

Chapitre 6

Distillation de mélanges multicomposants: méthode abrégée de résolution

- Chapitres 3-4-5: distillation des mélanges binaires.
- Pour les mélanges complexes, résolution des équations de bilans matières, bilans enthalpiques et d'équilibres thermodynamiques de tous les étages.
- Des logiciels comme UniSim ou Aspen permettent de résoudre ces problèmes (résolution exacte mais complexe).
- Solution approximative avec la méthode de **Fenske-Underwood-Gilliland (FUG)** permettant de faire **une conception préliminaire d'une colonne à distiller**.

6.1 Composés clés (clé légère, clé lourde)

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

LK light key

HK heavy key

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

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

Au bouilleur, il faut aussi calculer la température de bulle du résidu et vérifier que cette température est :

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

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

Type de condenseur vs Pression de bulle/rosée du distillat

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

AVANTAGES À AUGMENTER LA PRESSION

augmente la température de bulle du distillat et permet l'utilisation d'un fluide réfrigérant meilleur marché ou d'une plus faible surface d'échange.

en dessous de la pression atmosphérique, l'augmentation de la pression permet de réduire les coûts associés aux équipements nécessaires pour maintenir la basse pression

augmente la densité de la vapeur et permet de réduire le diamètre de la colonne
réduit la taille des conduites de gaz et des vannes

pour les gaz liquéfiés, augmente les températures d'ébullition et permet l'utilisation de matériaux moins dispendieux que ceux utilisés aux basses températures

au dessous de la pression atmosphérique, réduit les risques d'entrée d'air dans la colonne si produits inflammables

INCONVÉNIENTS D'AUGMENTER LA PRESSION

abaisse les volatilités relatives et augmente la difficulté de la séparation

augmente la température au bouilleur:
- favorise les problèmes d'encrassement, de décomposition ou de polymérisation

- nécessite au bouilleur un fluide caloporteur ayant une plus haute température et/ou un échangeur avec une plus grande surface d'échange

au dessus de la pression atmosphérique, augmente les risques de fuite vers l'extérieur (problème de sécurité pour des fluides toxiques ou inflammable)

au dessus de 100 psig (6.8 atm) , augmente l'épaisseur de la paroi et donc les coûts de la colonne (pas d'effet si $p < 100$ psig)

6.3 Nombre minimum de plateaux

Le nombre minimum de plateaux est une information importante dans la séparation d'un mélange complexe. Ce nombre minimum correspond au fonctionnement de la colonne à reflux total.

$$\text{Bilan total: } V_{n-1} - L_n = 0 \Rightarrow V_{n-1} = L_n \quad [6.1]$$

Bilan partiel par rapport au composé i :

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

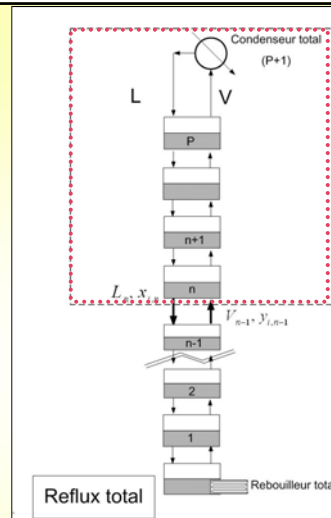
$$y_{i,n-1} L_n - x_{i,n} L_n = 0$$

$$\Rightarrow y_{i,n-1} = x_{i,n} \quad [6.2]$$

Équilibre thermodynamique:

$$y_{i,n} = K_{i,n} x_{i,n} \quad [6.3]$$

Utilisons 6.2 et 6.3 en partant du bas de la colonne et en remontant:



$$y_{i,n} = K_{i,n} x_{i,n} \quad \text{et} \quad y_{i,n-1} = x_{i,n}$$

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

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

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

.....

$$y_{i,n} = K_{i,n} K_{i,n-1} K_{i,n-2} \dots K_{i,3} K_{i,2} K_{i,1} x_{i,1}$$

$$y_{j,n} = K_{j,n} K_{j,n-1} K_{j,n-2} \dots K_{j,3} K_{j,2} K_{j,1} x_{j,1}$$

calculons $\left(\frac{y_{i,n}}{y_{j,n}}\right)$ sachant que $(\alpha_{ij})_n = \left(\frac{K_i}{K_j}\right)_n = \alpha_n$

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

Équation 6.2:

$$\frac{y_{i,n}}{y_{j,n}} = \alpha_n \alpha_{n-1} \alpha_{n-2} \dots \alpha_2 \alpha_1 \left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}} \right) \quad \begin{array}{l} y_{i,n} = x_{i,n+1} \\ y_{j,n} = x_{j,n+1} \end{array}$$

