

# COURS D'INITIATION AUX PROCÉDES DE RAFFINAGE

Niveau : 1<sup>re</sup> Année

Options : PC1, GPER1, GP1, TEM1

Semestre 1

**Dispensé par : Dr Immortel KOMBOUMBOUZO**

**QUELQUES NOTIONS DE RAPPEL EN CHIMIE  
DU PETROLE OU CHIMIE DES  
HYDROCARBURES**

## I- INTRODUCTION

La chimie a pour objet l'étude de la matière et de ses transformations. Elle intervient dans la production de sources d'énergie comme les combustibles solides ou liquides, les carburants (essences), mais aussi dans la fabrication de produits plus ou moins élaborés (intermédiaires de synthèse, matières plastiques, caoutchoucs synthétiques, fibres, artificielles, détergents, engrais, médicaments, etc.).

Pour réaliser ces transformations, elle puise la matière première dans le sol, dans l'eau et dans l'air qui nous entourent.

Les principales sources de matières premières sont, d'une part le pétrole, le gaz naturel, le charbon, essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène et résultant de la décomposition au cours des temps de résidus d'êtres vivants ou de végétaux et, d'autre part, la biomasse, dont la matière est celle d'organismes végétaux actuellement en croissance et qui fournit de façon renouvelable des composés plus complexes que les précédents, renfermant comme eux du carbone et de l'hydrogène mais aussi d'autres éléments (oxygène, azote, etc.).

Ces sources de matières premières dont l'élément de base, toujours présent, est le carbone, alignent ce que l'on appelle la chimie organique ainsi désignée parce qu'elle traitait à l'origine de composés issus des organismes vivants. Les progrès de la chimie permettent dorénavant de synthétiser des composés organiques sans les extraire d'êtres vivants et la chimie organique est maintenant définie plus largement comme étant la chimie du carbone.

Mais la chimie puise aussi dans le sol une partie des matières premières nécessaires aux synthèses qu'elle réalise. Il s'agit des minerais (oxydes, sulfures, carbonates, silicates, etc.) d'où l'on tire en particulier des métaux et des minéraux, sources de nombreux éléments.

Minerais et minéraux alimentent une chimie dont les composés sont étrangers à la matière vivante et que l'on appelle **chimie minérale** ou **inorganique**.

On distinguait autrefois très nettement la chimie organique de la chimie minérale ; on tend de plus en plus à les traiter conjointement car elles ne s'opposent pas et les principes qui les gouvernent sont souvent les mêmes.'

Enfin la chimie utilise abondamment **l'eau et l'air** (ou les gaz qui le constituent), pour bon nombre de ses synthèses.

La chimie du pétrole utilise comme matière première le pétrole brut qu'elle soumet dans un premier temps à un certain nombre d'opérations physiques (distillations) et chimiques dont l'ensemble constitue le **raffinage**. Puis les fractions ainsi obtenues alimentent une chimie de synthèse, la **pétrochimie** qui produit matières plastiques, caoutchoucs, détergents, etc.

La **carbochimie** utilise comme matière première le charbon. Bien qu'elle ait la première contribué au développement industriel de la chimie, elle a été et reste, malgré les augmentations du prix du pétrole, concurrencée par ce dernier. Il faut dire que l'extraction du charbon du sol n'est dans la majorité des cas, pas plus aisée que celle du pétrole et par contre plus dangereuse. Par ailleurs, le pétrole, étant un liquide, a sur le charbon l'avantage d'être plus facilement transporté et manipulé. Il faut ajouter, pour être complet, deux domaines de la chimie industrielle couverts par la parachimie et la chimie fine.

La **parachimie** qui ne concerne pas les grands intermédiaires de synthèse, mais des produits de spécialisation pour la pharmacie, l'agro-alimentaire, la cosmétologie, les peintures, le verre, etc.

La **chimie fine** concerne des produits à haute valeur ajoutée très souvent fabriqués en faibles quantités, mais par des voies souvent complexes, nécessitant une haute technicité.

Le tableau 1 résume les principales sources de produits chimiques.

## II- LES HYDROCARBURES

Les composés les plus simples de la chimie organique sont formés à partir de deux éléments, l'hydrogène et le carbone, et s'appellent les hydrocarbures.

Leurs molécules représentent en quelque sorte le squelette de molécules plus complexes dans lesquelles des fonctions chimiques constituent des centres de réactivité chimique et apportent des propriétés particulières.

Le pétrole brut est constitué presque exclusivement d'hydrocarbures dont certains trouvent des applications dans les essences, carburants, huiles de graissage, etc., mais c'est au chimiste que revient le rôle de fixer sur ces hydrocarbures des fonctions réactives formées d'éléments autres que le carbone et l'hydrogène.

Le carbone et l'hydrogène peuvent former des molécules saturées ou insaturées, linéaires ou cycliques et parmi les molécules cycliques, certaines d'entre elles, grâce à un type particulier d'insaturation ont des propriétés particulières qui les font classer à part.

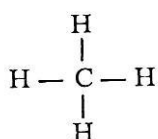
On distinguera donc trois types d'hydrocarbures :

- Les hydrocarbures saturés à chaîne ouverte ou cyclique
- Les hydrocarbures insaturés à doubles ou à triples liaisons et qui peuvent aussi être acycliques ou cycliques
- Les hydrocarbures aromatiques.

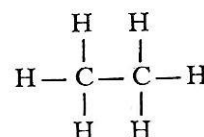
## **II.1 LES HYDROCARBURES SATURES**

### **1. ALCANES**

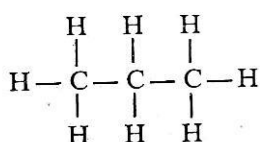
Le carbone pouvant contracter des liaisons avec quatre éléments monovalents, le plus simple des hydrocarbures a pour formule  $\text{CH}_4$  : c'est le méthane. C'est un gaz, il bout à  $-161^\circ\text{C}$ . Le second hydrocarbure, dans lequel deux atomes de carbone sont liés par une liaison simple et qui, par conséquent a six hydrogènes, est l'éthane :  $\text{C}_2\text{H}_6$ . C'est encore un gaz qui bout à  $-88,6^\circ$ . Avec trois carbones, c'est le propane :  $\text{C}_3\text{H}_8$  ; avec quatre, le butane :  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .



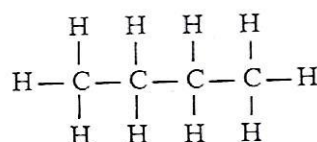
Méthane



Ethane



Propane



Butane

On constate que par additions successives d'atomes de carbone liés à deux hydrogènes, on forme une famille de composés ayant pour formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . C'est une série **homologue**. A partir de cinq atomes de carbone, chaque homologue porte un nom formé

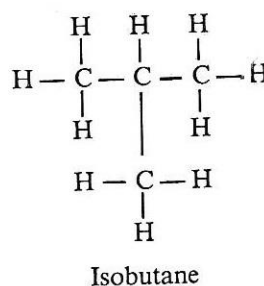
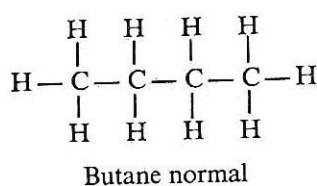
d'un préfixe numérique (penta, hexa, hepta) correspondant au nombre d'atomes de carbone et une désinence «ane» indiquant l'appartenance au groupe des alcanes.

Le tableau ci-dessous donne la désignation des alcanes de 5 à 40 atomes de carbone.

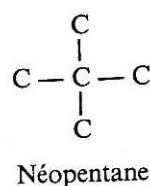
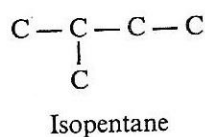
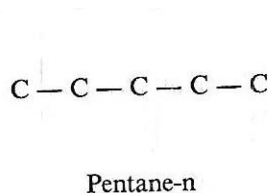
$C_5$	pentanes	$C_{16} - C_{19}$	etc.
$C_6$	hexanes	$C_{20}$	eicosanes
$C_7$	heptanes	$C_{21}$	hénéicosanes
$C_8$	octanes	$C_{22}$	docosanes
$C_9$	nonanes	$C_{23}$	tricosanes
$C_{10}$	décanes	$C_{24} - C_{29}$	etc.
$C_{11}$	undécanes	$C_{30}$	triacontanes
$C_{12}$	dodécanes	$C_{31}$	hentriacontanes
$C_{13}$	tridécanes	$C_{32} - C_{39}$	etc.
$C_{14}$	tétradécanes	$C_{40}$	tétracontanes
$C_{15}$	pentadécanes		etc.

**Isomères.** Il n'existe qu'un seul méthane, un seul éthane et un seul propane, mais à partir du butane, il peut exister plusieurs possibilités de lier les atomes de carbone et d'hydrogène.

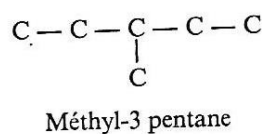
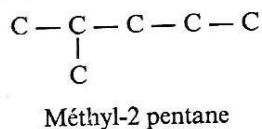
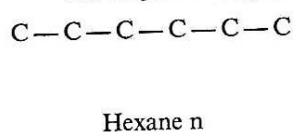
Ainsi, il existe deux alcanes à quatre atomes de carbone : le butane normal et l'isobutane. Ces deux composés qui ont même formule brute,  $C_4H_{10}$ , se distinguent par certaines de leurs propriétés : le butane normal bout à  $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'isobutane à  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ils diffèrent l'un de l'autre dans la disposition dans l'espace de leurs atomes constitutifs :



De même, avec cinq atomes de carbone, il existe trois isomères : le pentane normal, l'iso-pentane, le néo-pentane, dont les squelettes carbonés sont indiqués ci-dessous :



Les hexanes comportent cinq isomères :



Au-delà de six atomes de carbone, le nombre des isomères croît très rapidement comme l'illustre le tableau 6.

Tableau 6

Nombre d'atomes de carbone	Nombre d'isomères
C <sub>2</sub>	1
C <sub>3</sub>	1
C <sub>4</sub>	2
C <sub>5</sub>	3
C <sub>6</sub>	5
C <sub>7</sub>	9
C <sub>8</sub>	18
C <sub>9</sub>	35
C <sub>10</sub>	75
C <sub>20</sub>	366.319
C <sub>30</sub>	4.111.846.763
C <sub>40</sub>	62.491.178.805.831

L'examen de ce tableau suffit à expliquer les difficultés que rencontrent les chimistes pour extraire des produits purs des fractions de distillation du pétrole. La paraffine solide utilisée pour l'emballage ou la fabrication de bougies est un mélange d'alcane ayant 20 à 30 atomes de carbone. L'essence pour automobile renferme les isomères d'alcane de 5 à 10 atomes de carbone, ce qui représente plus de cent composés différents, sans compter les autres hydrocarbures dont il sera question plus loin.

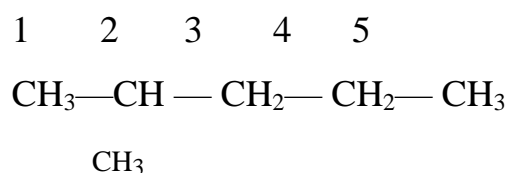
## Nomenclature

Devant une telle diversité de produits, un système de nomenclature a dû être établi.

Les hydrocarbures saturés à chaîne ouverte portent le nom d'alcane. En fait, dans la pratique, on les désigne par le terme **paraffines** ou **hydrocarbures paraffiniques**.

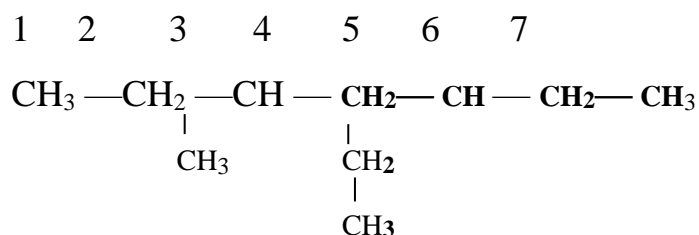
Les premiers termes ont conservé leur nom commun (méthane, éthane, propane, butane), puis les alcane normaux sont désignés comme indiqué ci-avant.

Les hydrocarbures ramifiés sont considérés comme dérivant de l'hydrocarbure normal ayant la chaîne la plus longue sur laquelle on désigne les ramifications. Pour préciser la place des ramifications, on numérote les atomes de carbone de la chaîne principale en commençant par l'extrémité qui donne aux branchements le chiffre le plus faible. Ainsi, la paraffine suivante :



est le méthyl-2 pentane (et non le méthyl-4 pentane).

Lorsque deux chaînes latérales sont à égale distance des extrémités, on commence le numérotage du côté de la plus courte :



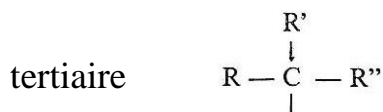
Les chaînes latérales ou groupes alkyles sont désignés par le même nom que celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone et le même squelette, mais suivi de la désinence yl.



Les principaux radicaux alkyles sont indiqués au tableau 7.

On classe les radicaux alkyles en radicaux :

- primaires :  $R - CH_2 -$
- secondaires :  $R - CH - R'$

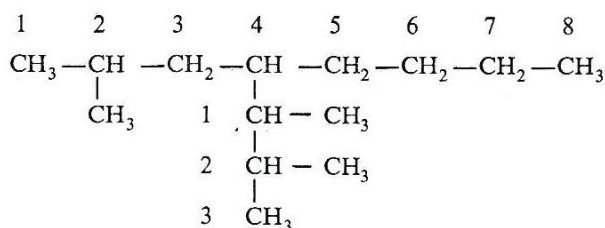


suivant qu'ils sont fixés à la chaîne principale par un carbone lié à un seul autre atome de carbone, à deux autres, ou à trois autres atomes de carbone.

Tableau 7

$CH_3 -$	Méthyle	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH -$	n-pentyle (ou n-amyle)
$CH_3 - CH_2 -$	Ethyle	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH - CH_2 - CH_2 - \end{array}$	isopentyle (ou isoamyle)
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	Propyle	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH - CH_2 - CH_2 - \end{array}$	
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH - \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	Isopropyle	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - C - CH - \\   \\ CH_3 \end{array}$	Néopentyle
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$	n-butyle		
$\begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - \\ \diagup \\ CH - \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	s-butyle (butyle secondaire)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - CH_2 - C - \\   \\ CH_3 \end{array}$	t-pentyle (ou t-amyle) (tertioamyle)
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - C - \\   \\ CH_3 \end{array}$	t-butyle (tertiobutyle)		

Dans certains cas, les chaînes latérales étant importantes, on doit leur appliquer les règles de nomenclature de la chaîne principale et on les désigne entre parenthèses. Ainsi le composé suivant :



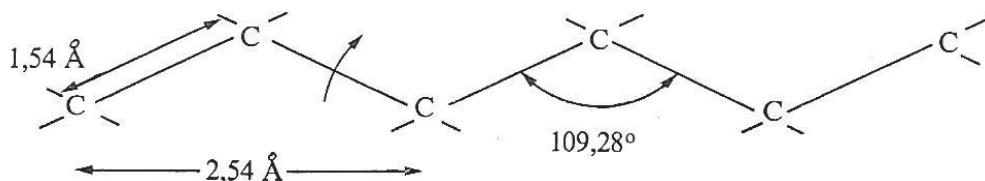
est le méthyl-2 (diméthyl-1,2 propyl) 4 octane.

### Propriétés physiques des alcanes

Les propriétés physiques des composés organiques sont liées au nombre, à la nature et à l'arrangement dans l'espace des atomes constitutifs de leurs molécules.

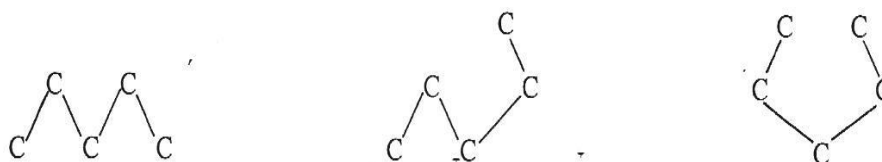
## Structure des chaînes hydrocarbonées

Il résulte de la structure tétraédrique de l'atome de carbone hybridé  $sp_3$  que les angles que font entre elles les liaisons C — C et C — H sont égaux à  $109^\circ 28'$ . Les chaînes hydrocarbonées ne sont donc pas linéaires, mais en zigzag. Par ailleurs, l'étude des spectres de diffraction de rayons X indique comme distance entre deux atomes de carbone consécutifs 1,54 Å ; la distance entre deux carbones placés l'un au-dessus de l'autre lorsqu'on regarde la chaîne selon son axe est de 2,54 Å.



Le recouvrement axial des orbitales des atomes de carbone permet la libre rotation de la molécule autour des liaisons carbone-carbone.

Ainsi, les molécules d'alcanes se déforment sans cesse et la libre rotation ne permet pas l'existence d'isomères du type des trois suivants :



On a mis en évidence qu'un seul isomère du pentane normal, et les dispositions moléculaires schématisées ci-dessus ne représentent que des formes que prend la molécule en se déformant sans cesse à l'état liquide ou gazeux.

En fait, si l'on considère la molécule d'éthane à laquelle la rotation libre ne doit théoriquement apporter aucune modification de structure (comme la molécule de propane du reste), on s'aperçoit que la rotation ne peut être entièrement libre.

En effet, si l'on considère la molécule d'éthane au cours de la rotation autour de la liaison C — C, il existe des positions particulières. C'est d'abord celle dans laquelle la projection des trois atomes d'hydrogène d'un groupe méthyle sur un plan P perpendiculaire à C — C se trouve entre celle des trois hydrogènes de l'autre groupe méthyle (fig. 13,1) ; c'est la configuration **décalée**. L'autre configuration particulière est celle où les trois atomes d'hydrogène d'un des carbones de l'éthane se projettent exactement sur les trois

atomes d'hydrogène de l'autre. C'est la configuration **éclipsée**. Les atomes d'hydrogène exercent des répulsions l'un sur l'autre, de sorte que les configurations éclipsées sont les moins stables et possèdent le niveau maximal d'énergie. Ainsi, lorsqu'un groupement méthyle «tourne» par rapport à l'autre de  $360^\circ$ , le potentiel énergétique intramoléculaire passe trois fois par un minimum et trois fois par un maximum. En fait, à température ambiante, l'énergie thermique des molécules est suffisante pour assurer un passage permanent d'une position privilégiée à l'autre ; on n'observe qu'un seul type de molécule.

