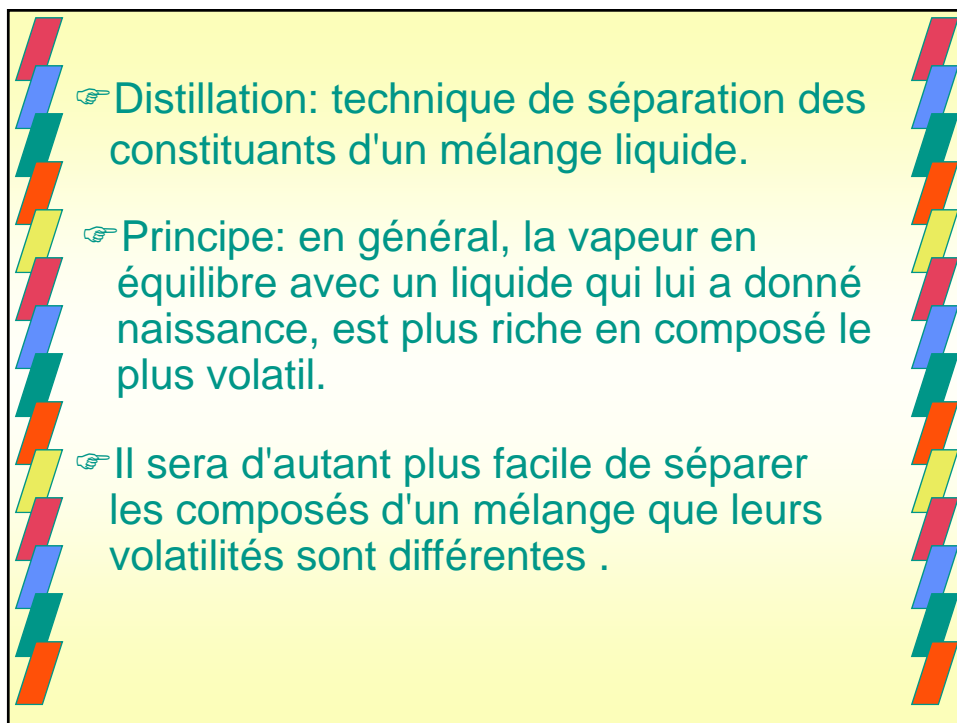


# Chapitre 1

## Distillation: Introduction et rappel sur les équilibres liquide-vapeur

- 
- ☞ Distillation: technique de séparation des constituants d'un mélange liquide.
  - ☞ Principe: en général, la vapeur en équilibre avec un liquide qui lui a donné naissance, est plus riche en composé le plus volatil.
  - ☞ Il sera d'autant plus facile de séparer les composés d'un mélange que leurs volatilités sont différentes .

# Procédé très ancien ....

☞ Alambic pour fabriquer des parfums, des médicaments, des eaux de vie (... alcool)

