

Institut Supérieur des Etudes Technologiques de  
Zaghouan  
Département Génie des Procédés

---

# Cours de génie des procédés alimentaires 1



Enseignants : TWAILA Zakaria  
MOTRI Samia

**Année Universitaire : 2009 - 2010**

# Table des matières

---

## Chapitre 1 : Distillation

I.	Introduction .....	1
II.	Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire .....	1
1.	Cas de mélange idéal .....	2
2.	Mélange zéotrope, mélange azéotrope .....	3
3.	Courbe d'équilibre liquide-vapeur .....	5
4.	Principe de la distillation .....	7
III.	Distillation simple ou distillation flash .....	8
IV.	Distillation discontinue étagée .....	10
V.	Distillation continue étagée .....	11
VI.	Construction de Mac Cabe et Thiele .....	12
1.	Reflux total, $NET_{min}$ .....	13
2.	Reflux minimum .....	14
3.	NET à R donnée .....	14

## Chapitre 2 : Evaporation

I.	Généralités .....	18
II.	Facteurs influençant l'évaporation .....	18
1.	Concentration .....	18
2.	Solubilité .....	18
3.	Sensibilité à la température .....	19
4.	Viscosité .....	19
5.	Ecart de température .....	19
III.	Equilibre liquide $\leftrightarrow$ vapeur d'eau .....	20
1.	Diagramme d'équilibre .....	20
2.	Pression de vapeur saturante .....	21
3.	Vaporisation de l'eau : évaporation et ébullition .....	21

IV.	Evaporateur simple effet et équations bilans .....	22
1.	Evaporateur flash .....	22
2.	Evaporateur avec chauffage à la vapeur .....	22
3.	Exemple d'évaporateur simple effet .....	23
V.	Evaporateur multiple effet .....	25
1.	Evaporation triple effet à co-courant .....	25
2.	Evaporation triple effet à contre-courant .....	25
3.	Evaporation triple effet à alimentations parallèles .....	26

## **Chapitre 3 : Cristallisation**

I.	Introduction et définitions .....	27
II.	Théorie de cristallisation .....	28
1.	Concentration .....	28
2.	Sursaturation .....	29
III.	Bilans matière et énergétique .....	31
1.	Bilan matière .....	31
a.	Cristallisation standard sans recyclage .....	32
b.	Cristallisation avec recyclage .....	32
2.	Bilan énergétique .....	33
IV.	Technologie .....	34
1.	Cristalliseur par refroidissement simple .....	34
2.	Cristalliseur par refroidissement et classification type OSLO....	34
3.	Cristalliseur par évaporation isotherme .....	35
4.	Cristalliseur-évaporateur Krystal .....	36

## **Travaux dirigés des thèmes :**

I.	Distillation	37
II.	Evaporation	43
III.	Cristallisation	47

## **Références** 48

# Chapitre 1 : Distillation

## I. Introduction

La distillation est une opération de transfert de matière ayant pour but de séparer les constituants d'un mélange liquide, homogène ou hétérogène. Elle consiste en l'ébullition d'un mélange liquide suivie de la condensation des vapeurs obtenues, en un liquide « pur » ou en fractions liquides plus ou moins riches en constituants du mélange vaporisé. Elle se base sur la différence de volatilité entre ces constituants. C'est une des opérations de séparation les plus employées dans le domaine de la chimie et de la pétrochimie. Principe: lors de la mise en équilibre d'une phase liquide avec sa phase vapeur, on s'aperçoit que la phase vapeur est plus riche en constituant volatil. Ainsi, en vaporisant partiellement un liquide contenant deux constituants ayant des volatilités différentes, on obtient une phase vapeur enrichie en constituant volatil. On parle alors de distillation simple (ou flash). Lorsque l'on réalise avec ce mélange et un appareillage adapté une succession d'équilibres liquide-vapeur, on parle alors de rectification.

Dans ce chapitre sont présentés les équilibres liquide-vapeur, des schémas de principes (distillation simple, rectification continue et discontinue), les constructions de McCabe et Thiele, et des éléments de technologie sur les équipements associés (colonnes, plateaux, garnissage, rebouilleurs, condenseurs, etc...).

## II. Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

*On définit un mélange binaire comme un mélange composé de deux entités en phase liquide ou en phase gazeuse.*

Considérons un système composé de deux entités notées A et B (on notera A le composé le plus volatil).




Notons  $x_A$  et  $x_B$  les fractions molaires du corps A et du corps dans la phase liquide ;  $y_A$  et  $y_B$  : celles dans la phase vapeur,

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} ; x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} ; y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ et } y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

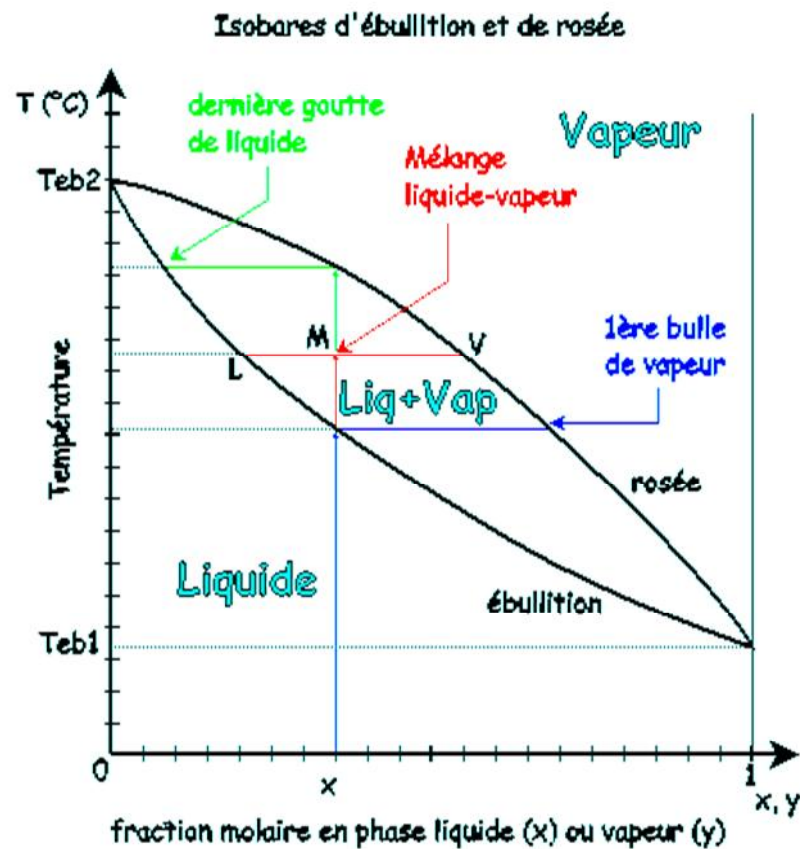
Avec  $n_i$  : le nombre de moles de l'entité i dans la phase considérée

On a toujours :  $x_A + x_B = 1$  et  $y_A + y_B = 1$

Pour un mélange binaire A+B donné et à une pression donnée:

-  L'isobare d'ébullition donne la température d'ébullition d'une solution de titre molaire  $x$
-  L'isobare de rosée donne la température de condensation d'une vapeur de titre molaire  $y$
-  Une solution de titre molaire  $x$  émet, à l'ébullition, une vapeur de titre molaire  $y$  situé sur la courbe de rosée et à la même température (droite horizontale)

- Une solution de titre molaire  $x$ , lorsqu'elle est portée à la température du point M, est partiellement vaporisée donnant deux phases L (liquide) et V (vapeur), ayant pour compositions les abscisses des points L et V



- Règle des moments ou des segments inverses:** Si M (respectivement L et V) représentent les masses du mélange (respectivement de la phase liquide et de la phase vapeur), on peut écrire la relation:  $L/V = MV/LM$ , LM et MV étant les longueurs des segments LM et MV par ex en cm. L'autre relation de bilan matière  $M = L + V$  permet de déterminer les masses respectives de la phase vapeur et de la phase liquide.

## 1. Cas de mélange idéal

Notations:

Soit un mélange binaire A + B pris à la température  $\Theta$  et à la pression P.

Soit  $x_A$  le titre molaire en A dans la phase liquide du mélange.

Soit  $y_A$  le titre molaire en A dans la phase vapeur du mélange.

Soit  $P_A$  la pression de vapeur en A émise par le liquide à la température  $\Theta$ .

Soit  $P_A^{\circ}(\Theta)$  la pression de vapeur saturante de A à la température du mélange  $\Theta$ .

**Loi de Raoult:** elle exprime, pour un mélange idéal, que la pression de vapeur en A émise par le mélange est égale au produit du titre molaire en phase liquide et de la pression de vapeur saturante de A à  $\Theta$ :

$$P_A = x_A P_A^\circ(\Theta)$$

**Loi de Dalton:** elle exprime que la pression partielle en A dans la phase vapeur est égale au produit du titre molaire en phase vapeur et de la pression totale, soit:

$$P_A = y_A P$$

Pression de vapeur saturante: notée  $P_A^\circ(\Theta)$ , c'est en général une donnée expérimentale. Elle peut être calculée à partir de l'équation d'Antoine

$$\log(P_A^\circ(\Theta)) = \frac{A-B}{C+\Theta}, \text{ avec } P^\circ(\Theta) \text{ en mmHg et } \Theta \text{ en } ^\circ\text{C}$$

dont les paramètres A, B et C sont disponibles pour de très nombreux corps dans la littérature.

### Volatilité et volatilité relative:

La volatilité de A s'écrit:  $V_A = P_A / x_A$  (aussi égal à  $P_A^\circ(\Theta)$  si on est en mélange idéal)

La volatilité relative de A par rapport à B s'écrit:  $\alpha = V_A / V_B$  ( $= P_A^\circ / P_B^\circ$  en mélange idéal)

### Equation de la courbe d'équilibre liquide-vapeur en mélange idéal:

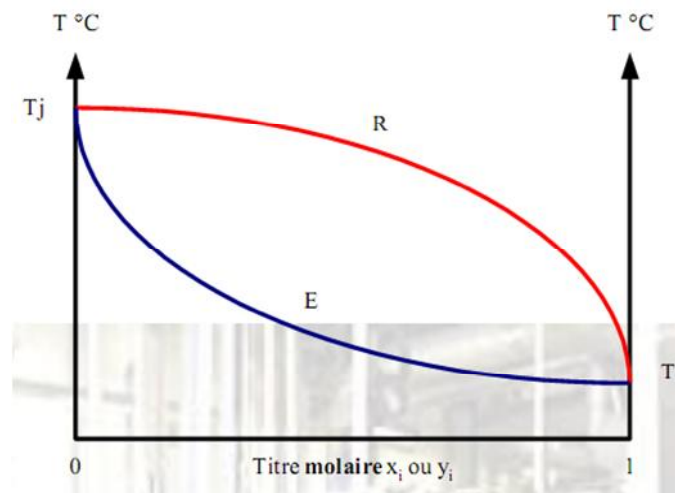
A partir des équations précédentes et moyennant certaines approximations, on peut calculer de façon non explicite (méthode numérique par exemple) les isothermes (P en fonction de x et y), les isobares d'ébullition et de rosée (T en fonction de x et y) et la courbe d'équilibre liquide-vapeur  $y=f(x)$ .

On démontre ainsi que, sur un domaine restreint de température et en considérant que la volatilité relative de A par rapport à B est constante sur ce domaine, alors le titre molaire en phase vapeur s'exprime en fonction du titre molaire en phase liquide et de la volatilité relative par:

$$y_A = \frac{\alpha \cdot x_A}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_A}$$

## 2. Mélange zéotrope, mélange azéotrope

**Les mélanges zéotropes** : mélanges dits normaux qui n'ont pas de point d'ébullition fixe donc une composition de la phase vapeur toujours différente de la phase liquide. Dans le cas des mélanges homogènes, on aura les **homozéotropes** et dans le cas des mélanges hétérogènes les **hétérozéotropes**.

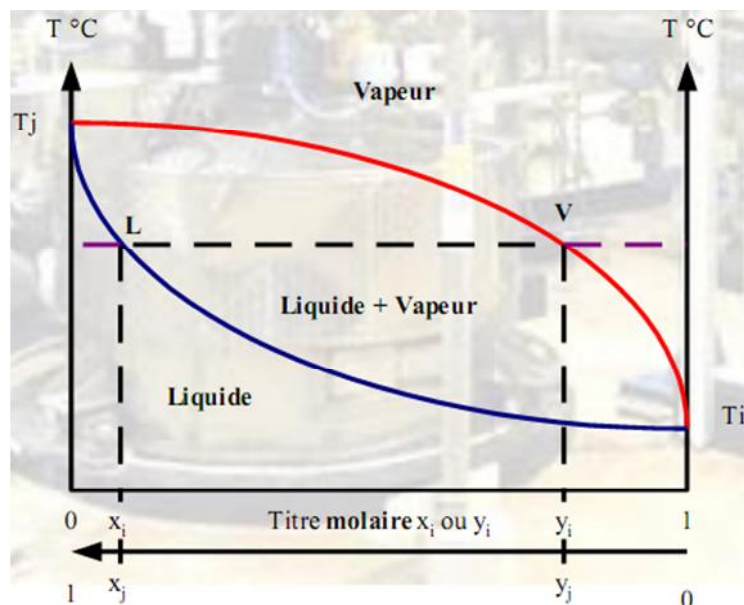


*Courbe d'ébullition et de rosée d'un mélange homozyéotrope*

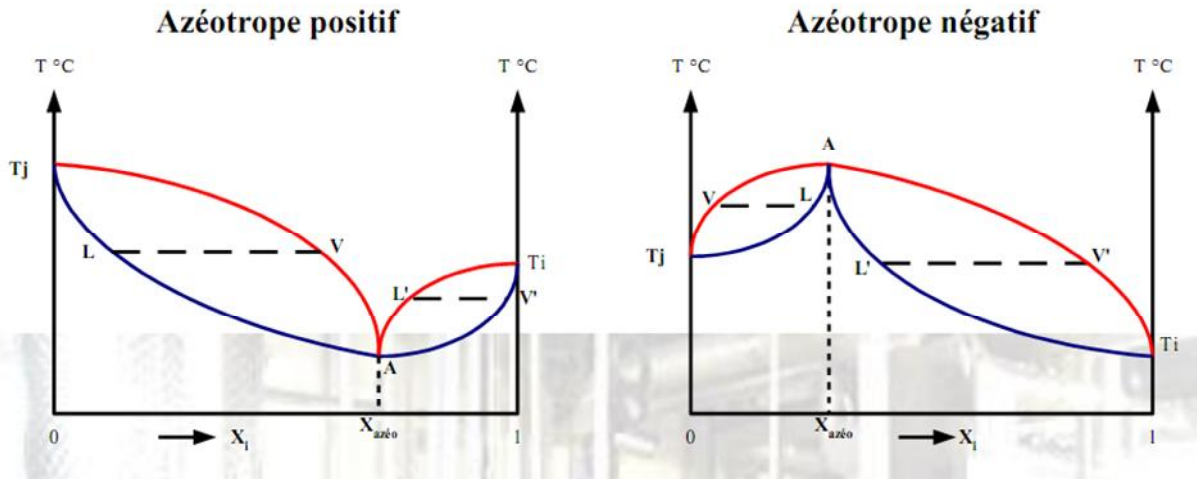
$T_i$  : température d'ébullition du composé i (pour une pression donnée).

$T_j$  : température d'ébullition du composé j (pour une pression donnée).

Considérons un mélange binaire de titre molaire  $x_i$ , en le chauffant, le mélange sera liquide jusqu'à la température  $T$ , correspondant au point **L**. Puis ce mélange entrera en ébullition à la température  $T$  et la première bulle de vapeur émise à cette température correspondant au point **V** aura pour titre molaire  $y_i$ .



**Les mélanges azéotropes** : mélanges dits **anormaux** qui forment un **azéotrope** c'est à dire un liquide dont la composition de la phase liquide est identique à celle de la phase vapeur, ce qui se traduit par un point d'ébullition fixe sous une pression donnée (comme avec un corps pur) ce qui ne permet pas sa séparation par distillation ordinaire. On aura comme précédemment les **homoazéotropes** et les **hétéroazéotropes**.



*Courbes d'ébullition et de rosée d'un mélange homoazéotrope*

Aucune séparation n'est possible pour la composition azéotrope par suite de l'égalité des titres molaires du liquide et de la vapeur.

### 3. Courbe d'équilibre liquide-vapeur

Elle peut s'obtenir soit :

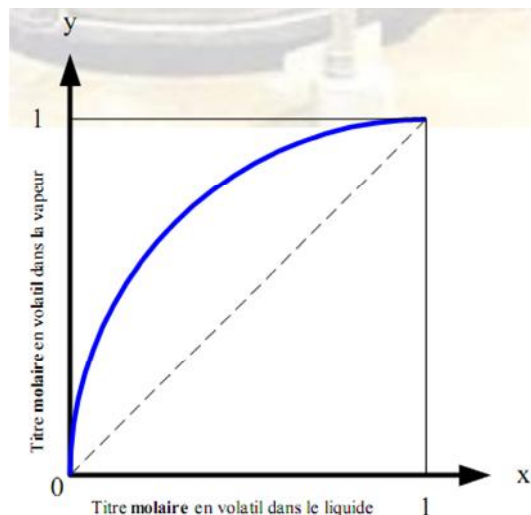
- ✚ à partir des isobares d'ébullition et de rosée
- ✚ à partir de la relation entre  $y$ ,  $x$  et  $\alpha$

pour un mélange idéal :

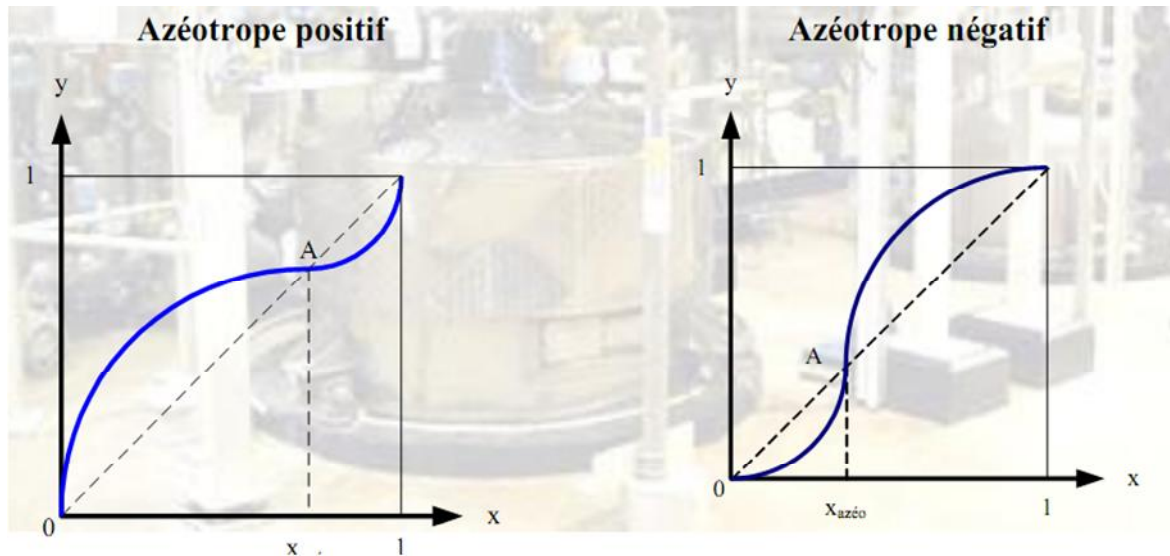
$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x}$$

Si le mélange est **homozéotrope**, on aboutit à l'allure suivante de la courbe d'équilibre :

