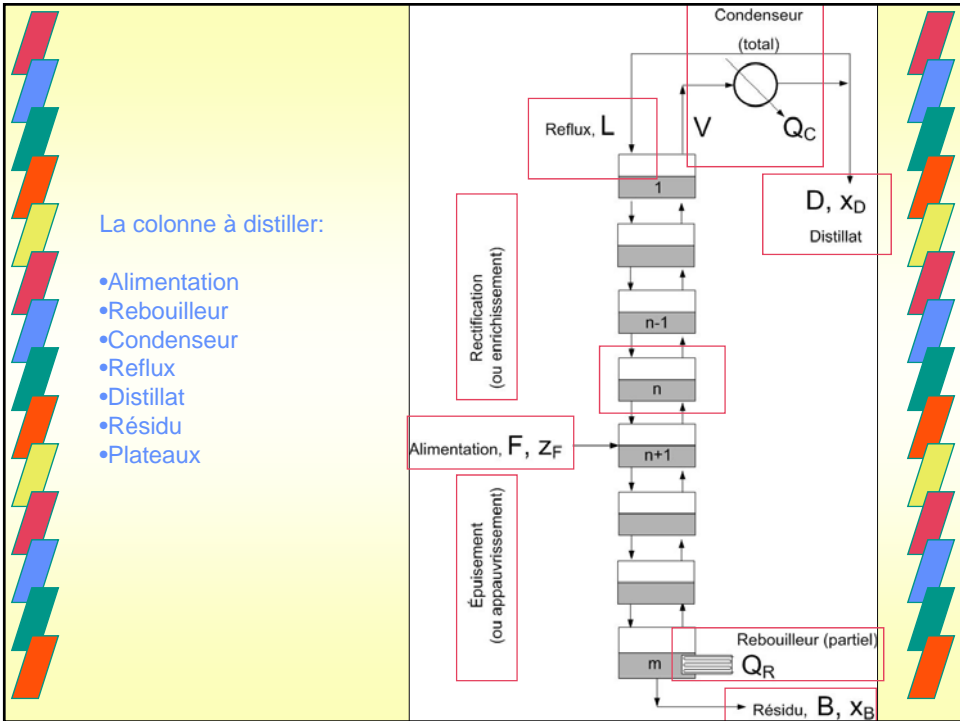


Chapitre 3

Distillation des mélanges binaires
Méthode de McCabe et Thiele



Reflux

$$\text{reflux interne} \quad R = \frac{L}{V}$$

$$\text{reflux externe} \quad R = \frac{L}{D}$$

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

$$\frac{L}{D} = \frac{L}{V-L} = \left(\frac{V-L}{L}\right)^{-1} = \left(\frac{V}{L} - 1\right)^{-1}$$

3.2 Bilans matière

On définit 3 zones:

- 1) zone de rectification
- 2) zone d'épuisement
- 3) toute l'unité

En régime permanent:

Ce qui entre = Ce qui sort

Sur toute l'unité:

$$F = D + B$$

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

$$z_F F = x_D D + x_B (F - D)$$

$$F(z_F - x_B) = D(x_D - x_B)$$

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

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

Dans un problème, z_F et F étant connus, il faudra calculer les 4 grandeurs B , D , x_D et x_B .

Les bilans matière (total et partiel) donnent 2 équations, l'énoncé du problème doit permettre d'en écrire encore 2 autres.

On pourra rencontrer les spécifications suivantes:

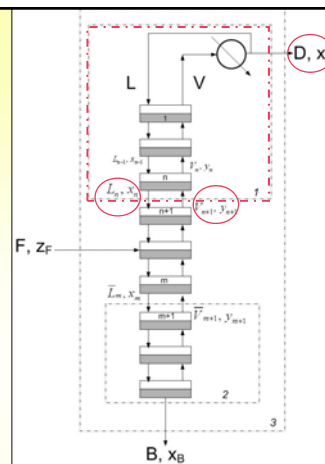
- on spécifie x_D et x_B
- on spécifie les taux de récupérations d'un composé en tête et en pied: $(x_D D)$ et $(x_B B)$
- on fixe une concentration x_D (ou x_B) et un taux de récupération $D x_D$ (ou $B x_B$).

3.2.2 Bilan dans la zone de rectification (zone 1)

$$V_{n+1} = L_n + D$$

$$y_{n+1} V_{n+1} = x_n L_n + x_D D$$

$$\Rightarrow y_{n+1} = x_n \frac{L_n}{V_{n+1}} + x_D \frac{D}{V_{n+1}} \quad [3.6]$$



L'équation 3.6 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**.

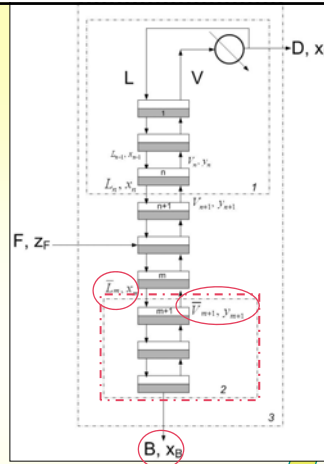
Cette équation définit la ligne opératoire de la zone de rectification. Dans un diagramme y vs x , on trouvera sur la ligne opératoire les points de coordonnées (x_n, y_{n+1}) qui correspondent à deux courants qui se croisent.

