

PREMIÈRE PARTIE

SÉPARATION DE MÉLANGES HOMOGÈNES PAR DISTILLATION

La distillation est le sujet de nombreux articles et ouvrages scientifiques, souvent d'une grande complexité. Le domaine scientifique est vaste. En effet, le dimensionnement des colonnes permettant la séparation de mélanges simples ou complexes, mais également l'intégration thermique des procédés de distillation et la conception optimale de trains de séparation sont d'une grande importance économique.

La première partie de cet ouvrage constitue une introduction à la séparation de mélanges homogènes par distillation. Il ne traite que des aspects assez simples. Le document a été élaboré en s'appuyant sur différents ouvrages, dont la Section 13 du Perry's Chemical Engineer's Handbook de Doherty *et al.* (1) ainsi que les ouvrages de Gorak et Sorensen (2), de Wankat (3), de Petlyuk (4), de Benitez (5), de Seaders, Henley et Roper (6), de Mersmann, Kind et Stichlmair (7) et de Kiss (8). Cette première partie est divisée en sept chapitres, dont le contenu peut être résumé comme suit.

- i. Le Chapitre I rassemble quelques éléments de thermodynamique des équilibres liquide-vapeur, indispensables à la compréhension de la séparation de mélanges homogènes par distillation. Ce chapitre est concis et ne saurait se substituer à un cours de thermodynamique des équilibres entre phases.
- ii. Le Chapitre II propose une introduction à la distillation continue simple et à la distillation continue fractionnée. Des modèles de différentes complexités et des corrélations permettant le prédimensionnement des installations sont présentés. Ceci d'une part pour la distillation de mélanges binaires et d'autre part pour la distillation de mélanges multiconstituants.
- iii. Le Chapitre III présente des éléments concernant la distillation discontinue. La distillation discontinue simple et la distillation discontinue fractionnée sont abordées. Des méthodes de dimensionnement simples sont présentées.
- iv. Une introduction à l'analyse graphique de la distillation de mélanges ternaires par l'établissement et l'utilisation de réseaux de courbes de résidus est présentée dans le Chapitre IV.
- v. Le Chapitre V présente différentes méthodologies employées afin de séparer des mélanges complexes, azéotropiques ou à faible volatilité relative. La distillation avec variation de pression, la distillation azéotropique hétérogène et la distillation extractive sont abordées. La distillation réactive est également évoquée.

- vi. Le Chapitre VI aborde l’empreinte énergétique caractérisant la distillation et les méthodologies qui ont été développées afin de la minimiser. Les différents moyens d’intégration thermique que l’on peut associer à la distillation sont abordés.
- vii. Le Chapitre VII présente enfin une introduction à la conception de schémas de séparation, permettant la séparation par distillation de mélanges zéotropiques multiconstituants.

La séparation par distillation fractionnée est mise en œuvre au sein de contacteurs gaz – liquide dédiés, les colonnes à plateaux et les colonnes à garnissage. La compréhension et la caractérisation de l’hydrodynamique des écoulements au sein des colonnes et l’évaluation des caractéristiques de transfert de matière gaz-liquide sont essentielles au dimensionnement des installations. Ces aspects ne sont pas abordés dans cet ouvrage. Ils sont abordés par l’auteur dans le Chapitre XVIII de l’ouvrage *Opérations polyphasiques en génie des procédés, hydrodynamique, transferts, réactions, séparations mécaniques* (9).

I. Éléments thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur

La séparation par distillation repose sur les caractéristiques de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et vapeur. La compréhension et la connaissance des conditions d'équilibre sont de ce fait essentielles. Dans un souci de concision et malgré l'importance qu'il convient d'accorder à l'estimation des caractéristiques de l'équilibre thermodynamique, ce chapitre est limité à la présentation de quelques notions, nécessaires à la compréhension et à la modélisation des procédés de distillation. Le lecteur souhaitant approfondir ses connaissances dans le domaine de la thermodynamique des équilibres entre phases devra consulter des écrits dédiés à la thématique (10), (11).

I.1 Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

Les caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange constitué de plusieurs composés chimiques dépendent des caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur des composés purs et de l'interaction de ces composés au sein du mélange. Quelques caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur des corps purs sont brièvement présentées ci-dessous.

