+1} correspondent au courants liquide et vapeur qui se croisent sur le plateau m.

C) Bilan sur la colonne entière

Bilan global : $F = W + D$

Bilan matière en constituant plus volatil : $F \cdot x_F = W \cdot x_w + D \cdot x_D$ (72)

$$(72) \Rightarrow \begin{cases} D = F \frac{x_F - x_w}{x_D - x_w} & (73) \\ W = F \frac{x_D - x_F}{x_D - x_w} & (74) \end{cases}$$

$$\frac{(73)}{(74)} \Rightarrow \frac{D}{W} = \frac{x_F - x_w}{x_D - x_F} \quad (75)$$

Bilan enthalpique : $F \cdot H_F = W h_w + D h_D + Q_c - Q_w$

$$\Rightarrow F \cdot H_F = W h_w - Q_w + D h_D + Q_c$$

$$\Rightarrow F \cdot H_F = W \left(h_w - \frac{Q_w}{W} \right) + D \left(h_D + \frac{Q_c}{D} \right)$$

$$\Rightarrow F \cdot H_F = W Q'_w + D Q'_D \quad (76)$$

En remplaçant F par W + D dans l'équation (76), on obtient :

$$(W + D) \cdot H_F = W Q'_w + D Q'_D \Rightarrow w \cdot H_F + D H_F = W Q'_w + D Q'_D$$

$$\Rightarrow W(H_F - Q'_w) = D(Q'_D - H_F)$$

$$\Rightarrow \frac{D}{W} = \frac{(H_F - Q'_w)}{(Q'_D - H_F)} \quad (77)$$

A partir des équations (75) et (77), on obtient :

$$\frac{x_F - x_w}{x_D - x_F} = \frac{(H_F - Q'_w)}{(Q'_D - h_F)} \quad (78)$$

C'est l'équation de la droite d'alimentation passant par les points : $F(H_F, x_F)$, $P(Q'_D, x_D)$ et $P'(Q'_w, x_w)$

Construction graphique par la méthode de Poncho Savarit :

1. Placez sur le diagramme H-x-y l'alimentation $F(H_F, x_F)$;
2. Placez x_D et x_w ;
3. Placez le pôle $P(Q'_D, x_D)$
4. Les points F, P et P' sont alignés, on prolonge la droite FP jusqu'à x_w pour localiser le point P' ;
5. Le nombre de plateaux est déterminé par application des droites d'enrichissement, d'épuisement et les données d'équilibre

