

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Génie - Chimique*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Conception et réalisation
d'un appareil de
cristallisation fractionnée

Proposé par :

S.E. CHITOUR

Etudié par :

N. LALEM

F.K. LALOU

Dirigé par :

S.E. CHITOUR

W. YAÏCI

PROMOTION :

JANVIER 1988

Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Nous tenons à remercier le professeur S.E. CHITOU pour avoir proposé et suivi ce travail

Nous adressons également nos sincères remerciements à M^{lle} W. YAÏCI d'avoir suivi et dirigé ce travail

Nous exprimons nos sincères remerciements au professeur R. BELABES pour le grand honneur qu'il nous fait en voulant bien présider le jury de cette thèse.

Nous tenons également à remercier M^{me} F. ABBAS TURKI et M^{lle} L. DERMOUNE d'avoir accepté de juger ce travail.

Nos remerciements vont également à M^r. LOUALI du département de Génie-Mécanique pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée.

Nous tenons à remercier aussi vivement que possible M^r H. TEBANI, souffleur du verre à l'I.N.H; pour l'aide inestimable qu'il nous a apportée dans la réalisation de l'appareil.

Nous remercions M^{lle} ZAHIA; secrétaire au département de Génie-Chimique pour son soutien morale et matériel durant notre travail

Enfin; que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin; trouvent ici l'expression de nos profonds remerciements.

INTRODUCTION :

1.1 - ETUDE THEORIQUE :

1.1 - Notions sur la cristallisation	3
1.1.1 - L'état cristallin	3
1.1.2 - Dissolution et cristallisation	3
1.1.3 - Formation des cristaux dans les solutions	7
1.1.3.1 - Germination	7
1.1.3.2 - Croissance	11

1.2 - Méthodes de cristallisation 14

1.2.1 - Cristallisation simple	14
1.2.1.1 - Etude thermodynamique	14
1.2.1.1.1. - Variance d'un système	14
1.2.1.1.2 - Diagrammes des phases	14

- Le corps pur
- Le mélange binaire

1.2.1.1.3 - Mécanismes de la cristallisation par refroidissement 17

1.2.1.2.1 - Procédés de la cristallisation simple 20

1.2.1.2.1 - Procédés par refroidissement de la solution 20

- cristalliseur discontinu non agité
- cristalliseur continu non agité
- cristalliseur continu oscillant
- cristalliseur continu rotatif
- cristalliseur contnu " Votator"
- cristalliseur continu "Krystal - O_sL_o"

1.2.1.2.2 - Procédés par évaporation sous vide de la solution

- cristalliseur continu sous vide "Swenson"
- cristalliseur continu sous vide "Krystal"
- cristalliseur-évaporateur continu "Swenson".

1.2.1.2.3 - autres procédés	
1.2.1.3 - Bilans de matière et de chaleur dans la cristallisation simple	
1.2.2 - Cristallisation fractionnée	38
1.2.2.1 - Généralités	38
1.2.2.2 - Procédés de la cristallisation fractionnée	20
1.2.2.1 - procédés par différences de solubilités	20
- procédés simples	
- procédés à contre courant	
- procédés extractifs	
1.2.2.2.2 - procédés par différences de vitesses de cristallisation.	
1.2.2.2.3 - Procédés par zones de fusion :	
- principe du procédé	
- étude quantitative du processus	
- méthodes industrielles	
- méthodes à multipasses	
- méthode de raffinage en continu	
2. Conception et réalisation	5
2.1. introduction	58
2.2. Etude théorique de la conception	60
2.2.1. Circuit électrique de fractionnement	60
2.2.2. Etude des procédés de soutirage	61
2.2.3. Différentes combinaisons possibles	62
2.3. Description de l'appareil conçu	65
2.3.1 Description détaillée des différentes parties	
2.3.1.1. L'enceinte adiabatique	65
2.3.1.2. la colonne de fractionnement	66
2.3.1.3. Le système électrique de fractionnement-soutirage	67

2.3.1.4. le système de mesure des température	67
3. Partie expérimentale	
3.1. étalonnage des thermocouples	69
3.2. Calcul de la performance des deux vases Dewar	72
3.3. Verification de l'existence d'un gradient le long de la colonne	73
3.4. Essai de fractionnement, sans réfrigérant d'un binaire Naphtalène - Acide Laurique	75
3.5. Essai de fractionnement avec réfrigérant d'un binaire n - Pentane - Ethylbenzène	81
3.6 Essai de fractionnement avec réfrigérant d'un ternaire n-pentane-isopentane - n Heptane	84
3.7 Essai de fractionnement avec réfrigérant d'un mélange de paraffines.	87
3.8. Essai de fractionnement avec réfrigérant d'une fraction pétrolière.	

I N T R O D U C T I O N

La cristallisation est un changement d'état conduisant à la formation d'une phase solide à géométrie régulière, dans un solide, liquide ou vapeur. Elle comprend :

- la formation de cristaux à partir d'un corps pur
- la précipitation, sous forme cristalline, d'un ou de plusieurs solutés dissous dans un solvant
- l'apparition d'une phase cristallisée dans un solide ou un liquide organique
- la sublimation.

Dans le cas où la cristallisation a lieu dans une phase liquide, la séparation des cristaux est réalisée par filtration ou centrifugation.

On distingue la cristallisation simple, dépôt de cristaux d'un seul soluté d'une solution, et la cristallisation fractionnée, où l'on obtient des dépôts successifs de plusieurs corps cristallisés.

La formation des cristaux peut être exothermique ou endothermique, à partir de solutions amenées à une teneur convenable en soluté (sursaturation), par évaporation et refroidissement. On est donc en présence d'un phénomène de transfert de matière et d'énergie.

La cristallisation est un procédé de séparation et de purification, elle se justifie notamment pour obtenir des espèces chimiques pures ne donnant pas de cristaux mixtes.

La séparation des constituants d'un mélange par cristallisation est une opération utilisée depuis des temps antiques, notamment pour l'obtention de sel marin. Très utilisée en chimie minérale industrielle, la cristallisation acquiert constamment de l'importance dans l'industrie des produits organiques. A cause des particularités de l'état cristallin, cette méthode présente des avantages et des inconvénients, dont voici les plus importants:

1- avantages :

- chaleur de fusion très inférieure à la chaleur de vaporisation
- risques de décomposition des produits organiques très faibles à cause de la basse température
- les diagrammes d'équilibre de la plupart des systèmes sont du type présentant un eutectique, ce qui permet théoriquement d'obtenir un produit en un seul étage.
- certains corps organiques ne peuvent pratiquement pas être séparés autrement, notamment les corps présentant les mêmes

propriétés de solubilité et de tension de vapeur.

2- inconvénients :

- la basse température à laquelle il faut refroidir est onéreuse à obtenir
- les frais de fabrication peuvent être élevés, à cause de la complexité de l'équipement nécessaire à la manipulation des solides
- l'attente de l'équilibre est lente
- l'efficacité de l'étage est faible, car les cristaux retiennent une quantité appréciable de liquide impur. Cette rétention se faisant soit par adsorption à la surface des cristaux, soit par suite de la formation de pores dont les cristaux, dûe à des fluctuations dans l'agitation et le refroidissement, soit encore par capillarité dans des canaux situés entre les cristaux.

Le but de la présente étude est de concevoir et de réaliser un appareil de cristallisation fractionnée permettant de séparer des fractions pétrolières issues de la distillation, en sous fractions, puis d'analyser ces sous fractions par C. P. G., pour tester les performances de l'appareil.

Ce travail fait partie d'un projet de recherche
sur l'étude des pétroles bruts Algériens au
soin du laboratoire de valorisation des énergies
fossiles du département de Génie-Chimique de
l'école Nationale Polytechnique d'ALGER

1- PARTIE
THEORIQUE

1- ETUDE THEORIQUE

1.1- Notions sur la cristallisation : (ref.1,2,4,7,10)

1.1.1- L'état cristallin :

Contrairement à l'état amorphe, l'état cristallin est caractérisé par un arrangement régulier de ses particules, selon un motif (maille), lui-même reproduit en forme et en orientation dans tout le réseau cristallin. Les particules peuvent être des atomes liés par covalence (diamant, métaux), des molécules liées par liaison de Van Der Waals, ou par liaison hydrogène... (iode, nitrophénol, ..), ou des ions liés par électrovalence (NaCl, ..). Le milieu cristallin est anisotrope, certaines de ses propriétés dépendent de la direction suivant laquelle elles sont évaluées (cohésion mécanique, existence de plans de clivage, dilatation thermique et conductibilité thermique et électrique, attaque par des réactifs chimiques...) Les cristaux possèdent des éléments de symétrie (axes, plans, centres). On distingue quatorze réseaux cristallins répartis en sept systèmes (voir fig 1)

Le système cristallographique est une caractéristique du corps lui-même, il peut changer avec le solvant et les conditions opératoires (température, nature des autres solutés présents, ...). Certains corps, dits polymorphes, peuvent cristalliser sous plusieurs formes. Le polymorphisme est lié à la nature du solvant et à la température de cristallisation. Quand le passage d'une forme à l'autre est possible, la substance est dite énatiotrope, autrement, elle est monotrope. Notons que certaines substances organiques forment une phase intermédiaire entre le liquide et le solide, dite " phase cristal-liquide ". Cette phase est biréfringente, anisotrope, visqueuse et trouble.

1.1.2- dissolution et cristallisation :

La dissolution est le phénomène suivant lequel un ou plusieurs corps mis en contact, donnent sans réactions chimiques, un mélange homogène, solide, liquide ou gazeux. Le processus inverse de la dissolution est la cristallisation. Il se produit avec un liquide surfondu ou une solution sursaturée.

- solution saturée : une solution saturée en soluté, à une température et pression données, n'est plus capable de dissoudre le soluté, il y a alors un équilibre dynamique entre la vitesse de cristallisation et la vitesse de dissolution.

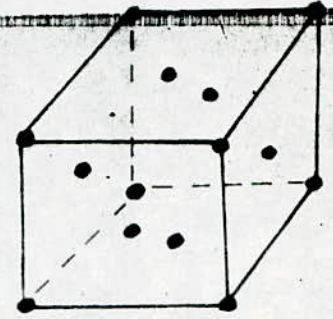
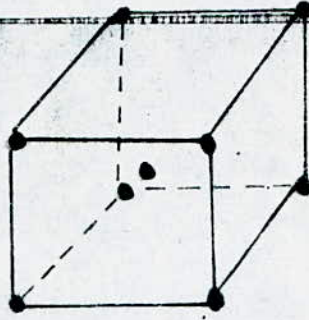
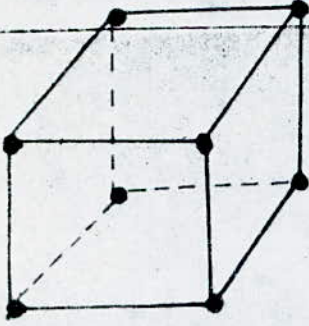
- solution sursaturée : c'est une solution dont la teneur en soluté, notée (C^*), est supérieure, à la même température, à sa teneur d'équilibre de satura-

système cubique

primitif

centré

à faces centrées



Faces carrées

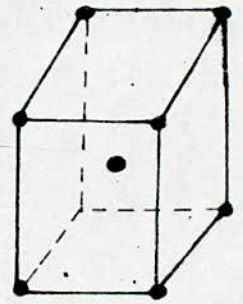
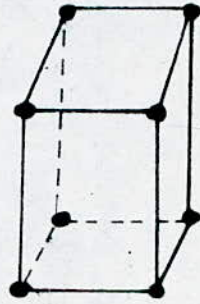
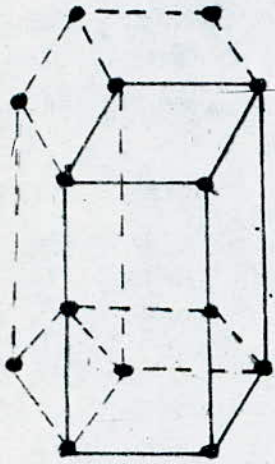
système hexagonal

primitif

système quadratique

primitif

centré



base hexagonale

base carrée

fig. n°1

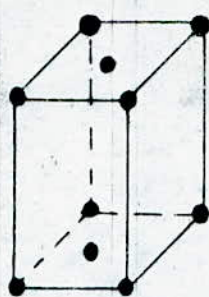
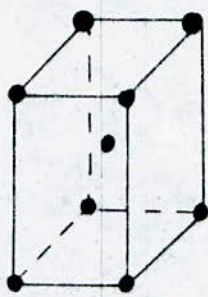
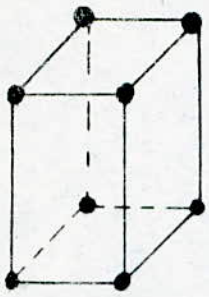
orthorhombique

Primitif

Centré

à bases
centrées

à faces
centrées

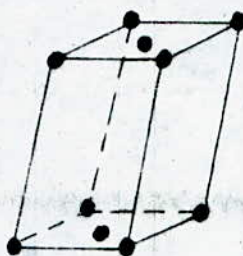
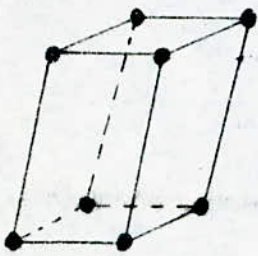


base rectangulaire

Système monoclinique

Primitif

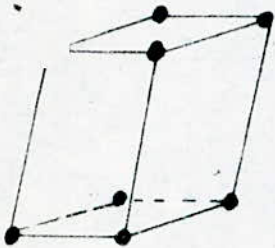
à bases centrées



base rectangulaire

Système triclinique

Primitif



Système rhomboédrique

Primitif

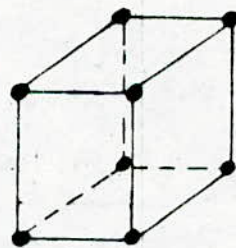
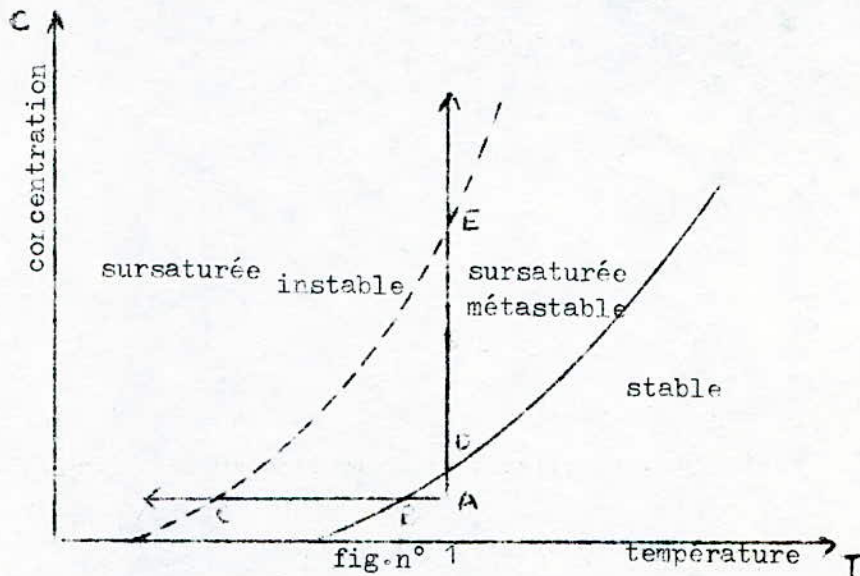


fig.n°1(suite)

tion (C). La différence ($\Delta C = C^* - C$) est appelée sursaturation absolue. On définit également le rapport de sursaturation ($S = \frac{C}{C^*}$), et la sursaturation relative ($\sigma = \Delta C / C^* = S - 1$)

OSTWALD (1897) et MIERS (1906) ont découvert l'existence de deux types de sursaturations, métastable et instable, la subdivision entre ces deux domaines est difficile à obtenir, cependant ce concept est très utilisé. On représente ces deux états sur un diagramme concentration-température ((fig. ci-dessous)



La courbe continue y représente la saturation normale, la courbe en pointillés, plus difficile à obtenir, est celle de la sursaturation, et représente les coordonnées où la nucléation spontanée a lieu. Ce diagramme peut être divisé en trois zones :

- une zone stable, où la cristallisation est impossible
- Une zone sursaturée métastable, où la nucléation spontanée est improbable
- une zone sursaturée instable, où la nucléation spontanée est très probable.

Une solution (noté A) peut atteindre la sursaturation instable selon deux chemins :

- à concentration constante, selon la ligne ABC, si la solution est refroidie sans pertes de solvant. La nucléation spontanée ne peut se produire avant d'at-

teindre le point C. La tendance croissante à la germination étant contrecarrée par la viscosité croissante du fluide.

- à température constante, selon ADE. La nucléation se produit souvent avant d'atteindre le point E, car la solution, à la surface d'évaporation, est plus sursaturée. Les cristaux générés à la surface tombent dans la solution, conduisant la nucléation, souvent avant d'atteindre le point E.

1.3- Formation des cristaux dans les solutions :

Le phénomène de cristallisation naît dans les solutions sursaturées ou les produits surfondus. Il se réalise en deux étapes, généralement simultanées:

1.3.1- germination: c'est la première étape, au cours de laquelle il se forme des noyaux (ou centres de cristallisation), elle dépend de la composition du système, des conditions externes, et du degré de sursaturation. Ainsi, elle est généralement favorisée par la diminution de température de la solution sursaturée (ou produit surfondu), par l'agitation mécanique ou pneumatique et parfois par l'action de rayonnements et champs électromagnétiques. Elle peut être aussi amorcée par l'addition à la solution sursaturée, de petits cristaux du produit désiré, de germes d'autres corps isomorphes, ou même de particules quelconques (silice, verre pilé,).

Une température trop basse entraînant une augmentation de la viscosité du liquide, soit une diminution de la vitesse de germination, c'est donc dans un domaine de température inférieure à la température de sursaturation, mais assez proche d'elle que la germination est la plus abondante. De plus on remarque qu'un refroidissement lent entraîne une germination spontanée réduite, soit la formation d'une petite quantité de germes qui donneront par la suite de gros cristaux. Tandis qu'un refroidissement rapide entraîne une germination importante, d'où la formation de petits cristaux.

Selon le type de nucléation, plusieurs équations décrivant la cinétique du processus ont été proposées. Les plus courantes sont consignées dans le tableau suivant : (tableau n° 1).

Thermodynamiquement, si nous notons:

ΔF_i = variation totale d'énergie libre, entre la particule et le soluté en solution, sans inclure les effets superficiels.

ΔF = différence d'énergie libre entre une petite particule et une autre plus grande.

F = énergie libre molaire du produit cristallisé sur une surface théoriquement nulle.

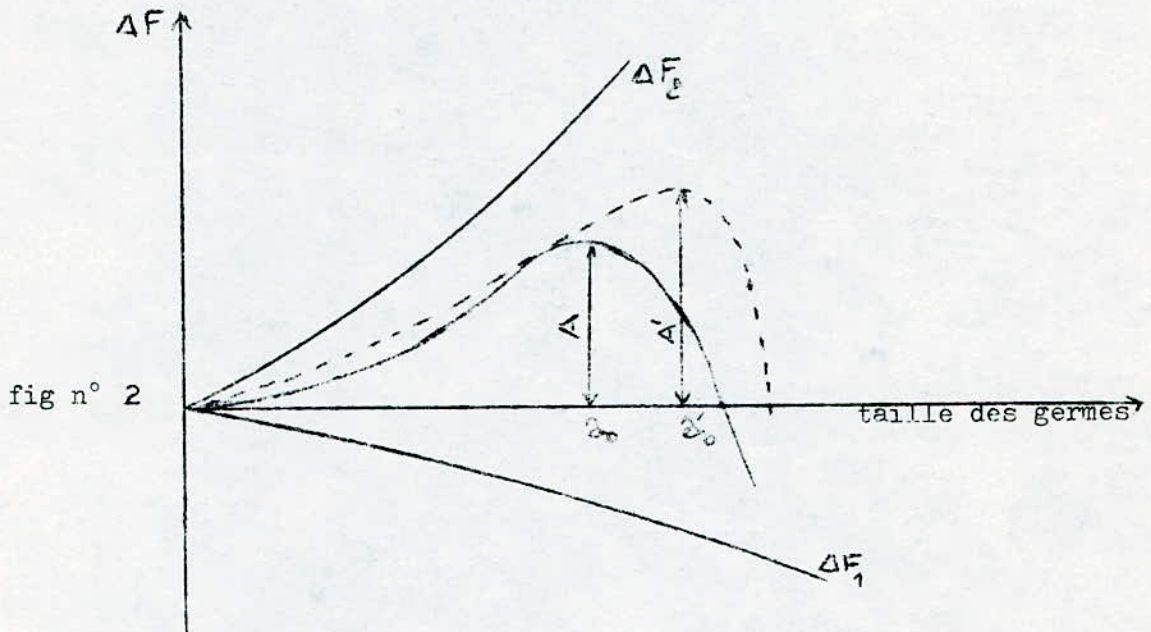
μ = potentiel chimique molaire du soluté

ΔF = variation totale d'énergie libre entre le germe et le soluté en solution

alors la loi de GIBBS-THOMPSON s'écrit :

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 \quad \text{ou} \quad \Delta F_2 = F - \mu \quad (\text{eq. 1})$$

ce qui représenté sur la figure ci-dessous, dans laquelle les courbes en pointillés concernent une sursaturation plus basse.



Dans cette figure : A = travail de nucléation

a_c = taille critique des germes

La taille critique des germes, a_c , est une taille, en deçà de laquelle, le cristal tendrait à se dissoudre, et au delà de laquelle, il tendrait à croître. A représente une barrière d'énergie que le germe doit dépasser pour être un cristal stable. Quand la sursaturation diminue, la taille critique des germes (a_c) croît et la barrière d'énergie A, à dépasser pour atteindre la stabilité croît. L'énergie à fournir, (E) pour obtenir la germination, peut être exprimée grâce à la différence de pression entre la solution et l'intérieur des germes :

$$E = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P \quad (\text{eq 2})$$

où r = rayon du cristal et γ = tension superficielle cristal-solution.

La taille des particules, et la différence de solubilité entre les cristaux de différentes tailles sont exprimées par la relation d'OSTWAL-FREUNDLICH :

$$\frac{2 \cdot M \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot \rho \cdot r} = \ln \frac{C(r)}{C^*} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V}{\gamma \cdot K \cdot T \cdot r} \quad (\text{eq. n° 3})$$

où : r = rayon de la particule

$C(r)$ = solubilité de la particule de rayon r

C^* = concentration de sursaturation

ρ = masse volumique du soluté

M = masse molaire du soluté

V = volume molaire du soluté à l'état solide

k = constante de BOLTZMAN.

R = constante des gaz parfaits

γ = nombre d'ions en solution si elle est électrolytique, sinon $\gamma = 1$

Cette équation ne convient à ($r > 0$). En injectant l'équation (3) dans l'équation (2) on obtient :

$$E = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 \cdot M^2}{[R \cdot T \cdot \rho \cdot \ln(C/C^*)]} \quad (\text{eq. 4})$$

On en déduit que l'énergie à fournir est d'autant plus faible que la sursaturation est importante, et inversement. Si nous notons N le nombre de germes stables formés par unité de temps et de volume de solution, la vitesse de formation des germes peut s'exprimer ainsi :

$$N = k \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{eq. 5})$$

k = constante de vitesse.

D'où l'allure suivante de la courbe de vitesse de formation des germes en fonction du temps :

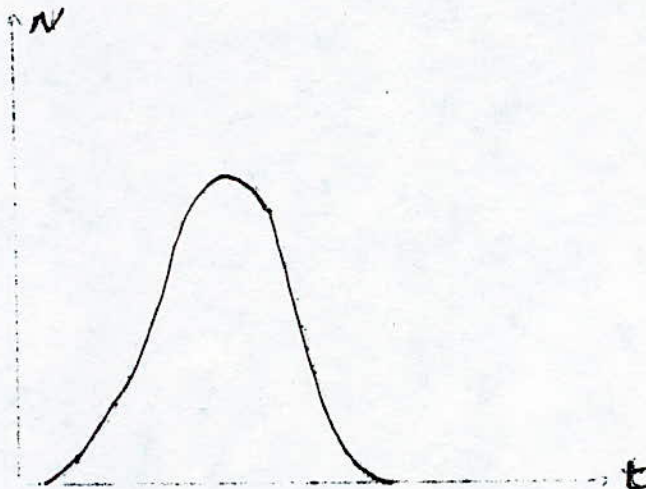


fig n° 3

	Type de nucléation	type de relation	relation	notation	caractéristiques
PRIMAIRE	spontanée homogène	théorie classique	$J = A \cdot e^{-K(\log S)^2}$	J=degré de nucléation (A,K) constantes expérimentales	prévoit un accroissement explosif de la germination au delà d'un certain seuil de sursaturation
	hétérogène	empirique	$B = K \cdot (\Delta C)^b$	K=constante de nucléation b=ordre de nucléation K=constante	utilisée en industrie
SECONDAIRE	induite	empirique	$C = \left(\frac{dC}{d\theta}\right) \cdot \Delta \theta$	$\Delta \theta$ = sur refroidissement	utilisée en industrie

1.4.3.2- croissance : c'est la seconde étape, elle est influencée par les changements thermiques. Le gradient de température entre le cristal et le liquide, produit un échange de chaleur entre eux, nécessaire à la surfusion et à la sursaturation. Or la résistance au transfert de chaleur et de matière est principalement due à la couche mince de liquide à la surface du cristal. L'agitation permet d'éliminer, ou du moins de diminuer l'épaisseur de cette couche, elle favorise donc la croissance des cristaux, sous des formes régulières. Les cristaux, nettement plus gros que les germes, ont une force attractive plus grande sur les solutés; le champ attractif étant fonction de la forme du cristal, la vitesse de nourissement varie donc selon chaque face du cristal.

Les gros cristaux, obtenus par une cristallisation lente, contiennent beaucoup plus d'eau occluse que les petits cristaux obtenus par une cristallisation rapide. Cependant, les impuretés restant à leurs surfaces sont plus faciles à éliminer par lavage dans le premier cas.

La vitesse de nourissement diminue généralement par l'adsorption d'impuretés à la surface des germes. Cette adsorption se faisant préférentiellement sur certaines faces, la forme du cristal se modifie. Cette propriété est parfois utilisée pour obtenir une forme cristallisée précise.

Quand un produit fondu cristallise, la vitesse de croissance des cristaux augmente avec la diminution de température, jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue quand la température devient trop basse. Le nourissement des cristaux, dans le cas d'un soluté dissout dans un solvant, est régi par deux processus successifs de diffusion :

- diffusion de la phase liquide vers les faces du cristal
 - diffusion-intégration, à travers le film liquide à la surface du cristal
- après lesquels on a le processus suivant :
- adsorption à la surface du cristal
 - orientation sur la surface
 - dissipation de la chaleur émise lors de la cristallisation.

Le transfert de matière entre la solution et le cristal n'a lieu que si la différence de concentration en soluté entre le cristal et la solution est importante. La figure n° donne une représentation graphique de ce phénomène.

Etablies par BERNHOD et VALETON, les relations suivantes décrivent quantitativement les deux processus de diffusion :

$$\frac{dm}{dt} = K_d A (C - C_i) = K_r A (C_i - C^*) \quad (\text{eq. 6-7})$$

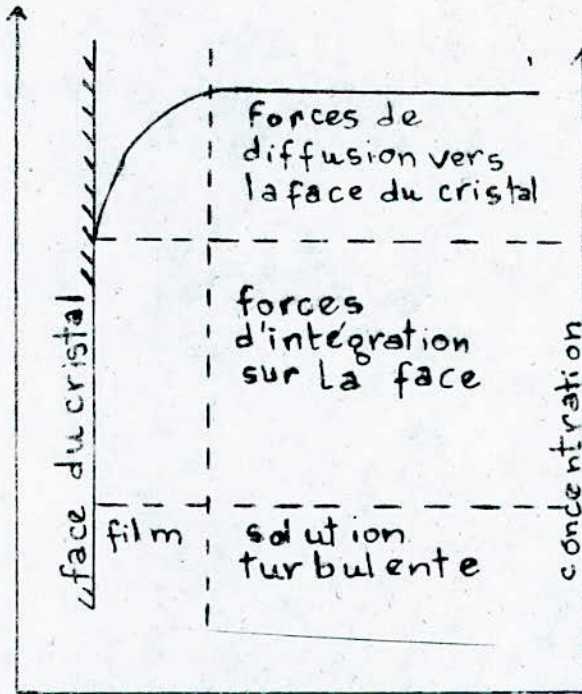


fig. n°4

où m = masse déposée au temps t

c = concentration du soluté dans la solution

C := concentration du soluté à l'interface

C* = concentration du soluté à la sursaturation

A = surface du cristal

r = ordre d'intégration

Kr = coefficient d'intégration

Kd = coefficient de diffusion.

A cause de la difficulté pratique de mesurer la concentration interfaciale en soluté, les deux équations (6-7) ne sont pas utilisées industriellement.

Il est plus courant d'utiliser la relation n°8 : $\frac{dm}{dt} = K_g \cdot A \cdot (C - C^*)^g$

Kg = coefficient généralisé de cristallisation

g = ordre généralisé de cristallisation.

Notons que (r) et (g) sont rarement égaux à l'unité

La vitesse de croissance linéaire du cristal est

donnée par :
$$\frac{dl}{dt} = \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{1}{(1/K) + (\epsilon/D)} \cdot (C - C^*) \quad ((eq-9))$$

où : l = dimension linéaire du cristal

ρ_s = masse volumique du cristal

K = constante de diffusion à la surface du cristal

ϵ = épaisseur du film à la surface du cristal

D = coefficient de diffusion du soluté

La vitesse de croissance linéaire peut aussi être évaluée par la relation :

$$R_g = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{3\alpha\rho_s}{\beta} \frac{dl}{dt} \quad (eq-10)$$

où R_g = débit de déposition du soluté sur la face de cristal ($kg/r^2 \cdot t$)

α = facteur dépendant du volume du cristal

β = facteur dépendant de la forme de la surface du cristal.

KNAPP (8) a développé une théorie dans laquelle il tient compte de l'énergie électrique correspondant aux charges électriques transportées à la surface des particules solides :

$$eq.n^{\circ}11 : \ln \frac{C}{C^*} = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \quad \text{avec : } a = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V}{k \cdot T} \quad b = \frac{q^2 \cdot V}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot k \cdot T}$$

T = température en KELVIN

ϵ = constante diélectrique de la particule

Q = charge électrique de la particule.

Cette relation est utilisée pour remplacer celle de FREUNDLICH (eq. 3)

4.2- Méthodes de cristallisation : (ref: 2,4,6,10)

4.2.1- La cristallisation simple :

Vise à séparer un soluté, d'un système binaire de soluté et de solvant. Elle est obtenue à pression constante, généralement dans l'état de sursaturation par

- évaporation du solvant
- évaporation combinée à un refroidissement
- addition d'une substance soluble

Le choix de la technique à utiliser est déterminé par l'allure de la courbe de solubilité de la substance. Ainsi, pour les corps dont la solubilité augmente avec la température, la sursaturation s'obtient par refroidissement de la solution. Inversement, pour les corps dont la solubilité varie peu, ou diminue avec l'élévation de la température, la sursaturation ne s'obtient que par évaporation de la solution.

4.2.1.1- étude thermodynamique :

4.2.1.1.1- variance d'un système : on appelle variance, V, d'un système, le nombre nécessaire et suffisant, de variables indépendantes, capables de caractériser l'état intensif du système.

Soient : ϕ = nombre de phases du système

C = nombre de constituants du système

alors, $V = 2 + C - \phi$

4.2.1.1.2- les diagrammes des phases:

- le corps pur : dans ce cas $c=1$ et $\phi=2$ (liquide-vapeur, solide-vapeur, liquide-solide) donc $V=1$. Le diagramme d'équilibre montre l'existence d'un point triple où $\phi=3$ soit $V=0$. (voir fig n°)
Les changements de phase se produisent avec une variation d'enthalpie donnée par la relation de CLAPEYRON :

$$\Delta H = T \left(\frac{dp}{dT} \right) \Delta V \quad (\text{eq. 12})$$

où ΔH = variation d'enthalpie lors du changement de phase

ΔV = variation du volume du système

T = température de changement de phase (KELVIN)

$\left(\frac{dp}{dT} \right)$ = pente de la courbe $P=f(T)$, au point de changement de phase

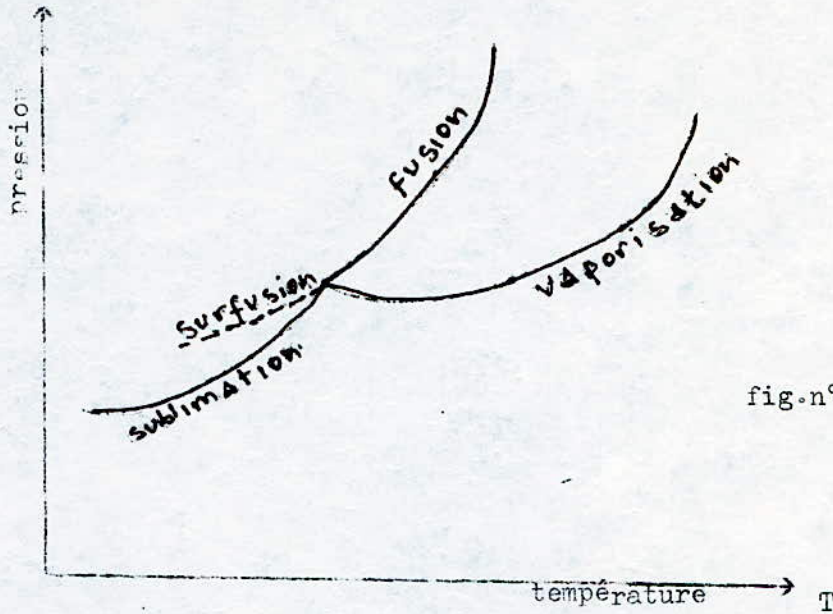


fig.n° 5

-- le mélange binaire : dans ce cas $C = 2$, soit $V = 4$ -

Ainsi ,pour une seule phase stable on a $V = 3$. Il faut donc au maximum, trois intensives indépendantes pour caractériser le système. Si on choisit P, T , et X (l'une des fractions, molaires ou massiques), tous les états d'équilibre peuvent être représentés dans un espace tridimensionnel ($P-T-X$), dans lequel les états où des paires de phases coexistent à l'équilibre ($V = 2$) définissent des surfaces, et les états où trois phases coexistent à l'équilibre ($V = 1$) des courbes. On obtient des diagrammes de phase bidimensionnels en coupant cet espace par des plans de pression ou de température constante. Le phénomène de la cristallisation variant peu avec la pression, nous travaillerons dans ce qui suit avec des diagrammes isobares. Nous pouvons distinguer trois cas simples :

* les deux composés sont immiscibles à l'état solide: au point E, on a un dépôt de composition eutectique.

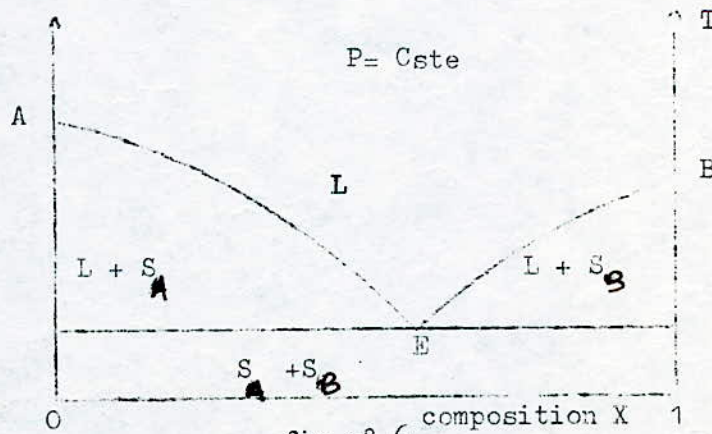
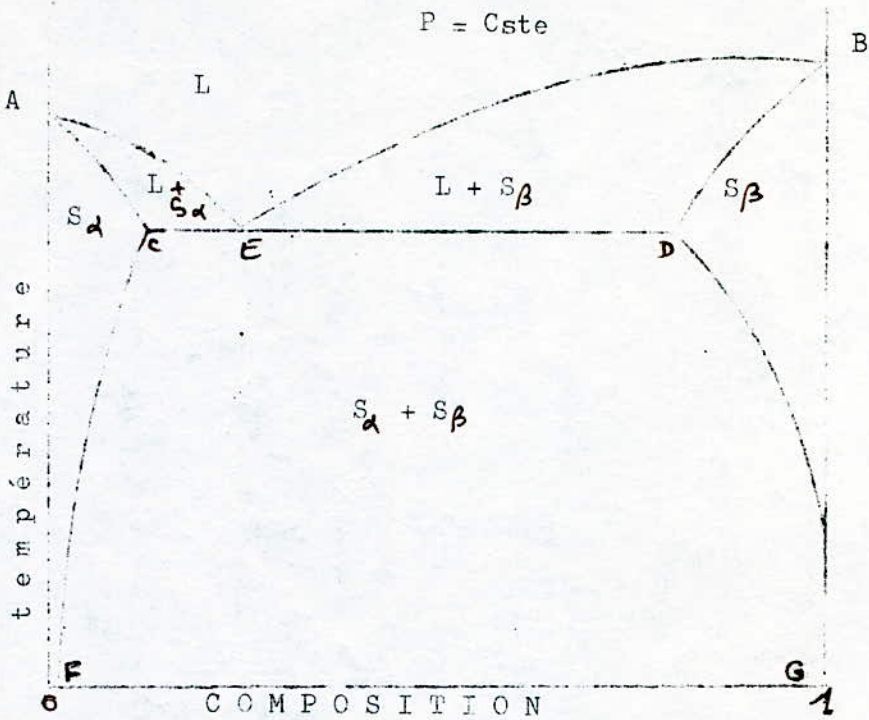


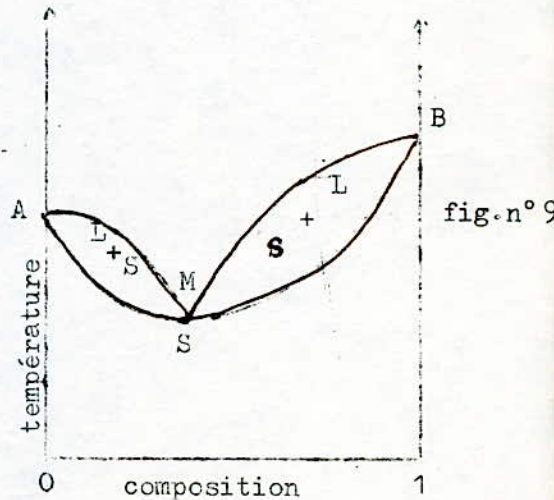
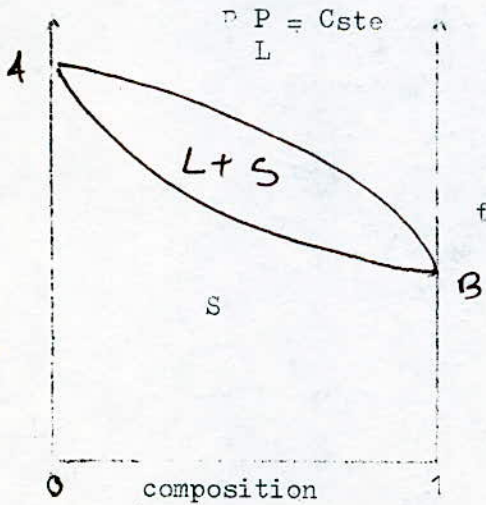
fig.n° 6

* les deux composés sont miscibles partiellement à l'état solide :



Dans la région AECA, on a un liquide L où des cristaux α , riches en A, dont la composition est donnée par AC, se déposent. Dans la région BEDB, on a un liquide L où des cristaux β , riches en B, dont la composition est donnée par BD, se déposent. Dans la région ACFA, on a une solution solide homogène α . Dans la région ECEDGF, on a deux solutions solides homogènes α et β , dont les compositions sont données par FC et DG. Dans la région BDGB, on a une solution solide homogène β . Le point E, de l'eutectique, représente le point de congélation le plus bas du système de ce type.

* les deux composés sont complètement miscibles en toutes proportions à l'état solide : ce cas présente parfois un azéotrope à minimum M



Le cristal mixte existe chaque fois que les constituants purs cristallisent sous des formes isomorphes.

