

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



جامعة 8 ماي 1945 قالمة  
UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

## **Polycopié de cours**

**3<sup>ème</sup> Année Licence Génie des Procédés**

# **Opérations unitaires**

**Elaboré par : Dr. BAHLOUL Abida**

**Année 2023**

## Table des matières

Introduction générale -----	1
Chapitre I: Généralités sur les opérations unitaires	
I.1. Introduction -----	3
I.2. Classification des opérations unitaires -----	3
I.2.1. La distillation -----	4
I.2.2. La condensation partielle et vaporisation flash -----	4
I.2.3. L'absorption -----	4
I.2.4. L'extraction liquide-liquide -----	4
I.2.5. L'évaporation -----	5
I.2.6. Adsorption (fluide-solide) -----	5
I.2.7. Cristallisation -----	5
I.2.8. Séchage -----	5
I.3. Courbe d'équilibre -----	5
I.4. Courbe opératoire -----	6
I. 5. Rôle des procédés de séparation dans l'industrie -----	6
I.6. Sélectivité de l'opération de séparation -----	7
I.7. Divers types de procédés -----	7
I.9. Processus continu et discontinu -----	8
I.9.1. Processus continu -----	8
I.9.1. 1. Avantages du processus continu -----	8
I.9.2. 2. Inconvénients du processus continu -----	8
I.9.2. Processus discontinu -----	8
I.9.2.1. Avantages du processus discontinu -----	8
I.9.2.2. Inconvénients du processus discontinu -----	9
I.10. Techniques de séparation -----	9
Chapitre II: Absorption et strippage	
II.1. Définition -----	12
II.2. Types d'absorption -----	12
II.2.1. Absorption physique -----	12
II.2.2. Absorption chimique -----	13

II.3. Critère de Choix du solvant -----	13
II.4. Désorption-----	14
II.5. Méthodes d'absorption -----	16
II.6. Appareillage et installations utilisés pour les opérations gaz/liquide -----	16
II.6.1. Colonne à garnissage -----	16
II.6.2. Colonne à plateaux -----	16
II.7. Equilibre gaz-liquide -----	18
II.8. Valeur minimale du rapport ( $L_{\min} / G$ )-----	22
II.9. Equations de bilan matière -----	23
II.10. Bilans énergétiques -----	24
II.10.1. Définition -----	24
II.10.2. Grandeurs thermodynamiques utilisées -----	24
II.10.3. Présentation des différents types de bilans -----	25
II.11. Représentation graphique des courbes d'absorption -----	26

### Chapitre III: Extraction liquide - liquide

III.1. Définition-----	30
III.2. Terminologie-----	30
III.3. Principe de l'extraction liquide - liquide-----	31
III.4. Choix du solvant-----	31
III.5. Domaines d'utilisation des procédés d'extractions -----	32
III.6. Principaux avantages et inconvénients d'un procédé d'extraction-----	32
III.7. Equilibres de phase des mélanges ternaires -----	33
III.4.1. Coefficient de partage -----	33
III.7.2. Diagramme d'équilibre ternaire -----	34
III.9.2.1. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire-----	34
III.7.2.2. Détermination de masse du solvant pour une composition donnée de l'extrait -----	35
III.7.2.3. Diagramme d'équilibre des systèmes non-miscibles (La démixtion)-----	36
III.7.2.4. Diagramme rectangulaire -----	36
III.5. Différents types d'extraction -----	37
III.5.1. Extraction simple-----	37
III.5.2. Extraction multiple-----	38
III.5.2.1. Extraction à courant croisés-----	38
III.5.2.2. Extraction à contre-courant -----	38

III.6. Calcul du nombre d'étages théoriques d'une colonne d'extraction liquide-liquide-----	39
III.6.1. Étage théorique -----	39
III.6.1. Méthode de calcul dans le cas d'extraction par étage.....	39
III.7.2. Méthode de calcul dans le cas d'extraction à contacts multiples-----	41
III.7.2.1. Méthodes de calcul dans le cas d'extraction à contre-courant (Méthode de de Mc Cabe et Thiele) -----	42

#### Chapitre IV: Extraction liquide - solide

IV.1. Définition-----	46
IV.2. Principe -----	46
IV.3. Techniques de dissolution -----	47
IV.3.1. Principes des techniques de dissolution-----	47
IV.4. Méthodes d'extraction solide – liquide -----	48
IV.4.1. Extraction discontinue -----	48
IV.4.2. Extraction continue -----	48
IV.5. Les différentes étapes d'extraction liquide-solide -----	50
IV.6. Paramètres influençant l'extraction solide-liquide -----	51
IV.6.1. Taille et forme des particules -----	51
IV.6.2. Porosité-----	51
IV.6.3. Humidité -----	51
IV.6.4. Nature du solvant-----	52
IV.6.5. Température -----	52
IV.6.6. Diagramme de Janecke -----	52

#### Chapitre V: Distillation

V.1. Distillation -----	55
V.1.1. Introduction -----	55
V.1.2. Equilibre liquide-vapeur binaire d'un mélange-----	55
V.1.2.1. Règle des moments ou règle des segments inverses -----	57
V.1.2.2. Volatilité et volatilité relative -----	58
V.1.2. 3. Courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée ----	58
V.1.3. Distillation différentielle ou distillation simple-----	60
V.2. Rectification -----	62
V.2.1. Introduction -----	62

V.2.2. Rectification continue -----	64
V.2.2.1. Mécanisme de la rectification -----	64
V.2.2.2. Nombre de plateaux théoriques -----	65
V.2.3. Calcul d'une colonne à rectifier selon Mc Cabe et Theile-----	66
V.2.3.2. Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de Mc Cabe et Thiele -----	70
V.2.4. Détermination du nombre de plateaux théoriques par la méthode de Mc Cabe et Thiele	71
V.2.4.1. Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele -----	71
V.2.4.2. Construction graphique de Mac Cabe et Thiele -----	73
V.2.4.3. Nombre minimum de plateaux -----	75
V.2.4.4. Reflux total et reflux minimum -----	75
V.2.4.5. Reflux optimum -----	76
V.2.4.6. Efficacité d'un plateau -----	77
V.2.5. Calcul du nombre de plateaux théoriques par la méthode de Ponchon-Savarit -----	79
V.2.5.1. Méthodologie de traçage du diagramme de Ponchon-Savarit -----	79
V.2.5.2. Efficacité de Murphree -----	82

## Chapitre VI: Sédimentation

VI.1. Définition-----	85
VI.2. Termes liés à la sédimentation ou à la centrifugation -----	85
VI.3. Principe de la décantation -----	86
VI.4. Types de sédimentation-----	86
VI.5. Appareillage et procédure de dimensionnement -----	87
VI.6. Facteurs régissant la séparation -----	88
VI.7. Sédimentation des particules floculantes -----	89
VI.7.1. Vitesse de sédimentation -----	89
VI.7.2. Diamètre maximal des particules-----	89
Références bibliographiques -----	90

Liste des figures

<b>Figure I.1</b>	<b>Figure I.1:</b> Courbe d'équilibre du mélange binaire Toluène- Benzène	5
<b>Figure I.2</b>	Les différents types de la courbe opératoire	6
<b>Figure I. 3</b>	Divers modes de circulation des courants dans une opération de séparation, A) Co-courants, B) Contre- courants, C) Courants croisés	7
<b>Figure I. 4</b>	Schéma général d'une opération de séparation	9
<b>Figure II.1</b>	Courbes d'équilibre dans le cas d'absorption- désorption	15
<b>Figure II.2</b>	Schéma de principe d'un système absorption-désorption	15
<b>Figure II. 3</b>	Colonne d'absorption à garnissage	17
<b>Figure II. 4</b>	Colonne d'absorption à plateaux	17
<b>Figure II. 5</b>	Diagramme d'équilibre et droite d'opération pour: a) l'absorption, b) le stripping	19
<b>Figure II. 6</b>	Schéma du bilan de matière dans la colonne d'absorption	20
<b>Figure II.7</b>	Diagramme d'équilibre pour le calcul des colonnes d'absorption	22
<b>Figure II.8</b>	Valeur minimale du rapport (L/G)	22
<b>Figure II. 9</b>	Schéma représentant une colonne d'absorption	24
<b>Figure II. 10</b>	Schéma représentatif d'une section de colonne d'absorption	27
<b>Figure II. 11</b>	Construction de MacCabe et Thiele (Absorption à contre - courant)	28
<b>Figure II. 12</b>	Construction de MacCabe et Thiele (Désorption contre - courant)	28
<b>Figure III.1</b>	Schéma d'un bac mélangeur décanteur	31
<b>Figure III.2</b>	Les formes de diagrammes de partage	33
<b>Figure III. 3</b>	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires	34
<b>Figure III.4</b>	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires	35
<b>Figure III. 5</b>	Courbe de démixtion isotherme et isobare	36
<b>Figure III. 6</b>	Diagramme triangle rectangle	37
<b>Figure III. 8</b>	Schéma de principe d'une extraction simple	39
<b>Figure III. 9</b>	Schéma de principe d'une extraction à étages multiples	39
<b>Figure III.10</b>	Schéma de principe d'une extraction à étages multiples à contre-courant	40
<b>Figure III.11</b>	Schéma représentatif d'un étage d'extraction	41
<b>Figure III.12</b>	Etage d'extraction	42
<b>Figure III.13</b>	Schémas d'extraction à contacts multiples	42
<b>Figure III.14</b>	Construction graphique des étages théoriques par la méthode de Mc Cabe et Thiele.	44
<b>Figure III.15</b>	Détermination du débit minimum de solvant par la méthode graphique	45

<b>Figure IV.1</b>	Entraînement à la vapeur Entraînement à la vapeur	48
<b>Figure IV.2</b>	Schéma d'un montage d'hydrodistillation	48
<b>Figure IV.3</b>	Schéma représentatif de l'extraction solide-liquide	51
<b>Figure IV.5</b>	Diagramme de Janecke	54
<b>Figure V.1</b>	Diagramme d'équilibre liquide – vapeur	56
<b>Figure V. 2</b>	Lecture d'une courbe isobare d'ébullition et de rosée	57
<b>Figure V. 3</b>	Obtention de la Courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée (côte à côte).	59
<b>Figure V.4</b>	Obtention de la Courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée (l'un au-dessus de l'autre).	60
<b>Figure V.5</b>	Schéma de la distillation simple (distillation en bach)	61
<b>Figure V. 6</b>	Colonne de distillation	63
<b>Figure V.7</b>	Colonne de rectification	63
<b>Figure V.8</b>	Débits de vapeur et liquide arrivant et quittant un plateau théorique	65
<b>Figure V.9</b>	Schéma montrant les différentes zones de la colonne de rectification	68
<b>Figure V.10</b>	Schéma représentatif les sections du bilan matière d'une colonne de rectification	70
<b>Figure V.11</b>	Les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation	73
<b>Figure V.12</b>	Construction de McCabe et Thiele pour une colonne à distiller fonctionnant en continu avec une alimentation sous forme de liquide bouillant	74
<b>Figure V.13</b>	Exemple de calcul du nombre d'étages avec la méthode de McCabe-Thiele	74
<b>Figure V.14</b>	Nombre minimum de plateaux	75
<b>Figure V.15</b>	Représentation graphique du reflux minimum	76
<b>Figure V.16</b>	Optimisation du taux de reflux	77
<b>Figure V.17</b>	Les courants entrants et sortants dans un plateau théorique	77
<b>Figure V.18</b>	Efficacité d'un plateau par la méthode de McCabe et Thiele	78
<b>Figure V.19</b>	Méthodologie de la construction du diagramme de Ponchon-Savarit	80
<b>Figure V.20</b>	méthodologie de calcul du nombre de plateaux théoriques par le diagramme Ponchon-Savarit	82
<b>Figure V.21</b>	Calcul de l'efficacité de Murphree par la méthode de Ponchon-Savarit	83
<b>Figure VI.1</b>	Décanteur rectangulaire à point	86

# *Introduction générale*



## *Introduction générale*

En génie chimique, un procédé de séparation est une technique qui permet d'enrichir un mélange de deux ou plusieurs composés en produit recherché. L'objectif de cette séparation peut être la purification du composé d'intérêt, la concentration d'une solution, ou le fractionnement d'un mélange avec enrichissement d'un composé. La facilité à la séparation repose sur les différences de propriétés entre le composé cible et le reste du mélange. Plus cette différence de propriété est grande et plus la séparation plus facile. Cependant, il est toujours possible d'agir sur les conditions opératoires pour modifier la diffusion dans le sens favorable. Quoi qu'il en soit, une bonne connaissance des propriétés du mélange et du procédé est indispensable à la conduite de l'opération.

Une opération unitaire est un élément de la chaîne de production d'un composé. En effet, l'élaboration de tout produit industriel se fait selon une suite coordonnée d'opérations individuelles qui vont, pour la chimie, de la préparation et la purification des matières premières jusqu'au conditionnement des produits finis. Il est connu que les mêmes opérations unitaires peuvent être utilisées dans plusieurs industries : chimie, pharmacie, agroalimentaire, etc.

Le présent polycopié constitue un support pédagogique, il représente un cours destiné principalement aux étudiants de la 3<sup>ème</sup> année licence, Génie des Procédés. Il se rapporte aux procédés de séparation se produisant avec équilibre entre phases. L'étudiant pourra ainsi acquérir les fondamentaux qui lui permettront de perfectionner ensuite ses connaissances.

*Chapitre I: Généralités sur les  
opérations unitaires*

## Chapitre I: Généralités sur les opérations unitaires

### I.1. Introduction

Les opérations unitaires sont des opérations mettant en jeu des transferts de nature physique : elles visent à concentrer ou à séparer les constituants d'un mélange. Elles sont à la base des techniques de séparations.

En génie chimique, un procédé de séparation est une technique qui permet d'enrichir un mélange de deux ou plusieurs composés en produit recherché. L'objectif de cette séparation peut être la purification du composé d'intérêt, la concentration d'une solution, ou le fractionnement d'un mélange avec enrichissement d'un composé. La facilité à la séparation repose sur les différences de propriétés entre le composé cible et le reste du mélange. Plus cette différence de propriété est grande et plus la séparation plus facile. Cependant, il est toujours possible d'agir sur les conditions opératoires pour modifier la diffusion dans le sens favorable.

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

### I.2. Classification des opérations unitaires

Dans un procédé industriel, on distingue généralement les réacteurs dans lesquels se déroulent les réactions chimiques et les opérations unitaires de séparation destinées à séparer et purifier les constituants d'un mélange.

On distingue trois catégories d'opérations unitaires.

- Opérations unitaires physiques: extraction, distillation, absorption, adsorption séchage,...
- Opérations unitaires chimiques et/ou biochimiques: réacteurs, fermentation, conservation, fours...
- Opérations unitaires mécaniques: tamisage, filtration, broyage centrifugation, sédimentation.

### I.2.1. La distillation

La distillation est un procédé de transfert de matière qui sert à séparer un mélange liquide en se basant sur la différence des températures d'ébullition des composants du mélange.

### I.2.2. La condensation partielle et vaporisation flash

Quand le mélange à séparer contient des espèces qui diffèrent largement dans leur tendance à la vaporisation et à la condensation, une vaporisation ou bien une condensation partielle est l'opération adéquate pour accomplir la séparation désirée.

- Dans la condensation partielle, l'alimentation vapeur est partiellement condensée par déplacement de la chaleur.
- Dans la vaporisation flash, l'alimentation liquide est partiellement vaporisée par réduction de la pression.

### I.2.3. L'absorption

L'absorption est un procédé physique de séparation des mélanges gazeux à l'aide d'un liquide absorbant. Pour que l'absorption soit réalisable, il faut que l'absorbant choisie ait une grande sélectivité c'est-à dire il absorbe seulement l'élément qu'on veut déplacer de la phase gazeuse.

- Le constituant que l'on veut extraire est appelé : soluté
- Le gaz dans lequel il est porté est appelé: gaz porteur
- Le liquide dans lequel il se dissout est appelé : solvant

Il y a deux cas d'absorption :

- Absorption chimique : où le soluté entre en réaction avec le solvant, donc on obtient dans ce cas un composé chimique.
- Absorption physique : où la nature du corps ne change pas, ce qui permet la régénération du solvant et ainsi sa réutilisation.

### I.2.4. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide- liquide parfois appelée extraction par solvant est une opération de séparation qui fait intervenir un transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles entre elles, puis à séparer par décantation les deux liquides obtenus. Ce cours sera limité au cas des systèmes ternaires. On traite le cas des solvants partiellement miscibles et le cas où les solvants sont non miscibles.

### I.2.5. L'évaporation

C'est un procédé physique de séparation des solutions par vaporisation du solvant. Les appareils permettant d'effectuer ce procédé sont appelés évaporateurs.

### I.2.6. Adsorption (fluide-solide)

L'opération d'adsorption se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, elle n'est utilisée industriellement que dans les domaines assez restreints (séchage- traitement des huiles traitement des gaz).

### I.2.7. Cristallisation

La cristallisation est obtenue par abaissement de la température du mélange, elle est très utilisée dans le domaine de la chimie minérale et dans la préparation des produits organiques.

### I.2.8. Séchage

Dans l'opération de séchage, la matière se déplace de la phase solide à la phase vapeur.

## I.3. Courbe d'équilibre

C'est la courbe qui représente la relation des compositions des deux phases à l'état d'équilibre. On la détermine expérimentalement (Fig. I.1).

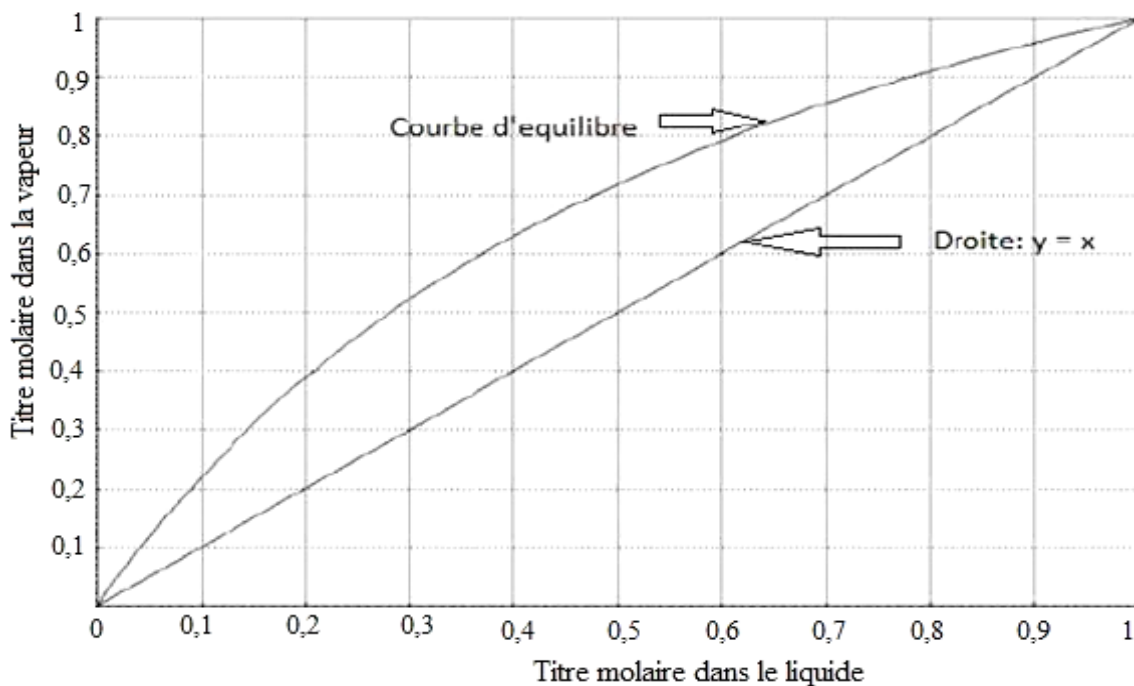


Figure I.1: Courbe d'équilibre du mélange binaire Toluène- Benzène.

## I.4. Courbe opératoire

C'est la courbe qui représentant la relation des compositions pratiques des deux phases. Cette courbe est considérée comme une droite (linéaire) :  $y = ax + b$

La courbe opératoire peut se trouver au-dessus ou en dessous de la courbe d'équilibre (Fig.I.2).

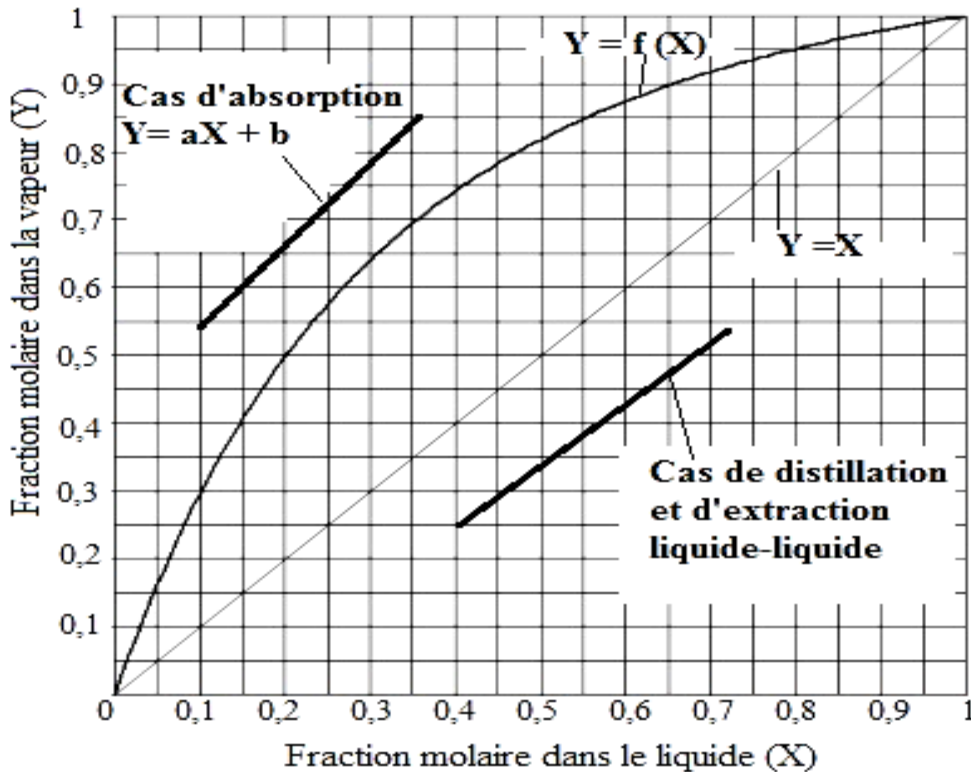


Figure I.2: Les différents types de courbe opératoire.

## I. 5. Rôle des procédés de séparation dans l'industrie

Les procédés de séparation jouent un rôle crucial dans l'industrie notamment dans l'élimination des impuretés des matières premières, la purification des produits, la séparation des flux de recyclage et l'élimination des contaminants des effluents gazeux et aqueux. En tout, les procédés de séparation représentent 40 à 70% à la fois de l'investissement et des coûts de fonctionnement dans l'industrie et leur bonne utilisation peuvent permettre de réduire notablement les coûts et d'augmenter les bénéfices.

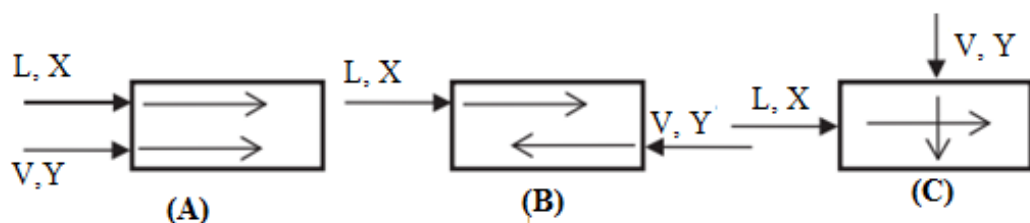
## I.6. Sélectivité de l'opération de séparation

Les opérations de séparations consistent généralement à générer la formation d'un milieu multiphasique pour séparer les constituants introduits à l'état monophasique. La formation d'une nouvelle phase est obtenue soit par l'addition d'un agent solvant (l'extraction) ou adsorbant (l'adsorption) soit par la gestion de l'échange d'énergie avec le système considéré (la distillation). Par exemple à partir d'un mélange A + B monophasique, la formation de deux phases permet de séparer les constituants : une des phases étant riche en A la seconde riche en B.

## I.7. Divers types de procédés

La séparation d'un composé C après un équilibre entre deux phases, L et V, se fait après avoir effectué un contact efficace entre ces phases. Ce contact peut se faire en continu ou en discontinu en procédant à une circulation des phases à :

- **Co-courants (courants parallèles):** Le procédé à co-courants se déroule par une succession d'équilibres qui s'enchaînent dans le même sens. Il faut envisager deux cas : le soluté C diffuse de la phase L (composition x) vers la phase V (composition y) ou de la phase V vers la phase L (Fig. 1.3 A).
- **Contre-courants:** Le procédé à contre-courants se déroule par une succession d'équilibres qui s'établissent entre deux phases qui s'écoulent en sens contraire (Fig. 1.3 B).
- **Courants croisés (courants étagés):** Un procédé est à courants croisés lorsqu'une phase (L par exemple) s'écoule de l'étage 1 à l'étage n alors que l'autre phase (V) est renouvelée à chaque étage (Fig. 1.3 C).



**Figure I.3:** Divers modes de circulation des courants dans une opération de séparation Co-courants, B) Contre- courants, C) Courants croisés.

## **I.9. Processus continu et discontinu**

### **I.9.1. Processus continu**

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. Il faut noter que le fonctionnement en continu permet généralement une régulation automatique très poussée qui conduit à une qualité absolument constante du produit. Dès lors 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.

#### **I.9.1. 1. Avantages du processus continu**

- 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).

#### **I.9.2. 2. Inconvénients du processus continu**

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

### **I.9.2. Processus discontinu**

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.

#### **I.9.2.1. Avantages du processus discontinu**

- Appareillage polyvalent, charges faibles ;



- Pas de problème de circulation de certaines matières (pâtes) ;
- Parfois, le rendement est plus élevé.

### I.9.2.2. Inconvénients du processus discontinu

- 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.10. Techniques de séparation

La plupart des transformations chimiques, bien qu'ayant une haute sélectivité, c'est-à-dire formant le produit que l'on cherche à obtenir de manière prédominante, aboutissent à des mélanges de produits. Le fractionnement d'un mélange complexe en plusieurs coupes, la séparation et l'isolement de ses constituants, l'extraction d'un composé particulier, la purification d'un produit sont des opérations clés dans la plupart des procédés. Une définition aussi large recouvre des réalités très diverses allant du tri des ordures ménagères au rein artificiel en passant par la distillation du pétrole. Tout procédé de séparation consiste à obtenir dans un séparateur, à partir d'une alimentation (flux entrant) A, deux (ou plusieurs) effluents B et C de composition différente (Fig.I.4).

