

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : **Génie des Procédés**

Option : Génie Chimique

**CALCUL D'UN EQUILIBRE BINAIRE  
LIQUIDE-VAPEUR SOUS PRESSION  
RELATIVEMENT ELEVEE ( $P=1.6 \text{ atm}$ )**

Présenté par :

NOUAR ABDALLAH

Devant le jury composé de :

President : Mr.NEDJAR Zoheir

Encadreur : Mr. BENDJAOUAHDOU Chaouki

Examineur : M<sup>eme</sup> DHIAFI Malika

Promotion Juin 2016

# REMERCIEMENTS

**A ma directrice et présidente du thèse,**

**Mr. BENDJAOUHDOU CHAOUKI**

*« Vous m'avez fait l'honneur d'accepter la direction de ma thèse. Je vous adresse mes plus sincères remerciements pour votre accueil et vos conseils lors de la réalisation de ce travail »*

**A mon jury,**

*« Nous sommes tout reconnaissants à la présidente de jury **Mr .NEDJAR ZOHEIR** de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury»*

*« Egalement ; nos remerciement les plus vifs au membre de jury **M<sup>eme</sup> DHIAFI Malika** pour avoir accepté de juger notre travail»*

**A mes parents,**

*« Qui m'ont aidé par leur extrême affection, leur soutien inconditionnel et leurs conseils avisés à avancer dans mes études et dans ma vie »*

**A mon frère,**

*« Pour leur bonne humeur contagieuse et leur présence dans les moments difficiles »*

**A tous les miens,**

*«Je remercie tous ceux et toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, surtout :*

*L'université **Mohamed Khider –Beskra**, particulièrement le département de chimie industrielle, la direction, les enseignants et tous les employés» .*

***Merci,à tous .....***

# Dédicaces

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire*

*"Ya Kayoum "*

*A mon père djamel, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les garde et les protège.*

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...*

*Pour espérer que deviendra réalité*

*A mes adorables sœur: ma chère wrida*

*A mon frère lakhdar*

*A toute ma famille NOUAR, veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon Affection*

*A toutes mes ami(e)s surtout:*

*ala, badri , kimo, brahim, adel , mohamed, youcef, ammar, kador, katia, talal, nabil, abdelbasset, chaokj, idris,*

*oussama, et les plus chers à mon cœur rafik,*

*Que je considère comme des frères.*

*A tous mes professeurs*

*A tous ceux qui me sont chères.*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Je dédie ce travail.*

# SOMMAIRE

Dédicaces.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale.....	v

## Chapitre I : Généralité sur la distillation

I.1. Introduction.....	2
I.2. Définition de la distillation.....	2
I.3. Principe de distillation.....	3
I.4. L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange.....	3
I.4.1. propriétés d'un corps pur.....	4
I.4.2. solution idéal.....	5
I.4.2.1. loi de Henry.....	5
I.4.2.2. loi de Raoult.....	5
I.4.2.3. loi de Dalton.....	6
I.4.3. systèmes réelles.....	6
I.4.4. azéotropes.....	7
I.5. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur.....	7
I.6. Relations thermodynamique.....	8
I.6.1. coefficient de partage.....	8

---

I.6.2. volatilité relative .....	9
I.6.3. calcul du point de bulle et du point de rosée .....	10
I.7. Mode opératoire de la distillation .....	10
I.7.1. distillation en mode continue .....	10
I.7.2. distillation en mode discontinue .....	11
I.8. Principales composantes d'une colonne de distillation .....	11
I.8.1. le rebouilleur .....	12
I.8.2. le condenseur .....	13
I.8.3. colonne interne .....	13
I.8.3.1 les plateaux .....	13
a- plateaux perforés .....	14
b- plateaux à soupapes .....	14
c- plateaux à calottes .....	14
I.8.3.2. les colonnes à remplissage où colonnes à garnies .....	15
I.9. Types de distillation .....	15
I.9.1. distillation réactive .....	15
I.9.1.1. le rôle de distillation réactive .....	16
I.9.2. distillation extractive .....	16
I.9.3. hydrodistillation .....	17
I.9.4. distillation continue .....	17
I.9.5. distillation discontinue .....	18
I.9.6. distillation à membrane .....	18
I.9.7. distillation sous pression réduite .....	19
I.10. Avantages de distillation .....	19
I.11. Inconvénients de distillation .....	20
I.12. Facteurs favorisant le choix de la distillation .....	20

---

## Chapitre II : Étude de l'équilibre liquide-vapeur

II.1 Introduction .....	21
II.2 Mélanges binaires idéaux et non idéaux.....	21
II.2.1 Mélange binaire idéal .....	21
II.2.1.1 Propriétés d'un mélange idéal .....	21
II.2.1.1.1 Propriétés d'un mélange idéal un phase liquide .....	22
II.2.1.1.2 Propriétés d'un mélange idéal un phase vapeur .....	23
II.2.1.2 Diagramme isotherme .....	24
II.2.1.3 Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur .....	24
II.2.2 Mélange binaire non idéal .....	25
II.2.2.1 Mélange à volatilité relative voisine .....	26
II.2.2.2 Les fugacités .....	26
II.2.2.2.1 Les fugacités dans la phase vapeur .....	27
II.2.2.2.2 Les fugacités dans la phase liquide .....	28
II.2.2.3 Coefficients d'activité .....	29
II.3 Choix du procédé selon le type de mélange à séparer .....	30

## Chapitre III : Présentation de l'équilibre liquide-vapeur du binaire éthane – éthylène

III.1 Introduction .....	32
III.2 Calcul de la courbe d'équilibre dans le Cas où la phase vapeur est idéale .....	32
III.3 Cas où la phase vapeur est non idéale.....	33
III.4 Calcul pratique des fugacités .....	34

---

## Chapitre. IV :Résultats et discussion

IV.1 Calculs du la fugacité et du coefficient de fugacité de l'éthylène .....	36
IV.2 Calculs du la fugacité et du coefficient de fugacité de l'éthane .....	36
IV.3 Détermination de la courbe d'équilibre $y = f(x)$ .....	37
IV.4 Principes de la méthode graphique de McCabe-Thiele .....	38
Conclusion générale .....	41

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure. I. 1	Diagramme d'état d'un corps pur	4
Figure I. 2	Diagramme d'équilibre pour des systèmes zéotropique et azéotropique.	7
Figure. I. 3	Diagramme binaire isobare	8
Figure. I. 4	Diagramme d'équilibre x-y à pression constante	9
Figure. I. 5	Schéma typique d'une colonne de distillation	12
Figure. I. 6	Schéma du rebouilleur	12
Figure. I. 7	Schéma du condenseur	13
Figure. I. 8	Colonne à plateaux et agrandissement d'une partie de deux plateaux	14
Figure .I. 9	Plateaux à calottes	14
Figure. I. 10	Différents types de garnissage en vrac	15
Figure .II. 1	Equilibres liquide-vapeur homogènes d'un mélange binaire idéal à volatilité relative considérée constante	22
Figure. II. 2	Diagramme isotherme et Diagramme isobare	24
Figure. II. 3	Digramme isobare d'équilibre liquide-vapeur	25
Figure. II. 4	Procédés de distillation pour la séparation des mélanges binaires	31
Figure. III. 1	L'abaque de HOUGEN et WATSON	35
Figure. IV. 1	courbes d'équilibre pour le binaire éthane-éthylène dans le cas où la phase gaz est idéal et non-idéal	39
Figure. IV. 2	Digramme isobare d'équilibre liquide-vapeur	39
Figure. IV. 3	Procédés de distillation pour la séparation des mélanges binaires	40



## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau.III.1	pression de vapeur saturante $P_S$ en fonction de la température	32
Tableau.III.2	coefficient de volatilité en fonction de la température	33
Tableau.III.3	$y$ en fonction de $x$ pour le binaire éthylène-éthane	33
Tableau. IV.1	fugacité et coefficient de fugacité de l'éthylène en fonction de la température	36
Tableau. IV.2	fugacité et coefficient de fugacité de l'éthane en fonction de la température	37
Tableau .IV.3	fraction molaire en phase liquide, $x$ , et en phase gaz, $y$ , du constituant le plus volatil (éthylène)	37

**Résumé:**

L'objectif de ce travail a été de calculer un équilibre liquide-vapeur du binaire éthylène-éthane dans le cas où la phase vapeur se comportait d'une manière idéale et dans le cas où elle se comportait d'une façon non-idéale. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que les deux courbes d'équilibre, déterminées dans les deux cas de l'idéalité et de la non-idéalité de la phase vapeur, diffèrent notablement l'une de l'autre et cela a influé sur le nombre de plateaux nécessaires pour faire la distillation du binaire étudié.

**Mots clés :** équilibre liquide-vapeur, courbes d'équilibre, idéalité, non-idéalité, distillation.

**Abstract:**

The objective of this work was to calculate a liquid –vapor equilibrium of an éthylène-éthane binary mixture in the case where the vapor phase is ideal and in the case where it is not ideal. The obtained results show that the equilibrium curves determined in the two cases of ideality and no-ideality of the vapor phase are different and this fact impacts on the value of the trays number necessary to distillate the studied binary mixture.

**Key words:** liquid –vapor equilibrium, equilibrium curves, ideality, non-ideality, distillation.

**ملخص:**

هدف هذا العمل كان حساب توازن سائل-بخار لخليط ثنائي إيثان-إيثيلان في حالة مثالية وعدم مثالية الطور البخاري. النتائج المتحصل عليها تشير أن منحنيات التوازن المتحصل عليهما في حالة مثالية وعدم مثالية الطور البخاري مختلفتان و هذا يؤثر على قيمة عدد الصفائح اللازمين لتقطير الخليط الثنائي المدروس.

**الكلمات المفتاحية :** توازن سائل - بخار، منحنيات التوازن، مثالية، عدم مثالية، تقطير.

---

# **Introduction générale**

---

## **Introduction générale**

Les équilibres entre deux phases différentes sont d'une importance fondamentale pour la conception des appareils de séparation destinés à séparer des constituants à des degrés de pureté prédéterminés. L'étude et la compréhension des équilibres liquide-vapeur est à la base du calcul des appareils de séparation intervenant dans des opérations unitaires telles que l'absorption et la distillation.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier un équilibre liquide-vapeur pour un binaire éthylène-éthane dans le cas où la phase vapeur se comporterait d'une manière idéale et dans le cas où elle se comporterait d'une façon non-idéale, c'est-à-dire comme un mélange de gaz réels. Le calcul de l'équilibre liquide-vapeur se résumera essentiellement à la détermination des courbes d'équilibre  $y = f(x)$  du binaire étudié dans les cas de l'idéalité et de la non-idéalité de la phase vapeur. Une fois ces deux courbes établies, on calculera le nombre de plateau théoriques nécessaires à la distillation du binaire étudié et on comparera le nombre de plateaux obtenu pour chaque cas et cela afin de mettre en évidence l'influence de la non-idéalité de la phase gaz.

# *Chapitre I*

---

**GENERALITES SUR LA  
DISTILLATION**

---

## Chapitre I: Généralité sur la distillation

### I.1. Introduction

La distillation est une méthode de séparation la plus importante dont dispose le génie chimique. Cette opération permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange homogène liquide, en mettant à profit la différence de volatilité des constituants [1].

La distillation est une opération double; après chauffage jusqu'à l'ébullition, la phase vapeur surmontant le liquide bouillant et en équilibre avec celui-ci et n'a pas la même composition. Par condensation de la phase vapeur, on obtient un liquide nommé *distillat* ou *extrait* (dit aussi produit de tête) dont la composition diffère de celle du mélange initial. La phase liquide non évaporée constitue le résidu ou le raffinat (appelée également produit de pied ou de fond) [1].

### I.2. Définition de la distillation

La distillation est une opération physique de séparation, elle permet de fractionner un mélange complexe en plusieurs produits en exploitant leurs différences de volatilités, de température d'ébullition et de densité, ces produits sont répartis selon les besoins dans :

- Le distillat **D**, obtenu en tête de colonne ; il est surtout riche en constituants volatiles.
- Les produits intermédiaires, obtenus par des soutirages latéraux dans la colonne, leurs compositions dépendent des positions du soutirage dans les deux zones de la colonne : l'épuisement, la rectification.
- Le résidu **R**, sorti en fond de colonne, il contient beaucoup plus les constituants lourds.

La simplicité du procédé et le prix de revient relativement acceptable font de la distillation une opération de base dans les processus d'élaboration des produits chimiques et pétroliers ; c'est ainsi qu'en raffinerie, aussi bien que dans les usines pétrochimiques, les colonnes de distillation sont largement présentes, soit au stade de préparation de la charge avant le traitement, soit au stade de fractionnement et purification après le traitement [2].

## I.3. Principe de la distillation

Le principe de la distillation, comme méthode de séparation, est basé sur la différence de volatilité des constituants du mélange à purifier. Dans un mélange binaire non azéotropique (ex. eau – méthanol), le constituant le plus volatil aura la température d'ébullition la plus basse (qualifié de 'léger' ; méthanol,  $T_{eb}=64,5^{\circ}\text{C}$  à 1 atm) et le constituant le moins volatil aura la température d'ébullition la plus haute (qualifié de 'lourd' ; eau,  $T_{eb}=100,0^{\circ}\text{C}$  à 1 atm). La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative  $\alpha_{ij}$  est assez élevée ( $\alpha_{ij}>1,5$ ) [13].

