

1. Introduction

La distillation est une des méthodes de séparation les plus importantes dont dispose le génie chimique. Cette opération permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange liquide, en mettant à profit la différence de volatilité des constituants.

2. Les différents types de mélanges

Les différents mélanges de liquide peuvent être classés, d'après le nombre de leurs constituants, en mélanges binaires, ternaires...etc. Les mélanges binaires, qui ont été les plus étudiés, seront seuls considérés ici. On distingue deux grandes familles, d'après la solubilité réciproque des constituants :

Les mélanges homogènes

Les deux constituants sont miscibles en toutes proportions.

Les mélanges hétérogènes

Les deux constituants sont partiellement miscibles ou totalement immiscibles. Ces deux familles se subdivisent en deux classes:

Les mélanges zéotropes

Mélanges dits normaux qui n'ont pas de point d'ébullition fixe donc une composition de la phase vapeur toujours différente de la phase liquide.

Les mélanges azéotropes

Mélanges dits anormaux qui forment un azéotrope c'est à dire un liquide dont la composition de la phase liquide est identique à celle de la phase vapeur, ce qui se traduit par un point d'ébullition fixe sous une pression donnée (comme avec un corps pur) ce qui ne permet pas sa séparation par distillation ordinaire.

3. Lois fondamentales

Titres et pression partielle

Les teneurs d'un mélange se définissent dans les opérations de transfert de matière par les titres :

Le titre massique : c'est le rapport de la masse d'un constituant à la masse totale du mélange.

$$W_i = \frac{m_i}{m_T} \quad \text{I. 1}$$

W_i : titre massique du constituant i ;

m_i : masse du constituant i ;

m_T : masse totale du mélange.

Le titre molaire : c'est le rapport du nombre de moles d'un constituant au nombre de moles total du mélange.

$$x_i(y_i) = \frac{n_i}{n_T} \quad \text{I. 2}$$

Avec :

n_i : nombre de moles du constituant ;

n_T : nombre de moles total du mélange ;

x_i : titre molaire du constituant i dans la phase liquide ;

y_i : titre molaire du constituant i dans la phase gazeuse ou vapeur.

Pression de vapeur saturante

Quand une vapeur et un liquide sont en équilibre (le nombre de molécules qui s'échappent du liquide (vaporisation) est égal au nombre de molécules qui retournent dans le liquide (condensation), la pression développée par la vapeur est appelée pression de vapeur saturante. Elle ne dépend que de la nature du liquide et de sa température.

Loi de Dalton

La loi de Dalton s'applique aux gaz et aux vapeurs sans tenir compte du liquide au contact de la vapeur. On peut l'énoncer de la manière suivante :

$$P_T = \sum_i^n P_i \quad \text{I.3}$$

P_i : pression partielle du constituant i ;

n : nombre de constituants du mélange ;

P_T : pression totale du mélange.

D'après la loi des gaz parfaits $PV = nRT$, la loi de Dalton peut s'écrire aussi en faisant intervenir le titre molaire :

$$P_i = y_i P_T \quad \text{I.4}$$

Pour un mélange binaire contenant deux gaz parfaits A et B, la pression totale est donnée par la relation suivante :

$$P_T = P_A + P_B \quad \text{I.5}$$

Avec :

$$P_A = y_A P_T ; P_B = (1 - y_A) P_T \quad \text{I.6}$$

Loi de Raoult

Cette loi est applicable que pour les solutions idéales, c'est à dire les solutions dont les forces intermoléculaires sont identiques ou nulles quelque soit la composition.

Cette loi permet d'exprimer la proportionnalité, pour une température et une pression données, entre la phase vapeur et les compositions de la phase liquide comme suit :

$$P_i = x_i P_i^\circ \quad \text{I.7}$$

Avec :

P_i° : la pression de vapeur du constituant i .

Chapitre I : Rappel sur les équilibres liquide-vapeur

Pour un mélange binaire :

$$P_A = x_A P_A^\circ \quad \text{I.8}$$

$$P_B = (1 - x_A) P_B^\circ \quad \text{I.9}$$

En combinant la loi de Raoult et la loi de Dalton, on peut écrire :

$$P_T = x_A P_A^\circ + (1 - x_A) P_B^\circ \quad \text{I.10}$$

Volatilités

La volatilité désigne la plus ou moins grande facilité de vaporisation d'une substance. On distingue la volatilité absolue et la volatilité relative.

Volatilité absolue (V)

Elle est définie comme le rapport entre la pression partielle, à l'équilibre, de la substance, dans la phase vapeur et le titre molaire de la substance dans la phase liquide.

$$V_i = \frac{P_i}{x_i} \quad \text{I.11}$$

Dans le cas d'un corps pur, la volatilité absolue est égale à la pression de vapeur saturante car $x_i = 1$.

