



**HAL**  
open science

## Recherche de tiers corps pour la distillation azéotropique discontinue

Olivier Baudouin, Vincent Gerbaud, Stephane Dechelotte

► **To cite this version:**

Olivier Baudouin, Vincent Gerbaud, Stephane Dechelotte. Recherche de tiers corps pour la distillation azéotropique discontinue. SIMO 2006 – systèmes d’information, modélisation, optimisation et commande en Génie des Procédés, Oct 2006, Toulouse, France. pp.0. hal-04037121

**HAL Id: hal-04037121**

**<https://hal.science/hal-04037121v1>**

Submitted on 20 Mar 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# RECHERCHE DE TIERS CORPS POUR LA DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DISCONTINUE



*O. BAUDOUIIN<sup>(1)</sup>, V. GERBAUD<sup>(2)</sup>, S. DECHELOTTE<sup>(1)</sup>*

- (1) Prosim SA. <http://www.prosim.net>
- (2) Département Procédés Systèmes Industriels  
Laboratoire de Génie Chimique / ENSIACET

# Recherche de tiers corps pour la distillation azéotropique discontinue



INP ENSIACET A7



Process  
Systems  
Engineering



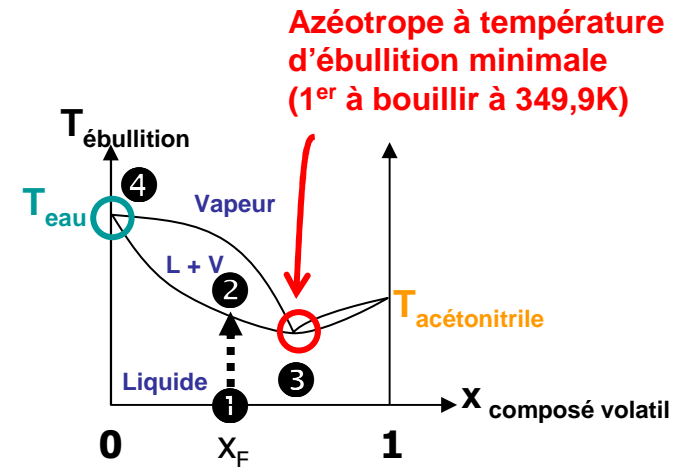
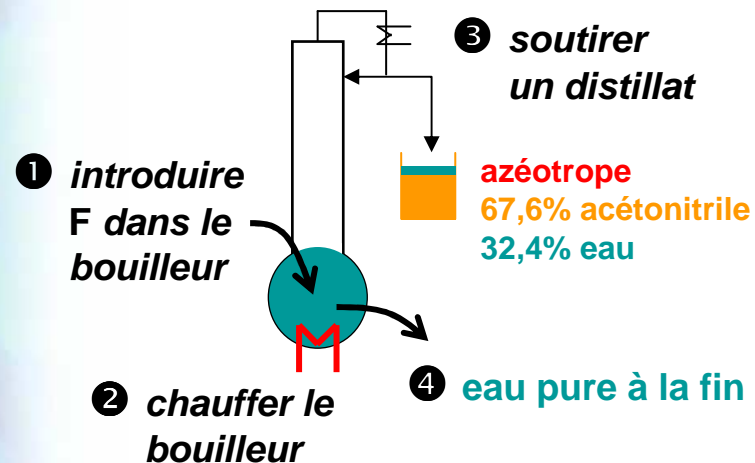
SIMO 06

- Problématique de la distillation azéotropique
- Méthodologie pour la sélection de procédé de distillation discontinue
- Illustration : choix d'un tiers corps pour la séparation du mélange azéotropique eau - acétonitrile

# Problématique de la distillation azéotropique discontinue – 1

## Principe de la distillation :

- Échange entre un liquide à ébullition et sa vapeur
- le constituant avec la température d'ébullition la plus basse s'évapore en premier



