

Génie chimique et des procédés

Procédés de séparation et de réaction

Stéphane Bostyn

Olivier Chedeville

Henri Fauduet

2^e année

DUNOD

Illustration de couverture : © Savushkin – istockphoto.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2019
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-0788941

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Avant-propos	VII
Partie 1	
Opérations unitaires	1
Chapitre 1 Procédés de séparation avec équilibre entre phases	3
1. Rappels sur les procédés et les bilans	3
2. Fonctions d'équilibre et bilans opératoires	9
3. Notion de plateau théorique et d'unité de transfert	19
L'essentiel	24
Entraînez-vous	25
Chapitre 2 Distillation	27
1. Équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires	28
2. Applications de l'équilibre liquide-vapeur	40
3. Rectification discontinue	53
4. Rectification continue	58
L'essentiel	68
Entraînez-vous	69
Chapitre 3 Extraction liquide-liquide	71
1. Généralités	71
2. Équilibres liquide-liquide des mélanges ternaires	74
3. Extraction liquide-liquide à contact unique	81
4. Extraction liquide-liquide à contacts multiples à courants croisés	85
5. Extraction liquide-liquide à contre-courants	88
L'essentiel	93
Entraînez-vous	94

Chapitre 4	Notions sur les autres procédés de séparation	97
1.	Absorption	98
2.	Adsorption	103
3.	Extraction solide-liquide	109
4.	Échange d'ions	114
5.	Cristallisation	120
6.	Séchage des solides et déshydratation	126
7.	Procédés membranaires	133
	L'essentiel	138
	Entraînez-vous	139

Partie 2

Réacteurs et commandes automatisées 141

Chapitre 5	Calcul des réacteurs	143
1.	Généralités sur les réacteurs	143
2.	Rappels de cinétique chimique	150
3.	Calcul des réacteurs idéaux	152
	L'essentiel	163
	Entraînez-vous	164

Chapitre 6	Automatisation des procédés chimiques	169
1.	Généralités	170
2.	Le GRAFCET	173
	L'essentiel	182
	Entraînez-vous	183

Chapitre 7	Initiation à la régulation	185
1.	Présentation et concepts de base	185
2.	La régulation Tout Ou Rien	189
3.	La régulation PID	191
4.	Réglage des paramètres d'une régulation PID	194
	L'essentiel	198
	Entraînez-vous	199
	Solutions	201
	Annexes	255
	Bibliographie	259
	Index	261

Avant-propos

Cet ouvrage fait suite à *Génie chimique et des procédés – Écoulement des fluides, bilans et transferts thermiques* qui a traité des fluides seuls (mécanique des fluides) ou associés à des solides (séparation des milieux diphasiques) ainsi que des bilans massiques et thermiques et des transferts thermiques. L'étude de ces chapitres est au programme des étudiants de première année préparant un DUT chimie. Ce second livre couvre le programme de deuxième année et se rapporte aux procédés de séparation se produisant avec équilibre entre phases (distillation, extraction liquide-liquide, absorption, cristallisation, etc.). Ces procédés de séparation sont utilisés, après les réactions chimiques, pour séparer et purifier les produits synthétisés dans les réacteurs chimiques. Ils peuvent être utilisés aussi dans les purifications de matières premières ou de produits semi-finis ou encore dans les opérations de dépollution d'effluents industriels. Parmi les opérations unitaires, seules la distillation et l'extraction liquide-liquide seront développées. Les autres opérations seront seulement présentées. L'étudiant pourra ainsi acquérir les fondamentaux qui lui permettront de perfectionner ensuite ses connaissances.

L'étude des réacteurs est particulièrement importante puisqu'elle est au cœur de la fabrication. La sélection du réacteur est complémentaire du choix du schéma réactionnel et doit permettre de conduire au taux de conversion optimal tout en minimisant la formation de produits secondaires et en évitant des purifications toujours contraignantes. Cette recherche de la qualité ne peut être conduite qu'avec une automatisation poussée des réacteurs et des séparateurs ainsi qu'une régulation des paramètres influents qui permettront d'avoir une qualité durable tout en préservant la sécurité. Le choix d'une instrumentation adaptée influe considérablement sur la qualité du produit, la sécurité des opérateurs et la préservation de l'environnement. C'est pourquoi la présentation des grandes méthodes d'automatisation et de régulation terminera cet ouvrage.

Partie 1

Opérations unitaires

Introduction

Une opération unitaire est un élément de la chaîne de production d'un composé. En effet, l'élaboration de tout produit industriel se fait selon une suite coordonnée d'opérations individuelles qui vont, pour la chimie, de la préparation et la purification des matières premières jusqu'au conditionnement des produits finis. Il est connu que les mêmes opérations unitaires peuvent être utilisées dans plusieurs industries : chimie, pharmacie, agroalimentaire, etc. Certaines opérations unitaires sont des techniques purement mécaniques (broyage par exemple), des procédés de séparation mécaniques (criblage, filtration, décantation, etc.). Certaines ont été décrites dans le manuel de première année. Les opérations unitaires étudiées dans cette partie sont des opérations de séparation par diffusion qui sont mises en œuvre avec un équilibre entre deux phases : liquide-vapeur (distillation), liquide-liquide (extraction), liquide-solide (cristallisation, adsorption, extraction), liquide-gaz (absorption), solide-gaz (séchage, adsorption). Toutes ces séparations sont régies par des fonctions thermodynamiques qui peuvent être plus ou moins favorables à la séparation mise en œuvre. Quoiqu'il en soit, il est toujours possible d'agir sur les conditions opératoires pour faire évoluer la séparation dans le sens souhaité par l'opérateur. Cependant, ce cheminement nécessite de connaître les lois de base et les techniques qui en découlent.

Procédés de séparation avec équilibre entre phases

Introduction

En génie chimique, un procédé de séparation est une technique qui permet d'enrichir un mélange de deux ou plusieurs composés en produit recherché. L'objectif de cette séparation peut être la purification du composé d'intérêt, la concentration d'une solution, ou le fractionnement d'un mélange avec enrichissement d'un composé. La facilité à la séparation repose sur les différences de propriétés entre le composé cible et le reste du mélange. Plus cette différence de propriété est grande et plus la séparation plus facile. Cependant, il est toujours possible d'agir sur les conditions opératoires pour modifier la diffusion dans le sens favorable. Quoi qu'il en soit, une bonne connaissance des propriétés du mélange et du procédé est indispensable à la conduite de l'opération. L'objectif de ce chapitre est de présenter les divers équilibres étudiés dans les chapitres suivants ainsi que les bilans opératoires. L'évaluation de l'efficacité de la technique sera ensuite étudiée avec les notions de plateau théorique et d'unité de transfert.

