

Dans le cas de mélanges complexes, l'ensemble des équations de bilans matières, bilans enthalpiques et d'équilibres thermodynamiques de tous les étages, doivent être résolus. Des logiciels comme UniSim ou Aspen permettent de résoudre ces problèmes.

Cependant, avant de se lancer dans ces résolutions complexes, il est toujours intéressant de pouvoir disposer d'une solution approximative du problème. La méthode de Fenske-Underwood-Gilliland qui est décrite dans ce chapitre va permettre de faire une conception préliminaire d'une colonne à distiller.

5.1 Composés clés

Pour caractériser la séparation, parmi les composés du mélange, on définit des composés clés: la clé légère (LK = light key) est le produit que l'on souhaite récupérer préférentiellement dans le distillat alors que la clé lourde (HK = heavy key) est le composé récupéré préférentiellement dans le résidu. Le choix des clés dépend des produits cibles que l'on veut séparer. C'est ainsi que pour le mélange d'hydrocarbures ci-dessous, on peut envisager par exemple de séparer sélectivement l'isobutane du n-butane ou alors simplement de séparer les butanes du n-pentane.

Dans le cas du déisobutaniseur, les composés clés sont l'isobutane et le butane. Pour chaque composé, si on souhaite récupérer 90 % de la quantité qui est dans l'alimentation, on peut indiquer les quantités désirées des produits clés dans le distillat et dans le résidu (valeurs en caractères gras). On indique aussi entre parenthèses, les débits estimés des autres composés. Dans ce cas, ces autres composés sont dits non-distribués car on suppose que tous les légers sortent en haut et tous les lourds sortent en bas (les débits de ces composés sont donc égaux à 0 dans B ou dans D). Dans le cas du débutaniseur I, le n-butane est la clé légère et l'isopentane est la clé lourde, tous les autres composés sont non-distribués. Pour le débutaniseur II, les clés sont le n-butane et l'hexane.

L'isopentane et le n-pentane sont alors des composés distribués dont on peut estimer les répartitions en tête et en pied.

5.2 Choix de la pression d'opération d'une colonne

Le choix de la pression d'opération est une étape importante dans la conception d'une colonne à distiller. Le premier critère à considérer est la nature du fluide réfrigérant qui sera utilisé au condenseur. En effet, il faut s'assurer que la **vapeur produite en tête de colonne pourra être condensée par ce fluide**. En général, les fluides réfrigérants les plus courants sont l'eau et l'air. Si on suppose une température maximale de 30°C de ces fluides et si on utilise un gradient de température de 20°C avec la vapeur à condenser il est donc recommandé de **choisir la pression de la colonne telle que la température de bulle du distillat** soit d'environ $(20+30)=50^{\circ}\text{C}$. Pour des distillats composés de produits légers dont la température de bulle sous pression atmosphérique est très basse, on aura donc intérêt à augmenter la pression d'opération. La pression au condenseur étant choisie, on peut alors estimer la pression au bouilleur en rajoutant une perte de charge de 5 psi (0.34 atm.) dans la colonne. Au

Chapitre 5 Distillation de mélanges multicomposants: méthode abrégée de résolution

bouilleur, il faut aussi calculer la température de bulle du résidu et vérifier que cette température est :

- inférieure à la température de décomposition des composés qui seraient instables thermiquement,
- et inférieure à la température critique du distillat (il faut avoir la formation des deux phases liquide et vapeur).

Pour un résidu dont la température de bulle est trop élevée, il faudrait alors envisager de réduire la pression d'opération de la colonne.

Le choix du type de condenseur à utiliser est fonction de la pression de bulle ou de rosée du distillat:

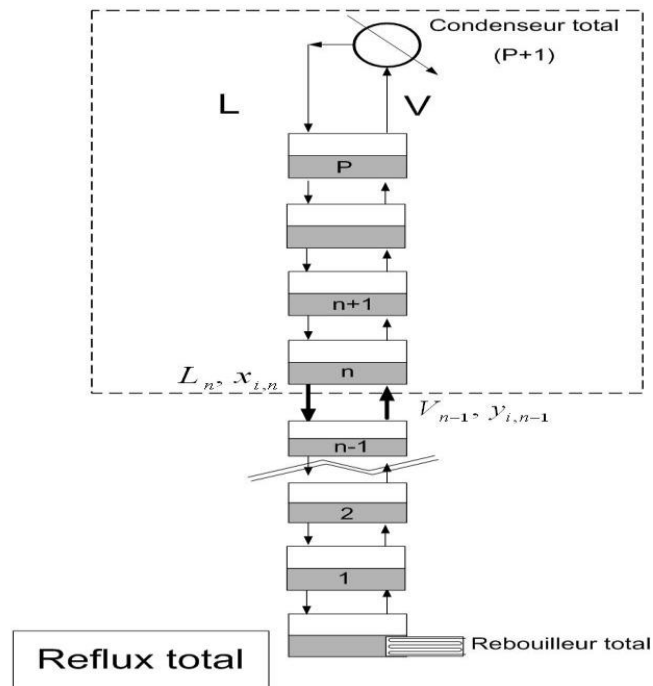
pression de bulle ou de rosée du distillat à 50°C	Type de condenseur
$p_{\text{BULLE}} < 215 \text{ psi } (\approx 15 \text{ atm})$.	total
$215 < p_{\text{ROSÉE}} < 365 (\approx 25 \text{ atm})$	partiel
$p_{\text{ROSÉE}} > 365 (\approx 25 \text{ atm})$	partiel avec réfrigérant