* Il existe cependant des cas plus compliqués (formation d'un solide intermédiaire A_nB_m)

1.2.1.1.3.- Mécanisme de la cristallisation par refroidissement :
Les diagrammes d'équilibre (T - X), nous renseignent sur le processus de la cristallisation et les compositions des produits obtenus, ainsi par exemple dans la figure suivante

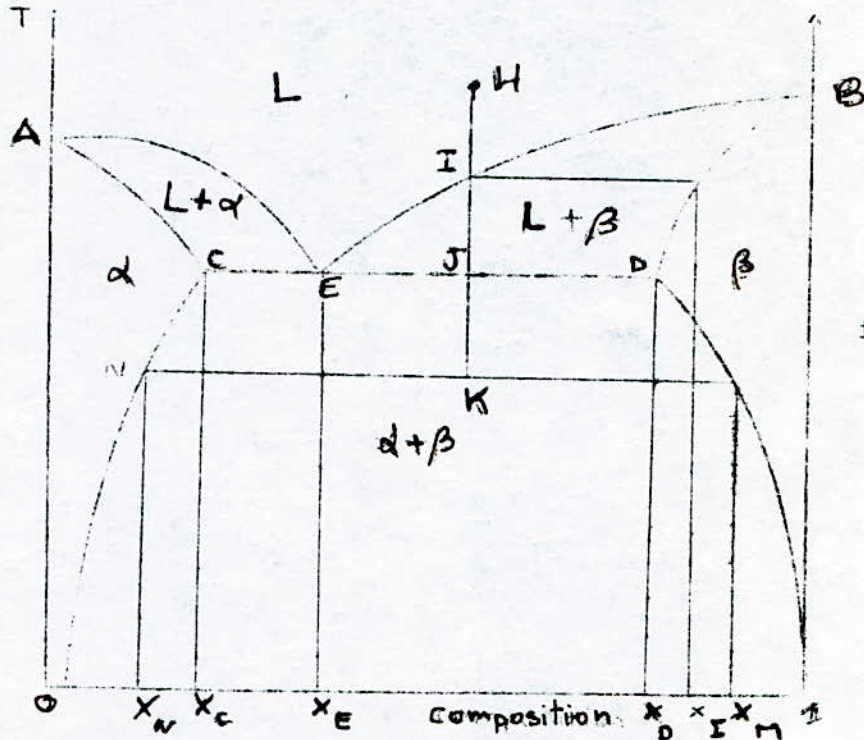


fig.n° 10

Si nous avons un liquide de composition massique en B égale à X, refroidit à T_i , il se dépose des cristaux de la solution solide β , de composition X_i . A mesure que le refroidissement augmente, la quantité de la phase β augmente par rapport à celle du liquide, tandis que le liquide d'équilibre et la solution solide d'équilibre, s'appauvrissent tout deux en soluté B. En atteignant la température T_e , d'eutectie, la composition de la solution solide β est X_0 , tandis que la composition liquide devient X_e , et la masse de la solution solide β , par rapport à la masse de la solution liquide est donnée par :

$$\frac{\text{masse solution solide } \beta}{\text{masse solution eutectique}} = \frac{X - X_e}{X_0 - X} \quad (\text{éq.n° 13})$$

A la température T_e exactement, des cristaux de la solution solide α , commencent à précipiter, mêlés aux cristaux β . Lors de ce processus isotherme, la solution liquide restante, de composition X_e , se solidifie pour donner les deux phases α et β dans une proportion massique :

$$\frac{\text{masse de la solution solide } \beta}{\text{masse de la solution solide } \alpha} = \frac{X - X_c}{X_b - X} \quad \text{éq. n}^\circ 14$$

En refroidissant encore, jusqu'à T_k par exemple, le système est alors formé d'une solution solide α , de composition X_n , en équilibre avec une solution solide β , de composition X_m .

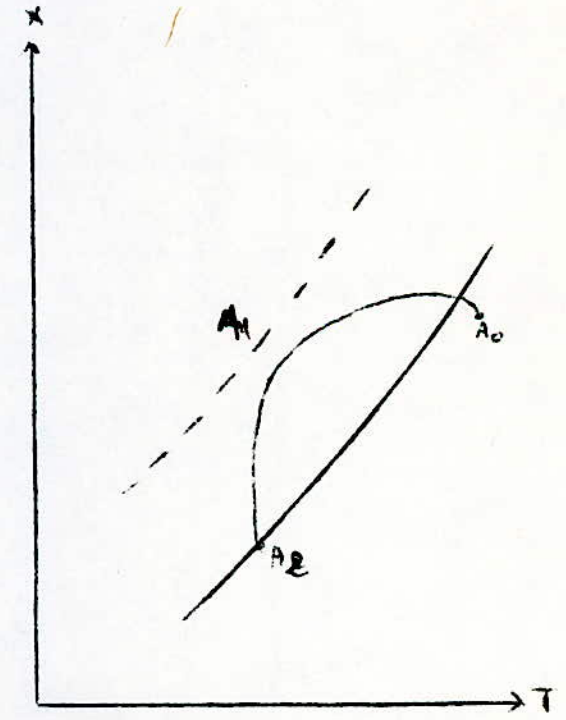
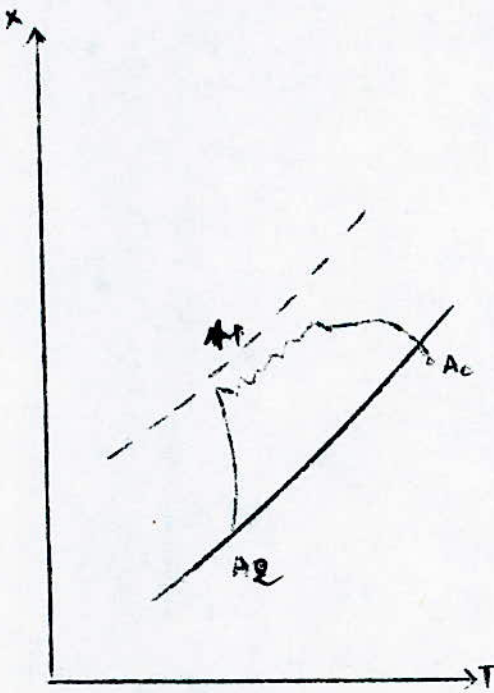
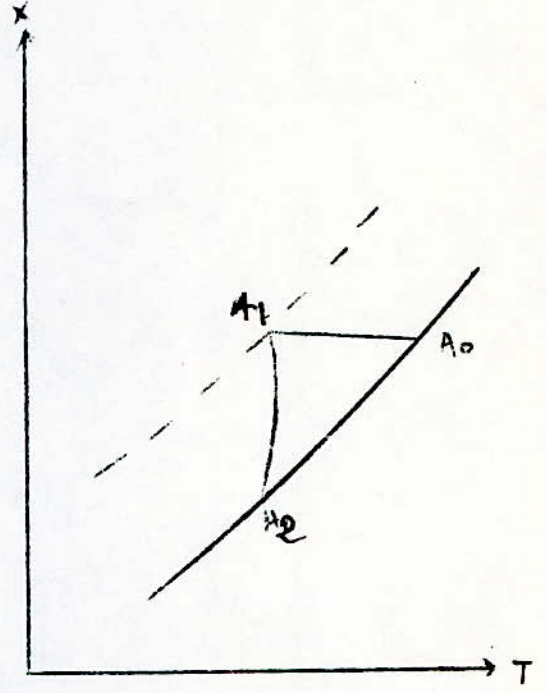
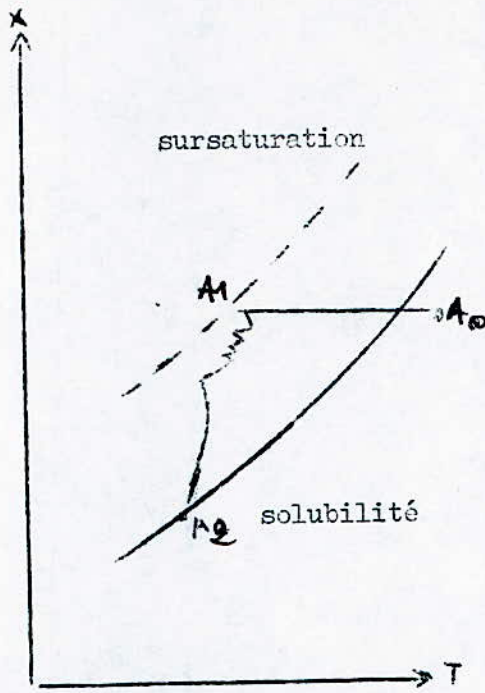
D'autre part, les courbes de solubilité et de sursaturation permettent de comprendre le mécanisme de la cristallisation par refroidissement, ainsi on distingue quatre cas :

- une solution non amorcée (A_0), refroidie brusquement. En atteignant la sursaturation (A_1), la solution se charge de germes. A ce début de cristallisation, la teneur en soluté diminue suivant ($A_1 A_2$), jusqu'à atteindre A_2 sur la courbe de solubilité.

- Une solution non amorcée ^{A_0} refroidie lentement : elle se comporte de manière analogue au cas précédent, mais le point (A_2) correspond à une température plus basse, du fait de l'élimination plus lente des calories dégagées par la cristallisation.

- Une solution (A_0) amorcée, refroidie brusquement : la cristallisation commence dès que la solution est sursaturée (A_1), avec diminution progressive de la teneur en soluté ($A_1 A_2$), jusqu'à atteindre (A_2)

- Une solution (A_0) amorcée, refroidie lentement : la vitesse de nucléation est faible, on n'atteint ^{A_0} pas la courbe de sursaturation.



1.2.1.2- Procédés de la cristallisation simple : Dans la pratique industrielle, on réalise souvent la cristallisation dans un temps assez long, avec cristaux et solution en contact permanent. On peut donc considérer que les conditions d'équilibre entre cristaux et solution sont pratiquement réalisées, et utiliser alors, les courbes de solubilité. On remarque, en examinant ces courbes, que la cristallisation peut être obtenues de deux principales manières :

1.2.1.2.1- Procédés par refroidissement de la solution : l'explication de ce procédé a été donné précédemment. Cette méthode convient particulièrement dans le cas où la solubilité augmente avec la température. elle est basée sur le refroidissement de la solution jusqu'à l'état (A_1), sans pertes de solvant. Le dépôt a lieu jusqu'à ce qu'on atteigne le point (A_2).

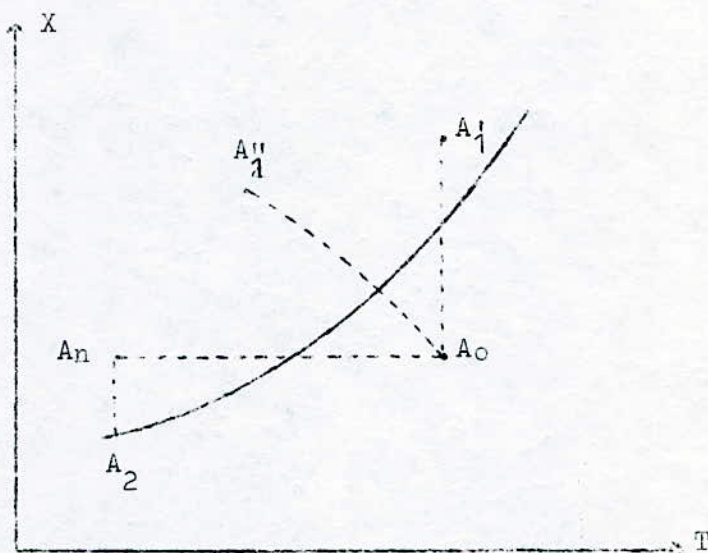


fig.n° 12

Un grand choix d'appareils, utilisant ce procédé, existe dans l'industrie, citons :

- cristalliseur discontinu non agité : dans la forme de cuves à base rectangulaire, munies éventuellement d'un système de refroidissement. Dans ce cas, la cristallisation se fait d'abord sur les parois et bords du récipient, ce qui diminue le coefficient d'échange de chaleur. Le refroidissement est très lent, et on obtient de gros cristaux de dimensions variables qu'on sépare des eaux mères par vidange.

- cristalliseur continu, non agité : l'installation est constituée d'un réservoir muni d'une double enveloppe extérieure, et de serpentins intérieurs, pour le refroidissement. Le contrôle du taux de refroidissement est difficile, une forte sursaturation se produit sur les surfaces, d'où le dépôt d'une couche cristalline qui réduit le coefficient d'échange de chaleur. Pour cela, on introduit parfois une charge insaturée, ou chaude pour dissoudre cette couche (fig. n° 13)

- cristalliseur continu oscillant (WULF - BOCK) : constitué d'une longue goulotte elliptique, légèrement inclinée par rapport à l'horizontale, reposant sur des rouleaux. On lui imprime un mouvement oscillant autour de son axe, pour réaliser l'agitation. L'alimentation en solution se fait à l'extrémité supérieure, le retrait des cristaux, de l'autre. Le refroidissement est naturel et la cristallisation lente. On obtient des cristaux uniformes, assez gros. Ce type d'appareils est inutilisable pour les produits oxydables (fig n° 14).

- cristalliseur continu rotatif : constitué d'un long tube muni de déflecteurs sur sa surface interne, où en rotation, il entraîne la solution introduite par le haut, sur sa surface interne, où elle refroidit par contact avec un courant de gaz froid à contre-courant de la solution. Les déflecteurs, permettant la chute de la solution, sous forme de lames, permettent d'améliorer le contact gaz-liquide; les cristaux obtenus sont de tailles moyennes. (fig. n° 15)

- cristalliseur continu, avec système d'agitation et de refroidissement : constitué d'un réservoir avec agitateur et échangeur de chaleur extérieur. La solution fraîche, et les eaux mères recyclées sont refoulées par une pompe, à travers l'échangeur, vers le haut du réservoir. Le soutirage des cristaux se fait par le bas, et un séparateur élimine les eaux-mères qu'il dirige vers le recyclage (fig n° 16)

- cristalliseur continu " Voltator " : constitué de deux tubes concentriques horizontaux entre lesquels passe le fluide réfrigérant. La solution est introduite par le tube intérieure, à contre-courant du réfrigérant. Un arbre tournant, axial, portant des lames fixées par des ressorts, racle la surface intérieure. Cet appareil est aussi utilisé pour la concentration des produits alimentaires (fig n° 17)

- cristalliseur continu " KRYSTAL-OSLO " : constitué d'un réservoir cylindrique vertical. Une pompe aspire la solution et les eaux-mères

- A chambre des cristaux en suspension
- B regard
- C refroidisseur tubulaire spiralé
- D groupe moto-réducteur
- E agitateur

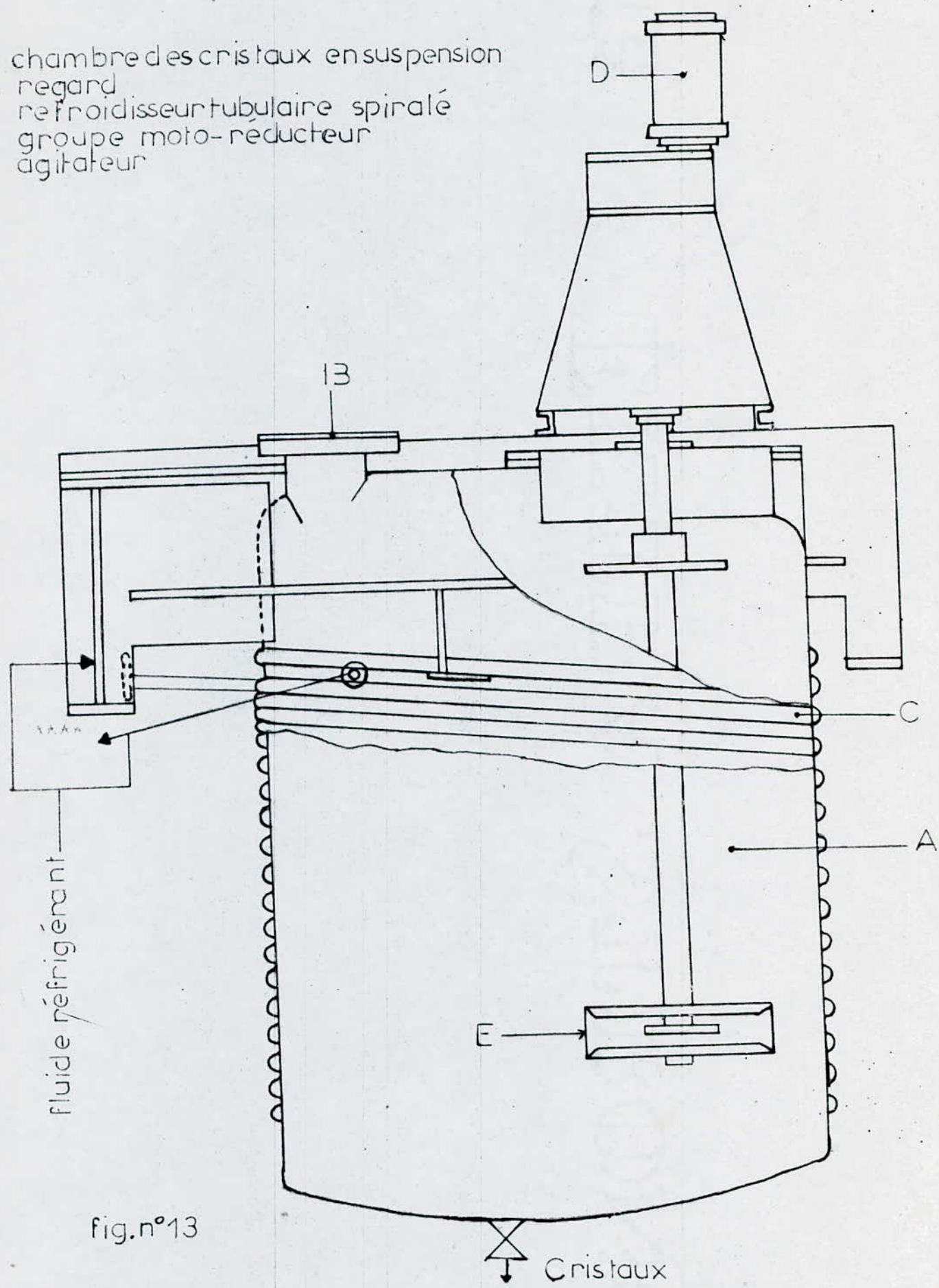


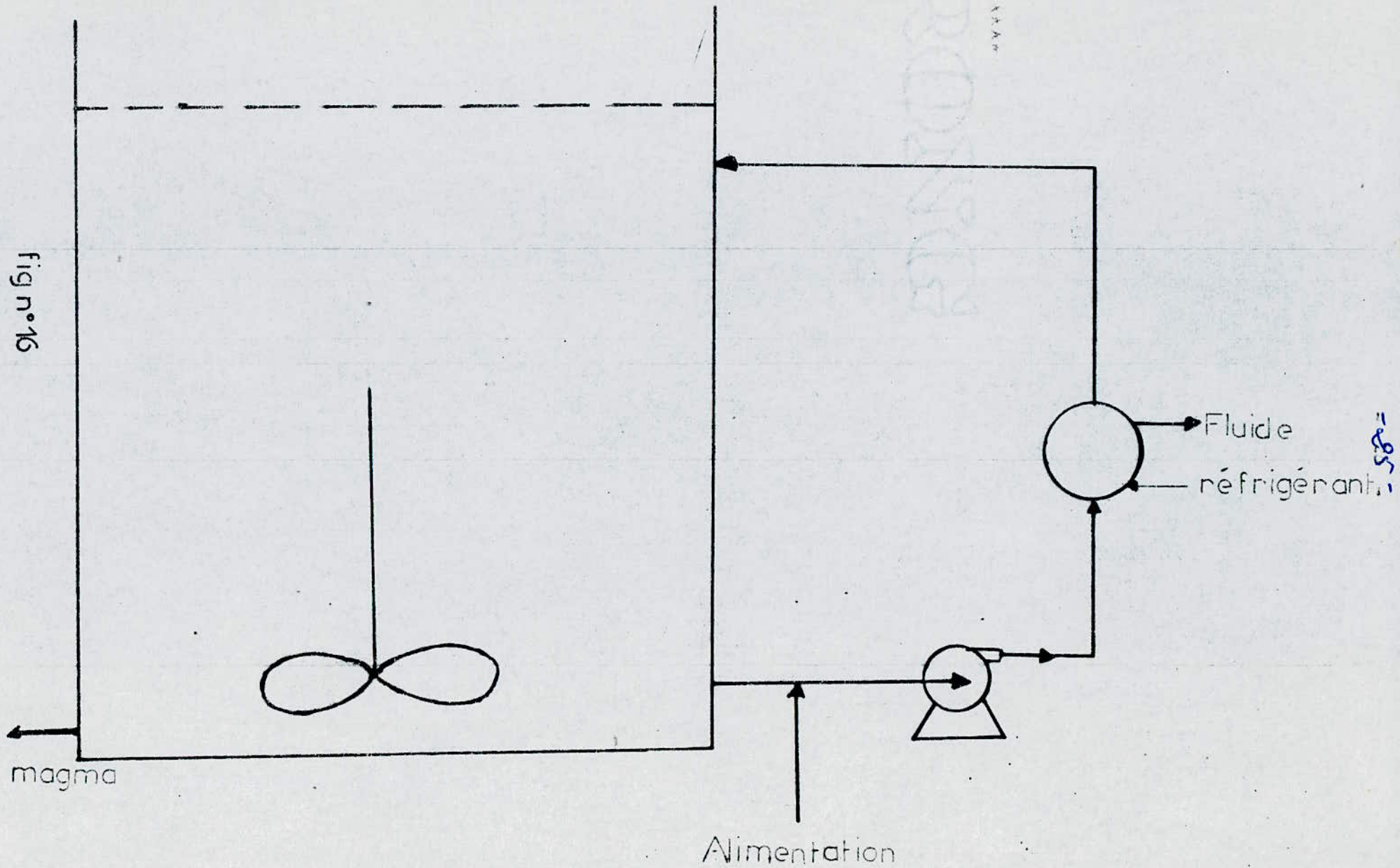
fig.n°13



Cristalliseur continu oscillant (Wulf-Bock)

fig. n° 14

Fig n°16



Cristalliseur continu refroidi à l'eau

recyclées, et le s refoule vers un échangeur de chaleur, où se réalise une sursaturation légère, permettant de rester dans la zone métastable, afin d'éviter la germination. La solution sursaturée passe par un tube vers le fonds du réservoir, d'où elle remonte, nourrissant les cristaux déjà formés et produisant de nouveaux germes. Le débit du fluide ascendant produit une classification des cristaux, en épaisseur décroissante de bas en haut. Les cristaux qui dépassent un diamètre critique peuvent décanter vers un extracteur d'où ils sont soutirés, et les eaux-mères refoulées vers le recyclage (fig n° 18). (4, 1, 8, 9, 11)

4. 2. 1. 2. 2- Procédés par évaporation sous vide de la solution : ils se justifient pour les corps dont la solubilité varie peu, ou diminue avec l'élévation de la température. Les lois qui régissent l'évaporation découlent de la loi de CLAPEYRON :

$$\frac{d \log(P)}{dT} = \frac{RT^2}{Q_v} \quad (\text{éq. n° 15})$$

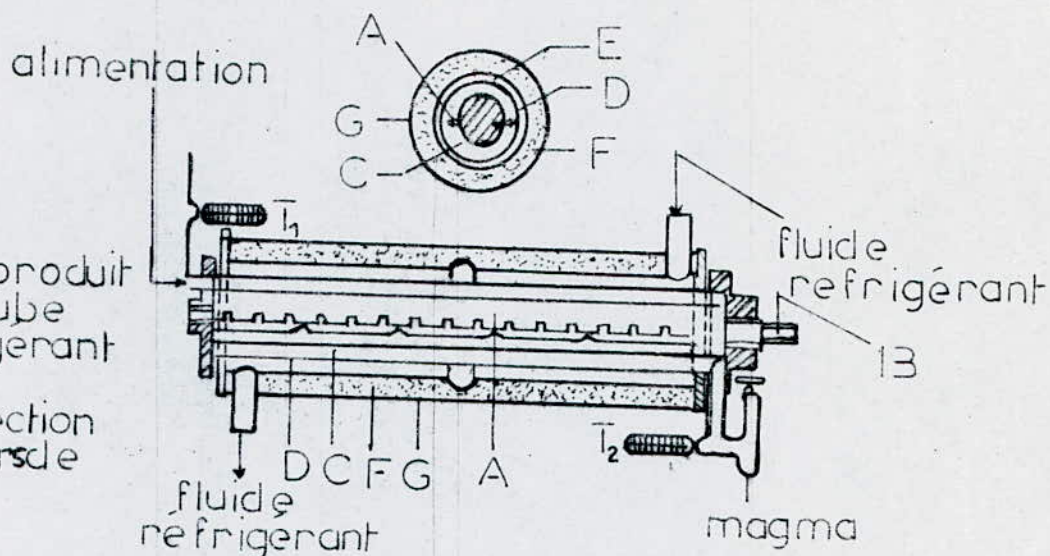
où Q_v = chaleur latente de vaporisation.

Soient : (P_1 , T_1) état initial } $\implies \log \frac{P_1}{P_2} = \frac{Q_v}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$ (éq. n° 16)
 (P_2 , T_2) état final

Un appareil de cristallisation sous vide comprend un zone où se réalise l'évaporation et la cristallisation, un système d'agitation, et un système de mise sous vide (fig. n° 19). Un grand nombre de cristalliseur de ce type, peut être regroupé sous l'un des trois schémas de base (fig n° 20). L'échangeur de chaleur peut être un refroidisseur ou un réchauffeur. La position de l'alimentation doit être choisie avec soin. Une alimentation située à la surface d'ébullition du magma cause une nucléation excessive. D'autre part, une alimentation située un peu trop en dessous de la surface peut ne pas bouillir. Dans des cas semblables, il n'est pas rare que la solution passe par le point de soutirage des cristaux, sans pour autant quitter sa sursaturation. Les appareils de cristallisation sous vide doivent être bien agités pour être efficaces. Ceci est une des raisons pour lesquelles on ne peut espérer une classification par grosseur, des cristaux, dans ces appareils.

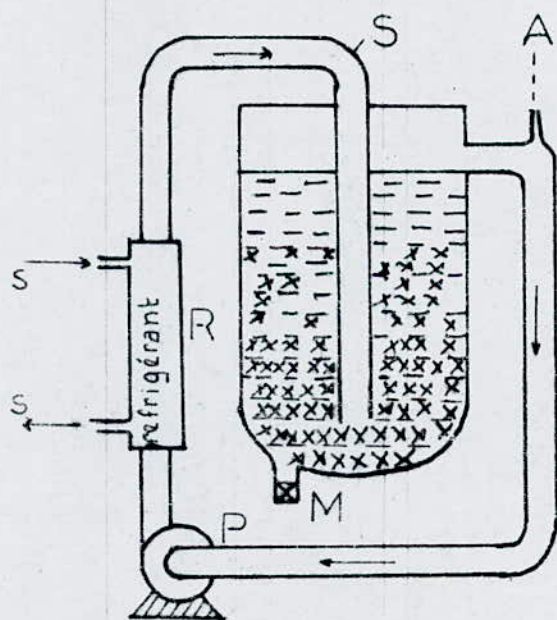
+ Cas des produits dont la solubilité varie peu avec la température : en partant du point A_0 (fig. n° 12) on concentre la solution, à température constante, jusqu'au point (A'_1) où la cristallisation peut se produire. Parmi les appareils industriels utilisant ce procédé, citons :

A - râcleur
 B - arbre de transmission
 ou ventur
 annulaire pour produit
 échangeur-tube
 fluide réfrigérant
 calorifuge
 tôle de protection
 et T_2 indicateurs de
 température



Cristalliseur VOTATOR par refroidissement

fig n° 17



A - alimentation
 E - eaux-mères
 P - pompe de circulation
 R - réfrigérant
 S - saumure
 S - solution sursaturée
 M - sortie du magma
 cristallin

Cristalliseur Oslo par refroidissement
fig n° 18

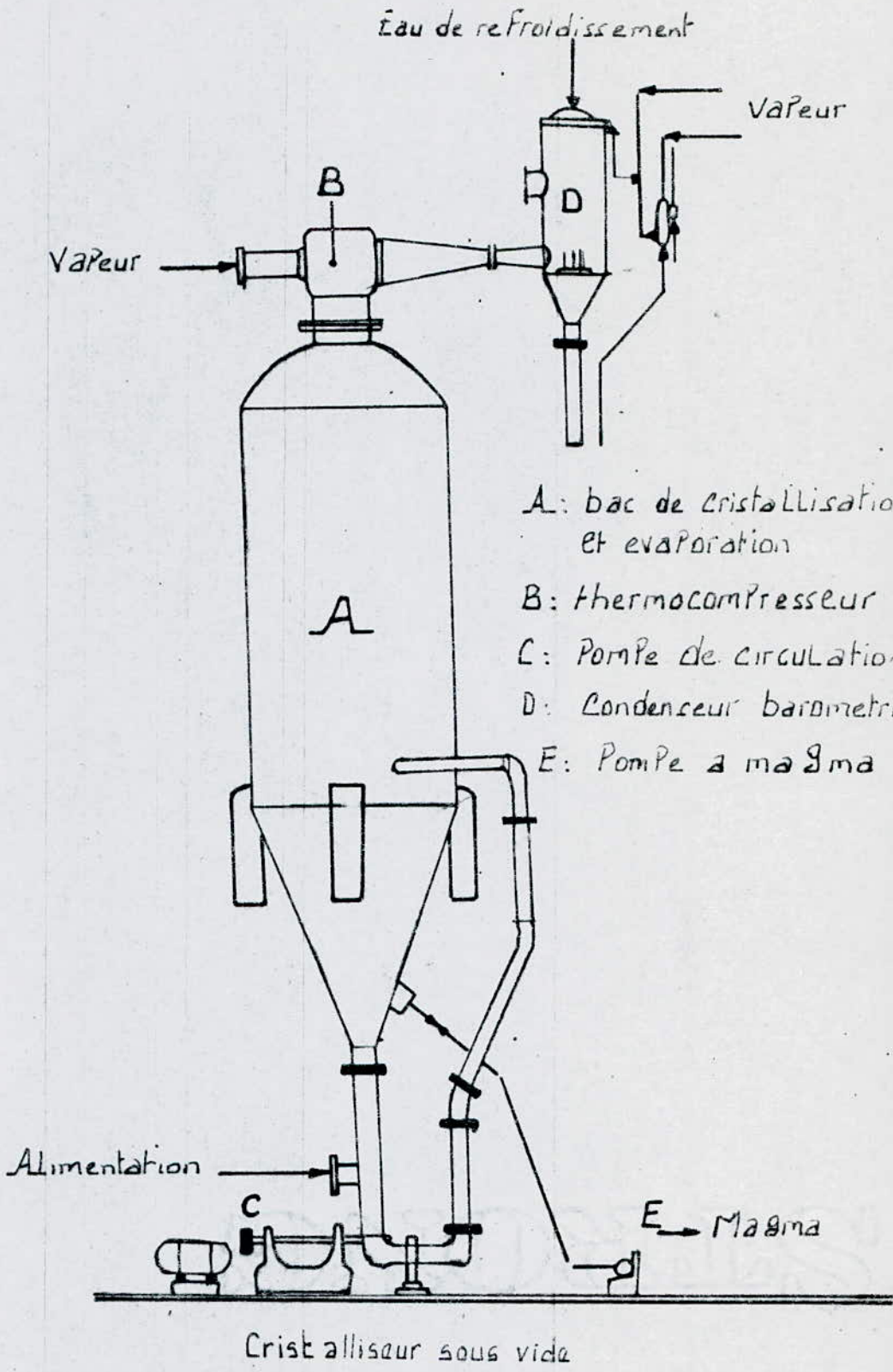
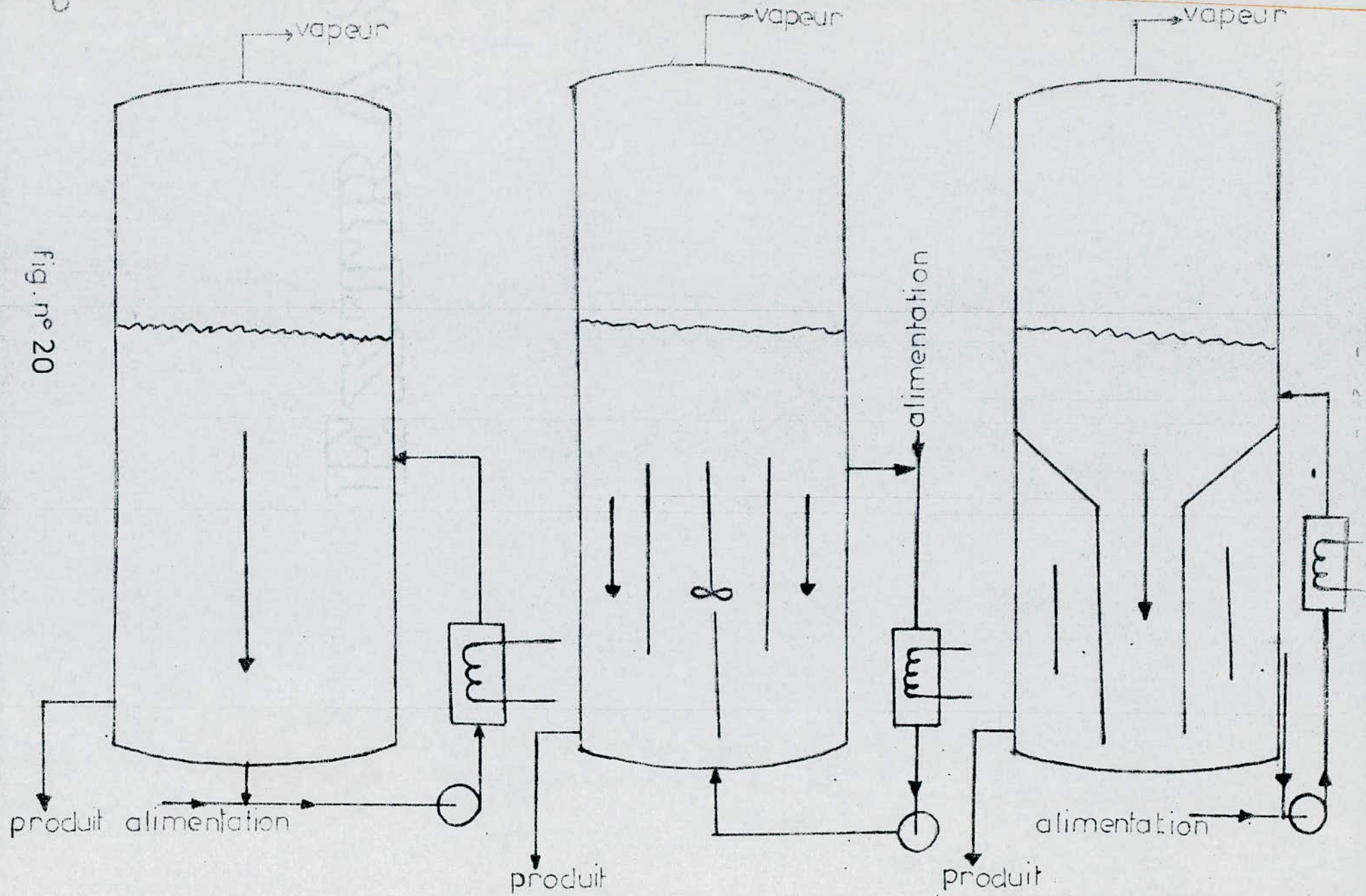


Fig n° 19

Fig. n° 20



Schémas de base de cristalliseurs continus sous-vide

* Cristalliseur sous vide " SWENSON " : (fig n° 21)

Un agitateur, situé au fond de l'appareil fermé, en agite la solution depuis la zone d'alimentation, vers le haut de l'appareil, où le vide permet l'ébullition et la sursaturation de la solution. Les gros cristaux se séparent des fins et se dirigent vers le haut de soutirage, de la base duquel ils sont soutirés, pour être séparés des eaux-mères les accompagnant, par filtration ou centrifugation. Les cristaux fins décantent dans une zone de calme d'où ils sont soutirés pour passer à travers un système de chauffage afin de les redissoudre, puis être réinjectés avec la liqueur mère, par le bas de l'appareil. La circulation de magma est intense, afin de diminuer la sursaturation à la surface, et assurer une granulation régulière.

* Cristalliseur sous vide " KRYSTAL " : (fig. ° 22)

Il comprend un ballon d'évaporation et une chambre de cristallisation, reliés par un tube. La solution d'alimentation, et la liqueur mère retirée du haut de la chambre de cristallisation sont refoulées par une pompe, vers le ballon d'évaporation. Les débits sont calculés de manière à amener le mélange, après évaporation, à la zone métastable de sursaturation. Ce mélange descend le long du tube, pour remonter à travers le lit de cristaux déjà formés, permettant leur croissance. Quand les cristaux atteignent une certaine grosseur, ils décantent au fond de l'appareil d'où ils sont soutirés, et la liqueur-mère destinée au recyclage.

+ Cas des produits dont la solubilité diminue quand la température augmente : dans ce cas, la seule méthode de cristallisation est l'évaporation. Parmi les appareils industriels utilisés citons :

* Cristalliseur-évaporateur " KRYSTAL " : (fig.n° 23)

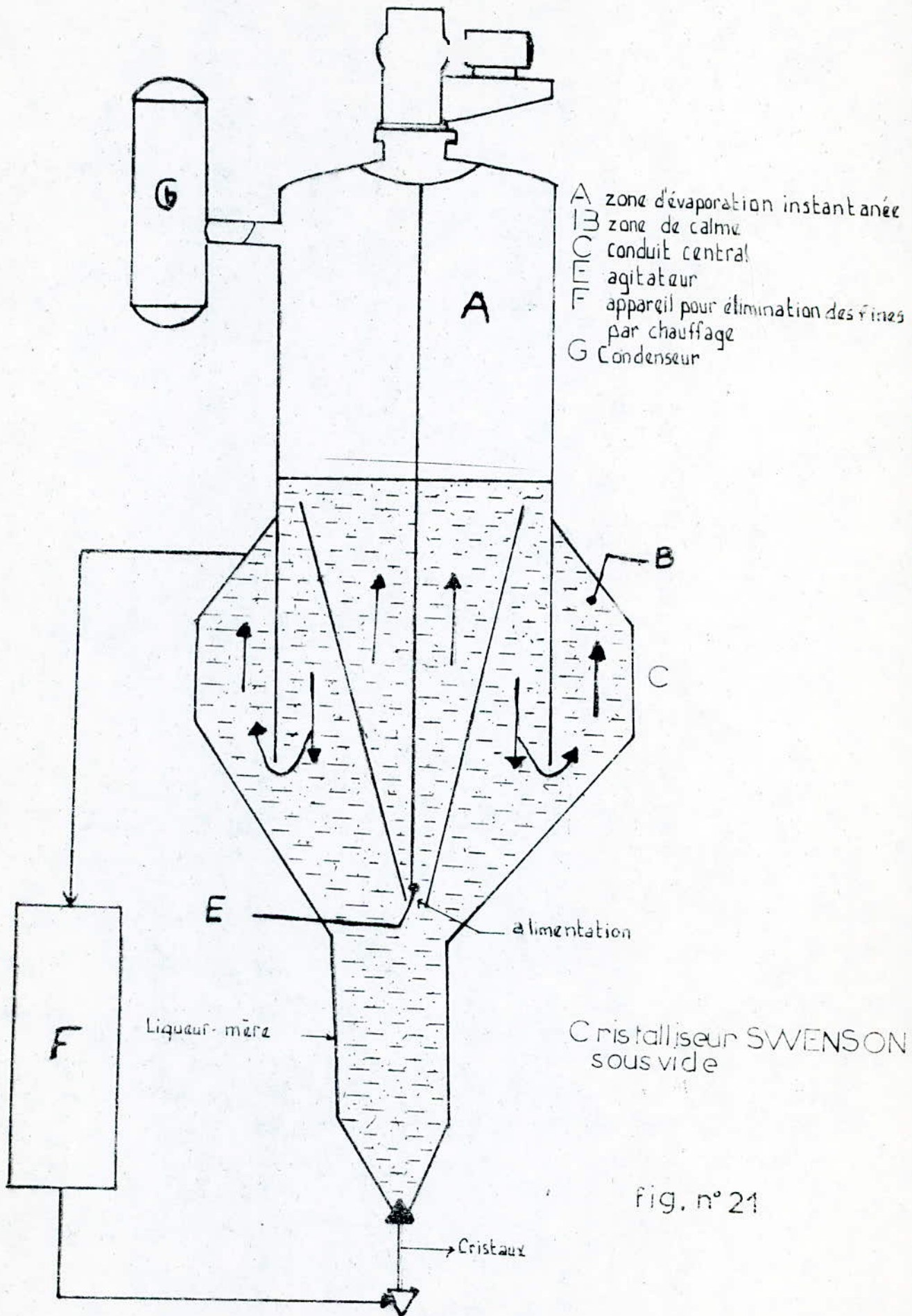
Il fonctionne sous le même principe que le cristalliseur sous vide " KRYSTAL ", cependant, le mélange refoulé par la pompe est d'abord chauffé dans un échangeur de chaleur, avant d'accéder au ballon d'évaporation.