cucurbite



whisky

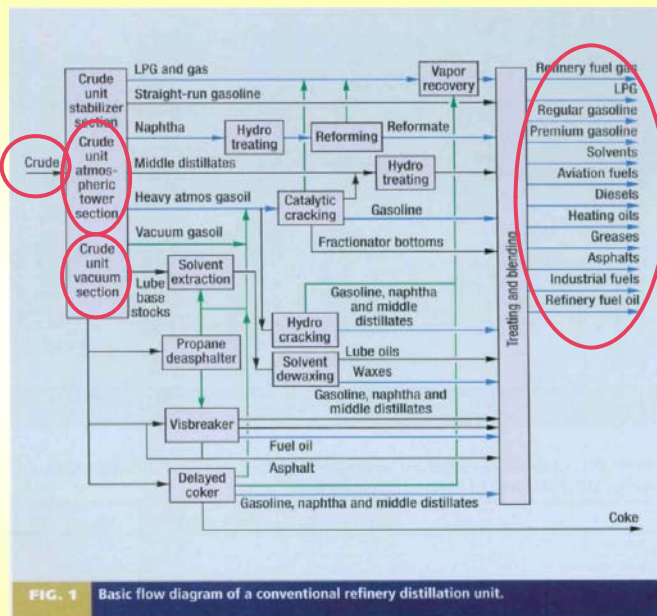
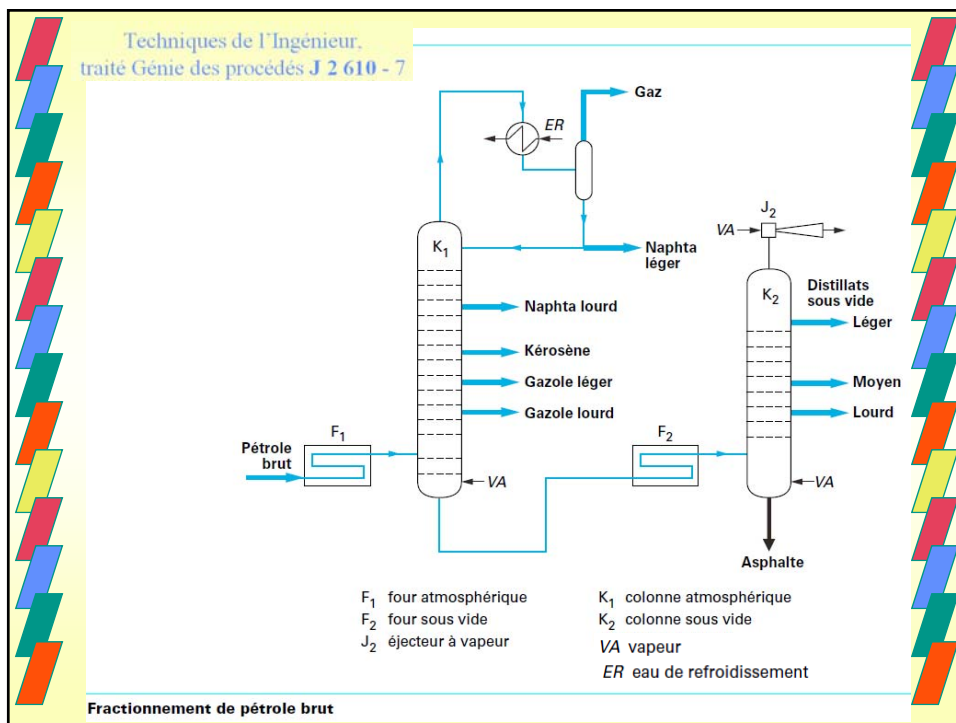
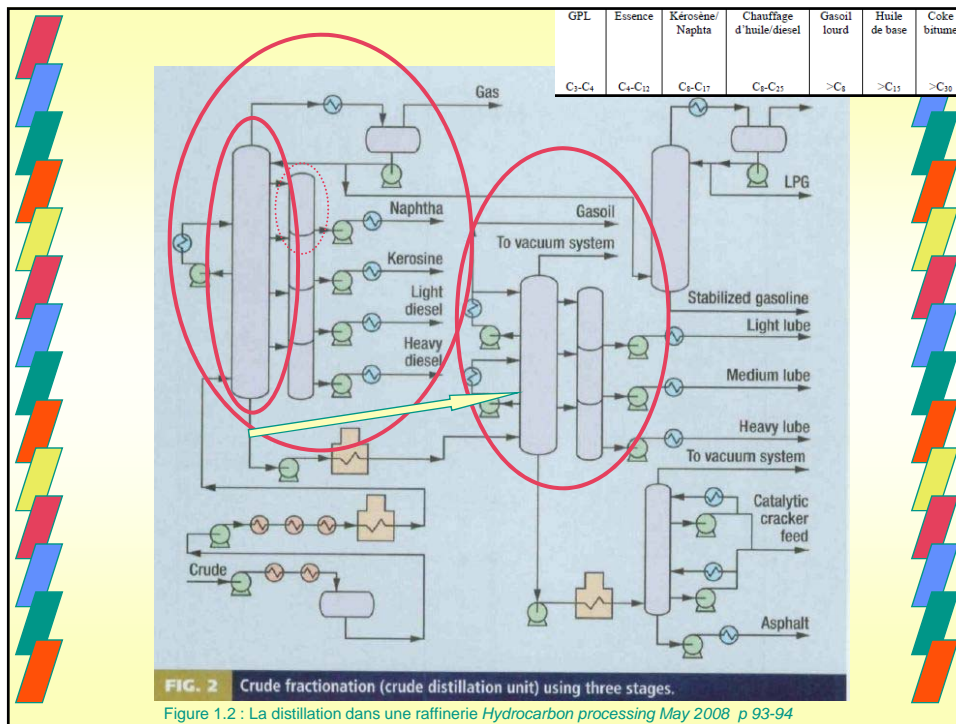
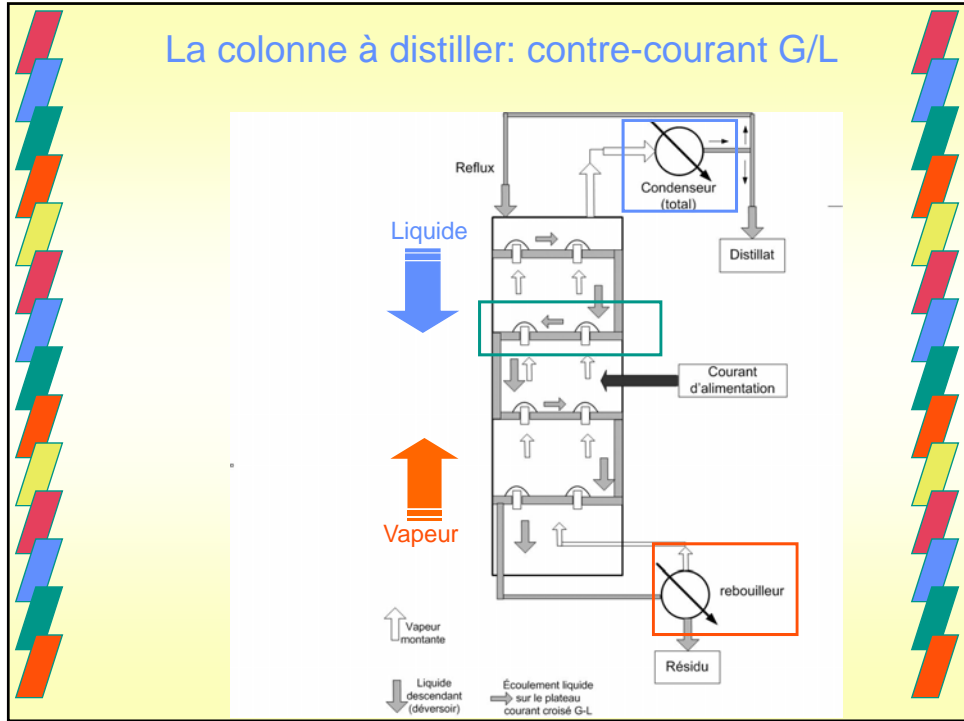


