

RECTIFICATION

La rectification et la distillation sont deux techniques de séparation basées sur les différences de volatilité entre les constituants d'un mélange liquide.

I/ DISTILLATION SIMPLE

L'appareillage de distillation simple se compose des éléments suivants:

- un bouilleur: c'est un réservoir chargé au départ du mélange à distiller
- un dispositif de chauffage du bouilleur
- un condenseur pour condenser les vapeurs émises; le condensat est ensuite dirigé vers une recette. Le condensat constitue intégralement le distillat.

Les vapeurs émises sont aussitôt séparées du mélange: elles sont condensées et éliminées de l'appareil sans retour au bouilleur. Il n'y a en fait qu'un seul contact entre le liquide et la vapeur, à la surface du bouilleur.

On va considérer le cas le plus simple du mélange zéotrope A-B où B est le composé le plus volatil.

A l'instant où les premières vapeurs sont dégagées leur composition est plus riche en B que le mélange initial. Au cours du temps x_B (fraction molaire en B du liquide dans le bouilleur) diminue car il s'évapore une proportion plus grande de B que de A. Les vapeurs seront toujours plus riches en B que le mélange liquide dans le bouilleur mais leur composition montrera une teneur en B plus faible qu'initialement. On obtient donc un distillat de moins en moins concentré en B. Au cours de la distillation la température va augmenter dans le bouilleur car le liquide s'appauvrit en composé le plus volatil.

A la fin il ne reste pratiquement que du composé A dans le bouilleur et les vapeurs sont donc pratiquement uniquement composées de A (au dernier instant théorique de la distillation, il ne reste donc plus qu'une goutte de A dans le bouilleur).

L'inconvénient de la distillation simple apparaît ici: on aboutit à une mauvaise séparation et ce dès le début de la distillation où la forme du fuseau limite obligatoirement la teneur en B des premières vapeurs.

On peut imaginer de récupérer les premières vapeurs (les plus riches en B) condensées et de réchauffer ce mélange; les vapeurs émises sont encore plus riches en B. Si on répète plusieurs fois les mêmes opérations, on comprend qu'on finira par obtenir le produit B pur... mais avec un rendement pratiquement nul ! Il est évident que ce type d'appareillage n'est pas adapté à une séparation. Par contre ce principe est à l'origine du procédé de rectification.

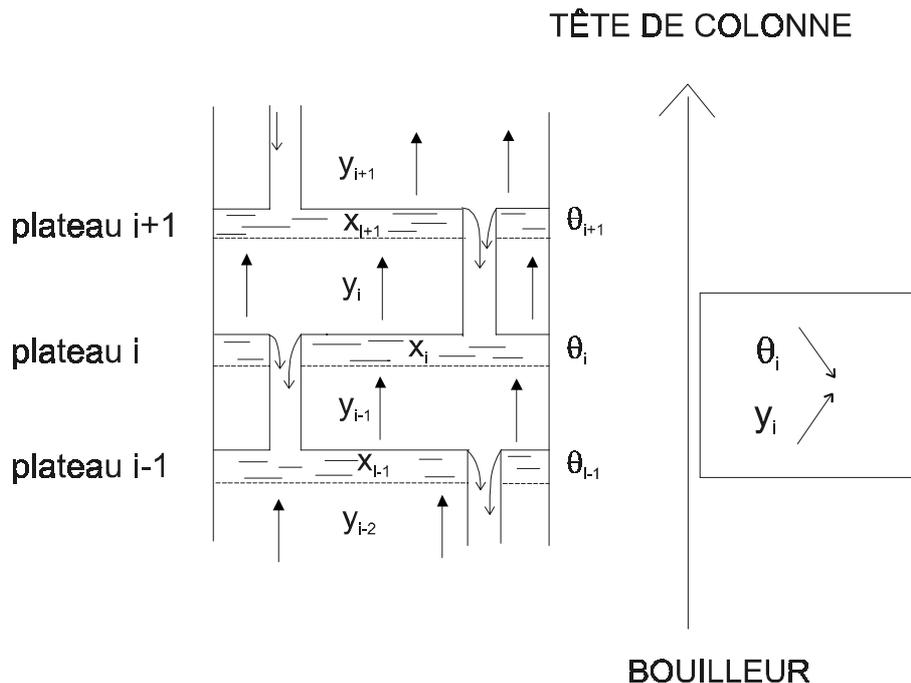
III/ RECTIFICATION DISCONTINUE

1/ Principe

L'appareillage de rectification discontinue se compose des éléments suivants:

- un bouilleur: c'est un réservoir chargé au départ du mélange à distiller
- un dispositif de chauffage du bouilleur
- une colonne de rectification
- un condenseur

Dans une première approche on considère une colonne à plateaux perforés. Un plateau perforé est un disque percé de petits trous pour le passage des vapeurs montantes et muni d'un déversoir (un trop plein) pour permettre l'écoulement par gravité de la phase liquide. Le déversoir est un tube vertical dont l'extrémité supérieure dépasse légèrement le niveau du liquide du plateau et dont l'extrémité inférieure se trouve à un niveau entre le plateau inférieur et le haut du déversoir de ce plateau. Le liquide est retenu sur le plateau par la pression de la vapeur ascendante.



La colonne à rectifier permet la mise en contact des phases liquide et vapeur circulant à contre-courant tout au long de la colonne. La vapeur qui parvient en tête de colonne est entièrement condensée: une partie des condensats est éliminée de la colonne et constitue le distillat. L'autre partie retourne dans la colonne par gravité et constitue le **reflux**.

Sur chaque plateau un équilibre s'établit entre le liquide qui reflue et la vapeur qui monte. Le liquide s'appauvrit en composé le plus volatil qui se vaporise et la vapeur s'appauvrit en composé le moins volatil qui se condense. On explique ainsi la

3

séparation qui s'effectue tout au long de la colonne. La qualité de la séparation sera donc directement fonction du nombre de plateaux de la colonne.

Le bouilleur est le seul apport énergétique dans la colonne (aux pertes thermiques près) : sur chaque plateau la chaleur issue de la condensation des vapeurs est exactement égale à la chaleur nécessaire à la vaporisation du liquide.

On observe donc les évolutions suivantes:

- le titre en plus volatil augmente dans la phase vapeur quand on monte dans la colonne
- le titre en plus volatil diminue dans la phase liquide quand on descend dans la colonne
- la température diminue quand on monte dans la colonne

⇒ Si on rectifie un mélange zéotropique A-B (B le plus volatil) avec une colonne comportant suffisamment de plateaux, on obtient d'abord en tête le composé B pur. Puis la teneur en B diminuant dans le bouilleur, la colonne n'est ensuite plus capable de séparer A et B aussi parfaitement car le nombre de plateaux devient insuffisant. On doit alors se contenter en tête d'un mélange de vapeurs de A et de B. Dans la pratique industrielle la rectification est arrêtée quand la qualité de distillat en B devient inférieure à une pureté souhaitée. Si on poursuivait l'opération, il arriverait un moment où il ne resterait plus que le composé A dans le bouilleur.

⇒ On considère maintenant un mélange azéotropique. Deux cas se présentent suivant s'il s'agit d'azéotropes à points d'ébullition minimum ou maximum.

- azéotropes à points d'ébullition minimum:

Si la composition en B (le plus volatil) du mélange initial est inférieure à celle de l'azéotrope, on obtient au départ avec une colonne assez efficace l'azéotrope en tête. Il n'est pas possible d'obtenir une meilleure teneur en B. L'azéotrope constitue une "barrière infranchissable". Ensuite la composition en B décroissant dans le bouilleur il arrive un moment où la colonne n'est plus assez efficace pour obtenir l'azéotrope: les vapeurs en tête ont alors une composition en B moins élevée que l'azéotrope. En cours de rectification, il reste de moins en moins de B dans le bouilleur car on produit un distillat plus riche en B que le mélange initial.