Objectifs

- Connaître** les diverses lois thermodynamiques qui régissent les équilibres entre phases.
- Vérifier** que les conditions opératoires sont adaptées aux équilibres.
- Savoir** interpréter un diagramme d'équilibre et de distribution.
- Connaître** les méthodes d'évaluation d'une colonne à plateaux ou à garnissages.

Plan

- 1 Rappels sur les procédés et les bilans
- 2 Fonctions d'équilibre et bilans opératoires
- 3 Notion de plateau théorique et d'unité de transfert

1 Rappels sur les procédés et les bilans

1.1 Introduction

Les opérations de diffusion d'espèces entre phases sont nécessaires pour purifier le composé (élimination d'impuretés), pour le concentrer (élimination d'un solvant) ou pour fractionner le mélange (molécules en quantités équivalentes). L'enrichissement d'un composé, par rapport à sa composition dans l'alimentation est obtenu, après passage

par un « agent de séparation ». La difficulté consiste à trouver l'agent de séparation le mieux adapté. La séparation se produit quand :

- les composés possèdent des propriétés physiques différentes (masses volumiques, tailles ou propriétés particulières) qui permettront une séparation mécanique ;
- un équilibre se produit entre deux phases ;
- les vitesses de transfert sont différentes.

Les principaux procédés de séparation sont regroupés dans le tableau 1.1. Lorsque ces séparations ne se font pas par équilibre, la force motrice de la séparation est indiquée à la place de la fonction thermodynamique.

Tableau 1.1 – Principaux procédés de séparation.

Procédé	Agent de séparation	Force motrice ou fonction thermodynamique	Applications
Tamissage, criblage	Tamis, crible	Taille des particules	Séparation de solides pulvérulents ($d > 100 \mu\text{m}$)
Flottation	Liquide	Mouillabilité de surface	Séparation des minerais de leur gangue
Filtration	Membrane poreuse	Taille des particules	Séparation de solides en suspension dans un liquide ou un gaz ($d > 10 \mu\text{m}$)
Triage magnétique	Source magnétique	Mobilité magnétique	Séparation magnétique des métaux ferreux
Triage électrique	Source électrique	Mobilité électrique	Séparation de solides conducteurs
Décantation	Liquide	Masse volumique	Décantation des eaux usées ou de rivière
Centrifugation	Énergie centrifuge	Masse volumique	Séparation de solides en suspension dans un liquide ou un gaz ($d > 1 \mu\text{m}$)
Distillation	Chaleur	Volatilité relative	Séparation de mélanges liquides et gazeux (sous pression)
Évaporation	Chaleur	Volatilité relative	Concentration d'une solution par évaporation du solvant
Cristallisation	Refroidissement	Solubilité	Formation de cristaux par refroidissement d'une solution
Extraction liquide-liquide	Solvant	Coefficient de partage	Séparation d'un soluté d'une solution par un solvant
Extraction solide-liquide	Solvant	Coefficient de partage	Séparation d'un soluté d'une matrice solide par un solvant
Absorption	Solvant	Coefficient de transfert	Élimination d'un soluté d'un mélange gazeux

Procédé	Agent de séparation	Force motrice ou fonction thermodynamique	Applications
Adsorption	Solide poreux	Coefficient de transfert	Fixation d'une molécule sur un solide adsorbant
Procédés membranaires	Membrane poreuse	Taille des molécules	Tri sélectif de molécules à travers une membrane
Échange d'ions	Solide poreux ionique	Coefficient d'affinité	Échange d'ions entre une solution et une résines échangeuses d'ions

1.2 Divers types de procédés

La séparation d'un composé C après un équilibre entre deux phases, L et V , se fait après avoir effectué un contact efficace entre ces phases. Ce contact peut se faire en continu ou en discontinu en procédant à une circulation des phases à :

- co-courants (courants parallèles ou antiméthodique) (cf. Fig. 1.1 A) ;
- contre-courants (méthodique) (cf. Fig. 1.1 B) ;
- courants croisés (courants étagés) (cf. Fig. 1.1 C).

Le bilan opératoire d'une opération s'établit toujours, après avoir déterminé les frontières du système, en effectuant un bilan :

- *global*, c'est-à-dire en évaluant les échanges de matière (et parfois d'énergie) qui se font avec l'extérieur. Il y a toujours égalité entre la somme des masses entrantes (ou débits) et des masses sortantes (ou débits). Pour les bilans thermiques on parle d'énergie (en discontinu) ou de flux thermique (en continu) ;
- *par rapport au composé clé* (soluté, composé volatil, etc.). Le même bilan est reconduit en évaluant les quantités de ce composé pur présent dans chaque courant.

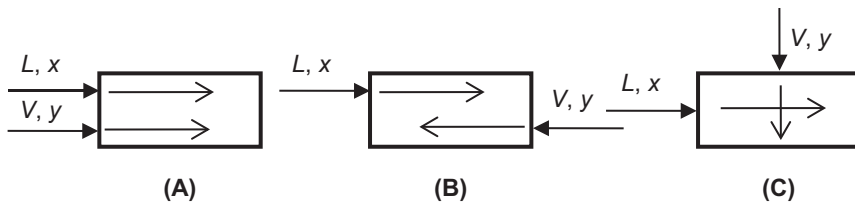


Figure 1.1 – Divers modes de circulation des courants dans une opération de séparation.