Les phases vapeurs et liquides circulent à contre-courant dans la zone de transfert de matière de la colonne, dans laquelle plateaux ou garnissage sont utilisés pour maximiser le contact interfacial entre les phases [14].

Dans l'industrie, les colonnes contiennent plus de plateaux. L'espace entre les plateaux varie de 0,30 à 0,60 m (12 à 24 in). A partir d'un plateau donné, un contact se crée entre les deux phases vapeur et liquide au fur et à mesure que la vapeur passe à travers les trous dans le plateau perforé et barbote dans le liquide se trouvant sur le plateau, le liquide s'écoule à travers un déversoir vers le plateau inférieur. A partir du plateau de l'alimentation, la vapeur s'enrichit en composé le plus volatil vers les plateaux supérieurs et le liquide s'enrichit en composé le moins volatil vers les plateaux inférieurs [14].

Il faut entendre par mélange complexe, un mélange contenant un nombre fini de constituants, ce nombre pouvant atteindre une vingtaine au maximum. La distillation de ce mélange dans une seule colonne de distillation permet leur séparation en un distillat complexe, riche en constituants légers, et en un résidu complexe, riche en constituants lourds.

Les études abordées ici concernent principalement les mélanges binaires et, de manière plus superficielle, les mélanges complexes (ternaires) ou le principe pour l'essentiel est identique.

## I.4. L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

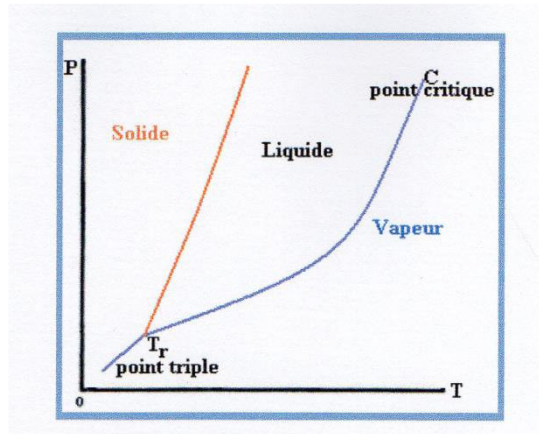
Un mélange binaire est un mélange de deux composés. Il peut contenir :

- Deux substances insolubles
- Deux substances partiellement miscibles
- Deux substances complètement miscibles

- Avec comportement "normal" (sans azéotrope).
- Avec azéotrope [ $\cdot^\circ$ ].

### I.4.1. Propriétés d'un corps purs

La figure (I.1.) représente le diagramme d'état d'un corps pur ; la ligne  $T_rC$ , qui séparé le domaine liquide du domaine gazeux, est appelée courbe de pression de vapeur.



**Figure.I.1.** Diagramme d'état d'un corps pur.

L'équilibre entre deux phases d'un corps pur est défini par l'équation de Clausius et Clapeyron ; dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur et en faisant l'hypothèse que la vapeur obéit à la loi des gaz parfait et que la chaleur latente de vaporisation est constante dans le domaine de température considéré, on peut simplifier et intégrer l'équation de Clausius-Clapeyron qui devient :

$$\ln P = -\frac{\lambda_{tr}}{RT} + C^{te} \quad (I.1)$$

P : pression de vapeur en Torr

$\lambda_{tr}$  : chaleur latente de vaporisation en J/mole

T : température en K

R : constante des gaz parfait en J/mole.K

Cette relation linéaire entre  $\ln P$  et  $\frac{1}{T}$  est très utile pour calculer la pression de vapeur d'un corps pur à diverses températures. Cependant, la chaleur latente de transformation ne peut être considérée raisonnablement comme constante que dans un petit domaine de température ; c'est la raison pour laquelle on utilise fréquemment des équations empiriques



(par ex. (I.2) ou (I.3)) dont les constantes A, B et C sont données pour un domaine de température déterminé [1].

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (\text{I.2})$$

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B + C \ln T \quad (\text{I.3})$$

### I.4.2. Solutions idéales

Une solution est dite « idéale », pour les équilibres liquides-vapeur, lorsqu'il n'y a aucune interaction ou liaison entre les molécules des différentes espèces  $A_i$  en présence. Le mélange des constituants de la solution se fait sans dégagement ni de consommation de chaleur, donc sans variation d'enthalpie du système [2].

La pression de vapeur totale de la solution varie linéairement avec la composition exprimée en fraction molaire, cette condition signifie qu'une solution idéale obéit aux lois de Henry et de Raoult dans tout le domaine de concentration [1].

#### I.4.2.1. loi de Henry

Dans le cas particulier des faibles concentrations, la relation entre la concentration d'un composant dans un mélange liquide et sa pression partielle dans la vapeur (ou le gaz) s'exprime comme une fonction linéaire. Cette relation, dérivée de la loi de Raoult, est connue sous le nom de loi de Henry :

$$P_A = K x_A \quad (\text{I.4})$$

Où : K : constante de Henry du composant A [1].

#### I.4.2.2. loi de Raoult

La loi de Raoult relie la pression partielle d'un composant dans la phase vapeur à sa concentration dans la phase liquide.

$$P_A = P_A^\circ x_A \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$P_A$  : la pression partielle du composant A dans le mélange de gaz ;

$P_A^\circ$  : pression de vapeur du corps A pur ;

$x_A$  : la composition en phase liquide [1].

On constate que la loi de Raoult est un cas particulier de la loi de Henry, où la constante prend la valeur de  $P_A^\circ$  [1].

### I.4.2.3. la loi de Dalton

La loi de Dalton relie la pression d'un composant présent dans un mélange idéal de gaz ou de vapeur à sa pression partielle :

$$P_A = P y_A \quad (\text{I.6})$$

Où :

$P_A$  : est la pression partielle du composant A dans le mélange de gaz, exprimée en unité de force par unité de surface.

$P$  : est la pression totale, exprimée de force par unité de surface,

$y_A$  : est la fraction molaire du composant A dans la phase vapeur [·].

La pression totale de la phase vapeur est la somme des pressions de vapeur partielles des constituants du mélange.

$$P_{\text{tot}} = P_A^{\circ} x_A + P_B^{\circ} (1 - x_A) \quad (\text{I.7})$$

On tire :

$$x_A = \frac{P_{\text{tot}} - P_B^{\circ}}{P_A^{\circ} - P_B^{\circ}} \quad (\text{I.8})$$

En introduisant  $y_A$  dans cette expression, on obtient :

$$P_{\text{tot}} = \frac{P_A^{\circ} P_B^{\circ}}{P_A^{\circ} + (P_B^{\circ} - P_A^{\circ}) y_A} \quad (\text{I.9})$$

### I.4.3. Systèmes réelles

Lorsqu'il existe des interactions moléculaires entre les différentes espèces en solution, l'enthalpie de mélange n'est pas nulle. Par exemple, les forces d'attraction vont conduire à un dégagement de chaleur ; le mélange est alors exothermique. On peut assez facilement relier ce phénomène thermique à une baisse d'activité des constituants en solution due aux forces d'attraction. Inversement des forces de répulsion entre molécules vont déplacer l'équilibre vers la phase vapeur, ce qui traduit une augmentation de l'activité des constituants ( $\alpha_i = P_i/P_i^{\circ}$ ). On constate alors que la loi de Raoult n'est pas applicable ( $P_i \neq P_i^{\circ} x_i$ ) et donc, il faut introduire un terme correctif  $\gamma$ .

Donc :

$$P_A = P_A^{\circ} \gamma_A x_A \quad (\text{I.10})$$

Où :

$\gamma_A x_A = \alpha_A$  : est l'activité de A.

$\gamma_A$  : est le coefficient d'activité de A.

### I.4.4. Azéotropes

Dans les systèmes azéotropiques, les compositions des phases liquides et vapeur sont égales et les compositions ne peuvent pas être séparées par une distillation conventionnelle.

La figure (I.5) montre, pour des systèmes binaires, les diagrammes d'équilibre liquide vapeur ( $x$ - $y$ ), température composition ( $t$ - $x$ ), pression composition ( $p$ - $x$ ) pour des mélanges zéotropiques, azéotropiques avec un point d'ébullition minimale (positif) et azéotropique avec un point d'ébullition maximale (négatif). Le point d'ébullition d'un azéotrope positif est inférieur à ceux de chacun des composants pris à l'état pur. Quand on réalise la séparation d'un mélange de ce type par distillation, le produit de tête de colonne est l'azéotrope [15].

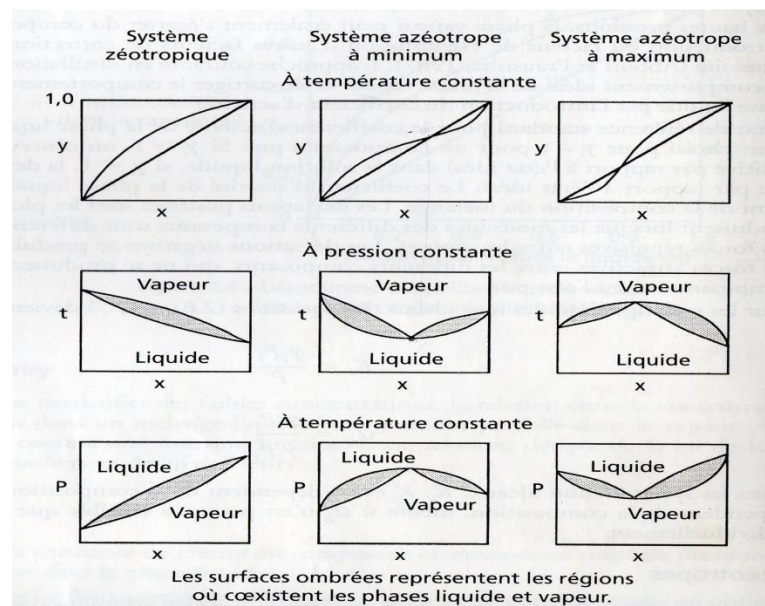


Figure. I.5. Diagramme d'équilibre pour des systèmes zéotropique et azéotropique [15].

### I.5. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire peut être représenté par les diagrammes isobares ou isothermes, donnant les courbes d'ébullition et de rosée.

A pression constante, nous avons le diagramme suivant :

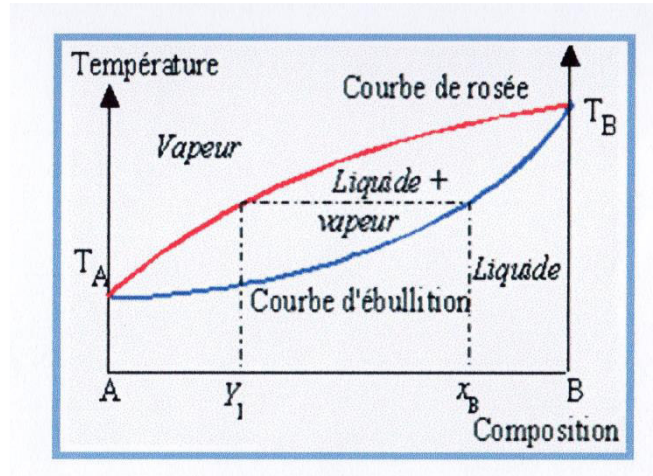


Figure.I.5. Diagramme binaire isobare.

Pour une température donnée, on connaît la concentration  $x$  du liquide (courbe d'ébullition) et la concentration  $y$  de la vapeur (courbe de rosée).

On peut utiliser l'équation (I.11) pour établir le diagramme  $x$ - $y$  :

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P_A^0 x_A + P_B^0 (1-x_A)} \quad (\text{I.11})$$

C'est l'équation d'une hyperbole qui passe par les points  $y_A=0, x_A=0$ , et  $y_A=1, x_A=1$ , l'utilisation de cette formule est peu pratique du fait que la condition :

$P_{\text{tot}} = P_A^0 x_A + P_B^0 (1-x_A)$  doit être respecté. C'est la raison pour laquelle on introduit la quantité ( $\alpha$ ) dans l'équation (I.11).

On obtient l'équation (I.12) qui permet de tracer la courbe  $y_A = f(x_A)$  :

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1+(\alpha-1)x_A} \quad (\text{I.12})$$

## I.6. Relations thermodynamiques

### I.6.1. Coefficient de partage

A l'équilibre, la concentration de tout composant présent dans la phase liquide peut être reliée à sa concentration dans la phase vapeur par le coefficient de partage, aussi appelé « facteur d'équilibre » ou « volatilité absolue » ( $k$ ).

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} \quad (\text{I.13})$$

Où :

$k_A$  : est le coefficient de partage ;

$y_A$  : est la fraction molaire du composant (A) dans la phase vapeur ;

$x_A$  : est la fraction molaire du composant (A) dans la phase liquide.

Les composants les plus volatils dans le mélange ont une valeur de ( $k$ ) plus élevée, tandis que les composants les moins volatils ont une valeur plus faible pour ( $k$ ) [1.1].