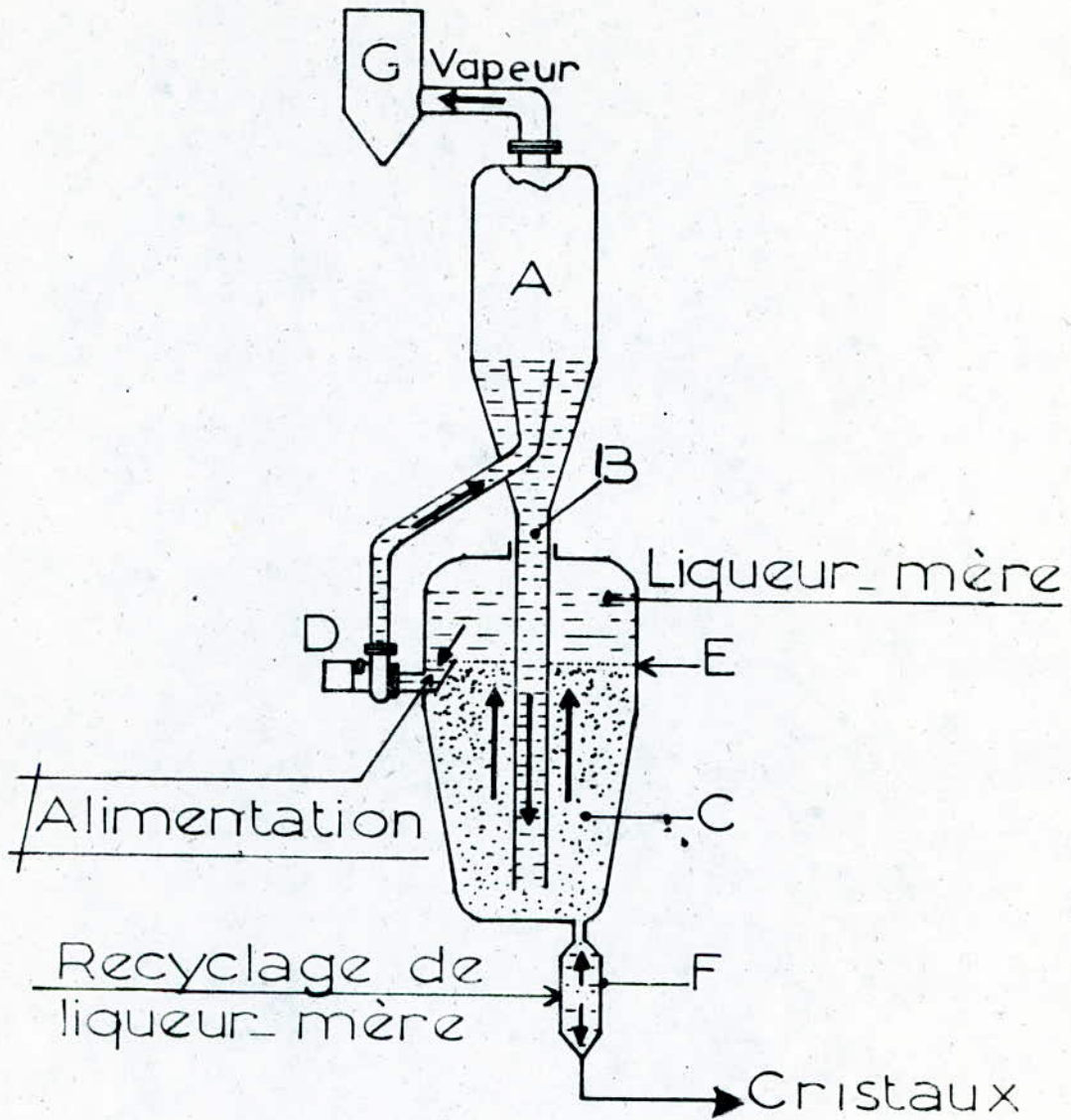
* Cristalliseur-évaporateur " SWENSON. " (fig.n° 24) :

Il fonctionne sous le même principe que le cristalliseur sous vide " SWENSON ", mais l'appareil servant à dissoudre les cristaux fins par chauffage, est remplacé par un échangeur tubulaire horizontal, relié à une pompe, pour chauffer la liqueur mère recyclée et l'alimentation. (ref. 4, 1, 8, 1

1.2.1.2.3- Autres procédés : (ref. 4, 11)

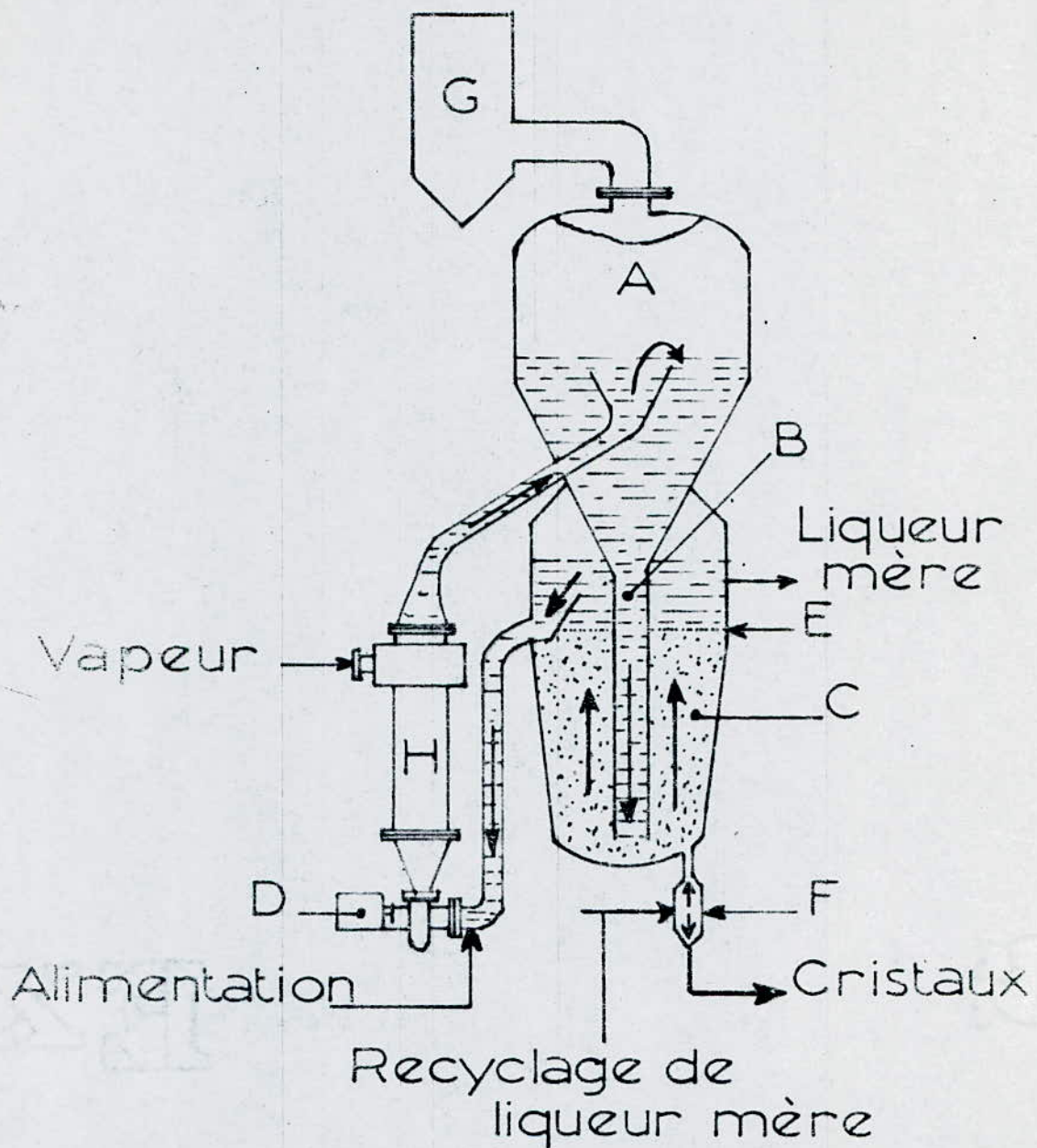
+ Procédé mixte : il allie l'évaporation sous vide au refroidissement. La courbe de transformation est représentée par AcA_1 (fig.n° 12)





- A ballon d'évaporation
- B tube central
- C chambre des cristaux en suspension
- D pompe de circulation
- E niveau supérieur des cristaux en suspension
- F extracteur de cristaux
- G condenseur

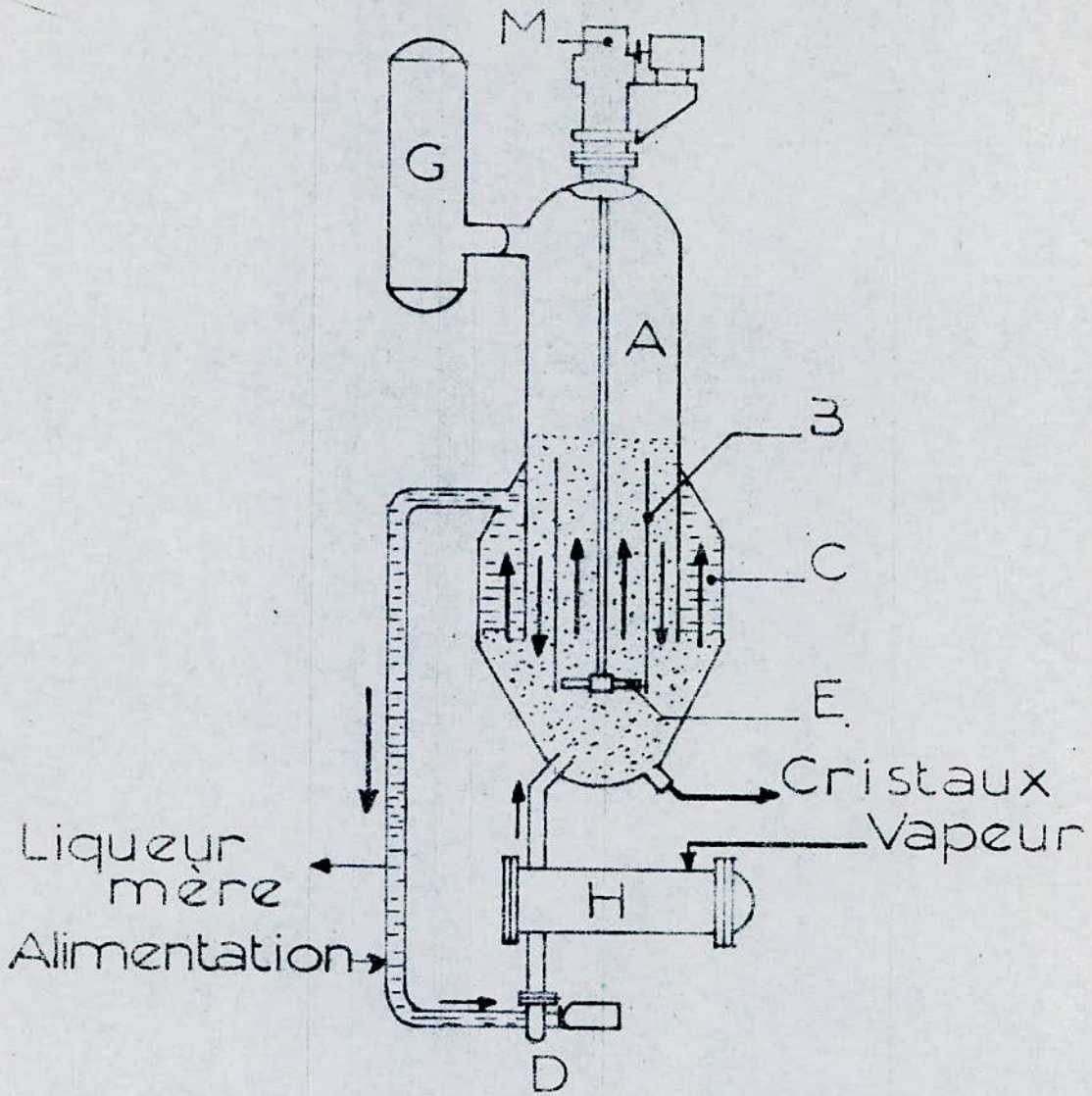
Cristalliseur Krystal sous vide
fig. n°22



- A ballon d'évaporation
- B tube central
- C chambre des cristaux en suspension
- D pompe de circulation
- E niveau supérieur des cristaux en suspension
- F extracteur de cristaux
- G condenseur
- H échangeur tubulaire

Evaporateur-cristalliseur Krystal

fig. n° 23



- A zone d'évaporation
- B tube central
- C zone de calme
- D pompe de circulation
- E agitateur
- G condenseur
- H échangeur tubulaire
- M groupe moto-réducteur

Evaporateur-cristalliseur SWENSON

fig. n°24

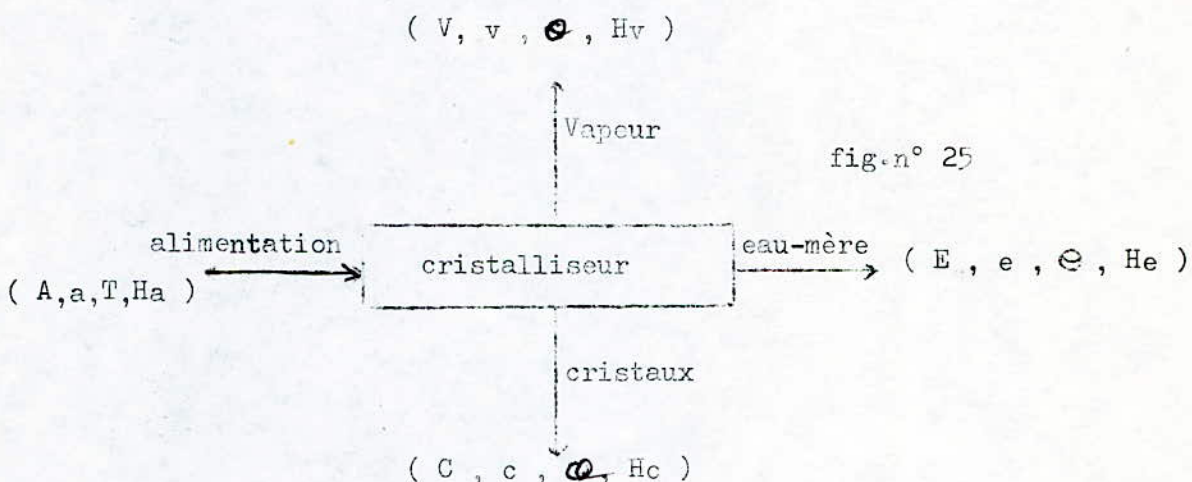
+ On peut obtenir la cristallisation en ajoutant à la solution (soluté-solvant), une substance plus soluble dans le solvant, que le soluté, ce qui abaisse la solubilité de ce dernier. Ce procédé est appelé "Relargage"

+ On peut également l'obtenir en ajoutant à la solution un solvant miscible, mais dans lequel le soluté est peu soluble.

2.1.3 - Bilans de matière et de chaleur dans la cristallisation simple

+ Bilan de matière: Pour calculer, pour une charge donnée, la quantité de cristaux formée, ayant une teneur en soluté, dans des conditions données, il faut établir et résoudre le bilan de matière de l'insulation.

Considérons un cristalliseur alimenté en solution binaire, fonctionnant en continu; ou discontinu, produisant des cristaux, solvatés ou non, une liqueur mère et des vapeurs (fig. ci-dessous)



notation:

A: masse totale, ou débit massique de la solution d'alimentation

E: masse totale ou débit massique de la liqueur mère

V: masse totale, ou débit massique des vapeurs

C: masse totale, ou débit massique des cristaux

a: titre massique du soluté dans la solution d'alimentation

e: titre massique du soluté dans la liqueur mère

v: titre massique du soluté dans les vapeurs

c: titre massique du soluté dans les cristaux

M: ~~masse~~ *masse molaire du soluté*

On définit le rendement théorique de la cristallisation par:

$$R = \frac{\text{masse des cristaux formés}}{\text{masse totale de soluté dans la solution}} = \frac{C}{G_0}$$

Soient:

M:masse molaire du soluté

S:masse molaire du solvant

n:nombre de moles de solvant de cristallisation

on a la relation $c = \frac{M}{M+n \cdot S}$ dans le cas où les cristaux ne contiennent pas d'eau occluse

En outre, nous avons: $C_0 = A \cdot \frac{a}{c}$, d'où $C_0 = A \cdot a \cdot \frac{M+n \cdot S}{M}$ (éq.n° 17)

Le bilan de matière général s'écrit:

$$A = V + E + C \quad \text{et} \quad a \cdot A = v \cdot V + e \cdot E + c \cdot C \quad \text{où } (A, a) \text{ données}$$

(V, v) et (E, e) sont déduites des tables ou par expérience

* dans le cas simple où il n'y a pas de vapeurs émises nous avons:

$$\left. \begin{array}{l} A = E + C \\ a \cdot A = e \cdot E + c \cdot C \end{array} \right\} \implies C = A \cdot \frac{a - e}{c - e} \quad (\text{éq.n° 18})$$

Et si de plus, les cristaux ne contiennent pas d'eau occluse, alors:

$$R = \frac{a - e}{c - e} \cdot \frac{M}{a(M + n \cdot S)} \quad (\text{éq.n° 19})$$

* dans le cas général, il faut résoudre le bilan de matière général, pour pouvoir trouver C, et calculer R.

+ Bilan de chaleur: le bilan permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu, d'où de déduire le débit du fluide réfrigérant et le dimensionnement de l'appareil.

notation:

Ha = enthalpie massique de la solution d'alimentation, à la température T

Hc = enthalpie massique des cristaux, à la température de cristallisation

He = enthalpie massique de la solution saturée, à la température de cristallisation

Hv = enthalpie massique de la vapeur émise, à la température de cristallisation

q = quantité, ou flux, de chaleur, mis en jeu dans la cristallisation

T = température de la solution d'alimentation

θ = température de la cristallisation

(AH) cris = chaleur de cristallisation

(DH) diss = chaleur de dissolution

$(\Delta H)_{dil}$ = chaleur de dilution

Pour une quantité donnée, $(\Delta H)_{cri} = -(\Delta H)_{diss}$, or par définition,
 $(\Delta H)_{diss}$ = quantité de chaleur absorbée lors de la dissolution d'une
 masse unitaire de soluté dans un grand excès de solvant. D'où, pour une
 dilution non infinie, il faut considérer $(\Delta H)_{dil}$; cependant, on a généra-
 lement: $0 < (\Delta H)_{dil} \ll (\Delta H)_{diss}$, nous pouvons donc négliger $(\Delta H)_{dil}$.

Et dans la pratique industrielle, on a souvent: $(\Delta H)_{cri} \lesssim -(\Delta H)_{diss}$
 mais cet écart est un gage de sécurité dans le calcul du dimensionnement
 de l'appareil et des débits utilisés.

L'équation de bilan de chaleur s'écrit:

$$A \cdot H_a = C \cdot H_c + E \cdot H_e + V \cdot H_v + q \quad (\text{éq.n}^\circ 20)$$

$$\text{Or } A = C + E + V \implies q = A \cdot (H_a - H_e) + C \cdot (H_e - H_c) + V \cdot (H_e - H_v) \quad (\text{éq.n}^\circ 21)$$

où $H_a - H_e = \bar{C} \cdot (T - \theta) =$ variation d'enthalpie massique liée
 au passage de la solution de la tempé-
 rature T .

\bar{C} = capacité thermique massique moyenne de la **solution**.

$H_e - H_c$ = chaleur massique de dissolution.

$H_v - H_e$ = variation d'enthalpie massique de vaporisation. $\lambda = H_v - H_e$ (éq.n^o 22)

Ceci permet de calculer q , flux de chaleur à évacuer.

T fixée par les conditions de la charge

θ obtenue expérimentalement, ou par des tables

\bar{C} obtenue expérimentalement, ou par des tables

λ obtenue expérimentalement, ou par des tables

$(\Delta H)_{diss}$ obtenue expérimentalement, ou par des tables.

Calcul de la surface totale de refroidissement:

notation:

T_{ref} = température du fluide réfrigérant

T_{mag} = température du magma de cristallisation.

K = coefficient global de transmission de chaleur du type de cristalli-
 seur choisie.

s = surface totale de refroidissement.

Alors nous avons la formule suivante: $q = K \cdot s \cdot (T_{ref} - T_{mag})$ (éq.n^o 23)

1.2.2.- La cristallisation fractionnée : (ref. 12,14,11, 7,6,9,1)

1.2.2.1- Généralités :

La cristallisation fractionnée consiste à effectuer des cristallisations successives d'une solution contenant beaucoup de solutés, pour obtenir une purification poussée d'un constituant de la solution, ou des fractions plus ou moins pures, de ses solutés.

Il existe principalement deux procédés de cristallisation fractionnée, l'un basé sur les différences de solubilité des solutés dans le solvant, l'autre basé sur les différences de vitesses de cristallisation de ces solutés. Ceci implique que, pour réaliser une opération de cristallisation fractionnée sur une solution, il faut connaître les propriétés de solubilité et les relations cinétiques de cristallisation des différents constituants de cette solution.

La cristallisation fractionnée, nécessite pour son application industrielle, un appareillage complexe, tant dans sa conception, que dans sa réalisation. Les frais d'investissement et de maintenance sont relativement élevés par rapport aux autres méthodes de raffinage. Pour cette raison, elle n'est pratiquement employée, que pour la séparation des constituants difficilement séparables autrement, tels que par exemple les isomères méta et paraxylène, ainsi-que pour l'élimination de certains solutés d'une solution, dont par exemple le déparaffinage des huiles, et la séparation des hydrocarbures, aromatiques ou non, issus de coupes de distillation, à intervalles de températures restreints.

1.2.2.2.- Procédés de la cristallisation fractionnée :

1.2.2.2.1. - Procédés par différences de solubilité :

La présence, dans une solution, d'une première substance ayant une grande influence sur la solubilité d'une seconde, on ne peut utiliser les courbes de solubilité établies pour chacun des constituants.

La représentation de tels systèmes est complexe.

Règle de l'ion commun : quand deux solutés ayant un ion commun sont présents dans une solution, la solubilité de chaque produit est diminuée.

Le mode opératoire choisi dépendra de la solubilité des produits, du degré de pureté exigé, et de l'importance des quantités traitées.

-Procédés simples : le procédé le plus simple consiste à faire plusieurs cristallisations successives du produit désiré, dans du solvant frais jusqu'à l'obtention de cristaux suffisamment purs. (fig.26).

Cependant ce procédé est peu rentable, à cause de la perte de produit dans les liqueurs mères, et de la perte excessive de solvant. Il n'est utilisé que pour obtenir des quantités limitées de produit très pur.

Cependant cette technique s'est perfectionnée par l'addition d'un "solvant sélectif", qui ^{me}permet une meilleure cristallisation avec une faible rétention de liqueur mère dans les cristaux.

Le système précédent, essentiellement discontinu, peut être rendu plus rentable, en réalisant un recyclage de la liqueur mère (fig. 27).

Les procédés précédemment cités sont essentiellement discontinus. Ils font intervenir des unités de cristallisation simple dont la description a déjà été donnée. Une application simple du premier procédé est employée dans le déparaffinage des huiles. L'unité de cristallisation utilisée, consiste en un tube muni de racleurs, où se réalise le refroidissement. La séparation des cristaux se fait par filtration, mais pour les huiles lourdes, donnant des microparaffines, elle se fait par ^{fu}centrifugation. Le gâteau obtenu est lavé au solvant pour le débarrasser de l'huile retenue dans son réseau cristallin, puis fondu et dilué dans du solvant frais. La solution obtenue passe dans une autre unité de ^{sation}cristallisation, et ainsi de suite, jusqu'à obtenir un gâteau paraffinique de pureté précise (fig. 28).

Dans la pratique industrielle, ce procédé est appelé "procédé en série", il est continu. Chaque unité de cristallisation est constituée d'un ensemble comprenant :

- un appareil de refroidissement.
- un appareil de cristallisation, où se réalise la croissance et la décantation des cristaux.
- un appareil de séparation liquide-solide (filtre, essoreuse, ...).
- un système de régulation des différents débits et températures pour déterminer et fixer les meilleures conditions de cristallisation.

Le procédé en série peut être réalisé dans une colonne, disposée verticalement, munie de raclettes, le passage des cristaux d'un étage à l'autre étant empêché par des filtres. (fig. n° 29).

Un autre procédé, dit "procédé en cascade" consiste à réutiliser les liqueurs mères dans des cristallisations successives, d'une solution contenant deux solutés A et B, préponderants (Fig. n° 30) Soit A le corps le moins soluble, et B le plus soluble. La solution est

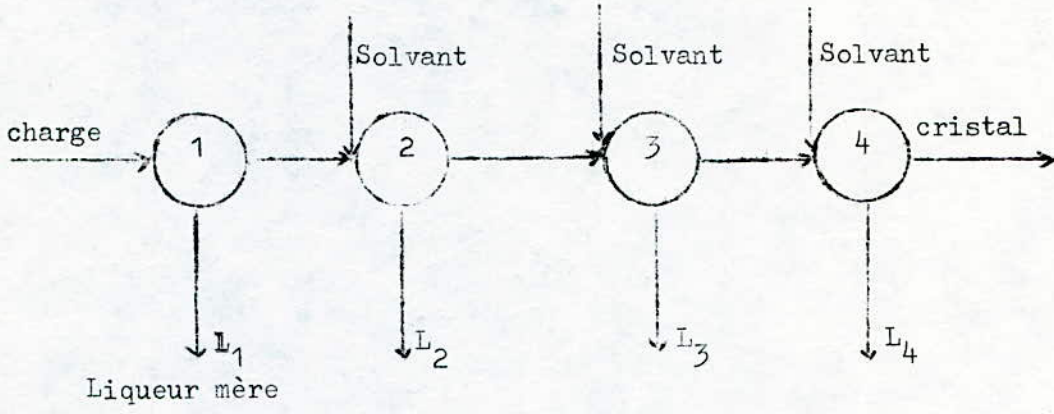


fig.n° 26

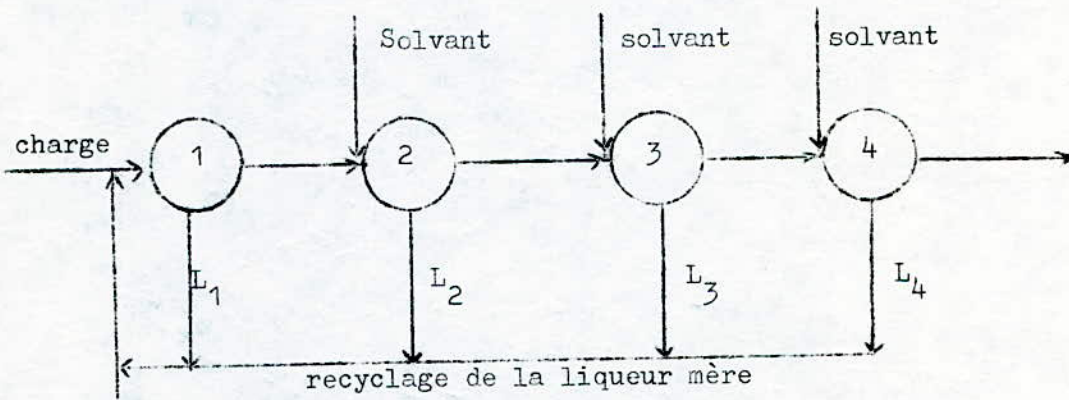


fig.n° 27

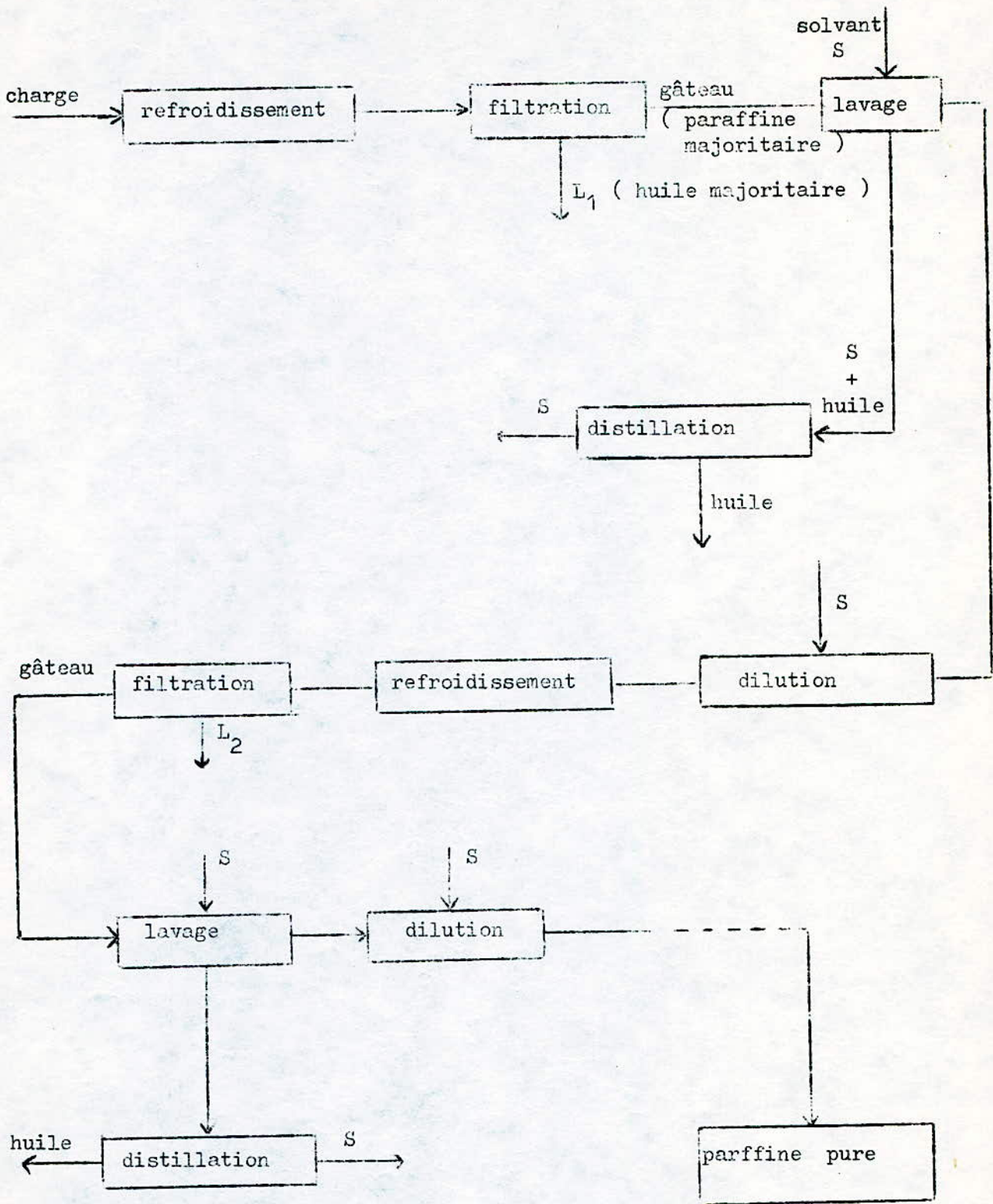
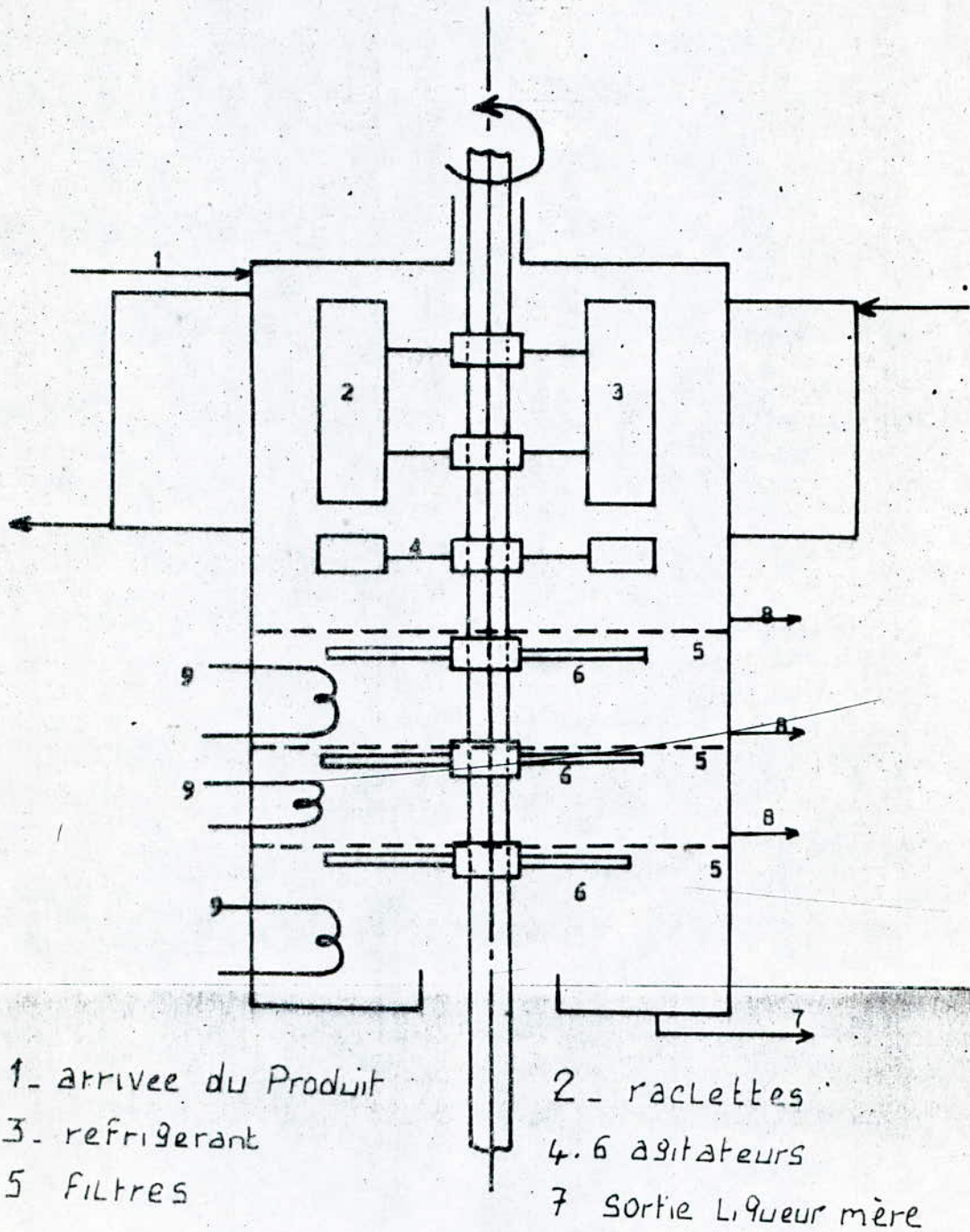


fig.n° 28



1- arrivee du Produit
3- refrigerant
5 Filtres

2 - raclettes
4, 6 agitateurs
7 sortie Liqueur mere

fig.n°29

8 soutirages de cristaux

9 resistances chauffantes

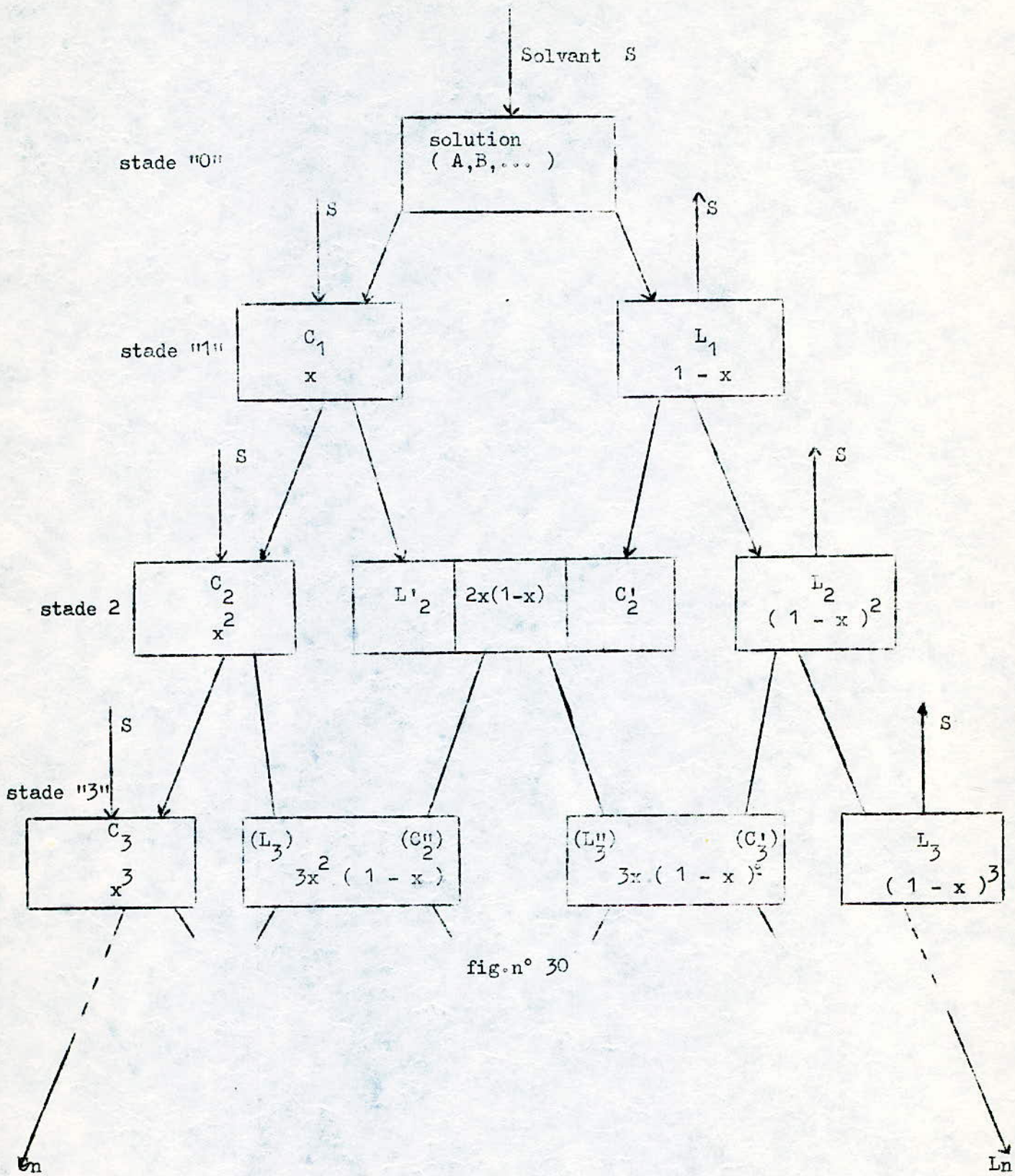


fig. n° 30

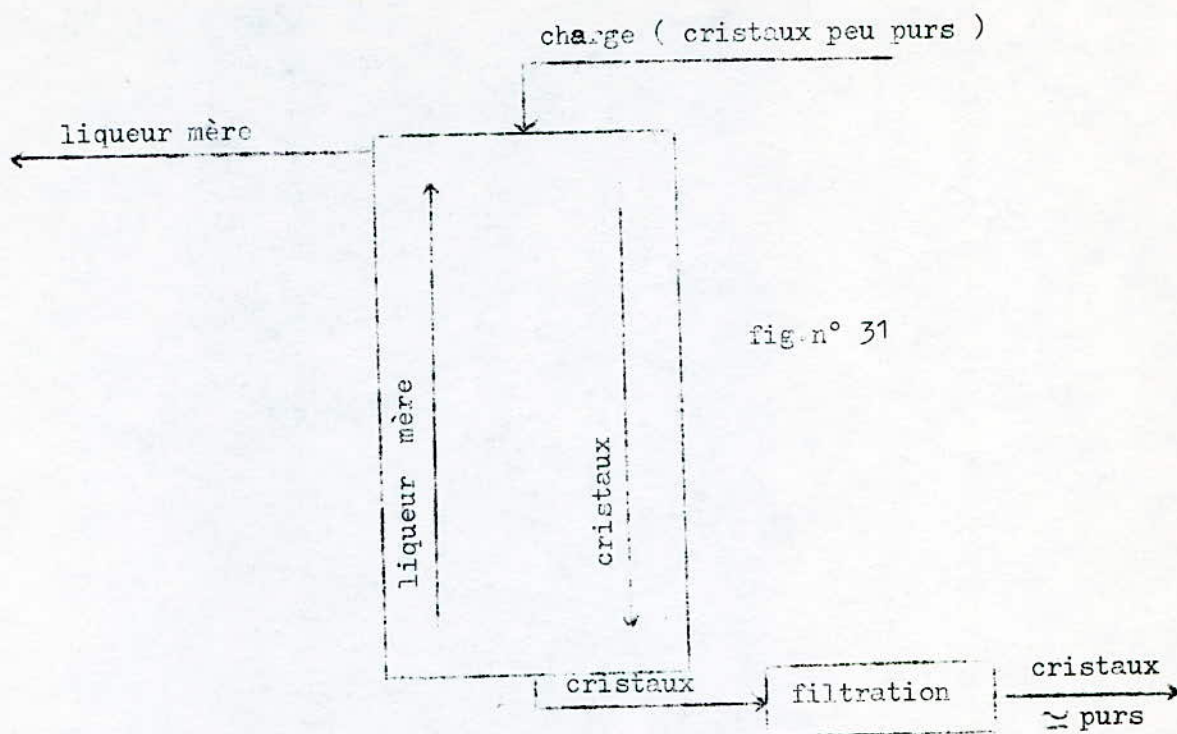
dissoute dans une quantité minimale de solvant; puis refroidie. On obtient alors des cristaux C_1 riches en A, et une liqueur mère L_1 , riche en B. Les cristaux C_1 sont traités de la même manière, on obtient ainsi des cristaux C_2 , plus riches en A, et une liqueur mère L_2 plus pauvre en A. Les cristaux C_2 sont encore traités de la même manière, pour donner C_3 et L_3 , et ainsi de suite, jusqu'à obtenir C_n et L_n . D'autre part, la liqueur mère L_1 de la première cristallisation, est concentrée par évaporation, pour obtenir des cristaux C_2 , pauvres en B, et en liqueur mère L_2 , plus riche en B. La liqueur mère L_2 est encore concentrée, par évaporation pour donner C_3 et L_3 , et ainsi de suite jusqu'à obtenir L_n et C_n . La liqueur mère L_n obtenue est très riche en B, et les cristaux C_n obtenus très ^{riche} en A. Les cristaux C_2 sont mélangés à la liqueur mère L_2 , à chaud, puis refroidis, pour donner C_3 et L_3 . Les cristaux C_3 et C_3 sont repris de la même manière, successivement par L_3 et L_3 et ainsi de suite. Les fractions intermédiaires sont de plus en plus pauvres en A et B, mais plus riches en les autres solutés minoritaires dans la solution de départ. Notons (x) la fraction, molaire ou massique, du constituant A. En supposant que le rapport de séparation des cristaux est constant dans tous les stades, le schéma opérationnel est le suivant :

- au premier stade : on a x et 1-x avec $x + (1-x) = 1$
- au second stade : on a la fraction de composition x est divisée en deux sous fractions $x \cdot x$ et $x \cdot (1-x)$, et la fraction de composition (1 - x) se divise en deux sous fractions $x (1 - x)$ et $(1 - x)^2$ on obtient donc au total trois sous fractions de composition x^2 , $(1 - x)^2$ et $2x (1-x)$ avec: $x^2 + (1 - x)^2 + 2x (1 - x) = 1$ (fig.n° 30).