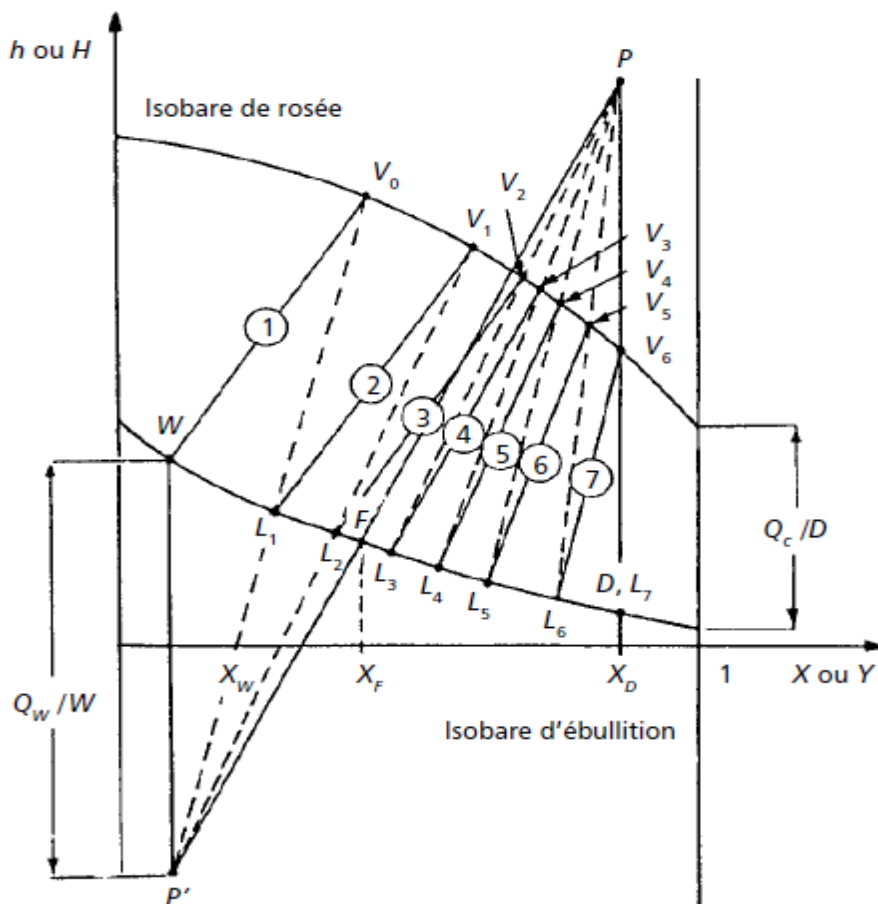


Figure V.20: Détermination du nombre de plateaux théoriques par le diagramme de Ponchon-Savarit.

Travaux dirigés V**Exercice 1 (résolu) :**

On charge un rebouilleur avec 140 mol d'un mélange binaire de composition molaire 45 % en benzène en vue de sa séparation dans une simple colonne de distillation discontinue. Si 30 % de la solution est distillé, calculer la composition en distillat, la composition en résidu. la volatilité relative est égale à 3.

Solution 1 :

- 30 % de la solution est distillé donc :

la quantité récupérée est égale à $140 \times 0.3 = 42$ mol

le résidu restant dans le rebouilleur égale à $140 \times 0.7 = 98$ mol.

On applique l'équation de Rayleigh:

$$\ln \frac{w}{w_0} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_w}{x_{w0}} - \alpha \ln \left(\frac{1 - x_w}{1 - x_{w0}} \right) \right] \rightarrow \ln \frac{98}{140} = \frac{1}{3 - 1} \left[\ln \frac{x_w}{0,45} - 3 \ln \left(\frac{1 - x_w}{1 - 0,45} \right) \right]$$

$$\rightarrow x_w = 0,35$$

En remplaçant la valeur de x_w dans l'équation d'équilibre:

$$y_D = x_D = \frac{\alpha \cdot x_w}{x_w(\alpha - 1) + 1} = \frac{3 \cdot 0,35}{0,35(3 - 1) + 1} = 0,62$$

Exercice 2 (résolu) :

On désire rectifier en continu 10 t.h^{-1} d'un mélange à 80% poids de benzène et 20% poids de toluène, de façon à obtenir un distillat à 98% poids de benzène et un résidu à 97% de toluène avec un taux de reflux de 4.