Figure 1.2 : La distillation dans une raffinerie *Hydrocarbon processing May 2008 p 93-94*





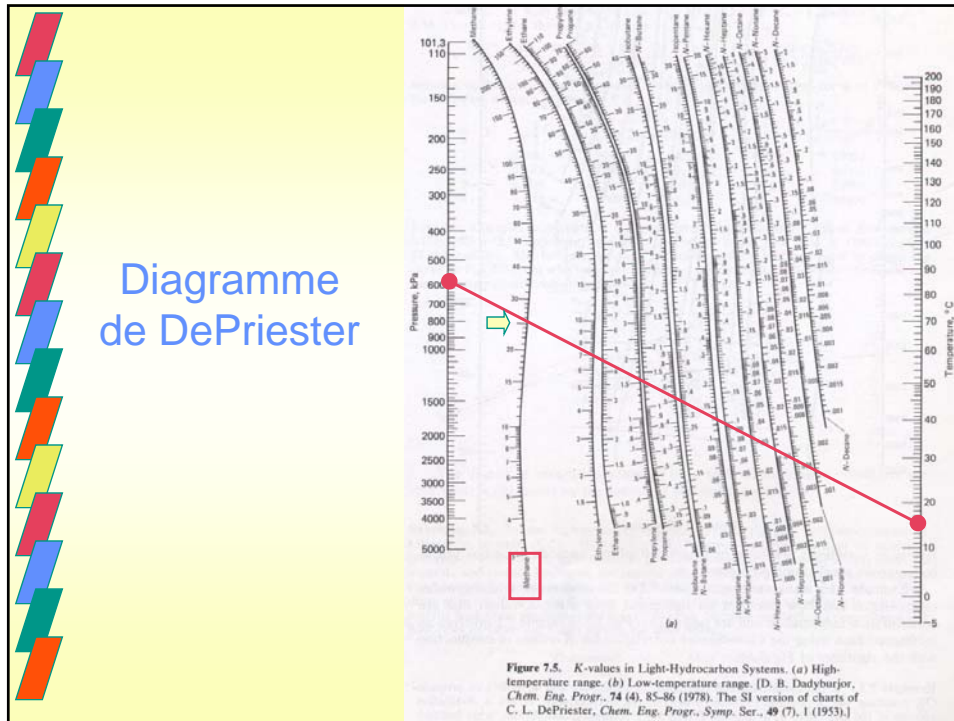
## 1.2 Volatilité

- Pour tout composé,  $i$ , d'un mélange, l'Équilibre Liquide-Vapeur (ELV) est caractérisé par la **volatilité absolue**  $K_i$ :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

$y_i$  → Fraction molaire de  $i$  dans la vapeur  
 $x_i$  → Fraction molaire de  $i$  dans le liquide

- La détermination des valeurs des  $K_i$ , peut se faire soit expérimentalement soit analytiquement en utilisant les modèles thermodynamiques appropriés.
- Lorsque  $K_i=1$ , la distillation ne permet aucun enrichissement par rapport au composé  $i$
- Pour deux composés  $i$  et  $j$ , on définit la **volatilité relative**:  $\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$
- La séparation entre  $i$  et  $j$  est d'autant plus difficile que  $\alpha_{ij}$  est voisin de 1.



