

Méthodes de distillation

Programme :

Notions et contenus	Capacités exigibles
1.1 Changements d'état isobares de mélanges binaires	
Diagrammes isobares d'équilibre liquide vapeur : - avec miscibilité totale à l'état liquide - avec miscibilité nulle à l'état liquide - avec miscibilité partielle à l'état liquide.	Mettre en oeuvre une distillation fractionnée à la pression atmosphérique et une hydrodistillation ou une distillation hétéroazéotrope

I-Introduction

▪ **Principe général d'une distillation** : Méthode de séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange homogène liquide, en mettant à profit la différence de température d'ébullition des constituants.

▪ Distillation élémentaire :

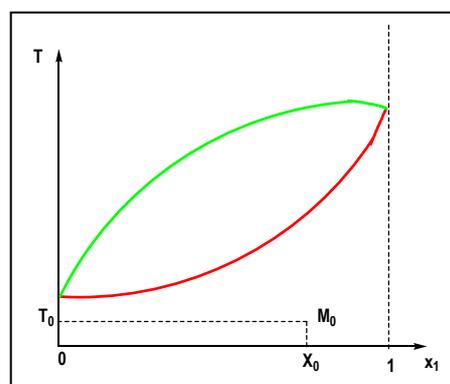
On considère un mélange binaire de deux espèces A_1 et A_2 caractérisé par le diagramme isobare représenté ci-contre.

Quel est le composé le plus volatil ?

Initialement on dispose d'un mélange décrit par le point M_0 .

• Indiquer la nature des phases en présence et leur composition :

M_0 :



• A quelle température T_{eb} se produira l'ébullition du mélange liquide représenté par le point M_0 ?
Quelle est la composition de la première bulle de vapeur ?

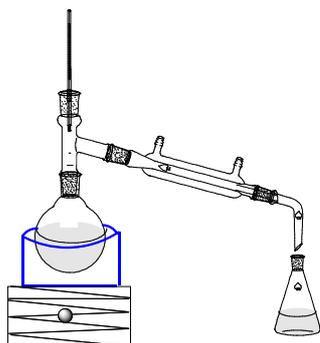
• Par condensation de la vapeur ainsi obtenue, on isole un liquide L_1 dont la composition est différente du liquide initial. Matérialisez en pointillés sur le diagramme binaire la transformation qui vient d'être décrite (c'est-à-dire la condensation de la vapeur)

• Conclusion

Par rapport au mélange liquide initial, le liquide L_1 s'est enrichi en composé le plus volatil

On dit que l'on a réalisé une **distillation élémentaire**

Pour réaliser cette distillation élémentaire (passage du liquide initial au liquide L_1), on utilise le montage expérimental représenté ci-dessous. Préciser le nom et l'intérêt de chaque élément



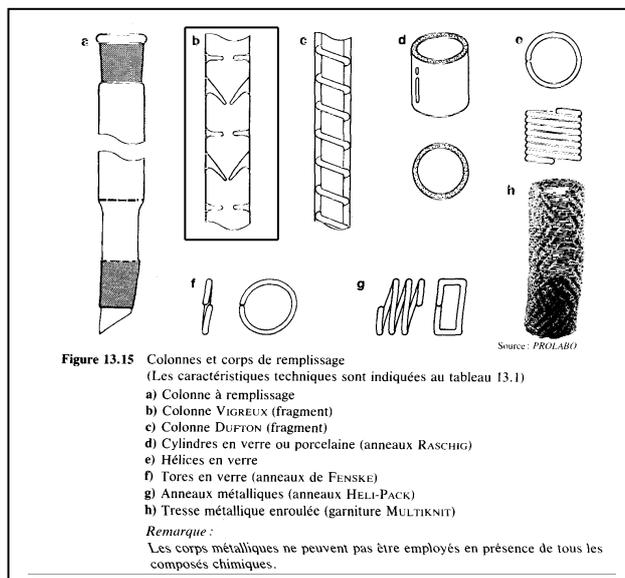
Si les deux composés A_1 et A_2 ont des températures d'ébullition différant d'au moins 60 à 80 °C, la distillation simple permettra de les séparer.