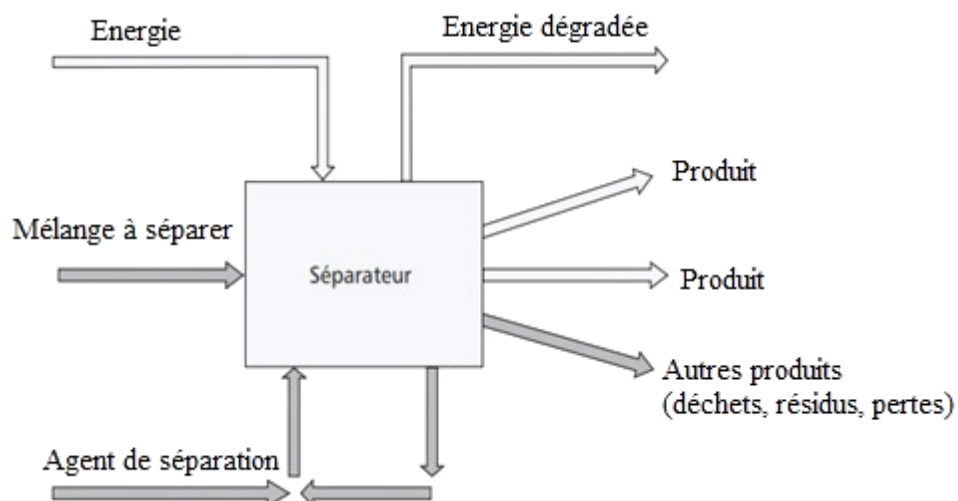


Figure I.4: Schéma général d'une opération de séparation.

Cette alimentation peut être discontinuée (le mélange est, par exemple, introduit en une fois au début de l'opération), comme dans l'évaporateur ou le tamis ; elle peut être pratiquement continue (les flux et compositions sont constants, en un point donné, dans le temps), comme dans le cas d'une colonne de rectification. En sortie du séparateur se trouvent les produits, c'est-à-dire les flux de matière qui sortent du procédé.

### Exercice d'application

Soit un mélange binaire d'eau et de méthanol composé de 30 mol d'eau et 10 mol de méthanol.

Déterminer la fraction molaire en eau de ce mélange,  $M(\text{eau}) = 18 \text{ g/mol}$  et  $M(\text{méthanol}) = 32 \text{ g/mol}$ .

### Solution

La fraction molaire en méthanol est :  $X(\text{méth}) = 10/(10+30) = 0,25$  soit 25%

La fraction molaire en eau est :  $X(\text{eau}) = 30/(10+30) = 30/40 = 0,75$  soit 75%

## *Chapitre II: Absorption et strippage*

## Chapitre II: Absorption et strippage

### II.1. Définition

L'absorption se définit simplement comme l'opération fondamentale de transfert de masse dans laquelle un ou plusieurs solutés de gaz sont éliminés par dissolution dans un liquide adéquat.

- On appelle le constituant à extraire, le soluté.
- Le gaz contenant le soluté est dit gaz porteur.
- Le liquide qui dissout le soluté est dit solvant.

Un contact intime entre le gaz dissous et le liquide absorbant est obtenu dans un équipement d'absorption approprié, à savoir une tour à plateaux, une colonne à garnissage, une tour de pulvérisation, un épurateur à ventouses, etc.

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

La récupération, souvent nécessaire, de la substance qui s'est dissoute dans le liquide, est appelée **désorption**. Les gaz à séparer peuvent être des produits utiles ou nuisibles que l'on désire éliminer d'un gaz porteur destiné à subir ensuite d'autres traitements. Ce substrat est souvent un gaz inerte, c'est-à-dire insoluble dans le liquide absorbant.

### II.2. Types d'absorption

Il existe deux types d'opérations d'absorption qui sont : **l'absorption physique et l'absorption chimique**.

#### II.2.1. Absorption physique

L'absorption physique est une dissolution physico-chimique faisant appel aux phénomènes de solubilité gaz-liquide sans qu'il y ait aucune transformation chimique des constituants. Le processus d'absorption physique est préféré quand :

- Le mélange de gaz d'alimentation et le constituant à absorber sont présents en grande quantité, à pression élevée ;
- La fraction de gaz non absorbée doit présenter une très grande pureté ;

- Un ou plusieurs constituants absorbés sélectivement doivent être obtenus soit sous forme enrichie, soit sous forme pure ;
- Le soluté doit faire l'objet d'une opération de synthèse ultérieure.

### II.2.2. Absorption chimique

L'absorption chimique correspond à la dissolution d'un soluté dans un liquide avec formation d'un composé chimique plus ou moins stable. L'absorption chimique présente certaines analogies, en ce qui concerne la nature des processus et de l'appareillage utilisé, avec d'autres opérations de transfert de matière telles que les extractions et la distillation.

L'absorption par réaction chimique est adoptée si :

- la récupération du solvant n'exige pas une grande quantité d'énergie ;
- les constituants devant être séparés sont fortement acides et subissent une réaction thermique réversible avec le solvant ;
- les constituants à séparer à partir du mélange d'alimentation sont présents en faible concentration sous une basse pression.

### II.3. Critère de Choix du solvant

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

- **Bonne sélectivité:** en général, c'est le premier facteur auquel on s'intéresse. La séparation de B d'un mélange A-B est d'autant plus facile que la sélectivité (B-A) est importante.
- **Bon coefficient de partage:** plus  $m$  est élevé, moins de solvant est nécessaire à la récupération du soluté.
- **Facilité de régénération du solvant:** il faut pouvoir récupérer le solvant dans le courant d'extrait (parfois dans le courant de raffinat). On utilise la distillation, l'extraction ou la cristallisation.
- **Faible solubilité du solvant dans le diluant:** cela minimise les pertes de solvant dans la phase raffinat.
- **Différence significative des densités des phases:** tout procédé d'extraction comprend une étape de décantation permettant la séparation des phases extraites et raffinat. Celle-ci est

d'autant plus rapide que ces phases ont des densités différentes (variation d'au moins 2% et mais préférablement de 5%).

- **Tension interfaciale modérée:** celle-ci doit être suffisamment bonne pour permettre la coalescence des gouttes mais elle ne doit pas être trop élevée car cela réduit l'aire interfaciale d'échange au travers de laquelle le soluté passe de la phase raffinat à la phase extraite,
  - une tension interfaciale élevée, de l'ordre de 50 dynes/cm, engendre la formation de grosses gouttes et réduit la surface d'échange.
  - une tension trop faible, de l'ordre de 1 dyne/cm, va engendrer la formation d'une émulsion stable: on ne peut plus séparer les deux phases.
- **Faible viscosité:** en général, on préfère opérer avec des viscosités inférieures à 10 cP afin de minimiser la résistance au transfert de matière et d'augmenter les débits à traiter dans l'équipement.
- **Solvant peu corrosif:** le solvant ne doit pas être plus corrosif que la solution à traiter.
- **Faibles inflammabilité et toxicité.**
- **Faible coût du solvant et facilité d'approvisionnement.**

## II.4. Désorption

L'opération inverse de l'absorption est la désorption ou dégazage (stripping). Elle consiste à éliminer les gaz (ou vapeurs) absorbés dans le liquide, c'est-à-dire qu'elle provoque le passage ou transfert des gaz du liquide dans un autre gaz (ou vapeur).

- Si la phase gaz est plus riche en soluté que la phase liquide par rapport à l'équilibre, il y a absorption du soluté par le liquide (X augmente, Y diminue).
- Si la phase liquide est plus riche en soluté que la phase gaz par rapport à l'équilibre, il y a désorption du soluté vers la phase gaz (Fig.II.1).

Dans la pratique industrielle, l'absorption est généralement jumelée à l'opération de **désorption**.

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 (Fig.II.2).

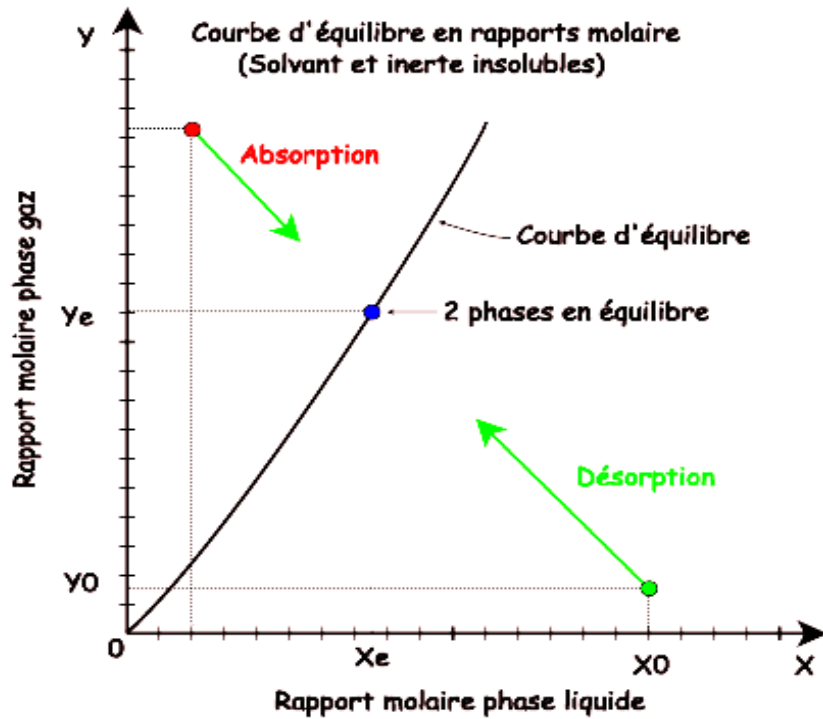


Figure II.1: Courbes d'équilibre dans le cas d'absorption- désorption.

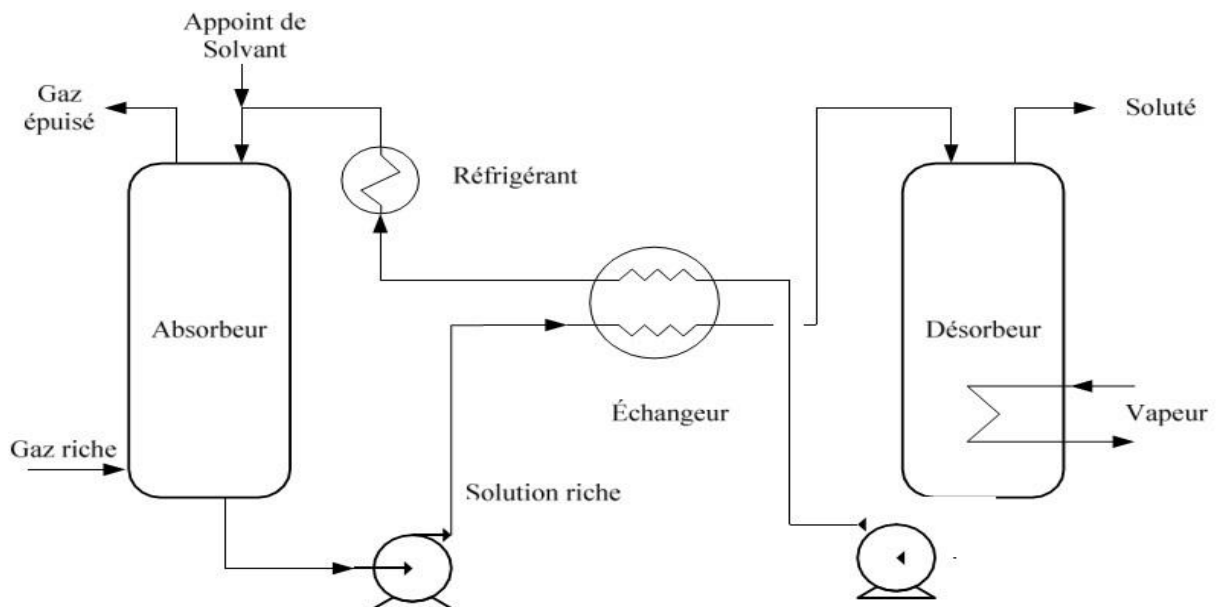


Figure II.2: Schéma de principe d'un système absorption-désorption.

## II.5. Méthodes d'absorption

Les principales opérations peuvent être classées d'après le sens du déplacement des fluides, gaz et liquide, en deux catégories :

- Absorption à co-courant.
- Absorption à contre-courant.

## II.6. Appareillage et installations utilisés pour les opérations gaz/liquide

L'application du principe d'absorption repose sur la mise en contact de la phase gazeuse et de la phase liquide dans un contacteur gaz –liquide. Cette mise en contact plus efficace que la surface d'échange sera importante.

Il existe plusieurs types de contacteurs gaz –liquide. Les absorbeurs les plus couramment utilisés sont les colonnes à garnissage, fonctionnant à contre- courant et les colonnes à plateaux.

### II.6.1. Colonne à garnissage

Le garnissage présent dans une colonne a pour objectif de mettre en contact la phase liquide, qui descend par gravité, avec la phase vapeur qui monte vers la tête de colonne. Il doit offrir un degré de vide suffisant pour laisser passer le liquide et le gaz à contre-courant, sans perte de charge excessive. Il doit également offrir une grande surface mouillée pour assurer une importante surface d'échange de matière entre le liquide et le gaz (transfert des constituants volatils d'une phase vers l'autre).

Techniquement, une colonne à garnissage comporte les équipements suivants (Fig. II.3) :

- des tronçons de garnissage (de 0.3 à 10m de hauteur selon le diamètre de la colonne), en vrac ou structuré
- des grilles support pour les différents tronçons de garnissage
- des collecteurs permettant de récupérer l'ensemble du liquide descendant du tronçon supérieur
- des distributeurs permettant d'assurer une redistribution du liquide sur la surface du garnissage, au niveau de l'alimentation ou du reflux mais également entre deux tronçons.

### II.6.2. Colonne à plateaux

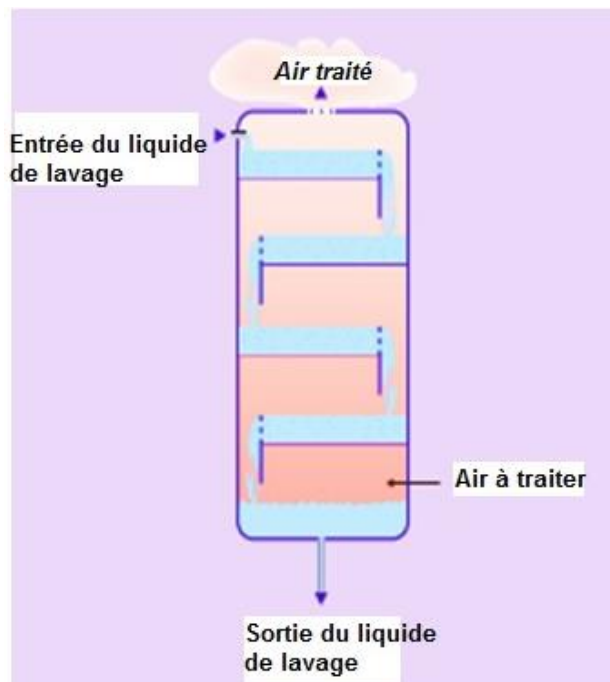
Les plateaux d'une colonne ont pour objectif de mettre en contact le liquide, qui redescend par gravité, avec la vapeur qui monte. Ils comportent :



- Une aire active percée de trous, éventuellement équipés de clapets ou de cloches.
  - un barrage permettant de retenir sur le plateau une certaine épaisseur de liquide.
  - Un déversoir permettant d'amener le liquide du plateau considéré vers le plateau inférieur.
- Ces deux derniers étant remplacés par des tubes déversoirs pour des petites colonnes. La colonne à plateaux est représentée par la figure II.4.



**Figure II.3:** Colonne d'absorption à garnissage.



**Figure II.4:** Colonne d'absorption à plateaux.

## II.7. Equilibre gaz-liquide

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 à 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

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 à 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 :

$$C = f(p, T) \quad \text{II.1}$$

À température constante, la relation (II.1) correspond à la loi de Henry (la pression du gaz est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide) :

$$P_A = H_A X_A \quad \text{II.2}$$

où la constante de Henry  $H_A$  a les dimensions d'une pression.

En tenant compte de la loi de Dalton, selon laquelle, dans un mélange, le rapport de la pression partielle d'un constituant à la pression totale est égal à la fraction molaire du constituant  $p_A/p = Y_A$ , l'équation (II.2) devient :

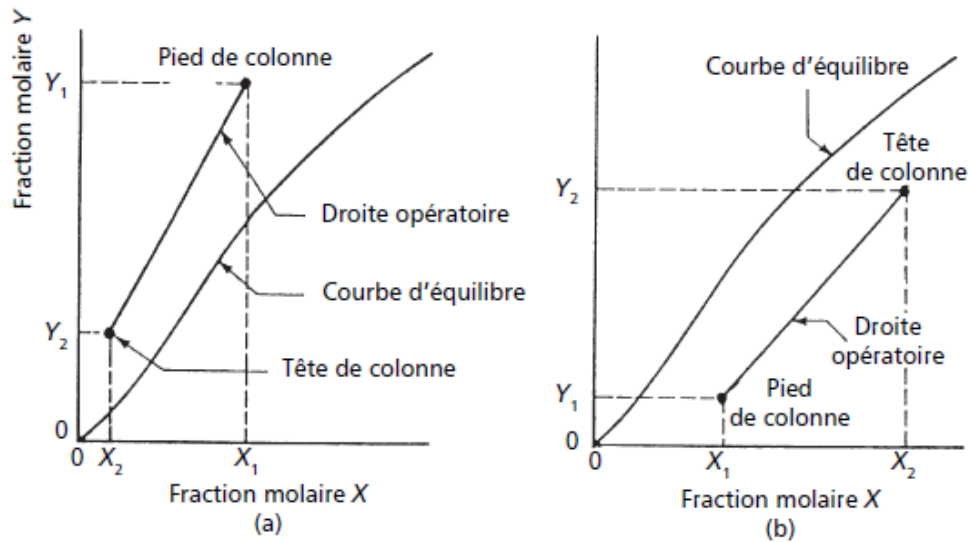
$$pY_A = H_A X_A \quad \text{II.3}$$

avec :

$Y_A$ : la fraction molaire du constituant A dans la phase gazeuse.

Par conséquent, la courbe de distribution sera une droite, dont la pente ( $H_A/p$ ) est égale au coefficient de partage du soluté A.

- Si la loi de Henry n'est pas valable, on peut tracer la courbe d'équilibre à partir de l'égalité des fugacités entre les phases liquide et gazeuse.
- 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 (Fig.II.5, b).



**Figure II.5:** Diagramme d'équilibre et droite d'opération pour: a) l'absorption, b) le stripping.

La fugacité  $f_A$  du corps A dans un mélange gazeux remplace la pression réelle pour exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux par rapport au gaz parfait. Ayant la dimension d'une pression, le rapport fugacité/pression est appelé **coefficient de fugacité** ou **fugacité relative** :

$$\gamma = f/p$$

II.4

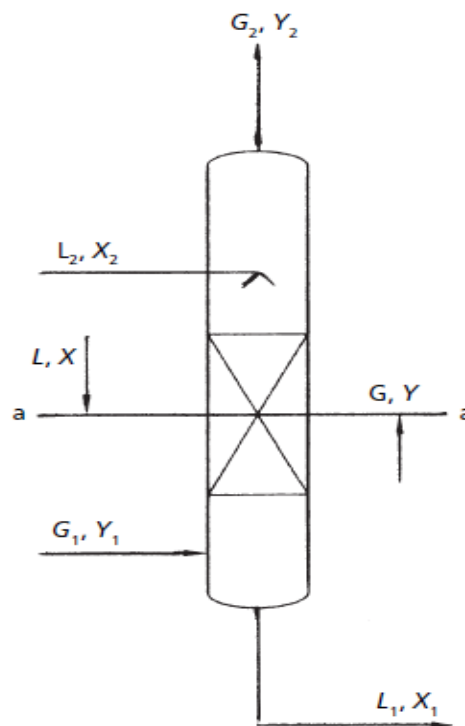
Comme le gaz tend vers l'état parfait lorsque  $p \rightarrow 0$ ,  $f/p \rightarrow 1$ . Ainsi  $\gamma$  caractérise l'écart à la perfection du gaz réel. Bien que l'on puisse aussi représenter l'équilibre gaz-liquide dans un diagramme triangulaire équilatéral classique dont les sommets correspondent aux trois éléments soluté, diluant et solvant, les diagrammes de distribution sont pratiquement les seuls utilisés.

Le choix des conditions opératoires est fonction de la solubilité des gaz qui augmente quand leur pression partielle augmente. On a donc toujours intérêt à faire fonctionner les colonnes d'absorption à la pression la plus haute possible. Ce sera en général la pression à laquelle le gaz à traiter est disponible.

La solubilité du gaz est d'autant plus grande que la température du solvant est plus faible. En conséquence, dans les installations de traitement de gaz comprenant une colonne

d'absorption et une colonne de régénération, on refroidit toujours le solvant régénéré en réchauffant la solution qui sort en fond de l'absorbeur. La température optimale d'introduction du solvant est déterminée par des considérations économiques.

La figure II.6 illustre le schéma d'une colonne dans laquelle les deux phases, mélange gazeux et solvant liquide, circulent à contre-courant. Le mélange gazeux  $G$  (constituant soluble ou soluté  $A$  et gaz inerte ou diluant  $B$ ) entre en bas de la colonne, abandonne une partie de  $A$  (absorbée par le solvant) et sort par l'extrémité supérieure. Introduite au sommet de l'appareil, la phase liquide  $L$  s'enrichit progressivement en constituant  $A$  et s'évacue en bas de la colonne.



**Figure II.6:** Schéma du bilan de matière dans la colonne d'absorption.

Pour le constituant soluble  $A$ , l'équation bilan de toute la colonne s'exprime comme :

$$N_A = G (Y_1 - Y_2) = L (X_1 - X_2) \quad \text{II.5}$$

où  $N_A$  est le débit molaire de constituant  $A$  absorbé dans la colonne (en mol/s);  $G$  le débit molaire du mélange gazeux (en mol/s);  $L$  le débit molaire du liquide absorbant (solvant) (en mol/s);  $X$  le rapport molaire du constituant  $A$  dans la phase liquide (en mol/mol de solvant);  $Y$

le rapport molaire du constituant A dans la phase gazeuse (en mol/mol de composant B). Les indices 1 et 2 se rapportent aux deux extrémités de la colonne.

Pour une partie de la colonne uniquement, située entre une section horizontale quelconque et le sommet de la colonne, le bilan s'écrit :

$$G(Y - Y_2) = L(X - X_2) \tag{II.6}$$

Avec:

X et Y pris dans la section considérée.

Il résulte:

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = \frac{Y - Y_2}{X - X_2} \tag{II.7}$$

Le diagramme de la figure II.7, en coordonnée X et Y est utilisé pour le calcul graphique d'une colonne à absorption. On y représente la courbe d'équilibre selon la loi de Henry, qui dans les coordonnées du diagramme se présente sous la forme :

$$\frac{Y}{1+Y} = \frac{H}{P} \frac{X}{1+X} \tag{II.8}$$

$$Y = \frac{\alpha X}{1 + (1 - \alpha)X} \tag{II.9}$$

Avec:  $\alpha = H/P$

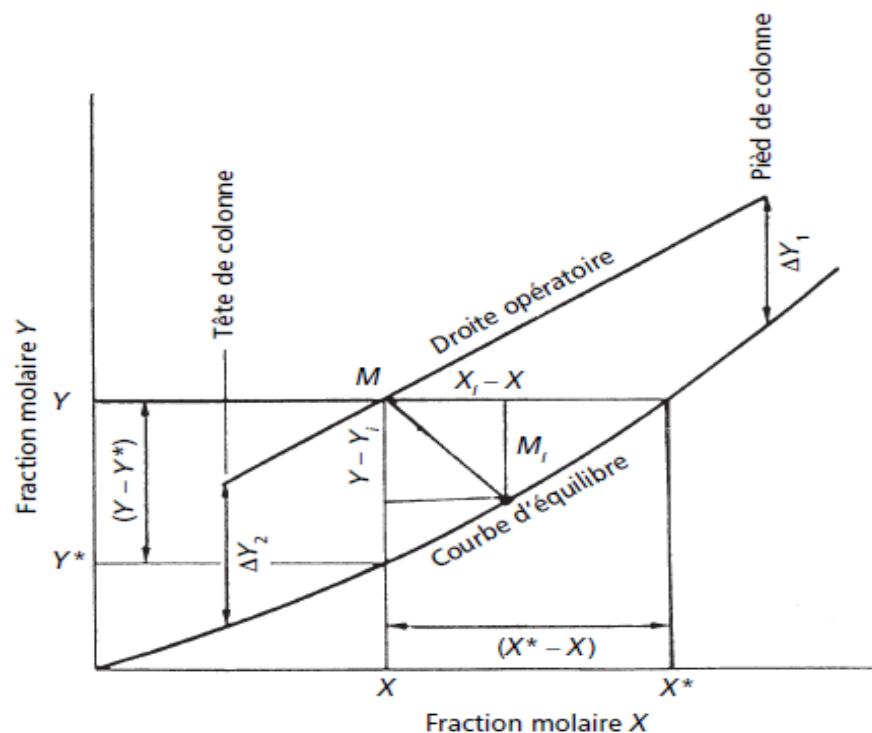


Figure II.7: Diagramme d'équilibre pour le calcul des colonnes d'absorption.

Le domaine situé au-dessus de la courbe représentant l'état d'équilibre du système gaz-liquide est caractérisé par une concentration de la phase gazeuse supérieure à la concentration d'équilibre ( $Y > Y_i$ ); il s'ensuit une absorption du gaz soluble dans le liquide. De même, un point situé sous la courbe d'équilibre, avec  $Y < Y_i$ , a une tendance à la désorption du gaz soluble dans le liquide. La droite d'opération tracée sur le même diagramme, correspondant à l'équation (II.7), relie les points de coordonnées  $X_1, Y_1$  (extrémité inférieure de la colonne) et  $X_2, Y_2$  (sommet de la colonne). Dans le cas de l'absorption, cette droite se trouve au-dessus de la ligne d'équilibre, alors que pour la droite de désorption, elle est placée en dessous. Au point 1, les deux phases sont riches en constituant soluble, tandis qu'au point 2 les mêmes phases se sont appauvries; Généralement,  $X_2 > 0$ , car à l'entrée dans la colonne le solvant (souvent recyclé) contient du gaz absorbé dans un cycle antérieur.

## II.8. Valeur minimale du rapport ( $L_{\min} / G$ )

L'analyse de l'équation (II.7) montre que la pente de la droite opératoire est égale au rapport  $L/G$ , c'est-à-dire à la consommation spécifique de solvant (mol de solvant/mol de gaz inerte B).

Si l'on suppose connues la concentration initiale  $Y_1$  et finale  $Y_2$  du gaz ayant le débit  $G$  et la concentration initiale du solvant  $X_2$ , la position de la droite opératoire est définie soit par le débit  $L$ , soit par la concentration finale  $X_1$  du solvant.

Pour les valeurs de  $G, Y_1, Y_2$  et  $X_2$  fixées, la valeur de  $X_1$  augmente quand le débit de solvant  $L$  diminue.