### 1.3 Équilibres Liquide-Vapeur (ELV) (rappel cours thermos)

#### 1.3.1 Équation rigoureuse:

À l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques d'un composé *i* dans les phases liquide et vapeur conduit à l'égalité des fugacités de ce même composé dans les deux phases :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i)$$

$$x_i \gamma_i(T, P, x_i) f_i^{oL}(T, p) = y_i \phi_i(T, P, x_i) P$$

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

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

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

ELV(suite)  $x_i \gamma_i(T, P, x_i) f_i^{oL}(T, p) = y_i \phi_i(T, P, x_i) P$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i(T, P, x_i) f_i^{oL}(T, p)}{\phi_i(T, P, x_i) P} = \frac{\gamma_i f_i^{oL}}{\phi_i P}$$

$$f_i^{oL} = \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}}$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}}}{\phi_i P}$$

### 1.3.2 Cas d'une solution réelle et d'un mélange de gaz idéaux (coeff. fugacité = 1)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}}}{\phi_i P} \Rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat} e^{\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}}}{P}$$

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

### 1.3.3 Cas d'une solution idéale et d'un mélange de gaz idéaux (suite)

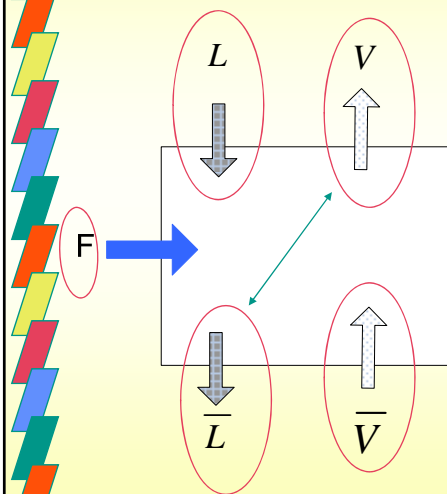
$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

Loi de Raoult:  $p_i = x_i P_i^{sat}$

Loi de Dalton:  $p_i = y_i P$

### 1.4 Étage (ou plateau) théorique

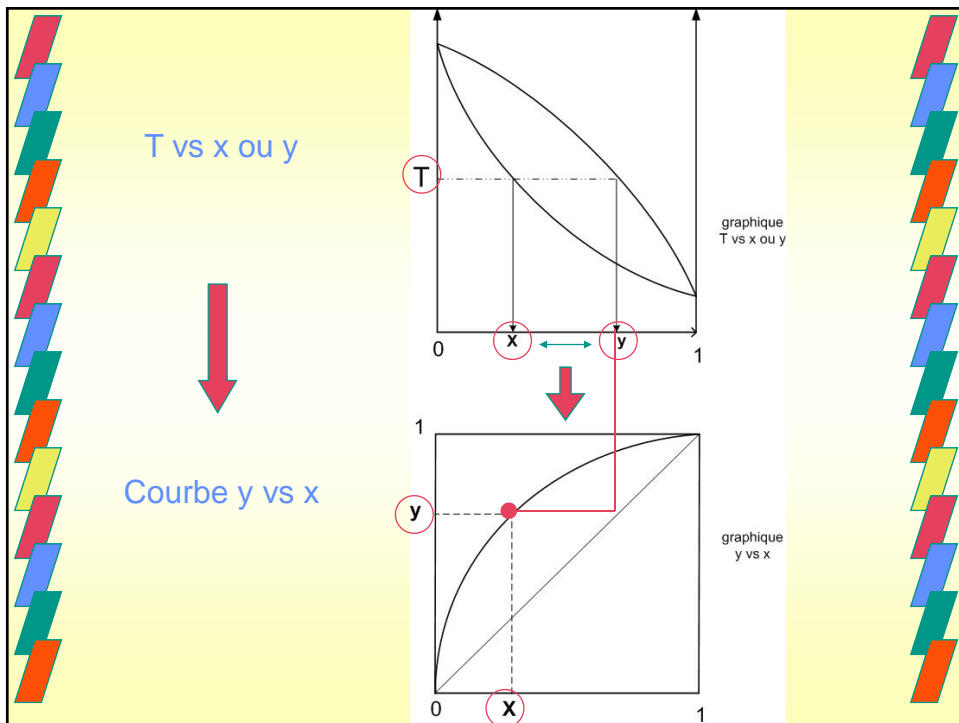
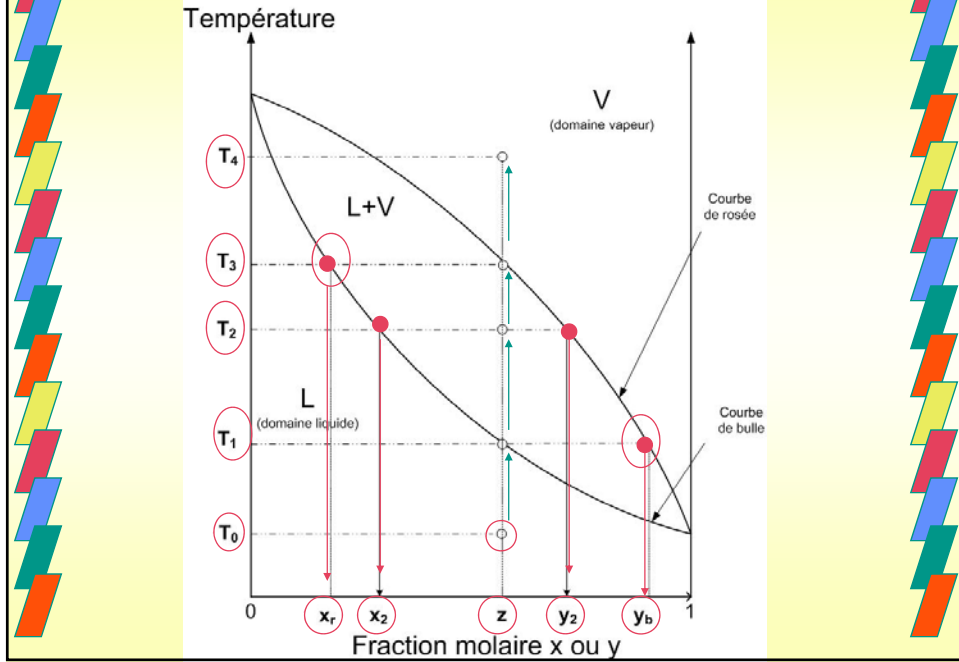
Les courants qui quittent l'étage sont à l'équilibre.



