

ETUDE DE FAISABILITE DE LA SEPARATION ETHYLENE DIAMINE – EAU AVEC METHANOL DANS UN STRIPPEUR EXTRACTIF BATCH

V. VARGA (1,2), E. RÉV (2), V. GERBAUD (1), Z. LELKES (2)

- ◆ (1) LGC, INPT, 118 route de Narbonne
F-31077 Toulouse cedex 4, FRANCE
cadvv_viki@yahoo.fr; Vincent.Gerbaud@ensiacet.fr
- ◆ (2) Department of Chemical Engineering, BUTE
H-1521 Budapest, HONGRIE
cadvv_viki@yahoo.fr; ufo@sunny.vemt.bme.hu; lelkes@mail.bme.hu

Abstract. Ethylenediamine (EDA) forms maximum boiling point azeotropic mixture with water (W) whose separation is impossible by conventional distillation. At the same time the process can be run in a batch extractive stripping (BES) column with continuous entrainer fed (MeOH methanol). The EDA/W mixture to be separated is introduced into the top vessel whereas the product removal is at the bottom. A feasibility study based on residue curve map and profile map analysis shows that the process is suitable to achieve 95 mol% EDA product purity feeding the entrainer at an intermediate point of the column. The operating steps are: 1/ filling ($F/L' = 0$; $S = \infty$); 2/ cleaning ($F/L' > 0$; $S = \infty$); 3/ EDA production ($F/L' > 0$; $S < \infty$); 4/ intermediate cut; W production and MeOH regeneration ($F/L' = 0$; $S < \infty$). 80% EDA recovery is obtained by rigorous simulation using ProsimBatch©.

Résumé. En présence d'eau (W), l'éthylène diamine (EDA) forme un mélange azéotrope de point de bulle maximum dont la séparation est impossible par distillation conventionnelle. Elle peut être réalisée dans une colonne de distillation extractive inverse discontinue (BES) alimentée en continu par un solvant (méthanol (MeOH)). Le mélange à séparer est introduit dans le bac de tête permettant alors de soutirer le produit au bouilleur. Une étude de faisabilité basée sur l'analyse des diagrammes de composition de colonne montre que le procédé permet d'obtenir un produit pur à 95% en EDA si le tiers corps est alimenté à un point intermédiaire de la colonne. Les étapes opératoires de la séparation sont : 1/ remplissage ($F/L'=0$; $s=\infty$); 2/ nettoyage ($F/L'>0$; $s=\infty$); 3/ production EDA ($F/L'>0$; $s<\infty$) ; 4/ coupe intermédiaire ; production W et régénération MeOH ($F/L'=0$; $s<\infty$). Un bon rendement (~80% en EDA) est atteint par simulation rigoureuse, ProsimBatch©.

Mots Clés. distillation extractive, tiers corps, distillation inverse, maximum azéotrope, analyse de faisabilité

INTRODUCTION

L'éthylène diamine (EDA) est utilisé industriellement pour sa réactivité et sa forte basicité. En présence d'eau (W), il forme un mélange azéotrope de point de bulle maximum dont la séparation est impossible par distillation conventionnelle mais est possible dans une colonne de distillation extractive inverse discontinue (BES). Le mélange est introduit dans le bac de tête puis le tiers corps est alimenté en continu, permettant de soutirer le produit au bouilleur. Une méthode de faisabilité basée sur l'analyse des diagrammes de composition de colonne est appliquée pour envisager la faisabilité et les effets des paramètres opératoires les plus importants de la séparation d'EDA / W de MeOH en distillation inverse extractive discontinue. La faisabilité est validée par simulation rigoureuse.