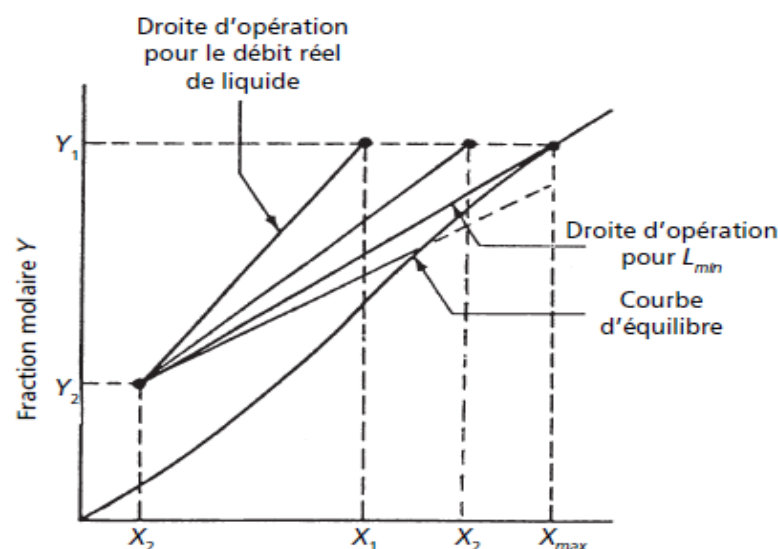


Figure II.8: Valeur minimale du rapport ( $L/G$ ).

Sur le diagramme de la figure II.8, on observe plusieurs positions de la droite opératoire (pour les mêmes valeurs de  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $X_2$ ) tracées en fonction de différentes consommations spécifiques de solvant. Le rapport  $(L/G)$  ne peut pas s'abaisser sous une valeur minimum correspondant à la pente de la droite opératoire qui coupe la courbe d'équilibre; dans le cas contraire le système passe dans un régime de désorption. Le point d'intersection caractérise une force motrice du processus nulle. À partir de considérations économiques, on détermine le débit optimal, généralement situé entre  $1,3L_{min}$  et  $1,5L_{min}$ .

## II.9. Equations de bilan matière

Les notations sont représentées sur la colonne d'absorption de la figure II.9.

### ✚ Notations de la phase liquide

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

### ✚ Notations la de phase gaz

- $V$  débit de la phase gaz à l'entrée, indice 0 à l'entrée, 1 à la sortie.
- $y$  titre massique ou molaire en soluté dans la phase gaz.
- $Y$  rapport massique ou molaire en soluté dans la phase gaz, avec  $Y = y/(1-y)$ .
- $V'$  débit de gaz inerte hors soluté, c'est à dire  $V' = V(1-y)$ . Ce débit est constant tout le long de la colonne lorsque le gaz inerte est insoluble dans le liquide.

### ✚ Bilans matières global, en soluté, en solvant et en inerte:

$$L_0 + V_0 = L_1 + V_1 \quad \text{II.10}$$

$$L_0 x_0 + V_0 y_0 = L_1 x_1 + V_1 y_1 \quad \text{II.11}$$

$$L' = L_0(1-x_0) = L_1(1-x_1) \quad \text{II.12}$$

$$V' = V_0(1-y_0) = V_1(1-y_1) \quad \text{II.13}$$

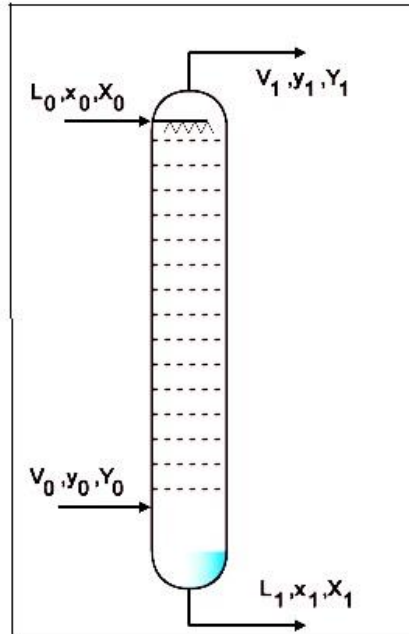


Figure II.9: Schéma représentant une colonne d'absorption.

## II.10. Bilans énergétiques

### II.10.1. Définition

Le bilan énergétique est un calcul qui consiste à évaluer les diverses quantités d'énergies mises en œuvre dans les transformations physiques et/ou chimiques d'un procédé. Ils sont nécessaires pour déterminer les besoins en chauffage et refroidissement d'une part et en énergie mécanique de compression et de circulation.

### II.10.2. Grandeurs thermodynamiques utilisées

**a. Chaleurs massiques ou molaires:** En génie chimique on utilise surtout la chaleur massique  $C_p$  (molaire  $C_p$ ) à pression constante qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de  $1^\circ\text{C}$  une unité de masse (une mole) d'un corps pur sous une pression constante. Elles s'expriment en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

**b. Chaleurs latentes (ou enthalpies) de changement d'état:** La chaleur latente massique d'un changement d'état (molaire  $L$ ) représente la quantité de chaleur nécessaire pour permettre le changement d'état d'une unité de masse (une mole) d'un corps pur d'une substance sous une pression constante. Elles s'expriment en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



### II.10.3. Présentation des différents types de bilans

La réalisation de bilan d'enthalpie permet d'effectuer des calculs de puissance thermique à fournir à une installation ou à évacuer d'une installation ainsi que des déterminations de pertes thermiques. On applique aux bilans thermiques le principe de conservation de l'énergie entre l'entrée et la sortie pour une opération unitaire continue ou entre l'instant initial et l'instant final pour une opération unitaire discontinue.

- ✓ échauffement, refroidissement ou changement d'état des corps présents dans un appareil ou le traversant. Ces processus se déroulent par échange entre deux corps séparés (cas des échangeurs) ou en contact (cas des rectifications).
- ✓ Consommation (réaction endothermique) ou production de chaleur (réaction exothermique) dans le cas d'un réacteur.
- ✓ Pertes thermiques vers l'extérieur du système. si les pertes sont nulles ou supposées négligeables le procédé est dit adiabatique.

#### a. Bilan thermique simple

Les fluides froid et chaud sont respectivement définis par les grandeurs suivantes : débits massiques ( $q_m'$  et  $q_m$ ), chaleurs massiques moyennes ( $C_p'$  et  $C_p$ ) et températures d'entrée ( $T_0'$  et  $T_0$ ) et de sortie ( $T_1'$  et  $T_1$ ).  $L_c$  est l'enthalpie massique de condensation du fluide chaud à la température  $T_0$ . On doit définir les flux de chaleur qui correspondent à des gains ou pertes d'énergie par unité de temps pour un fluide (en  $\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Dans le cas le plus général le flux de chaleur s'écrit comme la somme d'un terme dû à une variation de température et d'un terme dû à un changement d'état. On écrit pour chaque fluide  $\Phi$  et  $\Phi'$  les flux de chaleur respectivement perdu par le fluide chaud et gagné par le fluide froid :

$$\Phi = q_m \times L_c + q_m \times C_p \times (T_1 - T_0) \quad \text{II.14}$$

Et

$$\Phi' = q_m' \times C_p' \times (T_1' - T_0') \quad \text{II.15}$$

Avec:  $\Phi + \Phi' = 0$

**b. Bilan enthalpique:** Cette forme de bilan peut s'appliquer à tous les cas car elle est beaucoup plus générale. Elle est absolument équivalente à la formulation des bilans matière : Dans le bilan enthalpique, les masses (moles) et les débits massiques (molaires) sont remplacés par des quantités de chaleur (procédé discontinu) et des puissances thermiques

(procédé continu). On se propose de réaliser le bilan enthalpique admettant en continu deux produits (débits massiques A et B) à des températures différentes  $\theta_A$  et  $\theta_B$ . Les deux produits ne réagissent pas dans le mélangeur. En sortie le mélange (débit massique C égal à A + B) est à une température supérieure  $\theta_C$  aux précédentes car le mélangeur est chauffé par un dispositif annexe fournissant la puissance thermique  $P_{chauffe}$ .

Il est nécessaire de se donner une température de référence pour définir les enthalpies massiques des produits d'entrée  $h_A$  et  $h_B$  ainsi que du produit de sortie  $h_C$ . On écrit alors les différents termes du bilan:

$$A \times h_A + B \times h_B + P_{chauffe} = C \times h_C + P_{pertes} \quad \text{II.16}$$

$P_{pertes}$ : représente la puissance thermique due aux pertes thermiques. On remarque que dans un tel bilan on se préoccupe uniquement de définir "l'état énergétique" d'une entrée ou d'une sortie (calcul de l'enthalpie) sans se soucier de ce qui peut se passer comme échanges thermiques à l'intérieur du système. La plupart du temps toutes les enthalpies massiques sont données aux températures souhaitées à partir d'une référence arbitraire. Ils ne sont donc pas à recalculer à partir de la définition.

## II.11. Représentation graphique des courbes d'absorption

✚ Droite opératoire et construction de MacCabe et Thiele à contre-courant:

- Débit de solvant pur:  $L' = L (1-x) = L_0 (1-x_0) = L_1 (1-x_1)$  II.17

- Débit d'inerte pur:  $V' = V (1-y) = V_0 (1-y_0) = V_1 (1-y_1)$

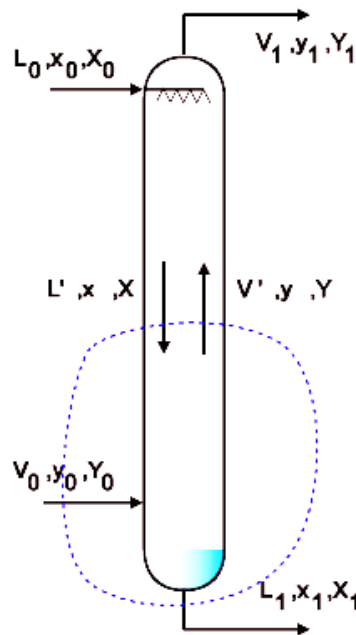
- Bilans sur l'enveloppe bleue:  $L x - L_1 x_1 = V y - V_0 y_0$  II.18

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

$$L' x / (1-x) - L' x_1 / (1-x_1) = V' y / (1-y) - V' y_0 / (1-y_0) \text{ soit encore}$$

$$L' (X - X_1) = V' (Y - Y_0), \text{ qui s'écrit enfin:}$$

$$(Y - Y_0) = (L'/V') (X - X_1) \quad \text{II.19}$$



**Figure II.10:** Schéma représentatif d'une section de colonne d'absorption.

L'équation II.19 représente la droite opératoire, qui passe par les points  $(X_1, Y_0)$  et  $(X_0, Y_1)$ , coordonnées des deux extrémités de la colonne. Le tracé de cette droite opératoire sur la courbe d'équilibre permet de déterminer le **Nombre d'Etage Théorique NET** de la colonne (Fig. II.11 et Fig. II.12).

- La construction graphique peut être tracée sur la courbe d'équilibre en rapport massique ou en rapport molaire, le rapport  $L'/V'$  devant être dans les mêmes unités.
- Une construction graphique peut être également être tracée sur la courbe d'équilibre en titre massique ou en titre molaire avec une approximation tout à fait satisfaisante si les titres sont inférieurs à quelques pourcent (1 à 5%).

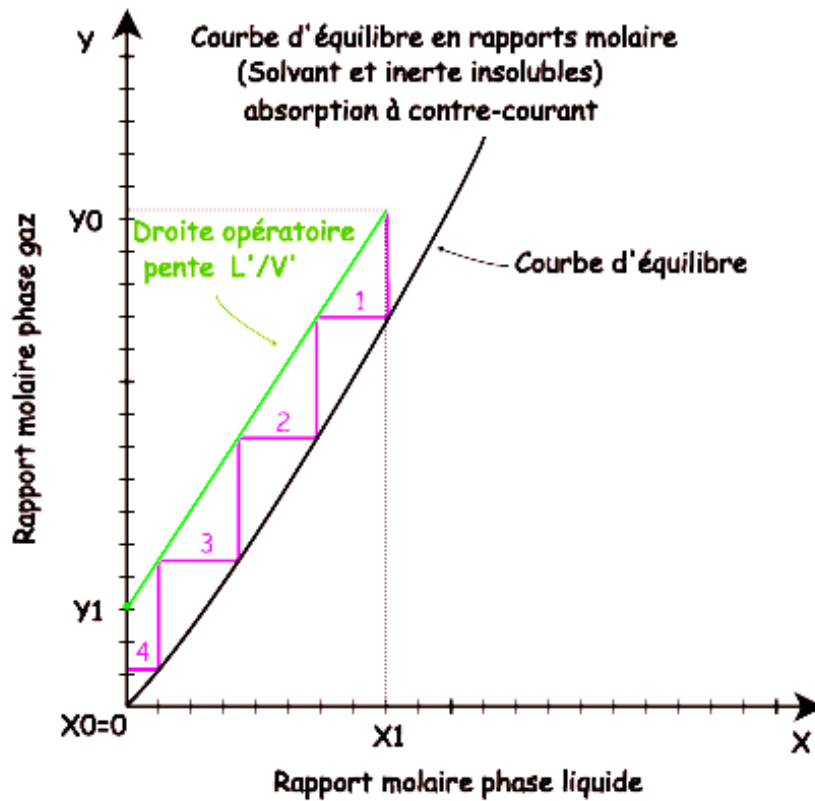


Figure II.11: Construction de MacCabe et Thiele (Absorption à contre - courant).

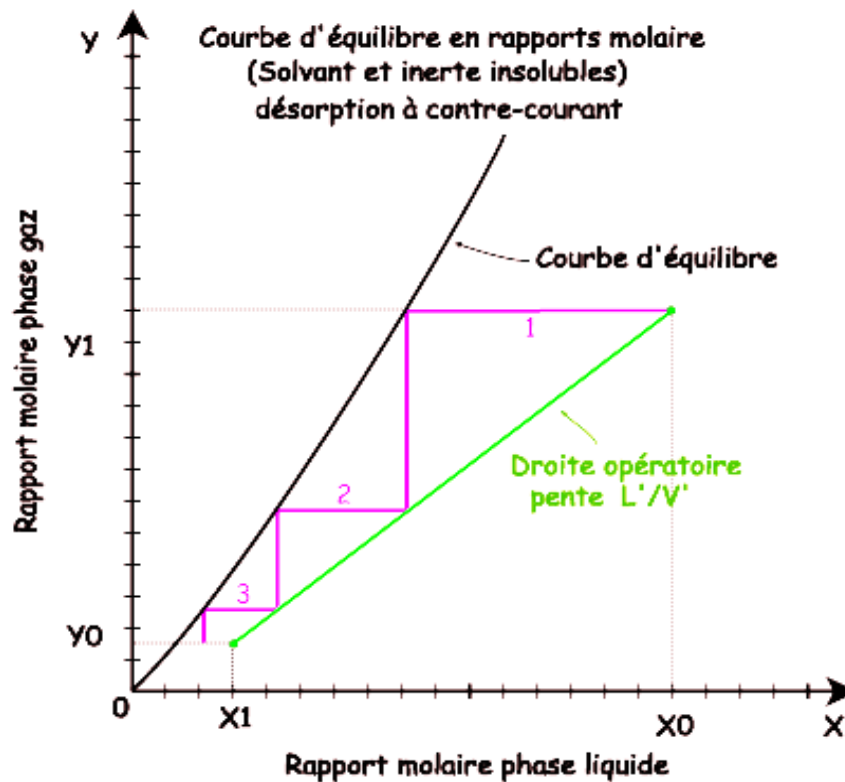


Figure II.12: Construction de MacCabe et Thiele (Désorption contre - courant).

## Exercice d'application

Les constantes de Henry pour le système eau - oxygène sont:

- à 20°C,  $H_{x,20^\circ\text{C}}=4.01\text{e}4$  atm/titre molaire,
- à 0°C,  $H_{x,0^\circ\text{C}}=2.55\text{e}4$  atm/titre molaire.

Calculer la quantité d'oxygène dissous dans l'eau à l'équilibre avec l'air à 20°C (on dit aussi à saturation) dans les systèmes d'unités suivantes:

- titre molaire,
- titre massique,
- $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,
- $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En déduire les constantes de Henry pour l'oxygène à 20°C  $H_{c,20^\circ\text{C}}$  et à 0°C  $H_{c,0^\circ\text{C}}$ ,

## Solution

La loi de Henry, valable en solution diluée et aux faibles pressions partielles, s'écrit:

- $P_i = H_x \times x_i^{\text{mol}}$ , avec  $P_i$  pression partielle en  $i$  en phase gaz et  $x_i^{\text{mol}}$  titre molaire en  $i$  dans le liquide,
- soit ici, à 20°C,  $P_{\text{O}_2} = 4.01\text{e}4 \times x_{\text{O}_2}^{\text{mol}}$
- d'où  $x_{\text{O}_2}^{\text{mol}} = P_{\text{O}_2} / 4.01\text{e}4$

En admettant que la composition de l'air est de 20% d'oxygène en volume, c'est à dire également 20% de la pression totale, on a alors:

- $P_{\text{O}_2} = 0.2$  atm et  $x_{\text{O}_2}^{\text{mol}} = 0.2 / 4.01\text{e}4 = 4.99\text{e}-6$ , soit encore 0.0005%
- Le titre massique est  $x_{\text{O}_2}^{\text{mass}} = 4.99\text{e}-6 \times 32 / (4.99\text{e}-6 \times 32 + 0.9999 \times 18) = 8.87\text{e}-6$ , soit  $\sim 0.0009\%$ .
- Dans un  $\text{m}^3$  d'eau, soit environ 1000kg et  $10^6$  g, on aura donc  $10^6 \times 8.87\text{e}-6 = 8.87\text{g}$  d'oxygène dissous.
- La concentration en  $\text{O}_2$  dissous à saturation est donc  $8.87/32 = 0.277\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , soit  $2.77\text{e}-4$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Soit  $c_{\text{O}_2}$  la concentration en oxygène en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La constante de Henry dans ce système d'unités est donnée par  $P_{\text{O}_2} = H_{c,20^\circ\text{C}} \times c_{\text{O}_2}$ , soit  $H_{c,20^\circ\text{C}} = P_{\text{O}_2} / c_{\text{O}_2} = 0.2 / 2.77\text{e}-4 = 722.0$   $\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On aurait de même à 0°C:

- $x_{\text{O}_2}^{\text{mol}} = 0.2 / 2.55\text{e}4 = 7.84\text{e}-6$ ,
- $x_{\text{O}_2}^{\text{mass}} = 7.84\text{e}-6 \times 32 / (7.84\text{e}-6 \times 32 + 0.9999 \times 18) = 13.94\text{e}-6$ ,
- et  $H_{c,0^\circ\text{C}} = P_{\text{O}_2} / (13.94/32\text{e}3) = 459.1$   $\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

*Chapitre III: Extraction liquide -  
liquide*

## Chapitre III: Extraction liquide - liquide

### III.1. Définition

L'extraction liquide/liquide (LLE) est l'une des techniques de séparation d'échantillons les plus anciennes. Elle permet, par un procédé physique, de purifier ou d'extraire des classes de composés (ou solutés) de la matrice (ou éluant) dans lequel ils sont solubilisés. Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible avec l'éluant tout en solubilisant le maximum de solutés. Un mélange binaire dont on veut effectuer la séparation est mis en contact avec un troisième liquide non miscible appelé solvant et, retenu pour sa capacité à extraire préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on récupère deux phases séparées par décantation: l'extrait formé du solvant enrichi en soluté, et le raffinat, soit le mélange appauvri en soluté.

On distingue deux types d'extraction liquide-liquide:

- L'extraction par échange d'ions: la phase d'alimentation s'enrichit d'une espèce contenue dans le solvant pendant que le soluté passe dans le solvant. Elle repose sur une réaction chimique et l'échange de cations et anions.
- L'extraction non-compensée: simple transfert de molécules ou d'agrégats d'ions globalement neutres. L'extraction peut être faite avec un réactif solvant, permettant un transfert résultant d'interactions chimiques fortes, ou non solvant.

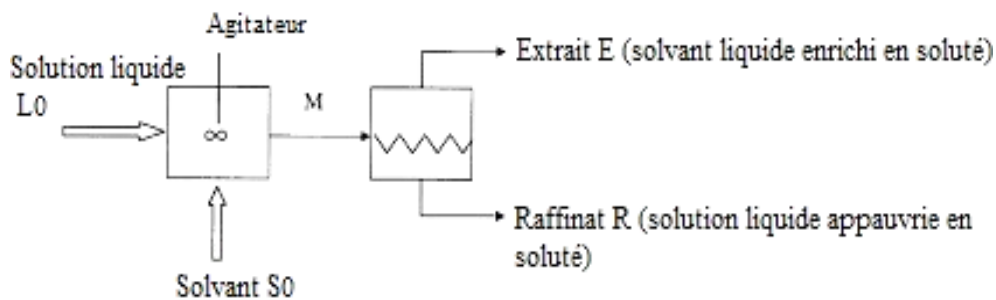
### III.2. Terminologie

- Soluté : constituant à extraire
- Diluant: liquide contenant les solutés
- Solution: ensemble soluté + diluant
- Solvant: liquide destiné à extraire les solutés
- Extrait : phase issue **de l'opération contenant les solutés extraits. 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.

- Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant.
- Un azéotrope est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe.

### III.3. Principe de l'extraction liquide - liquide

C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide  $L_0$  vers un autre liquide non miscible  $S_0$  (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R). La solution initiale  $L_0$  et le solvant pur  $S_0$  sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure II.1. Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles.



**Figure III.1:** Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

### III.4. Choix du solvant

Le solvant d'extraction doit avoir les caractéristiques suivantes:

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



- Différence significative des densités des phases: tout procédé d'extraction comprend une étape de décantation permettant la séparation des phases extraite et raffinat. Celle-ci est d'autant plus rapide que ces phases ont des densités différentes (variation d'au moins 2% et mais préférablement de 5%)
- Faible viscosité: en général, on préfère opérer avec des viscosités inférieures à 10 cP afin de minimiser la résistance au transfert de matière et d'augmenter les débits à traiter dans l'équipement.
- Solvant peu corrosif: le solvant ne doit pas être plus corrosif que la solution à traiter !
- Non inflammable, non toxique et bon marché.
- Faible coût du solvant et facilité d'approvisionnement.
- Non inflammable, non toxique et bon marché.

### III.5. Domaines d'utilisation des procédés d'extractions

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

#### • **Pétrochimie:**

- Pour la séparation entre les composés aromatiques (comme le benzène, toluène, xylène: les BTX) 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.

### III.6. Principaux avantages et inconvénients du procédé d'extraction

#### **Avantages**

- Permet de travailler à basse température (séparation de produit thermosensible).
- Permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères).
- Les équipements peuvent être compacts et très performants.
- Les expérimentations au laboratoire sont faciles.

- Il demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).

#### ✚ Inconvénients

- Procédé plus récent que la distillation et la littérature est moins abondante.
- L'information est détenue (et retenue !) par les fabricants.

### III.7. Equilibres de phase des mélanges ternaires

#### III.7.1. Coefficient de partage

Une substance B mise au contact de deux solvants partiellement miscibles ou immiscibles S et A se répartit de façon inégale entre les deux phases qui se forment lorsque l'équilibre physico-chimique est atteint.

Le rapport des concentrations de B dans ces deux phases est le coefficient de partage  $K$  cette grandeur se définit comme le rapport des fractions (massiques ou molaires) du soluté dans l'extrait ( $x_{AE}$ ) et le raffinat ( $x_{AR}$ ).

$$K = \frac{x_{AE}}{x_{AR}} \quad \text{III.1}$$

La courbe  $x_{AE} = f(x_{AR})$  est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution(ou de partage) qui représente la variation de la teneur en soluté dans l'extrait  $x_{AE}$  en fonction de la teneur en soluté dans le raffinat et présente l'une des formes suivantes (Fig.III.2):

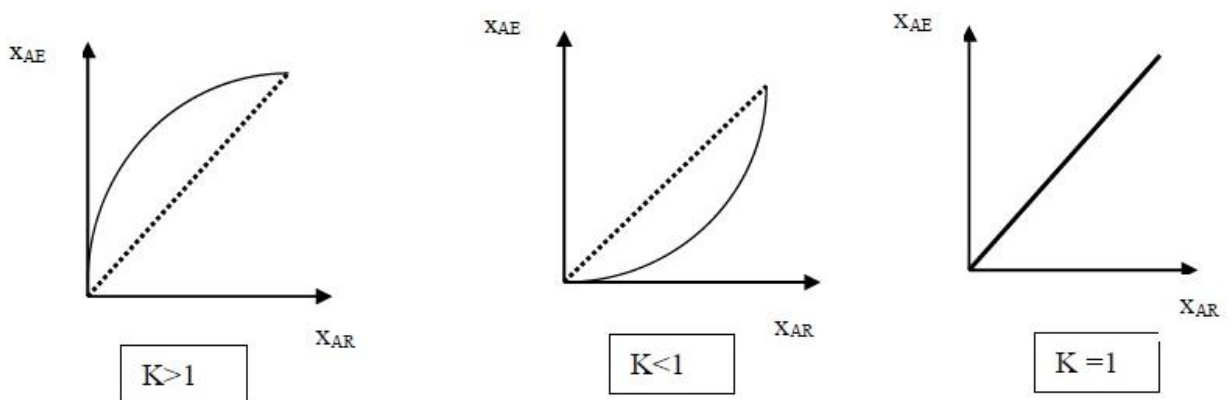


Figure III.2: Les formes de diagrammes de partage.

### III.7.2. Diagramme d'équilibre ternaire

#### III.7.2.1. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire

A l'équilibre, ces systèmes biphasiques sont trivariants. A pression et température constantes, ils peuvent être représentés dans un système d'axes triangulaires.

Le triangle équilatéral a l'avantage de permettre une représentation équivalente pour tous les constituants.

Le triangle rectangle a l'avantage de pouvoir dilater l'échelle de l'un des axes. Il est souvent intéressant de limiter le tracé à la partie utile.

- Chaque sommet du triangle représente un composant pur. La teneur en soluté B, en solvant S et en diluant A est exprimée en % molaire, massique, volumique, etc... et est obtenue par une projection convenable sur l'axe choisi comme le montre la figure 2.
- Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires A-B, A-S et B-S (entre 0 % et 100 %). par exemple, on lira la teneur en B dans le sens A (0 %) vers B (100 %). La teneur en A se lira dans le sens contraire. Sur la figure 2, le point M est représentatif d'un mélange binaire de A et B (avec  $\%A + \%B = 100\%$ ).
- Chaque point à l'intérieur du triangle représente un mélange ternaire A+B+S, avec  $\%A + \%B + \%S = 100\%$ .