### I.1.2. Volatilité relative

Pour la distillation le facteur clef de la séparation est la volatilité relative. Plus la volatilité relative augmente, plus la séparation par distillation sera facile. Elle est définie comme :

$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad (I.12)$$

Où :

$\alpha_{ij}$  : est la volatilité relative du composant ( $i$ ) par rapport au composant ( $j$ ) [1.2].

La volatilité relative est une mesure de la possibilité de séparation d'un mélange, en effet, plus  $\alpha_{ij}$  est grand, plus la courbe d'équilibre du diagramme x-y est éloignée de la diagonale (figure (I.3)) [1.3].

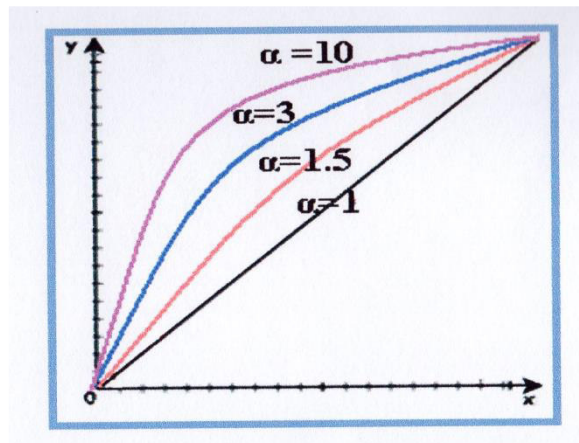


Figure.I.3. Diagramme d'équilibre x-y à pression constante.

On appelle  $x_A$  et  $y_B$  les titres molaires du composé le plus volatil. Les titres sont exprimés en fraction molaires ou en pourcentages massiques : [1.4]

$$\text{Avec : } \begin{cases} x_A + x_B = 1 \\ \text{et} \\ y_A + y_B = 1 \end{cases} \quad (I.15)$$

### I.4.3. Calcul du point de bulle et du point de rosée

Le point de bulle d'un mélange peut être calculé à partir de l'équation :

$$\sum_{i=1}^n K_i x_i = 1, \quad (I.46)$$

Où  $n$  est le nombre de constituants présents dans le mélange.

Le point de rosée d'un mélange, peut être calculé à partir de l'équation :

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1, \quad (I.47)$$

La procédure de calcul est la suivante :

- 1) Considérer une température donnée.
- 2) Déterminer les valeurs de  $K$ .
- 3) Pour le point de bulle, vérifier l'équation (I.46) et pour le point de rosée vérifier l'équation (I.47).

La procédure est itérative jusqu'à satisfaction des deux équations, d'où l'obtention des points de bulle et de rosée [14].

## I.5. Mode opératoire de la distillation

La séparation avec une colonne à plateaux ou à garnissage peut être réalisée de manière continue ou discontinue [15].

### I.5.1. Distillation en mode continu

En distillation continue, un mélange alimente à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être de préférence la plus riche en produit le moins volatil. On récupère en tête de colonne, après condensation, un condensat dont une partie constitue le distillat (de composition faible en produit le moins volatil).

L'élimination du distillat et du résidu s'effectue en continu et l'ensemble des paramètres reste constant (de composition du distillat et du résidu, températures, débits de résidu et de distillat). La plupart des distillations sont conduites en mode opératoire continu, adapté pour les forts tonnages des industries de la chimie lourde et pétrochimie, et fonctionnent en régime permanent [15].

### **I.V.2. Distillation en mode discontinue**

La distillation discontinue ou « distillation batch » est utilisée pour les produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, régénération de solvant et fonctionne en régime transitoire.

Un inconvénient de la distillation discontinue est que, pour un débit de production donné, l'équipement nécessite un bouilleur plus grand. Il demande aussi plus d'attention de la part des opérateurs. Parce que c'est un procédé dynamique, il est plus difficile à contrôler et à modéliser [17].

### **I.V. Principales composantes d'une colonne de distillation**

La colonne de distillation se compose de plusieurs éléments, dont chacun est utilisé soit pour le transfert de chaleur soit pour renforcer le transfert de matière. Une colonne de distillation typique contient plusieurs composantes majeures :

- La coquille verticale où la séparation des composants liquides est réalisée.
- Colonne interne comme les plateaux, les garnissages, les supports de garnissage, les distributeurs de liquide. Ces éléments sont utilisés pour renforcer la séparation des constituants.
- Un rebouilleur pour apporter la vaporisation nécessaire pour le processus de distillation.
- Un condenseur pour refroidir et condenser la vapeur sortante du haut de la colonne.

Un reflux pour tenir la vapeur condensée du haut de la colonne de sorte que le liquide (reflux) peut être recyclé dans la colonne.

Le schéma typique d'une colonne de distillation avec une seule charge et deux produits, est indiqué sur la figure (I.1) [18].

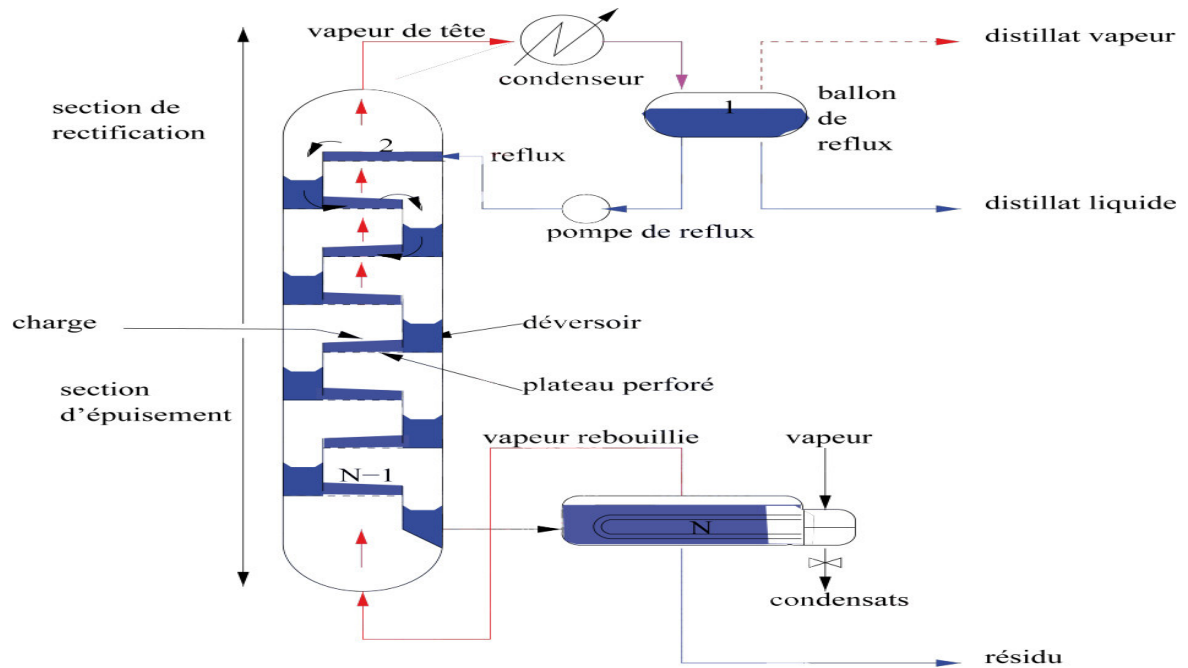


Figure.I.9. Schéma typique d'une colonne de distillation.

### I.1.1. Le rebouilleur

Le mélange liquide qui doit être traité est connu sous le nom de charge, généralement introduit quelque part près du centre de la colonne. Le plateau de la charge divise la colonne en deux parties : une partie supérieure d'enrichissement (ou de rectification) et une partie inférieure (stripping ou épuisement). Le flux liquide descend le long de la colonne où il est collecté au fond dans le rebouilleur.

La chaleur est fournie au rebouilleur pour générer de la vapeur. Les vapeurs soulevées dans le rebouilleur sont réintroduites dans l'unité en bas de la colonne. Le liquide retiré du rebouilleur est connu sous le nom de produit du bas ou résidu [14].

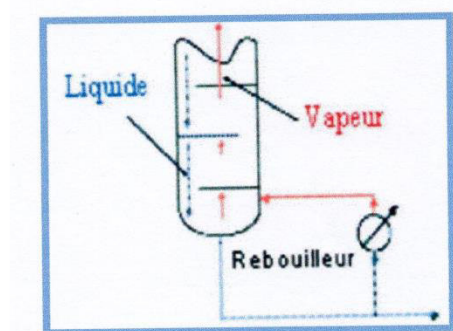


Figure.I.10. Schéma du rebouilleur.



### I.1.2. Le condenseur

La vapeur monte dans la colonne, et sort du haut de l'appareil, ou elle est refroidie par un condenseur. Une partie du liquide obtenu est recyclé en haut de la colonne c'est ce qu'on appelle le reflux. L'autre partie du liquide condensé qui est évacuée du système est connue sous le nom du produit de tête ou distillat [1].

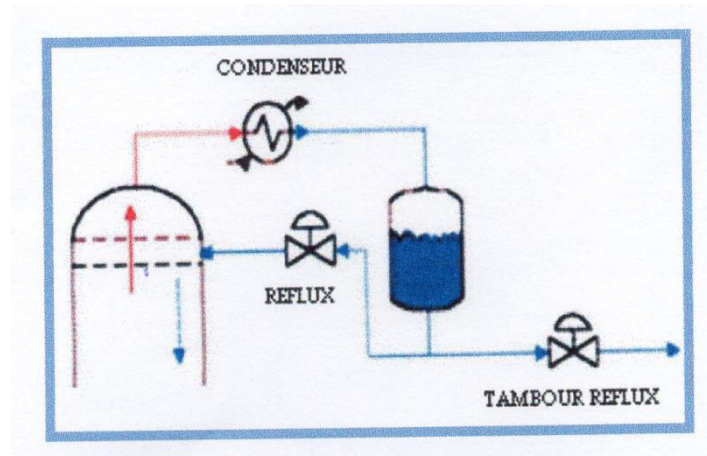


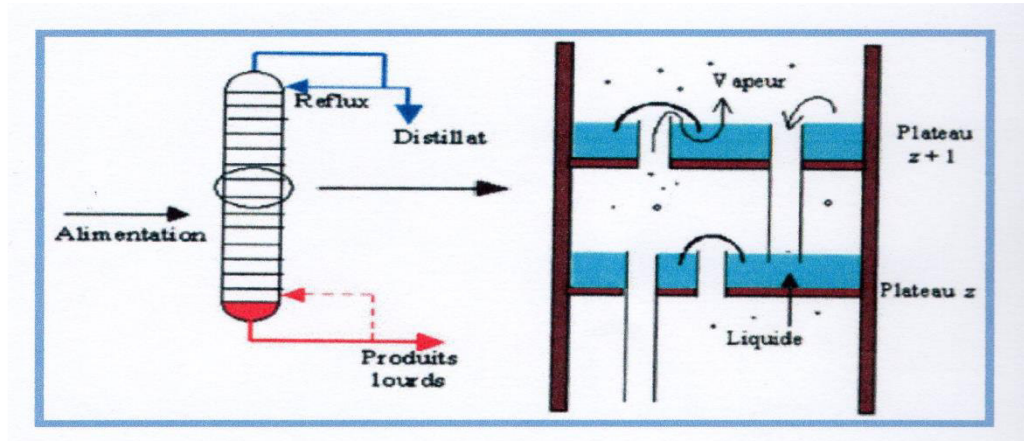
Figure.I.2. Schéma du condenseur.

### I.1.3. Colonne interne

La plus part des colonnes industriels sont formées de plateaux et d'autres de garnissage :

#### I.1.3.1. les plateaux

Les plateaux, éléments actifs d'une colonne, sont en fait conçus pour assurer la dispersion de la phase gazeuse au sein du liquide en utilisant directement l'énergie de pression de cette phase gazeuse [1].



**Figure.I.8.** Colonne à plateaux et agrandissement d'une partie de deux plateaux.

Il existe différents types de plateaux qui varient selon les producteurs. Le choix du plateau dépend principalement du débit du liquide, de la souplesse d'utilisation souhaitée et du coût de l'installation. Les principaux types de plateaux sont :

**a) Plateaux perforés**

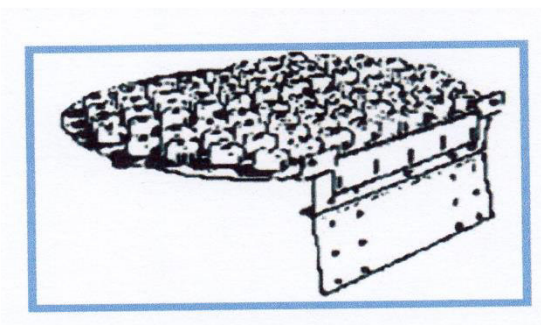
La surface de ces plateaux est perforée de nombreux petits trous. Les bulles résultant du passage du gaz dans le liquide prennent naissance dès la surface du plateau, celles-ci barbotent dans le liquide formant ainsi un brouillard constitué de petites gouttes.

**b) Plateaux à soupapes**

Le gaz s'écoulant dans la colonne passe par les trous du plateau perforé en poussant les soupapes qui couvrent les orifices. La soupape monte ou descend selon le reflux du gaz.

**c) Plateaux à calottes**

Le gaz arrive par le bas, passe par la cheminée, puis change de direction et sort par la fente de la calotte. Le gaz sortant de la fente barbote dans la couche de liquide et crée une émulsion dans la quelle se produit l'échange de matière [8].