Parmi les autres procédés utilisés industriellement, citons :

- Procédé à contre courant : le principe de ce procédé réside dans une amélioration du contact cristal-solution. Ce qu'on obtient par une circulation à contre-courant, de la liqueur mère, qui abandonne progressivement le soluté sur le cristaux, pour être récupérée pratiquement exempte de soluté.

Ceci est réalisé grâce à une colonne disposée verticalement, et dans laquelle existe un gradient de température croissant de bas en haut. Les cristaux sont introduits par la tête de la colonne. Par échauffement, la liqueur mère se sépare progressivement des cristaux, et remonte vers le haut d'où elle est soutirée. Les cristaux sont soutirés par le bas de la colonne, pratiquement purs. (fig.n° 31)



Un montage industriel, conçu sur la base de procédé, est utilisé, notamment pour la séparation des isomères du Xylène. Ce procédé permet d'obtenir un produit très pur (99,5 %), avec un bon rendement. (fig.n° 32)

- Procédés extractifs : ce procédé est utilisé quand le soluté à séparer forme un eutectique, ou un hétéroazéotrope, ou un composé mixte, avec un autre constituant de la solution, ce qui abaisse le rendement théorique de la cristallisation. Le principe de cette méthode est d'ajouter un solvant capable de séparer ces deux constituants. Il se produit alors parallèlement au phénomène de cristallisation, un phénomène d'extraction liquide - liquide.

Considérons, pour simplifier notre étude, le binaire formé par A et B, qui forme un eutectique. Ajoutons leur le corps C. On obtient alors un ternaire dont la représentation se fait sur diagramme triangulaire équilatérale (fig.n° 33). Sur ce diagramme, traçons uniquement la courbe donnant les eutectiques ($E = f(T)$). Si l'on part d'une charge M, on refroidit d'abord la solution. Les cristaux obtenus (A) sont séparés par la liqueur mère L_1 , de concentration proche de l'eutectique (E_1), et figurée par le point N. Ajoutons le solvant (C), pour arriver au point P. En refroidissant jusqu'au point Q sur la courbe de l'eutectique, on obtient toujours des cristaux (A), et une solution Q. Par distillation, on élimine le solvant (C), volatil, et récupère une liqueur mère L_2 , redevenu binaire, figurée par le point R, situé de l'autre côté de l'eutectique E_1 .

liqueur mère exempte de soluté

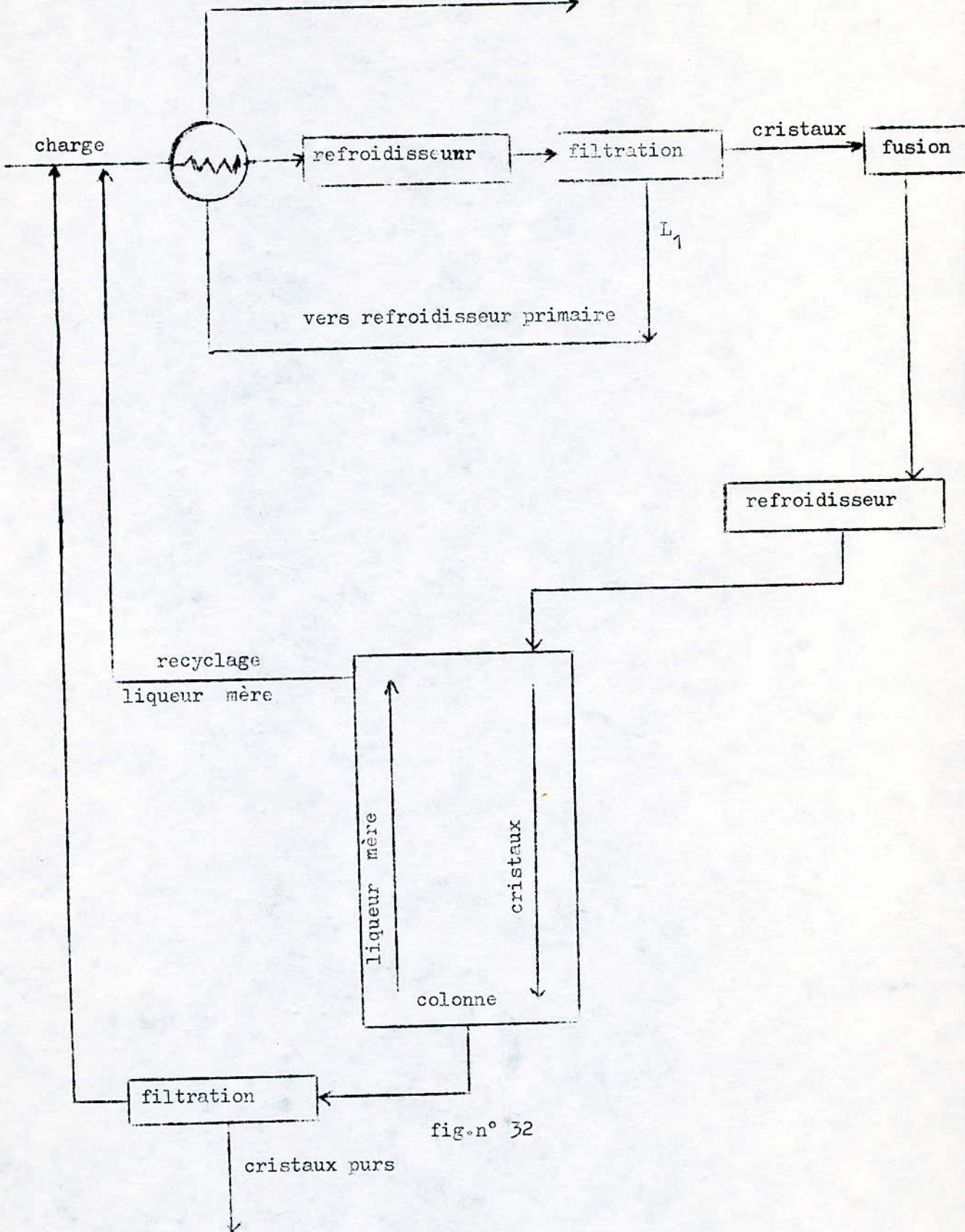
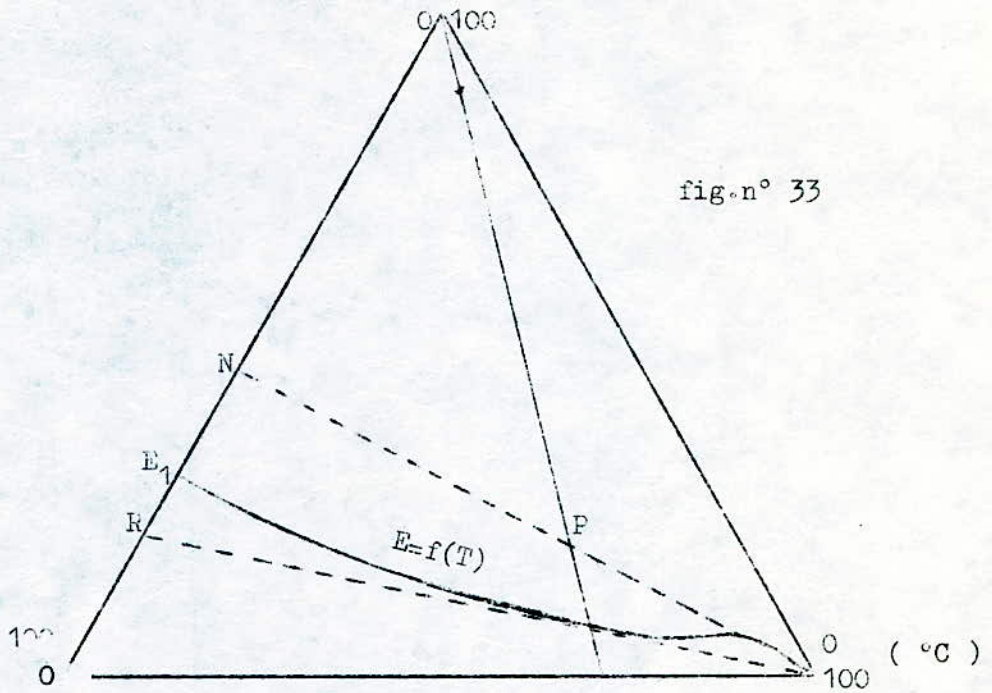


fig.n° 32

à refroidissant, on obtient des cristaux du constituant (B), et une autre liqueur mère L_3 , proche de E_1 .



Le montage comprend des unités de cristallisation, de distillation et de filtration, et peut fonctionner en continu ou en semi-continu. Le rendement d'un tel processus est très bon. (fig. n° 34)

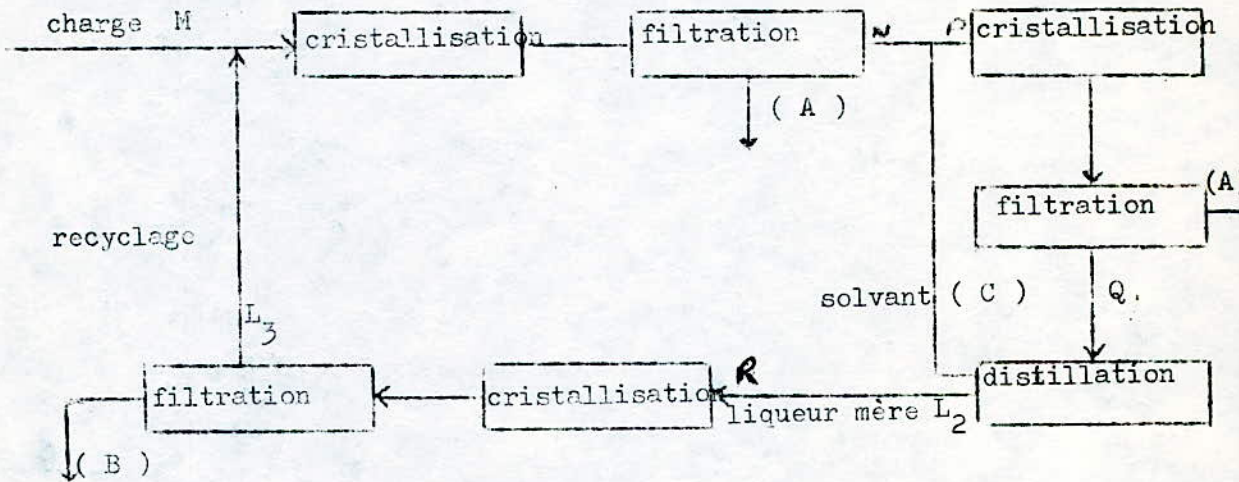


fig. n° 34

Dans tous les procédés utilisant la différence de solubilité, on utilise souvent des solvants sélectifs qui permettent de :

*précipiter le constituant désiré, et dissoudre totalement les autres constituants de la solution mère.

*permettre d'obtenir un précipité cristallin, séparable, pour des raisons économiques, par filtration.

*diminuer la viscosité du mélange, pour faciliter le transport de la matière dans l'installation.

Ce solvant sélectif est obtenu, le plus souvent, en mélangeant du solvant entier (qui dissout totalement tous les constituants de la solution mère) à un anti-solvant (qui précipite totalement le soluté désiré, tout en étant un mauvais solvant pour le reste des constituants). Ceci dans des proportions déterminées empiriquement. Au delà d'une certaine concentration en anti-solvant, les autres constituants du mélange pouvant précipiter, on conçoit l'existence d'un seuil ^{de} teneur en celui-ci dans le solvant sélectif. A titre d'exemple, pour la séparation de la paraffine des huiles, les solvants entiers les plus utilisés sont le benzène et le toluène; alors que les anti-solvants les plus utilisés sont l'acétone et le méthyléthylcétone qui précipitent totalement les paraffines. Le solvant sélectif résultant, ne pouvant dépasser 30 % de teneur en anti-solvant.

1.2.2.2.2- Procédés par différences de vitesse de cristallisation :
Quand deux solutés, A et B, sont simultanément, à l'état de sursaturation, c'est le soluté qui cristallise le plus vite, qui précipite le premier, l'autre restant dissout. Ainsi pour séparer les deux solutés, si on refroidissait lentement, les deux solutés auraient le temps de cristalliser, et on obtiendrait un dépôt commun. Par contre, en réalisant un refroidissement brusque, le soluté ayant la plus grande vitesse de cristallisation, précipite le premier. On le sépare alors de la solution. L'autre soluté sera séparé par un quelconque autre procédé de cristallisation simple.

1.2.2.2.3- Procédés par zones de fusion : (ref. 13,5)

Ce procédé de cristallisation fractionnée permet la purification de produits par une série d'étapes contrôlant la repartition des impuretés solubles, ou des solutés dans les cristaux. La première application de ce procédé fut la purification du Germanium pour la fabrication des diodes et transistors. La méthode a ainsi acquis une utilisation mondiale pour les semi-conducteurs. Industriellement, on cherche peu, et uniquement dans des cas précis, à obtenir des quantités réduites

pures, de métaux, cette méthode est surtout utilisée pour la purification des produits organiques. Dans les méthodes de séparation telles que la distillation et l'extraction, deux phases sont mises en contact par une interface qui permet l'établissement de l'équilibre entre elles, par le phénomène de diffusion dans chaque phase, avec un transfert de matière entre les deux phases, à travers l'interface. Par contre, dans ce procédé, la séparation est réalisée par l'avancement de l'interface liquide-solide, à l'intérieur du solide. Elle est due aux mouvements à contre courant des phases durant la cristallisation. Ce procédé n'exige pas aussi de moyens de séparation mécanique des cristaux de la solution mère.

- principe du procédé : la solution à purifier est transformée en barreau solide; une zone chaude, constituée d'un enroulement chauffant passant autour d'une section du barreau, avance lentement sur toute la longueur de celui-ci, et provoque la fusion de ses parties, d'une manière successive. Une zone de fusion Z_f traverse lentement une charge, ce passage modifie la répartition et la redistribution du soluté dans cette charge. La zone de fusion comporte deux interfaces liquide-solide : une interface de fusion, et une zone de solidification. Dans l'interface fusion, les produits solubles sont fondus et se mélangent. Dans l'autre interface, la concentration du soluté dans le solide y est différente de celle dans le liquide. Soient :

- T_1 = température de fusion du soluté
- T_2 = température de fusion du solvant
- C_{11} = concentration du soluté dans le liquide
- C_{1S} = concentration du soluté dans la zone solidifiée.

Deux cas sont à considérer :

$T_1 > T_2$, alors $C_{1S} > C_{11}$ et le liquide s'enrichira en solvant, dans ce cas le soluté se déplacera à contre courant du déplacement des zones.

$T_1 < T_2$, alors $C_{1S} < C_{11}$, il se produit une éjection du solvant, qui se solidifiera tandis que le soluté recristallisera dans le liquide. Le soluté se déplacera donc, dans ce cas, dans le sens du déplacement de la zone.

Soit K le coefficient de distribution :

$K = \frac{\text{concentration du soluté dans les cristaux}}{\text{concentration du soluté dans le liquide}}$

$$K = \frac{C_{1S}}{C_{11}}$$

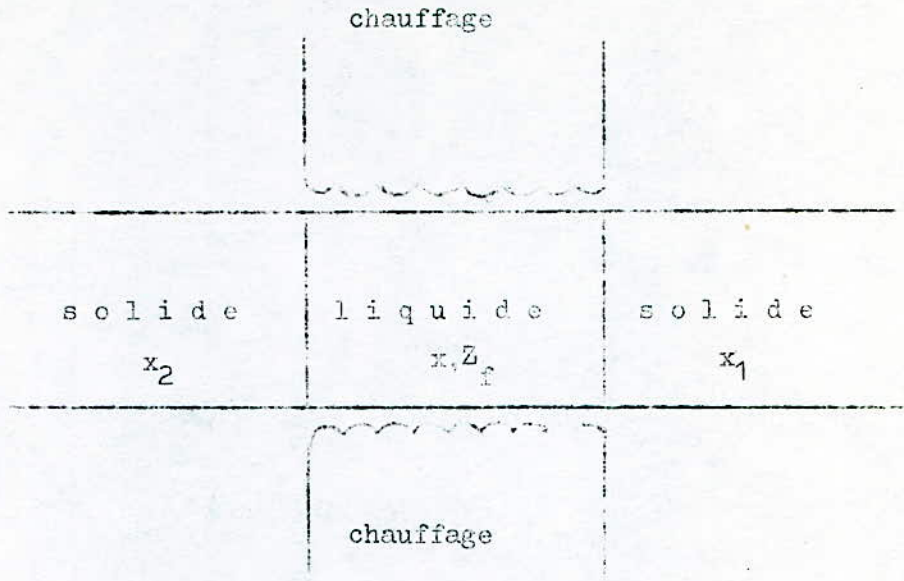


fig n° 35

$$T_1 > T_2 \Rightarrow K < 1$$

$$T_1 < T_2 \Rightarrow K > 1$$

en général $10^{.3} < K < 10^{+3}$

- étude quantitative du processus: pour pouvoir réaliser cette étude on suppose les hypothèses suivantes:

* l'état d'équilibre est atteint à l'interface solide-liquide, ce qui permet d'utiliser le coefficient K .

* K constant dans l'intervalle de concentration considéré.

* la diffusion à l'état solide est nulle.

* la diffusion, dans les liquides est rapide, le soluté est toujours uniformément réparti dans la solution.

* la variation de la densité lors de la congélation est négligeable.

soit la notation suivante:

C_0 = concentration initiale uniforme du soluté, dans le barreau solide.

C = concentration du soluté dans le front du solide, quand le volume x a été congelé.

C_1 = concentration du soluté dans le liquide, quand le volume x a été congelé

L = volume total du barreau.

x = volume congelé

l = volume de la zone-chauffante.

X = volume total décrit par la zone-chauffante

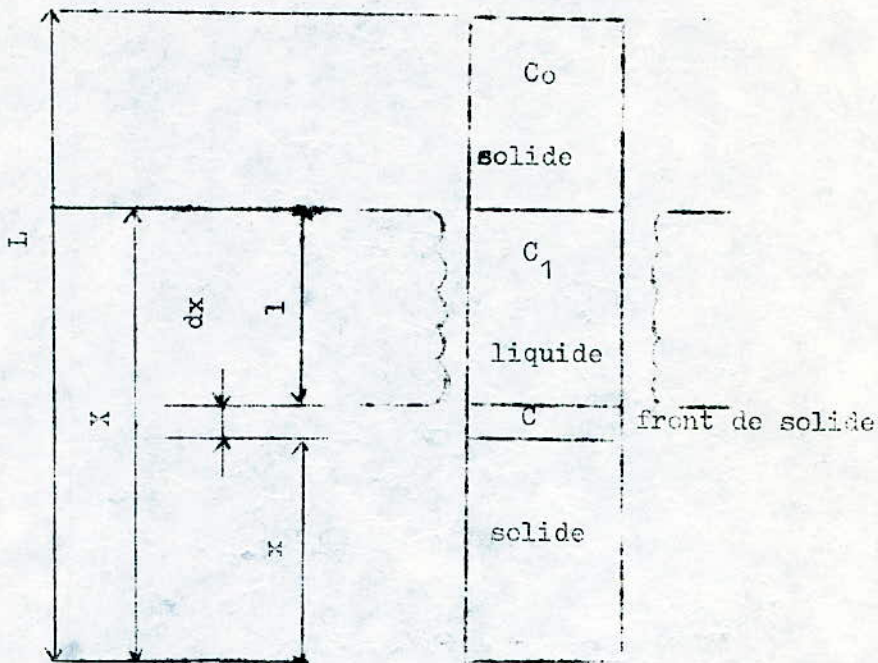


fig n° 36

l'équation de bilan de matière s'écrit:

$$C \cdot dx + (C_1 + dC_1) \cdot (X - x - dx) = C_1 \cdot (X - x) \quad (\text{éq. n° 24})$$

avec :

$(C \cdot dx)$: masse de soluté dans le front de solide

$(C_1 + dC_1)$: masse de soluté dans le liquide, quand (dx) se dépose

$C_1 \cdot (X - x)$: masse de soluté dans le liquide avant que (dx) se soit déposé

on a : $K = \frac{C}{C_1}$ (éq. n° 25)

En injectant l'équation (25) dans l'équation (24), on obtient :

$$K \cdot C_1 \cdot dx + C_1 \cdot X - C_1 \cdot x - C_1 \cdot dx + X \cdot dC_1 - dC_1 \cdot dx = C_1 \cdot X - C_1 \cdot x$$

$$\text{soit : } K \cdot C_1 \cdot dx - C_1 \cdot dx = x \cdot dC_1 - X \cdot dC_1$$

$$\text{DONC / } C_1 \cdot (K-1) \cdot dx = (x - X) \cdot dC_1$$

d'où en intégrant $\frac{dC_1}{C_1} = \frac{K-1}{X-x} dx$ avec à $x=0$, $C_1 = C_0$

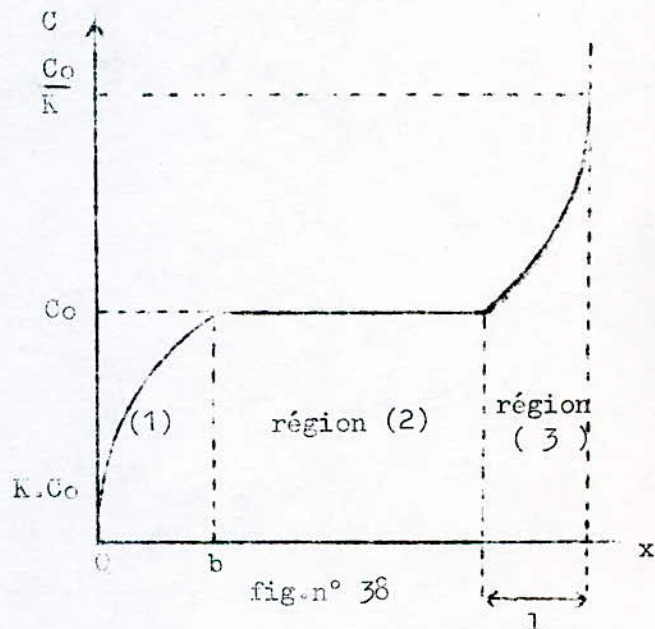
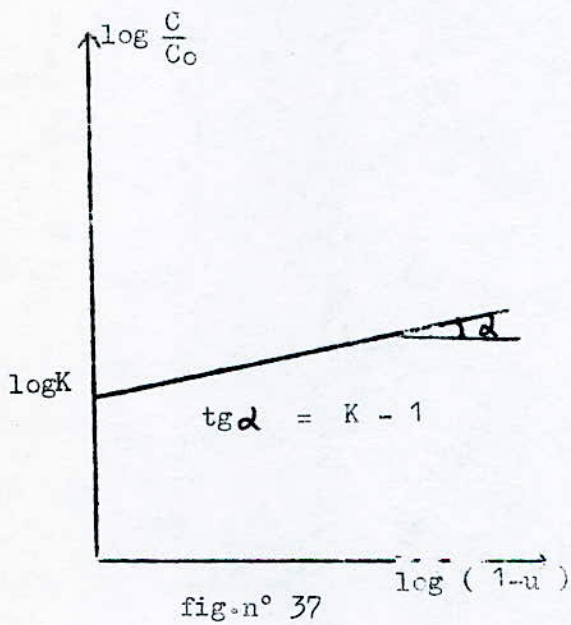
on a : $\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC_1}{C_1} = (K-1) \int_0^x \frac{dx}{X-x} \implies \left[\ln C_1 \right]_{C_0}^{C_1} = (K-1) \ln \frac{X-x}{X}$

soit $\frac{C_1}{C_0} = \left(\frac{X-x}{X} \right)^{K-1} \implies C_1 = C_0 \left(1 - \frac{x}{X} \right)^{K-1}$ (éq.n° 26)

soit : $u = \frac{x}{X}$ = fraction congelée de la charge totale parcourue par la zone chauffante. Et sachant que $C = K C_1$, l'équation (26) devient :

$C = K \cdot C_0 \cdot (1 - u)$ donc $\log \frac{C}{C_0} = \log K + (K-1) \cdot \log(1 - u)$ (éq.n° 27)

donc en traçant la courbe $\log \frac{C}{C_0} = f(\log(1 - u))$, on obtient une droite, de pente $(K - 1)$, qui peut être positive ou négative. (fig.n° 37)



Après une " passe ", c'est à dire, un passage de la zone chauffante, à travers le barreau solide, la distribution de la concentration $C = f(x)$, le long du barreau, est fonction du nombre K . Ainsi, pour $K < 1$, on obtient une courbe du type (fig 38)

- région (1) : Quand la zone chauffante est au début du barreau, la concentration du soluté dans cette partie fondue est C_0 . Quand la zone avance d'une distance x ,

il se forme un solide cristallisé derrière la zone, de concentration $(K \cdot C_0)$, plus faible. Comme la zone qui se solidifie est appauvrie en soluté, alors inversement, la zone fondue s'enrichit en soluté. Cet enrichissement augmente, avec l'avancée de la zone chauffante, mais avec une vitesse décroissante, jusqu'à atteindre la concentration C_0 .

- région (2) : Dite " région intermédiaire " de concentration constante C_0 . Dans cette région, les concentrations des parties où entre la zone chauffante et celles qu'elle quitte, sont égales, et égales à C_0 , jusqu'à ce que la zone atteigne la fin du barreau.

- région (3) : Dite " région finale " où la concentration augmente jusqu'à atteindre la valeur (C_0/k) , en bout du barreau.

Cette courbe est représentée par l'équation :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - K) \cdot e^{-k \cdot x/v} \quad (\text{éq. 23}) \text{ valable tout le long du barreau, sauf à son extrémité finale.}$$

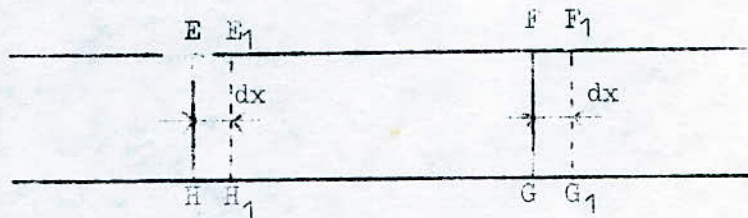


fig n° 39

Soient : $V =$ volume de la zone fondue = $E_1 F G H_1$

$EFGH$ position de la zone chauffante, à l'instant (t) , quand le volume x a été congelé

$E_1 F_1 G_1 H_1$: position de la zone chauffante, à l'instant $(t + dt)$, quand le volume $(x + dx)$ est congelé.

à l'instant (t) , la masse du soluté dans la zone $(E F_1 G_1 H)$ est :

$$M_1 = V C_1 + C_0 \cdot dx$$

quand la zone fondue occupe $E_1 F_1 G_1 H_1$, la masse du soluté dans le volume $(E F_1 G_1 H)$ devient : $M_2 = C \cdot dx + (C_1 + dC_1) \cdot V$

où dC_1 = variation de la concentration en soluté dans le liquide, quand la zone fondue est déplacée de $EFGH$ à $E_1 F_1 G_1 H_1$. Le bilan de matière en soluté donne $M_2 = M_1$, soit :

$$V \cdot C_1 + C_0 \cdot dx = C \cdot dx + (C_1 + dC_1) \cdot V \quad (\text{éq. 29})$$

En y injectant l'équation (25), on obtient :

$$V \cdot C_1 + C_0 \cdot dx = K \cdot C_1 \cdot dx + (C_1 + dC_1) \cdot V$$

$$\text{donc : } (K C_1 - C_0) \cdot dx = - V \cdot dC_1$$

d'où $\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC_1}{K C_1 - C_0} = - \int_0^x \frac{dx}{V}$, en réalisant cette intégration, on obtient :

$$x = -\frac{V}{K} \cdot \ln \frac{K C_1 - C_0}{C_0 (K - 1)}, \text{ donc : } x = \frac{V}{K} \ln \frac{C_0 (K - 1)}{C - C_0} \quad (\text{éq. 30})$$

soit $z = \frac{x}{V}$ = nombre de zones fondues solidifiées

Alors : $z = \frac{1}{K} \ln \frac{C_0 (K - 1)}{C - C_0}$, d'où $-Kz = \ln \frac{C - C_0}{C_0 (K - 1)}$

donc $\frac{C - C_0}{C_0 (K - 1)} = e^{-Kz}$, c.a.d. : $\frac{C - C_0}{C_0} = (K - 1) e^{-Kz}$

ou, $\frac{C}{C_0} - 1 = (K - 1) e^{-Kz}$. finalement, on aboutit à l'équation

$$\frac{C}{C_0} = 1 + (K - 1) \cdot e^{-Kz} \quad (\text{éq. 31})$$

Cette équation est applicable pour toutes les zones, excepté la dernière. Pour la dernière zone, soit ($a = \frac{L}{V}$) égal au nombre total de zones. Le nombre de zones fondues solidifiées quand la zone chauffante est à l'extrémité finale du barreau est : ($z = a - 1$)

Pour la dernière couche solidifiée, de concentration C^* , formée à partir du liquide de concentration C_1^* , telle que $K = C^*/C_1^*$, on a :

$(C^*/C_0) = 1 + (K - 1) e^{-K(a - 1)}$ obtenue en substituant z dans l'équation

(31), sachant que $C_1^* = C_0$.

Soit $f =$ l'enrichissement du bout du barreau $\Rightarrow f = \frac{C^*}{C_0}$, on a alors :

$$f = 1 + (K - 1) \cdot e^{-K(a - 1)} \quad (\text{éq. 32})$$

Après plusieurs passes : Reissant et lord, ont proposé une relation, pour n passes entre le flux de soluté entrant et sortant par rapport à la zone chauffante :

$$\frac{1}{K} dC_n(x) = C_{n-1}(x+1) - C_n(x) \quad dx \quad (\text{éq. 33})$$

où $C_n(x)$ = concentration du soluté dans le front de solide situé à une distance x , à la $n^{\text{ème}}$ passe

- méthodes industrielles : Parmi les méthodes industrielles de purification, appliquant ce procédé, citons :

* méthode à multipasses : on y utilise une série de zones de fusion, se déplaçant à travers le barreau, ou inversement. L'efficacité de la purification dépend du nombre de passes, cependant le rendement d'une passe

est inversement proportionnel au nombre de passes

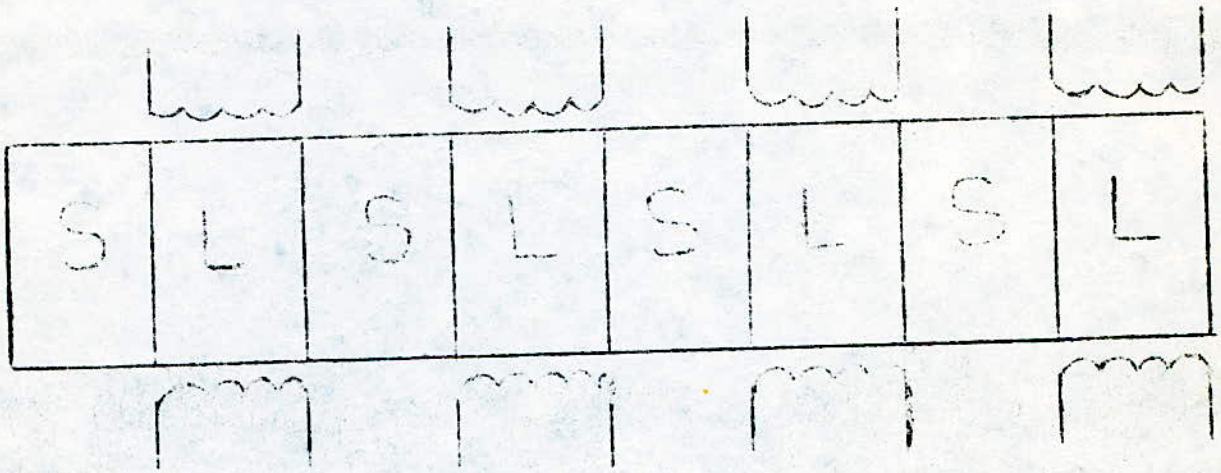


fig.n° 40

* méthode de raffinage en continu: on injecte continuellement de la charge fondue, au milieu du barreau, où elle se solidifie les zones chauffantes se déplacent le long du barreau. On obtient alors le soluté purifié à une extrémité et le solvant à l'autre extrémité.

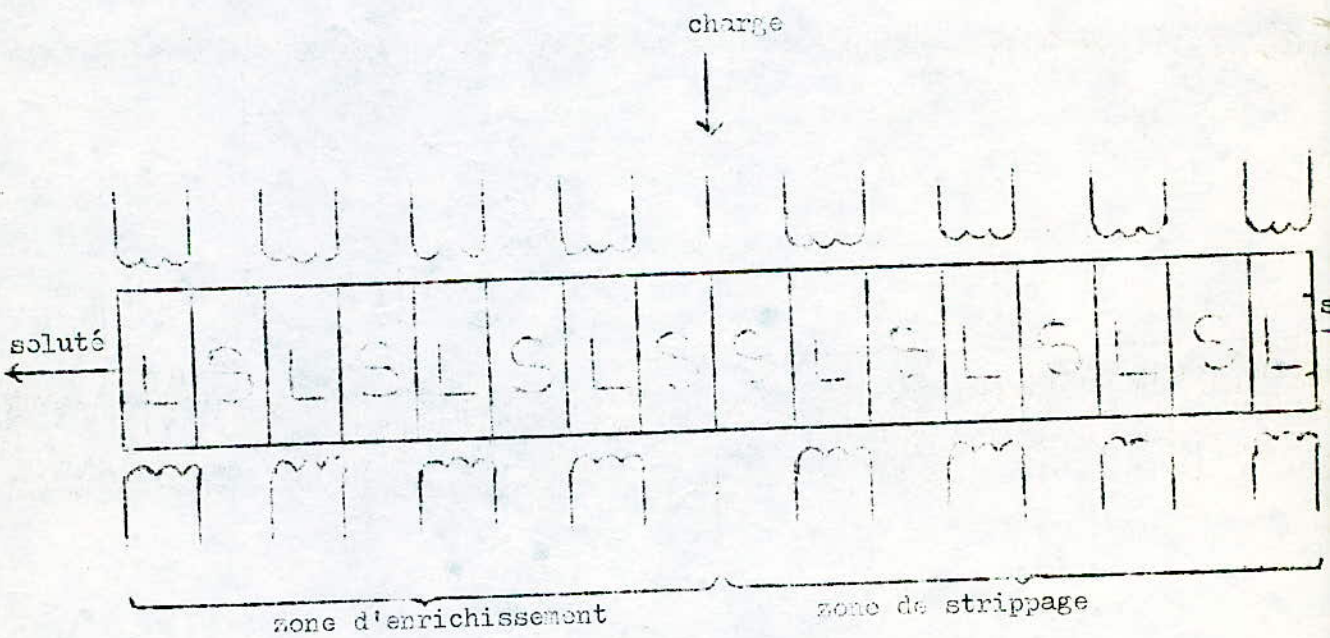
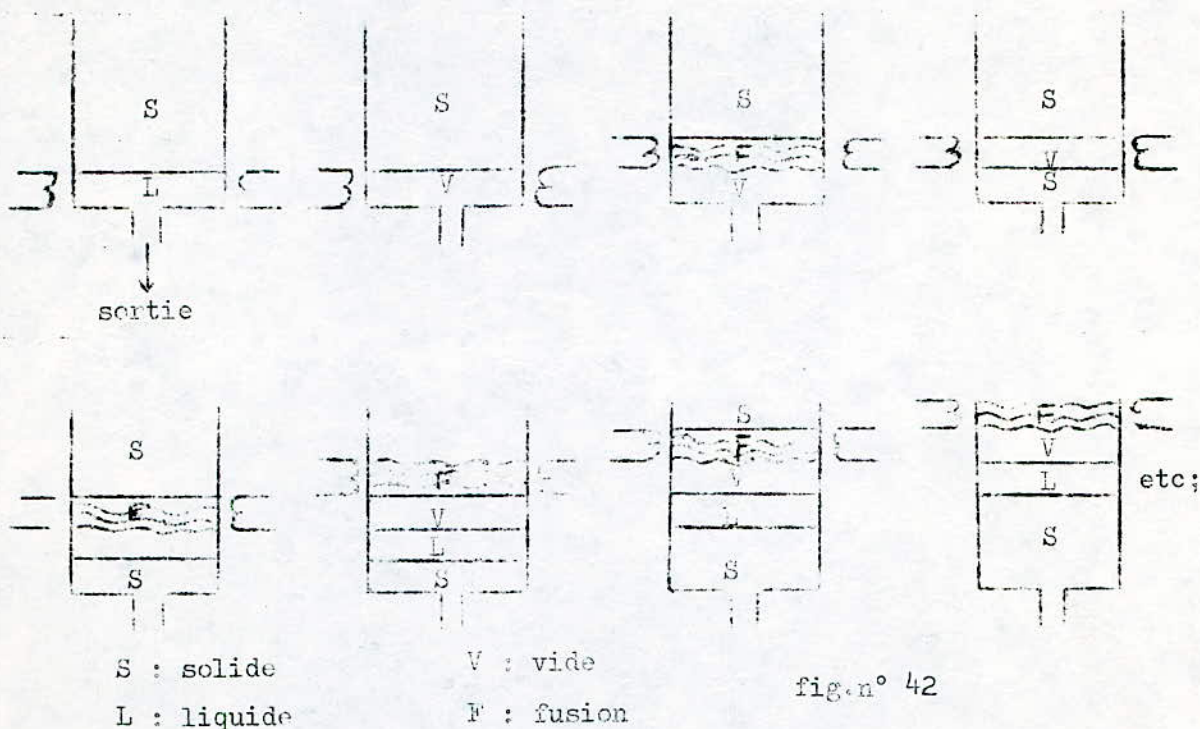


fig.n° 41

* méthode de raffinage en continu, avec zones vides. Hormis l'existence d'un vide entre le solide et le liquide, le principe est le même que le précédent. On dispose la charge fondue, dans un tube vertical où elle se solidifie. La zone chauffante agit d'abord sur la base de la colonne, le liquide obtenu s'écoule et soit par la sortie chauffée. Il se crée alors un vide en bas de la colonne. La zone chauffante remonte vers le solide, le liquide obtenu, s'écoule à cause du vide, vers le bas, où il se solidifie. La zone chauffante remonte et ainsi de suite (fig. n° 42)



L'avantage par rapport à la précédente méthode réside dans la rapidité relative de l'opération.