II-Distillation fractionnée

II1- Généralités

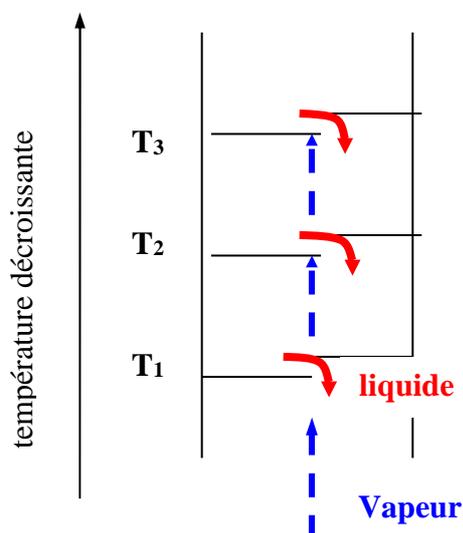
• Une distillation fractionnée consiste en une succession de distillations élémentaires réalisées dans un même appareil appelé **colonne à distiller**.

Au laboratoire, les colonnes à distiller usuelles sont constituées d'une colonne en verre contenant différents corps de remplissage; la plus fréquente est la colonne **de Vigreux** (b).

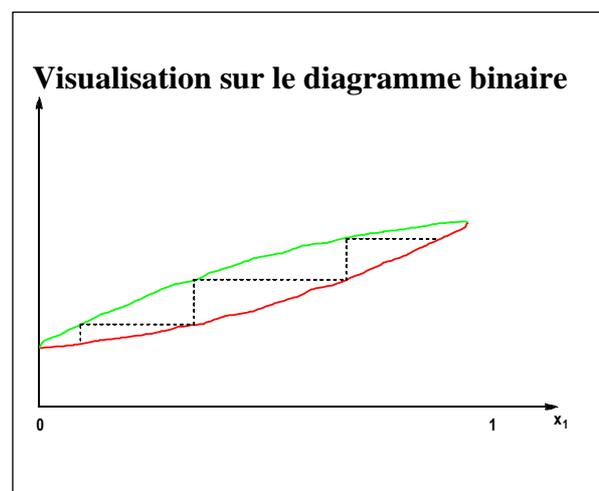


• La colonne à distiller est le siège d'équilibres liquide- vapeur, la nature du liquide et de la vapeur dépendant du niveau de la colonne

Plus précisément la température diminue progressivement lorsqu'on passe du bas au sommet de la colonne . Il s'en suit que lorsque la vapeur progresse vers le sommet de la colonne , elle s'enrichit de plus en plus en composé le plus volatil . Parallèlement , le liquide qui reflue dans le ballon est de plus en plus riche en composé le moins volatil .



Ballon contenant le liquide initial + dispositif de chauffage



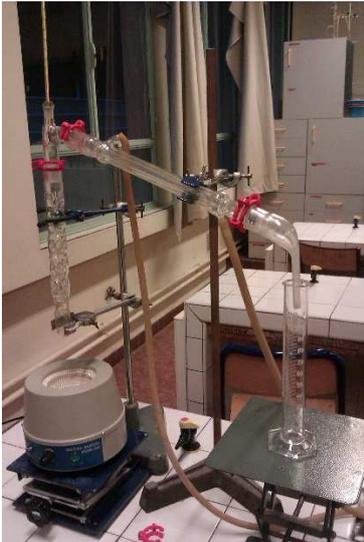
On désigne par

distillat : le liquide obtenu après condensation des vapeurs (arrivant en haut de la colonne)

