

RECHERCHE DE TIERS CORPS POUR LA DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DISCONTINUE

O. BAUDOIN(1), V. GERBAUD(2), S. DECHELOTTE(1)

- ◆ (1) ProSim, Rue Ampère, Stratège, Bât A, BP2738, F-31312 Labège Cedex, FRANCE
e-mail : Olivier.baudouin@prosim.net ; France
- ◆ (2) Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, ENSIACET – UPS – CNRS, BP1301, 5 rue Paulin Talabot, F-31106 Toulouse Cedex 1, FRANCE
e-mail : Vincent.Gerbaud@ensiacet.fr ; France

Abstract. Batch distillation inherent advantages has initiated recent search for process feasibility rules enabling the separation of azeotropic or difficult zeotropic binary mixtures thanks to the addition of an entrainer. A systematic procedure enabling to find suitable process and eventually suitable entrainer for the separation of zeotropic or azeotropic binary mixture is described, using batch distillation process feasibility rules, chemical affinity insight and thermodynamic data analysis available in the literature. The procedure has been implemented in RegSolExpert® a wizard computer tool and is illustrated on the separation of the water – acetonitrile binary homoazeotrope.

Résumé. La distillation batch est une technique de séparation importante dans l'industrie chimique, notamment pour les mélanges azéotropiques. Une procédure d'exploration systématique de la faisabilité de procédés de distillation batch, pouvant nécessiter l'ajout d'un tiers corps a été élaborée au sein du logiciel RegSolExpert®. L'illustration consiste à séparer le mélange eau – acétonitrile formant un azéotrope à température de bulle minimale.

Mots Clés. Distillation discontinue, mélanges azéotropiques, règles de faisabilité

INTRODUCTION

La distillation batch est une technique de séparation importante dans l'industrie chimique, utilisée en particulier en production pharmaceutique et en chimie fine pour récupérer les composants de valeur à partir de déchets liquides. Mais, ce procédé se heurte souvent à la présence d'azéotrope dans les mélanges qui restreignent les « régions » de distillation dans lesquelles ces séparations sont possibles. Même pour les mélanges zéotropiques, la distillation peut avoir un coût prohibitif, lorsqu'un pincement existe dans le diagramme d'équilibre liquide-vapeur.

Une démarche permettant de définir un procédé de séparation d'un mélange binaire par distillation batch et de sélectionner un tiers corps approprié est présentée. Elle s'appuie sur un ensemble de règles exhaustives de faisabilité de la distillation batch (Rodriguez-Donis *et al.*, 2001a,b), et prend en compte l'affinité chimique entre constituants et les données thermodynamiques.

Le logiciel RegSolExpert®, systématise la recherche de façon simple et intuitive. Cet outil permet de passer en revue les 224 règles de faisabilité et les 326 séquences de procédés de distillation discontinue pour chaque tiers corps et ainsi de trouver rapidement le tiers corps qui permet de satisfaire à ces règles, puis de décliner une séquence de procédés associée à chaque tiers corps possible. Les principales fonctions de ce logiciel sont présentées et illustrées pour la séparation du mélange eau – acétonitrile, un effluent des procédés

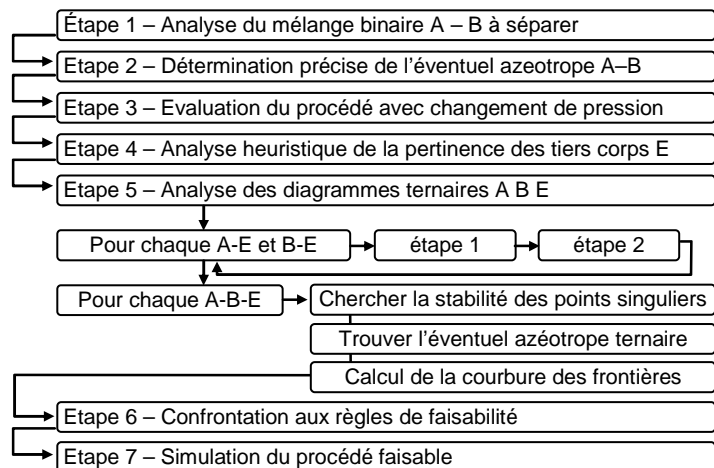


Figure 1. Recherche d'un procédé de séparation de mélange binaire par distillation batch

chromatographiques qui présente un azéotrope homogène de température de bulle minimale (expérimentalement $x_{\text{acétonitrile}} = 0,67$ molaire). La procédure consiste en 7 étapes (figure 1)