(A) À co-courants. (B) À contre-courants. (C) À courants croisés.

a) Procédés à co-courants

Le procédé à *co-courants* se déroule par une succession d'équilibres qui s'enchaînent dans le même sens. Il faut envisager deux cas : le soluté C diffuse de la phase L

(composition x) vers la phase V (composition y) ou de la phase V vers la phase L . Le bilan-matière est effectué en reprenant le symbolisme de la Fig. 1.2 A dans laquelle L_1, V_1, L_2 et V_2 sont respectivement les masses entrantes et sortantes des phases L et V, L_s et V_s les courants d'inertes (produits ne diffusant pas des phases L et V) et x et y les titres (massiques ou molaires) des phases L et V :

$$\text{Bilan global : } L_1 + V_1 = L_2 + V_2 \tag{1.1}$$

$$\text{Bilan par rapport à } C : L_1 x_1 + V_1 y_1 = L_2 x_2 + V_2 y_2 \tag{1.2}$$

L'équation 1.2 peut se réarranger pour donner l'équation 1.3 :

$$L_1 x_1 - L_2 x_2 = V_2 y_2 - V_1 y_1 \tag{1.3}$$

L'équation 1.2 peut aussi s'écrire sous la forme $L_1 x_1 + V_1 y_1 = L x + V y$ ou encore $y = -\frac{L}{V} x + \frac{L_1 x_1 + V_1 y_1}{V}$ et cette forme est l'équation de la courbe opératoire (cf. Fig. 1.2 B).

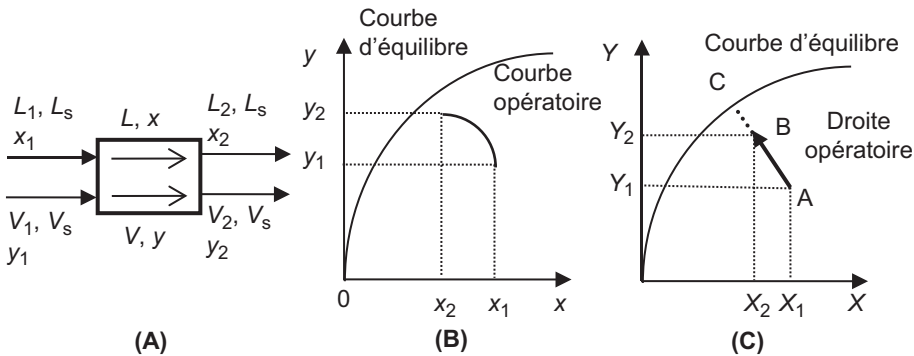


Figure 1.2 – Procédé à co-courants.

(A) Schéma de principe de l'opération. (B) Diagramme courbe d'équilibre-courbe opératoire (diffusion de L vers V). (C) Diagramme courbe d'équilibre-droite opératoire (diffusion de L vers V).

Il est possible de linéariser l'équation précédente en effectuant le bilan par rapport aux inertes (L_s et V_s). Dans ces conditions, $L_s = L_1 (1 - x_1) \Rightarrow L_1 = \frac{L_s}{1 - x_1}$ et $V_s = V_1 (1 - y_1) \Rightarrow V_1 = \frac{V_s}{1 - y_1}$. En réarrangeant ces expressions en posant les fractions réduites rapportées à des débits constants dans l'appareil, $X_1 = \frac{x_1}{1 - x_1}$ et $Y_1 = \frac{y_1}{1 - y_1} \Rightarrow L_s \frac{x_1}{1 - x_1} = L_1 x_1 = L_s X_1$ et $V_s \frac{y_1}{1 - y_1} = V_1 y_1 = V_s Y_1$. Par analogie, posons

$$X_2 = \frac{x_2}{1-x_2} \text{ et } Y_2 = \frac{y_2}{1-y_2} \text{ et l'équation 1.3 devient : } L_s X_1 - L_s X_2 = V_s Y_2 - V_s Y_1, \text{ qui}$$

conduit à l'équation de la droite opératoire (cf. Éq. 1.4 et Fig. 1.2 C).

$$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = -\frac{L_s}{V_s} \quad (1.4)$$

Remarques

1. La droite opératoire de la figure 1.2 C ne touche pas la courbe d'équilibre parce que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.
2. La droite opératoire est sous la courbe d'équilibre parce que nous sommes en présence d'un transfert de la phase L vers V . Si le transfert se faisait de la phase V vers L , la droite opératoire serait située au-dessus de la courbe d'équilibre.
3. Cette droite possède un coefficient directeur négatif parce que nous sommes dans un procédé à co-courants.

b) Procédés à contre-courants

Le *procédé à contre-courants* se déroule par une succession d'équilibres qui s'établissent entre deux phases qui s'écoulent en sens contraire. Si l'on considère un transfert de de la phase L (composition x) vers la phase V (composition y), le bilan-matière conduit aux expressions suivantes (cf. Fig. 1.3 A) :

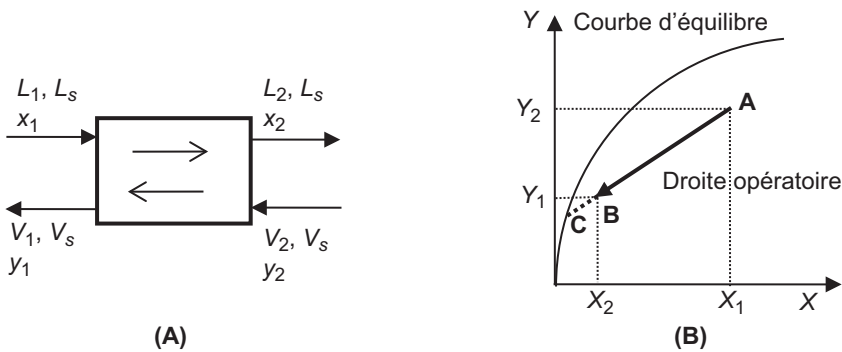


Figure 1.3 – Procédé à contre-courants.

(A) Schéma de principe. (B) Diagramme courbe d'équilibre-droite opératoire (diffusion de L vers V).