## Interactions entre les molécules

⇒ possible (et hélas fréquent) azéotrope

## Distillation classique ?

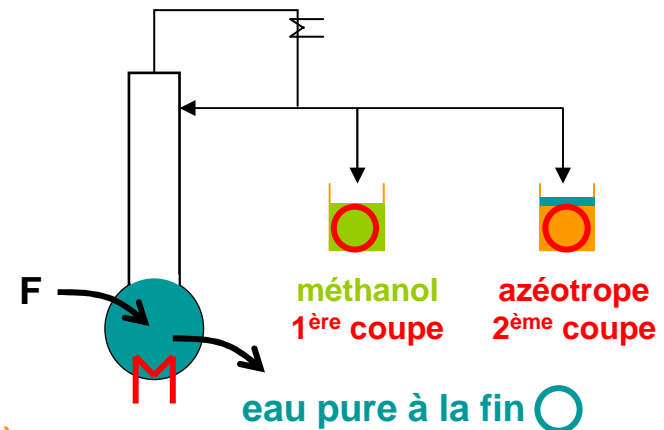
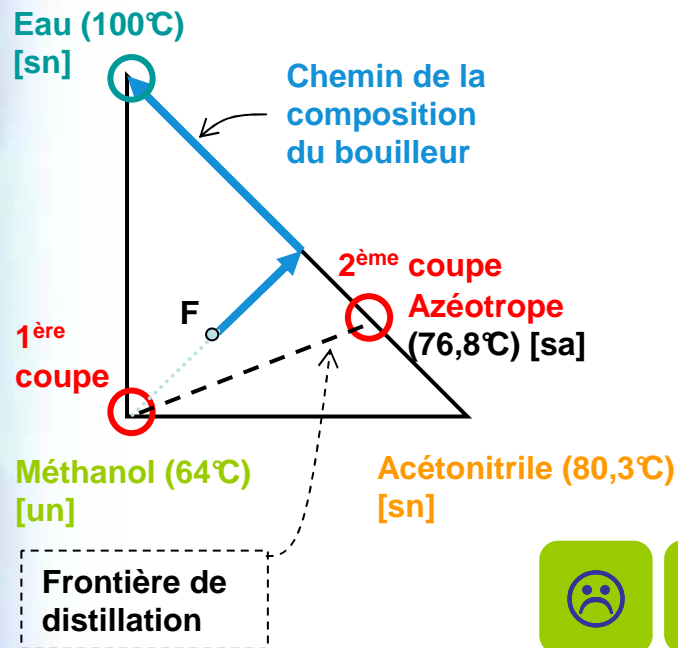
~~azéotropique !~~



# Problématique de la distillation azéotropique discontinue – 2

😊 ajouter un tiers corps ?

– Ex. eau – acétonitrile + méthanol



Méthanol n'est pas un bon tiers corps dans une colonne de rectification

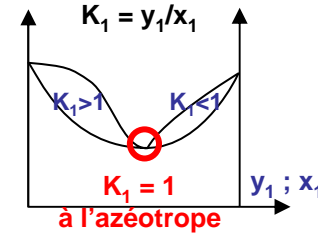
● La sélection du tiers corps est capitale :

- règles de sélection cas homogène et hétérogène (LGC, 2001)
- RegsolExpert® (Ademe / Prosim / LGC, 2002-2004)

# Méthodologie pour la sélection de procédé de distillation discontinue – I

## RegSolExpert®

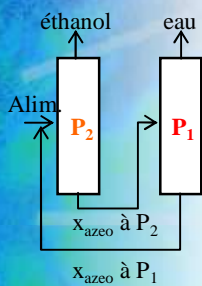
1 Analyse du mélange binaire A B à séparer