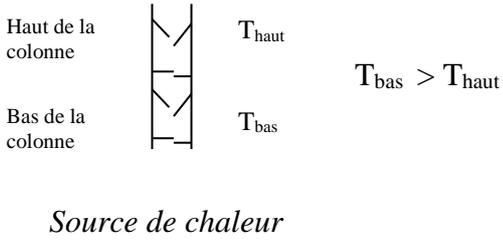
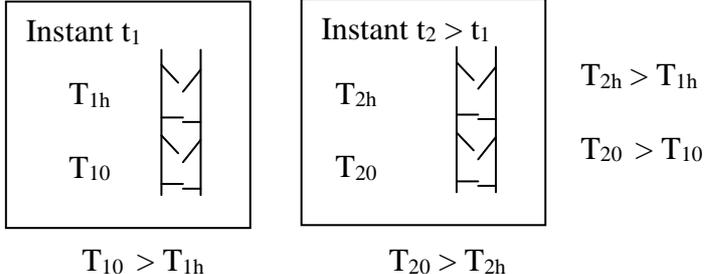
résidu de distillation : le liquide restant dans le ballon .

II2- Distillation fractionnée sous pression atmosphérique

II2a- En salle de TP

Montage expérimental	Quelques recommandations pratiques
	<ul style="list-style-type: none"> ⊙ Le mélange est chauffé progressivement. Les vapeurs dégagées montent dans la colonne où s'établissent rapidement les premiers équilibres liquide-vapeur. ⊙ Précautions à prendre : <ul style="list-style-type: none"> - les rodages d'un montage de distillation doivent être judicieusement graissés, - il convient de régler le chauffage afin d'éviter l'engorgement de la colonne c'est à dire la formation d'un « bouchon » de liquide au milieu de la colonne. - le ballon ne doit jamais être chauffé à sec en fin de distillation ⊙ A noter <ul style="list-style-type: none"> - circulation d'eau à contre courant dans le réfrigérant - utilisation de billes de verre ou de grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition (si le chauffe ballon n'est pas muni d'un dispositif de chauffage)

⊙ Evolution de la température

① Evolution de t le long de la colonne	② Evolution de t au cours du temps
 <p style="text-align: center;"><i>Source de chaleur</i></p>	

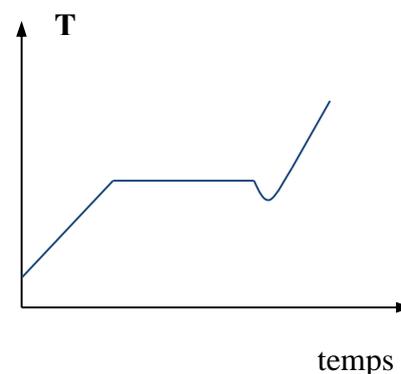
⊙ Si la hauteur de colonne est suffisante, la première vapeur arrivant en tête de colonne sera **uniquement composée du constituant le plus volatile**.

⊙ Réalisation pratique d'une distillation fractionnée.

Après avoir réalisé le montage de distillation et mis en route le dispositif de chauffage, la tâche essentielle consiste à **surveiller la température en tête de colonne**. L'observation d'un palier de température correspond à l'arrivée en tête de colonne, d'une même espèce.

Dès que la température varie, on veillera à changer l'erenmeyer où est recueilli le distillat.

L'évolution de la température en tête de colonne au cours du temps peut être représentée selon :



⊙ On recueille trois fractions :

- la **fraction de tête** : la température en haut de la colonne est inférieure à la température du produit recherché.

- la **fraction principale** appelée aussi fraction de coeur : la température en haut de la colonne reste constante tant que la vapeur qui se condense dans le réfrigérant est pure.

- **la fraction de queue** : lorsque le produit en haut de la colonne n'est plus pur, la température lue sur le thermomètre n'est plus constante. Elle diminue et peut ensuite remonter si un deuxième composé distille.