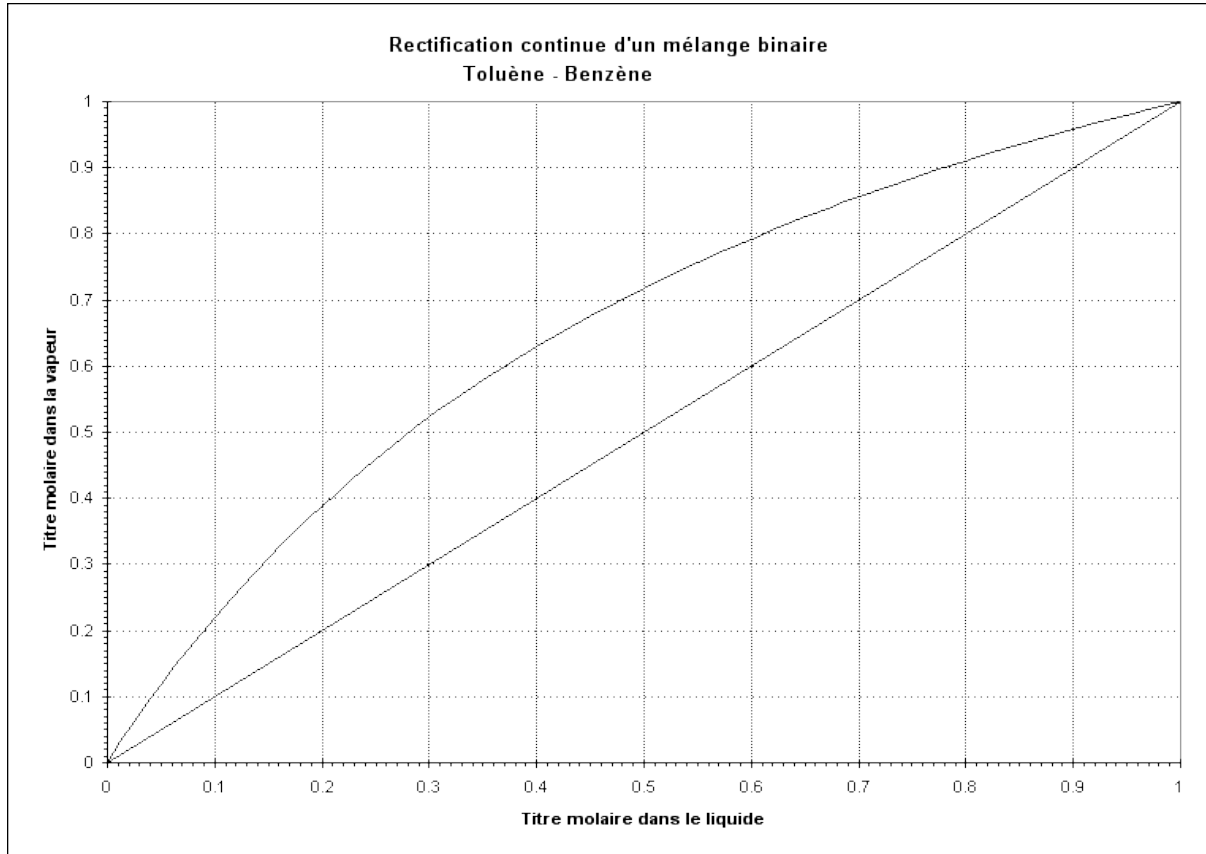
1°) Déterminer tous les débits et les compositions massiques.

2°) Déterminer le nombre de plateaux théoriques.

3°) Déterminer le flux fourni au bouilleur ainsi que le flux cédé par les vapeurs de tête au condenseur.

Données:

- Enthalpie massique de l'alimentation à son point d'ébullition $H_F = 153.4 \text{ kJ.kg}^{-1}$,
- Enthalpie massique du résidu à son point d'ébullition $h_W = 200.6 \text{ kJ.kg}^{-1}$,
- Enthalpie massique du reflux et du distillat à 38°C $h_D = 66.9 \text{ kJ.kg}^{-1}$,
- Enthalpie massique des vapeurs saturantes en tête de colonne $h_V = 539.2 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- $M_{\text{benzène}} = 78 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{toluène}} = 92 \text{ g.mol}^{-1}$, courbe d'équilibre toluène -benzène.

**Solution2 :**

1°) On écrit les équations de bilan matière global et en benzène :

Bilan global : $F = D + W$ (1)

Bilan partiel : $F \cdot x_F = D \cdot x_D + W \cdot x_W$ (2)

De (1) on tire $W = F - D$, et en remplaçant W dans (2) on obtient :

$F \cdot x_F = D \cdot x_D + F \cdot x_W - D \cdot x_W$, soit encore :

$D = F (x_F - x_W) / (x_D - x_W) = 10000 \times (0.80 - 0.03) / (0.98 - 0.03) = 8105 \text{ kg.h}^{-1}$

$W = F - D = 10000 - 8105 = 1895 \text{ kg.h}^{-1}$.

Le taux de reflux est $R = L/D = 4$, donc $L = 4D = 4 \times 8105 = 32420 \text{ kg.h}^{-1}$.

Les titres molaires sont donnés par :

- $x_F^{\text{mol}} = (0.80/78) / (0.80/78 + 0.2/92) = 82.5\%$
- $x_D^{\text{mol}} = (0.98/78) / (0.98/78 + 0.02/92) = 98.3\%$
- $x_W^{\text{mol}} = (0.03/78) / (0.03/78 + 0.97/92) = 3.5\%$

2°) La droite opératoire d'enrichissement passe par le point (0.983;0.983) et coupe

l'axe (oy) en $x_D^{\text{mol}} / (R+1) = 0.983 / (4+1) = 0.1966$.