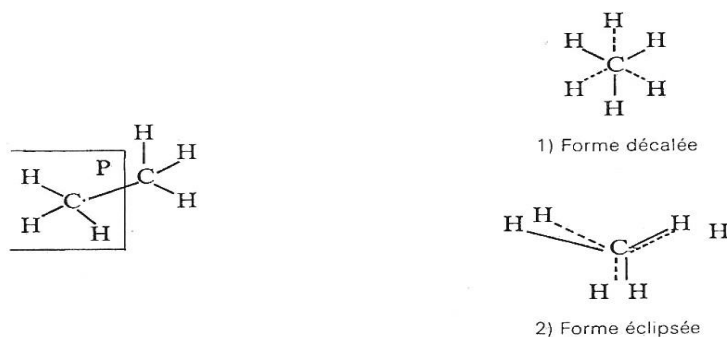


Fig. 13.

## Points d'ébullition

A  $25^\circ$  et sous 760 mm de pression, les alcanes à chaîne droite sont des gaz du méthane au butane, des liquides de  $C_5$  à  $C_{17}$  et des solides à partir de  $C_{18}$ .

Les températures d'ébullition des alcanes à chaîne droite augmentent régulièrement avec le nombre des atomes de carbone, comme l'indiquent la figure 14 et le tableau 8.

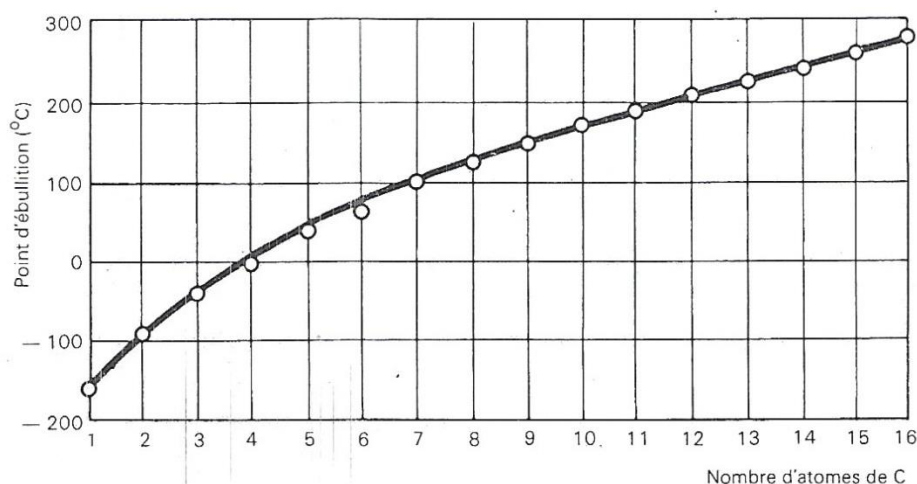


Fig. 14. Points d'ébullition des alcanes normaux.

L'augmentation des points d'ébullition est due à l'augmentation des attractions entre molécules lorsque leur masse (masse moléculaire) augmente.

L'énergie thermique que l'on doit introduire dans un hydrocarbure liquide pour le transformer en gaz a pour but de vaincre les forces de cohésion intermoléculaires et de permettre aux molécules de passer de la phase liquide à la phase vapeur. On conçoit que, la masse moléculaire augmentant, les forces de cohésion intermoléculaires deviennent aussi importantes que les forces de liaison entre les atomes de la molécule. C'est ainsi que les hydrocarbures de haute masse moléculaire ne sont plus distillables sans décomposition. Le fractionnement du pétrole brut laisse ainsi un résidu non distillable, même en opérant sous pression réduite.

Les chaînes latérales, en éloignant les unes des autres les chaînes principales, diminuent les attractions intermoléculaires et abaissent les températures d'ébullition. Les alcanes ramifiés bouent plus bas que les alcanes normaux. Ainsi, le n-pentane bout à + 36 °C, l'iso-pentane à + 28 °C et le néopentane à + 9,5 °C. Les alcanes à chaîne ramifiée ne présentent pas comme les alcanes normaux de gradation régulière de leur température d'ébullition.

### Points de fusion

Les températures de fusion des paraffines normales augmentent en fonction de leurs masses moléculaires, mais de façon non régulière. Mis à part le méthane, les alcanes normaux se placent sur deux courbes (fig. 15).

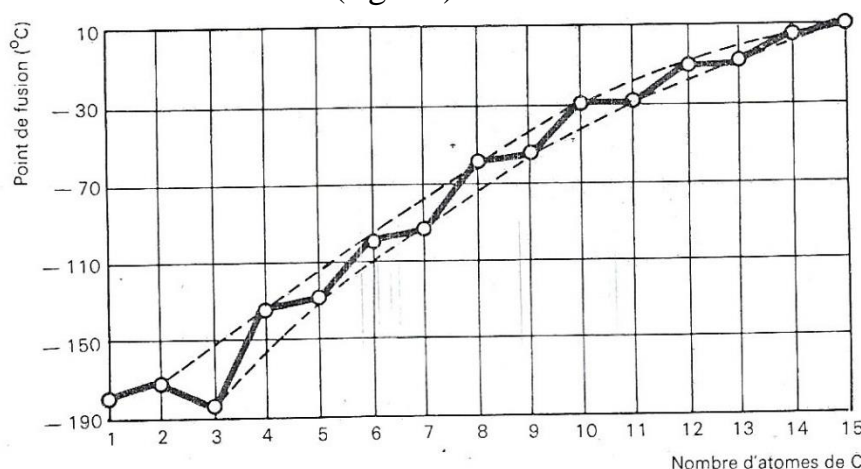


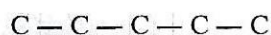
Fig 15. Point de fusion des alcanes normaux.

Les hydrocarbures à nombre pair d'atomes de carbone se placent sur une courbe située au-dessus de celle des hydrocarbures à nombre impair d'atomes de carbone.

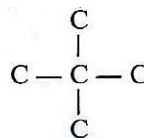
Pour un très grand nombre d'atomes de carbone, les deux courbes qui se rejoignent très vite tendent asymptotiquement vers la température limite de  $135^{\circ}$ . C'est la température de fusion d'un hydrocarbure synthétique de très haute masse moléculaire et à chaîne linéaire : le polyéthylène basse pression.

Dans le cas de la fusion, comme pour l'ébullition, les branchements de la chaîne ont une importance. Cependant, ce qui importe le plus dans le cas de la fusion, c'est la possibilité d'agencement régulier des molécules dans le cristal.

D'une façon générale, plus la molécule est symétrique et compacte, plus elle fond à température élevée. Par exemple, dans les alcanes à cinq atomes de carbone, le pentane fond à  $-130^{\circ}\text{C}$ , le néo-pentane à  $-21^{\circ}$ .

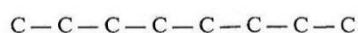


— 130°

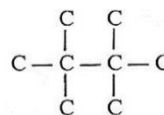


— 21°

Dans les octanes, l'octane normal fond à — 57°, l'hexaméthyléthane (ou tétraméthyl- 2,2,4,4 butane) à +101°:



— 57°



+ 101°

Tableau 8

Points d'ébullition et de fusion des alcanes normaux

n	Nom	Eb (°C) (760 mm)	F (°C)
1	Méthane	— 161,5	— 183
2	Ethane	— 88,6	— 172
3	Propane	— 42,1	— 188
4	Butane	— 0,5	— 135
5	Pentane	36,1	— 130
6	Hexane	68,7	— 95
7	Heptane	98,4	— 91
8	Octane	125,7	— 57
9	Nonane	150,8	— 54
10	Décane	174,1	— 30
11	Undécane	195,9	— 26
12	Dodécane	216,3	— 10
15	Pentadécane	270,6	10
20	Eicosane	342,7	37
30	Triacotane	446,4	66

## Densité

La masse spécifique des alcanes normaux augmente graduellement de 0,626 à 20° pour le pentane n jusqu'à 0,769 pour le pentadécane.

Tous les hydrocarbures ont donc une densité inférieure à 1 et par conséquent flottent sur l'eau dans laquelle ils ne sont pas miscibles. Les ramifications ont peu d'influence sur la densité.

## Viscosité

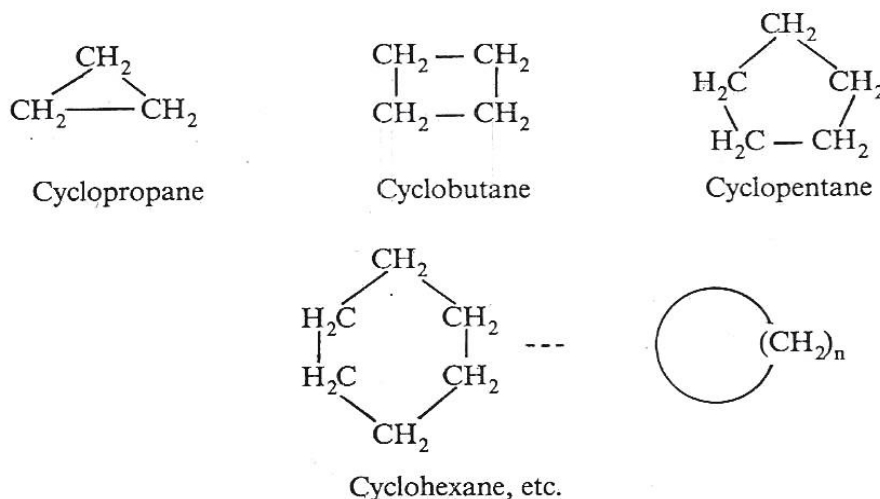
La viscosité des paraffines normales augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Ceci résulte de l'augmentation des forces de cohésion intermoléculaires et des enchevêtrements qui empêchent les molécules de «glisser» les unes sur les autres. Pour les huiles lubrifiantes, les paraffines normales ne sont pas souhaitables car elles cristallisent à la température ambiante. Les ramifications sur la chaîne principale évitent cet inconvénient (abaissement du point de congélation), mais diminuent en même temps la viscosité.

## 2. CYCLANES

Les chaînes hydrocarbonées saturées peuvent se fermer sur elles-mêmes en formant des cycles. Il s'agit des cyclanes (contraction de cyclo-alcanes), plus communément appelés **naphènes** ou hydrocarbures naphéniques.

Chaque atome de carbone du cycle est lié à deux atomes d'hydrogène et la formule générale des cyclanes est  $(CH_2)_n$  ou  $C_nH_{2n}$ .

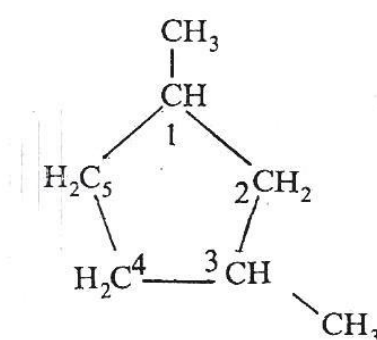
On a successivement



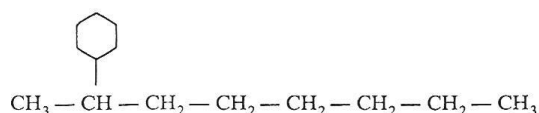
Bien que comportant deux atomes d'hydrogène de moins que l'alcane correspondant, ces hydrocarbures cycliques sont saturés. En effet, toutes les valences libres après formation du cycle sont satisfaites par des atomes d'hydrogène.

## Nomenclature

Les cyclanes sont désignés par le nom de l'alcane correspondant précédé du préfixe cyclo (cyclopropane, cyclobutane, etc.). Les carbones peuvent être liés à des chaînes alkyl (méthylcyclohexane). Lorsqu'il existe plus d'un substituant sur le cycle, on numérote les atomes de carbone du cycle de façon à donner aux substituants le chiffre le plus bas. Par exemple, le composé suivant est le diméthyl-1,3 (et non le diméthyl-1,4) cyclopentane :



Lorsque l'importance de la chaîne latérale l'emporte sur celle du cycle, on considère le cycle comme un substituant de la chaîne. Par exemple, le composé :



est le cyclohexyl-2 octane.

## Stabilité des cyclanes

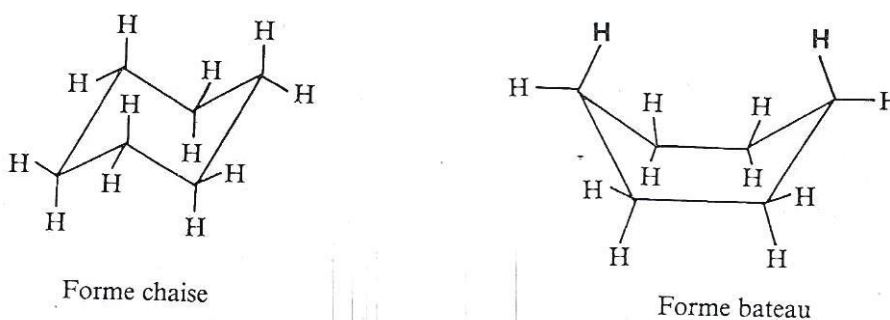
Sachant que l'angle des liaisons d'un carbone saturé hybridé  $sp^3$  est de  $109,28^\circ$ , si les cycles sont plans, on doit s'attendre à ce que seul le cyclopentane, dont les angles sont de  $108^\circ$ , ait une existence réelle. Le cyclopropane, avec des angles de  $60^\circ$ , le cyclobutane (angles de  $90^\circ$ ) et le cyclohexane (angles de  $120^\circ$ ), les cycles



à sept atomes de carbone et plus, ne devraient pas exister ou être très instables en raison des tensions plus ou moins importantes imposées à la molécule.

C'était la théorie émise par Baeyer en 1885, avant que les chimistes parviennent à synthétiser tous les cycles de 3 à 8 carbones et même au-delà. En fait, le cyclohexane est aussi stable que le cyclopentane et l'un et l'autre sont importants dans la chimie du pétrole.

Le cyclohexane peut exister car sa molécule n'est pas plane. Il existe deux conformation du cyclohexane : la forme chaise et la forme bateau :



Ces deux formes assurent aux liaisons C — C des angles de valence normaux de  $109^\circ$ . Il est impossible de séparer ces deux conformations de la même molécule qui se convertissent rapidement l'une dans l'autre. Cependant, la forme chaise est beaucoup plus stable que la forme bateau et constitue 99 % du mélange à l'équilibre. L'instabilité de la forme bateau est due à l'interaction des atomes d'hydrogène indiqués en caractères gras dans le schéma de la figure ci-dessus (les atomes d'hydrogène sont en fait beaucoup plus près l'un de l'autre dans la réalité).

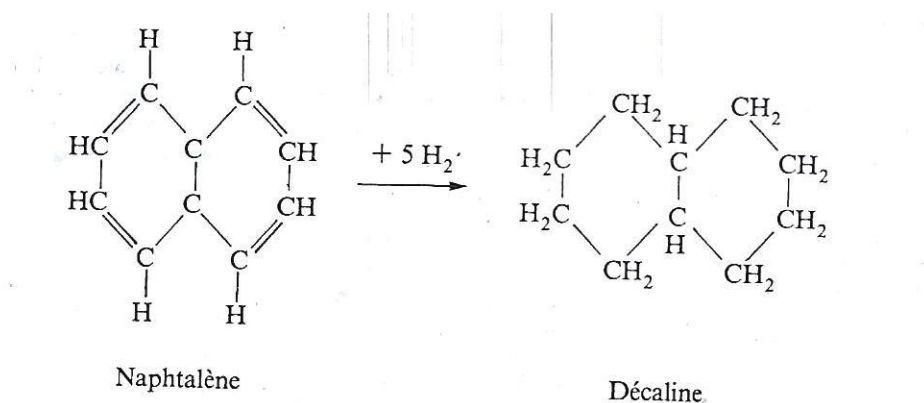
Dans le cas du cyclopentane, la molécule pourrait être plane sans forte tension puisque les angles internes d'un pentagone régulier sont de  $108^\circ$ . En réalité, pour éviter des interactions entre ses atomes d'hydrogène, la molécule est pliée et grâce à la mobilité des liaisons, cette déformation se propage rapidement et perpétuellement autour du cycle.

Dans le cas du cyclobutane et du cyclopropane, bien que ces molécules aient pu être synthétisées, les inévitables tensions dans leur cycle en font des molécules instables. C'est ainsi que le cyclopropane réagit chimiquement comme le composé à molécule acyclique qui lui correspond : le propylène.

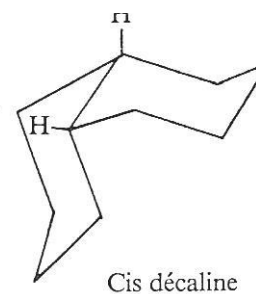
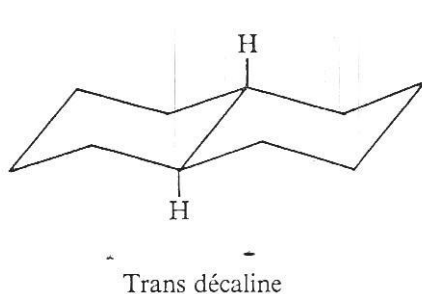
Les deux cyclanes les plus importants dans la chimie du pétrole sont le cyclopentane et le cyclohexane. Ce dernier est le produit de base de la synthèse

du nylon. On peut dire que les cyclanes à trois, quatre et plus de six atomes de carbone n'interviennent pas en pétrochimie.

Parmi les cyclanes polycycliques, il faut mentionner la décaline, produit d'hydrogénation du naphthalène (voir aromatiques) et qui est utilisée comme solvant.



es deux chaînes unies pour former ce composé bicyclique forment deux cycles accolés à conformation chaise. En fait, il existe deux possibilités de joindre deux cycles «chaise». Dans la première, les hydrogènes fixés sur les deux carbones communs aux deux cycles sont du même côté de la molécule (cis décaline) ; dans la seconde, ces hydrogènes sont de part et d'autre de la molécule (trans décaline). Il est possible d'isoler la cis ou la trans décaline du mélange commercial de ces deux isomères. Le plus stable des deux isomères est le trans.



### Propriétés physiques des cyclanes

Les températures d'ébullition des cyclanes sont plus élevées que celles des

alcanes correspondants :

	Eb	F.
n-pentane	36°	— 130 °C
Cyclopentane	49°	— 94 °C
n-hexane	69°	— 95 °C
Cyclohexane	81°	7 °C

Les densités des cyclanes sont supérieures à celles des alcanes correspondants :

n-pentane	0,626	n-hexane	0,659
Cyclopentane	0,746	Cyclohexane	0,778

## III.2. LES HYDROCARBURES INSATURES

### 1. ALCENES

Alors que dans les alcanes et dans les cyclanes, la molécule comportait le nombre maximal d'atomes d'hydrogène correspondant au squelette hydrocarboné, les alcènes (et les alcynes) présentent un déficit en hydrogène ; ils ne sont pas saturés. Les alcènes, en particulier, comportent dans leur molécule deux atomes d'hydrogène de moins que les hydrocarbures saturés correspondants. Leur formule générale est donc  $C_nH_{2n}$  lorsqu'ils sont à chaîne ouverte et  $C_nH_{2n-2}$  lorsqu'ils sont cycliques.