Les bilans-matière par rapport au composé diffusant dans l'autre phase et ne diffusant pas s'écrivent respectivement par les équations 1.5 et 1.6 :

$$L_1 x_1 + V_2 y_2 = L_2 x_2 + V_1 y_1 \quad (1.5)$$

$$\text{et } L_s \frac{x_1}{1-x_1} + V_s \frac{y_2}{1-y_2} = L_s \frac{x_2}{1-x_2} + V_s \frac{y_1}{1-y_1}, \text{ soit } L_s (X_1 - X_2) = V_s (Y_1 - Y_2)$$

$$\frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = \frac{L_s}{V_s} \quad (1.6)$$

Remarques L'équation 1.6 est représentée graphiquement dans la figure 1.3 B qui justifie les remarques suivantes :

1. Dans les procédés à contre-courants, le coefficient directeur de la droite opératoire est positif.
2. La droite est sous la courbe d'équilibre parce que la diffusion se fait dans le sens de L vers V (distillation, extractions liquide-liquide et solide-liquide, désorption) ou au-dessus de la courbe d'équilibre si la diffusion se fait de V vers L (extraction liquide-liquide, absorption).
3. Comme dans les procédés à co-courants, lorsque les quantités sont variables (transfert partiel d'une phase dans l'autre), on obtient des courbes opératoires.

c) Procédés à courants croisés

Un *procédé* est à *courants croisés* lorsqu'une phase (L par exemple) s'écoule de l'étage 1 à l'étage n alors que l'autre phase (V) est renouvelée à chaque étage (cf. Fig. 1.4 A).

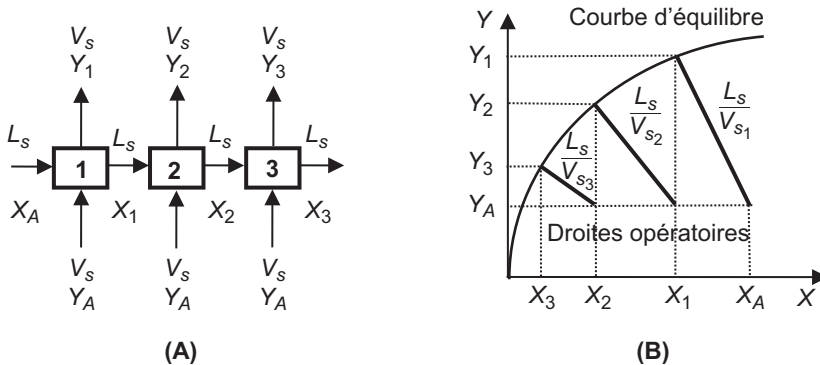


Figure 1.4 – Procédé à courants croisés.

(A) Schéma de principe. (B) Diagramme courbe d'équilibre-droites opératoires (diffusion de L vers V).

L'établissement des équations de bilans au niveau de chaque étage, par analogie au procédé à co-courants, donne les équations des droites opératoires des équations 1.7 et représentées dans le diagramme de la figure 1.4 B. Dans cette figure, on estime que l'équilibre est atteint puisque les droites opératoires atteignent la courbe d'équilibre, les coefficients directeurs sont négatifs (pseudo-courants) et les droites sont sous la courbe d'équilibre (diffusion de L vers V).

$$\frac{Y_1 - Y_A}{X_1 - X_A} = -\frac{L_s}{V_{s_1}}; \frac{Y_2 - Y_A}{X_2 - X_1} = -\frac{L_s}{V_{s_2}}; \frac{Y_3 - Y_A}{X_3 - X_2} = -\frac{L_s}{V_{s_3}} \quad (1.7)$$

2 Fonctions d'équilibre et bilans opératoires

L'aptitude d'une molécule à diffuser d'une phase dans une autre sous l'influence d'un agent de séparation (température, solvant, etc.) dépend d'une fonction thermodynamique. L'équilibre est atteint si le contact est suffisamment long et efficace. Il est fait une distinction entre :

- un *gaz* qui est un composé qui se trouve naturellement gazeux au voisinage des conditions normales de température et de pression (CNTP) ;
- une *vapeur* qui est un composé naturellement liquide (ou solide) au voisinage des CNTP mais qui, après une élévation de température ou une réduction de pression, se trouve à l'état gazeux. Ce composé se condense et retrouve son état d'origine dans les CNTP.

2.1 Équilibre liquide-gaz

Cet équilibre est rencontré dans l'*absorption* qui est une opération de transfert de matière dans laquelle un soluté gazeux contenu dans une phase gazeuse passe dans une phase liquide (cf. Fig. 1.5 A). Ce transfert peut être dû à la solubilité du gaz (absorption physique) ou à une affinité chimique (absorption chimique). La *désorption* est le phénomène inverse.

a) Lois thermodynamiques

Les lois de Henry, de Dalton et de Raoult permettent d'établir une relation entre la pression partielle d'un gaz et sa composition à l'équilibre dans la phase liquide.

La loi de Henry s'applique aux solutions très diluées de gaz dans un liquide et à de faibles pressions partielles. Elle s'énonce par : « À l'équilibre, la pression partielle d'un gaz au dessus d'un liquide, dans lequel le gaz est soluble, est proportionnelle à la teneur du gaz dans le liquide ». Elle s'exprime par la relation 1.8 dans laquelle p_A et x_A sont respectivement la pression partielle et le titre molaire du soluté dans la phase liquide et \mathcal{H} la constante de Henry (Pa).

$$p_A = \mathcal{H} x_A \quad (1.8)$$

Les lois de Dalton et Raoult énoncent que la pression partielle est proportionnelle à sa composition dans la phase gazeuse et la pression totale du système (Dalton) et aussi égale au produit de la tension de vapeur du soluté par son titre molaire dans la solution (Raoult) selon les équations 1.9 dans lesquelles y_A est la teneur du soluté dans la phase gazeuse et p_T et p_A° respectivement la pression totale du système et la tension de vapeur du soluté.

$$p_A = y_A p_T = x_A p_A^\circ \quad (1.9)$$

Pour le composé C contenu dans une solution idéale, $p_C = \mathcal{H} x_C = y_C p_T$ et, si la courbe d'équilibre est représentée sur un diagramme $y = f(x)$, la droite d'équilibre (ou de distribution) est une droite de coefficient directeur $\frac{y_C}{x_C} = \frac{\mathcal{H}}{p_T} = k_C$ (cf. Fig. 1.5 B).

b) Représentation des bilans opératoires

Supposons une absorption à contre-courants d'un mélange gazeux (gaz riche) constitué d'un soluté C dissous dans un diluant D (inerte) par un liquide (solvant, S) (cf. Fig. 1.5 A). Le solvant se charge en soluté en descendant dans la colonne et une solution riche est obtenue en pied de colonne, alors qu'un gaz appauvri (inerte avec soluté non absorbé) est éliminé en tête de colonne.