La droite d'état thermique est une verticale passant par $x=x_F^{mol}=0.825$, car l'alimentation est à son point d'ébullition.

La droite d'épuisement passe par (0.035;0.035) et par l'intersection de la droite d'état thermique et de la droite d'enrichissement.

En traçant les plateaux entre les droites opératoires et la courbe d'équilibre, on trouve NET =9 = 8 étages théoriques + le bouilleur.

3°) Le bilan énergétique sur la colonne s'écrit :

$$F \cdot H_F + Q_w = D \cdot h_D + W \cdot h_W + Q_C \text{ (pertes thermiques négligées)}$$

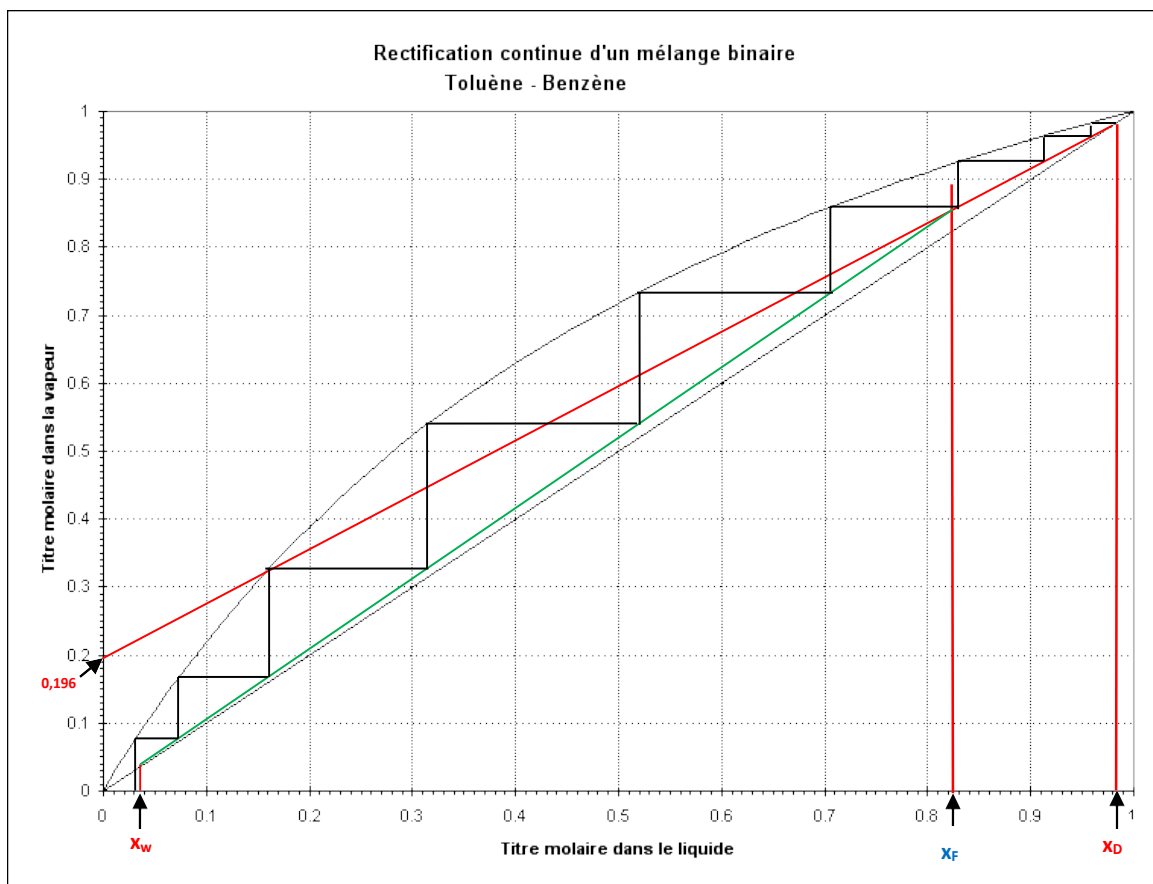
D'autre part, les bilans matière et énergétique au condenseur s'écrivent :

$$V = L+D = RD+D = (R+1) D = 5D$$

$$V \cdot h_V = (L+D) h_D + Q_C$$

En combinant ces deux équations, on obtient :

