

PARTIE C

La distillation

1. Composition d'un mélange

1.1. Fraction molaire et fraction massique

Un **mélange binaire** est composé de deux corps pur A et B.

La **fraction massique** en A noté w_A est le rapport de la masse m_A de A contenue dans le mélange de A et B sur la masse totale du mélange.

$$w_A = \frac{m_A}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

La somme des fractions massiques d'un mélange est égale à 1. On peut aussi exprimer en pourcentage les fractions massiques.

La **fraction molaire** en A notée x_A est le rapport de la quantité de matière n_A de A contenue dans le mélange de A et B sur la quantité de matière totale du mélange.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

La somme des fractions molaires d'un mélange est égale à 1. On peut aussi exprimer en pourcentage les fractions molaires.

1.2. Conversion entre les fractions massique et molaire

Les applications pratiques en distillation exigent de savoir relier les fractions massiques et molaires. Les relations suivantes s'appliquent en utilisant les masses molaires M_A et M_B de A et B.

- Conversion de la fraction massique w_A en fraction molaire x_A

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}}$$

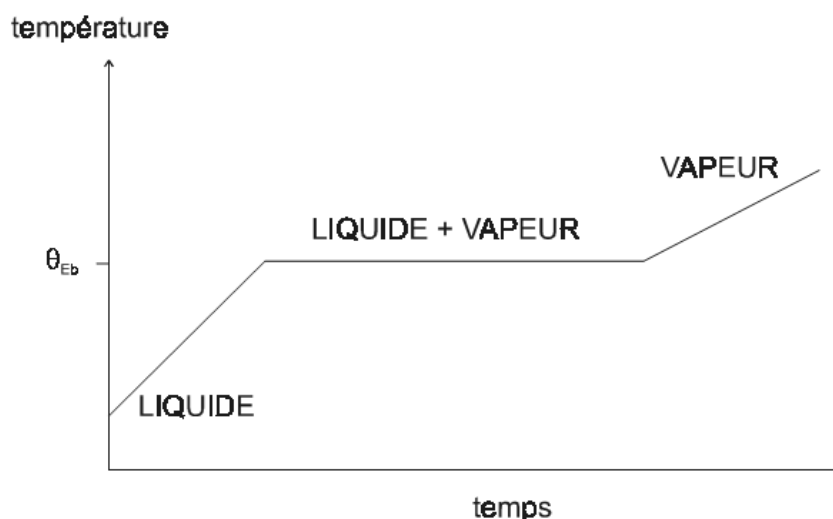
- Conversion de la fraction molaire x_A en fraction massique w_A

$$w_A = \frac{x_A \cdot M_A}{x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B}$$

2. Diagrammes binaires isobares d'équilibre liquide-vapeur

2.1. Courbe d'analyse thermique d'un corps pur (pression constante)

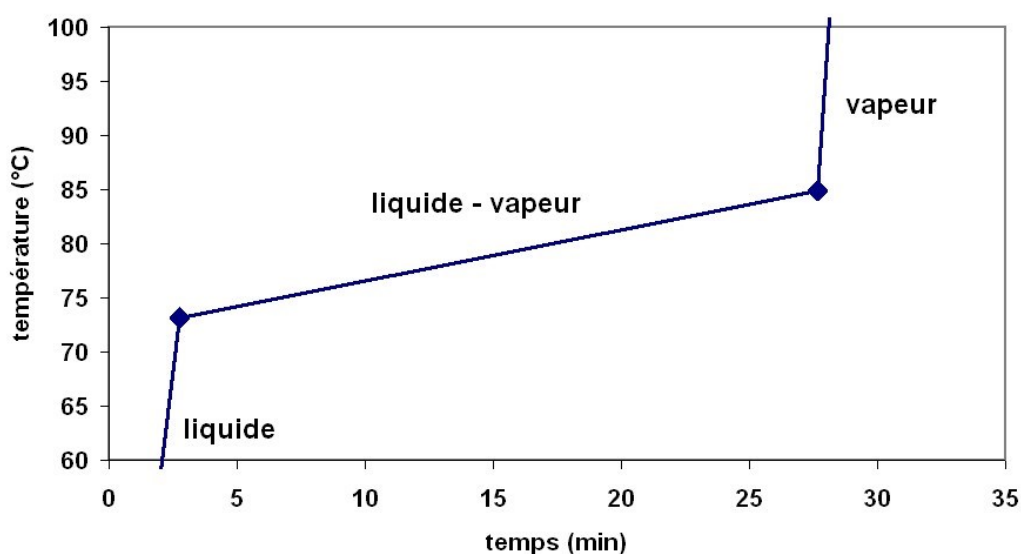
Si on chauffe de l'eau liquide à pression constante, la **courbe d'analyse thermique** montre un palier une fois que la température d'ébullition du corps pur θ_{Eb} est atteinte. L'ébullition s'effectue donc à une température de changement d'état constante sous la pression considérée. La température n'augmente ensuite que lorsque toute l'eau liquide s'est transformée en vapeur.



