



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master Académique en

Filière : **Industrie Pétrochimique**

Spécialité : **Génie Du Raffinage**

Présentée par : **FATHI DALILA**

Thème

*Etude Expérimental Et Simulation d'un Procédé De Distillation
Atmosphérique à L'aide D'un Pilote ASTM Et Logiciel Aspen Hysys*

Soutenu le **27/06/2026**

Devant le Jury :

Dr.CHEMRAK MOHAMED AMINE	Président	M.C. A	Univ-Tissemsilt
Dr.ASLI BOUBEKEUR	Encadreur	M.C. A	Univ-Tissemsilt
Dr.TIFFOUR IMANE	Examinatrice	M.C. B	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers Allah de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à mon encadreur, le Dr .Asli BOUBEKEUR, pour son encadrement, ses orientations, son aide précieuse et ses conseils avisés tout au long de mon projet.

J'adresse également mes remerciements au président du jury, le Dr .Mohamed Amine CHEMRAK, ainsi qu'au membre du jury, le Dr. Imane TIFFOUR, pour l'honneur qu'ils m'ont fait et l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner et d'évaluer mon travail.

J'exprime ma gratitude à tous mes amis qui m'ont aidé(e), de près ou de loin, dans la réalisation de ce projet.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement les enseignants du département de Sciences et Technologie, en particulier ceux de la filière Industrie Pétrochimique de l'Université de Tissemsilt, pour m'avoir fourni les connaissances et les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents,

À mes frères et sœurs,

À toute ma famille,

À tous mes amis,

À tous mes enseignants.

F. Dalila

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I Distillation

I.1 Introduction	5
I.2 Définition de la distillation.....	6
I.3 Principe générale de la distillation	6
I.4 Les systèmes idéaux.....	6
I.4.1 Loi de RAOULT	7
I.4.2 Loi de DALTON	7
I.4.3 Loi de HENRY.....	8
I.4.5 Volatilité	8
I.4.5.1 la volatilité absolue	8
I.4.5.2 La volatilité relative.....	9
I.5 Les azéotropes.....	9
I.6 L'équilibre liquide-vapeur.....	11
I.7 Distillation d'un mélange binaire.....	12
I.9 Les type de distillation	15
I.9.1 Distillation en laboratoire	15
I.9.1.1 Distillation A.S.T.M (American Society for Testing and Materials)	15
I.9.1.2 Distillation Progressive Simple.....	17
I.9.1.3 Distillation par la méthode de flash	17
I.9.1.4 Distillation parfait TBP (true boiling point)	18
I.9.2 Distillation industrielle.....	19
I.9.2.1 La distillation atmosphérique.....	19
I.9.2.2 Distillation sous vide :	21
I.9.3 Les facteurs qui influencent le fonctionnement de la colonne de distillation	21
I.9.3.1 La pression	21
I.9.3.2 La température	22
I.9.3.3 Le taux de reflux.....	22
I.10 Conclusion.....	23

Chapitre II Simulation

II.1 Introduction.....	24
II.2 La simulation.....	25
II.2.1 Définition	25
II.2.2 Simulateurs.....	25
II.2.3. Quand doit-on recourir à un simulateur	26
II.2.4. Principe de fonctionnement et le rôle de simulation.....	26
II.3 L'objectif de la simulation	27
II.4 Type de simulation.....	28
II.4.1 La simulation statique	28
II.4.2 La simulation dynamique.....	28
II.5 Utilisation de la simulation.....	28
II.6 Les avantages de la simulation.....	28
II.7 Les Inconvénients des simulations.....	29
II.8 Présentation du logiciel Aspen HYSYS.....	30
II.9 Présentation des Procédures de simulation par Aspen HYSYS	30
II.10 Choix du modèle thermodynamique	31
II.10.1 Processus de simulation :.....	32
II.10.2 Choix des composés	32
II.10.3 Les équations d'état (EOS).....	33
II.10.3.1 Modèle Peng-Robinson (PR).....	34
II.10.3.2 Modèle Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	34
II.10.3.3 Modèle Lee-Kesler	35
II.10.3.4 Modèle REDLICH-K WONG (RK):.....	36
II.10.3.5 Domaine d'application des équations d'état	36
II.10.4 Modèles d'activité :	38
II.10.5 Modèles hétérogènes :	38
II.11 Caractéristiques principales d'Aspen HYSYS.....	38
II.11.1 Concepts de base d'Aspen HYSYS.....	39
II.11.2 Environnement de la simulation dans l'Aspen HYSYS	40
II.11.2.2 Méthodologie de la simulation adoptée.....	41
II.12 Conclusion	45

Chapitre III Matériels Et Méthodes

III.1. Introduction	47
III.2 Matériels et produits utilisées.....	47
III.2.1 Dispositif expérimental	47
III.2.1.1 pilote de distillation ASTM.....	47
III.2.1.2 Le principe de distillation fractionnée discontinue	48
III.2.1.3 Logiciel d'étude.....	49
III.3. Les verreries.....	52
III.4.Prouits chimiques	53
III.4.1 L'acétone	54
III.4.2 Le chloroforme	54
III.4.3 Le diméthylsulfoxyde (DMSO).....	55
III.4.4. L'eau distillée.....	56
III.5.Spectroscopie ultraviolet/visible.....	57
III.5.1.Principe	58
III.5.3. Règles de sélection	59
III.5.4. Propriétés des transitions	59
III.6. Le solvant	59
III.7. Instrumentation	60
III.8. Applications	61
III.9.L'absorbance	61
III.9.1. La loi de Beer-Lambert.....	62
III.9.2. Conditions d'application de la loi de Beer-Lambert	63
III.9.3. Propriété d'additivité de la loi de Beer-Lambert.....	63
III.10. Application de la spectroscopie UV/Visible	63
III.10.1.Par comparaison avec un étalon unique.....	63
III.10.2.Par comparaison avec plusieurs étalons.....	64
III.11.Mode opératoire	64
III.11.1. Préparation des mélanges binaires (masse totale = 100 g).....	64
III.11.2. Phase d'Étalonnage Spectrophotométrique (Avant la Distillation)	65
III.11.3. Paramétrage de l'acquisition avec CASSY Lab 2	66
III.11.4.Distillation Discontinue sur Pilote ASTM et Acquisition	66
III.11.5. Analyse du Distillat (Après Distillation).....	67

III.12.Conclusion.....	68
------------------------	----

Chapitre IV Résultats Et Discussion

IV.1.Introduction	70
Partie I: Interprétation des résultats.....	70
IV.2. Système binaire Acétone-Eau	70
IV.2.1.La courbe d'étalonnage du système binaire Acétone-Eau	71
IV.2.2.Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) d'Acétone-Eau a $P = C^{te}$	72
II.3. Système binaire Chloroforme-Eau (hétéro-azéotropique)	74
IV.4. Système binaire Acétone-chloroforme (Azéotrope binaire).....	77
IV.4.1. La Courbe d'étalonnage du système binaire d'Acétone-Chloroforme	77
IV.4.1.1.Fondements spectroscopiques et interactions moléculaires.....	77
IV.4.1.2.Validation statistique et écarts à la linéarité	78
IV.4.1.3.Application pratique au dosage binaire.....	78
IV.4.2. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) du système binaire Acétone-Chloroforme sans DMSO a $P = C^{te}$ avec NRLT Et Antoine Model.....	79
Partie II: Simulation du Système Binaire Azéotropique	82
IV.6.Le système Binaire a simulé.....	82
IV.7. Le choix de modèle thermodynamique	83
IV.8. Développement du procédé.....	83
IV.8.1. Bases.....	83
IV.8.2.Les équipements.....	84
IV.8.2.1. Tank	84
IV.8.2.2. Séparateur	85
IV.8.2.3. Heater	85
IV.8.2.4. Cooler.....	85
IV.8.3.Les Instruments de contrôle	86
IV.8.3.1. La vanne de régulation.....	86
IV.8.3.2. PID Contrôleurs.....	86
IV.8.4.Installation des régulateurs PID.....	86
IV.8.1.1.Installation du régulateur du débit d'alimentation (régulateur MF).....	86
IV.8.2.Implantation des lignes de fluides	87
IV.9 Évaluation des performances de la structure de contrôle.....	88

IV.9.1. Réponse dynamique de la composition du Distillat et du Résidu dans la phase liquide et vapeur suite à une perturbation du point de consigne du MD et MA.....	88
IV.10. Analyse des données d'équilibre issues de la simulation HYSYS et impact du DMSO sur l'azéotrope.....	89
IV.11. Conclusion	97
Conclusion Générale.....	100

LISTE DES FIGURES

Figure I.01: a point d'ébullition minimum.....	10
Figure I.02: à point d'ébullition maximum.....	10
Figure I.03 : Système hétérogène azéotropique	10
Figure I.04 : Système hétérogène non azéotropique	10
Figure I.05 :procédé Keyes pour la production d'éthanol pur	11
Figure I.06: Colonne de distillation à plateaux	12
Figure I.07 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur a pression constant.....	14
Figure I.08 : Les couples (x, y) de concentrations liquide et vapeur en équilibre	14
Figure I.09: Appareillage de distillation (A.S.T.M)	16
Figure I.10 : Courbe de distillation A.S.T.M	17
Figure I.11 : Appareil de distillation (T.B.P)	19
Figure I.12 : Schéma d'une unité de distillation atmosphérique de pétrole brut	20
Figure II.01 : Les modèles de la simulation	25
Figure II.02 : schéma de structure générale d'Aspen HYSYS.....	31
Figure II.03 : Création d'un nouveau cas.	41
Figure II.0 4 : Liste des composés disponible dans le logiciel HYSYS.....	42
Figure II.05 : Création du fluide package.	43
Figure II.06 : Choisir du modèle thermodynamique.	43
Figure II.07 : Changement de l'environnement.	44
Figure II.08 : Installation du courant de matière.	44
Figure II.09 : Introduction des données des deux courants.	45
Figure III.01 : pilote de distillation ASTM	48
Figure III.02 : schéma d'échantillonnage en ébullition et dosage par spectrophotométrie UV-V	50
Figure III.03 : La courbe d'évolution de la température en fonction du temps ($T = f(t)$) en temps réel à l'aide du logiciel CASSY Lab 2.....	52
Figure III.04 : matériels et verreries du laboratoire standard	53
Figure III.05 : l'acétone C_3H_6O	54
Figure III.06: Chloroforme $CHCl_3$	55
Figure III.07 : Dimethylsulfoxyde (DMSO) C_2H_6OS	56
Figure III.08 : L'eau distillée	56
Figure III.09 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible.....	60
Figure III.10 : Cuve de la spectrophotométrie.....	61
Figure III.11 : Les échantillons préparés du trois systèmes Binaires	65
Figure III.0 12 : dilutions des distillats des échantillons du chaque systèmes binaires [8]	67
Figure IV.01 : Courbe d'étalonnage du système binaire Acétone-Eau	71
Figure IV.02 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) d'Acétone-Eau a $P = C^{te}$	73
Figure IV.03 : Courbe d'étalonnage du système binaire Chloroforme-Eau (Hétéro-azéotropique).....	74
Figure IV.04: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) du Chloroforme-Eau a $P = C^{te}$	76
Figure IV.05 : Courbe d'étalonnage du système binaire d'Acétone-Chloroforme.....	77

Figure IV.06 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) Acétone-Chloroforme a $P = C^{te}$ avec NRLT Model.....	80
Figure IV.07 : Diagramme x-y Acétone-Chloroforme avec Antoine Model	81
Figure IV.08 : Schéma représentatif de la distillation batch du système binaire azéotropique acétone-chloroforme avec DMSO.....	82
Figure IV.09 : Paramètres d'interaction du modèle NRLT	83
Figure IV.10 : Spécification du composés	84
Figure IV.11 : Propriétés Du package.....	84
Figure IV.12: Tank.....	85
Figure IV.13 : Séparateur	85
Figure IV.14: Heater	85
Figure IV.15 : Cooler.....	85
Figure IV.16 : PID Contrôleur et la vanne de régulation	86
Figure IV.17 : Réponse dynamique de la composition du Distillat et du Résidu suite à une perturbation du point de consigne du MD, MA a 10% DMSO ($X_{Acétone}=0.75$)	88
Figure IV.18: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 15% de DMSO	90
Figure IV.19: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 10% de DMSO	91
Figure IV.20: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 10% de DMSO	93
Figure IV.21: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur(x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 10% de DMSO	95
Figure IV.22: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 5% de DMSO.....	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.01: Les Températures et Pressions pour les modèles PR,PRSV,SRK.....	36
Tableau III-01: Caractéristique du matériel de la verrerie de laboratoire standard.....	52
Tableau III-02 : Propriétés physico-chimiques de l'acétone, Chloroforme, DMSO, Eau distillée.....	57
Tableau IV.01: L'absorbance en fonction de la concentration massique de l'Acétone-Eau	70
Tableau IV.02:Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire Acétone- eau(Températures d'ébullition/Rosé.fraction massiques/molaires.Absorbance)	72
Tableau IV.03 :L'absorbance en fonction de la concentration massique et les masses du chloroforme-Eau ...	74
Tableau IV.0 4 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur(ELV) chloroforme-Eau a $P=C^{te}$	75
Tableau IV.0 5: L'absorbance en fonction de la concentration massique et les masses du système binaire Acétone-Chloroforme.....	77
Tableau IV.06:Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire Acétone- Chloroforme(Températures d'ebullition/Rosé.Fraction massique.Absorbance)	79
Tableau IV.0 7: Les fractions molaires de l'acétone en phase liquide et vapeur pour le système acétone- chloroforme.....	80
Tableau IV.08: Températures d'ébullition expérimental des constituants du mélange étudié	82
Tableau IV.09: Paramètres d'entrée et bilan de matière de la charge d'alimentation F0.....	88
Tableau IV.10:Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 15% DMSO a concentration 0.15 d'acétone	89
Tableau IV.11 :Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 10% DMSO a concentration 0.25	91
Tableau IV.12 :Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 10% DMSO a concentration 0.50 d'acétone.....	92
Tableau IV.13 :Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 10% DMSO a concentration 0.75 d'acétone.....	94
Tableau IV.14:Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 5% DMSO a concentration 0.90 d'acétone.....	96

LISTE DES ABRIVIATION

ELV	Equilibre Liquide Vapeur
x_i	Concentration du constituant dans la phase liquide
P_i	La pression partielle du constituant i dans la phase vapeur
P_i^{sat}	La pression de vapeur saturante du constituant i
A, B, C	Les paramètres de la loi d'Antoine spécifiques à chaque espèce
T	La température en degré celcius
P_T	La pression totale
P_i	La Pression partielle du constituant i
E_A	Constante d'HENRY
K_i	La volatilité absolue
α_{ij}	La volatilité relative
ASTM	American Society for Testing and Materials
TBP	True Boiling Point
D%	Distillat
R%	Résidu
P%	Les pertes
°C	Degré Celsius
R	Reflux
L	Liquide
V	Vapeur
Mn	Minute
S	Seconde

Résumé

Cette étude porte sur l'analyse expérimentale en conditions de laboratoire et la modélisation numérique de la séparation de trois mélanges binaires : acétone–eau, chloroforme–eau, ainsi que le système azéotropique acétone–chloroforme. Afin de contourner les contraintes thermodynamiques propres aux faibles échelles, une distillation extractive discontinu a été réalisée en employant le diméthysulfoxyde (DMSO) comme agent d'entraînement. La démarche combine des manipulations expérimentales rigoureuses et une réplique numérique.

Les mélanges ont été préparés en laboratoire sur une base massique constante. Les évolutions thermiques ($T = f(t)$), incluant les températures de bulle et de rosée, ont été enregistrées en temps réel via un pilote de paillasse conforme à la norme ASTM, interfacé avec le logiciel CASSY Lab 2. Le suivi des concentrations avant et après distillation a été effectué par spectrophotométrie UV-Visible. Parallèlement, une simulation de ces essais a été mise en œuvre sous Aspen HYSYS. La comparaison directe entre les données expérimentales et les résultats numériques a permis de confirmer la validité du modèle thermodynamique à l'échelle du laboratoire. Cette approche a également facilité la détermination de la quantité optimale de DMSO nécessaire à une séparation efficace, démontrant ainsi l'intérêt des outils de simulation en complément des travaux pratiques de chimie général.

Mots-clés : Distillation de laboratoire, Azéotrope binaire, Pilote ASTM, Aspen HYSYS, CASSY Lab 2, Spectrophotométrie, DMSO.

Abstract

This study focuses on the experimental analysis under laboratory conditions and the numerical modeling of the separation of three binary mixtures: acetone–water, chloroform–water, and the azeotropic acetone–chloroform system. To overcome the thermodynamic constraints inherent to small scales, an extractive distillation was performed using dimethyl sulfoxide (DMSO) as the entraining agent. The approach combines rigorous experimental manipulations with a numerical replication.

The mixtures were prepared in the laboratory on a constant mass basis. Thermal evolutions ($T = f(t)$), including bubble and dew point temperatures, were recorded in real time using a benchtop pilot plant compliant with the ASTM standard, interfaced with the CASSY Lab 2 software. Concentrations before and after distillation were monitored by UV-Visible spectrophotometry. In parallel, a simulation of these tests was implemented using Aspen HYSYS.

Direct comparison between experimental data and numerical results confirmed the validity of the thermodynamic model at the laboratory scale. This approach also facilitated the determination of the optimal amount of DMSO required for efficient separation, thus demonstrating the value of simulation tools in complementing general chemistry practical work.

Keywords: Laboratory distillation, Binary azeotrope, ASTM pilot plant, Aspen HYSYS, CASSY Lab 2, Spectrophotometry, DMSO.

ملخص

تتناول هذه الدراسة التحليل التجريبي في الظروف المختبرية والنمذجة الرقمية لفصل ثلاثة مخاليط ثنائية هي: (أسيتون-ماء)، و(كلوروفورم-ماء) ، بالإضافة إلى النظام الأزيوتروبي (أسيتون-كلوروفورم). ومن أجل تجاوز القيود الديناميكية الحرارية المتأصلة في المقاييس الصغيرة، أُجريت عملية تقطير استخلاصي متقطع باستخدام مادة "ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) "كعامل استخلاص (Entrainer) يجمع هذا النهج بين التجارب المختبرية الدقيقة والمحاكاة الرقمية.

تم تحضير المخاليط في المختبر على أساس كتلي ثابت، وسُجلت التطورات الحرارية ($T = f(t)$) ، بما في ذلك درجات حرارة "الغليان" و"التبخر"، أنياً عبر وحدة تقطير معملية (Pilote) مطابقة لمعايير ASTM ومرتبطة ببرنامج CASSY Lab 2 كما تمت متابعة التركيزات قبل وبعد عملية التقطير باستخدام جهاز القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible) وبالتوازي مع ذلك نُفذت محاكاة لهذه التجارب باستخدام برنامج Aspen HYSYS وقد سمحت المقارنة المباشرة بين البيانات التجريبية والنتائج الرقمية بتأكيد صحة النموذج الديناميكي الحراري على المستوى المختبري. كما ساهم هذا المنهج في تحديد الكمية المثلى من مادة DMSO اللازمة لضمان فصل فعال، مما يبرز أهمية أدوات المحاكاة كعنصر مكمل للأعمال التطبيقية في الكيمياء العامة.

الكلمات المفتاحية: التقطير المختبري، أزيوتروب ثنائي، وحدة ASTM التجريبية، Aspen HYSYS، CASSY Lab 2، القياس الطيفي، DMSO.

Introduction Générale

Introduction Générale

La séparation des mélanges liquides en leurs constituants purs figure parmi les opérations unitaires les plus fondamentales et les plus couramment mises en œuvre dans les laboratoires de chimie, de biochimie et de pharmacie. Fondée sur les écarts de volatilité entre les espèces, la distillation exploite le fait que la vapeur produite par un mélange en ébullition s'enrichit préférentiellement en composés les plus volatils (à bas point d'ébullition).

Bien que ce principe de base soit parfaitement maîtrisé, le procédé représente un défi méthodologique et énergétique notable, car il exige des apports thermiques importants pour le chauffage et le refroidissement lors des manipulations. À l'échelle du laboratoire, les dispositifs de distillation se classent en deux grandes catégories selon leur mode opératoire : la distillation continue et la distillation discontinue (ou par lots, batch). Tandis que le mode continu traite un flux stationnaire ininterrompu, le mode discontinu fonctionne en régime transitoire (dépendant du temps), le ballon de distillation étant alimenté par une charge initiale unique.

Dans le cadre des travaux pratiques et de la recherche en laboratoire, la distillation discontinue connaît un regain d'intérêt significatif. Elle offre une grande flexibilité expérimentale, permettant de séparer divers produits de haute pureté sur un même montage de paillasse, tout en nécessitant un équipement plus simple et moins encombrant qu'une configuration continue. Cependant, son caractère temporel engendre des profils dynamiques complexes et exige une analyse approfondie de ses paramètres physico-chimiques.[1]

Ce travail s'inscrit dans ce contexte académique en alliant une approche expérimentale sur un pilote de laboratoire et une modélisation prédictive. L'étude porte sur la distillation de trois systèmes binaires d'intérêt (acétone-eau, chloroforme-eau et acétone-chloroforme), en intégrant une méthode de distillation extractive utilisant le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme agent d'entraînement pour lever les barrières azéotropiques à petite échelle.

L'objectif principal est d'établir une comparaison directe entre les profils thermiques expérimentaux, acquis en temps réel via un pilote ASTM couplé au logiciel d'acquisition CASSY Lab 2, et les résultats de simulations numériques (dynamiques) réalisées sous Aspen HYSYS. Parallèlement, un suivi rigoureux des concentrations avant et après distillation est

Introduction Générale

effectué par spectrophotométrie UV-Visible sur une base massique constante. Cette approche intégrée vise à valider la fiabilité du modèle dynamique à l'échelle du laboratoire, tout en déterminant la quantité optimale de solvant (DMSO) nécessaire pour maximiser l'efficacité de séparation et optimiser les conditions opératoires du montage expérimental.

Le contenu de ce mémoire de fin d'études est organisé comme suit :

Chapitre I : Distillation.

Chapitre II : Simulation.

Chapitre III : Matériels et Méthode.

Chapitre IV : Résultats et Discussion.

Chapitre I

DISTILLATION

I.1 Introduction

La distillation est une opération de séparation unitaire largement utilisée en génie des procédés pour séparer les mélanges liquides composés de substances miscibles ayant des points d'ébullition ou des volatilités différents. Son principe repose sur la vaporisation partielle du mélange liquide, suivie d'une condensation pour produire de la vapeur.

Ce procédé produit deux fractions distinctes :

- Le distillat, la vapeur condensée, est généralement riche en composant le plus volatil (composés légers) ;
- Le résidu, la fraction liquide non vaporisée, est riche en composant le moins volatil (composés lourds).

Ainsi, la distillation exploite la différence de volatilité relative des composants pour les séparer ou les fractionner en fonction de leurs points d'ébullition.[2]

Le procédé se déroule entre une source de chaleur (rebouilleur) et un condenseur, la source de chaleur fournissant la chaleur nécessaire à la vaporisation. Une source froide (condenseur) est également intégrée pour condenser la vapeur. Dans une colonne de distillation, le liquide descendant et la vapeur montante entrent en contact à contre-courant, favorisant les transferts simultanés de masse et de chaleur et améliorant ainsi l'efficacité de la séparation.

Il existe deux principales méthodes de distillation : La distillation simple, adaptée aux mélanges présentant des différences importantes de points d'ébullition ; La distillation fractionnée, plus efficace et adaptée aux composants ayant des points d'ébullition similaires.

L'étude approfondie du processus de distillation nécessite une analyse préliminaire de l'équilibre liquide-vapeur (ELV). Cet équilibre est un phénomène thermodynamique fondamental qui régit les mécanismes de transfert de masse et de chaleur entre les phases liquide et vapeur. La compréhension de cet équilibre est une étape cruciale dans la conception, le dimensionnement et la modélisation d'une colonne de distillation. [3]

I.2 Définition de la distillation

La distillation est un procédé physique permettant de séparer un mélange d'hydrocarbures, grâce à des échanges de matière et d'énergie entre deux phases circulant en sens inverse dans un dispositif connu sous le nom de colonne de distillation. Le transfert de matière d'une phase à l'autre se réalise par diffusion moléculaire. Tous les phénomènes de transfert de matière sont réversibles, et la direction du transfert est déterminée par les paramètres suivants :

- Les concentrations de l'élément dans la phase vapeur et la phase liquide ;
- La température et la pression.

I.3 Principe générale de la distillation

La distillation est un procédé qui permet de séparer des liquides ayant des températures d'ébullition distinctes. L'équipement spécifique utilisé pour la distillation est une colonne verticale, désignée sous le nom de colonne à distiller.

Cette colonne est équipée de plateaux qui favorisent un contact étroit entre les phases de vapeur et de liquide qui y circulent. Dans cette colonne, un équilibre thermodynamique s'établit entre les deux phases, en fonction de la température et des compositions respectives. On chauffe le mélange et, en fonction des températures d'ébullition des différents composants, le produit ayant la température d'ébullition la plus basse est évacuée par le haut de la colonne, tandis que les autres restent dans la partie inférieure du système. Le chauffage est appliqué à la base de la colonne par le biais d'un rebouilleur. [4]

I.4 Les systèmes idéaux

Pour expliquer l'équilibre entre les phases de liquide et de vapeur dans les systèmes idéaux, on utilise souvent les principes de Dalton et de Raoult. Un mélange de différentes substances pures est vu comme idéal quand :

- Dans sa forme gazeuse, il se comporte comme un gaz parfait ;
- Dans sa forme liquide, il a les qualités d'une solution idéale ;
- Où dans l'état avec les deux phases liquide et vapeur, la vapeur agit comme un gaz parfait et le liquide se comporte comme une solution idéale.

Selon sa définition, on appelle une solution idéale celle où l'action de tous ses éléments est égale aux fractions molaires, ou bien lorsque les coefficients d'activité s'élèvent à un, peu importe les conditions de pression, de température et de composition.

I.4.1 Loi de RAOULT

La loi de Raoult fait le rapport entre la pression partielle d'un composé dans la phase vapeur et sa concentration dans la phase liquide X_i .

$$P_i = P_i^{sat} \cdot x_i \quad (\text{I.1})$$

P_i : La pression partielle du constituant i dans la phase vapeur.

P_i^{sat} : La pression de vapeur saturante du constituant i, celle-ci peut être calculée en utilisant l'équation d'Antoine

$$P_i^{sat} = \text{Exp}\left[A - \frac{B}{C+T}\right] \quad (\text{I.2})$$

A, B et C : les paramètres de la loi d'Antoine spécifiques à chaque espèce.

- Le point d'ébullition c'est le moment où la première bulle de vapeur apparaît quand le liquide est chauffé.

I.4.2 Loi de DALTON

La pression partielle de la composante i dans la phase gazeuse, désignée par P_i , se calcule en multipliant la fraction molaire de cette composante dans la phase gazeuse, Y_i , par la pression totale.

$$P_i = P_T \cdot Y_i \quad (\text{I.3})$$

P_T : La pression totale

La pression d'un mélange gazeux idéal est égale à l'addition des pressions partielles de chacun de ses composants.

$$P_T = \sum P_i \quad (\text{I.4})$$

P_i : Pression partielle du constituant i.

P_T : Pression totale du mélange.

- Le point de rosée se réfère à la formation de la première goutte de liquide quand la vapeur se refroidit.

I.4.3 Loi de HENRY

Dans un mélange réel, la fraction molaire d'un élément i dans la phase liquide détermine sa pression partielle.

$$P_i = E_A \cdot X_i \quad (\text{I.5})$$

E_A : Constante d'HENRY

I.4.4 Equilibre liquide-vapeur

Il est dit que l'équilibre entre les deux phases se produit quand la pression partielle de chaque composant est identique dans les deux phases. En utilisant les équations (I. 1) et (I. 3), il est possible d'introduire le coefficient d'équilibre :

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{P^{sat}}{P_T} \quad (\text{I.6})$$

I.4.5 Volatilité

Pour tout composé i d'un mélange, l'Équilibre Liquide-Vapeur est caractérisé par La volatilité qui fait référence à la facilité avec laquelle une substance peut se transformer en vapeur. On distingue deux types de volatilité.

I.4.5.1 la volatilité absolue

- Établie comme la mesure de la faculté d'un composé chimique à se transformer en gaz, elle correspond au rapport de sa concentration dans la phase gazeuse par rapport à celle dans la phase liquide.
- Défini comme le rapport de la fraction molaire de la substance i dans la phase gazeuse (Y_i) par rapport à la fraction molaire de la même substance i dans la phase liquide (X_i):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P^{sat}}{P_T} \quad (\text{I.7})$$

La valeur des K_i peut être trouvée à travers des méthodes expérimentales ou analytiques en se basant sur les bons modèles thermodynamiques.

Quand K_i est égal à 1, cela signifie que la distillation ne crée pas d'enrichissement par rapport au composé i.

I.4.5.2 La volatilité relative

La volatilité relative (facteur d'enrichissement), sert à décrire combien il est simple de séparer un mélange avec la distillation. Il s'agit d'un rapport qui compare les volatilités de deux composants, i et j de manière précise, en indiquant le rapport entre la volatilité du composant le plus volatil et celle du composant le moins volatil.

