

**Distillations**

1. Simple (ou rectification)

Principe :

On a observé que si le diagramme liquide-vapeur est en fuseau simple, la phase vapeur est plus riche que la phase liquide en constituant le plus volatil. La distillation simple consiste à obtenir, à partir d'un liquide homogène constitué de deux corps A et B, deux mélanges liquides dont l'un sera enrichi en A et l'autre en B par rapport au mélange initial.

Description :

Pour cela, on chauffe le liquide de composition  $z_A$  jusqu'à apparition des premières vapeurs (on est à la température  $T_1$ ) et on condense ces vapeurs. Le liquide obtenu a alors la composition du point  $V_1$ .

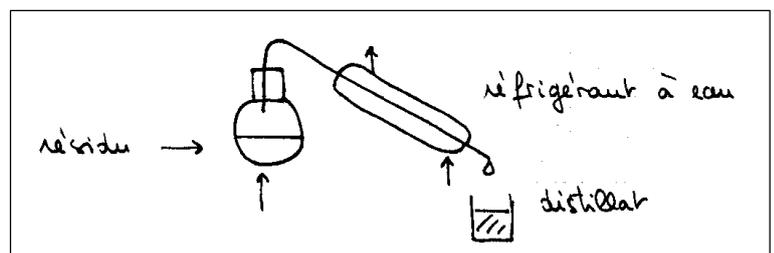
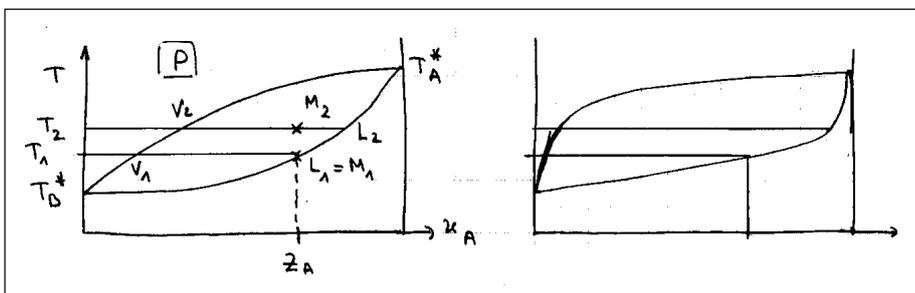
Si on continue à chauffer, les vapeurs étant enrichies en B, le liquide va, par soustraction, s'appauvrir en B, c'est-à-dire que sa fraction molaire en A augmente. On dit qu'il s'enrichit en A. Le point représentatif du liquide va donc remonter vers la droite le long de la courbe de ébullition, pendant que le point représentatif de la vapeur issue de ce liquide remonte vers la droite le long de la courbe de rosée. En condensant les vapeurs au fur et à mesure qu'elles se forment, on obtient un liquide (le distillat) plus riche en B que le liquide initial, alors que le liquide restant ( le résidu de distillation ) est plus riche en A.

Où faut-il s'arrêter ?

Si on distille la totalité du mélange, le résidu est inexistant, et le distillat a exactement la composition du liquide de départ : échec. Si on distille très peu de liquide, le distillat est bien enrichi, mais il y en très peu le résidu est proche en composition du liquide de départ. C'est mauvais aussi. Il faut donc trouver un compromis entre trop et trop peu de distillat, c'est-à-dire s'arrêter en un point tel que  $M_2$ , où le point représentatif du liquide initial est bien « centré » dans le fuseau. Alors les deux liquides sont raisonnablement abondants et de composition raisonnablement différente du liquide de départ.

Schémas :

Sur le schéma de gauche, on voit les points de l'explication ci-dessus. Sur le schéma de droite, on voit un fuseau particulièrement « ventru » qui permet d'obtenir le corps le plus volatil pratiquement pur par distillation simple. C'est comme ça qu'on peut obtenir au laboratoire les gaz HCl et  $NH_3$  par simple chauffage de la solution aqueuse commerciale. Évidemment, dans ce cas, on ne cherche pas à recondenser le distillat.