Dans le cas de mélange anormaux (présentant une azéotropie), les courbes d'équilibre liquide-vapeur seront de la forme suivante :





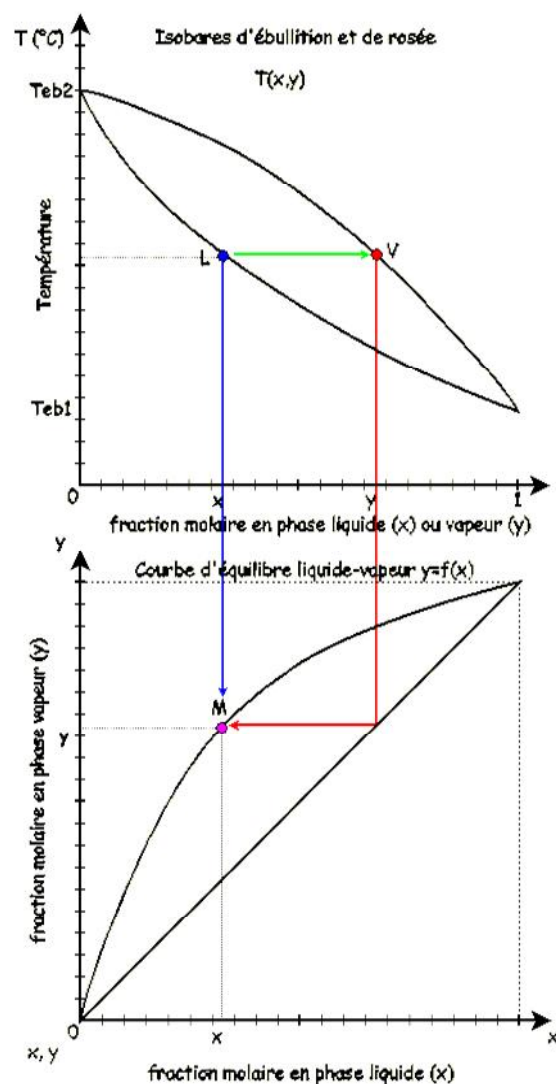


Pour tracer la courbe d'équilibre liquide-vapeur à partir des isobares d'ébullition et de rosée, il suffit de tracer un nombre suffisant de points M à partir de couples (L,V). Pour cela:

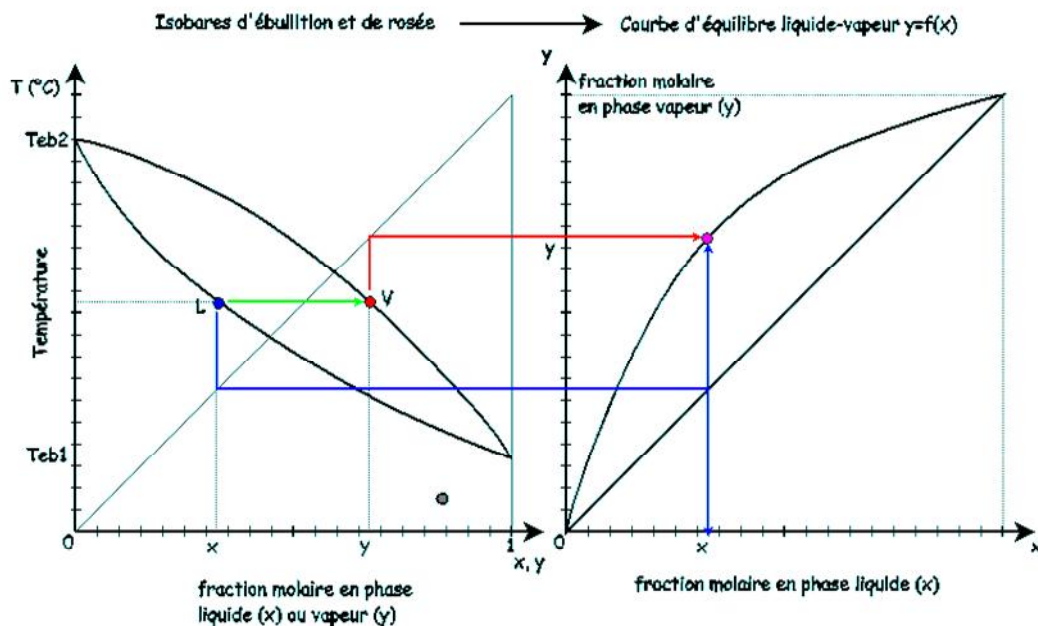
- reporter sur une verticale la valeur de  $x$  (point L) sur l'axe  $ox$  de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ce qui donne l'abscisse du point M ( $x$ )
- reporter la valeur de  $y$  (point V) par une verticale jusqu'à la bissectrice puis par une horizontale jusqu'à l'axe  $oy$  de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ce qui donne l'ordonnée du point M ( $y$ )
- Recommencer pour une dizaine de points pour obtenir  $y=f(x)$ .

#### Remarques:

- ❖ On ne peut pas tracer les isobares d'ébullition et de rosée à partir de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (qui ne contient pas les températures d'ébullition).
- ❖ Les courbes d'équilibres liquide-vapeur, bien que contenant moins d'information que les isobares, sont très largement utilisées notamment pour les constructions de McCabe et Thiele.



La même chose peut être obtenue que précédemment avec les deux graphes côte à côte au lieu d'être l'un au dessus de l'autre.

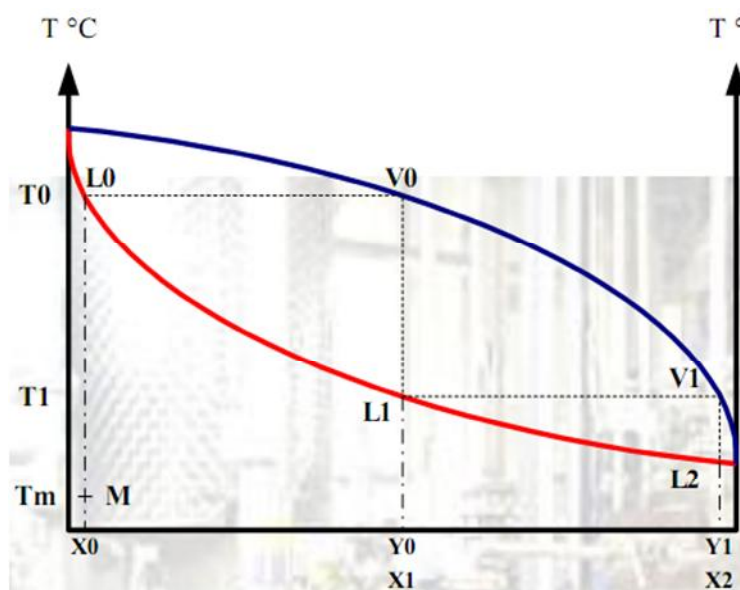


#### 4. Principe de la distillation

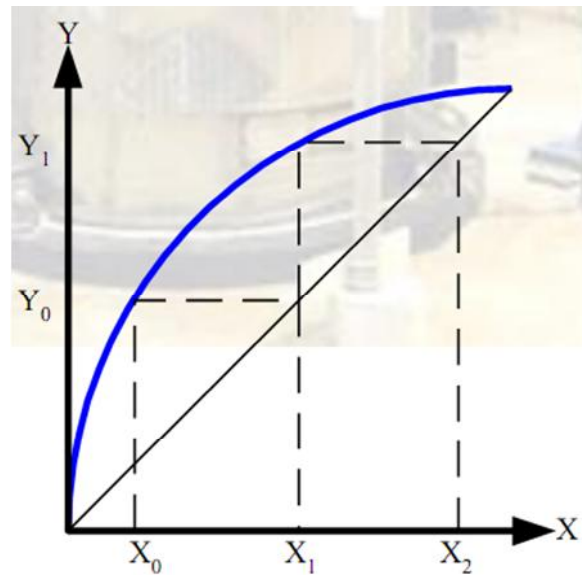
Chauffons un mélange binaire homoéotrope M. Au point  $L_0$  le liquide entre en ébullition, et la vapeur émise est  $V_0$ . Si on condense cette vapeur elle donnera un liquide de même composition :  $x_1=y_0$ .

Ce liquide entrera en ébullition au point  $L_1$ , et donnera une vapeur  $V_1$  de titre  $y_1 > x_1$ . La condensation de cette dernière vapeur, donnera un liquide  $L_2$  de même composition :  $x_2 = y_1$ .

On voit que si on continue cette série de vaporisation-condensation, le liquide condensé s'enrichit en composé le plus volatil.



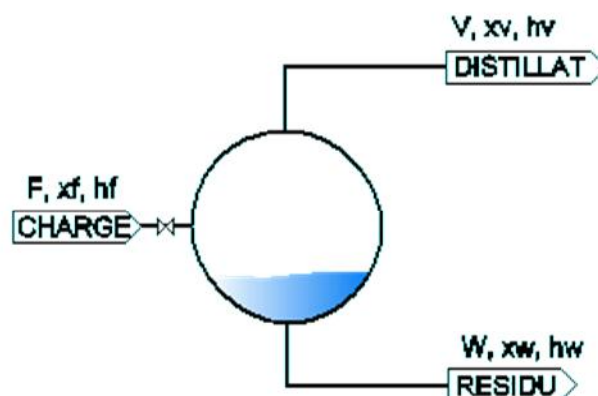
Cette séparation à partir du binaire initial, peut se traduire sur la courbe d'équilibre :



On voit que chaque processus de vaporisation-condensation correspond à un palier horizontal ou ce que l'on appelle un plateau théorique. Un plateau théorique est donc un élément d'échange pour lequel le liquide est en équilibre avec la vapeur qui l'émet. Ainsi l'on constate que pour passer de la teneur  $X_0$  à  $X_2$ , il faut 2 plateaux théoriques.

### III. Distillation simple ou distillation flash

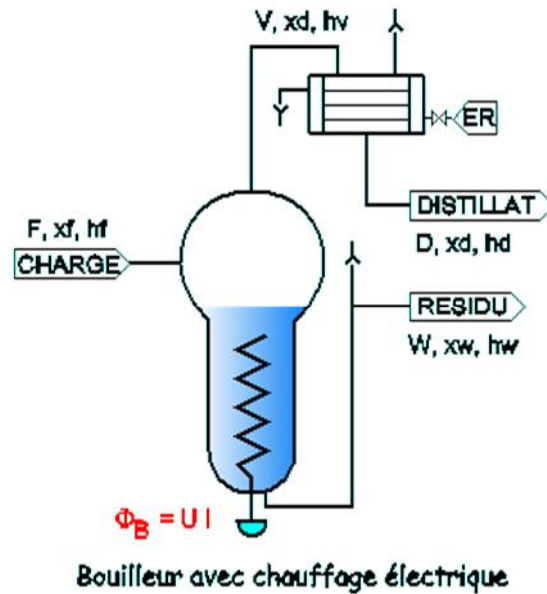
On appelle distillation flash la détente isenthalpe d'un mélange (binaire A+B de composition  $x_f$ ) à l'état liquide surchauffé. La brusque détente entraîne la vaporisation d'une partie du liquide d'alimentation. Il en résulte deux phases en équilibre liquide-vapeur à la température et la pression du flash.



Le bilan enthalpique, la courbe d'équilibre liquide-vapeur et les bilans matières global et partiel permettent de déterminer les quantités et compositions de chacune des phases.

- La phase vapeur, enrichie en constituant volatil, est nommée distillat.
- La phase liquide, appauvrie en constituant volatil, est nommée résidu.

Le taux de vaporisation ( $V/F$ ) étant limité par la surchauffe du liquide d'alimentation, on a souvent recours à un moyen de chauffage pour augmenter ce taux. On parle alors de distillation simple.



On appelle **distillation simple** la séparation des constituants d'un mélange d'alimentation (binaire A+B de composition  $x_f$ ) par vaporisation partielle à l'ébullition de ce mélange, et obtention d'une phase vapeur (ou **distillat**) et d'une phase liquide (ou **résidu**), les deux phases étant en équilibre liquide-vapeur. La vaporisation partielle peut être réalisée dans plusieurs types d'appareillage, en continu ou en discontinu.

Les vapeurs issues du mélange en ébullition sont en général condensées. Le procédé peut fonctionner en continu ou en discontinu.

**Bilan matière:**

$$F = W + V = W + D$$

$$F x_f = W x_w + V x_D$$

**Bilan énergétique:**

$$F h_f + \Phi_B = W h_w + V h_v$$

Où  $h_f$ ,  $h_w$  et  $h_v$  désignent respectivement les enthalpies molaires de la charge, le résidu et le distillat.  $\Phi_B$  représente la puissance de chauffe du bouilleur.

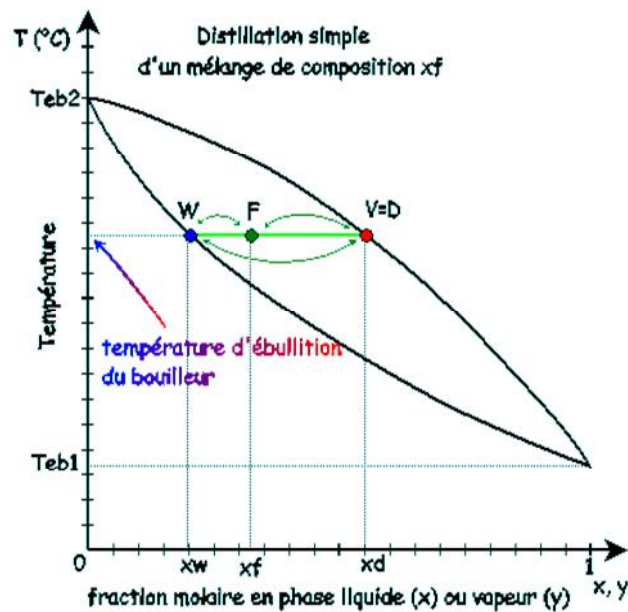
**Règle des moments:**

$$W/D = [FD]/[WF]$$

$$\text{ou } D/F = [WF]/[WD]$$

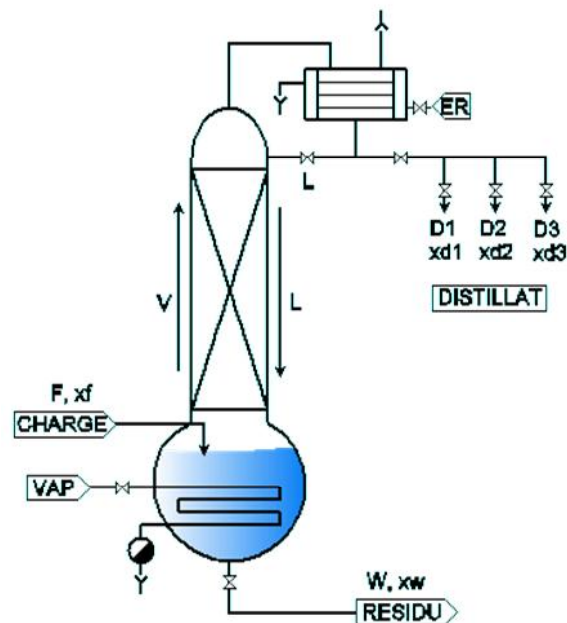
$$\text{et } W/F = [FD]/[WD]$$

Dans la figure suivante, on illustre la règle des moments



#### IV. Distillation discontinue étagée

Lors d'une rectification discontinue, l'alimentation à traiter est chargée en une fois dans le bouilleur. Elle est ensuite portée à l'ébullition. Les vapeurs de tête obtenues sont condensées, et une partie des condensats sont renvoyés en reflux dans la colonne. L'autre partie des condensats est soutirée, constituant ce que l'on nomme le distillat. Pendant la distillation, la composition du distillat peut varier et le distillat est souvent séparé en plusieurs fractions (notées 1, 2 et 3 sur le schéma de principe). L'opération est poursuivie jusqu'à épuisement du bouilleur en constituant le plus volatil. Le résidu est alors soutiré du bouilleur après refroidissement éventuel.



Bilan matière global:

$$F = W + D_1 + D_2 + D_3 + \text{pertes}$$

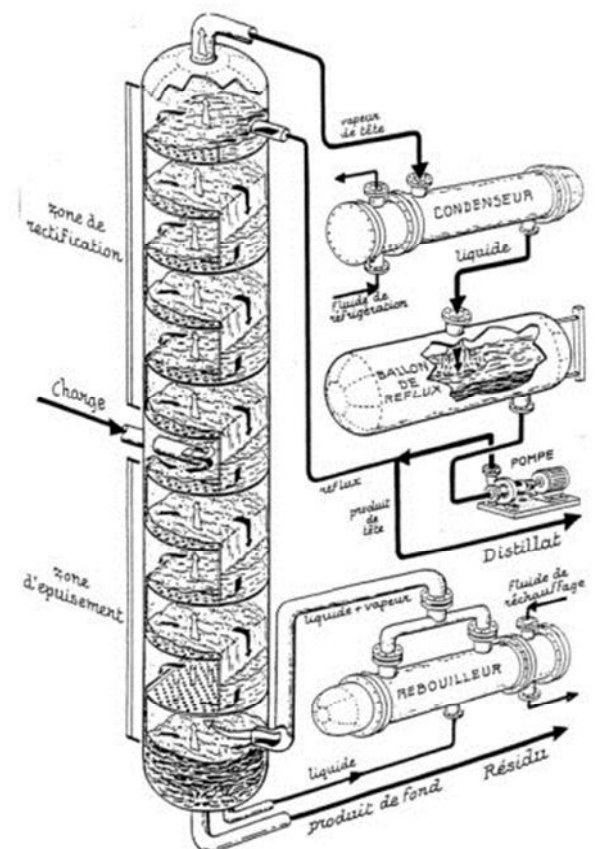
Bilan matière en constituant volatil:

$$F x_F = W x_W + D_1 x_{D1} + D_2 x_{D2} + D_3 x_{D3} + \text{pertes}$$

## V. Distillation continue étagée

En rectification continue, l'alimentation (ou charge) est introduite en continu entre les zones de rectification (partie supérieure de la colonne) et d'épuisement (partie inférieure). La colonne est parcourue par un débit de liquide descendant du haut vers le bas et un débit de vapeur montant de bas en haut. Ces deux flux sont mis en contact l'un avec l'autre dans la colonne afin qu'ils se rapprochent de l'équilibre liquide-vapeur. La mise en contact du liquide et de la vapeur peut être assurée par des plateaux ou par du garnissage.

Vue 3d des écoulements dans une colonne

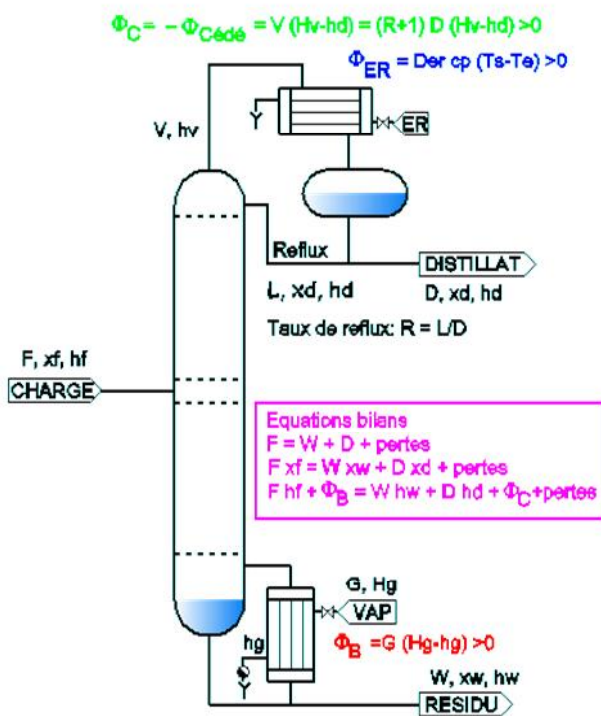


Le condenseur, situé en tête, permet de condenser les vapeurs arrivant en tête. Les condensats ainsi obtenus sont en partie renvoyés dans la colonne, constituant ainsi le reflux, le reste des condensats est soutiré en continu et constitue le distillat.