Si la composition en B du mélange initial est supérieure à celle de l'azéotrope, on obtient au départ avec une colonne efficace l'azéotrope en tête. En cours de rectification, il reste de moins en moins de A dans le bouilleur car on produit un distillat plus riche en A que le mélange initial.

- azéotropes à points d'ébullition maximum:

Si la composition en B du mélange initial est supérieure à celle de l'azéotrope, on obtient au départ avec une colonne efficace le composé B pur. Au contraire si la composition en B du mélange initial est inférieure à celle de l'azéotrope, on obtiendra le composé A pur. Dans les deux cas le bouilleur va tendre en fin de rectification vers la composition de l'azéotrope.

2/ Détermination du nombre d'étages théoriques (NET) d'une colonne

a/ Principe de la méthode

On a admis que l'équilibre s'établit sur un plateau: on assimile ainsi un plateau à un étage théorique.

On va se proposer de déterminer le nombre de plateaux nécessaire pour parvenir à séparer un mélange A-B à un instant donné de la rectification (au début par exemple où on a les conditions d'obtention de B le plus pur possible). Ce calcul a un très grand intérêt car il est utilisé en première approche pour la construction ou l'utilisation des colonnes industrielles.

Connaissant la fraction molaire en B du mélange liquide initial dans le bouilleur x_B (l'indice B réfère au bouilleur) , on va rechercher le nombre d'étages théoriques nécessaire (nombre de plateaux théoriques) pour obtenir à cet instant en tête des vapeurs donc un condensat puis un distillat de fraction molaire en B x_D (l'indice D réfère au distillat).

Pour la démonstration on doit indiquer les étages de 1 (le premier étage est le bouilleur) à n (dernier plateau au sommet de la colonne). Sur un plateau i donné, on a les significations suivantes des variables:

x_{i+1} : fraction molaire en B du reflux descendant du plateau supérieur $i+1$
 x_i : fraction molaire en B du reflux descendant vers le plateau inférieur $i-1$
 y_i : fraction molaire en B des vapeurs montant au plateau supérieur $i+1$
 y_{i-1} : fraction molaire en B des vapeurs montant du plateau inférieur $i-1$

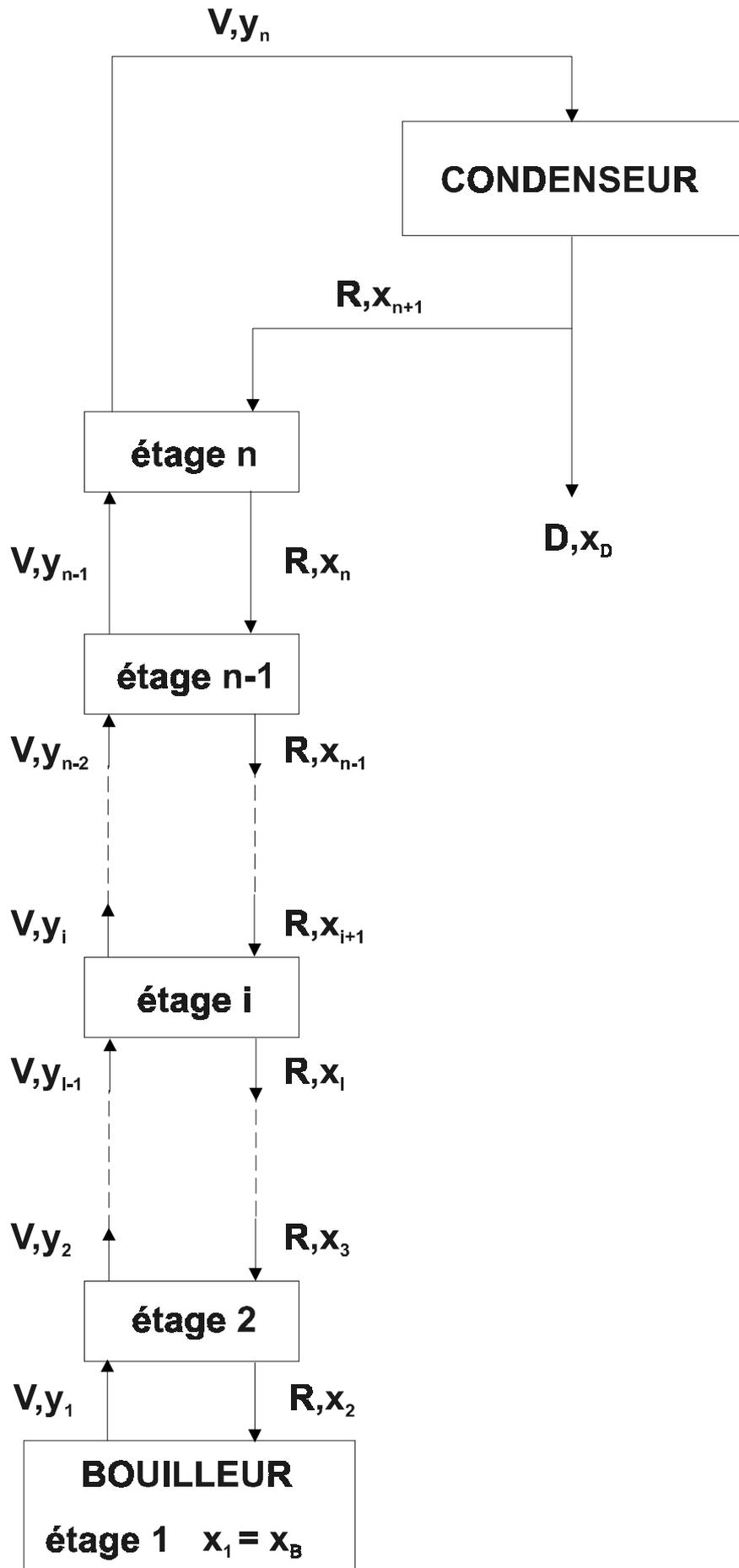
On en déduit donc que $x_1 = x_B$ et $y_n = x_{n+1} = x_D$

L'indice $n+1$ est utilisé pour le liquide descendant du condenseur.

On cherche donc à déterminer n ; on sait que si l'équilibre est atteint sur chaque plateau, on peut relier y_i et x_i par la fonction f représentative de la courbe d'équilibre isobare qui peut être tracée $y_i = f(x_i)$. Par contre il manque une relation pour "passer d'un étage à un étage supérieur" c'est à dire une relation entre x_i et y_{i-1} . Nous allons maintenant chercher à la trouver.

b/ Hypothèses

- la condensation des vapeurs en tête de colonne est totale.
- les chaleurs latentes **molaires** de vaporisation de A et B sont identiques.
- la colonne est adiabatique (pas de pertes thermiques).
- les échanges de chaleurs entre les étages sont nuls: les seuls transferts de chaleur sont les changements d'état.



On utilise les notations suivantes:

R: débit molaire total de reflux dans la colonne
 V: débit molaire total de vapeur dans la colonne
 D: débit molaire total de distillat

On admet que les débits R et V sont constants à chaque étage de la colonne.