Les avantages et inconvénients de l'augmentation de la pression d'une colonne sont donnés dans le tableau suivant:

AVANTAGES À AUGMENTER LA PRESSION	INCONVÉNIENTS D'AUGMENTER LA PRESSION
augmente la température de bulle du distillat et permet l'utilisation d'un fluide réfrigérant meilleur marché ou d'une plus faible surface d'échange.	abaisse les volatilités relatives et augmente la difficulté de la séparation
en dessous de la pression atmosphérique, l'augmentation de la pression permet de réduire les coûts associés aux équipements nécessaires pour maintenir la basse pression	augmente la température au bouilleur: - favorise les problèmes d'encrassement, de décomposition ou de polymérisation - nécessite au bouilleur un fluide caloporteur ayant une plus haute température et/ou un échangeur avec une plus grande surface d'échange
augmente la densité de la vapeur et permet de réduire le diamètre de la colonne réduit la taille des conduites de gaz et des vannes	au dessus de la pression atmosphérique, augmente les risques de fuite vers l'extérieur (problème de sécurité pour des fluides toxiques ou inflammable)
pour les gaz liquéfiés, augmente les températures d'ébullition et permet l'utilisation de matériaux moins dispendieux que ceux utilisés aux basses températures	au dessus de 100 psig, augmente l'épaisseur de la paroi et donc les coûts de la colonne (pas d'effet si $p < 100 \text{ psig}$)
au dessous de la pression atmosphérique, réduit les risques d'entrée d'air dans la colonne si produits inflammables	

5.3 Nombre minimum de plateaux

Comme pour la distillation des binaires, le nombre minimum de plateaux est une information importante dans la séparation d'un mélange complexe. Ce nombre minimum correspond au fonctionnement de la colonne à reflux total.



Sur la colonne ci-contre, faisons un bilan sur l'enveloppe en trait pointillé.
Bilan total (relation 1) :

$$V_{n-1} - L_n = 0 \Rightarrow V_{n-1} = L_n$$

Bilan partiel par rapport au composé i (relation 2) :

$$\begin{aligned} y_{i,n-1}V_{n-1} - x_{i,n}L_n &= 0 \\ \Rightarrow y_{i,n-1}L_n - x_{i,n}L_n &= 0 \\ y_{i,n-1} &= x_{i,n} \end{aligned}$$

Sur chaque étage l'équilibre : thermodynamique s'écrit (relation 3):

$$y_{i,n} = K_{i,n}x_{i,n}$$

Nous allons utiliser les relations 2 et 3 en partant du bas de la colonne et en remontant:

$$\begin{aligned} y_{i,1} &= K_{i,1}x_{i,1} & y_{i,1} &= x_{i,2} = K_{i,1}x_{i,1} \\ y_{i,2} &= K_{i,2}x_{i,2} & y_{i,2} &= x_{i,3} = K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1} \\ y_{i,3} &= K_{i,3}x_{i,3} & y_{i,3} &= x_{i,4} = K_{i,3}K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1} \\ & \dots & & \\ & \dots & & \end{aligned}$$

$$y_{i,n} = K_{i,n} K_{i,n-1} K_{i,n-2} \dots K_{i,3} K_{i,2} K_{i,1} x_{i,1} \quad (\text{Relation 4})$$

De même pour le composé J on aurait :

$$y_{j,n} = K_{j,n} K_{j,n-1} K_{j,n-2} \dots K_{j,3} K_{j,2} K_{j,1} x_{j,1} \quad (\text{relation 5})$$