2 Calcul précis de l'azéotrope A-B éventuel

Intégrer une courbe de résidu  $\frac{dx}{dt} = x - y$

3 Evaluation du procédé de balancement de pression



4 Pré-sélection du tiers corps E



5 Analyse du système ternaire A B E

Pour chaque A-E ; B-E → étape 1

étape 1

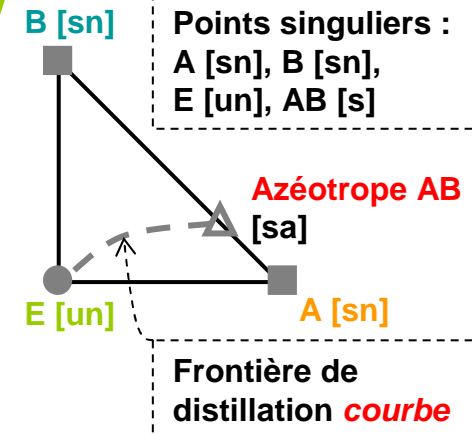
étape 2

Pour chaque A-B-E

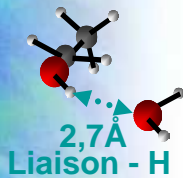
Stabilité des points singuliers

Trouver l'éventuel azéotrope ternaire

Calcul des frontières de distillation



critères d'affinité entre constituants chimiques



6 Comparaison avec les 224 règles de sélection exhaustives

7 Simulation du procédé retenu parmi les 326 exhaustifs

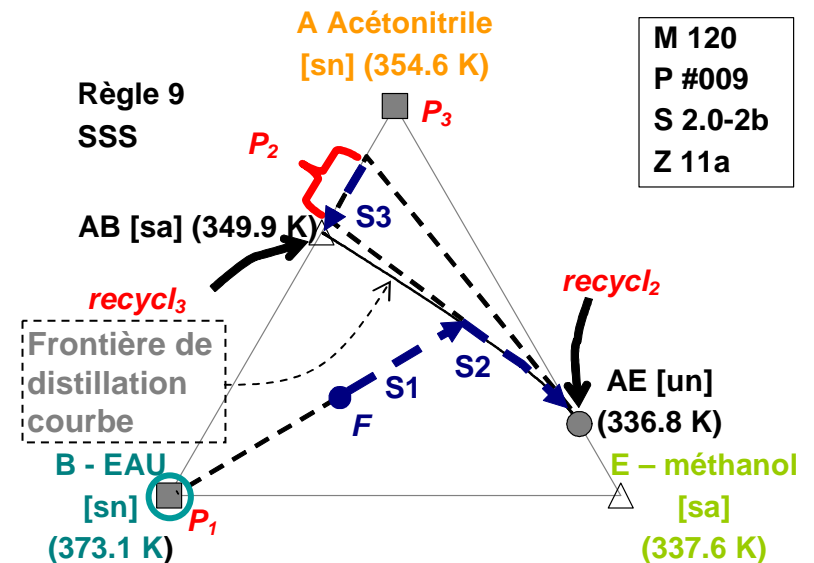
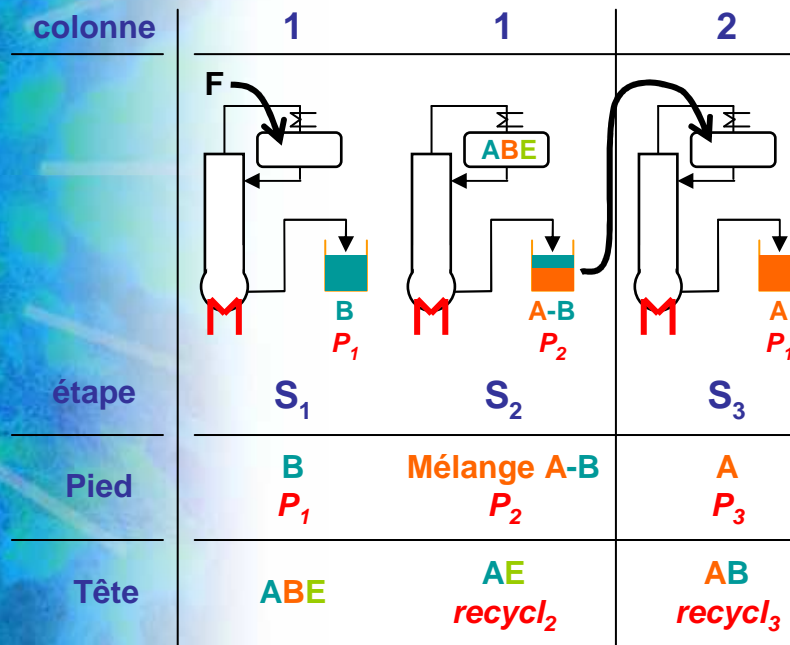