On définit également le taux de reflux r : $r = \frac{R}{D}$

c/ recherche de la droite opératoire

On écrit le bilan matière global sur le condenseur puis les bilans matière en B sur l'étage i et les étages supérieurs:

$$V = R + D$$

$$\left[\begin{array}{l} V \cdot y_i + R \cdot x_i = V \cdot y_{i-1} + R \cdot x_{i+1} \\ V \cdot y_{i+1} + R \cdot x_{i+1} = V \cdot y_i + R \cdot x_{i+2} \\ \vdots \\ V \cdot y_{n-1} + R \cdot x_{n-1} = V \cdot y_{n-2} + R \cdot x_n \\ V \cdot y_n + R \cdot x_n = V \cdot y_{n-1} + R \cdot x_{n+1} \end{array} \right]$$

On somme les bilans et on obtient:

$$V \cdot x_D + R \cdot x_i = V \cdot y_{i-1} + R \cdot x_D \text{ car } x_{n+1} = x_D$$

$$\text{donc } y_{i-1} = \frac{R}{V} \cdot x_i + \frac{V-R}{V} \cdot x_D$$

$$\text{soit finalement: } y_{i-1} = \frac{r}{r+1} \cdot x_i + \frac{1}{r+1} \cdot x_D$$

d/ Construction graphique de Mac Cabe et Thiele

On dispose maintenant de deux relations: entre x_i et y_i (courbe d'équilibre) mais aussi entre x_i et y_{i-1} (courbe opératoire).

La détermination graphique s'effectue avec une méthode dite de Mac Cabe et Thiele en réalisant les opérations suivantes:

- tracé de la courbe d'équilibre isobare
- tracé de la courbe opératoire qui est une droite: elle passe par les points de coordonnées (x_D, x_D) et $\left(0, \frac{x_D}{r+1}\right)$. Le premier point est élément de la bissectrice.

Il n'est donc pas utile de retenir l'expression de l'équation de droite.

7

- on trace un segment vertical à l'abscisse $x_B = x_1$ qui s'arrête sur la courbe d'équilibre au point de coordonnées (x_1, y_1) . Il s'agit des coordonnées représentatives de l'équilibre au bouilleur.
- de ce dernier point on trace un segment horizontal qui s'arrête sur la droite opératoire au point (x_2, y_1) .
- on trace un segment vertical à l'abscisse x_2 qui s'arrête sur la courbe d'équilibre au point de coordonnées (x_2, y_2) . Il s'agit des coordonnées représentatives de l'équilibre sur le premier vrai plateau.
- on continue ainsi de suite ... et on arrive finalement sur la droite opératoire à un point dont les coordonnées sont égales ou légèrement supérieures à (x_D, x_D) .
- on compte alors le nombre d'étages théoriques qui correspond graphiquement au nombre de "triangles" dont 2 points appartiennent à la droite opératoire.

On doit retrancher 1 à ce nombre pour déduire le bouilleur afin de déterminer le nombre de plateaux à utiliser pour la colonne.

remarque: il est possible de compter des fractions d'étages mais cela n'apporte qu'une précision illusoire car on verra que les hypothèses d'équilibres n'étant pas réalisées, on déterminera en fait un nombre de plateaux réels.

Les segments verticaux traduisent l'accroissement du titre en vapeur du composé le plus volatil.

3/ Applications de la construction

a/ courbe d'équilibre, droite opératoire et taux de reflux

La courbe d'équilibre ne dépend que de la nature des composés et de la pression utilisée pour la rectification. La droite opératoire dépend par contre totalement de l'opérateur par l'intermédiaire de la qualité de distillat souhaitée x_D et du taux de reflux appliquée r . Le taux de reflux fixe la proportion de condensat liquide qui va retourner dans la colonne.

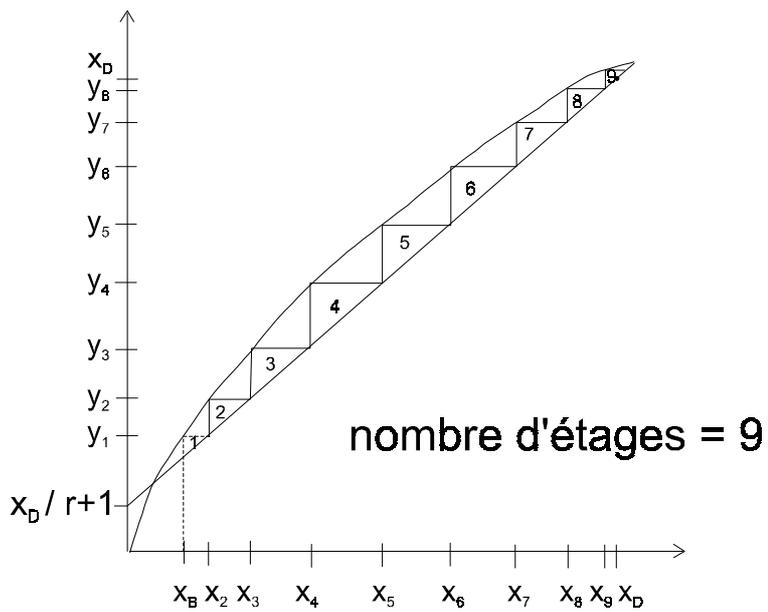
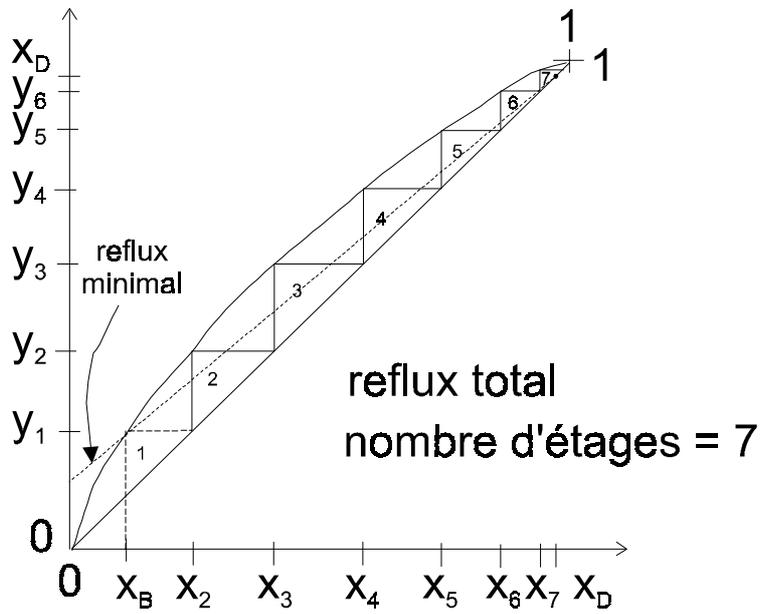
Il est impossible de réaliser une construction de McCabe et Thiele en utilisant un point de la droite opératoire placé au-dessus de la courbe d'équilibre. Ceci n'a aucune signification physique car la vapeur ne peut jamais avoir un titre en composé le plus volatil supérieur à celui des conditions d'équilibre.

b/ Reflux total et reflux minimum

On se place dans le cas où on souhaite obtenir une qualité de distillat donnée à partir d'une composition de bouilleur fixée. La composition du bouilleur évoluant au cours du temps dans une rectification discontinue, les raisonnements ne peuvent s'appliquer qu'à un instant donné.

On parle de reflux total quand le débit de distillat est nul: tout le condensat retourne dans la colonne. Dans ces conditions on observe que la droite opératoire est la bissectrice. On montre dans ce cas que le nombre de plateaux théoriques est minimum: néanmoins ceci n'a qu'un intérêt théorique car il n'y a aucune production

de distillat. L'enseignement qu'on peut en tirer est de connaître le nombre minimum de plateaux qui sera nécessaire.



On parle de reflux minimum quand on trace une droite opératoire issue du point (x_D, x_D) et coupant la courbe d'équilibre pour l'abscisse x_B . La droite ne peut pas passer au-dessus de la courbe d'équilibre. Une telle droite a une pente $\frac{r}{r+1}$ minimale donc r est le reflux minimum r_{\min} . L'utilisation de ce reflux permet bien sûr d'avoir une production maximale de distillat. L'inconvénient est alors que le nombre de plateaux à construire devient alors infini.