Le rebouilleur, situé en fond, a pour rôle de générer un débit de vapeur remontant le long de la colonne, et croisant ainsi le liquide qui redescend.

C'est la mise en contact intime de ces deux phases se croisant dans la colonne qui permet de réaliser une succession d'équilibres liquide-vapeur, et ainsi de séparer les constituants de l'alimentation en un distillat riche en constituant volatil, et un résidu appauvri en constituant volatil.





Bilan matière global:

$$F = W + D + \text{pertes}$$

Bilan matière en constituant volatil:

$$F x_f = W x_w + D x_d + \text{pertes}$$

Bilan énergétique sur la colonne:

$$F h_f + \Phi_B = W h_w + D h_d + \Phi_C + \text{pertes}$$

Bilan énergétique sur le condenseur (total):

$$\Phi_C = V h_v - (L+D) h_d = (R+1) D (h_v - h_d)$$

$$\text{car } V = L+D = RD + D = (R+1) D$$

On définit le **taux de reflux** :  $R = L/D$

$\Phi_B$  : flux fourni au bouilleur par le moyen de chauffage, ici de la vapeur qui se condense.

$\Phi_C$  : flux cédé par les vapeurs de tête au condenseur (condensation + refroidissement éventuel)

## VI. Construction de McCabe et Thiele

Les constructions de McCabe et Thiele sont établies à partir des équations de bilan matière sur chaque plateau ou tronçon d'une colonne de rectification, et moyennant les hypothèses suivantes:

- les chaleurs latentes de vaporisation des deux constituants sont identiques
- la colonne est adiabatique
- la condensation des vapeurs de tête de colonne est totale

Elles permettent de déterminer, pour une séparation donnée ( $x_f$ ,  $x_w$  et  $x_D$ ):

- le nombre minimum d'étages théoriques ( $NET_{\min}$  à reflux total)
- le taux de reflux minimum ( $R_{\min}$  à nombre de plateaux infini)
- le nombre d'étages théoriques NET requis pour un taux de reflux  $R$

Le taux de reflux  $R$  est en général choisi tel que  $1,2 R_{\min} < R < 2 R_{\min}$ . Il représente un compromis entre le nombre de plateaux (coût d'investissement) et le taux de reflux (coût énergétique associé, c-à-d coût de fonctionnement).

Le nombre de plateaux réel ou la hauteur de garnissage d'une colonne est en relation avec le NET (Nombre d'Etages Théoriques) déterminé par les constructions de McCabe et Thiele via l'efficacité ou la HEPT.

Si on étudie une colonne en fonctionnement:

$$\text{Efficacité des plateaux} = \text{NET} / \text{Nombre de plateaux réels}$$

$$\text{HEPT} = \text{Hauteur de garnissage} / \text{NET},$$

avec HEPT= Hauteur de garnissage Equivalente à un Plateau Théorique (en mètres)

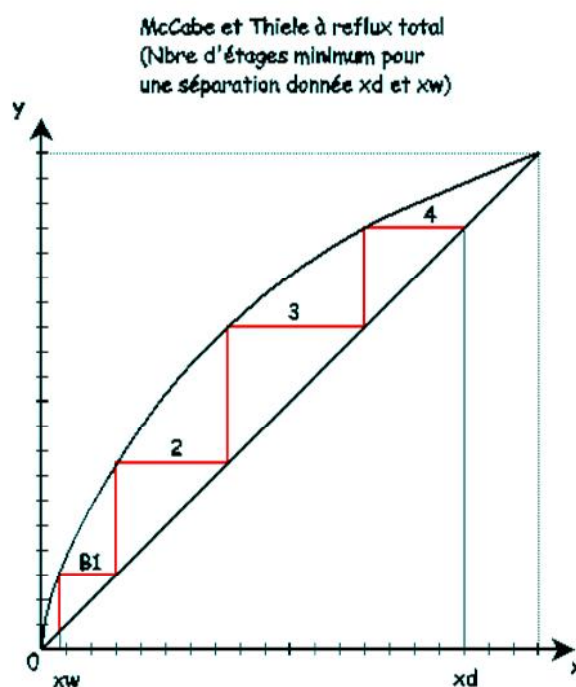
Si on dimensionne une installation:

- Nombre de plateaux réels à installer = NET / efficacité des plateaux (efficacité des plateaux calculée par ailleurs ou fournie par le constructeur des plateaux)
- Hauteur de garnissage à installer = NET \* HEPT (HEPT= Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique fournie par le constructeur du garnissage)

### 1. Reflux total, $\text{NET}_{\min}$

Soit à séparer par rectification deux constituants en un résidu de titre molaire  $x_w$  et un distillat de titre molaire  $x_D$ . Le nombre minimum d'étages théoriques pour réaliser cette séparation est déterminé par la construction de McCabe et Thiele à reflux total, qui consiste à tracer des escaliers (ou étages) entre la courbe d'équilibre et la bissectrice, de  $x_w$  à  $x_D$ .

**Remarque** : on peut partir de  $x_w$  ou de  $x_D$ . Le nombre d'étage théorique déterminé est en général arrondi au nombre entier immédiatement supérieur. Il comprend le bouilleur qui compte pour un plateau théorique.



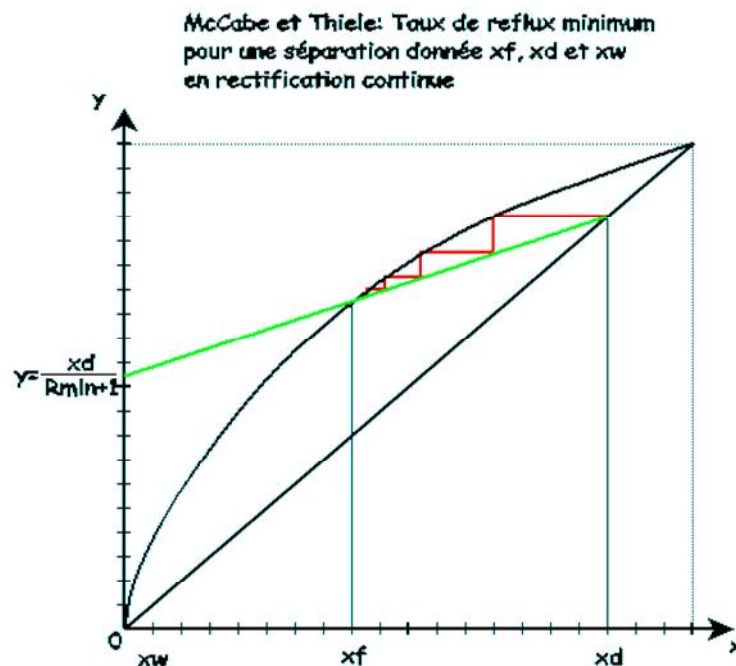


## 2. Reflux minimum

Pour réaliser une séparation donnée en rectification continue Soit à séparer par rectification continue un mélange de deux constituants de titre molaire  $x_F$  en un résidu de titre molaire  $x_W$  et un distillat de titre molaire  $x_D$ . Le taux de reflux minimum pour réaliser cette séparation est déterminé par l'ordonnée à l'origine de la droite passant par les points suivants:

- le point  $(x_D, x_D)$ , situé sur la bissectrice
- le point de la courbe d'équilibre ayant pour abscisse  $x_F$

Cette ordonnée, déterminée graphiquement, vaut  $\frac{x_D}{R_{min}+1}$ , ce qui permet d'en déduire  $R_{min}$ .

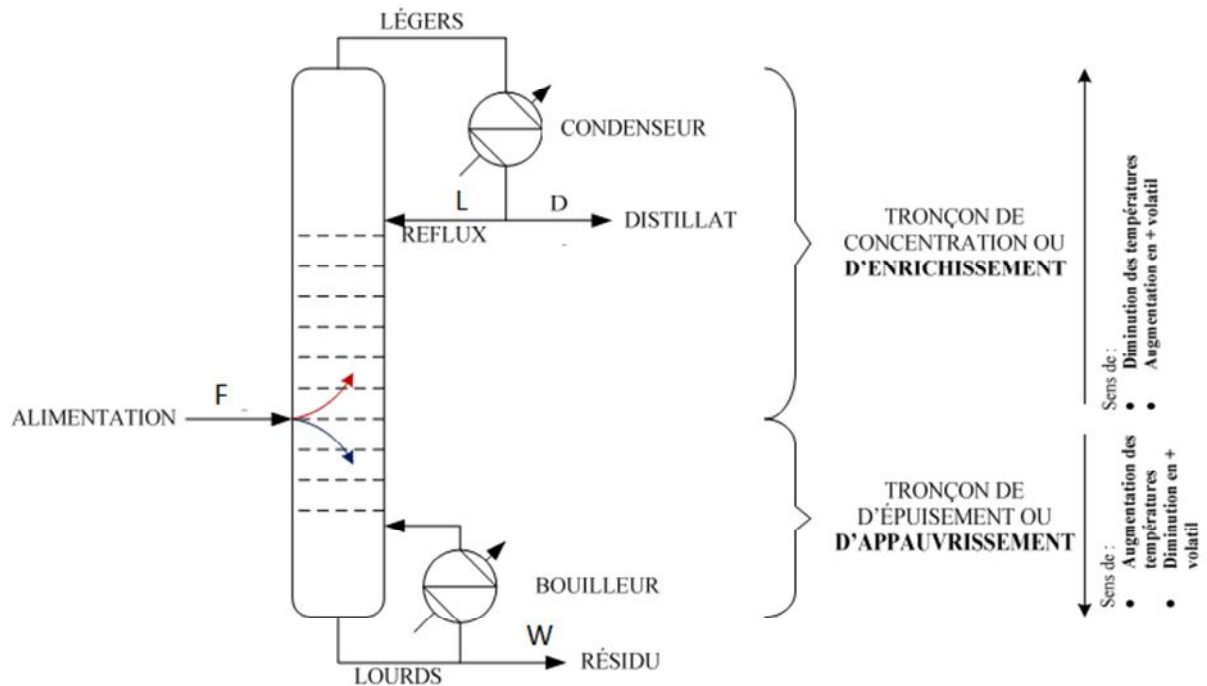


## 3. NET à R donnée

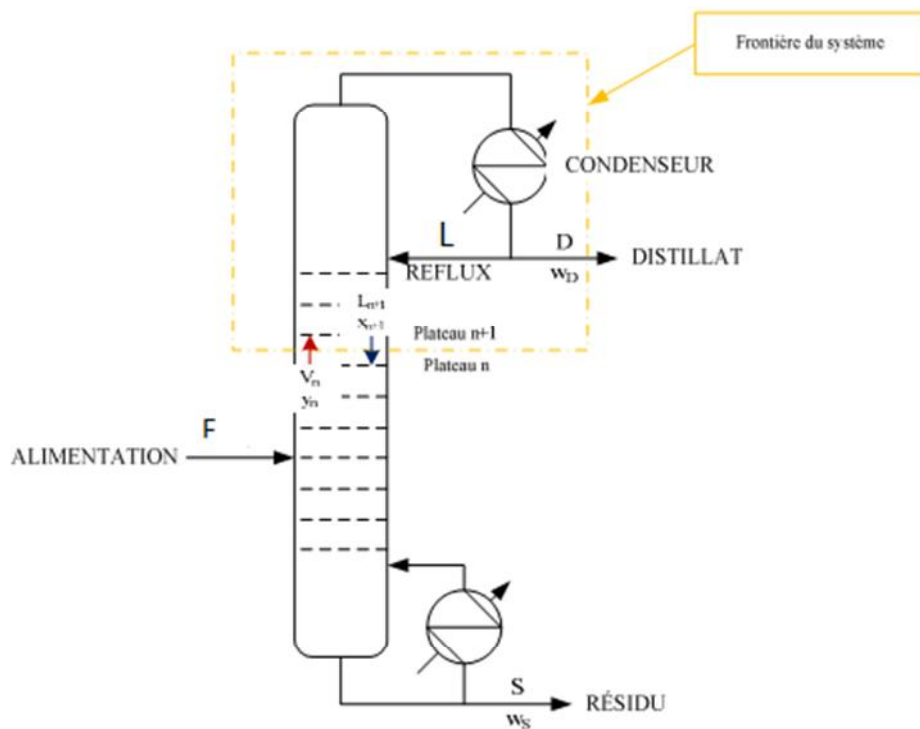
En rectification continue, on introduit dans la colonne le mélange à séparer à débit constant.

Celui-ci rencontre la vapeur montante de la section d'épuisement et la liquide descendant de la section d'enrichissement. Le constituant le plus volatil se concentre dans la partie supérieure ; une fraction assure le reflux vers la colonne ; l'autre constitue le distillat qui est soutiré en continu.

Le constituant le moins volatil se concentre en bas de la colonne, d'où il est éliminé en continu. Il s'établit un régime stationnaire, ce qui simplifie le calcul.



Considérons pour notre étude une colonne à plateaux :



L et V représentent respectivement les débits molaires de liquide et de vapeur. x et y les titres molaires en composé volatil respectivement dans la phase liquide et dans la phase vapeur.

Ecrivons le bilan matière dans la région délimitée par la frontière entre le plateau n et le haut de colonne (sortie distillat) :

Bilan global :  $V_n = L_{n+1} + D$

Bilan partiel en plus volatil :  $y_n V_n = x_{n+1} L_{n+1} + D x_D$

D'où :  $y_n = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} x_{n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} x_D$

La méthode de Mac Cabe et Thiele consiste à considérer que les débits molaires de liquide et de vapeur dans la colonne sont constants, ce qui implique que  $L_{n+1} = L$

En faisant intervenir le taux de reflux  $R=L/D$ , on aboutit à :

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1}$$

C'est l'équation de la droite opératoire d'enrichissement :

- De coefficient directeur (pente) =  $\frac{R}{R+1}$
- Ordonnée à l'origine =  $\frac{x_D}{R+1}$

Par application de bilan matière sur le tronçon d'épuisement, on démontre que l'équation de la droite d'épuisement s'écrit :

$$y = \frac{L'}{V'} x + \frac{W}{V'} x_D$$

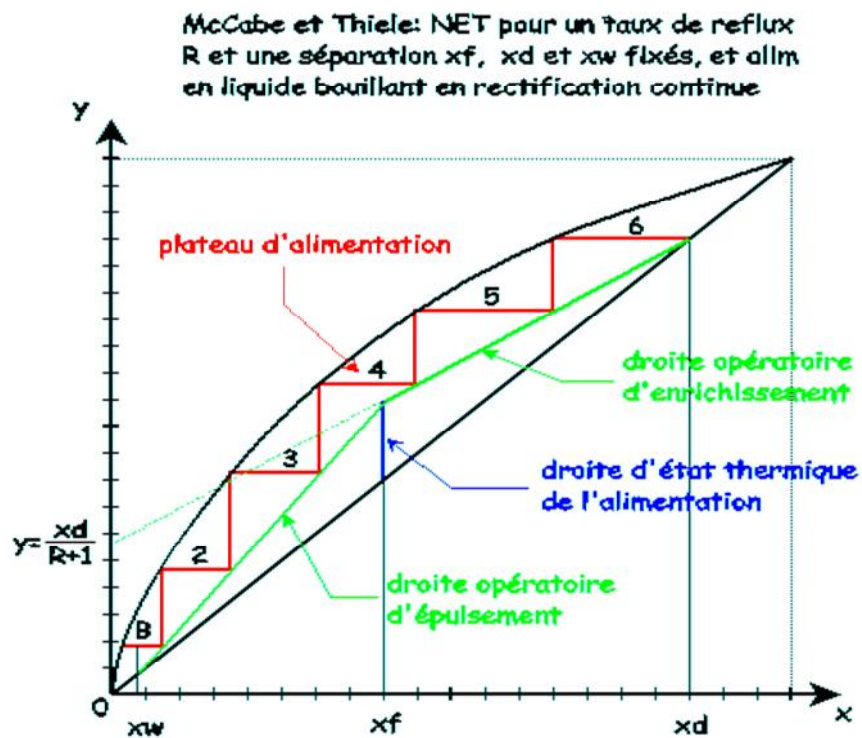
Avec  $L'$  et  $V'$  respectivement le débit du liquide descendant et de la vapeur ascendante dans la section d'épuisement.

- La droite d'épuisement passe par le point  $(x_w ; x_w)$
- La pente est de valeur  $\frac{L'}{V'}$

**Nombre d'étages théoriques NET pour un taux de reflux fixé R en rectification continue**, avec alimentation en liquide bouillant :

Soit à séparer par rectification continue un mélange de deux constituants de titre molaire  $x_F$  en un résidu de titre molaire  $x_w$  et un distillat de titre molaire  $x_D$ , à un taux de reflux fixé R. Le nombre d'étages théoriques permettant cette séparation est donné par la construction de McCabe et Thiele s'appuyant sur la courbe d'équilibre et les droites opératoires suivantes:

- de  $x_D$  à  $x_F$ , sur la droite opératoire d'enrichissement passant par le point  $(x_D, x_D)$  et coupant l'axe des ordonnées en  $x_D/(R+1)$
- de  $x_F$  à  $x_w$ , sur la droite opératoire d'épuisement passant par le point  $(x_w, x_w)$  et coupant la droite d'enrichissement en  $x = x_F$ .



Le nombre d'étage théorique est en général arrondi au nombre entier immédiatement supérieur. Il comprend le bouilleur qui compte pour un plateau théorique (ici NET = 5 + bouilleur = 6)

# Chapitre 2 : Evaporation

## I. Généralités

Le changement d'état d'un corps qui passe de la phase liquide à la phase gazeuse (vapeur) définit l'*évaporation*.

Généralement, on utilise le terme *vaporisation* quand le but de l'opération est la récupération du solvant et le terme *évaporation* quand il s'agit de séparer un solide ou d'élever sa concentration.

Le solvant vaporisé est le plus souvent de l'eau, ce qui explique que, par la suite, on parlera généralement d'eau évaporée.

L'évaporation est utilisée dans :

- La concentration des jus de fruits et du lait
- La cristallisation du sucre
- La fabrication de la pâte à papier
- La concentration de bioproduits
- La fabrication des engrais (nitrates)
- .....

## II. Facteurs influençant l'évaporation

### 1. Concentration

La dissolution d'un solide mis en contact avec un liquide (solvant) donne un mélange liquide homogène appelé *solution*. Le solide dissout est le *soluté*. Pour exprimer la teneur en soluté dans la solution, on utilise la notion de titre (ou fraction) massique

$$x = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}} + m_{\text{impuretés}}}$$

Le coefficient global de transfert U est d'autant plus faible que la concentration à laquelle on travaille est plus forte. Pour une solution aqueuse donnée, U tombe par exemple de 2200 à 900 W/m<sup>2</sup>K, lorsque la concentration augmente de 5 à 60 % de solide sur le total.

### 2. Solubilité

Le solvant ne peut dissoudre plus d'une certaine quantité de solide. Une solution en équilibre avec du solide en excès est dite *saturée*. Pour une température donnée, il existe une concentration limite appelée *concentration de saturation* (c'est-à-dire la *solubilité*), au-delà de laquelle la substance solide ne se dissout plus. Il est possible de représenter les variations de la solubilité par une courbe plane : courbe de solubilité.