Etape 1 : Analyse du mélange binaire A – B à séparer

A étant le constituant le plus volatil du mélange, le calcul de la constante d'équilibre liquide-vapeur $K_A = \frac{x_A}{y_A}$ à $x_A \approx 0$ et à $x_A \approx 1$ renseigne sur la présence éventuelle d'un azéotrope :

- Si $K_A^{x_A=0} > 1$ et $K_A^{x_A=1} < 1$, il existe un azéotrope à température de bulle minimale,
- Si $K_A^{x_A=0} < 1$ et $K_A^{x_A=1} > 1$, il existe un azéotrope à température de bulle maximale,
- Sinon, il n'existe pas d'azéotrope binaire.

Pour les mélanges non azéotropiques, mais difficiles à séparer, la volatilité relative moyenne $\alpha_{AB}^m = \sqrt{\alpha_{AB}^{x_A=0} \cdot \alpha_{AB}^{x_A=1}}$ est proche de 1. Une confirmation graphique est toujours nécessaire.

Pour le mélange eau – acétonitrile, modélisé par un modèle NRTL avec des coefficients d'interaction binaires issus de la DECHEMA (Gmehling et Onken, 1977), on trouve $K_A^{x_A=0} > 1$ et $K_A^{x_A=1} = 0,9985$, indiquant la présence d'un azéotrope à température de bulle minimale.

Etape 2 : Détermination précise de l'éventuel azéotrope

La détermination de la composition et de la température de l'azéotrope est effectuée en intégrant une courbe de résidu, décrite par l'équation $\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i$ à partir d'une composition du mélange binaire (ex. [0,5 ; 0,5]). L'intégration (sens direct pour un azéotrope à minimum et sens inverse pour un azéotrope à maximum) du système d'équations différentielles - courbe de résidu + équilibre liquide – vapeur - est faite avec un algorithme prédicteur – correcteur type Gear. Des difficultés numériques peuvent survenir lors de l'éventuel changement du nombre de phase en équilibre pour les mélanges présentant une miscibilité partielle.

La précision obtenue pour l'exemple eau-acétonitrile est : $x_{\text{acétonitrile,azéo}}=0,676$ et $T_{\text{azéo}}=349,94\text{K}$, en accord avec les données expérimentales (Gmehling et Onken, 1977 ; Gmehling et al. 1994).

Etape 3 : Evaluation du procédé avec changement de pression

En baissant la pression, la température d'ébullition diminue et la fraction du constituant le plus volatil augmente, pouvant même provoquer la disparition de l'azéotrope. Lorsque c'est le cas, on peut envisager de coupler deux colonnes fonctionnant à différentes pressions pour obtenir les constituants purs du mélange azéotropique initial. En pratique, on réalise les étapes 1 et 2 à plusieurs pressions inférieures à la pression initiale et si une pression fait disparaître l'azéotrope, on vérifie sur un graphe T-x qu'il n'y a pas de point de pincement.

Pour l'azéotrope eau – acétonitrile, baisser la pression jusqu'à 0,013 atm ne permet pas la disparition de l'azéotrope et fait même apparaître une région de miscibilité partielle, qui va rendre plus compliqué la distillation. Le procédé avec changement de pression n'est donc pas valable.

Etape 4 : Analyse heuristique de la pertinence des tiers corps E

Les règles de faisabilité pour la séparation des mélanges binaires en présence d'un tiers corps nécessitent de connaître l'existence et la stabilité des azéotropes ainsi que la courbure des frontières de distillation. Cela requiert une analyse de courbe de résidu (étape 5) détaillée pouvant s'avérer prohibitive en temps de calcul si de nombreux tiers corps sont envisagés. C'est pourquoi une procédure heuristique évalue dans l'étape 4 la validité des tiers corps.