On rappelle que la volatilité relative, α_n , entre les composés i et j sur chaque plateau, n, est le rapport (K_i/K_j) . Faisons le rapport des relations [4] et [5] et nous obtenons:

$$\frac{y_{i,n}}{y_{j,n}} = \alpha_n \alpha_{n-1} \alpha_{n-2} \dots \alpha_2 \alpha_1 \left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}} \right)$$

Mais

$$y_{i,n} = x_{i,n+1} \quad \text{et} \quad y_{j,n} = x_{j,n+1}$$

Si on se place au dernier étage en haut de la colonne, $n=P=N_{\min}$ on a donc :

Remarque :

$$\left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \right) \left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right) = \prod_{k=1}^{N_{\min}} \alpha_k$$

$x_{i,N_{\min}+1}$ et $x_{j,N_{\min}+1}$ sont les fractions molaires du reflux et égales à celles du distillat pour un reflux total

$x_{i,1}$ et $x_{j,1}$ sont les fractions molaires en pied

Si la volatilité du couple i-j reste constante dans la colonne, $k_{ij} = \alpha$, alors

$$\left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \right) \left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right) = \alpha^{N_{\min}}$$

et on obtient **l'équation de Fenske**.(relation 6)

$$N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{x_{i,N_{\min}+1}}{x_{i,1}} \cdot \frac{x_{j,1}}{x_{j,N_{\min}+1}} \right)}{\log \alpha_{ij}}$$

Si on choisit comme composé i la clé légère et comme composé j la clé lourde, les compositions sur les premier et dernier étages de la colonne correspondent aux spécifications

du problème par rapport aux composés clés. On peut donc utiliser ces valeurs des compositions pour calculer N_{min} .

Une forme souvent plus pratique de l'équation de Fenske utilise les débits plutôt que les fractions molaires. Si D et B sont les débits totaux de distillat et de résidu, on appelle d_i et b_i les débits molaires de chaque composé i dans le distillat et b_i et b_j ceux dans le résidu :

$$\left(\frac{x_{i,N_{min}+1}}{x_{j,N_{min}+1}} \right) = \left(\frac{D x_{i,N_{min}+1}}{D x_{j,N_{min}+1}} \right) = \left(\frac{d_i}{d_j} \right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}} \right) = \left(\frac{b_i}{b_j} \right)$$

Et l'équation de Fenske s'écrit alors : (relation 7)

$$N_{min} = \frac{\log \left(\frac{d_i}{d_j} \cdot \frac{b_j}{b_i} \right)}{\log \alpha_{ij}}$$

avec i =clé légère et j =clé lourde

Il est important de se rappeler que dans une colonne la volatilité change avec la température. La volatilité moyenne peut être estimée de différentes façons:

- valeur de la volatilité à une température moyenne $T_{moyen} = (T_{tête} + T_{pied})/2$
- volatilité à la température de l'alimentation
- moyenne arithmétique: $\alpha_{moyen} = (\alpha_{tête} + \alpha_{pied})/2$
- moyenne géométrie de la volatilité: $\alpha_{moyen} = (\alpha_{tête} \cdot \alpha_{pied})^{1/2}$
- moyenne géométrie $\alpha_{moyen} = (\alpha_{tête} \cdot \alpha_{alimentation} \cdot \alpha_{pied})^{1/3}$

5.4 Répartitions des autres composés (non-clés)

Choisissons la clé lourde comme référence et utilisons la loi de Fenske pour tous les couples (i,r) ou i est un composé non-clé: (relation 8,9 et 10)

$$\left(\frac{d_i}{b_i} \right) = \left(\frac{d_r}{b_r} \right) \alpha_{ir}^{N_{min}}$$

or: $f_i = d_i + b_i$

$$b_i = \frac{f_i}{1 + \left(\frac{d_r}{b_r} \right) \alpha_{ir}^{N_{min}}}$$

$$d_i = f_i - b_i$$

Si les compositions des composés non-clés sont très différentes des estimations initiales, les calculs initiaux des températures en tête et/ou en pied peuvent être erronés et il faudrait

recommencer la procédure sur le choix de la pression d'opération de la colonne et/ou l'estimation de la volatilité moyenne (en général 2 ou 3 itérations sont suffisantes)

5.5 Reflux minimum

Le reflux minimum correspond au cas limite d'une colonne ayant un nombre infini de plateaux. C'est à dire qu'il existe dans la colonne une (ou plusieurs) région pour laquelle les courants qui entrent dans un plateau sont déjà à l'équilibre. Pour les binaires, cette situation correspondait à l'intersection ou à la tangence d'une droite opératoire avec la courbe d'équilibre. La détermination du reflux minimum pour les mélanges complexes résulte de la résolution d'un ensemble d'équation caractérisant des bilans matières, les relations d'équilibre et l'état thermodynamique de l'alimentation. Le développement des équations serait long et fastidieux et nous allons simplement donner les relations obtenues par Underwood , dans le cas où il n'y a pas de composé distribué.