Lorsque la dissolution absorbe de la chaleur (le cas le plus fréquent), la solubilité augmente avec la température (solubilité *normale*). Si, au contraire, la dissolution est exothermique, la solubilité diminue lorsqu'on augmente la température (solubilité *inverse*)

### 3. Sensibilité à la température

Il arrive que certains produits, surtout d'origines organiques, soient décomposés s'ils sont soumis à une très haute température. L'évaporation de ce type de solutions doit se dérouler de manière que les conditions critiques (température, temps de séjour) de décomposition ne soient pas atteintes. Dans le cas d'une paroi d'évaporateur à une température assez élevée, on doit éviter un trop long temps de contact de la solution avec la paroi.

### 4. Viscosité

Si au début de l'évaporation les solutions sont diluées, il est possible que par concentration l'on ait affaire à des solutions qui atteignent une viscosité qui empêche leur écoulement. Il se pose deux problèmes :

- ☒ La séparation de la vapeur : on doit prévoir un agencement convenable du séparateur, mais pas nécessairement une augmentation de la section ;
- ☒ L'homogénéité de la solution : afin d'éviter une *surconcentration* de produit sur la paroi chauffante. Dans ce cas, il faut recourir à des appareils à circulation forcée (ou évaporateur à film agité), où une pompe assure une vitesse de 1,5 à 3,5 m/s. Une telle installation a aussi l'avantage d'améliorer le coefficient d'échange de chaleur, diminuant de cette manière la surface de chauffage.

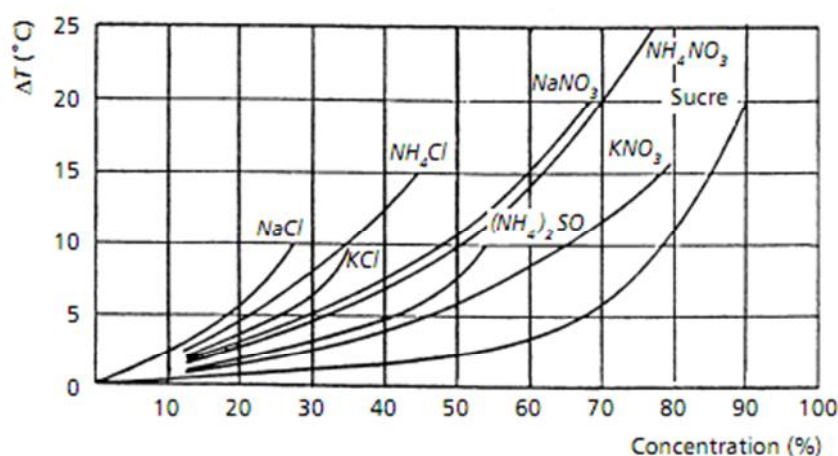
On peut diminuer la valeur de la viscosité des solutions par l'élévation de température, mais uniquement si elles ne sont pas sensibles à la température.

### 5. Ecart de température

La force motrice  $\Delta T$  de l'opération d'évaporation correspond à la différence entre la température de chauffage et la température de la solution à l'ébullition. Cette dernière est variable dans la masse du liquide, sa variation étant fonction de la pression, de la nature du solvant et de la concentration en soluté (le point d'ébullition augmente avec l'augmentation de la concentration). L'importance de l'élévation du point d'ébullition est considérable pour les calculs de transfert chaleur dans l'évaporateur, ainsi on verra par la suite l'influence de quelques facteurs sur la température d'ébullition du liquide.

#### ■ Effet de la présence du soluté

La différence entre la température d'ébullition de la solution et la température du solvant pur porte le nom d'*élévation ébullioscopique*.



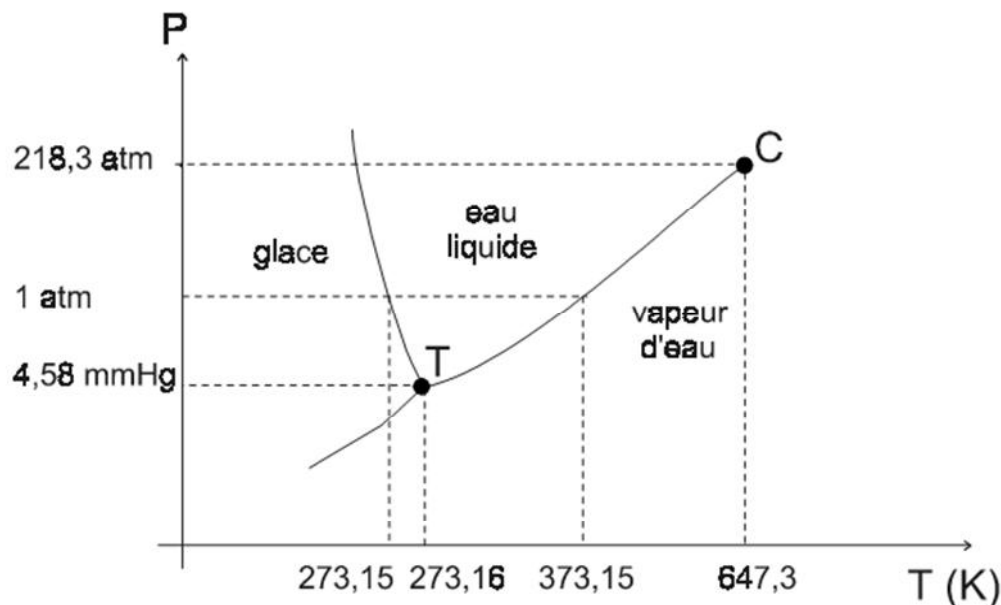
#### ▪ Effet de la pression hydrostatique

Dans le cas des installations verticales d'évaporation (corps de chauffe surmonté d'une colonne) avec circulation naturelle, la température d'ébullition de la solution est influencée également par la hauteur de la colonne. L'élévation de la température d'ébullition due à la pression hydrostatique de la colonne porte le nom d'élévation hydrostatique.

### III. Equilibre liquide ↔ vapeur d'eau

#### 1. Diagramme d'équilibre

Un diagramme d'équilibre d'un corps pur indique quelle phase est stable dans des conditions données de température et de pression lorsque ce corps est seul présent dans une enceinte. On doit noter que les échelles sont dilatées pour permettre une plus grande lisibilité.

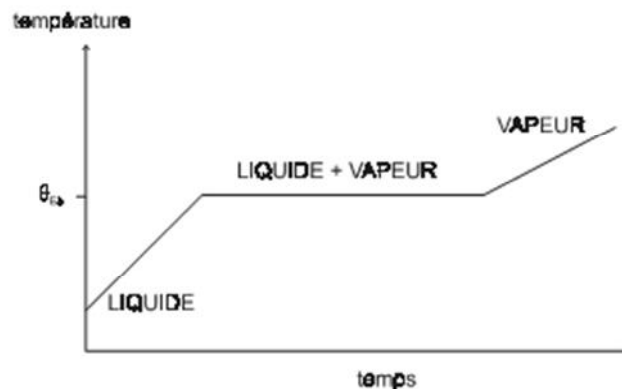


Les courbes de changement d'état délimitent les domaines de stabilité. Le point triple T (0,06 atm et 273,16 K) est un point pour lequel coexistent les trois phases (solide, liquide et gaz). La règle des phases indique une variance nulle pour ce point: il n'y a en effet qu'un couple unique de conditions pour décrire cet état.

La courbe de changement d'état liquide-vapeur est nommée courbe de vaporisation. Les points correspondant à cet équilibre (coexistence de liquide et de vapeur) sont représentatifs d'un système à deux phases: la variance est égale à 1. Ainsi pour caractériser un état de cet équilibre, la connaissance d'une pression ou d'une température est suffisante. Cette démarche théorique (règle des phases) est vérifiée expérimentalement par la courbe expérimentale: on observe qu'à une pression donnée correspond effectivement une seule valeur de température de changement d'état.

Le diagramme d'équilibre montre qu'à pression constante, un chauffage d'eau liquide provoque une augmentation de sa température puis sa vaporisation à une température de changement d'état constante sous la pression considérée. La température ne peut ensuite augmenter que lorsque toute l'eau liquide s'est

transformée en vapeur. La température recommence alors à augmenter: on obtient de la vapeur surchauffée.



## 2. Pression de vapeur saturante

Le terme ancien de *tension de vapeur* est aussi fréquemment employé. Si on considère une enceinte fermée contenant de l'eau à l'équilibre sous les états de liquide et de vapeur, la pression de la vapeur surmontant l'eau liquide est égale à la pression de vapeur saturante. Cette pression ne dépend que de la température de l'enceinte mais absolument pas de la masse d'eau liquide ni du volume de l'enceinte.

La vapeur d'eau au-dessus du liquide est de la vapeur d'eau dite saturée. A une température donnée la courbe de vaporisation du diagramme d'équilibre fournit la pression de vapeur saturante. Elle est notée souvent  $P^\circ$ : sa valeur n'a de sens que si on précise la température  $\theta$  ( $P^\circ(\theta)$ ).

La pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température (application: cuisson en cocotte-minute).

## 3. Vaporisation de l'eau : évaporation et ébullition

La vaporisation est un terme général désignant deux phénomènes différents correspondant tous les deux au changement d'état liquide  $\rightarrow$  vapeur: l'évaporation et l'ébullition. Les raisonnements sont applicables à tous les corps purs.

L'ébullition a lieu à la température du liquide pour laquelle la pression de vapeur saturante du liquide devient égale à la pression totale qui surmonte le liquide.

L'eau bout à 100 °C sous la pression atmosphérique car à 100 °C la tension de vapeur de l'eau est de 1atm.

L'évaporation et l'ébullition présentent en résumé les différences suivantes:

- ✓ L'évaporation a lieu à toutes les températures (même inférieures à la température d'ébullition); elle s'effectue à la surface du liquide.
- ✓ L'ébullition a lieu à une température fixe pour une pression totale donnée. Elle se déroule au sein du liquide avec formation de bulles.



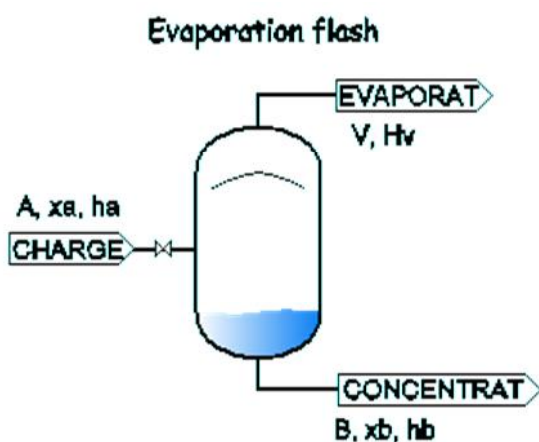
La relation empirique de **Duperray** fournit une relation entre la température  $\theta(^{\circ}\text{C})$  et la pression de vapeur saturante  $P^{\circ}_{\theta}(\text{bar})$

$$P^{\circ}_{\theta} = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$$

avec  $100 < \theta < 250^{\circ}\text{C}$

## IV. Evaporateur simple effet et équations bilans

### 1. Evaporateur flash



On parle d'*évaporation flash* lorsqu'il n'y a pas d'apport d'énergie dans l'évaporateur. L'alimentation, éventuellement surchauffée, subit une détente isenthalpe dans une vanne à l'entrée de l'évaporateur. La baisse de pression qui en résulte entraîne:

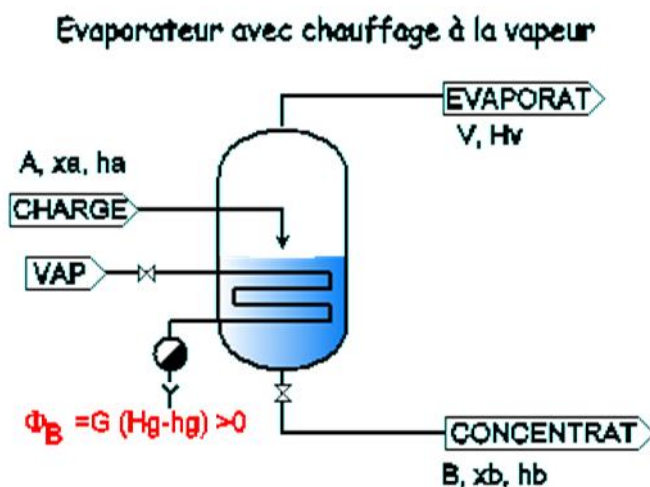
- une vaporisation partielle du solvant, accompagnée d'un refroidissement de la solution
- la concentration de la solution.

La quantité de solvant évaporé est limitée par:

- la surchauffe de l'alimentation
- la chute de pression réalisée dans la vanne

Les proportions de concentrat (liquide) et d'évaporat (vapeur) et la composition du concentrat peuvent être déterminées par résolution des équations de bilan enthalpique et de bilan matière

### 2. Evaporateur avec chauffage à la vapeur



Ci-contre le schéma de principe d'un évaporateur continu avec chauffage à la vapeur.

Flux fourni au bouilleur:

$$\Phi = G (H_g - h_g) \quad \text{avec:}$$

$G$  débit de vapeur de chauffe

$H_g$  enthalpie massique de la vapeur de chauffe ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )

$h_g$  enthalpie massique des condensats ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ ).

Equations de bilan matière global et en soluté:

$$A = B + V$$

$$A x_A = B x_B$$

Equations de bilan d'énergie:

$$A h_A + \Phi = B h_B + V h_V + \text{pertes}$$

**Remarque** : en simplifiant, on peut dire que le flux fourni au bouilleur sert d'une part à chauffer l'alimentation à la température du bouilleur, d'autre part à vaporiser le débit  $V$ , et enfin à compenser les pertes thermiques, soit:

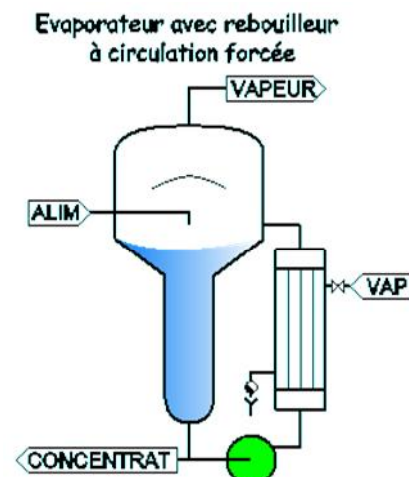
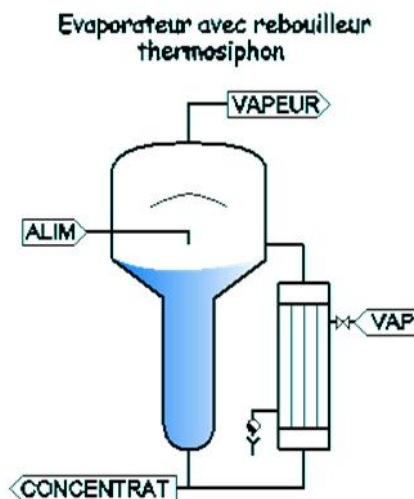
$$\Phi = A C_p (\theta_B - \theta_A) + V (h_V - h_B) + \text{pertes}$$

### 3. Exemple d'évaporateur simple effet

On appelle évaporateur simple effet (par opposition à évaporateur multiple-effet), un évaporateur dans lequel la vapeur (de solvant) générée n'est pas réutilisée. Cette vapeur peut être soit rejetée à l'atmosphère, soit condensée (condenseur à eau de refroidissement ou condenseur à mélange), soit subir un autre traitement.

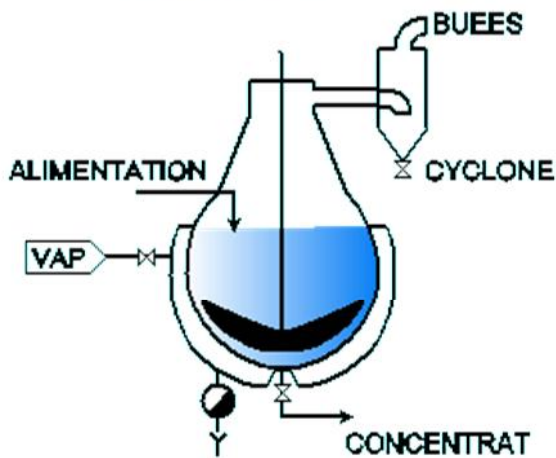
Le moyen de chauffage est en général de la vapeur d'eau (appelée vapeur de chauffe, à ne pas confondre avec la vapeur de solvant), qui se condense dans une double enveloppe, un serpentin ou un échangeur en fournissant ainsi sa chaleur latente de vaporisation.

**Exemple 1:** les évaporateurs représentés ci-dessous présentent un dôme large, équipé d'un déflecteur, permettant de séparer efficacement le liquide et la vapeur. La jambe assure un inventaire de liquide pour le fonctionnement de la pompe et/ou du rebouilleur externe à la vapeur.



La circulation naturelle dans le rebouilleur est obtenue par vaporisation partielle du mélange alimentant l'échangeur. La baisse de densité moyenne provoque une diminution de la charge hydrostatique, et une mise en circulation du mélange dans l'échangeur. Ce système constitue ce que l'on appelle un rebouilleur thermosiphon.

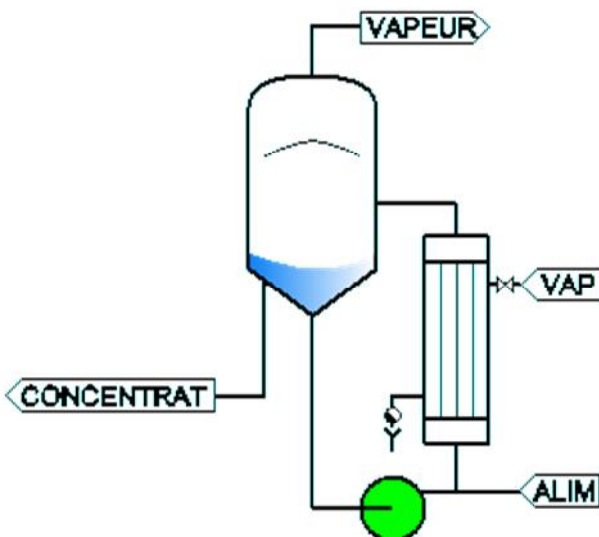
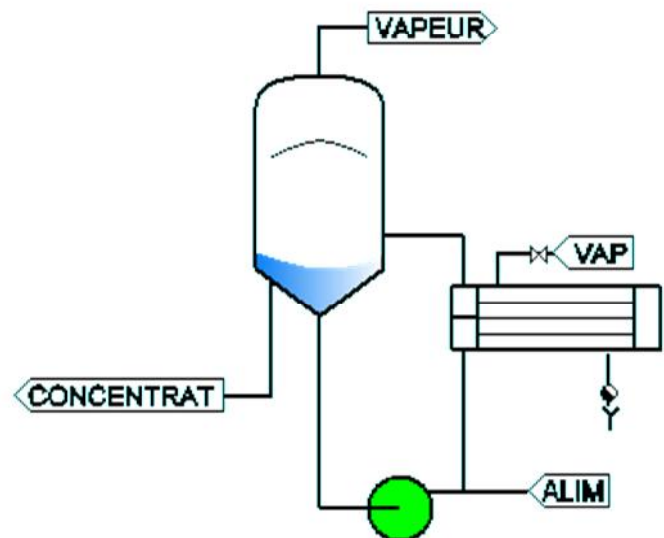
Dans les cas difficiles (viscosité élevée du concentrat, problèmes d'amorçage du thermosiphon, volonté de limiter la vaporisation dans l'échangeur pour cause d'encrassement), on force un débit de circulation élevé dans l'échangeur, ce qui permet également parfois d'obtenir de meilleurs coefficients d'échange.