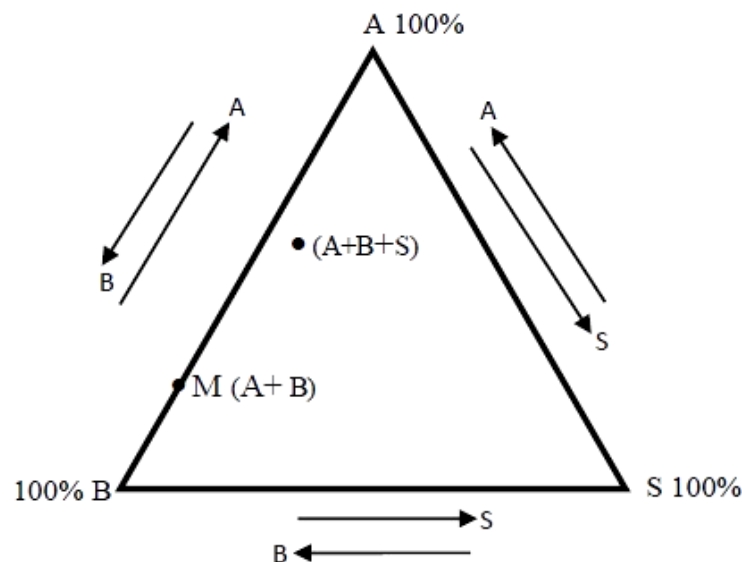


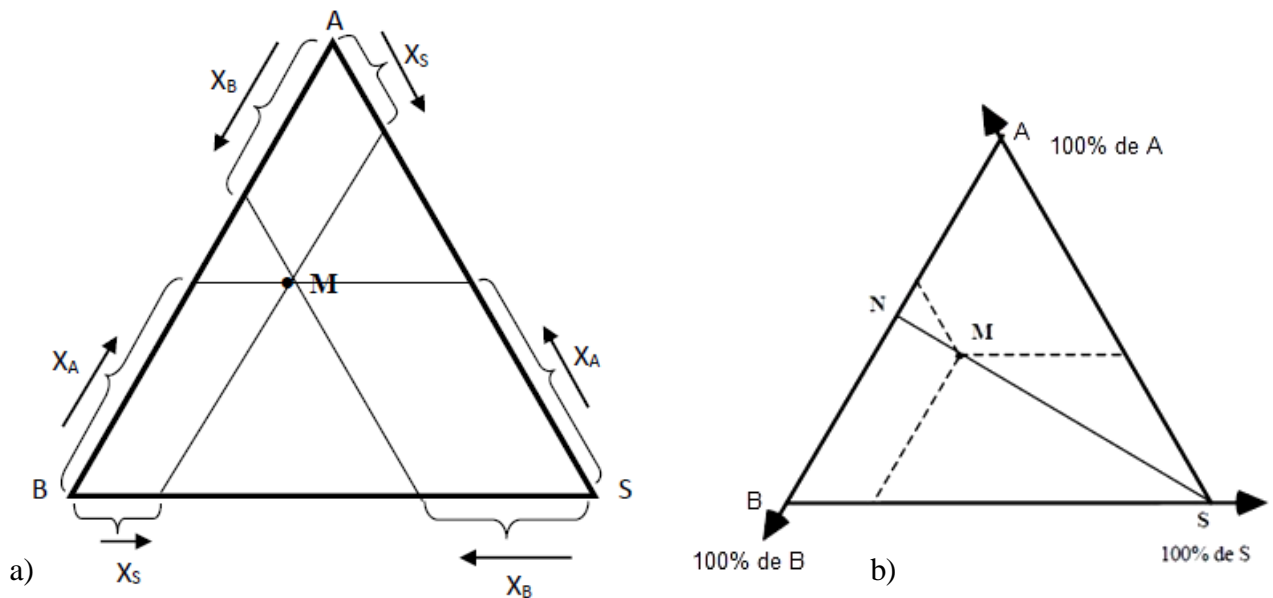
Figure III.3: Diagramme d'équilibre triangulaire.

### III.7.2.2. Détermination de la masse du solvant pour une composition donnée de l'extrait

La représentation dans le diagramme triangulaire équilatéral permet, en plaçant un point M, de trouver les compositions (en général le titre massique) de chacun des constituants du mélange ternaire. Pour cela, il suffit de tracer à partir du point M des segments de droites parallèles aux bases et opposés aux sommets, et de lire les titres sur les axes formés par les bases. La méthode consiste à tracer des parallèles aux trois côtés du triangle passant par le point M.

Avec :  $X_A + X_B + X_S = 1$  ou 100%.

La figure (III.4, a) donne les règles de lecture du diagramme.



**Figure III.4:** Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Il est aisé de démontrer que la quantité de S et la quantité du mélange N sont dans un rapport des longueurs des segments MN et MS (règle du bras de levier) et que les quantités de deux composants sont dans le rapport des projections des segments sur l'axe binaire correspondant (Fig. III.4, b).

Réciproquement, si au mélange N on ajoute une masse de solvant S, le mélange ternaire résultant est représenté par le point M situé sur la droite NS tel que :

$$\frac{\text{masse de N}}{\text{masse de S}} = \frac{MS}{MN}$$

III.2

### III.7.2.3. Diagramme d'équilibre des systèmes non-miscibles (La démixtion)

Dans un système ternaire à solubilité mutuelle limitée la zone (1) des états stables, caractérisés par une miscibilité totale, est séparée de la zone (2) des états instables constituant la lacune de miscibilité ou zone diphasique, par l'isotherme de solubilité (3) ou ligne "critique" ou courbe de démixtion ou encore courbe d'équilibre ou courbe de saturation.

A l'intérieur de la lacune de miscibilité aucun mélange ne peut exister indéfiniment : tout système dont la composition globale serait représentée par le point M se répartit en deux phases de composition R et E, points situés à l'intersection de la droite d'équilibre (4) ou conodale RME et de la courbe de démixtion  $f'ff''$ . Au point critique f, les deux phases en équilibre ont la même composition (Fig.III.5).

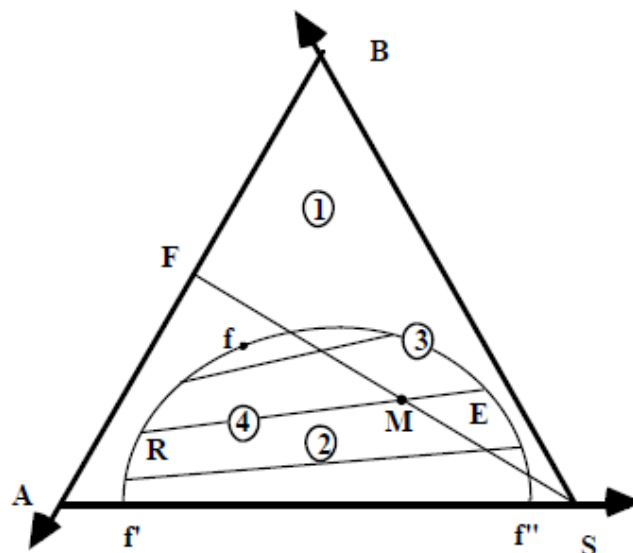


Figure III.5: Courbe de démixtion isotherme et isobare.

### III.7.2.4. Diagramme rectangulaire

L'information contenue dans un diagramme triangulaire peut aussi être représentée dans un repère habituel. Ni la physico-chimie, ni les propriétés barycentriques n'imposent que le triangle que l'on utilise comme support du diagramme d'équilibre liquide-liquide soit un triangle équilatéral.

La figure III.6 donne un exemple de diagramme établi sur un triangle rectangle, qui met en évidence comment le problème de la lecture des coordonnées y est résolu.

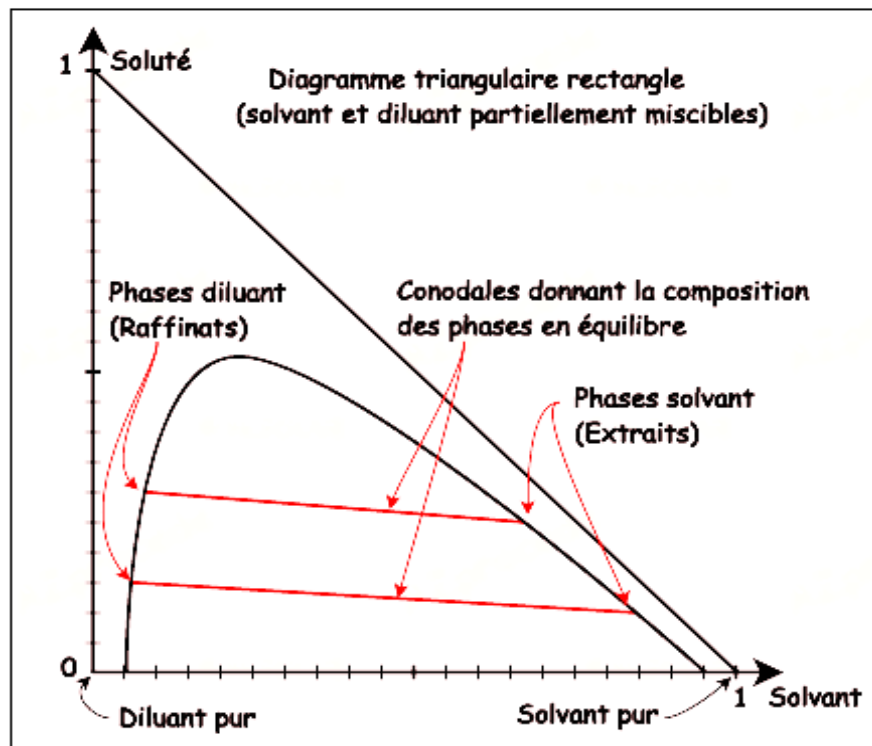


Figure III.6: Diagramme triangle rectangle.

### III.8. Différents types d'extraction

#### III.8.1. Extraction simple

On cherche à extraire un soluté contenu dans un mélange liquide homogène constitué de soluté et de diluant, nommé charge. On utilise pour cela une certaine quantité d'un solvant qui ne doit pas être miscible avec le diluant, mais être miscible avec le soluté.

A une quantité de solution F contenant le soluté B on ajoute une certaine quantité de solvant S de façon à réaliser le mélange M. Dans cet étage d'extraction il se forme un extrait E et un raffinat R. Le mélange non homogène est alors décanté en deux phases non miscibles (Fig. III.8):

- l'extrait, contenant majoritairement du solvant et le soluté extrait,
- le raffinat contenant majoritairement du diluant, ainsi que le soluté non extrait.

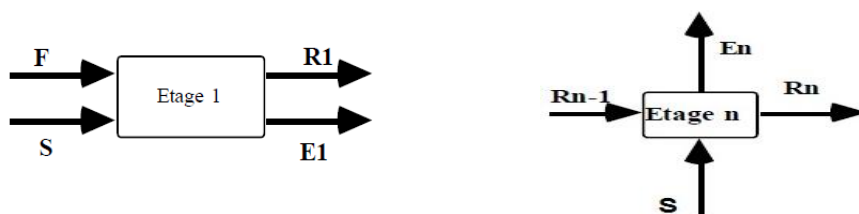


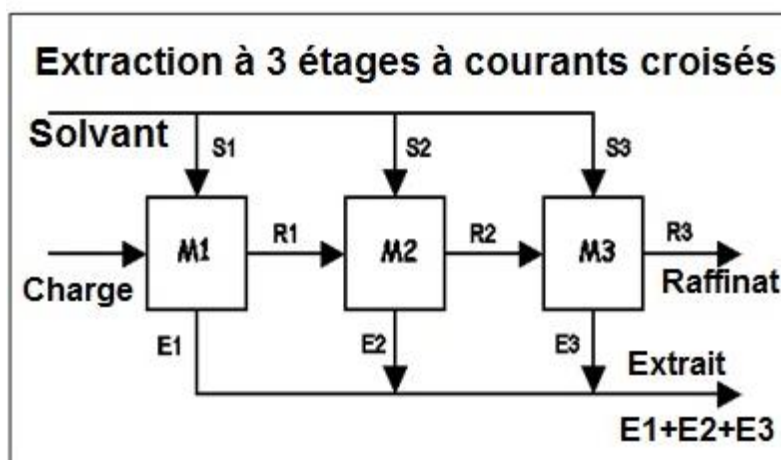
Figure III.8: Schéma de principe d'une extraction simple.

## III.8.2. Extraction multiple

### III.8.2.1. Extraction à courant croisés

Dans une extraction à courant croisés (Fig. III.9), 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.

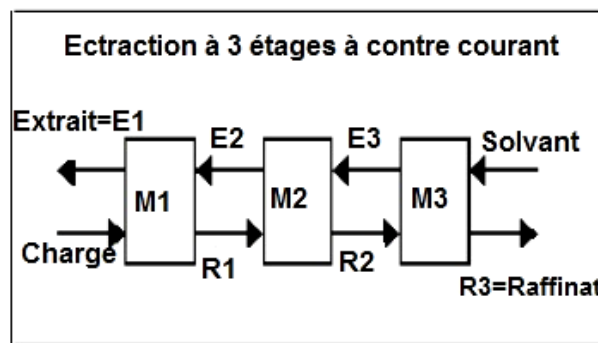
On obtient à la fin de l'opération un raffinat (ici  $R_3$ ) et 3 extraits à 3 compositions différentes, le premier étant le plus concentré en soluté, le dernier le moins concentré. Les extraits sont mélangés entre eux dans la majorité des cas. Cette méthode donne un meilleur rendement qu'une extraction à simple étage pour une même quantité de solvant  $S$ , ici égale à  $S_1+S_2+S_3$ .



**Figure III.9:** Schéma de principe d'une extraction à étages multiples.

### III.8.2.2. Extraction à contre-courant

Dans une extraction à contre-courant (Fig. III.10), dans ce cas extraction à 3 étages, on réalise 3 extractions successives en utilisant comme solvant l'extrait de l'étage suivant. On obtient en fin d'opération un raffinat (ici  $R_3$  sortant de l'étage n°3)) et un extrait (ici  $E_1$  sortant de l'étage n°1). On démontrera par des travaux dirigés que cette méthode donne un meilleur rendement qu'une extraction à simple étage ou à courant croisé avec le même nombre d'étages et la même quantité de solvant.



**Figure III.10:** Schéma de principe d'une extraction à étages multiples à contre-courant.

### III.9. Calcul du nombre d'étages théoriques d'une colonne d'extraction liquide-liquide

Nous conviendrons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteurs sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à courant ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu.

#### III.9.1. Étage théorique

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

#### III.9.1. Méthode de calcul dans le cas d'extraction par étage (cas des solvants partiellement miscibles)

On appelle étage un appareil où on introduit la charge  $F$  ( $A+B$ ) et le solvant d'extraction  $S$ . A la sortie de l'étage on obtient un extrait  $E$  et un raffinat  $R$ .



On parle d'étage théorique lorsque les courants qui sortent de l'appareil sont en équilibre c'est à dire le temps de contact est suffisamment long et la surface de contact importante pour que l'équilibre soit atteint.

Appelons F et S les débits massiques (ou molaires) de diluant et de solvant des courants qui entrent dans l'étage (**ces débits ne tiennent pas compte du soluté**).

Les concentrations en soluté sont exprimées par les rapports massiques (ou molaire)  $X_F$  (soluté/diluant) et  $Y_S$  (soluté/solvant) (pour un solvant pur:  $Y_S = 0$ ).

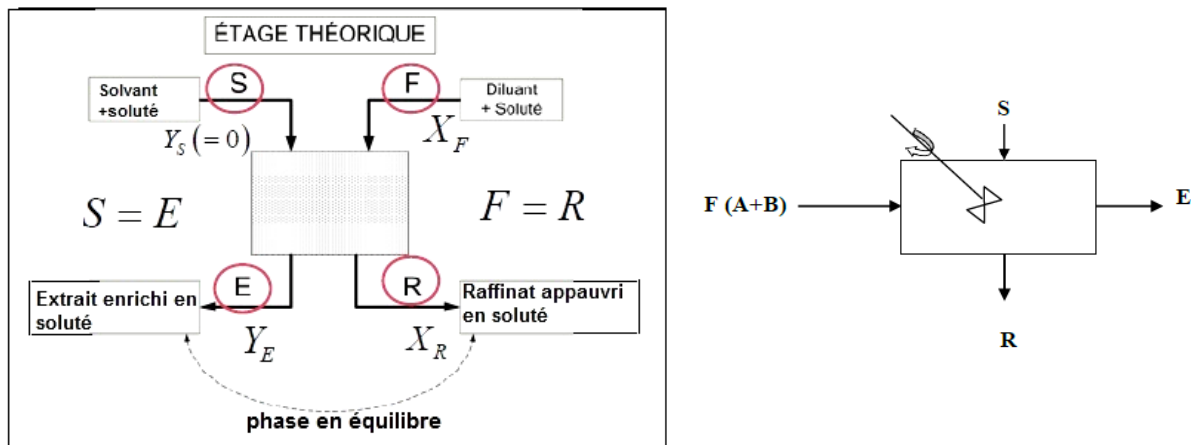


Figure III.11: Schéma représentatif d'un étage d'extraction.

• **Bilans matières**

- Si on connaît F,  $x_F$ , S,  $x_S$ , (avec  $x_F$  est la composition de la charge en soluté et  $x_S$  la composition du solvant en soluté).

- Si on connaît l'équilibre physico-chimique du système (courbe+cordes).

On mélange F et S il se forme un ternaire M qui va se trouver sur le segment FS et sa position est donnée par sa composition  $x_M$ .

• **Bilan massique global**

$$F + S = M \tag{III.3}$$

• **Bilan massique sur le soluté**

$$F \cdot x_F + S \cdot x_S = M \cdot x_M$$

$$x_M = \frac{F \cdot x_F + S \cdot x_S}{F + S} \tag{III.4}$$

Si S est pur alors:  $x_S = 0$

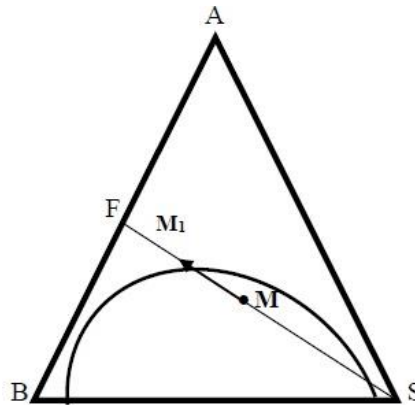
- **Rendement de l'extraction**

L'efficacité d'une extraction dépend de la constante de partage  $K$  et du fractionnement des extractions (nombre d'extractions réalisées pour un même volume total de solvant d'extraction). Le rendement d'extraction s'exprime comme étant le rapport entre la quantité de soluté extraite et la quantité du soluté initiale il s'écrit comme suit:

$$\rho = \frac{E \cdot x_{AE}}{F \cdot x_{AF}} \quad \text{III.5}$$

Au point  $M$  le mélange est hétérogène et à l'équilibre ce mélange se sépare en deux phases  $E$  et  $R$  donc le segment  $(ER)$  est une corde d'équilibre. En appliquant la règle du bras de Levier, on peut calculer les compositions en soluté de l'extrait et de raffinat ( $x_E$  et  $x_R$ ) et leurs débits (Eq.III.7) (Fig.III.12).

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{MF}} \quad \text{ou} \quad \frac{M}{S} = \frac{\overline{FS}}{\overline{MF}} \quad \text{III.6}$$



**Figure III.12:** Etage d'extraction.

### III.9.2. Méthode de calcul dans le cas d'extraction à contacts multiples

Il s'agit d'une succession de traitements en un étage; la figure III.13 schématise le mode opératoire. Le raffinat obtenu dans un étage est traité par une nouvelle quantité de solvant frais; on peut ainsi obtenir un raffinat plus pauvre en  $A$  que le raffinat limite  $R_f$  du cas précédent.

### III.9.2.1. Méthodes de calcul dans le cas d'extraction à contre-courant (Méthode de de Mc Cabe et Thiele)

Le mode à contre-courant consiste à introduire F au premier étage et le solvant S au dernier étage. Pour cette cascade, il existe toujours un temps de démarrage qui consiste à commencer dans un premier temps à remplir tous les étages avec F puis on envoie S ou le contraire. On suppose une cascade de N étages.

- Etablissant le bilan d'une telle cascade.
- Ce qui rentre = Ce qui sort

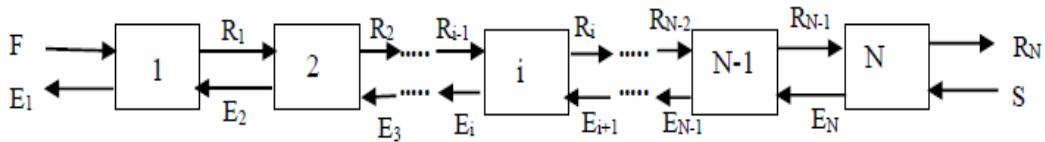


Figure III.13: Schémas d'extraction à contacts multiples.

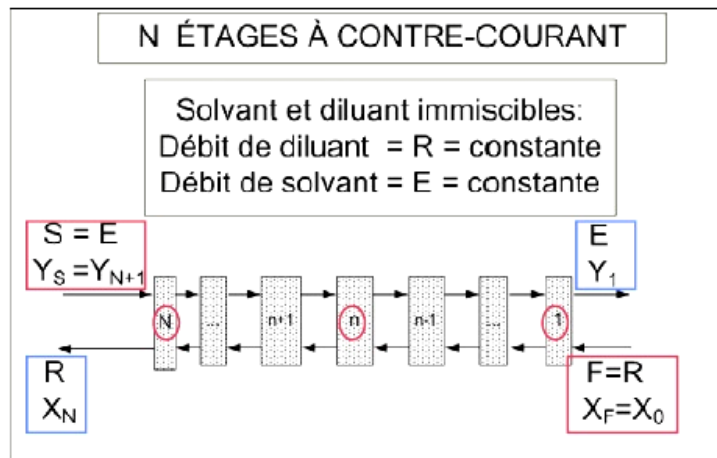


Figure III.13: Schémas d'extraction à contacts multiples.

- Bilan en soluté sur tout le système:

$$RX_0 + EY_{N+1} = RX_N + EY_1$$

III.7

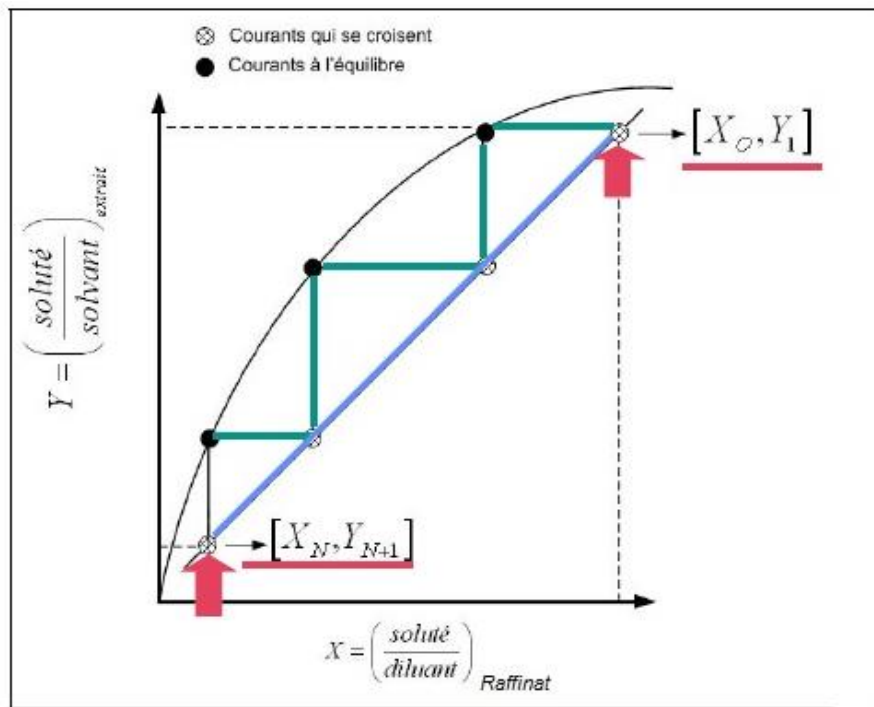
- **Bilan entre les étages 1 et n:**

$$RX_0 + EY_{n+1} = RX_n + EY_1 \quad \text{III.8}$$

$$Y_{n-1} = \left(\frac{R}{E}\right)X_n + \left(\frac{EY_1 - RX_0}{E}\right) \quad \text{III.9}$$

Les compositions des courants qui se croisent entre deux étages vérifient l'équation d'une droite qu'on appelle **la droite opératoire** de pente (R/E).

- Pour  $n=N$ , le point  $[X_N, Y_{N+1}]$  vérifie l'équation de la droite opératoire. Il en est de même pour le point  $[X_0, Y_1]$ .
- Les courants qui sortent d'un étage sont sur la courbe d'équilibre : la résolution graphique est similaire à la méthode de Mc Cabe et Thiele.



**Figure III.14:** Construction graphique des étages théoriques par la méthode de McCabe et Thiele.

Le débit minimum de solvant: pour un nombre infini d'étages s'observe lorsque la droite opératoire rencontre la courbe d'équilibre (Fig.III.15).

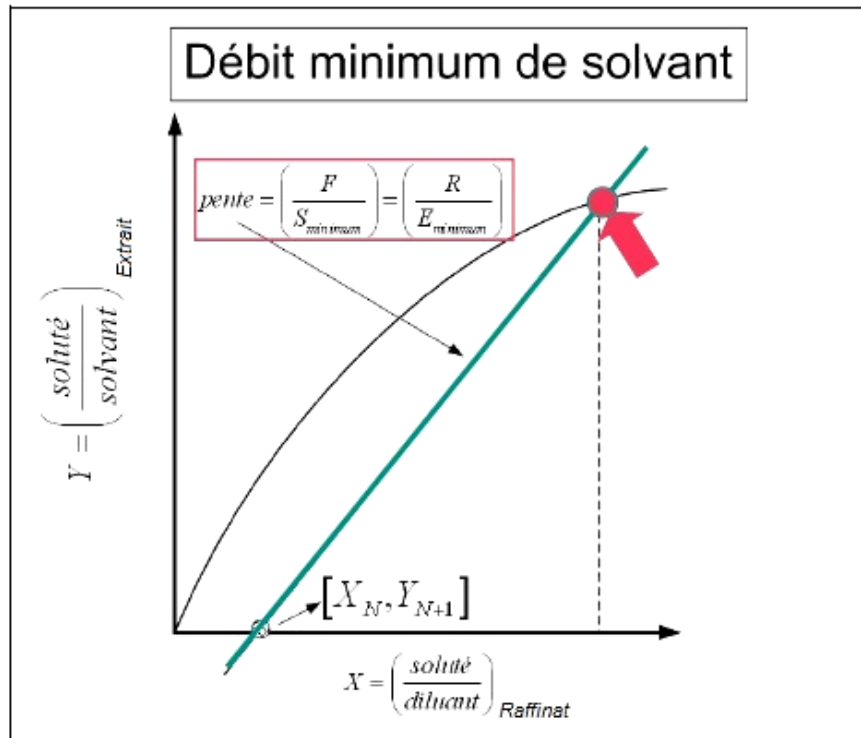


Figure III.15: Détermination du débit minimum de solvant par la méthode graphique.

### Exercice d'application

De l'acétone est extrait avec du chlorobenzène à partir d'une solution aqueuse de 50%. Le raffinat ne doit pas excéder 2% en masse en acétone. Utiliser le diagramme précédant pour déterminer la quantité de solvant nécessaire pour traiter une charge de 100kg si on utilise un seul étage d'extraction. Déterminer également la quantité du raffinat et la quantité et de l'extrait.

### Solution

F (50% eau), 50% acétone)

Le raffinat R (2% en acétone) est en équilibre avec l'extrait E. Ils sont déterminés à partir du diagramme (voir diagramme ci-dessous).