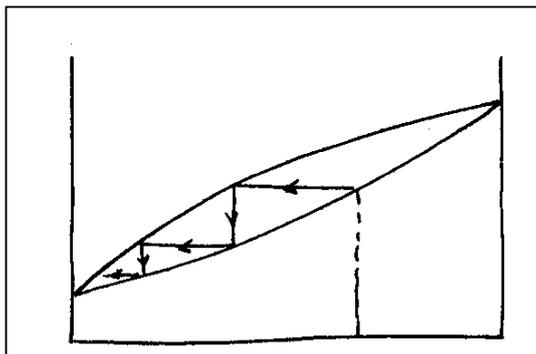
## 2. Fractionnée.

### Principe :

La distillation simple sépare un peu les constituants. Une deuxième distillation simple, puis une troisième, permettraient de séparer encore mieux. Pour cela, il faut reprendre la goutte de liquide issue de la première bulle et lui faire subir le même traitement. Comme elle est plus riche en B, ça se passera à une température plus basse. La première « microbulle » issue de la distillation de la goutte

issue de la bulle (désoléé) peut elle-même être condensée, puis distillée à une température encore inférieure, pour donner une micromicrobulle etc. Sur le schéma, chaque ligne horizontale représente la production d'une bulle à partir d'un liquide, chaque verticale représente la condensation d'une bulle par refroidissement à composition constante.

Pendant que l'on chasse ainsi progressivement tout le corps le plus volatil, le résidu s'enrichit en moins volatil, qui restera pur quand tout le volatil aura été chassé.



**On obtient donc un distillat qui est le corps le plus volatil, et en résidu le moins volatil. Les deux sont pratiquement purs.**

### Mise en œuvre :

#### ➤ Dans l'industrie : *colonne à plateaux*.

Chaque plateau est une sorte de cuvette traversée par des tubes, avec au sommet un « chapeau ». La vapeur venant du bouilleur (équivalent de notre ballon) monte et barbote dans le liquide, obligée par le chapeau. Une partie se condense (elle circule vers les températures décroissantes), ce qui fait augmenter le volume de liquide, qui déborde par les tubes et tombe sur le plateau inférieur (plus chaud) où une partie se vaporise, ce qui maintient la pression qui pousse la vapeur vers le haut, etc.

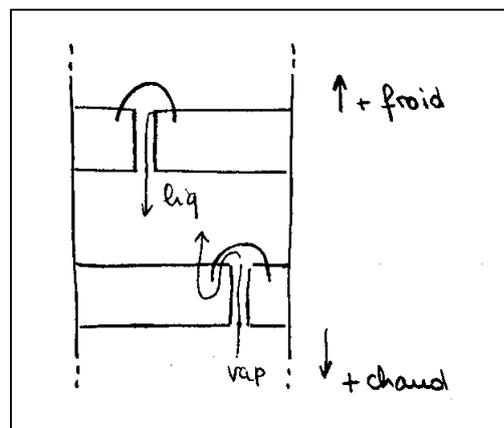
D'où un double mouvement : le liquide descend, la vapeur monte.

On peut estimer, si les chapeaux jouent bien leur rôle de ralentisseurs de vapeur, qu'il y a un équilibre liquide-vapeur sur chaque plateau. Donc chaque plateau correspond à une horizontale du schéma ci-dessus, mais attention, quand on monte dans la colonne, on descend dans le diagramme.

On définit le nombre de plateaux théoriques d'une colonne : c'est le nombre d'horizontales à parcourir pour aller de la composition du liquide traité à la composition souhaitée. Comme dans la réalité les équilibres ne sont pas établis, le nombre de plateaux réels est supérieur au nombre de plateaux théoriques. On peut se rapprocher autant qu'on veut du corps pur en ajoutant des plateaux, mais on ne peut pas l'atteindre réellement.

Ce type de colonne n'est utilisable que dans l'industrie : elle est encombrante, il faut longtemps pour que les plateaux se remplissent et une grande quantité de liquide y reste piégée : elle ne convient donc que pour des gros tonnages.