**Figure.I.9.** Plateaux à calottes.

### I.1.3.2. les colonnes à remplissages ou colonnes à garnies

Les garnissages sont des pièces formées régulièrement en métal, céramique, verre, graphite ou matière plastique. Les garnissages sont utilisés dans les colonnes sous forme de remplissage en vrac [1].

Le garnissage doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Produire une grande surface de contact entre le liquide et le gaz.
- Posséder de bonnes propriétés pour l'écoulement des fluides, (la fraction de vide  $\epsilon$  doit être grande).
- Être inerte vis-à-vis des réactifs.
- Être facile à manipuler et installer.
- Être bon marché [1].

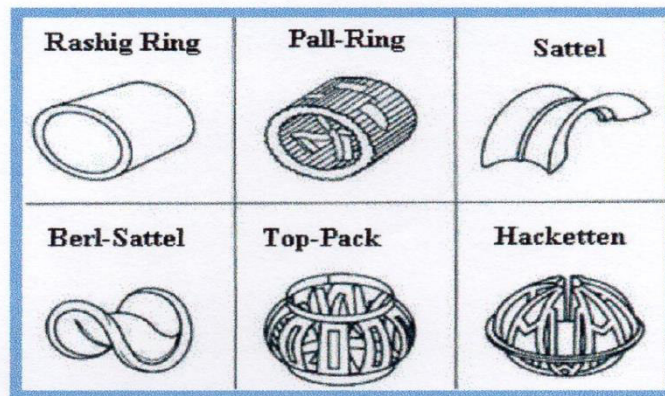


Figure.I.1.1. Différents types de garnissage en vrac [1].

## I.2. Types de distillation

### I.2.1. Distillation réactive

Ce type de distillation se définit comme la combinaison d'une réaction chimique et de la séparation par distillation. Elle se révèle particulièrement avantageuse pour les réactions incomplètes. Étant donné que les produits sont continuellement séparés du mélange de réaction, l'équilibre chimique n'est pas atteint et une vitesse de réaction élevée peut être maintenue [1].

Le rendement réalisable est par conséquent plus élevé que pour les procédés classiques, où la réaction et la séparation des composants se déroulent successivement.

Outre les catalyseurs hétérogènes, on peut également utiliser pour la distillation réactive des catalyseurs homogènes, c'est-à-dire liquides (par exemple : acide sulfurique).

Un exemple de distillation réactive est la production d'acétate de méthyle à partir d'acide acétique et de méthanol [10].

### I.4.1.1. Rôle de la distillation réactive

Généralement, les buts principaux de la distillation réactive sont améliorer la séparation, augmenter le taux de conversion de la réaction, augmenter la capacité et la sécurité du procédé [10].

### I.4.1.2. Distillation extractive

Le procédé de distillation extractive est utilisé dans le cas des mélanges binaires à faible volatilité relative donc difficiles à séparer [10].

Cette technique consiste à modifier la volatilité relative de deux constituants en additionnant un solvant qui forme avec l'un des constituants un binaire plus ou moins idéal et avec l'autre un binaire assez éloigné de l'idéalité. Le solvant, injecté à  $\nu - \nu$  plateaux en dessous du sommet de la colonne dite *colonne extractive* (afin de pouvoir séparer les gouttelettes de solvant entraînées par la vapeur), doit avoir une température d'ébullition plus élevée que celle du constituant lourd (avec lequel il s'approche de l'idéalité) et, ainsi, rester dans la phase liquide [10].

En tête de colonne on récupère le constituant léger, alors que le résidu est constitué par le mélange *constituant lourd – solvant*. Une seconde colonne, appelée *colonne de régénération*, permet de séparer ce mélange et livre en tête le constituant lourd, tandis que le solvant (résidu) est recyclé vers la première colonne [10].

Il est possible d'utiliser un échangeur de chaleur afin de récupérer de l'énergie en réchauffant l'alimentation de la colonne de régénération par le solvant recyclé.

Parmi les solvants utilisés avec cette méthode, on peut citer :

- acide sulfurique pour les systèmes acide chlorhydrique – eau et acide azotique – eau,
- phénol pour le système toluène – hydrocarbures paraffinés,
- *acétone* pour le système butadiène – butylène,
- glycérol pour le système éthanol – eau,
- eau pour le système acétone – méthanol [10].

### I.9.3. Hydrodistillation

Certains matériels comme les fleurs doivent être distillés immédiatement après la récolte tandis que d'autres sont au mieux à stocker pour 1 à 3 jours avant l'extraction. Le prétraitement de la matière première pour l'extraction de l'essence par distillation dépend de la nature du matériel végétal utilisé. Quant au choix et à l'aménagement de l'équipement adéquat de distillation ainsi qu'à la conduite exacte du processus d'extraction de l'essence, ils seront déterminés à travers des essais pratiques.

Il existe 3 procédés fondamentaux de d'extraction des huiles essentielles par distillation:

- La distillation à l'eau ou «hydrodistillation»
- La distillation à l'eau et à la vapeur ou «distillation à la vapeur humide» et
- La distillation à vapeur sèche.

Dans l'hydrodistillation la matière première à traiter est entièrement immergée dans l'eau, qui est ensuite portée à ébullition. La vapeur d'eau en s'échappant emporte avec elle l'essence recherchée. Le mélange vapeur essence est ensuite récupéré par condensation. Les installations utilisées pour la conduite de ce procédé sont très simples de construction. Ils sont souvent exploités de façon extensive par les petits producteurs. Le chauffage est le plus souvent réalisé sur un feu ouvert, ce qui comporte des difficultés pour le contrôle de la bonne conduite de la distillation. En particulier des difficultés liées à l'apparition de zones de surchauffe entraînant une détérioration qualitative de l'essence obtenue constituent une contrainte majeure. Un autre inconvénient consiste en la nécessité de chauffer de grandes quantités d'eau, ce qui augmente les coûts énergétiques d'extraction.

Cependant ce procédé est bien indiqué pour l'extraction de l'essence de certaines fleurs [11].

### I.9.4. Rectification continue

En rectification discontinue on ne rectifie que le produit le plus volatil, en rectification continue les mêmes principes physiques s'appliquent dans la colonne mais on rectifie à la fois les deux produits.

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) [11].

### **I.4.5. Distillation discontinue**

En distillation discontinue, le chauffage est appliqué dans un réservoir en fond de colonne (bouilleur), où le mélange est introduit. Les produits les plus légers sont recueillis en premier au condenseur qui se trouve en tête de colonne. Lors du passage des différents composés légers, la température en tête de colonne s'accroît. En fin d'opération, il ne reste plus que le résidu lourd en bas de colonne.

Il est très difficile de donner une estimation du coût de ce procédé du fait de la variété des produits traités. Il faut noter qu'avec cette technique il est difficile de séparer des produits dont l'écart de températures d'ébullition est inférieur à 1 degré.

En ce qui concerne les rejets générés par ce procédé, la partie non récupérable est généralement incinérée dans un centre de traitement ; cependant dans le cas où elle est fortement aqueuse, elle est envoyée dans un réseau de traitement biologique [12].

### **I.4.6. Distillation à membrane**

La distillation à membrane est un processus relativement nouveau de séparation par membrane qui pourrait surmonter certaines limites des technologies membranaires plus traditionnelles. En particulier de fortes concentrations de soluté peuvent être atteintes et de l'eau ultra pure peuvent être produite dans une seule étape. La possibilité d'un développement industriel de cette technologie est liée à la disponibilité commerciale croissante de membranes d'intérêt potentiel.

Lorsqu'une membrane microporeuse hydrophobe sépare deux solutions aqueuses à différentes températures, un transfert de masse sélectif à travers la membrane se produit: ce

processus a lieu à la pression atmosphérique et à une température qui peut être beaucoup plus faible que le point des solutions d'ébullition.

Parce que le processus peut avoir lieu à pression normale et basse température, cette distillation peut être utilisée pour résoudre divers problèmes de traitement des eaux usées, pour séparer et récupérer les produits chimiques, et aussi concentrer des solutions aqueuses de substances sensibles aux températures élevées.

Un nombre relativement important d'évaporateurs sur la base de la circulation ou de convection air saturé d'eau, à partir d'une surface d'évaporation vers un condenseur, ont été conçus. Un résultat intéressant a été trouvé dans l'étude de ce type de systèmes: la production de pur eau par unité de surface et par unité de temps est inversement proportionnelle à l'écart de pression.

L'efficacité du procédé est liée à la stabilité des matériaux de membrane. Dans les 1980, de nouvelles membranes hydrophobes microporeuses sont devenues disponibles dans le commerce et pour le dessalement membranaire [13].

### I.4.4. Rectification sous pression réduite

Sous une pression réduite la température d'ébullition diminue ( $T_{eb}$  diminue  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  si on abaisse la pression de la pression atmosphérique à  $0.1\text{ bar}$ ).

Ce mode de rectification présente plusieurs avantages :

- Protection des produits thermosensibles
- Possibilité de ne pas avoir à utiliser de la vapeur au bouilleur à de trop hautes pressions car la température d'ébullition des produits s'abaisse.
- Possibilité de casser un azéotrope (exemple : eau-éthanol à  $0.1\text{ bar}$ )

Néanmoins certaines difficultés apparaissent :

- Réglage précis du vide délicat (une variation de pression peut provoquer un engorgement si la pression diminue ou un arrêt de la distillation si la pression augmente)
- Diamètre de la colonne plus important pour permettre un débit suffisant.
- Condensation plus difficile à réaliser : l'utilisation d'une saumure est rendue souvent nécessaire [14].

### I.4.5. Avantages de distillation

Comparée à d'autres procédés de séparation tel que l'extraction ou l'absorption, les avantages de la distillation sont :



- Un schéma de principe simple.
- Un faible coût d'investissement et un faible risque.
- Si les composés à séparer ont une volatilité relative de  $\geq 1,2$  ou plus et sont thermiquement stables.
- La distillation est sans conteste le meilleur procédé.
- La volatilité relative est définie dans la partie concernant les relations thermodynamiques [14].

### **I.1.1. Inconvénients de la distillation**

- La distillation a une consommation énergétique faible et il est nécessaire que les composés soient thermiquement stables à leur température d'ébullition.
- Elle n'est pas très intéressante pour des azéotropes ou pour séparer des composés à hauts points d'ébullition présents en faibles concentrations dans de grands volumes de solvants tels que l'eau [14].

### **I.1.2. Facteurs favorisant le choix de la distillation**

Ces facteurs sont :

- Une volatilité relative supérieure à  $1,2$ .
- La stabilité thermique des produits.
- Des débits de  $100$  à  $200$  kg/h ou plus ( $2000$  à  $4000$  lb/jour) [14].



# *Chapitre II*

---

**ÉTUDE DE L'EQUILIBRE**

**LIQUIDE-VAPEUR**

---

## Chapitre II : Étude de l'équilibre liquide-vapeur

### II.1.Introduction

Les opérations de séparation constituent un des éléments les plus importants dans de nombreux procédés industriels, aussi bien dans le cadre de l'industrie chimique lourde (raffineries, distillations) qu'en chimie fine (cristallisations, extractions). Fréquemment, le coût (en particulier le coût énergétique) de ces procédés de séparation est relativement élevé par rapport à d'autres étapes du procédé comme la synthèse, et donc leur optimisation est cruciale. La thermodynamique fournit les outils nécessaires pour comprendre les systèmes en équilibre entre phases et permet la modélisation des opérations de séparation. Ce chapitre traite complètement d'un cas particulier d'équilibre entre phases : l'équilibre liquide-vapeur à faible pression dans un mélange binaire, un cas qui constitue le cœur de la modélisation d'une distillation. Les non idéalités des phases liquide et vapeur sont prises en compte de manière rigoureuse.

Les fondements du traitement thermodynamique présenté, ainsi que les méthodes de prévision de propriétés et les stratégies de calcul, sont pourtant généraux et applicables dans d'autres situations. [ 1 4 ]

### II.2.Mélanges binaires idéaux et non idéaux

#### II.2.1.Mélange binaire idéal

On considère un mélange binaire constitué de deux corps purs A et B. A et B dans le cas général existent simultanément dans les phases liquide et vapeur. B est pris par hypothèse comme étant le composé le plus volatil c'est à dire pour simplifier le composé ayant la température d'ébullition la plus basse. Les diagrammes liquide - vapeur seront toujours tracés en utilisant les fractions molaires du composé le plus volatil.