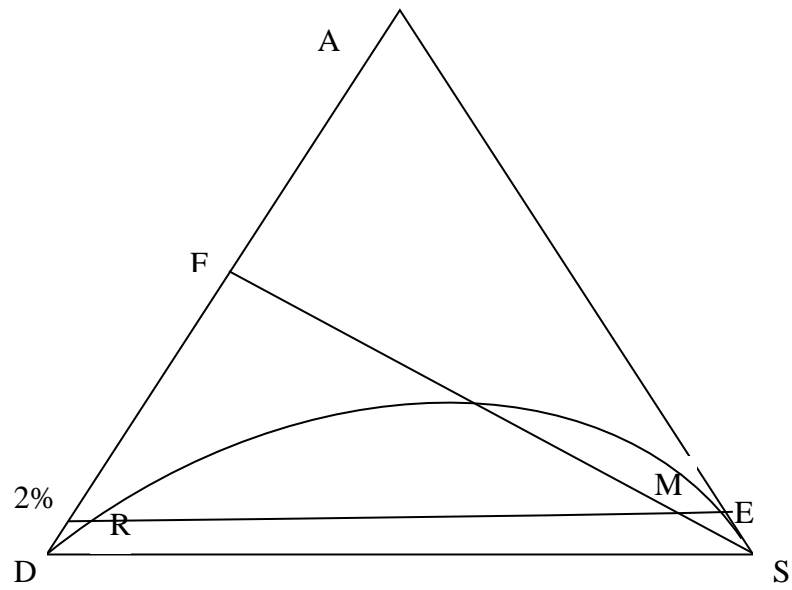
$$F \cdot MF = S \cdot MS \quad S = (MF/MS) \cdot F = (163/10)100 = 1630 \text{ kg}$$

$$M = 1630 + 100 = 1730 \text{ kg masse du mélange}$$

$$M \cdot MR = E \cdot ER$$

$$E = (MR/ER)M = (189/194)1730 = 1685,4 \text{ kg}$$

$$M = R + E \quad R = 1730 - 1685,4 = 44,6 \text{ kg}$$



*Chapitre IV: Extraction liquide -  
solide*

## Chapitre IV: Extraction liquide - solide

### IV.1. Définition

L'extraction solide-liquide est une technique d'extraction par solvant qui consiste à extraire une espèce chimique se trouvant dans un solide pour la transférer dans un solvant choisi judicieusement. Ce type d'extraction se réalise à l'aide d'un montage chauffage à reflux. L'extraction solide-liquide pose un problème particulier: en règle générale, un solide ne se laissera pas traverser par un liquide. Il est donc nécessaire de réaliser un grand nombre d'extractions successives.

### IV.2. Principe

Le principe de l'extraction liquide - solide est similaire à celle de l'extraction liquide - liquide, sauf, au lieu de deux phases liquides non miscibles, il y a une phase liquide (dans laquelle se trouve l'échantillon) et l'autre solide (adsorbant et/ou support pour extractants).

L'approche de base consiste à mettre un échantillon liquide en contact intime avec un composé solide par lequel le composé est retenu sélectivement. L'échantillon retenu par le sorbant est ensuite récupéré par un lavage approprié. On utilise pour cela un extracteur de Soxhlet. L'extracteur de Soxhlet est une pièce de verrerie permettant d'effectuer une extraction solide liquide avec une grande efficacité. L'appareil porte le nom de son inventeur: Franz von Soxhlet.

Les avantages du Soxhlet sont les suivants:

- l'échantillon entre rapidement en contact avec une portion fraîche de solvant, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant.
- Cette méthode ne nécessite pas de filtration après extraction.

Le Soxhlet est constitué de (Fig. IV.1) :

- 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.

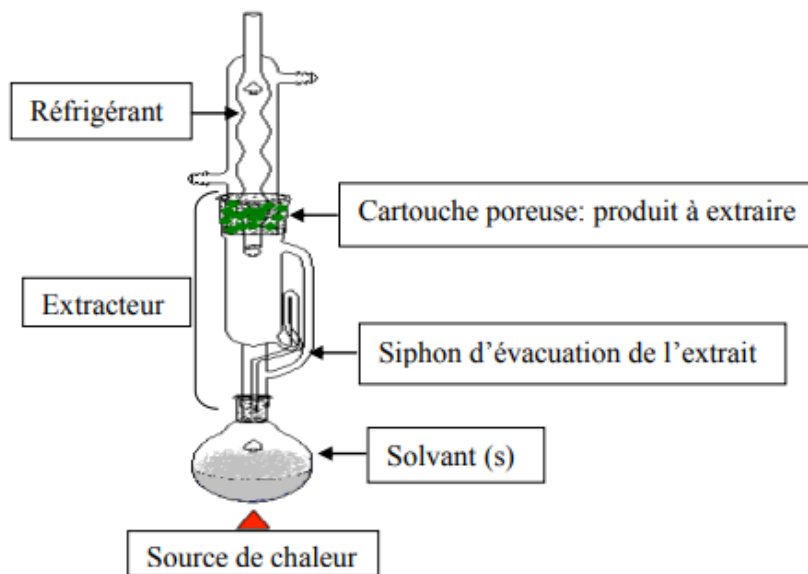


Figure IV.1: Schéma d'un appareil de Soxhlet.

### IV.3. Techniques de dissolution

Il faut avant tout réduire le prélèvement en fines particules ce qui favorise l'action du solvant en augmentant la surface de contact. Il est possible de procéder en continu ou effectuer des phases successives d'extractions suivies de filtration ou de centrifugation.

#### IV.3.1. Principes des techniques de dissolution

Les principes des techniques de dissolution sont les suivants:

##### ✚ La variation du pouvoir solvant:

- La dissolution fractionnée: Consiste à utiliser initialement des liquides à faible pouvoir solvant puis à augmenter progressivement la capacité de dissolution par l'emploi des solvants de plus en plus actifs.
- Le gradient de dissolution: Consiste à utiliser de mélanges de solvants.

✚ **La limitation du volume de solvant:** Afin d'éviter l'utilisation de grands volumes de solvants, il faut réaliser l'extraction et la concentration dans le même appareil. En règle générale, un solide ne se laissera pas traverser par un liquide. Il est donc nécessaire de

réaliser plusieurs extractions successives par utilisation d'un extracteur de Soxhlet, ou alors sa variante plus économique.

#### IV.4. Méthodes 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.

Pour appliquer l'extraction solide-liquide, différentes méthodes peuvent être utilisées comme la lixiviation ou lessivage, la percolation, la décoction, l'infusion, la macération, la digestion et l'élution.

##### IV.4.1. Extraction discontinue

Les méthodes liées à l'extraction discontinue sont multiples:

- **La décoction:** est l'opération dans laquelle le solide est plongé dans le solvant liquide mis en ébullition. Il s'agit d'une opération brutale qui doit être réservée à l'extraction de principes actifs non thermolabiles. Elle est cependant très rapide et parfois indispensable.
- **L'infusion:** est une décoction durant laquelle le solvant est chauffé sans être mis en ébullition, suivie du refroidissement du mélange. La préparation du thé est l'exemple type de cette opération.
- **La macération:** est une infusion dans un solvant à froid. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est la seule méthode utilisable dans le cas de l'extraction d'un ensemble de molécules fragiles. 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.
- **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.

- **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.
- **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 (Fig.IV.2, Fig.IV.3).

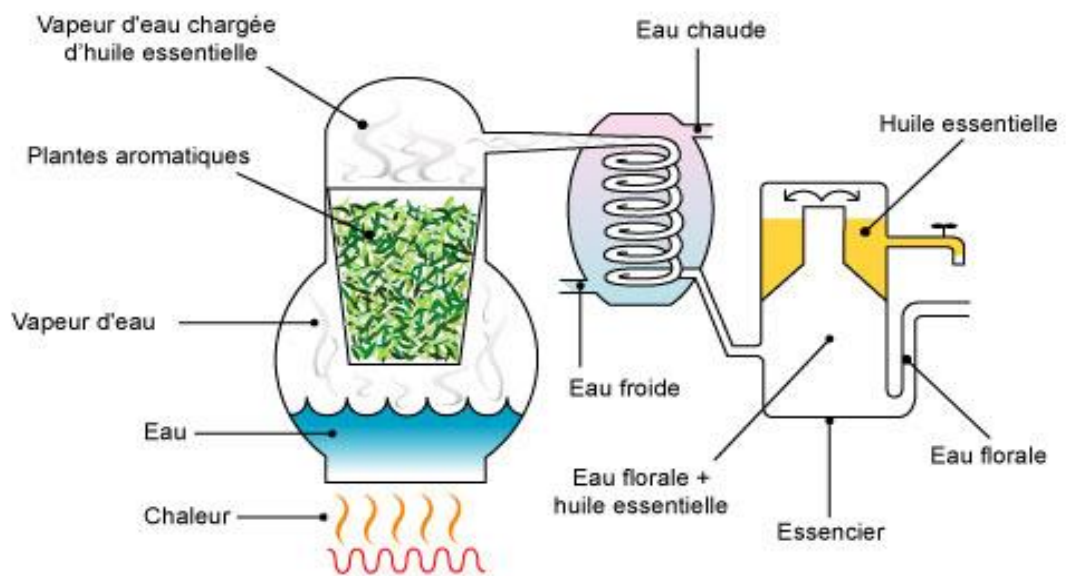


Figure IV.2: Entraînement à la vapeur.

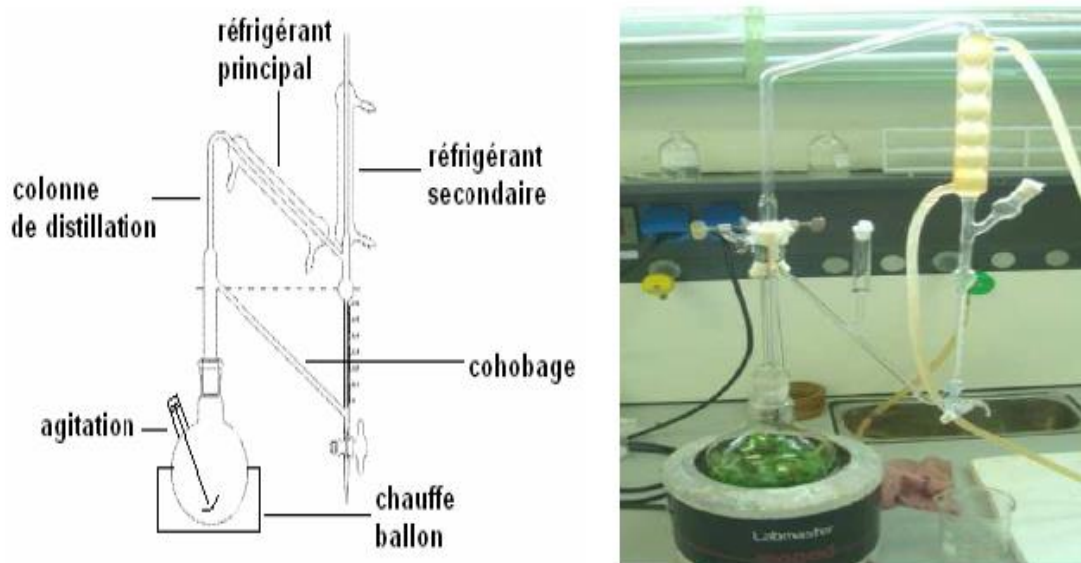
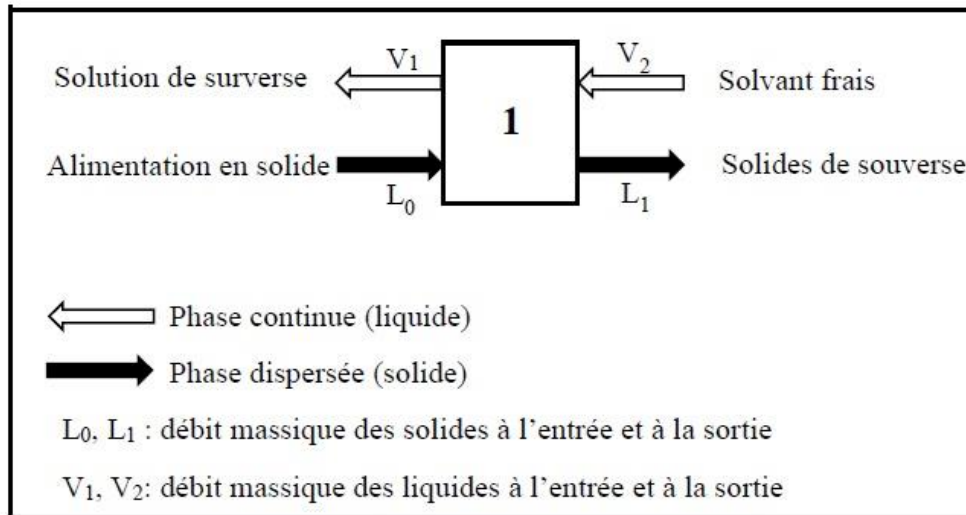


Figure IV.3: Schéma d'un montage d'hydrodistillation.

Le contact entre les deux phases peut s'effectuer à co-courant ou à contre-courant. Une extraction peut être discontinue, continue ou semi-continue. L'extraction peut se réaliser à un seul étage théorique ou en utilisant plusieurs étages (Fig.IV.4).



**Figure IV.4:** Schéma représentatif de l'extraction solide-liquide.

#### IV.5. Les différentes étapes d'extraction liquide-solide

L'opération de l'extraction peut se faire en quatre étapes, chaque étapes est caractérisé par la nature et le type de solvant utilisé, qui est de son tour dépendant des caractéristiques du sorbant et du soluté. Les quatre étapes sont les suivantes :

- mouillage et conditionnement du sorbant. Cette opération assure le bon contact entre le soluté et le sorbant,
- solubilisation du soluté. Cette opération assure une meilleure percolation du soluté à travers l'adsorbant solide,
- rinçage ou lavage du sorbant. Cette opération est effectuée avec un solvant approprié, ayant une faible force d'éluion, pour éliminer les composants (impuretés) de la matrice qui ont été retenus, avec le soluté, par l'adsorbant sans déplacer les solutés,
- Eluion du soluté cette opération est réalisée par un éluant (solvant) adéquat, ayant une forte force d'éluion, pour récupérer le soluté retenu sur le sorbant.

## IV.6. Paramètres influençant l'extraction solide-liquide

Plusieurs facteurs peuvent influencer une extraction solide-liquide. La vitesse du transfert dépend également de ces paramètres. La nature de la matière végétale peut influencer l'extraction. Les facteurs les plus influents sont la taille et la forme des particules, ainsi que la porosité et l'humidité.

### IV.6.1. Taille et forme des particules

En général, les particules végétales se présentent sous différentes formes telles que plane, cylindrique ou sphérique. Mais plus souvent la forme est assimilée à des sphères pour simplifier les équations. La taille des particules est un facteur affectant la vitesse d'extraction. Pour faciliter l'extraction, il faut que la surface de contact entre le solide et le solvant soit la plus grande possible. La vitesse d'extraction et la taille des particules sont inversement proportionnelles ; plus la taille des particules, contenant le soluté, diminue, plus la vitesse d'extraction augmente. Il est donc nécessaire de travailler avec des particules fines. Cependant, une taille de particules trop fine risque de boucher certains matériels pendant la manipulation conduisant à des problèmes techniques ou également des problèmes de mouillage.

### IV.6.2. Porosité

Comme il a été vu précédemment, l'augmentation de la surface de contact amène ainsi à un meilleur transfert et donc un meilleur rendement, or les composés ayant une surface spécifique étendue possède une structure fortement poreuse ou spongieuse. Les pores sont classés selon leurs tailles, les micropores renfermant des pores de largeur inférieure à 2 nm, les mésopores contenant des pores avec une largeur comprise entre 2 nm et 50 nm et les macropores pour les pores ayant une largeur supérieure à 50 nm. La nature de la porosité prend un rôle important durant l'extraction ; elle a donc une influence majeure sur l'extraction.

### IV.6.3. Humidité

La majorité des matières végétales sont séchées pour pouvoir être stockées et pour faciliter leur conditionnement. Un excédent d'humidité dans le solide risque de détériorer la matière végétale mais peut également modifier la nature du solvant d'extraction. En effet, en utilisant des solvants hydrophobes, la diffusivité et la teneur en eau du solide sont inversement proportionnelles.

#### IV.6.4. Nature du solvant

Le solvant est utilisé pour pouvoir séparer un produit intéressant dans un mélange. Il a pour fonction de former une solution homogène avec d'autres composés. Le choix du solvant dépend de la nature des composés à dissoudre ; de ses propriétés physiques c'est-à-dire sa viscosité, sa densité, son point d'ébullition, sa chaleur spécifique ; et surtout de ses caractéristiques économiques et son coût. En général, la sélection du solvant repose sur une faible viscosité, sur une grande capacité de dissolution et sur une température d'ébullition moyenne. En plus, il est préférable qu'il soit non inflammable, non explosif et non toxique.

#### IV.6.5. Température

L'accroissement de la température favorise la solubilité et la diffusivité de la solution et réduit la viscosité mais elle diminue la sélectivité des produits qui conduit à l'extraction d'autres composés inutiles. Par ailleurs, cette élévation de température risque d'endommager les solutés thermosensibles dans la phase solide. Elle est aussi limitée par la sécurité de l'installation.

#### IV.5. Diagramme de Janecke

C'est un diagramme qui comprend deux axes orthogonaux, sur lesquels on porte des coordonnées dites « courbe de Janecke », qui sont définies de la façon suivante.

On constate immédiatement que les coordonnées de ce diagramme qui est représenté sur la figure III.12, jouent des rôles dissymétriques: X varie entre 0 et 1, tandis que Y varie entre 0 et l'infini. En effet, le solvant pur S est un point à l'infini.

$$X = \frac{A}{A+B} \text{ et } Y = \frac{S}{A+B}$$

Pour utiliser le diagramme de Janecke, il est indispensable, connaissant les points représentatifs de deux mélanges P et Q, de savoir placer le point représentatif de  $M = P + Q$ .

Le diagramme de Janecke, malgré le caractère apparemment artificiel des coordonnées qu'il emploie, présente à un degré supérieur les mêmes qualités que le diagramme triangle rectangle. On peut même le considérer comme un cas extrême de triangle rectangle dont l'un des sommets aurait été rejeté à l'infini.

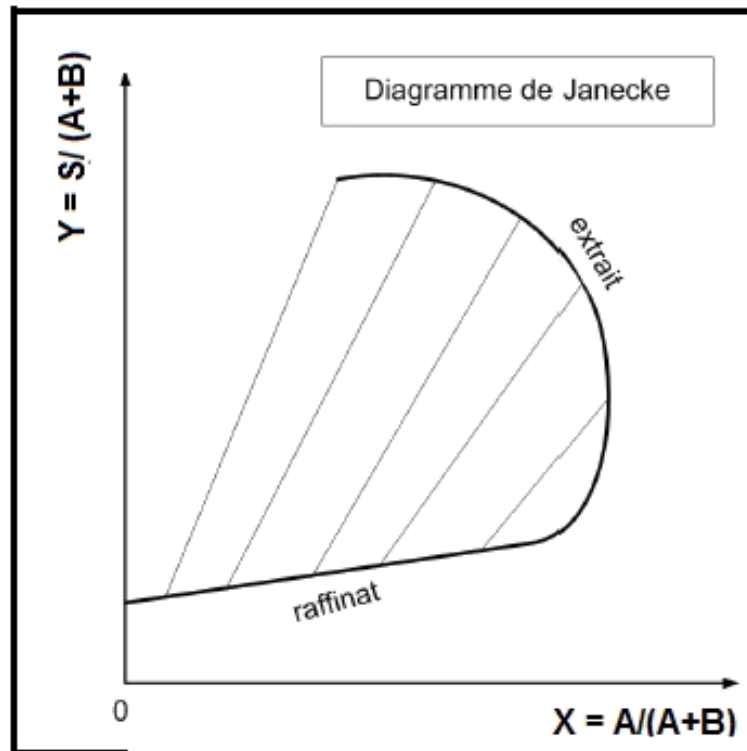


Figure IV.5: Diagramme de Janecke.

# *Chapitre V: Distillation*



## Chapitre V: Distillation

### V.1. Distillation

#### V.1.1. 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 a pour but la séparation partielle du composé le plus volatil contenu dans un mélange liquide.

#### V.1.2. Equilibre liquide-vapeur binaire d'un mélange

Lors de la mise en équilibre d'une phase liquide avec sa phase vapeur, on s'aperçoit que la phase vapeur est plus riche en constituant volatil. Ainsi, en vaporisant partiellement un liquide contenant deux constituants ayant des volatilités différentes, on obtient une phase vapeur enrichie en constituant volatil. On parle alors de distillation simple (ou flash). Lorsque l'on réalise avec ce mélange et un appareillage adapté une succession d'équilibres liquide-vapeur, on parle alors de rectification.

On définit un mélange binaire comme un mélange composé de deux entités en phase liquide ou en phase gazeuse.

Considérons un système composé de deux entités notées A et B (on notera A le composé le plus volatil).

Notons que :

$x_A$  et  $x_B$  : les fractions molaires du corps A et du corps dans la phase liquide ;

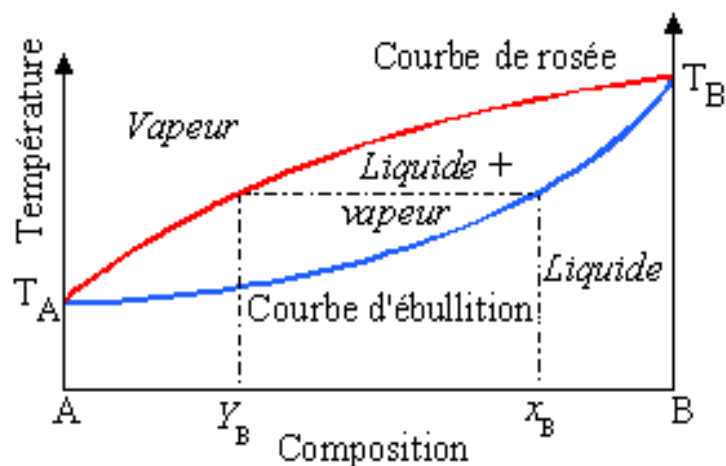
$y_A$  et  $y_B$  : celles dans la phase vapeur,

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ et } y_B = \frac{n_C}{n_A + n_B} \quad \text{V.1}$$

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

Avec  $n_i$  : le nombre de moles de l'entité i dans la phase considérée, On a toujours :

$$x_A + x_B = 1 \text{ et } y_A + y_B$$



**Figure V.1:** Diagramme d'équilibre liquide – vapeur.

Pour un mélange binaire A+B donné et à une pression donnée:

- L'isobare d'ébullition (courbe d'évaporation) donne la température d'ébullition d'une solution de titre molaire X.
- L'isobare de rosée (courbe de rosée) donne la température de condensation d'une vapeur de titre molaire Y.
- Une solution de titre molaire  $x$  émet, à l'ébullition, une vapeur de titre molaire  $y$  situé sur la courbe de rosée et à la même température (droite horizontale).
- Une solution de titre molaire X, lorsqu'elle est portée à la température du point M, est partiellement vaporisée donnant deux phases L (liquide) et V (vapeur), ayant pour compositions les abscisses des points L et V.

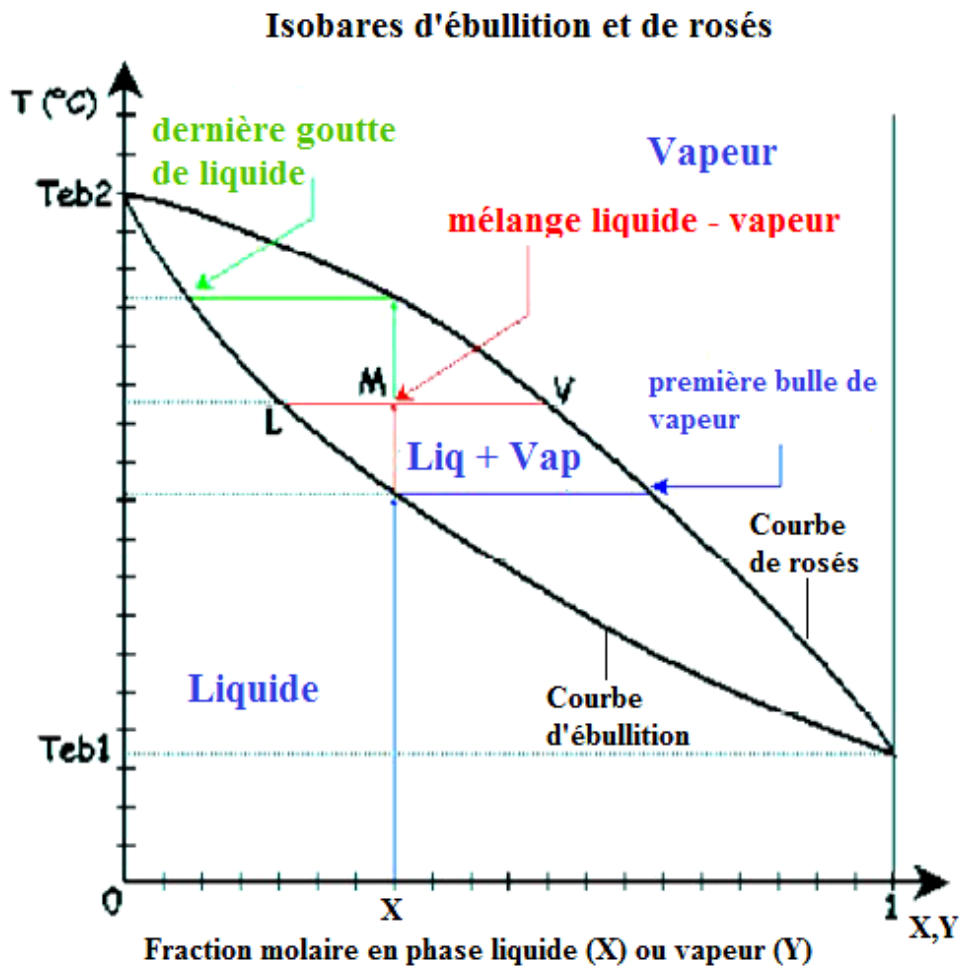


Figure V.2 : Lecture d'une courbe isobare d'ébullition et de rosée.

### V.1.2.1. Règle des moments ou règle des segments inverses

Si M (respectivement L et V) représentent les masses du mélange (respectivement de la phase liquide et de la phase vapeur), on peut écrire la relation:

$$L/V = MV/LM \quad \text{V.2}$$

LM et MV étant les longueurs des segments LM et MV. L'autre relation de bilan matière  $M=L+V$  permet de déterminer les masses respectives de la phase vapeur et de la phase liquide.

### ✚ Cas de mélange idéal

- Soit un mélange binaire A + B pris à la température et à la pression P.
- Soit  $X_A$  le titre molaire en A dans la phase liquide du mélange.
- Soit  $Y_A$  le titre molaire en A dans la phase vapeur du mélange.

- Soit  $P_A$  la pression de vapeur en A émise par le liquide à la température.
- Soit  $P_A^\circ$  la pression de vapeur saturante de A à la température du mélange.

**Loi de Raoult:** Elle exprime, pour un mélange idéal, que la pression de vapeur en A émise par le mélange est égale au produit

$$P_A = x_A P_A^\circ \quad \text{V.3}$$

**Loi de Dalton:** Elle exprime que la pression partielle en A dans la phase vapeur est égale au produit du titre molaire en phase vapeur et de la pression totale, soit:

$$P_A = y_A P$$

### V.1.2.2. Volatilité et volatilité relative

La volatilité de A s'écrit:

$$V_A = P_A / x_A \quad \text{V.4}$$

si on est en mélange idéal, l'équation V.4 s'écrit:

$$V_A = P_A^\circ / x_A \quad \text{V.5}$$

La volatilité relative de A par rapport à B s'écrit:  $(V_A / V_B) = P_A^\circ / P_B^\circ$  (en mélange idéal)

On démontre ainsi que, sur un domaine restreint de température et en considérant que la volatilité relative de A par rapport à B est constante sur ce domaine, alors le titre molaire en phase vapeur s'exprime en fonction du titre molaire en phase liquide et de la volatilité relative par:

$$y_A = \frac{\alpha \cdot x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad \text{V.6}$$

### V.1.2.3. Courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée

Les courbes d'équilibres liquide-vapeur, bien que contenant moins d'information que les isobares, sont très largement utilisées notamment pour les constructions de McCabe et Thiele.