METHODOLOGIE

L'étude de faisabilité de la séparation d'un mélange azéotrope de température de bulle maximale dans une colonne de distillation inverse s'inspire de la méthodologie employée pour la distillation extractive homogène dans une colonne de rectification (Lelkes *et al.*, 1998a,b,c). La nouvelle méthodologie sera détaillée ailleurs mais suit la démarche habituelle : étude à rebouillage infini et fini des profils de composition des différentes sections de la colonne (extractive et stripping). En imposant comme hypothèse des débits molaires vapeur et liquide constants, excepté sur le plateau d'alimentation, le profil de composition dans la colonne est calculé par l'équation :

$$\frac{dx}{dh} = \frac{V}{L} (y - y^*)$$

où h est une hauteur de colonne adimensionnelle ; V et L sont respectivement des débits molaire de vapeur et de liquide ; y^* est la composition vapeur en équilibre avec la composition liquide x ; et y est la composition vapeur réelle calculée à partir des bilans matières partiels pour chaque configuration et section de colonne.

Les équilibres entre phase liquide et vapeur sont modélisés par une équation modifiée de Raoult-Dalton considérant un modèle NRTL avec des coefficients d'activité présentés dans le Tableau 1 (Gmehling *et al.*, 1979). L'outil BibPhyAddIn© sous Excel (Prosim SA, 2001) a été employé pour calculer tous les équilibres et les réseaux de profils de composition.

Tableau 1. Paramètres d'interaction binaire NRTL pour le mélange eau / éthylène diamine / méthanol

Paramètres d'interaction binaire NRTL			
	A_{ij} [cal/mol]	A_{ji} [cal/mol]	$\alpha_{a,ij}$
W - EDA	405,2436	-1012,6319	0,7907
W - MeOH	845,2062	-253,8802	0,2994
EDA - MeOH	-1290,3603	524,6258	0,3087

ANALYSE DE FAISABILITE

L'analyse de faisabilité de la séparation EDA/W avec MeOH est réalisée pour l'objectif précis d'obtenir une pureté au résidu en constituant EDA égale à 0,95 en fraction molaire ($x_{W,EDA}=0,95$).

La séparation est faisable s'il y a au moins un profil de colonne qui, à partir d'une composition dans le bac de tête x_s atteint la composition souhaitée dans le résidu $x_{W,EDA}$. *A priori*, cet objectif peut être atteint avec plusieurs configurations de colonne (Figure 1) : alimentation du tiers corps dans le bac de tête (un seul profil de composition extractif, procédé BES-Top), au milieu (profil de composition extractif et stripping qui se rejoignent sur le plateau d'alimentation, procédé BES-Intermediate) ou pas d'alimentation (un seul profil de composition stripping, BES-Bottom). Ces trois cas sont analysés.

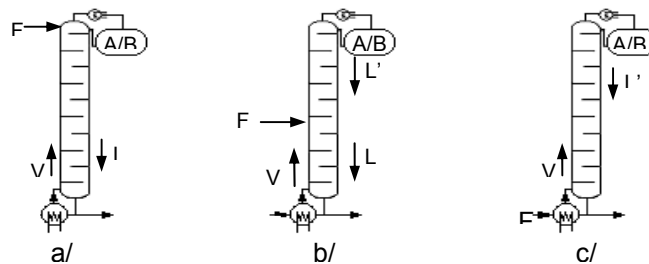


Figure 1. Configurations de colonne de distillation inverse pour la séparation de mélange azéotropiques. Le tiers corps est introduit a/ en tête (BES-T) b/ au milieu (BES-I) c/ en pied (BES-B).

En premier lieu, l'étude du réseau de courbes de résidu (correspondant à un taux de rebouillage s infini) permet de caractériser le système (Figure 2). La Figure 2 montre que le point le plus lourd du système est l'azéotrope binaire (Az) (nœud stable, SN). Les corps purs W et EDA sont des points selle (S). Le nœud instable (UN), donc le point le plus léger du système est le tiers corps, MeOH. Toutes les courbes du résidu arrivent à Az et partent de MeOH. Une séparatrice de distillation discontinue est observée et délimite deux régions de distillation où l'azéotrope, lourd, est alors le produit d'une séparation par distillation inverse conventionnelle. En revanche, l'alimentation en continu d'un tiers corps modifie le produit obtenu.