Les alcènes sont plus communément désignés par les termes oléfines ou hydrocarbures oléfiniques.

Le déficit en hydrogène des oléfines par rapport aux alcanes est localisé au niveau de doubles liaisons.

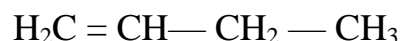
Si, pour les deux premiers termes, la position de la double liaison ne présente pas d'ambiguïté :



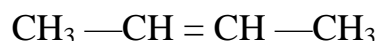
à partir du troisième, la double liaison peut occuper deux positions dans la

chaîne et l'on distingue le butène-1 du butène-2 :

1            2            3            4

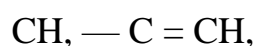


Butène-1



Butène-2

Ces isomères, appelés isomères de position, s'ajoutent aux isomères déjà signalés pour les alcanes. Il y a donc trois butènes : le butène-1, le butène-2 et l'isobutène.



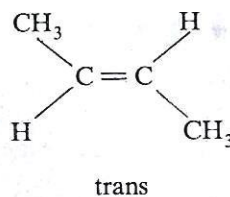
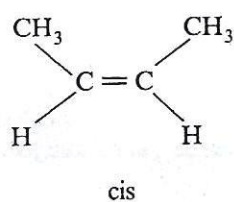
3 I



Isobutène

A ces isoméries structurale et de position, s'ajoute un troisième type d'isomérisie dû au fait que la présence d'une double liaison ne permet pas la libre rotation. Il s'agit d'une isomérisie géométrique dans laquelle on distingue la forme cis de la forme trans selon que les substituants sont du même côté ou de part et d'autre du plan de la double liaison.

Ainsi, le butène-2 existe sous deux formes :



Butène-2

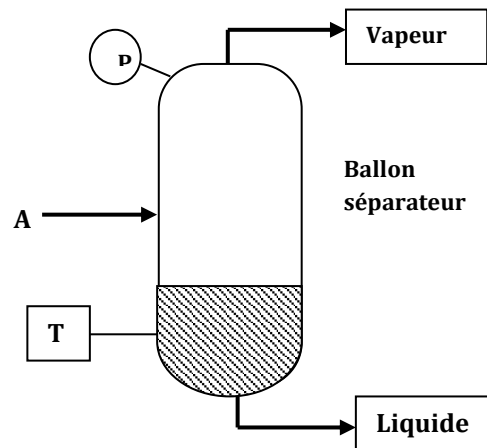
**PREMIERE PARTIE :**

**LA DISTILLATION ATMOSPHERIQUE**

# Chapitre 1 : LES PRINCIPES DE LA DISTILLATION

## I- PRINCIPES DE BASE : LA VOLATILITE

Le procédé de distillation utilise des **équilibres liquide-vapeur** successifs. Dans un équilibre liquide-vapeur (ou flash), chacun des constituants présents dans la charge se répartit entre liquide et vapeur.

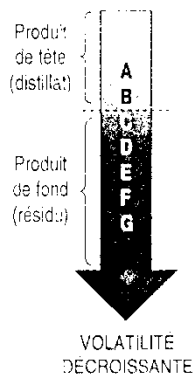
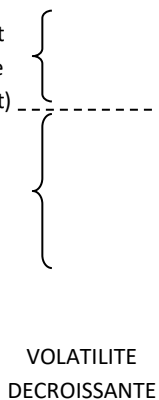


Cette séparation se fait de façon préférentielle soit dans la vapeur, soit dans le liquide, ce qui traduit entre constituants des **différences de volatilité** qu'on peut caractériser de plusieurs façons (températures d'ébullition, tensions de vapeur, coefficient d'équilibre).

Ces différences de volatilité sont expliquées pour séparer les constituants d'un mélange dans les procédés de **distillation, d'absorption et de stripage**.

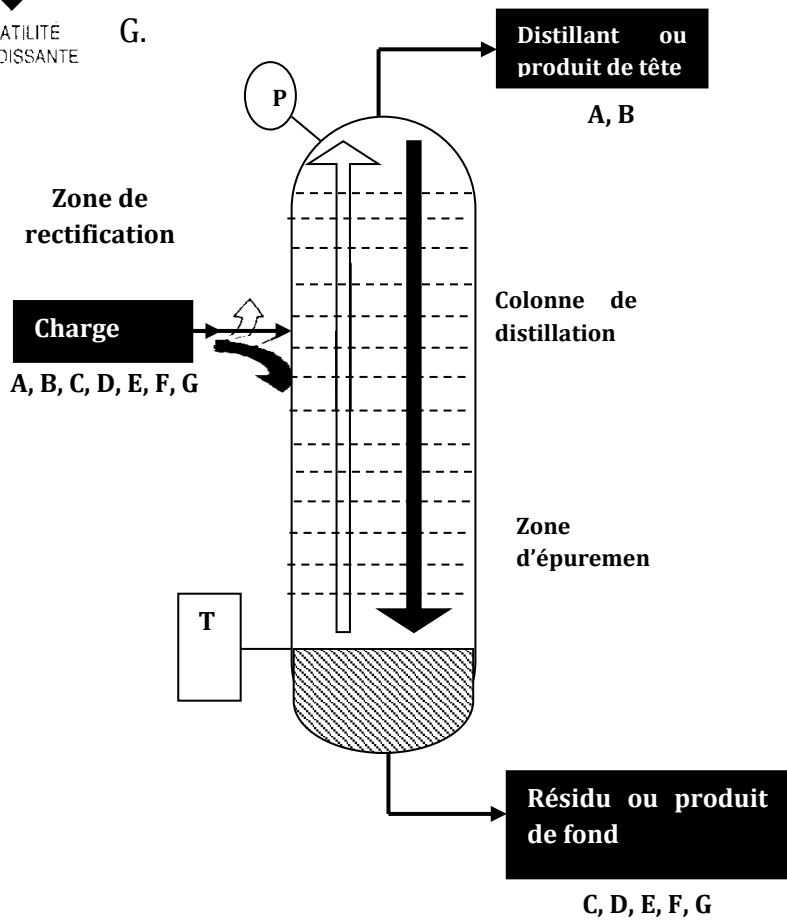
Le plus répandu est la **distillation en continu**.

Partant d'une **charge** constituée d'un **mélange de plusieurs constituants** classés par ordre de volatilité :



et compte tenu d'une frontière de volatilité dans le mélange, **une colonne de distillation simple** est capable de le séparer en :

- Un **distillat** ou **produit de tête** regroupant en tête de colonne les constituants volatils ou légers, par exemple A-B,
- Un **résidu** ou **produit de fond** regroupant en fond de colonne les constituants non volatils ou lourds, soit C D E F G.



## II- MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE

Ce résultat **nécessite la mise en œuvre** au sein de la colonne de distillation :

- D'une **circulation à contre courant de liquide et de vapeur**
- De **contacts entre les deux phases liquides et vapeur**

Le **flux liquide** circule de haut en bas **par gravité** et il résulte :

- De la fraction liquide de la charge de la colonne
- De la réintroduction en tête de colonne de liquide provenant de la condensation des vapeurs de tête.

Ce liquide appelé **reflux** génère au sein de la colonne un flux liquide appelé **reflux interne**.

L'appareillage mis en œuvre comprend un **condensateur** et un **ballon**.

Le **flux vapeur** circule de bas en haut et a pour origine :

- La fraction vapeur de la charge de la colonne
- La génération d'un flux vapeur à la base de la colonne. Cela est obtenu par un **rebouilleur** qui vaporise partiellement le liquide de fond de colonne et conduit ensuite à la progression d'un flux vapeur interne ascendant dans la colonne.

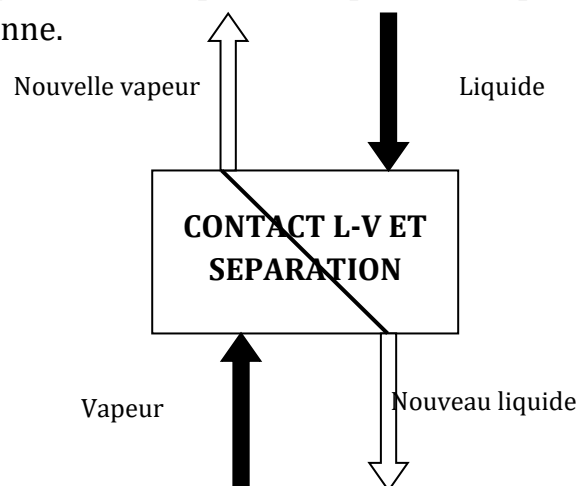
L'introduction de la charge crée une discontinuité dans l'évolution des trafics liquide et vapeur et amène à distinguer :

- La zone de **rectification** entre la tête de la colonne et le point d'introduction de la charge,
- La zone d'**épuisement** entre charge et fond.

### III- CONTACT LIQUIDE VAPEUR

Le contact **liquide-vapeur** consiste :

- A **mélanger les deux phases liquide et vapeur** qui circulent en un point de la colonne.



- A **séparer les deux nouvelles phases obtenues**

Si le **contact est parfait** (plateau théorique) les deux sont à l'**équilibre liquide-vapeur**.

- Même température,
- Vapeur plus légère-liquide plus lourd.

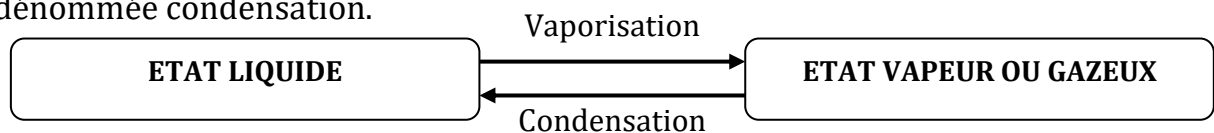


Il en résulte une séparation élémentaire qui, répétée, conduit au fonctionnement global réalisé par la colonne.

En pratique les contacts réels se rapprochent plus ou moins du contact parfait et sont réalisés par différents moyens dont les plus connus sont :

- Les **plateaux** qui réalisent un contact discontinu entre les phases
- Les **garnissages** qui, au contraire, permettent tout au long d'un lit un contact continu
- Un plateau est caractérisé par une certaine efficacité.

En fonction des conditions de température et de pression dans lesquelles il se trouve, un corps pur peut se rencontrer à l'état solide, liquide, ou vapeur. Les changements d'état intéressants la distillation correspondent au passage de l'état liquide à l'état vapeur, appelé vaporisation, et à la transformation inverse, dénommée condensation.



Quand, dans un appareillage quelconque, il y a coexistence et contact de deux phases liquide et vapeur à la même température et à la même pression, on parle alors d'**équilibre liquide-vapeur**. Le terme équilibre traduit le fait que les phénomènes mis en jeu répondent à des lois physiques bien précises. Dans le cadre de la distillation, il est particulièrement intéressant d'étudier les équilibres liquide-vapeur ainsi que les changements d'état physique à pression à une valeur constante.

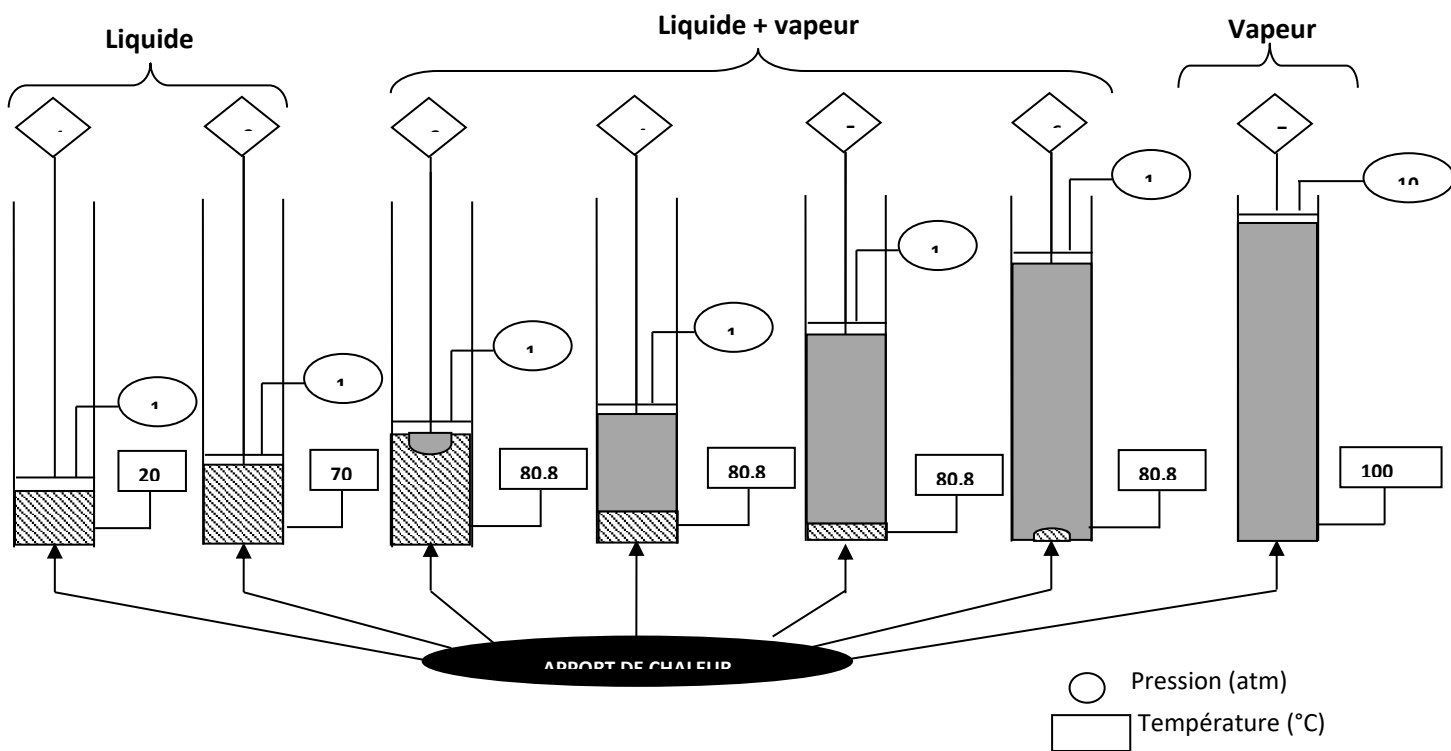
## **A) Vaporisation et condensation d'un corps pur à pression constante**

### **1) Expérience de vaporisation**

Le phénomène de vaporisation d'un corps pur à pression constante peut être observé grâce à un cylindre dans lequel on a introduit le corps pur et à un piston étanche muni d'un manomètre que l'on peut déplacer pour maintenir la pression à une valeur constante.

A titre d'exemple, il est décrit ci-dessous une expérience de vaporisation du **n-butane** sous la pression constante de **10 atmosphères**.

Le butane est liquide à la température de départ et l'on chauffe progressivement tout en déplaçant le piston pour compenser la dilatation du liquide et l'expansion du volume due à la vaporisation.



Le schéma présent représente 7 phases de l'expérience notées 1 à 7 qui sont repérées par leur numéro dans la description qui suit :

<b>Etape</b>	<b>Conditions opératoires</b>	<b>Observations</b>
1	P= 10 atm. T= 20 °C	Le butane est entièrement à l'état liquide
2	P= 10 atm. T= 70 °C	Pour passer de l'état 1 à l'état 2 on a apporté une certaine quantité de chaleur, ce qui a pour effet d'élever la température du butane liquide de 20°C à 70°C, sans changement d'état physique. Cette chaleur est dite du type <b>chaleur sensible</b> .
3	P= 10 atm. T= 80,8 °C	Début de la vaporisation : on assiste à l'apparition des premières bulles de vapeur de butane Le liquide parvenu à sa température de vaporisation est appelé <b>liquide saturé</b>
4 et 5	P= 10 atm. T= 80,8 °C	Vaporisation progressive du butane qui se poursuit à <b>température constante</b> . L'apport continu de chaleur sans changement de température sert donc uniquement à vaporiser le butane. Cette quantité de chaleur nécessaire au changement d'état physique est dite du type <b>chaleur latente</b> .
6	P= 10 atm. T= 80,8 °C	Fin de vaporisation du butane, qui est maintenant entièrement vapeur à l'exception d'une dernière goutte de liquide. La vapeur qui est ainsi à la limite de la condensation est aussi appelée <b>vapeur saturée</b> .
7	P= 10 atm. T= 100°C	Le butane est entièrement à l'état vapeur ou gazeux. Pour passer de l'état 6 à l'état 7, la chaleur fournie a pour effet d'élever la température du gaz de 80°C à 100°C. il s'agit de chaleur sensible puisqu'il n'y a pas de changement d'état.

Le butane gazeux à 100°C sous la pression de 10 atm., est nettement au-dessus de sa température de condensation, on dit qu'il est à l'état de **vapeur surchauffée**.

A 20°C ou à 70°C, le butane liquide sous la pression considérée est éloigné de sa température de vaporisation ; il est qualifié de liquide **sous refroidi**.

Dans les autres cas, 3 à 6, il y a **coexistence** des deux phases liquides et vapeur : on est à l'équilibre **liquide-vapeur** et les deux phases en présence sont dites saturées.

## 2) Expérience de condensation

Elle consiste à réaliser l'expérience inverse. En partant de vapeur de n-butane surchauffée, on observe successivement les étapes suivantes :

- **Refroidissement de la vapeur** de 100°C jusqu'à 80,8°C par élimination de chaleur sensible. A 80,8 °C la vapeur de n-butane est saturée,
- **Condensation** à la température constante de 80,8°C avec restitution de la chaleur latente absorbée lors de la vaporisation est dénommée dans ce cas **chaleur latente de condensation**,
- **Refroidissement du liquide** de 80,8°C à 20°C par élimination de chaleur sensible.

## 3) Température d'ébullition

L'expérience précédente montre qu'à pression constante le butane se vaporise ou se condense à **température constante**. Cette température de changement d'état est identique en vaporisation et en condensation.

Il en est de même pour tous les corps purs et l'on appelle la température de vaporisation et de condensation **température d'ébullition** du corps pur sous la pression considérée.