SIMO 06

# Méthodologie pour la sélection de procédé de distillation discontinue – 2

## ☺ Changer la configuration de la colonne ?

- ☹ Colonne de ~~rectification~~ (R)
- Colonne de distillation inverse (stripper (S))
  - Ex. eau – acétonitrile + méthanol



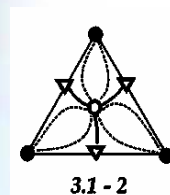
Le méthanol est un tiers corps possible



- le diagramme eau – acétonitrile – méthanol obéit à la règle 9
- séquence associée : SSS ou SSR

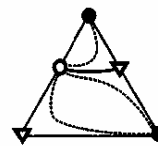
# Choix d'un tiers corps pour la séparation de l'azéotrope eau - acétonitrile – 1

- **53 tiers corps choisis au départ**
  - analyse corps purs : 14 éliminés
    - (2 solides + 10 incondensables + 2  $T_{\text{ébu}}$  proche A ou B)
  - analyse binaires et ternaires : 17 éliminés
    - (12 procédés trop complexes + 5 aucune des 224 règles satisfaite)
  - *Reste 22 tiers corps possibles*
    - 12 légers ( $T_{\text{ébu},E} < T_{\text{ébu},A}$  et  $T_{\text{ébu},B}$ ) dont méthanol et acrylonitrile
    - 4 intermédiaires ( $T_{\text{ébu},A} < T_{\text{ébu},E} < T_{\text{ébu},B}$ )
    - 10 lourds ( $T_{\text{ébu},A}$  et  $T_{\text{ébu},B} < T_{\text{ébu},E}$ )
- **Répartition des 22 tiers corps possibles:**
  - 9 règles de sélection parmi la liste des 224 exhaustives,
  - ...correspondant à 4 classes de diagrammes ternaires parmi les 26 classes topologiques selon Serafimov,
  - Ces 4 classes sont parmi les plus fréquentes rencontrées !



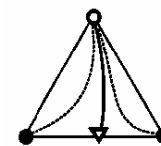
26%

3.1 - 2



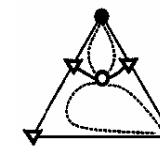
21%

2.0 - 2b



8,5%

1.0 - 2



4,0%

2.1 - 2b



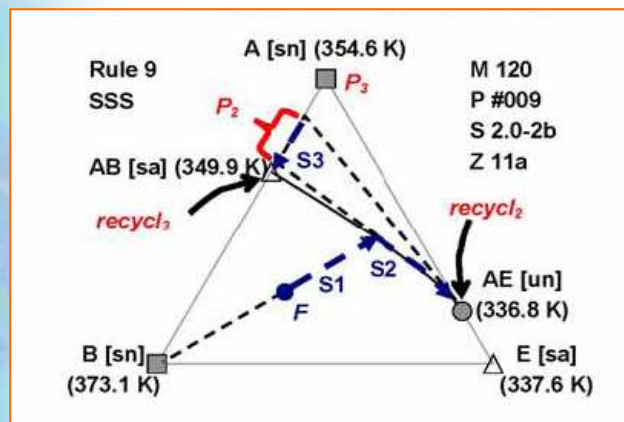
# Choix d'un tiers corps pour la séparation de l'azéotrope eau - acétonitrile – 2

## Mise en œuvre du procédé

- Tiers corps homogènes :
  - séquences compliquées avec recyclages RRR, SSR, SSS, SR ou RS

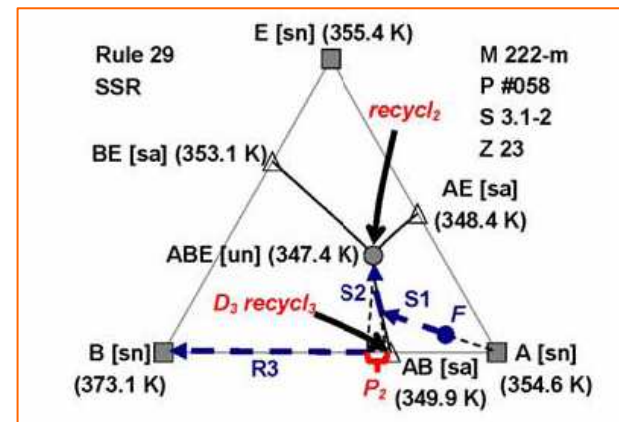
1 nouvel azéotrope binaire  
pas de nouvel azéotrope ternaire