Ces deux études (reflux total et reflux minimum) permettent de comprendre que conduire une rectification va toujours nécessiter de rechercher un compromis. Dans le cas indiqué, il faudra trouver un compromis entre le débit de production de distillat (frais de fonctionnement) et le nombre de plateaux de la colonne (frais d'investissement). On se placera donc entre ces deux valeurs extrêmes de reflux.

On peut résumer l'influence du taux de reflux dans le tableau suivant (x_B et x_D fixés):

	NET	D
$r \uparrow$	↓	↓
$r \downarrow$	↑	↑

c/ Rectification à taux de reflux constant

On a vu au cours du temps que la composition du bouilleur s'appauvrisse en composé le plus volatil donc x_B diminue. Par conséquent si le NET est constant (on dispose de la même colonne), la construction graphique montre que x_D va diminuer: la qualité du distillat diminue donc quand on conserve le même taux de reflux. Au bout d'un certain temps, la qualité devient trop faible pour continuer la rectification.

d/ Rectification à qualité de distillat constante

Avec le même taux de reflux, on vient de voir que la qualité du distillat diminuait dans le temps; par conséquent en utilisant la même colonne (NET constant), il reste à augmenter le taux de reflux pour conserver la même qualité. Néanmoins au bout d'un certain temps l'augmentation devient trop importante pour l'obtention d'un débit de distillat compatible avec une exigence industrielle.

4/ Étage théorique et étage réel

Un étage théorique ne constitue pas un plateau réel car en réalité les phases qui quittent un plateau ne sont pas en équilibre; les durées de contact au niveau du plateau pour la surface de contact disponible sont insuffisantes pour que l'équilibre soit atteint.

On définit donc une grandeur pour connaître le nombre de plateaux réels à utiliser connaissant le nombre de plateaux théoriques (NET): c'est l'**efficacité**. L'efficacité exprimée en % vérifie la relation:

$$\text{efficacité} = \frac{\text{nombre de plateaux théoriques}}{\text{nombre de plateaux réels}} \cdot 100$$

Cette grandeur n'a de sens en théorie que pour une séparation de deux constituants donnés sous des conditions de pression et de débits de vapeur déterminés.

Dans le cas de colonnes à garnissage, il n'y a pas de zones de mélange où les phases sont à l'équilibre. Il n'y a pas non plus de zones de séparation dans les parties constituées du garnissage. Les phases sont en permanence en contact sans jamais être à l'équilibre. Leurs compositions évoluent donc de manière continue.

remarque: une colonne à garnissage est remplie d'éléments étudiés pour laisser à la fois le maximum de volume libre et le maximum de surface de contact. Le liquide constitue une phase dispersée qui descend lentement sous forme de gouttelettes ou de film du fait d'un chicanage important.

On se ramène à l'exploitation graphique de Mac Cabe et Thiele en définissant la **HEPT** qui est la hauteur d'un garnissage donnée équivalente à un plateau théorique. On détermine par la construction graphique le NET et connaissant la hauteur du garnissage, on déduit la HEPT:

$$\text{HEPT} = \frac{\text{hauteur de garnissage}}{\text{NET}}$$

La HEPT est valable dans les mêmes conditions restrictives que l'efficacité.

En résumé on peut construire une colonne (nombre de plateaux réels ou hauteur de garnissage) en utilisant la construction de Mac Cabe et Thiele pour le NET et soit l'efficacité (colonne à plateaux) soit la HEPT (colonne à garnissage).

5/ Détermination théorique du nombre d'étages théoriques minimum

La relation de Fenske permet de déterminer le NET d'une colonne connaissant la volatilité relative α supposée constante. La seconde hypothèse est de considérer un reflux total ce qui conduit à un NET minimum.

On considère une colonne à plateaux avec les mêmes notations d'indice qu'au 4/. $x_B = x_1$ est la composition du bouilleur en B et $x_D = x_{n+1}$ est la composition en B des vapeurs en tête de colonne.

L'hypothèse de reflux total permet d'écrire les bilans matières global et sur B suivants:

$$V = R + D \text{ donc } V = R$$

12

A , x_A	bouilleur à $t = 0$
B , x_B	bouilleur à t
D , x_D	distillat recueilli à t

En supposant que x_D soit constant durant la rectification, on peut écrire:

$$\begin{aligned} \text{bilan global:} & \quad A = B + D \\ \text{bilan sur le composé le plus volatil:} & \quad A \cdot x_A = B \cdot x_B + D \cdot x_D \end{aligned}$$

III/ RECTIFICATION CONTINUE

1/ Principe

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).

remarque: si on rectifie en continu une alimentation constituée d'un mélange azéotropique à point d'ébullition minimum (teneur en plus volatil inférieure à celle de l'azéotrope), on obtient avec une colonne efficace l'azéotrope comme distillat et le produit le moins volatil en résidu.

2/ Détermination du NET

Les mêmes principes et les mêmes hypothèses qu'en rectification discontinue s'appliquent ici. On ajoute deux hypothèses supplémentaires:

- tous les paramètres sont constants au cours du temps (procédé continu)
- le liquide alimentant la colonne est introduit à sa température d'ébullition (cette hypothèse, comme on le verra plus loin n'est pas obligatoire pour le procédé)

mais ce cas de figure simplifie la construction de Mac Cabe et Thiele; en BTS on se place toujours dans ce cas).

On ajoute quelques notations:

R: débit molaire total de reflux dans le tronçon de concentration de la colonne

R': débit molaire total de reflux dans le tronçon d'épuisement de la colonne

V: débit molaire total de vapeur dans la colonne

D: débit molaire total de distillat (titre en plus volatil: x_D)

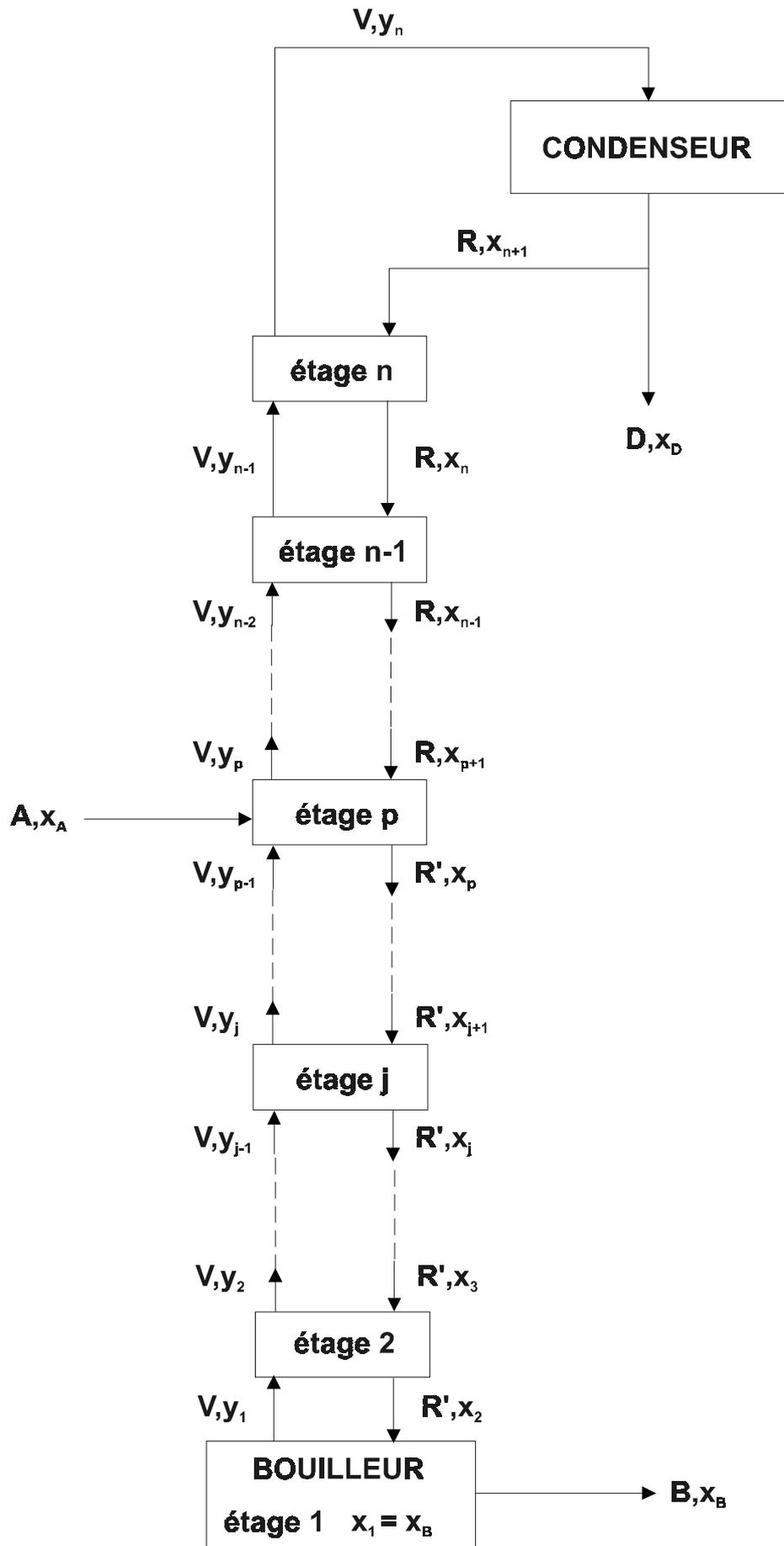
B: débit molaire total de résidu (titre en plus volatil: x_B)