Dans le cas où la pression est égale à **1 atmosphère absolue**, la température d'ébullition est appelée **température d'ébullition normale**. Cette dernière fait partie de ce que l'on appelle les constantes physiques d'un corps pur. Le tableau ci-après donne quelques valeurs de températures d'ébullition normales.

Corps pur	Eau	Alcool éthylique	Propane	n-butane	Benzène	Styrène	Chlorure de vinyle
$t_{eb}$ normale (°C)	100	78,3	-42,1	-0,5	80,1	145,2	-13,4

## 4) Vaporisation et condensation à différentes pressions

L'expérience précédente peut être renouvelée à différentes pressions. On constate que la température d'ébullition du corps pur augmente quand la pression croît.

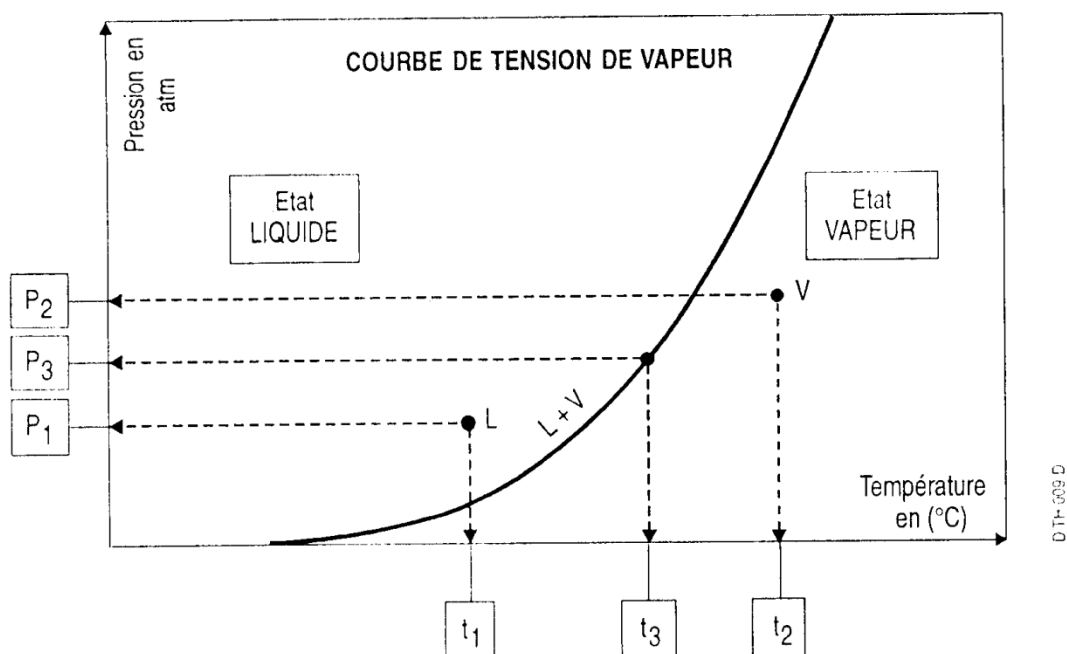
Le tableau ci-dessous donne, pour le n-butane, la correspondance Pression-Température d'ébullition.

P.(atm.)	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	5	10	15	20
$t_{eb}$ (°C) n-butane	-37	-28,5	-17,8	-9,6	-0,5	10,5	50,9	80,8	101	117

Dans un diagramme où sont reportées la pression et la température, cet ensemble de valeurs définit une courbe caractéristique appelée **courbe de tension de vapeur** du n-butane que l'on peut tracer sur la page suivante à partir des valeurs indiquées ci-dessus.

### 5) Courbe de tension de vapeur des corps purs

Chaque corps pur possède, comme le n-butane, une courbe de tension qui élimine, dans le diagramme pression-température, deux zones comme représenté ci-dessous.



- La zone située **à gauche** de la courbe correspond au domaine d'existence du corps pur à l'état **liquide**. Les conditions de pression  $P_1$  et de température  $t_1$  (point L) définissent le corps pur à l'état liquide.
- La zone située **à droite** correspond au domaine d'existence à l'état **vapeur** (point V, conditions  $P_2$ ,  $t_2$ )
- **sur la courbe** elle-même (conditions  $P_3$  et  $t_3$  par exemple) il y a **coexistence** des deux phases liquide et vapeur.

### B) Utilisation de la courbe de tension de vapeur d'un corps pur

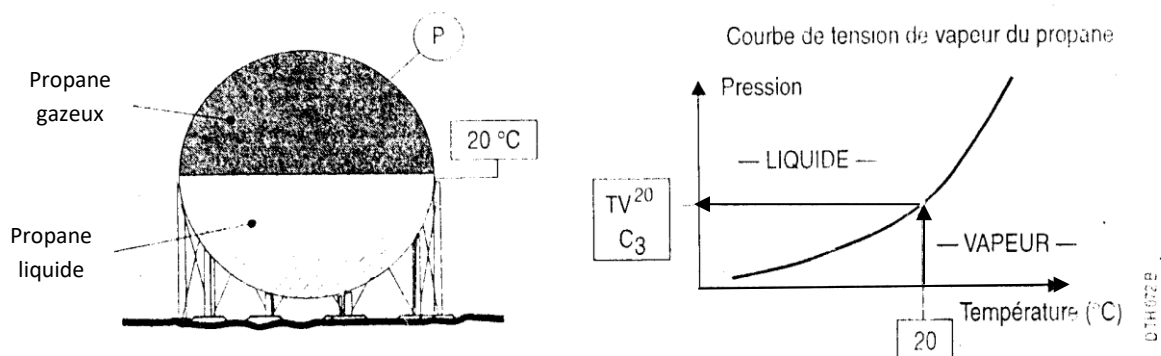
#### 1) Détermination d'une tension de vapeur

Pour un corps pur donné, la présence simultanée de deux phases liquide et vapeur suppose donc des conditions telles que leur point représentatif dans le diagramme pression-température soit situé sur la courbe de tension de vapeur du corps pur.

Il en découle que :

- A **pression fixée** il n'y a **qu'une seule température** pour laquelle les deux phases peuvent coexister. Il s'agit de la **température d'ébullition** dénommée aussi parfois température d'équilibre.
- A **température fixée** il n'existe **qu'une seule pression** pour laquelle on a présence simultanée des deux phases liquide-vapeur. Cette pression est appelée **tension de vapeur** du corps pur liquide à la température considérée.

A titre d'exemple, on a représenté ci-dessous une sphère contenant du propane liquide et gazeux à la température de 20°C.



La condition d'équilibre liquide-vapeur étant réalisée, puisqu'il y a coexistence des deux phases, la pression  $P$  régnant dans le ballon est la tension de vapeur du propane liquide à 20°C, que l'on note  $TV_{C_3}^{20}$ .

La courbe de tension de vapeur du propane disponible en annexe permet d'en lire la valeur :  $TV_{C_3}^{20} = \text{atm. abs}$

$$P_{rel} = \text{bar rel.}$$

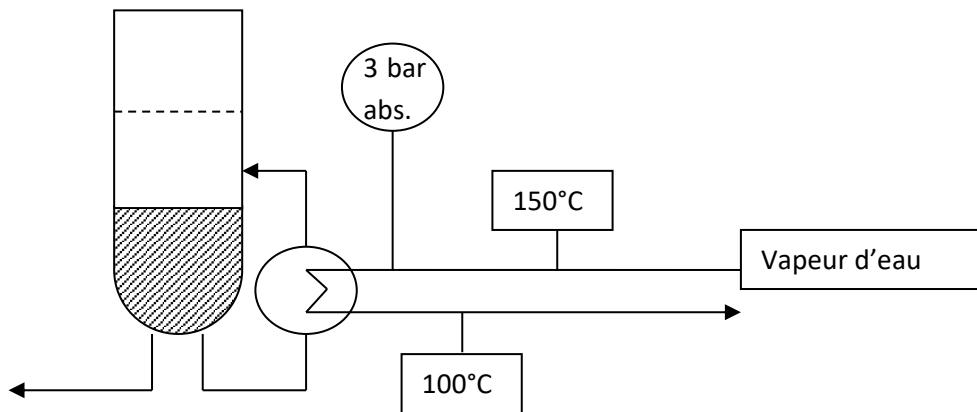
On peut remarquer que pour le propane comme pour les autres corps purs, la tension de vapeur augmente avec la température. Ainsi, à 40°C la pression dans la sphère deviendrait :  $TV_{C_3}^{40} = \text{atm. abs}$

La courbe de tension de valeur d'un corps pur permet donc de connaître la pression régnant dans une capacité contenant ce corps à l'équilibre liquide-vapeur variant, à une température connue. On peut remarquer qu'à température constante les tensions de valeur varient de manière importante d'un corps pur à l'autre.

## 2) Détermination d'une température de condensation

La courbe de tension de vapeur permet également de déterminer la température d'ébullition ou de condensation d'un corps pur à une pression fixée.

Dans le cas où l'on condense un corps pur vapeur à pression déterminée, la courbe de tension de vapeur permet de déterminer la température de condensation. Dans l'exemple ci-dessous la température de condensation de la vapeur d'eau basse pression sous 3 bar abs. est .....°C.

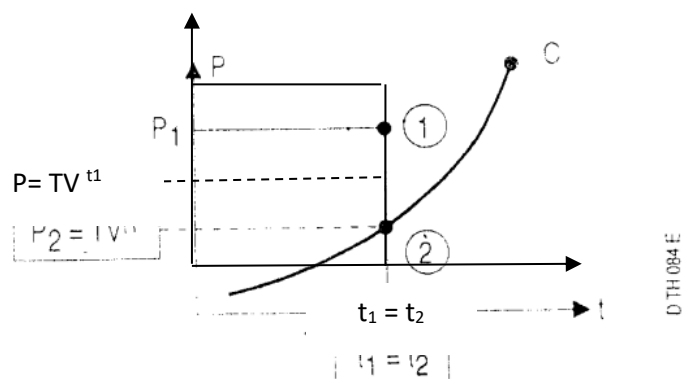


On peut observer que les conditions de température indiquées supposent une désurchauffe de la vapeur avant considération et un sous refroidissement des condensats après condensation.

## 3) Vaporisation d'un liquide par détente

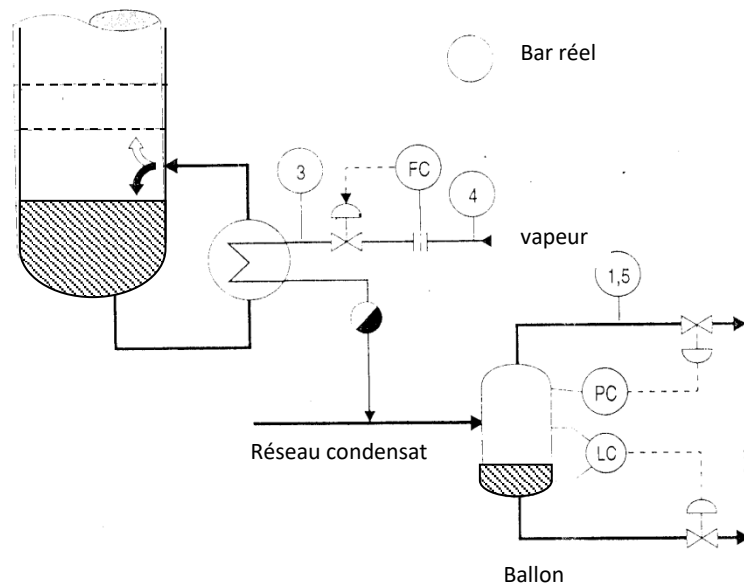
L'expérience de vaporisation d'un corps pur à pression constante montre que l'ébullition se produit quand la température devient égale à la température d'ébullition du corps pur. De la même façon, s'il s'agit d'une variation de pression, la vaporisation commence quand la pression supportée devient égale à la tension de vapeur du corps pur.

Ainsi, un corps pur maintenu liquide sous pression à température constante (point 1 sur le schéma, conditions  $P_1$  et  $t_1$ ) commence à se vaporiser par détente quand la pression devient égale à sa tension de vapeur (point 2, condition  $P_2 = TV_1^t t_2 = t_1$ ).



## Application : Détente à travers un purgeur

Application : détente à travers un purgeur



### C) Caractéristiques physiques liées à la vaporisation d'un corps pur - notion de point critique

#### 1) Caractéristiques physiques – chaleur de vaporisation

Le passage de l'état liquide à l'état gazeux correspond à la transformation d'un certain nombre de propriétés physiques de ces fluides : propriétés optiques différentes puisqu'on distingue un niveau de densité plus élevée pour le liquide que pour la vapeur, etc. cette transformation s'accompagne, comme on l'a déjà vu, d'une consommation d'énergie pour le passage liquide-vapeur ou d'une restitution d'énergie pour le passage inverse. Plus précisément, on appelle **chaleur latente de vaporisation** la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1kg de liquide saturé pour le transformer en vapeur saturée à la même température.

Elle s'exprime par exemple en **kcal/kg** et elle est souvent notée **A (lambda)** ?

La **chaleur latente de condensation** a la même valeur si la température de changement d'état est la même.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des chaleurs de vaporisation de quelques corps pur correspondant au changement d'état physique sous la pression de 1 atmosphère, c'est-à-dire à leur température d'ébullition normale.



Corps	$t_{eb}(^{\circ}\text{C})$ à $P = 1 \text{ atm.}$	A (kcal/kg)
Méthane	- 161,5	122
Ethane	- 89	116
Propane	-42	101
Butane	0,5	92
Benzène	80	93
Eau	100	539

## 2) Notion de point critique

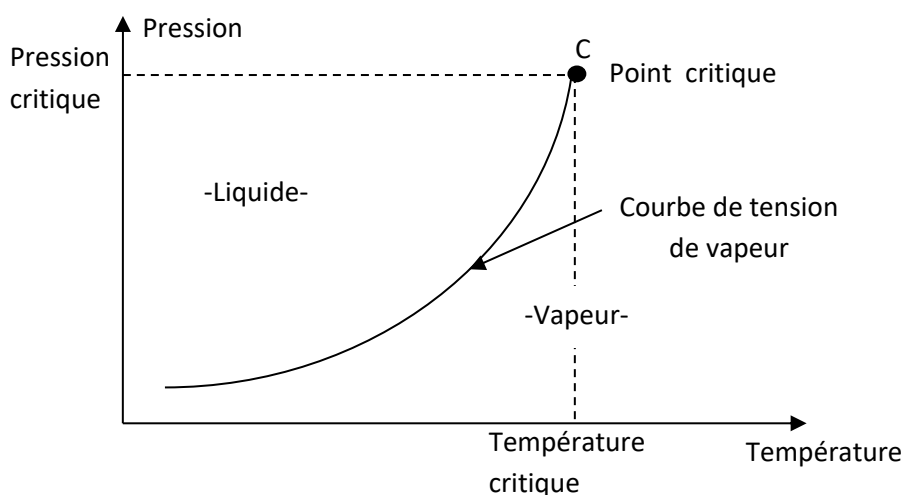
Si l'on considère pour un corps donné plusieurs expériences de vaporisation à pression croissante, donc à température de plus en plus élevée, on constate que :

- Les différences de propriétés physiques s'amenuisent, en particulier la **densité** : celle du liquide diminue à cause de l'élévation de température et celle de la vapeur augmente à cause de l'augmentation de pression.
- La chaleur de vaporisation diminue, ce qui veut dire que les deux phases se ressemblant de plus en plus, la dépense d'énergie pour passer de l'une à l'autre devient de plus en plus faible.

Le tableau ci-dessous montre l'évolution de la chaleur latente de vaporisation du propane avec la température.

<b>t (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	-42	0	50	80	97
<b>A (kcal/kg)</b>	101	78,5	68	46	0
<b>P (atm. Abs.)</b>					

A la limite, les deux phases deviennent identiques et ce faisant, la chaleur de vaporisation devient nulle. Il existe ainsi une pression et donc une température extrême au-delà desquelles il n'y a plus de changement d'état possible. Ces conditions limites déterminent le point final de la courbe de tension de vapeur appelé **point critique** et repéré par la lettre C auquel correspondent la pression critique ( $P_c$ ) et la température critique ( $t_c$ ) du corps pur.



Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des coordonnées critiques de quelques corps purs :

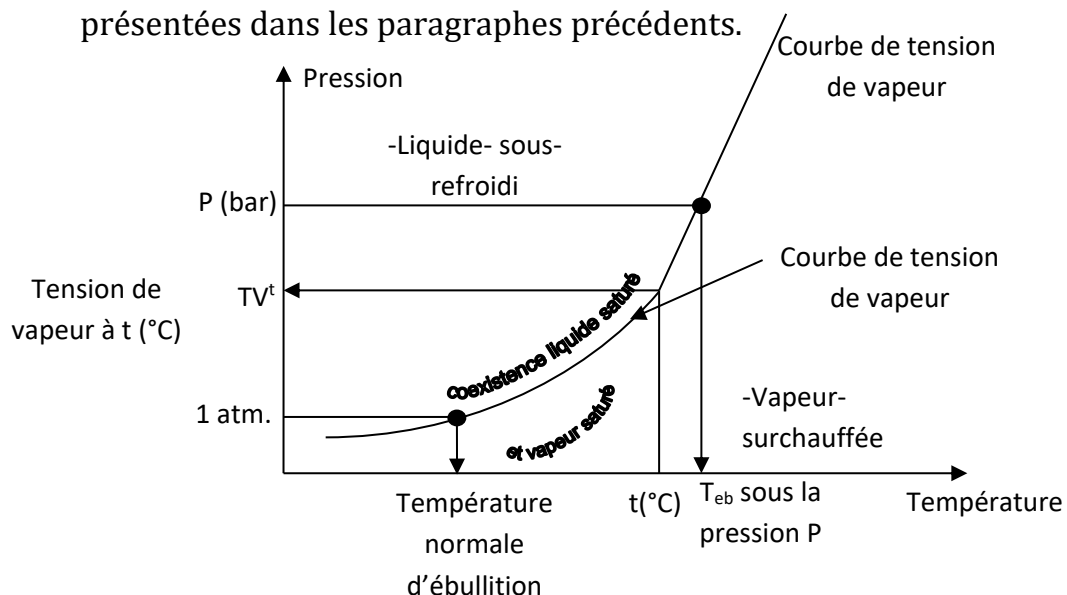
	$t_{eb} (^{\circ}\text{C})$ normale $^{\circ}\text{C}$	$t_c (^{\circ}\text{C})$	$P_c (\text{atm.})$
Hydrogène	- 252,8	- 239,7	12,8
Oxygène	- 183	- 118,3	50,1
Azote	- 196	- 146,9	33,5
Méthane	- 161,5	- 81,9	45,8
Ethylène	- 103,7	9,4	50,0
Ethane	- 88,6	32,5	48,2
Propane	- 42,1	97,0	42
n-butane	- 0,5	152,2	37,5
Benzène	80,1	289	48,4
Toluène	110,8	318,6	40,5
Eau	100	374,15	218,3

On voit ainsi que la vaporisation d'un corps pur liquide est impossible à une pression supérieure à sa pression critique.