II2b-Exemple 1 : distillation d'un mélange eau-acétone

► Résultats expérimentaux

◎ Mélange initial : 50 mL d'eau + 20 mL de propanone
 $n_D = 1,333$; $n_D = 1,363$; $\mu = 0,792 \text{ gml}^{-1}$
 $n_{\text{eau}} = 50 \cdot 1/18 = 2,778$; $n_{\text{acetone}} = 20 \cdot 0,792/58,08 = 0,273$

◎ Distillat

Température en tête de colonne : 55°C / $n_D^{20} = 1,363$ / masse recueillie : 12,75 g

⇒ le distillat est constitué de propanone pure (T_{eb} tabulée sous $P_{\text{atm}} = 56^\circ\text{C}$)

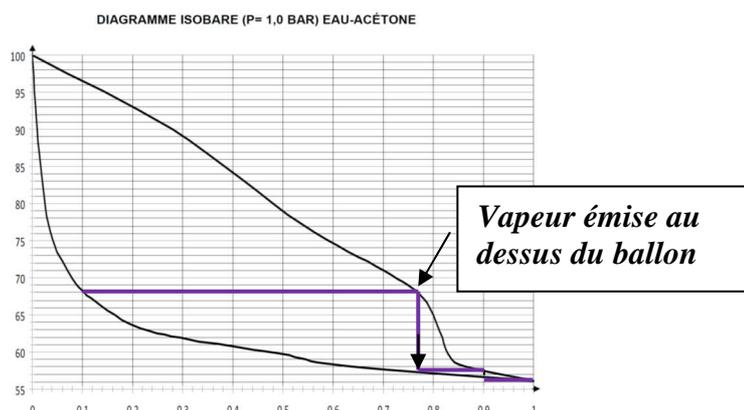
⇒ efficacité de la distillation $\frac{n(\text{propanone, distillat})}{n(\text{propanone, initial})} = \frac{m_{\text{distillat}}/M_{\text{acétone}}}{0,273} = 0,80$ ou **80%**

► Interprétation

Diagramme isobare liquide-vapeur du mélange eau-propanone ; en abscisse = $x_{\text{propanone}}$

Faire apparaître sur ce diagramme la température d'ébullition du mélange initial et la progression de la vapeur le long de la colonne, les paliers de température désignés par **plateaux théoriques**.

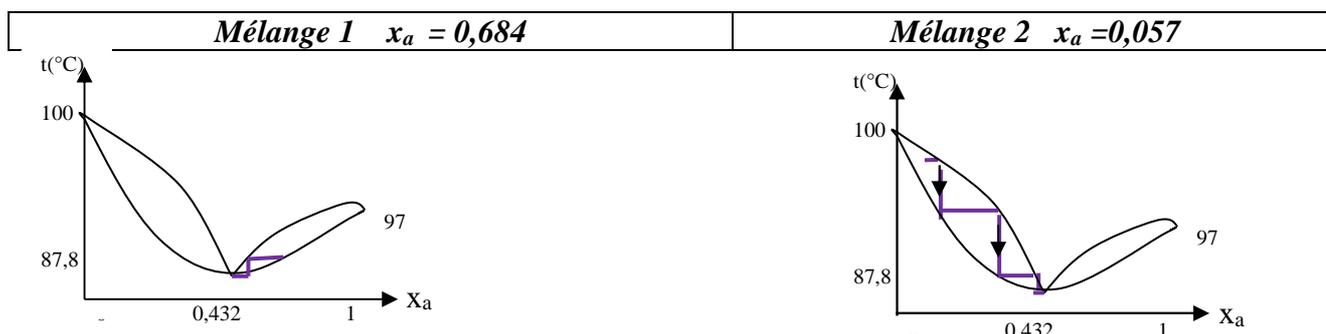
Pour le mélange initial, on évalue $x_{\text{propanone}} = 0,09$



II2c-Exemple 2 : distillation d'un mélange eau- propanol

Le diagramme isobare ($P = 1013 \text{ hPa}$) liquide-vapeur du mélange eau-propan-1-ol présente un azéotrope A de coordonnées $x_A = 0,432$ et $T_A = 87,8^\circ\text{C}$.