2.2. Courbe d'analyse thermique d'un mélange binaire A- B (pression constante)

Le chauffage à pression constante d'un mélange binaire A- B liquide conduit à l'apparition de la première vapeur pour une température dite d'ébullition commençante. Cette température ne reste pas constante : l'ébullition se poursuit à des températures croissantes. Deux phases en équilibre coexistent alors : une phase liquide et une phase vapeur.

A la disparition de la dernière goutte de liquide, la température continue d'augmenter mais avec une pente différente, correspondant au chauffage d'une seule phase vapeur.



On en conclut que contrairement à un corps pur, l'ébullition ne s'effectue pas à une température fixe mais dans un intervalle de température.

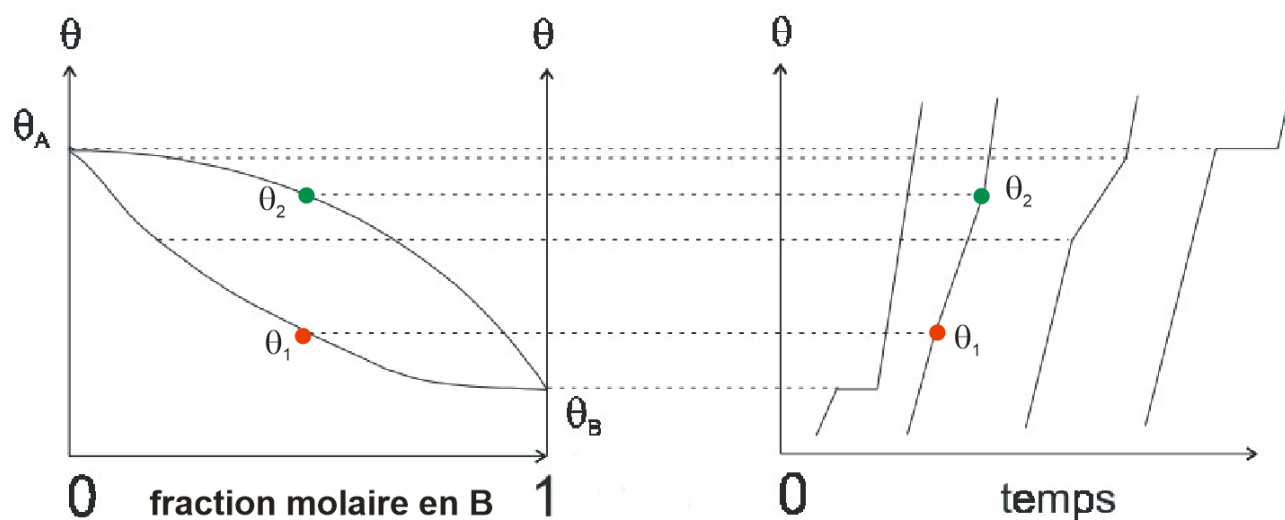
Si on réalise la même expérience pour des mélanges binaires A – B de compositions différentes (mélanges 2 et 3), le graphique de droite de la figure suivante montre le même type de courbe d'analyse thermique.

Par exemple, pour le mélange de composition 2, le mélange débute son ébullition à la température θ_1 et la termine à une température θ_2 . Ces deux températures sont alors reportées sur le graphique de gauche pour la composition du mélange 2.

En conclusion, les mélanges arrivent à l'ébullition à des températures différentes et ce phénomène se poursuit à des températures croissantes jusqu'à la disparition de la dernière goutte de liquide. Le graphique de gauche de la figure se construit ainsi en relevant chaque fois les températures de début et de fin d'ébullition.

Les mélanges ont la composition suivante :

- 1 : B pur
- 2 : 50 % de B
- 3 : 20 % de B
- 4 : 0 % de B (A pur)



2.3. Tracé d'un diagramme binaire isobare

A partir du tracé des courbes d'analyse thermique, il est possible de réaliser le **diagramme binaire isobare**. Le principe du tracé est indiqué sur le graphique de gauche de la figure précédente.

En abscisse, on choisit dans un mélange binaire d'indiquer la fraction molaire du composé le plus volatil.

Le composé le plus volatil est celui qui a la température d'ébullition la plus basse.

Deux courbes sont tracées en reliant les points correspondant à des compositions différentes :

- courbe des **températures d'ébullition commençante** (courbe inférieure)
- courbe des **températures de fin d'ébullition** (courbe supérieure)

On observe évidemment que pour les compositions 1 (B pur) et 4 (A pur), les deux températures sont confondues car l'ébullition s'effectue à température constante pour les corps purs.