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

Au dernier étage $n=N_{\min}$

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

Si la volatilité reste constante dans la colonne $\alpha_k \approx \text{constante} = \alpha_{ij}$

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

$$N_{\min} = \left[\log \left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \right) \left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right) \right] / \log \alpha_{ij}$$

on choisit i clé légère et j clé lourde: Équation de Fenske

$$N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{x_{i,N_{\min}+1} x_{j,1}}{x_{i,1} x_{j,N_{\min}+1}} \right)}{\log \alpha_{ij}} = \frac{\log \left(\frac{x_{i,D} x_{j,B}}{x_{i,B} x_{j,D}} \right)}{\log \alpha_{ij}} \quad [6.6]$$

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

$$\left(\frac{x_{i,D}}{x_{j,D}} \right) = \left(\frac{d_i}{d_j} \right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{x_{i,B}}{x_{j,B}} \right) = \left(\frac{b_i}{b_j} \right)$$

$$N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{d_i \cdot b_j}{d_j \cdot b_i} \right)}{\log \alpha_{ij}} \quad [6.7]$$

Estimation de la volatilité

La volatilité change avec la température.

La volatilité moyenne peut être estimée de différentes façons:

- valeur de la volatilité à une température moyenne

$$T_{\text{moyen}} = (T_{\text{tête}} + T_{\text{pied}}) / 2$$

- volatilité à la température de l'alimentation

- moyenne arithmétique: $\alpha_{\text{moyen}} = (\alpha_{\text{tête}} + \alpha_{\text{pied}}) / 2$

- moyenne géométrie de la volatilité:

$$\alpha_{\text{moyen}} = (\alpha_{\text{tête}} \cdot \alpha_{\text{pied}})^{1/2}$$

$$\alpha_{\text{moyen}} = (\alpha_{\text{tête}} \cdot \alpha_{\text{alimentation}} \cdot \alpha_{\text{pied}})^{1/3}$$

6.4 Répartitions des autres composés (non-clés)

Choisissons la clé lourde comme référence et utilisons la loi de Fenske (equ. 6.7) pour tous les couples (i,r) où i est un composé non-clé:

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

$$f_i = d_i + b_i$$

$$d_i = f_i - b_i$$

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

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

6.5 Reflux minimum

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

6.5 Reflux minimum (suite)

On cherche (par itération) la valeur du paramètre θ tel que

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

on choisit comme référence la clé lourde et les volatilités sont estimées à la température moyenne de la colonne. Le paramètre q , qui caractérise l'état thermodynamique de l'alimentation par rapport à ceux de la vapeur et du liquide est défini par l'équation 3.15 et peut se calculer avec les équations 3.16 ou 3.17 (voir chapitre 3). Et le reflux minimum est donné par:

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

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

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

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

•R étant choisi, on détermine N, nombre réel de plateaux.

•Gilliland (Ind. Eng. Chem 1940;32 :1220) a tracé la variation du paramètre $Y=(N-N_{\min})/(N+1)$. en fonction du paramètre $X=(R-R_{\min})/(R+1)$

•Les résultats de Gilliland ont été corrélés par Eduljee (Hydro. Proc. 1975; 54 (9) 120) suivant:

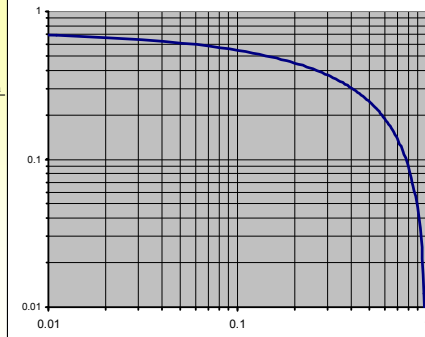
$$Y = 0.75 - 0.75 X^{0.5668}$$

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

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

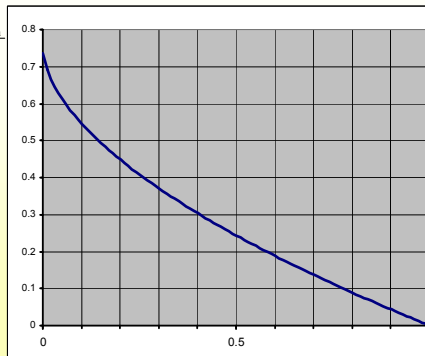
$$Y = 0.75 - 0.75 X^{0.5668}$$

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



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

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



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

6.7 Position du plateau d'alimentation

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

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

$$N_R + N_S = N$$

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