L'étage théorique correspond à une situation idéale pour laquelle:

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

### 1.5 ELV des systèmes binaire (x ou y composé le plus volatil)





### 1.5.1 Règle des bras de levier inverses:

Bilans matières partiel et total

$$F = L + V$$

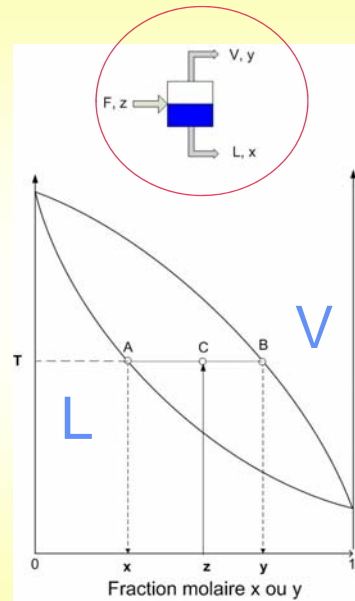
$$z F = x L + y V$$

$$\Rightarrow L = F - V$$

$$z F = x(F - V) + y V$$

$$F(z - x) = V(y - x)$$

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



### 1.5.1 Règle des bras de levier (suite)

$$F = L + V \Rightarrow V = F - L$$

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

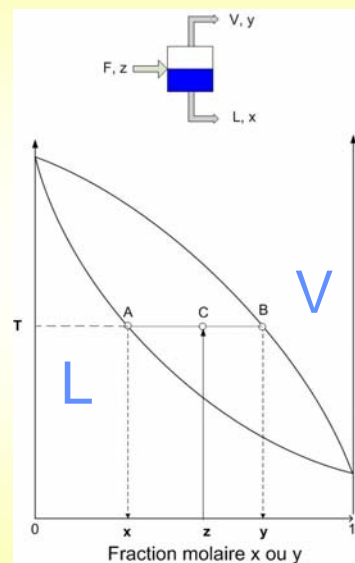
$$z F = x L + y(F - L)$$

$$F(z - y) = L(x - y)$$

$$\Rightarrow \frac{L}{F} = \frac{(z - y)}{(x - y)} = \frac{CB}{AB}$$

$$\left( \frac{V}{F} = \frac{AC}{AB} \right) / \left( \frac{L}{F} = \frac{CB}{AB} \right)$$

$$\frac{V}{L} = \frac{AC}{CB}$$



### 1.5.2 Construction d'un diagramme y vs x

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

$$\alpha = \frac{K_I}{K_J} = \frac{\frac{y_I}{x_I}}{\frac{y_J}{x_J}} = \frac{y_I}{x_I} \frac{x_J}{1-y_I} \Rightarrow \frac{1-y_I}{1-x_I} \alpha = \frac{y_I}{x_I}$$

$$\Rightarrow y_I (1-x_I) = \alpha x_I (1-y_I) \Rightarrow y_I [(1-x_I) + \alpha x_I] = \alpha x_I$$

$$y_I = \frac{\alpha x_I}{1 + (\alpha - 1) x_I}$$

si  $\alpha$  constant, alors on peut tracer y vs x

### 1.5.3 Construction d'un diagramme T vs x-y avec $P_{SAT}$

Considérons un mélange binaire i-j sous P constante: gaz parfait et solution idéale, et les expressions des pressions de saturation sont connues.