3.2.3 Bilan dans la zone d'épuisement (zone 2)

$$\bar{L}_m = \bar{V}_{m+1} + B$$

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

$$y_{m+1} = x_m \frac{\bar{L}_m}{\bar{V}_{m+1}} - x_B \frac{B}{\bar{V}_{m+1}} \quad [3.7]$$



On obtient ainsi l'équation de la ligne opératoire de la zone d'épuisement (points qui correspondent à deux courants qui se croisent)

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

3.3 Hypothèses simplificatrices de Lewis, méthode de McCabe et Thiele.

Les hypothèses de Lewis (*constant molar overflow assumptions*) qui vont permettre de simplifier les expressions des équations des lignes opératoires, 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.**

3.3 Hypothèses simplificatrices de Lewis, méthode de Mc Cabe et Thiele.

condensation d'une mole de vapeur \nleftrightarrow vaporisation d'une mole du liquide

$$\begin{aligned} L_n = L_{n-1} = \text{Constante} = L & & V_n = V_{n-1} = \text{Constante} = V \\ \bar{L}_m = \bar{L}_{m+1} = \text{Constante} = \bar{L} & & \bar{V}_m = \bar{V}_{m+1} = \text{Constante} = \bar{V} \end{aligned}$$

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

$$\text{rectification} \quad y_{n+1} = \left(\frac{L}{V}\right)x_n + \left(\frac{D}{V}x_D\right) \quad [3.8]$$

$$\text{épuisement} \quad y_{m+1} = \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)x_m - \left(\frac{B}{\bar{V}}x_B\right) \quad [3.9]$$

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

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

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

Zone de rectification:

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

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

La droite opératoire de la zone de rectification:

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

Zone d'épuisement

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

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

La droite opératoire de la zone d'épuisement:

- passe donc par le point de coordonnée $[x_B, x_B]$
- et a une pente égale à de pente $\left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)$

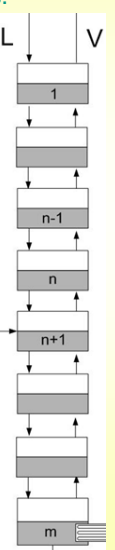
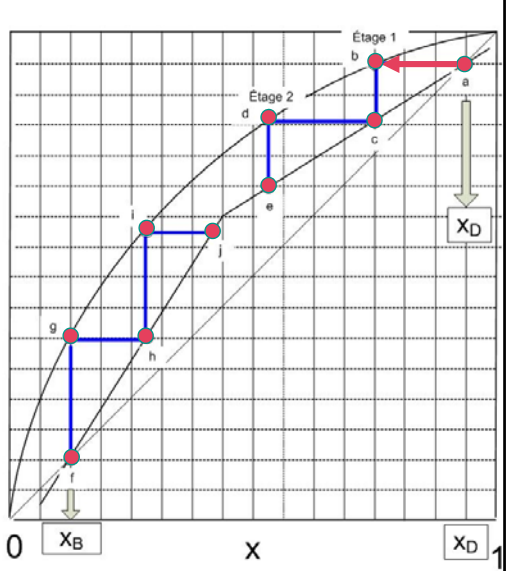
3.4 Principe de la méthode de McCabe et Thiele (1925)

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.

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.

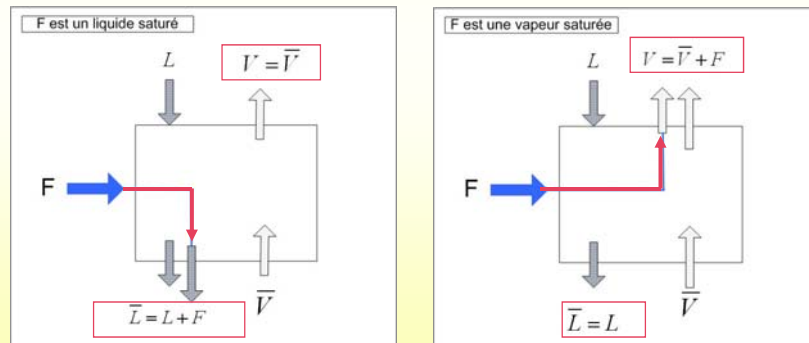



3.5 Bilan sur le plateau d'alimentation

Sur le plateau d'alimentation, la redistribution du courant d'alimentation dépend de ses conditions thermodynamiques par rapport à celles du plateau.

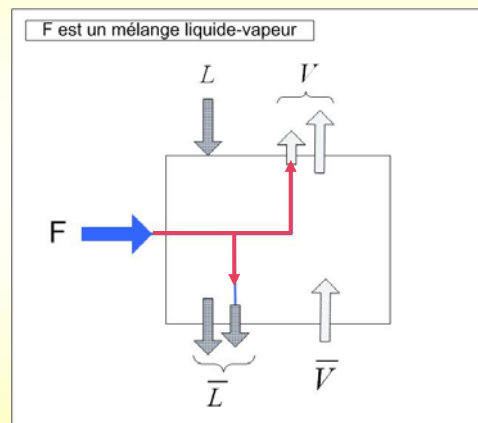
Si l'alimentation est sous forme d'un liquide saturé, tout le débit introduit va redescendre dans la zone d'épuisement.

Pour une vapeur saturée, elle va monter dans la zone de rectification.