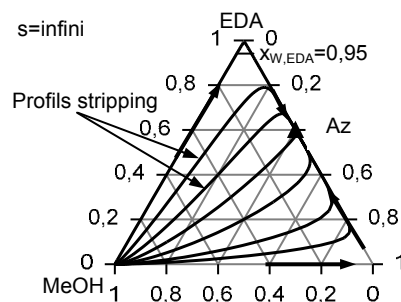


Figure 2. Diagramme de courbe de résidu de l'eau(W) / éthylène diamine(EDA) / méthanol(MeOH)

1. Etude de la séparation dans une section de stripping (BES-T)

Si le tiers corps est alimenté en continu dans le bac de tête (BES-T) il n'y a qu'une seule section stripping dans la colonne et les profils de composition à taux de rebouillage s infini suivent les courbes de résidu (Figure 2).

On remarque que les profils permettant d'obtenir le produit désiré ($x_{W,EDA}=0,95$) (profils définissant la région faisable) se trouvent si proche du côté EDA / MeOH du triangle que la séparation n'est pas faisable même en ajoutant une bonne quantité du tiers corps à la charge, fixée à Az. A partir de la composition azéotropique Az, la région faisable ne peut pas être atteinte.

Lorsque le taux de rebouillage est fini (figure non montrée), la région faisable devient encore plus petite et ne touche même plus le sommet MeOH. La séparation est toujours infaisable à partir de la composition azéotropique. Cette configuration de colonne (BES-T) doit donc être rejetée.

2. Etude de la séparation dans deux sections (BES-I)

L'introduction continue du tiers corps à une position intermédiaire dans la colonne implique un changement radical dans le diagramme des profils de compositions. Une section extractive (au-dessus du plateau d'alimentation) et une section stripping (le plateau d'alimentation et au-dessous) existent dans la colonne.

i. Étude de faisabilité à taux de rebouillage infini (BES-I)

Pour déterminer la faisabilité du processus à rebouillage infini, un diagramme de profil est calculé, ayant fixé $F/L'=1$ (où L' est le débit du liquide de tête) et le produit désiré $x_W = [0,0490 ; 0,950 ; 0,001]$ (Figure 3b). Les profils de composition extractive faisables partent de n'importe quelle composition du bouilleur (donc aussi de la charge initiale située à l'azéotrope Az) et arrivent à un nœud stable extractif (SN_{extr}). Comme tous les profils extractifs intersectent le profil de la section de stripping (déterminé sur la Figure 2) permettant d'atteindre $x_{W,EDA}$ fixé, la séparation est dite faisable à taux de rebouillage infini pour $F/L'=1$.

ii. Influence du rapport d'alimentation F/L' à taux de rebouillage infini (BES-I)

Si le rapport d'alimentation est égale à zéro ($F/L'=0$), il n'y a pas de section de composition extractive dans la colonne. La séparation est infaisable.

Pour F/L' faible et inférieur à F/L'_{min} , le nœud stable extractif (SN_{extr}) se forme à l'intérieur du triangle à partir de l'azéotrope à maximum et se dirige vers le côté EDA / MeOH (Figure 3a pour $F/L'=0,2$). La séparation est impossible tant que SN_{extr} est situé à droite du profil de stripping permettant d'atteindre $x_{W,EDA}$ fixé, car les profils d'extraction et de stripping ne s'intersectent pas empêchant d'obtenir un profil de composition continu dans la colonne.

Le rapport d'alimentation $(F/L')_{min} \sim 0,78$ est minimal lorsque SN_{extr} est situé juste sur le profil stripping permettant d'atteindre $x_{W,EDA}$ fixé. En pratique, il est conseillé d'appliquer $F/L' > F/L'_{min}$.