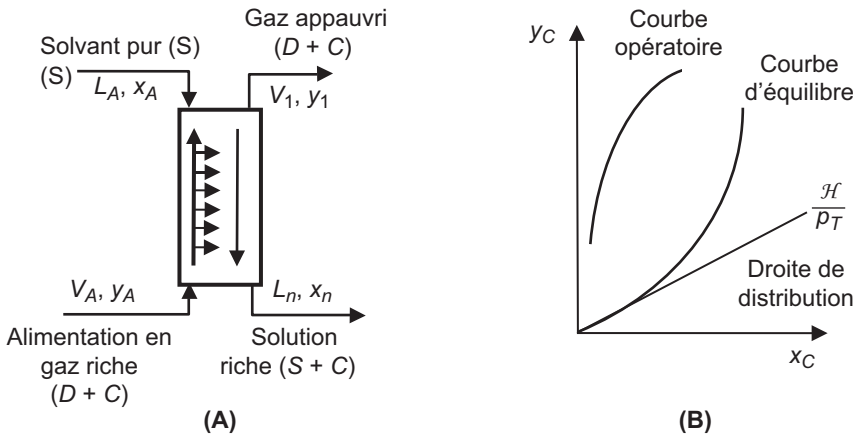


Figure 1.5 – Absorption à contre-courants.

(A) Schéma de principe. (B) Diagramme d'équilibre-courbe opératoire (V vers L).

Le bilan-matière peut s'établir globalement ($L_A + V_A = L_n + V_1$) ou par rapport au soluté ($L_A x_A + V_A y_A = L_n x_n + V_1 y_1$). Le réarrangement de la dernière équation donne la relation 1.10 qui correspond à l'équation de la courbe opératoire, représentée dans la figure 1.5 B (au-dessus de la courbe d'équilibre).

$$y_1 = \frac{L_A x_A + V_A y_A - L_n x_n}{V_1} \tag{1.10}$$

c) Représentation des bilans dans les autres opérations

De la même façon, il est possible d'effectuer ce type de bilan dans une :

– *absorption à co-courants* (cf. Fig. 1.6 A). Le diagramme montre que :

- la droite opératoire est située au-dessus de la courbe d'équilibre parce qu'il y a transfert du soluté de la phase gazeuse vers la phase liquide ;

- une droite est obtenue parce que le solvant et le diluant ne sont miscibles ;
- le coefficient directeur de la droite est négatif parce que nous sommes en présence d'un procédé à co-courants ;
- l'équilibre n'est pas atteint parce que la droite opératoire ne touche pas la courbe d'équilibre.

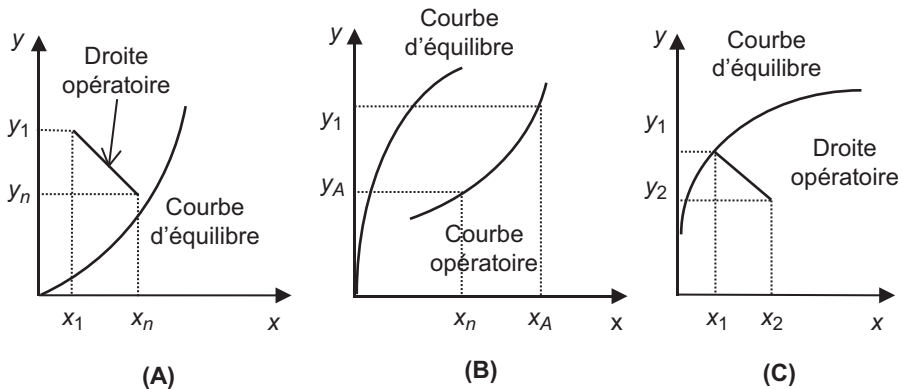


Figure 1.6 – Autres opérations liquide-gaz.

(A) Absorption à co-courants. (B) Désorption à contre-courants.
 (C) Désorption à co-courants.

- *désorption à contre-courants* (cf. Fig. 1.6 B) : la courbe opératoire est sous la courbe d'équilibre (solvant et diluant partiellement miscibles et diffusion de la phase liquide dans la phase gazeuse), les courbes opératoire et d'équilibre possèdent une inclinaison similaire (procédé à contre-courants) ;
- *désorption à co-courants* (cf. Fig. 1.6 C) : la droite opératoire est sous la courbe d'équilibre (solvant et diluant non-miscibles et diffusion de la phase liquide dans la phase gazeuse), la droite opératoire a un coefficient directeur négatif (procédé à co-courants) et l'équilibre thermodynamique est atteint puisque la droite opératoire touche la courbe d'équilibre.

2.2 Équilibre liquide-vapeur

Cet équilibre est proche de l'équilibre liquide-gaz, à la différence près qu'il y a intervention de l'énergie thermique pour vaporiser les composés. Ce cas est rencontré en distillation, en évaporation et en séchage par ébullition.

a) Lois thermodynamiques

Les lois de Raoult et de Dalton (cf. Éq. 1.9) permettent d'établir des relations entre les pressions et la composition ($p_A = y_A p_T = x_A p_A^\circ$). Cette équation peut se transformer dans l'équation 1.11 dans laquelle K_{vA} , coefficient de *volatilité absolue*, exprime l'aptitude à la vaporisation du composé A .

$$K_{vA} = \frac{y_A}{x_A} = \frac{p_A^\circ}{p_T} \quad (1.11)$$

La volatilité absolue mesure la tendance d'un liquide à se vaporiser seul mais n'est pas un critère de séparation. La facilité d'un composé A à se séparer d'un composé B par vaporisation s'exprime par la *volatilité relative* qui est le quotient des deux volatilités absolues (K_{vA} et K_{vB}) comme le montre l'équation 1.12. C'est aussi le quotient des tensions de vapeur des deux composés A et B .

$$\alpha_{AB} = \frac{K_{vA}}{K_{vB}} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \quad (1.12)$$

Les équilibres liquide-vapeur peuvent se représenter par trois diagrammes.