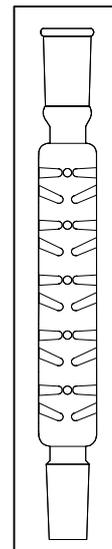
La distillation du pétrole, la distillation de l'air liquide (pour obtenir le dioxygène pur) sont des exemples d'utilisation.



- Au laboratoire : *colonne Vigreux* ou colonne à remplissage.

On recherche des colonnes de dimensions plus modestes, et ne retenant pratiquement pas de liquide, tout en assurant une bonne surface de contact entre la vapeur et le gaz. Pour cela, on peut choisir la colonne Vigreux (pointes de verre qui se recouvrent de liquide) ou les colonnes à remplissage (cylindre rempli de petits objets de formes et de matériaux divers).

La qualité d'une telle colonne est décrite en plateaux théoriques (grandeur qui dépend de la longueur et de la structure : pointes plus ou moins serrées, remplissage plus ou moins compact) ou en plateaux théoriques par unité de longueur. Là il faudrait que je donne un exemple de nombre de plateaux théoriques par unité de longueur pour une colonne du laboratoire, mais je n'en ai pas la moindre idée.



### 3. Sous pression réduite

En abaissant la pression, les températures d'ébullition des corps purs diminuent (Clapeyron), le fuseau descend. On a donc moins besoin de chauffer pour distiller, les risques de dégradation des produits sont moindres.

Cependant, comme les deux températures d'ébullition baissent, elles se rapprochent, le fuseau est moins ventru et la séparation est plus difficile : il faut une colonne plus longue.

Le rotavapor est un exemple de rectification sous pression réduite, mais on peut faire aussi des distillations fractionnées sous pression réduite (plus au programme de TP, mais en théorie, il faut savoir l'expliquer).

### 4. Cas d'un mélange avec azéotrope

Si on reprend le même raisonnement pour un système avec azéotrope minimum (exemple acétone-chloroforme, on rappelle que c'est la forme du diagramme isotherme qui donne le nom de l'extremum), le diagramme isobare est à maximum, le mélange azéotrope est moins volatil que les corps purs. Quelle que soit la composition du mélange de départ, le résidu sera le liquide azéotrope. Selon le côté du diagramme d'où on est parti, on aura en haut de colonne (on dit en tête) le corps pur A ou le corps pur B.

Dans le cas de l'azéotrope avec maximum, le mélange azéotrope est plus volatil que les corps purs : il sortira en tête de colonne et on le retrouvera dans le distillat, alors que l'un ou l'autre corps pur constituera le résidu.

Exemple : l'éthanol donne avec l'eau un azéotrope à 96% d'alcool. En partant des alcools industriels issus de fermentations de produits aqueux, on est en dessous de cette composition : on ne peut espérer obtenir au mieux que de l'alcool à 96%. Pour aller au-delà, il faut procéder autrement (distillation de mélanges ternaires avec un troisième constituant qui retient l'eau pendant que l'alcool distille). C'est beaucoup plus cher.

**Résumé :** Si on a un diagramme avec azéotrope, la distillation ne permet pas d'obtenir les deux corps purs, mais un corps pur et le mélange azéotrope.

### 5. Hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur) et entraînement azéotropique.

C'est exactement la même opération, mais l'objectif n'est pas le même.

➤ Hydrodistillation.

Soit un corps A, non miscible à l'eau, qui se trouve en émulsion (exemple : fleurs broyées, mélange réactionnel du TP 91). Le liquide hétérogène bout à une température inférieure à la plus basse des deux températures d'ébullition des deux corps purs, donc inférieure à 100°C.

Si on chauffe l'émulsion, il apparaît, dès qu'on arrive à  $T_H$ , une phase vapeur qui a la composition  $x_H$ . la température reste « bloquée » à  $T_H$  tant que les deux liquides coexistent avec la vapeur. Dès que l'un des liquides est épuisé, elle remonte.