D'abord, les tiers corps solides, ceux difficilement condensables à température ambiante (donc nécessitant un condenseur coûteux) ou ceux ayant une température d'ébullition trop proche des constituants du mélange initial sont éliminés.

Ensuite, les tiers corps sont classés en fonction de leur température d'ébullition par rapport aux constituants initiaux du mélange azéotropique et aussi en fonction de leur appartenance à quatre grandes classes chimiques dont la classe 1 englobe les constituants polaires avec des groupes chimiques accepteurs et des hydrogènes labiles et la classe 2 les constituants polaires avec des groupes chimiques accepteurs mais pas d'hydrogènes labiles.

En fonction de leur appartenance à tel ou tel groupe et de la différence de température d'ébullition, il existe des règles permettant de prédire a priori l'existence d'azéotrope ainsi que leur type (température de bulle minimale ou maximale) ; indiquant ainsi dans quel sens intégrer les courbes de résidu permettant de trouver les compositions et température d'ébullition azéotropique.

Le logiciel RegSolExpert permet de sélectionner les tiers corps à partir de bases de données au standard CAPE-OPEN et réalise automatiquement cette analyse grossière.

Pour le mélange eau-acétonitrile, 53 tiers corps sont choisis et 14 rejetés ; 2 solides, 10 étant difficilement condensables et 2 ont une température d'ébullition trop proche (risque de pincement). L'eau appartient au groupe 1 et l'acétonitrile aux groupes 1 et 2. Les tiers corps appartiennent à différentes familles chimiques.

Etape 5 : Analyse des diagrammes ternaires A – B – E.

Pour chaque tiers corps restant, l'existence et la stabilité des azéotropes ainsi que la courbure des frontières de distillation est déterminée en exploitant les propriétés topologiques des réseaux de courbe de résidu (Kiva *et al.*, 2003). L'intégration est facilitée par les indications de l'étape 4. La pertinence des prédictions est validée en vérifiant l'équation topologique des réseaux de courbe de résidu. Celle-ci indique la présence éventuelle d'un azéotrope ternaire point de selle. N'étant pas point terminal d'une courbe de résidu, l'éventuel azéotrope ternaire point de selle est calculé par optimisation (succession de recherche de minimum / maximum) le long des crêtes de la surface de température de bulle.

Etant interconnecté au serveur de propriétés thermodynamique Simulis Thermodynamics®, RegSolExpert® permet de choisir divers modèles thermodynamiques pour calculer les constantes d'équilibres liquide-vapeur et de saisir les éventuels coefficients d'interaction binaire.

Pour les 39 tiers corps restants, un modèle thermodynamique NRTL ou UNIQUAC ou UNIFAC est choisi après validation en confrontant les prédictions aux données expérimentales (Gmehling et Onken, 1977 ; Gmehling et al. 1994).

Etape 6 : Confrontation aux règles de faisabilité

Les tiers corps restants sont confrontés aux règles de faisabilité publiées en 2001 et 2002 pour les 125 diagrammes ternaires topologiquement possibles (Kiva *et al.*, 2003). Cependant, moins de la moitié des 125 diagrammes ont été observés expérimentalement (Kiva *et al.*, 2003). Les règles décrites dans RegsolExpert® n'intègrent pas celles concernant des diagrammes jamais observés ni des diagrammes conduisant à des procédés complexes. Il reste cependant 224 règles correspondant à 326 modes opératoires différents décrits dans le logiciel RegsolExpert®. Un mode opératoire est une séquence de 1 à 3 colonnes ; une colonne pouvant avoir une configuration classique (rectification R avec soutirage au distillat du produit léger ou d'une des phases du décanteur dans le cas de distillation batch hétérogène) ou inverse (stripping S avec soutirage en pied du produit lourd)

Pour les 39 tiers corps candidats pour séparer le mélange eau – acétonitrile, 17 sont de nouveau éliminés : 12 parce que le procédé est trop complexe (5 parce qu'il existe deux zones de miscibilité partielle ; 7 parce qu'il y a un azéotrope homogène mais avec une région de miscibilité partielle) et 5 parce qu'aucune règle de faisabilité n'existe.