La volatilité relative est définie par :

$$\alpha_{ij} = \frac{p_i}{p_j} = \frac{y_i}{x_i} \times \frac{x_j}{y_j} = \frac{p_i^0}{p_j^0} \quad (\text{I.8})$$

- La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative α est assez élevée ($\alpha_{ij} > 1,2$).
- La séparation entre i et j est d'autant plus difficile qu' α_{ij} est voisin de 1. [5]

I.5 Les azéotropes

La majorité des mélanges binaires ne se comportent pas de manière idéale. Ces différences se manifestent davantage dans la phase liquide que dans la phase vapeur, à cause des forces d'interaction entre les molécules ayant des structures chimiques différentes dans la phase liquide. Ce phénomène entraîne la création de mélanges azéotropes. Un mélange azéotrope, par définition, a la même composition dans les phases liquide et vapeur à une température, pression et composition spécifiques, ce qui rend impossible la séparation, car il agit comme une substance pure. Pour simuler ces écarts, nous utilisons la loi d'équilibre liquide-vapeur.

Cet écart entraîne la formation de quatre types de mélanges :

- Mélange azéotrope positif : Le point d'ébullition du mélange azéotrope est supérieur au point d'ébullition de ses constituants.
- Mélange azéotrope négatif : Le point d'ébullition du mélange azéotrope est inférieur au point d'ébullition de ses constituants.

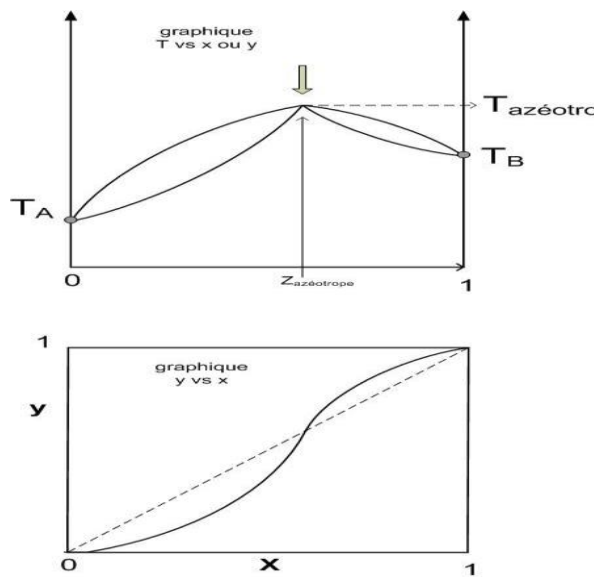


Figure I.01: L'azéotrope a point d'ébullition maximum

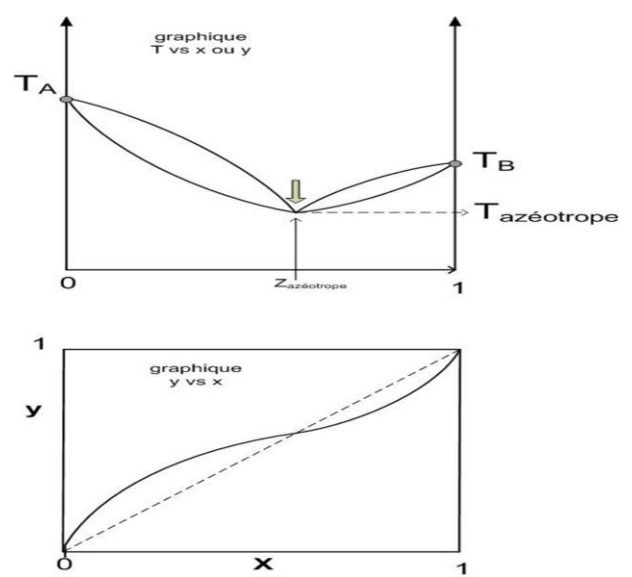


Figure I.02: L'azéotrope à point d'ébullition minimum

On peut également identifier des systèmes hétérogènes qui peuvent contenir deux phases liquides. [6]

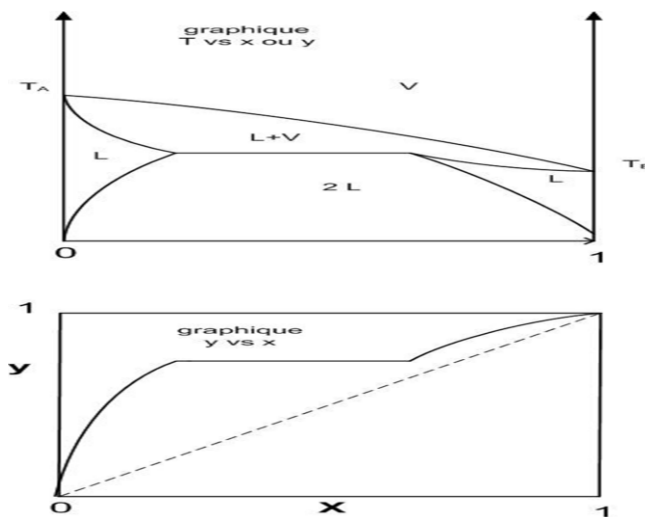


Figure I.04 : Système hétérogène non azéotropique

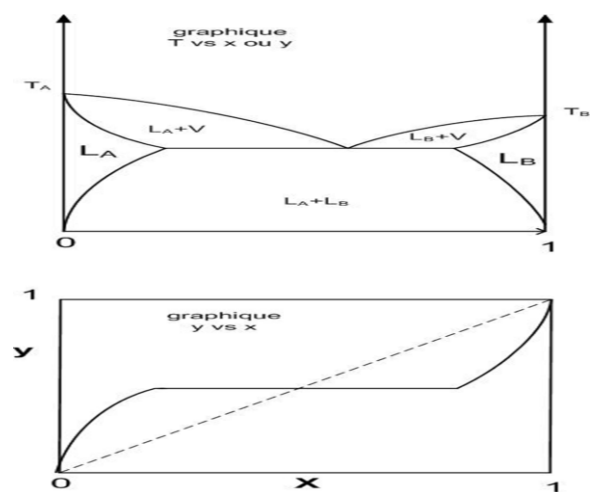


Figure I.03 : Système hétérogène azéotropique

La formation d'un azéotrope peut parfois être utilisée de manière avantageuse, comme dans le processus de distillation azéotropique. Ce processus implique l'ajout d'une troisième substance à un mélange de deux composants, ce qui facilite la séparation de ces deux éléments. Un exemple est la méthode Keyes pour produire de l'éthanol pur, car il est impossible d'obtenir

cet éthanol simplement en distillant des mélanges d'eau, dû à l'existence d'un azéotrope entre l'éthanol et l'eau à 95%. En revanche, en ajoutant du benzène à ce mélange d'éthanol et d'eau, on obtient un azéotrope ternaire hétérogène, composé de deux phases liquides qui ne se mélangent pas, l'une étant aqueuse et l'autre organique. Cela permet d'extraire l'éthanol pur.

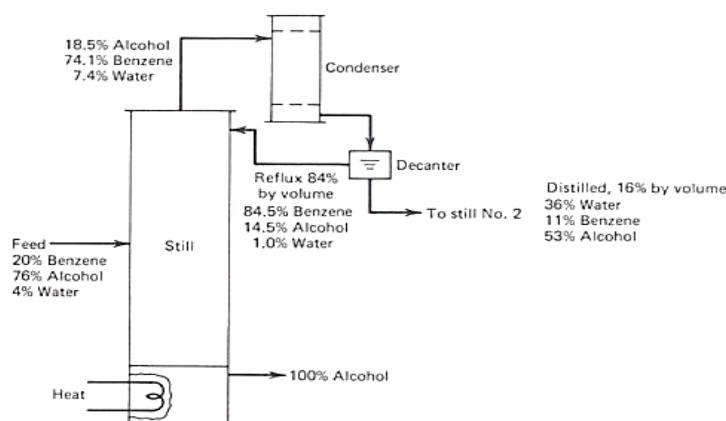


Figure I.05 :procédé Keyes pour la production d'éthanol pur

I.6 L'équilibre liquide-vapeur

Tout matériau pur se transforme en vapeur à une température constante pour une pression spécifiée. Un mélange évolue graduellement de l'état liquide à l'état gazeux avec l'augmentation de la température tout en gardant la pression constante. Pendant ce processus, la composition des deux phases en équilibre change constamment. À chaque température T qui se situe entre la température de bulle et la température de rosée à une pression P donnée, il existe un équilibre entre le liquide et la vapeur, qui se définit par les quantités et les compositions des deux phases présentes. Ainsi, la composition de chaque phase à cet équilibre dépend uniquement de la température et de la pression. Pour mieux saisir le concept d'équilibre entre liquide et vapeur, il est essentiel d'examiner le cas de la distillation d'un mélange à deux composants (mélange binaire).

Dans une colonne de distillation (**Figure I.6**), une interaction dynamique est établie entre une vapeur ascendante et un liquide descendant. Cette colonne est équipée de plateaux conçus pour faciliter le transfert simultané de matière et d'énergie entre ces deux phases. Le rôle principal des plateaux consiste à rapprocher les courants de liquide et de vapeur sortants d'un

état d'équilibre thermodynamique. Bien que la réalisation d'un équilibre parfait soit rarement atteinte dans les opérations pratiques, le système tend toutefois à s'en approcher. En générant une série d'états approximatifs d'équilibre liquide-vapeur à travers les différents plateaux, la colonne de distillation permet de séparer les composants d'un mélange en fonction de leurs volatilités. Ainsi, au sommet de la colonne, la vapeur obtenue sera particulièrement enrichie en constituants hautement volatils, tandis qu'à la base, le liquide sera majoritairement composé de substances moins volatiles. Ce processus de séparation contre-courant gaz-liquide est rendu possible grâce à l'action combinée d'un rebouilleur positionné à la base de la colonne et d'un condenseur situé à son sommet.

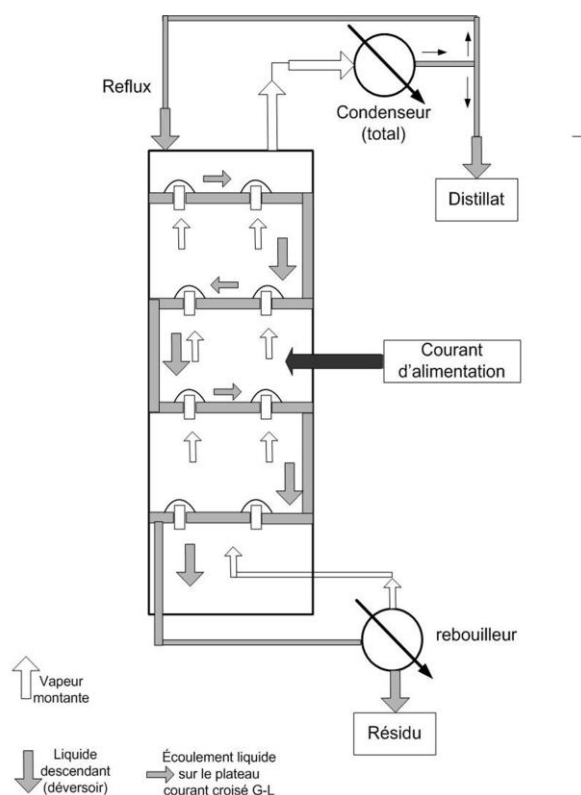


Figure I.06: Colonne de distillation à plateaux

I.7 Distillation d'un mélange binaire

Dans ce type de distillation, le mélange à traiter se compose uniquement de deux constituants. Bien que l'industrie offre peu d'opportunités de séparer un véritable mélange binaire, l'étude de ce processus revêt un intérêt particulier. En effet, la simplicité des équations

impliquées dans cette configuration permet d'analyser avec précision les mécanismes en jeu. Cela facilite également la généralisation des lois obtenues à des mélanges plus complexes.

Les équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires peuvent être aisément représentés graphiquement, et il est essentiel de maîtriser les diverses modalités de ces représentations. Parmi les principales figures que nous analyserons figurent les diagrammes à pression constante, du type température en fonction de la fraction molaire liquide (x) ou vapeur (y), ainsi que ceux représentant y en fonction de x . Ces représentations seront illustrées par des figures dans les sections suivantes. Par ailleurs, le diagramme reliant l'enthalpie à la concentration, également largement utilisé, sera introduit et expliqué ultérieurement.

Le diagramme d'équilibre d'un mélange binaire à pression constante, présenté en (**figure I.7**), illustre un mélange liquide binaire de composition z en produit le plus volatil à la température T_0 .

Lorsqu'on chauffe progressivement ce liquide, à la température T_1 , appelée température de bulle, les premières bulles de vapeur apparaissent, avec une composition notée y_b . À l'inverse, si l'on examine ce même mélange à l'état de vapeur à la température T_4 et qu'on le refroidit, les premières gouttes de liquide de composition X_r se forment à la température T_3 , appelée température de rosée.

À une température T_2 , qui se situe entre les températures de bulle et de rosée, les phases liquide et vapeur, caractérisées par des compositions respectives (x_2) et (y_2), atteignent un état d'équilibre. À partir du diagramme considéré, il est possible, pour toute température pertinente dans la région de coexistence liquide-vapeur, de déterminer les couples (x , y) correspondant aux concentrations des phases liquide et vapeur en équilibre. Cela permet de représenter graphiquement la variation de (y) en fonction de (x). Il convient toutefois de noter que chaque couple (x , y) est associé à une température spécifique, laquelle peut être identifiée sur la (**figure I.8**). [7]

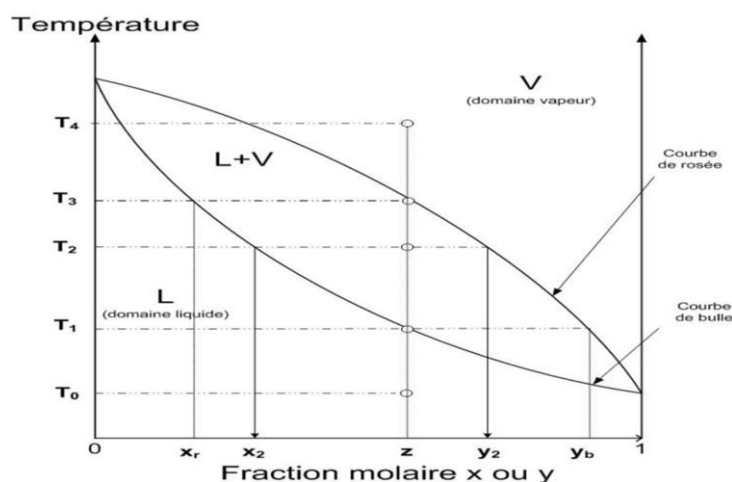


Figure I.07 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à pression constant

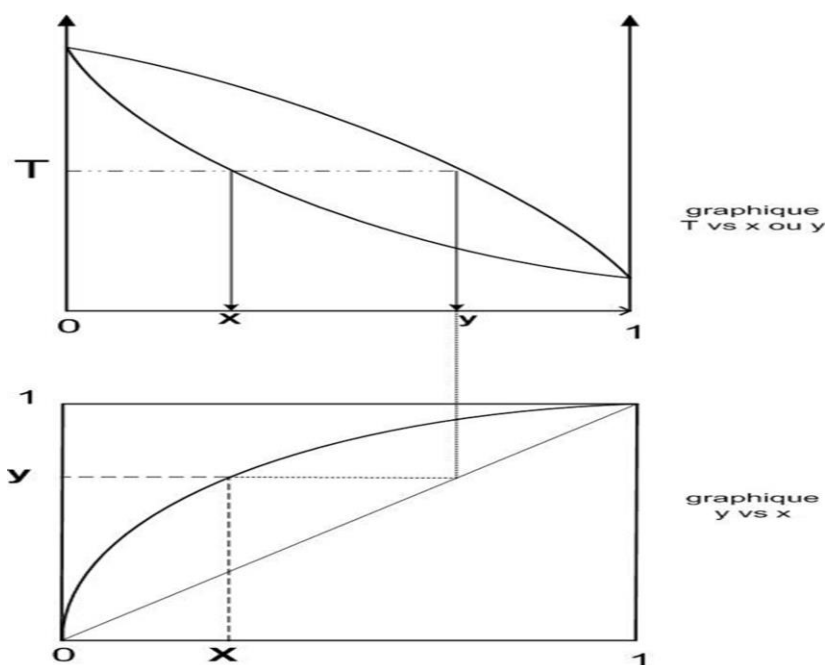


Figure I.08 : Les couples (x, y) de concentrations liquide et vapeur en équilibre

I.8 Distillation des mélanges complexes

Les carburants sont constitués de mélanges complexes qui englobent de nombreux hydrocarbures différents. Un mélange complexe atteint son point d'ébullition lorsque la pression de vapeur est égale à la pression à laquelle il est soumis. La pression de vapeur correspond à la somme des pressions de vapeur de ses composants. Pour les produits pétroliers, qui sont considérés comme des corps miscibles, la loi de Raoult s'applique, indiquant que les pressions de

vapeur partielles résultent du produit des pressions de vapeur réelles et des fractions molaires. Dans une plage de températures située entre le point d'ébullition et le point de rosée, un équilibre se forme entre la phase vapeur et la phase liquide, semblable à celui observé dans les mélanges binaires. Cependant, cet équilibre ne peut plus être décrit uniquement par les courbes d'ébullition et de rosée. En fait, la composition ne peut pas être déterminée de manière simple comme dans les mélanges binaires en se basant sur la concentration d'un seul composant. L'équilibre entre les phases liquide et vapeur est alors illustré par la courbe de flash, qui montre, à pression constante, la température en fonction du volume vaporisé. Cette courbe ne révèle pas la composition des phases en équilibre, elle indique simplement le volume de la substance vaporisée à une température donnée.

- Le point initial de la courbe de flash est le point de bulle du mélange ;
- Le point final est la température de rosée du mélange. [8]

I.9 Les types de distillation

I.9.1 Distillation en laboratoire

Lorsqu'un nouveau gisement de pétrole est découvert, des analyses approfondies sont systématiquement réalisées pour déterminer la composition en différentes fractions et prévoir les méthodes de traitement les plus adaptées. Parmi ces procédés, les distillations effectuées en laboratoire jouent un rôle essentiel.

I.9.1.1 Distillation A.S.T.M (American Society for Testing and Materials)

La distillation constitue le procédé prédominant au sein de l'industrie pétrolière, s'appliquant à la majorité des produits pétroliers à l'exception des gaz de pétrole liquéfiés et des bitumes. Les analyses distillatoires selon les normes ASTM sont couramment utilisées pour établir les spécifications techniques des produits pétroliers.

L'équipement dédié à ce processus inclut un ballon de distillation, d'une capacité de 100 ou 200 ml, permettant de chauffer et de distiller le produit à une vitesse précisément contrôlée. Les vapeurs ainsi générées sont condensées au moyen d'un tube en cuivre, immergé dans un mélange d'eau et de glace pilée, avant d'être collectées dans une éprouvette graduée. (**figure I.9**).

L'opérateur consigne la température à laquelle la première goutte de condensat apparaît à la sortie du tube, marquant ainsi le début de la distillation. Par la suite, des relevés de

température sont effectués à intervalles réguliers, à savoir lorsque 5, 10, 20, ..., 90 et 95 % du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette.

En fin de distillation, on observe l'évolution de la température : celle-ci atteint un maximum avant de diminuer en raison de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. La température maximale observée correspond au point final de distillation et indique une fraction distillée équivalente à D %. Une fois le ballon refroidi, le volume de liquide résiduel restant est mesuré, représentant un résidu R %.

Le bilan volumique de l'opération se traduit alors par la relation suivante : $D + R + P = 100 \%$, où P % représente les pertes. Ces pertes, bien que limitées par la précision du bilan effectué, correspondent essentiellement aux fractions très légères évaporées lors des premières phases de chauffage, qui n'ont pas pu être condensées dans le tube. Leur ampleur est fortement liée à la volatilité de l'échantillon analysé.

Ces résultats sont finalement tracés sur un diagramme dont les axes représentent le pourcentage distillé en fonction de la température. Les pertes sont positionnées au début, ce qui oblige à augmenter les valeurs des abscisses de pourcentage distillé de la quantité correspondant aux pertes, notée p. Ainsi, à la fin du tracé, on obtient la valeur du résidu R.

Tous les points calculés sont ensuite reliés par une courbe appelée "courbe de distillation ASTM" du produit (**figure I.10**). Comparée à la méthode de distillation TBP, la méthode ASTM se révèle moins précise dans sa sélectivité.

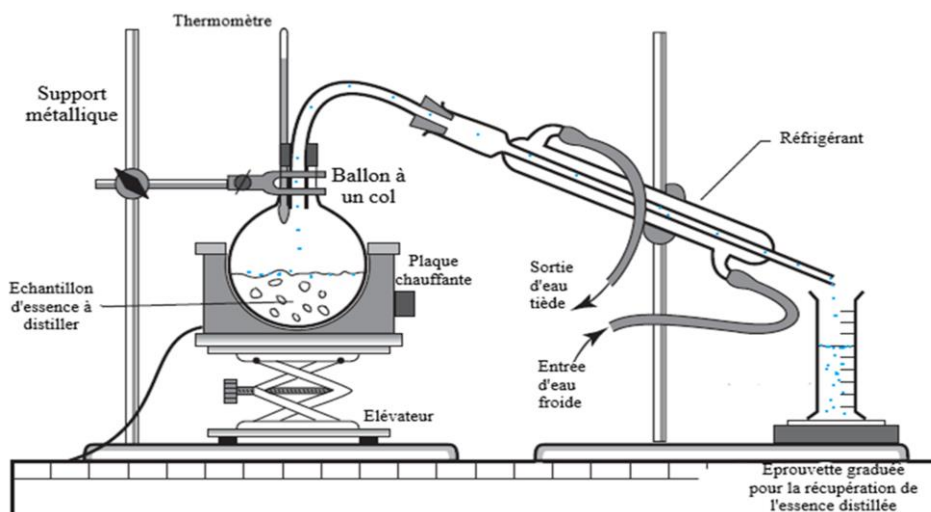


Figure I.09: Appareillage de distillation (A.S.T.M)

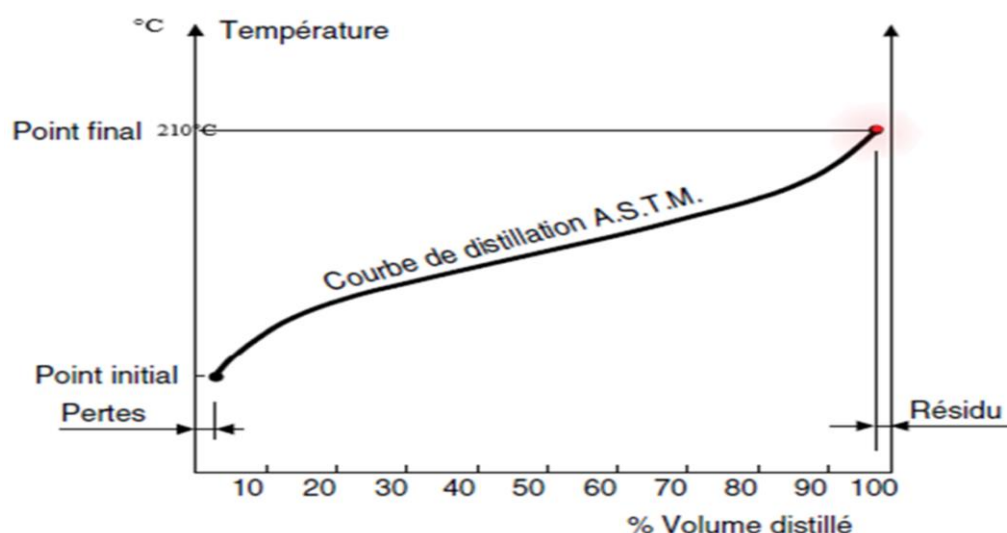


Figure I.10 : Courbe de distillation A.S.T.M

I.9.1.2 Distillation Progressive Simple

Dans ce type de distillation, l'opération s'effectue dans un ballon placé dans un bain chauffant, garantissant ainsi une température stable aussi bien dans la phase liquide que dans la phase vapeur. À chaque instant, un équilibre est établi entre le liquide en ébullition dans le ballon et la vapeur émise. Les températures, celles de la vapeur et du liquide, sont enregistrées en fonction de la quantité de distillat collectée dans l'éprouvette de réception. La courbe de distillation obtenue se situe entre la température de bulle du mélange et la température d'ébullition du composant le moins volatil. Cependant, ce procédé n'a pas de véritable intérêt sur le plan théorique, car il permet uniquement d'isoler deux constituants (A et B) dans le cas d'un mélange binaire.

I.9.1.3 Distillation par la méthode de flash

Ce procédé représente une méthode classique de distillation à grande échelle couramment employée dans l'industrie. Après avoir été préchauffée à une température spécifique dans un four sous une pression déterminée (P), la charge est acheminée vers la zone d'expansion de la colonne de distillation. À cet endroit, elle subit un processus de détente qui entraîne sa séparation en deux phases distinctes : liquide et vapeur. Cette technique de distillation permet de produire une

courbe illustrant la variation de la température en fonction du rendement des différentes fractions extraites. Cette courbe, appelée courbe de flash, joue un rôle clé dans l'analyse du régime thermique de la colonne de distillation. Cependant, en raison du temps requis pour effectuer ce type de distillation, la courbe de flash est généralement calculée à partir des données de la distillation TBP (True Boiling Point) grâce à des méthodes telles que celles d'Obryadtchicov-Smidovitch, Nelson-Harvy, Edmister ou Maxwell.

I.9.1.4 Distillation parfait TBP (true boiling point)

Est une méthode de séparation des mélanges liquides qui s'appuie sur les variations de points d'ébullition des composants. Ce procédé permet de fractionner progressivement un mélange homogène en vaporisant puis en condensant ses éléments. Lorsque les points d'ébullition des composants sont très proches, la distillation fractionnée est utilisée afin d'améliorer la précision de la séparation, notamment pour des mélanges complexes comme le pétrole brut.

La distillation basée sur le point d'ébullition réel (True Boiling Point – TBP), réalisée conformément à la norme ASTM D2892, joue un rôle clé dans l'analyse des pétroles bruts. Effectuée en laboratoire, cette technique s'appuie sur une colonne dotée d'un grand nombre d'étages théoriques pour garantir une séparation précise des différentes fractions pétrolières. Les résultats se présentent sous forme de courbes TBP, qui établissent une relation entre la température et le pourcentage de distillat récupéré. [9]

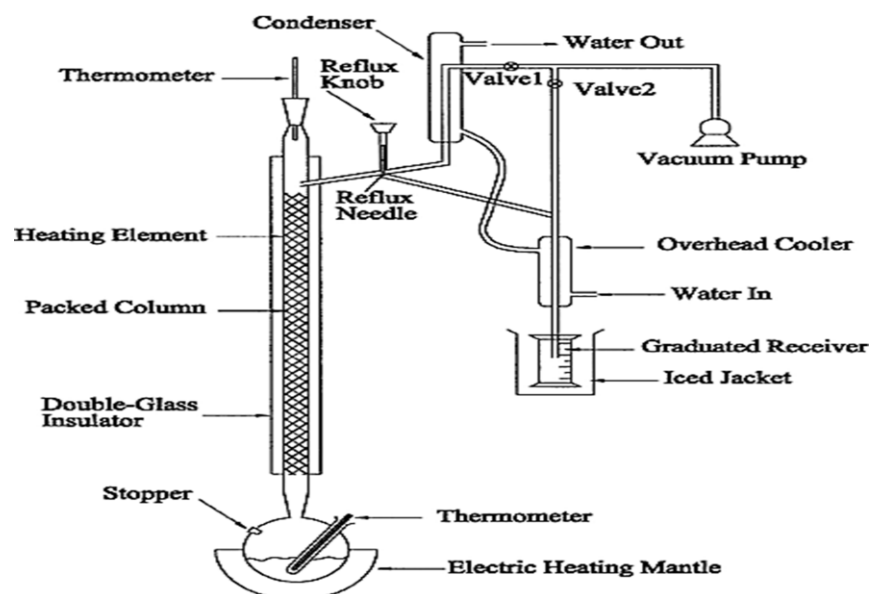


Figure I.11 : Appareil de distillation (T.B.P)

I.9.2 Distillation industrielle

La distillation constitue une technique de séparation basée sur les variations de la volatilité des constituants d'un mélange, permettant ainsi leur fractionnement en fonction de leurs points d'ébullition individuels. Cette méthodologie, fréquemment utilisée dans les industries chimique et pétrolière, repose sur un système thermique dans lequel les phases liquide et vapeur entrent en interaction à contre-courant entre une source thermique et une source plus froide. Les transferts simultanés de matière et d'énergie thermique qui s'ensuivent favorisent l'enrichissement de la vapeur en composés plus légers dans la partie supérieure de la colonne de distillation, tandis que des composants plus substantiels sont accumulés dans la section inférieure. Cette procédure, régulée par les principes de la thermodynamique et de la diffusion, vise à atteindre un état optimal d'équilibre liquide-vapeur, garantissant ainsi une séparation efficace des composants constituant le mélange d'origine.

I.9.2.1 La distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique représente une méthodologie sophistiquée employée pour séparer les diverses fractions d'hydrocarbures inhérentes au pétrole brut. Ce procédé est exécuté dans des conditions proches de la pression atmosphérique, généralement comprises entre 1 et 3

bars. Le mécanisme de séparation repose essentiellement sur les variations des points d'ébullition des différents constituants présents dans le pétrole brut.

Dans un premier temps, le pétrole brut est soumis à un chauffage à environ 350°C, puis il est introduit dans une colonne de distillation fractionnée mesurant entre 40 et 60 mètres de hauteur. Au sein de cette structure en colonnes, les composants sont délimités en fonction de leur volatilité : les fractions les plus légères remontent vers les sections supérieures, tandis que les fractions les plus denses restent positionnées dans les sections inférieures.

La colonne cylindrique est équipée de 50 à 100 plaques perforées, ce qui facilite l'interaction entre la vapeur ascendante et le liquide descendant. Chaque étage distinct de la colonne correspond à un gradient thermique spécifique, la température et la pression diminuant progressivement de la base au sommet de la colonne.