**Boule de concentration****Exemple 2:** Evaporateurs à double enveloppe

De part leur conception, tout les évaporateurs à double enveloppe ont une surface d'échange limitée.

Ces appareils sont souvent conduits avec des écarts de température importants, d'où des risques de surchauffe locale et d'encrassement. Pour une capacité donnée, le temps de séjour dans ces appareils est plus important que dans les précédents.

**Exemple 3:** autre mode de représentation d'un évaporateur simple effet à rebouilleur externe et à circulation forcée. L'alimentation est préférablement réalisée à l'entrée de l'échangeur (avant ou après la pompe). Le concentrat est soutiré soit par trop plein (débordement), soit en régulation de niveau. Le sommet de l'évaporateur est équipé d'un déflecteur (ou démister) dans le but d'assurer l'élimination des petites gouttelettes de liquide pouvant être entraînées par la vapeur.

**Evaporateur avec rebouilleur vertical à circulation forcée****Evaporateur avec rebouilleur externe horizontal à circulation forcée**

## V. Evaporateur multiple effet

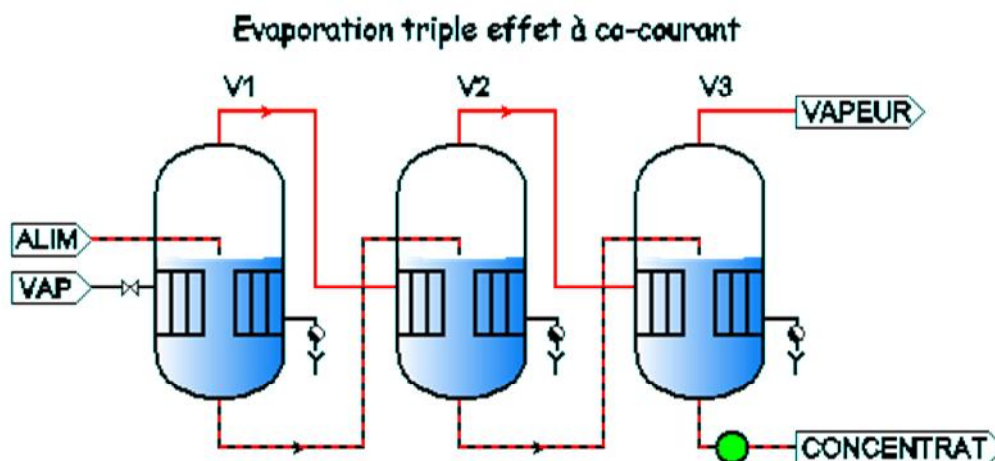
On appelle évaporateur multiple-effet un ensemble d'évaporateurs dans lesquels la vapeur (de solvant) générée dans un évaporateur (i) est réutilisée comme vapeur de chauffage dans l'évaporateur suivant (i+1). Seul le premier évaporateur est chauffé à l'aide de vapeur vive. Ce principe de fonctionnement est obtenu en décalant les pressions de chacun des évaporateurs, de façon à obtenir dans l'évaporateur (i) une vapeur se condensant à une température supérieure à la température d'ébullition de l'évaporateur (i+1) (de 1 à 20°C par exemple).

Ainsi, avec 1 kg de vapeur vive, on peut générer +/-1 kg de vapeur (de solvant) dans le premier effet, lui-même générant +/-1kg de vapeur (de solvant) dans le deuxième effet, et ainsi de suite jusqu'au dernier effet, en général sous vide. Dans une évaporation à n effets, 1 kg de vapeur de chauffe peut ainsi évaporer +/-n kg de vapeur d'évaporation. En pratique, le débit évaporé par évaporateur est plus faible.

L'économie d'une installation d'évaporation multiple effet est le rapport  $(V_1+V_2+...+V_n)/G$ , avec G débit de vapeur de chauffe.

### 1. Evaporation triple effet à co-courant

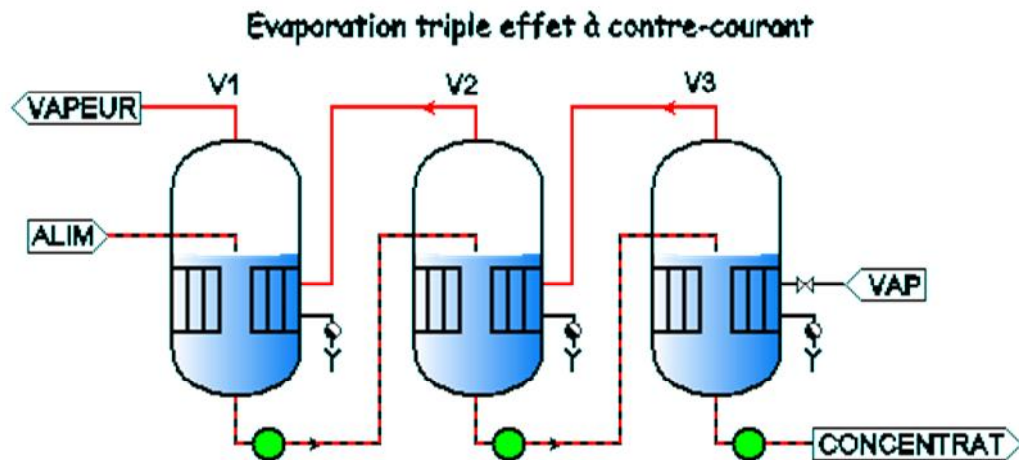
- évaporateur 1er effet à gauche (pression et température la plus élevée)
- évaporateur 3ème effet à droite (pression et température la plus faible, éventuellement sous vide)
- solution la plus concentrée sortant de l'évaporateur à la plus basse température
- minimise le risque de dégradation pour les produits thermosensibles
- peut générer des problèmes si le concentrat est visqueux à faible température



### 2. Evaporation triple effet à contre-courant

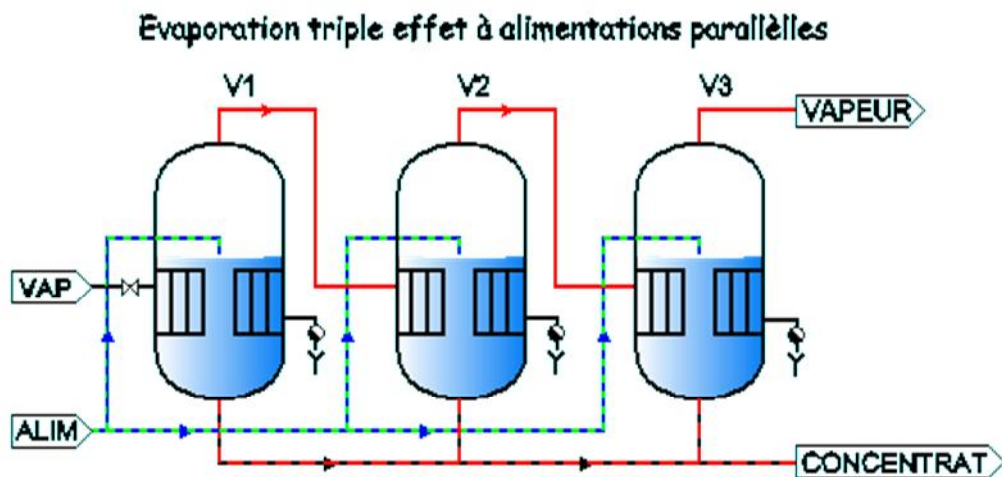
- évaporateur 1er effet à droite (pression et température la plus élevée)
- évaporateur 3ème effet à gauche (pression et température la plus faible, éventuellement sous vide)
- solution la plus concentrée sortant de l'évaporateur à la température la plus élevée
- risque de dégradation pour les produits thermosensibles
- avantageux dans le cas où le concentrat est visqueux à faible température

- nécessité d'une pompe de reprise des concentrats de chaque évaporateur vers le suivant, à pression plus élevée



### 3. Evaporation triple effet à alimentations parallèles

- alimentation de chaque évaporateur réglable indépendamment
- possibilité de régler plusieurs qualité de concentrats



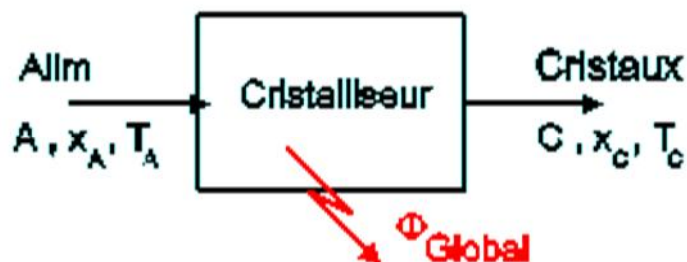
# Chapitre 3 : Cristallisation

## I. Introduction et définitions

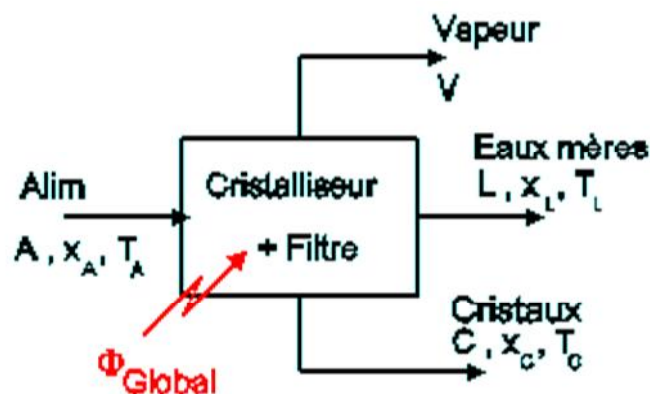
La cristallisation est l'opération qui consiste, à partir d'une solution (solvant+soluté) ou d'un solide fondu, à former un solide cristallisé. Le soluté cristallise en général sous une forme géométrique prédéfinie (cubique, cubique faces centrées, etc...), incluant ou non des molécules de solvant (par ex  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pur ou  $[\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}]$ ). La forme ou formule chimique des cristaux peut dépendre de la température de cristallisation.

On distingue deux types de cristallisation :

- Par **voie sèche** : on part d'un solide fondu, et on opère la cristallisation par refroidissement de ce solide. L'alimentation est un solide fondu (donc un liquide ou une pâte), pur ou mélange de plusieurs constituants. La sortie du procédé est constituée d'une ou plusieurs phases solides.



- Par **voie humide** ou *cristallisation en solution*: le soluté est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé (solidification ordonnée selon une structure régulière) au sein de la solution soit par évaporation de solvant, soit par refroidissement de la solution, soit les deux. En sortie de procédé, on obtient ainsi 2 ou 3 phases: une phase vapeur (constituée de solvant pur), une phase solide cristallisée (qui peut contenir ou non du solvant), et une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous, en général à saturation et appelée "eaux mères" ou "liqueur mère".



Remarque : dans la suite, on ne considère que la cristallisation en solution, ou "voie humide".

Le phénomène de cristallisation en solution n'est pas instantané, il suit une cinétique complexe qui peut se représenter par les deux mécanismes suivants:

**Nucléation (ou germination):** c'est la formation de tout petits cristaux (appelés germes), de quelques dizaines de microns, à partir d'une solution sursaturée. La nucléation se produit spontanément qu'à partir d'un certain taux de sursaturation, qui dépend du sel considéré mais aussi des conditions opératoires (pureté de la solution, contenant, agitation, etc...)

**Grossissement:** la cristallisation se produit à la surface des germes, avec accroissement de leur taille. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la solution rejoigne la courbe d'équilibre. La solution obtenue en fin de cristallisation est ainsi (théoriquement) à exactement à saturation (à la limite de solubilité du sel).

La qualité finale des cristaux formés (taille et répartition) dépend des vitesses de germination et de grossissement.

**Ensemencement:** on appelle ensemencement l'introduction de germes dans une solution sursaturée. Cela permet de déclencher le phénomène de cristallisation (par grossissement des germes) sans attendre la nucléation spontanée, qui n'a lieu qu'à partir d'un certain taux de sursaturation. L'introduction de germes en taille et nombre déterminé permet également d'influencer la qualité des cristaux obtenus en fin de cristallisation (peu de cristaux en nombre et taille importante, ou au contraire beaucoup de cristaux de très petite taille).

**Blindage:** on appelle blindage de la surface d'échange thermique du cristalliseur le phénomène de dépôt de solide cristallisé sur cette surface. Le blindage nuit au coefficient d'échange thermique et conduit à un arrêt pour nettoyage en cas d'accumulation trop importante. Ce phénomène se produit en cas de sursaturation importante de la solution au niveau de la paroi froide, et/ou de faible vitesse de circulation.

**Classification:** on appelle classification le fait de ne soutirer du cristalliseur que les cristaux ayant atteint une certaine dimension. Cette classification est obtenue par une circulation ascendante de la solution au sein du cristalliseur, ce qui permet de ne soutirer en fond que les cristaux ayant une taille telle que leur vitesse limite de chute soit supérieure à la vitesse ascendante. En faisant varier la vitesse de circulation, on peut ainsi régler la taille des cristaux obtenus. Les petits cristaux qui sont entraînés peuvent être recyclés jusqu'à atteindre la taille requise par grossissement, soit être redissous.

## II. Théorie de cristallisation

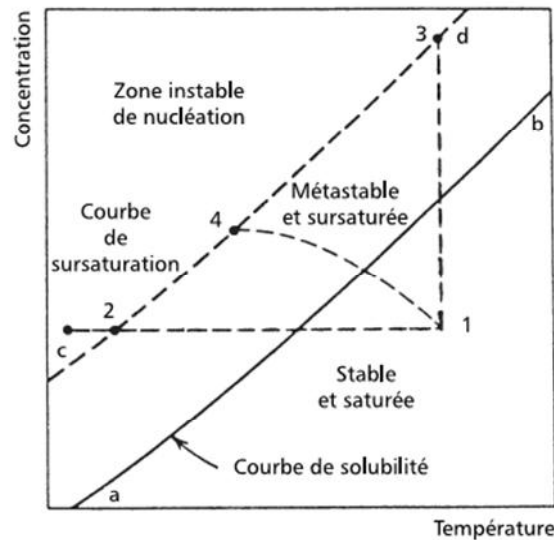
Les paramètres de base dans la cristallisation sont la *concentration* et la *sursaturation*.

### 1. Concentration

Le solide dissous au contact d'une phase liquide constitue le soluté. Pour une température donnée, un solvant (phase liquide) ne peut dissoudre qu'une certaine quantité de solide; exprimée en masse ou nombre de moles, cette quantité correspond à la concentration maximale. On dit que la solution est saturée. La masse maximale de solide qui peut se dissoudre dans 100 g de solvant désigne la solubilité.



La dépendance de la solubilité vis-à-vis de la température est illustrée par la courbe de solubilité qui partage le graphe en deux domaines. À droite de la courbe on a le domaine des solutions non saturées; à gauche, se trouve le domaine des solutions saturées en équilibre avec un excès de solide. On constate que la courbe de solubilité caractérise ainsi l'état de saturation d'une solution.



Le phénomène de dissolution est accompagné par un transfert thermique; la solubilité est appelée normale lorsqu'elle augmente avec la température et inversée lorsqu'elle diminue.

La forme de la courbe de solubilité d'une substance permet de faire le choix de la méthode de cristallisation à utiliser.

## 2. Sursaturation

Afin d'obtenir le produit cristallisé, on doit assurer les conditions pour que la concentration du soluté dans la solution soit plus grande que la solubilité, par conséquent faire apparaître le phénomène de sursaturation.

En définissant la sursaturation par le rapport  $\beta = C/C_s$  (dans l'industrie on utilise plus souvent la différence  $C - C_s$ ), on exprime la force motrice du processus par l'équation :

$$\Delta\mu = kTKs \ln(C/C_s)$$

avec  $\Delta\mu$  la différence de potentiel chimique dans les phases sursaturée et saturée, en J/mol,  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K),  $C$  la concentration de la solution avant cristallisation,  $C_s$  la concentration à saturation (solubilité).

Deux phases sont primordiales dans l'apparition du solide par cristallisation, à savoir :

- **la nucléation ou germination**, qui concerne la formation de germes (naissance des cristaux),
- **la croissance**, relatif à la formation et au développement des cristaux.

La nucléation peut être primaire lorsque l'apparition des germes se fait dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal, ou secondaire, lorsque la solution contient déjà un certain nombre de germes (à partir de



particules solides préexistantes : poussières, verre, etc.) et quand se déclenche une nouvelle vague de nucléation.

La nucléation primaire est dite spontanée (homogène) si les germes se forment à l'intérieur de la solution, ou provoquée (hétérogène) quand, au contraire, ils apparaissent au contact des parois, de l'agitation. La nucléation secondaire, qui n'existe qu'en solution, a lieu à très faible saturation et peut se produire par :

- ensemencement, lorsque les cristaux introduits dans la solution contiennent des microcristaux collés à leur surface,
- brisure des cristaux, suite à l'agitation de la pulpe.

La vitesse de grossissement des cristaux dépend du degré de sursaturation, de la vitesse d'évaporation du solvant, de la vitesse de refroidissement. Maîtrisant la vitesse de production de nouveaux cristaux et le grossissement des cristaux existants, il est possible d'établir les conditions d'obtention du maximum de cristaux d'une taille voulue.

Une vitesse de refroidissement lente donne lieu à une nucléation réduite, c'est-à-dire à la formation d'un petit nombre de germes qui produisent ultérieurement de gros cristaux; au contraire, un refroidissement rapide entraîne une nucléation abondante suivie de la formation de cristaux petits et nombreux.

La courbe *ab* représente l'état de saturation ou le maximum de concentration d'un soluté dans un solvant. En chaque point au-dessous de cette courbe on a un système homogène qui forme une solution en état de non-saturation.

La zone située entre les courbes *ab* et *cd* est la région de sursaturation. Elle représente les systèmes hétérogènes de solutions saturées en équilibre avec un excès de solide. Un système représenté par un point de la zone la plus proche de la courbe de solubilité est en équilibre métastable qui signifie qu'en absence de germe, il ne peut pas cristalliser, mais la présence d'un seul germe suffit à provoquer la germination et par conséquent la formation et le développement de cristaux.

Si la concentration s'élève au-dessus de la courbe *cd*, on pénètre dans une zone de nucléation dite labile où la cristallisation spontanée peut avoir lieu. Cette région peut être atteinte par plusieurs méthodes :

- La solution, au point 1, est refroidie à concentration constante jusqu'au point 2; le solvant est éliminé de manière isothermique jusqu'à ce que le point 3 soit atteint ;
- évaporation adiabatique du solvant, en suivant par exemple le chemin 1 à 4.

Dans l'industrie, toutes ces méthodes sont utilisées de manière courante.

La démarcation entre les deux régions, labile et métastable, est difficile à préciser, car la nucléation dépend de plusieurs facteurs (agitation, vibrations, présence de poussières).

Par ailleurs, la largeur de cette zone est influencée aussi par la température et par l'agitation.

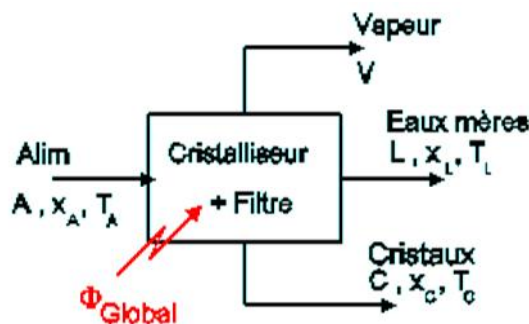
Lorsque le solide forme avec le solvant des combinaisons définies, la courbe de solubilité présente certaines particularités; elle sera composée de plusieurs segments dont chacun correspond à un composé déterminé, substance anhydre ou solvatée. Après avoir dépassé la taille critique, le germe se met à croître aussi longtemps que la solution est sursaturée. Généralement, le cristal est limité par des faces planes, qui

poussent par l'extension latérale de couches, soit par un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle, soit par un mécanisme de croissance par dislocation. Le premier concerne les cristaux parfaits, le second celui des cristaux qui présentent une *dislocation vis* (générée par un cisaillement le long d'une ligne de dislocation dans une partie limitée du cristal).