Volatilité relative (α)

Dans un mélange liquide renfermant deux composants i et j , elle est définie comme le rapport entre les volatilités absolues de chaque composant dans le mélange liquide. Elle est exprimée généralement par rapport à la plus grande volatilité, de sorte que sa valeur est supérieure à l'unité.

$$\alpha = \frac{V_i}{V_j} = \frac{P_i x_j}{P_j x_i} \quad \text{I.12}$$

En exploitant la loi de Dalton on obtient :

$$\alpha = \frac{y_i x_j}{y_j x_i} \quad \text{I.13}$$

4. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

Pour un tel système, mélange binaire liquide-vapeur, il existe trois diagrammes :

- Diagramme isotherme (T fixée) : $P = f(x_A \text{ ou } y_A)$;
- Diagramme isobare (P fixée) : $T = f(x_A \text{ ou } y_A)$;
- Diagramme isobare (P fixée) : $y_A = f(x_A)$.

Diagramme isotherme

A partir des relations précédentes on aboutit à la relation qui permet de tracer le diagramme $P_T = f(x_A, y_A)$.

On a :

$$P_T = x_A P_A^* + (1 - x_A) P_B^* \quad \text{I.14}$$

Donc :

$$x_A = \frac{P_T - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} \quad \text{I.15}$$

$$\text{Sachant que : } P_T = \frac{P_A^* x_A}{y_A}$$

$$\text{on obtient : } P_T = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - y_A (P_A^* - P_B^*)} \quad \text{I.16}$$

C'est une équation d'une hyperbole.

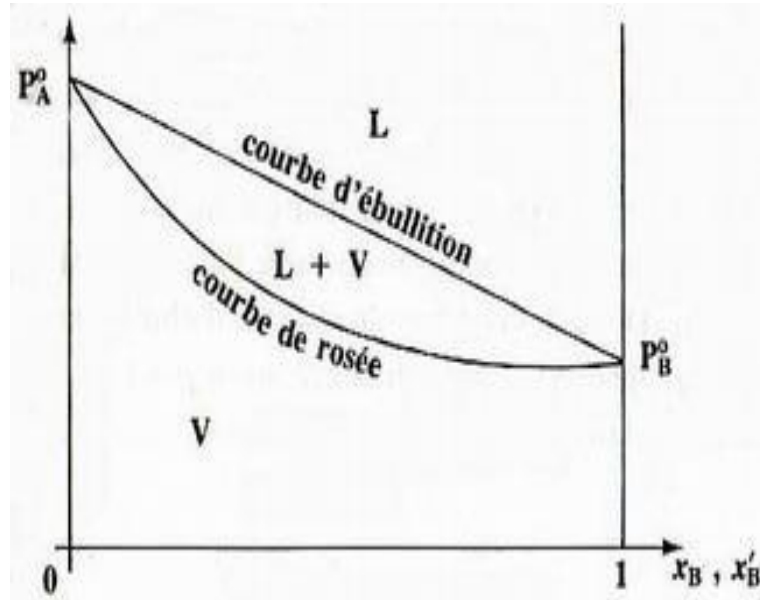


Figure I.1 : exemple d'un diagramme isotherme.

Diagrammes isobares : T – X ou Y

Il est d'usage, en distillation, de fixer la composition d'un mélange liquide binaire par son titre molaire X en constituant le plus volatil et celle d'une vapeur par le titre molaire Y en même constituant. Par détermination expérimentale de la température d'ébullition commençante de différents mélanges de composition connue, on trace la courbe qui représente la variation de cette température en fonction du titre x du liquide. Cette courbe dite isobare d'ébullition qui permet de connaître la composition du mélange qui bout à une température donnée. L'isobare de rosée représente à pression constante la variation de la température de rosée (condensation) en fonction du titre molaire en composé volatil dans la phase vapeur.

$$\text{Courbe de rosée } T = f(y) : \frac{1}{P_T} = \frac{1}{P_A^s} y_A + \frac{1}{P_B^s} (1 - y_A) \quad \text{I. 17}$$

$$\text{courbe d'ébullition } T = f(x) : P_T = P_A^s x_A + P_B^s (1 - x_A) \quad \text{I. 18}$$

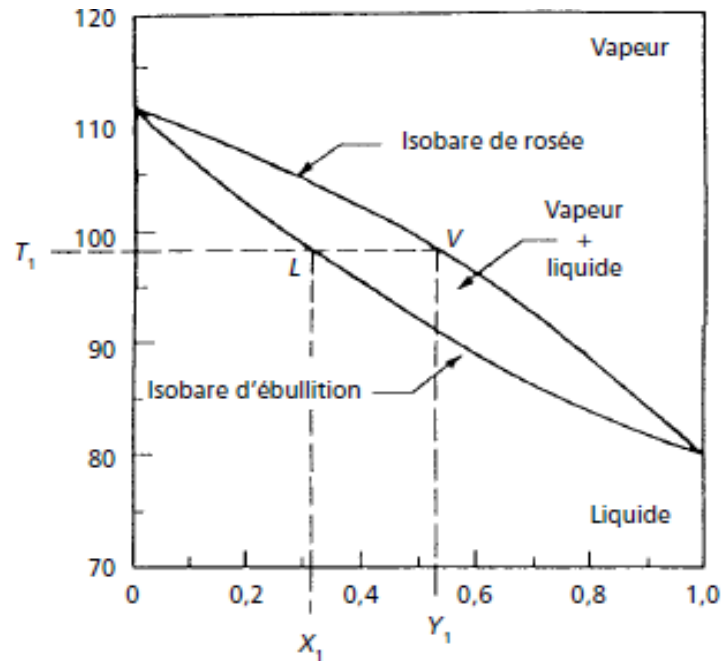


Figure I.2 : exemple d'une courbe d'équilibre isobare d'un mélange binaire.