Chaque niveau de la colonne est lié à une température située entre les points où les fractions se condensent et se vaporisent, et la pression diminue lentement en allant du bas vers le haut.

La distillation à pression ambiante permet de récolter en haut les gaz et l'essence, des coupes intermédiaires telles que le kérosène et les gazoles (léger et lourd), ainsi qu'un résidu récupéré au fond de la colonne.

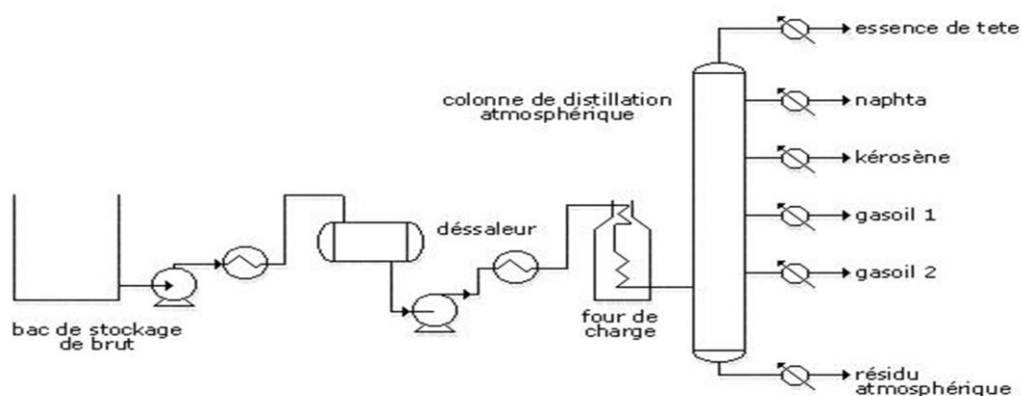


Figure I.12 : Schéma d'une unité de distillation atmosphérique de pétrole brut

I.9.2.2 Distillation sous vide

Après avoir effectué une distillation à pression normale, le résidu de cette opération, nommé résidu atmosphérique, est dirigé vers une colonne de distillation à vide, qui est plus petite et opère à une pression plus faible que celle de l'atmosphère. Cela a pour but de séparer les hydrocarbures lourds restants tout en réduisant la température d'ébullition pour prévenir toute dégradation thermique.

Le résidu est chauffé dans un four à environ 380 à 400 °C avant d'être introduit dans la colonne, où il se vaporise partiellement. Cette séparation permet principalement d'obtenir du gasoil sous vide, des distillats intermédiaires et un résidu sous vide.

La distillation sous vide sert à traiter des fractions lourdes avec des températures d'ébullition très élevées. Elle est surtout utilisée pour fabriquer des bases lubrifiantes, préparer les charges pour les unités de craquage et redistiller certaines fractions sensibles sans les endommager. Elle permet en effet :

- La production d'huiles distillées lubrifiantes qui, après transformation, serviront de composant de base pour les huiles commerciales.
- La redistillation ultérieure de ces huiles suivant les procédures d'extraction par solvant.
- La redistillation d'essences spécialisées spécifiques.
- La formulation d'une matière première pour les unités de craquage afin de dériver du diesel dans des conditions de vide à partir d'un résidu atmosphérique. [10]

I.9.3 Les facteurs qui influencent le fonctionnement de la colonne de distillation

Le fonctionnement de la colonne de distillation est contrôlé par les paramètres suivants

I.9.3.1 La pression

La distillation repose sur un élément fondamental de son procédé : la pression, qui est liée à la température utilisée. Ces deux éléments sont proportionnels. Lorsque la distillation se fait à haute pression, la température du résidu qui sort est élevée, ce qui nécessite d'augmenter la surface d'échange de l'échangeur.

I.9.3.2 La température

En tenant compte des propriétés de la charge, la température est presque toujours maintenue stable aussi bien en haut qu'en bas de la colonne. Dès que la température augmente, le distillat devient plus riche en produits moins volatils, ce qui entraîne une hausse de la pression en haut. Par conséquent, on peut observer une perte des produits lourds due à l'entraînement, ce qui affecte la qualité du produit. Si cela ne se produit pas, le distillat perd des produits moins volatils, ce qui a des effets négatifs sur la qualité de ce dernier.

I.9.3.3 Le taux de reflux

Le reflux est décrit comme le rapport L/D qui représente le débit de reflux en relation avec le distillat. Ce facteur est crucial pour le fonctionnement de la colonne. Il doit être ajusté pour :

- Refroidir les vapeurs en tête et permettre un flux de liquide dans la colonne
- Éviter une surchauffe en haut de la colonne
- Prévenir un blocage de la colonne
- Garder la pureté souhaitée du produit

Le taux de reflux est un élément clé dans le processus de distillation. En effet, il est possible d'augmenter la capacité de séparation d'une colonne en haussant le taux de reflux. La valeur limite pour ce taux est celle d'un reflux infini, ce qui correspond au nombre minimum de plateaux requis pour obtenir la séparation souhaitée. En réduisant le taux de reflux, le nombre de plateaux nécessaires augmente. Le cas extrême est celui d'un taux de reflux minimum qui exigerait un nombre infini de plateaux il y a :

- Le taux de reflux interne est le rapport du débit liquide retourné en tête L , sur le débit de vapeur sortant de la colonne $R = \frac{L}{V}$
- Le taux de reflux externe est le rapport du débit liquide retourné en tête L , sur le débit de distillat D produit $R = \frac{L}{D}$ [11]

I.10 Conclusion

Cette opération unitaire est un procédé de séparation basé sur les différences de points d'ébullition des divers hydrocarbures présents dans le pétrole, selon leur type son objectif est d'obtenir des fractions qualifiées, adaptées aux analyses.

Chapitre II

SIMULATION

II.1 Introduction

La simulation consiste à utiliser un modèle ou un ensemble de modèles mathématiques pour représenter le comportement d'un système. Elle constitue un outil essentiel en ingénierie des procédés et dans la recherche scientifique, permettant d'analyser, de prédire et d'optimiser le fonctionnement des systèmes industriels sans intervenir directement sur le procédé réel.

La simulation repose sur des modèles mathématiques qui représentent les phénomènes de transfert de masse, d'énergie et de quantité de mouvement se produisant lors des différentes opérations unitaires. Ces modèles offrent aux ingénieurs une méthode rapide et fiable pour évaluer l'influence des paramètres opératoires, optimiser le fonctionnement des unités et réduire les coûts ainsi que les risques liés aux essais expérimentaux.

Le simulateur est un outil précieux pour le calcul du procédé, il facilite énormément la tâche de l'ingénieur et lui fait gagner beaucoup de temps, dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie

Le logiciel Aspen HYSYS (version 11) a été utilisé dans le cadre de cette étude pour simuler un procédé de distillation atmosphérique, est particulièrement adapté aux procédés de séparation de l'industrie pétrolière et gazière, grâce à la performance de ses modèles thermodynamiques et à son interface conviviale.

Ce chapitre a pour objectif de présenter le rôle et l'importance de la simulation dans l'étude des procédés de distillation, de décrire le principe de fonctionnement du logiciel Aspen HYSYS, de détailler les modèles thermodynamiques utilisés, l'environnement de simulation et la méthodologie adoptée pour modéliser une colonne de distillation atmosphérique opérant sur un pilote ASTM, il permet d'analyser les résultats obtenus.[12]

II.2 La simulation

II.2.1 Définition

La simulation est décrite comme la représentation d'un phénomène physique à l'aide de modèles mathématiques qui permettent de caractériser son comportement. Autrement dit, la simulation offre la possibilité de représenter par des modèles mathématiques divers phénomènes de transfert de masse, d'énergie et de quantité de mouvement qui se manifestent dans les multiples opérations unitaires, Donc l'utilisation d'un modèle mathématique pour produire une description du fonctionnement d'un système physique[13]

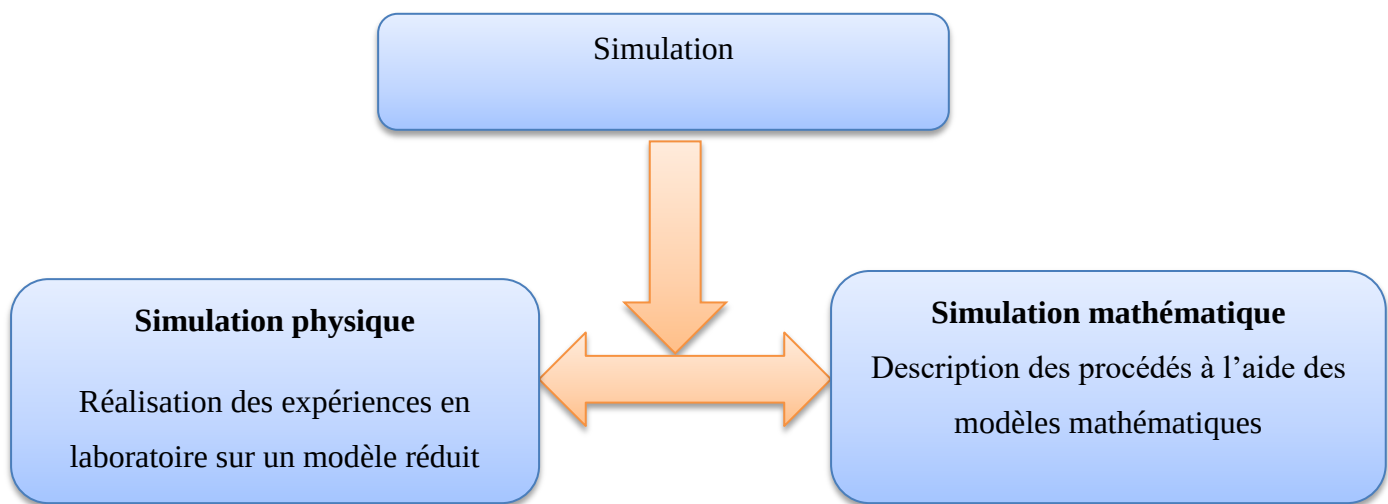


Figure II.01 : Les modèles de la simulation

II.2.2 Simulateurs

Simulateurs de procédés chimiques représentent des outils indispensables en ingénierie, car ils permettent de modéliser, analyser et optimiser les processus industriels. Leur fonctionnement repose sur la résolution de bilans de masse, d'énergie et d'équilibres thermodynamiques, ainsi que sur des bases de données qui contiennent les propriétés des corps purs, complétées par des modèles pour estimer les propriétés des mélanges.

Ces logiciels sont organisés en modules qui incluent la base de données des composants, les opérations unitaires et les techniques numériques pour la résolution des équations. Ils offrent aux ingénieurs la possibilité de travailler en mode statique (pour les régimes permanents) ou en mode dynamique (pour les évolutions temporelles), selon les exigences du procédé analysé.

Parmi les simulateurs les plus couramment utilisés :

- **Statiques** : Aspen Plus (Aspen Technologies), Design II (de WinSim), HYSYS (Hyprotech), PRO/II (Simulation Sciences), Prosim.
- **Dynamiques** : HYSYS, Aspen Dynamics (Aspen Technologies), Design II (de Win Sim), Dymosym (Simulation Sciences Inc)[14]

II.2.3. Quand doit-on recourir à un simulateur

- Lorsque les méthodes mathématiques s'avèrent inapplicables, que ce soit en raison des échelles temporelles et spatiales ou de la complexité de la situation.
- Quand, en raison des hypothèses sous-jacentes, on remet en question la précision et l'applicabilité des résultats fournis par les approches mathématiques et heuristiques traditionnelles.
- Dans le cas où les mathématiques produisent un résultat statique alors qu'un résultat dynamique est requis.
- Lorsqu'il est nécessaire de visualiser la circulation, surtout quand la congestion perdure au-delà d'une période significative.

II.2.4. Principe de fonctionnement et le rôle de simulation

Les simulateurs possèdent tous une bibliothèque de données thermodynamiques qui renferme les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions standards, paramètres des lois de tension de vapeur, etc.).

Cette bibliothèque est complétée par un ensemble de modèles thermodynamiques qui permettent d'estimer les propriétés des mélanges. Chaque simulateur industriel de procédés chimiques est structuré autour des modules suivants :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges, appelés aussi modèles thermodynamiques ;
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre différentes opérations unitaires qui constituent l'unité (PFD pour Process Flow Diagram)
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires comportant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, échangeurs de chaleur, etc ;

Un ensemble de méthodes numériques pour résoudre les équations des modèles. Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent, à partir des données des corps purs présents dans le

procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, et qui est également capable de communiquer avec d'autres applications (Excel, Visual Basic et Matlab, etc).[15]

II.3 L'objectif de la simulation

- Résoudre les équations des bilans de matière et d'énergie pour l'ensemble des appareils du procédé (amélioration).
- Calculer les caractéristiques (composition, température, pression, propriétés, physiques) des fluides circulants entre les appareils.
- Fournir les éléments nécessaires au dimensionnement des équipements, tels que les quantités de chaleur échangées ou les débits internes d'une colonne
- L'estimation économique du processus. [10]

II.4 Type de simulation

Dans le cadre des procédés chimiques, on distingue principalement deux types de simulation.

II.4.1 La simulation statique

Est dédiée aux calculs de bilan matière et enthalpique ainsi qu'aux calculs d'équilibres entre phases. Les performances des appareils sont estimées à partir des valeurs fournies par l'utilisateur, tout en calculant l'évolution du système en régime stationnaire. Le procédé est décomposé en blocs représentant les différentes opérations unitaires mises en œuvre. Ces blocs sont liés entre eux par des flux de matière ou d'énergie.

II.4.2 La simulation dynamique

La simulation dynamique d'un procédé vise à définir les propriétés des courants en fonction du temps pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable. Grâce à la simulation dynamique, il est possible de suivre le comportement des variables principales du procédé lorsqu'elles sont soumises à des perturbations quelconques dans le cadre d'opérations industrielles. [5]

II.5 Utilisation de la simulation

Lors de la conception d'un procédé industriel pour:

1. Dans la conception (Engineering)

- Établir des bilans de matériaux et d'énergie pour un procédé industriel.
- Tailler l'équipement de ce processus.

2. Dans le suivi des procédés

- Lorsque des processus de surveillance sont déjà installés afin de Réajustement des paramètres de fonctionnement en cas de modification de la composition de puissance ou des conditions de fonctionnement de certains équipements.
- Déterminer les performances de l'équipement. [16]

II.6 Les avantages de la simulation

- Résolution des équations de bilans pour chaque opération unitaire employée ;

- Détermination des caractéristiques des flux à chaque point de la configuration ;
- Analyse régulière du comportement d'une installation en place ;
- Évaluation des impacts de modifications ;
- Estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement, et considérations relatives au développement durable, y compris l'impact environnemental et la sécurité.

II.7 Les Inconvénients des simulations

- Les modèles de simulation requièrent une quantité importante de données et de paramètres d'entrée qui peuvent être compliqués, voire impossibles à obtenir ;
- L'exactitude des modèles de simulation dépend d'une vérification, d'une calibration et d'une validation méticuleuses, sans quoi ils perdent leur utilité ;
- Pour simuler efficacement, le développeur doit avoir une compréhension approfondie du système ;

II.8 Présentation du logiciel Aspen HYSYS

Aspen HYSYS est un logiciel de simulation de processus en régime permanent, d'optimisation, de planification et de conception performante pour les secteurs des produits chimiques, des spécialités chimiques, de la pétrochimie, est un environnement de simulation de procédés conçu pour les techniciens et ingénieurs des industries pétrolières, gazières et de raffinage.

Grâce à Aspen HYSYS, les utilisateurs peuvent créer des modèles dynamiques et statiques rigoureux pour la conception d'installations, la gestion et la planification économiques, l'analyse, l'amélioration et la planification de projets. Son interface interactive permet de manipuler facilement les variables et les topologies des procédés unitaires. [17]

II.9 Présentation des Procédures de simulation par Aspen HYSYS

Les simulateurs de procédés couramment utilisés dans l'industrie peuvent être considérés comme des modèles de connaissances. Fondés sur la résolution d'équations de bilan massique et énergétique, d'équations de bilan thermodynamique, etc., ils fournissent les informations de base nécessaires à la conception. Leur principal usage est la conception.

Ces simulateurs sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (sélection des équipements, analyse et optimisation opérationnelles sous différentes conditions de fonctionnement), l'optimisation des procédés existants et l'évaluation des variations des conditions de fonctionnement. Avant d'aborder les modèles de conversion de matières, il est nécessaire de modéliser les propriétés physiques des substances. C'est pourquoi tous ces simulateurs intègrent une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des substances pures (masse molaire, point d'ébullition dans les conditions normales, paramètres de la loi de pression de vapeur, etc.). Cette base de données comprend également une série de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Chaque simulateur de procédés chimiques industriels est construit autour des modules suivants :

- une base de données de substances pures et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges (également appelées modèles thermodynamiques) ;
- des modules pour calculer diverses opérations unitaires, y compris les équations relatives à leur fonctionnement : réacteurs chimiques, colonnes de distillation, colonnes de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de pression, etc. ;
- un ensemble de méthodes numériques pour résoudre les équations du modèle.

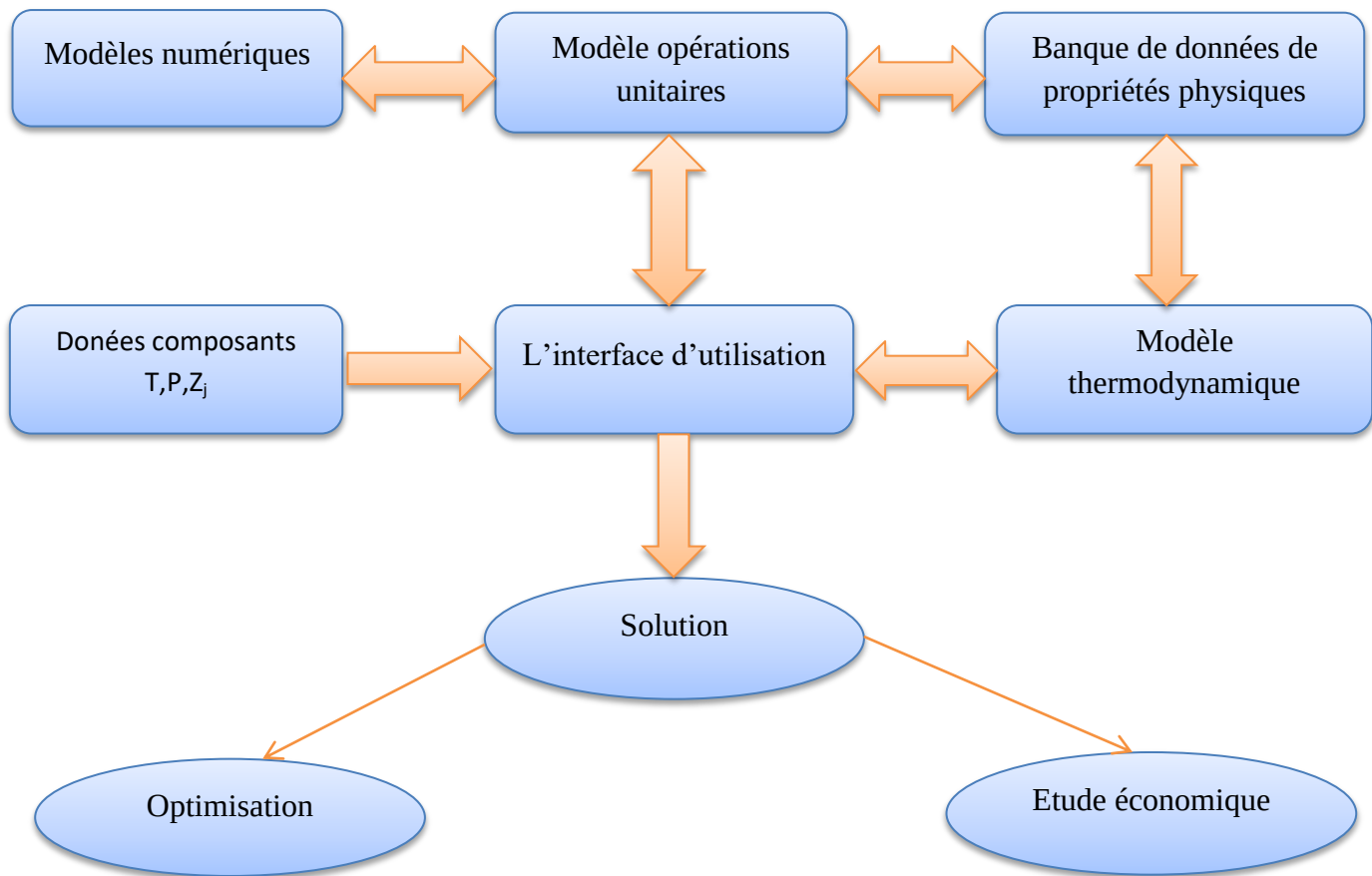


Figure II.02 : schéma de structure générale d'Aspen HYSYS

II.10 Choix du modèle thermodynamique

Les logiciels de simulation proposent divers modèles thermodynamiques pour prédire l'équilibre liquide-vapeur, l'enthalpie, l'entropie et les propriétés de transport et la détermination des propriétés thermodynamiques, volumiques ainsi que l'état physique des constituants des mélanges. La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, car celui-ci repose sur des hypothèses et des déductions pratiques, établies pour un type de fluide spécifique et un ensemble de conditions de pression et de température recommandées.

HYSYS propose différents modèles thermodynamiques et leurs domaines d'application. Parmi les modèles existants dans la base de données du simulateur :

- Modèles spécifiques pour la vapeur d'eau (ASTM Stream, NBS Stream).
- Modèles qui se basent sur la pression de vapeur (équation d'Antoine, NK10 et tableau Esso).

- Modèles semi-empiriques (Chao-Seader CS, Grayson-Streed GS).
- Modèles mixtes : destinés aux systèmes présentant une polarité élevée, un écart important par rapport à l'idéal, ou azéotropes.
- Modèles basés sur les équations d'état : comme le modèle Peng Robinson (PR) et le modèle Soave-Redlich-Kwong.
- (SRK) fréquemment employés pour les hydrocarbures.
- Modèles spéciaux pour les amines.

Une approche thermodynamique est un ensemble de caractéristiques physico-chimiques qui permettent de modéliser un système pour réaliser une étude prédictive concernant la qualité et la quantité autour de ce dernier. On distingue deux types de méthodes thermodynamiques, à savoir le modèle basé sur le coefficient d'activité et le modèle basé sur les équations d'état. Le processus de simulation débute par la sélection du modèle thermodynamique approprié à notre système, garantissant une différence minimale entre les résultats et les données de conception.

II.10.1 Processus de simulation

Le processus de calcul dans l'environnement HYSYS requiert les données suivantes :

- Composition de l'alimentation, débit, température et pression ;
- Emplacement du plateau d'alimentation ;
- Spécifications du produit (distillat, résidu).

Le simulateur exige également la spécification de trois autres paramètres de fonctionnement représentant les degrés de liberté de la colonne :

- Température du condenseur ;
- Température du rebouilleur ;
- Débit du rebouilleur.

II.10.2 Choix des composés

La bibliothèque de composés contient de nombreux composés, classés par type. Lorsque cela est possible, des filtres permettent de rechercher des composés et de les ajouter à la liste des composés à simuler.

Des difficultés peuvent survenir, par exemple, lorsqu'un fluide ne peut être séparé en un seul composé (comme l'huile) ou lorsque le composé n'est pas présent dans la bibliothèque du logiciel.

Dans ces cas, il est souvent possible de résoudre le problème en définissant un composé hypothétique doté d'un ensemble minimal de propriétés de base.

Le logiciel estimera alors l'ensemble complet des propriétés de ce composé, L'utilisateur doit alors surveiller attentivement le composé pour s'assurer de son bon comportement lors de la simulation.

Le logiciel HYSYS possède une vaste base de données intégrée de substances pures. Ces substances sont réparties en plusieurs catégories :

- Hydrocarbures: paraffines normales et iso paraffines, oléfines, naphtènes, aromatiques...
- Hydrocarbures oxygénés, azotés et sulfurés (amine, alcools, aldéhydes, nitriles, mercaptans...).
- Halogènes.
- Solides (soufre).
- Divers (O₂, N₂, CO₂, H₂O, HCL...).
- Corps hypothétiques (purs, complexes, solides).

HYSYS exige que les utilisateurs complètent un tableau numérique pour le calcul de ces composés. De plus, pour caractériser les mélanges d'hydrocarbures complexes, les résultats d'analyses normalisées telles que TBP, ASTM, SpGr et Kuop peuvent être utilisés. HYSYS utilise ensuite ces données pour générer un nombre limité (sélectionné par l'utilisateur) de pseudo-composants, identifiés par leurs points d'ébullition normaux, afin de représenter ces mélanges. Cette option permet également d'utiliser les propriétés physiques déjà enregistrées dans la base de données HYSYS.[18]

II.10.3 Les équations d'état (EOS)

On utilise fréquemment des modèles basés sur des équations d'état (RK, SRK, PR, Lee-Kesler ..) décrivent les caractéristiques thermodynamiques des mélanges, pour effectuer le calcul des systèmes d'hydrocarbures et de ceux qui sont proches de l'idéal. Comparativement à d'autres modèles, leur atout se trouve dans l'emploi de coefficients d'interaction binaire. Généralement, on se sert de l'équation d'état pour déterminer toutes les propriétés du produit en termes de

température et de fraction molaire. Dans le vaste éventail des équations d'état disponibles, nous mentionnerons deux spécifiquement, Ces deux équations sont :

II.10.3.1 Modèle Peng-Robinson (PR)

Ce système d'équation d'état à deux paramètres permet de représenter une grande variété de mélanges, Sa représentation est souvent utilisée pour les mélanges d'hydrocarbures, concerne le calcul des densités en phase liquide. Pense aux effets des interactions moléculaires dans les hybrides.

Elle est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V - B} - \frac{a\alpha}{V(V + b) + b(V - b)}$$

Le paramètre a est donné par :

$$a = \left(\frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \right) \alpha$$

Le paramètre b est donné par :

$$b = \left(\frac{0,07780RT_c}{P_c} \right)$$

Le facteur de correction de température α est donné par :

$$\alpha = \left(1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right)^2$$

Où m est un paramètre empirique.

II.10.3.2 Modèle Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Ce modèle d'équation d'état à trois paramètres est souvent utilisé pour exprimer les mélanges de gaz, en tenant compte des effets des interactions moléculaires.

Elle est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V - B} - \frac{a\alpha}{V(V + b) + b(V - b)}$$

Le paramètre a est donné par :

$$\alpha = \left(\frac{0.4572 R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left(1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right)^2$$

Le paramètre b est donné par :

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c}$$

Avec : T_c : Température critique ;

P_c : Pression critique.

Le facteur de correction de température α est le même que pour le modèle Peng-Robinson

II.10.3.3 Modèle Lee-Kesler

Cette équation d'état à deux paramètres est souvent utilisée pour représenter les mélanges de gaz.

Il présente une précision supérieure à celle du modèle SRK à des températures élevées et des pressions significatives. Il est compatible avec des températures allant de -50 °C à 200 °C et des pressions allant de 0,1 kPa à 20 MPa. Analyse également les effets des interactions moléculaires.

Elle est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V - B} - \frac{a\alpha}{V(V + b) + b(V - b)}$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{RT_c^2}$$

$$b = \left(\frac{0.08664 R T_c}{P_c} \right)$$

$$\alpha = \left(1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right)^{0.2}$$

Où A est un paramètre d'interaction,

α est le facteur de correction du température.

II.10.3.4 Modèle REDLICH-K WONG (RK):

Considérée comme l'équation d'état la plus simple, elle est largement utilisée pour prédire l'état de la phase gazeuse. Cela inclut une révision du terme d'attraction dans l'équation de Van der Waals ainsi qu'une relation du paramètre (a) en fonction de la température (T).

L'équation « RK » offre une meilleure précision que celle de Van der Waals, particulièrement pour la phase gazeuse, sans toutefois apporter d'amélioration notable dans le calcul des équilibres entre les phases liquide et gazeuse. Il est à noter que la révision du terme d'attraction par Redlich et Kwong ne change en aucune façon le nombre de paramètres présents dans l'équation. À l'instar de l'équation de Van der Waals, les deux paramètres nécessaires sont la température critique (T_c) et la pression critique (P_c) du composé pur i .

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_i}{\sqrt{T} \frac{1}{V(v + b_i)}}$$

Tableau I.01: Les Températures et Pressions pour les modèles PR, PRSV, SRK

Modèle	Température		Pression	
	°C	F	KPa	Psia
PR	> -271	> -456	< 100000	< 15 000
PRSV	> -271	> -456	< 100000	< 15 000
SRK	> -143	> -225	< 35 000	< 5 000

II.10.3.5 Domaine d'application des équations d'état

Les équations d'état ne se limitent pas à fournir les caractéristiques de volume des fluides. Elles sont en réalité un instrument fondamental pour déterminer :

- les volumes ou densités volumiques des phases gazeuses et liquide, la représentation précise du volume de la phase liquide étant l'une des avancées apportées par les récents modèles tels que SRK ou PR.
- Les pressions de vapeur.
- Les équilibres entre phases liquide et vapeur sont établis par le biais des coefficients de fugacité.
- L'enthalpie des fluides réels est dérivée à partir de l'enthalpie associée au même fluide traité comme un gaz idéal.
- L'entropie est calculée en utilisant la même méthode.

II.10.4 Modèles d'activité

Ces modèles sont principalement employés pour les systèmes à polarité élevée. Parmi ces modèles, En thermodynamique, les modèles d'activité chimique représentent la différence entre les propriétés d'une substance chimique à l'état pur ou dans un mélange réel et ses propriétés à l'état standard à la même température (1 bar et 25 °C).