3.5 Bilan sur le plateau d'alimentation (suite)

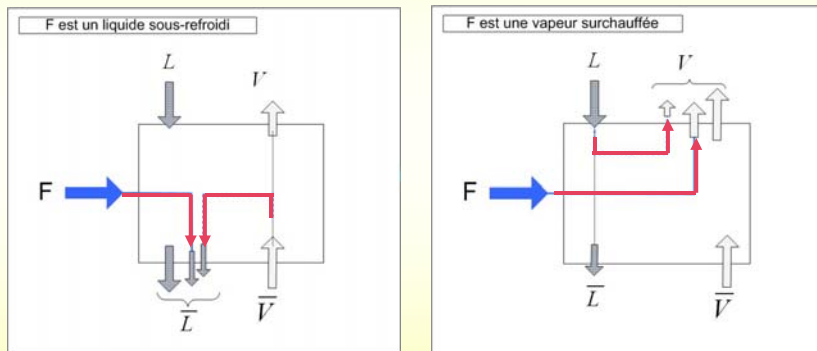
Dans le cas d'une alimentation sous forme d'un mélange gaz-liquide, celui-ci va se répartir dans chacune des zones.



3.5 Bilan sur le plateau d'alimentation (suite)

Un liquide sous refroidi, non seulement va descendre dans la zone d'épuisement mais il va aussi entraîner la condensation d'une partie de la vapeur présente sur le plateau.

Une vapeur surchauffée entraînera la vaporisation d'une partie du liquide.



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

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

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

$$\bar{V}y = Lx + Dx_D \quad \bar{V}y = \bar{L}x - Bx_B \Rightarrow y(V - \bar{V}) = x(L - \bar{L}) + (Dx_D + Bx_B)$$

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

$$y = x \frac{(L - \bar{L})}{(V - \bar{V})} + z_F \frac{F}{(V - \bar{V})} \quad [3.10]$$

Ainsi l'intersection des deux droites vérifie l'équation (3.10) qui est l'équation d'une troisième droite qu'on appelle la droite de l'alimentation.

$$y = x \frac{(L - \bar{L})}{(V - \bar{V})} + z_F \frac{F}{(V - \bar{V})} \quad [3.10]$$

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

F est un liquide sous-refroidi

$$q = \frac{\bar{L} - L}{F} \Leftrightarrow \bar{L} = L + qF \quad [3.11]$$

Bilan sur l'étage d'alimentation $F + L + \bar{V} = V + \bar{L} \Rightarrow \bar{L} - L = F + \bar{V} - V$

$$(1 - q) = \frac{V - \bar{V}}{F} \Leftrightarrow V = \bar{V} + (1 - q)F \quad [3.12]$$

$$y = x \left(\frac{q}{q - 1} \right) + \left(\frac{z_F}{1 - q} \right) \quad [3.13]$$

Avec 3.11 et 3.12 l'équation 3.10 de la droite d'alimentation ("q-line" en anglais) s'écrit:

$$y = x \left(\frac{q}{q - 1} \right) + \left(\frac{z_F}{1 - q} \right) \quad [3.12]$$

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

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

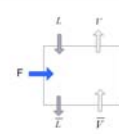
$$\Rightarrow \left(\frac{x}{q - 1} \right) = \left(\frac{z_F}{q - 1} \right) \Rightarrow x = z_F$$

La droite d'alimentation passe donc par le point de coordonnées $[z_F, z_F]$

et sa pente vaut $\left(\frac{q}{q - 1} \right)$

Bilan enthalpique sur l'étage d'alimentation:

$$FH_F + LH_L + \bar{V}H_{\bar{V}} = \bar{L}H_{\bar{L}} + VH_V \quad [3.14]$$



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

$$FH_F + LH_L + \bar{V}H_V = \bar{L}H_L + VH_V$$

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

et avec 3.11 et 3.12 :

$$FH_F = H_L qF + H_V (1 - q)F$$

$$\Rightarrow (H_V - H_F) = q(H_V - H_L)$$

$$\Rightarrow q = \frac{(H_V - H_F)}{(H_V - H_L)} \quad [3.15]$$

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 T_b) puis pour le vaporiser.

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

On a donc l'expression

$$\text{liquide sous-refroidi : } q = 1 + \frac{C_{PL}(T_b - T_F)}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad [3.16]$$

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 T_r) et on a donc

$$\text{vapeur surchauffée : } q = -\frac{C_{PL}(T_F - T_r)}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad [3.17]$$

3.6 Construction graphique

Les variables connues ou calculables analytiquement ou graphiquement sont:

$z_F, F, x_B, B, x_D, D, L, V, \bar{L}, \bar{V}, q, \text{nbre d'étages}$

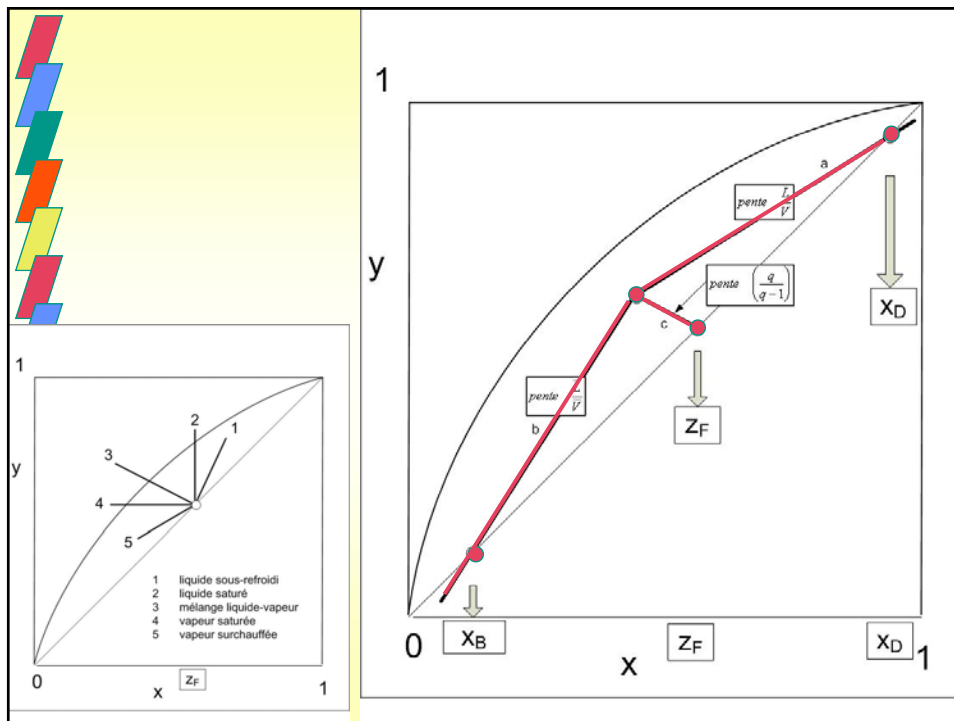
Le nombre de plateaux nécessaire à la séparation, découle des constructions suivantes:

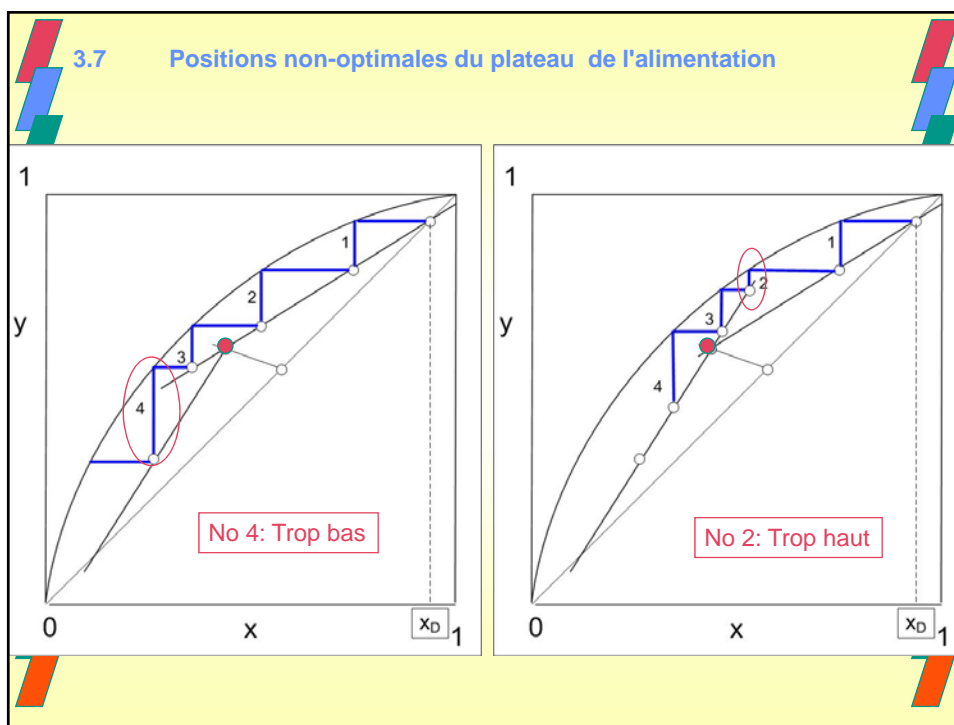
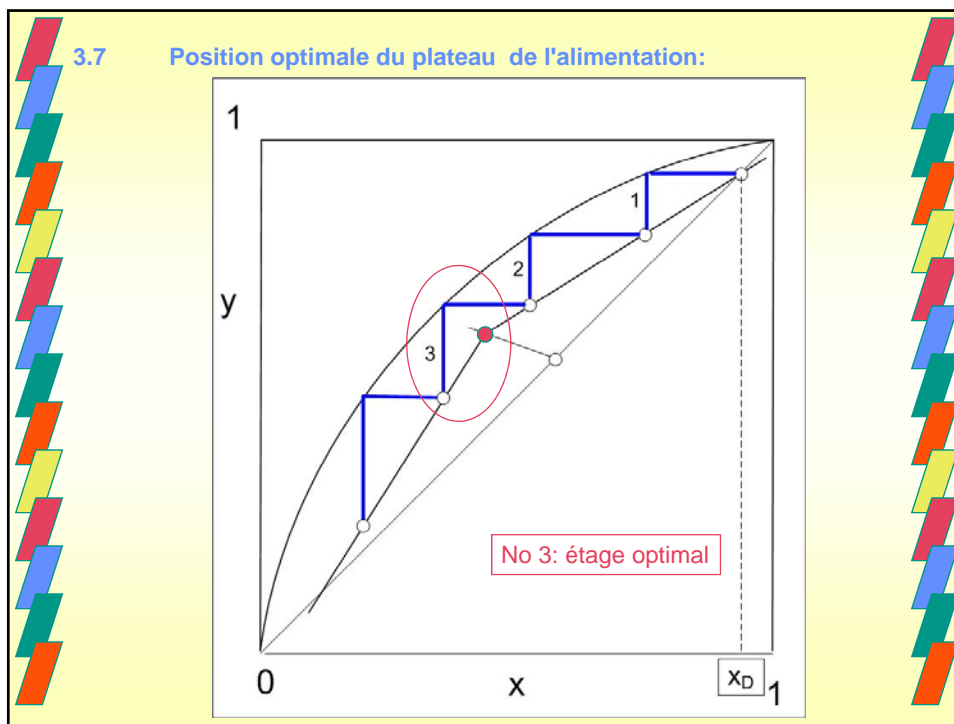
a) on place le point $[x_D, x_D]$ et on trace la droite opératoire de pente $\frac{L}{V}$