	V_{eau} (mL)	V_{alcool} (mL)	x_{alcool}	$T_{\text{distillat}}$	Nature du distillat	Nature du résidu
Mélange 1	10 (0,555 mol)	90 (1,206 mole)	0,684	82 -86 °C	Mélange azéotrope	Propanol
Mélange 2	80 (4,44 mol)	20 (0,268 mole)	0,057	82 -86 °C	Mélange azéotrope	eau

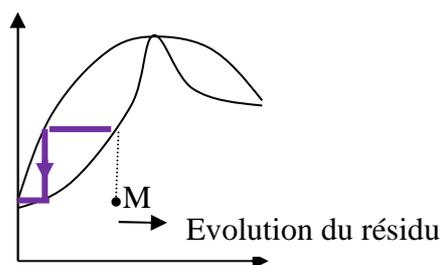


Généralisation :

Nature du distillat et du résidu de distillation pour un mélange binaire liquide initial représenté par le point M dans les cas suivants :

Distillat	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope
Résidu de distillation	A2	A1	-
Distillat*	A2	A1	Mélange azéotrope
Résidu de distillation	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope	-

* dans le cas d'un azéotrope maximal , la nature du distillat est obtenue en suivant la progression de la vapeur dans la colonne



Au fur et à mesure que le distillat (composé A2) est éliminé , le liquide contenu dans le ballon s'appauvrit en composé A2 et donc son abscisse augmente : elle va finir par atteindre la valeur de x_A et alors on ne peut plus envisager de séparation .

II2d-Conclusion

▪La séparation de deux espèces liquides par distillation est basée sur la différence de leurs températures d'ébullition .

La séparation est d'autant plus efficace que

- l'écart entre les valeurs de leur température d'ébullition est grand
- la longueur de la colonne à distiller est grande

►La taille de la colonne dépend des produits à séparer. Si les produits à séparer ont des températures d'ébullition voisines, il faut utiliser une grande colonne qu'il conviendra de calorifier en l'entourant d'un papier d'aluminium contenant du coton de façon à limiter les échanges avec le milieu extérieur

▪Pour deux espèces pouvant donner lieu à un mélange azéotrope (azéotrope maximal ou minimal)

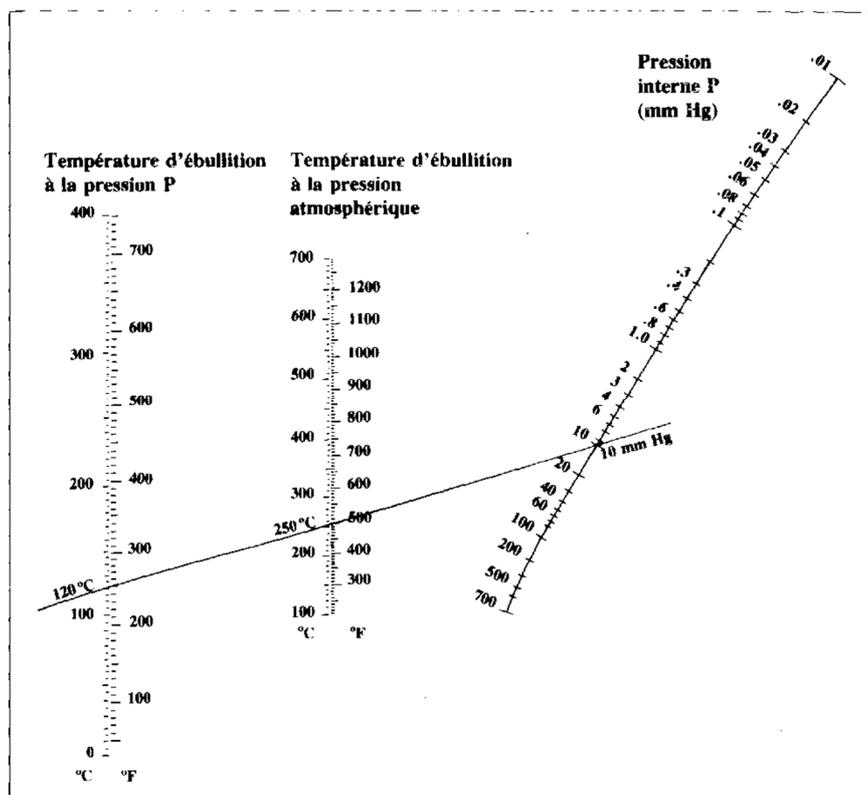
- la distillation du mélange azéotrope est vaine
- la distillation ne permet pas s'isoler la quantité TOTALE des deux espèces pures

Il ne s'agit pas d'une méthode de séparation efficace .