Industriellement, la colonne est constituée de deux tubes verticaux reliés

entre eux. La charge fondue arrive par le haut, le soluté (ou les impuretés) et le solvant, sortent respectivement par l'un et l'autre tube. Les vides se déplacent toujours dans le sens opposé au flux de matière. Alors si $T_1 > T_2$,

c'est à dire si le soluté (ou l'impureté) fond à une température plus élevée que celle du solvant, les zones chauffantes se déplacent dans le même sens que les vides, dans la zone d'enrichissement, et dans le sens opposé, dans la zone d'appauvrissement, et inversement si $T_1 < T_2$. (fig. 43)

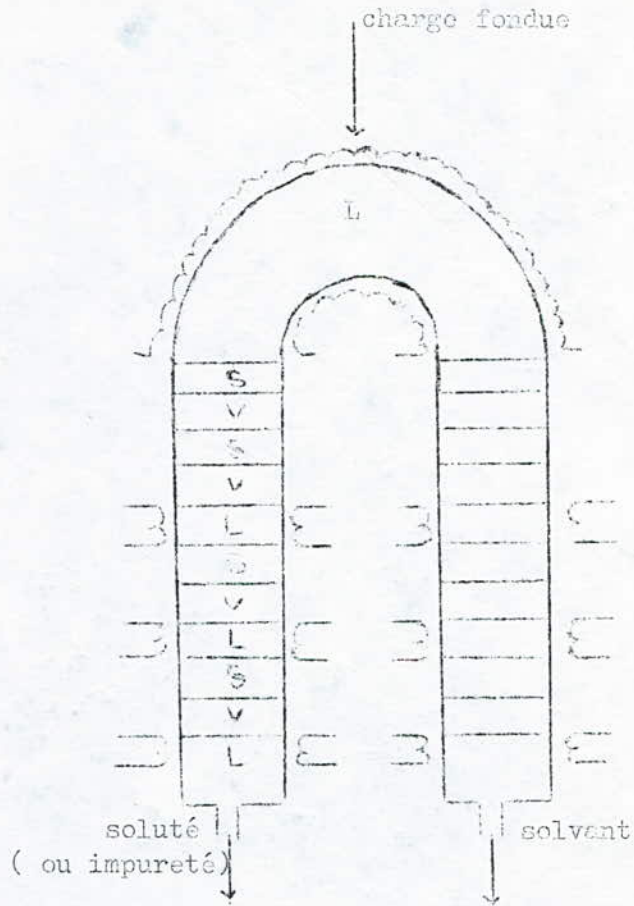


fig. n° 43

**2- CONCEPTION
ET
REALISATION**

2.1- Introduction :

Nous nous proposons, dans le cadre de cette étude, de concevoir un appareil de cristallisation fractionnée, susceptible de séparer un mélange de corps organiques, en des fractions plus ou moins pures de ses constituants.

Nous référant au principe de la distillation fractionnée des mélanges d'hydrocarbures, basé sur l'existence d'un gradient de température le long d'une colonne de séparation, et à notre précédente étude théorique de la solubilité, nous avons opté pour un système basé sur l'existence d'un gradient de température le long d'une colonne de cristallisation.

Soit un mélange de deux corps, A et B, cristallisant respectivement aux températures T_A et T_B , et introduit dans une colonne, dans laquelle existe un gradient de température, situé entre T_A et T_B . Deux possibilités se présentent.

- Gradient croissant, du bas vers le haut :

Soit $T_A > T_B$ alors le corps A, atteint la sursaturation plus rapidement que B. Il cristallisera donc en premier, et la solution s'appauvrira progressivement en A, s'enrichissant simultanément en B. Pour que la réparation puisse avoir lieu, il faudrait que les conditions hydrodynamiques permettent aux cristaux (A), de flotter au dessus de la solution liquide, dans la région proche de T_A . Auquel cas, le liquide serait refoulé progressivement vers la zone proche de B, et étant fortement enrichi en B, il **atteindrait la sursaturation** et cristalliserait. Dans ce cas, la gravité implique le mouvement à contre courant des cristaux A dans la solution.

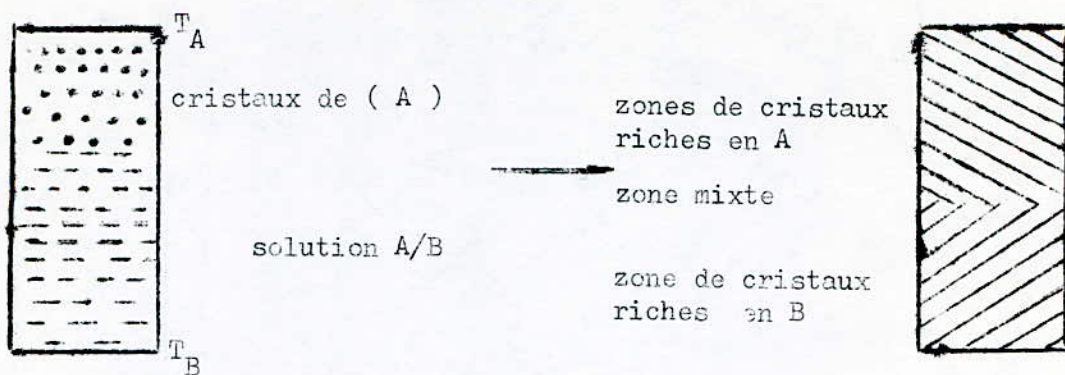


fig.n° 44

- Gradient décroissant du bas vers le haut :

Inversement dans ce cas, pour qu'une séparation puisse avoir lieu il faudrait que les conditions hydrodynamiques permettent aux cristaux (A) de tomber en bas de colonne. Alors le liquide serait progressivement refoulé vers le haut de la colonne, enrichi en B. Il atteindrait par conséquent la sursaturation et donnerait des cristaux (B), dans la région proche de T_B . Dans ce cas les cristaux (A) se déplacent à contre courant de la solution.

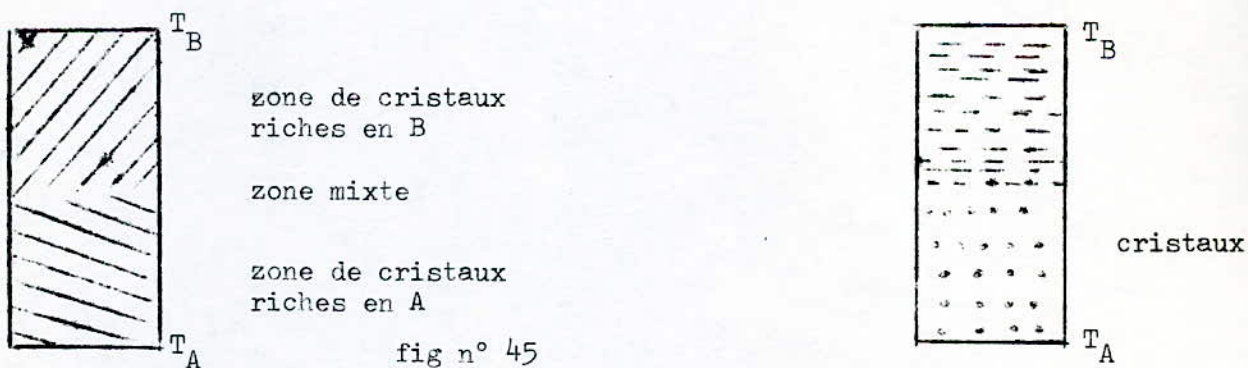


fig n° 45

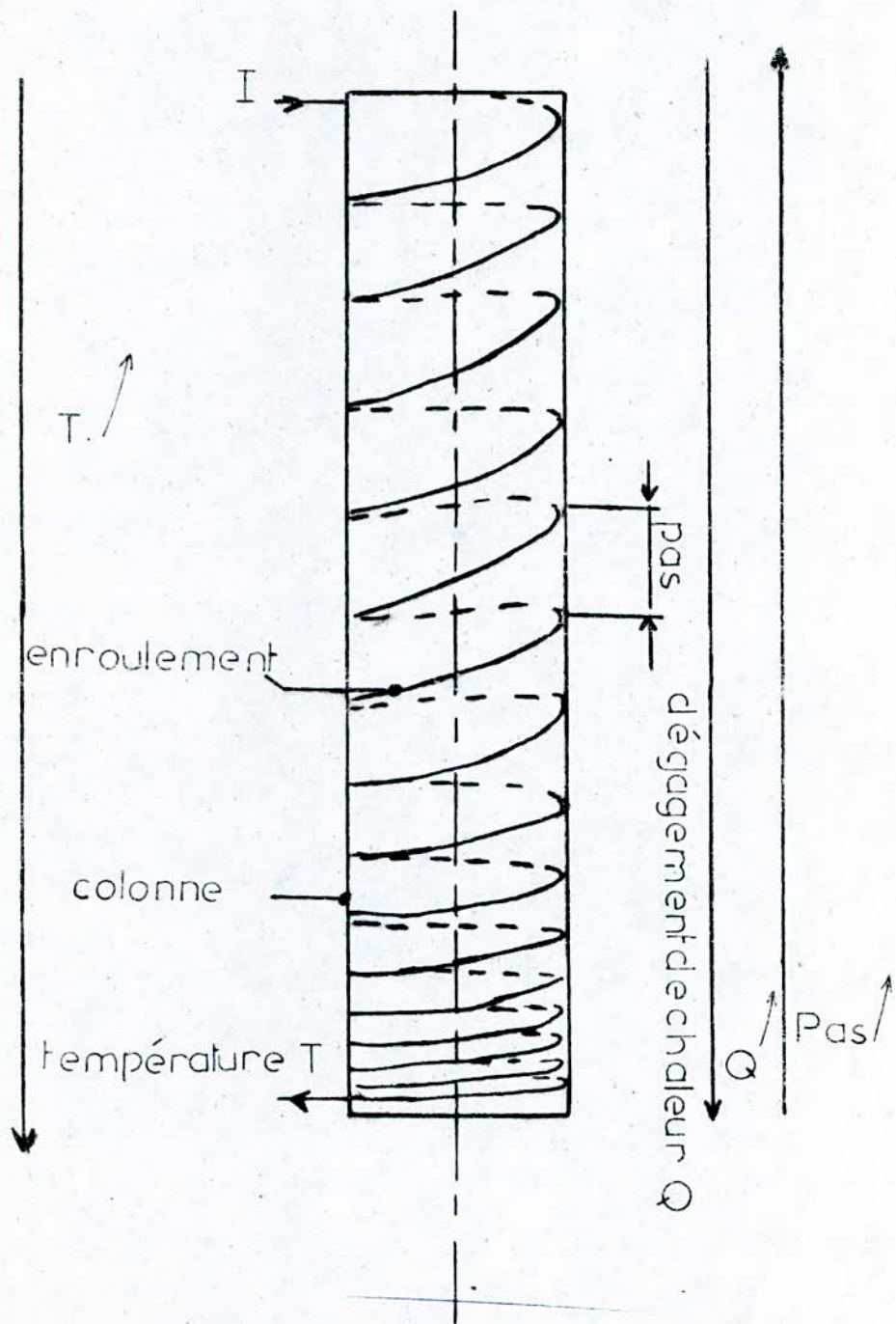


fig.n°46.a

En conclusion, nous pouvons dire que, pour réaliser une séparation optimale, du mélange, le gradient de température devrait être disposé de telle sorte que la température de cristallisation du corps donnant les cristaux les plus denses se trouve en bas.

2.2- Etude théorique de la conception :

Notre fractionnement se déroule en deux étapes successives.

+ Réalisation de l'opération de cristallisation fractionnée et obtention d'un barreau solide le long de la colonne.

+ Réalisation des opérations "Fusion - soutirage", successives, au niveau des différents étages de la colonne.

Notre étude se subdivisera donc en deux importantes parties :

+ Etude du circuit chauffant permettant la première étape

+ Etude du circuit chauffant, et du montage de la colonne, permettant la seconde étape.

2.2.1- Circuit électrique de fractionnement : Il se compose d'un enroulement chauffant, constitué d'une résistance (R), reliée à un transformateur variable de tension, lequel est relié à son tour, à une source de courant. L'enroulement disposé le long de la colonne (Schéma n°), est réalisé de telle sorte que les spires obtenues soient espacées d'un pas croissant régulièrement d'un côté à l'autre de la colonne. Par conséquent, les quantités d'énergie dégagées à chaque niveau de la colonne sont croissantes, dans le sens de la diminution du pas de l'enroulement. Sous réserve que la colonne soit constituée par un matériau peu conducteur de la chaleur il s'établit un gradient de température croissant, dans le même sens que la diminution du pas de l'enroulement. Pour une valeur de tension fixée grâce au transformateur variable de tension, l'échange de chaleur se poursuivant au cours du temps, le gradient de température évoluera, dans le sens croissant de ses valeurs. La rapidité de cette évolution croît avec la valeur de la tension (Schéma n°).

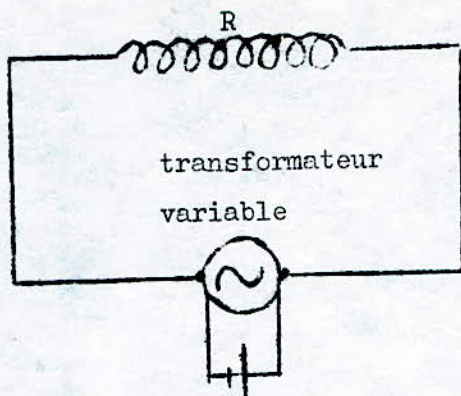
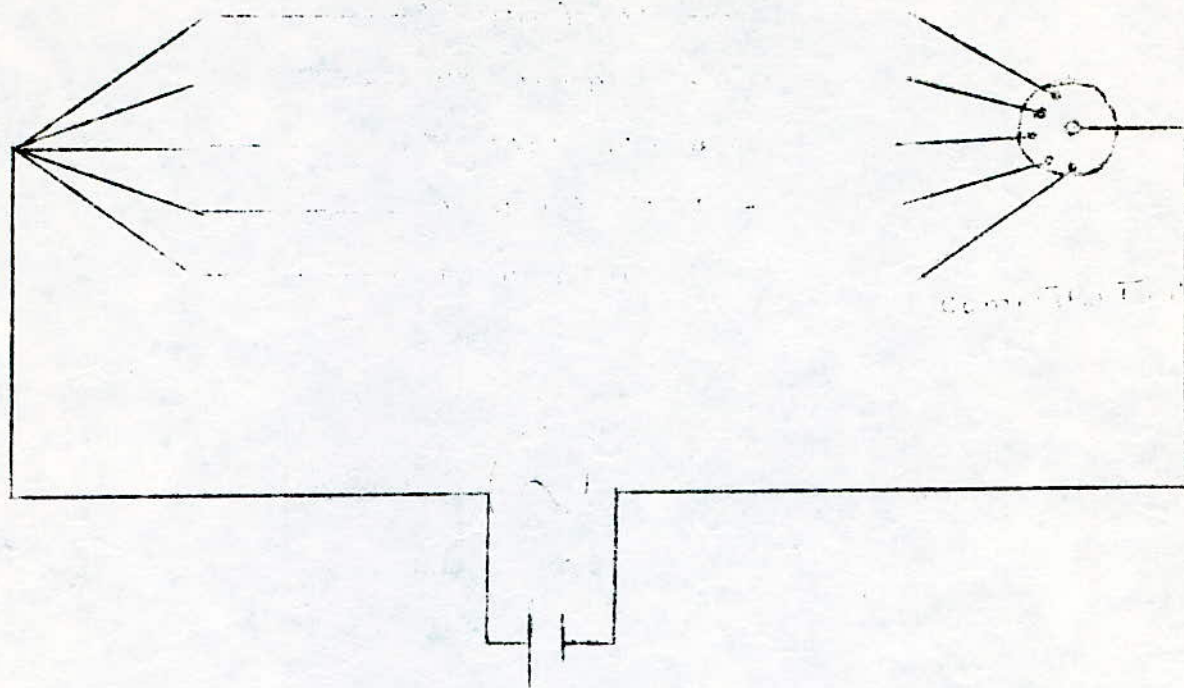


fig.n° 46

2.2.2- Etude des procédés de soutirage : Une fois la cristallisation fractionnée opérée, et le barreau solide formé, nous pouvons envisager l'étape du soutirage, laquelle peut être réalisée de deux principales manières :

+ En débouchant la colonne à l'air libre, le bout de barreau, en contact avec l'atmosphère fond et est recueilli, découvrant un nouveau bout, et ainsi de suite, le procédé est essentiellement discontinu.

+ En mettant en action un circuit de fusion, composé de différents enroulements simples chauffants, disposés aux différents étages, et reliés en parallèle, au transformateur, par l'intermédiaire d'un commutateur permettant de sélectionner la résistance à chauffer, donc l'étage où s'opère le soutirage. Ce procédé peut convenir pour une utilisation en continu.



sp ° 48

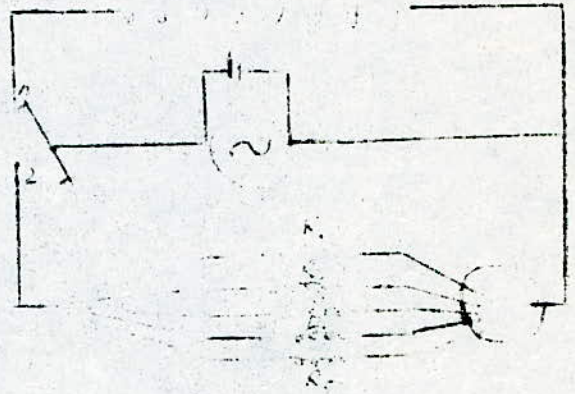
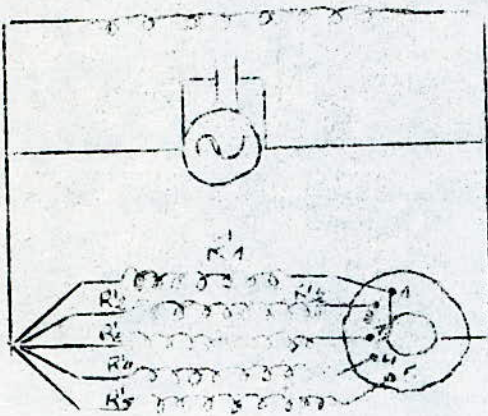
2.2.3- Différentes combinaisons possibles :

2.2.3.1- à colonne fermée, isolée : deux cas sont envisageables:

+ circuit de fractionnement et circuit de soutirage, fonctionnant alternativement :

l'interrupteur, à deux positions (1, et 2) permet de séparer les deux étapes de l'opération. Mis en position "1", c'est la résistance R du gradient qui est traversée par le courant, nous pouvons alors réaliser le fractionnement, puis par action sur le transformateur, diminuer la tension jusqu'à avoir un parfait barreau solide. Mis en position "2" le circuit de fractionnement n'est plus traversé par le courant et ne produit donc plus le chaleur, en actionnant alors le commutateur nous pouvons faire passer le courant à travers l'une des résistances du circuit de soutirage. Ainsi si c'est la résistance R_1 qui est traversée par le courant, l'énergie calorifique qui s'y dégagerait produirait la fusion de la portion de barreau solide située à l'étage "1" permettant ainsi le soutirage du liquide produit.

Et donc successivement par action sur le commutateur faire circuler le courant à travers R_2, R_3, \dots pour réaliser les soutirages au niveau des étages 2, 3 ...



ip ° 49

+ Circuit de soutirage et circuit de fractionnement fonctionnent simultanément :

Dans ce cas, nous mettons le commutateur sur la position "neutre" pour obtenir le fractionnement. Une fois le barreau solide obtenu, nous pouvons actionner le commutateur sur successivement les positions 1, 2, ... pour faire circuler le courant électrique à travers R_1, R_2, \dots , afin de faire fondre les portions de barreau solide situées successivement aux étages 1, 2... et recueillir les liquides produits à chaque opération.

L'avantage de ce procédé, est qu'il ne nécessite pas de gros enroulements de fusion, les résistances R' seraient réalisées dans des dimensions juste nécessaires pour fournir aux différentes portions du barreau solide, les énergies calorifiques équivalentes aux enthalpies de fusion de ces portions. Nous avons donc, comparativement au premier système, des économies d'énergie et de matière.

2.2.3.2 à colonne isolée ouverte à une extrémité : La colonne étant fermée, ainsi que l'interrupteur, la première étape consiste à obtenir le fractionnement puis le barreau solide, par action sur le transformateur variable de tension. L'interrupteur étant ouvert la seconde étape consiste à ouvrir la colonne par une de ses extrémités, et à recueillir successivement le liquide obtenu par suite de la fusion progressive, du barreau solide, par le bout en contact avec l'atmosphère. Parmi les avantages de cette méthode, citons la simplicité du montage et de la manipulation, cependant ce procédé est essentiellement discontinu.

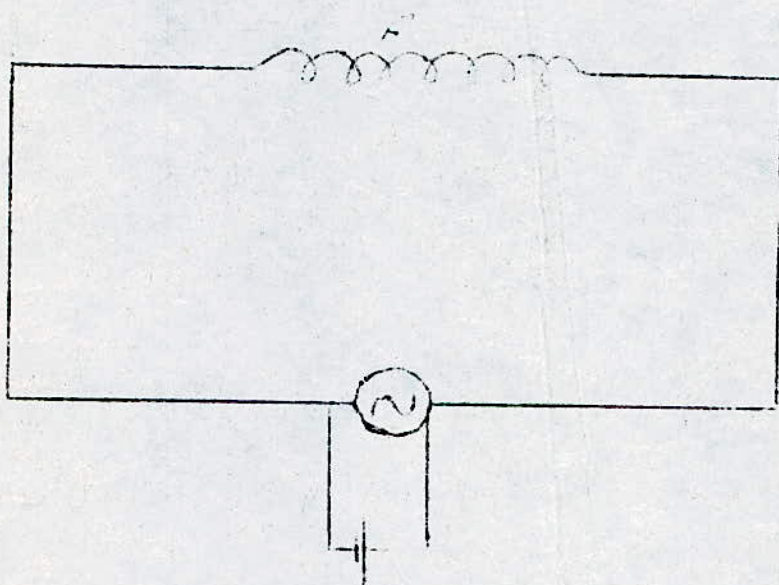


fig. n° 51

Notons que le tube de soutirage, dans les trois cas doit se situer à l'intérieur du gradient de température, afin de permettre au liquide soutiré de ne pas se solidifier. Dans le cas contraire; le liquide soutiré passerait à travers le réfrigérant, qui est à une température inférieure aux valeurs du gradient, et donc cristalliserait .

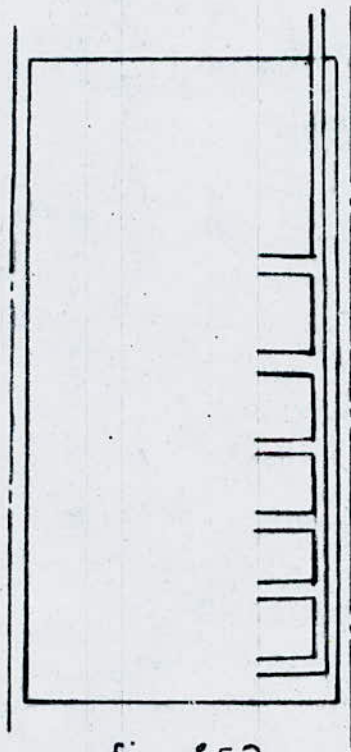
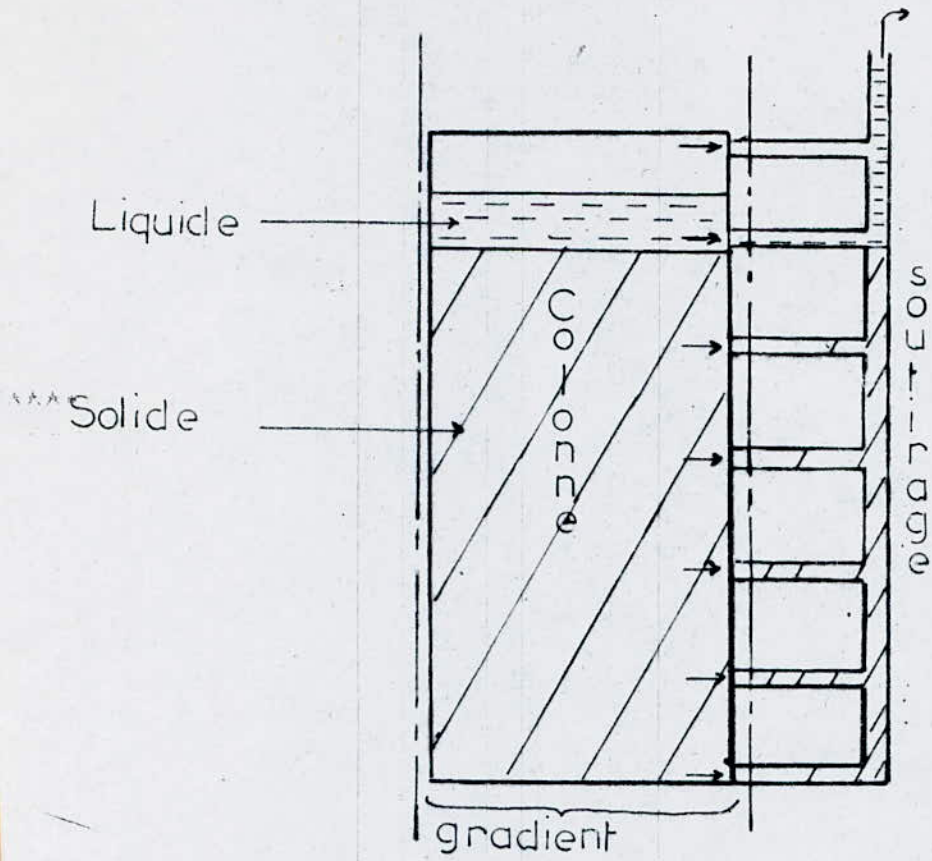


fig n° 52

Procédés de soutirage

2.3- Description de l'appareil conçu

Notre dispositif se compose de quatre parties :

- Une enceinte adiabatique
- Une colonne de fractionnement
- Un système électrique de fractionnement - soutirage
- Un système de mesure de températures.

2.3.1- Description détaillée des différentes parties :

2.3.1.1- L'enceinte adiabatique : c'est un vase Dewar, destiné à contenir la colonne de fractionnement munie du système de soutirage, ainsi que la liquide réfrigérant. Nous en avons conçu et réalisé deux (02).

- Un vase Dewar de capacité moyenne (960 cm^3), constitué par un assemblage de deux tubes en laiton, concentriques, respectivement soudés à deux plaques circulaires de même nature, et séparés par une rondelle en procelaine fixée entre ces deux plaques. Une rondelle en "Plexiglass", collée entre les deux tubes à l'autre bout, ferme l'ensemble. Le tube extérieur est percé d'un trou où est soudé un petit tube servant à réaliser le pompage de l'air existant entre les deux tubes principaux. Un troisième tube, plus grand en laiton, soudé à une plaque circulaire de même nature, sert de couvercle extérieur. Entre ce couvercle, et le vase Dewar est uniformément entassée de la laine de verre ainsi qu'un grand bouchon en caoutchouc par le haut. Les soudures ont été effectuées à l'"étain", et le collage à l'"araldite". Le petit tube servant au pompage est relié à une pompe par l'intermédiaire d'un tube en polystyrène. Le pompage, réalisé au début de chaque série de fractionnement, permet d'obtenir un vide relativement poussé lequel sert à éliminer le transfert de chaleur par convection entre les deux tubes du vase Dewar ; le calorifugeage à la laine de verre sert à éliminer le transfert de chaleur par conduction, entre le milieu extérieur et le tube extérieur du vase Dewar. Enfin, une couverture, en papier aluminium, permet de diminuer considérablement le transfert de chaleur en réfléchissant le rayonnement venu de l'extérieur (Fig n°).

- Un vase Dewar de grande capacité (15 l), constitué d'un récipient en verre à double paroi, les faces en regard sont argentées et un vide poussé existe entre elles. L'absence de gaz empêche le transfert de chaleur par convection, entre le milieu extérieur et l'intérieur du récipient. La surface argentée rayonne peu et réfléchit le rayonnement venu de l'extérieur. Enfin le verre est un mauvais conducteur, et permet donc d'éliminer le transfert de chaleur par conduction. (Fig n°)

2.3.1.2- La colonne de fractionnement : c'est une colonne en "Pyrex", capable de résister à de grands écarts de température. Elle comporte des étages et des sorties de soutirage. Nous avons d'abord conçu et réalisé une colonne simple, prototype, dépourvue de sorties de soutirage, et comportant une série de tamis disposés sur des rondelles en acier, lesquelles sont fixées par soudeuse à la brasure de cuivre, le long d'une tige en acier ; le soutirage se faisant à colonne ouverte (CF 2.2.3.2) Par la suite nous avons conçu et réalisé deux colonnes destinées à des procédures différentes.

-Une colonne comportant une série de tamis disposés sur des rondelles en "Pyrex", lesquelles sont collées avec de l'araldite, le long d'un tube de soutirage en "Pyrex", des trous équidistants, sont réalisés, sur ce tube, juste au dessus de chaque tamis, et servent de sorties de soutirage.

Le soutirage est réalisé, dans cas à colonne fermée (CF 2.2.3.1).
(Fig n°)

-Une colonne formée par une série de tubes. Chaque tube comporte un rodage intérieur dans sa partie supérieure, et un rodage extérieur dans sa partie inférieure. Les rodages permettent les jonctions successives des tubes. Chaque tube comporte en outre une tubulure de soutirage. Le tube inférieur de la colonne est fermé par le bas. Cette colonne peut être utilisée de deux principales manières :

+ en discontinu : les tubulures sont obstruées par des bouchons en polystyrène, la colonne étant introduite dans une colonne support en Pyrex contenant un corps à plus bas point de fusion que le mélange à fractionner. Sur cette colonne support est monté le circuit électrique de fractionnement (CF 2.2.3.2)

A interrupteur ouvert, l'ensemble est plongé dans le Dewar contenant le liquide réfrigérant. Une fois le bain contenu dans la colonne support, et la solution à fractionner solidifiés, nous fermons l'interrupteur, et augmentons graduellement la tension, un gradient de température s'établit alors dans le bain et par la suite dans la solution. Une fois le fractionnement obtenu un barreau solide est formé à l'intérieur de la colonne, alors que le bain est encore liquide. Nous retirons alors l'ensemble, versons le bain dans une fiole, et récupérons la colonne que nous séparons en ses différentes parties, retirons les bouchons et recueillons les fractions obtenues (Fig n°)

+ en semi continu, les tubulures de la colonne sont reliées à un tube de soutirage par l'intermédiaire de jonctions en polystyrène. L'ensemble est plongé dans une colonne support contenant un bain à plus bas point de fusion que le mélange à fractionner. Le fractionnement est obtenu comme précédemment, cependant que le soutirage s'effectue à colonne fermée (CF 2.2.3.1). (Fig n°)

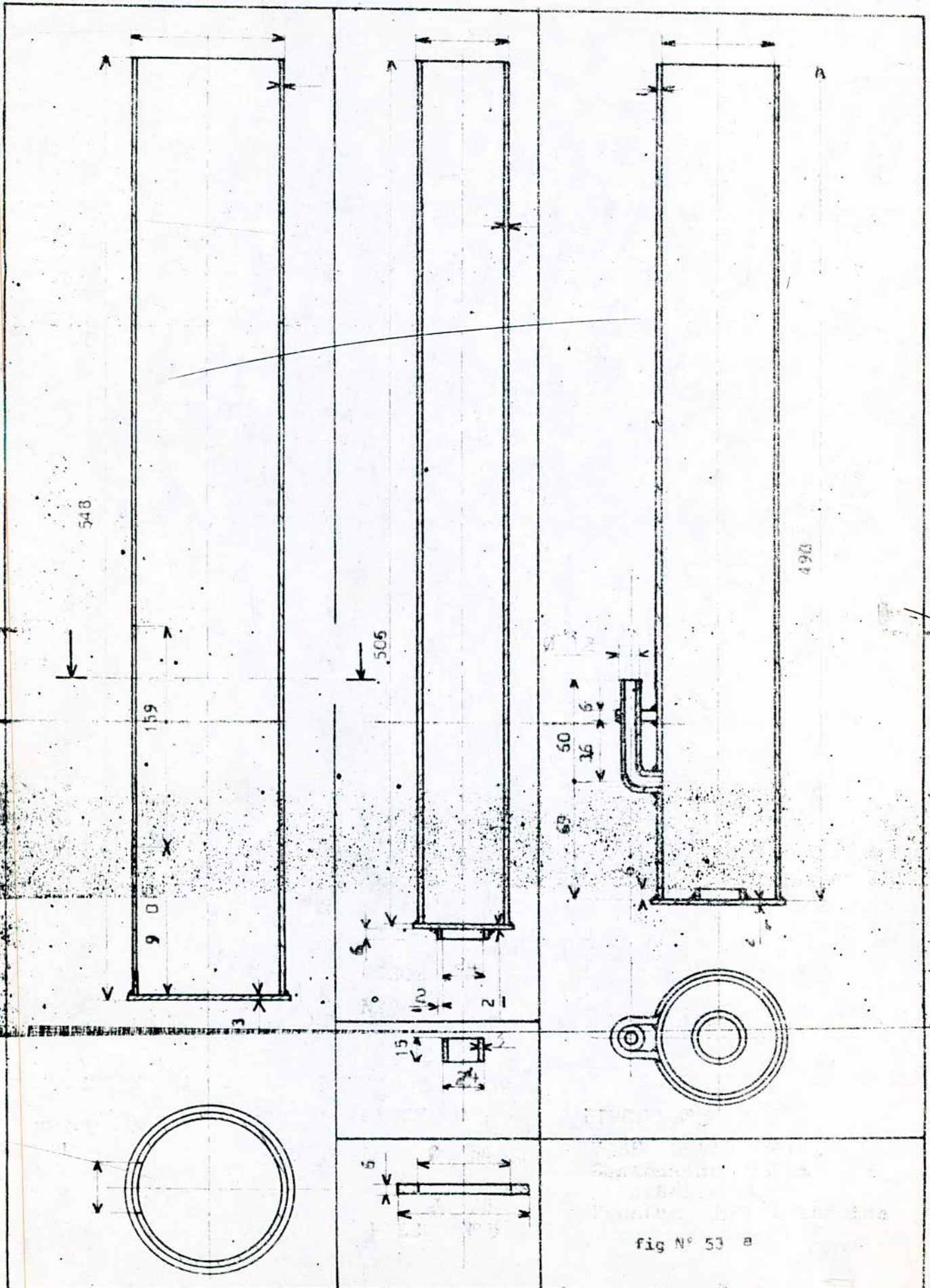
2.3.1.3- Le système électrique de fractionnement - soutirage :

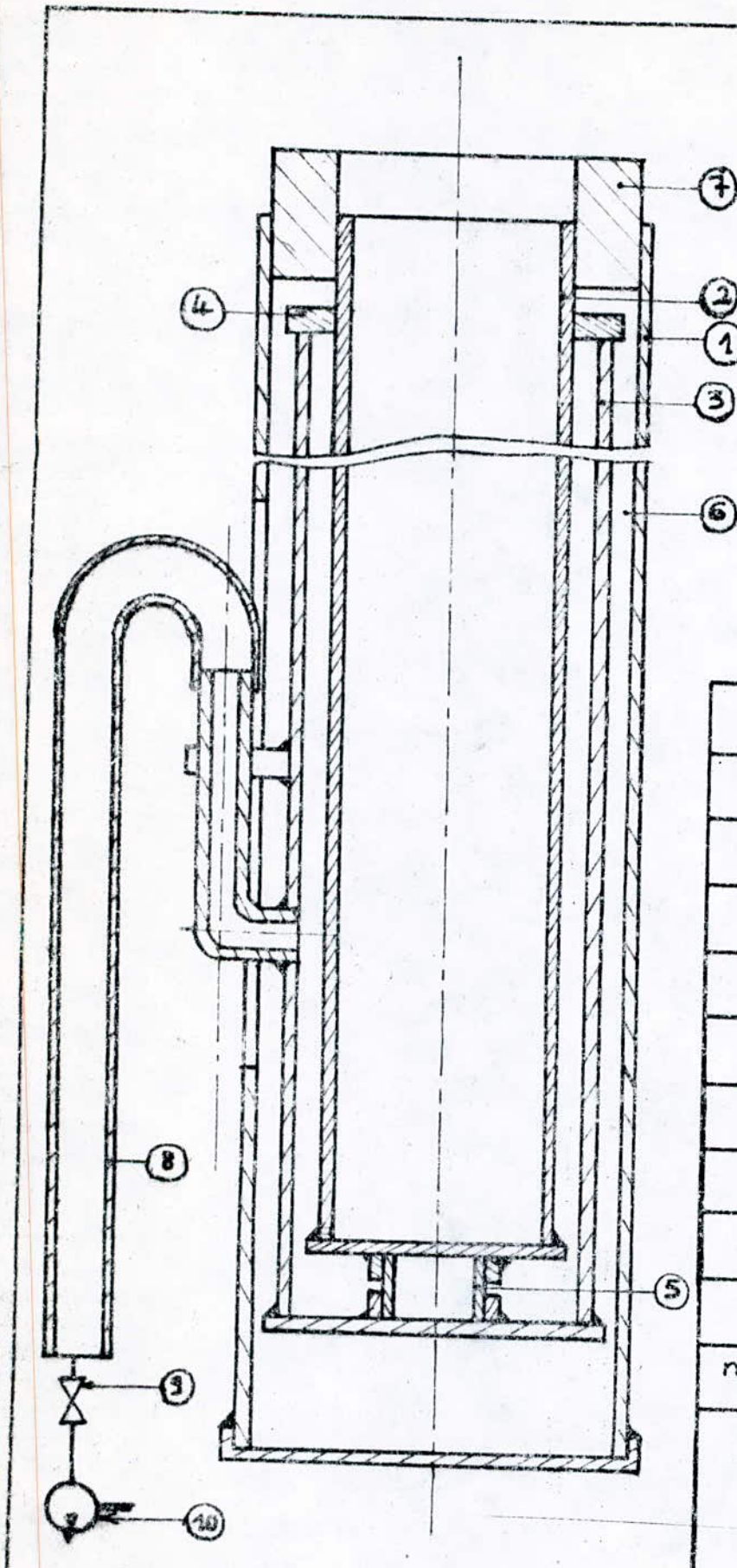
(cf 2.2.3) Les résistances chauffantes (Thermocaux), sont constituées par un filament à forte résistivité, à travers lequel passe le courant électrique, et isolé électriquement, de l'extérieur par une gaine spéciale.

Pour réaliser le montage électrique, nous dénudons les extrémités des résistances et les relient à des fils de cuivre isolés par l'intermédiaire de raccords en cuivre .