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

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

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

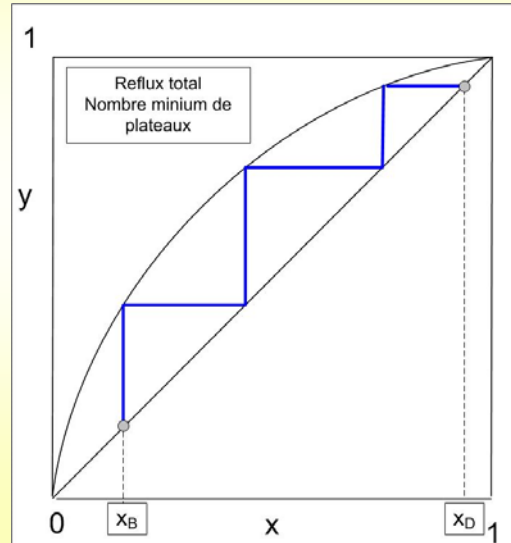




3.8 Nombre minimum de plateaux

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

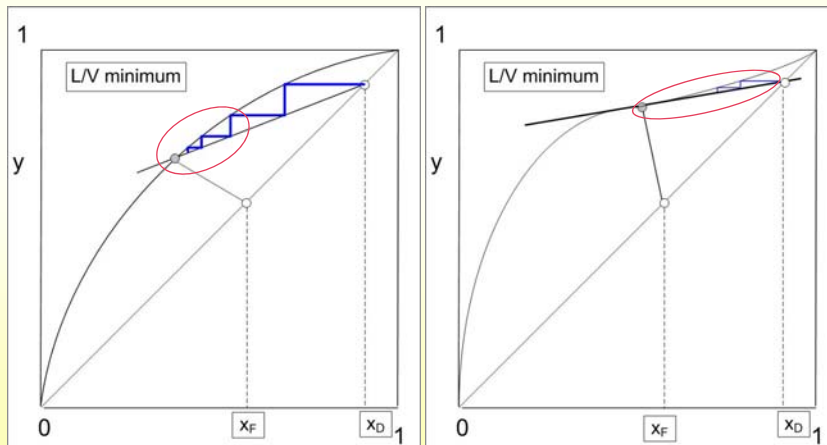
$$L = \bar{L} = V = \bar{V}$$



3.9 Reflux minimum

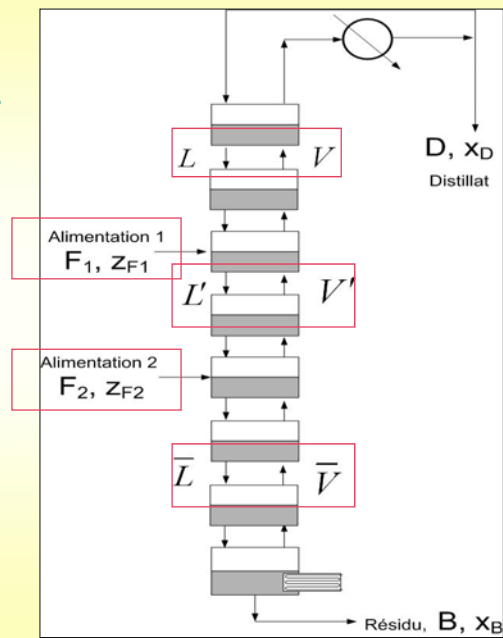
Reflux minimum dans le cas d'une colonne idéale munie d'un nombre infini de plateaux.

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 (la droite opératoire de la zone de rectification coupe ou est tangent à la courbe d'équilibre)