Lorsque $F/L' > F/L'_{min}$, SN_{extr} se déplace vers le sommet MeOH (Figure 3c), car de plus en plus de tiers corps MeOH est alimenté dans le système. Le profil de stripping permettant d'atteindre $x_{W,EDA}$ fixé se situant au bord EDA / MeOH, la séparation reste donc faisable jusqu'à ce que SN_{extr} arrive à l'éventuel point de pinch du profil stripping permettant d'atteindre $x_{W,EDA}$ fixé. A taux de rebouillage infini, ce profil atteint le sommet MeOH et la valeur maximale de F/L' n'existe pas.

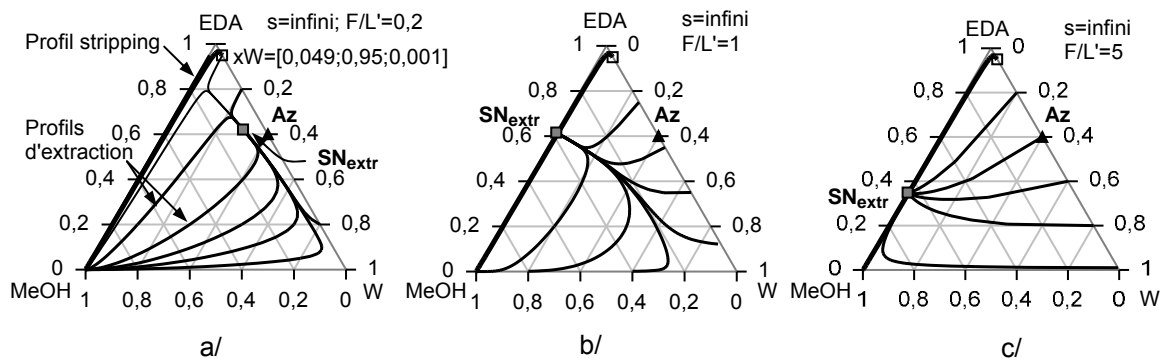


Figure 3. Effet du rapport d'alimentation ; s =infini et a/ $F/L'=0,2$; b/ $F/L'=1$; c/ $F/L'=5$

A taux de rebouillage fini, le profil de stripping a un point de pinch qui n'atteint pas le sommet MeOH (figure 4) et une valeur maximale de F/L' existe.

Il existe une valeur minimale de nombre de plateaux théoriques dans la section extractive pour que les profils de composition de la section extractive intersectent le profil de la section de stripping permettant d'atteindre l'objectif $x_{W,EDA} = 0,95$. Quant au nombre du plateau théorique dans la section stripping, des valeurs minimale et maximale existent : le nombre minimal est nécessaire pour croiser le profil de composition extractive à partir de la composition du produit au résidu. Au-delà d'un nombre maximal la vapeur de tête est contaminée par le constituant W, car le profil de stripping n'arrête pas au sommet EDA, mais progresse alors vers l'azéotrope maximal (Figure 2).

iii. Influence du taux de rebouillage et du rapport d'alimentation (BES-I)

L'effet de la composition du résidu sur la région de profil de composition extractive, sur le profil de stripping et sur la région faisable a été étudié. On trouve que l'influence de la composition des constituants W et MeOH est faible dans le domaine envisagé ($x_{W,EDA} = 0,95$).

L'effet de l'alimentation à taux de rebouillage fini est proche de celui à taux de rebouillage infini. La seule différence est qu'une séparatrice (avec un nœud instable extractif UN_{extr}) et un point de selle extractif (S_{extr}) apparaissent en bas du triangle, empêchant d'atteindre un rendement de 100% en EDA (Figure 4). Pour un rapport d'alimentation élevé ($F/L'=1$) c'est le profil d'extraction partant du point de pinch du profil de stripping qui donne la frontière de la séparation (Figure 4a et 4b).