A: débit molaire total de l'alimentation (titre en plus volatil: x_A)

Sur chaque étage, R, R' et V sont constants. Il est important de noter que les débits de reflux ne sont pas identiques dans les deux tronçons. Le débit de vapeur est identique grâce à l'hypothèse d'introduction de l'alimentation sous forme de liquide.

On cherche donc à tracer les droites opératoires des deux tronçons.

La démonstration pour le tronçon de concentration est identique à celle de la rectification discontinue. On obtient la même droite opératoire.



On doit donc seulement traiter le cas de la droite opératoire du tronçon d'épuisement. On écrit successivement les bilans globaux sur la colonne, sur le condenseur et sur l'étage p d'introduction avant d'écrire le bilan sur B pour les étages en dessous de l'étage j.

$$A = B + D$$

$$V = R + D \text{ donc } V = (r+1) \cdot D$$

$$R' = R + A \text{ donc } R' = r \cdot D + A$$

$$\left[\begin{array}{l} V \cdot y_j + R' \cdot x_j = V \cdot y_{j-1} + R' \cdot x_{j+1} \\ \vdots \\ V \cdot y_2 + R' \cdot x_2 = V \cdot y_1 + R' \cdot x_3 \\ V \cdot y_1 + B \cdot x_B = R' \cdot x_2 \text{ car } x_B = x_1 \end{array} \right]$$

On somme les termes et on obtient:

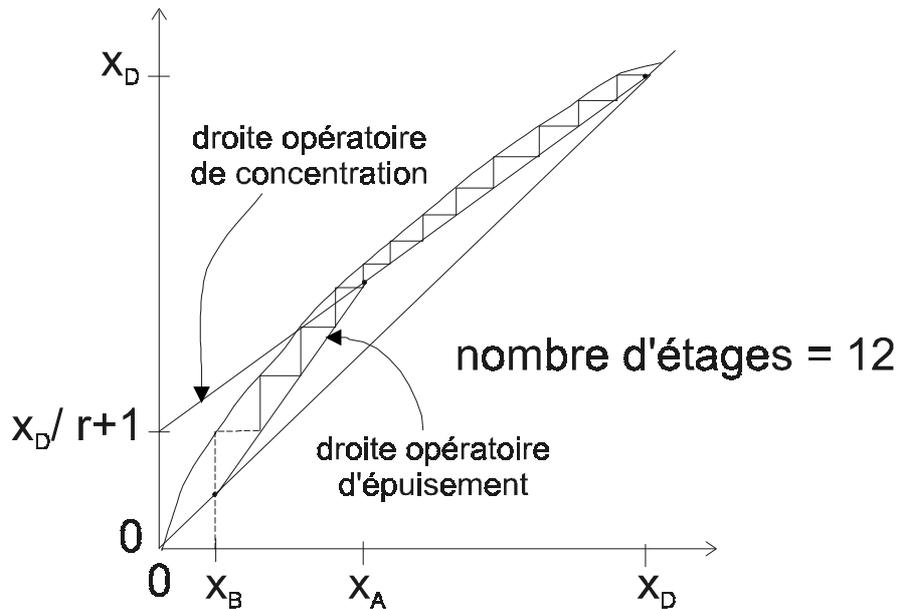
$$\begin{aligned} V \cdot y_j + B \cdot x_B &= R' \cdot x_{j+1} \\ \Rightarrow y_j &= \frac{(r \cdot D + A)}{(r+1) \cdot D} \cdot x_{j+1} - \frac{B \cdot x_B}{(r+1) \cdot D} \end{aligned}$$

C'est l'équation de la droite opératoire d'épuisement. Cette équation n'est pas à connaître car on va chercher deux points particuliers de cette droite:

- on vérifie que le point (x_B, x_B) appartient à cette droite en remplaçant dans l'équation les coordonnées
- on vérifie en égalant les deux équations que l'intersection des deux droites opératoires s'effectue au point d'abscisse x_A .

En conclusion on détermine le NET avec la procédure suivante:

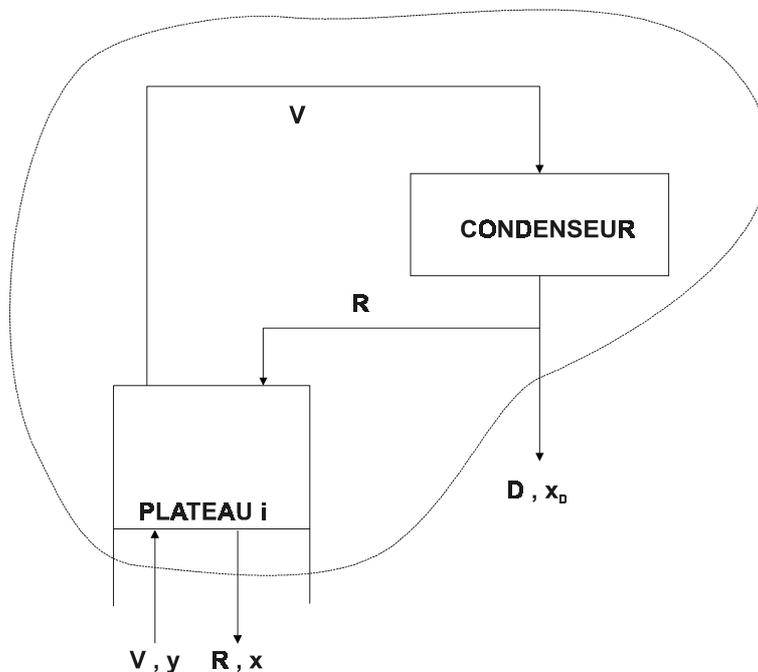
- tracé de la courbe d'équilibre isobare
- tracé de la droite opératoire du tronçon de concentration: elle passe par les points de coordonnées (x_D, x_D) et $\left(0, \frac{x_D}{r+1}\right)$.
- tracé de la droite opératoire du tronçon d'épuisement
- on suit ensuite la méthode utilisée pour la rectification discontinue: les segments horizontaux sont tracés vers la droite opératoire d'épuisement tant que le titre en vapeur sur la courbe d'équilibre n'est pas supérieur à l'ordonnée de l'intersection des droites opératoires.
- à partir de là on trace les segments horizontaux vers la droite opératoire de concentration
- le dénombrement de tous les triangles moins un fournit le NET.



méthode simplifiée de tracé des droites opératoires: cette méthode fournit les bonnes équations mais elle utilise des bilans sans tenir compte des phénomènes physiques.