I.1.1 Température d'ébullition normale des composés organiques et de l'eau

La température d'ébullition d'un liquide constitué d'un corps pur est fonction de la pression du système. Si la pression augmente, la température conduisant à l'ébullition du liquide augmente également. Ainsi, à une pression de 1 atm, soit 1,01325 bars, l'eau bout à 100,0 °C, mais dans un autocuiseur, dans lequel la pression peut être élevée jusqu'à 1,8 bars, la température d'ébullition de l'eau peut monter jusqu'à 117 °C.

La température d'ébullition normale est définie comme la température d'ébullition du corps pur, lorsque la pression du système est égale à la pression normale. La pression normale a été anciennement fixée à 1 atm puis, en 1982, à 1 bar. Toutefois, il est resté usuel d'indiquer comme température d'ébullition normale, la température d'ébullition à 1 atm. La différence entre les températures d'ébullition à 1 bar et à 1 atm est faible, environ 0,4 °C.

La valeur de la température d'ébullition normale permet de classer les corps purs selon leur facilité à s'évaporer, qui est d'autant plus grande que leur température d'ébullition normale est faible. Ainsi, à 1 atm, la température d'ébullition de l'éthanol est de 78,4 °C, alors que celle de l'eau est de 100,0 °C. L'éthanol est plus volatil que l'eau.

La température d'ébullition normale des composés organiques augmente, à polarité donnée, avec leur masse molaire et, à masse molaire donnée, avec leur polarité. L'évolution de la température d'ébullition normale avec la masse molaire est présentée sur la Figure I-1 pour quelques composés organiques couramment rencontrés en pétrochimie et en raffinage. Les composés organiques sont regroupés par familles, selon leur structure et l'éventuel groupement fonctionnel qui les caractérise. La Figure I-1 peut être commentée comme suit.

- i. Pour des composés d'une même famille, l'évolution de la température d'ébullition normale avec la masse molaire est pratiquement linéaire.
- ii. Les courbes formées par les hydrocarbures linéaires saturés et insaturés, alcanes, alcènes et alcyne sont pratiquement confondues.
- iii. Les courbes formées par les cycloalcanes, les cycloalcènes et les alkylbenzènes sont également pratiquement confondues. Elles sont situées au-dessus des courbes formées par les hydrocarbures saturés et insaturés linéaires.
- iv. Les courbes formées par les composés organiques portant des groupements polaires, aldéhydes, alcools ou acides carboxyliques sont situées au-dessus des courbes formées par les hydrocarbures peu polaires, linéaires ou cycliques. Ceci montre que la polarité conduit, à masse molaire donnée, à une augmentation de la température d'ébullition des corps. L'effet est important. Ainsi, la température d'ébullition normale du butane, dont la masse molaire est de 58 g mol^{-1} , est de $-1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, alors que celle de l'acide acétique, dont la masse molaire est de 60 g mol^{-1} , est de $118 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- v. L'eau est un composé très polaire. De ce fait, sa température d'ébullition est très élevée, au regard de sa faible masse molaire.