II3- Distillation sous pression réduite

II3a-Intérêt : en diminuant la valeur de la pression, on diminue également la température d'ébullition des différentes espèces. Ceci évite d'avoir trop à chauffer ; on réduit ainsi les risques de dégradation. Cette méthode s'applique en particulier pour les composés organiques dont la température d'ébullition peut dépasser 200° C

Abaque température-pressure :

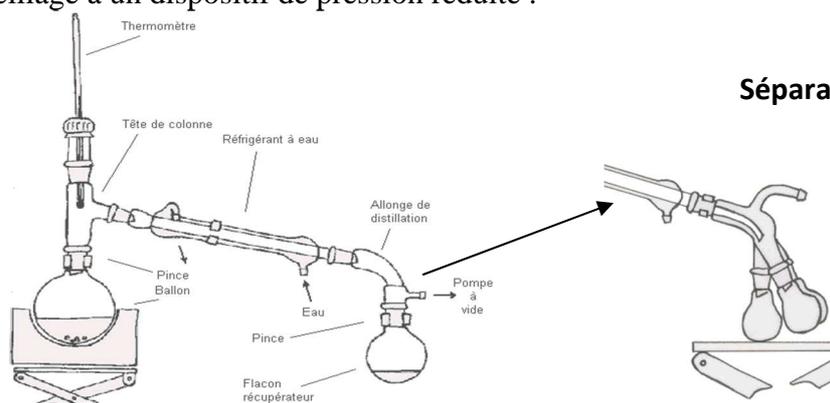


	alcool benzylique	benzaldéhyde	ΔT
T_{eb} °C (Patm)	205	179	26
T_{eb} °C (P = 1 mm Hg)	45°C	30°C	15

Inconvénient : Quand on diminue la pression on diminue l'écart (ΔT) entre les températures d'ébullition et donc la séparation des deux espèces est plus difficile
Il faut allonger la colonne

II3b-Montage expérimental

On reprend un montage analogue au précédent en y ajoutant un raccord permettant de relier l'ensemble de l'appareillage à un dispositif de pression réduite.



Séparateur de fractions



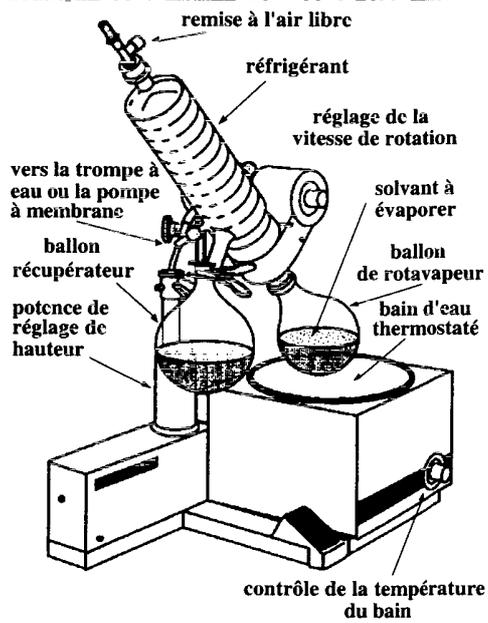
Au laboratoire, les appareils générateurs de pression réduite sont essentiellement

- trompe à eau : pression minimale de 10 à 30 mm Hg
- pompe à huile : pression minimale inférieure à 1 mm Hg.

Il est ici impératif de GRAISSER LES RODAGES

La distillation est menée comme une distillation sous pression atmosphérique mais l'ébullition peut être assez « heurtée ». **En fin de distillation, il est impératif de laisser le montage refroidir** avant de le remettre sous pression atmosphérique afin d'éviter les risques d'implosion et les dégradations des produits distillés.