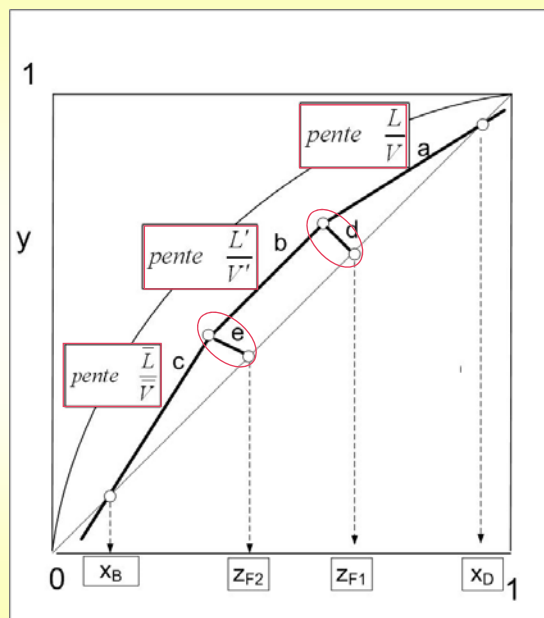


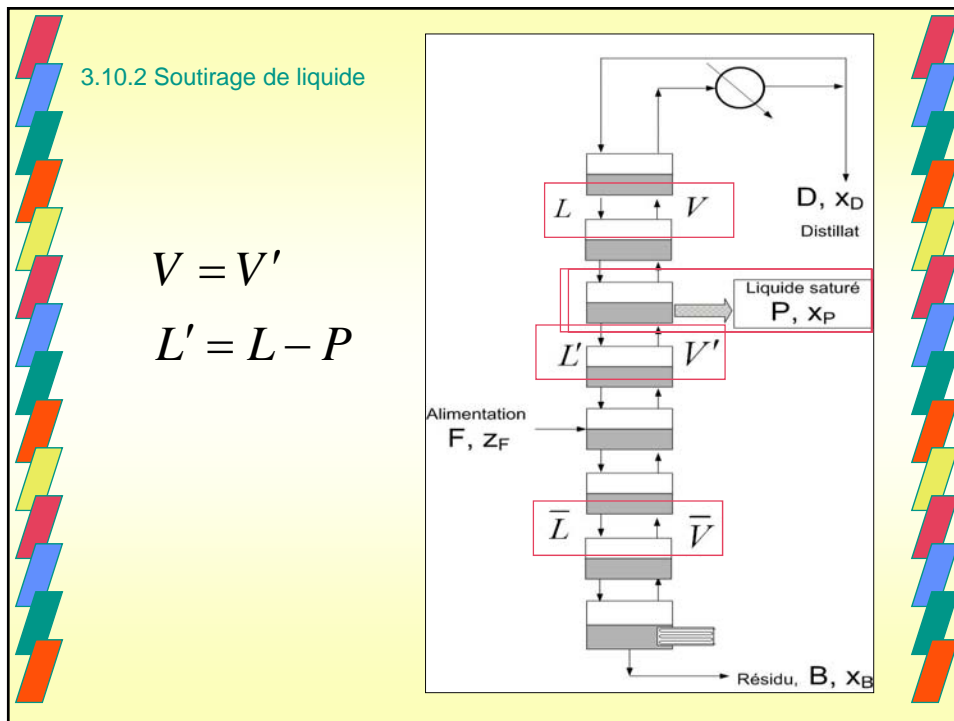
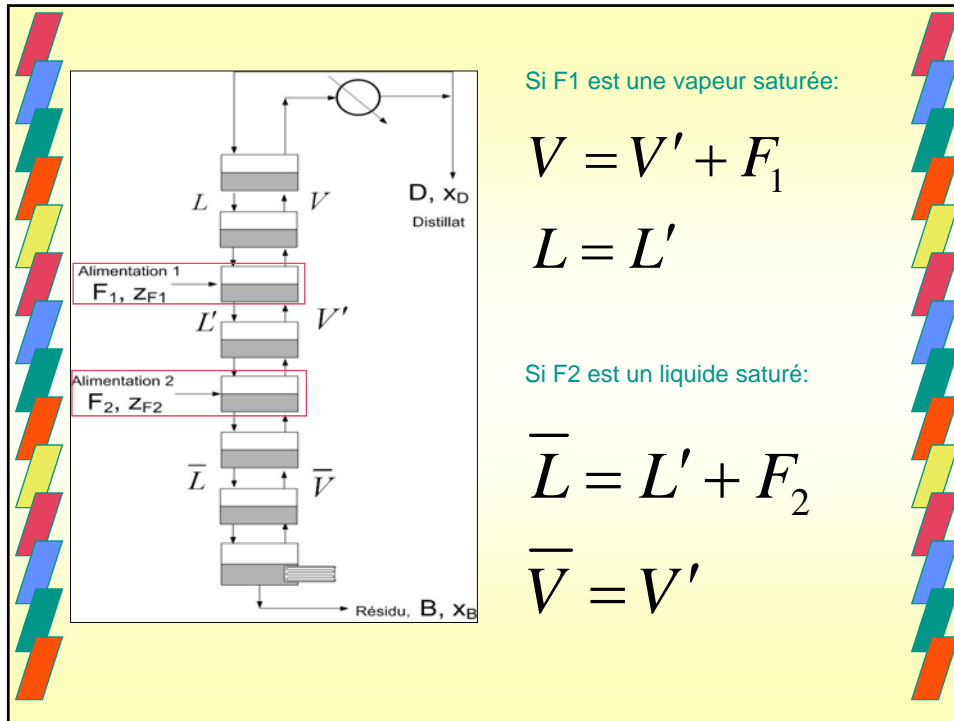
3.10 Situations complexes