2.4. Exploitation d'un diagramme binaire isobare

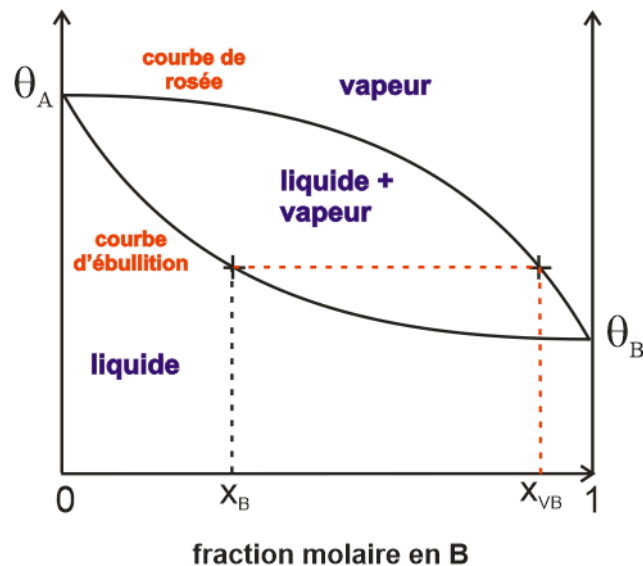
La courbe inférieure se nomme la **courbe d'ébullition** et la courbe supérieure se nomme la **courbe de rosée**.

Remarque : le terme de courbe de rosée s'explique en remarquant que si on décide de refroidir une vapeur, la première goutte de liquide apparaît quand on atteint la température donnée par la courbe supérieure.

Trois zones peuvent être distinguées :

- partie supérieure : phase vapeur homogène
- partie comprise entre les deux courbes : 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- partie inférieure : phase liquide homogène

La température d'ébullition d'un mélange de composition quelconque se lit directement sur la courbe d'ébullition.

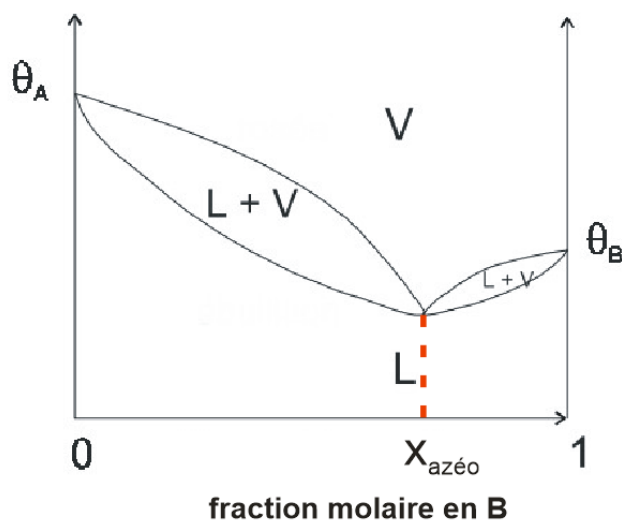
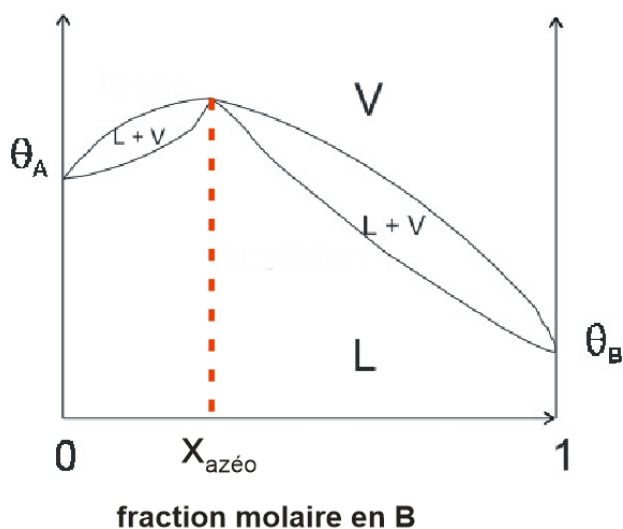


Si on considère le chauffage d'un mélange binaire liquide de composition molaire x_B , on peut lire la composition de la première bulle de vapeur formée en se reportant sur la courbe de vapeur atteinte à la température d'ébullition du mélange. La composition de cette vapeur se lit en se reportant sur l'axe des abscisses.

On remarque que la composition x_{BV} de cette vapeur est plus élevée en B que celle du mélange liquide initial composition x_B . Cette constatation a une application directe en distillation.