Loi de Raoult:  $p_I = x_I P_I^{sat}$        $p_J = x_J P_J^{sat}$   
 Loi de Dalton:  $p_I = y_I P$        $p_J = y_J P$

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

$$p_I + p_J = P$$

$$x_I + x_J = 1$$

$$y_I + y_J = 1$$

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

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

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

$$\Rightarrow x_I = \frac{P - P_J^{sat}}{P_I^{sat} - P_J^{sat}}$$

Et on a aussi:

$$y_I = \frac{P_I^{sat} x_I}{P}$$

Après avoir identifié le domaine pertinent de températures pour le binaire I-J, on choisit différentes valeurs de la température dans cet intervalle et pour chaque température, on calcule les pressions de saturation de I et J puis les valeurs de  $x_i$  et  $y_i$

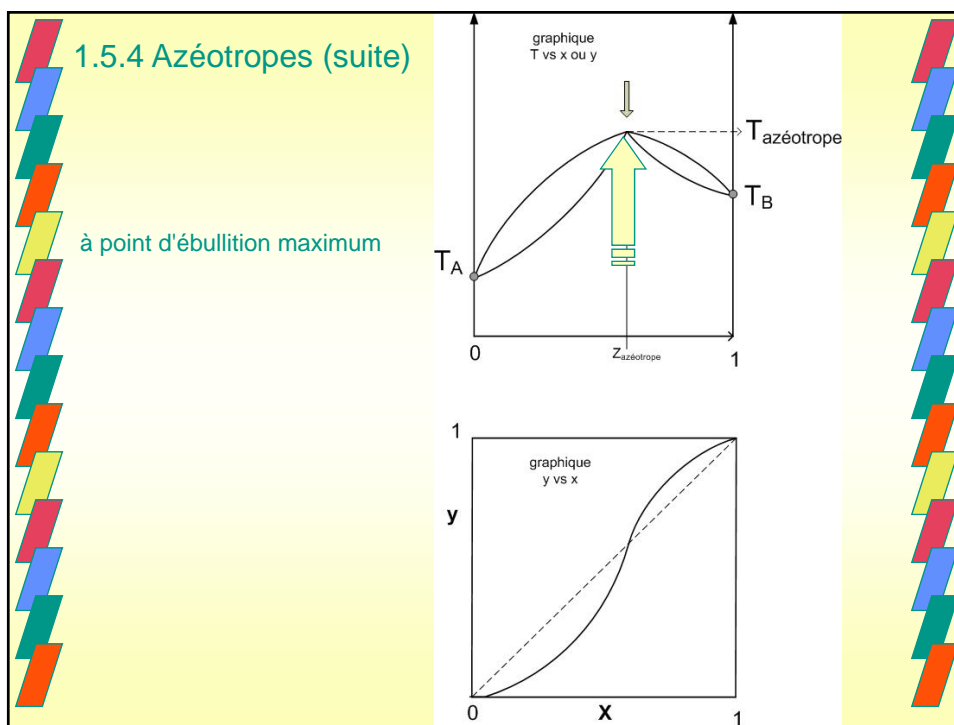
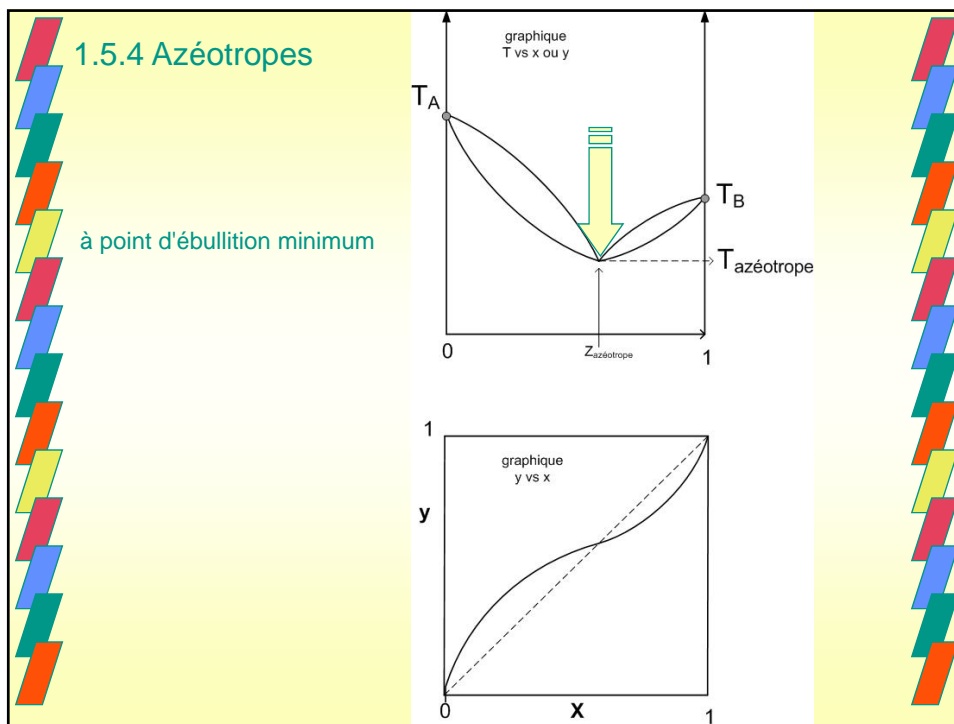
Appendix D-2e. CONSTANTS FOR ANTOINE'S EQUATION FOR VAPOR PRESSURE<sup>a</sup>