3.10.1 Deux alimentations

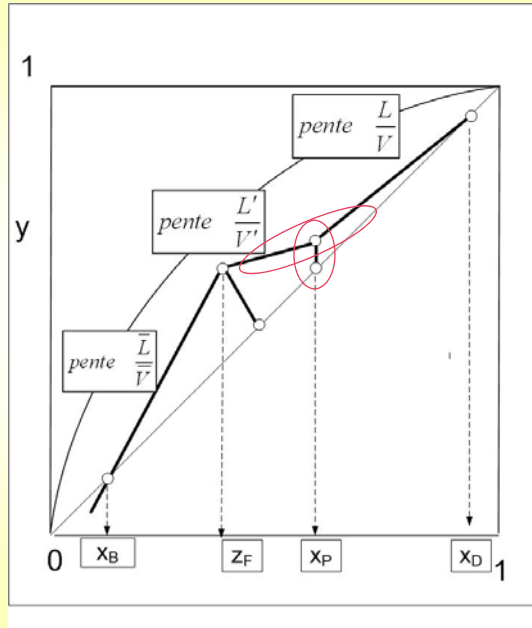


3.10.1 Deux alimentations





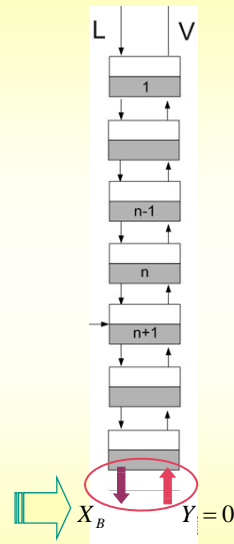
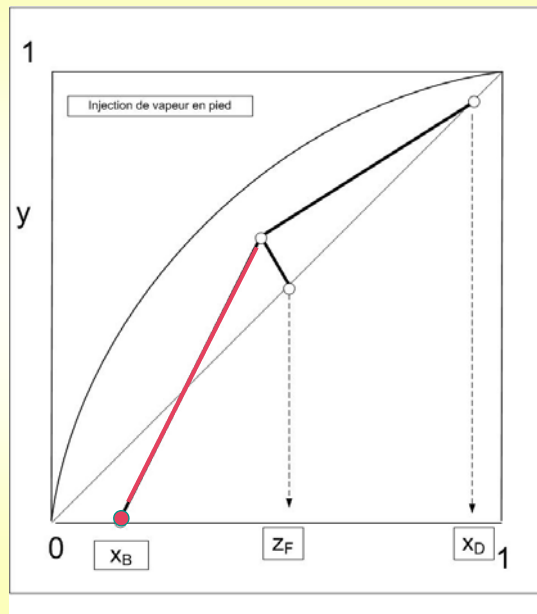
3.10.2 Soutirage de liquide



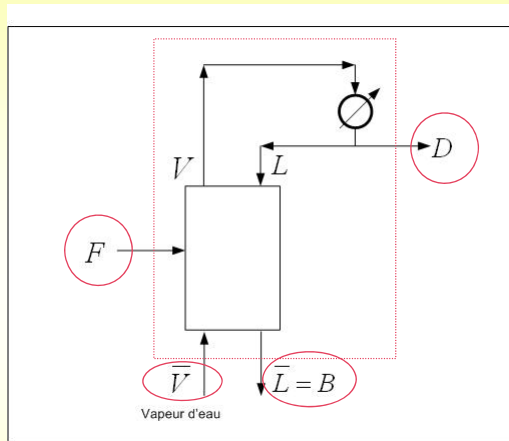
$$V = V'$$

$$L' = L - P$$

3.10.3 Injection d'une vapeur d'eau en pied de colonne (au lieu d'un rebouilleur) pour les mélanges aqueux



3.10.3 Injection de vapeur d'eau en pied de colonne



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

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

3.11 Rebouilleurs

Rebouilleur total =
toute l'alimentation liquide
du rebouilleur est vaporisée.
(1 entrée liq. et 1 sortie vap.)

Rebouilleur partiel =
formation d'un mélange
liquide-vapeur en équilibre=
équivalent à un étage théorique
(1 entrée et 2 sorties)

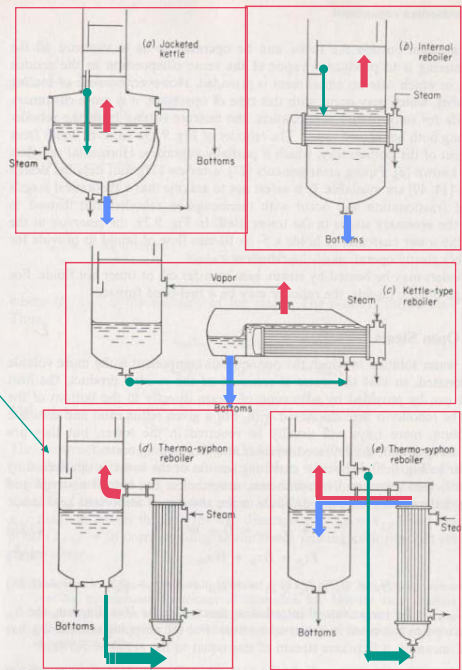


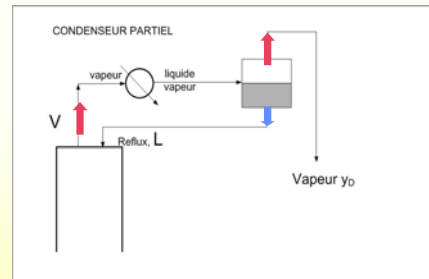
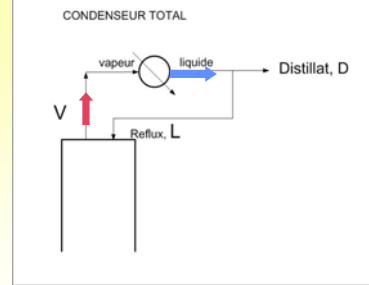
Figure 9.29 Reboiler arrangements (schematic).

3.11 Condenseur

Le **condenseur total** condense tout le courant vapeur sortant de la colonne

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

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



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

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

Fluide caloporteur du rebouilleur	gamme de ΔT (°C)
fluide de procédé	10-20
vapeur	10-60
huile	20-60

3.12 Reflux optimum

Si $R \searrow R_{\text{minimum}}$
 alors $N \rightarrow \infty$
 et les coûts d'équipement
 frais fixes $\rightarrow \infty$

Si $R \nearrow$ alors $N \searrow N_{\text{minimum}}$
 a) frais fixes \searrow
 b) frais de chauffage
 et de refroidissement \nearrow
 \Downarrow
 frais d'opération \nearrow

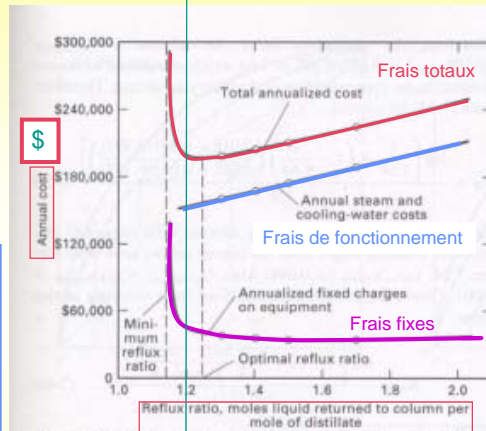


Figure 7.22 Optimal reflux ratio for a representative distillation operation.