- $Q_C = 5D (h_V-h_D) = 5 \times 8105 \times (539.2-66.9) = 19.1 \times 10^6 \text{ kJ.h}^{-1}$, d'où :
- $Q_w = D \cdot h_D + W \cdot h_W - F \cdot H_F + Q_C = 8105 \times 66.9 + 1895 \times 200.6 - 10000 \times 153.4 + 19.1 \times 10^6$
- $Q_w = 19.1 \times 10^6 - 0.61 \times 10^6 = 18.5 \times 10^6 \text{ kJ.h}^{-1}$.

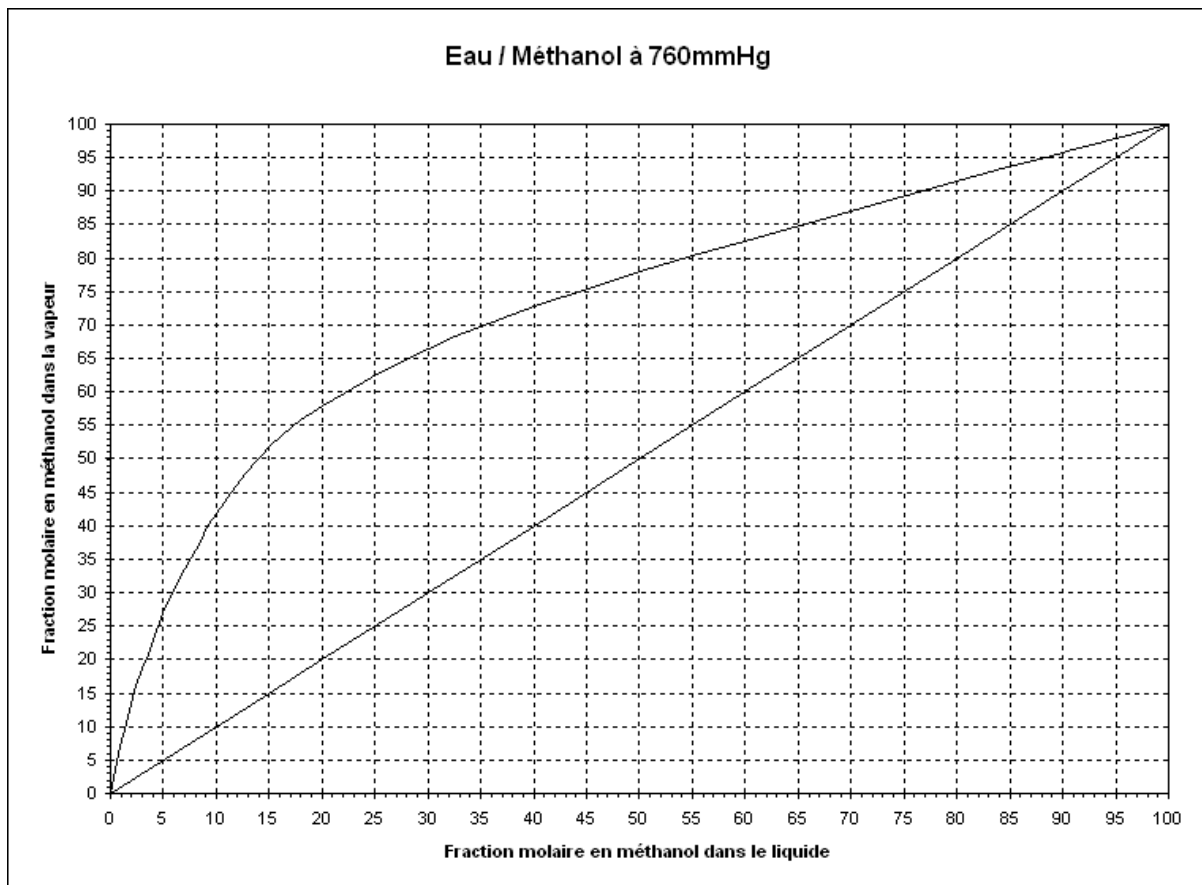


Exercice 3 :