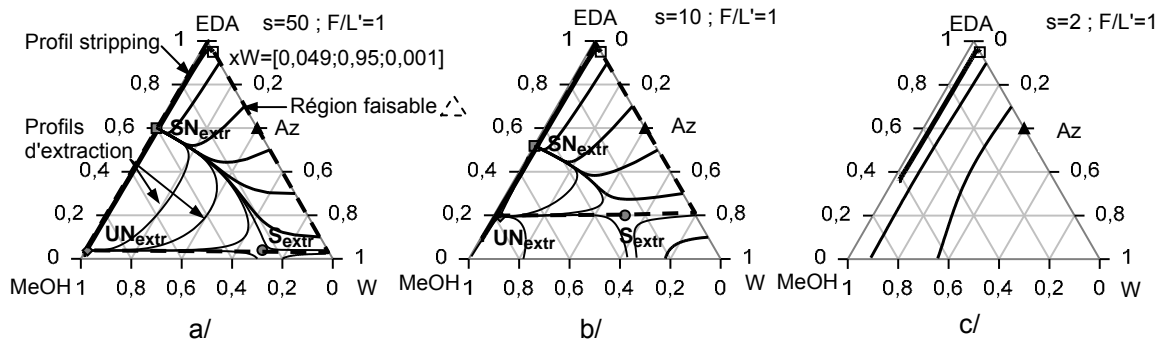


Figure 4. Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L'=1$ et a/ $s=50$; b/ $s=10$; c/ $s=2$

L'effet du taux de rebouillage à $F/L'=1$ est présenté sur la Figure 4. A fort taux de rebouillage ($s=50$, Figure 4a) le nœud instable UN_{extr} se déplace à l'intérieur du triangle en formant une séparatrice supplémentaire avec le point de selle S_{extr} et un autre point fixe qui se trouve dehors du triangle. Au-dessous de cette séparatrice la séparation est infaisable.

En diminuant le taux de rebouillage ($s=10$, Figure 4b), les points fixes et aussi les séparatrices se déplacent plus à l'intérieur du triangle. La région faisable devient plus petite.

En dessous d'une valeur minimale du taux de rebouillage $s_{min}=8,1$ à $F/L'=1$ et $x_W=[0,049 ; 0,950 ; 0,001]$ (Figure 4c), les séparatrices sortent du diagramme et les profils extractifs atteignent le côté W / MeOH et n'intersectent plus le profil de stripping désiré. La séparation est infaisable à partir de la charge initiale (Az). Il est conseillé d'appliquer un taux de rebouillage plus élevé que s_{min} .

iv. Étapes opératoires (BES-I)

Les étapes opératoires sont déterminées à partir de l'analyse des profils de composition. En premier (Étape 1), le bac de tête est rempli avec la charge (Az) et la colonne avec le tiers corps. La colonne est chauffée sans alimentation en tiers corps à rebouillage infini. A la fin de cette étape, la composition en pied de colonne est la composition azéotrope de température de bulle maximale.

Dans l'étape 2, un taux de rebouillage infini est appliqué avec alimentation du tiers corps pur en continu dans la colonne. Au cours de cette étape, les profils de composition extractive et stripping ; caractéristiques de la distillation inverse extractive générale (BES-I) ; se forment dans la colonne. La composition du bac en tête se déplace vers la composition de l'alimentation en tiers corps. En bas, la composition désirée est obtenue : ($x_{W,EDA} = 0,95$).

Dans l'étape 3, le soutirage du résidu commence. L'alimentation en tiers corps continue, qui garantit d'obtenir la composition appropriée au soutirage. L'étape 3 finit quand la composition de tête x_s atteint la frontière de la région faisable.

Une coupe intermédiaire doit être intégrée entre les étapes 3 et 4 pour soutirer le reste du constituant EDA du système. Dans l'étape 4, le mélange binaire W / MeOH restant dans le bac en tête est séparé par distillation inverse conventionnelle (pas d'alimentation de tiers corps). Le profil de

composition de la colonne permet alors d'obtenir le constituant W pur au soutirage en pied, tandis que le chemin de composition du bac en tête se déplace vers W sur la ligne W / MeOH.