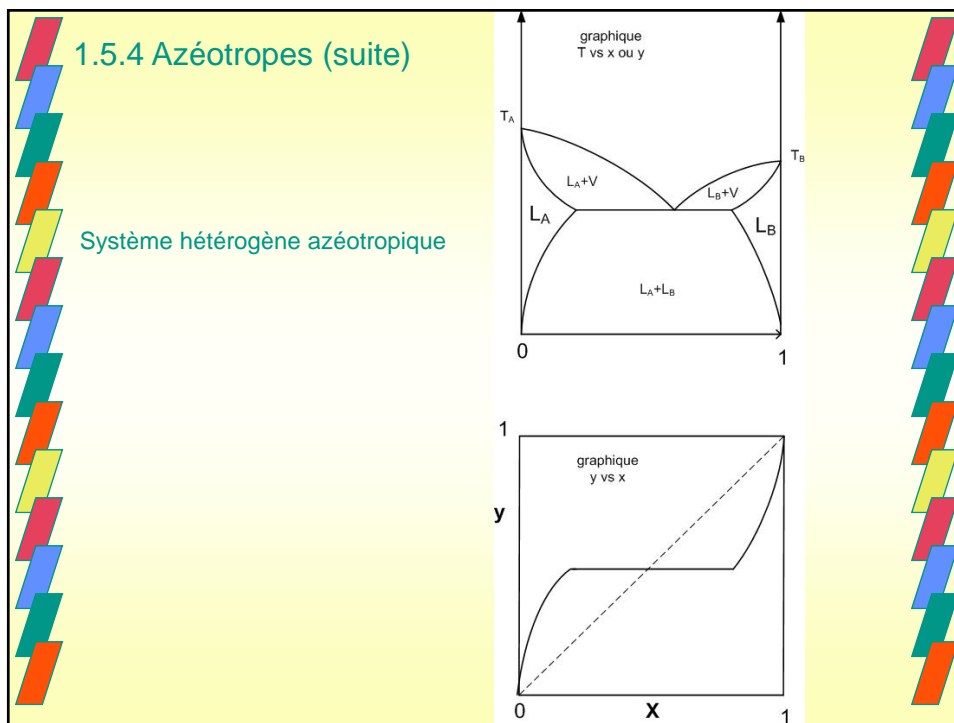
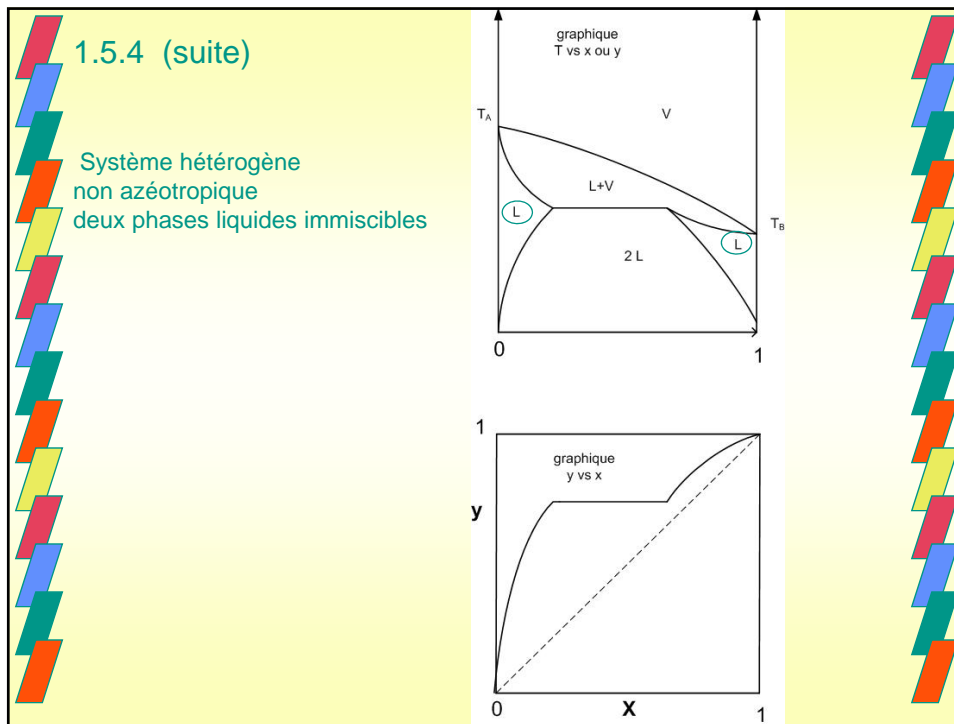
$$\log_{10} VP = A - \frac{B}{C+t}$$

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

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

<sup>a</sup>Lange's Handbook of Chemistry, 11th ed., McGraw-Hill; New York (1973).  
By permission of McGraw Hill; copyright 1973.