On désire rectifier en continu dans une colonne à plateaux fonctionnant à pression atmosphérique un mélange méthanol - eau à 60% poids de méthanol. L'alimentation est liquide à son point d'ébullition, son débit est $F=2000 \text{ kg.h}^{-1}$. On souhaite un distillat de titre massique en méthanol $x_D=98\%$ et un résidu de titre massique en méthanol $x_W=2\%$.

- 1°) Déterminer tous les débits et compositions massiques et molaires, les présenter dans un tableau.
- 2°) Déterminer le nombre minimal de plateaux théoriques pour réaliser la séparation à reflux total.
- 3°) Déterminer le taux de reflux minimal pour réaliser la séparation demandée.
- 4°) Déterminer, pour un taux de reflux égal à 1,4 ; le nombre de plateaux théoriques nécessaires.

Données : $M_{\text{méth}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; courbe d'équilibre eau-méthanol.



Exercice 4 :

On désire séparer, en continu, l'éthanol contenu dans 1000 kg de mélange eau - éthanol à 25% poids en alcool. On souhaite de plus récupérer 80% de l'alcool dans le distillat. On dispose pour l'opération d'une colonne à 6 plateaux théoriques (dont le bouilleur) et on choisit d'opérer de manière à ce que le distillat ait un titre massique en alcool de 90%.

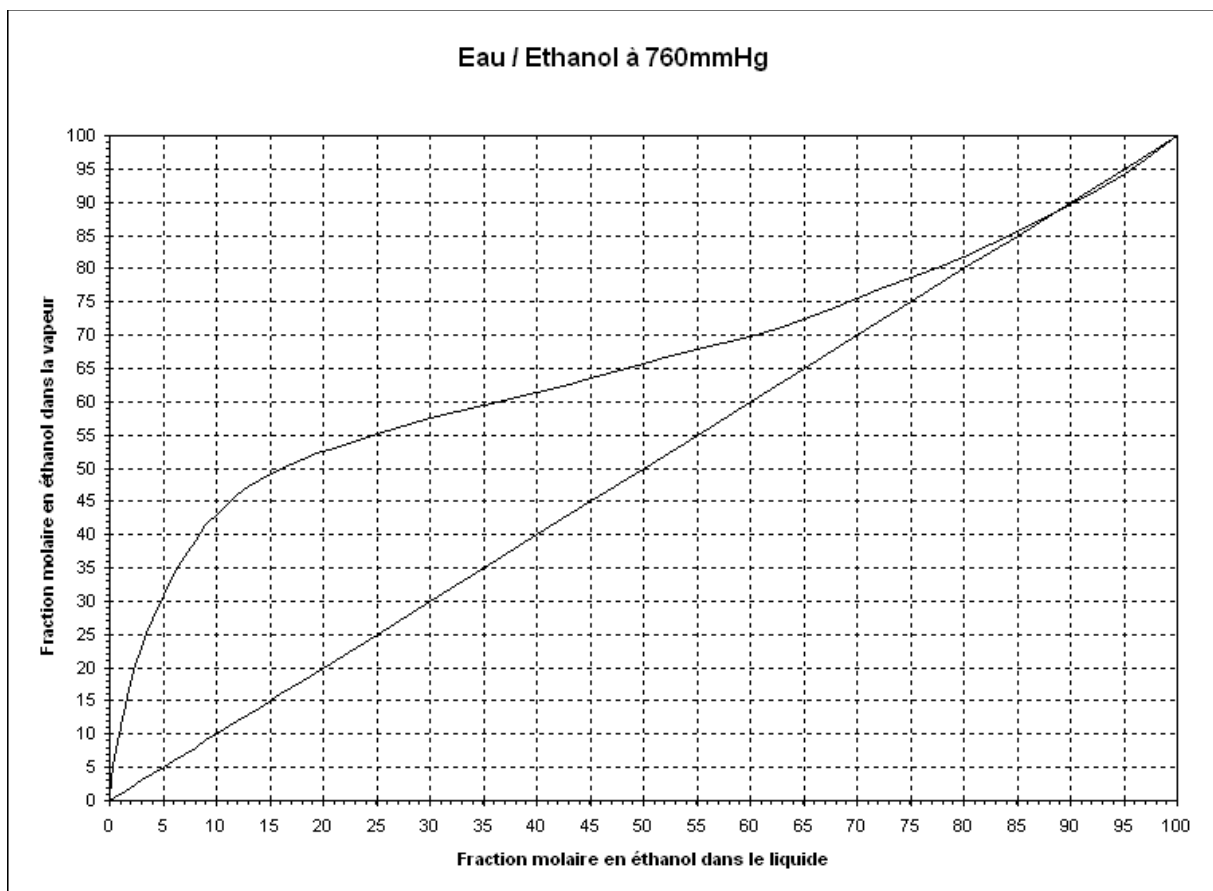
1°) Déterminer le titre molaire et massique noté $X_{azéo}$ de l'azéotrope eau-alcool.