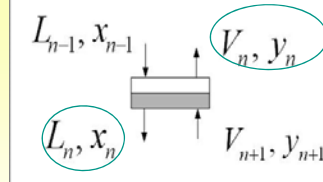
[Adapted from M.S. Peters and K.D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1991).]

Valeur optimale

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

3.13 Efficacité d'un plateau

Le plateau théorique correspond au cas idéal où les courants qui en sortent, V_n et L_n , sont à l'équilibre thermodynamique.



Dans des conditions réelles, les courants V_n et L_n n'atteignent pas toujours cet équilibre. On caractérise cet écart à l'équilibre en définissant l'efficacité de Murphree en phase vapeur par:

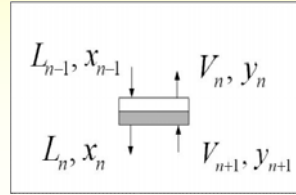
$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

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

3.13 Efficacité d'un plateau (suite)

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

$$E_{ML} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}}$$



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

L'efficacité de Murphree n'est pas une constante.

En utilisant les définitions précédentes on peut envisager une version modifiée de la construction de Mc Cabe et Thiele.

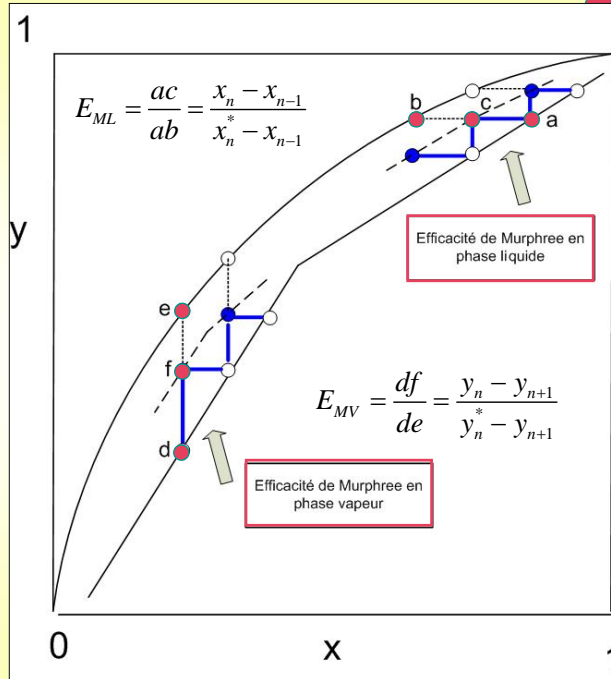
Constructions sur la base des efficacités
- en phase vapeur
- en phase liquide.

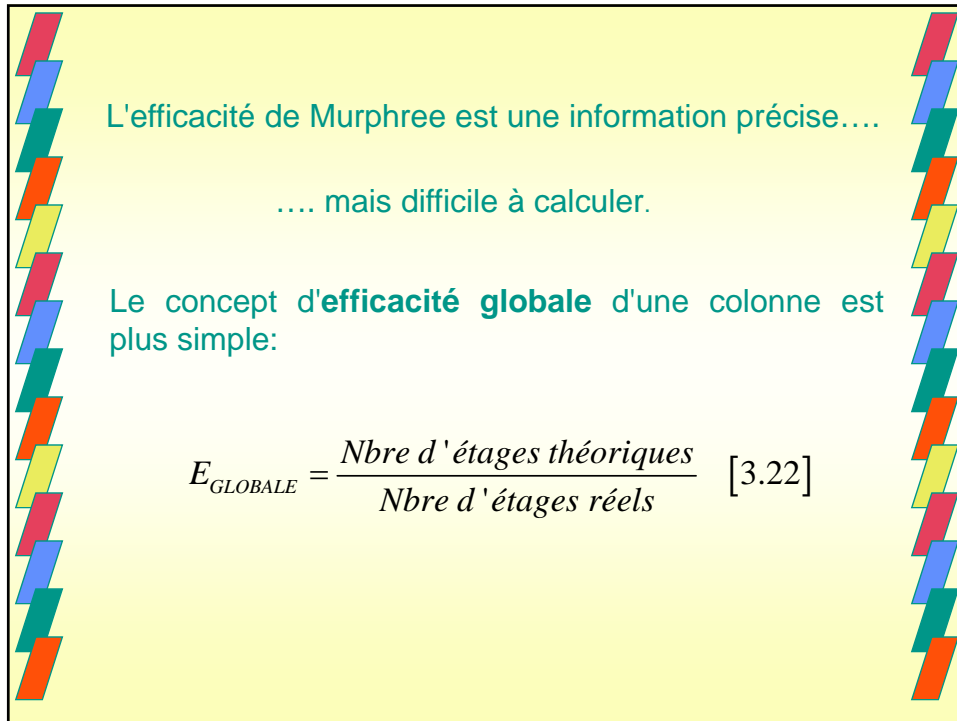
Le liquide qui sort réellement du plateau avec la vapeur correspond au point c tel que

$$E_{ML} = \frac{ac}{ab}$$

Une vapeur correspondant au point a serait en équilibre avec un liquide correspondant au point b.

$$E_{MV} = \frac{df}{de}$$





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

Le concept d'**efficacité globale** d'une colonne est plus simple:

$$E_{\text{GLOBALE}} = \frac{\text{Nbre d'étages théoriques}}{\text{Nbre d'étages réels}} \quad [3.22]$$