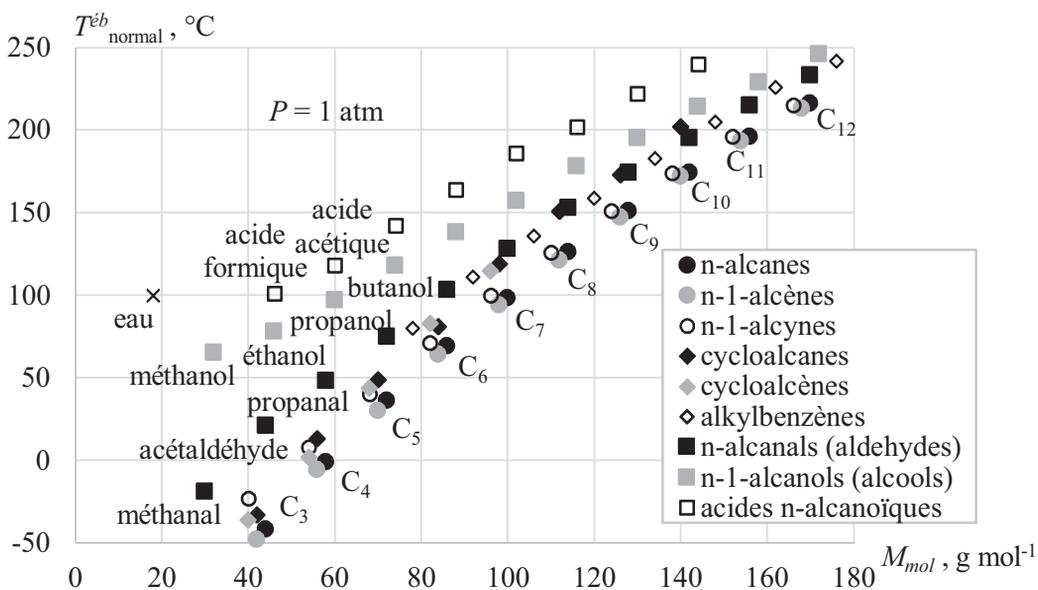


Figure I-1 : Évolution de la température d'ébullition normale avec la masse molaire

I.1.2 Enthalpie molaire de vaporisation des corps purs

L'enthalpie molaire de vaporisation d'un composé, aussi appelée chaleur latente molaire d'évaporation, est la quantité d'énergie nécessaire pour vaporiser une mole du composé. C'est une grandeur importante dans l'analyse des procédés de séparation par distillation.

L'enthalpie molaire de vaporisation est fonction de la température à laquelle se produit le changement d'état. Dans le domaine diphasé, dans lequel le liquide est bouillant et la vapeur est saturante, la pression du système impose sa température et vice-versa. Pour cette raison, l'enthalpie de vaporisation d'un corps pur peut être vue indifféremment comme une fonction de la température ou de la pression. L'enthalpie molaire de vaporisation diminue lorsque la pression ou la température augmentent pour devenir nulle au point critique. Des éléments concernant son estimation sont regroupés dans le Tableau I-1. Le Tableau I-1 peut être commenté comme suit.

- i. L'enthalpie molaire de vaporisation d'un corps pur peut être corrélée à la température à laquelle se produit le changement d'état. La forme de corrélation proposée par la banque de données DIPPR fait intervenir la température réduite.
- ii. Si l'on connaît l'enthalpie de vaporisation d'un composé à une température, ainsi que sa température critique, l'enthalpie de vaporisation pour une autre température peut être estimée par la formule de Watson.
- iii. La formule de Watson indique que l'enthalpie de vaporisation varie d'autant plus lentement avec la température, qu'on est éloigné des conditions critiques.
- iv. La valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation de composés organiques à leur température d'ébullition normale peut être estimée par la règle de Trouton. Cette règle stipule l'indépendance de l'entropie molaire de vaporisation de la nature chimique du composé. En effet, loin des conditions critiques, l'augmentation de l'entropie lors de la vaporisation est, sauf exception, principalement liée à la variation du volume libre entre les phases liquide et vapeur. Or, cette variation ne dépend que très peu de la nature du composé vaporisé.
- v. Il s'avère que l'entropie molaire de vaporisation augmente lentement avec la température d'ébullition normale. La valeur de la constante de Trouton augmente de ce fait avec la température d'ébullition normale. L'expression de Kistiakowsky est reportée. Elle rend compte de cette variation pour des composés non polaires.
- vi. La valeur de la constante de Trouton est plus élevée pour des composés polaires, comme l'eau ou les alcools, car ces composés forment des liaisons hydrogène en phase liquide. La destruction de ces liaisons lors de la vaporisation demande une énergie supplémentaire, conduisant à l'augmentation de l'entropie de vaporisation.

La règle de Trouton permet d'estimer l'enthalpie molaire normale de vaporisation des composés non polaires à partir de leur température d'ébullition normale. Ceci est illustré sur la Figure I-2, sur laquelle les valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire normale de

vaporisation, régressées par des corrélations de la banque de données DIPPR, sont comparées aux valeurs de l'enthalpie molaire normale de vaporisation estimées par la règle de Trouton. Les valeurs de C_{Tr} sont celles présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Enthalpie molaire de vaporisation de corps purs et règle de Trouton