2°) L'installation est démarrée à reflux total. En considérant que la composition du bouilleur est identique à celle de la charge, soit 25%, déterminer la composition du produit obtenu en tête avant que l'on ait commencé à soutirer du distillat.

3°) Déterminer les masses, titres massiques, nombre de moles et titres molaires du distillat, du résidu et de la charge.

4°) Vérifier que pour obtenir la qualité de distillat souhaitée, il faut appliquer un taux de reflux d'environ 3,5 en début de rectification, et de 7 en fin de rectification.

Données : $M_{éth} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{eau} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; courbe d'équilibre eau-éthanol.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **Henley E.J. et Seader J.D., John Wiley S (1981)**, "Equilibrium-Stage operations in Chemical engineering" ISBN-0-471-37108-4.
2. **Henry Z. Kister (1992)**, "Distillation Design, New York, Mc Graw-hill, 1^{re} éd., 710 p.
3. **Perry R.H. et Green D.W (1997)**, Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-hill, 7^e éd.
4. **Stéphane Bostyn, Olivier Chedeville et Fauduet Henri (2019)**, "Génie chimique et des procédés-Procédés de séparation et de réaction, Sciences Sup Dunod.
5. **Emilian Koller (2005)**, "Aide-mémoire de Génie chimique". 3^{ième} édition. Collection l'usine nouvelle. Editeur Dunod.
6. **Ahmed chekkat F (2018)**, "Extraction liquide – liquide " Polycopié de cours. Faculté de Technologie. Département de Génie des procédés. Université 20 août 1955 Skikda.
7. **Twaila Z, Motri S (2010)**, "Cours de génie des procédés alimentaires". Polycopié de cours. Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Zaghuan.
8. **Bernard G (2013)**, "Distillation et extraction (volume1 et 2) ". Leçons commentées en ligne sur <http://www.grandjean-bpa.com/distil>.
9. **Wauquier J-P (1998)**, "Le raffinage du pétrole : Procédés de séparation". (tome 2). Éditions Technip, Paris.
10. **Trambouze P (1999)**, "Le raffinage du pétrole : Matériels et Équipements", Éditions Technip, Paris.
11. **Laouedj N (2018)**, "Opération Unitaire". Polycopié de cours. Faculté de chimie. Université des sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf.
12. **Lorrain C (1984)**, "Extraction liquide – liquide". Techniques de l'ingénieur. Traité génie des procédés. J2755A.
13. **Fauduet H (2019)**, " Opérations unitaires de séparations avec équilibre entre phases fluides en chimie". Génie des procédés. Éditions ELLIPSES, Paris.
14. **Lietol J. (2004)**, "Le génie chimique à l'usage des chimistes ", Lavoisier, Paris.
15. **Leybros. J et Frémeaux P (1990)**, "Extraction solide - liquide : Techniques et appareillage". Techniques de l'ingénieur. Traité génie des procédés. J 2782.
16. **Ammi Y (2021)**, "Opération Unitaire 01". Polycopié de cours et exercices. Faculté de Technologie. Université yahia Fares de Medea.