CH<sub>4</sub>O / Methanol / CAS 67-56-1



2 nouveaux azéotropes binaires  
1 nouvel azéotrope ternaire

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O / Isopropanol / CAS 67-63-0

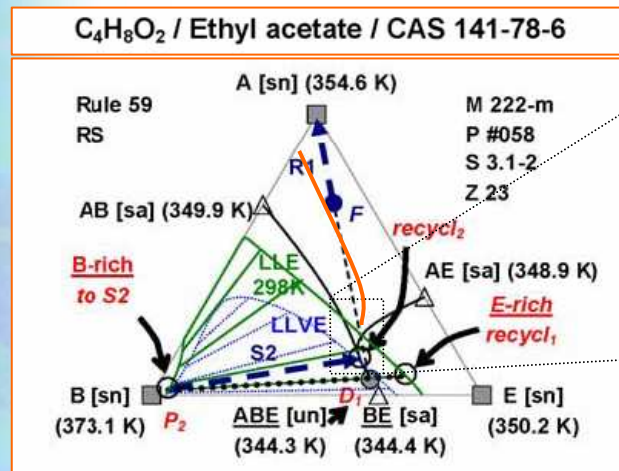


2 mélanges azéotropiques à recycler, dont l'azéotrope initial (faible taux de séparation)

# Choix d'un tiers corps pour la séparation de l'azéotrope eau - acétonitrile – 3

- Mise en œuvre du procédé (bis)
  - Tiers corps hétérogènes
    - séquences simples R ou S ou RS ou SS
    - pb thermodynamique

2 nouveaux azéotropes binaires  
1 nouvel azéotrope ternaire



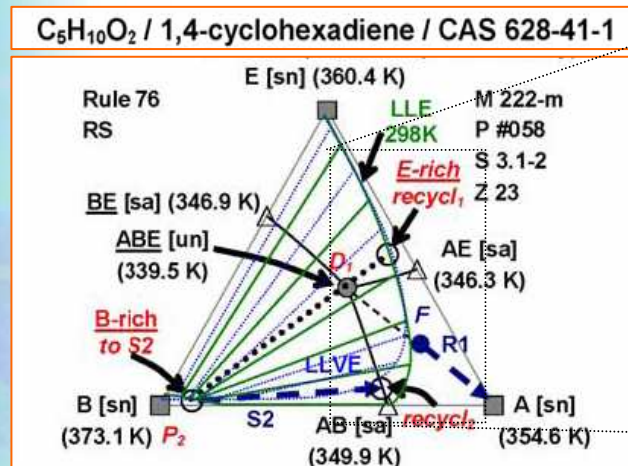
Profil de composition

Az<sub>ternaire, ABE</sub> à atteindre

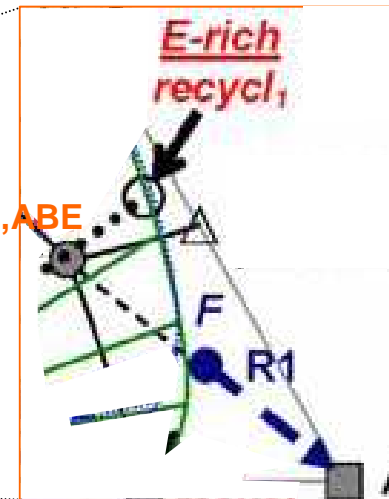
La composition de tête n'atteint pas la zone LLV (pas assez d'étages dans la colonne de l'étape R1)

# Choix d'un tiers corps pour la séparation de l'azéotrope eau - acétonitrile – 4

- Mise en œuvre du procédé (ter)
  - Tiers corps hétérogènes
    - séquences simples R ou S ou RS ou SS
    - pb thermodynamique
    - Conduite du procédé : politiques de reflux versatile mais mal connue