### III. Bilans matière et énergétique

En cristallisation (voie humide): on considère pour l'ensemble de l'installation, les entrées et sorties suivantes:

- Alimentation: débit  $A$ , titre massique  $x_A$ , température  $T_A$ , enthalpie  $h_A$
- Vapeur (uniquement en cas de cristallisation avec évaporation): débit  $V$ , enthalpie  $h_v$
- Eaux mères: débit  $L$ , titre massique  $x_L$ , température  $T_L$ , enthalpie  $h_L$
- Cristaux (phase solide): débit  $C$ , titre massique  $x_C$ , température  $T_C$ , enthalpie  $h_C$



#### 1. Bilan matière

**Détermination de  $x_A$**  : si l'alimentation est saturée à la température  $T_A$ , et que  $S_A$  en g/100g de solvant est la solubilité à saturation à la température  $T_A$  lue sur la courbe de solubilité, on détermine  $x_A$  par:

$$x_A = \frac{S_A}{100 + S_A}$$

Dans les autres cas  $x_A$  est donné.

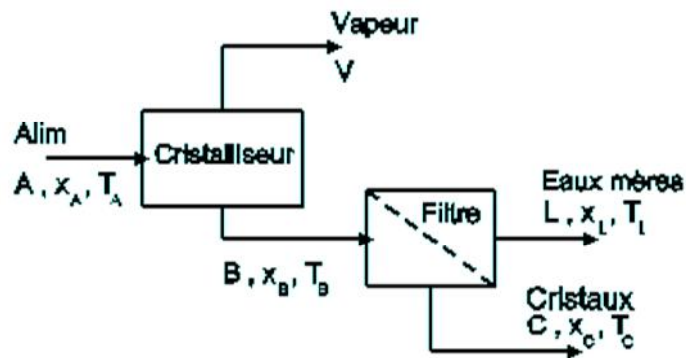
**Détermination de  $x_L$**  : les eaux mères sont dans le cas général considérées comme saturées à la température de cristallisation  $T_L$ . Soit  $S_L$  en g/100g de solvant la solubilité à saturation à la température  $T_L$ , on détermine  $x_L$  par:

$$x_L = \frac{S_L}{100 + S_L}$$

**Détermination de  $x_C$**  : dans le cas où les cristaux sont formés du sel non hydraté, leur titre est soit 100%, soit il est donné en tenant compte des eaux mères mouillant encore le solide. Dans le cas où les cristaux sont hydratés, leur titre massique est calculé comme le rapport des masses molaires du sel sur la masse molaire du sel hydraté. Par exemple, pour le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  décahydraté, on prend:

$$x_C = M[\text{Na}_2\text{SO}_4] / (M[\text{Na}_2\text{SO}_4] + 10 \times M[\text{H}_2\text{O}]) = 142 / (142 + 10 \times 18) = 44.1\%$$

## a. Cristallisation standard sans recyclage



Les bilans peuvent être écrits sur le cristalliseur seul sans séparation des phases solide et liquide, ou sur l'ensemble cristalliseur - filtre (ou autre appareil de séparation)

Bilan matière global:  $A = V + L + C$

Bilan matière en sel:  $A x_A = L x_L + C x_C$

En cas de cristallisation par évaporation, V est déterminé par le bilan énergétique.

En cristallisation par refroidissement,  $V = 0$ .

On écrit alors:  $L = A - C$

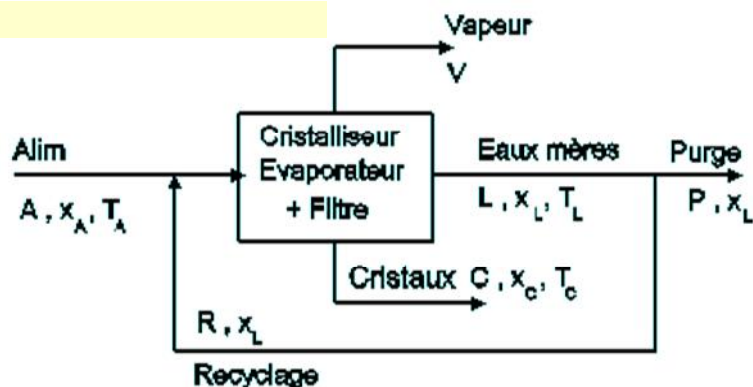
d'où  $A x_A = A x_L - C x_L + C x_C$

soit  $C = \frac{A(x_A - x_L)}{(x_C - x_L)}$

Le rendement de cristallisation s'écrit

$$\eta = \frac{C x_C}{A x_A}$$

## b. Cristallisation avec recyclage



Ci-dessus le schéma de principe d'une cristallisation avec recyclage partiel des eaux mères. Ce recyclage est intéressant dans une cristallisation avec évaporation, car il permet d'augmenter le rendement global de cristallisation, jusqu'à 100% en l'absence de purge. La purge sert à éviter l'accumulation d'impuretés insolubles présentes dans la solution d'alimentation.

Bilan matière global:  $A = V + P + C$

Bilan matière en sel:  $A x_A = P x_L + C x_C$

V est déterminé par le bilan énergétique. Si la purge P est fixée, on a:

$$C = A - V - P$$

Ou 
$$C = \frac{A x_A - P x_L}{x_C}$$

Le rendement de cristallisation s'écrit :

$$\eta = \frac{C x_C}{A x_A}$$

$\eta = 100\%$  si  $P = 0$

## 2. Bilan énergétique

Les effets thermiques à prendre en compte lors d'une cristallisation sont:

- le flux énergétique à enlever à la solution pour la refroidir (cristallisation par refroidissement)
- le flux énergétique consécutif à la vaporisation d'une partie du solvant (pris sur l'enthalpie de la solution, donc entraînant son refroidissement, ou apporté par une source externe tel un réchauffeur à la vapeur)
- le flux énergétique correspondant à la cristallisation (passage du soluté dissous en phase liquide à une structure solide ordonnée, ou cristallisation d'un composé pur), qui est fourni à la solution si la cristallisation est exothermique, ou pris à la solution si endothermique (moins fréquent).

**Equation générale de bilan d'énergie:**

$$A h_A + \phi_{\text{global}} = C h_C + L h_L + V h_V + \text{pertes}$$

avec  $\phi_{\text{global}}$  flux fourni au cristalliseur-évaporateur.

Remarque : dans une cristallisation par évaporation-refroidissement, on peut écrire en simplifiant que le flux de chaleur à éliminer (ou à apporter) correspond au flux nécessaire au refroidissement de la solution, à la chaleur dégagée par la cristallisation, auquel il faut retrancher la chaleur emportée par la vaporisation du solvant si applicable, soit :

$$\phi_{\text{global}} = \phi_{\text{refroidissement}} + \phi_{\text{évaporation}} + \phi_{\text{cristallisation}}$$

$\Phi_{\text{refroidissement}} = A C_{pA} (T_L - T_A)$  (si  $< 0$ , cédé) ( $C_{pA}$  désigne la chaleur massique à pression constante)

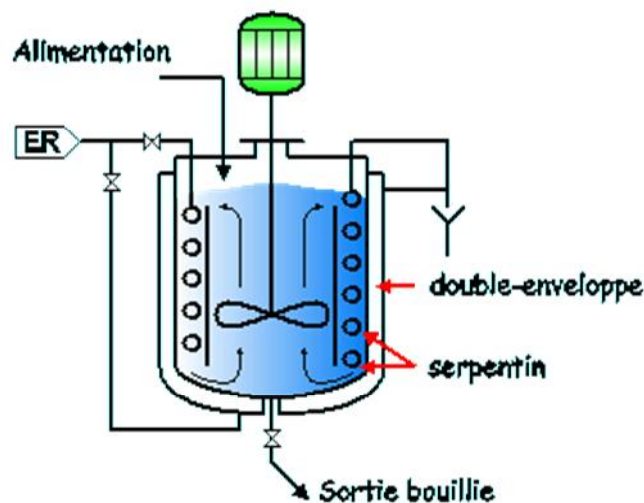
$\Phi_{\text{évaporation}} = V L_v$  ( $> 0$ , reçu ou pris sur la solution) ( $L_v$  désigne la chaleur latente de vaporisation)

$\Phi_{\text{cristallisation}} = C x_c (\Delta H_c) / M_{\text{SEL}}$  (si  $< 0$ , cristallisation exothermique) ( $\Delta H_c$  est la chaleur molaire de cristallisation ;  $M_{\text{SEL}}$  est la masse molaire du sel cristallisé)

## IV. Technologie

Vu la complexité des procédés utilisés pour la cristallisation, on peut trouver divers types d'appareils. Dans ce paragraphe on présente quelques types de cristalliseurs industriels.

### 1. Cristalliseur par refroidissement simple

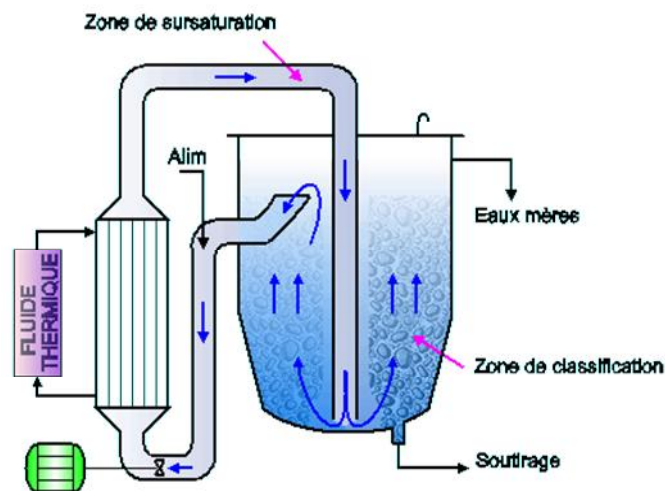


- cuve avec double-enveloppe et/ou serpentin d'échange thermique alimentés en fluide de refroidissement (eau, eau glycolée ou saumure pour des niveaux de température inférieurs)
- agitation avec baffles pour forcer la circulation vers le serpentin et la paroi du cristalliseur
- alimentation directe dans la cuve, contenant la bouillie (eaux mères + cristaux en suspension)
- refroidissement de l'alimentation par contact direct avec la bouillie
- cristallisation avec un taux de sursaturation faible si fonctionnement en continu.
- fonctionne en continu ou en discontinu

### 2. Cristalliseur par refroidissement et classification type OSLO

- Reprise de la solution saturée vers le haut de la cuve, mélange avec l'alimentation, et pompage vers le réfrigérant
- Refroidissement de la solution dans un échangeur à l'aide d'un fluide thermique adapté (eau glycolée, saumure...)
- En sortie d'échangeur, la solution est légèrement sursaturée, sans pour autant amorcer la cristallisation (faible temps de séjour et faible sursaturation, d'où peu de germination)

- Introduction de la solution refroidie en fond de cuve du cristalliseur, de façon à provoquer un courant ascendant dans la cuve
- Grossissement des cristaux dans la cuve avec classification par la taille dans la zone de circulation ascendante
- Les cristaux ayant atteint une taille suffisante décantent malgré le courant ascendant et sont soutirés en fond d'appareil
- Les cristaux n'ayant pas suffisamment grossi pour décanter stagnent dans la zone de nourrissage, ou sont recyclés vers le réfrigérant avec la solution saturée.
- Les eaux mères peuvent être soutirées dans la zone supérieure du cristalliseur, ou en mélange avec les cristaux dans le fond de la cuve
- Le débit de circulation permet de régler la taille des cristaux soutirés.

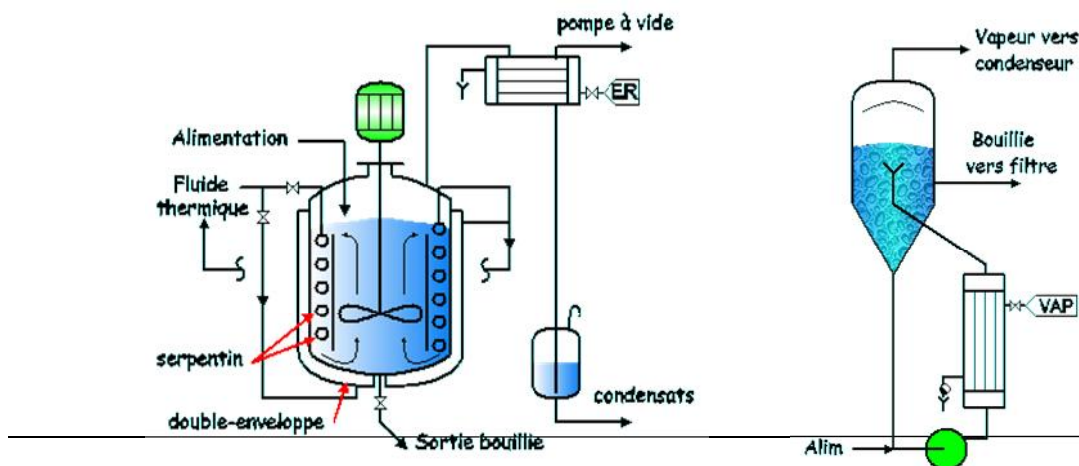


### 3. Cristalliseur par évaporation isotherme

La cristallisation est obtenue en concentrant la solution par évaporation au delà de la saturation.

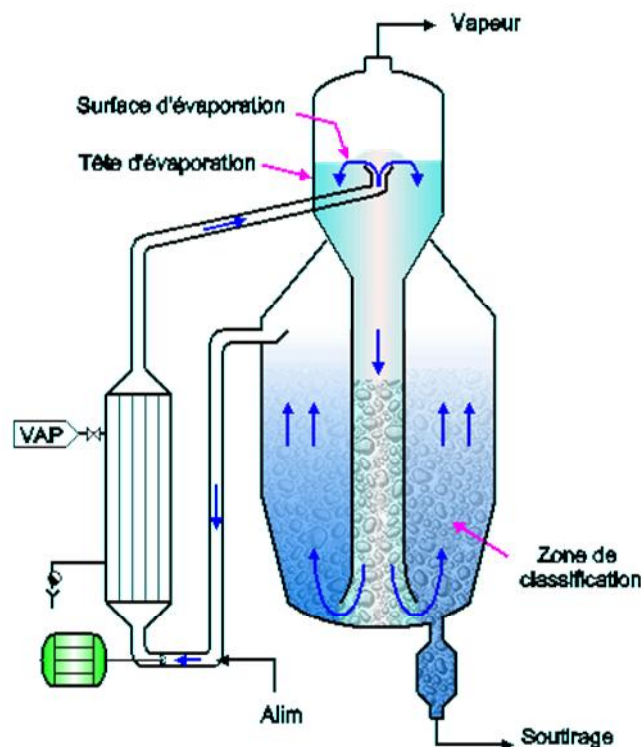
L'évaporation à l'ébullition peut se faire à pression atmosphérique, donc avec une température élevée et une solubilité élevée. Les solutions doivent alors être fortement concentrées.

Il est souvent plus intéressant de réaliser une évaporation à l'ébullition sous vide, ce qui permet d'abaisser considérablement la température et donc la solubilité. L'opération sous vide permet ainsi des productions de cristaux importantes à partir de solutions moyennement concentrées.



#### 4. Cristalliseur-évaporateur Krystal

- Reprise de la solution saturée vers le haut de la cuve de cristallisation, mélange avec l'alimentation, et pompage vers le rebouilleur
- Surchauffe ou vaporisation partielle de la solution dans un échangeur à l'aide de vapeur d'eau
- Détente et évaporation de la solution dans la tête d'évaporation de l'appareil.
- Retour de la solution concentrée et sursaturée par une jambe plongeant au fond de la cuve de cristallisation, de façon à provoquer un courant ascendant dans la cuve
- Grossissement des cristaux dans la cuve avec classification par la taille dans la zone de circulation ascendante
- Les cristaux ayant atteint une taille suffisante décantent malgré le courant ascendant et sont soutirés en fond d'appareil
- Les cristaux n'ayant pas suffisamment grossi pour décanter stagnent dans la zone de nourrissage, ou bien sont recyclés vers le rebouilleur avec la solution saturée.
- Les eaux mères peuvent être soutirées dans la zone supérieure du cristalliseur, ou en mélange avec les cristaux dans le fond de la cuve
- Le débit de circulation permet de régler la taille des cristaux soutirés.



# TD 1 : Distillation

## Exercice 1 : Distillation d'un mélange eau - méthanol: bilans et constructions

On considère un mélange binaire eau - méthanol de titre massique 40% en méthanol, que l'on distille en continu à un débit de  $400 \text{ kg.h}^{-1}$ . Les titres massiques du distillat et du résidu sont  $x_D=90\%$  et  $x_W=5\%$ .

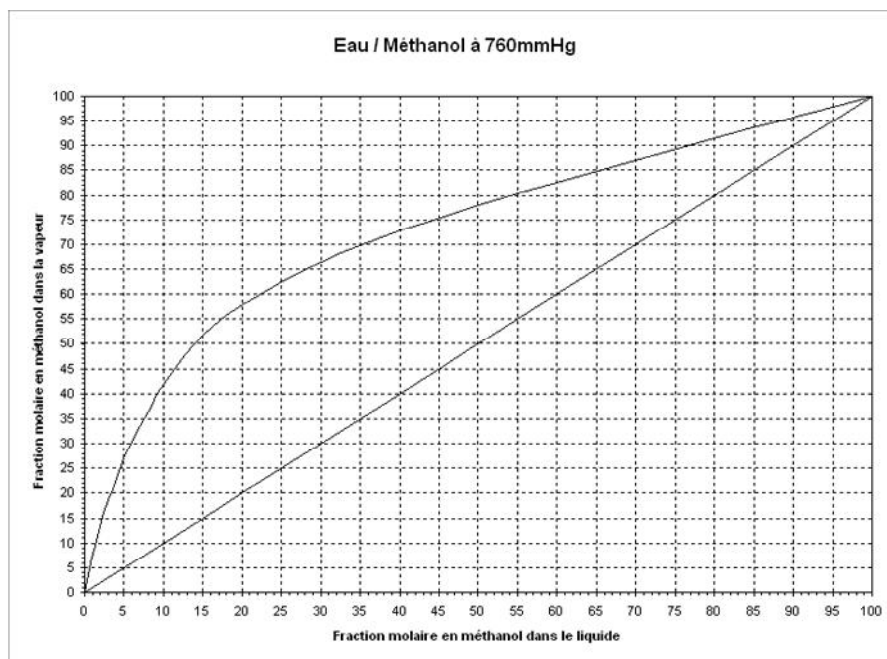
- 1°) Calculer les titres molaires  $x^{\text{mol}}$  de l'alimentation, du distillat et du résidu.
- 2°) Déterminer le nombre de plateaux théoriques minimum pour réaliser la séparation demandée.
- 3°) Déterminer le taux de reflux minimum à appliquer pour réaliser la séparation.
- 4°) Calculer par bilan matière les débits massiques de distillat et de résidu.
- 5°) En considérant un taux de reflux de 1.2, déterminer le nombre d'étages théoriques pour réaliser la séparation, ainsi que le plateau d'alimentation (le bouilleur est noté n°1).