- Les *isothermes* (cf. Fig 1.7 A) de rosée (passage de la phase vapeur à la phase liquide) et d'ébullition (transformation inverse) sont obtenues, à température constante, et permettent d'obtenir, pour une pression donnée (p_1), la composition des phases en équilibre (x_1 sur la courbe d'ébullition et y_1 sur la courbe de rosée).
- Les *isobares* (cf. Fig 1.7 B) d'ébullition et de rosée donnent une relation entre les titres et la température. Elles sont inversées par rapport aux isothermes. Pour une température (T_1) la même correspondance est montrée pour l'équilibre entre les phases liquide et vapeur (x_1 et y_1). Les distillations étant généralement conduites à pression constante, les isobares sont plus utilisées que les isothermes.
- L'*isobare de distribution* (cf. Fig 1.7 C) exprime la variation du titre dans la phase vapeur (y) en fonction de son titre dans la phase liquide (x). Ce diagramme est obtenu à partir des isobares d'ébullition et de rosée. La figure 1.7 C montre que la pente à l'origine est égale au coefficient de volatilité relative (α_{AB}). L'isobare de distribution est utilisée dans la détermination du NPT par la méthode de McCabe et Thiele (cf. chapitre 2).

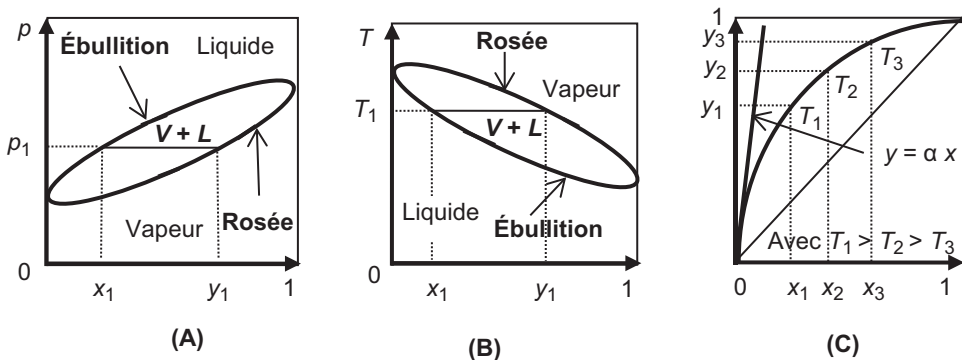


Figure 1.7 – Diagrammes représentatifs de l'équilibre liquide-vapeur.

(A) Isothermes. (B) Isobares. (C) Isobare de distribution.

b) Représentation des bilans opératoires

Supposons que l'on veuille réaliser la rectification continue d'un mélange binaire. La colonne est alimentée en continu avec ce binaire (cf. chapitre 2). La partie la plus volatile du mélange se concentre en tête de colonne et une partie du distillat (vapeur condensée) est soutirée en distillat (D) alors qu'une autre partie est réintroduite en reflux (L_R). De la même façon, la partie la moins volatile du mélange se concentre en pied de colonne et une partie du mélange est soutirée en résidu (B) alors qu'une autre partie du résidu est réinjectée sous forme de vapeur dans la colonne (V_m). La séparation se fait par circulation à contre-courants entre la vapeur ascendante et le liquide descendant (cf. Fig. 1.8 A).

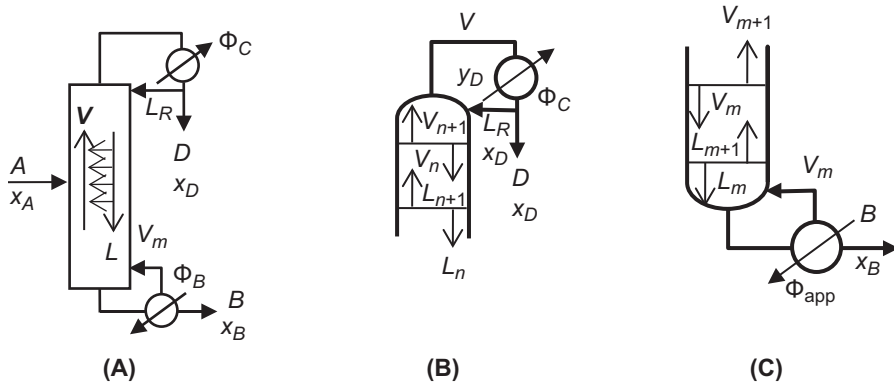


Figure 1.8 – Bilans opératoires dans la rectification continue d'un mélange binaire.

(A) Bilan de la colonne. (B) Bilan du condenseur. (C) Bilan du bouilleur.

Les quantités de liquide reflué dans la colonne et de vapeur réinjectée dans la colonne vont modifier le déroulement de la rectification. L'importance de ces grandeurs dans ces opérations est montrée en effectuant les bilans-matière en tête et en pied de colonne. Le bilan-matière par rapport au condenseur (cf. Fig. 1.8 B) donne les relations suivantes pour le plateau $n+1$. Le bilan global donne $V_n = L_{n+1} + D$ et en composé le plus volatil :

$$V_n y_n = L_{n+1} x_{n+1} + D x_D$$

La combinaison de ces deux équations se traduit par :

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n} x_D = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} x_{n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} x_D$$

Cette équation est applicable à chaque plateau du tronçon de concentration (situé au-dessus de l'alimentation) et, en particulier pour le dernier plateau de tête. Après transformation, la formule précédente donne :

$$y_n = \frac{L_R}{L_R + D} x_{n+1} + \frac{D}{L_R + D} x_D$$

et, comme le taux de reflux est égal à $R = \frac{L_R}{D}$, l'équation de la droite opératoire de concentration en fonction du taux de reflux est obtenue par les transformations suivantes :

$$y_n = \frac{R D}{R D + D} x_{n+1} + \frac{D}{R D + D} x_D$$

$$y_n = \frac{R}{R + 1} x_{n+1} + \frac{x_D}{R + 1} \tag{1.13}$$

Cette droite opératoire est tracée sur l'isobare de distribution (cf. Fig. 1.9 A). Elle est située sous la courbe d'équilibre ($x_A < k x_D$, diffusion de la phase liquide vers la phase vapeur), passe par le point $D (x_D, y_1)$ et son coefficient directeur est toujours inférieur à 1.