Les étapes opératoires de la séparation sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Séparation dans une configuration de colonne inverse, avec deux sections

1. étape	Remplissage	$s=\infty$; $F=0$
2. étape	Nettoyage	$s=\infty$; $F>0$
3. étape	Soutirage EDA	$s<\infty$; $F>0$
	Coupe intermédiaire	$s<\infty$; $F=0$
4. étape	Récupération de W Tiers corps (MeOH) dans le résidu	$s<\infty$; $F=0$

v. Vérification par simulation (BES-I)

Les prédictions de l'étude de faisabilité sont confirmées par une simulation rigoureuse (ProsimBatch). en appliquant les paramètres suivants : $N=40$ (nombre du plateau théorique total); $N_F=36$ (plateau d'alimentation); rétention= $50\text{cm}^3/\text{plateau}$ théorique et $100\text{cm}^3/\text{bouilleur}$; charge $S = 7 \text{ L}$ ($130,46 \text{ mol}$); $x_s=[0,4; 0,6; 0]$ (azéotrope) ; $Q=2-2,2\text{kW}$; $L'=67,88 \text{ mol/h}$; $F=140,88 \text{ mol/h}$ ($F/L'=2$) ; $x_f=[0 ; 0 ; 1]$; soutirage $W=3,76 \text{ mol/h}$ ($s\sim 55$). La simulation est arrêtée quand la fraction molaire en EDA dans le débit de résidu passe sous 0,05. L'évolution des fractions molaires dans le résidu est présentée sur la Figure 5 de même que le chemin de composition du bac en tête avec un profil de composition de colonne (à $t = 3 \text{ h}$).

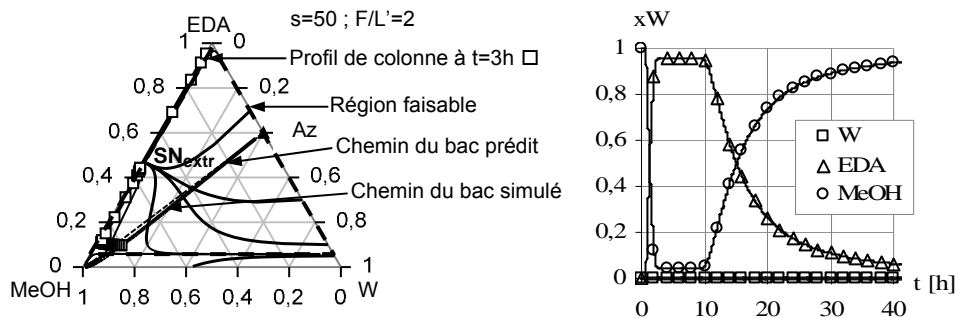


Figure 5. Réalisation de la séparation – résultats de la simulation

La Figure 5 montre que la composition souhaitée en bas de la colonne est obtenue après trois heures. Pendant cette période sans soutirage (Etape 2) la composition du bac en tête x_s approche à la frontière de la région faisable. La haute qualité du produit (Etape 3) peut être maintenue pendant 8 heures jusqu'à ce que x_s arrive à la frontière de la région faisable. En continuant la séparation, la concentration EDA dans le produit baisse considérablement au profit de MeOH, car le profil de colonne atteint le côté EDA / MeOH binaire du triangle.

En fin de séparation, $\sim 80 \text{ mol}\%$ du constituant EDA est régénéré en $t=46\text{h}$, ayant nécessité l'alimentation de 6546 moles de méthanol et une pureté de $x_{p-W} = [2,24 \cdot 10^{-4}; 0,36; 0,64]$.