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

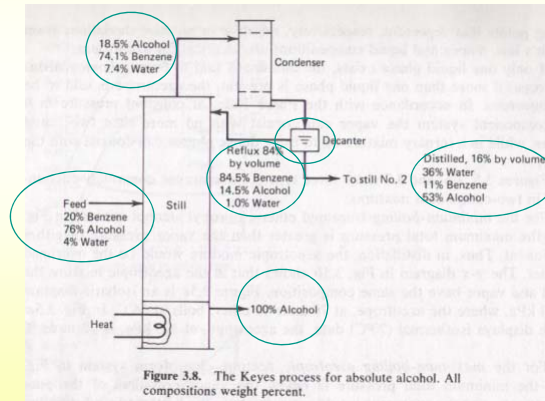
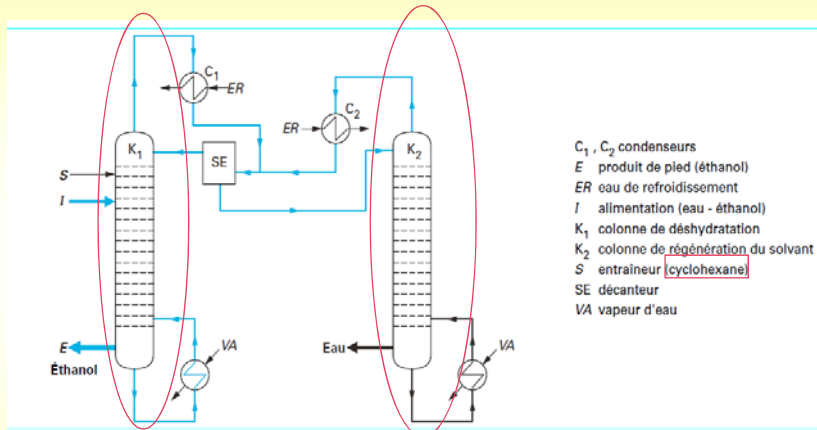



Figure 3.8. The Keyes process for absolute alcohol. All compositions weight percent.



- $C_1, C_2$  condenseurs
- E produit de pied (éthanol)
- ER eau de refroidissement
- I alimentation (eau - éthanol)
- $K_1$  colonne de déshydratation
- $K_2$  colonne de régénération du solvant
- S entraîneur (cyclohexane)
- SE décanteur
- VA vapeur d'eau

- Schéma de distillation azéotropique avec formation d'un hétéroazéotrope

Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 2 610 - 15



### 1.6 Guide de sélection des modèles thermodynamiques

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

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

Chemical Systems		
Low MW Alcohol and Hydrocarbons		Wilson
Higher MW Alcohol and Hydrocarbons		NRTL
Hydrogen Bonding Systems		Margules
Liquid-Liquid Equilibrium		NRTL/UNIQUAC
Water as a Second Liquid Phase		NRTL
Components in a Homologous Family		UNIQUAC
Low Pressure Systems with Associating Vapor Phase		Hayden-O'Connell
Light Hydrocarbon and Oil Systems		
Natural Gas Systems w/sweet and sour gas		SRK/PR
Cryogenic Systems		SRK/PR
Refinery Mixtures with p<5000 psia		SRK/PR
Hydrotreaters and Reformers		Grayson-Stread
Simple Paraffinic Systems		SRK/PR
Heavy Components w/ NBP>1,000°F		BK10
Aromatics (near critical region) + H <sub>2</sub>		PR/SRK
Based on Polarity and Ideality		
nonpolar – nonpolar	ideal & non-ideal	any activity coefficient model
nonpolar – weakly polar	ideal	any activity coefficient model
nonpolar – weakly polar	non-ideal	UNIQUAC
nonpolar – strongly polar	ideal	UNIQUAC
nonpolar – strongly polar	non-ideal	Wilson
weakly polar – weakly polar	ideal	NRTL
weakly polar – weakly polar	non-ideal	UNIQUAC
weakly polar – strongly polar	ideal	NRTL
weakly polar – strongly polar	non-ideal	UNIQUAC
strongly polar – strongly polar	ideal	UNIQUAC
strongly polar – strongly polar	non-ideal	NO RECOMMENDATION
aqueous – strongly polar		UNIQUAC

Chemical systems and light hydrocarbon and oil systems suggestions courtesy of Dr. William Walters. Based on polarity and ideality suggestions from Geis et al. (1991) (see Table 2-2).  
Key: NRTL = non-random two liquid model; SRK = Soave-Redlich-Kwong model; PR = Peng-Robinson; BK10 = Brian K10 for petroleum.