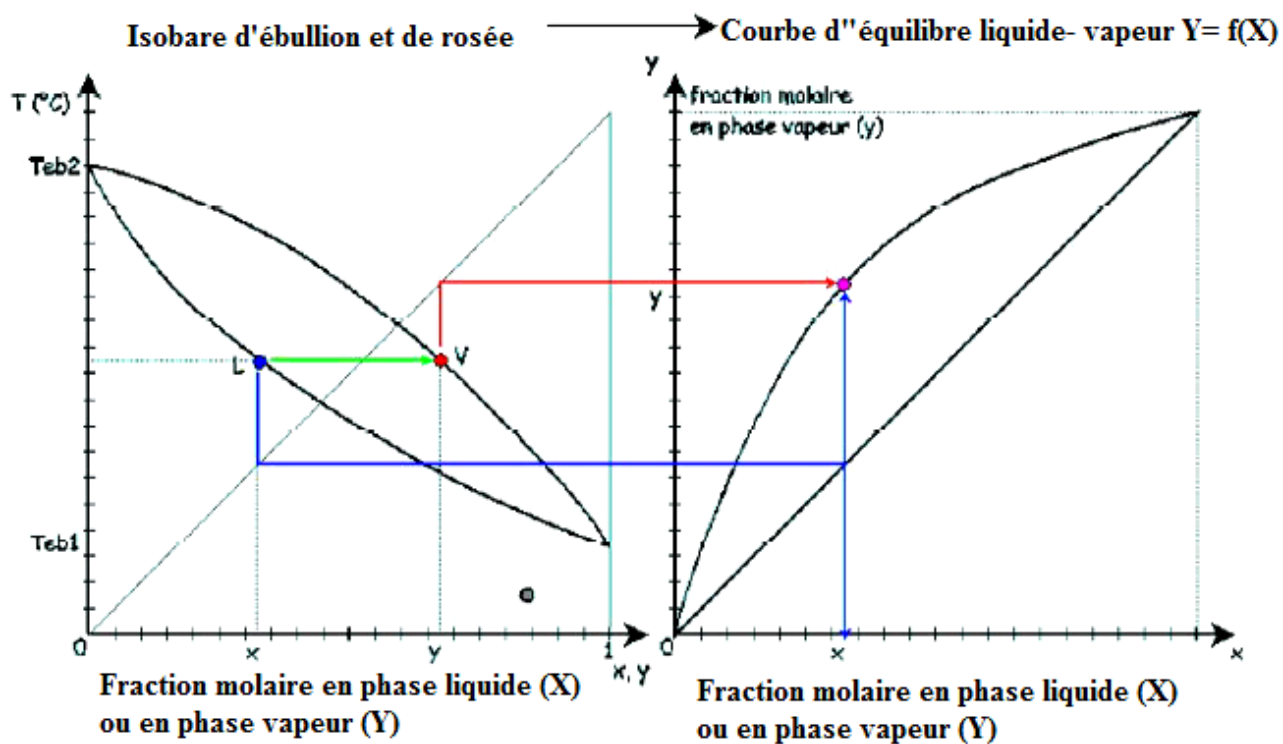
Pour tracer la courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée, il suffit de tracer un nombre suffisant de points M à partir de couples (L,V). Pour cela:

- Reporter sur une verticale la valeur de X (point L) sur l'axe (OX) de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ce qui donne l'abscisse du point M (X).

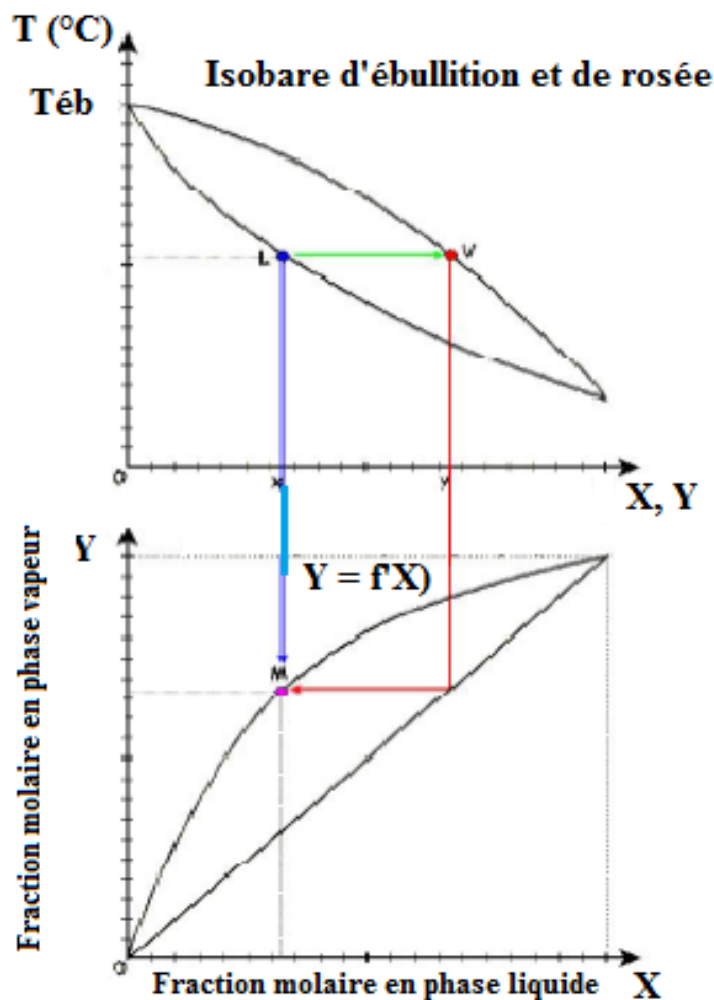
- Reporter la valeur de  $y$  (point V) par une verticale jusqu'à la bissectrice puis par une horizontale jusqu'à l'axe (OY) de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ce qui donne l'ordonnée du point M (Y).
- Recommencer pour une dizaine de points pour obtenir  $Y = f(X)$ .

Remarques:

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



**Figure V. 3:** Obtention de la Courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée (côte à côte).

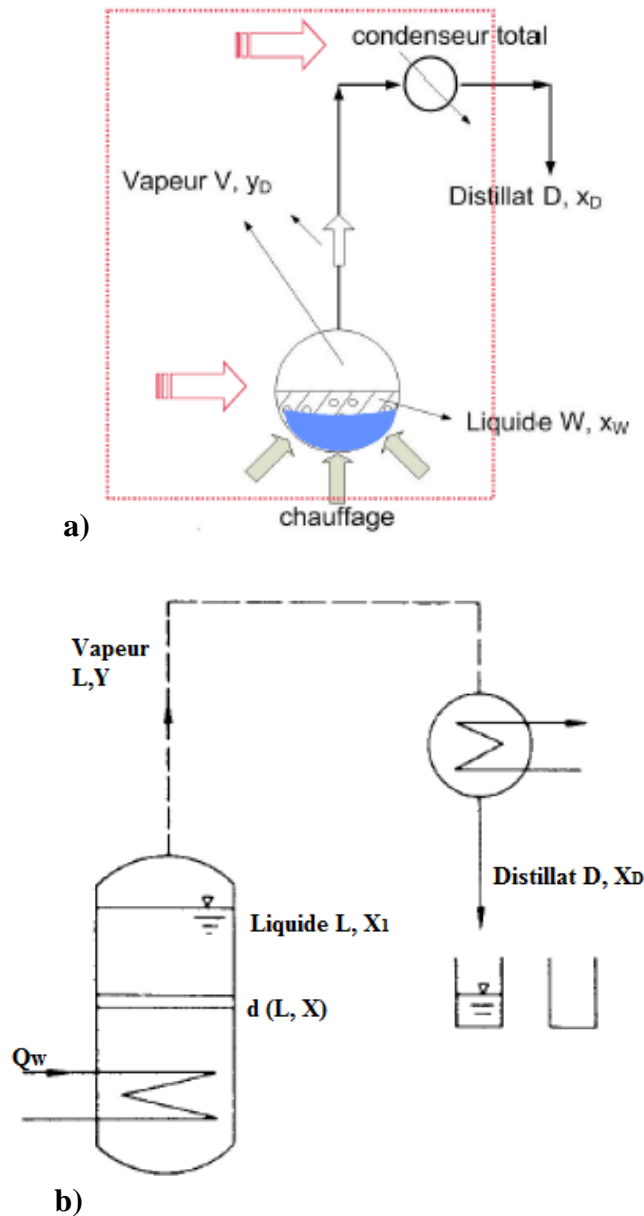


**Figure V.4:** Obtention de la courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée (l'un au-dessus de l'autre).

### V.1.3. Distillation différentielle ou distillation simple

La distillation consiste à introduire une charge du mélange à traiter dans un bouilleur où se produit l'ébullition sous pression constante. La vapeur s'échappant du bouilleur est condensée, le liquide étant ainsi directement recueilli (Fig.V.5). La vapeur produite par le mélange est toujours plus riche en constituant le plus volatil, de façon que le titre du condensat soit en tout temps supérieur à celui du mélange initial. La distillation se base sur la différence de volatilité entre ces constituants.

Le ballon fait l'office d'un étage théorique et la vapeur produite est en équilibre avec le liquide restant dans le ballon.



**Figure V.5:** Schéma de distillation simple différentielle (distillation en batch), a) distillation dans un ballon, b) distillation dans une colonne.

**✚ Bilan matière total**

Soient  $L$  et  $X_1$  la quantité et respectivement la fraction de la charge initiale dans la chaudière ; on suppose, à un moment quelconque durant l'opération, qu'une quantité  $dL$  de liquide est vaporisée, la fraction de ce dernier diminue de  $dX$  et il reste dans le bouilleur une quantité  $(L - dL)$  de liquide de fraction  $(X - dX)$ . La vapeur  $dV$  formée est égale à  $dL$ , et comme elle est en équilibre avec le liquide de fraction  $X$  sa fraction est  $Y^*$ .

$$X_1 L = (X_1 - dX_1)(L - dL) + Y^* dL \tag{V.7}$$

$$\frac{dL}{L} = \frac{dX_1}{(Y^* - X_1)} \tag{V.8}$$

Le bilan matière en constituant le plus volatil sera :

En négligeant le terme  $dX dL$  et en réarrangeant, on obtient:

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L_1}{L_2}\right) = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX_1}{(Y^* - X_1)} \quad \text{V.9}$$

Après intégration entre les limites  $X_1$  et  $X_2$ :

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_w}^{x_D} \frac{dX_W}{X_D - X_W} \quad \text{V.10}$$

L'équation V.10 est appelée **équation de Raleigh** ; elle relie la quantité de liquide (W) restant dans le bouilleur aux concentrations du liquide restant ( $x_w$ ) et la vapeur produite ( $x_D$ ).

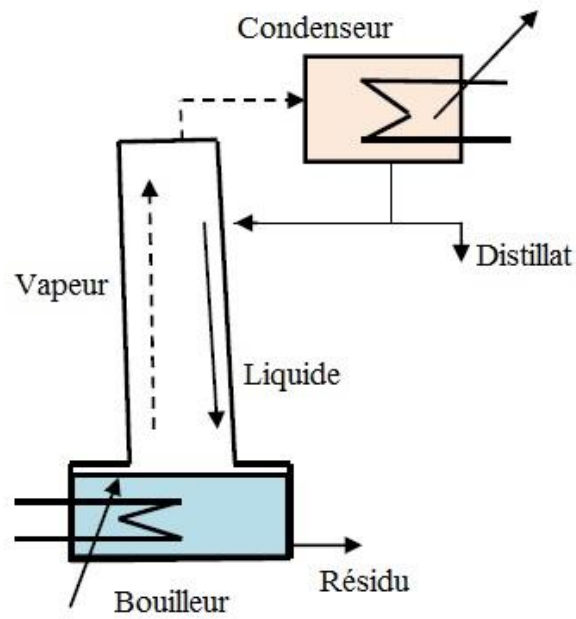
## V.2. Rectification

### V.2.1. Introduction

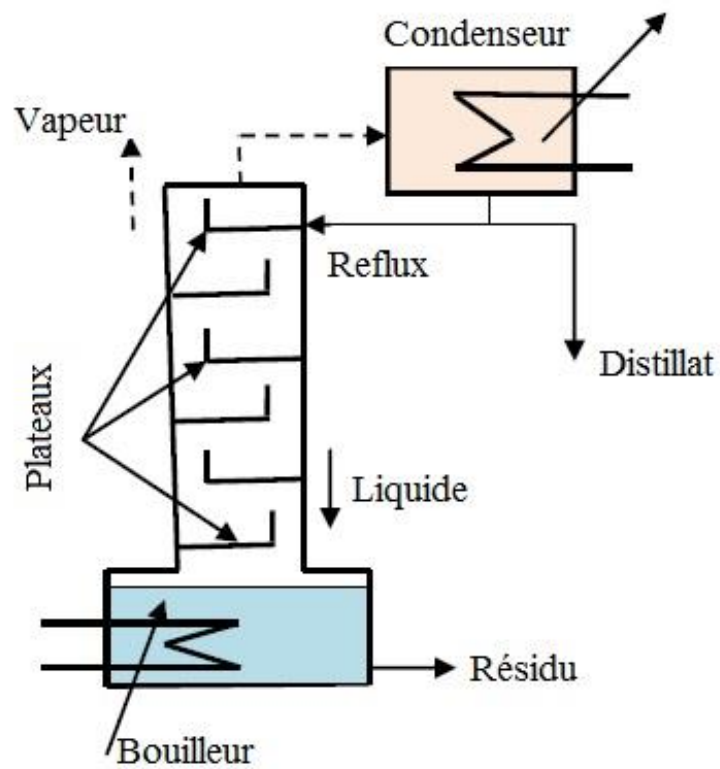
La rectification et la distillation sont deux techniques de séparation basées sur les différences de volatilité entre les constituants d'un mélange liquide.

Lors de la séparation d'un mélange binaire par vaporisation, on suppose que chaque constituant ait une pression de vapeur à l'état pur différente de celle de l'autre constituant. C'est une distillation simple ou à un seul étage (Fig.V.6). Dans ce type de distillation il est impossible de faire une séparation complète des deux constituants, pour améliorer ceci on fera appelle à la rectification qui est une distillation répétée ou une distillation dans une colonne à plusieurs étages. Cette colonne à rectifier est divisée par le plateau d'alimentation en deux sections : une section de rectification (enrichissement) en haut, et une section d'épuisement (appauvrissement) en bas (Fig.V.7).





**Figure V.6:** Colonne de distillation.



**Figure V.7:** Colonne de rectification.

## V.2.2. Rectification continue

La rectification continue est un procédé de séparation en continu d'un mélange de deux liquides par distillation. Un mélange alimente la colonne à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être la plus proche possible du produit pur le moins volatil. On récupère en tête de colonne après condensation un condensat dont une partie constitue le distillat et l'autre le reflux. Il faut que la composition du distillat soit la plus proche possible du constituant pur le plus volatil. L'élimination du distillat et du résidu s'effectuent en continu et l'ensemble des paramètres reste constant (compositions du distillat et du résidu, températures, débits de résidu et de distillat).

Le tronçon de colonne au-dessus du niveau d'alimentation est le tronçon de concentration (la vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil) et le tronçon en dessous du niveau d'alimentation est le tronçon d'épuisement (le liquide s'appauvrit en constituant le plus volatil).

**Remarque:** si on rectifie en continu une alimentation constituée d'un mélange azéotrope à point d'ébullition minimum (teneur en plus volatil inférieure à celle de l'azéotrope), on obtient avec une colonne efficace l'azéotrope comme distillat et le produit le moins volatil en résidu.

### V.2.2.1. Mécanisme de la rectification

Une vapeur, montante, riche en produit volatil, se déplace à contre-courant du liquide moins riche s'écoulant par gravité, appelé *reflux*. La vapeur chauffe le liquide dont les éléments légers se vaporisent, tandis que le liquide refroidit la vapeur dont les éléments lourds se condensent. À chaque plateau le liquide et la vapeur atteignent la même température par un échange de matière et de chaleur, ainsi la concentration du produit le plus volatil dans la vapeur augmente au fur et à mesure que l'on s'élève dans la colonne. Au sommet de celle-ci, les vapeurs sont condensées. Une partie est prélevée comme distillat, et une autre partie retourne en tête de la colonne où elle constitue le reflux. Le ou les produits les moins volatils

(produit(s) lourd(s)) s'écoulent au bas de la colonne où ils sont portés à ébullition par un échangeur de chaleur tubulaire alimenté à la vapeur. Le liquide qui descend provient d'une part de la charge et d'autre part du reflux liquide renvoyé en tête de colonne. La vapeur provient de la charge et du rebouilleur dans lequel une partie du liquide de fond est revaporisée.

Les facteurs influençant la qualité de la séparation des constituants sont :

- le rapport des volatilités des constituants;
- le taux de reflux dans la colonne;
- le nombre de plateaux théoriques;
- le temps de contact (fonction de la hauteur de la colonne) entre liquide et la vapeur;

– l'efficacité du contact liquide-vapeur.

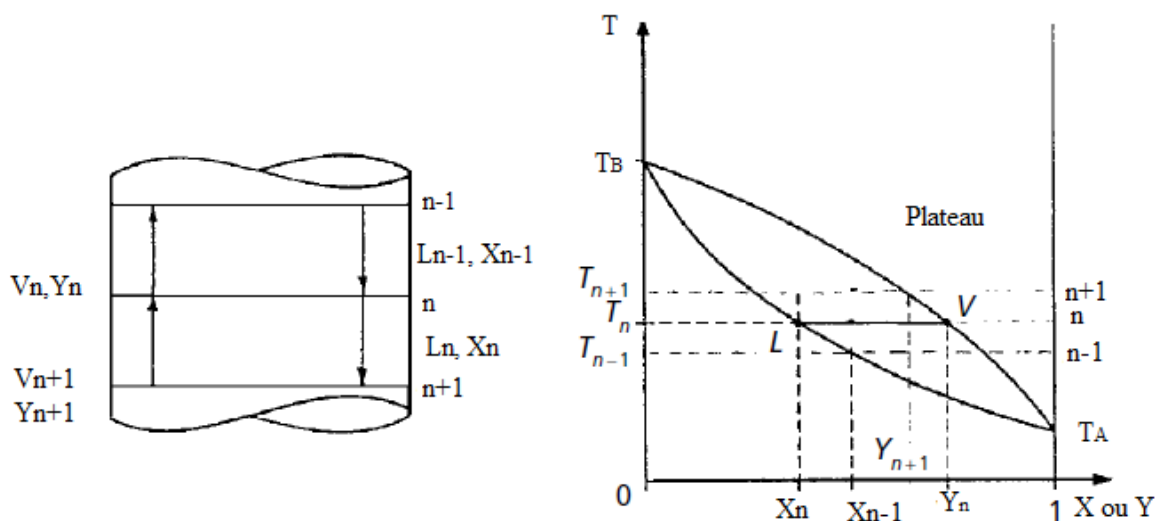
### V.2.2.2. Nombre de plateaux théoriques

Le rôle du plateau est d'enrichir simultanément la vapeur en produit léger et le liquide en produit lourd; il y a ainsi échange de matière et de chaleur entre vapeur et liquide. L'efficacité d'une séparation peut s'exprimer en nombre de plateaux théoriques; on réalise un *plateau théorique* (ou *étage idéal*) lorsque :

- la vapeur se dégageant du plateau de rang  $n$  est en équilibre thermodynamique avec le liquide qu'elle vient de traverser (les compositions des phases et les débits sont constants en fonction du temps sur l'ensemble de l'appareil);
- la séparation des deux phases est parfaite, c'est-à-dire sans entraînement mécanique d'une phase dans l'autre.

Ce concept est expliqué par la figure V.8; le reflux du plateau supérieur  $n - 1$  est de concentration  $X_{n-1}$  et de température  $T_{n-1}$ , tandis que la vapeur quittant le plateau  $n + 1$  est de concentration  $Y_{n+1}$  et de température  $T_{n+1}$ . Le reflux et les vapeurs, qui ne sont pas en équilibre, arrivent en contact sur le plateau  $n$  de température  $T_n$ .

Dans la pratique industrielle les plateaux s'écartent de l'étage idéal; à cause d'une durée limitée et d'un contact imparfait entre la vapeur et le liquide, les deux phases ne sont pas en équilibre thermodynamique.



**Figure V.8:** Débits de vapeur et liquide arrivant et quittant un plateau théorique.

On définit donc une grandeur pour connaître le nombre de plateaux réels à utiliser connaissant le nombre de plateaux théoriques (NET): c'est l'**efficacité**.

### ✚ Efficacité globale

L'efficacité globale est le quotient du nombre d'étages théoriques par le nombre d'étages réels pour une séparation donnée; excepté quelques cas,  $E$  varie entre 0,6 et 0,9. L'efficacité exprimée en % vérifie la relation :

$$\text{efficacité} = \frac{\text{nombre de plateaux théoriques}}{\text{nombre de plateaux réels}} \cdot 100$$

### ✚ Efficacité de Murphree

C'est le quotient de l'enrichissement effectif de la phase vapeur dans un étage par l'enrichissement de la phase vapeur sur le plateau idéal :

$$E = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^* - Y_{n-1}} \quad \text{V.11}$$

où  $Y^*$  est la concentration en constituant volatil des vapeurs en équilibre avec le liquide à la sortie de l'étage  $n$ ; À cause d'un gradient de concentration, il est possible que la vapeur émise par le liquide à l'entrée du plateau soit plus riche en constituant volatil que la vapeur émise à la sortie; suite à ce gradient de concentration, il peut résulter une efficacité de Murphree supérieure à 1,0.

### ✚ Efficacité ponctuelle de Murphree

L'efficacité ponctuelle de Murphree se déduit à partir de considérations de transfert de masse; inférieure à 1, elle s'écrit pour la phase gazeuse :

$$E = \frac{Y'' - Y'}{Y^* - Y'} \quad \text{V.12}$$

avec la concentration des vapeurs ascendantes sur un plateau et la concentration des vapeurs après le contact avec le liquide, dans un point considéré. Parmi les facteurs affectant l'efficacité on cite :

- le primage;
- l'entraînement à la vapeur par le liquide;
- la mauvaise circulation et distribution du liquide;
- le pleurage.

## V.2.3. Calcul d'une colonne à rectifier selon Mc Cabe et Theile

L'utilisation de la méthode McCabe et Thiele suppose un certain nombre de conditions qui sont réalisées dans de nombreuses applications pratiques.

- les échanges de chaleur résultants des différences de température entre la tête et la base de la colonne sont négligeables;
- la colonne (parfaitement calorifugée) fonctionne adiabatiquement, c'est à- dire sans échange de chaleur avec l'extérieur;
- le mélange des composants est athermique (chaleur de mixtion nulle);
- l'alimentation en liquide se fait à sa température d'ébullition;
- les équilibres sont réalisés sur chaque plateau;
- les chaleurs de vaporisations moléculaires des deux constituants sont égales.

Le mélange à distiller, qu'on appelle l'**alimentation F** (de composition  $Z_F$ ), est introduit à un certain niveau de la colonne. Pour obtenir le contre- courant gaz liquide deux pièces d'équipements sont alors très importantes: en pied de colonne, il y a un **rebouilleur** qui permet de vaporiser le liquide alors qu'en tête, il y a un **condenseur** qui permet de condenser le courant vapeur  $V$  sortant. Une partie du liquide récupéré au condenseur est alors retourné dans la colonne ; c'est le **reflux (L)**. L'autre partie récupérée constitue le **distillat (D)** de composition ( $X_D$ ). En pied de colonne, on récupère le **résidu (B)** de composition ( $X_B$ ).

Les zones de la colonne situées respectivement au- dessus et en dessous de l'alimentation s'appellent respectivement les zones de rectification (ou d'enrichissement) et d'épuisement (ou d'appauvrissement).

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

$$\text{Reflux interne: } R = L/V \qquad \text{V.13}$$

$$\text{Reflux externe: } R = L/D \qquad \text{V.14}$$

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

### V.2.3.1. Bilans matière

On distingue sur la figure V.9, les trois zones sur lesquelles nous allons écrire les bilans matières:

- 1) Zone de rectification.
- 2) Zone d'épuisement.
- 3) Zone d'alimentation.

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

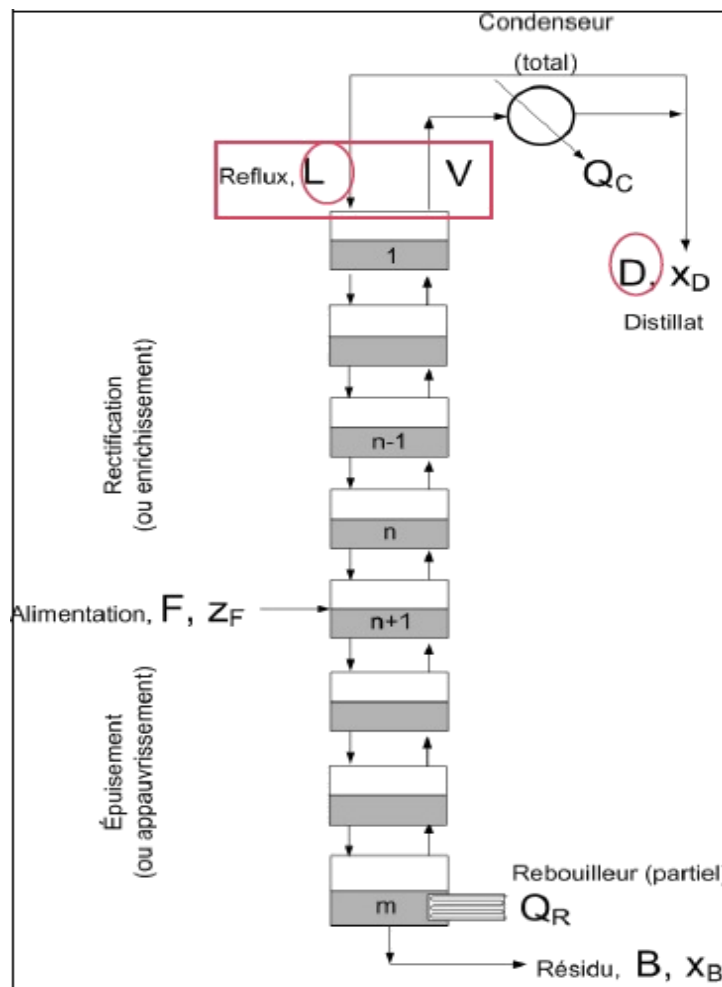


Figure V.9: Schéma montrant les différentes zones de la colonne de rectification.

**Bilan sur l'unité**

$$F = D + B \quad \text{V.15}$$

$$Z_F F = X_D D + X_B B \quad \text{V.16}$$

**Bilan dans la zone de rectification**

$$V_{n+1} = D + L_n \quad \text{V.17}$$

$$V_{n+1} y_{n+1} = D x_D + L_n x_n \quad \text{V.18}$$

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_n} x_n + \frac{D}{V_n} x_D \quad \text{V.19}$$

L'équation V.19 relie la composition du liquide  $X_n$  avec celle de la vapeur  $Y_{n+1}$ : il s'agit donc des compositions de **deux courants qui se croisent**. Cette équation définit la ligne opératoire de la zone de rectification.