La méthode consiste d'abord à trouver (par itération) la valeur du paramètre q tel que: (relation 11)

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} z_i}{\alpha_{ir} - \theta} = 1 - q \quad \text{avec} \quad \alpha_{iHK} < \theta < \alpha_{iLK}$$

On choisit comme référence la clé lourde et les volatilités sont estimées à la température moyenne de la colonne. Le paramètre q , qui caractérise l'état thermodynamique de l'alimentation par rapport à ceux de la vapeur et du liquide est défini par l'équation 3.15 et peut se calculer avec les équations 3.16 ou 3.17 (voir chapitre 3).

Puis, on utilise cette valeur de q pour trouver la valeur du reflux minimum externe

$R_{min}=L/D$: (relation 12)

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{ir} x_{id}}{\alpha_{ir} - \theta} = \left(\frac{L}{D} \right)_{min} + 1$$

où x_{id} est la fraction molaire du composé i dans le distillat

6.6 Choix du reflux d'opération et du nombre réel de plateaux

En général on utilise la règle suivante pour le choix du reflux réel d'opération (relation 13)

$$\frac{R}{R_{min}} = 1.3$$

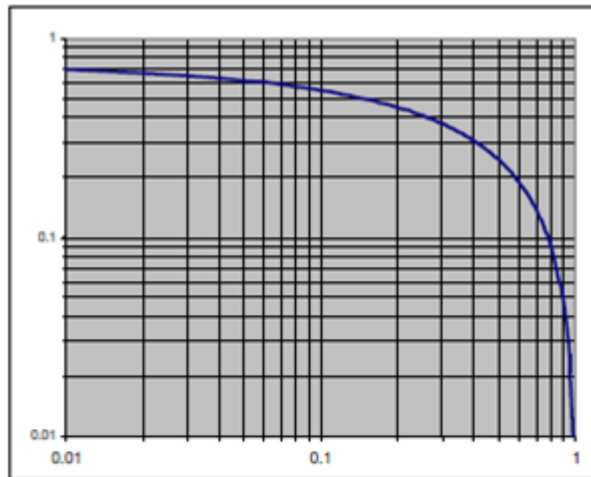
Le reflux, R , étant choisi, on trouvera le nombre réel de plateau, N , en utilisant l'approche de Gilliland qui a relié la variation du paramètre $X=(R/R_{min})/(R+1)$ en fonction du paramètre $Y=(N-N_{min})/(N+1)$. Les résultats de Gilliland ont été corrélés par Eduljee suivant: (relation 14)

$$Y = 0.75 - 0.75X^{0.5668}$$

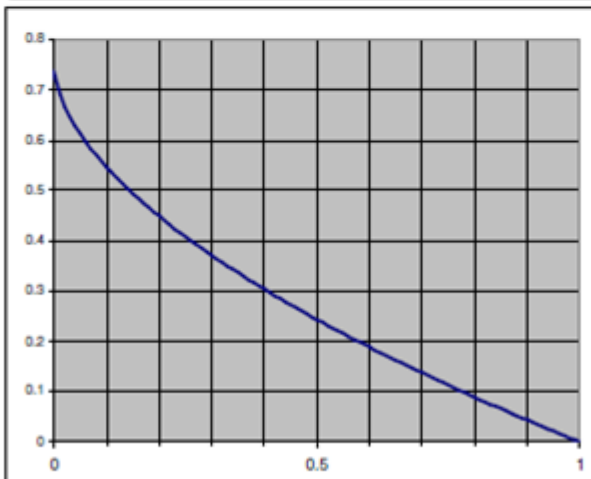
avec

$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \quad Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1}$$

$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1}$$



$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1}$$



$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1}$$

$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1}$$

$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1} \Rightarrow N = \frac{Y + N_{\min}}{1 - Y}$$

Équation 14

5.7 Position du plateau d'alimentation

La relation de Kirkbride permet le calcul du rapport du nombre d'étages dans la zone de rectification, NR, sur le nombre d'étages dans la zone d'épuisement NS (relation 15)

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\frac{z_{HK}}{z_{LK}} \cdot \left(\frac{x_{B,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \cdot \frac{B}{D} \right]^{0.206}$$

La somme (NR+NS) étant connue, on trouve alors la position de l'alimentation.

Il faut retenir que la position optimale de l'alimentation est celle qui perturbe le moins le fonctionnement du plateau.