Pour la suite, prendre  $NET=7=6+\text{bouilleur}$  si on a pas répondu à la question 5°)

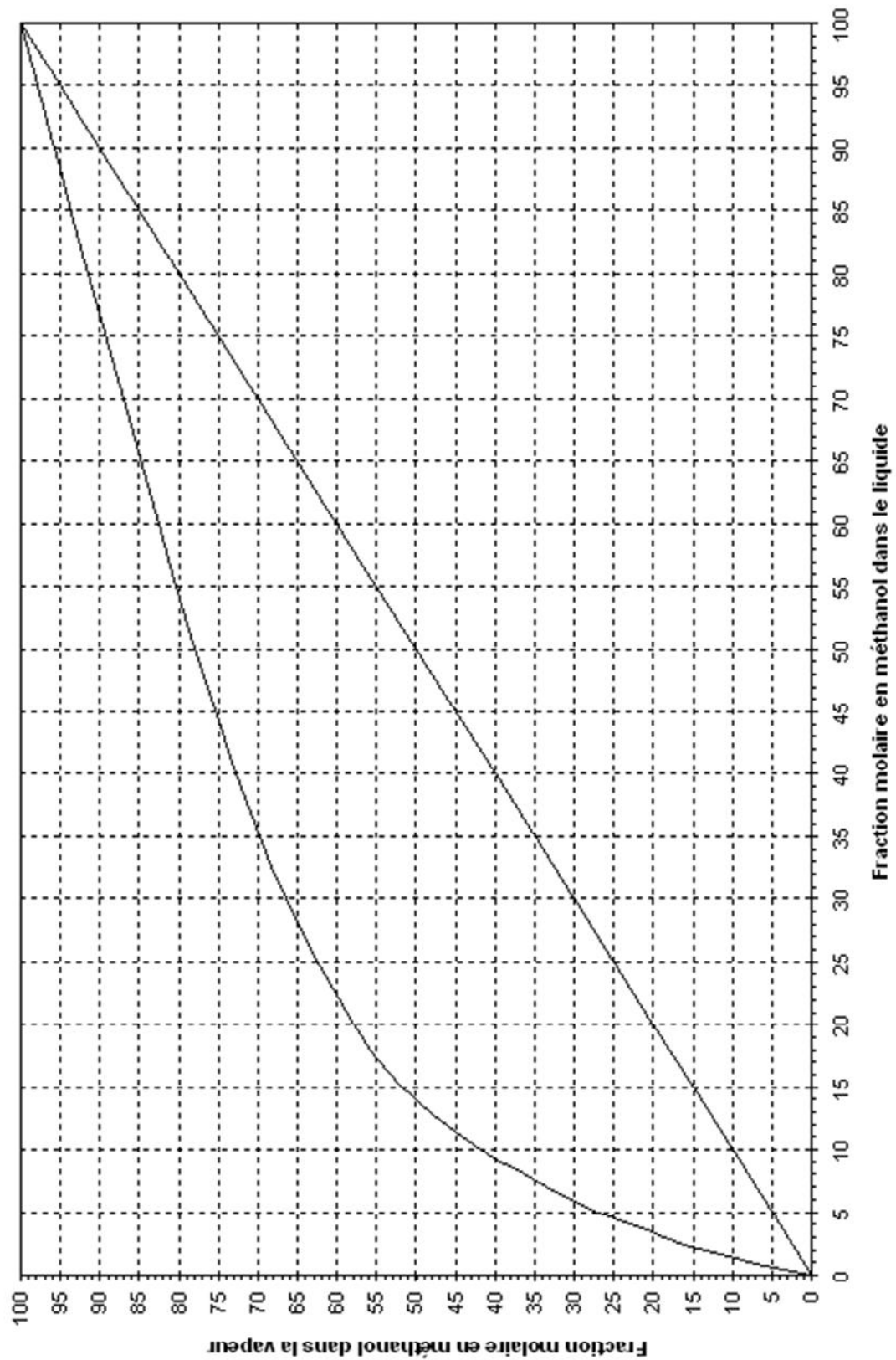
- 6°) Déterminer la hauteur de garnissage de la zone d'épuisement et de la zone d'enrichissement si la HEPT (Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique) est 25 cm.
- 7°) Déterminer le nombre de plateaux réels à installer si leur efficacité est 80%.

### Données:

- Courbe d'équilibre liquide - vapeur,
- Méthanol:  $M_{\text{méthanol}}=32 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{eb}}=64.5^\circ\text{C}$  sous 1 atm,  $L_v=1098 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , toxique, dangereux et inflammable,
- Eau:  $M_{\text{eau}}=18 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{eb}}=100^\circ\text{C}$  sous 1atm,  $P(\text{bar abs})=(\theta/100)^4$ ,  $L_v=2535-2.9\times\theta$  en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ , avec  $\theta$  en  $^\circ\text{C}$ .





**Eau / Méthanol à 760mmHg**

## Exercice 2 Distillation d'un mélange propanol-1 - isopropanol: bilan thermique

On considère la distillation en continu sous pression atmosphérique d'un mélange propanol-1 - isopropanol fonctionnant dans les conditions suivantes: alimentation  $F=5.0 \text{ kg.h}^{-1}$ , résidu  $W=3.0 \text{ kg.h}^{-1}$ , distillat  $D=2.0 \text{ kg.h}^{-1}$ , taux de reflux  $R=1.5$ , titres massiques en isopropanol  $x_F=39\%$ ,  $x_D=96\%$ ,  $x_W=1\%$ .

1°) Vérifier les bilans matières global et partiel de la distillation.  
2°) Déterminer, en  $\text{kJ.h}^{-1}$ , les flux de chaleur suivants:

- flux à fournir au préchauffeur pour alimenter en liquide bouillant ( $90^\circ\text{C}$ ), sachant que le bac d'alimentation est à  $20^\circ\text{C}$ ,
- flux à évacuer au condenseur en considérant que les condensats sortent à leur point d'ébullition,
- flux à fournir au bouilleur, en considérant la colonne comme adiabatique.

3°) Calculer le débit d'eau de refroidissement au condenseur si celle-ci rentre à  $11^\circ\text{C}$  et sort à  $13^\circ\text{C}$ .

4°) Calculer l'intensité électrique à appliquer si le rebouillage est assuré par une épingle électrique et si la tension utilisée est  $220\text{V}$ .

**Données:** propanol-1  $Lv_1=690.7 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $Cp_1=2.39 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ , isopropanol ou propanol-2  $Lv_2=664 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $Cp_2=2.69 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . Température d'ébullition de l'alimentation:  $90.0^\circ\text{C}$ . Enthalpies massiques:  $h_F=225.6 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $h_D=221.5 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $h_W=232.1 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , vapeur de tête  $h_v=886.5 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $Cp_{\text{eau}}=4.18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ .

## Exercice 3 Récupération de Méthanol

On souhaite récupérer le méthanol d'une solution aqueuse par distillation en continu dans une colonne à garnissage fonctionnant sous pression atmosphérique ( $1.013 \text{ bars}$ ). On alimente la colonne avec  $50\text{kg.h}^{-1}$  de la solution aqueuse. Le taux de reflux est  $R=3$ . Les titres massiques en méthanol sont de 90% dans le distillat, de 7% dans le résidu, et de 37% dans la solution d'alimentation.

### 1°) Bilan matière

- Calculer le débit massique du distillat et du résidu.
- En déduire le rendement de récupération du méthanol.

### 2°) Conversion et construction de Mc Cabe et Thiele

a) Détermination des conditions d'alimentation et de soutirages

- Calculer les titres molaires en méthanol de l'alimentation, du distillat et du résidu.
- Comment s'appellent les courbes (1) et (2) de l'annexe 1?
- Déterminer les températures d'ébullition des liquides d'alimentation et de soutirage (distillat et résidu).

b) Détermination de la hauteur de la colonne

- Déterminer le nombre de plateaux théoriques que devra comporter la colonne.
- Déterminer les hauteurs de garnissage au-dessus et au-dessous de l'alimentation si la hauteur équivalente à un plateau théorique est  $HEPT=50 \text{ cm}$ .

### 3) Bilan thermique

On supposera que le débit de distillat est de  $18 \text{ kg.h}^{-1}$  et celui de résidu de  $32\text{kg.h}^{-1}$ . On

supposera de plus que la colonne est adiabatique, et qu'il y a 5% de pertes thermiques au niveau du bouilleur. Le chauffage est assuré par de la vapeur d'eau saturante sous 5 bar relatifs. On suppose que les condensats sont évacués à leur température de changement d'état.

- Calculer la chaleur latente de vaporisation des vapeurs de tête (mélange méthanol-eau à 90%)
- Calculer le débit de vapeur de tête à condenser
- Calculer la puissance thermique à évacuer au condenseur.
- Calculer la puissance thermique à fournir au bouilleur.
- Calculer le débit de vapeur de chauffage à utiliser.

#### Données:

Courbe d'équilibre liquide vapeur,

Méthanol:  $M_{\text{méthanol}}=32\text{g.mol}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{eb}}=64.5^\circ\text{C}$  sous 1 atm,  $L_v=1098\text{ kJ.kg}^{-1}$ , toxique, dangereux et inflammable,

Eau:  $M_{\text{eau}}=18\text{g.mol}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{eb}}=100^\circ\text{C}$  sous 1atm,  $P(\text{bar abs})=(\theta/100)^4$ ,  $L_v=2535-2.9\times\theta$  en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ ,  $\theta$  en  $^\circ\text{C}$ ,

Enthalpies massique: distillat:  $188.6\text{ kJ.kg}^{-1}$ , Résidu:  $395\text{ kJ.kg}^{-1}$ , Alimentation:  $279\text{ kJ.kg}^{-1}$ .

On admettra que les enthalpies massique de vaporisation sont identiques dans le cas de liquides purs (eau ou méthanol) et dans le cas de mélanges (mélanges idéaux).

### Exercice 4 Rectification du mélange Benzène-Toluène : Bilans

On désire rectifier en continu  $10\text{t.h}^{-1}$  d'un mélange à 80% poids de benzène et 20% poids de toluène, de façon à obtenir un distillat à 98% poids de benzène et un résidu à 97% de toluène avec un taux de reflux de 4.

1°) Etablir le bilan matière des divers courants et les représenter sur un schéma de principe.

2°) Déterminer le nombre de plateaux théoriques (ou Nombre d'Etages Théoriques NET) dans le cas où l'alimentation est préchauffée à son point d'ébullition.

3°) Etablir le bilan énergétique de la colonne, et déterminer le débit d'eau de refroidissement au condenseur et le débit de vapeur de chauffe dans les conditions suivantes:

- l'eau de refroidissement rentre à  $15^\circ\text{C}$  et sort à  $60^\circ\text{C}$ ,
- le distillat est obtenu à  $38^\circ\text{C}$ ,
- la vapeur de chauffe a une pression effective de 1.5 bar.

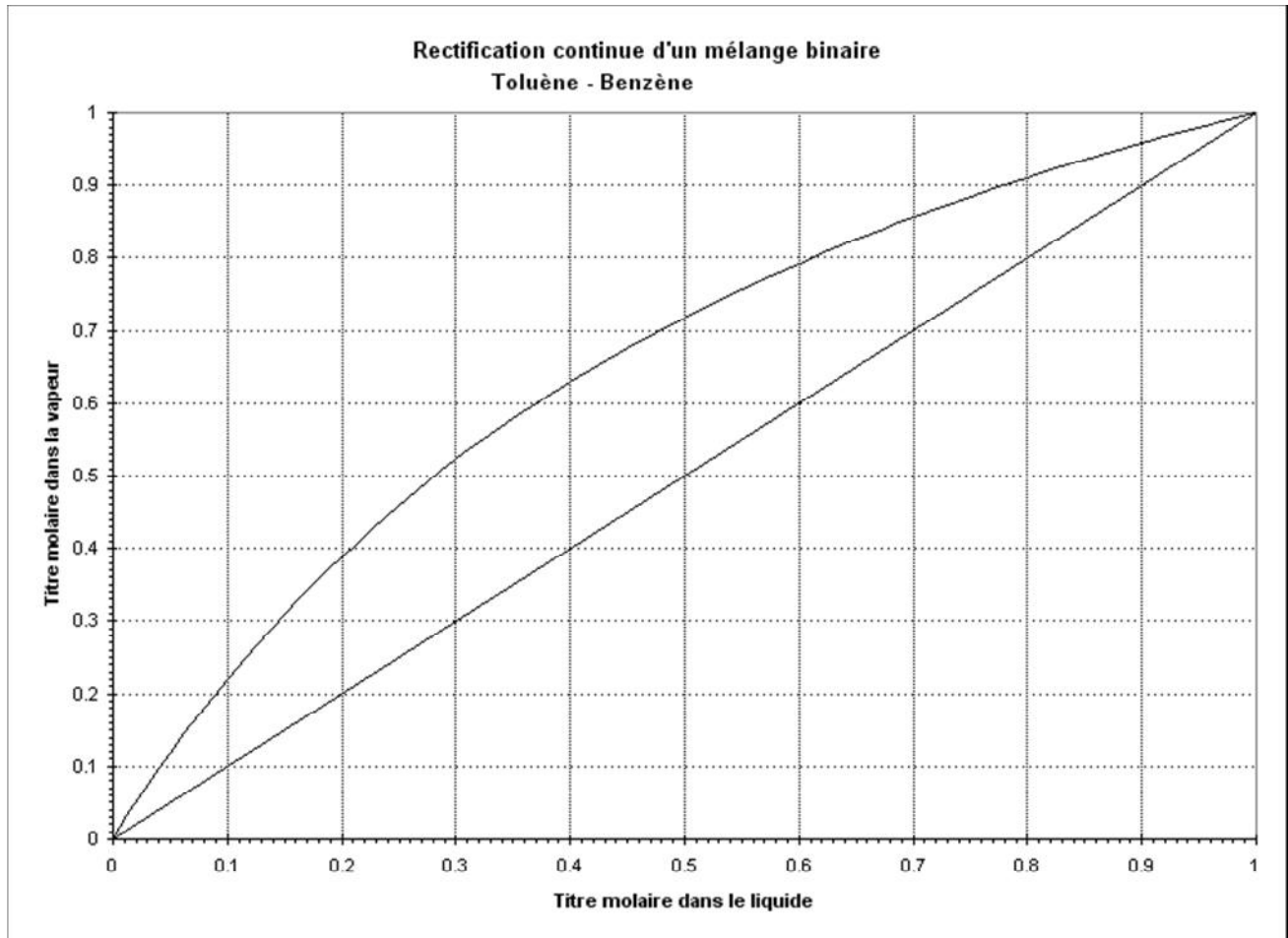
4°) Déterminer le NET (Nombre d'Etages Théoriques) et le débit de vapeur de chauffe pour un taux de reflux de 1.4. Comparer R/Rmin dans les deux cas, et discuter du compromis coût de fonctionnement - coût d'investissement.

#### Données:

- enthalpie massique de l'alimentation à son point d'ébullition  $h_F=153.4\text{ kJ.kg}^{-1}$ ,
- enthalpie massique du résidu à son point d'ébullition  $h_W=200.6\text{ kJ.kg}^{-1}$ ,
- enthalpie massique du reflux et du distillat à  $38^\circ\text{C}$   $h_D=66.9\text{ kJ.kg}^{-1}$ ,
- enthalpie massique des vapeurs saturantes en tête de colonne  $H_V=539.2\text{ kJ.kg}^{-1}$ ;
- pour la vapeur d'eau,  $P=(\theta/100)^4$  et  $L_v=2535-2.9\theta$  en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ ,  $P$  en atm et  $\theta$  en  $^\circ\text{C}$ .
- $M_{\text{benzène}}=78\text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{toluène}}=92\text{g.mol}^{-1}$ .

Equilibre liquide-vapeur:

- équation d'Antoine:  $\log(P^\circ) = A - B/(C + \theta)$ ,  $P^\circ$  pression de vapeur saturante en mmHg et  $\theta$  température en  $^\circ\text{C}$ , avec pour le benzène  $A=6.90565$ ,  $B=1211.033$ ,  $C=220.790$ , et pour le toluène  $A=6.95464$ ,  $B=1344.8$ ,  $C=219.482$ ,
- ou courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange Benzène-Toluène,
- ou volatilité relative benzène/toluène  $\alpha=2.55$ .



### Exercice 5 Rectification continue d'un mélange propanol-1 -propanol-2

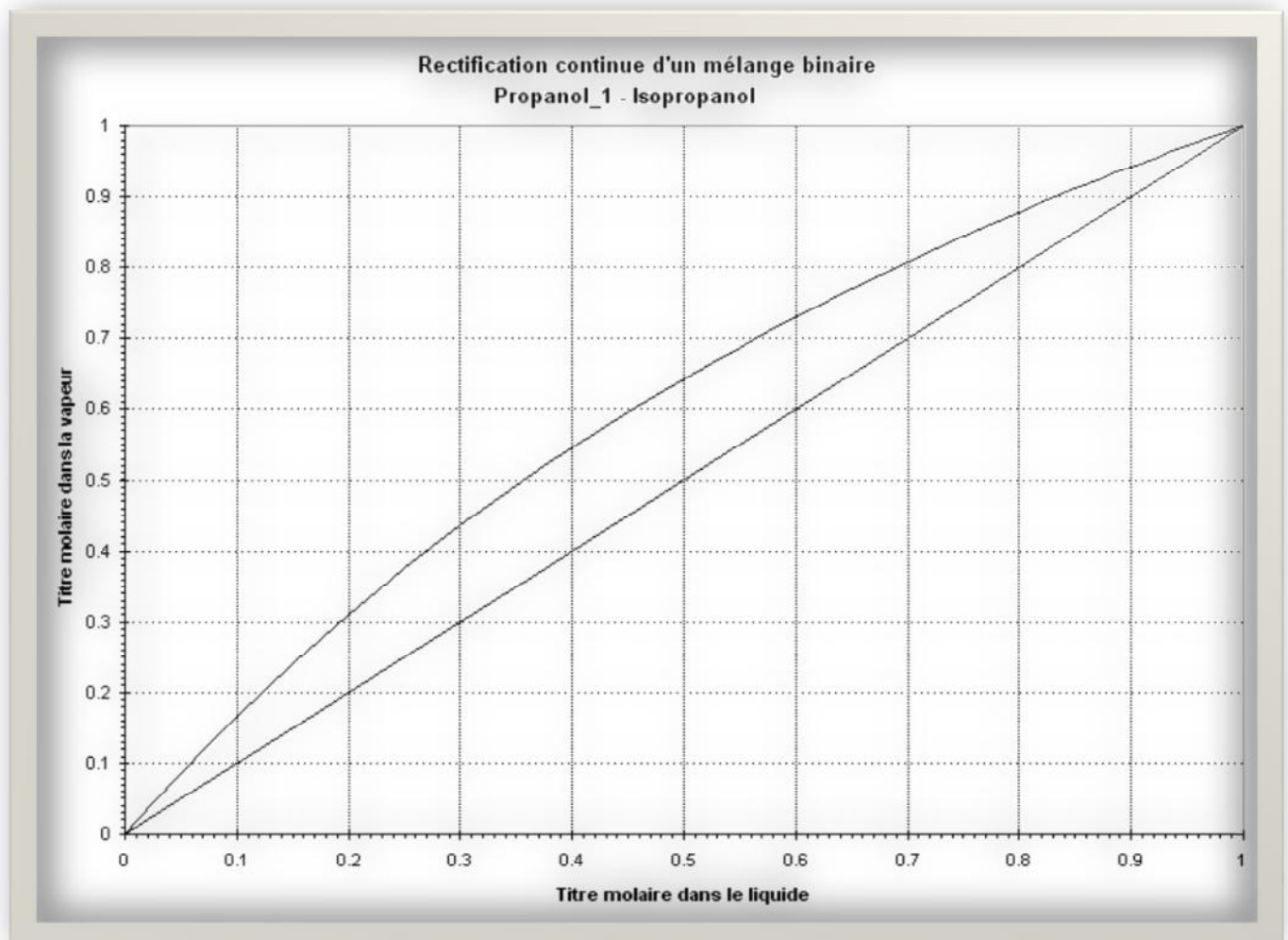
On relève sur la colonne de rectification continue pilote d'un atelier les conditions opératoires suivantes:

- débit d'alimentation  $F=4200 \text{ g.h}^{-1}$ ,
- titre molaire en propanol-2 de l'alimentation  $x_F^{\text{mol}}=30\%$ ,
- titre molaire du distillat  $x_D^{\text{mol}}=55\%$ ,
- titre molaire du résidu  $x_W^{\text{mol}}=10\%$ ,
- taux de reflux  $R=1,4$ .