*En conclusion, 22 tiers corps obéissent à une règle de faisabilité ; 12 légers (avec une température d'ébullition inférieure à celles de l'eau et de l'acétonitrile) ; 4 de température d'ébullition intermédiaire et 6 lourds. Ils satisfont seulement 9 règles parmi 125 topologiquement possibles, associées à 4 diagrammes.. C'est un résultat prévisible : suivant la classification de Serafimov et la statistique de Reshetov (Kiva *et al.*, 2003), le diagramme 3.1-2 (occurrence statistique : 26,0%) est très représenté (règles 17 et 59 pour les tiers corps léger; règles 29 et 76 pour les intermédiaires ; règle 89 pour les lourds). Le diagramme 2.0-2b (occurrence statistique : 21,0%) (règles 9 et 46) et le diagramme 1.0-2 (occurrence statistique : 8,5%) (règle 6) sont aussi trouvés pour les tiers corps léger. Le diagramme 2.1-2b (occurrence statistique : 4,0%) est trouvé pour les lourds (règle 88).*

Les tables 1 et 2 présentent les tiers corps, les règles de faisabilité et les modes opératoires associés, ainsi que les modèles thermodynamiques validés pour chacun.

Etape 7 : Simulation du procédé faisable

Les modes opératoires de plusieurs règles dépendent de la courbure des frontières de distillation qui sont calculés dans le logiciel RegsolExpert®. Ainsi, les règles 6, 9, 17 et 59 conduisent à 4 modes opératoires différents, soit deux séquences SSS de trois stripping soit deux SSR de deux stripping et une rectification selon que E (règle 9) ou A (règles 6, 17 et 29) est dans la région concave

ou convexe. Les règles 59, 76 et 89 ne dépendent pas de la courbure des frontières mais peuvent être opérées selon la séquence RS ou SS.

Les séquences de plusieurs colonnes conduisent souvent à des coupes intermédiaires et à des recyclages qui sont préjudiciables au taux de récupération des constituants du mélange initial. C'est le cas de toutes les règles impliquant des diagrammes homogènes (sans zone de miscibilité partielle) (règles 6, 9, 17 et 29).

Certaines règles, en particulier celles mettant en jeu des procédés de distillation hétérogène (avec un décanteur en tête), sont plus simples en termes de mode opératoire (règles 46, 59, 76, 88 et 89). Le seul bémol est que la phase du décanteur riche en constituant initial peut ne pas être assez pure et nécessiter une étape de purification supplémentaire, mais souvent simple à réaliser. La pureté des phases au décanteur est imposée par les conodales d'équilibre liquide-liquide à la température du décanteur (298K dans notre cas). Une attention particulière doit donc être portée pour la modélisation ou la vérification expérimentale des équilibres liquide-liquide au sein du décanteur. Enfin, les procédés de distillation batch hétérogène offrent une large gamme de politiques de reflux permettant de diriger le chemin d'évolution de la composition du bouilleur dans le diagramme (Rodriguez-Donis *et al.*, 2002 ; Skouras *et al.*, 2005 ; Pommier *et al.*, 2006).

Le tiers corps finalement retenu est un tiers corps léger, l'acrylonitrile, qui obéit à la règle 46 et ne nécessite qu'une seule colonne de rectification hétérogène. Ce procédé a été simulé et validé expérimentalement : en refluant la totalité de la phase riche en tiers corps dans le décanteur, il a été possible d'obtenir un distillat riche à 94,6% d'eau, le bouilleur contenant au final 99,5% d'acétonitrile (taux de récupération de 91,8% massique en acétonitrile).

Une autre raison de rejeter un tiers corps provient des caractéristiques topologiques des diagrammes A-B-E. Par exemple l'acétate d'éthyle (E) conduit à un diagramme avec un fort rétrécissement de la région de distillation bornée par les frontières AB-ABE et AE-ABE, rendant très difficile l'obtention en tête de l'azéotrope ternaire pourtant recommandé par le mode opératoire RS. Mais la règle (59) peut être opérée en mode SS pour lequel le rétrécissement n'est plus un obstacle.