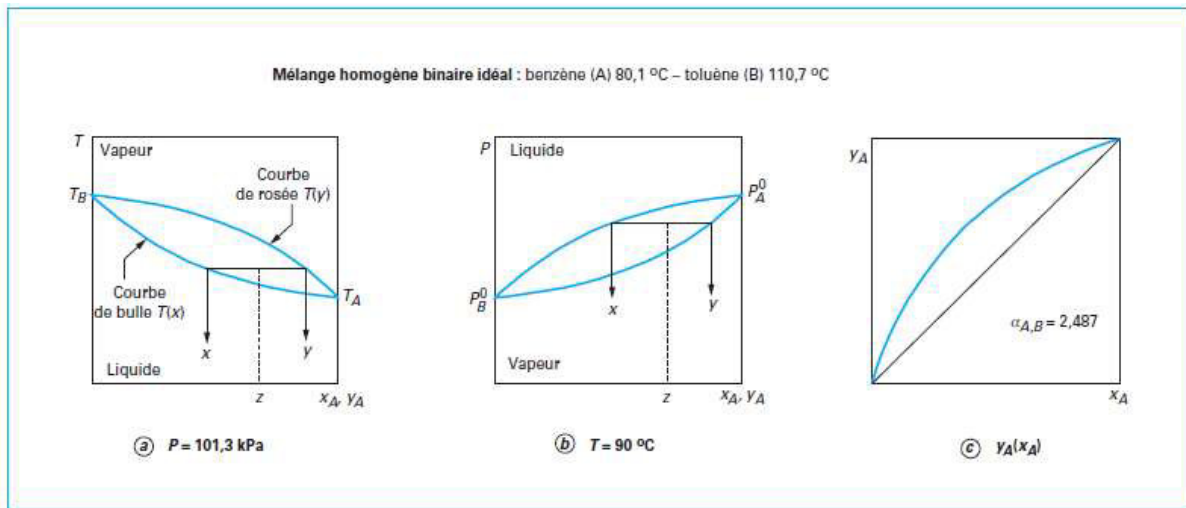
##### II.2.1.1.Propriétés d'un mélange idéal

Par définition, un mélange idéal est un mélange dans lequel les interactions au sein de la phase concernée sont absentes. Pour la phase vapeur, on parle aussi de « gaz parfait ».

La relation d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange liquide idéal - vapeur « gaz parfait » obéit à la loi de Raoult :

$$y = \frac{P_i^{\circ}(T)}{p} x_i \quad (\text{II-1})$$

La distillation d'un mélange idéal est facilement réalisée dans une colonne de distillation et, en mode discontinu, les constituants sont récupérés dans le distillat dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition, ou dans l'ordre inverse de leur pression de vapeur saturante.



**Figure.II.1** : Equilibres liquide-vapeur homogènes d'un mélange binaire idéal  
à volatilité relative *considérée constante*

Pour un mélange binaire idéal, tel que benzène-toluène, le diagramme de température de bulle et de rosée  $T(x, y)$  à pression totale constante est présenté figure II.1.a. La figure II.1.b présente le diagramme  $P(x, y)$  à température constante et la figure 1.c la relation entre  $y$  et  $x$  sous pression ou température constante. Pour un mélange idéal, la courbe  $y(x)$  est symétrique par rapport à l'ante-bissectrice et indique une volatilité relative constante.

Dans ce cas, on peut exprimer  $y(x)$  par la relation : [10]

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + \alpha_{ij}(x_i - 1)} \quad (\text{II-2})$$

### II.2.1.1.1. Propriétés d'un mélange idéal un phase liquide

Le mélange étant supposé idéal, la solution est alors une solution idéale. Dans une solution idéale la miscibilité est totale (miscibilité en toutes proportions).

Une solution idéale suit la loi de Raoult. A une température  $\theta$  fixée, on peut écrire:

$$P_A = X_A \cdot P_{A,\theta}^{\circ} \text{ et } P_B = X_B \cdot P_{B,\theta}^{\circ} \quad (\text{II-}\gamma)$$

La loi de Raoult permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur.

Le modèle de la solution idéale s'applique d'autant mieux que les constituants ont des structures chimiques voisines. Dans la suite de l'exposé les écritures des pressions de vapeur saturante seront allégées: il sera toujours sous entendu à une température  $\theta$  fixée.

### II.2.1.1.2. Propriétés d'un mélange idéal un phase vapeur

La loi de Dalton et les relations qui en découlent s'appliquent:

$$P = P_A + P_B \text{ donc } y_A = \frac{P_A}{P} \text{ et } y_B = \frac{P_B}{P} \quad (\text{II-}\xi)$$

Pour les deux phases on peut écrire  $x_A + x_B = 1$  et  $y_A + y_B = 1$  En combinant les lois de Dalton et de Raoult, on peut écrire:

$$y_A = X_A \cdot \frac{P_A^{\circ}}{P} \text{ et } y_B = X_B \cdot \frac{P_B^{\circ}}{P} \quad (\text{II-}\varrho)$$

La variance d'un tel système est égale à 2. Pour décrire parfaitement le système, il est donc nécessaire de fixer deux variables indépendantes. Les variables indépendantes possibles sont la pression totale, la température, les pressions partielles et les fractions molaires en A et B dans les deux phases. On montre facilement que si on fixe par exemple la température et la pression totale, toutes les autres variables en découlent car il existe une relation entre P et  $y_B$ . Ainsi fixer la température revient à connaître  $P_A^{\circ}$  et  $P_B^{\circ}$ . Les bilans matière sur les phases conduisent à trouver la composition en A à partir de la composition en B. De même la relation entre  $x_B$  et  $y_B$  permet d'avoir seulement à déterminer  $y_B$  pour en déduire  $x_B$ , P et  $P_B^{\circ}$  étant déjà connus. [16]

Finalement il suffit de trouver une relation entre P et  $y_B$  pour montrer que fixer deux variables (pression totale et température) suffit pour une description totale du système.

Les trois diagrammes de la figure II-1 sont tous bien entendu des diagrammes d'équilibre. Le dernier est souvent nommé diagramme isobare d'équilibre liquide - vapeur.

### II.2.1.2. Diagramme isotherme

A partir des relations plus haut on aboutit facilement aux deux relations suivantes qui permettent de tracer le diagramme

$$P = P_A^\circ + X_B \cdot (P_B^\circ - P_A^\circ) \quad \text{et} \quad P = \frac{P_A^\circ P_B^\circ}{P_B^\circ - Y_B (P_B^\circ - P_A^\circ)} \quad (\text{II-}\nu)$$

On obtient le tracé d'une droite et d'un arc d'hyperbole.

L'expérience montre que 3 zones peuvent être différenciées:

- partie supérieure: phase liquide homogène
- partie comprise entre les deux courbes: 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- partie inférieure: phase vapeur homogène

La droite est nommée courbe d'ébullition et l'arc d'hyperbole courbe de rosée.

On remarque logiquement que pour  $x_B$  et  $y_B$  égaux à 1, la pression totale est égale à la pression de vapeur saturante de B car on se trouve en présence d'un seul composé. Le raisonnement est le même pour A si  $x_A$  et  $y_A$  sont égaux à 1 (c'est à dire  $x_B$  et  $y_B$  égaux à 0).

Ce type de diagramme n'est jamais utilisé en génie chimique

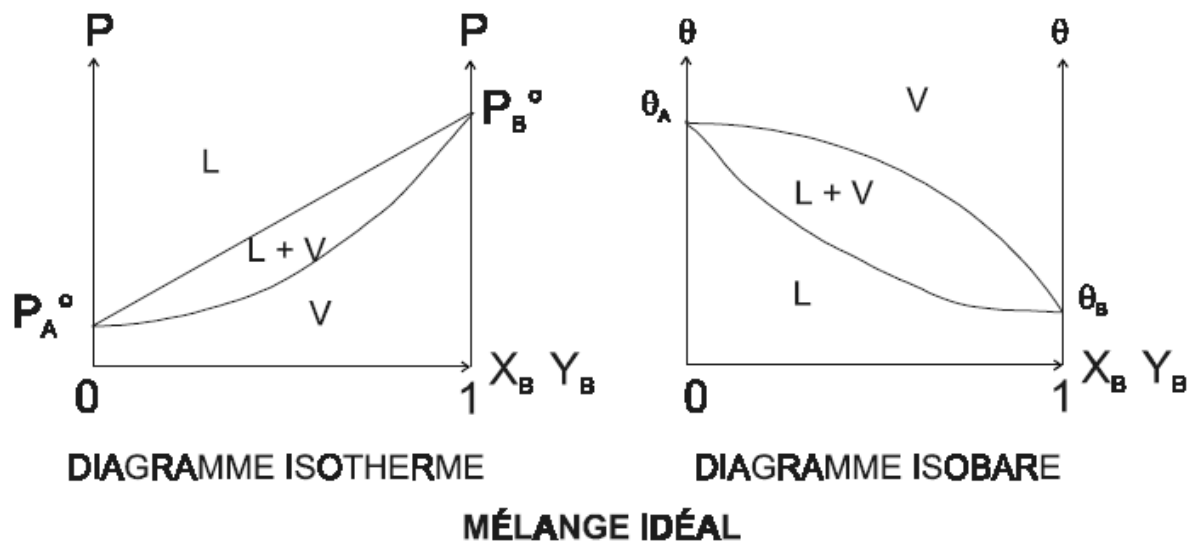


Figure.II.ν : Diagramme isotherme et Diagramme isobare

### II.ν.1.ν. Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

Ce diagramme est le plus utilisé dans le domaine de la distillation. Il passe logiquement par l'origine (0,0) et le point de coordonnées (1,1) correspondant respectivement à A pur et à B pur.

Il s'obtient facilement à partir du diagramme isobare. Il suffit de se placer à une température donnée et à partir des règles de lecture citées plus haut, on reporte les compositions simultanées des deux phases exprimées en le composé le plus volatil. Chaque point correspond à une température précise. [16]

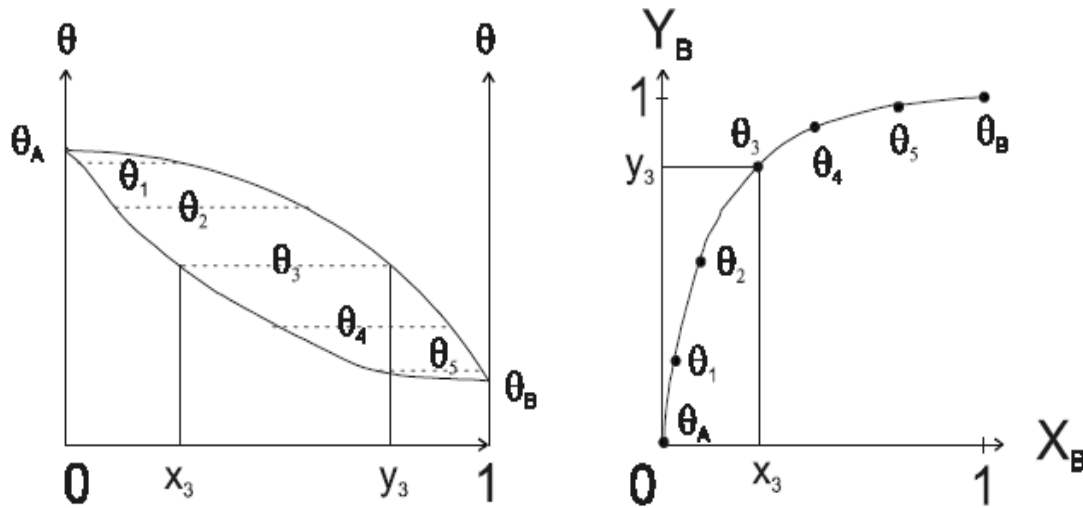


Figure.II.7 :Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

On peut déterminer  $\alpha$  par le calcul une relation entre  $y_B$  et  $x_B$ .

$$\alpha = \frac{P_B^{\circ}}{P_A^{\circ}} \quad (\text{II-7})$$

obtient la relation suivante:

$$y_B = \frac{\alpha \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (\alpha - 1)} \quad (\text{II-8})$$

Le tracé du diagramme est alors aussi possible à l'aide de cette relation si on suppose  $\alpha$  constant pour toutes les températures. [16]

### II.2.2. Mélange binaire non idéal

À cause des interactions moléculaires entre les corps purs, les mélanges à distiller se comportent souvent de façon non idéale. les interactions moléculaires induisent une déviation positive ou négative par rapport à la Loi de Raoult, qui généralement s'accroît lorsque la différence des températures d'ébullition se réduit. La non-idéalité provoque plusieurs phénomènes :

- rapprochement des courbes de bulle et de rosée pour les mélanges à volatilité relative voisine
- apparition d'azéotropes, à température de bulle minimale ou maximale, homogène ou hétérogènes

### II.2.2.1. Mélange à volatilité relative voisine

Comme le montre les trois exemples de la figure II-1, le rapprochement des courbes de bulle et de rosée provoque un pincement du diagramme  $y(x)$ , sur l'ensemble de la plage de composition (acétate d'éthyle-benzène), au voisinage de  $x_A \approx 1$  (acétone-eau) ou de  $x_A \approx 0$  (dichlorométhane-acétone). Dans tous les cas, le pincement s'accompagne d'une valeur de la volatilité relative  $\alpha_{AB}$  allant vers l'unité.

Comme indiqué par la relation II(1), la force motrice de la distillation  $(x - y)$  est alors très faible : chaque plateau, chaque portion de garnissage n'enrichit que de façon infime la vapeur en constituant le plus volatil. Inversement, pour atteindre une pureté élevée, il faut plus de plateaux ou de hauteur de garnissage ; ce que confirmerait rapidement le nombre de marche d'une construction en escalier de type McCabe Thiele dans les diagrammes  $y(x)$ . Par ailleurs, le reflux est aussi très élevé, entraînant une recirculation de liquide élevée et donc une grande quantité de chaleur à apporter au bouilleur pour la vaporiser. [14]

### II.2.2.2. Les fugacités

Le potentiel chimique d'un gaz idéal (ou parfait) est donné par

$$u^{gp}(T,p) = u^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (\text{II-II})$$

Pour simplifier la notation la pression standard  $p^\circ = 1$  bar sera omise dorénavant (il faut travailler en bar, donc) et les dépendances avec  $T$  ou  $p$  aussi. Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, pour chaque constituant,

$$u_i^{gp} = u_i^\circ + RT \ln y_i p \quad (\text{II.10})$$

où  $y_i p = p_i$  est la pression partielle du constituant  $i$ .