- 1°) Déterminer le nombre d'étage minimum pour réaliser cette séparation (à reflux total).
- 2°) Déterminer le taux de reflux minimum pour réaliser cette séparation.
- 3°) Pour le taux de reflux appliqué de 1.4, déterminer les débits de distillat et résidu D et W, le NET et le plateau d'alimentation.
- 4°) Calculer  $\Phi_C$  le flux de chaleur à enlever au condenseur en négligeant le sous-refroidissement. Calculer également le terme de variation d'enthalpie des flux de matières  $F_H - D h_D - W h_W$ . En déduire  $\Phi_B$  le flux de chaleur à fournir au bouilleur, et l'intensité à appliquer si le rebouillage est assuré par une épingle électrique alimentée en 220V. Commenter.
- 5°) On souhaite modifier les réglages pour obtenir un distillat à 80% molaire en propanol-2. Déterminer le nombre d'étage minimum et le reflux minimal pour cette nouvelle séparation. Déterminer, pour un taux de reflux de 4, les débits D et W, le NET et le plateau d'alimentation.

### Données:

volatilité relative  $\alpha_{(pol2-pol1)} = 1.8$  ou courbe d'équilibre,  $Lv_1 = 690.7 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $Cp_1 = 2.39 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ ,  $Lv_2 = 664 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $Cp_2 = 2.69 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . Température d'ébullition du mélange en fonction du titre molaire en propanol-2: (0%, 97.4°C), (10%, 95.2°C), (30%, 91.7°C), (55%, 88°C), (80%, 84.5°C), (100%, 82.4°C).



## TD 2 : Evaporation

### Exercice 1 : Concentration simple $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Un évaporateur à simple effet concentre 1 tonne par heure desolution aqueuse de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 10% en poids, de manière à obtenir une solution à 30% en poids. Calculer la quantité de solution à 30% obtenue et la quantité d'eau évaporée.

### Exercice 2 : Concentration d'une solution de sel

On souhaite concentrer à 2% une solution de sel dans de l'eau initialement à 1%. La solution à 1% est alimentée à 50°C sous 1 bar dans un évaporateur. Elle sort concentrée de l'évaporateur à 1 bar et à son point d'ébullition. Le restant d'eau est éliminé sous forme de vapeur saturante à 1 bar. La chaleur nécessaire à l'évaporation est amenée par de la vapeur saturante sous 2 bars condensant à l'intérieur d'un serpentín. En admettant que les deux solutions salines aient les mêmes propriétés thermiques que l'eau pure, calculer la quantité de vapeur 2 bars à condenser pour évaporer 1 kg d'eau.

On admettra également que la capacité calorifique de l'eau est constante entre 0 et 100°C, et égale à 4.18 kJ.kg<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>.

On utilisera les tables de la vapeur ou les formules  $P_{\text{vap}} = (\theta_{\text{eb}}/100)^4$  et  $L_v(\theta_{\text{eb}}) = 2535 - 2.9 \theta_{\text{eb}}$  en kJ.kg<sup>-1</sup>,  $P_{\text{vap}}$  en bar a et  $\theta_{\text{eb}}$  en °C, valables pour l'eau.

Extrait des tables de la vapeur d'eau saturante				
Pression bar absolus	Température °C	Enthalpie vapeur kJ.kg <sup>-1</sup>	Chaleur latente kJ.kg <sup>-1</sup>	Enthalpie liquide kJ.kg <sup>-1</sup>
0.04	29	2553.3	2432.3	121.36
1.00	99.63	2673.8	2266.5	417.33
1.50	111.37	2691.6	2224.7	466.95
2.00	120.33	2704.6	2200.1	504.52
3.00	133.54	2723.2	2161.9	561.2

### Exercice 3 : Concentration d'une solution de sucre

On concentre, dans un évaporateur continu fonctionnant sous pression atmosphérique, 5 t.h<sup>-1</sup> d'une solution de sucre à 10% massique et 20°C, en une solution à 50% massique et 100°C. L'alimentation est faite directement dans l'évaporateur. L'énergie nécessaire à l'opération est apportée par un rebouilleur externe à circulation forcée alimenté par de la vapeur de chauffe dont la chaleur latente de vaporisation vaut 2740 kJ.kg<sup>-1</sup>.



- 1°) Calculer la quantité d'eau à éliminer sous forme vapeur dans l'évaporateur,
- 2°) Calculer la quantité d'énergie à fournir à l'évaporateur,
- 3°) Calculer la quantité de vapeur de chauffe nécessaire à l'opération.

**Données:**

- capacité thermique à pression constante de l'alimentation:  $3.80 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- chaleur latente de vaporisation dans l'évaporateur:  $2259 \text{ kJ.kg}^{-1}$

**Exercice 4 : Concentration d'une solution de sucre**

On concentre  $2500 \text{ kg.h}^{-1}$  d'une solution de sucre de 7% et  $20^\circ\text{C}$  dans un évaporateur continu. L'évaporateur est muni d'un rebouilleur à circulation forcé et fonctionne sous pression atmosphérique. On obtient en sortie une solution à 35% massique et à  $100^\circ\text{C}$ .

- 1°) Calculer la quantité d'eau à éliminer sous forme vapeur dans l'évaporateur.
- 2°) Calculer la quantité d'énergie à fournir à l'appareil, en  $\text{kJ.h}^{-1}$ .
- 3°) Calculer la quantité de vapeur d'eau de chauffage nécessaire à l'opération.

**Données:**

- Capacité thermique à pression constante de l'alimentation:  $4.00 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à  $100^\circ\text{C}$ :  $2259 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- 1 kg de vapeur de chauffage libère 2740 kJ.

**Exercice 5 : Concentration d'une solution de sucre**

Dans une unité de production de soude par électrolyse, on dispose d'un débit de 16 tonnes par jour d'une solution de soude à  $30^\circ\text{C}$  et 35% qu'on doit concentrer à 50% dans un évaporateur sous vide de telle sorte que l'évaporation ait lieu à  $30^\circ\text{C}$ .

- 1°) Calculer l'eau à évaporer en  $\text{kg.h}^{-1}$ ,
- 2°) Calculer le débit de vapeur 7 bars nécessaire pour cette évaporation sachant que le fluide caloporteur sort du système sous forme de condensats à  $99.63^\circ\text{C}$  (sous une pression supposée égale à 1 bar),
- 3°) Refaire ce calcul en supposant un rendement thermique de 80%.

**Données:**

- tables de la vapeur
- chaleur latente de vaporisation de l'eau:  $2429.9 \text{ kJ.kg}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$



Extrait des tables de la vapeur d'eau saturante				
Pression bar absolu	Température °C	Enthalpie vapeur kJ.kg <sup>-1</sup>	Chaleur latente kJ.kg <sup>-1</sup>	Enthalpie liquide kJ.kg <sup>-1</sup>
0.04	29	2553.3	2432.3	121.36
1.00	99.63	2673.8	2266.5	417.33
1.50	111.37	2691.6	2224.7	466.95
2.00	120.33	2704.6	2200.1	504.52
3.00	133.54	2723.2	2161.9	561.2
4.00	143.63	2736.5	2132.1	604.4
5.00	151.85	2746.8	2107.0	639.9
6.00	158.84	2755.2	2085.1	670.1
7.00	164.96	2762.1	2065.4	696.7
8.00	170.41	2768.0	2047.5	720.6
9.00	175.36	2773.1	2030.8	742.2
10.0	179.86	2777.5	2015.3	762.2

### Exercice 6 : Evaporation double effet à co-courant

On considère une évaporation à double effet à co-courant alimentée par 1000 kg.h<sup>-1</sup> d'une solution aqueuse de titre massique en soluté à 7% et à 20°C. Le débit de vapeur de chauffe à 10 bar absolus utilisé pour le premier effet est  $G=540 \text{ kg.h}^{-1}$ .

Le 1<sup>er</sup> effet fonctionne à 2.5 bar abs. Le 2<sup>ème</sup> effet fonctionne à 0.45 bar abs. Le  $C_p$  de l'alimentation et des concentrâts est considéré comme égal à  $4.18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . Les propriétés de l'eau et de sa vapeur sont  $P_{\text{vap}}=(\theta_{\text{eb}}/100)^4$  et  $L_v(\theta_{\text{eb}})=2535-2.9\times\theta$ , avec  $\theta$  en °C,  $P$  en bar absolu et  $L_v$  en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ .

1°) Calculer le débit évaporé  $V_1$  sur le 1<sup>er</sup> effet. En déduire le débit  $B_1$  et le titre  $x_{B1}$  des concentrâts du 1<sup>er</sup> effet.

2°) En prenant un débit d'alimentation du 2<sup>ème</sup> effet  $B_1=700 \text{ kg.h}^{-1}$  et un débit de vapeur de chauffe  $V_1=290 \text{ kg.h}^{-1}$ , calculer le débit évaporé  $V_2$ , le débit de concentrât  $B_2$  et son titre  $x_{B2}$  pour le 2<sup>ème</sup> effet.

3°) Calculer l'économie de cette installation d'évaporation.

4°) Le rebouilleur du 1<sup>er</sup> effet est un échangeur multitubulaire constitué par 80 tubes de 2 cm de diamètre et 4 m de long. Le flux échangé est  $1088000 \text{ kJ.h}^{-1}$ . Calculer la surface d'échange et le coefficient d'échange moyen de cet échangeur en  $\text{kJ.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ .

**Exercice 7 : Evaporation double effet à contre-courant**

On considère une évaporation à double effet à contre-courant, alimentée dans le 2<sup>ème</sup> effet par 1000 kg.h<sup>-1</sup> d'une solution aqueuse de titre massique en soluté à 7% et à 20°C. Le débit de vapeur de chauffe à 10 bar absolus utilisé pour le premier effet est G=540 kg.h<sup>-1</sup>. Le 1er effet fonctionne à 2.5 bar. Le 2<sup>ème</sup> effet fonctionne à 0,45 bar.

Le  $C_p$  de l'alimentation et des concentrâts est considéré comme égal à 4.18 kJ.kg<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>. Les propriétés de l'eau et de sa vapeur sont  $P_{vap}=(\theta_{eb}/100)^4$  et  $L_v(\theta)=2535-2.9 \theta$ ,  $\theta$  en °C, P en bar et  $L_v$  en kJ.kg<sup>-1</sup>.

1°) Calculer les débits évaporés V1 sur le 1er effet et V2 sur le 2<sup>ème</sup> effet, ainsi que les débits B1 et B2 et les titres xB1 et xB2 des concentrâts 1er et 2<sup>ème</sup> effet.

2°) Calculer l'économie de cette installation d'évaporation.

3°) Expliquer la différence obtenue par rapport à l'exercice précédent (co-courant).

## TD 3 : Cristallisation

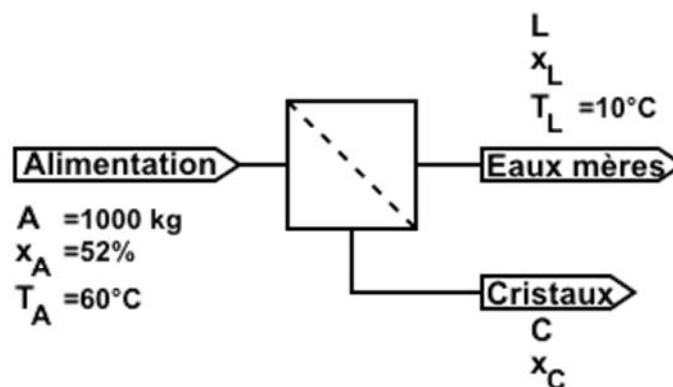
### Exercice 1 : Bilan matière cristallisation de $\text{NaNO}_3$

On cristallise à  $10^\circ\text{C}$  une tonne de solution aqueuse de nitrate de sodium au titre massique de 52%, prise à  $60^\circ\text{C}$ .

- 1°) Calculer le taux de saturation de la solution d'alimentation à  $60^\circ\text{C}$ .
- 2°) Calculer la masse de cristaux formés après refroidissement à  $10^\circ\text{C}$ .
- 3°) Calculer le rendement de la cristallisation effectuée.

#### Données:

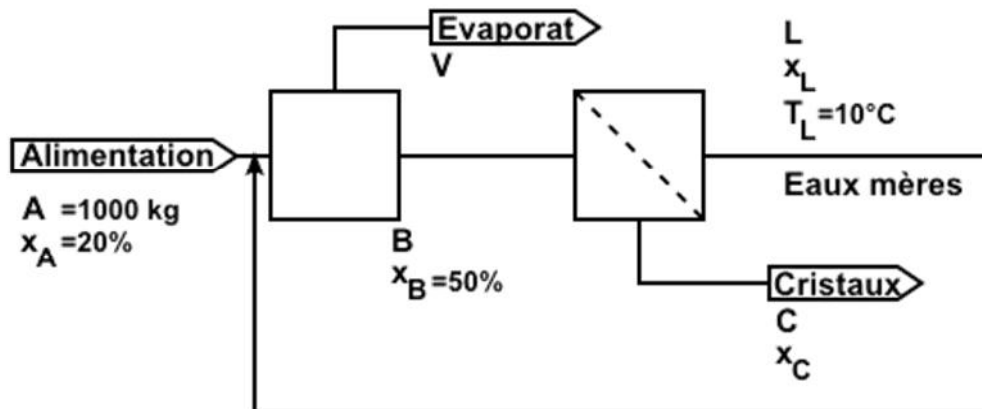
- Solubilité à  $10^\circ\text{C}$ : 80g de  $\text{NaNO}_3$  / 100g d'eau
- Solubilité à  $60^\circ\text{C}$ : 124g de  $\text{NaNO}_3$  / 100g d'eau



### Exercice 2 : Bilan matière évaporation cristallisation $\text{KNO}_3$ avec recyclage des eaux mères

Une tonne par heure d'alimentation d'appoint de nitrate de potassium à 20% dans l'eau est introduite dans un évaporateur continu de façon à concentrer cette solution à 50% de  $\text{KNO}_3$ . Le concentrât est ensuite introduit dans un cristalliseur où la solution est refroidie à  $10^\circ\text{C}$ . La filtration permet de séparer du nitrate de potassium solide contenant 4% d'eau et de recycler le filtrat, solution contenant 21g de  $\text{KNO}_3$  dans 100g d'eau, dans l'évaporateur.

- 1°) Calculer les débits massiques de cristaux filtrés, du courant de recyclage et d'eau évaporée.
- 2°) Calculer le rendement de cristallisation du cristalliseur seul, et de l'ensemble de l'installation.



### Exercice 3 : Evaporation-cristallisation d'acétate de sodium tri-hydraté

1000 kg.h<sup>-1</sup> d'une solution d'acétate de sodium à 20% dans l'eau est introduite dans un évaporateur continu fonctionnant à 60°C et sous vide partiel. Le concentrat sortant de l'évaporateur, titrant 50% en NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, alimente un cristalliseur fonctionnant à 20°C. Une filtration en aval permet de séparer l'acétate de sodium tri-hydraté solide (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 3 H<sub>2</sub>O), et des eaux mères saturées à 20°C, qui sont intégralement recyclées vers l'évaporateur.

- 1°) Calculer le débit massique de cristaux filtrés.
- 2°) Calculer le débit d'eau à évaporer dans l'évaporateur.
- 3°) Calculer le débit d'eaux mères recyclées vers l'évaporateur.
- 4°) Calculer le rendement de cristallisation du cristalliseur seul, et de l'ensemble de l'installation.

#### Données:

- Solubilité du (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 3 H<sub>2</sub>O): à 20°C 46.5 g/100g, à 60°C 139 g/100g
- M<sub>NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></sub> = 82 g.mol<sup>-1</sup>, M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 18 g.mol<sup>-1</sup>.

### Exercice 4 : Evaporation-cristallisation avec recyclage des eaux mères

Pour concentrer en continu 3 t.h<sup>-1</sup> d'une solution aqueuse à 18% massique d'un sel minéral, on utilise un évaporateur tubulaire à tubes verticaux courts, fonctionnant sous vide à 7000 Pa. L'évaporateur est alimenté par la solution à 18% et par les eaux mères issues de la filtration en aval, le mélange étant à 60°C. La vapeur de chauffe est saturante à 140°C. La vapeur de tête de l'évaporateur est condensée et rejetée à l'égout. La solution, concentrée dans l'évaporateur, sort à 48% massique et 60°C. Elle est évacuée par l'intermédiaire d'une colonne barométrique dans un cristalliseur fonctionnant en continu à pression atmosphérique, et maintenu à 15°C par un serpentin d'eau froide. La bouillie ainsi obtenue est dirigée par gravité vers un filtre continu sous vide. Les cristaux sont récupérés secs, et les eaux mères intégralement recyclées vers l'évaporateur.

1. Faire un schéma de principe de l'installation en incluant toutes les notations utilisées pour les bilans.
2. Calculer les débits horaires d'eau à évaporer et de cristaux produits.
3. Calculer la surface d'échange nécessaire dans l'évaporateur, et le nombre de tubes connaissant leur diamètre (3 cm) et leur longueur (1.5m).
4. Calculer la masse de vapeur de chauffe consommée par jour.
5. Cette vapeur est produite dans une chaudière alimentée en eau à 40°C. Son rendement est de 75%. Elle est chauffée au fuel lourd de pouvoir calorifique 38000 kJ.kg<sup>-1</sup>, et valant 0,50 Dinar par kg. Calculer le prix de revient du traitement dans l'évaporateur d'une tonne de solution à 18%.
6. Calculer la hauteur minimale de la colonne barométrique entre l'évaporateur et le cristalliseur.
7. Réaliser le schéma détaillé de l'installation, en incluant tous les éléments nécessaires à son fonctionnement.

**Données:**

- $L_{\text{eau}} = 2535 - 2.9 \times \theta$  en kJ.kg<sup>-1</sup>,  $\theta$  en °C.
- $C_{p_{\text{eau}}} = 4,18$  kJ.kg<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>.
- Coefficient global d'échange thermique dans l'évaporateur  $K_{\text{évap}} = 1100$  kJ.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup>,
- Solubilité du sel à 15°C  $S^* = 15$  g de sel/100g d'eau,
- masse volumique de la solution à 48%  $\rho_{48} = 1300$  kg.m<sup>-3</sup>,
- $P_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5$  Pa, accélération de la pesanteur  $g = 9,81$  m.s<sup>-2</sup>.

## References

---

- Emilian Koller ; *Aide mémoire de Génie chimique* 3<sup>ième</sup> édition, 2005 ; collection l'usine nouvelle, Editeur Dunod.
- Techniques de l'ingénieur ; traité génie des procédés (Articles *Distillation* –Absorption J 2610 et *Evaporation* J 2320)
- Site web : [www.procede.fr](http://www.procede.fr); consulté en Janvier 2010