Conclusion

Les avantages inhérents de la distillation batch ont conduit à la publication récente de règles de faisabilité de procédé avec addition d'un tiers corps permettant la séparation de mélanges binaires azéotropiques ou de mélanges zéotropiques difficiles à séparer. Une procédure systématique de recherche d'un procédé faisable a été établie et implantée dans le logiciel RegSolExpert®. Elle combine des règles pratiques de faisabilité, des principes d'affinité chimiques et l'analyse de données thermodynamique disponibles dans la littérature. Pour chaque tiers corps sélectionné dans une base de données, le logiciel confronte les 224 règles possibles et détermine parmi les 326 modes opératoires le plus adapté. Les outils de représentation graphique des résultats, notamment des réseaux de courbes de résidu permettent de comparer efficacement les candidats tiers corps.

REFERENCES

- GMEHLING J., ONKEN U.. "Vapour – Liquid Equilibrium Data Collection". DECHEMA Chemistry Data Series.. Frankfurt am Main, (1977).
- GMEHLING J., MENKE J., KRAFCZYK J., FISCHER K., "Azeotropic Data". VCH Editor: Weinheim, (1994).
- KIVA V.N., HILMEN E.K., SKOGESTAD S.. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 1903-1953.
- POMMIER S., MASSEBEUF S., KOTAI B., LANG P., BAUDOUIN O., FLOQUET P., GERBAUD V.. Heteroazeotropic batch distillation: real system optimisation. Submitted to Chem. Eng. Proc. (2005).
- RODRÍGUEZ-DONIS I., GERBAUD V., JOULIA X.. Feasibility of Heterogeneous Batch Distillation, AIChE Journal, 48 (2002) 1168-1178.
- RODRIGUEZ-DONIS I., GERBAUD V., JOULIA X.. Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Temperature Mixtures by Homogeneous Batch Distillation, Ind. and Eng. Chem. Res., 40 (2001a) 2729-2741.
- RODRIGUEZ-DONIS I., GERBAUD V., JOULIA X.. Heterogeneous Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Temperature Mixtures by Heterogeneous Batch Distillation, Ind. and Eng. Chem. Res., 40 (2001b) 4935-4950.
- SKOURAS S., KIVA V., SKOGESTAD S.. Feasible separations and entrainer selection rules for heteroazeotropic batch distillation. Chem. Eng. Sci., 60(11) (2005b) 2895-2909.

Table 1. Tiers corps léger valides pour la séparation du mélange homoazéotrope eau - acétonitrile

<p>CCl₄ / Carbon tetrachlorure / CAS 56-23-5</p> <p>NRTL A_{ij} A_{ji} α_{ij} A-B 364.836 1321.73 0.2858 B-E 4470.1659 3202.7976 0.2 A-E 563.9473 1323.8907 0.465</p>	<p>CHCl₃ / Chloroform / CAS 67-66-3</p> <p>NRTL A_{ij} A_{ji} α_{ij} A-B 364.836 1321.73 0.2858 B-E 829.8500 1456.6787 0.2 A-E 723.051 -388.4718 0.3041</p>	<p>CH₂Cl₂ / Dichloromethane / CAS 75-09-2</p> <p>UNIFAC</p>
<p>CH₄O / Methanol / CAS 67-56-1</p> <p>NRTL A_{ij} A_{ji} α_{ij} A-B 364.836 1321.73 0.2858 B-E -48.6725 610.4032 0.3001 A-E 50.6506 603.3091 0.2979</p>	<p>C₂H₆O / Ethanol / CAS 64-17-5</p> <p>UNIQUAC A_{ij} (A_{ij}(T)) A_{ji} (A_{ij}(T)) A-B 266.311 332.599 B-E -96.473 (0.6843) -31.629 (0.4759) A-E 1047.39 (-3.0701) -119.468 (1.6298)</p>	<p>C₃H₃N / Acrylonitrile / CAS 107-13-1</p> <p>NRTL A_{ij} A_{ji} α_{ij} A-B 364.836 1321.73 0.2858 B-E 2133.3077 584.6434 0.2960 A-E 475.621 -336.251 0.3042</p>
<p>CCl₄ / Acetone / CAS 67-64-1</p> <p>UNIQUAC A_{ij} A_{ji} A-B 266.311 332.599 B-E 356.554 86.598 A-E 200.43 -162.767</p>	<p>C₃H₇Br / 1-Bromopropane / CAS 106-94-5</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p>	<p>C₄H₈O₂ / Ethyl acetate / CAS 141-78-6</p> <p>UNIQUAC A_{ij} (A_{ij}(T)) A_{ji} (A_{ij}(T)) A-B 266.311 332.599 B-E -9.6725 945.6148 A-E -159.8897 405.2521</p>
<p>C₄H₉Cl / n-Butyl chloride / CAS 109-69-3</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p>	<p>C₅H₈ / trans 1,3-Pentadiene / CAS 2004-70-8</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p>	<p>C₆H₆ / Benzene / CAS 71-43-2</p> <p>UNIFAC</p>
<p>Légende: Cf table 2</p>		