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

#### Bilan dans la zone d'épuisement

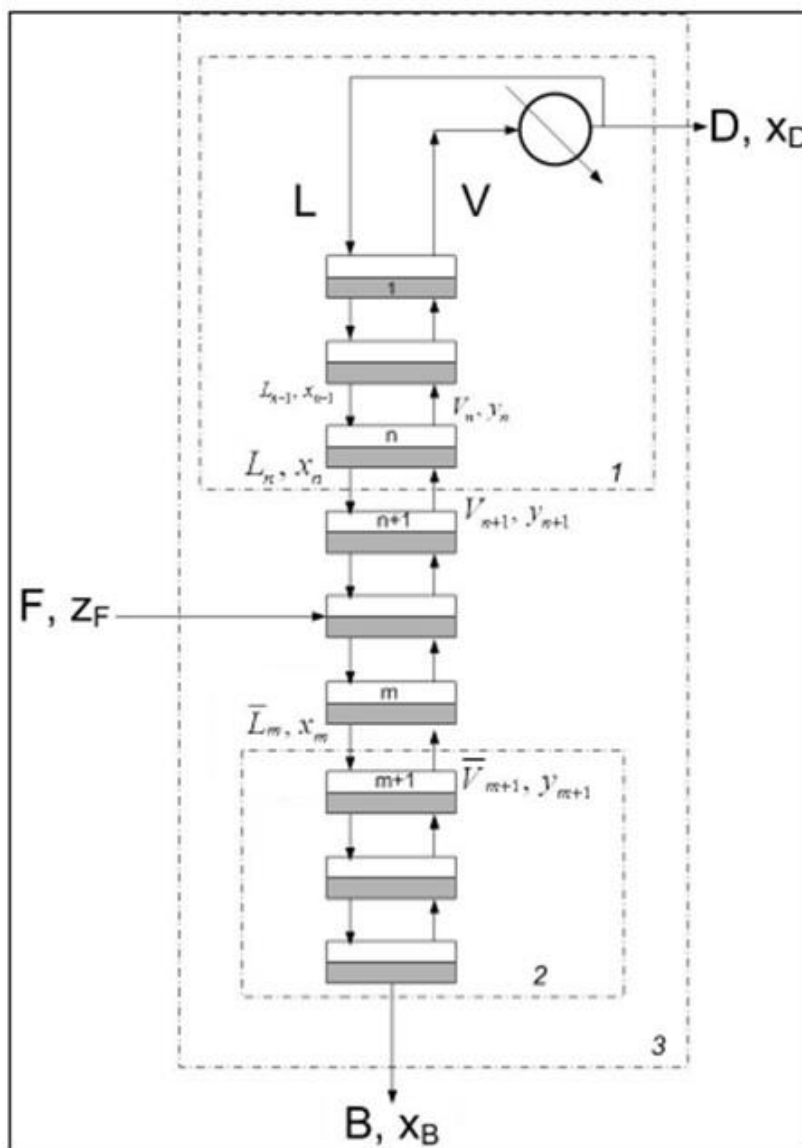
$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B \quad \text{et} \quad x_m \bar{L}_m = y_{m+1} \bar{V}_{m+1} + x_B B \quad \text{V. 20}$$

$$y_{m+1} = x_m \frac{\bar{L}_m}{\bar{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\bar{V}_{m+1}} \quad \text{V. 21}$$

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

- Les lignes opératoires sont alors simplement des **droites opératoires** dont les équations sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{rectification} & y_{n+1} = \left(\frac{L}{V}\right)x_n + \left(\frac{D}{V}x_D\right) \\ \text{épuisement} & y_{m+1} = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x_m - \left(\frac{B}{\bar{V}}x_B\right) \end{array}$$



**Figure V.10:** Schéma représentatif des sections du bilan matière d'une colonne de rectification.

### V.2.3.2. Hypothèses simplificatrices de Lewis pour la méthode de McCabe et Thiele

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

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

Ces 3 hypothèses impliquent donc que lorsqu'une partie de la vapeur se condense sur un plateau, la chaleur ainsi récupérée n'est pas dissipée vers l'extérieur puisque le système est adiabatique, elle est donc disponible pour entraîner la vaporisation d'une partie du liquide.



Comme les chaleurs de mélange sont négligeables et que les chaleurs de vaporisation sont égales, la **condensation d'une mole de vapeur** conduit à la **vaporisation d'une mole du liquide**.

#### V.2.4. Détermination du nombre de plateaux théoriques par la méthode de Mc Cabe et Thiele

La méthode de Mc Cabe-Thiele la plus utilisée bien que peu rigoureuse, présente l'avantage de la simplicité et de ne nécessiter que peu de données. Elle peut être appliquée à des mélanges binaires non idéaux pour lesquels la ligne d'équilibre doit être obtenue par des déterminations expérimentales et non par le calcul. Il est donc possible de se servir de ce diagramme pour déterminer la capacité de fractionnement des colonnes dans la pratique.

##### V.2.4.1. Principe de la méthode de Mc Cabe et Thiele

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

- a) les courants qui sortent d'un étage sont à l'équilibre et correspondent donc à un point de la courbe d'équilibre
- b) les courants qui se croisent entre les étages correspondent à des points appartenant aux droites opératoires. La construction consiste en un tracé en escalier qui passe successivement de la droite opératoire à la courbe d'équilibre. On verra plus loin comment se fait le changement de droites opératoires.

Mc Cabe et Thiele ont montré que la relation entre la composition du liquide du premier plateau, la composition des vapeurs et le nombre des plateaux pouvait être exprimée par un diagramme comprenant des droites (Fig.V.13).

Pour tracer une droite il faut, soit connaître deux points, soit connaître un point et la pente.

Nous allons chercher un point particulier de chacune des droites opératoires en trouvant l'intersection de ces droites avec la droite  $Y = X$ .

- La droite opératoire de la zone de rectification passe donc par le point de coordonnées  $(X_D, X_D)$  et a une pente égale à de pente  $(L/V)$ .
- La droite opératoire de la zone d'épuisement passe donc par le point de coordonnées  $(X_B, X_B)$  et a une pente égale à  $(L/V)$ .
- Un point particulier de la droite d'alimentation s'obtient en cherchant l'intersection avec la droite  $Y = X$ :

- La droite d'alimentation passe donc par le point de coordonnées  $(Z_F, Z_F)$  et sa pente vaut  $q/(q-1)$ .
- On introduit alors le coefficient,  $q$ , comme caractérisant les variations du débit liquide entre les zones de rectification et d'épuisement. Cette variation va être quantifiée par rapport au débit  $F$ . On appelle  $q$ , la fraction de  $F$  qui descend sous forme liquide.

$$q = \frac{\bar{L} - L}{F} \quad \text{V.22}$$

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

$$q = \frac{(H_V - H_F)}{(H_V - H_L)} \quad \text{V.23}$$

Cette relation permet de calculer  $q$  dans les situations complexes.

- Pour une alimentation qui est sous forme d'un liquide sous-refroidi, le terme  $(H_V - H_F)$  correspond à l'énergie nécessaire pour réchauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition (point de bulle,  $b T$ ) puis pour le vaporiser. On remarque que  $(H_V - H_L)$  correspond à la chaleur latente de vaporisation du liquide,  $\Delta H_{vap}$ . On a donc l'expression

**Liquide sous-refroidi :**

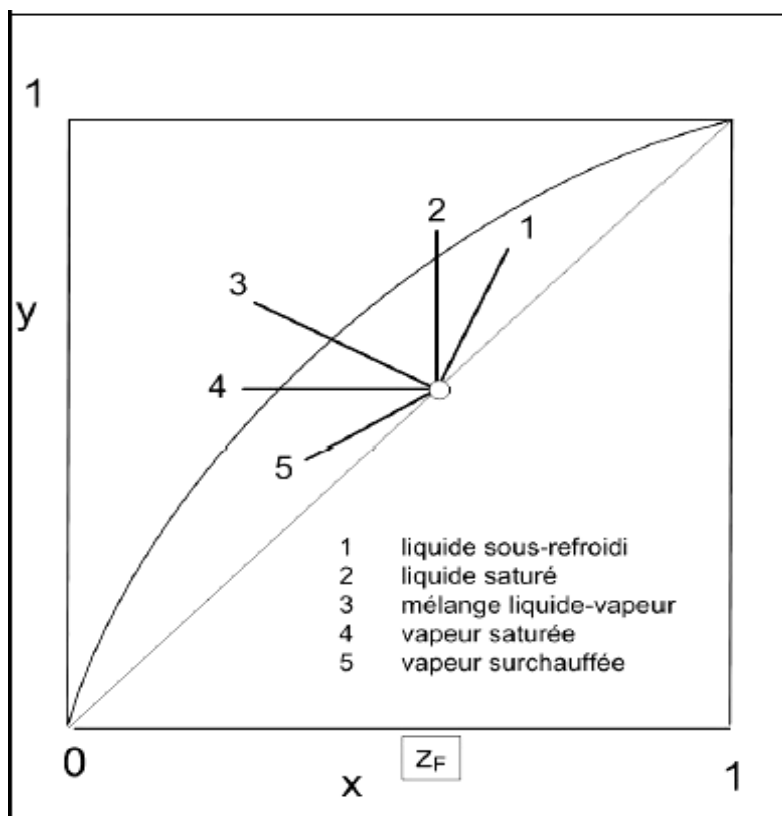
$$q = 1 + \frac{C_{PL}(T_b - T_F)}{\Delta H_{vap}} \quad \text{V.24}$$

- Pour une vapeur surchauffée, le terme  $(H_V - H_F)$  correspond à l'énergie nécessaire pour refroidir la vapeur jusqu'à sa température de condensation (point de rosée,  $r T$ ). On a donc:

**Vapeur surchauffée :**

$$q = - \frac{C_{PL}(T_F - T_r)}{\Delta H_{vap}} \quad \text{V.25}$$

La figure V.11 représente les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.



**Figure V.11:** Les différentes pentes possibles de la droite d'alimentation en fonction de l'état de l'alimentation.

#### V.2.4.2. Construction graphique de Mac Cabe et Thiele

Le nombre de plateaux nécessaire à la séparation découle des constructions suivantes (Fig.V.12):

- On place le point  $(X_D, X_D)$  et on trace la droite opératoire de pente  $(L/V)$ .
- On place le point  $(X_B, X_B)$  et on trace la droite opératoire de pente  $(L/V)$ .
- On place le point  $(Z_F, Z_F)$  et on trace la droite de l'alimentation de pente  $q/(q-1)$ .
- on fait la construction en escalier en partant de  $X_B$  ou  $X_D$ .

La construction consiste en un tracé en escalier qui passe successivement de la droite opératoire à la courbe d'équilibre.

On compte alors le nombre d'étages théoriques qui correspond graphiquement au nombre de "triangles" dont 2 points appartiennent à la droite opératoire.

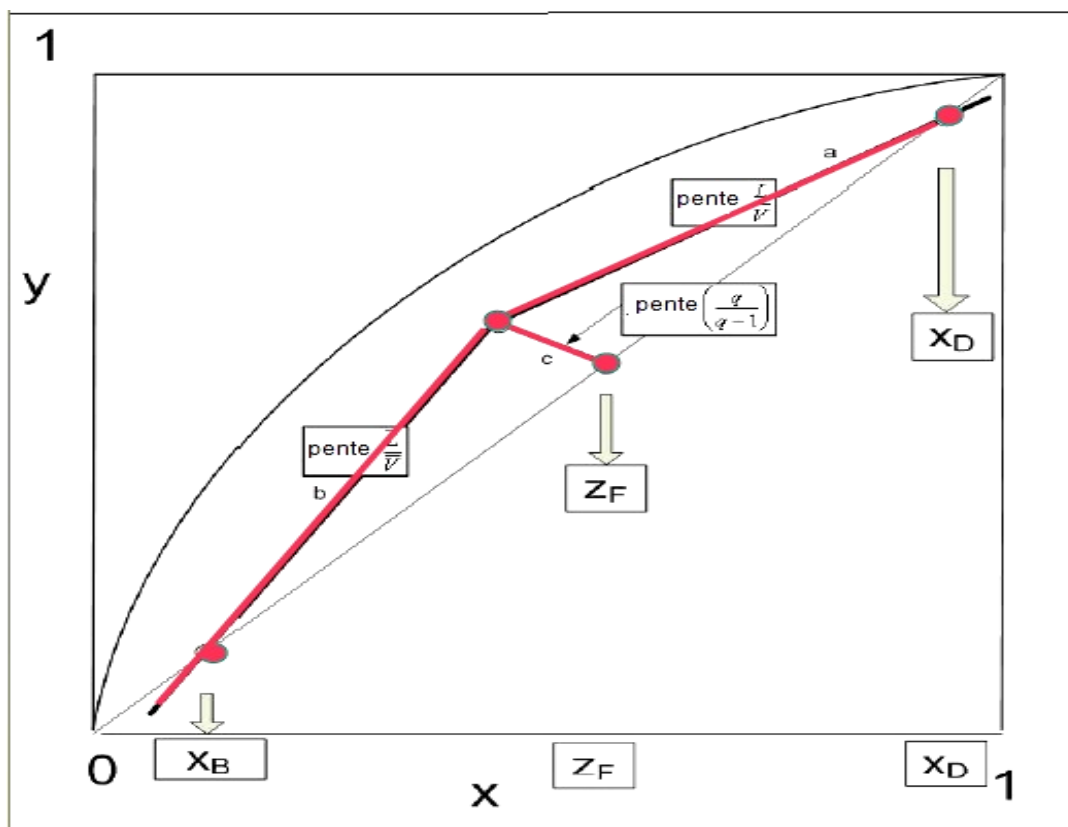


Figure V.12: Construction de McCabe et Thiele pour une colonne à distiller fonctionnant en continu avec une alimentation sous forme de liquide bouillant.

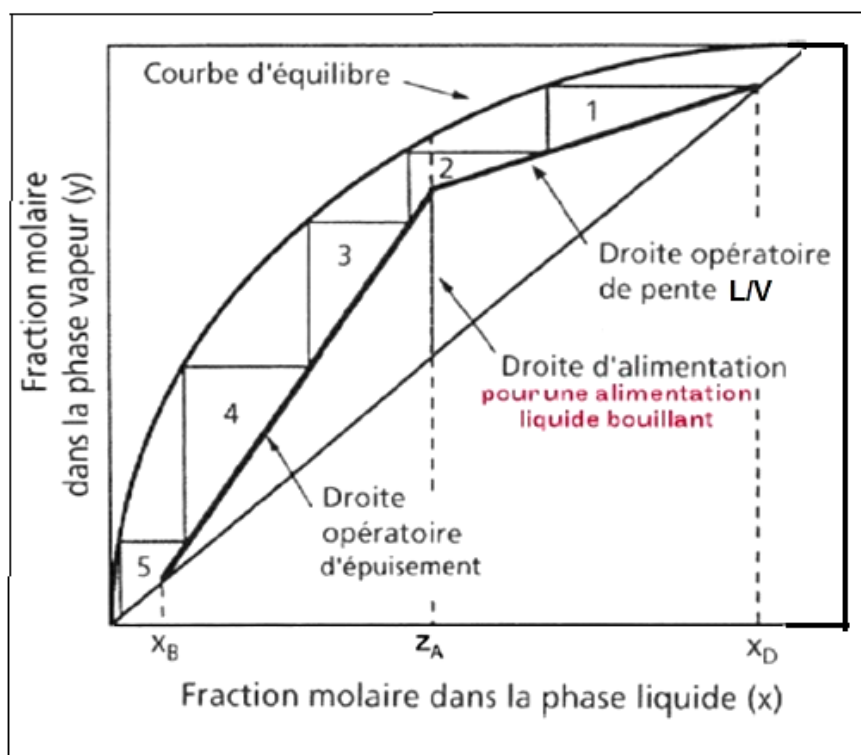


Figure V.13: Exemple de calcul du nombre d'étages avec la méthode de McCabe-Thiele.

### V.2.4.3. Nombre minimum de plateaux

Le reflux minimum à utiliser pour faire une séparation correspond au cas où l'on disposerait d'une colonne idéale munie d'un nombre infini de plateaux.

Le nombre minimum de plateaux s'obtient dans le cas le plus favorable à la séparation: on fonctionne à **reflux total**. On ferme les courants F,B,D et toute la vapeur en tête est retournée dans la colonne: Le nombre minimum de plateaux s'obtient dans le cas le plus favorable à la séparation: on fonctionne à **reflux total**. On ferme les courants F, B et D, toute la vapeur en tête est retournée dans la colonne. La pente des droites opératoires qui est donc égale à 1, est maximum dans la zone de rectification et minimum dans la zone d'épuisement.

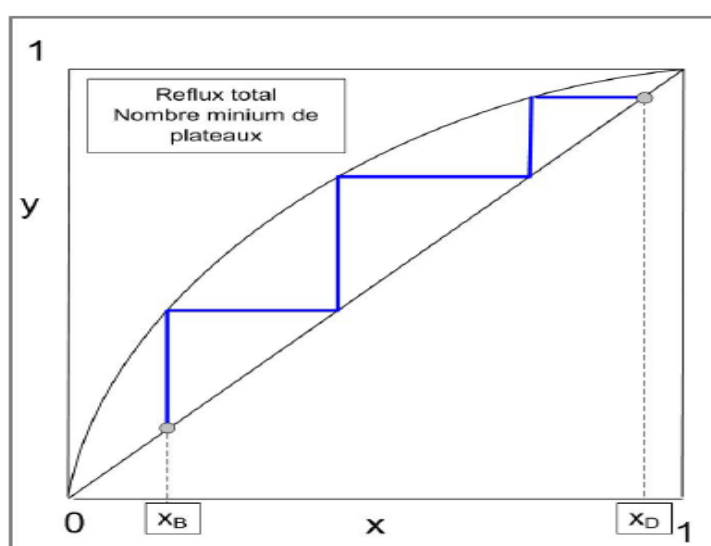
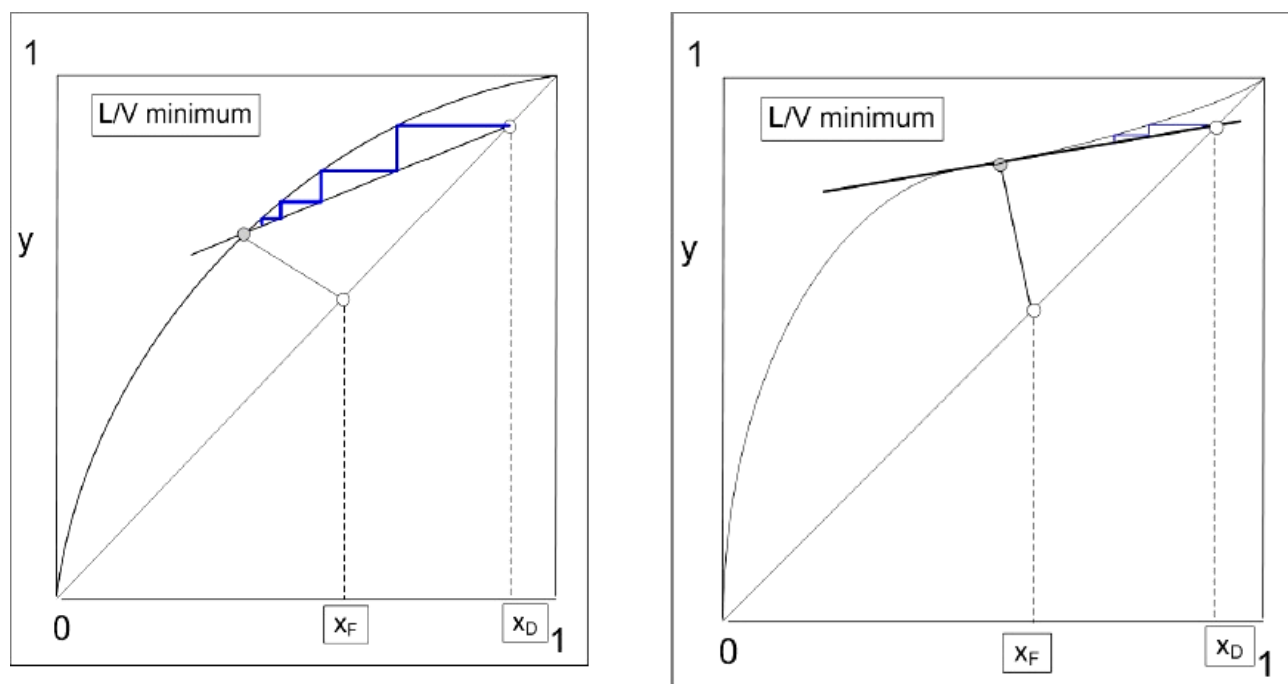


Figure V.14: Nombre minimum de plateaux.

### V.2.4.4. Reflux total et reflux minimum

Le reflux minimum à utiliser pour faire une séparation, correspond au cas où l'on disposerait d'une colonne idéale munie d'un nombre infini de plateaux.

Graphiquement, un nombre de plateau infini s'observe lorsque le point intersection des droites opératoires et d'alimentation devient un point de la courbe d'équilibre. Ceci peut s'observer comme illustré ci-dessous: la droite opératoire de la zone de rectification peut alors soit couper soit être tangente à la courbe d'équilibre.



**Figure V.15:** Représentation graphique du reflux minimum.

#### V.2.4.5. Reflux optimum

Le reflux optimum découle de considérations économiques. En effet, au reflux minimum, il faut un nombre de plateaux infini et le coût de l'installation devient infini !. Si le reflux augmente, le nombre de plateaux diminue et le coût des équipements (frais fixes) diminue.

Cependant l'augmentation du reflux engendre une augmentation des frais associés au chauffage du rebouilleur et au refroidissement du condenseur. Il existe donc une valeur optimale du reflux qui minimise les coûts. Souvent on utilise comme règle  $R_{\text{optimal}} = R_{\text{minimum}}$

Industriellement l'objectif est d'obtenir une bonne séparation avec un débit important. On cherche un optimum économique entre les coûts d'investissement et d'exploitation. Si on augmente le taux de reflux, les coûts d'investissement diminuent au début (car le nombre de plateaux diminue) puis réaugmentent car le diamètre de la colonne doit être plus important pour des raisons hydrodynamiques. D'autre part l'augmentation du taux de reflux va conduire à augmenter le débit de vapeur (pour conserver un débit de distillat suffisant) ce qui consomme alors plus de puissance de chauffage.

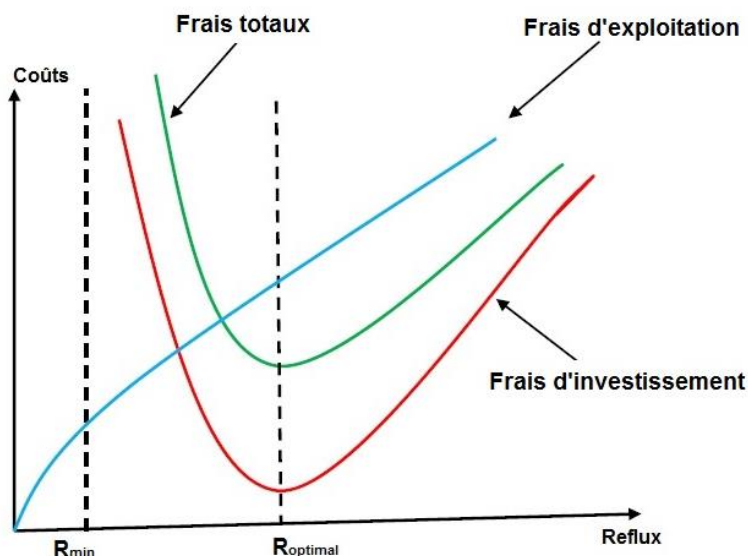


Figure V.16: Optimisation du taux de reflux.

#### V.2.4.6. Efficacité d'un plateau

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

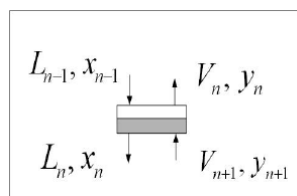


Figure V.17: Les courants entrants et sortants dans un plateau théorique.

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

$$E = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad \text{V.26}$$

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

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

$$E = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}} \quad \text{V.27}$$

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

Utilisant les définitions précédentes on peut envisager une version modifiée de la construction de McCabe et Thiele. Sur la figure suivante, on présente les constructions sur la base des efficacités soit en phase vapeur soit en phase liquide. Une vapeur correspondant au point a serait en équilibre avec un liquide correspondant au point b. Le liquide qui sort réellement du plateau avec la vapeur correspond au point c tel que:

$$E_{ML} = \frac{ac}{ab} \tag{V.28}$$

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

$$E_{MV} = \frac{df}{de} \tag{V.29}$$

L'efficacité de Murphree est une information précise mais difficile à calculer. Souvent on utilise

$$E_{GLOBALE} = \frac{\text{Nbre d'étages théoriques}}{\text{Nbre d'étages réels}}$$

le concept d'**efficacité globale** d'une colonne qui se définit comme le rapport du nombre de plateaux théoriques nécessaires pour obtenir une certaine séparation sur le nombre de plateaux réellement utilisés.

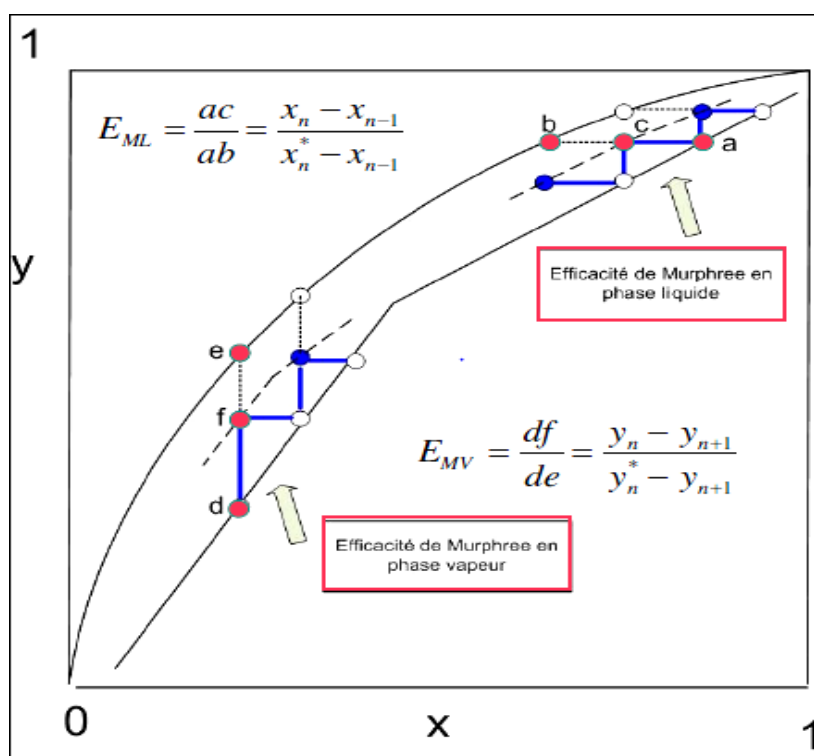


Figure V.18: Efficacité d'un plateau par la méthode de McCabe et Thiele.