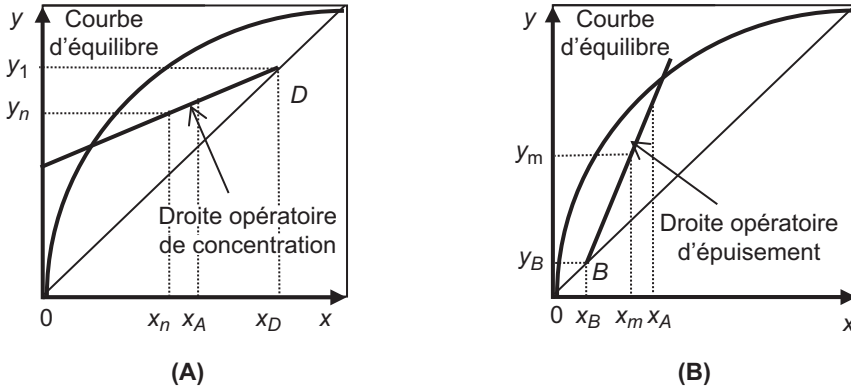


Figure 1.9 – Diagramme isobare de distribution – droites opératoires.

(A) Droite de concentration. (B) Droite opératoire d'épuisement.

Une démonstration analogue peut être établie en pied de colonne en effectuant le bilan par rapport au bouilleur (cf. Fig. 1.8 C). L'équation de la *droite opératoire d'épuisement* est représentée par l'équation suivante :

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{B}{V_m} x_B = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - B} x_{m+1} - \frac{B}{L_{m+1} - B} x_B$$

qui se transforme, en faisant intervenir le taux de rebouillage $\left(R_b = \frac{L_{m+1} - B}{B} = \frac{V_m}{B}\right)$ en équation 1.14.

$$y_m = \left(1 + \frac{1}{R_b}\right) x_{m+1} - \frac{1}{R_b} x_B \quad (1.14)$$

La droite opératoire d'épuisement est tracée sur l'isobare de distribution (cf. Fig. 1.9 B). Elle passe par le point $B (x_B, y_B)$, est aussi située sous la courbe d'équilibre ($x_A > k x_B$) et son coefficient directeur est toujours supérieur à 1.

2.3 Équilibre liquide-liquide

Cet équilibre est rencontré en *extraction liquide-liquide*. Cette opération de transfert de matière consiste à séparer un soluté dissous dans un diluant (solvant contenu dans la solution) en effectuant un contact efficace avec le solvant d'extraction. Pour que cette opération soit possible, il faut que le solvant d'extraction ne soit pas miscible (ou peu miscible) au diluant et qu'il possède une masse volumique suffisamment différente pour permettre une décantation rapide.

a) Lois thermodynamiques

Lorsque l'on ajoute un solvant (S) à une solution constituée d'un soluté (C) et d'un diluant (D) peu, ou non miscible au solvant, il apparaît, au-delà de certains teneurs, une seconde phase liquide : l'une contenant surtout le solvant d'extraction avec le soluté extrait (*extrait*) et l'autre riche en diluant avec du soluté non extrait (*raffinat*).

Le *coefficient de partage* du soluté (k_C) s'exprime par le quotient des teneurs en soluté dans l'extrait (y_C) et dans le raffinat (x_C) (cf. Éq. 1.15). Il varie avec la nature du soluté et du solvant et, notamment en fonction de leur affinité mutuelle, de la teneur initiale du soluté dans le diluant et de la température. Comme avec l'équilibre liquide-vapeur, la constante de partage ne suffit pas à elle seule à permettre le transfert. Pour cela, il faut prendre en considération le *facteur de sélectivité* (β_{CD} , analogue à la volatilité relative) qui représente le quotient du coefficient de partage du soluté (k_C) par le coefficient de partage du diluant (k_D) selon la seconde équation 1.15.

$$k_C = \frac{y_C}{x_C} ; \beta_{CD} = \frac{k_C}{k_D} = \frac{y_C x_D}{y_D x_C} \quad (1.15)$$

La courbe de partage entre les deux phases, obtenue à partir de divers titres en soluté s'appelle la *courbe binodale* (cf. Fig. 1.10 A). Cette courbe se sépare en deux parties : *côté des raffinats* contenant le soluté dans le diluant avec un peu de solvant et *côté des extraits* contenant le soluté dans le solvant avec un peu de diluant.

L'équilibre liquide-liquide peut se représenter par un diagramme :

- triangulaire équilatéral, lorsque le solvant et le diluant sont partiellement miscibles et que l'on accorde une importance analogue aux trois constituants (cf. Fig. 1.10 A) ;
- triangulaire rectangle, lorsque le solvant et le diluant sont partiellement miscibles. Dans ce cas, on exprime la teneur du soluté (C) en fonction de la teneur en solvant (S) (cf. Fig. 1.10 B) ;
- rectangle, appelé aussi *diagramme de distribution* (ou d'équilibre) lorsque le solvant et le diluant sont totalement immiscibles. Celui-ci exprime la teneur du soluté dans l'extrait (y) en fonction de sa teneur dans le raffinat (x) (cf. Fig. 1.10 C).

Il est aussi possible d'exprimer la teneur du mélange partiellement miscible avec la courbe de distribution. Elle est déduite de la courbe binodale dans la mesure où y_1 (extrait) est le point conjugué de x_1 (raffinat). La droite reliant x_1 à y_1 est appelée la *droite de conjugaison* sur laquelle se situe de point somme (Σ), point fictif qui représente la somme des deux phases (cf. Fig. 1.10 A et B). L'ensemble des points $y_i = f(x_i)$ permet de tracer la courbe d'équilibre (cf. Fig. 1.10 C).

b) Représentation des bilans opératoires

Supposons une extraction liquide-liquide à contre-courants d'une solution (L_A , de titre x_A en soluté) par un solvant (V_A , de teneur $y_A = 0$) dans une colonne. Le solvant s'enrichit en soluté au niveau de chaque étage et donne un débit d'extrait V_1 avec un titre y_1 sortant au premier étage. Le raffinat sort à l'autre extrémité avec un débit L_n

et un titre x_n (cf. Fig. 1.11 A). La phase L s'appauvrit en soluté de L_A à L_n , alors que la phase V s'enrichit en soluté de V_A à V_1 .