De même, la condensation d'un corps pur gazeux ne peut pas être réalisée à une température supérieure à sa température critique.

Des gaz comme l'hydrogène, l'air (oxygène-azote), le méthane, l'éthylène ne peuvent être condensés à température ambiante. Leur liquéfaction nécessite des installations frigorifiques.

A titre de résumé, le schéma ci-dessous regroupe les principales notions présentées dans les paragraphes précédents.



**Courbe de tension de vapeur d'un corps pur**

- **Domaine liquide** : à gauche de la courbe,
- **Domaine vapeur** : à droite de la courbe,
- **Liquide saturé** : liquide à l'ébullition, point représentatif sur la courbe de tension de vapeur,
- **Vapeur saturée** : vapeur à la limite de la condensation, point représentatif sur la courbe de tension de vapeur,
- **Température d'ébullition** : température indiquée par la courbe pour une pression déterminée,
- **Tension de vapeur** : pression exercée par la vapeur en contact avec le liquide. Valeur fournie par la courbe en fonction de la température.

## D) Diagramme enthalpique d'un corps pur

Les réchauffages ou refroidissements de liquides ou de vapeurs mettent en jeu de la **chaleur sensible**. Les changements d'état physique se font avec absorption ou libération de **chaleur latente**.

Pour un corps pur ces différentes quantités de chaleur peuvent être déterminées grâce à son diagramme enthalpique.

### 1) Notion d'enthalpie

L'enthalpie peut être considérée comme la comptabilisation de la **quantité de chaleur possédée par 1 kilogramme d'un corps se trouvant dans un état donné** (température, pression, état physique).

Elle est notée **H** et s'exprime le plus souvent en **kcal-kg**.

Cette quantité de chaleur ou enthalpie est comptée à partir d'un état de référence pour lequel on a **convenu** que l'enthalpie valait 0 kcal/kg. Généralement, cette enthalpie nulle correspond aux conditions suivantes :

<p><b>Etat liquide saturé</b> <b>Température 0°C</b></p>
--

Ensuite, sa détermination résolue généralement au moyen d'abaques ne requiert de connaître que :

- L'état physique du corps,
- Sa température,
- Sa pression.

Il s'agit donc d'un moyen très pratique de calculer les quantités de chaleur mises en jeu dans des transformations.

En effet, si l'on considère une masse de  $M$  kg d'un corps se trouvant dans un état physique déterminé et dans des conditions de température et de pression pour lesquelles son enthalpie vaut  $H_1$  et qu'on la porte dans de nouvelles conditions où son enthalpie vaut  $H_2$ , la quantité de chaleur  $Q$  mise en jeu vaut :

$$Q = M \times (H_2 - H_1)$$

$Q$  chaleur reçue en kcal

$M$  masse du corps en kg

$H_1 H_2$  enthalpie en kcal/kg

La quantité de chaleur est donc la différence d'enthalpie, multipliée par la masse de produit concerné.

La même formule reste s'il s'agit d'un corps pur qui circule dans un appareil d'échange thermique ;  $M$  est alors le débit massique,  $H_1$  et  $H_2$  les enthalpies entrée-sortie et  $Q$  le débit de chaleur reçu ou cédé.

## 2) Diagrammes enthalpiques des corps pur

Ces diagrammes ont été établis expérimentalement pour les corps purs les plus importants.

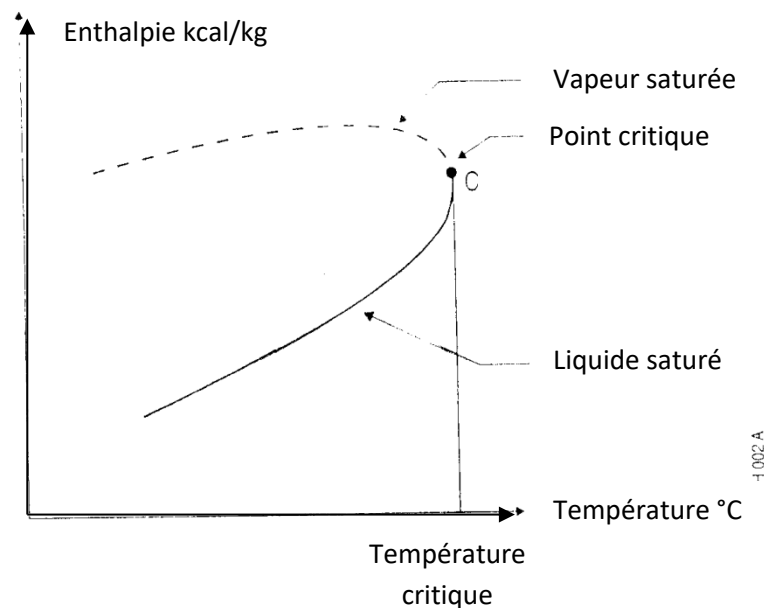
A titre d'exemple, celui du propane est reproduit page suivante. On y distingue 2 courbes principales qui se rejoignent au point C.

La **courbe inférieure** donne l'enthalpie du propane **liquide saturé**. Celle-ci vaut par exemple :

0 kcal/kg	à 0°C (cf définition)
32 kcal/kg	à 50°C
Etc.	

On remarquera que l'enthalpie du propane liquide dépend de la pression. Si le liquide se trouve sous une pression très supérieure à la tension de vapeur, il faut dépasser 55°C pour voir apparaître des courbes complémentaires repérées en pressions. A 60°C, l'enthalpie du propane liquide saturé, c'est-à-dire à une pression d'environ 20 atm, vaut 39,5 kcal/kg, alors qu'à la même température mais sous 200 atm sa valeur devient 38 kcal/kg. Dans le cas général l'enthalpie du liquide saturé ou du liquide sous pression seront donc lues sur la même courbe.

La **courbe supérieure** (cf schéma ci-dessous) donne l'enthalpie du propane à l'état de **vapeur saturée**.



Les courbes enthalpiques du liquide et de la vapeur saturés se rejoignent au point critique C puisqu'en ce point liquide et vapeur deviennent identiques et ont donc la même enthalpie. Cela correspond à une température critique de 97°C dans le cas du propane.

Sur la courbe enthalpique de la vapeur saturée, prennent appui d'autres courbes paramétrées en pression qui permettent d'obtenir l'enthalpie du propane à l'état de **vapeur surchauffée**.

### 3) Application

On peut donc suivre sur ce diagramme, l'évolution des quantités de chaleur mises en jeu lors, par exemple, d'une expérience de vaporisation d'un kilogramme de propane à la pression constante de 10 atm.

Sous cette pression, l'expérience débute à la température de 10°C et se termine à 80°C.

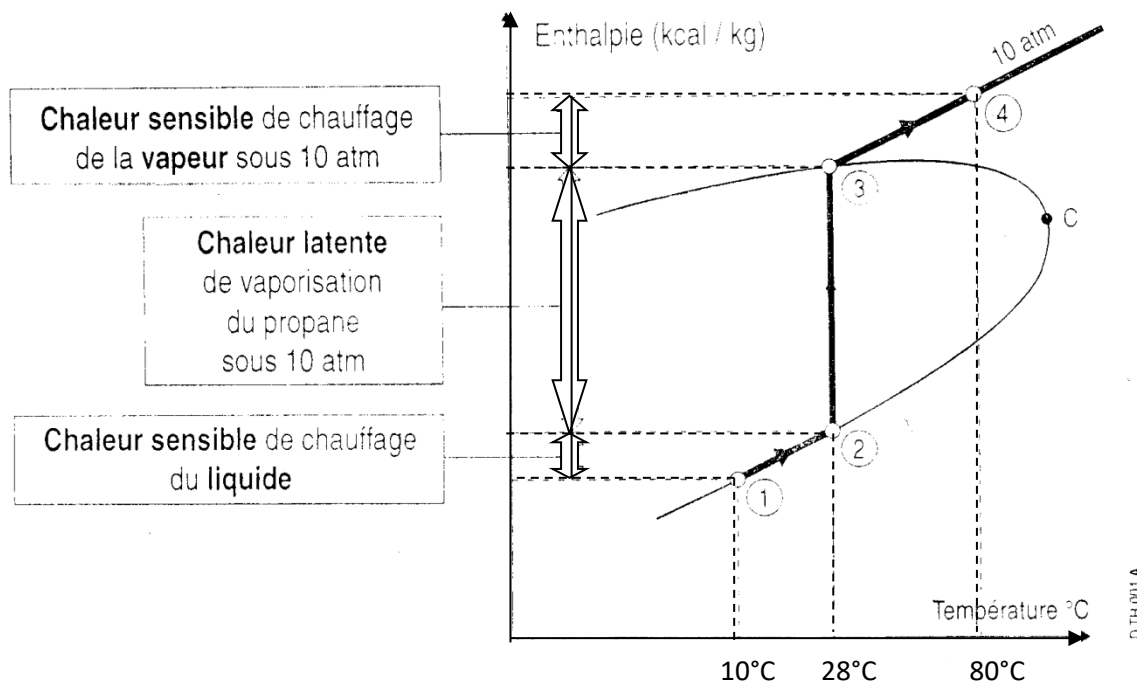
La courbe de tension de vapeur du propane (annexe) apporte les enseignements suivants concernant l'évolution de son état physique :

- A 10°C, 10 atm. : état liquide sous-refroidi
- A 10°C, 10 atm. : état vapeur surchauffée
- Température d'ébullition   °C

Le liquide sera donc :

- Réchauffé de  °C à  °C par apport de chaleur sensible
- Vaporisé à  °C par apport de chaleur latente et la vapeur obtenue verra sa température augmenter de  °C à  °C grâce à nouveau à de la chaleur sensible.

L'évolution de l'enthalpie du propane est figurée sur le diagramme ci-dessous.



Les valeurs des enthalpies lues sur le diagramme sont les suivantes :

Repère	Etat physique	t(°C)	H(kcal/kg)
1	Liquide		
2	Liquide saturé		
3	Vapeur saturée		
4	Vapeur surchauffée		

La quantité de chaleur totale Q mise en jeu durant cette expérience se calcule facilement :

- Au départ, l'enthalpie du propane est
- A la fin elle est devenue

Ce qui donne : Q =

Kcal/kg
Kcal/kg
Kcal/kg

Les quantités de chaleur apportées pendant les 3 phases principales se déduisent du tableau ci-dessus :

- Chaleur sensible de réchauffage du propane liquide de 10 à 28 °C,  
 $Q_1 =$  =
- Chaleur latente de vaporisation du propane à 28°C (10 atm)  
 $Q_2 =$  =
- Chaleur sensible de réchauffage du propane gazeux de 28 à 80°C  
 $Q_3 =$  =

Calcul de  $Q_1 + Q_2 + Q_3$  :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = \text{  }$$

**Conclusion :**

On peut remarquer l'importance relative de la chaleur de vaporisation et le fait que cette dernière est figurée sur le diagramme par la longueur d'un segment vertical reliant les deux courbes enthalpiques de la vapeur et du liquide saturés. La longueur de ce segment diminue régulièrement quand la température, donc la pression, augmente pour finir par devenir nulle au point critique.

Les différents problèmes de réchauffage refroidissement, vaporisation, condensation d'un corps pur peuvent être facilement résolus si l'on possède un diagramme enthalpique.

Il existe en particulier de nombreuses versions de diagrammes enthalpiques de l'eau avec des présentations variées et différentes de l'exemple présenté plus haut ; cela afin de faciliter l'usage du diagramme pour diverses utilisations : chaudières, turbines, etc.

## RETENIR L'ESSENTIEL

- **Un corps pur se vaporise à température constante** si sa pression est maintenue constante.
- Cette **température d'ébullition** dépend de la pression : elle est **d'autant plus élevée que la pression est forte**.
- La correspondance pression-température d'un corps pur à l'équilibre liquide-vapeur est représentée par la **courbe de tension de vapeur**.
- La **tension de vapeur** est la pression qui s'établit naturellement au-dessus d'un liquide surmonté de sa vapeur. Elle peut être lue sur la courbe de tension de vapeur.
- La **chaleur sensible** correspond à une augmentation de température **sans changement d'état**.
- La **chaleur latente** correspond à un changement d'état physique (vaporisation, condensation).
- **L'enthalpie** est la quantité de chaleur possédée par 1kg d'un corps se trouvant dans des conditions fixées de pression et de température. Elle inclut chaleur sensible et chaleur latente sans les différentier.
- La quantité de chaleur mise en jeu lors d'un échange thermique est, pour 1kg de produit, la différence d'enthalpie entre l'état de départ et l'état d'arrivée.
- Le **point critique** termine la courbe de tension de vapeur. Au-delà des valeurs critiques, pression critique  $P_c$  et température critique  $t_c$ , il est impossible de vaporiser ou de condenser un corps.



## Chapitre 2 : EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES MELANGES D'HYDROCARBURES

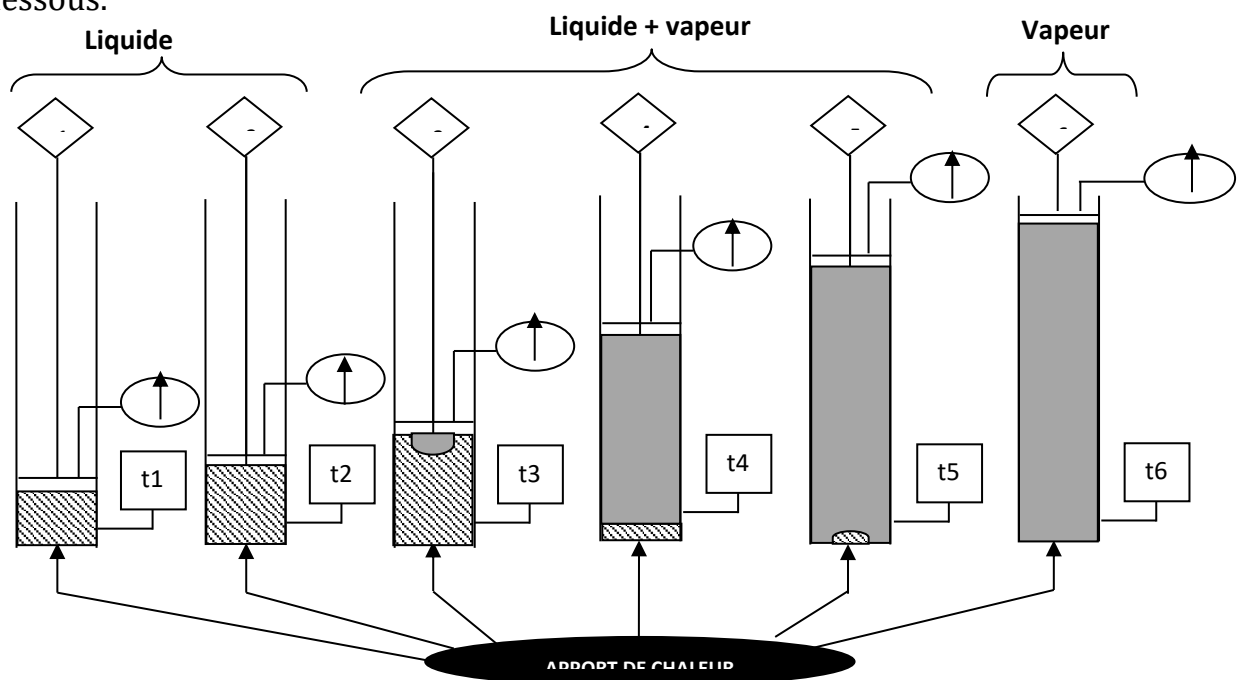
### I- DOMAINE D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

#### 1) Vaporisation et condensation à pression constante

##### a) Expérience

L'expérience de vaporisation peut, comme pour un corps pur, être réalisée dans un cylindre muni d'un piston étanche que l'on peut déplacer pour maintenir la pression à la valeur fixée  $P_1$ .

La température de départ  $t_1$  est telle que le mélange est à l'état liquide. On a représenté et numéroté les différentes phases de l'expérience sur le schéma ci-dessous.



Le schéma présent représente 6 phases de l'expérience notées 1 à 6 qui sont repérées par leur numéro dans la description qui suit :

Etape	Observations
1	Le mélange est entièrement à l'état liquide. il est éloigné de ses conditions de vaporisation, on dit qu'il est <b>sous refroidi</b> .
2	La température du mélange s'élève par apport de chaleur sensible et à la température $t_b$ apparaît une première bulle de

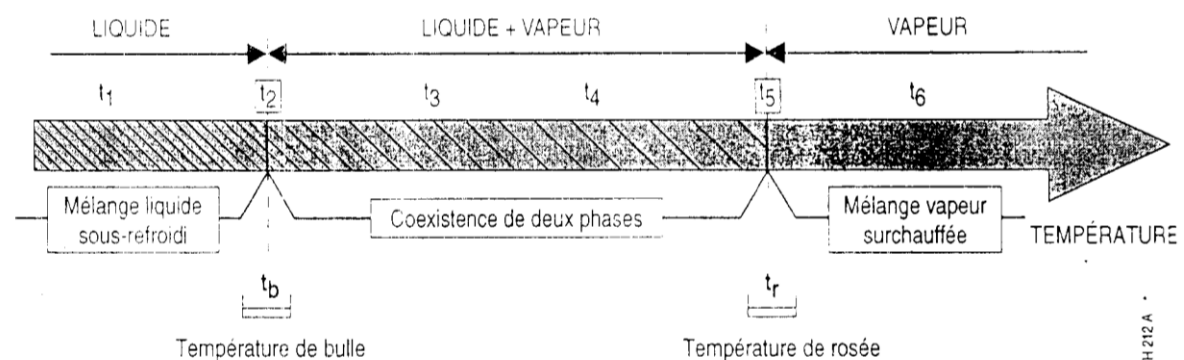
	vapeur. Cette température de début de vaporisation est appelée <b>température de bulle du mélange</b> sous la pression $P_1$ . On dit aussi que le mélange est à son <b>point de bulle</b> .
3 et 4	La vaporisation se poursuit progressivement par apport de chaleur latente de vaporisation. Mais contrairement à ce que l'on a observé pour les corps purs <b>la température continue à croître</b> pendant la vaporisation.
5	Le mélange a atteint la température de fin de vaporisation. Cette température est appelée <b>température de rosée du mélange</b> sous la pression $P_1$ . Le mélange est à l'état de vapeur saturée, on dit aussi qu'il est à son <b>point de rosée</b> .
6	L'apport de chaleur provoque une augmentation de la température de la vapeur qui passe donc à l'état de vapeur surchauffée.