2.5. Cas d'un diagramme binaire présentant un azéotrope

Un grand nombre de mélange présente des diagrammes binaires isobares plus complexes. Dans le cas où les mélanges binaires A – B présentent une phase liquide homogène pour toutes les compositions en B, on observe deux types de diagramme binaire représentés ensuite.



Le mélange A-B de gauche correspond à un mélange avec un **azéotrope à point d'ébullition maximum**.

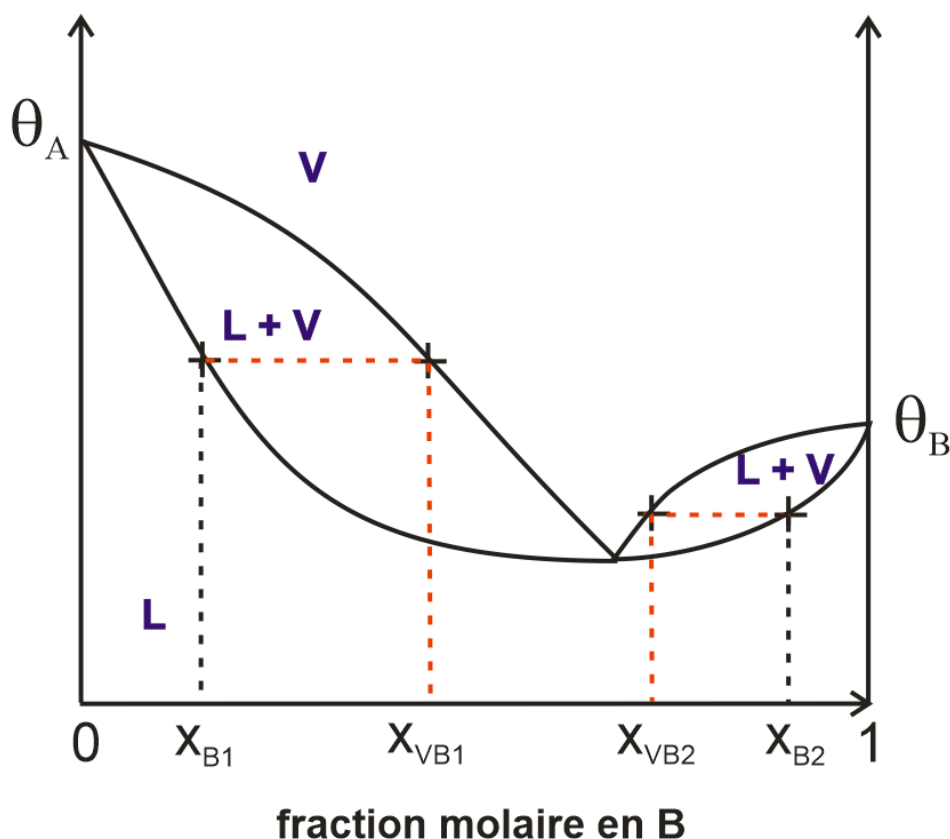
Le mélange A-B de droite correspond à un mélange avec un **azéotrope à point d'ébullition minimum**.

Sur ces diagrammes on note la présence d'une composition particulière du mélange nommée **azéotrope**. Pour cette composition $x_{\text{azéo}}$ le mélange se vaporise à une température fixe pour une pression donnée comme un corps pur. La vapeur émise a la même composition que le liquide.

Les courbes supérieures des deux fuseaux correspondent aux courbes de rosées et les courbes inférieures aux courbes d'ébullition. Les différents domaines liquide et vapeur sont délimités de la même manière aussi.

La lecture des températures d'ébullition de ces mélanges ainsi que la recherche des compositions des vapeurs obtenues s'effectuent comme pour les diagrammes sans azéotrope.

Dans le cas de ces mélanges, la figure suivante montre que, suivant les cas, la composition des vapeurs obtenues par chauffage d'un mélange binaire liquide est alors plus riche ou moins riche en composé B que le mélange initial.