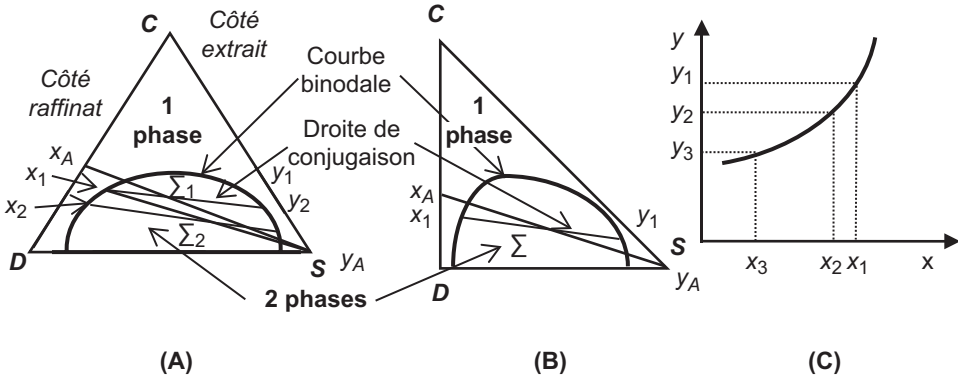


Figure 1.10 – Équilibre liquide-liquide.

(A) Diagramme triangulaire équilatéral (courbe binodale). (B) Diagramme triangulaire rectangle (courbe binodale). (C) Diagramme de distribution (courbe d'équilibre).

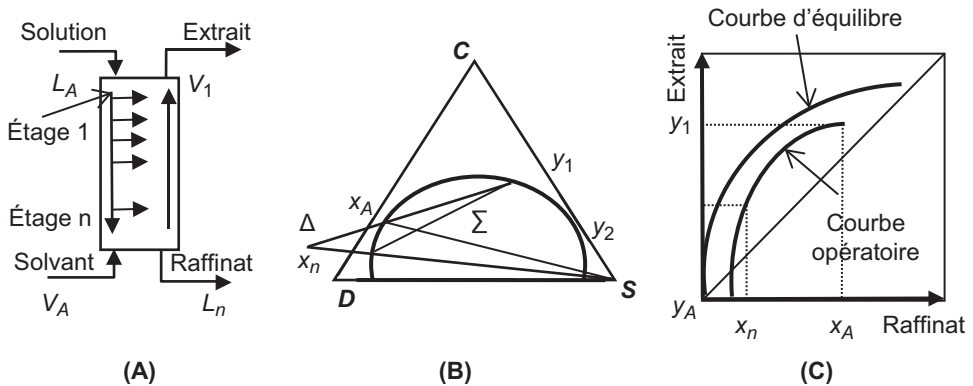


Figure 1.11 – Extraction liquide-liquide continue à contre-courants.

(A) Schéma de principe. (B) Diagramme triangulaire équilatéral. (C) Diagramme de distribution.

Le bilan-matière s'écrit, respectivement globalement et par rapport au soluté : $L_A + V_A = L_n + V_1$ et $L_A x_A + V_A y_A = L_n x_n + V_1 y_1$. Ce même bilan par rapport au plateau i situé dans un endroit quelconque de la colonne donne : $L_A + V_{i+1} = L_i + V_1$ ou $L_A - V_1 = L_i - V_{i+1} = L_n - V_A = \Delta$ (cf. Fig. 1.11 B). La position du point différence (Δ) dépend de la solubilité du soluté dans le solvant et des débits des deux phases. Il permet de construire aussi la courbe opératoire. Le bilan par rapport au soluté, $L_A x_A + V_{i+1} y_{i+1} = L_i x_i + V_1 y_1$ conduit à l'équation de la courbe opératoire.

$$y = \frac{L_i x}{V_{i+1}} + \frac{V_1 y_1 - L_A x_A}{V_{i+1}} \quad (1.16)$$

Les points (x_A, y_1) et (x_n, y_A) représentent les extrémités de la courbe opératoire qui est située au-dessous de la courbe d'équilibre (cf. Fig. 1.11 C). Si, dans un certain domaine, les débits L_i et V_i peuvent être considérés comme constants, on assimilera la courbe opératoire à une droite de pente $\frac{L_A}{V_A}$ (cf. chapitre 3).

Remarques Lorsque le soluté est plus soluble dans :

- le solvant, les courbes opératoire et d'équilibre se trouvent au-dessus de la diagonale $y = x$ et le point Δ est situé du côté du raffinat (à gauche du diagramme) ;
- le diluant, les courbes opératoire et d'équilibre se trouvent au-dessous de la diagonale $y = x$ et le point Δ se trouve du côté de l'extrait (à droite).

2.4 Équilibre solide-liquide

L'équilibre solide-liquide est rencontré dans de nombreuses opérations (extraction solide-liquide, cristallisation, adsorption, etc.). L'extraction solide-liquide est une opération de transfert de matière qui a pour but de dissoudre un soluté, solide ou liquide, contenu dans une matrice solide au moyen d'un solvant adapté puis à faire diffuser le soluté à l'extérieur du solide. La cristallisation par refroidissement consiste à refroidir une solution plus ou moins saturée un soluté dissous dans un solvant, pour réduire la solubilité du soluté et permettre sa cristallisation puis sa séparation par filtration.

a) Lois thermodynamiques

La *cristallisation par refroidissement* d'une solution est fonction de la solubilité du soluté dans un solvant à une certaine température. La *courbe de solubilité* correspond à la quantité maximale de soluté qui peut être dissous dans une masse de solvant à une température donnée. Pour chaque température (T_1, T_2 , etc.), il est obtenu une concentration correspondante (C_1, C_2 , etc.). Chaque solution est ensuite refroidie à la température de sursaturation (t_1, t_2 , etc.) qui correspond à l'apparition des premiers cristaux (cf. Fig. 1.12 A).

Il est remarqué que les températures de sursaturation (notées t_n) sont inférieures aux températures de saturation (notées T_n). Les températures de solubilité sont indépendantes des conditions opératoires (fonction thermodynamique). En revanche, les températures de sursaturation dépendent de la vitesse de refroidissement (fonction opératoire). La zone située entre les deux courbes est appelée zone métastable.

Les lois thermodynamiques régissant l'extraction solide-liquide sont très proches de celles impliquées dans l'extraction liquide-liquide. L'*extraction solide-liquide* d'un soluté inclus dans une matrice solide par un solvant approprié donne un extrait (*surverse*) contenant le soluté dans le solvant et un résidu (*sousverse*) constitué de l'inerte contenant des traces de soluté et de solvant d'imprégnation. Le schéma d'un extracteur à contact unique est donné dans la figure 1.12 B. L'équilibre solide-liquide peut être