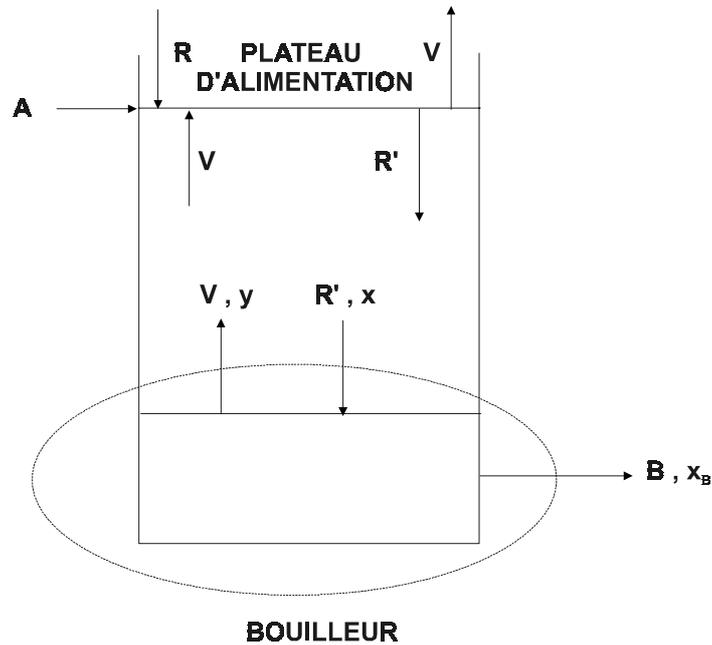
- droite opératoire de concentration: on effectue le bilan matière de B sur un système englobant le condenseur et la colonne à partir d'un plateau quelconque au-dessus du plateau d'alimentation. x et y sont respectivement les titres en B du liquide descendant de ce plateau et de la vapeur arrivant à ce plateau.

On peut écrire immédiatement la relation $y.V = x.R + x_D.D$ ce qui conduit rapidement à la relation cherchée.



- droite opératoire d'épuisement: on effectue le bilan matière de B sur un système englobant la colonne du pied jusqu'à un plateau situé sous le plateau d'alimentation. x et y sont respectivement les titres en B du liquide descendant de ce plateau et de la vapeur quittant ce plateau.

On peut écrire immédiatement la relation $y.V + x_B.B = x.R'$ ce qui conduit aussi rapidement à la relation cherchée.



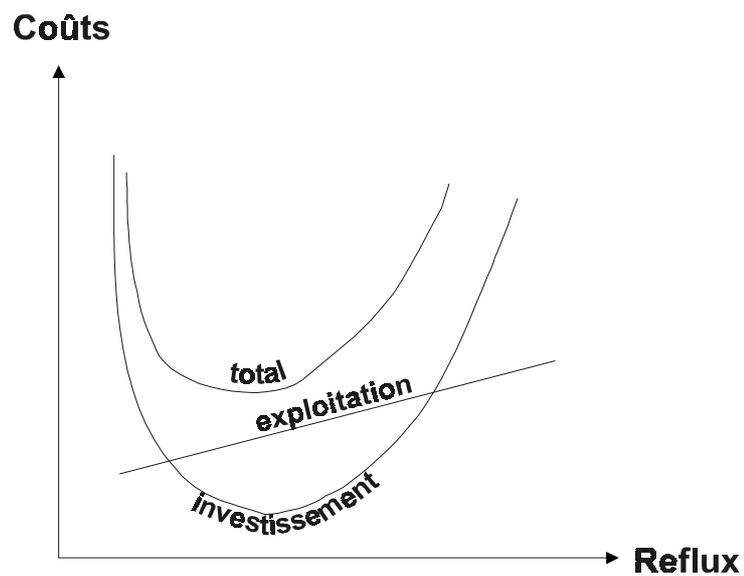
3/ Exploitation des calculs

Toutes les remarques qualitatives déjà faites pour la rectification discontinue sur l'influence du taux de reflux s'appliquent également. Généralement on se trouve proche des deux conditions:

$$r_{\min} < r < 2 \cdot r_{\min}$$

$$NET_{\min} < NET < 2 \cdot NET_{\min}$$

(on rappelle que le NET_{\min} s'obtient avec le reflux total)



Industriellement l'objectif est d'obtenir une bonne séparation avec un débit important. On cherche un optimum économique entre les coûts d'investissement et d'exploitation. Si on augmente le taux de reflux, les coûts d'investissement diminuent au début (car le nombre de plateaux diminue) puis réaugmentent car le diamètre de la colonne doit être plus important pour des raisons hydrodynamiques. D'autre part l'augmentation du taux de reflux va conduire à augmenter le débit de vapeur (pour conserver un débit de distillat suffisant) ce qui consomme alors plus de puissance de chauffage.

Il n'est pas du tout obligatoire d'alimenter la colonne avec un liquide à sa température d'ébullition; dans ce cas les calculs sont plus compliqués.

Par contre on montre qu'une alimentation à une teneur correspondant à l'intersection des droites opératoires permet d'obtenir le plus faible NET.

4/ Bilans

Les bilans matière ont déjà été vus. On rappellera simplement qu'ils peuvent s'effectuer avec des quantités molaires ou massiques (fractions, débits). Il ne faut par contre pas oublier que les constructions de Mac Cabe et Thiele peuvent uniquement se traiter avec des fractions molaires.

Le bilan thermique de la rectification continue a deux intérêts:

- connaître la puissance thermique Φ_C à évacuer au condenseur ce qui permet le calcul du débit de fluide froid et le dimensionnement du condenseur.
- connaître la puissance de chauffe à fournir au bouilleur Φ_B .

Ce bilan se traite en bilan enthalpique. On suppose qu'il n'y a pas de pertes thermiques. On donne les enthalpies suivants fournis à partir d'une référence arbitraire:

h_A : enthalpie massique ou molaire de l'alimentation

h_B : enthalpie massique ou molaire du résidu

h_D : enthalpie massique ou molaire du distillat

h_R : enthalpie massique ou molaire du reflux

h_V : enthalpie massique ou molaire de la vapeur entrant dans le condenseur

L_V : chaleur latente de vaporisation massique ou molaire du distillat

A, B, D, R et V sont respectivement les débits massiques ou molaires de l'alimentation, du résidu, du distillat, du reflux et de la vapeur entrant dans le condenseur .