La condensation du mélange pris à l'état de vapeur surchauffée amène des observations similaires, mais ordonnées dans le sens inverse :

- **Désurchauffe** de la vapeur de  $t_6$  à  $t_b$
- **Début de condensation** à la température de rosée du mélange
- **Condensation** à température décroissante avec libération de la chaleur latente de condensation
- **Fin de la condensation** à la température de bulle du mélange :  $t_b$
- **Sous refroidissement** du liquide de  $t_b$  à  $t_1$

## b) Interprétation

Le comportement d'un mélange d'alcane lors de la vaporisation (ou de la condensation) à **pression constante** se traduit donc par l'apparition d'un intervalle de température où il y a coexistence du liquide et de la vapeur, comme le montre le schéma suivant :

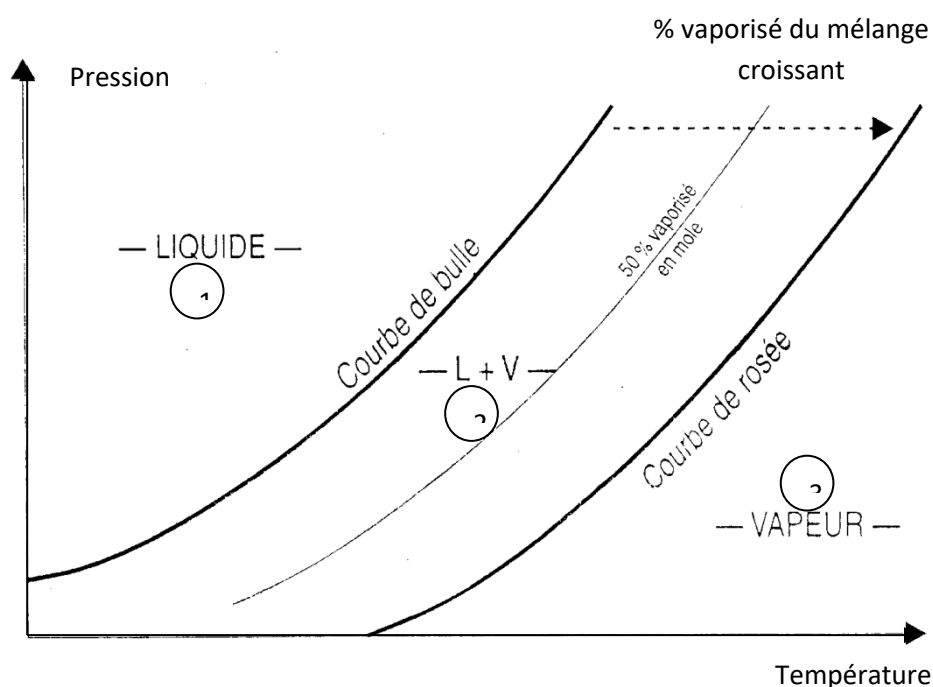


- En dessous de sa température de bulle le mélange est à l'état liquide sous refroidi.
- Au-dessus de sa température de rosée il est vapeur surchauffée.
- Entre les températures de bulle et de rosée, il se présente sous la forme d'un mélange de liquide et de vapeur. La proportion de liquide dans le mélange décroît quand on passe du point de bulle au point de rosée.

### c) Traduction du domaine d'équilibre liquide-vapeur

L'expérience précédente peut être répétée à différentes pressions. Comme pour les températures d'ébullition des corps pur, on observe alors que les températures de bulle et de rosée s'élèvent quand la pression augmente. L'ensemble de ces températures reporté dans un diagramme pression-température permet de tracer deux courbes :

- **Une courbe de bulle** reliant l'ensemble des points de bulle,
- **Une courbe de rosée** reliant l'ensemble des points de rosée.



- **Domaine (1)** à gauche de la courbe de bulle : le mélange est **liquide**,
- **Domaine (2)** entre les courbes de bulles et de rosée : le mélange est partiellement vaporisé, il y a **équilibre liquide-vapeur**,
- **Domaine (3)** à droite de la courbe de rosée : le mélange est **gazeux**.

Les phénomènes de distillation peuvent être mis en évidence quand on réalise une séparation liquide-vapeur d'un mélange. Cela suppose que l'on se situe dans la zone (2) du schéma ci-dessus. L'opération de **séparation liquide-vapeur** correspondante est souvent appelée **flash**. Elle permet de faire apparaître les différences de comportement des constituants du mélange en fonction de leur volatilité.

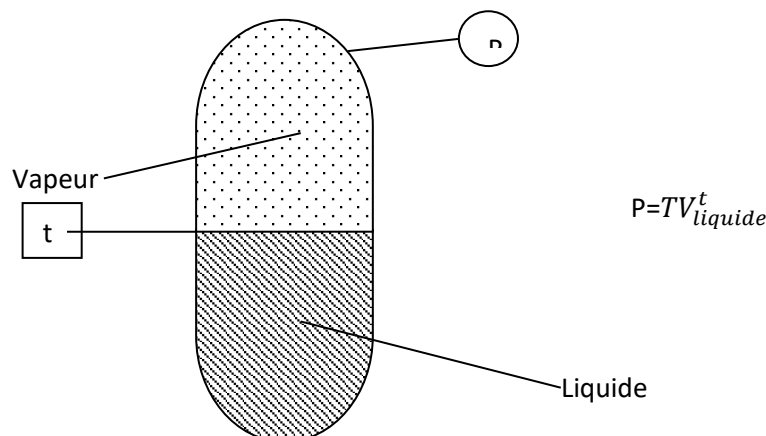
Le domaine d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange d'alcanes de composition définie est donné à titre d'exemple page suivante.

## II- TENSION DE VAPEUR

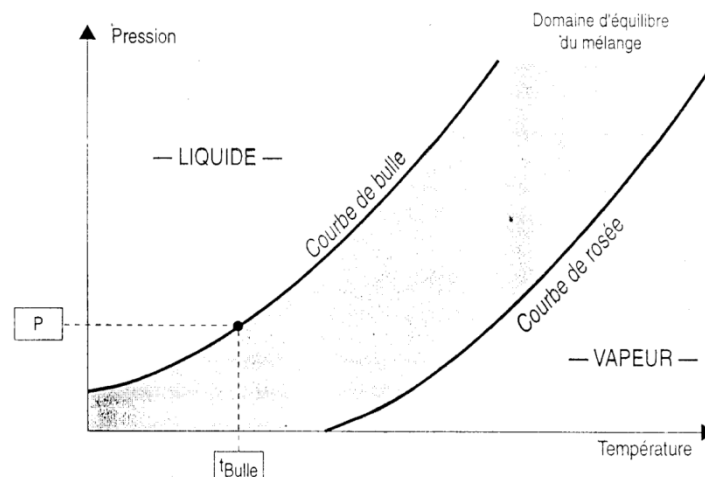
### 1) Signification

#### a) Cas d'un mélange à son point de bulle

Si l'on considère un ballon dans lequel un mélange a été introduit en quantité telle qu'un niveau de liquide s'est établi, la pression régnant dans le ballon est appelée **tension de vapeur du liquide** à la température de l'expérience.



En fait la quantité de gaz contenu dans le « ciel » au-dessus du niveau est négligeable par rapport à celle de liquide. On peut donc considérer que le mélange global introduit dans le ballon est à son point de bulle.

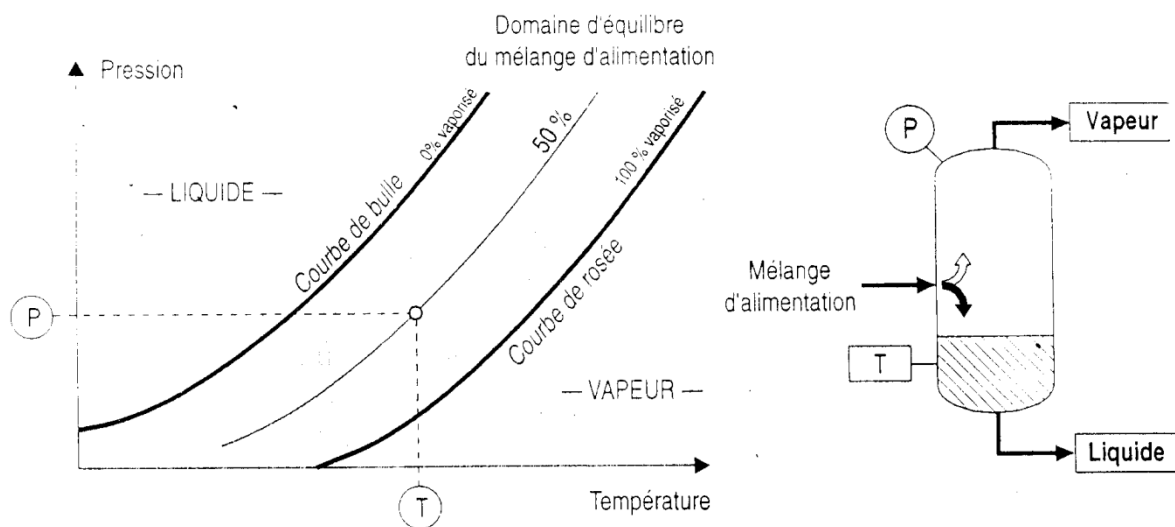


Le domaine d'équilibre du mélange permet d'obtenir la valeur de la pression donc de la tension de vapeur qu'on appelle aussi **pression de bulle du mélange**.

### b) Cas d'un ballon de séparation liquide-vapeur

Dans ce cas le mélange est partiellement vaporisé et la séparation des phases vapeur et liquide se fait dans le ballon.

Les conditions opératoires (température et pression) déterminent la fraction vaporisée du mélange ainsi que le montre le diagramme d'équilibre.



Les deux phases obtenues sont en équilibre :

- **La vapeur est à son point de rosée.** En effet une légère baisse de la température provoquerait sa condensation.
- **Le liquide est à son point de bulle.** Une faible augmentation de sa température suffirait à la vaporiser.

De ce fait, la pression régnant dans le ballon est la pression de bulle ou tension de vapeur du liquide.

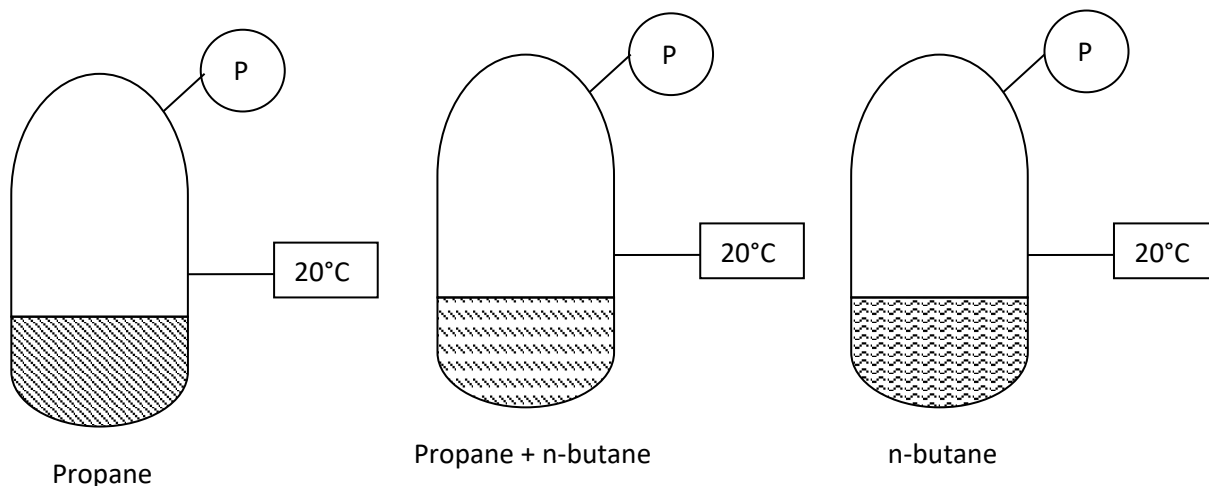
$$P = TV_{liquide}^t$$

## 2) Expression de la tension de vapeur

### a) Expériences

Trois ballons maintenus à la même température contiennent respectivement :

- Le premier du propane pur,
- Le second un mélange propane-n-butane,
- Le troisième du n-butane.



Les conditions d'équilibre étant respectées :

- La pression  $P_1$  est la TV du propane à 20°C, soit 

$P_1 =$	atm
---------	-----
- La pression  $P_3$  est la TV du n-butane à 20°C, soit 

$P_1 =$	atm
---------	-----
- $P_2$  est la TV du mélange propane-n-butane à 20°C.

Cette dernière a une valeur intermédiaire comprise entre les deux autres et elle dépend des proportions de propane et de n-butane, c'est-à-dire de la **composition du mélange**. Dans le cas des mélanges d'alcane, la **loi de Raoult** permet d'apprécier la tension de vapeur du mélange par pondération des tensions de vapeur des constituants présents.

### b) La loi de Raoult

Cette loi permet de calculer la **participation** de chaque constituant à la tension vapeur globale du **mélange liquide**, participation souvent appelée **tension de vapeur partielle** du constituant.

Elle est obtenue en multipliant la tension de vapeur propre du constituant par sa fraction molaire dans le liquide.

Ainsi dans l'expérience précédente, si l'on appelle :

$x_{C_3}$  la fraction molaire du propane dans le liquide 

$x_{C_3} =$	soit	%mol
-------------	------	------

$TV_{C_3}^{20}$  la tension de vapeur du propane à 20°C

$x_{nC_4}$  la fraction molaire du n-butane dans le liquide 

$x_{C_4} =$	soit	%mol
-------------	------	------

$TV_{nC_4}^{20}$  la tension de vapeur du n-butane à 20°C, on aura :

TV partielle du propane =  $TV_{C_3}^{20} \times x_{C_3} =$                       x                      = 

atm
-----

$$TV \text{ partielle du n-butane} = TV_{nC_4}^{20} \times x_{nC_4} = \quad \times \quad = \boxed{\quad \text{atm} \quad}$$

La tension de vapeur du mélange est alors calculée en ajoutant les différentes tensions de vapeur partielles.

Ainsi pour l'exemple la loi de Raoult s'écrit  $TV_{mélange}^{20^\circ C} = TV_{C_3}^{20} \times x_{C_3} + TV_{C_4}^{20} \times x_{C_4}$

Soit  $TV_{mélange}^{20^\circ C} = \quad + \quad = \boxed{\quad \text{atm} \quad}$

La pression régnant dans le ballon est la tension de vapeur du mélange liquide et les tensions de vapeur partielles sont les **pressions partielles** de chaque constituant en **phase gazeuse**.

La pression totale dans le ballon est :  $P = \boxed{\quad \text{atm} \quad}$

- Pression partielle propane  $PP_{C_3} = \boxed{\quad \text{atm} \quad}$

- Pression partielle n-butane  $PP_{nC_4} = \boxed{\quad \text{atm} \quad}$

La **loi de Dalton** permet à partir des pressions partielles et de la pression totale de déterminer la composition de la phase gazeuse. La fraction molaire d'un constituant est en effet obtenue en divisant sa pression partielle par la pression totale. Elle n'est toutefois valable que pour les mélanges d'alcane de même famille chimique.

- **Pour le propane**  $y_{C_3} = \frac{PP_{C_3}}{P} = \frac{\quad}{\quad} = \boxed{\quad}$  soit  $\quad \%$

- **Pour le butane**  $y_{C_4} = \frac{PP_{C_4}}{P} = \frac{\quad}{\quad} = \boxed{\quad}$  soit  $\quad \%$

La phase gazeuse apparaît ainsi plus riche en propane que la phase liquide.

La loi de Raoult peut bien sûr être généralisée si le liquide contient plus de deux constituants. Il suffit de calculer les tensions de vapeur partielles de chaque constituant et d'en faire la somme pour obtenir la tension de vapeur du mélange. Elle n'est toutefois valable que pour les mélanges d'alcane de même famille chimique.

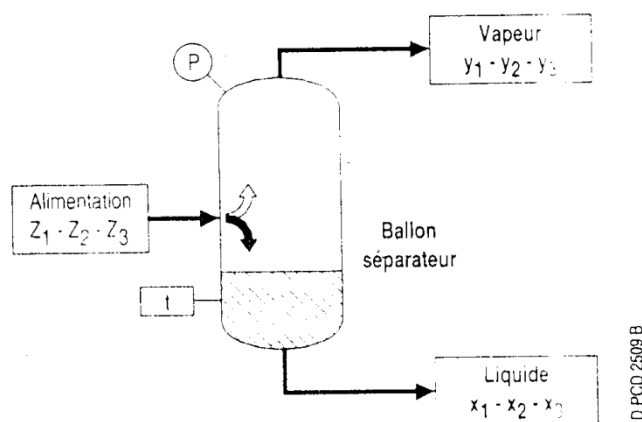
### III- SEPARATION LIQUIDE-VAPEUR-VOLATILITE

#### 1) Introduction

Le domaine d'équilibre d'un mélange d'alcane permet, compte tenu de conditions, opératoires fixées, de connaître sa fraction vaporisée. S'il s'agit d'un ballon fonctionnant en continu et alimenté par un débit connu de mélange il devient possible de calculer débits de vapeur et de liquide issus du ballons. Toutefois, cela ne suffit pas à caractériser ces fluides et il est intéressant de connaître leur composition qui diffère de celle du mélange d'alimentation. Celles-ci peuvent être obtenues par des calculs assez laborieux sauf dans le cas des mélanges binaires où des méthodes graphique apportent une réponse simple. Néanmoins, il est possible d'obtenir de façon aisée des renseignements sur la manière dont les constituants du mélange d'alimentation vont se répartir entre phase vapeur et phase liquide grâce à la valeur de leur coefficient d'équilibre.

#### 2) Coefficient d'équilibre : définition et signification

On considère, par exemple, un mélange de trois constituants (repérés par des chiffres 1, 2 et 3) subissant une séparation liquide-vapeur dans un ballon à la température  $t$  et la pression  $P$ .