Le concept d'activité chimique est principalement utilisé pour les phases liquide et solide. La méthode de l'activité est plus empirique que l'équation d'état. Les mélanges non idéaux peuvent engendrer des problèmes importants dans les simulations. Il est donc nécessaire de prédire les coefficients d'activité non idéaux de la phase liquide et les coefficients de fugacité de la phase gazeuse. Ces modèles sont particulièrement adaptés aux solutions non idéales contenant des composés polaires (acides, alcools). Pour les solutions idéales, ces coefficients devraient être égaux à 1. Cependant, comme ce n'est pas le cas en réalité, des valeurs numériques spécifiques sont nécessaires pour ces coefficients. on peut citer le modèle de MERGULES et le modèle UNIQUAC, NRTL, WILSON.

II.10.5 Modèles hétérogènes

Ces modèles s'appliquent aux systèmes de composants à forte polarité (s'écartant significativement des états idéaux, azéotropes, etc.). Ils utilisent des équations d'état pour décrire la phase gazeuse et des corrélations pour calculer le coefficient de fugacité de la phase liquide. Cependant, leur application demeure limitée car les corrélations proposées sont empiriques et nécessitent des extrapolations au-delà des conditions expérimentales. [19]

II.11 Caractéristiques principales d'Aspen HYSYS

Cette section présente succinctement les traits essentiels qui confèrent à Aspen HYSYS une grande puissance en tant que plateforme de simulation et de développement :

- **Programmation dans Aspen HYSYS** : HYSYS possède un '**Internal Macro Engine**' qui utilise la même syntaxe que '**Microsoft Visual Basic**', ce qui permet d'exécuter diverses tâches sans nécessiter d'autres logiciels de programmation.
- **L'environnement d'ingénierie intégré** : toutes les applications requises sont employées dans un cadre commun de simulation.

- Il prend en compte la possibilité de modélisation dans un état stable ou stationnaire, ainsi qu'en **régime dynamique** : à savoir, la modélisation dans un état stable et l'optimisation sont mises en œuvre.
- **Gestion des événements 'EventDriven'** : HYSYS allie le calcul interactif (où les calculs se font automatiquement dès qu'une nouvelle donnée est fournie) à un accès immédiat à l'information (on peut consulter les données de simulation à tout moment depuis n'importe quel environnement).
- la gestion intelligente de l'information '**Built-in Intelligence**', les calculs des propriétés thermodynamiques se réalisent automatiquement et en temps réel dès qu'une nouvelle donnée est accessible.
- **Opérations Modulaires** : Chaque module ou unité d'opération est capable d'effectuer tous les calculs requis, en exploitant l'information qui circule dans les deux sens via les Flowsheets.
- **Algorithme de résolution non linéaire** : il est possible d'élaborer des Flowsheets dans n'importe quelle séquence.

II.11.1 Concepts de base d'Aspen HYSYS

Nous définissons les concepts fondamentaux et les lexiques correspondants, qui sont employés lors des phases de création d'un modèle dans le simulateur HYSYS :

- **Flowsheet** : il s'agit d'un regroupement d'éléments (flux de matière, d'énergie, opérations unitaires, variables opératoires) qui composent la totalité ou une portion du processus simulé et qui reposent sur la même base de données thermodynamique appelée 'Fluide Package'. Il contient plusieurs entités spécifiques : un 'Diagramme de flux de processus (PFD)', un « Workbook ».
- **Fluide Package** : il sert à déterminer les éléments chimiques présents dans le processus simulé et leur influence, ainsi que les caractéristiques chimiques et physiques présentes dans la base de données des substances pures. Cela permet également de déterminer les modèles thermodynamiques qui serviront à calculer les propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques impliquées dans le processus.
- **Diagramme de Flux de Processus** : ce diagramme offre une représentation visuelle des flux et des opérations unitaires, symbolisés dans le '**Flowsheet**', ainsi que de la

connexion entre les flux, les opérations unitaires et les tableaux des caractéristiques des flux.

- **Workbook:** cet outil offre un accès à l'information concernant les flux et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- **Desktop:** il s'agit de l'interface principale de HYSYS pour afficher les fenêtres durant le processus de conception.
- **Property view:** elle renferme les informations décrivant un élément (action ou courant).
- **Simulation Case:** cela comprend tous les 'Fluide Packages', 'Flowsheets' et 'Flowsheet-Elements' qui forment le modèle.

II.11.2 Environnement de la simulation dans l'Aspen HYSYS

Le simulateur offre cinq environnements de développement pour gérer et structurer l'information.

- **Environnement 'Gestionnaire de Base':** cet environnement offre la possibilité de concevoir et d'ajuster le '**Fluide Package**'.
- **Environnement 'Oil Characterization':** cet environnement est utilisé pour la caractérisation des fluides pétroliers.
- **Environnement 'Main Flowsheet':** cet environnement offre la possibilité de déterminer la topologie du **Flowsheet** principal de la simulation. On s'en sert pour positionner et déterminer les divers flux, opérations individuelles et '**Sub-Flowsheets**' qui composent le procédé simulé.
- **Environnement 'Sub-Flowsheet':** il offre la possibilité de définir la structure d'une partie spécifique du schéma principal (un flux ou une opération spécifique ainsi que d'autres (Sub-Flowsheets).
- **Environnement 'Column':** c'est une entité spécifique qui permet de déterminer la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il dispose de ses propres 'Flowsheet', 'Fluide Package', 'PFD' et 'Workbook'.

II.11.2.1 Propriétés de l'environnement

C'est le premier environnement que l'on rencontre lors de l'ouverture d'une nouvelle simulation dont l'objectif est de créer, définir ou modifier 'le paquet de propriétés'.

'Le paquet de propriétés' comprend :

- La liste des substances pures ;

- Le modèle thermodynamique pertinent ;
- Les pseudo-composés « Hypotheticals » : ce sont les nouveaux composés chimiques qui ne figurent pas dans la base de données du logiciel et que l'utilisateur peut concevoir ;
- Les réactions chimiques, si elles sont présentes.[20]

Pour établir une simulation avec le logiciel Aspen HYSYS. L'utilisateur doit procéder comme suit :

- Spécifier les constituants chimiques si la composition de la charge est connue ou la caractériser en déterminant leurs propriétés physico-chimiques à partir des données expérimentales.
- Choisir un modèle thermodynamique convenable.
- Etablir le schéma PFD de la section d'étude.
- Spécifier les paramètres nécessaires pour le calcul de chaque opération unitaire.
- Exécuter le programme de simulation.
- Interpréter les résultats.

II.11.2.2 Méthodologie de la simulation adoptée

Afin de faciliter la compréhension, nous allons expliquer la démarche de simulation effectuée à

l'aide du logiciel ASPEN HYSYS. Ci-dessous quelques captures d'écran de HYSYS :

- Pour créer un nouveau cas, il suffit de sélectionner New Case dans le menu File (**Figure II.3**).

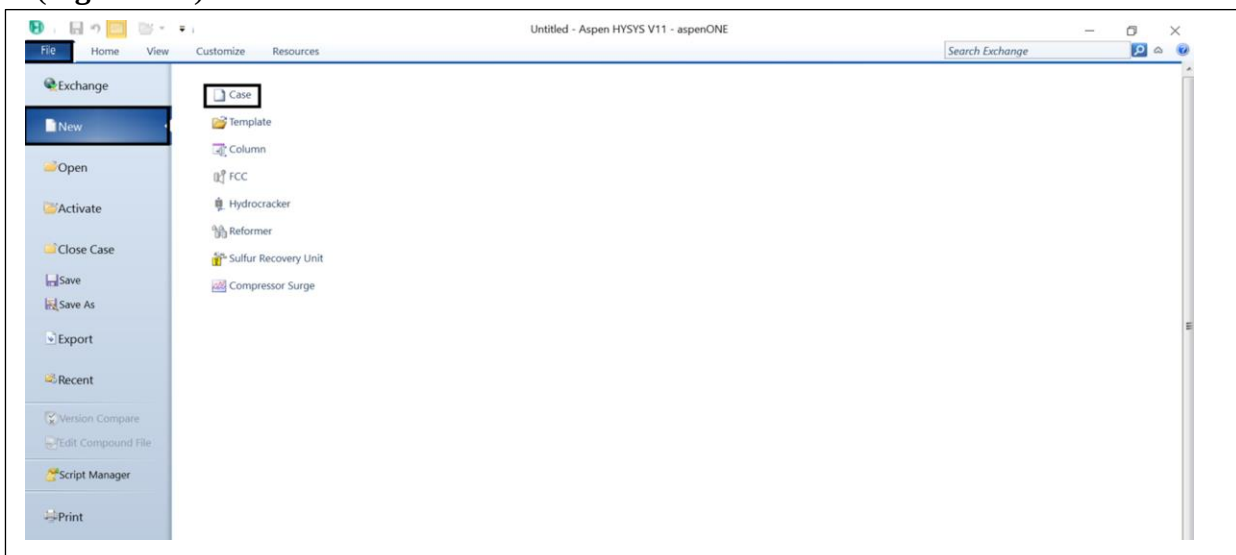


Figure II.03 : Création d'un nouveau cas.

- Dans l'onglet 'composants', il est nécessaire de constituer la liste des composants en appuyant sur 'ajouter' (figure II.4).

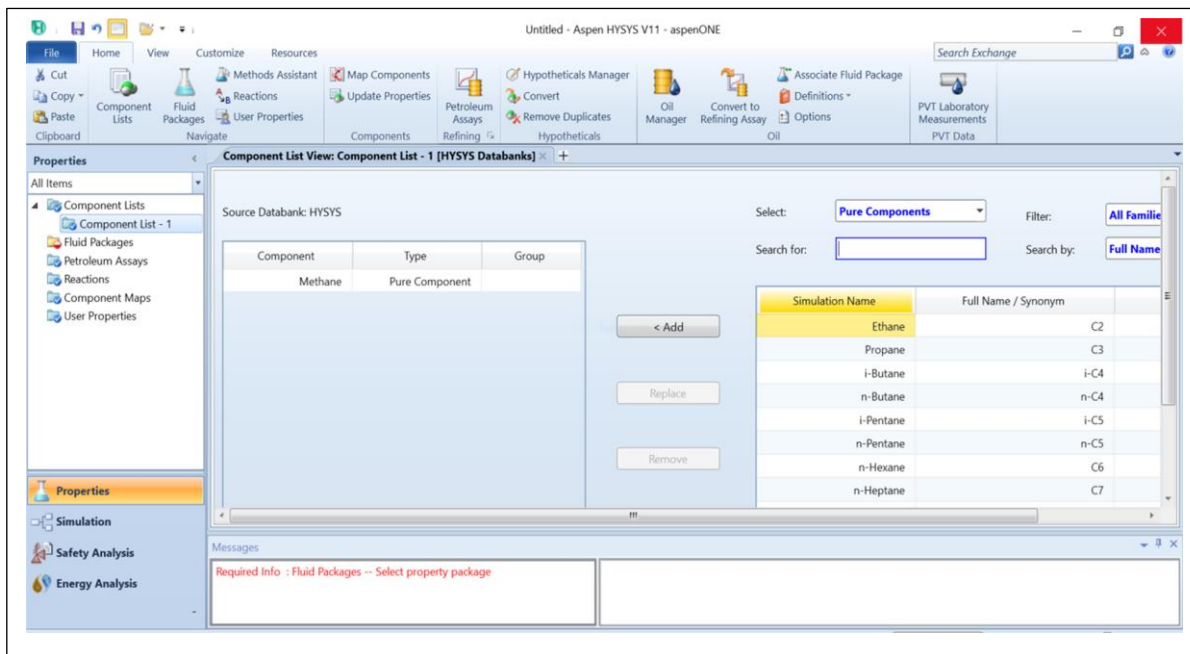
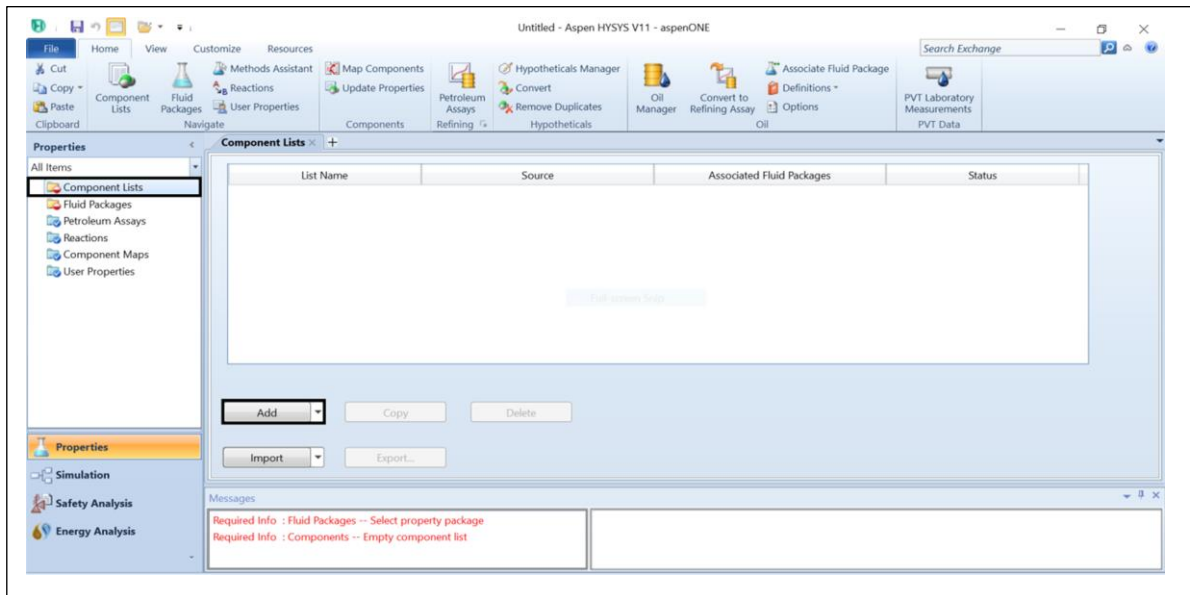


Figure II.0 4 : Liste des composés disponible dans le logiciel HYSYS.

- Ensuite, dans l'onglet 'fluide package', il faut sélectionner le modèle thermodynamique adéquat.

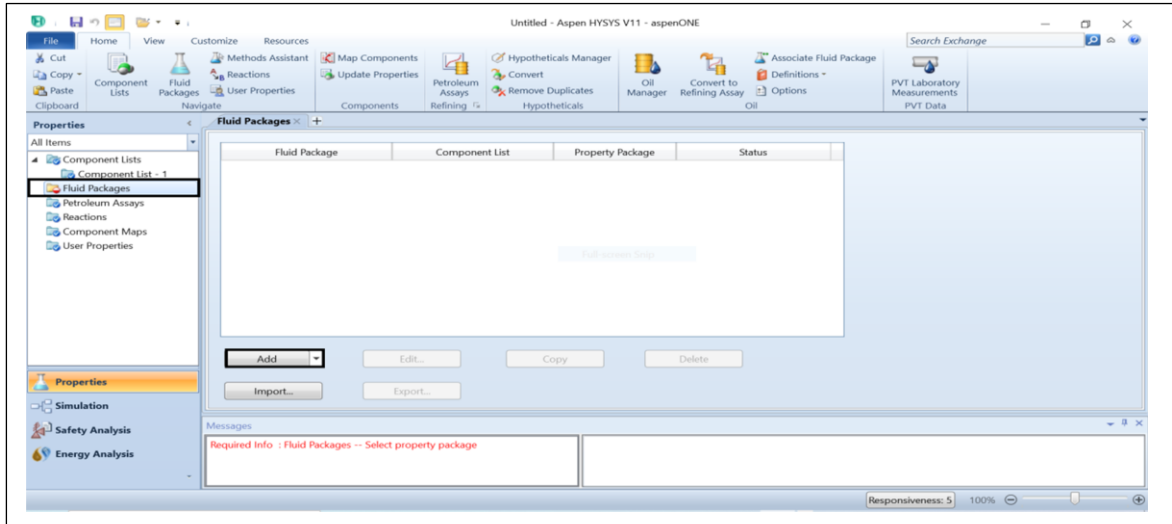


Figure II.05 : Création du fluide package.

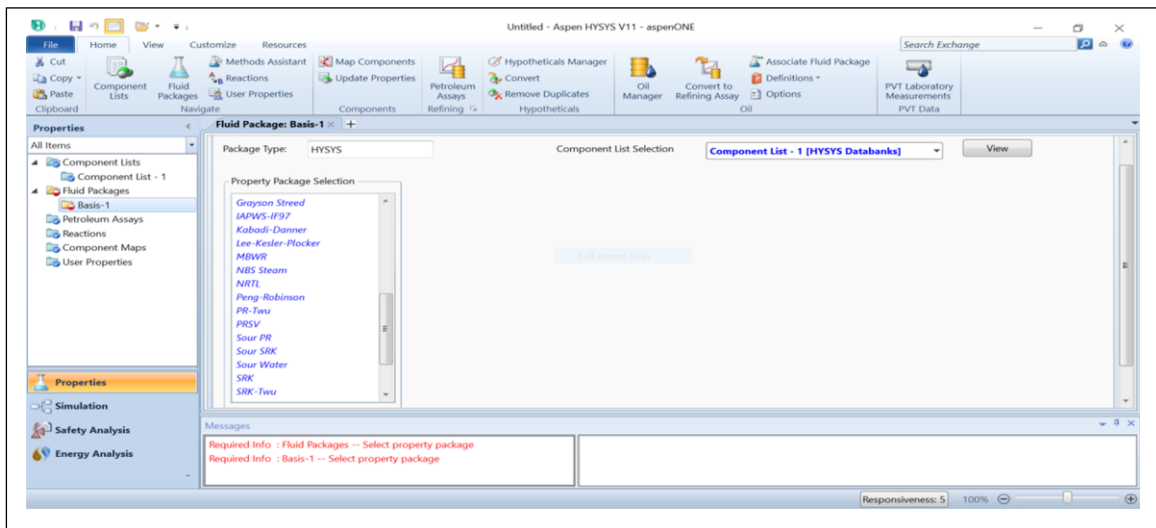


Figure II.06 : Choisir du modèle thermodynamique.

- Du passage de l'environnement 'Properties'(1) à l'environnement de simulation(2).

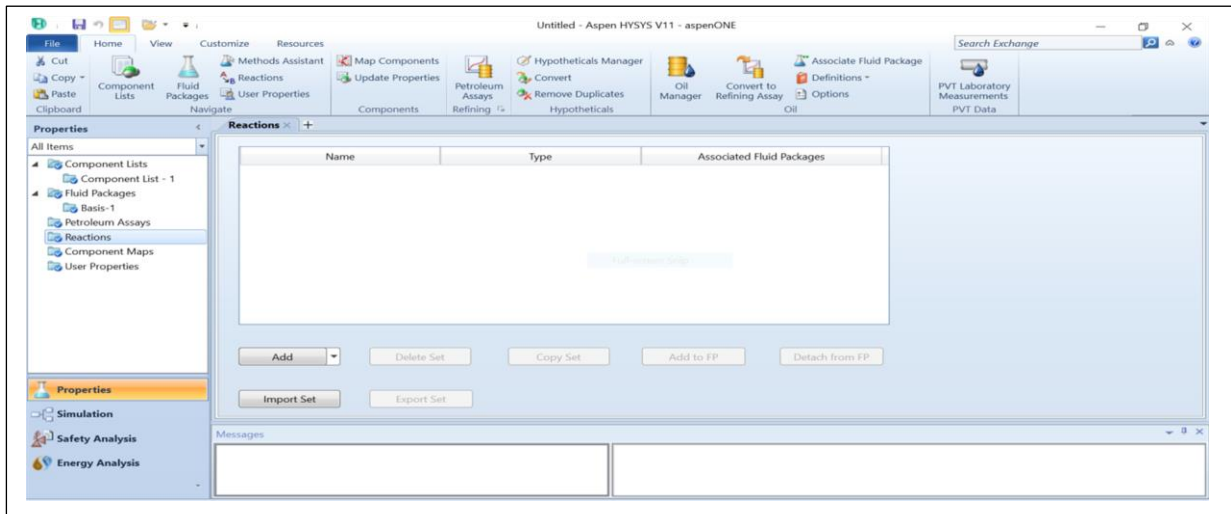


Figure II.07 : Changement de l'environnement.

- En sélectionnant la flèche bleue intitulée '**flux de matière**', présente dans la palette, nous plaçons la flèche en effectuant un simple clic, puis nous cliquons sur l'espace vide.

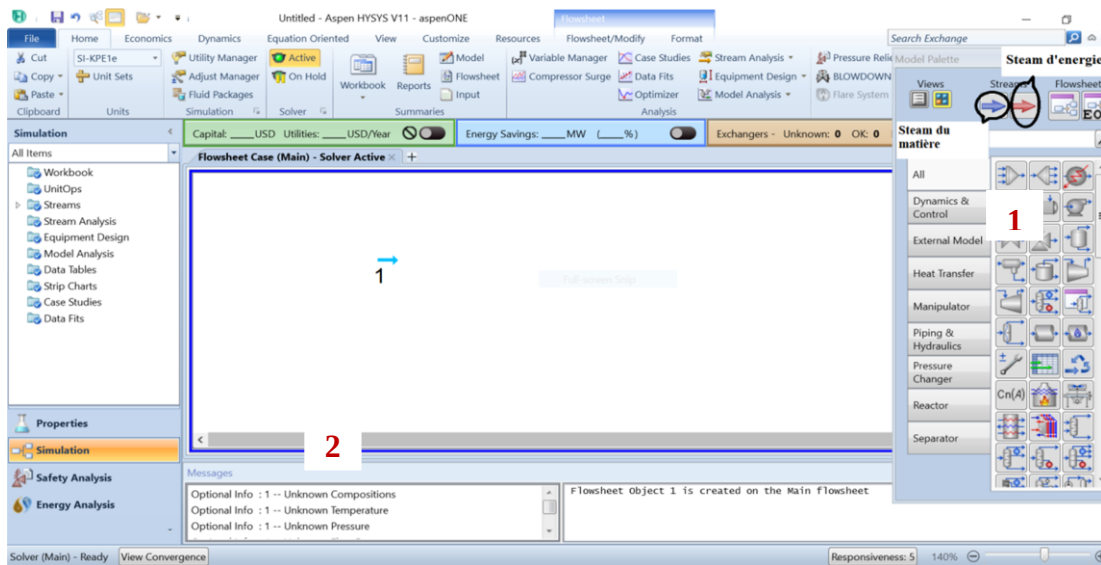


Figure II.08 : Installation du courant de matière.

- Pour déterminer le **flux de matière**, cliquez deux fois pour ouvrir une fenêtre de propriétés du flux **1**. Ensuite, entrez les données correspondantes au flux en suivant les instructions situées en bas (température, pression et composition).[21]

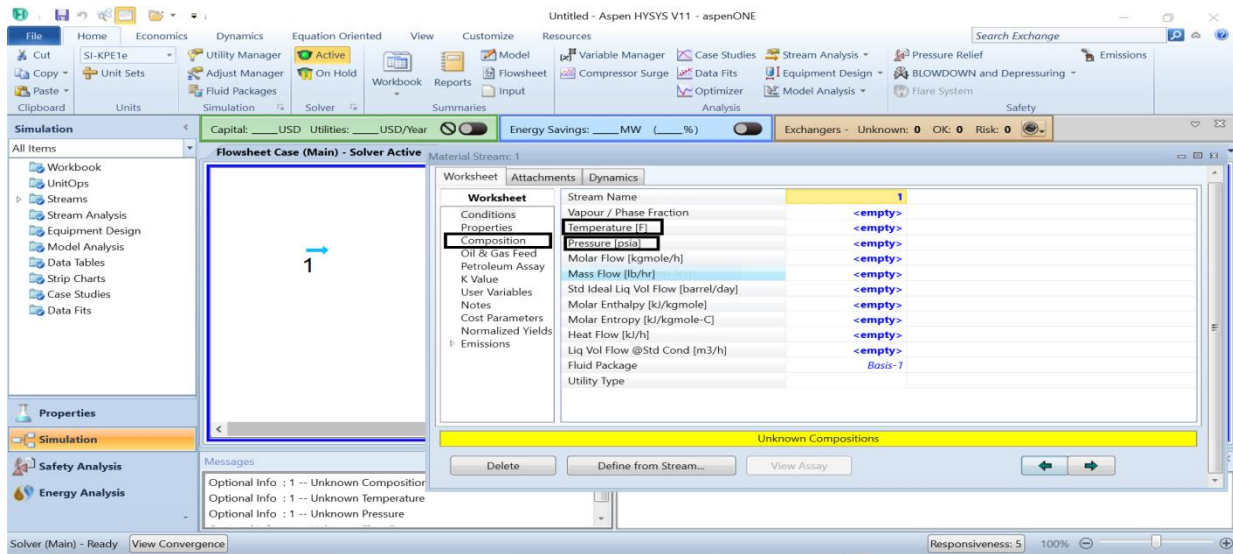


Figure II.09 : Introduction des données des deux courants.

II.12 Conclusion

Ce chapitre expose les concepts fondamentaux régissant la simulation des procédés. Il traite des principes de modélisation, des diverses méthodes de simulation, ainsi que des étapes requises pour élaborer un modèle représentatif d'un procédé. Une emphase particulière est mise sur la simulation dynamique, laquelle permet de caractériser l'évolution temporelle des variables du système et d'examiner son comportement sous divers régimes opératoires. L'analyse souligne également la criticité du choix du modèle thermodynamique et des paramètres de calcul pour garantir une restitution fidèle du procédé réel. De surcroît, les logiciels de simulation se présentent comme des outils performants pour la conception, l'évaluation, l'optimisation et la prévision des performances des procédés industriels. En conséquence, les notions développées dans ce chapitre établissent les fondements théoriques essentiels à la conduite de l'étude de simulation du procédé considéré, et constitueront une base pour les chapitres ultérieurs, dédiés à la mise en œuvre et à l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre III

Matériels Et Méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre expose l'ensemble des dispositifs instrumentaux et des protocoles mis en œuvre pour l'étude de la séparation de mélanges binaires (acétone-eau, chloroforme-eau, acétone-chloroforme) par distillation discontinue, en utilisant le DMSO comme agent d'entraînement. Sont décrits successivement le pilote ASTM de laboratoire employé pour la réalisation de la distillation, le logiciel CASSY Lab 2 dédié à l'acquisition en temps réel des données, ainsi que la spectrophotométrie utilisée pour le contrôle des concentrations.

le protocole expérimental suivi est détaillé, il consiste à tester différentes concentrations de la charge initiale, puis à coupler ces essais à une simulation dynamique afin de contrôler le changement thermodynamique au cours du temps.

III.2 Matériels et produits utilisés

III.2.1 Dispositif expérimental

III.2.1.1 pilote de distillation ASTM

Les expériences ont été menées dans un environnement de laboratoire universitaire au moyen d'un pilote de distillation conforme à la norme ASTM. Ce montage intègre un ballon d'ébullition doté d'un système de chauffage régulé, une colonne de distillation favorisant l'échange entre les phases liquide et vapeur, un condenseur refroidi par eau pour liquéfier les vapeurs, ainsi qu'un dispositif de collecte des fractions distillées. Ce pilote ASTM est particulièrement approprié pour les études de distillation discontinu, car il offre la capacité de reproduire des conditions opératoires contrôlées et reproductibles, en adéquation avec les normes standards employées en génie chimique.

Les réactifs employés comprennent l'acétone, le chloroforme, Le diméthylsulfoxyde et l'eau distillée, chacun présentant un degré de pureté élevé.

III.2.1.2 Le principe de distillation fractionnée discontinue

Ce schéma représente fidèlement le principe de distillation discontinue en présence d'une colonne, tel que précédemment décrit. L'installation est connectée à un système d'acquisition informatisé, autorisant une surveillance en continu des variables opératoires. Examinons les éléments constitutifs en parcourant le cheminement du fluide, de la gauche vers la droite dans la partie dédiée à la distillation.

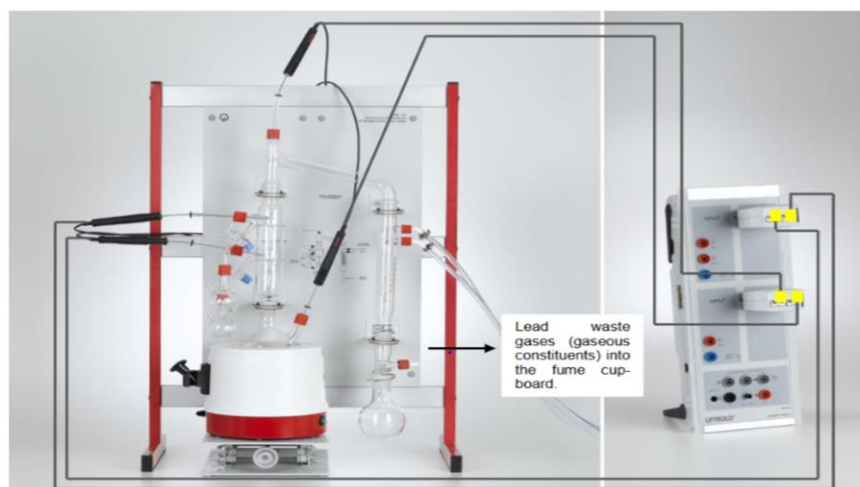


Figure III.01 : pilote de distillation ASTM

Le dispositif se structure autour de cinq sous-ensembles fonctionnels principaux.

1. Système de chauffe et bouilleur:

Le chauffe-ballon cylindrique blanc et rouge (marque Lab-Heat probable) assure le chauffage du mélange initial via un bouton rotatif de réglage de puissance. Il intègre également une agitation magnétique pour homogénéiser le liquide et prévenir les gradients thermiques. Le ballon de distillation à fond rond, placé dans ce chauffe-ballon, contient la charge à distiller de 100 g.