bilan global sur la colonne: $A. h_A + \Phi_B = B.h_B + D. h_D + \Phi_C$

bilan sur le condenseur: $V. h_V = R. h_R + D. h_D + \Phi_C$

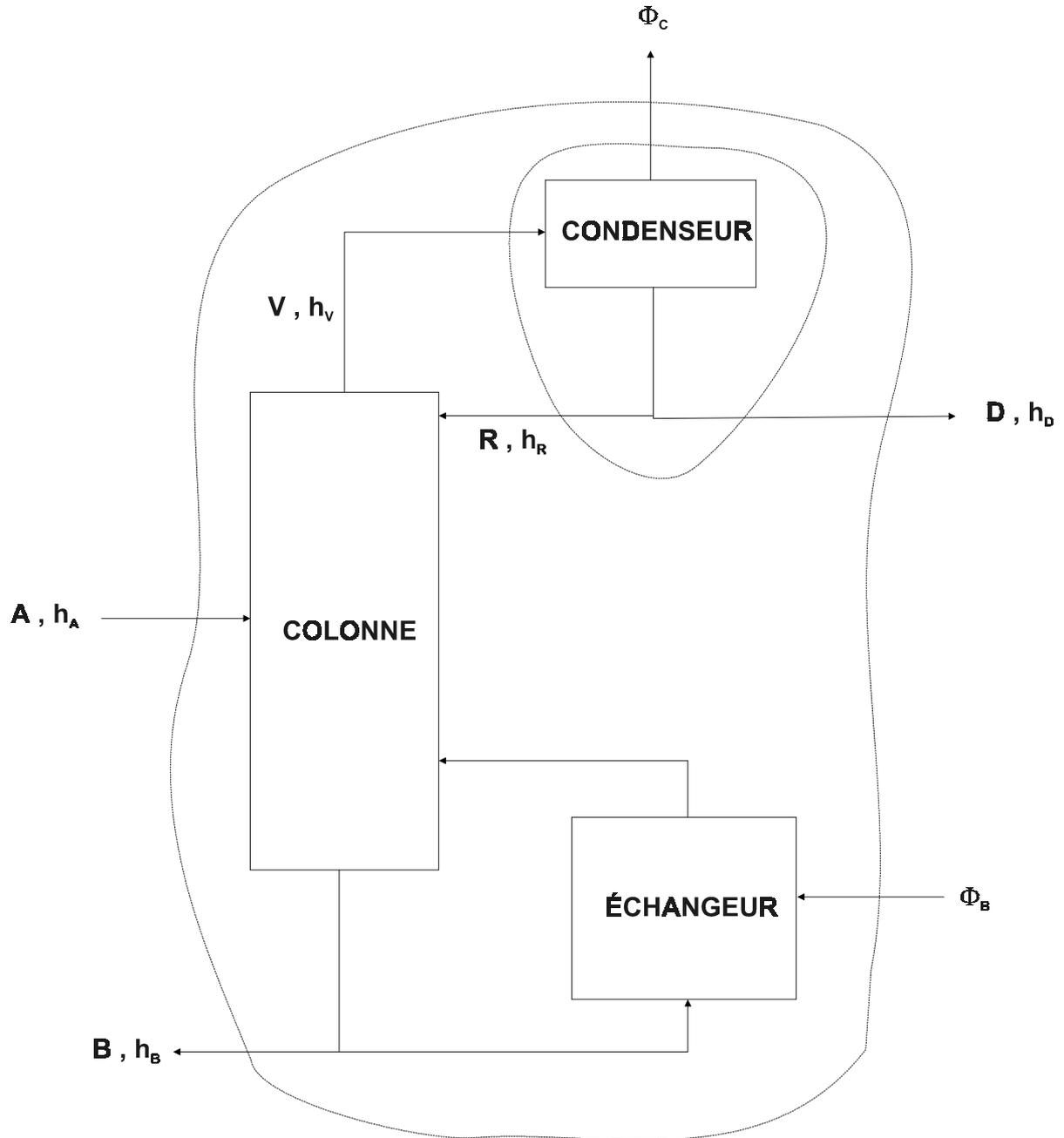
$$\text{soit } \Phi_C = (r+1).D. h_V - (r+1).D.h_D$$

19

car $h_R = h_D$ (le reflux et le distillat ont la même composition) et $V = (r+1).D$

$$\text{donc } \Phi_C = (r+1).D.L_v$$

car $h_v - h_D = L_v$



IV/ ASPECTS INDUSTRIELS DU PROCÉDÉ DE RECTIFICATION

1/ Les différents types de colonne

a/ Colonne à plateaux

On a déjà parlé au **II/1/** des plateaux perforés. Deux autres grands types de plateaux existent: les plateaux à cloches et les plateaux à clapets. Dans les plateaux à cloches la calotte force la vapeur à barboter dans le liquide et un trop plein assure l'écoulement du liquide. Le principe des plateaux à clapets est identique mais au lieu d'être fixés les organes permettant le barbotage (les clapets) sont mobiles. Ces plateaux sont plus légers que ceux à cloches. Les plateaux peuvent être en verre, en métal ...

b/ Colonne à garnissage

Comme il a été signalé au **II/4/** la colonne est remplie d'objets de forme déterminée disposés en vrac (selles de Berl, anneaux Raschig ...). ou empilés régulièrement selon une structure (treillis métallique par exemple). Les matériaux utilisés sont divers: grès, métal, verre, graphite, plastique ... Le graphite permet notamment la rectification de produits chimiques agressifs.

Les éléments de garnissage sont posés sur des grilles étudiées pour laisser le maximum de passage libre. La colonne est souvent composée de plusieurs tronçons de garnissage entre lesquels on intercale des recentreurs chargés de ramener le liquide vers le centre de la colonne (il a naturellement tendance à se rassembler sur les parois). Des grilles de calage sont également utilisées pour empêcher les éléments de garnissage d'être soulevés et déplacés sous l'effet d'une brusque poussée de vapeur de bas en haut.

2/ Autres éléments de l'appareillage

a/ Procédé discontinu

On donne quelques indications:

- *bouilleur*: sa dimension doit être suffisante pour traiter toute la charge à rectifier. Le chauffage à la vapeur s'effectue par l'intermédiaire d'une double enveloppe d'un serpentin ou d'une épingle.
- *condenseur* : il est souvent en position pratiquement horizontale. On distingue le condenseur total et le condenseur partiel. Dans un condenseur total (échangeur tubulaire le plus fréquemment) toutes les vapeurs sont condensées en un liquide se séparant ensuite entre reflux et distillat (refroidi dans un échangeur avant stockage). Dans un condenseur partiel (serpentin le plus souvent) seule une

fraction des vapeurs condensées constitue le reflux, l'autre partie passe dans un condenseur réfrigérant (échangeur tubulaire en position verticale) et constitue le distillat. Ce condenseur est placé dans la partie supérieure de la colonne. Le condenseur partiel est intéressant dans le cas de liquides corrosifs ou dangereux, le reflux étant alors réglé par le débit d'eau froide et non pas par des vannes.

b/ Procédé continu

On donne quelques indications:

- *bouilleur*: il est assez petit mais de taille suffisante pour vaporiser le «lourd». Souvent un échangeur tubulaire vertical est relié au bouilleur (système de thermosiphon). Le niveau de liquide est maintenu constant dans le bouilleur: le résidu est soutiré par trop-plein ou par une vanne de régulation.
- *condenseurs*: voir procédé discontinu

3/ Choix du procédé de rectification

Le procédé discontinu est réservé plutôt à de faibles productions, à des productions différentes ou lorsque le nombre de constituants à séparer est important. Il nécessite un investissement moindre car il est plus simple à mettre en œuvre.

Le procédé continu a un coût d'investissement beaucoup plus important. Il est par contre d'un coût de fonctionnement beaucoup plus faible quand les productions sont importantes. Il est par contre assez sophistiqué ce qui le rend peu adapté à des productions différentes.

On choisit le type de colonne en fonction des avantages et inconvénients des plateaux et des garnissages:

- garnissage:
 - coût moindre
 - perte de charge plus faible
 - rétention plus faible
 - plus petit nombre d'étages qu'une colonne à plateaux pour une même hauteur.

Les colonnes à garnissage sont donc intéressantes en discontinu, sous pression réduite et en cas de besoin d'un nombre d'étages assez faible.

- plateaux:
 - coût élevé
 - perte de charge importante à cause de la couche de liquide sur le plateau
 - rétention forte (le liquide reste souvent en fin d'opération sur les plateaux)
 - grand nombre d'étages disponible

Les colonnes à plateaux sont donc plus intéressantes en continu, sous la pression atmosphérique ou sous une pression élevée et en cas de besoin d'un nombre d'étages important.