3. Etudes de la séparation dans une section extractive (BES-B)

Si le tiers corps est alimenté en continu en bas de la colonne, il n'y a qu'une seule section extractive dans la colonne. La région faisable de la séparation dans une seule section extractive se compose des profils extractifs possibles, notamment ceux qui arrivent au résidu prédéterminé (voir Figure 3). Comme le montre la Figure 2, ces profils ont un noeud stable SN_{extr} proches de l'arête EDA / MeOH et ne permettent donc pas d'obtenir une pureté de 95% en constituant EDA dans le résidu. La configuration de colonne de distillation inverse avec alimentation en bas n'est pas faisable.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Nous avons étudié la séparation du mélange W / EDA qui forme un azéotrope d'ébullition maximum en distillation extractive discontinue inverse (BES) avec un tiers corps léger, le méthanol (MeOH). Une raison importante pour considérer une telle séparation est qu'il y a de nombreux mélanges similaires dont la séparation n'est pas très efficace dans une configuration de colonne de rectification. En outre, Il y a aussi l'opportunité d'avoir un constituant léger dans le mélange à traiter et

pouvant servir de tiers corps. Dans ce cas, ce constituant léger peut être le meilleur choix comme tiers corps, car aucun autre corps étranger ne doit alors être ajouté en cours de la séparation.

Une étude de faisabilité a été réalisée et a permis d'identifier les paramètres limitant les plus importants et la configuration de la colonne.

Les résultats montrent que le processus approprié pour obtenir un produit de 95% EDA est d'alimenter le tiers corps à un point intermédiaire de la colonne (BES-I) mais pas en bas (BES-B) ni en tête de la colonne (BES-T).

Les courbes de composition de la section extractive arrivent à un nœud stable SN_{extr} qui se déplace du point azéotropique vers l'arête EDA / MeOH puis vers le sommet MeOH lorsqu'on augmente le rapport d'alimentation F/L' à taux de rebouillage infini. Il existe un rapport d'alimentation minimal où SN_{extr} touche le profil de stripping : $(F/L')_{min}=0,78$. Il existe aussi un nombre de plateau minimal dans chaque section (stripping et extractive) et en plus, un nombre de plateau maximal dans la section de stripping. A rebouillage fini une séparatrice supplémentaire apparaît pour les profils d'extraction ; presque parallèle au côté W / MeOH qui constitue une frontière de la région faisable. Cette frontière réduit la région faisable bord en baissant le taux de rebouillage jusqu'à ce qu'elle disparaisse pour un taux de rebouillage minimum ($s_{min}=8,1$ si $F/L'=1$ et $x_W=[0,001 ; 0,95 ; 0,049]$). Les étapes opératoires de la séparation étaient déterminées : 1/ remplissage ($F/L'=0 ; s=\infty$); 2/ nettoyage ($F/L'>0 ; s=\infty$); 3/ production EDA ($F/L'>0 ; s<\infty$); 4/ coupe intermédiaire et production W, régénération MeOH ($F/L'=0 ; s<\infty$).

Un bon taux de récupération du constituant EDA a été obtenu par simulation rigoureuse vérifiant aussi les prédictions de l'analyse de faisabilité.

REFERENCES

- [1] Lelkes Z., Lang P., Moszkowicz P., Benadda B. et Otterbein M., Batch extractive distillation: the process and the operational policies, Chem. Eng. Sci., 53, 7, 1331 (1998a).
- [2] Lelkes Z., Lang P., Benadda B. et Moszkowicz P., Feasibility of extractive distillation in batch rectification, AIChE J., 44, 4, 810 (1998b).
- [3] Lelkes Z., Lang P. et Otterbein M., Feasibility and sequencing studies for homoazeotropic distillation in a batch colonne de rectification with continuous entrainer feeding, Comp. Chem. Eng., 22 S653 (1998b).
- [4] Gmehling, J., Omken, U., Arlt, W., Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection (continuing series), Dechema, Frankfurt (1979).
- [5] ProSim SA, 2001, <http://www.prosim.net>.