Pour entraîner totalement A, il faut donc se placer du côté « eau » de l'hétéroazéotrope, de façon à ce que A s'épuise le premier (on entre alors dans le domaine vap+eau liquide)

Connaissant la composition de l'hétéroazéotrope, on peut calculer la quantité d'eau nécessaire pour entraîner une quantité donnée de A :  $x_H = n_{eau} / (n_{eau} + n_A)$ ,  $n_A$  connu, on en tire  $n_{eau}$ .

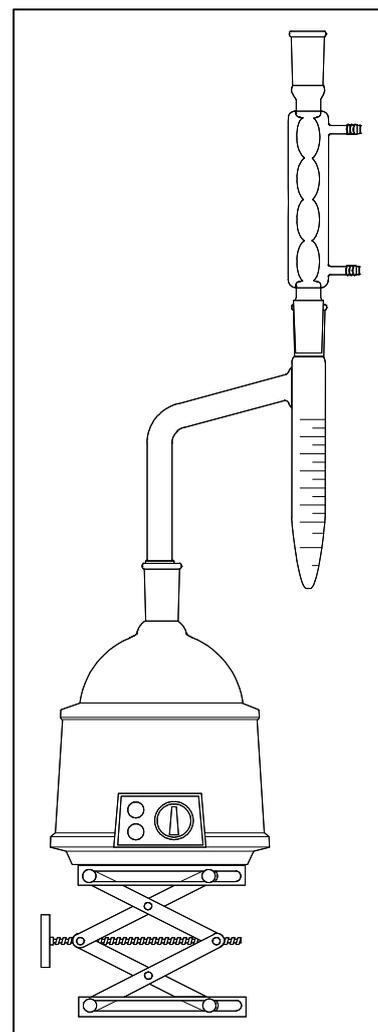
**Donc : l'hydrodistillation est utilisée pour extraire, à température <100°C, une molécule organique non miscible à l'eau de son émulsion avec l'eau contenant aussi d'autres choses (des fleurs, des feuilles, du bois, des sels minéraux)**

Schéma : le même que la rectification, mais le distillat est diphasé. Il reste ensuite à séparer la molécule organique par décantation ou extraction par un solvant adapté.

➤ Entraînement azéotropique.

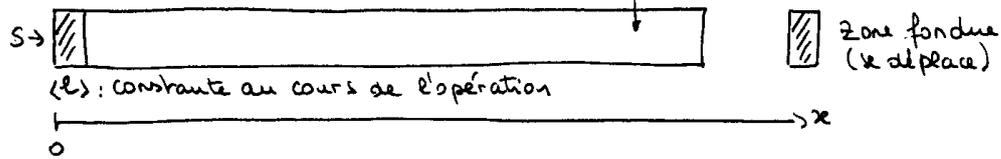
Il sert à chasser l'eau d'un mélange réactionnel (estérification, acétalisation) : on ajoute au mélange un solvant organique non miscible. On chauffe à  $T_H$  : pendant que la réaction se fait, l'eau apparaît et la vapeur de composition  $x_H$  l'emporte au fur et à mesure de sa formation. Cette fois, on veut chasser l'eau jusqu'à la dernière molécule : il faut donc se placer du côté « solvant » de l'hétéroazéotrope, de façon à aboutir, dès que la réaction est terminée, dans le domaine « vap+solvant ».

Cette opération est réalisée avec l'appareil de Dean-Stark, qui recycle le solvant évaporé de façon à ce qu'il ne soit jamais en défaut. Il faut alors un solvant moins dense que l'eau, ce qui est le cas de la plupart des solvants organiques classiques, à l'exception des solvants chlorés.



fusion de zone : une méthode de purification "ultime", se fait sur un matériau déjà très propre.

barreau : A ≈ pur B : C<sub>0</sub> ≠ 0



On note C<sub>0</sub> la concentration de l'impureté dans le solide avant traitement  
 C(x) la concentration <sup>en B</sup> du solide reformé à l'arrière de la zone fondue  
 à l'abscisse x, c(x) la concentration

$k = \frac{C_s}{C_l}$  quotient des concentrations de l'impureté dans la phase solide et dans la phase liquide en équilibre.