### V.2.5. Calcul du nombre de plateaux théoriques par la méthode de Ponchon-Savarit

La méthode graphique de Ponchon-Savarit nécessite la connaissance du diagramme classique enthalpie-composition ; 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, qui nécessite uniquement la connaissance du diagramme (y, x).

Dans la méthode de McCabe et Thiele, les hypothèses simplificatrices de Lewis supposent que les flux molaires sont constants dans la colonne. Si les chaleurs de mélange sont importantes ou si les plateaux ne sont pas adiabatiques, on pourra, dans le cas des binaires, utiliser les diagrammes enthalpie-concentration pour faire la résolution graphique d'un problème de distillation.

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

#### V.2.5.1. Méthodologie de traçage du diagramme de Ponchon-Savarit

On suppose que lorsque  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $h = 0\text{ J/mole}$  et on travaille en  $^{\circ}\text{C}$ .

Sur la courbe  $h = f(x / y)$  :

1) Tracer la courbe d'ébullition entre les deux points :

1- Tracer la courbe d'ébullition entre les deux points :

$$h'_F = C_{pA} \times T_{ebA}$$

$$h'_B = C_{pB} \times T_{ebB}$$

Tracer la courbe de rosée entre les deux points  $h''_F = h'_F + \Delta h_{V(F)}$  et  $h''_B = h'_B + \Delta h_{V(B)}$  ;

2) Designer le point P( $x_B$ ,  $h'_D + q_C$ ) appelé le pôle d'enrichissement, il se situe au-dessus de la courbe de rosée :  $q_C = Q_C / D$ ;

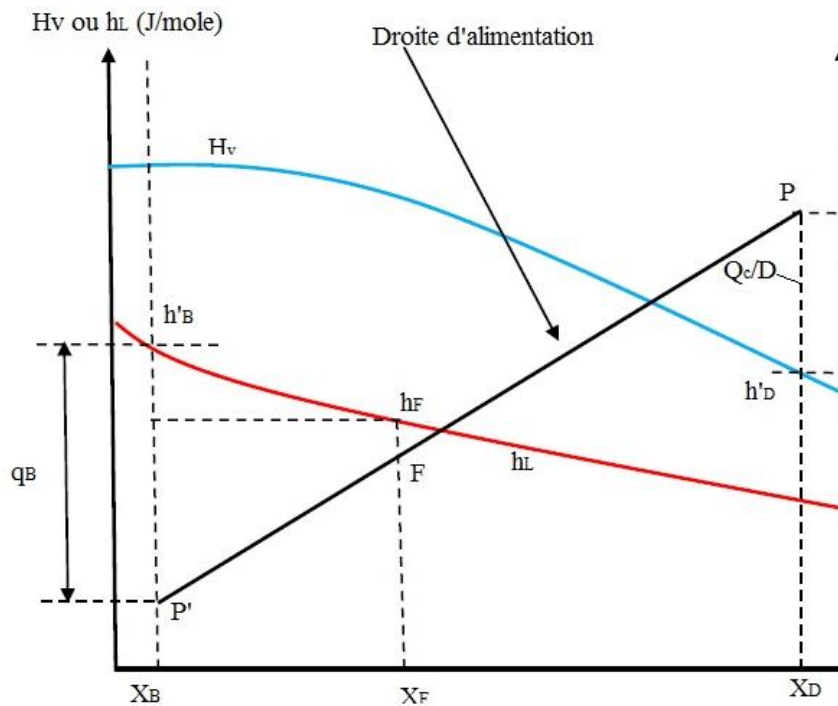
3) Designer le point P' ( $x_B$ ,  $h'_B - q_B$ ) appelé le pôle de l'épuisement, il se situe au-dessous de la courbe de l'ébullition :  $q_B = Q_C / B$  ;

4) Tracer la droite d'alimentation en reliant les deux points PP'.

$h'_B$ : enthalpie massique ou molaire du résidu ;

$h'_D$  : enthalpie massique ou molaire du distillat ;

$h'_F$  (ou  $h''_B$ ): enthalpie massique ou molaire de l'alimentation.



**Figure III.19:** Méthodologie de la construction du diagramme de Pochon-Savarit.

- Si l'alimentation entre à sa température d'ébullition, le point (F) se situe sur la courbe d'ébullition.
- Si l'alimentation entre à une température inférieure à la température d'ébullition, le point (F) se situe au- dessous de la courbe d'ébullition.
- Les courbes  $h_L$  et  $H_V$  représentent les enthalpies d'un liquide saturé et d'une vapeur saturante respectivement.
- $q_D$  : chaleur enlevée au condenseur
- $V_n$  est le débit molaire de vapeur qui entre sur le plateau n-1.
- $L_{n-1}$  est le débit molaire de liquide qui quitte le plateau n-1.
- $H_n$  est l'enthalpie de la vapeur. Nous supposons que la vapeur est saturante,  $H_n$  est donc une fonction implicite de  $Y_n$ .
- $h_{n-1}$  est l'enthalpie du liquide. Nous supposons de même que le liquide est bouillant,  $h_{n-1}$  est donc fonction de  $X_{n-1}$ .
- La dernière hypothèse consiste à poser que  $X_{n-1}$  est en équilibre avec la vapeur sortante du plateau (n-1).
- $h_{n-1}$  est l'enthalpie du liquide. Nous supposons de même que le liquide est bouillant,  $h_{n-1}$  est donc fonction de  $X_{n-1}$ .

- Le pôle,  $P'$ , représente la zone d'épuisement. Dans la zone d'épuisement toutes les droite opératoires qui caractérisent le croisement des courants liquide et vapeur entre deux plateaux passent par le pôle  $P'$ .
- Le pôle  $P$  indique la zone d'enrichissement. Il existe une droite opératoire particulière pour chaque croisement des courants liquide et vapeur, cependant, toutes les droites opératoires passent par le pôle  $P$ .

**✚ Les étapes à suivre pour le calcul du nombre de plateaux par la méthode de Pochon – Savarit.**

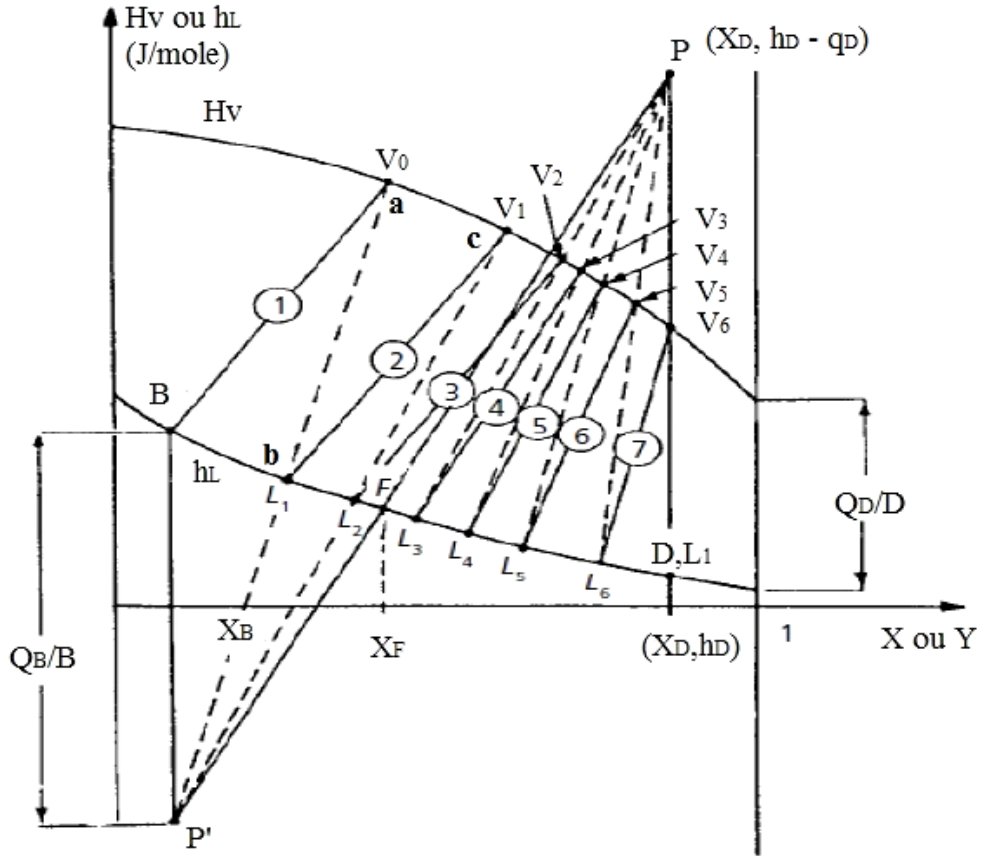
**Étape 1:** On trace la courbe d'équilibre et le diagramme  $(H,h) = f(X,Y)$  du mélange à séparer.

**Étape 2:** On calcule les compositions des produits d'alimentation, de distillat et du résidu. Ensuite, on représente ces compositions sur le diagramme enthalpie-concentration.

**Étape 3:** On estime le taux de reflux de la séparation.

**Étape 4:** Un plateau théorique est représenté par une droite de conjugaison (isotherme) joignant un point de la courbe  $h$  d'abscisse  $X_i$  (courbe de  $L_i$ ) avec un point de la courbe  $h$  d'abscisse  $Y_i$  (courbe de  $V_i$ ), ces points étant obtenus au moyen de la courbe d'équilibre.

Sur la courbe de la figure V.20, la construction se comprend facilement. La vapeur  $V_0$  sortant du plateau noté (0) soit connue (point a). Cette vapeur croise le liquide  $L_1$  et pour trouver le point **b** qui lui est associé, on trace la droite dont l'intersection avec la courbe enthalpique du liquide (courbe  $h_L$ ) donne le point b. Le liquide  $L_1$  est en équilibre avec une vapeur  $V_1$ , le point (c) qui est à l'extrémité de la conodale passant par le pont (b). Puis on répète la construction à partir de (c) pour trouver les compositions suivantes.



**Figure V.20:** méthodologie de calcul du nombre de plateaux théoriques par le diagramme Ponchon-Savarit.

### V.2.5.2. Efficacité de Murphree

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

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad \text{V.30}$$

où  $Y_n^*$  est la composition d'une vapeur hypothétique qui serait en équilibre avec le liquide de composition  $x_n$ . Sur la figure V.21, en supposant que la vapeur sortant de l'étage est une vapeur saturée, on place le point  $y_n$  correspondant à la vapeur réellement produite ainsi que le point  $Y_n^*$  qui serait en équilibre avec  $X_n$ . On peut ainsi trouver une courbe de pseudo équilibre de la vapeur qui pourrait être utilisée pour faire la construction de Ponchon-Savarit.

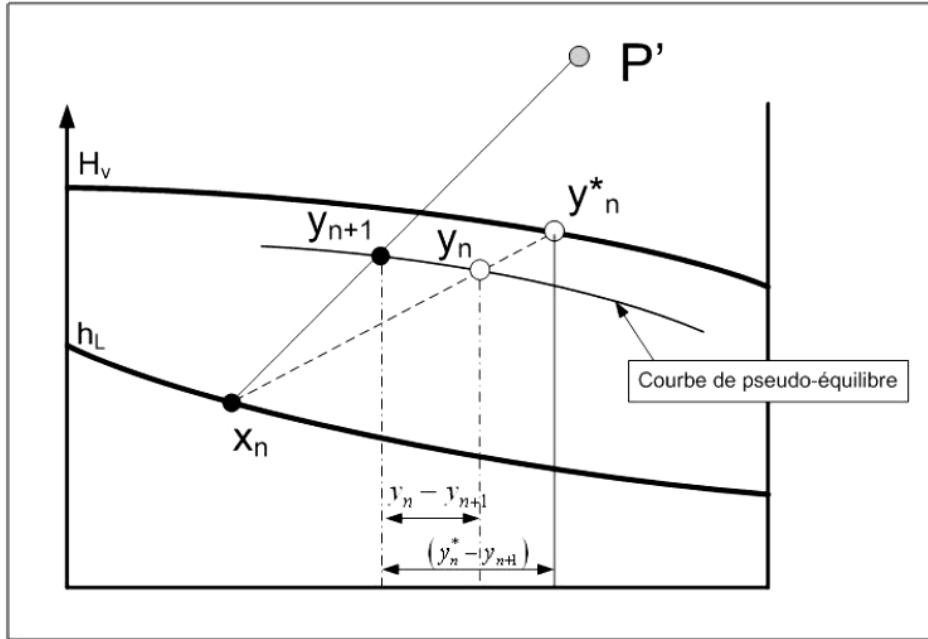


Figure V.21: Calcul de l'efficacité de Murphree par la méthode de Ponchon-Savarit.

### Exercice d'application

Une solution aqueuse de 10% molaire d'ammoniaque est distillée par distillation flash. Le distillat doit contenir 25% d'ammoniaque. A l'équilibre la fraction molaire de la vapeur est 6,3 fois plus élevée que celle du liquide. Si le débit de la charge est de 0,1 kmol/s et quelle est à son point d'ébullition, déterminer le débit du distillat.

### Solution

$$F = D + L$$

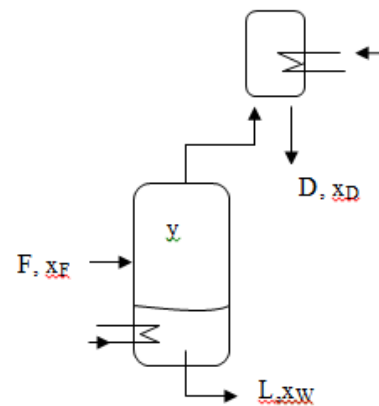
$$F x_F = D x_D + L x_W = D x_D + (F - D) x_W$$

$$D = [(x_F - x_W) / (x_D - x_W)] F$$

$$x_D = y = 6,3 x_W$$

$$x_W = 0,25 / 6,3 = 0,0397$$

$$D = [(0,1 - 0,0397) / (0,25 - 0,0397)] 0,1 = 0,0287 \text{ kmole/h}$$



## *Chapitre VI: Sédimentation*

## Chapitre VI: Sédimentation

### VI.1. Définition

La décantation (également appelée précipitation) est une opération unitaire, parmi les techniques de séparation liquide-solide fondées sur le phénomène de sédimentation, ayant pour but de séparer les particules en suspension dans un liquide, par dépôt sous l'action de leur poids (décantation gravimétrique) ou de la force centrifuge (décantation centrifuge). Cette opération permet par exemple d'obtenir une boue concentrée à partir d'une suspension initiale diluée (épaississement) ou au contraire un liquide clair à partir d'une suspension peu concentrée en particules solides (clarification).

On parle de sédimentation ou décantation lorsqu'un solide est séparé d'un liquide par l'effet de la gravité seule. Lorsque la force centrifuge est utilisée, voir centrifugation, décantation centrifuge, ou hydrocyclone.

### VI.2. Termes liés à la sédimentation ou à la centrifugation

- **Suspension:** système constitué par une phase solide dispersée dans une phase fluide.
- **Emulsion:** système constitué par une phase liquide dispersée dans une autre phase liquide.
- **Phase continue:** phase fluide dans laquelle s'effectue la dispersion.
- **Sédimentation:** séparation sous l'influence de la gravité d'une phase dispersée solide ayant une densité plus grande que la phase fluide continue qui la contient.
- **Épaississement:** terme employé en sédimentation lorsque l'on s'intéresse spécifiquement à la phase solide (boues).
- **Clarification:** terme employé en sédimentation lorsque l'on s'intéresse spécifiquement à la phase liquide (liquide clarifié ou liquide clair).
- **Décantation:** terme utilisé en remplacement de sédimentation lorsqu'il s'agit d'une émulsion, ou plus généralement pour la séparation de 2 phases liquides non miscibles (voir extraction liquide-liquide).
- **Floculation:** association de particules solides en floes, de plus grosse taille que les particules initiales et sédimentant à une vitesse supérieure. La floculation est en général provoquée par l'addition d'agents floculants.

- **Flottation**: procédé qui consiste à enrober les particules solides d'une couche d'air, ce qui conduit à une densité moyenne particule-air plus faible que le liquide, et au phénomène inverse de la sédimentation.
- **Force centrifuge**: si  $r$  est la distance par rapport à l'axe de rotation et  $\omega$  la vitesse de rotation en  $\text{rad.s}^{-1}$ , une masse  $m$  est soumise à une accélération  $r\omega^2$  et à une force  $m r \omega^2$  analogue à  $g$ , accélération de la pesanteur et  $mg$ , poids. Le nombre de  $g$  s'exprime par  $\omega^2/g$ .
- **Temps de séjour**: temps moyen que met le fluide pour traverser l'appareil concerné.  
Exemple: un réacteur contenant un volume de liquide de  $5\text{m}^3$  et alimenté à raison de  $1\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  présente un temps de séjour moyen de 5h. Le temps de séjour d'une particule de fluide quelconque est proche du temps de séjour moyen dans le cas d'un écoulement piston avec profil de vitesse plat. Le temps de séjour d'une particule de fluide quelconque peut être très différent du temps de séjour moyen dans le cas d'un profil de vitesse parabolique (régime laminaire), ou d'un réacteur parfaitement agité. On parle alors de distribution de temps de séjour.

### VI.3. Principe de la décantation

Le phénomène de sédimentation peut se manifester différemment selon la concentration de la suspension, les caractéristiques propres des particules et les interactions possibles entre elles.

On distingue deux types de matière décantable:

- Les particules grenues, qui se sédimentent indépendamment les unes des autres, avec une vitesse de chute constante ;
- Les particules plus ou moins floculées, qui résultent d'une agglomération naturelle ou provoquée des matières colloïdales en suspension.

### VI.4. Types de sédimentation

Il existe 4 types de sédimentation.

**1- Sédimentation des particules floculantes**: Lorsque la concentration en volume des solides en suspension est inférieure à 0,5%, on considère que les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres et que, de ce fait, chacune d'entre elles sédimente comme si elle était isolée dans le liquide.



- les particules décantent les unes des autres.
- la vitesse de chute des particules est constante: vitesse terminale de chute.

**2- Sédimentation des particules isolées:** La vitesse de sédimentation des particules augmente au cours de la décantation et cela est due à l'agglomération des particules.

- les particules s'agrègent pour former des floccs de plus en plus gros.
- la vitesse augmente avec la taille des floccs.

### 3- Sédimentation en zone

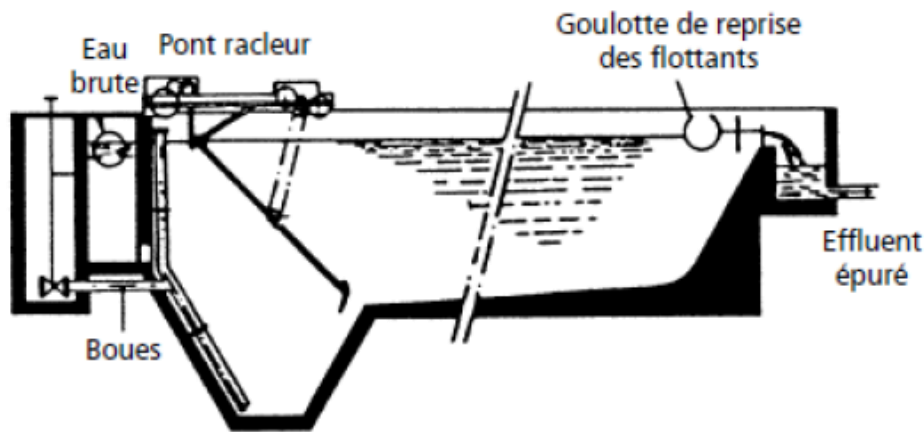
- pour des particules flocculantes dans un milieu assez concentré (>500 mg/L).
- les floccs ne décantent pas de façon indépendante mais en bloc.
- décantation d'ensemble freinée.

## VI.5. Appareillage et procédure de dimensionnement

Les décanteurs sont des appareils qui servent à séparer un solide présent en suspension sous la forme de fines particules. Il s'agit de récipients (cuves) de forme et de taille variables dans lesquels la décantation s'opère avec le temps sous l'effet de la gravité. Chaque appareil comporte deux orifices de sortie, un dans la partie supérieure pour l'écoulement du liquide clair (surverse) et, l'autre dans la partie inférieure, pour l'évacuation de la matière épaissie (sous verse). La suspension à traiter est, le plus souvent, introduite dans la cuve à un point situé au-dessous du niveau supérieur de départ du liquide et éloigné de celui-ci. La plupart des dispositifs actuels sont des appareils fonctionnant en continu ou en semi-continu.

Le processus de décantation dépend de plusieurs facteurs, tels que : la qualité de la suspension, la surface disponible, le débit, le temps de passage, la charge superficielle, le sens d'écoulement, etc. Dès lors, la construction des décanteurs est très diversifiée.

Il existe deux types de décanteurs : décanteurs rectangulaires et décanteurs circulaires.



**Figure VI.1:** Décanteur rectangulaire à point.

Le décanteur rectangulaire est constitué d'une cuve dans laquelle la section d'écoulement est beaucoup plus élevée que dans la conduite d'amenée. La boue se dépose sur le fond du bassin et est poussée par un racleur vers une fosse. L'eau clarifiée s'échappe par des ouvertures ménagées dans la paroi opposée à l'admission.

Les décanteurs circulaires sont les plus répandus dans la technique d'épuration ; leur conception dérive du type rectangulaire auquel on a fait faire une rotation de la section longitudinale. Les dispositifs de raclage sont solidaires d'un pont mobile qui se déplace le long d'un chemin de roulement placé à la périphérie du bassin. La suspension à traiter est alimentée au centre du bassin, et le liquide clarifié s'écoule par des ouvertures prévues à la périphérie.

## VI.6. Facteurs régissant la séparation

De nombreux facteurs influencent la décantation; parmi les plus importants, citons :

- la suspension: concentration de la phase solide (rapport solide/liquide), débit, température, durée de formation;
- la phase liquide : nature, densité, viscosité, concentration en électrolytes;
- la phase solide: nature (solubilité), densité, granulométrie, structure (grains, fibres, colloïdes), tendance à l'agglomération;
- l'opération de décantation: vitesse et courbe de sédimentation, durée de la sédimentation, type d'appareil, mode de fonctionnement, adjuvants;
- les produits résultés: concentration de la phase liquide dans le sédiment, concentration de la phase solide dans la sur-verse.

## VI.7. Sédimentation des particules floculantes

### VI.7.1. Vitesse de sédimentation

Dans le cas d'une suspension diluée (concentration en volume des solides en suspension inférieure à 0,5 %), on considère que chaque particule est suffisamment éloignée de sa voisine, et que par conséquent chacune d'entre elles sédimente comme une particule isolée. Une seule particule de phase solide dispersée dans un liquide immobile est soumise, d'une part à la force de la pesanteur, d'autre part à la poussée d'Archimède qui lui est opposée.

Si sa masse volumique est différente de celle du liquide, ces deux forces sont aussi différentes, et la particule se déplace par rapport au fluide avec une certaine vitesse  $w_0$  que l'on appelle **vitesse de sédimentation**.

En appelant  $\rho_s$  et  $\rho_l$  les masses volumiques respectives du solide et du liquide et  $d_p$  le diamètre de la particule, la condition d'équilibre s'écrit:

Lorsque les forces de frottement visqueux équilibrent la résultante du poids et de la poussée d'Archimède, la particule se déplace alors à une vitesse constante appelée vitesse de sédimentation, que l'on peut déterminer dans les deux cas suivants :

- En régime laminaire, loi de Stokes

$$V = (d^2 \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot g) / (18 \cdot \mu) \quad \text{VI.1}$$

- En régime turbulent, loi de Newton

$$V = (3 \cdot g \cdot d \cdot (\rho_s - \rho_L) / \rho_L)^{1/2} \quad \text{VI.2}$$

### Exercice d'application

Calculer la vitesse de sédimentation d'une particule de diamètre  $d=10$  micromètres, de masse volumique  $\rho_s=1700 \text{ kg.m}^{-3}$ , plongée dans un fluide de masse volumique  $\rho_L=1000 \text{ kg.m}^{-3}$  et de viscosité  $\mu_L=10^{-3} \text{ Pa.s}$ .

Rappel : en régime laminaire, la vitesse de sédimentation d'une particule est donnée par la loi de Stokes,  $V_s = (d^2 \times (\rho_s - \rho_L) \times g) / (18 \mu_L)$ .

### Solution

Le diamètre de la particule est  $10 \times 10^{-6} \text{ m}$

La vitesse de sédimentation est donnée par  $V_s = [d^2 \times (\rho_s - \rho_L) \times g] / (18 \mu_L) = (10 \times 10^{-6})^2 \times (1700 - 1000) \times 9,81 / 18 \times 10^{-3} = 0,000038 \text{ m.s}^{-1}$  soit  $0,1368 \text{ m.h}^{-1}$ , ou encore  $1,09 \text{ m}$  en 8 heures.

## Références bibliographiques

1. Morvan D, Les Opérations Unitaires, Procédés Industriels: Cours et exercices corrigés. Edition Ellipses, 2009.
2. Emilian Koller, Aide-mémoire - Génie chimique, 3<sup>ème</sup> édition, Dunod, 2005.
3. Techniques de l'ingénieur; traité génie des procédés (Articles Distillation - Absorption J 2610 et Evaporation J 2320).
4. Yuan Q.S., Blaise J.C., Missirian C., Contribution à l'étude théorique et expérimentale et à la modélisation d'une PAC en cascade à très haute température, Bulletin de la direction des études et recherches EDF, Vol. 3, série A, ISSN 0013449X, p 101, 1988.
5. Rouaiguia Samia, Extraction liquide-liquide, Polycopié de cours pour les Master Génie des procédés - Génie Chimique, 2015.
6. Ghosal, S.K., Sanyal, S.K. and Dutta, S., Introduction to Chemical Engineering, Tata McGraw Hill Book Co., 2004.
7. Hines, A. L.; Maddox, R. N., Mass Transfer: Fundamentals and Applications, Prentice Hall; 1 Edition, 1984.
8. Bernard Grandjean, Distillation et Extraction - volume 1, 2013, Leçons commentées en ligne sur <http://www.grandjean-bpa.com/distil/>
9. Jean Leybros, Pierre Fremeaux, Extraction solide-liquide, Technique de l'ingénieur, traité Génie des Procédés, J 2780, 1990.
10. Jean Leybros, Extraction liquide-liquide: Modélisation des colonnes, Techniques de l'ingénieur J2 765 pages 1-20.
11. Extraction liquide-liquide: Description des appareils Jean Leybros, Techniques de l'ingénieur J2 764 pages 1-16.
12. Jimmy L. Humphrey et George E Keller. Dunod, Paris 2001 (ISBN 2 10 0052187),
13. Mc Graw Hill, Procédés de séparation: Techniques, sélection, dimensionnement (traduction de Separation), Process Technology, 1997.
14. Thierry Cachot, La Distillation Diabatique: Expérimentation et Applications Industrielles, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992.

15. Defives D. et Rojey R., Transfert de matière: Efficacité des opérations de séparation du génie chimique, Éditions Technip ISBN 2-7108-0299-6, 1976.
16. Yuan Q.S., Blaise J.C., Missirian C., Contribution à l'étude théorique et expérimentale et à la modélisation d'une PAC en cascade à très haute température, Bulletin de la direction des études et recherches EDF, Vol. 3, série A, ISSN 0013449X, 1988.
17. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction\\_liquide-liquide](https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction_liquide-liquide)
18. [http://www.azprocede.fr/operation\\_unitaire.html](http://www.azprocede.fr/operation_unitaire.html)