Analyse du graphe : Considérons un mélange binaire de titre molaire x_1 , en le chauffant, le mélange sera liquide jusqu'à la température T_1 , correspondant au point L. Puis ce mélange entrera en ébullition à la température T et la première bulle de vapeur émise à cette température correspondant au point V aura pour titre molaire y_1 .

Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur : $y = f(x)$

Ce diagramme est le plus utilisée dans le domaine de la distillation. Ce diagramme peut être construit en utilisant la relation :

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \quad \text{I.19}$$

C'est l'équation d'une hyperbole, dépend de la nature du mélange, de la température et de la pression.

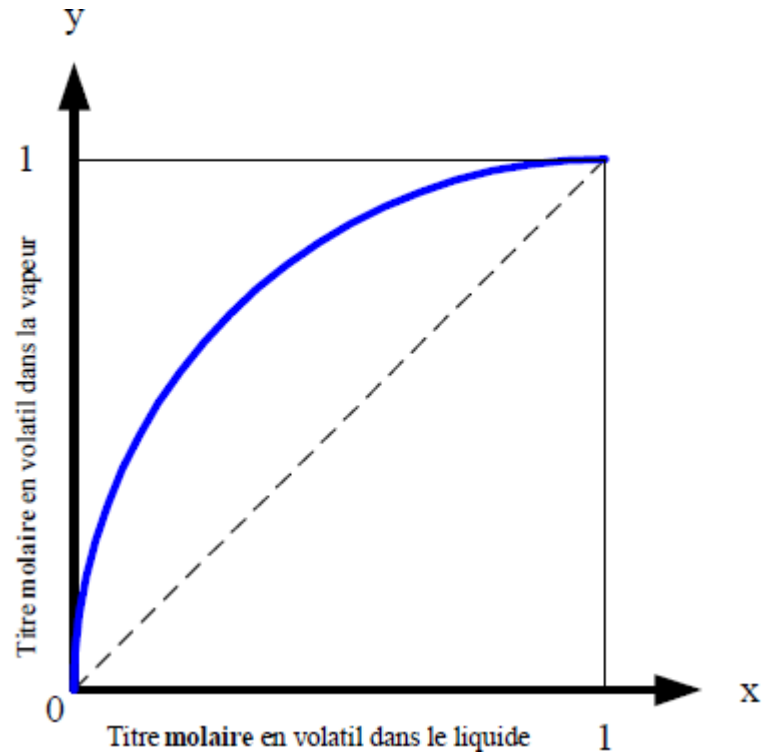


Figure I.3 : courbe d'équilibre d'un mélange homozéotrope.

Influence de la pression sur la courbe d'équilibre

Plus la pression est faible plus la volatilité relative α est grande et donc la courbe s'éloigne de la diagonale. A la pression critique $\alpha = 1$, donc la séparation par distillation est impossible.

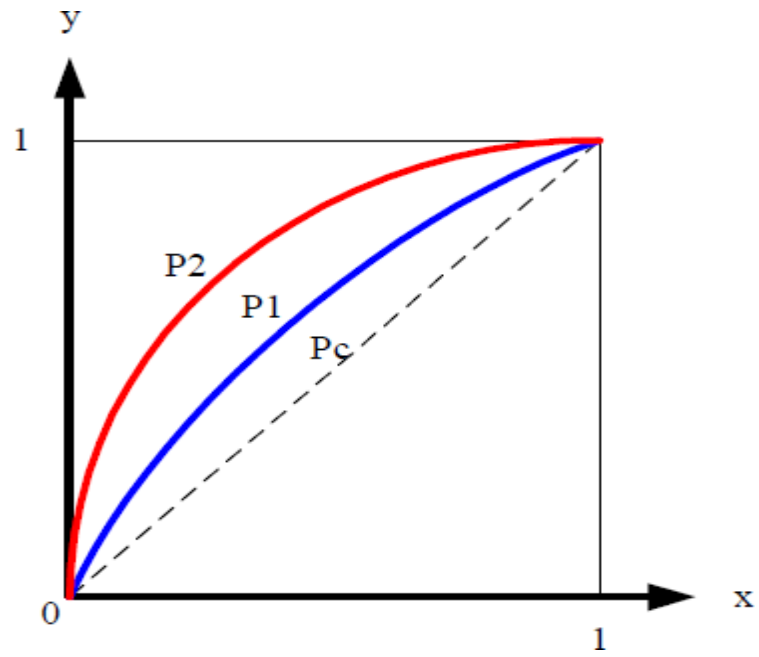


Figure I.4 : influence de la pression sur la courbe d'équilibre.

$$P2 < P1 < P_c \text{ (Pression critique).}$$