Parmi les plateaux possibles, les plateaux perforés sont les moins chers et ont la plus faible rétention. Ils ont l'inconvénient de poser des problèmes au démarrage des colonnes en raison d'un débit minimum de vapeurs à atteindre pour éviter le reflux du liquide à travers les trous. Les plateaux à clapets sont moins coûteux que les plateaux à cloches (ils peuvent être resserrés davantage) et provoquent également une perte de charge plus faible. On réserve donc généralement les plateaux à cloches à des usages particuliers.

remarques: la rétention est le volume de liquide et de vapeur condensée retenu dans la colonne et le condenseur; ce volume doit être le plus faible possible.

4/ Perte de charge, engorgement

La perte de charge entre le haut et le bas de colonne est surtout due à la pression exercée par le liquide de reflux. Elle dépend des vitesses du liquide et de la vapeur. Pour un reflux donné, au delà d'un certain débit de vapeur, la perte de charge augmente extrêmement vite; le liquide n'arrive plus à descendre dans la colonne et la vapeur barbote dans ce liquide. Les conséquences sont une rectification défectueuse mais également la possibilité de destruction de plateaux ou d'éléments du garnissage si on ne diminue pas rapidement le débit de vapeur. L'engorgement se produit notamment en cas de chauffage trop violent au niveau du bouilleur.

Dans un souci de compromis entre l'aspect économique (produire un débit de distillat important) et l'aspect sécurité (éviter l'engorgement) on travaille généralement avec un débit de vapeurs entre 60 et 80 % du débit de vapeurs provoquant l'engorgement.

5/ Exemples de cas difficiles de rectification

a/ Généralités

Les cas suivants sont fréquents et ne peuvent être résolus par une colonne de rectification classique:

- mélange de nombreux constituants.
- produits ne supportant pas une température trop élevée et se décomposant en cas d'ébullition prolongée ou de décomposition d'une impureté (on assiste parfois à des polymérisations avec encrassement ou empoisonnement des fractions de tête).
- mélange binaire à θ_{Eb} proches (volatilité relative voisine de 1) ce qui entraînerait un nombre d'étages nécessaires trop important.

- mélange binaire formant un azéotrope: on obtient alors l'azéotrope et non le produit pur s'il s'agit d'un mélange azéotropique à point d'ébullition minimum.
- produit thermosensible à faible volatilité comportant des impuretés non volatiles.

b/ Rectification de n constituants

Ce cas très classique peut se régler en discontinu par la séparation en fractions successives du distillat et en continu par l'utilisation de n-1 colonnes en série. Dans les procédés de raffinage des colonnes beaucoup plus sophistiquées existent avec des sorties de produits à différents niveaux de la colonne.

c/ Rectification sous pression réduite

Sous une pression réduite la température d'ébullition diminue (θ_{Eb} diminue d'environ 100 °C si on abaisse la pression de la pression atmosphérique à 0.04 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 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)
- pertes thermiques à diminuer encore plus fortement sous peine d'arrêt de la distillation.
- 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.

d/ Rectification extractive

C'est un procédé toujours continu utilisé dans le cas d'une volatilité relative voisine de 1. On introduit dans la colonne un troisième composé (le solvant) qui diminue la pression de vapeur saturante d'un des constituants ce qui entraîne une augmentation de la différence de volatilité entre A et B. L'introduction du solvant se réalise au dessus du niveau d'alimentation du mélange à rectifier.

Les critères de choix du solvant sont:

- grande miscibilité avec un des constituants et très faible avec l'autre.
- modification importante de l'équilibre A-B même en faible quantité.

- facilement séparable par rectification du constituant avec lequel il est fortement miscible (pas de formation d'homoazéotrope).
- très peu volatil.
- peu coûteux, stable chimiquement, ni toxique, ni corrosif, ininflammable.

Le procédé fonctionne grâce à deux colonnes en série: la première réalise réellement la séparation, la seconde permet de régénérer le solvant. On distingue dans la première colonne trois tronçons du haut vers le bas:

- tronçon de concentration: le constituant le plus volatil est débarrassé des traces de solvant.
- tronçon de lavage (entre les niveaux d'alimentation et d'introduction du solvant): le constituant le moins volatil est absorbé par le solvant.
- tronçon d'épuisement en composé le plus volatil.

Le procédé a inévitablement des pertes en solvant; aussi on introduit une quantité de solvant constituant l'appoint.

e/ Rectification azéotrope

Le procédé est continu ou discontinu. Il est utilisé dans le cas d'un mélange binaire azéotrope (son rôle est de détruire un azéotrope) ou dans le cas d'une volatilité relative voisine de 1. On introduit un troisième composé (le solvant) dont les critères de choix sont les suivants:

- formation d'un homoazéotrope avec un des constituants du binaire ou d'un hétéroazéotrope avec un (hétéroazéotrope binaire) ou deux (hétéroazéotrope ternaire) constituants du binaire.
- régénération facile: pour un homoazéotrope séparation ultérieure par extraction liquide-liquide avec l'aide d'un solvant et pour un hétéroazéotrope séparation dans un décanteur des deux couches formées et rectification d'une des deux couches dans une autre colonne.
- peu coûteux, stable chimiquement, ni toxique, ni corrosif, ininflammable.

f/ Entraînement à la vapeur

C'est un procédé discontinu utilisé pour réaliser la séparation entre un produit à faible volatilité avec des produits de volatilité encore plus faibles. Son intérêt apparaît également pour des produits thermosensibles qui peuvent être distillés à des températures beaucoup plus basses.

On introduit dans un mélange un «entraîneur» non miscible au produit recherché (donc formant avec lui un hétéroazéotrope) et bouillant à une température pas trop élevée telle que:

$$\theta_{\text{Eb hétéroazéotrope}} < \theta_{\text{Eb constituant le plus volatil}}$$

La séparation «entraîneur» - produit recherché s'effectue par décantation du distillat; la composition de la vapeur émise reste constante jusqu'à épuisement du produit recherché.

L'eau constitue souvent un excellent entraîneur (facilement disponible, peu coûteuse); elle est introduite sous forme de vapeur.

Il est intéressant de rechercher la masse d'entraîneur à introduire dans le mélange pour entraîner une masse donnée du constituant recherché.

L'indice e réfère à l'entraîneur et l'indice p au produit. M est une masse molaire, n un nombre de moles, m une masse et y une fraction molaire en phase vapeur.

L'entraînement a lieu à une température θ telle que $P_{\text{distillation}} = P_e^\circ(\theta) + P_p^\circ(\theta)$

$$y_e = \frac{P_e}{P_{\text{distillation}}} = \frac{n_e}{n_e + n_p} \quad \text{et} \quad y_p = \frac{P_p}{P_{\text{distillation}}} = \frac{n_p}{n_e + n_p}$$

or pour un hétéroazéotrope $P_e = P_e^\circ(\theta)$ et $P_p = P_p^\circ(\theta)$

$$\Rightarrow \frac{P_p^\circ(\theta)}{P_e^\circ(\theta)} = \frac{n_p}{n_e} = \frac{\frac{m_p}{M_p}}{\frac{m_e}{M_e}} \Rightarrow m_e = \frac{P_e^\circ(\theta)}{P_p^\circ(\theta)} \cdot \frac{M_e}{M_p} \cdot m_p$$

Pour diminuer la quantité d'entraîneur nécessaire, il faut que $M_p \gg M_e$.

V/ BIBLIOGRAPHIE

On pourra consulter utilement sur la rectification les ouvrages suivants:

- Technologie Génie Chimique (ANGLARET - KAZMIERCZAK) Tomes 2 et 3
- Techniques de l'ingénieur: articles relatifs à la rectification (la généralisation à l'absorption et à l'extraction liquide-liquide est aussi abordée)
- Chemical Engineer's Handbook, PERRY (Mc Graw-Hill)
- Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, E.J. HENLEY et J.D. SEADER (WILEY)