3. Distillation d'un mélange binaire

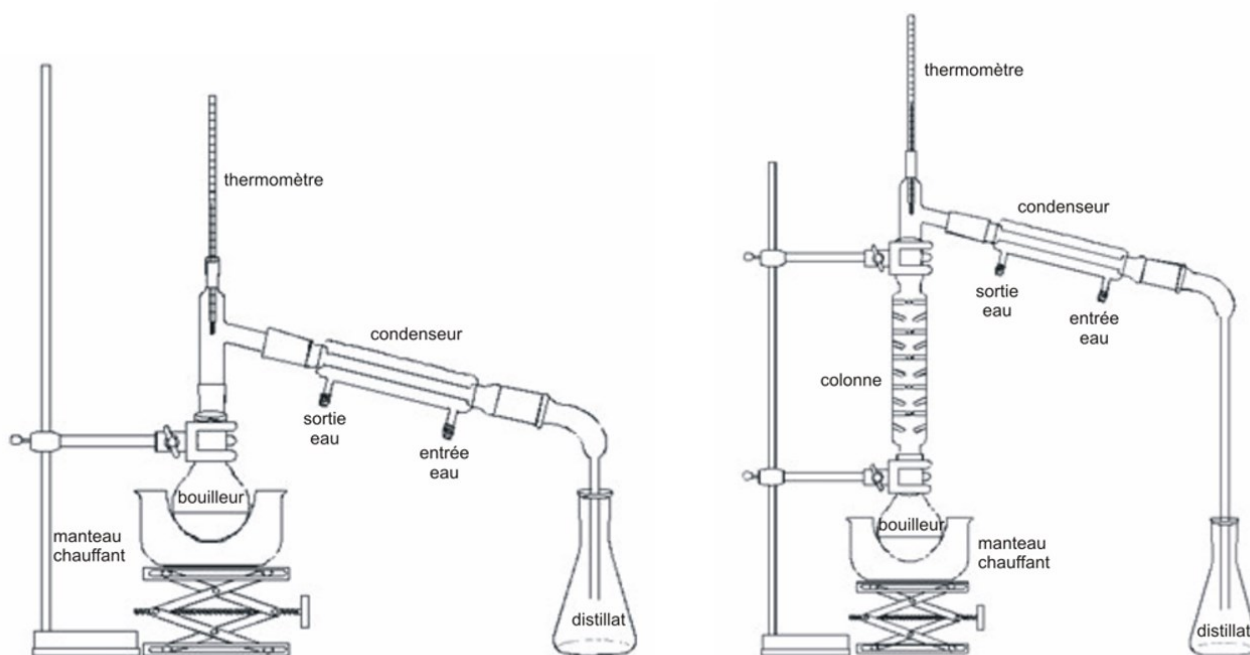
3.1. But d'une distillation et dispositifs expérimentaux

La distillation est une opération de séparation des constituants d'un mélange basée sur la différence de leurs températures d'ébullition.

Les colonnes de distillation comportent toujours les éléments suivants :

- un **bouilleur** : il apporte la chaleur nécessaire pour le chauffage du mélange à sa température d'ébullition et la production de vapeurs.
- une **colonne de distillation** (sauf pour la distillation simple) : elle sépare les constituants après une série de vaporisations – condensations successives ; ces processus se déroulent entre le bouilleur et le sommet de la colonne.
- un **condenseur** : il réalise la condensation des vapeurs au sommet de la colonne et permet ainsi l'obtention d'un distillat liquide. Le condensat est refroidi si le condenseur a également un rôle de réfrigérant.

La figure suivante montre les montages des deux types de distillation effectués à l'échelle du laboratoire.



montage de distillation simple (à gauche) et montage de distillation fractionnée (à droite)

D'après <http://www.jeulin.fr/fr/a-a1000002059-edc1000005/ressource/1001176/Distillation-fractionnee-autour-d-8217-un-vin-suppose-frelate-au-methanol.html>

3.2. Principe d'une distillation et prévision des produits obtenus

La composition du distillat obtenu dépend notamment de la nature du mélange A – B initial et de la présence d'une colonne.

Dans la suite, le composé B est le plus volatil. L'objectif est d'obtenir un distillat composé de B pur à partir d'un mélange de composition initiale x_{B0} .