Un fluide réel (gaz ou liquide) n'obéit pas à cette relation linéaire entre le potentiel chimique et le logarithme de la pression, mais il serait convenable de garder une forme équivalente pour les équations, en remplaçant la pression par une *fugacité*, soit une sorte de pression efficace. Pour une substance pure, la fugacité  $f$  est définie par

$$u(T,p) = u^*(T) + RT \ln \frac{f}{p^\circ} \quad (\text{II.11})$$

Où  $\mu^*$  est le potentiel chimique quand la fugacité vaut 1 bar. Bien sûr, la fugacité est fonction de la température et de la pression, car elle prend en compte la non idéalité du fluide.

Le *coefficient de fugacité* est le rapport entre la fugacité et la pression, donc une grandeur sans dimension :

$$\Phi = \frac{f}{p} \quad (\text{II-17})$$

Pour un gaz idéal,  $f = p$  et  $\Phi = 1$ . Les fluides réels tendent vers ce comportement idéal quand  $p \rightarrow 0$ .

Jusqu'ici, un fluide réel à l'état pur a été considéré, et la non idéalité introduite sous forme de fugacité concerne les écarts par rapport au gaz idéal sous effet de la pression et de la température.

Dans la situation plus générale d'un mélange de fluides réels, la composition affecte aussi les écarts à l'idéalité. La fugacité de chaque constituant  $i$  est définie par

$$u_i = u_i^*(T) + RT \ln f_i \quad (\text{II-18})$$

Comme les phases en équilibre sont obligatoirement à la même température, la condition d'équilibre de phases, équation (1), correspond à une égalité de fugacités :

$$f_i^l = f_i^v \quad (\text{II-19})$$

Le mot fugacité est lié à la tendance du composant de "fuir" la phase en question. Ainsi, dans l'exemple de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur, si la fugacité de l'eau liquide est égale à celle de la vapeur, les tendances de fuite sont identiques et le système se trouve en équilibre. Si la fugacité de la vapeur est supérieure à celle de l'eau liquide, alors la vapeur condense ; dans le cas opposé, l'eau s'évapore.

### II.2.2.2.1. Les fugacités dans la phase vapeur

La fugacité d'un composant dans la phase vapeur est

$$f_i^l = \Phi_i y_i \quad (\text{II-20})$$

Pour une substance pure, le coefficient de fugacité peut être obtenu facilement par intégration de l'équation d'état le long d'une isotherme :

$$\ln \Phi = \int_0^p (Z - 1) \frac{dp}{p} \quad (\text{II-21})$$



où  $Z = PV/RT$  est le facteur de compression. Pour un mélange l'équation équivalente est un peu plus complexe

$$\ln \phi_i = \int_0^p (\hat{Z}_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (\text{II-17})$$

ici  $\hat{Z}_i = (dz/dn_i)_{T,p,n_j}$  est le facteur de compression molaire partiel [17]

### II.2.2.2. Les fugacités dans la phase liquide

La fugacité d'un composant de la phase liquide peut s'exprimer en fonction de sa fraction molaire dans le liquide,  $x_i$ , et de son coefficient d'activité  $\gamma_i$ , défini par :

$$y_i = \frac{f_i}{x_i f_i^*} \quad (\text{II-18})$$

Où  $f_i^*$  est le coefficient de fugacité du composant à l'état pur. Cette définition du coefficient d'activité est compatible avec un modèle de solution idéale donné par

$$u_i = u_i^* + RT \ln x_i \quad (\text{II-19})$$

Et permet de garder la même forme mathématique pour décrire les solutions réelles :

$$u_i = u_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{II-20})$$

La fugacité dans le liquide peut se calculer par l'expression :

$$\ln \phi_i = \frac{p}{RT} \left[ B_{u_i} + \frac{1}{p} \sum_j \sum_k y_j y_k (\gamma_{ij} - \delta_{ik}) \right] \quad (\text{II-21})$$

. Sous pression modérée, les propriétés de la phase liquide peuvent être considérées indépendantes de la pression, et la fugacité du composant pur peut être donnée approximativement par :

$$f_i^* \approx \phi_i^{sat} p_i^{sat} \quad (\text{II-22})$$

Donc l'égalité des fugacités, équation (II.23) devient

$$y_i \phi_i p = x_i y_i p_i^{sat} \quad (\text{II-23})$$

De manière à résoudre un problème d'équilibre liquide-vapeur, les non idéalités des phases vapeur et liquide doivent être évaluées moyennant les coefficients d'activité et de fugacité. [17]

### II.2.2.3. Coefficients d'activité

Le comportement des coefficients d'activité dans les mélanges liquides peut être décrit par un des modèles proposés pour l'énergie de Gibbs, ou enthalpie libre, d'excès. L'énergie de Gibbs d'excès d'un mélange et les coefficients d'activité des différents composants sont reliés par

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln y_i \quad (\text{II-23})$$

Pour des liquides, la température et la composition sont les variables qui affectent plus  $G^E$ . Seuls des variations très importantes de pression auraient un effet non négligeable.

Pour des mélanges binaires, les formes les plus simples de traduire la dépendance de  $G^E$  avec la composition, à température constante, sont la forme polynomiale

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = a + b x_1 + c x_1^2 + \dots \quad (\text{II-24})$$

Et l'expansion de REDLICH-KISTER :

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (\text{II-25})$$

Il s'agit de deux façons empiriques de traiter  $G^E$  et par conséquent les paramètres doivent être trouvés au cas par cas à partir d'ajustement à des données expérimentales, ceci pour chaque système étudié. L'expansion de Redlich/Kister est souvent utilisée en tant qu'équation de corrélation de données. Pour des solutions proches de l'idéalité,  $C = D = \dots = 0$  et on a donc

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B \quad (\text{II-26})$$

Avec ces restrictions, la grandeur  $G^E$  présente nécessairement une forme symétrique par rapport à la composition équimolaire. Le niveau suivant de complexité correspond à  $D = \dots = 0$ , et la forme

obtenue pour  $G^E/x_1 x_2$  est linéaire en composition, appelée l'équation de Margules :

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) = B + C(2x_1 - 1) \quad (\text{II-27})$$

De nombreuses autres formes fonctionnelles, plus au moins complexes, ont été proposées, et une grande flexibilité peut être obtenue en corrélation de données de  $G^E$  pour des mélanges binaires [1, 3, 6]. Malheureusement, toutes ces formes souffrent du même défaut, à savoir leur manque de fondement théorique, ce qui limite leur extension à des systèmes multi-constituant, et surtout empêche leur utilisation en tant que modèles prédictifs, utilisables pour calculer  $G^E$  même en absence d'informations expérimentales. Ceci sera possible uniquement si les paramètres dans les modèles sont dotés de signification physique claire.

Pour ce mémoire, l'équation UNIQUAC a été choisie comme modèle pour  $G^E$  et donc pour les coefficients d'activité. Il s'agit certainement du modèle le plus utilisé dans le monde pour traiter les équilibres entre phases. L'équation UNIQUAC sépare l'énergie de Gibbs d'excès en deux contributions : un terme combinatoire, associé aux tailles et formes des molécules (effets entropiques), et une partie résiduelle liée aux énergies d'interaction (terme enthalpique) : [13]

$$G^E = G_{comb}^E + G_{res}^E \quad (\text{II-29})$$

## II.3. Choix du procédé selon le type de mélange à séparer

La séparation par distillation des mélanges non idéaux, azéotropiques ou à faible volatilité relative est plus complexe à la fois dans son fonctionnement et dans sa conception que la distillation

classique. La figure II-4 présente les différents procédés envisageables

a – distillation classique pour les mélanges idéaux

b – distillation hétérogène avec un décanteur en tête lorsque le mélange A-B est hétéroazéotropique

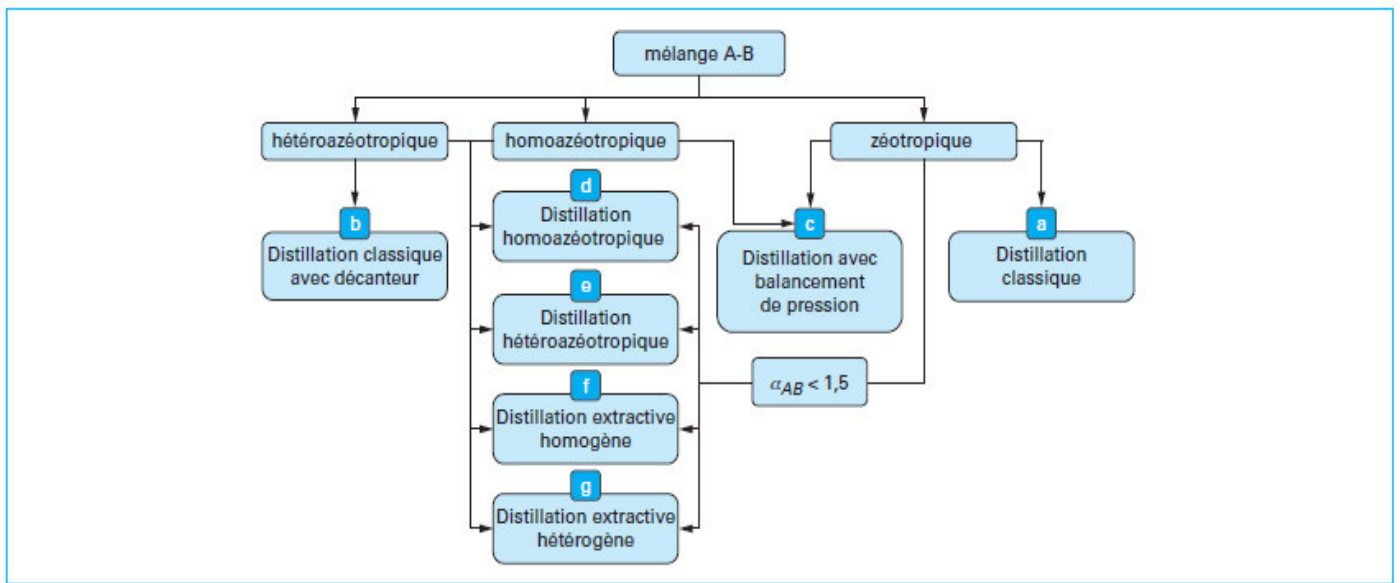
c – distillation avec balancement de pression lorsque la composition de l'azéotrope varie avec la pression

d – distillation azéotropique homogène où un entraîneur E totalement miscible est ajouté dès le départ avec le mélange A-B à séparer. E forme un ou plusieurs homoazéotropes binaires ou ternaires avec A ou B.

e – distillation azéotropique hétérogène où un entraîneur E partiellement miscible avec A ou B est ajouté dès le départ avec le mélange A-B à séparer. E forme alors un hétéroazéotrope binaire ou ternaire

f – distillation extractive homogène où un entraîneur E totalement miscible est ajouté à la colonne à une autre position que l'alimentation de A-B, provoquant l'apparition d'une section extractive. E peut former un nouvel azéotrope binaire ou ternaire.

g – distillation extractive hétérogène où un entraîneur E partiellement miscible avec A ou B est ajouté à la colonne à une autre position que l'alimentation de A-B, provoquant l'apparition d'une section extractive. E doit former un hétéroazéotrope binaire AE ou BE. [^ ^]



**Figure.II.4** : Procédés de distillation pour la séparation des mélanges binaires

# *Chapitre III*

---

**PRESENTATION DE L'EQUILIBRE  
LIQUIDE-VAPEUR DU BINAIRE  
ETHANE – ETHYLENE**

---

## Chapitre III : Présentation de l'équilibre liquide-vapeur du binaire éthane – éthylène

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va calculer un équilibre liquide -vapeur dans le Cas où les deux phases liquide et vapeur sont idéales et dans le cas où la phase vapeur est non idéal(réelle), dans ce dernier cas on va utiliser l'abaque de HOUGEN et WATSON.

On considère l'équilibre liquide \_ vapeur du mélange éthylène-éthane, sous une pression de 1 atm. absolue on va donc éluder les deux cas suivants :

1 - calculer la courbe d'équilibre  $y=f(x)$  d'après la formule relative à des gaz parfaits et des solutions idéales.

2 - calculer cette courbe en supposant les phases liquide idéales, mais les gaz réels. Les corrections de fugacité seront lues sur l'abaque de HOUGEN et WATSON.

Données :

éthane :  $T_C = 309,4 \text{ K}$  ;  $P_C = 48,7 \text{ atm. abs}$

éthylène :  $T_C = 282,7 \text{ K}$  ;  $P_C = 50,7 \text{ atm. abs}$ .