II3c-Cas particulier : évaporateur rotatif

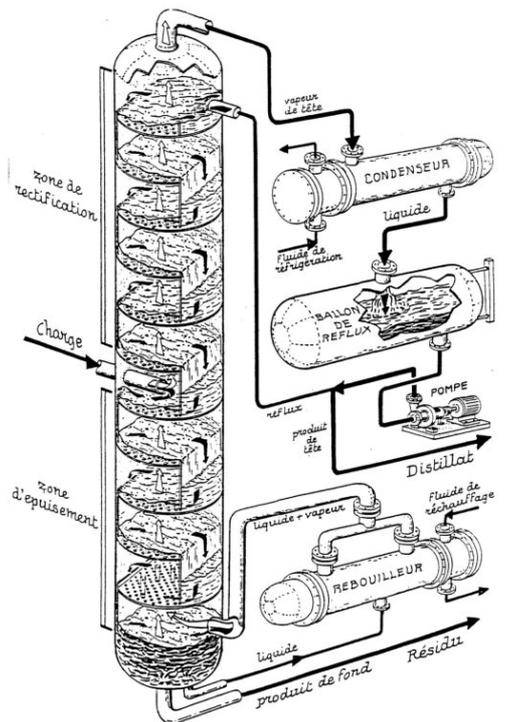


On réalise une distillation sous pression réduite (de l'ordre de quelques dizaines de mm de Hg) afin **d'éliminer le solvant** qui est en général le composé le plus volatil du mélange

II4- Exemples industriels

A l'échelle industrielle, les distillations sont réalisées à l'aide de colonnes à plateaux

Vue 3d des écoulements dans une colonne

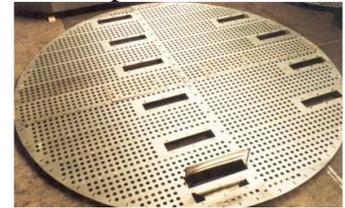


Le condenseur, situé en tête, permet de condenser les vapeurs arrivant en tête. Les condensats ainsi obtenus sont en partie renvoyés dans la colonne, constituant ainsi le reflux, le reste des condensats est soutiré en continu et constitue le distillat.

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

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

Détail d'un plateau :



Exemples :
distillation de l'air liquide -
raffinage du pétrole

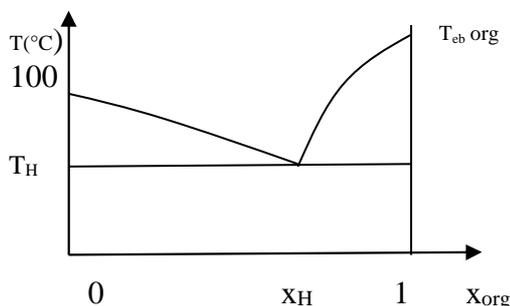


III-Hydrodistillation et entrainement à la vapeur

III1-Généralités

■ Principe d'une hydrodistillation :

Une hydrodistillation est la distillation d'un mélange hétérogène d'eau et d'un liquide organique. Son principe est celui de la distillation des mélanges binaires pour lesquels les liquides ne sont pas (ou partiellement) miscibles.



■ Conséquence et intérêt :

Quelle que soit la nature du produit organique, l'ébullition se produit à la température T_H et la vapeur obtenue a la composition du point hétéroazéotrope (X_H)

Quelle que soit la nature du liquide organique, le mélange bout à une température inférieure à 100° C.

► Lors de l'utilisation de ce procédé l'objectif est la récupération de **la totalité d'un composé organique**; cela suppose que le mélange initial a une fraction molaire en composé organique inférieure à celle de l'hétéroazéotrope. Pour cela, on introduit en pratique **un excès d'eau**.

■ Résultat de la distillation

Le distillat (résultant de la condensation de la vapeur de composition donnée par X_H) est constitué de deux phases : l'eau et le composé organique (non miscibles) que l'on pourra isoler par décantation (ampoule à décanter).