2. Colonne de fractionnement

Élément vertical en verre surmontant le bouilleur, elle renferme un garnissage interne (anneaux de Raschig, billes de verre ou structure Vigreux) ou des plateaux perforés. Ce garnissage maximise la surface d'échange entre la vapeur ascendante et le liquide descendant, multipliant les étages d'évaporation-condensation pour une séparation plus fine.

3. Tête de distillation et condensation

La tête de distillation dirige les vapeurs purifiées vers le condenseur en serpentin incliné. L'eau de refroidissement circule en continu autour du serpentin (entrée basse, sortie haute via des tuyaux plastiques). La condensation partielle génère un reflux : une partie du liquide retourne dans la colonne pour interagir avec les vapeurs, tandis que l'autre est collectée comme produit. Le mécanisme de reflux n'est pas explicitement visible mais constitue le principe fondamental.

4. Collecte et contrôle du vide

Le distillat condensé est recueilli goutte à goutte dans un petit ballon récepteur à fond rond, posé sur un support blanc (balance ou support réglable). Une connexion latérale en verre sur la tête de distillation permet de raccorder l'ensemble à une pompe à vide, abaissant les températures d'ébullition pour préserver les composés thermosensibles.

4. Instrumentation et acquisition de données

Plusieurs thermocouples (câbles fins à connecteurs noirs) sont insérés dans le bouilleur, le long de la colonne et en tête de colonne pour mesurer les températures stratégiques. Un boîtier d'interface gris centralise ces capteurs et convertit leurs signaux analogiques en données numériques. L'ordinateur exécute un logiciel dédié pour l'enregistrement temps réel, le tracé des courbes de distillation et le calcul des efficacités de colonne. Ce montage permet une distillation batch contrôlée, avec un suivi informatisé des températures à chaque point clé pour une analyse précise du processus de séparation [22]

III.2.1.3 Logiciel d'étude

Le logiciel CASSY Lab 2, conçu par LD Didactic / Leybold, constitue l'outil de référence pour l'acquisition automatisée de données en temps réel dans les laboratoires universitaires. Dans le contexte de notre analyse de l'équilibre liquide-vapeur (ELV) du mélange binaire Acétone-Chloroforme, ce programme est habituellement associé à des capteurs de température dédiés.

Dans le cadre de notre étude des mélanges binaires, fréquemment examinés via un montage de distillation, CASSY Lab 2 assure la mesure et l'acquisition continue de deux grandeurs physiques essentielles :

- **La température (T)** obtenue à l'aide des capteurs, immergée soit dans la phase liquide en ébullition, soit dans la zone de condensation de la vapeur.
- **La pression (P)** mesurée par un capteur de pression absolue, applicable aussi bien en conditions de pression contrôlée que variable.

Le logiciel génère en temps réel une courbe représentant l'évolution de la température en fonction du temps ($T = f(t)$), permettant d'identifier avec exactitude les paliers d'ébullition périodes durant lesquelles la température se stabilise, signe que l'équilibre liquide-vapeur est atteint.

III.2.1.3.1. Comment l'absorbance complète CASSY Lab 2

CASSY Lab 2 fournit les températures associées au diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV), sans toutefois préciser la composition chimique (X) du mélange pour chaque palier.

C'est à ce stade que vos mesures de spectrophotométrie deviennent nécessaires.

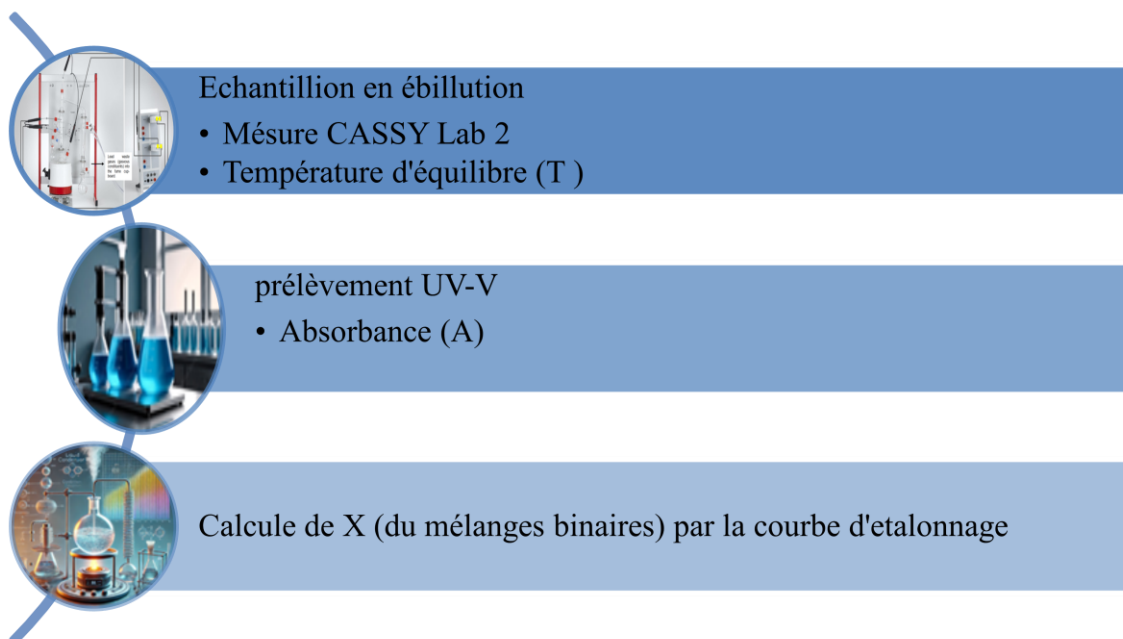


Figure III.02 : schéma d'échantillonnage en ébullition et dosage par spectrophotométrie UV-V

Pour chaque point expérimental relevé sur le diagramme, la température d'ébullition stabilisée est lue à l'aide du 2.

Un micro-échantillon du liquide ou du condensat de vapeur est ensuite prélevé, et son absorbance est mesurée à partir des données issues de la courbe d'étalonnage.

On calcule alors la fraction massique relative avec M_A et $M_B = 100 - M_A$

III.2.1.3.2. Procédure d'injection des données d'étalonnage dans CASSY Lab 2

(Optionnelle)

Dans le cas où votre spectrophotomètre est connecté à l'interface CASSY (via une entrée analogique ou un module spectroscopique), il est envisageable d'intégrer directement les équations de régression linéaire dans le logiciel afin d'obtenir un affichage en temps réel de la concentration.

Au sein des paramètres dédiés aux formules de CASSY Lab 2, saisissez les équations préalablement établies :

- Pour le canal mesuré à λ associe on a

$$Y = AX + B \quad \leftrightarrow \quad X = \frac{Y - B}{A}$$

- Pour la détermination de la teneur en chloroforme par différence $X_B = 100 - X_A$

Cette configuration permet à CASSY Lab 2 de produire automatiquement le graphique du binaire en représentant la température en fonction de la concentration massique

($T = f(X)$).[23]

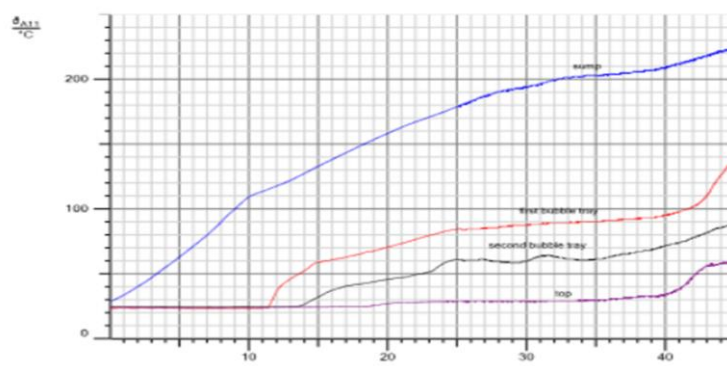


Figure III.03 : La courbe d'évolution de la température en fonction du temps ($T = f(t)$) en temps réel à l'aide du logiciel CASSY Lab 2

III.3. Les verreries

Les manipulations ont été conduites en utilisant de la verrerie de laboratoire standard, sélectionnée pour sa précision et son adéquation aux procédés de distillation.

La confection des mélanges s'est faite dans des erlenmeyers de 100 mL et des fioles jaugées de 100 mL, garantissant un volume exact et une composition initiale fiable.

L'introduction de l'agent d'entraînement a été effectuée via une pipette de 2 mL, assurant un dosage précis et reproductible.

Les fractions distillées ont été collectées dans des éprouvettes graduées de 10 mL, en fonction du volume à quantifier.

Enfin, l'ensemble des masses a été mesuré sur une balance analytique, offrant une haute exactitude lors de la préparation des solutions et du suivi des essais.

Tableau III-01: Caractéristique du matériel de la verrerie de laboratoire standard

Matériel	Capacité	Précision
Bichers	100 Ml	$\pm 0,05$ mL
Fioles jaugées	100 Ml	$\pm 0,1$ mL
Pipettes	2 mL	$\pm 0,01$ mL
Éprouvettes graduées	10, 50, 100 mL	$\pm 0,5$ mL
Erlenmeyers	100 mL	
Balance analytique	-	$\pm 0,0001$ g



Balance analytique



Pierre ponce



Éprouvettes graduées



Fiole



Béchers



Erlenmeyers

Figure III.04 : matériels et verreries du laboratoire standard

III.4. Produits chimiques

Les solvants utilisés dans ce travail incluent l'acétone, le chloroforme, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'eau distillée, choisis pour leur pureté élevée afin d'assurer la reproductibilité des mesures.

L'acétone et le chloroforme, formant l'azéotrope principal, ainsi que le DMSO, employé comme agent d'entraînement, ont été utilisés avec une pureté analytique minimale de 99 %.

Ces produits ont été conservés dans des flacons en verre ambré, à l'abri de la lumière, et manipulés conformément aux protocoles de sécurité en vigueur afin de prévenir toute contamination lors des étapes de préparation et de distillation discontinue.

III.4.1 L'acétone

Un composé organique de formule chimique C_3H_6O , est une cétone symétrique dont la structure comporte un groupe carbonyle ($C=O$) lié à deux radicaux méthyle. La polarisation de la liaison $C=O$ confère au carbone du carbonyle un caractère électrophile, rendant ainsi l'acétone apte à participer à des réactions d'addition nucléophile. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore, volatil et inflammable, se distingue par une température d'ébullition (environ $56^\circ C$) fréquemment employé comme solvant en milieu de laboratoire.

L'acétone manifeste une absorption spécifique dans l'ultraviolet, aux alentours de 270 à 280 nm, attribuable à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle. Néanmoins, l'absence d'absorption dans le spectre visible restreint la possibilité de son dosage direct par spectrophotométrie UV-Visible en l'absence d'un traitement préalable.[24]

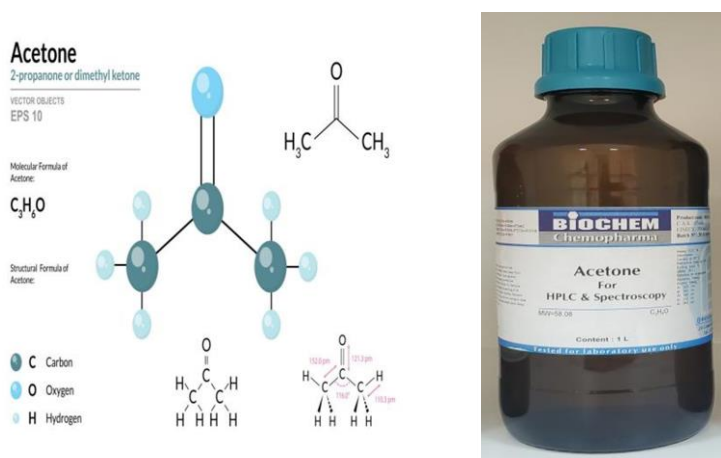


Figure III.05 : l'acétone C_3H_6O

III.4.2 Le chloroforme

Le chloroforme (trichlorométhane) dont la formule chimique est $CHCl_3$ constitue un composé organique halogéné caractérisé par un état liquide incolore, volatil et dense se distingue par une température d'ébullition (environ $61^\circ C$). Sa solubilité dans l'eau est faible (phase immiscible) tandis qu'il demeure miscible avec la majorité des solvants organiques. Sensible à

l'irradiation lumineuse, il est susceptible de se dégrader en substances toxiques, notamment le phosgène.

Sur le plan spectrophotométrique, le chloroforme n'exhibe aucune absorbance notable dans le spectre visible et ne présente d'absorption que dans l'ultraviolet lointain, à des longueurs d'onde inférieures à 220 nm. Cette propriété restreint considérablement la possibilité d'un dosage direct par spectrophotométrie UV-Visible.[25]

Trichloromethane (chloroform)

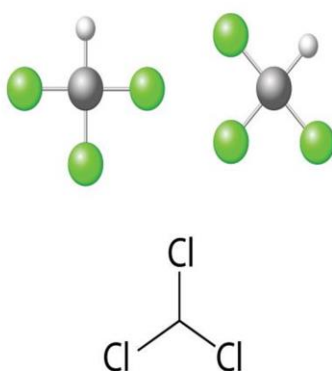


Figure III.06: Chloroforme CHCl₃

III.4.3 Le diméthylsulfoxyde (DMSO)

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) dont la formule brute est C₂H₆OS est un composé organique classé dans la famille des sulfoxydes, Sa structure comporte un groupe fonctionnel sulfoxyde (S=O) lié à deux radicaux méthyles.

Ce liquide incolore, polaire et faiblement volatil, se distingue par une température d'ébullition élevée (environ 189 °C) ainsi qu'une aptitude remarquable à solvater les substances, Il se mélange de manière homogène à l'eau et à la majorité des solvants organiques.

Grâce à sa polarité et à son caractère aprotique, le DMSO est couramment employé comme solvant en synthèse organique et comme agent entraîneur dans des opérations de séparation. Cependant, sa capacité à favoriser l'absorption cutanée des composés qu'il dissout impose des mesures de précaution strictes lors de son utilisation.[24]

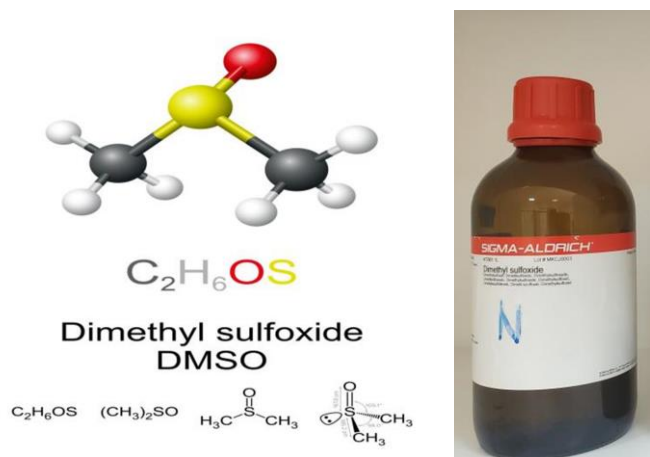


Figure III.07 : Dimethylsulfoxide (DMSO) C_2H_6OS

III.4.4. L'eau distillée

Est une eau purifiée par distillation, procédé qui élimine les sels minéraux, les impuretés organiques et les micro-organismes. Elle se caractérise comme un liquide incolore, inodore et transparent, de composition chimique H_2O . Son point d'ébullition est de $100\text{ }^{\circ}C$ et sa masse volumique est d'environ $1,00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $20\text{ }^{\circ}C$. Sur le plan spectrophotométrique n'affiche aucune absorbance dans le domaine visible et ne présente d'absorption que dans l'ultraviolet lointain (longueurs d'onde inférieures à $190\text{--}200\text{ nm}$). Pour cette raison, elle est couramment employée comme blanc (référence) en spectrophotométrie UV-Visible pour l'étalonnage des mesures.

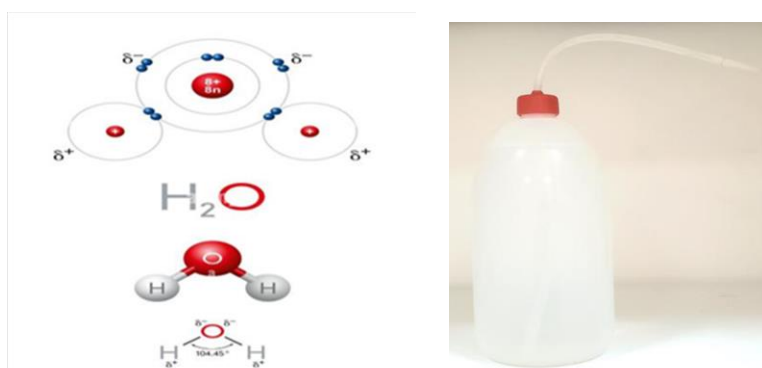


Figure III.08 : L'eau distillée

Tableau III-02 : Propriétés physico-chimiques de l'acétone, Chloroforme, DMSO, Eau distillée

Propriété	Acétone	Chloroforme	DMSO	Eau distillée
Formule chimique	C_3H_6O	$CHCl_3$	C_2H_6OS	H_2O
Famille chimique	Cétone	Composé organohalogéné	Sulfoxyde	Solvant polaire
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	58,08	119,38	78,13	18,02
Aspect	Liquide incolore	Liquide incolore	Liquide incolore	Liquide incolore
T° ébullition ($^{\circ}C$)	56,0	61,2	189,0	100,0
Densité 20°C ($g \cdot cm^{-3}$)	0,79	1,48	1,10	0,998
Solubilité dans l'eau	Totale	Faible	Totale	-
Volatilité	Très élevée	Élevée	Faible	Moyenne
Absorbance UV-Vis	$\lambda_{max} \approx 270-280$ nm	$\lambda < 220$ nm	Faible absorption UV	Transparente UV
Odeur	Caractéristique, douce	Éthérée	Faible odeur soufrée	Sans odeur
Principaux risques	Inflammable	Toxique, phosgene	Irritant (forte dose)	Aucun
Utilisation principale	Solvant, nettoyage	Solvant organique	Solvant entraîneur	Solvant reference

III.5.Spectroscopie ultraviolet/visible

La spectrophotométrie constitue une technique d'analyse quantitative fondée sur la mesure de l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en solution. Plus la concentration de cette espèce est élevée, plus son absorption lumineuse est importante, dans le respect des limites de proportionnalité définies par la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance traduit la capacité d'un milieu à atténuer la lumière qui le traverse. Selon les disciplines, on emploie également les termes de densité optique, d'opacité ou d'extinction. Les rayonnements les plus couramment utilisés incluent l'ultraviolet (UV), la lumière visible et l'infrarouge (IR).

Les domaines du visible et de l'UV ont fait l'objet d'études approfondies depuis longtemps. Bien qu'ils soient essentiels pour une approche expérimentale de la nature des

liaisons chimiques, ils fournissent peu d'informations structurales. Leur usage tend à se limiter de plus en plus à l'analyse quantitative, conformément à la loi de Beer-Lambert. La densité optique des solutions est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre préalablement étalonné à la longueur d'onde d'absorption spécifique de l'espèce chimique étudiée.

III.5.1.Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques dans le domaine UV-visible impliquent les énergies les plus élevées rencontrées en chimie, comprises entre 160 et 665 kJ·mol⁻¹.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les énergies de liaison moléculaire ; ainsi, ces rayonnements peuvent parfois induire la rupture de liaisons. De manière plus courante, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

L'absorption de photons donne lieu à des transitions impliquant des électrons situés dans les orbitales moléculaires de l'état fondamental incluant les électrons des liaisons σ et π ainsi que les électrons non liants n vers des niveaux inoccupés des états excités, tels que δ^* et π^* .

Chaque transition est définie par sa longueur d'onde maximale λ_{max} ainsi que par son coefficient d'absorption molaire ε_{max} à cette longueur d'onde.

III.5.2. Domaine spectral

Les transitions électroniques au sein d'une molécule se produisent dans les régions de l'ultraviolet (environ 400 à 10 nm) et du visible (800 à 400 nm).

- Visible : 800 nm – 400 nm.
- Proche UV : 400 nm – 200 nm.
- UV lointain : 200 nm – 10 nm.

La plage UV exploitable en analyse s'étend de 190 à 400 nm, Le domaine UV lointain n'est donc pas accessible aux mesures dans ces conditions.

La plage visible exploitable en analyse s'étend de 400 à 800 nm.[26]

III.5.3. Règles de sélection

Une transition électronique se caractérise par un transfert de population entre une orbitale moléculaire occupée à l'état fondamental et une orbitale moléculaire vacante à l'état excité. Cependant, toutes les transitions envisageables d'un point de vue énergétique ne sont pas autorisées. Les règles de sélection permettent de déterminer si une transition est active ou inactive. Une transition est autorisée (active) lorsque :

- L'énergie du photon correspond exactement à l'écart énergétique entre le terme fondamental et un terme excité.
- Elle induit une modification du moment dipolaire électrique.

III.5.4. Propriétés des transitions

En analyse structurale, les valeurs de λ_{max} et ε_{max} permettent d'identifier les groupements atomiques responsables de l'absorption au sein de la molécule, désignés sous le terme de chromophores.

- **Un chromophore** correspond à un ensemble d'atomes liés au sein d'une molécule, à l'origine de pics d'absorption significatifs dans l'ultraviolet ou le visible. Selon la structure moléculaire, le chromophore peut être saturé ou insaturé. À titre d'exemple, on peut citer : C=C, C=O, C=N, N=N, CH₄, etc.
- **Un auxochrome** est un groupement saturé qui, lorsqu'il est lié à un chromophore, entraîne soit une augmentation, soit une diminution de la valeur de λ_{max} d'absorption. Parmi les exemples courants figurent : -OH, -NH₂, -O-R et les halogènes.[27]

III.6. Le solvant

La sélection du solvant revêt une importance cruciale dans cette méthode. Ce dernier doit satisfaire aux critères suivants :

- Être inerte vis-à-vis du soluté.
- Présenter une transparence à la longueur d'onde d'analyse employée.

Exemples de solvants courants :

- Eau distillée: transparente au-delà de 200 nm.

- Acétone: transparente au-delà de 270 nm.
- Chloroforme : transparent au-delà de 235 nm.

Une purification préalable du solvant est nécessaire afin d'éliminer toute trace d'impuretés avant son utilisation.

III.7. Instrumentation

L'analyse des absorptions met en œuvre un dispositif désigné sous le terme de spectromètre. Le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-visible à simple faisceau est présenté ci-dessous.

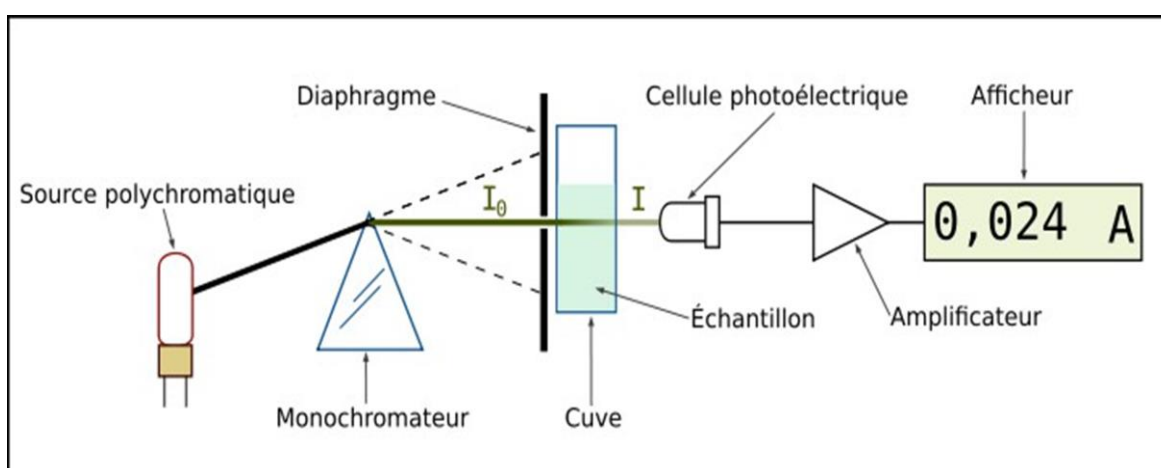


Figure III.09 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible

Un spectrophotomètre détermine l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde spécifique. À l'aide d'un monochromateur, il produit, à partir d'une source lumineuse visible ou ultraviolette, un faisceau monochromatique dont la longueur d'onde est sélectionnée par l'utilisateur.

Ce faisceau incident d'intensité définie traverse une cuve renfermant la solution à analyser, tandis que l'appareil enregistre l'intensité de la lumière transmise. La grandeur affichée par le spectrophotomètre correspond à l'absorbance à la longueur d'onde considérée.

Cet instrument permet soit une mesure ponctuelle de l'absorbance à une longueur d'onde déterminée, soit l'acquisition d'un spectre d'absorbance. Dans ce second cas, le monochromateur balaie rapidement l'intervalle de longueurs d'onde compris entre deux bornes définies par l'opérateur. Donc spectrophotomètre comprend :

- **Source** : La source a pour fonction de générer le rayonnement lumineux. Dans le domaine de l'UV, la source est une lampe à décharge au deutérium ou une lampe à hydrogène. Pour la région du visible, on utilise une lampe à filament de tungstène.
- **Monochromateur** : Son rôle est de disperser le rayonnement polychromatique issu de la source et de produire des radiations monochromatiques.
- **Cellule d'analyse** :
 - UV : cellule en quartz
 - Visible : cellule en quartz ou en verre

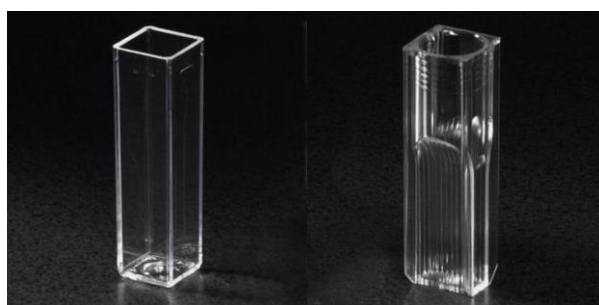


Figure III.10 : Cuve de la spectrophotométrie

- **Détecteur** : Il s'agit d'un tube photomultiplicateur qui transforme la lumière reçue en un courant électrique.
- **Enregistreur** : Il assure l'enregistrement des mesures et permet de tracer le spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

III.8. Applications

- Détermination d'une concentration inconnue.
- Suivi de la cinétique d'une réaction chimique.
- Colorimétrie (connaitre la couleur de l'échantillon).[28]

III.9.L'absorbance

Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité donnée traverse une solution, une fraction de cette lumière est absorbée par le ou les solutés présents, ce qui rend l'intensité transmise inférieure à l'intensité incidente.

L'absorbance de la solution est définie comme le logarithme décimal du rapport entre l'intensité énergétique incidente I_0 mesurée à une longueur d'onde spécifique avant la traversée du milieu, et l'intensité énergétique transmise I .

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Cette grandeur, positive et sans dimension, augmente lorsque l'intensité transmise diminue.

Ou:

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : intensité transmise.

$\log_{10}(I_0/I)$: est appelé absorbance (A) ou densité optique.

III.9.1. La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert constitue une relation empirique qui établit un lien entre l'absorption lumineuse et les caractéristiques des milieux traversés. Pour une longueur d'onde λ spécifiée, cette relation indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes présentes ainsi qu'à la distance parcourue par le faisceau lumineux dans le milieu. Ainsi, dans le cas d'une solution limpide renfermant une unique espèce absorbante, l'absorbance suit ces dépendances linéaires.

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Ou:

A : est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ

ε : est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Ce coefficient dépend de : la nature de la substance, la longueur d'onde λ de la lumière, la nature du solvant, la température ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

L : est la longueur du trajet optique (cm).

C : est la concentration molaire de l'espèce absorbante (mol.L^{-1})

III.9.2. Conditions d'application de la loi de Beer-Lambert

- Le rayonnement incident doit être monochromatique.
- Les solutions analysées doivent être diluées (concentrations faibles).
- Les solutions employées ne doivent pas présenter de caractère colloïdal (homogénéité), afin d'éviter les pertes de rayonnement par réflexion ou diffusion.
- La solution doit être parfaitement limpide, sans formation de précipité ni de trouble susceptible de provoquer une diffusion lumineuse.

III.9.3. Propriété d'additivité de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un mélange contenant plusieurs substances $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ la densité optique totale du mélange correspond à la somme des densités optiques partielles attribuables à chaque composant :

$$DO_t = DO_1 + DO_2 + DO_3 + \dots + DO_n$$

Soit, en développant :

$$DO_t = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \varepsilon_3 C_3 l + \dots + \varepsilon_n C_n l$$

III.10. Application de la spectroscopie UV/Visible

L'analyse quantitative constitue l'application principale de la spectroscopie UV/Visible, exploitant la loi de Beer-Lambert pour doser avec exactitude des impuretés identifiées, des principes actifs pharmaceutiques et des métaux de transition via des méthodes complexométriques. Si les spectres UV offrent des renseignements structurels limités en comparaison avec l'IR ou la RMN, ils demeurent utiles pour une confirmation qualitative ou une identification fondée sur des règles empiriques.

La détermination de la concentration s'effectue selon deux méthodes principales :

III.10.1. Par comparaison avec un étalon unique

L'étalon correspond à une substance dont la concentration est précisément connue, tandis que l'échantillon X possède une concentration inconnue.

$$\frac{A_X}{A_{\text{étalon}}} = \frac{\varepsilon \cdot L \cdot C_X}{\varepsilon \cdot L \cdot C_{\text{étalon}}} \rightarrow \frac{A_X}{A_{\text{étalon}}} = \frac{C_X}{C_{\text{étalon}}} \rightarrow C_X = \frac{A_X}{A_{\text{étalon}}} \cdot C_{\text{étalon}}$$

III.10.2.Par comparaison avec plusieurs étalons

Cette approche implique l'utilisation d'une série de références de concentrations connues.