Les raccords sont recouverts de colle (araldite), pour l'isolation.

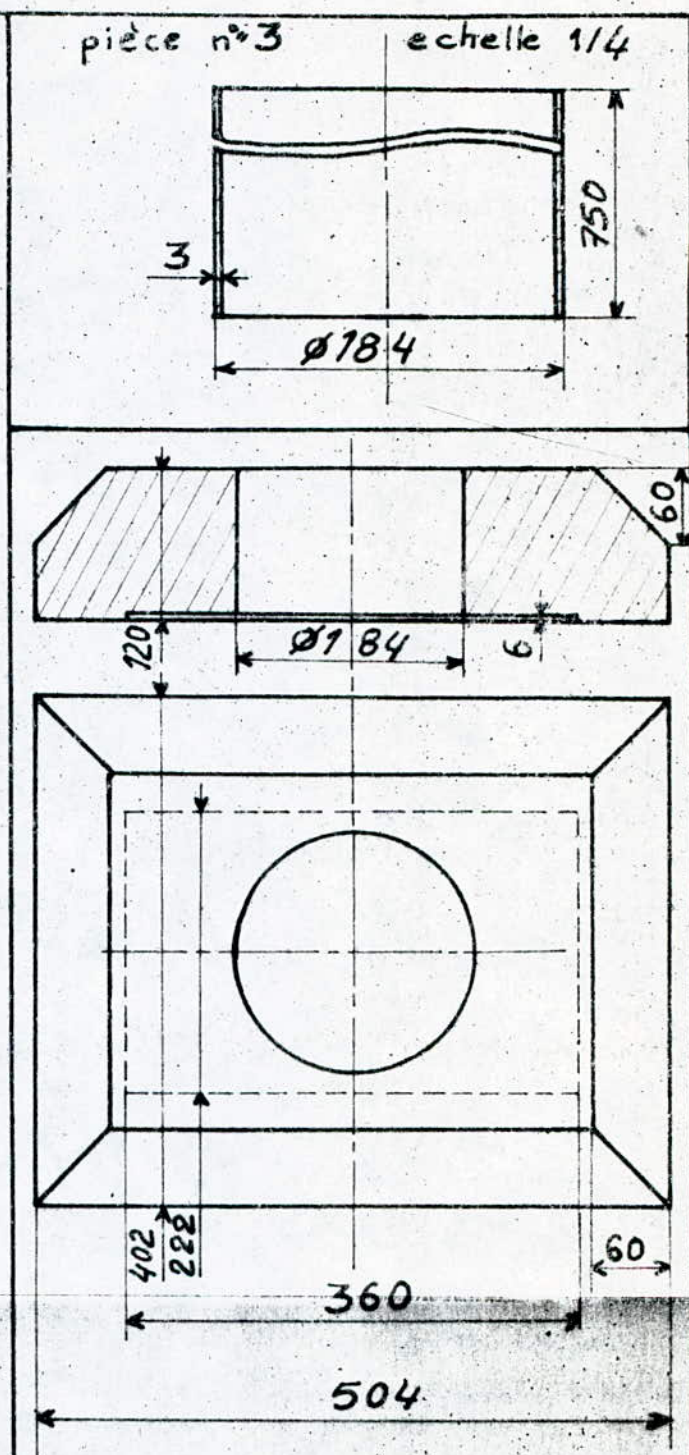
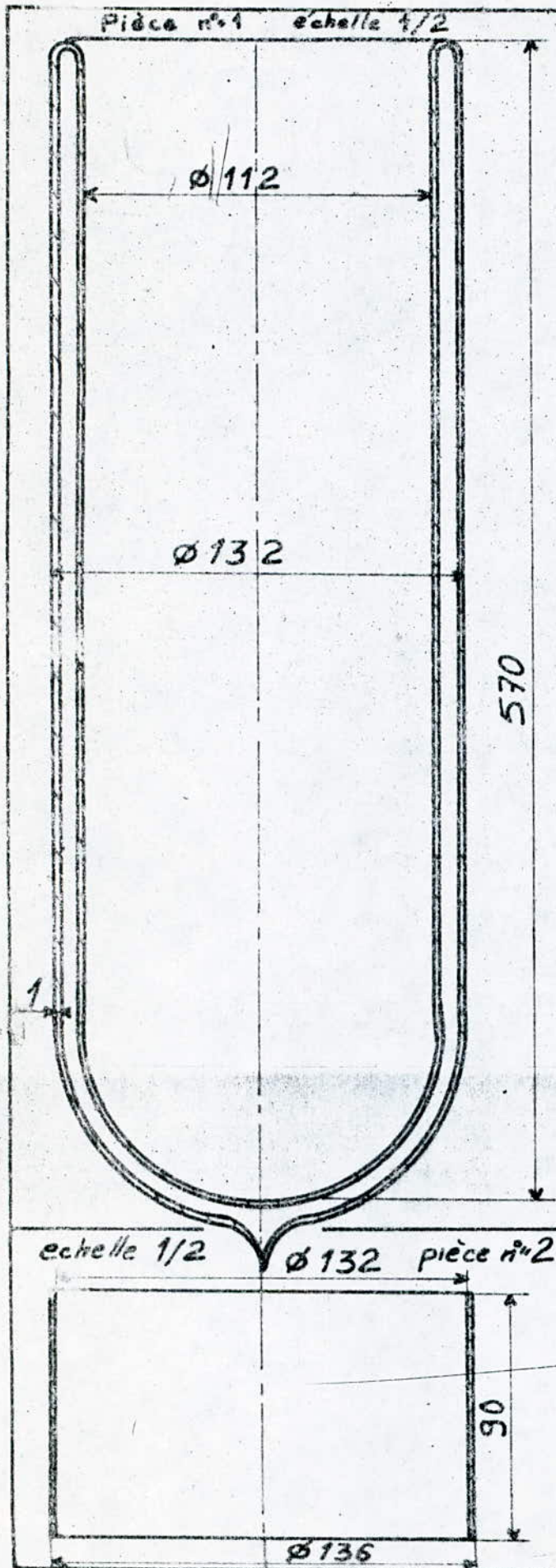
2.3.1.4- Le système de mesure de températures : Nous avons utilisé deux thermocouples (Fer-Constantan), reliés par un commutateur, à un enregistreur de tension. L'un des thermocouples est plongé dans le réfrigérant, et permet de mesurer la température de celui-ci afin de permettre sa régulation ; tandis que l'autre thermocouple est plongé dans le tube de soutirage, et permet d'obtenir la température de fusion à chaque étage, et de suivre l'évolution de la température de la solution à chaque niveau.





10	Pompe à vide	
9	Vanne	Laiton
8	tube	polystyrène
7	bouchon	Caoutchouc
6	Calorifugeage	Laine de verre
5	rondelle	Céramique
4	rondelle	plexiglass
3		Laiton
2		"
1		"
n°	Désignation	matière

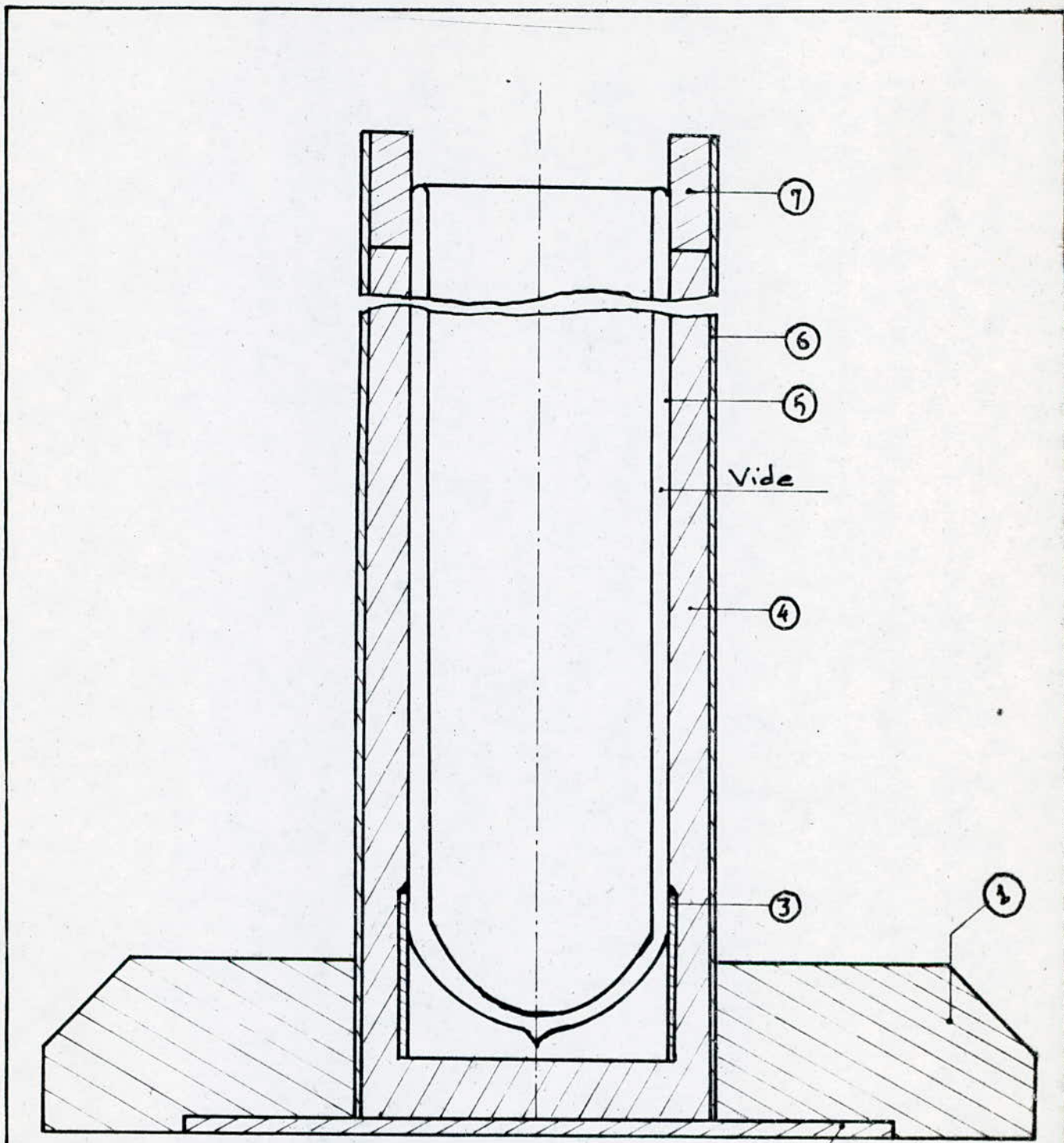
Vase Dewar n° 1
 Dessin d'ensemble
 échelle 2/3 Fig N° 536



Pièce n°4 échelle 1/6

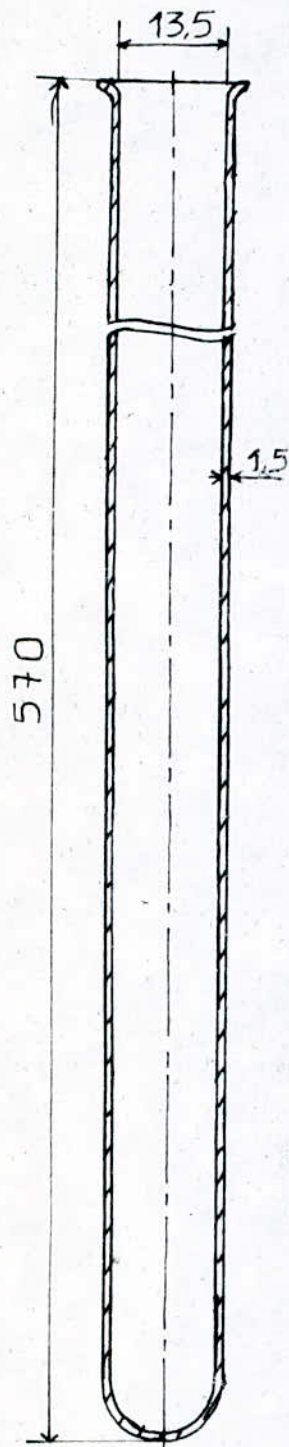
Vase Dewar n°2
Contenance 15ℓ

Dessins de définition
Fig n° 54.a

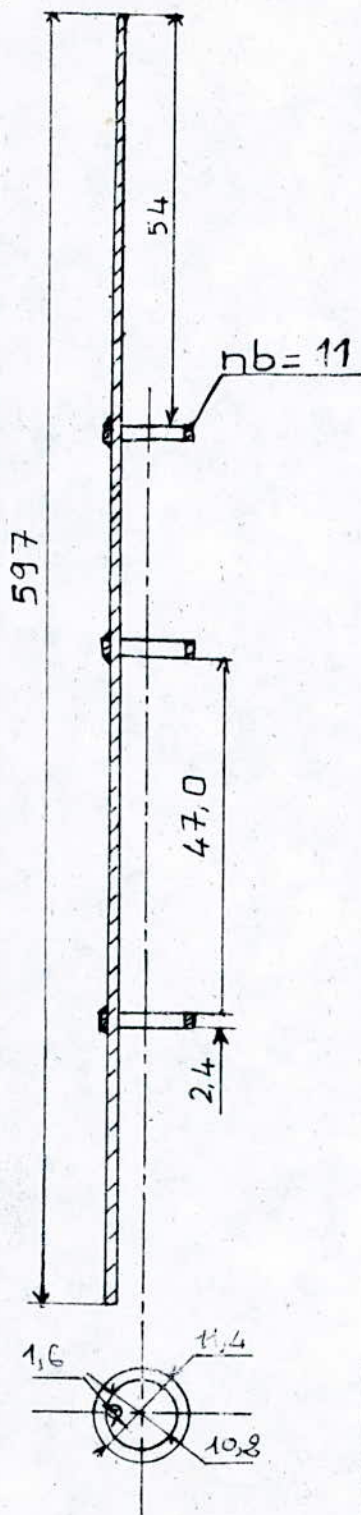


7	bouchon	polystyrène
6	tube	polystyrène
5	Dewar	pyrex
4	Calorifugeage	laine de verre
3	Support - Dewar	acier
2	Couvercle	Contre-plaqué
1	Socle	polystyrène
n°	Désignation	matière

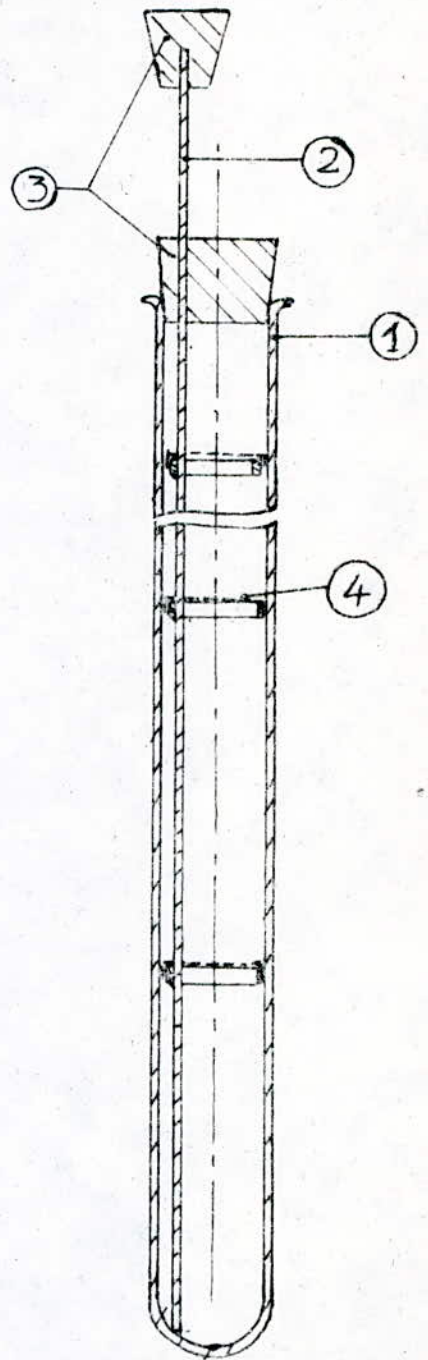
Vase Dewar n° 2
 Echelle 1/3 Fig n° 54.b
 Dessin d'ensemble



Pièce n° 1



Pièce n° 2



4	tamis	Acier
3	bouchons	Liège
2	support	acier
1	Colonne	Pyrex
n°	Designation	matière

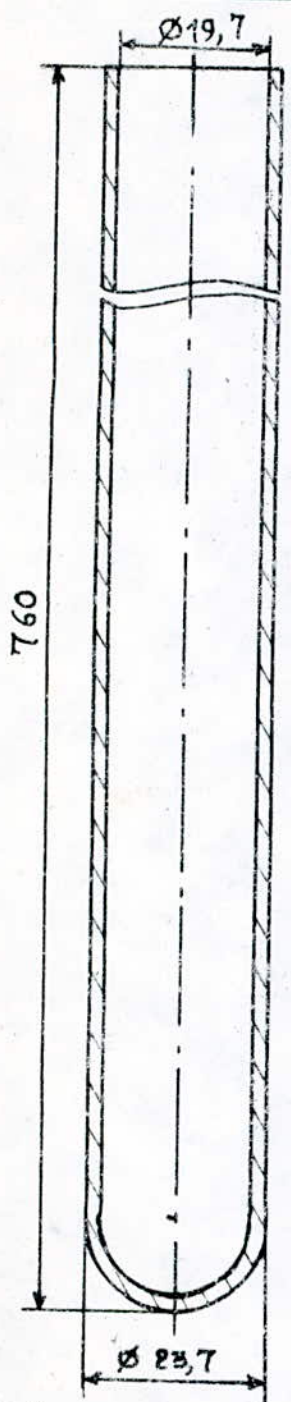
Colonne prototype (n° 1)
 Dessins de définition
 échelle 1

Fig n° 55

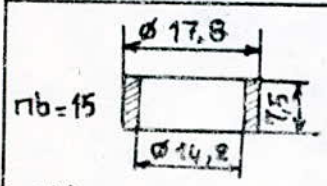
Colonne n° 1

Dessin d'ensemble

Echelle 1



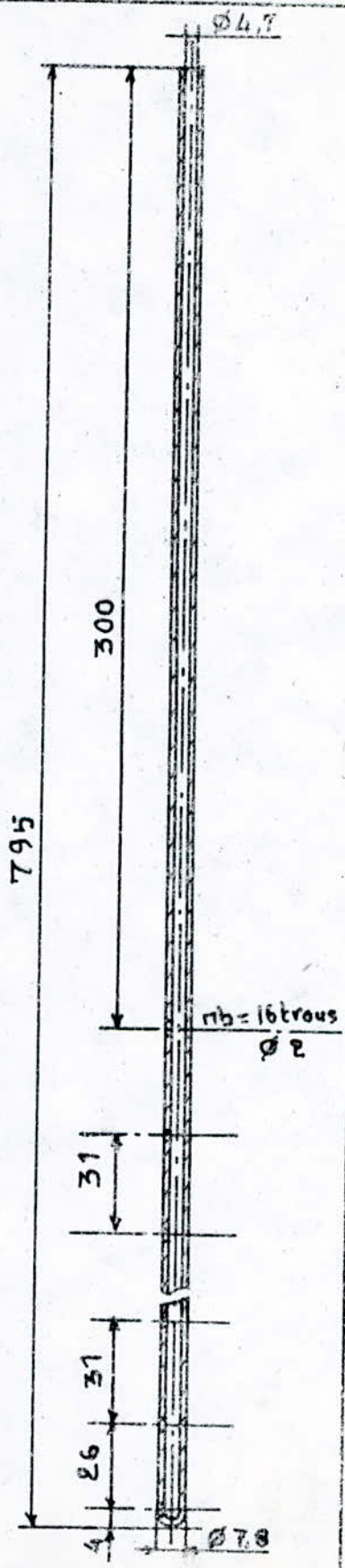
Pièce n°1
échelle 1



Pièce n°3
échelle 1

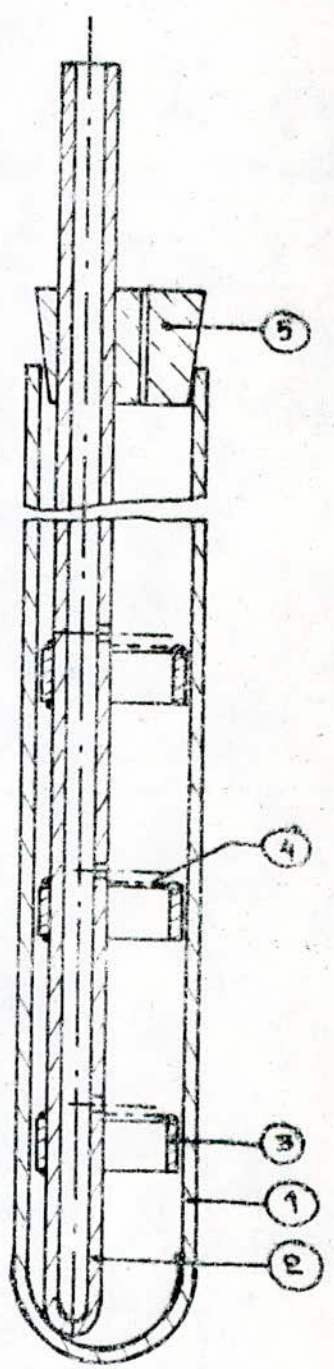
colonne n° 2

Dessins de dé finition



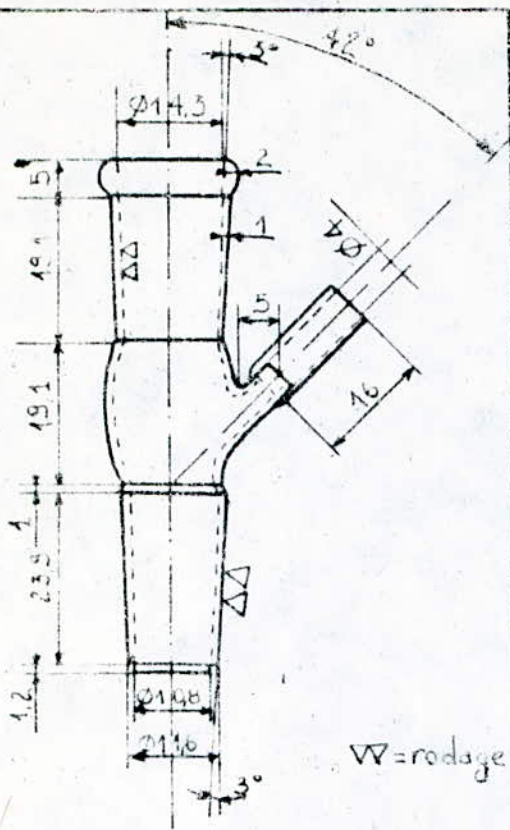
Pièce n°2 échelle 1/2

Fig n° 56

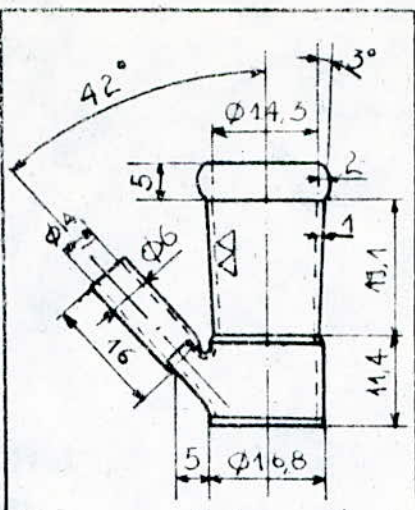


5	bouchon	polystyrène
4	ta mis (200%)	acier
3	rondelle	Pyrex
2	tube de soudage	Pyrex
1	colonne	Pyrex
n°	Désignation	matière

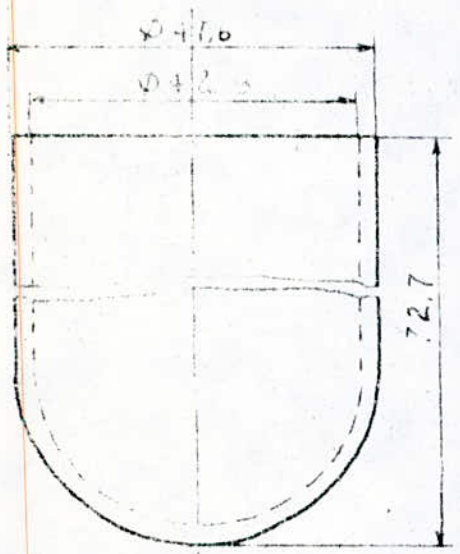
Colonne n° 2
Dessin d'ensemble
échelle : 1



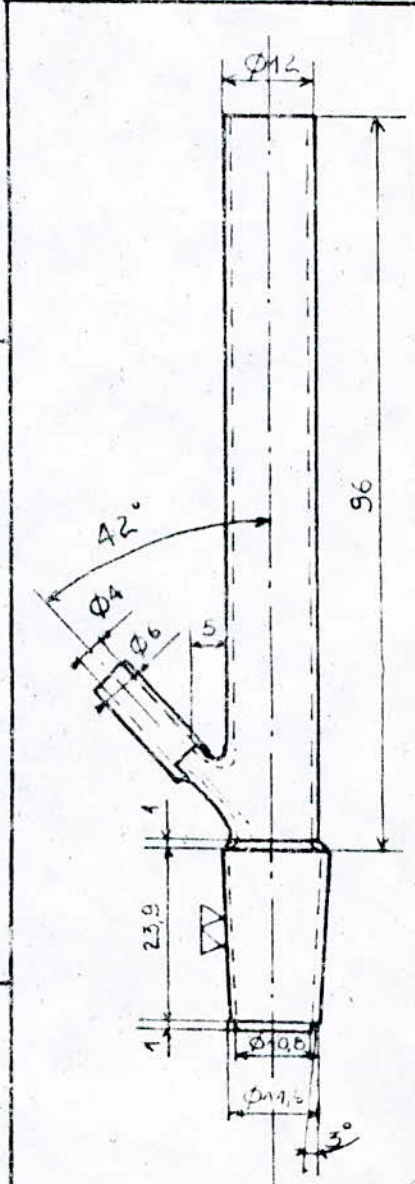
piece n°1 nb = 8



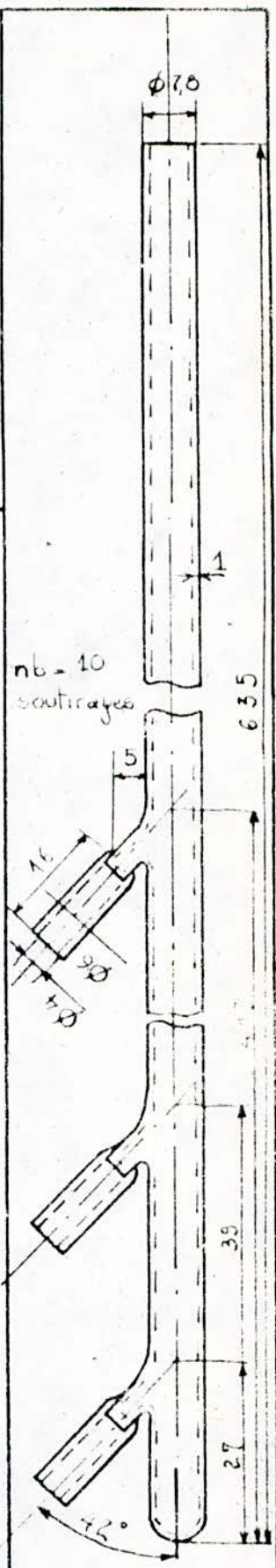
piece n°3 nb=1



piece n°2 nb = 1

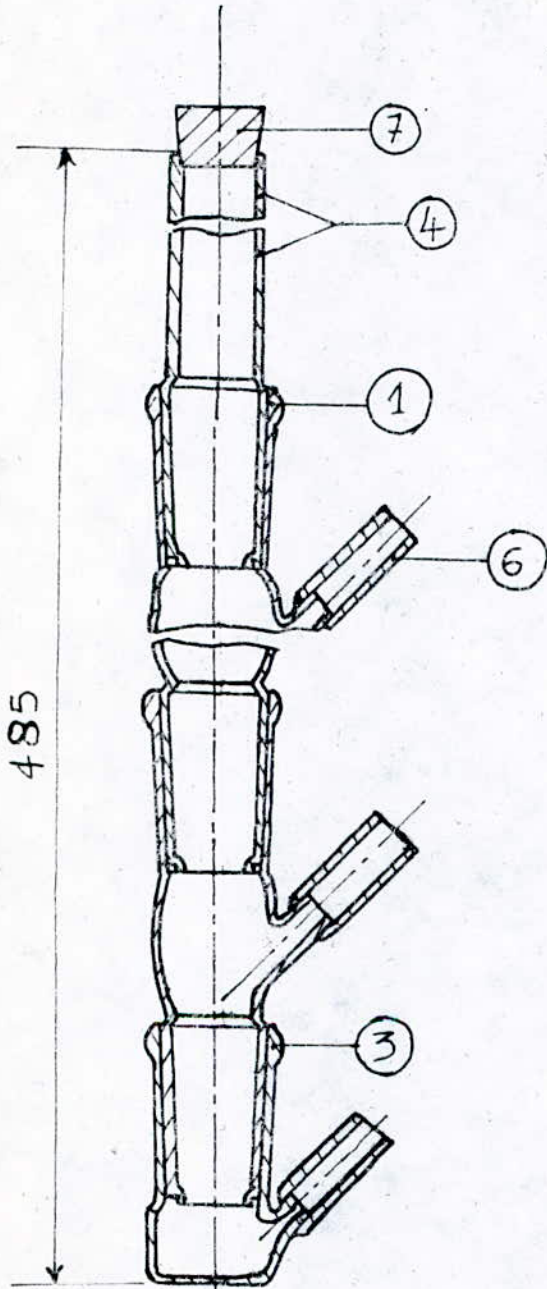


piece n°4



piece n°5

Colonnes n° 3 & 4
 Echelle : 1
 Dessins de définition

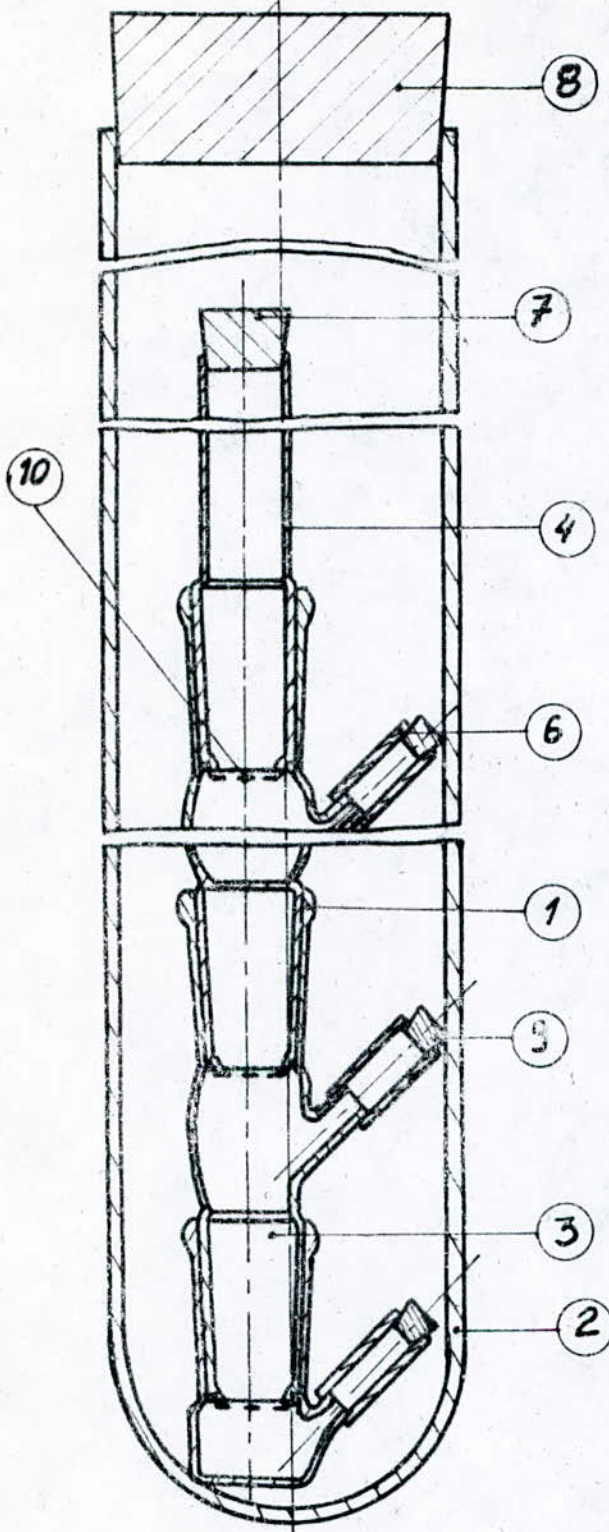


7	1	bouchon	polystyrène
6	10	tubulure	polystyrène
4	1		pyrex
3	1		pyrex
1	8		pyrex
n°	nb	Désignation	matière

colonnes n° 3 et 4

Dessin de montage
de la colonne

Echelle 1

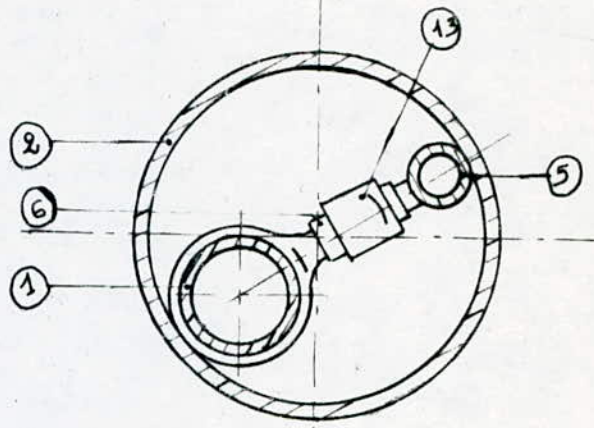
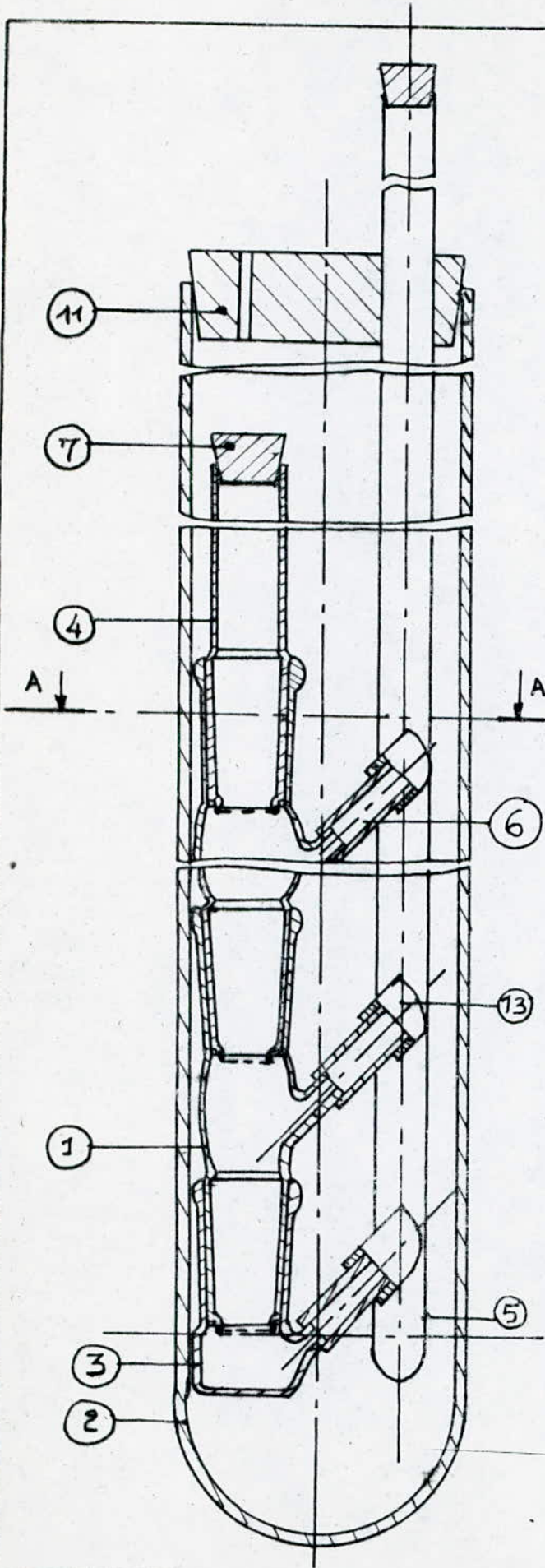


10	9	tamis (200µm)	acier
9	10	bouchon	polystyrène
8	1	" "	" "
7	1	" "	" "
6	10	tubulure	" "
4	1	" "	pyrex
3	1	" "	"
2	1	" "	"
1	8	" "	"
n°	nb	Désignation	matière

Colonne n° 3 Fig n° 57
Echelle 1

Dessin d'ensemble

Coupe AA

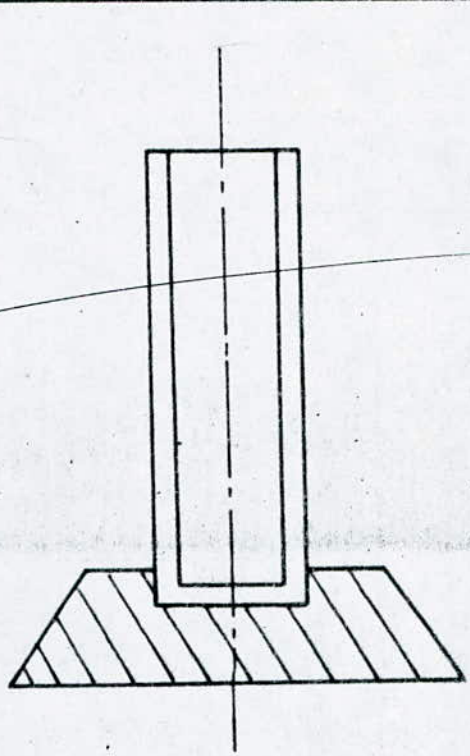


13	10	tubulure	polystyrène
12	1	bou chon	"
11		bou chon	"
10	9	tamis (200 μ m)	acier
7	1	bou chon	polystyrène
6	10	tubulure	"
5	1	tube de soutirage	pyrex
4	1		"
3	1		"
2	1		"
1	8		"
n°	nb	Désignation	matière

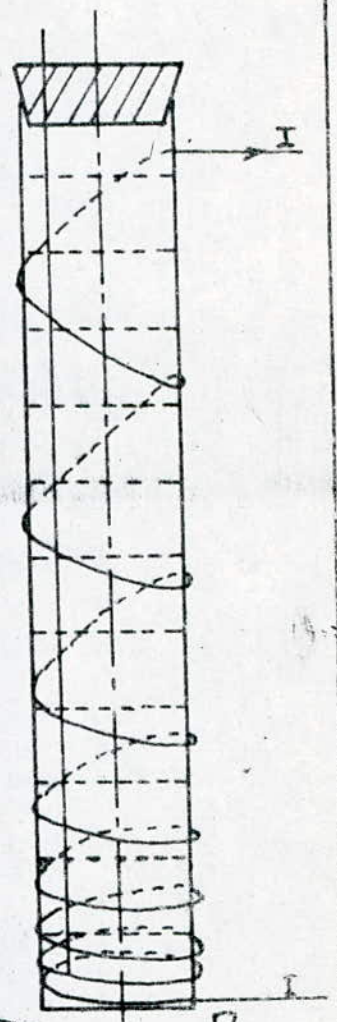
Colonne n°-4
 Dessin d'ensemble
 Echelle 1 Fig n°50