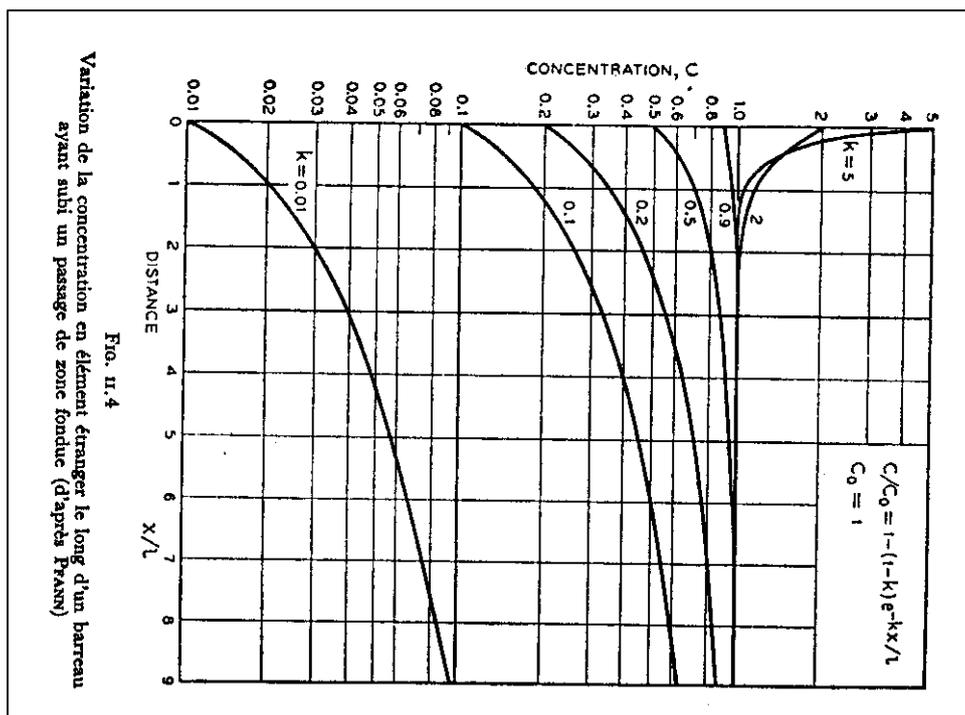
- \* Quand la zone avance de dx
  - elle absorbe à l'avant S dx C<sub>0</sub> mol de B
  - elle rejette à l'arrière c(x) S dx mol de B
  - elle "accumule" S dx (C<sub>0</sub> - c(x)) mol de B dans un volume V = S l ⇒
  - sa concentration en B augmente de  $[C_0 - c(x)] \frac{S dx}{S l} = dC$
  - et le solide qui se forme à l'arrière est en équilibre avec la zone  
 ⇒  $k = \frac{c(x)}{C(x)}$        $dC = k dC = \frac{k dx}{l} [C_0 - C]$

\* intégration :  $\frac{dC}{C_0 - C} = \frac{k dx}{l}$        $-\ln(C_0 - C) = \frac{kx}{l} + \text{cte}$

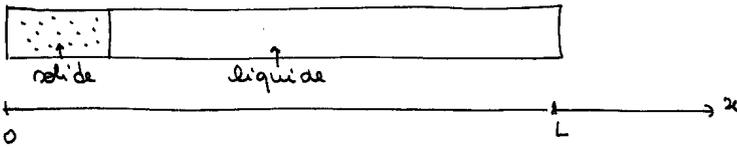
cte ? en x = 0, le premier solide qui cristallise est en équilibre avec le liquide de concentration C<sub>0</sub> : C(0) = k C<sub>0</sub>

⇒  $-\ln(C_0 - C) = \frac{kx}{l} + [-\ln[C_0(1-k)]]$

$C = C_0 (1 - (1-k) \exp(-\frac{kx}{l}))$



Cristallisation progressive



état initial : tout liquide, concentration  $f_0$  en B dans A  $\approx$  pure  
 mêmes notations que zone fondue

\* quand la zone solide s'accroît de  $dx$ , elle emprisonne  
 $dn_B = C(x)S dx$  mol de B, qui sont prises au liquide.