La détermination de la concentration C_x s'effectue par interpolation graphique après avoir réalisé les étapes suivantes : mesure de l'absorbance A pour une série d'étalons.

1. Préparer une solution mère dont la concentration est connue avec précision.
2. À partir de celle-ci, préparer les solutions filles qui serviront d'étalons.
3. Mesurer l'absorbance de chacune des solutions filles.
4. Tracer la courbe d'étalonnage représentant A (absorbance) en fonction de C (concentration). Cette courbe doit être une droite passant par l'origine.

La concentration inconnue C_x est ensuite lue graphiquement sur cette droite. [27]

III.11.Mode opératoire

La présente procédure détaille séquentiellement la manipulation de trois systèmes binaires :

- Acétone-Eau : miscibilité totale entre elles
- Chloroforme-Eau : immiscibilité entre elles (hétéro-azéotropique)
- Acétone-Chloroforme : miscibilité totale entre elles

via distillation discontinue sur un pilote ASTM, en synergie avec le logiciel CASSY Lab 2, puis soumet les échantillons à une validation analytique par spectrophotométrie UV-Visible.

III.11.1. Préparation des mélanges binaires (masse totale = 100 g)

Pour chaque système binaire, il convient de préparer 7 solutions dans Erlenmeyers de 100 ml correspondant aux fractions massiques relatives (X) en acétone (ou en chloroforme pour les 3 systèmes mentionnées) : 0,0.15, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1.

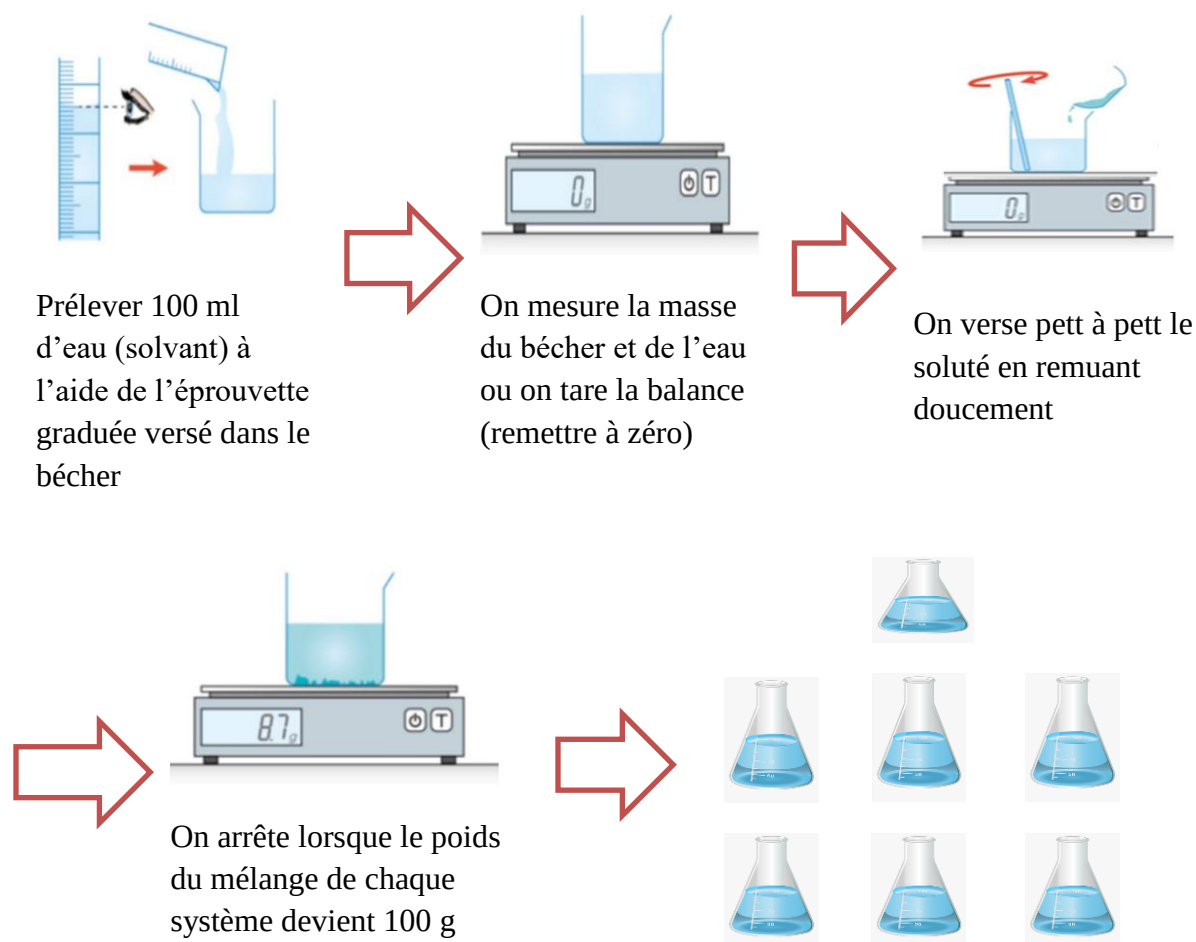


Figure III.11 : Les échantillons préparés du trois systèmes

III.11.2. Phase d'Étalonnage Spectrophotométrique (Avant la Distillation)

Cette phase valide la courbe de référence avant toute transformation thermique des mélanges.

- **Mise en service :** Allumer le spectrophotomètre UV-Visible 15 à 20 minutes avant les mesures afin de stabiliser les lampes.
- **Sélection des longueurs d'onde:** Configurer l'appareil sur les longueurs d'onde opérationnelles (par exemple, 235 nm pour le Chloroforme et 270 nm pour l'acétone).
- **Blanc de référence:** Remplir une cuve en quartz avec le solvant pur servant de référence (chloroforme pour le système acétone-chloroforme, ou eau pour les systèmes aqueux). Effectuer la mesure du blanc.

- **Mesure des étalons:** Déterminer l'absorbance de chacun des sept mélanges fraîchement préparés.
- **Tracé:** Relever les valeurs et construire la courbe ($A = f(X)$) afin d'obtenir les équations des droites pour chaque mélange.

III.11.3. Paramétrage de l'acquisition avec CASSY Lab 2

- Connecter l'interface CASSY à l'ordinateur, puis raccorder la sonde de température dans la vissel.
- Lancer le logiciel CASSY Lab 2.
- Activer la voie correspondant aux capteurs et configurer l'affichage de la grandeur : Température (T en °C).
- Définir l'axe des abscisses sur le temps (en secondes ou minutes).
- Ajuster l'intervalle de mesure.

III.11.4. Distillation Discontinue sur Pilote ASTM et Acquisition

La mise en œuvre du procédé de distillation discontinue débute par l'introduction précise de 100 g du mélanges binaires précédents dans le ballon en verre du pilote ASTM de 250 ml, auquel sont ajoutés quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition et prévenir les surchauffes localisées. Des capteurs de température de haute précision est ensuite positionnée au niveau du col du ballon, cols de la colonne, avant l'entrée du réfrigérant, afin de mesurer la température exacte de la phase vapeur à l'équilibre. Après avoir confirmé la circulation continue de l'eau de refroidissement dans le condenseur, l'opérateur initie simultanément l'enregistrement en temps réel via le logiciel CASSY Lab 2 et active le chauffe-ballon du pilote à une puissance modérée et constante.

Sous l'effet de l'apport thermique, le liquide atteint sa température de bulle, identifiable par l'apparition des premières perturbations de surface dans le ballon et par une montée rapide de la courbe de température affichée sur l'ordinateur. Lorsque les vapeurs, enrichies en composé le plus volatil, parviennent à la tête de colonne, elles enveloppent la sonde Pt100 et commencent à

se condenser, ce qui se traduit graphiquement sur CASSY Lab 2 par l'établissement d'un palier thermique stable correspondant à la température de vaporisation (ou température de rosée). Dès que la première goutte de distillat est collectée dans l'éprouvette de réception, la valeur exacte de ce palier est enregistrée. Afin de préserver la composition globale du système fermé, l'opération est interrompue rapidement après l'apparition de ce palier en coupant le chauffage, ce qui permet de sauvegarder le profil complet de la courbe de température en fonction du temps avant de procéder au prélèvement du distillat pour l'analyse spectroscopique finale.

III.11.5. Analyse du Distillat (Après Distillation)

- Permettre au montage de revenir à température ambiante.
- Extraire un micro-échantillon du distillat collecté dans l'éprouvette graduée.
- En cas de saturation du spectrophotomètre due à une concentration excessive du distillat, réaliser une dilution (100 ml) dont le facteur est connu.
- Mesurer l'absorbance A de l'échantillon aux mêmes longueurs d'onde que précédemment.
- Calcul : À partir de la courbe d'étalonnage obtenue à l'étape 2, déterminer la composition précise du distillat ($X_{\text{Distillat}}$).

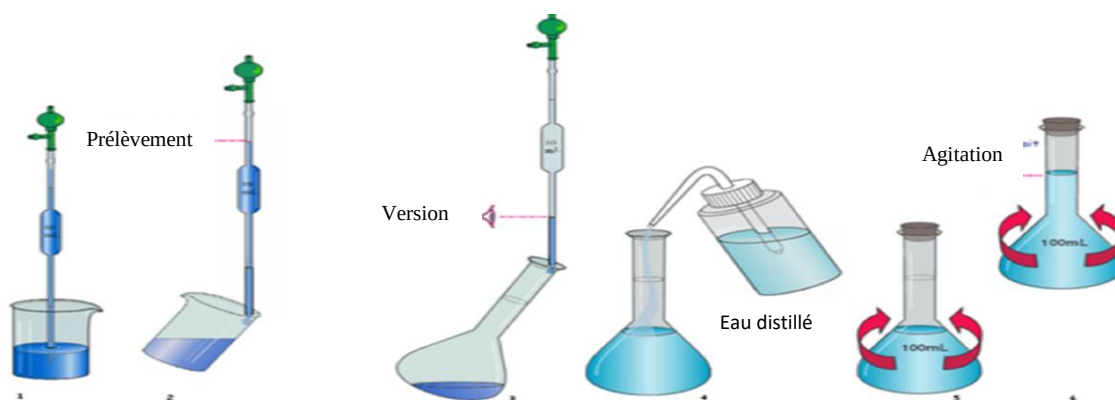


Figure III.12 : dilutions des distillats des échantillons du chaque systèmes binaires [8]

III.12.Conclusion

Ce chapitre a permis de confirmer L'exploitation du pilote de distillation ASTM, associé au logiciel CASSY Lab 2, a ensuite autorisé le suivi en continu des variations thermiques des mélanges. L'examen des courbes $T = f(t)$ a permis d'identifier avec exactitude les températures de bulle (point d'ébullition) et de rosée (palier de vaporisation).

La comparaison des données relatives à la température et à la composition du distillat révèle clairement le caractère non idéal de ces systèmes, en particulier le comportement azéotropique du mélange acétone-chloroforme, lequel résulte des interactions intermoléculaires entre ses constituants.

La validité d'une approche méthodologique pour l'analyse des systèmes binaires acétone-eau, chloroforme-eau et acétone-chloroforme. La réalisation des courbes d'étalonnage par spectrophotométrie UV-Visible a démontré la conformité du système à la loi de Beer-Lambert, fournissant ainsi un instrument de mesure fiable pour quantifier la composition des échantillons, avant et après distillation, sur une base massique totale.

Ces résultats de chaque système seront développés de manière approfondie dans le chapitre 4.

Chapitre IV

Résultats Et Discussion

IV.1.Introduction

Cette étude porte sur l'analyse du comportement thermodynamique du mélange binaire acétone–chloroforme, lequel présente une forte non-idéalité et la formation d'un azéotrope, ce qui réduit son efficacité de séparation via une distillation discontinu. Pour contourner cette limitation, une méthodologie hybride, alliant approches expérimentale et numérique, a été mise en œuvre.

Dans ce cadre, des systèmes binaires supplémentaires, à savoir acétone–eau, chloroforme–eau, Acétone-Chloroforme ont été examinés afin d'établir des courbes d'étalonnage nécessaires à la détermination des compositions par spectrophotométrie et de garantir la validité des données expérimentales.

L'objectif principal consiste à déterminer les conditions opératoires permettant la séparation de ce mélange et à quantifier l'impact d'un agent d'entraînement diméthylsulfoxyde (DMSO) sur la dissociation de l'azéotrope pratiquement, La méthodologie adoptée associe une phase expérimentale menée sur un pilote de distillation conforme à la norme ASTM à une modélisation thermodynamique réalisée sous Aspen Hysys, afin de assurer ainsi la fiabilité des résultats expérimentaux et leur exploitation dans la modélisation et d'optimiser le procédé de séparation.

L'utilisation d'Aspen Hysys vise spécifiquement à orienter les expérimentations pratiques en calculant la concentration précise et la quantité optimale de l'agent d'entraînement à ajouter pour assurer une séparation efficace et rompre l'azéotrope.

Partie I: Interprétation des résultats

IV.2. Système binaire Acétone-Eau

Tableau IV.01: L'absorbance en fonction de la concentration massique de l'Acétone-Eau

X (g/l)	0	0.15	0.25	0.50	0.75	0.9	1
M _{Acétone} (g)	0	15	25	50	75	90	100
M _{Eau} (g)	100	85	75	50	25	10	0
A	0	0.0229	0.0349	0.081	0.1268	0.1675	0.18

L'analyse des données d'absorbance en fonction de la concentration massique permet de vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert

IV.2.1. La courbe d'étalonnage du système binaire Acétone-Eau

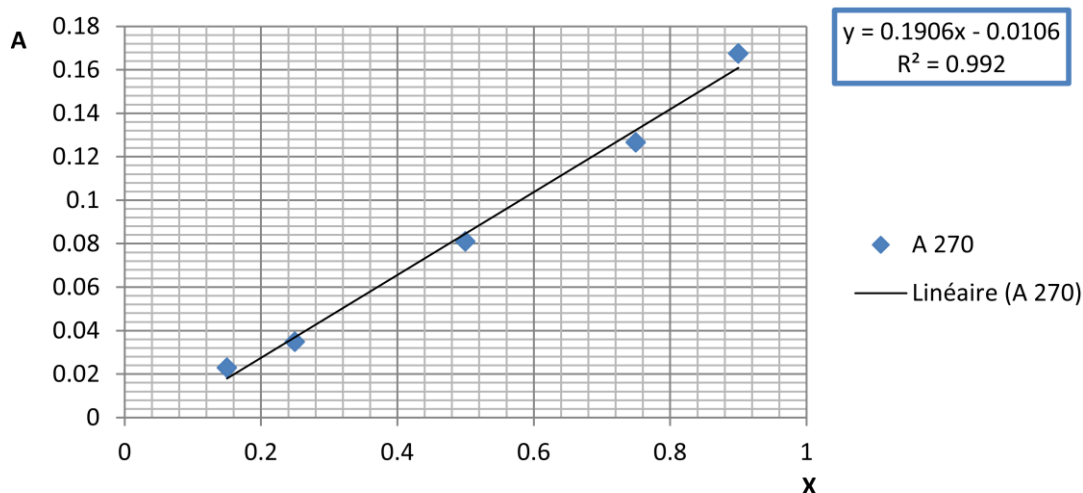


Figure IV.01 : Courbe d'étalonnage du système binaire Acétone-Eau

Le traitement graphique des données de l'absorbance en fonction de la concentration a permis d'obtenir une droite de régression linéaire d'équation :

$$Y = 0.1906 X - 0.0106$$

Ou :

Y : l'absorbance (A)

X : Concentration massique (C)

Interprétation:

La courbe d'étalonnage du système binaire acétone-eau met en évidence une relation strictement linéaire entre l'absorbance mesurée à 270 nm et la concentration massique en acétone sur l'intervalle étudié, allant de 0 à 1 g/L. Cette conformité parfaite à la loi de Beer-Lambert est attestée par un coefficient de détermination $R^2 = 0.9947$ très proche de l'unité, ce qui souligne la fiabilité du protocole de dilution gravimétrique ainsi que la stabilité instrumentale du spectrophotomètre. La sensibilité de la méthode est définie par la pente de la droite de régression 0.1906, laquelle représente le coefficient d'extinction massique apparent de l'acétone l'ordonnée à l'origine $b = -0.0106$, elle est pratiquement nulle, ce qui confirme la validité du blanc de référence constitué d'eau. Par ailleurs, la faible dispersion des points expérimentaux et

l'absence de tout effet de saturation ou de modification chimique (telle qu'une association ou une ionisation) témoignent d'une répétabilité élevée. Ce modèle mathématique, d'une grande robustesse, permet donc le dosage précis de solutions d'acétone de concentration inconnue, sous réserve que leur absorbance se situe dans la gamme de linéarité validée, c'est-à-dire jusqu'à 0,18 unité d'absorbance.

Conclusion: Cette droite d'étalonnage démontre que la méthode spectrophotométrique de contrôle de concentration est adaptée et fiable dans la gamme étudiée. La forte linéarité, le coefficient de corrélation élevé et la pente significative confirment l'établissement robuste de la relation entre absorbance et concentration. Cette courbe peut donc être utilisée pour le dosage de solutions inconnues avec une précision satisfaisante.[29]

IV.2.2.Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) d'Acétone-Eau a P =C^{te}

Tableau IV.02:Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire Acétone-eau(Températures d'ébullition/Rosé.fraction massiques/molaires.Absorbance)

T _{Ebullition}	55.7	57.9	60.5	64.9	73.6	84.9	98.9
X _{Massique}	1	0.9	0.75	0.50	0.25	0.15	0
X _{Molaire}	1	0.736	0.482	0.237	0.093	0.052	0
A	0.18	0.1675	0.1266	0.0810	0.0349	0.0229	0
T _{Rosé}	55.7	64	75	86	90	92	98.9
Y _{Massique}	1	0.873	0.544	0.240	0.179	0.137	0
Y _{Molaire}	1	0.68	0.27	0.089	0.064	0.047	0
A	0.1667	0.1558	0.0931	0.0341	0.0235	0.0155	0

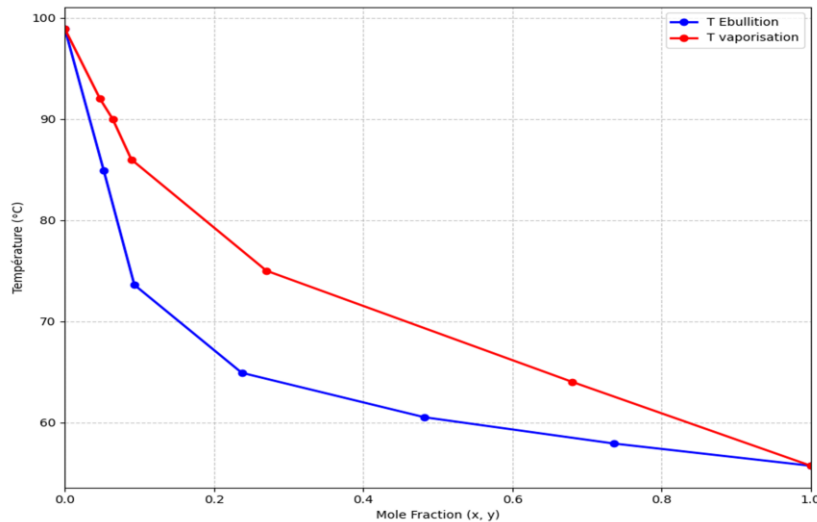


Figure IV.02 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) d'Acétone-Eau a $P = C$ te

Interprétation :

Le diagramme isobare du système binaire acétone-eau représente l'évolution des températures de transition de phase en fonction de la fraction molaire (x, y) du constituant le plus volatil (l'acétone). Il présente un fuseau d'équilibre régulier, dépourvu de tout comportement azéotropique. Les points d'ébullition des corps purs sont fixés aux bornes du graphique : 98.9°C pour l'eau ($x = 0$) et 55.7°C pour l'acétone ($x = 1$), soit un écart thermique d'environ 43°C. Cet écart traduit une non-idéalité modérée, résultant d'interactions moléculaires (liaisons hydrogène et forces dipolaires), sans déviation extrême par rapport à la loi de Raoult. Les courbes, à décroissance monotone et continue, délimitent une lentille de coexistence bi-phasique la courbe de rosée (supérieure, rouge) surplombe systématiquement la courbe de bulle (inférieure, bleue), isolant ainsi les domaines de la vapeur surchauffée et du liquide sous-refroidi. L'application analytique de la règle de l'horizontale (segment de liaison) permet de quantifier la divergence de composition entre les phases en équilibre. Par exemple, l'ébullition d'un mélange initial à 20 % d'acétone ($x = 0.2$) génère instantanément une phase vapeur nettement enrichie en ce composé, par projection directe sur la courbe de rosée. Ce gradient de concentration prononcé, moteur thermodynamique de la distillation Batch, confirme la faisabilité et l'efficacité élevée de

la séparation complète du mélange, garantissant l'obtention d'un distillat de haute pureté en tête de colonne et d'un résidu aqueux purifié en fond de réservoir.

Conclusion : La phase vapeur s'enrichit en acétone. C'est le fondement même du graphique il démontre que la vapeur est toujours nettement plus concentrée en composant volatil que le liquide dont elle est issue.[30]

II.3. Système binaire Chloroforme-Eau (hétéro-azéotropique)

Tableau IV.03 :L'absorbance en fonction de la concentration massique et les masses du chloroforme-Eau

X (g/l)	0	0.15	0.25	0.50	0.75	0.9	1
M _{Chloroforme} (g)	0	15	25	50	75	90	100
M _{Eau} (g)	100	85	75	50	25	10	0
A	0	0.034	0.041	0.0601	0.0659	0.078	0.09

IV.3.1.La courbe d'étalonnage du système binaire Chloroforme-eau

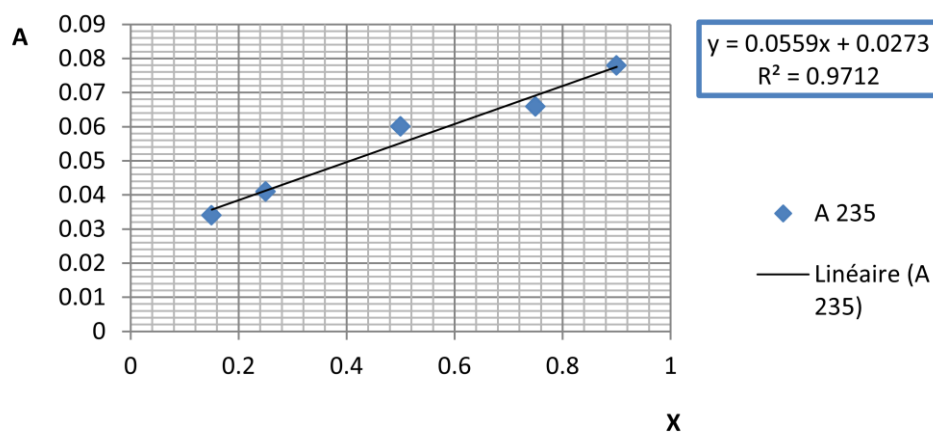


Figure IV.03 : Courbe d'étalonnage du système binaire Chloroforme-Eau (Hétéro-azéotropique)

Interprétation

L'analyse de la courbe d'étalonnage spectrophotométrique du système chloroforme-eau confirme la conformité du montage expérimental à la loi de Beer-Lambert, établissant une relation linéaire stricte entre l'absorbance mesurée et la concentration du soluté. L'équation de régression linéaire, dont la pente est de 0.0559, exprime la sensibilité de la méthode analytique toute augmentation unitaire de la concentration entraîne une hausse proportionnelle de 0.0559 unité d'absorbance. La fiabilité de cet ajustement est attestée par un coefficient de détermination ($R^2 = 0.9712$) très élevé, indiquant que la quasi-intégralité de la variance des données expérimentales est imputable au modèle linéaire, ce qui souligne la reproductibilité du protocole de dilution. L'ordonnée à l'origine estimée à 0.0273, met en évidence un signal résiduel minime à concentration nulle, attribuable à l'absorption propre du solvant (eau), à un biais d'étalonnage du blanc ou à des fluctuations instrumentales mineures ; sa faible ampleur écarte toute erreur systématique significative. Par ailleurs, la dispersion limitée des points expérimentaux autour de la droite de régression $y = 0.0559 + 0.0273$ résultant d'incertitudes opératoires classiques, telles que les erreurs de parallaxe ou les variations géométriques de la cuve n'altère pas la linéarité globale du système.

Conclusion : Ce modèle mathématique est hautement fiable et valide l'utilisation de cette droite d'étalonnage pour la quantification rapide et précise de la concentration en chloroforme dans tout échantillon inconnu, par simple interpolation de son absorbance.[29]

Tableau IV.0 4 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur(ELV) chloroforme-Eau a $P=C^{\text{te}}$

T _{Ebullition}	55.7	57.9	60.5	64.9	73.6	84.9	98.9
X _{Massique}	1	0.9	0.75	0.50	0.25	0.15	0
X _{Molaire}	1	0.736	0.482	0.237	0.093	0.052	0
A	0.18	0.1675	0.1266	0.0810	0.0349	0.0229	0
T _{Rosé}	55.7	64	75	86	90	92	98.9
Y _{Massique}	1	0.873	0.544	0.240	0.179	0.137	0
Y _{Molaire}	1	0.68	0.27	0.089	0.064	0.047	0
A	0.1667	0.1558	0.0931	0.0341	0.0235	0.0155	0

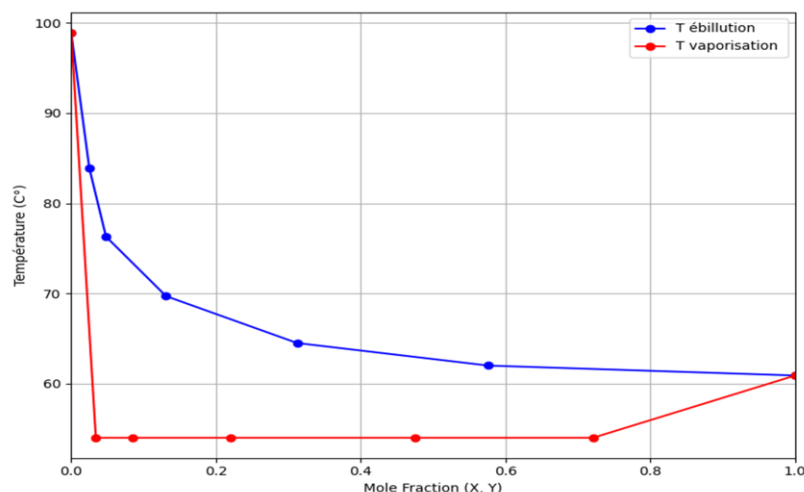


Figure IV.04: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) du Chloroforme-Eau a $P = C^{te}$

Interprétation

Dans le diagramme isobare du système binaire chloroforme-eau, l'équilibre liquide-vapeur (ELV) présente un comportement fortement non idéal, encadré par les courbes usuelles d'ébullition (bulle) et de condensation (rosée). Aux extrémités de ce diagramme, les températures d'ébullition des composés purs sont respectivement de 98.9 °C pour l'eau (fraction molaire $x = 0$) et de 60.9 °C pour le chloroforme ($x = 1$).

Dans la zone intermédiaire, l'évolution des courbes met en évidence une diminution marquée de la température, convergeant vers un minimum stationnaire global situé entre 53 °C et 54 °C, suivi d'un palier quasi horizontal s'étendant sur une large gamme de fractions molaires. Cette configuration topologique signe la présence d'un azéotrope à point d'ébullition minimal (hétéro-azéotrope), région singulière où les phases liquide et vapeur partagent une composition identique, provoquant une ébullition à température constante, analogue à celle d'un corps pur. À l'échelle moléculaire, ce comportement macroscopique trouve son origine dans une miscibilité partielle à l'état liquide et des interactions hétéro-chimiques (eau-chloroforme) nettement moins favorables que les interactions homo-chimiques (liaisons hydrogène de l'eau et forces de Van der Waals du chloroforme). Cette répulsion mutuelle induit une forte déviation positive par rapport à la loi de Raoult, générant une pression de vapeur totale supérieure à celle des constituants purs, et donc un abaissement du point d'ébullition du mélange. Du point de vue des procédés de séparation, l'existence de ce point azéotropique constitue une barrière thermodynamique

infranchissable par Une distillation simple opérée dans cette zone ne permet pas de purifier les composés, mais aboutit inévitablement à la vaporisation d'un mélange de composition fixe qui, après condensation, se sépare en un système bi-phasique hétérogène.[31]

IV.4. Système binaire Acétone-chloroforme (Azéotrope binaire)

Tableau IV.0 5: L'absorbance en fonction de la concentration massique et les masses du système binaire Acétone-Chloroforme

X (g/l)	0	0.15	0.25	0.50	0.75	0.9	1
M _{Acétone} (g)	0	15	25	50	75	90	100
M _{Chloroforme} (g)	100	85	75	50	25	10	0
A 270	0	0.03	0.045	0.08	0.165	0.186	0.18
A 235	0	0.0005	0.017	0.0376	0.06	0.089	0.09

IV.4.1. La Courbe d'étalonnage du système binaire d'Acétone-Chloroforme

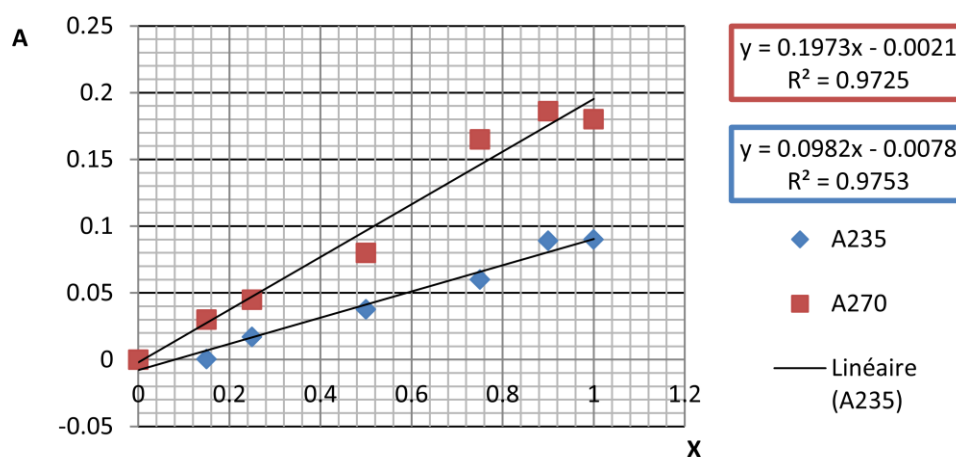


Figure IV.05 : Courbe d'étalonnage du système binaire d'Acétone-Chloroforme

L'analyse des courbes d'étalonnage d'un mélange binaire acétone-chloroforme mesurées à 235 nm et 270 nm révèle une relation linéaire positive entre l'absorbance et la concentration massique en acétone (0 à 1 g/L) conforme à la loi de Beer-Lambert, L'étude se structure en trois volets : fondements physico-chimiques, validation statistique, et application au dosage.