Les fraction molaires sont notées :

$z_1, z_2, z_3$  pour l'alimentation

$y_1, y_2, y_3$  pour la vapeur

$x_1, x_2, x_3$  pour le liquide

Par définition les **coefficients d'équilibre (K) des constituants** sont le **rapport de leur fraction molaire en phase vapeur y à leur fraction molaire en phase liquide x**, soit pour chacun d'eux :

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad K_2 = \frac{y_2}{x_2} \quad K_3 = \frac{y_3}{x_3}$$



Les valeurs des coefficients d'équilibre déterminent le comportement des différents constituants, dans l'équilibre liquide-vapeur. En effet pour l'un d'entre eux :

- Si **K est plus grand que 1** ( $K > 1$ ) cela signifie qu'il a une fraction molaire plus grande en phase vapeur qu'en phase liquide. dans les conditions du flash il s'agit donc d'un **constituant volatil ou « léger »**, qu'on retrouve plutôt en phase vapeur.
- Si **K est plus petit que 1** ( $K < 1$ ) on a affaire au contraire à un **corps peu volatil ou « lourd »**, qu'on retrouve plutôt e phase liquide.

La valeur approximative des coefficients d'équilibre des hydrocarbures peut être obtenue grâce à la loi de Raoult.

En effet la pression P du ballon figuré ci-dessus est la somme des tensions de vapeur partielles de chaque constituant.

$$P = TV_{liq}^t = TV_1^t \times x_1 + TV_2^t \times x_2 + TV_3^t \times x_3$$

La fraction molaire en phase vapeur du corps 1 ( $y_1$ ) est le rapport de sa pression partielle à la pression totale soit :

$$y_1 = \frac{TV_1^t \times x_1}{P}$$

Cette relation permet de faire apparaître le coefficient d'équilibre  $K_1$

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{TV_1^t}{P}$$

$K_1$  coefficient d'équilibre du corps 1  
 $TV_1^t$  tension de vapeur du corps 1 à la température de l'équilibre  
**P** pression opératoire

De même pour les autres corps :  $K_2 = \frac{TV_2^t}{P}$  et  $K_3 = \frac{TV_3^t}{P}$

Ce calcul, valable pour autant que la loi de Raoult est applicable, permet d'estimer facilement les valeurs des coefficients d'équilibre des constituants d'un mélange si l'on connaît les conditions opératoires. Il suffit en effet de diviser la tension de vapeur de chaque constituant à la température du ballon par la pression totale.

On voit ainsi que le coefficient d'équilibre d'un corps donné ne dépend que de la température et de la pression.

- Il augmente si la température augmente (à cause de sa tension de vapeur) ou si la pression diminue,
- Il diminue si la pression augmente ou si la température diminue.

Il constitue une bonne mesure de sa volatilité et d'une manière plus générale on retrouve le fait que :

- Les corps légers ou volatils ( $K > 1$ ) sont ceux qui possèdent une tension de vapeur élevée (ou une température d'ébullition basse),
- Les corps peu volatils ou lourds ( $K < 1$ ) ont une tension de vapeur basse et donc une température d'ébullition élevée.

Tous les calculs d'équilibre liquide-vapeur ou de distillation utilisent comme intermédiaire les coefficients d'équilibre. Il s'est donc développé de **très nombreuses méthodes** qui permettent de les calculer avec plus ou moins de précision, les programmes les plus complexes nécessitent des calculateurs de forte puissance.

La loi Raoult quant à elle ne permet d'obtenir que des valeurs approchées pour des hydrocarbures de même famille et à basse pression.

### 3) Volatilité relative

#### a) Définition

La distillation est un procédé de séparation qui repose sur les **différences de volatilité** existant entre les corps. Il est donc intéressant de compléter les notions précédentes qui caractérisent la volatilité d'un corps dans l'absolu par la notion de **volatilité relative** qui exprime quantitativement sa volatilité par rapport à celle d'un autre corps et donc le niveau de **difficulté** qu'il y aura à les séparer par distillation.

La volatilité relative est repérée par la lettre  $\alpha$  (alpha. Appliquée à deux corps 1 et 2 se trouvant dans des conditions de température et de pression données, elle est obtenue par le rapport de leur coefficient d'équilibre.

$\alpha_{1/2}$	volatilité du corps 1 par rapport au corps 2
$K_1$	coefficient d'équilibre du corps 1
$K_2$	coefficient d'équilibre du corps 2

L'expression précédente peut être simplifiée si on utilise l'expression du coefficient d'équilibre obtenue par la loi de Raoult

$$\alpha_{1/2} : \frac{\frac{TV_1^t}{P}}{\frac{TV_2^t}{P}} = \frac{TV_1^t}{TV_2^t}$$

Elle devient dans ce cas égale au rapport des tensions de vapeur des corps purs.

## b) Signification de la volatilité relative

La valeur de la volatilité relative exprime l'écart de volatilité existant entre 2 corps

- Si  $\alpha_{1/2} > 1$  cela signifie que le corps 1 est plus volatil que le corps 2, mais si  $\alpha_{1/2} = 3$  ou si  $\alpha_{1/2} = 1,1$ , on a dans le premier cas une grande différence de volatilité alors que dans le second le corps 1 n'est qu'un peu plus volatil que le corps 2. La valeur de  $\alpha$  mesure donc l'écart de volatilité entre deux corps.
- Si  $\alpha_{1/2} = 1$  même volatilité pour les deux corps,
- Si  $\alpha_{1/2} < 1$  le corps 1 est plus lourd que le corps 2 et cela d'autant que la valeur  $\alpha_{1/2}$  est faible

Ce paramètre présente également l'avantage, à pression constante, de varier peu avec la température. Ces conditions sont justement celles rencontrées dans une colonne de distillation : pression constante (ou presque), température variable.

A pression donnée, la **difficulté d'une séparation par distillation** est valablement caractérisée par la valeur de la volatilité des corps à séparer.

## c) Exemples industriels

Dans le cas de colonnes travaillant sur des mélanges complexes, les deux corps à considérer sont ceux entre lesquels doit se faire la séparation.

Pour les **mélanges d'alcane**s il s'agit par exemple des séparations :

- Propane – isobutane dans un dépropaniseur qui reçoit en charge un mélange  $C_2$   $C_3$   $C_4$
- n-butane – iso-pentane dans un débutaniseur qui traite une coupe  $C_2$  à  $C_{10}$
- iso-pentane – n-pentane dans un déisopentaniseur dont l'alimentation est constituée de  $iC_5$ ,  $nC_5$  et de  $C_6$

Pour les pressions de fonctionnement habituelles de ces colonnes, les valeurs des volatilités relatives correspondantes sont données ci-dessous.

Colonne	Constituant à séparer	P (bar)	$\alpha$ (estimation)
Dépropaniseur	$C_3 - iC_4$	17	2,44
Débutaniseur	$nC_4 - iC_5$	11	2,07
Déisopentaniseur	$iC_5 - nC_5$	2,5	1,25

Ce tableau fait apparaître la plus grande difficulté de la séparation  $iC_5 - nC_5$ . Les déisopentaniseurs possèdent souvent environ 80 plateaux et la séparation exige une grande dépense d'énergie.

Pour la séparation d'aromatiques en pétrochimie on rencontre des mélanges beaucoup plus difficiles encore à séparer. Si les séparations benzènes-toluène-xylènes sont assez faciles, celles qui concernent les aromatiques à 8 atomes de carbone peuvent être difficiles voire même impossibles comme le montrent les exemples ci-dessous.

#### - Séparation éthylbenzène-sylènes

Les températures d'ébullition de ces hydrocarbures sont les suivantes :

	$t_{eb}(^{\circ}C)$
EB	136,2
pX	138,3
mX	139,1
oX	144,4

L'éthylbenzène est donc volatil mais sa séparation des xylènes est très difficile comme le montrent les valeurs **estimées** de sa volatilité relative sous la pression atmosphérique (à 140°C).

$\alpha_{EB/pX} = 1,059$
$\alpha_{EB/mX} = 1,08$
$\alpha_{EB/oX} = 1,245$

Devoir :

Un détenteur de procédé propose, pour réaliser cette séparation, 2 colonnes en série de 6,2m de diamètres et comptant 410 plateaux au total pour une production de 9 t/h.

#### - Séparation de l'orthoxylène

L'orthoxylène est le plus lourd des hydrocarbures aromatiques présentés ci-dessus. La difficulté de la séparation peut être caractérisée par sa volatilité relative par rapport au métaxylène.

Sous la pression de 1 atmosphère elle vaut :

$$\alpha_{oX/mX} = 0,867$$

ou dans l'autre sens :

$$\alpha_{mX/oX} = 1,153$$

Cette séparation requiert une colonne comptant de plus de 150 plateaux et exige une dépense d'énergie très élevée.

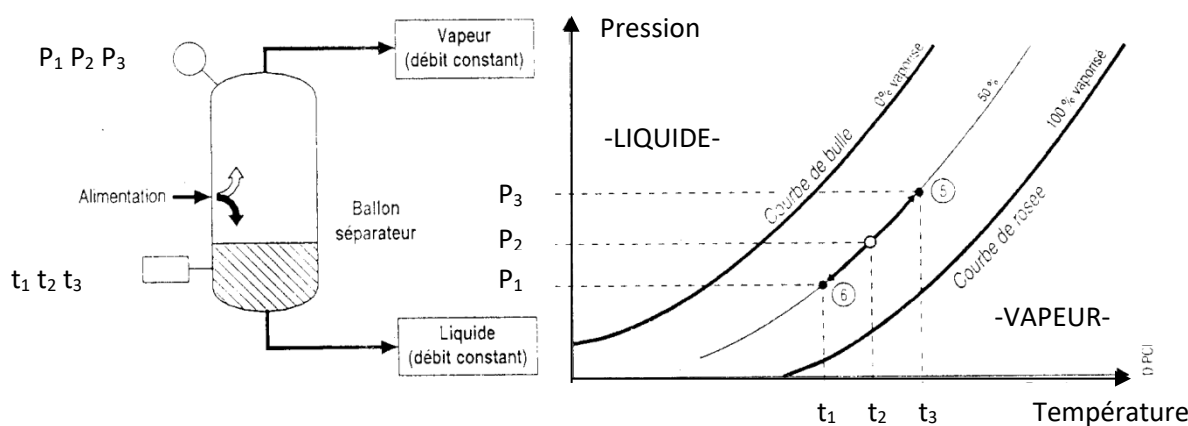
#### - Séparation métaxylène-paraxylène

Le plus volatil est le paraxylène. Sa volatilité relative par rapport au métaxylène vaut :  $\alpha_{mX/oX} = 1,02$

Elle indique que la séparation est quasi impossible par distillation. D'autres procédés sont alors utilisés qui font appel à la cristallisation ou à l'absorption sélective sur solide.

#### d) Influence de la pression sur la volatilité relative de deux corps

Les compositions des phases vapeur et liquide résultant du « flash » d'un mélange de composition donnée réalisé à des pressions de plus en plus élevées mais à pourcentage constant changent.

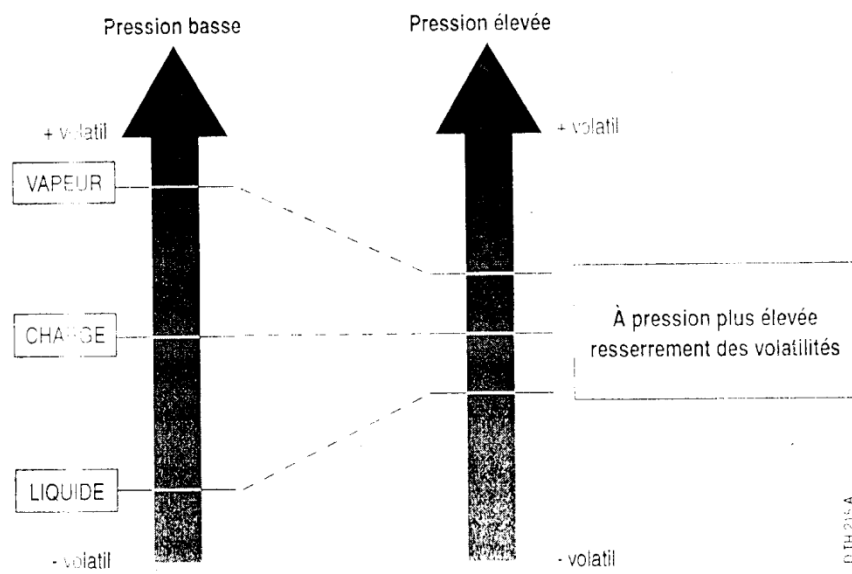


On a figuré sur le schéma ci-dessus la réalisation de 3 expériences dont les points représentatifs sur le domaine d'équilibre appartiennent à la même courbe de pourcentage vaporisé, ce qui indique que les **débits** de vapeur et de liquide obtenus sont **constants**.

Avec l'augmentation de pression on constate, pour les mélanges d'alcane, que les coefficients d'équilibre des corps volatils ou légers diminuent et que ceux des corps lourds augmentent. Cela indique un enrichissement du liquide en constituants légers et de même une augmentation de la teneur en constituants lourds dans la vapeur. La quantité de la séparation a donc diminué, on dit que la **sélectivité d'une séparation liquide-vapeur baisse quand la pression augmente**.

Un accroissement de pression conduit pour les mélanges d'alcane à un resserrement des volatilités qui rend plus difficiles les séparations par distillation.

## VOLATILITÉ DES MÉLANGES



## **DEUXIEME PARTIE :**

### **LA DISTILLATION BINAIRE**

# **Chapitre 1 : COLONNE DE DISTILLATION**

## **BINAIRE**

### **1) CONSTITUTION**

Une colonne est constituée de trois zones bien distinctes :

- **La zone de flash** où est introduite la charge de la colonne. C'est là que se produit le « flash ». la charge arrivant particulièrement vaporisée dans la colonne se sépare en deux parties : les parties « vapeur » qui montent dans la colonne et les parties « liquides » qui descendent au fond de la colonne.
- **La zone d'épuisement** sous la zone de flash épuise le liquide qui descend en fond de colonne en lui enlevant tous les légers soit par vapeur de stripping soit par rebouillage.
- **La zone de rectification** où le liquide de reflux fait redescendre les particules lourdes entraînées par les vapeurs de la charge.

### **2) PROPRIETES**

- Suivant le rôle de la colonne, ils demandé par exemple :

Colonne à deux produits :

- Pour le résidu une teneur en produit léger à respecter
- Pour le distillant une teneur en produit lourd à respecter

#### **2.1) Bilan matière de la colonne**

**Bilan global** : Lors d'une marche stabilisée de la colonne la quantité de produits qui sort de la colonne est égale à celle qui entre, soit :

Débit masse d'alimentation	=	débit masse de distillant	+	débit masse de résidu
-------------------------------	---	------------------------------	---	--------------------------

**Bilan par constituant** : Lors d'une distillation, il n'y a pas de transformation chimique des constituants.

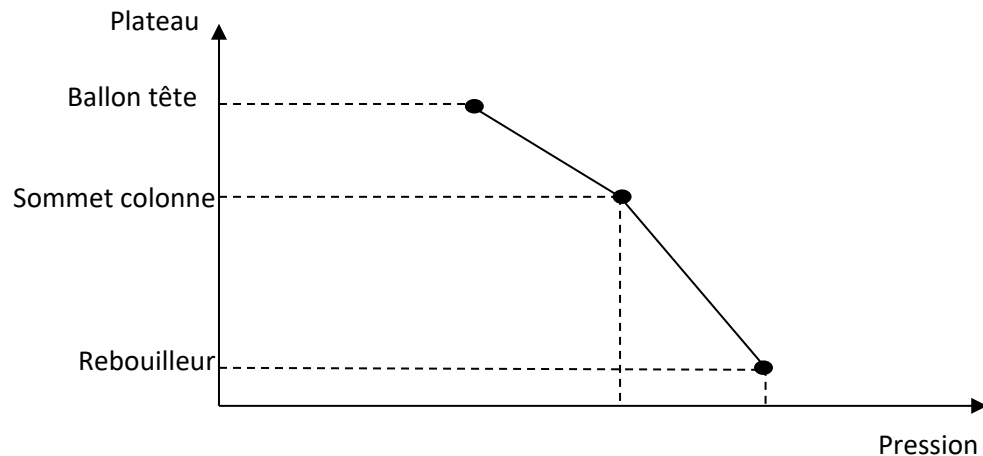
De ce fait, chaque constituant qui entre dans la colonne se trouve soit dans le distillant soit dans le résidu.

#### **2.2) Pression de fonctionnement**

- La pression de fonctionnement d'une colonne de distillation résulte de celle régnant dans le ballon de reflux. C'est à ce niveau qu'opère la régulation.



- En général **la pression dans le ballon de reflux** est la tension de vapeur de distillant.
- A partir de cette pression, il s'établit dans la colonne un profil qui est fonction des pertes de charge dans les différents appareils (aérocondenseurs, plateaux, etc...)
- La **pression maximale** se trouve donc au niveau du rebouilleur



- La perte de charge sur un plateau est de l'ordre de 7 à 20 m/bar
- La perte de charge dans les condenseurs de tête et la ligne de tête est de l'ordre de 100 à 500 m/bar (suivant bien sûr l'état d'encrassement des condenseurs)

### 3) TRAFICS LIQUIDE-VAPEUR

#### 3.1) Introduction

Chaque plateau d'une colonne est alimenté par :

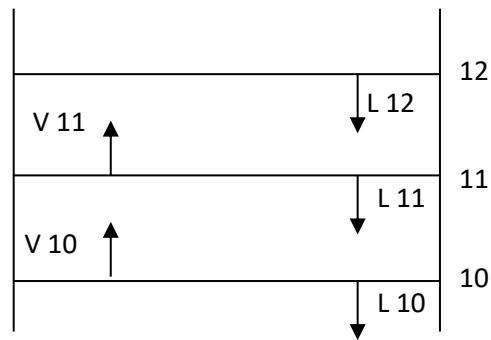
- Le liquide qui provient du plateau immédiatement supérieur
- La vapeur qui provient du plateau immédiatement inférieur

Sur un plateau le liquide est particulièrement vaporisé et la vapeur est particulièrement condensée.

Le liquide et la vapeur d'un plateau sont de composition voisine et leurs chaleurs de vaporisation (ou de condensation) sont voisines sensiblement.

- Une mole de vapeur en se condensant libère une quantité de chaleur égale à celle nécessaire pour la vaporisation d'une mole de liquide (aux pertes près).