Table 2. Tiers corps intermédiaires et lourds valides pour la séparation du mélange homoazéotrope eau - acétonitrile

<p>C₂HCl₃ / Trichloroethylene / CAS 79-01-6</p> <p>UNIQUAC Aij Aji</p> <p>A-B 266.311 332.599</p> <p>B-E 474.727 3469.349</p> <p>A-E -55.546 598.082</p> <p>Rule 76 E [sn] (354.6 K) M 222-m</p> <p>SS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>	<p>C₂H₂Cl₂ / 1,2-Dichloroethane / CAS 107-06-1</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 76 E [sn] (360.0 K) M 222-m</p> <p>SS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>	<p>C₃H₈O / Isopropanol / CAS 67-63-0</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 29 E [sn] (355.4 K) M 222-m</p> <p>SSR P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>
<p>C₅H₁₀O₂ / 1,4-cyclohexadiene / CAS 628-41-1</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 76 E [sn] (360.4 K) M 222-m</p> <p>RS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>	<p>C₅H₁₀O₂ / isopropyl acetate / CAS 108-21-4</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 76 E [sn] (361.7 K) M 222-m</p> <p>SS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>	<p>C₆H₁₀ / Cyclohexene / CAS 110-83-8</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 76 E [sn] (356.0 K) M 222-m</p> <p>SS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>
<p>C₈H₁₄ / 1-Octène / CAS 629-05-0</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 88 B [sn] (373.1 K) M 220-m</p> <p>RS P #053</p> <p>S 2.1-2b</p> <p>Z 10</p>	<p>C₄H₉Br / 1-Bromobutane / CAS 109-65-09</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 89 B [sn] (373.1 K) M 222-m</p> <p>SS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>	<p>C₇H₈ / Toluène / CAS 108-88-3</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 89 B [sn] (373.1 K) M 222-m</p> <p>SS P #058</p> <p>S 3.1-2</p> <p>Z 23</p>
<p>C₈H₁₀ / Ethylbenzene / CAS 100-41-4</p> <p>UNIFAC * (azéotrope ternaire calculé ABE non confirmé ou infirmé par l'expérience)</p> <p>Rule 88 B [sn] (373.1 K) M 220-m</p> <p>RS P #053</p> <p>S 2.1-2b</p> <p>Z 10</p>	<p style="text-align: center;">Légende</p> <p>△ : [sa] = selle ● [un] = nœud instable ■ [sn] = nœud stable</p> <p>X: X pur XY: XY azéotrope XY: XY hétéroazéotrope</p> <p>X-rich: mélange hétérogène riche en X X/Y: mélange de X-riche et Y-riche</p> <p>—> : chemin de la composition du bac (Rn: nth rectification ; Sn: nth stripping)</p> <p>..... : conodale LL à 298K</p> <p>P_n, D_n, recycl_n: produit lourd en pied, produit léger au distillat, courant recycle de la nth étape.</p>	