IV.4.1.1. Fondements spectroscopiques et interactions moléculaires

La différence d'absorbance entre les deux longueurs d'onde découle des transitions électroniques de l'acétone, Son groupement carbonyle (C=O) présente une transition $\pi \rightarrow \pi^*$

intense vers 190 nm et une transition $n \rightarrow \pi^*$ plus faible mais caractéristique entre 270 et 280 nm, détectée à 270 nm. Le chloroforme, solvant halogéné, absorbe principalement en dessous de 220 nm via ses électrons non liants à 235 nm et 270 nm son absorbance est négligeable.

L'augmentation linéaire de l'absorbance avec la concentration en acétone confirme que ce composant est le chromophore majoritaire. La pente à 270 nm (0,1973) double celle à 235 nm (0.0982) indiquant une sensibilité accrue pour les faibles concentrations.

IV.4.1.2.Validation statistique et écarts à la linéarité

Les coefficients de détermination $R^2 > 0.97$ attestent d'une bonne adéquation linéaire.

Toutefois, pour $X \geq 0.75$ g/l un fléchissement est observé à 270 nm les points expérimentaux $X = 0.9$ et $X = 1$ s'écartent négativement de la droite théorique.

Ce phénomène s'explique par des liaisons hydrogène entre l'oxygène carbonyle de l'acétone et l'hydrogène acide du chloroforme, modifiant l'environnement électronique du chromophore et entraînant un effet hypochrome, soit un écart à la loi de Beer-Lambert.

IV.4.1.3.Application pratique au dosage binaire

Les droites d'étalonnage permettent de déterminer la concentration inconnue en acétone d'un échantillon. Par exemple, pour une absorbance mesurée à 270 nm de 0.12 l'équation inverse donne :

$$X = \frac{A_{\text{mesuré}} + 0.0021}{0.1973}$$

Exemple :

$$X = \frac{0.12+0.0021}{0.1973} = 0.619 \text{ g/l D'acétone}$$

La concentration en chloroforme s'obtient par différence, selon la proportion massique totale.
[29]

IV.4.2. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) du système binaire Acétone-Chloroforme sans DMSO a P = C^{te}

A) Avec Package NRTL

Tableau IV.06:Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire Acétone-Chloroforme(Températures d'ébullition/Rosé.Fraction massique.Absorbance)

Fraction massique	C ₃ H ₆ O(g)	CHCl ₃ (g)	T _{éb} °C	A ₂₇₀	A ₂₃₅	T _{vap} °C	A ₂₇₀	A ₂₃₅	X ₂₇₀	Y ₂₇₀
0	0	100	60.9	0	0.09	60.9	0	0.0112	0.011	0.011
0.15	15	85	64.7	0.03	0.089	62.3	0.0396	0.0264	0.163	0.211
0.25	25	75	64.2	0.045	0.06	63.2	0.043	0.0341	0.239	0.229
0.50	50	50	61	0.08	0.0376	60.9	0.065	0.0376	0.416	0.340
0.75	75	25	57.8	0.165	0.017	56.7	0.086	0.009	0.847	0.446
0.9	90	10	56.9	0.186	0.0005	55.9	0.0894	0.0361	0.953	0.464
1	100	0	55.7	0.18	0	55.7	0.18	0.09	0.923	0.923

Pour convertir les fractions massiques en molaires du système Acétone-Chloroforme on utilise :

$$X_{Acétone} = \frac{\frac{\omega_{Acétone}}{M_{Acétone}}}{\frac{\omega_{Acétone}}{M_{Acétone}} + \frac{\omega_{Chloroforme}}{M_{Chloroforme}}}$$

Avec :

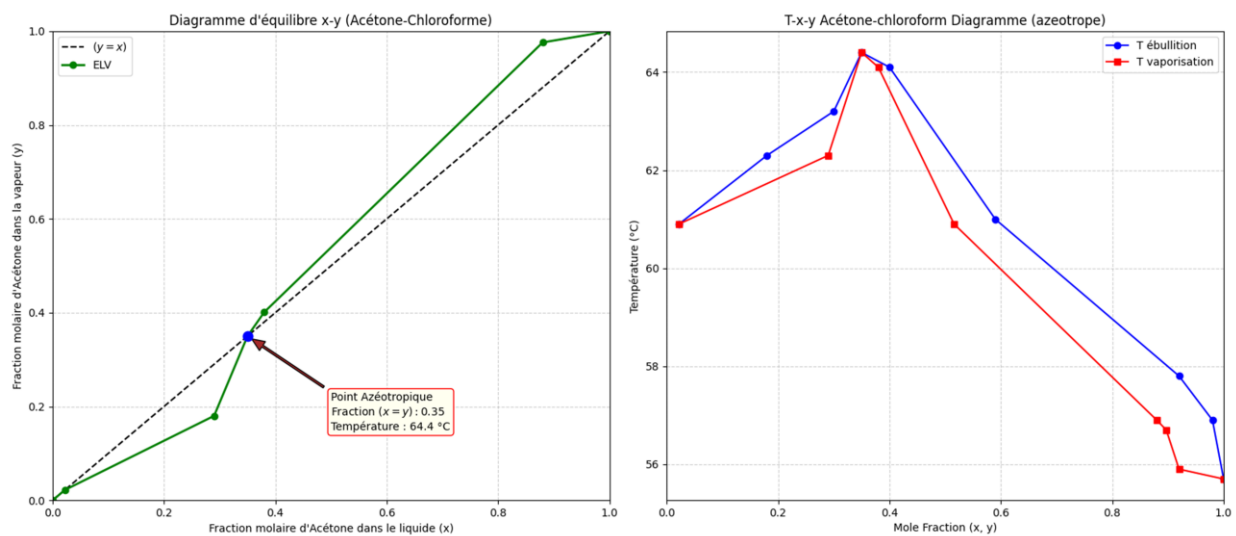
$$M_{Acétone} = 58.08 \text{ g/mole}$$

$$M_{Chloroforme} = 119.38 \text{ g/mole}$$

$$\omega_{Chloroforme} = 1 - \omega_{Acétone}$$

Tableau IV.0 7: Les fractions molaires de l'acétone en phase liquide et vapeur pour le système acétone-chloroforme

$T_{éb}$	Fraction molaire Acétone (X)	T_{vap}	Fraction molaire Acétone (Y)
60.9	0.022	60.9	0.022
64.1	0.401	62.3	0.29
64.4	0.35	63.2	0.35
61	0.595	60.9	0.516
57.8	0.919	56.7	0.897
56.9	0.976	55.9	0.92
55.7	0.960	55.7	0.960

**Figure IV.06 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (ELV) Acétone-Chloroforme a $P = C^{te}$ avec NRLT Model**

Interprétation

Le diagramme isobare du système binaire acétone-chloroforme révèle un comportement fortement non idéal, caractérisé par une déviation négative significative par rapport à la loi de Raoult. Contrairement aux systèmes idéaux présentant des fuseaux monotones, les courbes de bulle (x_{ace} , en bleu) et de rosée (y_{ace} , en rouge) convergent vers un maximum stationnaire à une température d'environ 64.4 °C, pour une fraction molaire en acétone $x_{ace} \approx y_{ace} \approx 0.35$

Ce point de tangence unique correspond à un azéotrope à point d'ébullition maximal, une zone singulière où les compositions des phases liquide et vapeur deviennent strictement identiques, conférant au mélange un comportement macroscopique analogue à celui d'un corps pur distillant à température constante. À l'échelle moléculaire, cette singularité s'explique par

l'établissement d'interactions hétéro-chimiques exothermiques des liaisons hydrogène intermoléculaires fortes entre le proton acide du chloroforme et le groupement carbonyle nucléophile de l'acétone dont l'intensité dépasse nettement celle des liaisons homo-chimiques au sein des constituants purs. Cette stabilisation accrue de la phase liquide entraîne une réduction drastique de la pression de vapeur totale du système, déplaçant le point d'ébullition vers des niveaux d'énergie thermique plus élevés. La présence de cette barrière azéotropique divise le diagramme en deux régions de distillation distinctes : tout fractionnement conventionnel, en amont ou en aval de cette composition, déplace irréversiblement le résidu de fond de colonne vers ce maximum thermique, rendant la séparation complète des deux corps purs inaccessible sans recourir à des techniques avancées telles que la distillation extractive.[32]

B) Avec Package Antoine

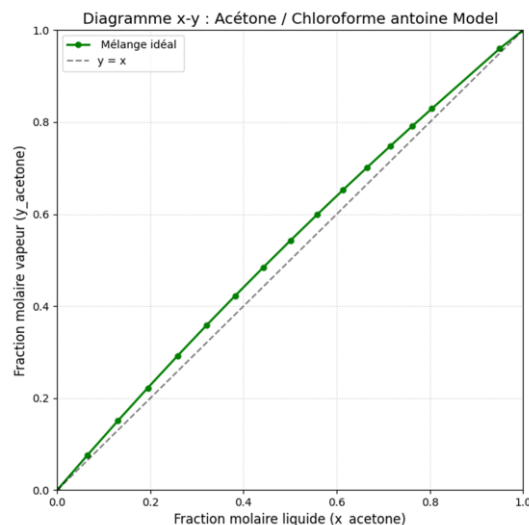


Figure IV.07 : Diagramme x-y Acétone-Chloroforme avec Antoine Model

Comparaison

Le diagramme (**Figure IV.06**) révèle l'existence d'un point azéotropique pour le mélange acétone–chloroforme, avec une fraction molaire d'environ $x = y \approx 0,35$ et une température proche de 64,4 °C. À cette composition spécifique, les phases liquides et vapeurs présentent des compositions identiques, empêchant toute séparation par distillation simple. Ce phénomène résulte d'une déviation négative marquée par rapport à la loi de Raoult, attribuable aux interactions moléculaires particulières entre l'acétone et le chloroforme, notamment via la formation de liaisons hydrogène. Le modèle d'Antoine, qui suppose un mélange idéal, s'avère

incapable de décrire ce comportement, car il néglige les effets d'interaction entre molécules. En revanche, le modèle NRTL, basé sur le calcul des coefficients d'activité et l'intégration de paramètres d'interaction binaire, offre une approche plus fiable et réaliste pour modéliser les systèmes fortement non idéaux et prédire avec précision le comportement azéotropique observé expérimentalement.[33]

Partie II: Simulation du Système Binaire Azéotropique

IV.5. Simulation Dynamique du système binaire Azéotropique Acétone-Chloroforme par DMSO

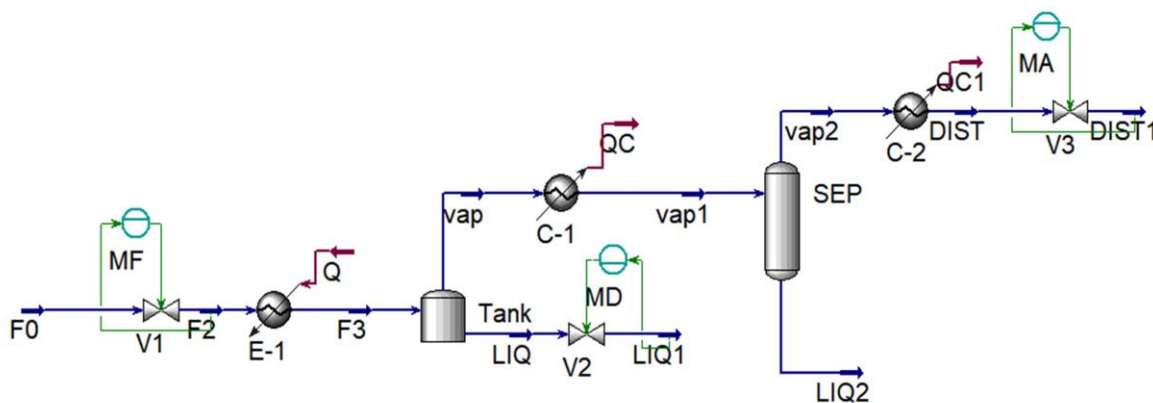


Figure IV.08 : Schéma représentatif de la distillation batch du système binaire azéotropique acétone-chloroforme avec DMSO

IV.6. Le système Binaire a simulé

Le système étudié est un mélange binaire présentant un azéotrope (acétone-chloroforme). Ce travail vise à prédire les paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL, puis à en déduire à l'équilibre, les compositions des phases liquide et vapeur, ainsi que les températures de rosée et de bulle, en se basant sur la composition de l'azéotrope. Les données expérimentales obtenues avant et après l'utilisation du DMSO utilisé comme agent d'entraînement. Il s'agit ensuite de contrôler l'évolution de la concentration du mélange en temps réel au moyen d'une simulation dynamique.[34]

Tableau IV.08: Températures d'ébullition expérimental des constituants du mélange étudié

Composées	La température de bulle [°C] à 1 atm
Acétone (C_3H_6O)	55.7
Chloroforme ($CHCl_3$)	60.9
DMSO (C_2H_6OS)	188.9
l'azéotrope	64.4

IV.7. Le choix de modèle thermodynamique

On a choisi le modèle thermodynamique **NRTL** Pour cette étude nos système Binaire azéotropique car est un outil thermodynamique dédié à l'estimation des coefficients d'activité des constituants au sein de mélanges liquides non idéaux. Sa spécificité réside dans son aptitude à traiter les systèmes caractérisés par d'intenses interactions moléculaires, notamment les mélanges polaires ou ceux présentant une miscibilité partielle.

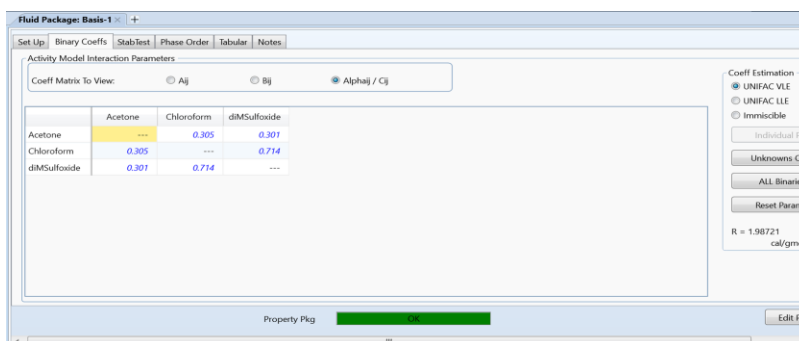


Figure IV.09 : Paramètres d'interaction du modèle NRTL

IV.8. Développement du procédé

IV.8.1. Bases

La simulation a été réalisée au moyen du logiciel Aspen HYSYS v11. La première phase consiste à établir une base de simulation pour le procédé considéré. L'étape initiale implique l'ajout des composés suivants dans l'environnement de simulation : Acétone, Chloroforme, DMSO, conformément à l'illustration fournie ci-dessous.

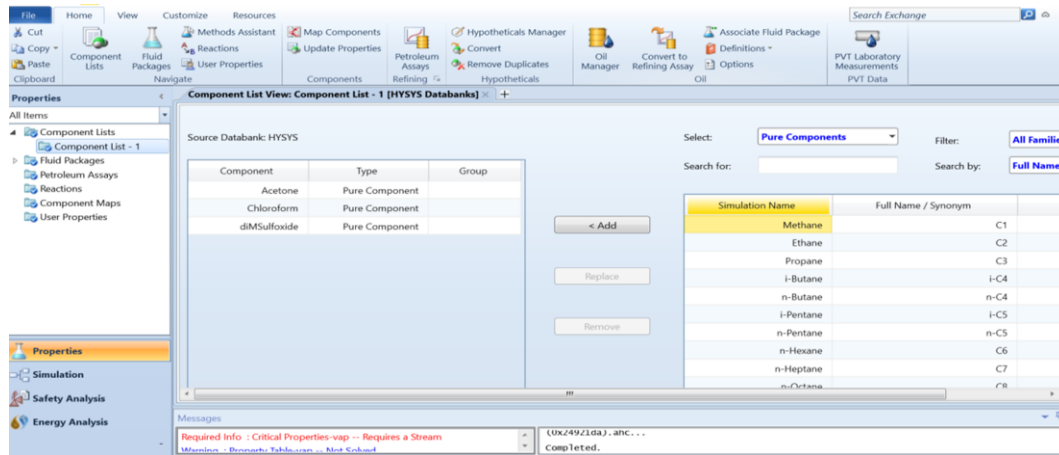


Figure IV.10 : Spécification du composés

Après avoir défini les composants intégrés dans notre simulation, il est possible de configurer le package de fluide. Ce dernier permet de calculer les propriétés thermodynamiques des fluides, des composés et des mélanges au sein de la simulation. Le modèle de NRLT a été retenu pour l'ensemble des propriétés, comme illustré dans la figure ci-dessous.

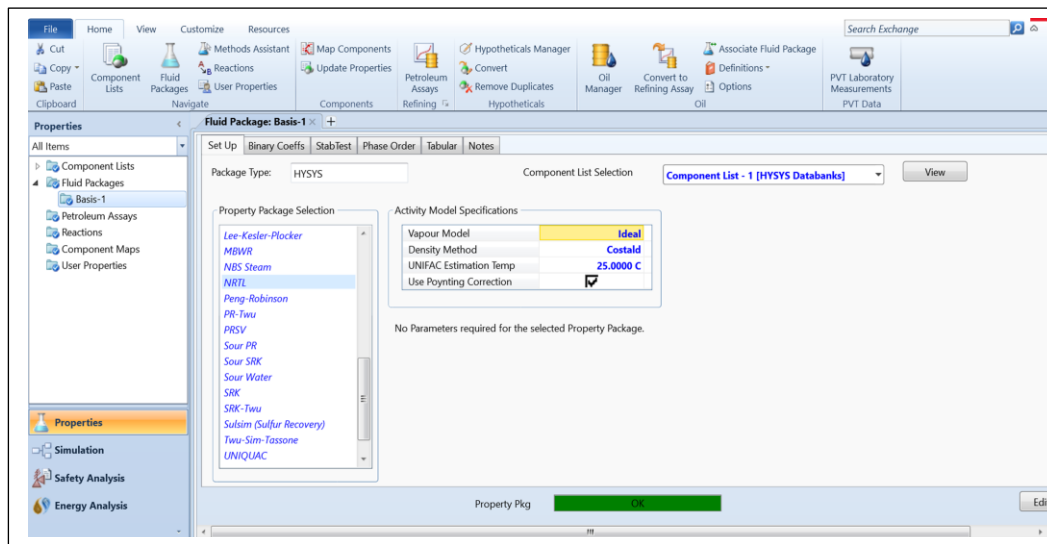


Figure IV.11 : Propriétés Du package

IV.8.2. Les équipements

IV.8.2.1. Tank

Est un équipement destiné au stockage, provisoire ou permanent, d'un fluide, qu'il s'agisse d'un liquide, d'un gaz ou d'un mélange. Dans les processus industriels, cet appareil permet de maintenir une réserve de produit, de réguler les flux ou encore d'effectuer des opérations spécifiques telles que le mélange et l'homogénéisation.

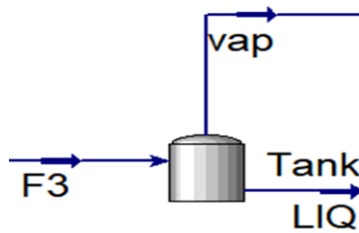


Figure IV.12: Tank

IV.8.2.2. Séparateur

Un Dispositif de prétraitement permet d'effectuer la séparation d'au moins deux fluides distincts.

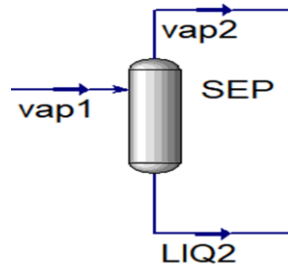


Figure IV.13 : Séparateur

IV.8.2.3. Heater

Est un outil assure le transfert de chaleur entre deux fluides distincts.

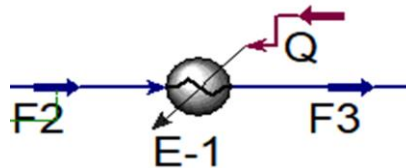


Figure IV.14: Heater

IV.8.2.4. Cooler

Un équipement conçu pour abaisser la température de fluides, qu'ils soient gazeux ou liquides, dans un contexte industriel.[35]

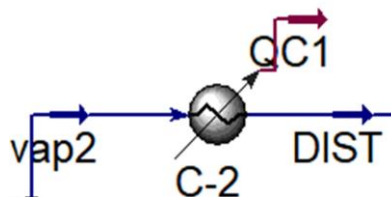


Figure IV.15 : Cooler

IV.8.3. Les Instruments de contrôle

IV.8.3.1. La vanne de régulation

Une vanne de régulation constitue un objet ou un bloc fonctionnel représentant la capacité à interrompre ou moduler le débit d'un fluide (liquide, gaz, suspension ou mélange multiphasique) au sein d'un circuit fermé virtuel. Ses paramètres reposent sur des caractéristiques mathématiques (coefficient de débit C_v , plage de pression, temps de réponse et loi de commande) qui permettent de simuler son comportement dynamique.

IV.8.3.2. PID Contrôleurs

Un système de régulation visant à optimiser les performances d'un asservissement en boucle fermée. Le correcteur PID est le plus répandu dans le secteur industriel, ses capacités de correction s'appliquant à diverses grandeurs physiques (température, pression, débit ou niveau dans les réacteurs) On distingue trois composantes dans un correcteur PID :

- **P** : action proportionnelle à l'erreur de régulation (la plus élémentaire)
- **I** : action intégrale ; elle élimine l'erreur statique (pour une consigne constante) elle dégrade généralement la réponse transitoire
- **D** : action dérivée ; elle améliore la réponse transitoire grâce à un effet d'anticipation.[36]

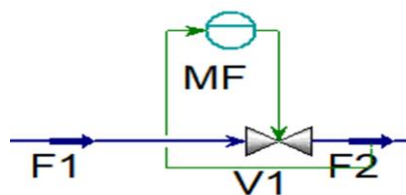


Figure IV.16 : PID Contrôleur et la vanne de régulation

IV.8.1.1. Installation du régulateur du débit d'alimentation (régulateur MF)

Pour assurer la stabilité hydrodynamique de l'ensemble du procédé en aval, le débit de la charge d'alimentation (F_0) est contrôlé en amont de l'échangeur thermique E-1. Cette boucle de régulation utilise le régulateur MF, qui mesure le débit d'entrée et ajuste en temps réel l'ouverture de la vanne de contrôle V1 (F_2). La stabilisation de ce débit d'alimentation est cruciale pour

éviter que des perturbations de charge n'altèrent les performances thermiques du flash (Tank) et l'efficacité de la séparation dans la colonne (SEP).

IV.8.4.2. Installation du régulateur de la composition du Distillat (MA) et du Résidu (MD)

La régulation de la composition présente des constantes de temps et des retards plus significatifs que celle de la température. Le contrôle s'articule autour de deux boucles indépendantes, comme illustré sur la simulation :

- **Boucle du Distillat (régulateur MA):** La variable de procédé (PV) correspond à la fraction molaire d'acétone dans le distillat (DIST). La variable de commande (OP) pilote directement l'ouverture de la vanne de soutirage V3 (DIST1). Le régulateur est configuré en mode direct : une augmentation de la fraction d'acétone entraîne l'ouverture de la vanne pour évacuer le composé volatil.
- **Boucle du fond (régulateur MD):** La variable de procédé (PV) mesure la composition du liquide de fond (LIQ). La variable de commande (OP) ajuste la vanne de décharge V2 (LIQ1) en mode de régulation inverse.[37]

IV.8.2.Implantation des lignes de fluides

Une fois l'ensemble des paramètres d'entrée correctement renseignés, la configuration du simulateur se poursuit par la définition des écoulements et la conception du réservoir ainsi que du séparateur. Un flux de matière entrant, désigné par F0 qu'est constant avec des fractions massique variés selon les concentrations qu'ont noté aux tableaux, sont établi avec ses caractéristiques opératoires : température, pression, débit et composition.

Une étude systématique de l'effet du DMSO sur la séparation de l'azéotrope acétone-chloroforme a été réalisée en faisant varier sa concentration massique de 5 % à 20 %. Les fractions massiques et températures de bulle et vaporisation, issues de la simulation, sont répertoriées au Tableau IV.09

Tableau IV.09: Paramètres d'entrée et bilan de matière de la charge d'alimentation F0

Paramètres	Valeurs						
Courant d'alimentation F0							
Masse flow (g/s)	100						
Température (°C)	25						
Pression (atm)	1						
Fraction Massique							
Acétone	0	0.1275	0.2250	0.450	0.6750	0.8550	1
Chloroforme	1	0.7225	0.6750	0.450	0.2250	0.0950	0
DMSO	0	0.15	0.10	0.10	0.10	0.05	0

IV.9 Évaluation des performances de la structure de contrôle

IV.9.1. Réponse dynamique de la composition du Distillat et du Résidu dans la phase liquide et vapeur suite à une perturbation du point de consigne du MD et MA

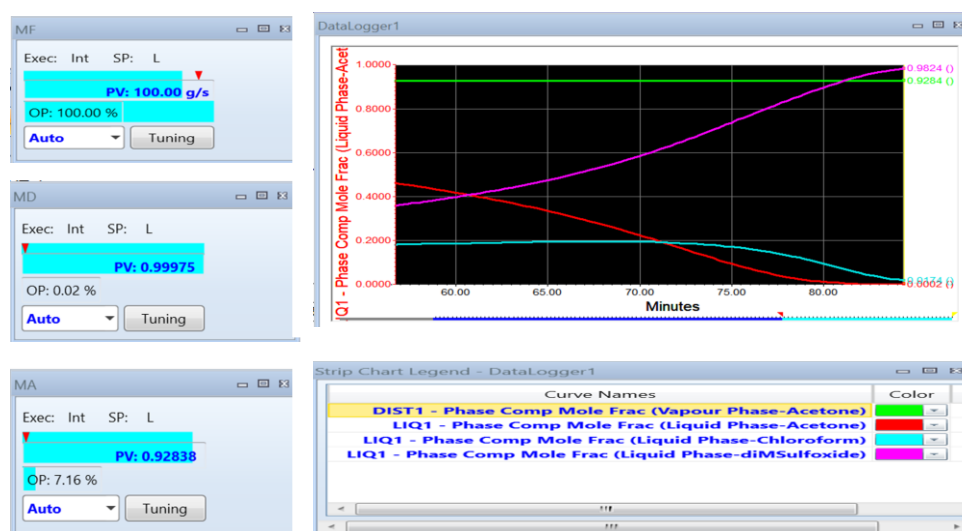


Figure IV.17 : Réponse dynamique de la composition du Distillat et du Résidu suite à une perturbation du point de consigne du MD, MA a 10% DMSO ($X_{\text{Acétone}}=0.75$)

Interprétation

Avec un débit constant de 100 g, la simulation dynamique démontre l'efficacité du procédé de distillation extractive discontinue. Durant la première phase (48 à 75 min), le Chloroforme en phase liquide (représenté en bleu ciel) demeure fortement retenu par le DMSO

(en Rose), atteignant un plateau stable à 0.9284, tandis que l'acétone migre vers la phase vapeur. La phase de transition (55 à 85 min) révèle l'épuisement complet de l'acétone liquide (en rouge), dont la fraction chute à 0.0022, ce qui élève la pureté de l'acétone en phase vapeur (en vert) à 0.9283. En fin de cycle (70 à 100 min), le système atteint un état stationnaire remarquable le distillat d'acétone se stabilise à une pureté quasi maximale de 92.83 % (0.9283), confirmant ainsi la rupture complète de l'azéotrope grâce au solvant.[32]

IV.10. Analyse des données d'équilibre issues de la simulation HYSYS et impact du DMSO sur l'azéotrope[38],[39]

Tableau IV.10: Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 15% DMSO a concentration 0.15 d'acétone

T _{éb}	X _{liq}	T _{vap}	Y _{vap}
74.93	0	74.92	0
74.00	0.0667	74.01	0.1210
72.98	0.1327	72.98	0.2321
71.88	0.1981	71.88	0.3338
70.71	0.2627	70.71	0.4259
69.51	0.3263	69.51	0.5086
68.29	0.3888	68.29	0.5823
67.07	0.4499	67.07	0.6477
65.86	0.5095	65.86	0.7052
64.68	0.5672	64.68	0.7554
63.54	0.6227	63.55	0.7991
62.47	0.6755	62.47	0.8368
61.45	0.7254	61.45	0.8690
60.52	0.7717	60.52	0.8964
59.67	0.8141	59.67	0.9193
57.3	0.9600	57.30	0.9800
55.7	1.0000	55.70	1.0000

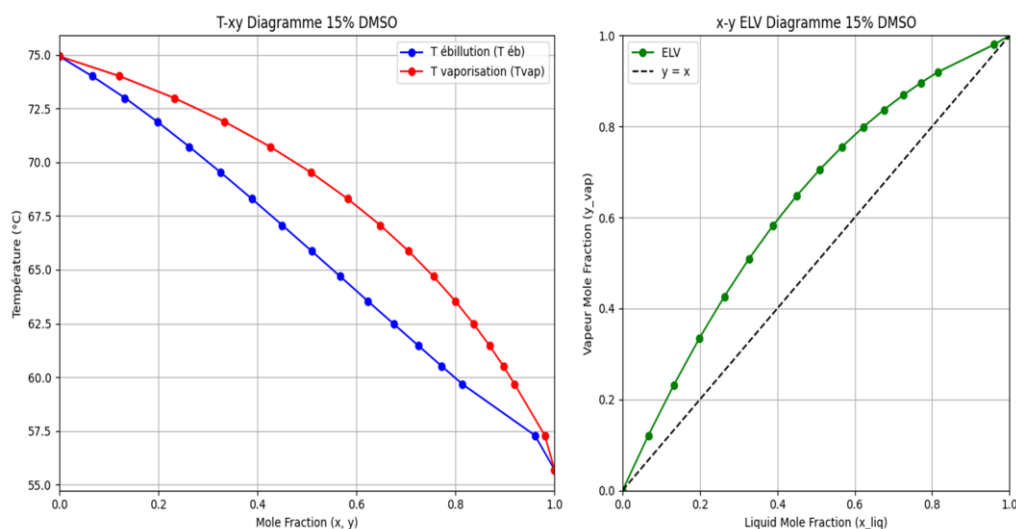


Figure IV.18: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 15% de DMSO

Interprétation

L'analyse du diagramme T-x-y révèle que le point d'ébullition du mélange débute à 75 °C pour le composé pur à gauche ($x=0$), tandis que le constituant le plus volatil à droite ($x=1$) présente une température d'ébullition inférieure, d'environ 55.7 °C. Le fuseau de distillation indique un écart thermique notable : pour une fraction molaire liquide de $x = 0.4$, l'ébullition commence à environ 68 °C ($T_{éb}$) et la vaporisation complète se produit à 71 °C (T_{vap}).