Élément développé		Expression	
VARIATION DE L'ENTHALPIE MOLAIRE DE VAPORISATION AVEC LA TEMPÉRATURE ^{1,2} FORME DE CORRÉLATION DE LA BANQUE DE DONNÉES DIPPR.		$\Delta H_{vap} = C_1 (1 - T_r)^X$ $X = C_2 + C_3 T_r + C_4 T_r^2 + C_5 T_r^3$ ΔH_{vap} Enthalpie molaire de vaporisation, J mol ⁻¹ T_r Température réduite, $T_r = T^{éb} / T^{critique}$ $T^{éb}$ Température d'ébullition du corps pur, K $T^{critique}$ Température critique du corps pur, K C_1 à C_5 Constantes tabulées, déterminées par régression	
FORMULE DE WATSON ²		$\frac{\Delta H_{vap1}}{\Delta H_{vap2}} = \left(\frac{1 - T_{r1}}{1 - T_{r2}} \right)^{0,38}$	
LIEN ENTRE L'ENTHALPIE ET L'ENTROPIE MOLAIRES DE VAPORISATION		$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T^{éb}}$ ΔS_{vap} Entropie molaire de vaporisation, J mol ⁻¹ K ⁻¹	
RÈGLE DE TROUTON : INVARIANCE DE L'ENTROPIE MOLAIRE DE VAPORISATION DES CORPS PURS DANS LES CONDITIONS NORMALES ³		$\frac{\Delta S_{vap\ normal}}{R} = \frac{\Delta H_{vap\ normal}}{RT_{normal}^{éb}} = C_{Tr}$ normal Dans les conditions normales R Constante des gaz parfaits, $R = 8,314$ J mol ⁻¹ K ⁻¹ $T_{normal}^{éb}$ Température d'ébullition du corps, K C_{Tr} Constante de Trouton, -	
VALEUR DE LA CONSTANTE DE TROUTON ³	COMPOSÉS NON POLAIRES	Valeur originelle	$C_{Tr} = 10,5 \pm 0,5$
	COMPOSÉS POLAIRES	Valeur selon Kistiakowsky (12)	$C_{Tr} = 4,4 + \ln T_{normal}^{éb}$
		Eau $C_{Tr} = 13,1$; Éthanol $C_{Tr} = 13,2$	
ENTHALPIE MOLAIRE DE VAPORISATION À 1 ATM PAR LA RÈGLE DE TROUTON		$\Delta H_{vap\ normal} = \Delta S_{vap\ normal} T_{normal}^{éb} = RC_{Tr} T_{normal}^{éb}$	
1. Le corps étant pur, la valeur de $T^{éb}$ impose la valeur de P^{sat} . 2. Il s'avère que la courbe $\Delta H_{vap} = f(T_r)$ a une même allure pour tous les composés. - Loin du point critique on observe une diminution progressive de ΔH_{vap} avec $T^{éb}$. - Au point critique, soit pour $T_r = 1$, on a $\Delta H_{vap} = 0$. 3. La règle étant ancienne, les conditions normales étaient définies à 1 atm.			

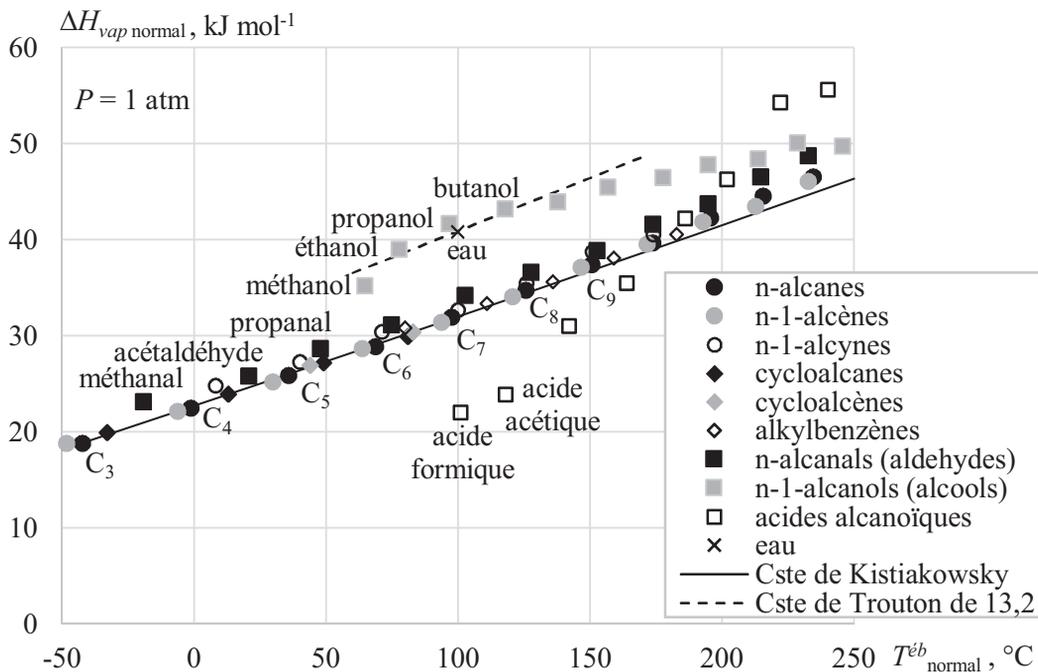


Figure I-2 : Évolution de l'enthalpie molaire normale de vaporisation avec $T_{normal}^{éb}$

La Figure I-2 peut être commentée comme suit.