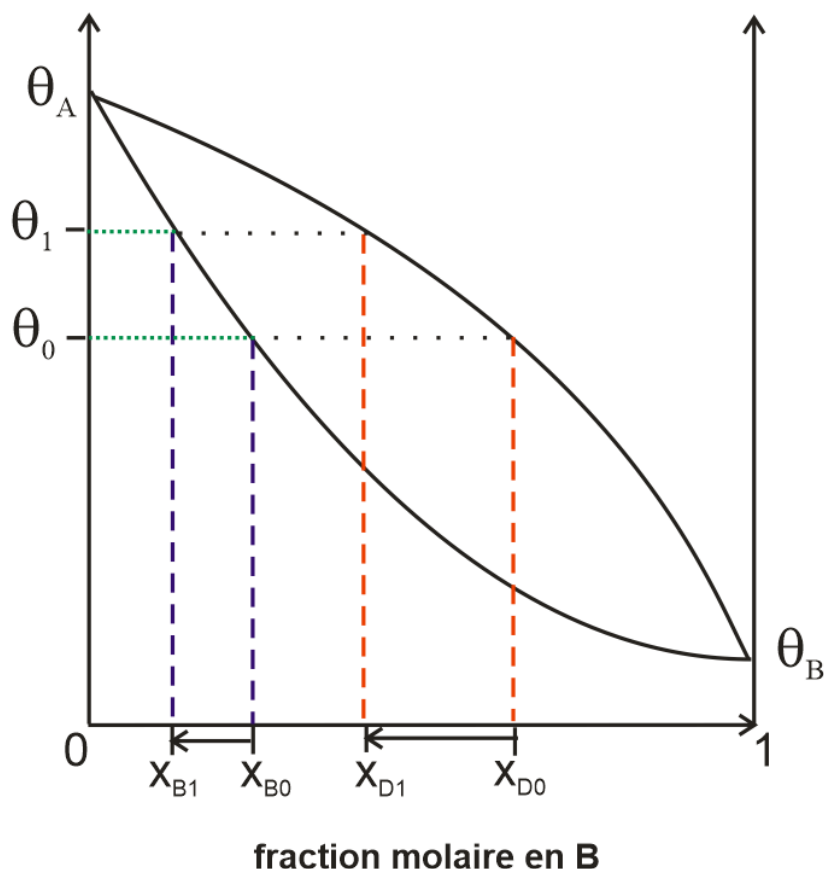
Distillation simple

Sur la figure suivante, un mélange binaire A- B ne présentant pas d'azéotrope est soumis à une **distillation simple**.

Le mélange est chauffé jusqu'à sa température d'ébullition θ_0 . La vapeur émise a une composition x_{D0} . Dans ce montage elle est immédiatement condensée ; le distillat obtenu a la même composition x_{D0} : il est donc plus riche en B que le mélange initial. Néanmoins le distillat n'est que faiblement enrichi : ce n'est pas le composé B pur.

La solution dans le bouilleur va donc s'appauvrir en B ; quand elle atteint la composition x_{B1} , la vapeur émise a une fraction molaire x_{D1} . On s'aperçoit donc que la fraction en B de cette vapeur diminue au cours du temps.

En conclusion, pour une distillation simple, la qualité du distillat n'est pas satisfaisante. Le composé A pur n'est jamais obtenu. La qualité du distillat se détériore rapidement et en poursuivant l'évolution présentée sur la figure, on montre que le produit restant à la fin dans le bouilleur sera le composé A pur (fraction égale à 0 pour B).

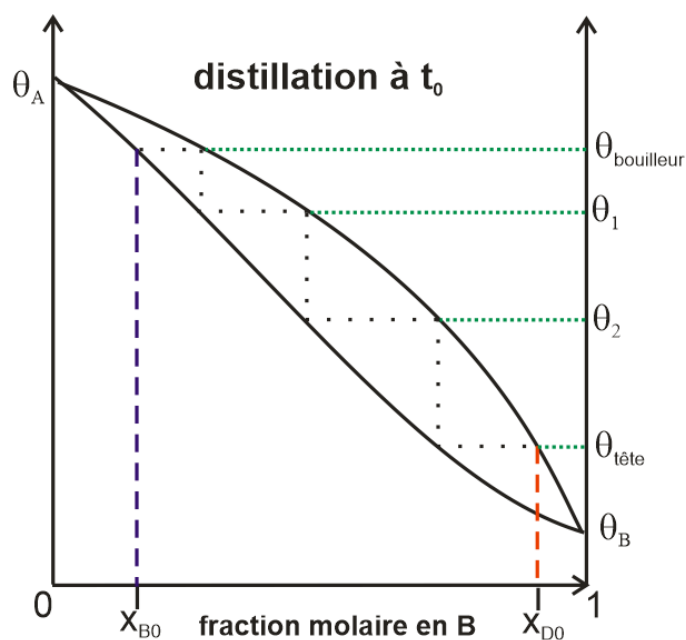


Distillation fractionnée d'un mélange sans azéotrope

Sur la figure suivante, un mélange binaire A- B ne présentant pas d'azéotrope est soumis à une **distillation fractionnée**. Pour une distillation de ce type, une série de vaporisations et de condensations se déroule tout au long de la colonne. Au démarrage de la distillation (temps t_0), les vapeurs sont émises à une température $\theta_{\text{bouilleur}}$. Les condensations successives dans la colonne correspondent aux segments verticaux. Les vaporisations produisent des vapeurs dont les compositions se lisent sur la courbe de rosée.

En s'élevant dans la colonne, on observe que les températures de vaporisations diminuent. La composition des vapeurs montrent un enrichissement en B. En tête de colonne, les vapeurs présentes sont condensées et fournissent le distillat. La composition du distillat est fonction du nombre de vaporisations – condensations successives c'est-à-dire en fait de la hauteur de la colonne. En imaginant une colonne plus haute on voit sur la figure suivante que la composition du distillat x_{D0} sera égale à celle de B pur.

La distillation fractionnée est donc capable de séparer les composés A et B car on peut obtenir un distillat contenant uniquement le composé B.