\* pour le liquide, quand la zone solide progresse de  $dx$   
 $dn_B = -C(x)S dx$  avec  $C = kf$  à l'abscisse  $x$   
 $V_{\text{liquide}} = S(L-x)$  uniformément

$\Rightarrow$  on admet que  $n_B$  se répartit dans le volume disponible de liquide

$$c = \frac{n_B}{V} \quad \ln f = \ln(n_B) - \ln(V)$$

$$d \ln f = \frac{dn_B}{n_B} - \frac{dV}{V} = \frac{-kf S dx}{k c S(L-x)} - \frac{-S dx}{S(L-x)}$$

$$d \ln f = (-k+1) \frac{dx}{L-x} \quad \ln f = (k-1) \ln(L-x) + \text{cte}$$

\* cte ?

en  $x=0$   $f = f_0$   $L-x=L$   $\ln f_0 = (k-1) \ln L + \text{cte}$   
 $\text{cte} = \ln f_0 - (k-1) \ln L$

$$\ln f = (k-1) \ln(L-x) + \ln f_0 - (k-1) \ln L$$

$$f = f_0 \left( \frac{L-x}{L} \right)^{k-1}$$

$$C = kf_0 \left( 1 - \frac{x}{L} \right)^{k-1}$$

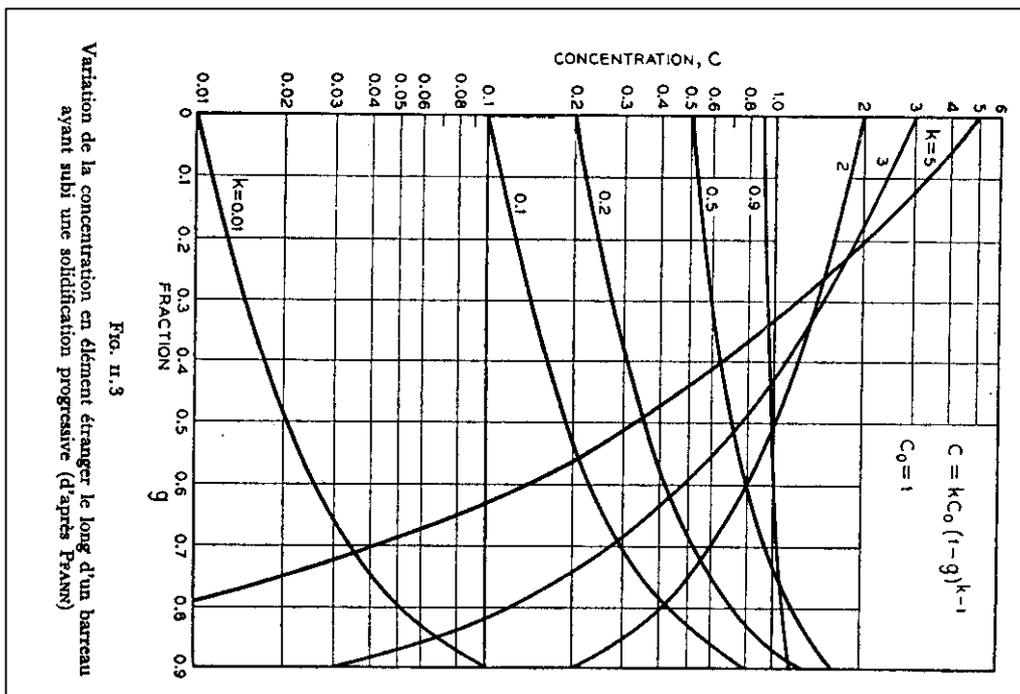


Fig. n° 3  
 Variation de la concentration en élément étranger le long d'un barreau ayant subi une solidification progressive (d'après Peavny)