- Pour une polarité donnée, l'enthalpie molaire normale de vaporisation augmente avec la température d'ébullition normale du composé considéré.
- À température d'ébullition normale donnée, l'enthalpie de vaporisation des composés polaires est plus élevée que celle des composés non polaires. L'écart augmente avec la polarité. Ainsi, à température d'ébullition normale donnée, les alcools ont des enthalpies de vaporisation plus élevées que les aldéhydes.
- Les acides carboxyliques à faible nombre de carbones présentent un comportement particulier. Leur faible enthalpie molaire de vaporisation est due à la formation de dimères en phase gaz.

I.1.3 Pression de vapeur saturante des corps purs

Si un corps pur est dans le domaine diphasé, on peut associer à chaque température du mélange une pression unique. Par convention, on parle de la température d'ébullition du liquide et de la pression de vapeur saturante du gaz. On notera que, les deux phases étant en équilibre et donc à la même température et à la même pression, ces grandeurs sont respectivement identiques à la température de rosée de la vapeur et à la pression de bulle du liquide.

Comme l'enthalpie molaire de vaporisation, la pression de vapeur saturante des corps purs est liée aux lois de la thermodynamique. Des éléments concernant ces lois ainsi que différentes relations permettant d'estimer la pression de vapeur saturante sont présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Estimation de la pression de vapeur saturante de corps purs

Élément développé		Expression
VARIATION DE LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE AVEC LA TEMPÉRATURE	ÉQUATION DE CLAUSIUS ¹	$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta S_{vap}}{\Delta V_{mol\ vap}} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V_{mol\ vap}}$ $\Delta V_{mol\ vap}$ Différence entre les volumes molaires de la vapeur saturante et du liquide bouillant, m ³ mol ⁻¹ P^{sat} Pression de vapeur saturante à T, Pa
	ÉQUATION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON ²	$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P^{sat} \Delta H_{vap}}{RT^2}$ car $\Delta V_{mol\ vap} \cong \frac{RT}{P^{sat}}$
PRESSION DE VAPEUR SATURANTE ⁴	FORMULE DE RANKINE ³	$\ln\left(\frac{P^{sat}}{P_{normal}}\right) = \frac{\Delta H_{vap\ normal}}{R} \left(\frac{1}{T_{normal}^{éb}} - \frac{1}{T}\right); P_{normal} = 1 \text{ bar}$
	ÉQUATION D'ANTOINE	$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C}$ $A B C$ Coefficients propres au composé, déterminés par régression de valeurs expérimentales ⁵ avec $B > 0$, $T + C > 0$ et $C < 0$ si T est en K
<ol style="list-style-type: none"> 1. Cette relation est toujours valable. 2. Cette relation est valable dans un domaine assez large. 3. La formule est obtenue par l'intégration de l'équation de Clausius-Clapeyron en posant l'invariance de l'enthalpie de vaporisation dans le domaine considéré. 4. D'autres expressions, plus précises, comportant cinq coefficients régressés ou plus, sont proposées dans des banques de données thermodynamiques comme DIPPR. 5. La valeur des coefficients est fonction des unités utilisées pour exprimer P et T. 		

Le Tableau I-2 peut être commenté comme suit.

- i. L'équation de Clausius est une relation thermodynamique exacte. L'équation de Clausius relie la dérivée de la pression de vapeur saturante par rapport à la température à l'enthalpie de vaporisation molaire et à la différence entre le volume molaire du liquide bouillant et celui de la vapeur saturante.
- ii. Loin des conditions critiques, le volume molaire du liquide bouillant est faible comparé à celui de la vapeur saturante. Dans ces conditions, la variation de la pression de vapeur saturante peut être estimée par l'équation de Clausius-Clapeyron.