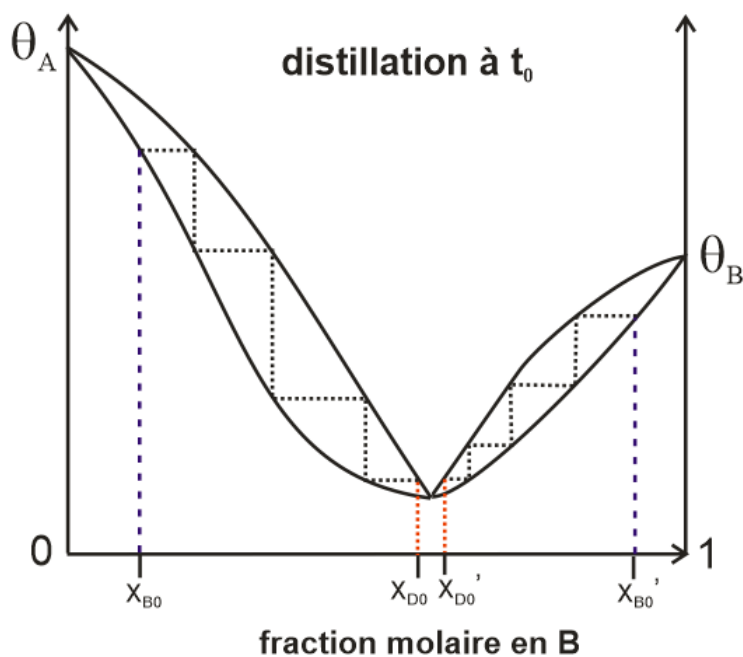


Au cours du temps, la composition en B du bouilleur diminue ce qui entraîne la diminution de la pureté en B du distillat. En fin de distillation, il ne restera plus que le produit A dans le bouilleur.

En conclusion, la distillation fractionnée peut permettre d'obtenir un distillat pur en produit le plus volatil d'un mélange mais la pureté diminue au cours du temps. On observe également que les températures diminuent entre le bouilleur et la tête de colonne.

Distillation fractionnée d'un mélange avec azéotrope

Sur les figures suivantes, un mélange binaire A- B présentant un azéotrope à point d'ébullition minimum est soumis à une distillation fractionnée.



Dans le premier cas, la composition initiale du bouilleur x_{B0} est inférieure à celle du mélange correspondant à la composition azéotropique.

On peut appliquer le même raisonnement que celui indiqué pour le mélange sans azéotrope. Le distillat obtenu au début a une composition x_{D0} égale à celle de l'azéotrope si un nombre suffisant de vaporisations - condensations se déroulent dans la colonne. On note qu'il n'est pas possible d'avoir une composition en B plus élevée que celle de l'azéotrope. Il n'est donc pas possible d'obtenir le produit B pur. En cours de distillation, le bouilleur s'appauvrit en B et le distillat obtenu devient de moins en moins riche en B. Il restera à la fin uniquement le composé A dans le bouilleur.

Dans le second cas, la composition initiale du bouilleur x_{B0}' est supérieure à celle du mélange correspondant à la composition azéotropique.

La composition initiale du distillat x_{D0}' est alors moins riche en B que celle x_{B0}' du bouilleur. Le distillat pourra avoir la composition de l'azéotrope si un nombre suffisant de vaporisations - condensations se déroulent dans la colonne. En cours de distillation, le bouilleur s'enrichit en B et le distillat obtenu devient de plus en plus riche en B. Il restera à la fin uniquement le composé B dans le bouilleur.

En conclusion, dans le cas de la distillation d'un mélange avec azéotrope, il n'est jamais possible d'obtenir un produit pur comme distillat.

3.3. Paramètres d'influence sur la qualité d'une distillation

Constitution de la colonne







Les colonnes de distillation sont d'autant plus performantes pour l'obtention d'un produit pur qu'elles disposent d'une hauteur importante c'est-à-dire qu'elles sont le siège d'un grand nombre de vaporisations - condensations. Un élément fondamental agissant sur la qualité de la séparation est la constitution de la colonne. Le but est d'assurer le maximum de contact entre les phases liquide et vapeur.

Les colonnes utilisées en laboratoire sont généralement bien moins performantes. On peut citer la colonne de Vigreux pour laquelle des "picots" en verre à l'intérieur sont le seul élément permettant de favoriser le contact.