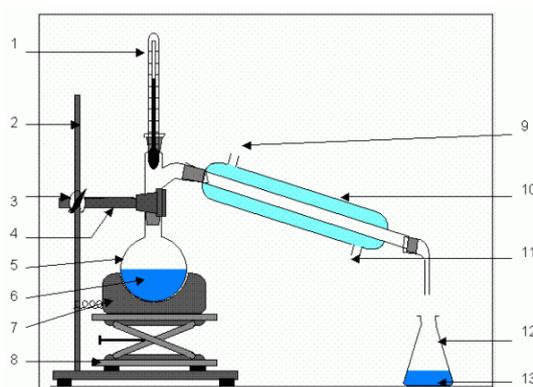
■ Application usuelle : Isolement des huiles essentielles de plantes.

Une huile essentielle peut être définie comme un mélange complexe de composés organiques **non solubles à l'eau** obtenu à partir d'une matière première végétale. Son extraction constitue l'étape première fondamentale de son obtention et son optimisation est à l'origine de l'évolution des procédés de l'hydrodistillation ou entrainement à la vapeur jusqu'à l'extraction au CO_2 supercritique.

III2-Réalisation pratique

Montage classique

- 1 : thermomètre
- 2 : statif
- 3 / 4 : pince + noix de fixation
- 5 : ballon ou bouilleur
- 6 : mélange à distiller
- 7 : Chauffe ballon
- 8 : support élévateur



9 : sortie d'eau du réfrigérant

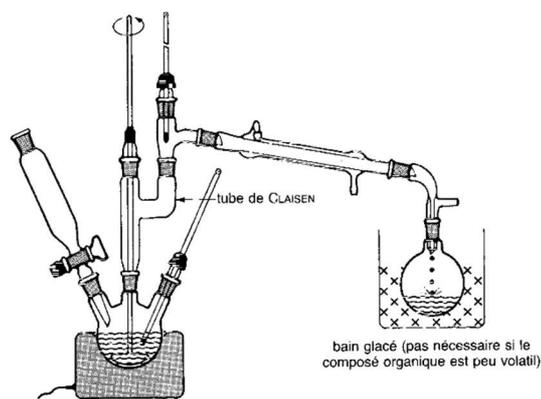
10 : réfrigérant

11 : entrée d'eau du réfrigérant

12 : erlenmeyer permettant de recueillir le distillat (13)

La principale différence entre ce montage et celui d'une distillation fractionnée est **l'absence de colonne à distiller ; une simple colonne de verre ou une tête de colonne suffit.**

Autres exemples de montages : ils permettent d'avoir l'eau en excès :

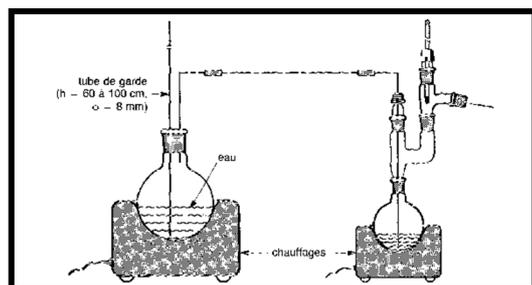


Remarque : Le thermomètre dans le bouilleur n'étant généralement pas nécessaire, le tube de CLAISEN peut être supprimé et le col de cygne installé directement sur la tubulure latérale

Entraînement à la vapeur

L'entraînement à la vapeur consiste à injecter de la vapeur d'eau dans un liquide organique. Ce dernier est chauffé par la vapeur puis distillé avec elle ; on dit qu'il est entraîné à la vapeur. Si la vapeur provient d'une alimentation sous pression supérieure à la pression atmosphérique, sa température, et donc la température d'entraînement sont supérieures à 100°C. On parle alors de « vapeur surchauffée » ou de « vapeur vive »

Exemple d'appareil pour entraînement à la vapeur non surchauffée



Le tube de garde permet :

- Un rééquilibrage des pressions en cas de bouchage du tube adducteur;
- Une recharge éventuelle en eau par une ampoule placée à son sommet.

Avant le début de la distillation, un peu d'eau est placée dans le bouilleur avec le mélange organique. Chaque fois que la condensation de vapeur dans le bouilleur est trop importante, un chauffage auxiliaire est nécessaire.