Comparons les mélanges liquides-vapeur



### A comprendre :

Sur le plateau 11 on a un mélange intime des vapeurs V10 et du liquide L12. Les composés les plus lourds de la vapeur V10 en se condensant sur le plateau 11 vont vaporiser les composés les plus légers du liquide L12.

Si bien que V11 sera plus léger que V10 et L11 sera plus lourd que L12.

Sur chaque plateau le liquide est en équilibre avec sa vapeur :

L11 avec V11

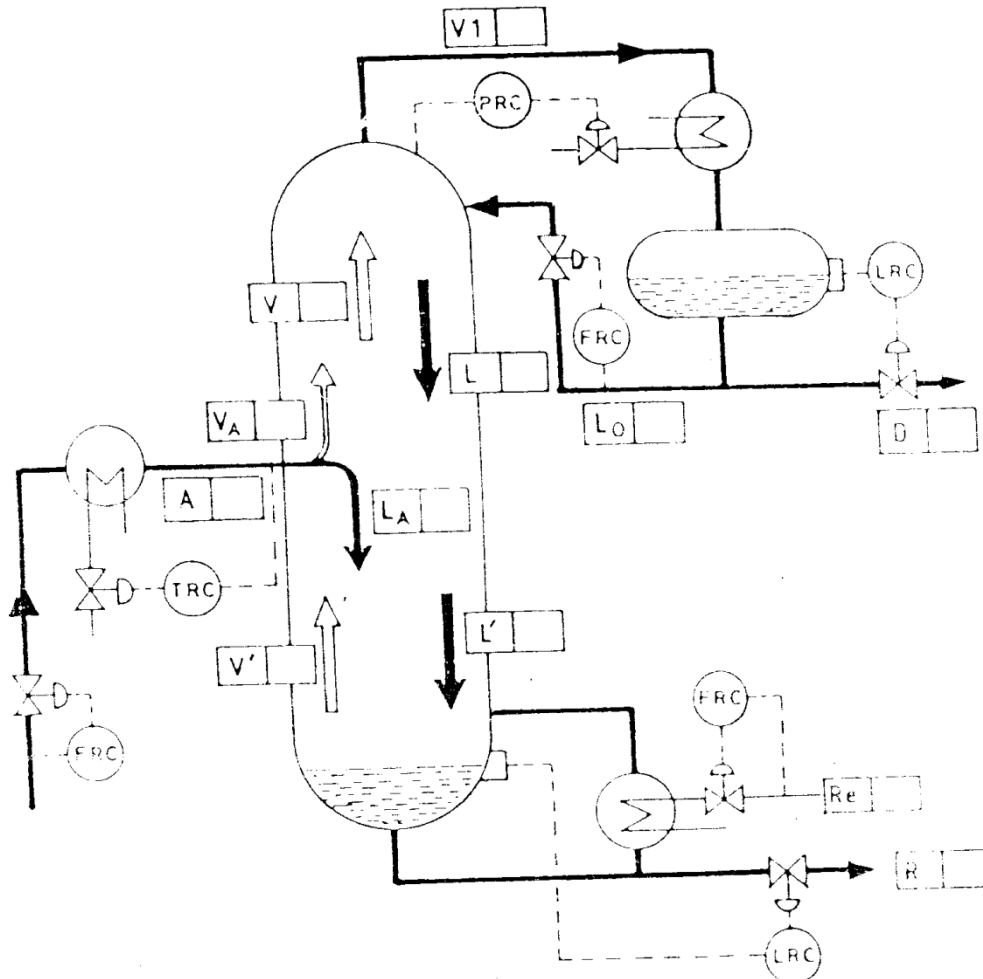
L 10 avec V 10

### 3.2) Profils de débits

- Le reflux externe  $L_0$  génère le reflux interne  $L$  de la zone rectification. (voir schéma).
- La partie liquide de l'alimentation  $L_A$  s'ajoute à ce débit pour générer un reflux  $L'$  en zone d'épuisement.
- Le rebouilleur vaporise partiellement le liquide de fond de colonne. Il crée le débit de vapeur  $V'$ .
- A ce débit vient s'ajouter en zone d'alimentation le débit vaporisé de la charge  $V_A$  générant en zone de rectification le débit de vapeur  $V$ .
- En tête de colonne la vapeur de débit  $V_1$  est totalement condensée.
- Il en résulte le bilan matière suivant :

- Au niveau ballon de tête	: $V_1 = L_0 + D$
- Au sommet de colonne	: $V - L = D$
- En fond de tour	: $L' = V' + R$
- En zone de flash	: $L' = L + L_A$ et $V = V' + V_A$

- On notera que, dans la zone d'alimentation, le bilan matière dépend de ce que la charge est liquide ou partiellement vaporisée. Si l'alimentation de trouve dans la forme sous-refroidie. (cf schéma)

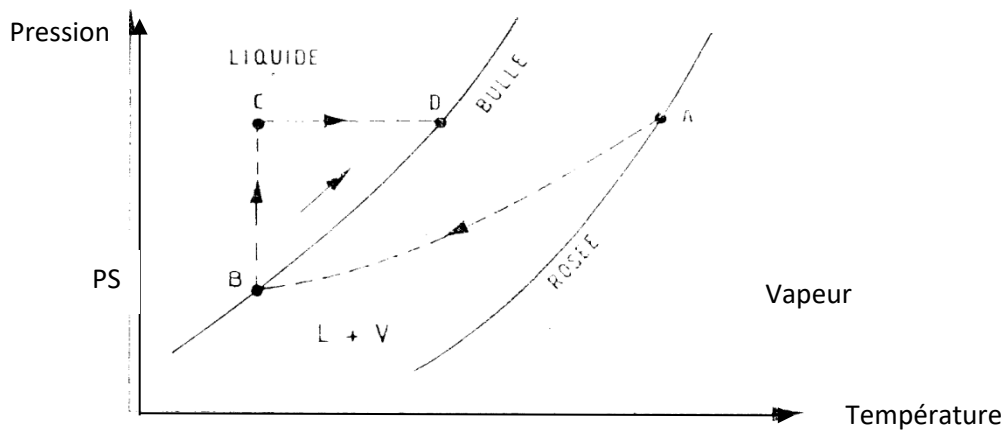


Par exemple elle provoque un surplus de reflux interne dans la zone d'épuisement.

En effet, pour se réchauffer l'alimentation emprunte de la chaleur aux vapeurs montantes qui se condensent partiellement.

**Le reflux interne dans la zone de rectification (L) est supérieur au débit de reflux externe L0.** Ceci est dû au fait que la pression du ballon (P) est inférieure à celle du sommet de tour du fait de la perte de charge engendrée par la ligne de tête et du condenseur. Le reflux retourne donc dans la colonne qui se trouve à une pression légèrement supérieure.

Il a donc besoin de chaleur pour augmenter sa température avant de pouvoir se vaporiser, il emprunte cette chaleur à une partie des vapeurs de tête qui se condense et donc  $L > L_0$



Le point A figure les vapeurs de tête de colonne. Elles sont donc à leur point de rosée. Le point B représente le liquide du ballon de tête à son point de bulle.

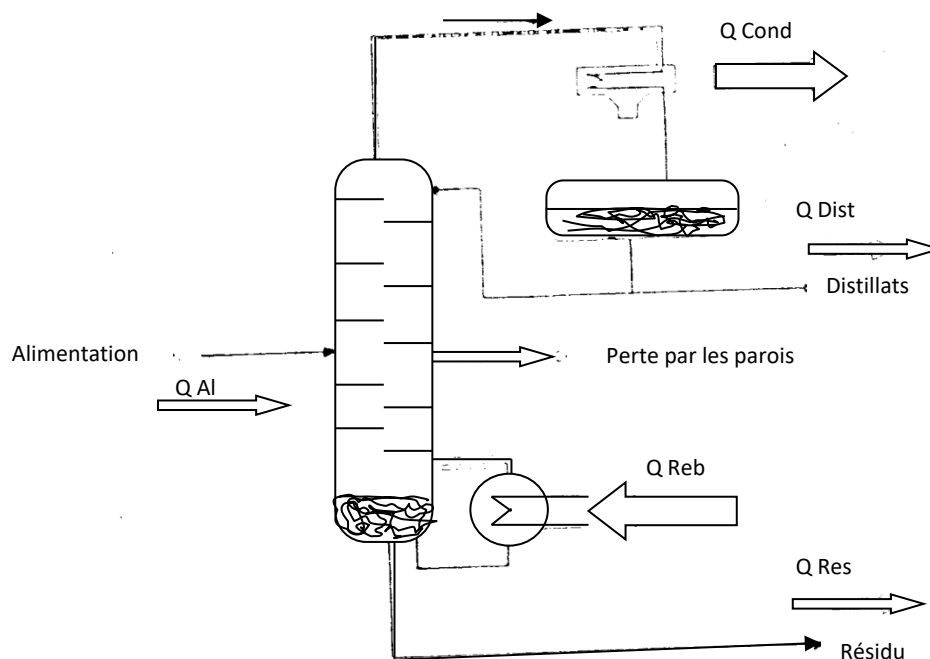
Le point C représente le reflux externe à son entrée dans la colonne.

Afin de revenir à son point de bulle, le reflux doit suivre le chemin CD qui correspond à une augmentation de température. Ceci entraîne une surcondensation des vapeurs de tête.

#### 4) BILAN THERMIQUE

Lorsque la colonne est en fonctionnement stable, la quantité de chaleur y arrivant, et celle en sortant sont égales.

On peut représenter les débits de chaleur de la façon suivante :



$Q_{AL}$  est la chaleur apportée par la charge

Q Reb est la chaleur apporté par le rebouilleur

Q Dist + Q Res sont les chaleurs évacuées respectivement par le distillat et le résidu.

Q Cond. est la chaleur évacuée par le condenseur de tête.

En négligeant les pertes par les parois (calorifuges) on peut écrire :

$$Q_{AL} + Q_{REB} = Q_{Dist} + Q_{RES} + Q_{COND}$$

**Important :** Il faut remarquer que les quantités de chaleur les plus importantes sont :

- Celle qui est évacuée par le condenseur et qui est irrémédiablement perdue en général,
- Celle fournie par le rebouilleur

De plus, ces deux quantités de chaleur sont liées entre elles. En effet, la chaleur apportée au rebouilleur a généré un débit de vapeur dans la tour, et ces vapeurs doivent être condensées en tête.

**Remarque :** pour une marche donnée, toute augmentation de la chaleur de rebouillage se traduit par une augmentation de la chaleur perdue au condenseur de tête.

#### 4.1) Température dans la colonne

##### a) Température

- A un pont donné de la colonne, la température qui y règne est une caractéristique du produit s'y trouvant, sous la pression considérée. En particulier :
  - La température de tête de la colonne est la température de rosée des vapeurs de tête
  - La température de fond de la colonne st la température de bulle de résidu
  - La température du ballon de reflux est la température de bulle du distillant (cas d'un distillant non sous refroidi)
- Les températures dans la colonne sont croissantes du sommet de tour vers le fond de la colonne (les produits plus légers, donc à température d'ébullition plus basse, se trouvent au sommet de la colonne).

##### b) Profil de température

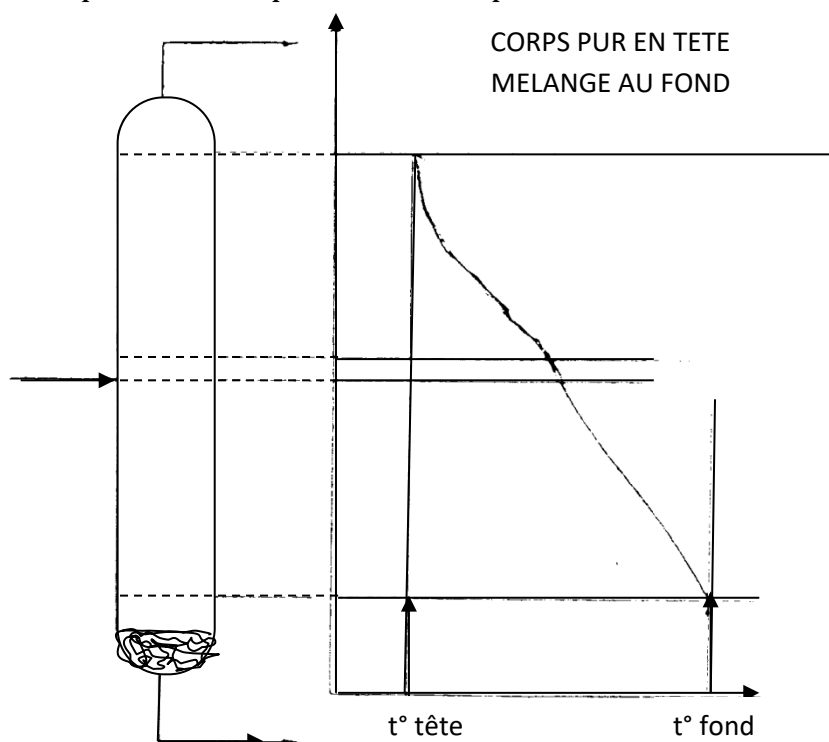
Les quantités de distillat et du résidu déterminent les températures de tête et de fond, ceci à une pression bien définie.

Le reflux interne qui descend dans la colonne change de composition au passage de chaque plateau. En effet, au fur et à mesure de sa descente, le reflux subit des revaporisations/condensations lui faisant perdre ses composés les plus légers. Il s'alourdit progressivement.

Inversement, la vapeur issue du rebouilleur s'allège de plateau en plateau en montant dans la colonne. La température sur chaque plateau est représentative de la composition des flux liquides et vapeur qui s'y trouvent.

L'image de cette évolution des compositions est donc traduite par le profil de température de la colonne qui s'appuie aux deux extrémités sur les températures de tête et de fond déjà présentées.

Un exemple de profil de température est représenté ci-dessus.



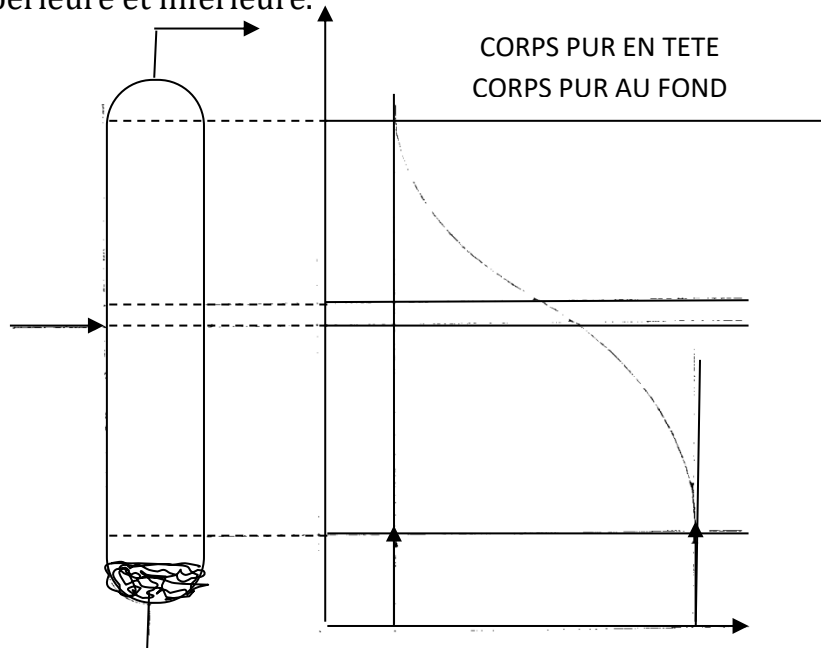
A ce sujet, il convient de signaler qu'à chaque séparation correspond un profil de température caractéristique. Celui représenté plus haut correspond à la séparation d'un mélange de plusieurs corps que l'on sépare en :

- Un corps pur en tête
- Un mélange au fond

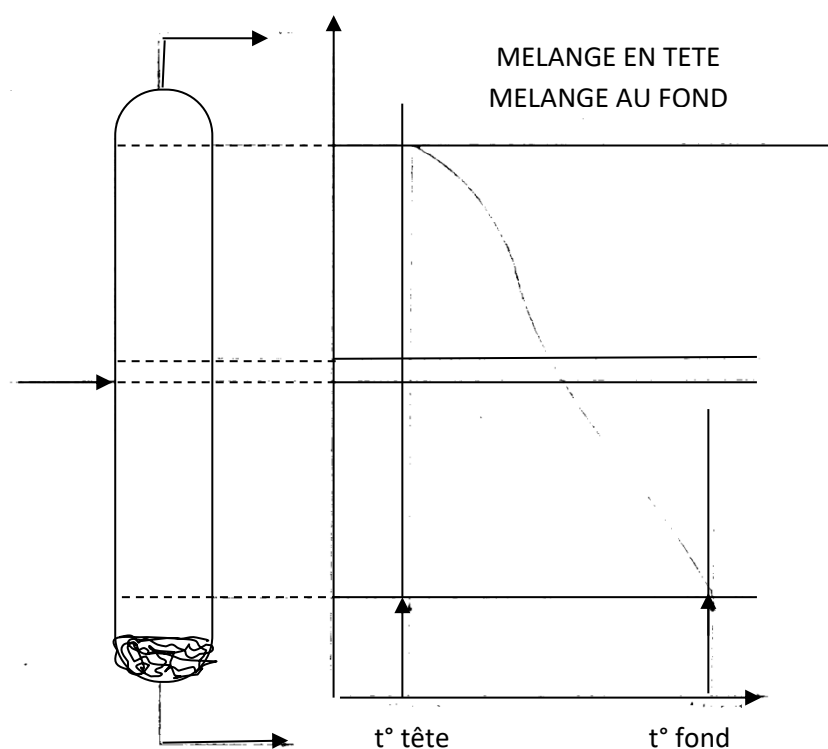
On voit en effet que le profil de température se rapproche de la verticale dans la zone supérieure de la colonne, ce qui est caractéristique de la purification d'un corps pur auquel on enlève les dernières traces d'impureté.

La température de tête est alors la température d'ébullition du corps pur sous la pression opératoire de la colonne.

Pour un corps pur en tête et au fond, le profil se rapproche de la verticale dans les zones supérieure et inférieure.



Dans le cas où l'on obtient un mélange en tête et un mélange au fond, on peut observer des profils de température très différents.



## 4.2) variations des températures

### a) Introduction

Le choix des paramètres pouvant être modifiés dépend bien entendu des systèmes de régulation de chaque colonne.

Prenons dans un schéma de base pour analyser le fonctionnement d'une colonne.