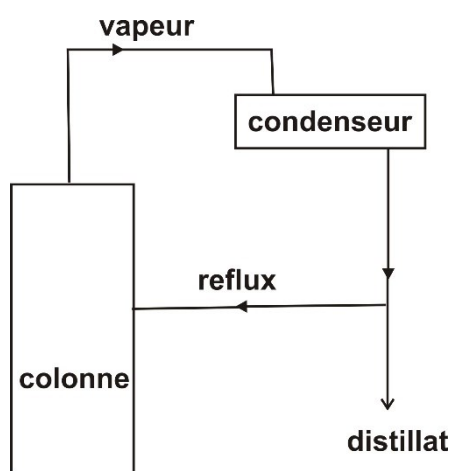
Il existe deux types principaux de colonne industrielle :

- les colonnes à plateaux : sur chacun des plateaux échelonnés le long de la colonne, la vapeur est dispersée dans une couche de liquide et se condense en partie.
- les colonnes à garnissage : elles sont remplies par des éléments solides entassés en vrac ou par une structure ordonnée ("tissage métallique" par exemple)

Garnissage structuré (diamètre colonne : 11 cm)		
Colonne de Vigreux  (diamètre colonne : 3 cm)	Plateaux en verre  (diamètre colonne : 11 cm)	Garnissage en vrac  (diamètre cylindres en verre : 1 cm)

Utilisation d'un reflux

Le **reflux** consiste à renvoyer une partie du condensat dans la colonne. On peut représenter ce reflux sur la figure suivante.



Un reflux important améliore la séparation et donc la qualité du distillat obtenu.

Le **taux de reflux** τ constitue un moyen de réglage très utile pendant une distillation. On le définit par la relation :

$$\tau = \frac{R}{D}$$

R est le débit de reflux et D le débit de distillat

Néanmoins, une valeur de taux de reflux trop importante conduit à une faible quantité de distillat : il y a donc un optimum à trouver durant la distillation entre la qualité et la quantité du distillat produit.

3.4. Intérêt d'une distillation sous pression réduite

Les températures d'ébullition des corps purs et des mélanges diminuent quand la pression diminue. La pratique d'une distillation sous pression réduite (pression inférieure à la pression atmosphérique) a ainsi un intérêt dans les deux cas suivants :

- Les composés thermosensibles se dégradent à la chaleur ; si ils restent trop longtemps dans l'appareil, le risque augmente. Une solution consiste à travailler sous pression réduite ce qui diminue les températures atteintes dans le bouilleur et la colonne. L'extraction d'arômes contenus dans des huiles essentielles constitue une des applications. Une autre application importante est la distillation d'une fraction des produits issus du pétrole brut (fiouls lourds, huiles lubrifiantes) dont les températures d'ébullition sont supérieures à 300 °C. En effet au-dessus de cette température, le craquage thermique intervient et modifie les produits.
- il devient difficile d'utiliser des moyens de chauffage classiques pour les composés dont la température d'ébullition dépasse 150 °C. L'utilisation de vapeur d'eau devient elle-même problématique car elle oblige à atteindre pour celle-ci des pressions très élevées. Effectuer la distillation sous pression réduite permet de supprimer ce problème car les températures d'ébullition sont abaissées.

3.5. Rendement d'une distillation

Dans le cas de la distillation d'un mélange X-Y (X étant le composé le plus volatil), on définit les grandeurs suivantes :

- m_{B0} : masse totale initiale dans le bouilleur
- w_{XB0} : fraction massique initial en X dans le bouilleur
- m_D : masse totale de distillat
- w_{XD} : fraction massique en X dans le distillat
- m_B : masse totale finale dans le bouilleur

Les opérations de distillation peuvent avoir deux buts :

- récupérer le distillat suffisamment pur quand le composé intéressant industriellement est le composé le plus volatil ; par exemple, si on souhaite recycler un solvant d'extraction contenu dans une solution aqueuse, le solvant (composé plus volatil que l'eau) sera obtenu dans le distillat. Il faut arrêter la distillation quand le distillat n'a plus la pureté nécessaire.

Le rendement r de la distillation s'exprime sous la forme :

$$r = \frac{m_D \cdot w_{XD}}{m_{B0} \cdot w_{XB0}}$$

Dans cette expression du rendement, au numérateur apparaît la masse de composé X le plus volatil contenu dans le distillat et au dénominateur la masse de composé X contenu initialement dans le bouilleur.

- récupérer le contenu final du bouilleur quand le composé dont on souhaite la purification est le composé le moins volatil ; par exemple, si on souhaite rejeter de l'eau dans le réseau, on peut pratiquer une distillation pour éliminer un composé chimique dangereux pour l'environnement. Le cas apparaît si on est en présence d'une eau

polluée par du méthanol. Le méthanol plus volatil que l'eau sera éliminée dans le distillat et le bouilleur contiendra uniquement de l'eau pure à la fin.

Le rendement r de la distillation s'exprime sous la forme :

$$r = \frac{m_B \cdot w_{XB}}{m_{B0} \cdot w_{XB0}}$$