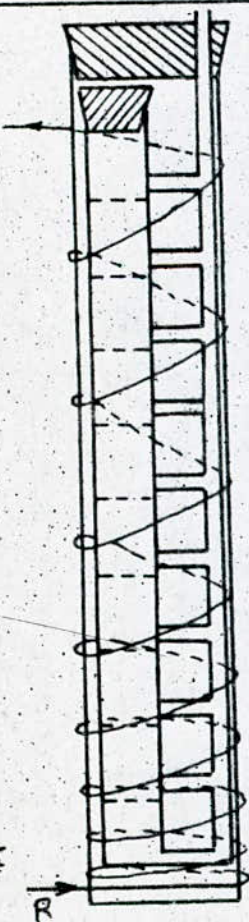
Vase Dewar n°1



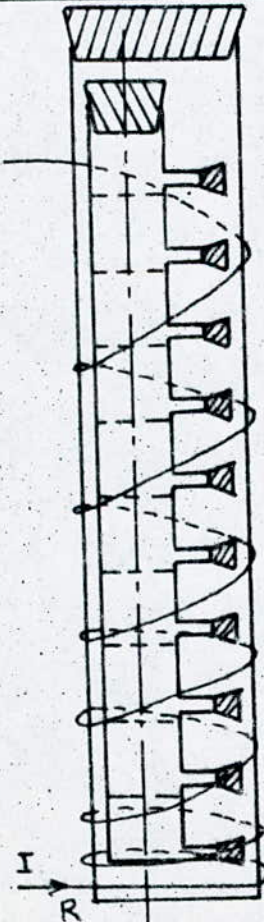
Vase Dewar n°2



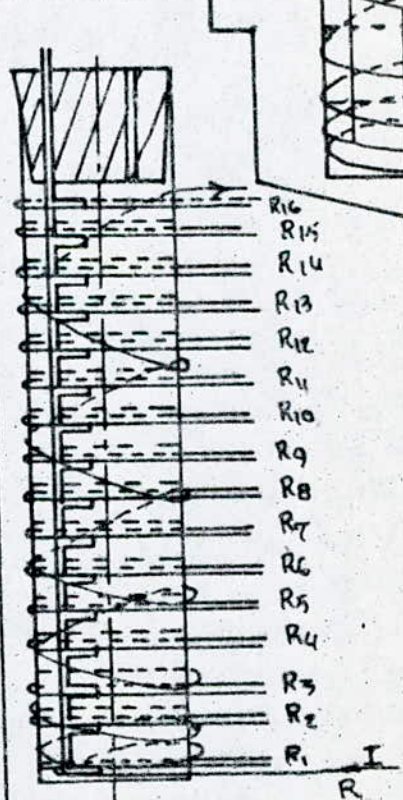
Colonne n° 1



Colonne n°4



Colonne n°3



Colonne n°2

I = courant
 R = résistance
 de Fraction-
 nement
 $R_1 \rightarrow R_{16}$ =
 résistances
 de Fusion-
 soutirage

Représentations schématiques

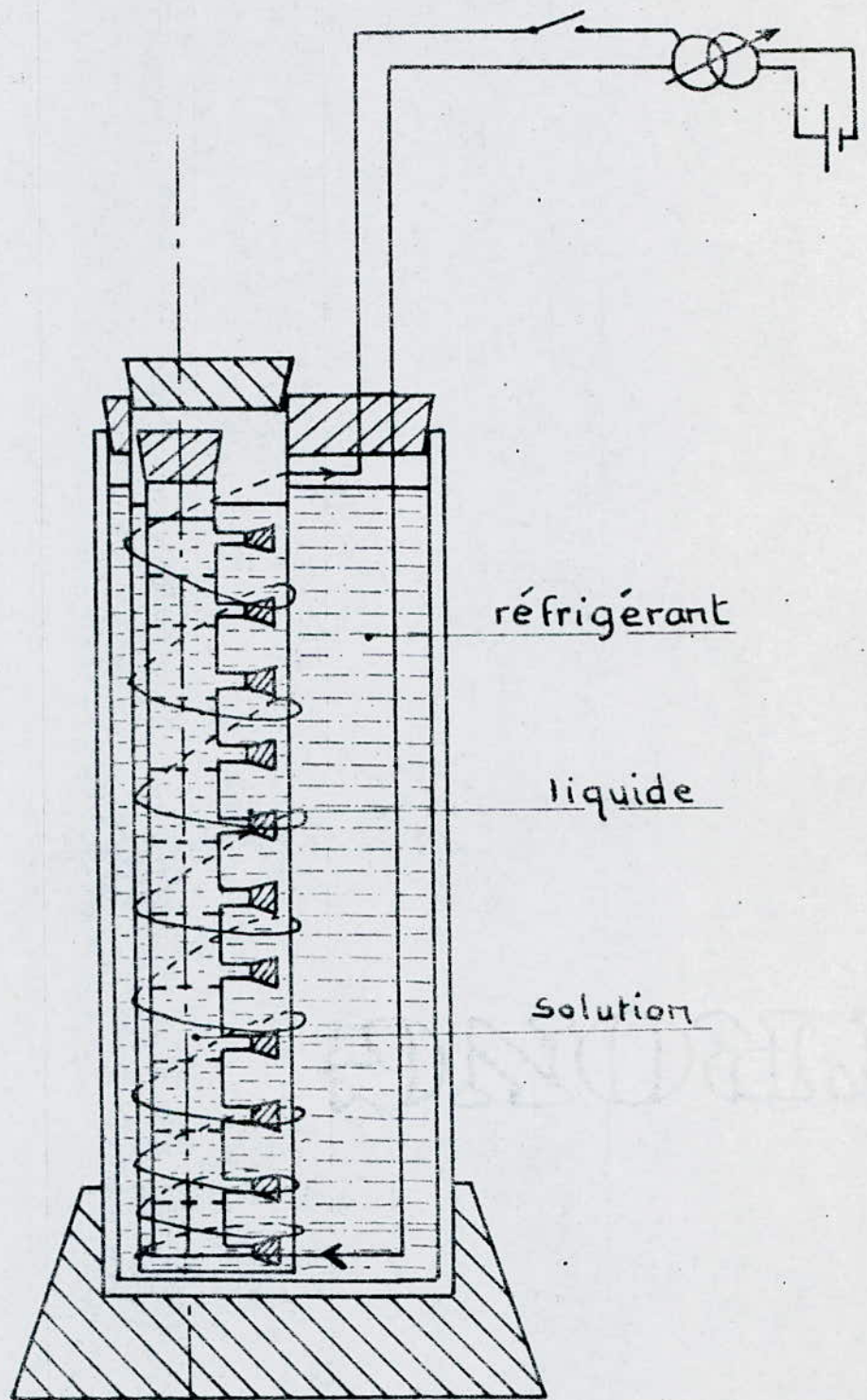


Schéma de l'appareil de
 cristallisation fractionnée
 n° 3 Fig n° 59a

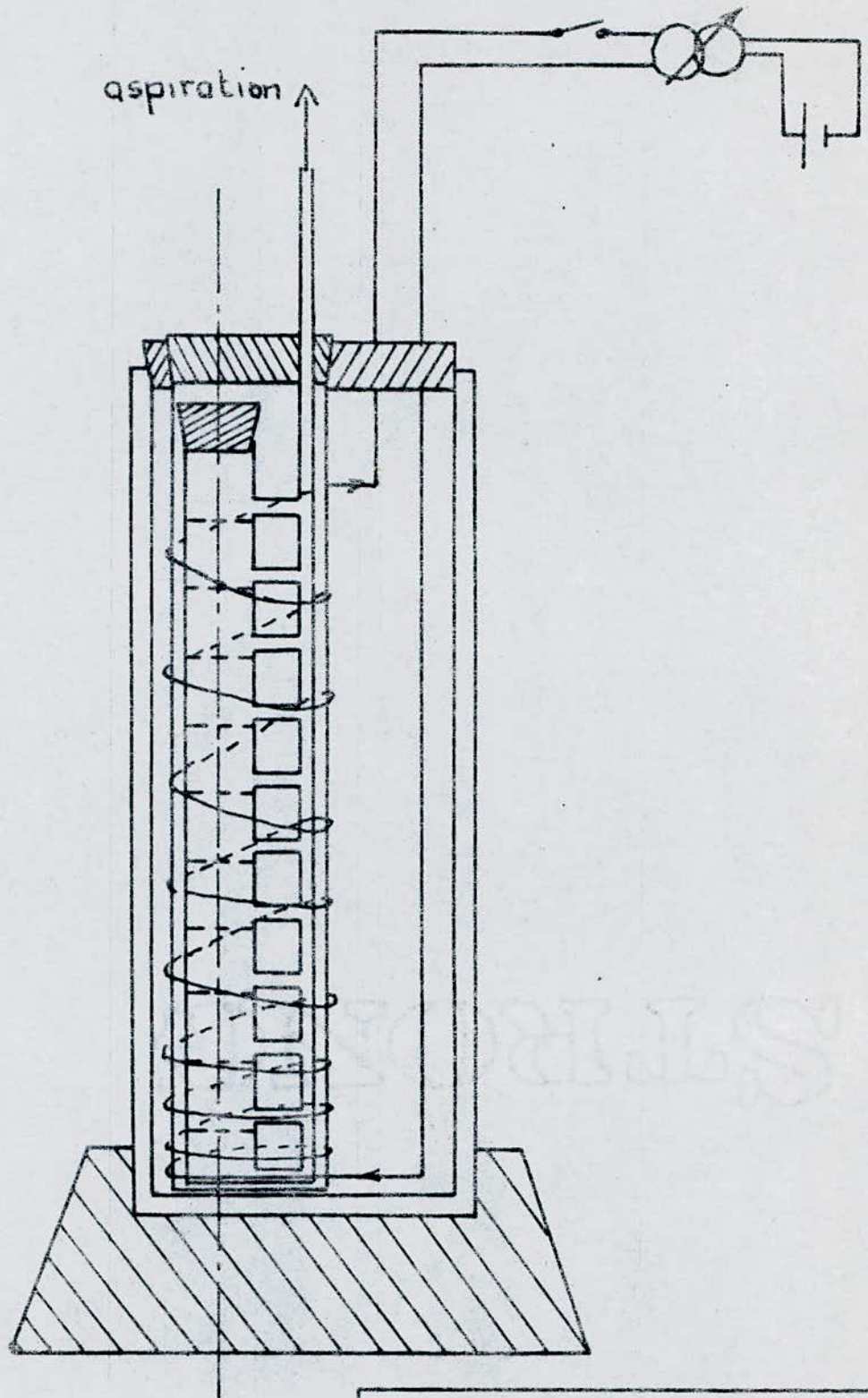


Schéma de l'appareil de cristallisation fractionnée
n° 4 Fig n° 536

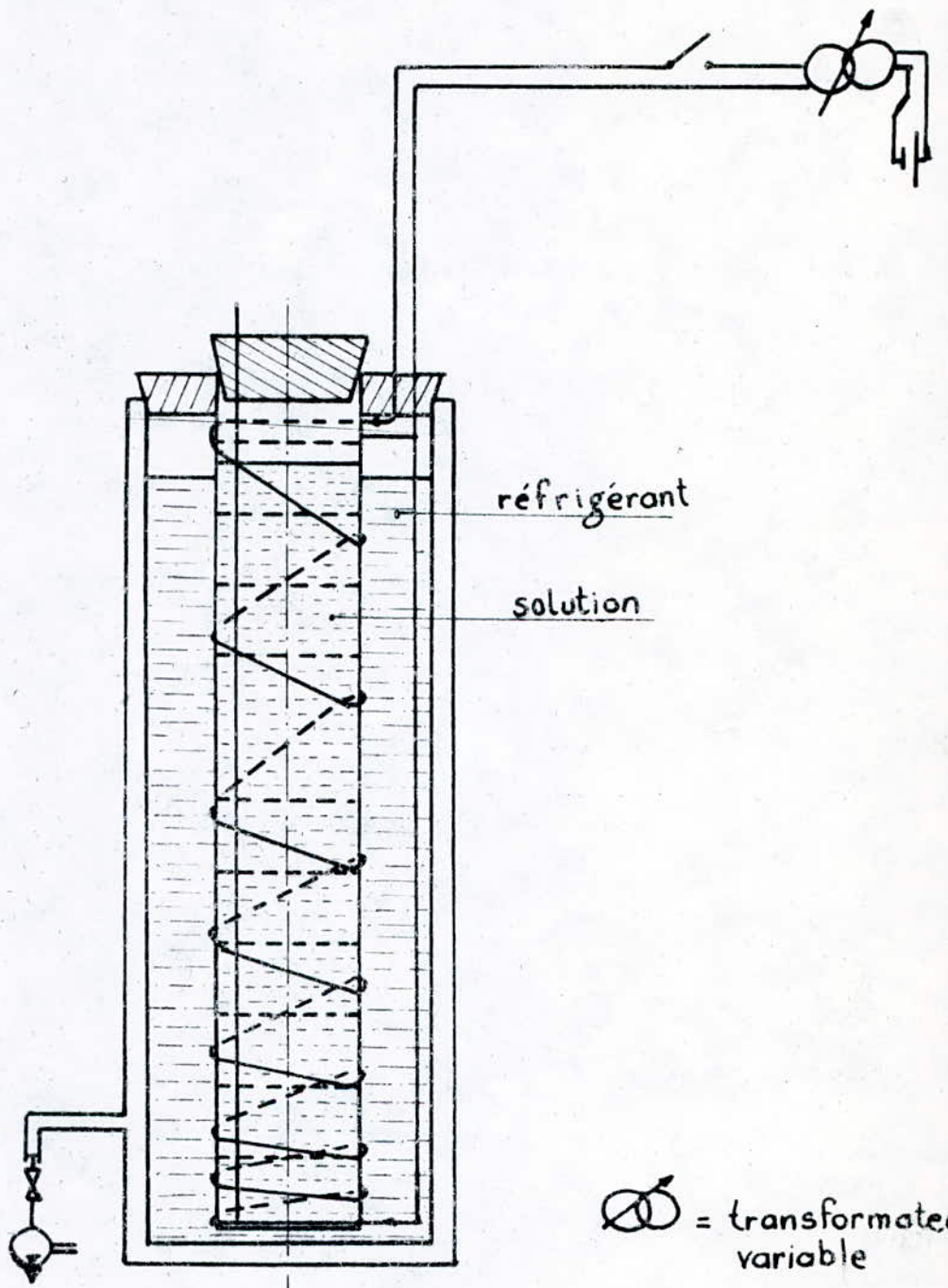


Fig n° 59. c
 Schéma de L'appareil
 de cristallisation fractionnée n°1

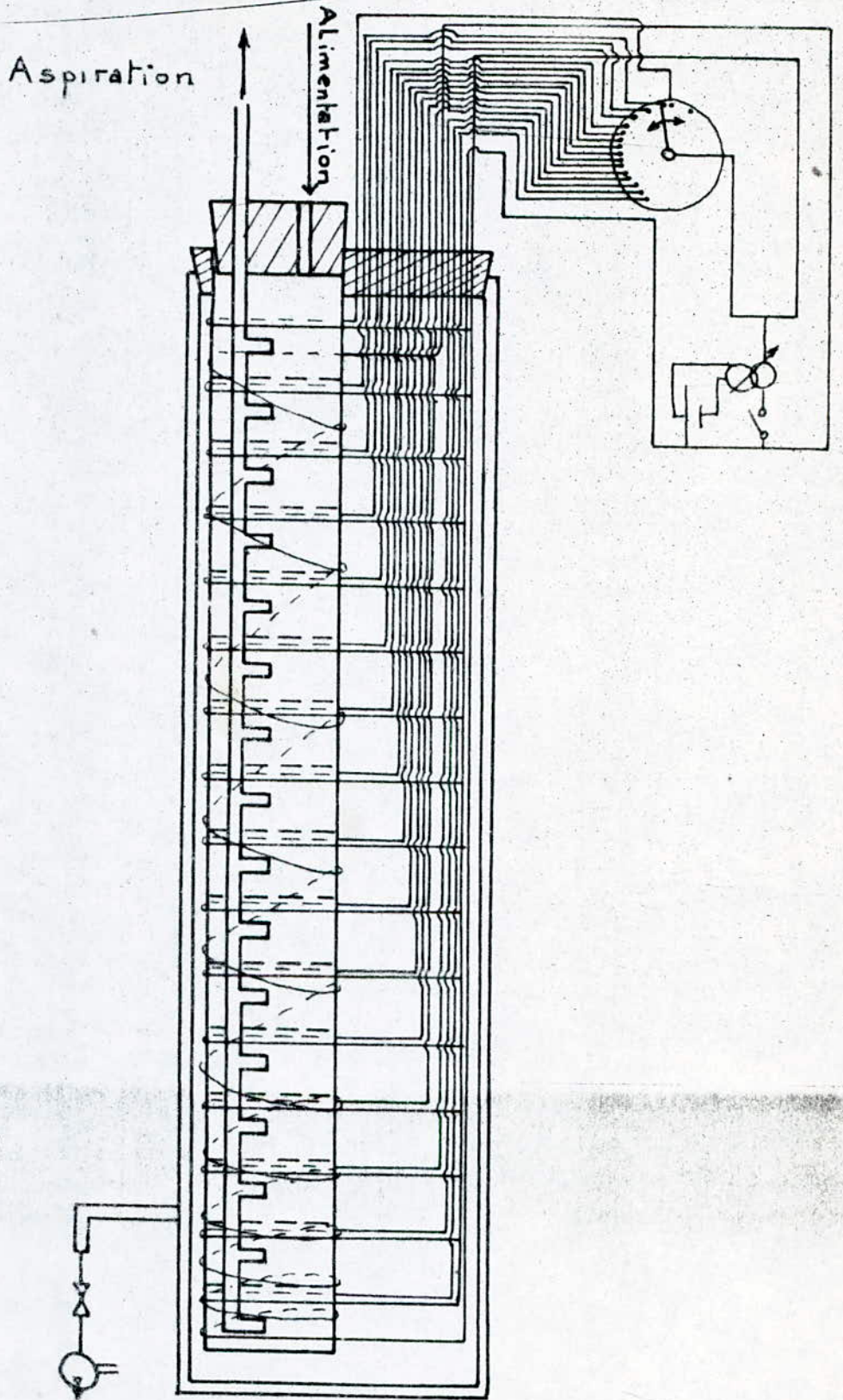


Schéma de l'appareil
de cristallisation
fractionnée n° 2.
Fig n° 60.a

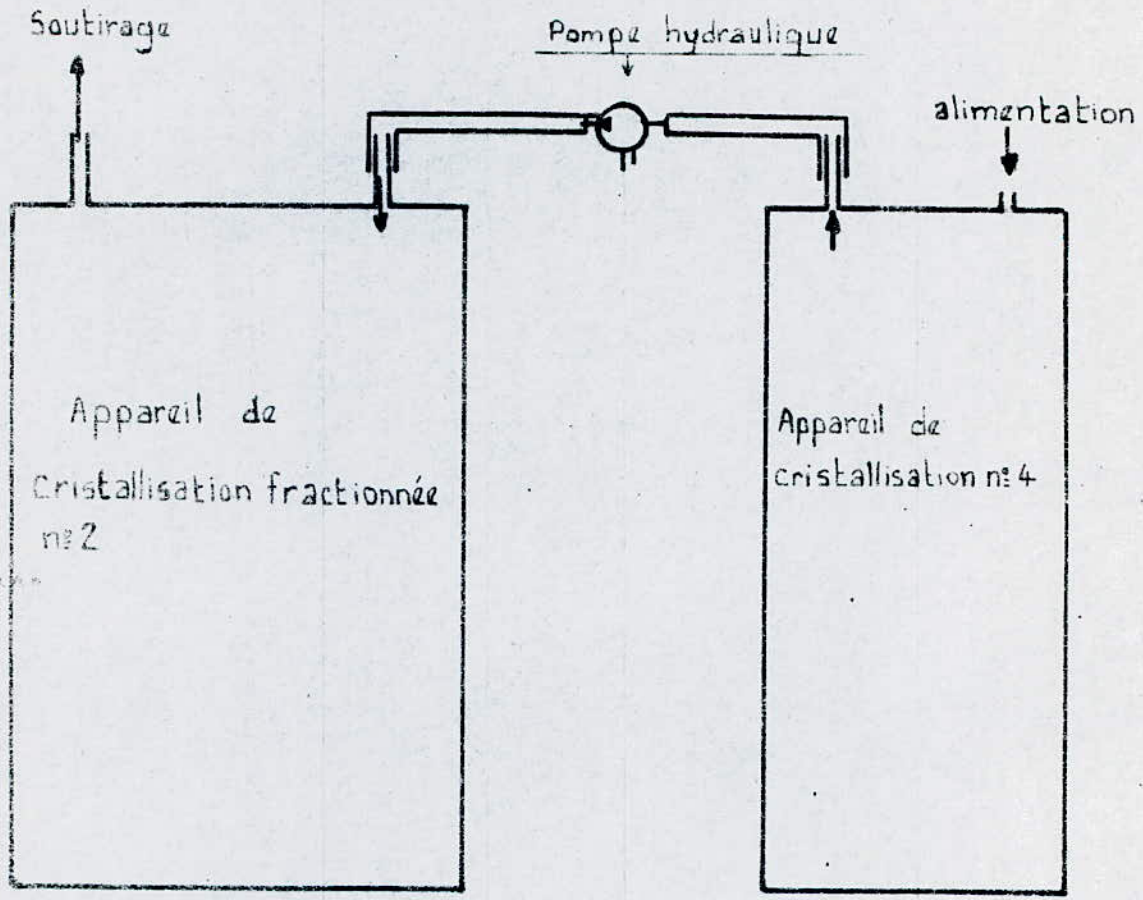


Schéma de l'appareil de
Cristallisation fractionnée n° 5
fig. 60b

3 - PARTIE
EXPERIMENTALE

2.3.2- Description des différents montages :

Nous présentons ici les différentes possibilités d'utilisation de notre appareil, nous en distinguons principalement deux :

2.3.2.1- Utilisation en discontinu (Fig n°) le montage comprend la colonne de fractionnement équipée des systèmes de fractionnement soutirage, et de mesure de température ; et plongée dans un réfrigérant contenu dans la vase Dewar.

Selon le type de colonne utilisée, la procédure est différente :

2.3.2.2- Utilisation en semi continu, ou en continu : le montage est identique au précédent, toutefois la colonne est munie d'une entrée d'alimentation disposée sur le bouchon en polystyrène. L'alimentation se faisant à mesure que le soutirage s'opère. Les circuits de soutirage et de fractionnement fonctionnent simultanément (Fig n°)

Note : Selon le domaine de température considéré, le réfrigérant à utiliser est différent. On distingue trois catégories de réfrigérants:

- réfrigérant par évaporation : azote liquide (N_2) à $195^\circ C$
- réfrigérant par sublimation : anhydride carbonique solide (neige carbonique) à $92^\circ C$.
- réfrigérant par dissolution : une agitation permet d'uniformiser la température à l'intérieur de la solution.

Comme par exemples citons :

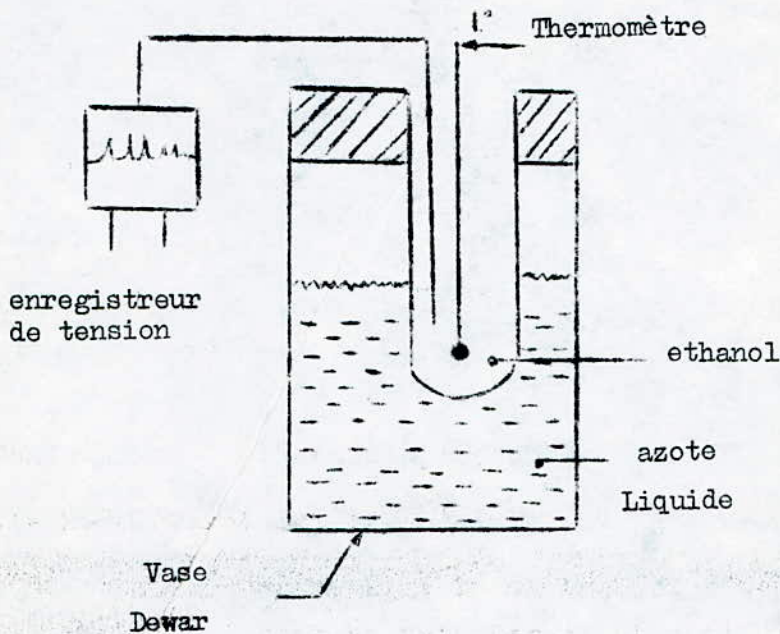
acétone ou méthanol + neige carbonique	----	- $100^\circ C$
glace broyée (3) + NaCl (1)	-----	- $21^\circ C$
" " (3) + K Cl (1)	-----	- $11^\circ C$
" " (1) + K Cl (1)	-----	- $33^\circ C$
" " (4) + NH_4NO_3 (1)	-----	- $18^\circ C$
" " (1,2) + $NaCl_2$, $6H_2O$ (2)	----	- $39^\circ C$
" " (1,4) + " " (2)	-----	- $55^\circ C$

Les chiffres entre parenthèses représentent les rapports massiques.

3.1- Etalonnage des thermocouples :

3.1.1- Mode opératoire :

Nous avons réalisé le montage ci contre, constitué d'un tube à essai plongé dans un vase Dewar, et muni d'un thermomètre et d'un thermocouple relié à un enregistreur de tension. Nous avons versé de l'azote liquide dans le vase Dewar et de l'éthanol dans le tube à essai, puis suivi l'évolution de la température de l'éthanol, en notant pour chaque température, la position du traceur de l'enregistreur.



Nous avons réalisé ainsi cinq (05) expériences :

3.1.2- résultats : soit la notation suivante :

T : température en $^{\circ}\text{C}$

V_i : tension enregistrée, en mV à la température T pendant l'expérience (i)

v : tension moyenne enregistrée en mV, à T

Dans le tableau suivant, nous présentons les différentes valeurs de tension enregistrées, ainsi que la valeur moyenne, pour chaque température. La valeur moyenne (v), se calcule ainsi :

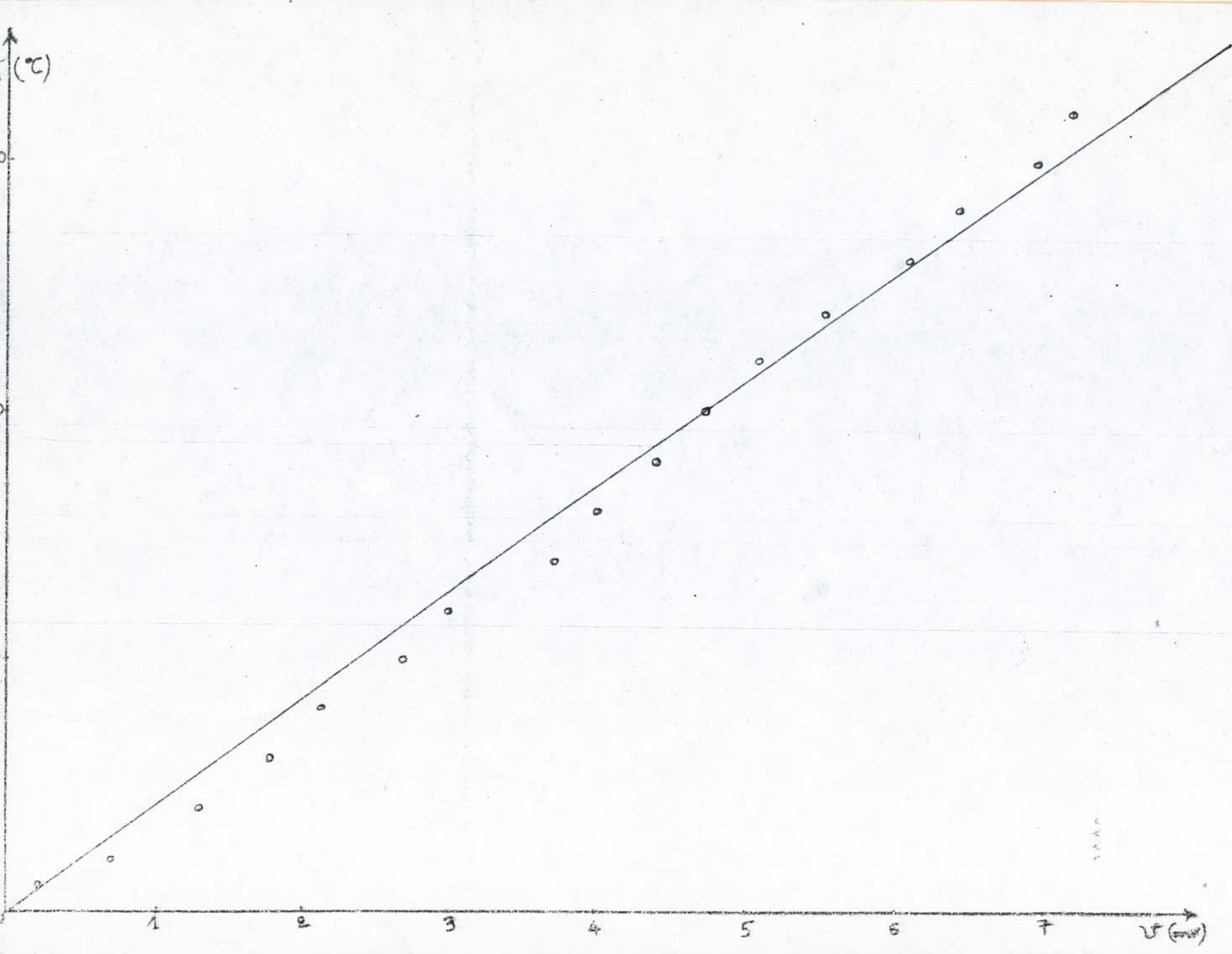
Tableau n° 1

- T (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
V ₁ (mV)	0,00	0,20	0,70	1,10	1,25	1,30	1,70	1,95	2,10	2,40	2,65
V ₂ (mV)	"	"	0,65	"	1,30	1,35	1,75	2,00	"	2,45	2,70
V ₃ (mV)	"	0,18	0,70	1,05	1,25	1,30	1,70	"	2,15	2,40	2,75
V ₄ (mV)	"	0,20	0,70	1,10	"	1,35	1,75	"	"	"	"
V ₅ (mV)	"	0,20	0,65	1,05	1,30	1,30	"	"	2,10	2,45	2,65
v (mV)	"	0,20	0,68	1,08	1,27	1,32	1,73	1,99	2,12	2,42	2,70
- T (°C)	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
V ₁ (mV)	2,90	2,95	3,50	3,70	3,80	3,95	4,20	4,40	4,60	4,70	4,80
V ₂ (mV)	"	3,00	"	"	3,85	4,00	"	4,35	4,65	"	4,80
V ₃ (mV)	"	"	"	3,65	3,80	4,05	"	4,40	4,55	"	4,90
V ₄ (mV)	2,85	3,05	"	3,70	3,85	4,00	"	4,35	4,60	"	4,85
V ₅ (mV)	2,90	"	"	3,65	"	"	"	4,40	"	"	"
v (mV)	2,89	3,01	"	3,68	3,83	4,00	"	4,38	4,60	"	4,83
- T (°C)	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160
V ₁ (mV)	5,05	5,35	5,55	5,85	6,00	6,20	6,30	6,50	6,90	7,00	7,15
V ₂ (mV)	5,10	5,45	5,50	5,90	6,05	"	6,35	6,55	6,95	7,00	7,20
V ₃ (mV)	"	5,40	5,55	"	6,10	"	6,40	"	6,90	7,05	7,10
V ₄ (mV)	5,05	"	5,45	"	6,05	"	6,30	"	6,95	"	7,15
V ₅ (mV)	"	5,35	"	"	"	"	6,35	"	6,90	7,00	7,10
v (mV)	5,07	5,39	5,50	5,89	6,05	"	6,34	6,54	6,92	7,02	7,17

Nous obtenons : a = (°C/mV)

b = (°C)

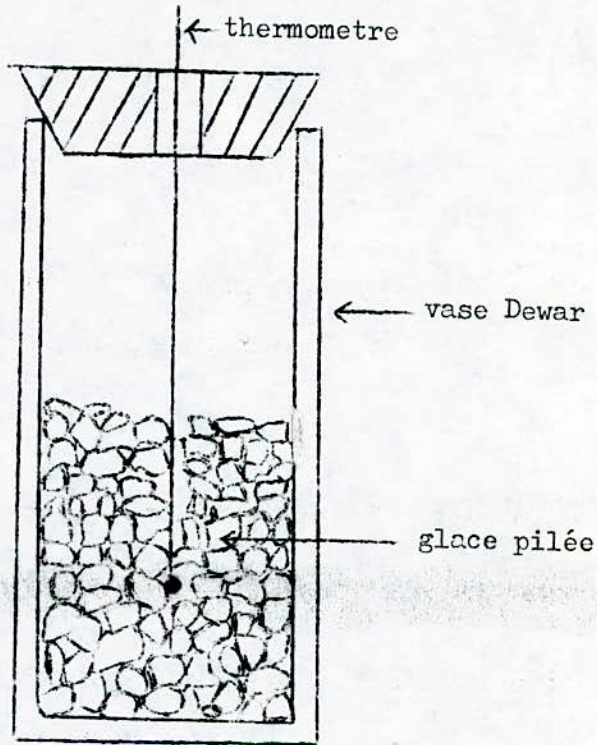
Soit : T(°C) = v(mV) +



3.2- Calcul de la performance des deux vases Dewars :

3.2.1- Mode opératoire et résultats :

Nous avons rempli le vase Dewar avec de la glace pilée, et mesuré la température au sein de la glace à deux instants différents.



* Vase Dewar n°1 (contenance 960 cm³)

- résultats expérimentaux :

température initiale -----> $T_i = 0(^{\circ}\text{C})$

température finale -----> $T_f = 3(^{\circ}\text{C})$

intervalle de temps -----> $\Delta t = 10(\text{h})$

- Calcul : la variation moyenne de la température est de :

$$\Delta T = 0,3 (^{\circ}\text{C}/\text{h})$$

+ Vase Dewar n°2 (contenance 15l)

- résultats expérimentaux :

température initiale -----> $T_i = 0(^{\circ}\text{C})$

température finale -----> $T_f = 1 (^{\circ}\text{C})$

intervalle de temps -----> $\Delta t = 10(\text{h})$

- Calcul : la variation moyenne de la température est de :

intervalle de temps -----> $\Delta t = 10(h)$

- Calcul : la variation moyenne de la température est de :

$$\Delta T = 0,1 \text{ (}^\circ\text{C/h)}$$

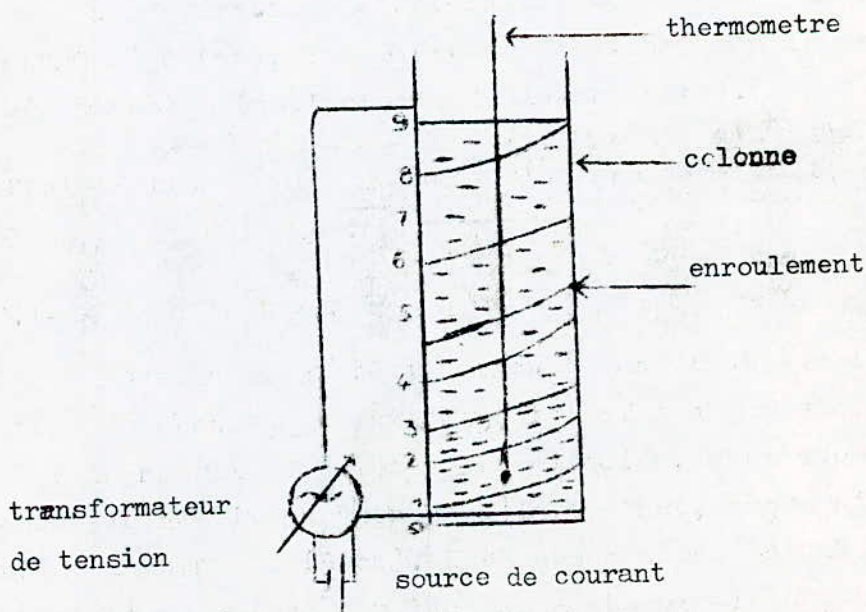
3.2.2- Conclusion :

Une opération de cristallisation fractionnée durant en moyenne 20 à 30 (mn), les pertes de chaleur, par les vases Dewar sont négligeables (à l'échelle de laboratoire).

3.3- Vérification de l'existence d'un gradient de température le long de la colonne :

3.3.1- Mode opératoire :

Nous avons monté le circuit chauffant sur la colonne prototype, et braché celui ci au transformateur variable de tension. Après avoir rempli la colonne d'un liquide, nous avons plongé un thermocouple au niveau "zéro" de la colonne, chaque niveau étant séparé de l'autre de (5 cm). Nous avons alors branché le courant et noté la température du liquide à chaque niveau, en remontant successivement le thermocouple, ceci pour chaque valeur de la tension (U) fixée grâce au transformateur variable.



3.3.2- Résultats :

A l'intérieur des tableaux suivants sont notées les température T, en (°C).

- avec l'eau : Tambiente = 19 (°C)

Tableau n° 2

niveau	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
U(V)										
0	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
5	27	26	26	26	26	25	25	24	22	20
10	46	45	44	42	41	40	39	38	37	36
12	53	52	51	50	47	46	45	44	43	42
14	60	58	55	54	52	51	49	48	47	46
16	70	69	67	64	60	58	55	52	51	49
18	79	77	75	72	68	65	62	60	58	57
20	85	84	83	81	80	78	74	70	68	67

- avec le benzène Tambiente = 19 (°C)

Tableau n° 3

niveau	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
U(V)										
0	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
5	30	28	27	26	25	24	23	22	21	20
10	41	39	37	35	34	33	31	29	28	27
15	62	60	58	54	51	49	46	42	39	38
20	--	77	73	70	67	62	59	47	53	50

Ci joints les graphes $T(^{\circ}C) = f$ (niveau pour les différentes valeurs de la tension, pour les deux corps.

3.3.3- Interprétation des résultats : D'après l'allure des courbes obtenues, nous constatons une diminution de la température, du bas vers le haut de la colonne, donc l'existence d'un gradient de température le long de la colonne. Les valeurs du gradient croissant quand la tension augmente, ce qui est logique car la chaleur cédée par la résistance est proportionnelle à (U^2) . Le passage d'une tension à l'autre, se faisant dans des intervalles de temps constants et égaux à (3mn), nous constatons que pour une même valeur de la tension, les valeurs du gradient diminuent quand la volatilité du produit augmente, surtout aux gradients élevés. Le gradient de température le long de la colonne, étant à la base de notre conception, nous concevons l'utilité système de régulation incorporé à la colonne.

Cependant, dans une première étape, nous agirons sur la tension.

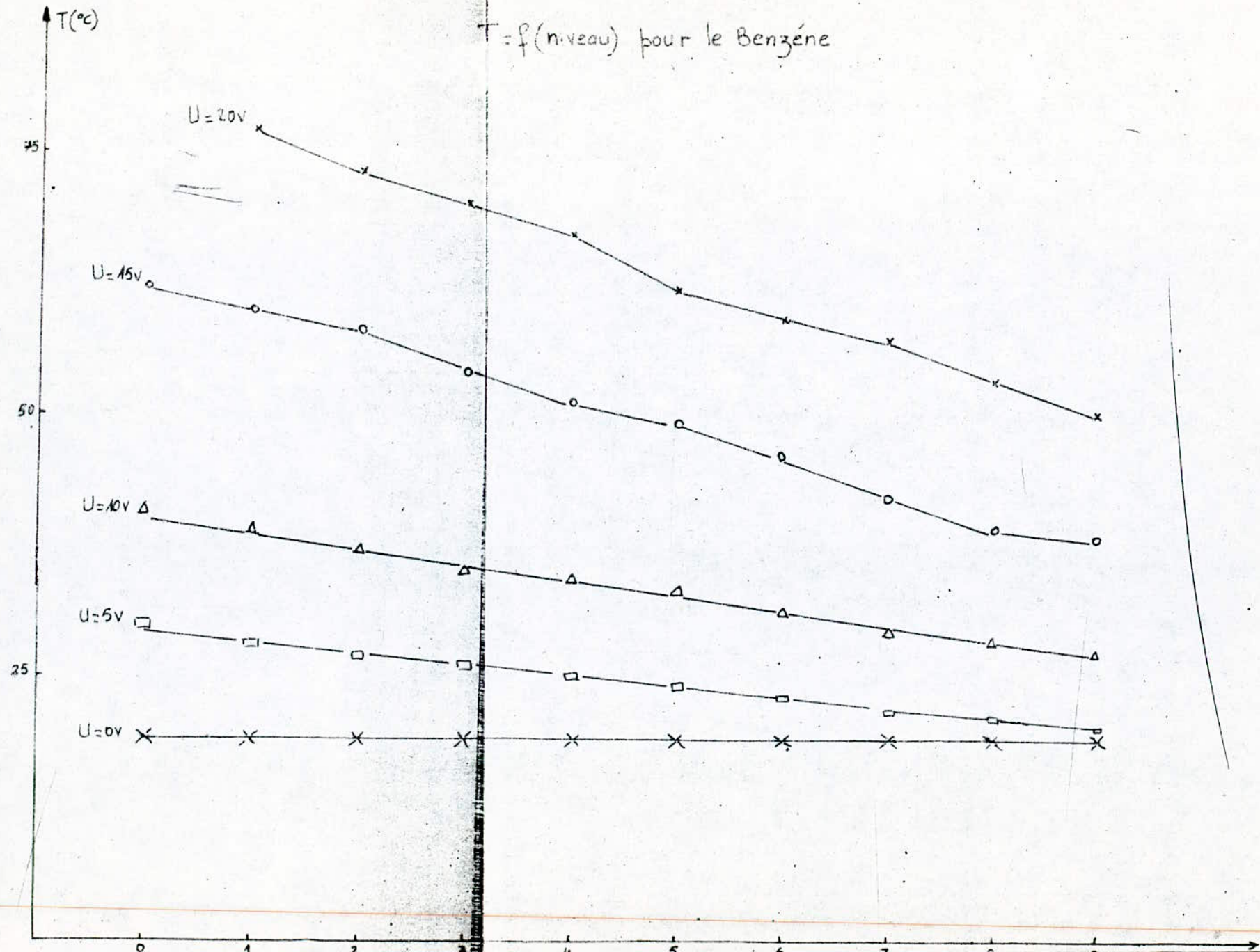
3.4- Essai de fractionnement, sans réfrigérant, d'un binaire Naphtalène - acide laurique.