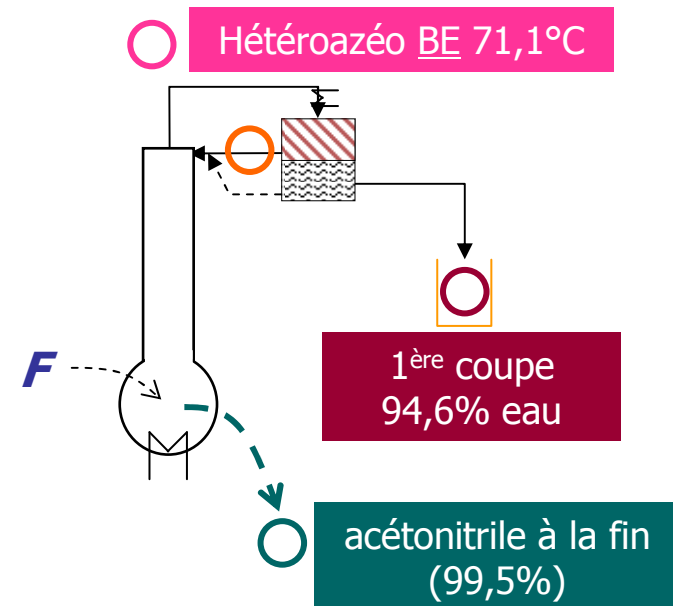
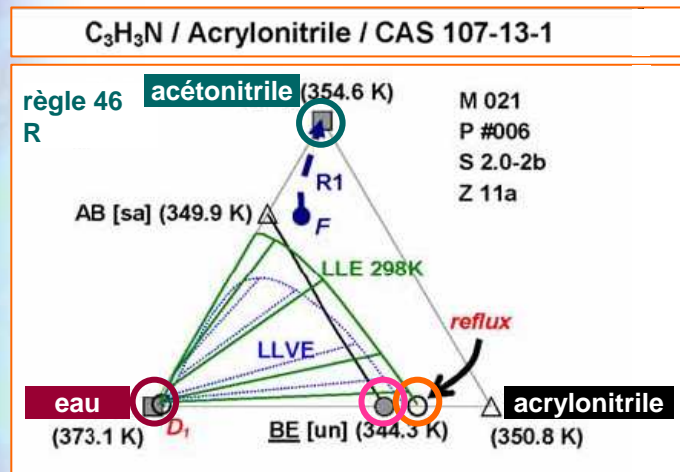
$Az_{\text{ternaire,ABE}}$



- première étape de rectification (R1)
  - Si reflux de  $Az_{\text{ternaire,ABE}}$ , nécessité d'alimenter sur la ligne  $Az_{\text{ternaire,ABE}} - A$  ou alors, faire une étape S1 à la place de R1
  - Si reflux de la phase E-rich, moins de contraintes

# Choix d'un tiers corps pour la séparation de l'azéotrope eau - acétonitrile – 5

## Choix final du tiers corps : acrylonitrile



- Une seule étape : Rectification
- Éventuelle purification de la phase aqueuse du distillat

$X_{\text{eau}}$  moyenne dans le bac de recette : 94,6% molaire

$X_{\text{acétonitrile}}$  moyenne dans le bouilleur = 99,5% molaire

Taux de récupération en acétonitrile = 91,8% massique.



# Conclusions

- **La distillation azéotrope nécessite des procédés de distillation complexes où le choix du tiers corps est primordial.**
- **Conception d'un progiciel RegSolExpert®**
  - Procédure systématique de recherche de tiers corps
    - Analyse mélange binaire A-B à séparer
    - Évaluation de différents procédés de distillation
    - Présélection de tiers corps E dans une base de données
    - Analyse mélange ternaire A-B-E : points singuliers, frontières, type, ..
    - Pour chaque  $E_i$ , comparaison aux règles publiées
    - Pour chaque  $E_i$ , description des modes opératoires associés à la règle satisfaite
  - Base de données et modèles thermodynamique : Simulis®
- **Expertise de chaque cas pour identifier :**
  - Séquence opératoire complexe
  - Impossibilité pratique liée aux caractéristiques thermodynamiques
  - Choix final du mode opératoire
- **Pour faire le choix final : [outil expert] + [savoir faire distillation]**