**Tableau III.1.** : pression de vapeur saturante  $P_s$  en fonction de la température

$\theta$ °C	-18	-20	-22	-24	-26	-28	-30	-32	-34	-36
$P_s$ éthane(atm.abs)	10	14,2	13,0	12,8	12	11,3	10,7	10	9,4	8,9
$P_s$ éthylène(atm.abs)	27	20,6	24,4	23,2	22	20,8	19,8	18,7	17,6	16,8

### III.2 Calcul de la courbe d'équilibre dans le Cas où la phase vapeur est idéale

Il suffit alors d'appliquer la relation :

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (\text{III-1})$$

Le coefficient de volatilité relative  $\alpha$  est calculé pour les températures fournies dans les données, et on prendra la valeur moyenne :

**Tableau III.5 :** coefficient de volatilité en fonction de la température

$\theta$ °C	-18	-20	-22	-24	-26	-28	-30	-32	-34	-36
$P_S$ éthane(atm.abs)	10	14,2	13,0	12,8	12	11,3	10,7	10	9,4	8,9
$P_S$ éthylène(atm.abs)	27	20,6	24,4	23,2	22	20,8	19,8	18,7	17,6	16,8
$\alpha$	1,8	1,8	1,81	1,8	1,83	1,84	1,80	1,87	1,87	1,89

Soit une volatilité relative moyenne  $\alpha_{\text{moy}}=1,84$

On en déduit les valeurs de x et y pour x variant de 0 à 1 Tableau III.5 :

**Tableau III.5 :** y en fonction de x pour le binaire éthylène-éthane

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\alpha x$	0,184	0,368	0,552	0,736	0,920	1,104	1,288	1,472	1,706
$(\alpha-1)x$	0,816	0,768	0,702	0,636	0,560	0,496	0,432	0,368	0,306
$(\alpha-1)x+1$	1,084	1,168	1,202	1,236	1,260	1,296	1,332	1,368	1,406
$y = \frac{\alpha x}{(\alpha-1)x+1}$	0,17	0,32	0,44	0,50	0,60	0,74	0,81	0,88	0,94

### III.5 Cas où la phase vapeur est non idéale

On considère dans ce cas, la phase vapeur comme étant un mélange idéal de gaz réels .il faut se rappeler la définition des mélange (ou solutions) idéaux en thermodynamique : soit un mélange de n corps ; la fugacité du corps i dans le mélange , $f_i$  est donnée par la relation :

$$f_i = F N_i \quad (\text{III-5})$$

F étant la fugacité du corps i pur , dans les mêmes conditions que le mélange ,  $N_i$  sa fraction molaire.

Pour atteindre l'équilibre liquide - vapeur il faut calculer séparément la fugacité du corps A , puis du corps B , dans les deux phases .il suffira ensuite d'égaliser les fugacité du même composé dans chacune des phases , puisqu'il y a équilibre. [ 19 ]

fugacité de A : a) dans le liquide :

En appliquant la définition de l'idéalité , on a :

$$F_A = F_A^L X_A \quad (\text{III-}\zeta)$$

$F_A^L$  étant la fugacité de A liquide , pris à l'état pur , dans les mêmes conditions que le mélange . cette fugacité sera donc calculée à partir de la pression de vapeur saturante du liquide puisque c'est la pression d'équilibre d'un liquide pur .de ce fait ,  $F_A^L$  est quelquefois appelée tension de vapeur corrigée .

b) dans la vapeur :

Dans ce cas , l'idéalité s'écrit :

$$F_A = F_A^G Y_A \quad (\text{III-}\xi)$$

$F_A^G$  étant la fugacité de A gazeux , pris à l'état pur , dans les mêmes conditions que le mélange .elle sera donc calculée à partir de la pression totale du mélange gazeux , qui n'est autre que la pression imposée de 1 atm .  $F_A^G$  est quelquefois appelée pression totale corrigée.

L'égalité des fugacités dans les deux phases donne :

$$F_A^L X_A = F_A^G Y_A \quad (\text{III-}\omicron)$$

Pour le corps B, on aurait :

$$F_B^L X_B = F_B^G Y_B \quad (\text{III-}\updownarrow)$$

Ou encore :  $F_B^L (1 - X_A) = F_B^G (1 - Y_A)$

D'ou', en sortant  $x_A$  :

$$x_A = \frac{F_A^G (F_B^G - F_B^L)}{F_B^G F_A^L - F_B^L F_A^G} \quad (\text{III-}\nu) \quad \text{et} \quad Y_A = X_A \frac{F_A^L}{F_A^G} \quad (\text{III-}\wedge)$$

### III.4 Calcul pratique des fugacités



Les fugacités sont reliées aux pressions partielles par la relation :

$$f = p \nu \quad (\text{III-9})$$

L'abaque de HOUGEN et WATSON (Figure. IV.3) donne les valeurs des coefficients de fugacité  $\nu$  pour les gaz, en fonction des températures et pressions réduites. Le calcul d'une fugacité nécessite donc la connaissance de la pression correspondante, de la pression critique du composé, et de la température critique :

-pour déterminer  $F_A^L$ , il faut connaître  $P_{SA}$ ;  $P_C$ ;  $T$  et  $T_C$

-pour déterminer  $F_A^G$ , il faut connaître  $P$ (pression totale);  $P_C$ ;  $T$  et  $T_C$

La même procédure est utilisée pour la détermination de  $F_A^L$  et  $F_A^G$ . [30]

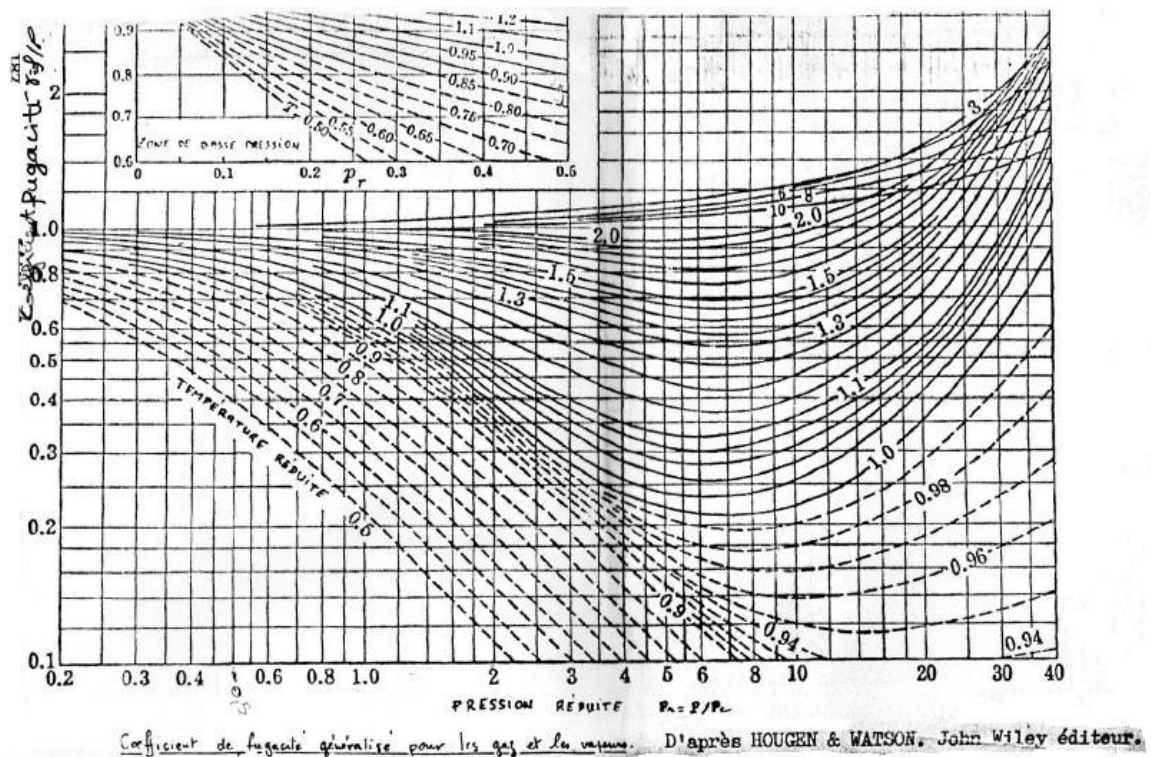


Figure. IV.3 : L'abaque de HOUGEN et WATSON [30]

# *Chapitre IV*

---

**RÉSULTATS ET DISCUSSION**

---

## Chapitre. IV : Résultats et discussion

### IV.1 Calculs du la fugacité et du coefficient de fugacité de l'éthylène

Les résultats obtenus pour différentes valeurs de la température sont présentés dans le tableau IV.1

**Tableau IV.1** : fugacité et coefficient de fugacité de l'éthylène en fonction de la température

T (°C)	-18	-20	-22	-24	-26	-28	-30	-32	-34	-36
$T_r^{(1)}$ (k)	0,903	0,898	0,888	0,882	0,874	0,867	0,860	0,852	0,845	0,838
$P_{Sa}$ (atm)	27	20,6	24,4	23,2	22	20,8	19,8	18,7	17,6	16,8
$(P_{SA})_r^{(2)}$	0,033	0,000	0,482	0,408	0,430	0,412	0,391	0,369	0,348	0,322
$v_A^L$	0,74	0,70	0,700	0,760	0,760	0,780	0,780	0,790	0,800	0,800
$F_A^L$ (atm)	20	19,2	18,4	17,60	16,80	16,2	15,00	14,8	14,1	13,00
$P_r^{(3)}$ (atm)	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318
$v_A^G$	0,80	0,80	0,84	0,84	0,84	0,84	0,83	0,83	0,82	0,82
$F_A^G$ (atm)	13,6	13,6	13,4	13,4	13,4	13,3	13,3	13,3	13,2	13,1

(1) Les températures réduites sont calculées à partir des températures exprimées en degrés kelvin.

(2) Pression de vapeur saturante réduite.

(3) Pression totale réduite.

### IV.2 Calculs du la fugacité et du coefficient de fugacité de l'éthane

Les résultats obtenus pour différentes valeurs de la température sont présentés dans le tableau IV.2

**Tableau IV.2** : fugacité et coefficient de fugacité de l'éthane en fonction de la température

T	-18	-20	-22	-24	-26	-28	-30	-32	-34	-36
Tr(k)	0,820	0,820	0,812	0,806	0,800	0,792	0,786	0,780	0,774	0,767
P <sub>sB</sub> (atm)	10	14,2	13,0	12,8	12	11,3	10,7	10	9,4	8,9
(P <sub>sB</sub> ) <sub>r</sub>	0,312	0,229	0,280	0,266	0,250	0,230	0,222	0,208	0,190	0,180
$u_B^L$	0,80	0,81	0,81	0,82	0,82	0,83	0,83	0,84	0,84	0,80
$F_B^L$ (atm)	12	11,0	10,9	10,0	9,80	9,40	8,90	8,40	7,90	7,00
P <sub>r</sub> (atm)	0,332	0,332	0,332	0,332	0,332	0,332	0,332	0,332	0,332	0,332
$u_B^G$	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,76	0,76	0,70	0,70
$F_B^G$ (atm)	12,64	12,6	12,0	12,0	12,3	12,3	12,1	12,1	12	12

**IV.3 Détermination de la courbe d'équilibre  $y = f(x)$** 

A partir des résultats présentés dans les tableaux IV.1 et IV.2, on peut déterminer la fraction molaire en phase liquide, et en phase gaz, y, du constituant le plus volatil (éthylène) comme suit :

$$x = x_A = \frac{F_A^G (F_B^G - F_B^L)}{F_B^G F_A^L - F_B^L F_A^G F_A^G} \quad \text{et} \quad y = y_A = x_A \frac{F_A^L}{F_A^G}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3** : fraction molaire en phase liquide, x, et en phase gaz, y, du constituant le plus volatil (éthylène).

x	0,910	0,170	0,200	0,330	0,430	0,020	0,630	0,740	0,830	9,20
y	0,130	0,247	0,300	0,440	0,000	0,630	0,730	0,820	0,890	0,900

Les deux courbes d'équilibres dans le cas où la phase gaz est idéal et non-idéale sont présentée dans la figure IV.1 On remarque que dans le cas où la phase gaz est non-idéale, la courbe d'équilibre est plus proche de la première bissectrice ; donc le nombre de plateaux nécessaire à la séparation par distillation devient très élevé.

#### IV.4. Principes de la méthode graphique de McCabe-Thiele

Cette méthode permet de déterminer le nombre de plateaux théoriques d'une colonne de distillation avec reflux. Cette méthode se résume par les étapes décrites ci-dessous.

1) Situer les points  $X_D$ ,  $X_W$  et  $Z_F$ . calcule  $\theta$  et  $\frac{\theta}{\theta+1}$  ( $\theta$  : fraction vaporisée de l'alimentation)

Ce dernier rapport est la pente de la droite d'état thermique que pas par  $x = y = Z_F$ .

2) L'intersection de cette droite d'état thermique la courbe d'équilibre donne un point de la droite opératoire de la section d'enrichissement correspondant au reflux minimum. L'autre point est  $x = y = X_D$ . la ainsi tracée a pour pente  $\frac{R_{min}}{R_{min}+1}$ .

3) Calculer  $R_{min}$  puis  $R = 1,3 R_{min}$ .

4) Tracer la droite opératoire passant par  $x = y = X_D$  et de pente  $\frac{R}{R+1}$ .