3.4.1- But de l'expérience : il consiste à vérifier la graduation de la concentration des deux constituants du binaire, le long du barreaux solide formé après le fractionnement.

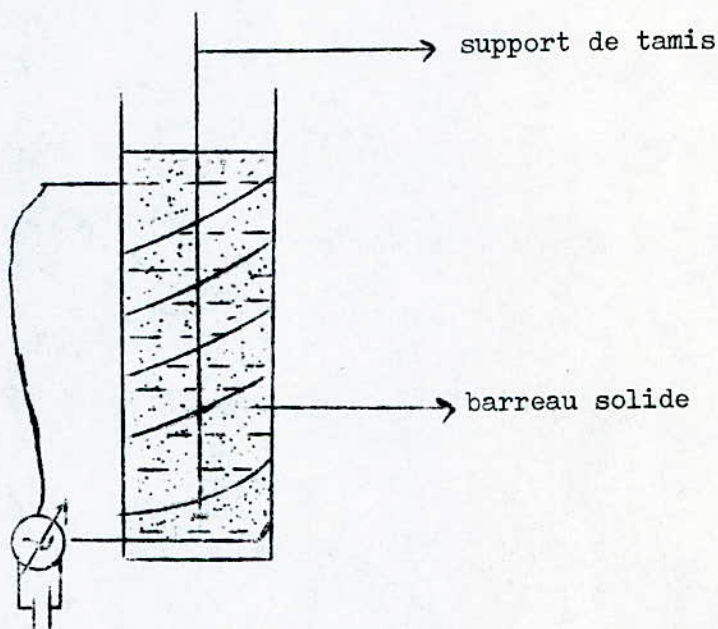
3.4.2- Mode opératoire : Nous avons d'abord purifié, par dissolution à chaud recristallisation lente et filtration sous vide, les cristaux de Naphtalène, à sept reprises, par la suite, nous avons analysé par C.P.G, les cristaux obtenus. Nous avons alors mélangé les cristaux de Naphtalène purifiés à des cristaux d'acide Laurique, purs, dans une proportion massique de 50 - 50 % et chauffé le mélange, à la fusion, dans un cristalliseur.

Une fois liquéfié, nous avons versé le mélange dans la colonne prototype et avons attendu qu'il se solidifie. Nous avons alors branché le circuit électrique de fractionnement, et augmenté lentement la

T = f(niveau) pour le Benzène



tension fournie par le transformateur, jusqu'à la fusion du barreau, puis diminué très lentement la tension jusqu'à l'annuler. Nous avons retiré le barreau solide obtenu et pris des échantillons à intervalles réguliers de (2 cm), numérotés de 1 à n, du haut vers le bas du barreau. Pour analyser les cristaux nous les avons dissout dans de l'éthanol pour analysés.



3.4.3- Résultats :

Pour chaque fraction nous notons les temps de retention de chaque constituant, et le pourcentage correspondant. Pour les pourcentages massiques des deux constituants dans leurs fractions avant dissolution dans l'éthanol nous écrivons :

$$\% \text{ naphtalène dans la fraction} = \frac{(\% \text{ naphtalène dans l'échantillon dissout}) \times 100}{\% \text{ naphtalène} + \% \text{ acide laurique dans l'échantillon dissout.}}$$

et

Fraction	7			8			9		
Tret	0,52	0,88	1,55	0,52	0,88	1,55	0,52	0,88	1,52
%	85261	9,114	4455	68327	19699	11973	81,88	10766	7346

Fraction	10			11			12		
Tret	0,52	0,88	1,55	0,52	0,88	1,55	0,52	0,88	1,55
%	81,282	10044	8,118	82772	7856	6513	85564	7666	6770

Fraction	13			14			15		
Tret	0,52	0,88	1,55	0,52	0,88	1,55	0,52	0,88	1,55
%	75223	10015	14762	84772	7856	6513	75861	7045	16623

L'analyse de l'éthanol, par C.P.G a donné un seul pic :

Tret = 0,52 à un pourcentage de 99,994.

L'analyse d'un échantillon de naphthalène, dissout dans l'éthanol a donné deux pics :

Tret = 0,52 à un pourcentage de 95,894

Tret = 0,88 à un pourcentage de 4,106

L'analyse d'un échantillon d'acide laurique, dissout dans l'éthanol, a donné deux pics :

Tret = 0,50 à un pourcentage de 97,057

Tret = 1,55 à un pourcentage de 2,943

Nous prendrons donc la procédure d'identification suivante :

éthanol -----> Tret = 0,52

naphthalène --> Tret = 0,88

acide laurique --> Tret = 1,55

Nous obtenons alors, les résultats suivants:

Tableau n°5

Fraction	1	2	3	4	5
%naphtalène	100,0	99,7	99,2	82,2	72,2
%acide laurique	0,0	0,3	0,8	17,8	27,8
Fraction	6	7	8	9	10
%naphtalène	70,8	67,2	62,2	59,4	55,3
%acide laurique	29,2	32,8	37,8	40,5	44,7
Fraction	11	12	13	14	15
%naphtalène	54,7	53,1	40,4	38,4	29,8
%acide laurique	45,3	46,9	59,6	61,6	70,2

3.4.4- Interprétation des résultats :

Le tracé des courbes % naphtalène = $f(x)$ et % acide laurique = $g(x)$ où x est la distance moyenne de la fraction, par rapport au bout supérieur du barreau, nous permet de constater que

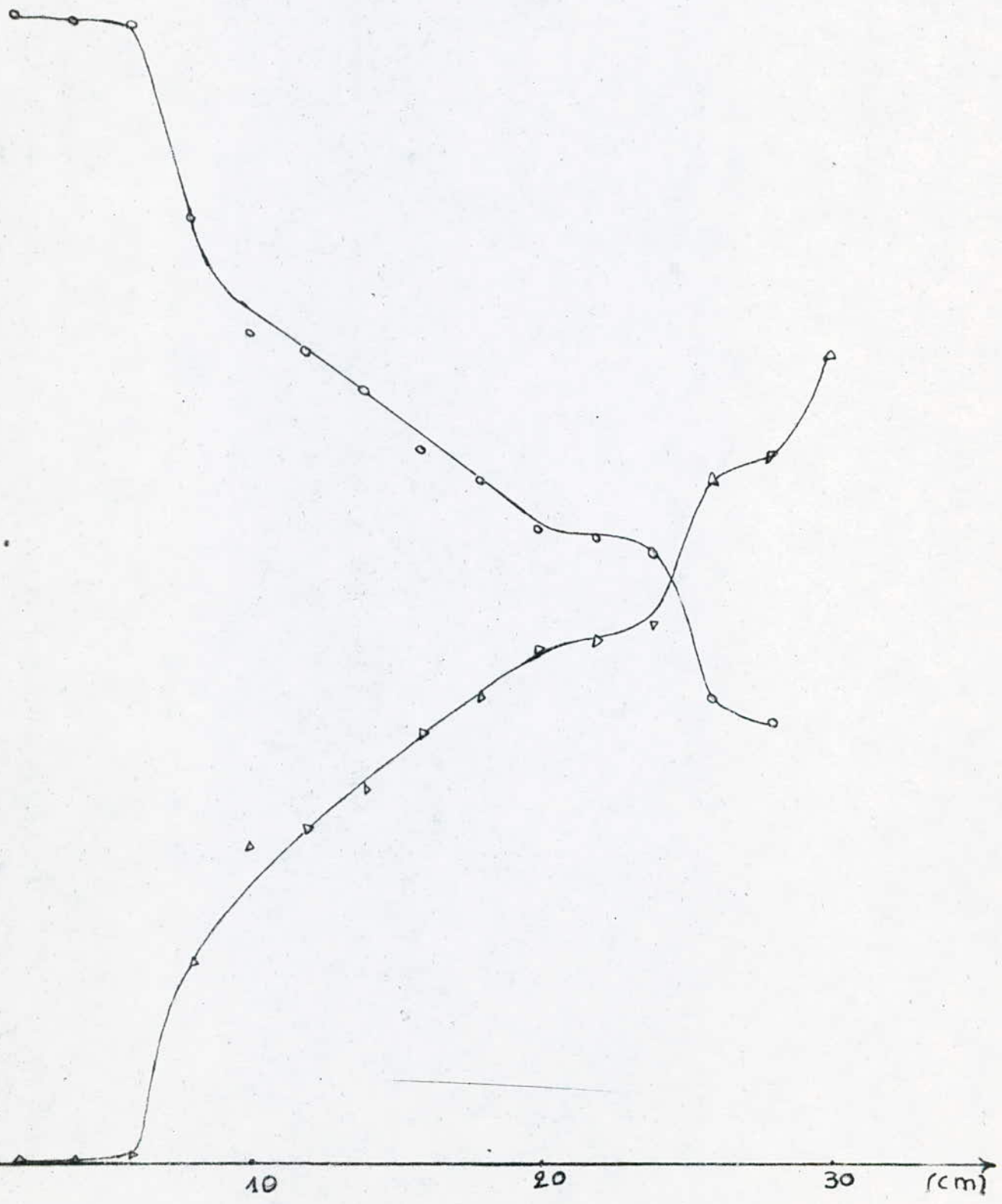
- f est une fonction décroissante, donc la concentration en naphtalène diminue constamment, du haut vers le bas du barreau solide.
- g est une fonction croissante, donc la concentration en acide laurique augmente constamment, du haut vers le bas du barreau solide.

-Après une seule opération de cristallisation fractionnée, nous obtenons du naphtalène pratiquement exempt de l'acide laurique, au bout supérieur du barreau.

Les résultats confirment donc l'étude théorique de la conception, précédemment faite.

7

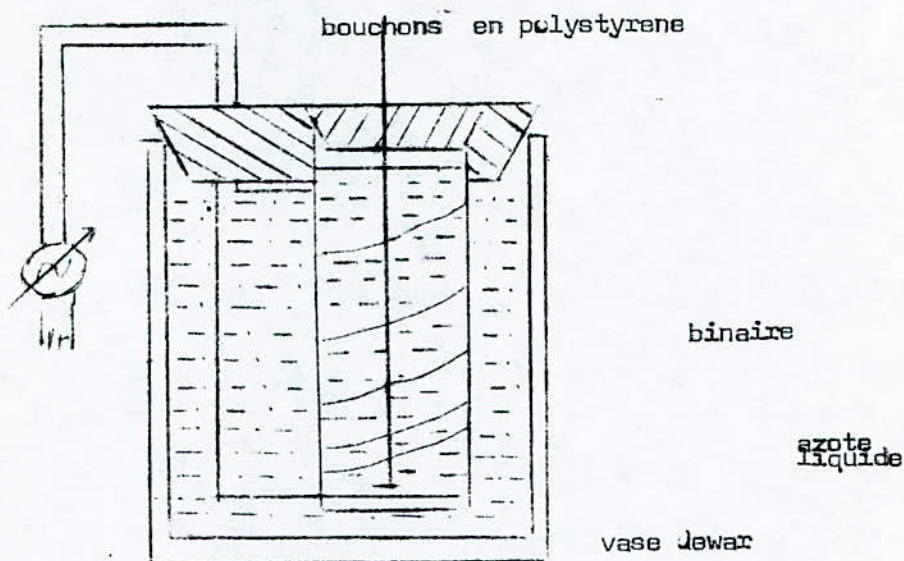
△ Acide Laurique
○ Nophtalène



3.5 Essai de Fractionnement, avec réfrigérant, d'un binaire

n. Pentane - Ethyl benzène :

3.5.1 - But de l'expérience : il consiste à vérifier l'existence d'un gradient de température, le long de la colonne, quand elle est entourée par un réfrigérant liquide, ainsi que la graduation de la concentration des deux constituants de binaire, le long du barreau solide formé après le fractionnement.



3.5.2. Mode Opérateur :

Après avoir réalisé le montage ci-contre, dans lequel le réfrigérant est l'azote liquide, nous avons suivi le mode opératoire de fractionnement décrit dans l'expérience précédente (cF: 3.4).

Une fois le barreau solide formé, nous avons réduit la tension à zéro, grâce au transformateur variable de tension, débouché la colonne et recueilli les fractions successives (cF: 2.2.3.2) .

L'opération de cristallisation a duré 30 mn, et celle de soutirage 10 mn. Nous avons alors relevé les points de congélation des fractions obtenues, et analysé celles ci par C.P.G.

3.5.3- Présentation des résultats :

Conditions opératoires de l'analyse par C.P.G :

Colonne OV 17

température de colonne : $T_{col} = 140^{\circ}C$

température de l'injecteur : $T_{inj} = 200^{\circ}C$

température du détecteur : $T_{det} = 300^{\circ}C$

L'analyse des étalons de n.pentane et d'Ethylbenzène, a donné les résultats suivants :

n.Pentane ----> un pic principal, avec un temps de rétention de :
Tret = 0,51 et un pourcentage de 99,998 %

Ethylbenzène ----> un pic principal, avec un temps de rétention
de Tret = 0,83, et un pourcentage de 99,997.

Dans le tableau ci-dessous, nous consignons les résultats obtenus :

avec Tcris = température de cristallisation

Tableau n° 6

Fraction	1		2		3		4		5	
Tret	0,51	0,83	0,51	0,83	0,51	0,83	0,51	0,83	0,51	0,83
%										
-Tcris (°C)	130		121		106		99		97	

Fraction	6		7		8		9		10	
Tret	0,51	0,83	0,51	0,83	0,51	0,83	0,51	0,83	0,51	0,83
%										
-Tcris (°C)	96		95		94		92		91	

matières premières utilisées :

n. Pentane ----> pureté : 98 %

Ethylbenzène --> Pureté : 95 %

Tableau n°7

Après identification des corps, nous avons le tableau suivant :

Fraction	1	2	3	4	5
Tcris (°C)	130	121	106	99	97
n Pentane %	98,9	51,5	31,3	28,1	23,6
Ethylbenzène %	1,1	48,5	68,3	71,6	74,3

Fraction	6	7	8	9	10
Tcris (°C)	96	95	94	92	91
n Pentane %	22,1	21,5	20,3	11,6	2,2
Ethylbenzène %	76,1	76,6	79,3	86,9	97,8

3.5.4- Interprétation des résultats :

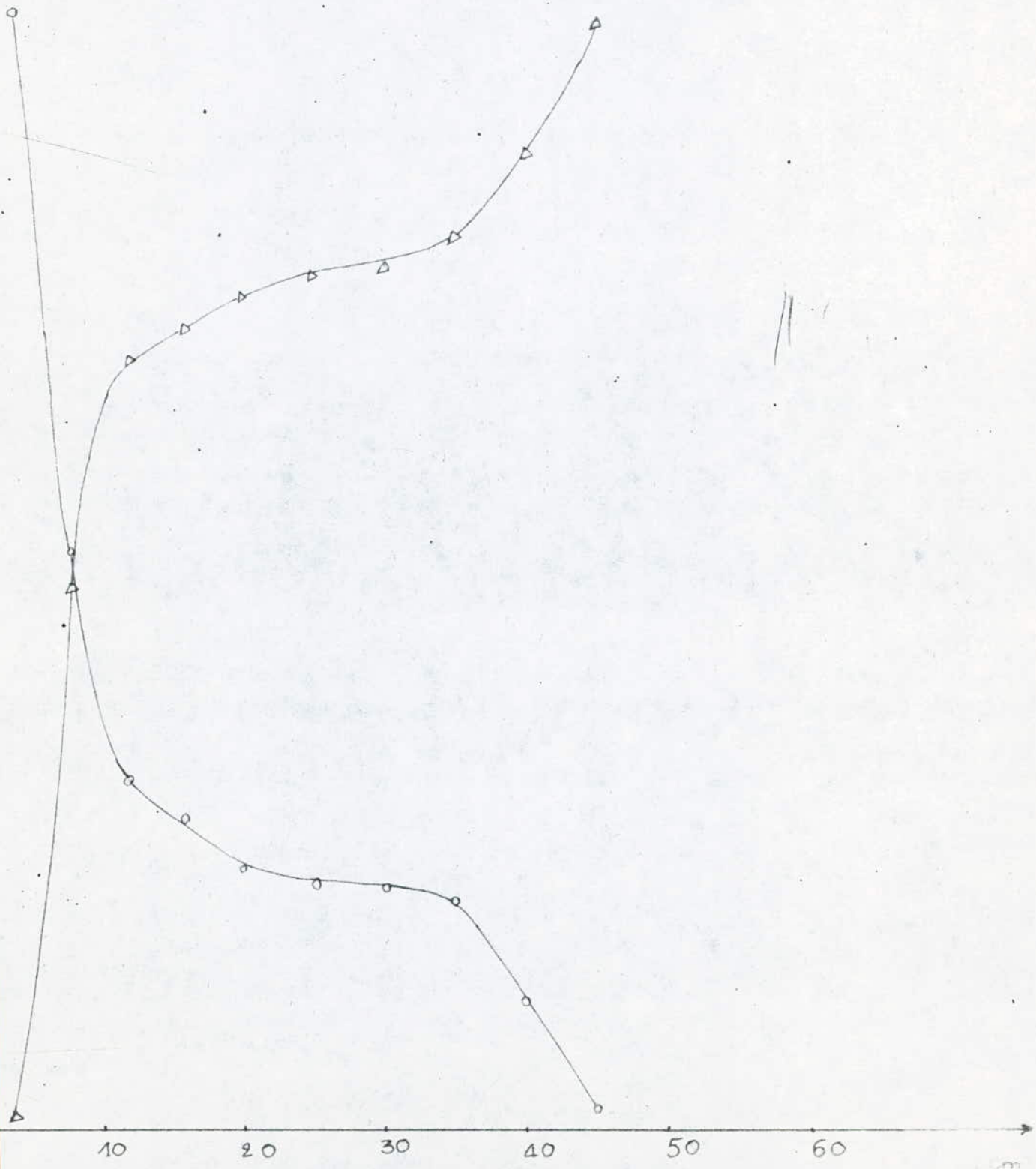
En observant les températures de cristallisation obtenues, nous constatons que celles ci suivent un ordre décroissant, du bas vers le haut du barreau solide, donc le gradient de température le long de la colonne existe quand la colonne est entourée de réfrigérant ; le réfrigérant permet donc d'obtenir des gradients, à basse valeur de température. D'autre part, en observant les courbes % n. Pentane = $f(x)$ et % d'Ethylbenzène = $g(x)$ où x est la distance moyenne de la fraction par rapport au bout supérieur du barreau solide, on constate que :

- f est une fonction décroissante
- g est une fonction croissante

Ce qui est en accord avec l'étude théorique de la conception. Et finalement, après observation des résultats obtenus, après une seule opération de cristallisation fractionnée, nous obtenons du Pentane à 98,9 % et de l'Ethylbenzène à 97,8 %, ce qui est un bon résultat, en égard aux puretés des matières premières utilisées.

o n-pentane

Δ Ethylbenzene



3.6- Essai de fractionnement, avec réfrigérant, d'un ternaire
n.Pentane - iso Pentane - n Heptane :

3.6.1- But de l'expérience : vérifier la possibilité de séparer
un ternaire, en des fractions contenant des corps purs ou
des binaires.

3.6.2- Mode opératoire : identique au précédent
(cf 3.5) temps de l'opération : 20 mn

Matières premières utilisées :

Matière	Pureté (%)	Temp (°C)	rapport volumi- que (%)
n.Pentane	98	-129,7	25
Iso pentane	98	-160	25
n Heptane	98	-90,6	50

3.6.3- Résultats :

L'analyse par C.P.G, des étalons, des trois corps, a donné
les résultats suivants :

n.Pentane : 1 pic principal à Tret =0,77 et 99,997 %
iso Pentane : " " à Tret =0,72 et 99,994 %
n. Heptane : " " à Tret =1,29 et 99,993 %

Le tableau ci dessous donne les résultats de l'analyse par C.P.G des
fractions obtenues

Tableau n° 9

Fraction	1			2			3		
Trot	0,72	0,77	1,29	0,72	0,77	1,29	0,72	0,77	1,29
%									

Fraction	4			5		
Trot	0,72	0,77	1,29	0,72	0,77	1,29
%						

le tableau suivant donne le pourcentage de chacun des corps dans les fractions :

Tableau ,n° 10

Fraction	1	2	3	4	5
n Heptane (%)	0,0	1,4	2,5	48,3	96,1
n Pentane (%)	17,2	51,2	93,8	48,5	3,4
Iso pentane (%)	82,7	47,3	3,7	3,2	0,4

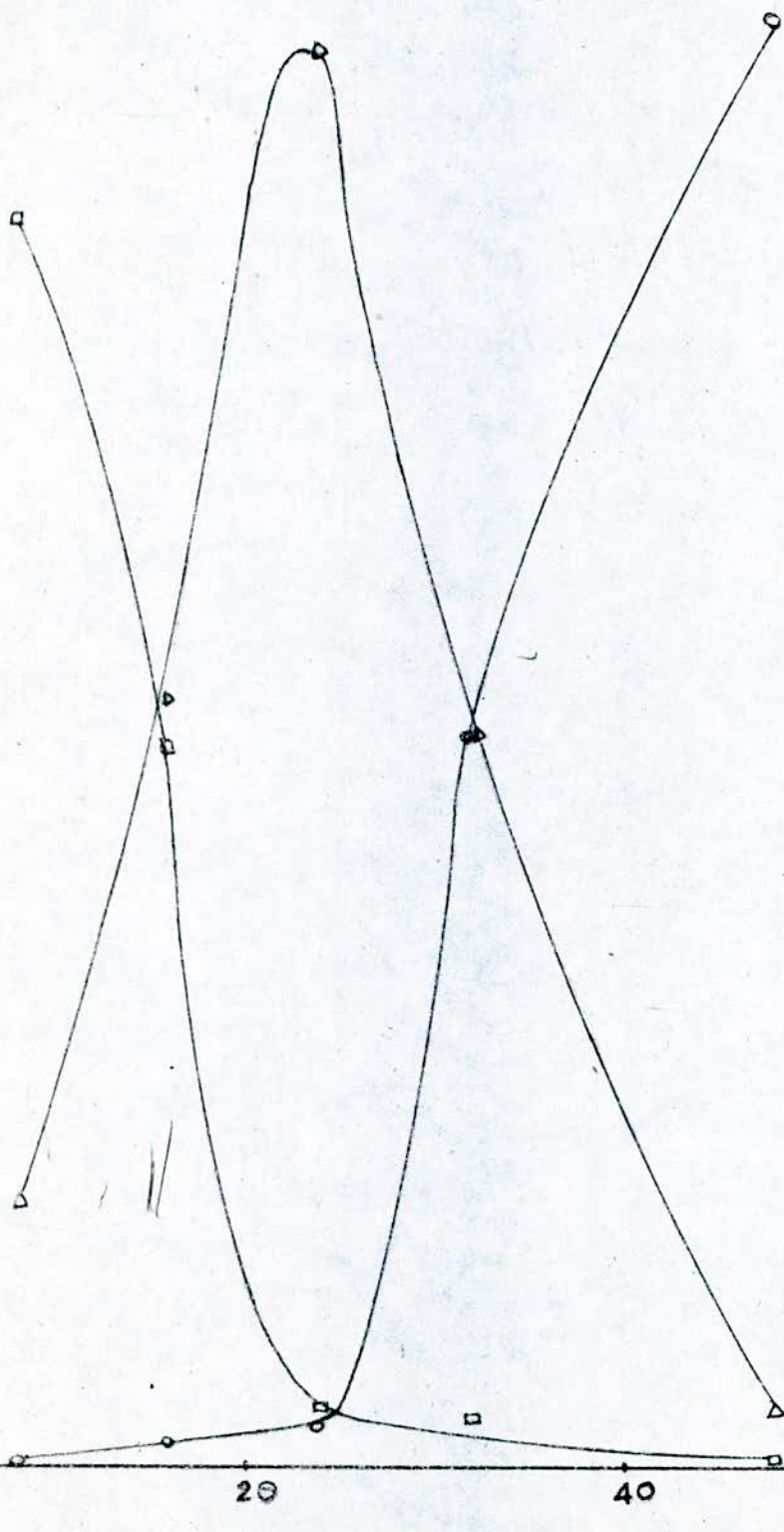
3.6.4- Interprétation des résultats :

Le tracé des courbes % n.Pentane = $f(x)$, % Iso Pentane = $g(x)$ et % n.Heptane = $h(x)$, montre que :

- f est une fonction décroissante
- h est une fonction croissante
- g est une fonction présentant un maximum.

En observant alors les températures de cristallisation des corps purs, nous constatons que ceci est en accord avec la théorie. Cependant, le degré de séparation est moindre qu'avec le binaire.

o n-Heptane
Δ n-pentane
□ iso-pentane



Pour améliorer la séparation, on pourrait augmenter le temps imparti à l'opération de fractionnement, ou réaliser une seconde opération de fractionnement pour chaque fraction, dans le but de recueillir successivement l'isopentane, le n.Pentane et le n.Heptane, de pureté appréciable.

Chr:9 Heptane

Chr:10 Melange de normales paraffines (Fraction Mere)

Chr:11 Melange de normales paraffines (Cristaux recuperes)

Chr:1 Melange Benzene-Heptane

Chr:2 Heptane

Chr:3 Benzene

Chr:4 Melange Cyclohexane-cyclohexanone

Chr:5 Cyclohexanone

Chr:6 Cyclohexane

Chr:7 Melange Heptane-cyclohexanone

3.7. Essai de fractionnement, avec réfrigérant d'un mélange de paraffines :

3.7.1. But de l'expérience :

Il consiste à réaliser une opération de cristallisation fractionnée sur un mélange complexe de paraffines, et d'observer le degré de séparation obtenu.

3.7.2. Mode opératoire :

Identique au précédent, (cf.3.5.). Cependant l'appareil de cristallisation fractionnée utilisé est l'appareil n°2.

Matière première utilisée : un mélange de paraffines de C₆ à C₂₀.

Temps de l'opération de fractionnement : 20mn.

3.7.3. Résultats :

L'analyse par C.P.G., des étalons de paraffines, a donné les temps de rétentions suivants :

Corps	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₅
Tret	0,77	0,93	1,28	2,00	3,48	6,39	9,91	16,88	20,04

Corps	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀
Tret	23,08	25,96	28,68	31,30	32,84

avec les conditions opératoires d'analyse suivantes :

colonne OV17, $T_{det} = 300(^{\circ}C)$, $T_{inj} = 300 (^{\circ}C)$ $Q = 0,1(l)$ $Vit = 0,5$

Programmation de température de la colonne :

80($^{\circ}C$) $\xrightarrow{5(mn)}$ 80($^{\circ}C$) $\xrightarrow{5(^{\circ}C/mn)}$ 260($^{\circ}C$) $\xrightarrow{(5mn)}$ 260($^{\circ}C$)

Après observation des résultats obtenus, et identification des différents pics, nous obtenons les résultats suivants, consignés dans le tableau ci-joint, donnant le pourcentage des corps dans les fractions.

Tableau N° 10

(%)								
Fraction	1	2	3	4	5	6	7	8
Corps								
C ₆	22,7	10,5	2,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₇	28,7	23,2	3,7	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0
C ₈	26,3	31,8	15,4	3,1	1,9	0,9	0,6	0,2
C ₉	13,1	20,7	20,3	9,7	3,8	1,7	1,0	0,3
C ₁₀	2,9	4,0	19,5	11,8	9,9	4,5	1,9	3,6
C ₁₁	1,7	2,9	9,7	17,4	21,2	10,6	4,0	4,3
C ₁₂	0,9	2,1	8,6	15,6	19,5	14,1	11,6	6,7
C ₁₄	0,9	1,8	7,5	13,1	10,9	14,4	8,1	10,5
C ₁₅	0,8	1,3	10,2	10,2	7,2	13,5	15,4	8,6
C ₁₆	0,7	0,9	3,4	6,5	5,8	12,2	14,0	6,4
C ₁₇	0,4	0,8	2,1	7,8	3,6	8,0	18,0	7,3
C ₁₈	0,2	0,0	0,9	2,7	4,0	5,8	19,2	15,3
C ₁₉	0,0	0,0	0,0	0,8	3,9	8,3	3,9	13,7
C ₂₀	0,0	0,0	0,0	0,2	7,9	5,1	2,3	23,1

3.7.4. Interprétation des résultats :

En analysant les résultats obtenus, nous constatons que la graduation de la concentration, le long de la colonne, est observée, du moins pour les familles de paraffines (légère, moyenne et lourde), et que nous obtenons principalement trois genres de fractions :

1er genre : essentiellement léger, contenant peu de paraffines lourdes et beaucoup de paraffines légères.

2ème genre : intermédiaire, contenant une forte proportion de paraffines moyennes, mais également des paraffines légères, et lourdes, en proportion appréciable.

3ème genre : essentiellement lourde, contenant peu de paraffines légères, et beaucoup de paraffines lourdes.

La séparation pourrait néanmoins, être améliorée, en réalisant l'opération de cristallisation fractionnée en deux étapes au moins; une étape qui sépare la solution en ses trois genres de fractions, et une autre où serait réalisée la séparation de chaque genre, séparément, avec le réfrigérant qui lui convient.

3.8. Essai de fractionnement, avec réfrigérant, d'une fraction pétrolière:

3. 3.8.1. But de l'expérience :

Il consiste à réaliser une opération de cristallisation fractionnée sur une fraction pétrolière légère issue de la distillation T.B.P., et d'observer le degré de séparation obtenu.

3.8.2. Mode opératoire :

Identique au précédent (cf.3.5.), cependant, nous avons utilisé les appareils de cristallisation fractionnée n°3 et 4 pour réaliser le fractionnement, durée de l'opération 130mn.

3.8.3. Résultats :

Dans l'incapacité de réaliser l'analyse par C.P.G., nous avons mesuré les indices de réfraction des sous fractions obtenues afin de pouvoir calculer le facteur de caractérisation (I), tel que (ref.1.2.).

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \quad \text{où } n = \text{indice de réfraction du produit.}$$

Appareil n°3 : (Tableau n°...)

Sous fraction	1	2	3	4	5	6
n	1,6163	1,4551	1,3968	1,4410	1,4862	1,4801
I	0,279	0,271	0,265	0,264	0,287	0,2841
Caractérisation	FN. fp	N.P	P	P	A.N	fp .FN. FA

Appareil n°4 : (Tableau n°...)

Sous fraction	1	2	3	4	5	6
n	1,4682	1,4511	1,4471	1,4422	1,4546	1,4718
I	0,278	0,269	0,264	0,265	0,285	0,279
Caractérisation	P.FN	N.P	P	P	FN.A	fp.FN.FA.

Notation

- F --- fortement , f --- faiblement
- N --- naphénique
- P --- paraffinique
- A --- aromatique
- I --- facteur de caractérisation (de Herang)
- n --- indice de réfraction.

Méthode de caractérisation :

P	N	A
0,26	0,28	0,30

(ref. 1.2.)

3.8.4. Interprétation des résultats :

En analysant les résultats, nous constatons que les sous fractions obtenues sont différentes.

Nous avons ainsi, des sous fractions fortement naphthéniques (1; 5; 6), des sous fractions fortement paraffiniques (3; 4) et des sous fractions faiblement aromatiques (6;5). La complexité d'une fraction pétrolière est telle qu'il est pratiquement impossible de les séparer, en ses différents constituants, en une seule opération de cristallisation fractionnée. Cependant pour une seule fraction issue de la distillation T.B.P. obtenue sur un intervalle de 4°C, nous obtenons six sous fractions différentes. Pour améliorer la séparation de cristallisation fractionnée, pour chaque sous fraction obtenue.

Notons que le nombre de sous fractions est régie par le volume de la fraction mère, et que pour augmenter le nombre de sous fractions, il faudrait prendre un volume plus grand de fraction mère. Pour remplir la colonne élever le degré de séparation, il convient de réaliser l'opération de cristallisation fractionnée, plus lentement; le temps influant énormément sur les phénomènes de cristallisation n et de diffusion liquide-solide. Ces essais n'ayant été réalisés que dans un but illustratif, il est injustifié d'en déduire les propriétés qualitatives et quantitatives de la séparation, dans les appareils utilisés, cependant, nous constatons que, pour les appareils 3 et 4, la séparation est obtenue.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Conclusions et Perspectives

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons conçu et réalisé un appareil de cristallisation fractionnée, susceptible de séparer un mélange complexe de corps organiques, en des fractions plus ou moins pures, de ses constituants, et de réaliser une séparation poussée d'un mélange simple (binaire, ternaire). Les essais que nous avons réalisés, prouvent le bon fonctionnement de l'appareillage. Cependant, il serait plus rigoureux, de réaliser, dans le cadre d'autres projets de fin d'études, un banc d'essai complet, pour chaque type de fonctionnement de l'appareil, et pour chaque genre de séparation.

Nous avons ainsi conçu et réalisé cinq genres d'appareils de cristallisation fractionnée, chacun étant spécifique d'une utilisation donnée. Il convient, pour améliorer ces appareils, d'agir sur le système de régulation de la température dans chaque étage.

L'appareil que nous avons réalisé peut servir de base, à l'étude de la réalisation d'un appareil pilote, de cristallisation fractionnée, pour une utilisation donnée. Pour cela, il faudrait, pour une séparation désirée, étudier les phénomènes hydrodynamiques et de transfert de chaleur, qui ont lieu dans la colonne, gênant le transfert de chaleur; ainsi qu'un système de régulation de température, au niveau de chaque étage.

pour améliorer la séparation des binaires et des ternaires, plusieurs opérations de cristallisation fractionnée sont nécessaires. Pour cela, il serait judicieux, d'utiliser les procédés de cristallisation fractionnée cités dans l'étude théorique. L'emploi d'un solvant sélectif serait judicieux dans le cas des mélanges donnant des entectiques, et des composés d'addition.

La cristallisation fractionnée n'est utilisée en industrie, que pour séparer les binaires et ternaires, ainsi que quelques mélanges organiques à bas point de fusion (0 - 50°C). Notre appareil apparaît ainsi, comme une innovation technique, qui pourrait trouver un large domaine d'application, dans le domaine de la chimie organique industrielle, et de la pétrochimie.

- Principes des méthodes chromatographiques en phase gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse rapide qui consiste en la migration différentielle des constituants à séparer par cheminement le long d'une colonne remplie d'un adsorbant appelé phase fixe, et ce grâce à un courant de gaz inerte appelé phase mobile ou gaz vecteur. La séparation est réalisée sous l'effet d'une force motrice (mouvement du gaz vecteur) non sélective à laquelle s'oppose une force résistante sélective créée par des affinités relatives des substances considérées isolément pour la phase stationnaire.

Ainsi chaque constituant du mélange est entraîné par la phase mobile le long de la phase stationnaire avec une vitesse qui dépend de ses caractéristiques et de ses affinités envers la phase stationnaire, et qui varie entre les deux limites extrêmes suivantes :

- vitesse égale à celle de la phase mobile lorsque l'équilibre est tel que le constituant ne se fixe pas sur la phase stationnaire.

- vitesse nulle lorsqu'au contraire, l'équilibre est tel que le constituant se fixe en totalité sur la phase stationnaire.

- Le temps de retention :

Le temps de retention d'un soluté quelconque, est le temps mis par ce soluté pour parcourir la colonne depuis son entrée par la chambre d'injection jusqu'à sa sortie au détecteur.

La séparation chromatographique d'un mélange de plusieurs constituants dépend de plusieurs facteurs, entre autres :

- la nature de la phase fixe et de son affinité envers des constituants du mélange.

- de la longueur de la colonne, qui de préférence doit être longue de manière à réaliser une bonne séparation.

- de la température de la colonne qui doit être adéquate pour réaliser une bonne séparation, car une température élevée entraîne une séparation médiocre.

- de la pression du gaz vecteur dont l'augmentation entraîne la diminution du temps de retention et par conséquent le temps d'analyse.

- Notions sur la mesure des températures par thermoélectricité

La thermoélectricité est une partie de la physique qui s'intéresse au phénomène de la conversion directe de la chaleur en électricité.

L'énergie électrique est engendré dans un circuit par effet thermoélectrique lorsque deux conditions nécessaires et suffisantes sont satisfaites simultanément :

* ce circuit est formé d'au moins de deux conducteurs de natures différentes

* les deux jonctions ou soudures, par lesquelles l'un au moins des conducteurs homogènes se raccorde à la chaîne des autres doivent être à des températures différentes.

L'assemblage de deux métaux différents A & B, en vue de produire de l'énergie électrique suivant les conditions précédemment citées, constitue un couple thermoélectrique ou thermocouple, c'est un générateur de courant continu dans lequel la jonction exposée à la température la plus élevée est considérée comme source de courant, donc le courant circule de la jonction dont la température est la plus élevée vers celle ayant la température la plus basse.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Mc CABE , SMITH C. , HARRIOTT P. ,
 " Unit opérations of chemical engineering " ,
 Mc GRAW HILL , 1985
- (2) PERRY F.H. ,
 " Manual del ingeniero químico " Tome 1 & 2 ,
 U. T. E. H. A. édition Mc GRAW HILL, 1966
- (3) ARIETTI G. ,
 "Technologie chimique industrielle " ,
 tome 3 , édition EYROLLES , 1972
- (4) PERRY H. , CHILTON H. ,
 " Chemical engineer's handbook
 Mc GRAW HILL , 5^{ème} édition , 1973
- (5) PFANN W. G. ,
 " Zone melting " ,
 JHON WOLEY & SONS, 1966
- (6) ~~FINN~~ FINNDLAY R. A. ; WEEDMAN J. A. ,
 "Advances in petroleum chemistry and refining " ,
 vol. 1, chap. 4,
 edition Interscience publishers, 1985 ,
- (7) WHUITIER P. , NORMAND X. , TREIL J. ,
 " Le petrole, raffinage et genie chimique " ,
- (8) GARSIDE J. ,
 " Chemical engeneering. Industrial crystallisation from solution "
 Vol. n° 4
- (9) BARNFORTH A. W. ,
 " Cristallisation , étude pratique " ,
 Techniques de l'ingenieur J 2680 (1 - 14)
- (10) ETIENNE A. ,
 " Cristallisation , étude théorique " ,
 Techniques de l'ingenieur , J 2870 (1 - 8) ,

- 11) BOURON L.A.,
" Calcul et disposition des appareils de cristallisation ".
édition berange, 1962.
- 12) CHITOUR S.E. ,
" Raffinage du pétrole " tome 1.
édition OPU, 1983.
- 13) AISSAOUI A.,
" Cristallisation dirigée ".
Projet de fin d'étude, E.N.P., 1966-1967.
- 14) DOUCET Y.,
" Cristallisation ".
Techniques de l'ingénieur, K 632.
- 15) AZOUZ F. et BOUYOUCEF B.,
" Etude analytique d'un nouveau brut Algérien de Zerzaitine ".
E.N.P., Janvier 1987.
- 16) DJABLI D., et ATBA BEN ATBA D.,
" Contribution à l'analyse des fractions pétrolières issues de la
distillation d'un pétrole brut Algérien par différentes méthodes.
- 17) KATALI N. VASARNELY.
" On the examination of some melling" Chemical Engineering Science.
vol.39 n°1. pp.3-9, 1984.

18) GARSIDE J. et TAVARE N.S.,

" Recent progress in solids processing : Recent advances in industrial crystallization research".

Chem. Eng.Res. Des.; vol 64, March 1986.

19) BENNETT RC.;

Advances in industrial crystallization techniques.

AICHE. SYMPOSIUM SERIES, n°240, Vol.80.