Le diagramme x-y corrobore cette capacité de séparation : à cette même concentration liquide de $x = 0.4$, la phase vapeur s'enrichit significativement, atteignant une fraction molaire d' $y = 0.6$, ce qui la place nettement au-dessus de la diagonale idéale $y=x$. L'absence totale de point de tangence ou d'intersection avec $y=x$ démontre l'efficacité de l'ajout de 15 % de DMSO, qui agit comme un agent d'entraînement thermodynamique. En modifiant les interactions moléculaires du mélange initial, le DMSO permet de rompre un éventuel azéotrope (état où le liquide et la vapeur ont une composition identique, empêchant une distillation classique), rétablissant ainsi un comportement azéotropique optimal pour une séparation complète en colonne.

Tableau IV.11 : Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 10% DMSO a concentration 0.25

$T_{\text{éb}}$	X_{liq}	T_{vap}	y_{vap}
70.90	0	70.90	0
70.80	0.0667	70.79	0.0984
70.45	0.1327	70.45	0.1962
69.91	0.1981	69.91	0.2914
69.20	0.2627	69.20	0.3819
68.35	0.3263	68.35	0.4663
67.40	0.3888	67.40	0.5438
66.39	0.4499	66.39	0.6139
65.34	0.5095	65.34	0.6764
64.28	0.5672	64.28	0.7316
63.23	0.6227	63.23	0.7798
62.21	0.6755	62.21	0.8214
61.25	0.7254	61.25	0.8571
60.35	0.7717	60.35	0.8872
59.53	0.8141	59.53	0.9125
57.30	0.9600	57.30	0.9800
55.70	1.0000	55.70	1.0000

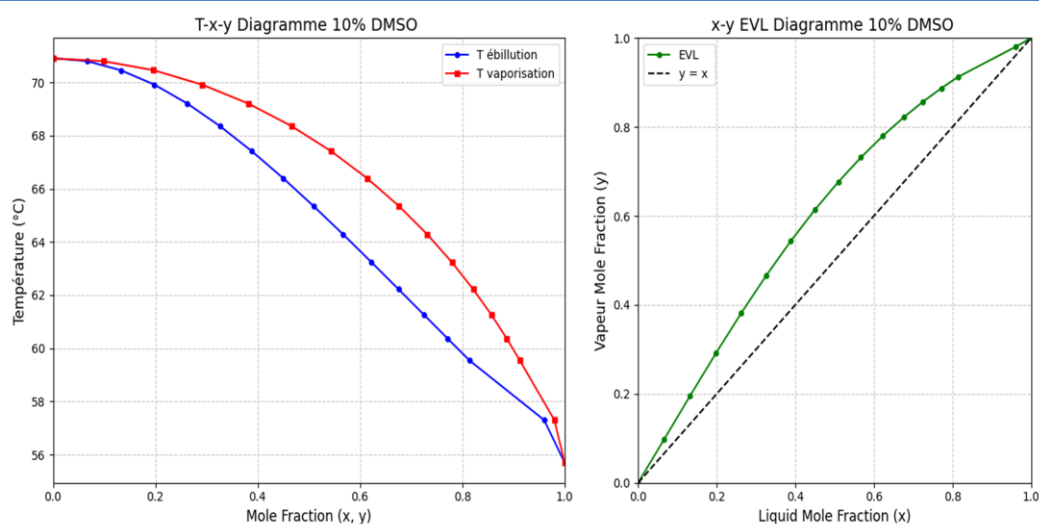


Figure IV.19: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 10% de DMSO

Interprétation

L'analyse du diagramme T-x-y indique que le mélange commence à entrer en ébullition à environ 70.8 °C pour le composé pur situé à gauche ($x=0$), tandis que le constituant le plus volatil, localisé à droite ($x=1$), présente un point d'ébullition significativement inférieur, voisin de 55.7 °C. Le fuseau de distillation révèle un écart thermique marqué : à titre d'exemple, pour une fraction molaire liquide de $x = 0.4$, l'ébullition débute à environ 67.2 °C ($T_{éb}$) et la vaporisation totale s'achève à 69.2 °C (T_{vap}).

Le diagramme x-y confirme l'efficacité de cette séparation : à cette même concentration liquide de $x = 0.4$, la phase vapeur s'enrichit jusqu'à une fraction molaire $y = 0.56$, se situant nettement au-dessus de la diagonale idéale $y=x$. Cette absence totale de point de tangence ou d'intersection avec $y=x$ démontre qu'une addition de 10 % de DMSO suffit à agir comme un agent d'entraînement thermodynamique performant. En modifiant les interactions moléculaires au sein du mélange, cette concentration permet de briser un éventuel azéotrope (point critique où liquide et vapeur présentent la même composition, bloquant la distillation classique), assurant ainsi un comportement azéotropique propice à une purification complète.

Tableau IV.12 : Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 10% DMSO a concentration 0.50 d'acétone

$T_{éb}$	x_{liq}	T_{vap}	y_{vap}
75.87	0	75.87	0
74.74	0.0667	74.75	0.1260
73.55	0.1327	73.56	0.2404
72.32	0.1981	72.32	0.3434
71.05	0.2627	71.05	0.4357
69.77	0.3263	69.77	0.5180
68.49	0.3888	68.49	0.5909
67.22	0.4499	67.22	0.6551
65.98	0.5095	65.98	0.7114
64.77	0.5672	64.77	0.7606
63.62	0.6227	63.62	0.8033
62.52	0.6755	62.52	0.8401
61.50	0.7254	61.50	0.8716
60.55	0.7717	60.55	0.8984
59.70	0.8141	59.70	0.9209
57.30	0.9600	57.30	0.9800
55.70	1.0000	55.70	1.0000

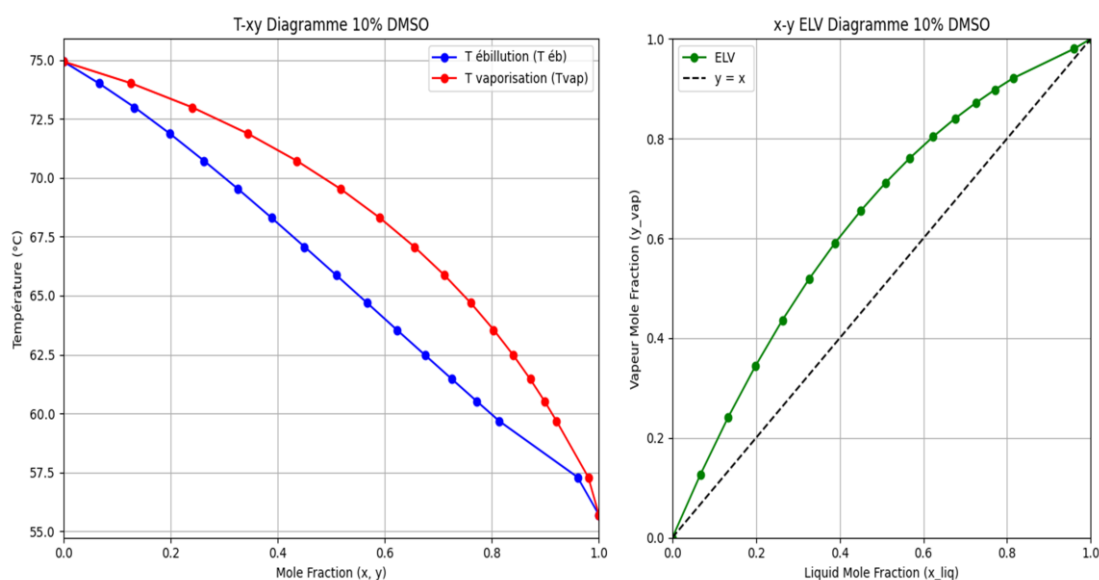


Figure IV.20: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 10% de DMSO

Interprétation

L'analyse du diagramme T-x-y révèle que le mélange commence son ébullition à 75 °C pour le composé pur situé à gauche ($x=0$), tandis que le constituant le plus volatil (acétone), à droite ($x=1$), présente un point d'ébullition inférieur, d'environ 55.7 °C. Le fuseau de distillation indique un écart thermique significatif : pour une fraction molaire liquide de $x = 0.4$, l'ébullition débute à environ 68.2 °C ($T_{éb}$), et la vaporisation complète s'achève à 71 °C (T_{vap}).

Le diagramme x-y confirme la haute efficacité de cette séparation : à cette même concentration liquide de $x = 0.4$, la phase vapeur s'enrichit considérablement, atteignant une fraction molaire d' $y = 0.6$, ce qui la place nettement au-dessus de la diagonale idéale $y=x$. L'absence totale de point de tangence ou d'intersection avec $y=x$ souligne le rôle de cette formulation à base de DMSO en tant qu'agent d'entraînement thermodynamique efficace. En modifiant les forces intermoléculaires au sein du mélange, elle provoque la rupture d'un éventuel azéotrope (zone critique où le liquide et la vapeur coexistent avec la même composition, empêchant tout enrichissement), assurant ainsi un comportement azéotropique optimal pour une séparation complète par distillation.

Tableau IV.13 :Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 10% DMSO a concentration 0.75 d'acétone

$T_{\text{éb}}$	x_{liq}	T_{vap}	y_{vap}
88.34	0	88.33	0
84.06	0.0667	84.06	0.1979
80.53	0.1327	80.53	0.3457
77.56	0.1981	77.57	0.4599
75.01	0.2627	75.00	0.5510
72.75	0.3263	72.76	0.6250
70.76	0.3888	70.76	0.6863
68.96	0.4499	68.96	0.7377
67.33	0.5095	67.33	0.7813
65.83	0.5672	65.83	0.8185
64.46	0.6227	64.45	0.8504
63.19	0.6755	63.19	0.8779
62.04	0.7254	62.04	0.9014
60.98	0.7717	60.99	0.9214
60.05	0.8141	60.05	0.9384
57.30	0.9600	57.30	0.9800
55.70	1.0000	55.70	1.0000

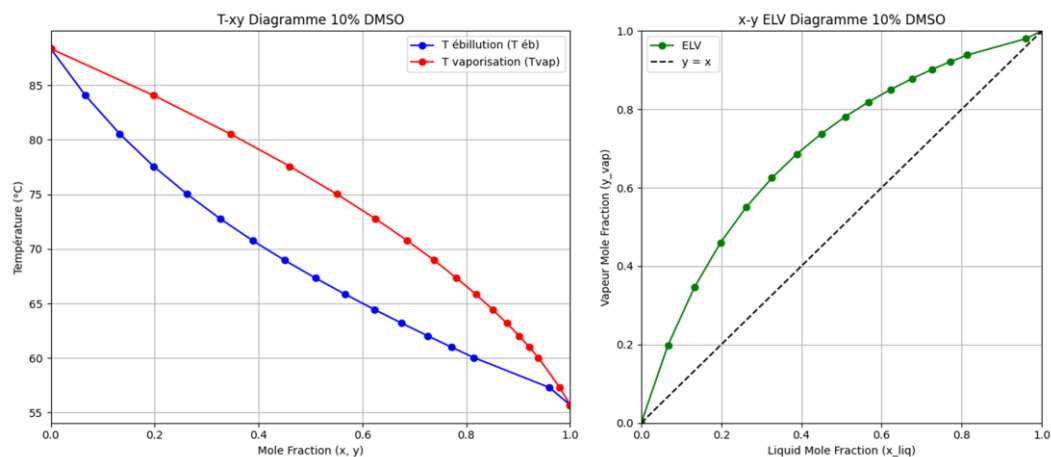


Figure IV.21: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur(x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 10% de DMSO

Interprétation

L'analyse du diagramme T-x-y révèle que le mélange initie son ébullition à environ 88.5 °C pour le composé pur situé à gauche ($x=0$), tandis que le constituant le plus volatil (acétone), à droite ($x=1$), présente un point d'ébullition nettement inférieur, avoisinant 55.7 °C. Le fuseau de distillation se caractérise par un écart thermique particulièrement ample et marqué : à titre d'exemple, pour une fraction molaire liquide de $x = 0.4$, l'ébullition commence vers 70.5 °C ($T_{éb}$) et la vaporisation complète ne se termine qu'à 80 °C (T_{vap}).

Le diagramme x-y atteste de l'excellente aptitude à la séparation de ce système : à cette même concentration liquide de $x = 0.4$, la phase vapeur s'enrichit considérablement pour atteindre une fraction molaire $y = 0.7$, se situant très au-dessus de la diagonale idéale $y=x$. L'absence totale de point de tangence ou d'intersection avec $y=x$ souligne l'influence déterminante de cette formulation à 10 % de DMSO en tant qu'agent d'entraînement. En altérant substantiellement les équilibres de phases et les pressions de vapeur saturante des composés, le DMSO induit la dissolution d'un éventuel azéotrope (état stationnaire où les compositions des phases liquide et vapeur s'égalisent), assurant ainsi un comportement azéotropique optimal et une distillation fractionnée d'une efficacité élevée.

Tableau IV.14: Le profil de la température d'ébullition et de vaporisation de l'acétone e leurs fractions molaires dans le vapeur et liquide pour 5% DMSO a concentration 0.90 d'acétone

$T_{\text{éb}}$	X_{liq}	T_{vap}	Y_{vap}
92.12	0	92.12	0
86.74	0.0667	86.74	0.2205
82.47	0.1327	82.47	0.3765
78.97	0.1981	78.98	0.4923
76.05	0.2627	76.05	0.5817
73.55	0.3263	73.54	0.6528
71.35	0.3888	71.35	0.7106
69.41	0.4499	69.42	0.7586
67.68	0.5095	67.68	0.7989
66.11	0.5672	66.11	0.8331
64.68	0.6227	64.68	0.8624
63.37	0.6755	63.37	0.8875
62.18	0.7254	62.18	0.9090
61.11	0.7717	61.11	0.9274
60.14	0.8141	60.14	0.9430
57.30	0.9600	57.30	0.9800
55.70	1.0000	55.70	1.0000

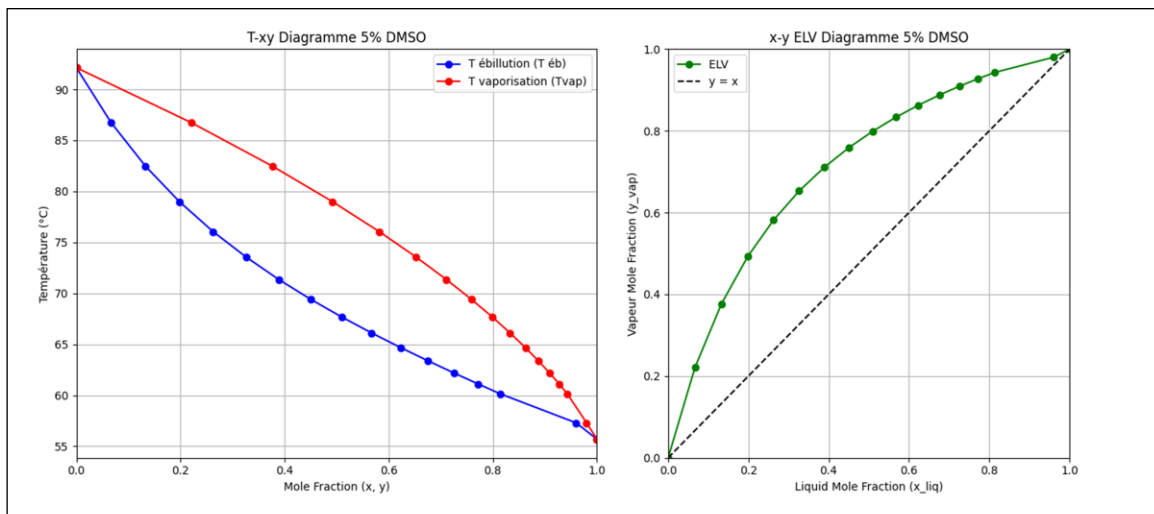


Figure IV.22: Diagrammes de phase isobare T-x-y et d'équilibre liquide-vapeur (x-y) du système acétone-chloroforme en présence de 5% de DMSO

Interprétation

L'analyse du diagramme T-x-y révèle que le mélange pur situé à gauche ($x=0$) amorce son ébullition aux alentours de 92 °C, tandis que le constituant le plus volatil (acétone), localisé à droite ($x=1$), présente un point d'ébullition nettement inférieur, d'environ 55.7 °C. Le fuseau de distillation se caractérise par un écart thermique à la fois prononcé et uniforme : par exemple, pour une fraction molaire liquide de $x = 0.4$, l'ébullition débute à environ 71 °C ($T_{éb}$) et la vaporisation complète ne s'achève qu'à 82.5 °C (T_{vap}).

Le diagramme x-y atteste de l'excellente séparabilité du système : à cette même composition liquide ($x = 0.4$), la phase vapeur subit un enrichissement significatif, atteignant une fraction molaire de $y = 0.71$, valeur largement supérieure à la diagonale idéale $y=x$. L'absence totale de point de tangence ou d'intersection avec cette diagonale indique qu'une concentration aussi faible que 5 % de DMSO constitue un agent d'entraînement thermodynamique extrêmement efficace. En modifiant les pressions de vapeur saturante et en surpassant les forces d'attraction intermoléculaires initiales, le DMSO permet de rompre un éventuel azéotrope (zone de blocage où liquide et vapeur présentent une composition identique lors de l'évaporation), garantissant ainsi un comportement azéotropique optimal pour une séparation totale.[40]

Conclusion

L'étude comparative démontre qu'une fraction minimale de 5 % de DMSO est thermodynamiquement suffisante pour rompre l'azéotrope entre l'acétone et le chloroforme. Néanmoins, une élévation de la concentration du solvant à 10 %, puis à 15 %, élargit progressivement le fuseau de distillation sur le diagramme T-x-y et accroît la courbure de la courbe x-y. Cette augmentation du taux de DMSO favorise l'enrichissement de la phase vapeur en tête de colonne (SEP), ce qui améliore l'efficacité de la séparation, au prix d'une charge thermique plus élevée.[41]

IV.11. Conclusion

Un modèle de simulation du procédé de distillation discontinue (Batch) pour le mélange binaire acétone–chloroforme a été développé et implémenté sous Aspen HYSYS version 11.

Le modèle thermodynamique NRTL a été sélectionné pour représenter précisément les équilibres liquide-vapeur. L'évolution temporelle des compositions, débits et quantités de matière a été analysée. L'effet de l'ajout de DMSO comme agent d'entraînement a été évalué pour briser l'azéotrope et améliorer la séparation.

Les résultats montrent que cette simulation constitue un outil performant pour comprendre le comportement du procédé, prédire ses performances et identifier les conditions opératoires optimales pour maximiser la récupération d'acétone. Elle réduit le nombre d'essais expérimentaux et fournit une base solide pour la phase expérimentale.

Les données simulées serviront de référence pour la validation expérimentale et la détermination de la quantité optimale de DMSO, afin d'optimiser l'efficacité de la séparation.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a consisté en l'étude de la séparation du mélange acétone–chloroforme par distillation discontinue, en présence de diméthylsulfoxyde (DMSO) utilisé comme agent d'entraînement. L'objectif était d'améliorer le taux de récupération de l'acétone en contournant les contraintes imposées par le comportement non idéal du système binaire.

Une revue bibliographique préliminaire a permis d'exposer les fondements de la distillation discontinue, les équilibres liquide-vapeur, ainsi que le rôle des agents d'entraînement dans la séparation de mélanges azéotropiques.

Le modèle thermodynamique NRTL a été sélectionné pour décrire le comportement du système étudié. Une simulation dynamique du procédé a ensuite été mise en œuvre sous Aspen HYSYS version 11 afin d'examiner l'impact de différentes concentrations de DMSO sur les performances de séparation. Les résultats obtenus indiquent que l'ajout de DMSO modifie favorablement les équilibres du système et contribue à une augmentation de la récupération d'acétone dans le distillat.

Parallèlement, une étude expérimentale a été conduite sur une installation de distillation discontinue à l'échelle du laboratoire. Les échantillons collectés ont été analysés par spectrophotométrie pour déterminer leur composition et suivre l'évolution de la séparation au cours du temps. Les données expérimentales recueillies ont permis d'évaluer le comportement réel du procédé et de confronter les tendances observées à celles issues de la simulation.

L'ensemble des résultats confirme la pertinence d'une approche combinant simulation numérique et expérimentation pour l'étude et l'optimisation des procédés de séparation.

Cette méthodologie constitue un outil efficace pour identifier des conditions opératoires favorables et guider les travaux futurs vers une optimisation plus fine de la quantité de DMSO employée ainsi que des paramètres de fonctionnement du procédé.



Références Et Bibliographies

Références Et Bibliographies

- [1] A. Sihem et al, « Calcul de vérification et de stabilité d'une colonne de distillation », Mémoire de Master, Université Boumerdès, 2022.
- [2] M. K. Mansouri, Cours de Distillation, Université Ghardaïa, 2020.
- [3] A. Tina Djaber, Étude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur du système Acétone-DMSO, Mémoire de Master, Université Biskra, 2023.
- [4] M. F. E. I. Rouaiguia, Simulation et optimisation d'une unité de distillation extractive, Mémoire de Master, Université Guelma, 2022.
- [5] W. Achachera et R. Wodjdene, « Simulation d'une colonne de préfractionnement des mélanges azéotropiques », Mémoire de Master, Université Guelma, 2023.
- [6] S. Bouchemella, Polycope de Distillation Extractive, Université Guelma, 2021.
- [7] K. Mohammed et B. Achour, « Synthèse de commande non linéaire pour application à une colonne de distillation », Mémoire de Master, Université Ghardaïa, 2022.
- [8] BPA, Distillation-Extraction (Volume 1), Cours de Génie des Procédés, F2School, 2021.
- [9] Laboratoire de Thermodynamique, Étude de l'équilibre liquide-vapeur du système Acétone-DMSO à différentes concentrations, Mémoire de Master, Université Tissemsilt, 2022.
- [10] Université USTO, Opérations Non Linéaires (OPNL), Cours de Master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.
- [11] I. Belkacem et A. Boukhatem, Simulation par Aspen Hysys d'un procédé de distillation extractive, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2022.
- [12] K. Bouzit et S. Lahlou, Étude des performances du Boil-Off Gas (BOG) au niveau du complexe de liquéfaction du gaz naturel, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2022.
- [13] A. Benyahia, Modélisation et simulation d'une colonne de distillation extractive par Aspen HYSYS, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2023.
- [14] S. Bouderbala, Simulation et optimisation d'un procédé de séparation par distillation extractive utilisant le DMSO, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2023.

Références Et Bibliographies

- [15] W. Achachera et R. Wodjdene, Simulation d'une colonne de préfractionnement des mélanges azéotropiques, Mémoire de Master, Université de Guelma, 2023.
- [16] A. Tina Djaber, Étude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur du système Acétone-DMSO, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2023.
- [17] N. M. C. Amamra, Simulation et étude comparative des modèles thermodynamiques par Aspen Hysys, Mémoire de Master, Université de Guelma, 2022.
- [18] École Polytechnique de Montréal, Simulation des procédés chimiques — Introduction à Aspen HYSYS, Support de cours, s.d.
- [19] F. Ghernini, Amélioration et optimisation des performances de l'unité de production de l'acétone par distillation extractive, Mémoire de Master, 2021.
- [20] Université d'El Oued, Chapitre III - Modèles thermodynamiques du logiciel Aspen HYSYS, Support de cours, 2023.
- [21] A. Bensmaine et al. , Utilisation du simulateur « Aspen HYSYS » dans l'enseignement et la recherche en génie des procédés, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2022.
- [22] N. Rebai, « Simulation des procédés, initiation au simulateur HYSYS », IAP, École Nationale Polytechnique de Boumerdès, 2008.
- [23] Entec DZ, Catalogue de matériel de laboratoire LD-2, 2024.
- [24] Organic Chemistry – LD Chemistry Leaflets, Support de travaux pratiques de Chimie Organique, s.d.
- [25] J. Clayden, N. Greeves et S. Warren, Organic Chemistry, 2^e édition, Oxford University Press, 2012.
- [26] A. Bouafia, Étude expérimentale et corrélation des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires, Mémoire de Master, Université Ouargla, 2022.
- [27] J. F. Nicoud, Principes de Spectroscopie UV-Visible, Cours de Chimie Analytique, s.d.

Références Et Bibliographies

- [28] Université Frères Mentouri Constantine 1, Méthodes d'analyses spectroscopiques, Polycopié de Master/SNV, 2019.
- [29] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 7th ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning, 2017.
- [30] B. Fábrián, B. Jójárt, and G. Horvai, "Properties of the Liquid–Vapor Interface of Acetone-Methanol Mixtures, as Seen from Computer Simulation and ITIM Surface Analysis," Journal of Physical Chemistry C, vol. 119, no. 22, pp. 12473–12487, Jun. 2015.
- [31] P. C. Wankat, Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis, 4th ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Pearson Education, 2022
- [32] W. L. Luyben, "Control of the Maximum-Boiling Acetone/Chloroform Azeotropic Distillation System," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 47, no. 16, pp. 6140–6149, Aug. 2008.
- [33] O. M. Ilchenko, Y. V. Pilipenko, and O. V. Kuzmenko, "Study of Complexation in Acetone-Chloroform Mixtures by Raman Spectroscopy," Journal of Molecular Structure, vol. 1065-1066, pp. 120–124, Jun 2014.
- [34] Imène KRELIFAOU, Nabila BOUNASLA, " Simulation Statique de la Distillation Azéotropique en Utilisant le Simulateur de Procédés ASPEN PLUS® : Application aux Mélanges Binaires Acétone/Méthanol et Acétone/Chloroforme", Mémoire de Master, Université de Medea, 2016.
- [35] ENGR. MOHD.KAMARUDDIN ABD. HAMID B. Eng. (Hons), M. Eng. (Chemical) (UTM), Grad. IEM HYSYS: An Introduction to Chemical Engineering Process Simulation, 2014.
- [36] Boubakir and Kadri, " Modélisation et conception des contrôleurs pour un système hydraulique à réservoirs", Mémoire de Master, Université d'Oran, 2019.
- [37] Lemize Chahira, Attoum Ines, " Optimisation du contrôleur PID pour la Commande des systèmes non linéaires par l'algorithme de chauve-souris" Mémoire de Master, Université de Jijel, Algérie, 2021.

Références Et Bibliographies

- [38] W. L. Luyben, Distillation Design and Control Using Aspen Simulation, 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2013, ISBN: 978-1-118-41143-8.
- [39] S. A. Taqvi, L. D. Tufa, and H. Muhadizir, "Optimization and Dynamics of Distillation Column Using Aspen Plus," *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 978–984, 2016.
- [40] Nabil and Yakoub, "Étude et Simulation de la Commande Prédictive Appliquée à une Colonne de Distillation," *Mémoire de Master*, Université de Blida, Algérie, 2021.
- [41] W. L. Luyben, "Control of the Maximum-Boiling Acetone/Chloroform Azeotropic Distillation System," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 16, pp. 6140–6149, Aug. 2008.
- [42] Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Polycopié de Cours de Chimie Organique, Année universitaire 2021-2022.
- [43] Université Frères Mentouri Constantine 1, Travaux Pratiques (TP 1 à 6) – Alimentation Animale A2, Faculté des Sciences Vétérinaires, 2021-2022.