5) L'intersection de la droite opératoire d'état thermique donne un point qui appartient aussi à la droite d'opératoire de la section d'appauvrissement.

6) Or cette droite opératoires de la section d'appauvrissement passe ainsi par le point

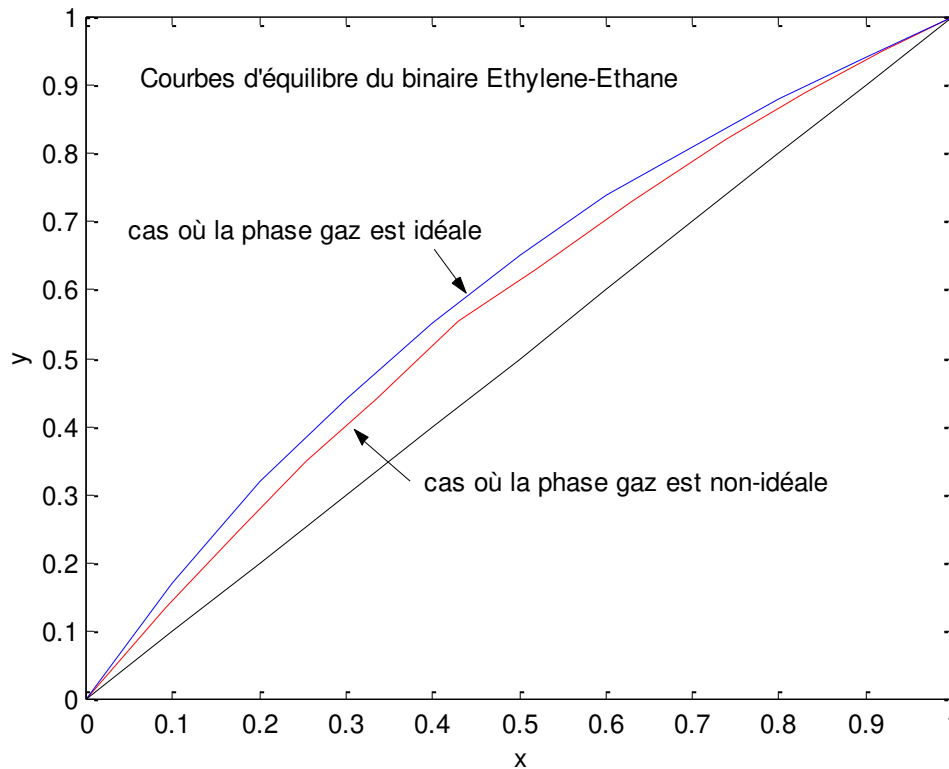
$$x = y = X_W.$$

7) Les deux droites opératoire sont en place et permettent d'effectiver à la construction en escalier. on n'oubliera pas de changer de droite opératoire juste après leur intersection.

8) Le nombre de plateaux théoriques-qui n'est pas forcément un entier correspond au nombre de paliers horizontaux. [12]

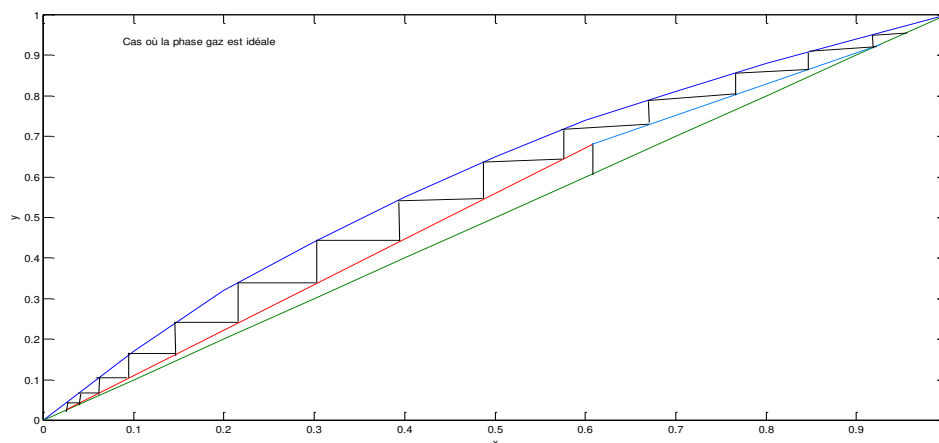
En appliquant la méthode graphique de McCabe-Thiele au binaire éthane-éthylène avec une alimentation liquide à son point d'ébullition ( $\theta = 1$ ), de composition en éthylène  $z_f = 64,5\%$ , un titre de distillat souhaité égale à  $97,2\%$ , et un titre de résidu souhaité égale à  $3\%$ , on obtient les figures IV.2 et IV.3.

Le nombre de plateaux obtenu, par la méthode graphique de McCabe-Thiele, dans le cas où la phase gaz se comporte d'une manière idéale est égale à 14 comme le montre la figure IV.2 (nombre total de paliers). Le nombre de plateaux, obtenus par cette dernière méthode dans le cas où la phase gaz se comporte d'une manière non- idéale est égale à 16 comme le montre la figure IV.3 (nombre total de paliers) [13]

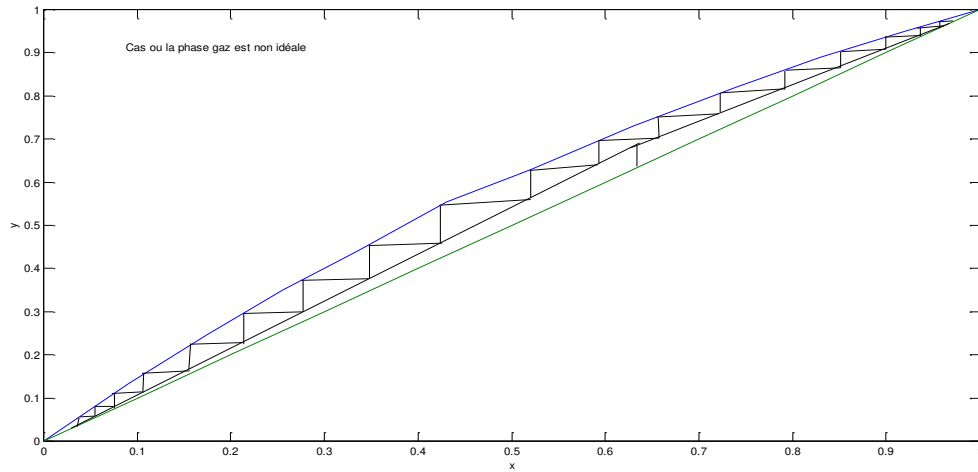


**Figure .IV.1** : courbes d'équilibre pour le binaire éthane-éthylène dans le cas où la phase gaz est idéal et non-idéal

Les figure IV.2 et IV.3 montrent que le nombre de plateaux obtenus par la méthode graphique de McCabe-Thiele est plus important dans le cas où la phase gaz est non-idéal par rapport au cas où elle se comporte d'une manière idéale. Il a été rapporté dans la littérature que le mélange éthane-éthylène se comporte d'une façon non-idéal en phase gazeuse. [20]



**Figure. IV.2** : Construction graphique de McCabeThiele pour le binaire éthane-éthylène dans le cas où la phase gaz est idéale



**Figure. IV.3 :** Construction graphique de McCabeThiele pour le binaire éthane-éthylène dans le cas où la phase gaz est non-idéale

---

## **Conclusion générale**

---



## **Conclusion générale**

Notre travail a consisté à étudier un équilibre liquide-vapeur pour un binaire éthylène-éthane dans le cas où la phase vapeur se comportait d'une manière idéale et dans le cas où elle se comportait d'une façon non-idéale, c'est-à-dire comme un mélange de gaz réels. La phase liquide étant supposée se comporter toujours d'une manière idéale et cela est dû aux faibles concentrations des constituants en présence.

Dans le cas où la phase vapeur se comportait d'une manière idéale, le calcul de l'équilibre liquide-vapeur était simple et se résumait à la détermination de la courbe d'équilibre  $y = f(x)$  du binaire étudié et cela en connaissant, à priori, la pression de vapeur saturante du constituant le plus volatile et la valeur de la pression totale régnante.

Dans le cas où la phase vapeur se comportait d'une manière non-idéale, le calcul de l'équilibre liquide-vapeur devenait plus compliqué et dans ce dernier cas il fallait utiliser la notion de fugacité et du coefficient de fugacité pour déterminer la courbe d'équilibre  $y = f(x)$ .

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que les deux courbes d'équilibre, obtenues dans les deux cas de l'idéalité et de la non-idéalité de la phase vapeur, diffèrent notablement l'une de l'autre et cela a influé considérablement sur le nombre de plateaux nécessaires pour distiller le binaire éthylène-éthane étudié.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ 1 ] E.KOLLER, Aide mémoire génie chimique. 3<sup>ème</sup> Edition DUNOD. Paris, pages : 420-431, 2009.
- [ 2 ] D.RONZE, Introduction au génie des procédés. Edition TEC et DOC, Paris, page : 286, 2008.
- [ 3 ] V.VARGA, Distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [ 4 ] L.JIMMY, H.UMPHREY, E.GEORGE, KELER II, Procédés de séparation techniques, sélection dimensionnement. ED Dunod, Paris, 2001.
- [ 5 ] C.ZBINDER, Mise en service d'une colonne de rectification en génie chimique, Département Mécatronique et Productique, Travail De Haute Ecole Spécialisée De Suisse Occidentale, 2000.
- [ 6 ] P.BACHMAN, P.TUSOT, Précise de génie chimique. Librairie de l'université Georgeet Cie. S.A. Genève, 1981.
- [ 7 ] M.JOSUE, Commande d'une colonne de distillation en vue de maintenir un titre constante en fond. Thèse de doctorat, spécialité automatique, Toulouse, 1968.
- [ 8 ] I.HACHANI, F.DJELLAB, Calcul d'une colonne de distillation d'un système multi composant. Mémoire d'ingénieur, université Med Khider Biskra, génie chimique, 2008.
- [ 9 ] J.LIETO, Le génie chimique a l'usage des chimistes. Laboratoire d'automatique et de génie des procédés (LAGEP), université Claude Bernard Lyon-ESCPE Lyon-CNRS, TECDOC Lavoisier, Paris, 1998.
- [ 10 ] TIMEA STEGER LUKACS, Etude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire avec des réactions consécutives. Mémoire de doctorat, université des sciences techniques et économique de Budapest, Toulouse, 2009.
- [ 11 ] Dr S. KONE, Extraction des huiles essentielles par distillation. GTZ, Eschborn, Germany, Mars 2001.
- [ 12 ] la distillation discontinue : site web : [http : // www.emse.fr/ brodhag/.23mars2016 TRAIEME/fich132.htm](http://www.emse.fr/brodhag/23mars2016TRAITEME/fich132.htm)
- [ 13 ] distillation à membrane : site web : [http : // www.desware.net/DESWARE .2fevrier2016 SampleAllCapter.aspx](http://www.desware.net/DESWARE.2fevrier2016SampleAllCapter.aspx)
- [ 14 ] Robert C. Weast, Handbook of chemistry and physics, 9<sup>th</sup> edition, CRC Press, Hardcover (1976).

[10] Vincent GERBAUD et Ivonne RODRIGUEZ-DONIS, " Distillation de mélanges non idéaux -Courbes de résidu et autres outils de conception ", Techniques de l'Ingénieur, J2611, (2010)

[11] ÉQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR, [en ligne], disponible sur le site [http://eduscol.education.fr/rnchimie/gen\\_chim/triboulet/rtf/equilibres.pdf](http://eduscol.education.fr/rnchimie/gen_chim/triboulet/rtf/equilibres.pdf)

[12] Modélisation des équilibres entre phases: Equilibre liquide-vapeur", Travaux Pratiques de Chimie Physique, Université Blaise Pascal, disponible sur le site: [bu.umc.edu.dz/theses/ch-ind/RAM6119.23mars2016.pdf](http://bu.umc.edu.dz/theses/ch-ind/RAM6119.23mars2016.pdf) (1<sup>er</sup> octobre 2014)

[13] Vincent GERBAUD et Ivonne RODRIGUEZ-DONIS, "Distillation de mélanges non idéaux, Distillation azéotropique et distillation extractive. Choix de l'entraîneur", Techniques de l'Ingénieur, J2612, Denis (2010)

[14] GUY LAURENCE, problèmes résolus de génie chimique, EDITION EYROLLES, 1990, Paris.

[15] HOUGEN(O.A.), WATSON(K.M.)et RAGATZ(R.A.)-Chemical Process Principales, Part II. Thermodynamiques .J .Wiley p. (173-176) (1962).

[16] HOUGEN(O.A.), WATSON(K.M.)et RAGATZ(R.A.)-Chemical Process Principales, Part II. Thermodynamiques .J .Wiley p. 007(1962).

[17] Joseph Lieto, Le génie chimique à l'usage des chimistes, 2<sup>ème</sup> édition, édition Tec & Doc, Lavoisier, 2004.

[18] DANIEL MORVAN, les opérations unitaires : procédés industriels, Ellipses Edition Marketing S.A., 2009 (110-120).

[19] BERNARD LEFRANÇOIS, Chimie industrielle, Cours et problèmes résolus, Tec & Doc, PARIS, 1990