



HAL
open science

Récupération de solvant d'un mélange multiconstituant par distillation extractive discontinue et procédé hybride

Péter Láng, Laszlo Hegely, Vincent Gerbaud

► To cite this version:

Péter Láng, Laszlo Hegely, Vincent Gerbaud. Récupération de solvant d'un mélange multiconstituant par distillation extractive discontinue et procédé hybride. Xème Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes, Jun 2011, Chicoutimi, Canada. pp.46-51. hal-04104527

HAL Id: hal-04104527

<https://hal.science/hal-04104527>

Submitted on 24 May 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.



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID: 6247

To cite this document:

Lang, Peter and Hegely, Laszlo and Gerbaud, Vincent *Récupération de solvant d'un mélange multiconstituant par distillation extractive discontinue et procédé hybride.* (2011) In: Xème Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes, 20-22 Jun 2011, Chicoutimi, Canada.

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@inp-toulouse.fr

RECUPERATION DE SOLVANT D'UN MELANGE A MULTICONSTITUANT PAR DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE ET PROCEDE HYBRIDE

Peter **LANG**^{a,*}, Laszlo **HEGELY**^{a,b,c}, Vincent **GERBAUD**^{b,c}

^a Laboratoire des Services de Bâtiment et Génie de Procédés, Université des Sciences Techniques et Économiques de Budapest, Budapest, Hongrie

^b Université de Toulouse, INP, UPS, LGC (Laboratoire de Génie Chimique), 4 allée Emile Monso, F-31432 Toulouse Cedex 04 – France

^c CNRS, LGC (Laboratoire de Génie Chimique), F-31432 Toulouse Cedex 04 – France

RÉSUMÉ

Les performances de la politique de conduite originale et d'une politique modifiée de distillation extractive discontinue (DED) et du procédé hybride (PH, absorption+distillation) ont été étudiées expérimentalement et par simulation pour la récupération d'un solvant dans un déchet industriel de quatre solvants Les constituants (méthanol, THF, acétonitrile, eau, pyridine) du mélange forment sept azéotropes. La tâche de séparation requise (production de THF aqueux à faible teneur en impuretés organiques) n'étant pas faisable par rectification discontinue, elle a pu être réalisée par DED et PH en utilisant l'eau comme entraîneur. Le rendement et la vitesse de production les plus élevés (c'est-à-dire la consommation d'énergie spécifique le plus faible) ont été atteints par le PH, tandis que le procédé le moins efficace était la politique originale de DED.

Mots Clés : *distillation discontinue, distillation extractive, procédé hybride, azéotropes*

NOMENCLATURE

Symboles :

CSE consommation spécifique de l'eau, kg/kg
CSN consommation spécifique d'énergie, MJ/kg
f nombre du plateau d'alimentation, -
T température, °C
R taux de reflux, -
W débit de l'eau, dm³/h

Lettres grecques :

α volatilité relative, -

Indices / Exposants :

1 chauffage
2 production
A méthanol
B tétrahydrofurane
C acétonitrile
pé point d'ébullition

1. INTRODUCTION

La distillation est une méthode très fréquente pour la séparation des mélanges liquides. La séparation est basée sur la différence de la volatilité des constituants. Mais de nombreux mélanges d'intérêt industriel se comportent de façon non idéale et ne peuvent pas être séparés par distillation conventionnelle. C'est le cas des mélanges (A, B) à points d'ébullition voisins (mélange à volatilité relative faible, $\alpha_{A,B}$ est proche de l'unité) ou des mélanges formant un azéotrope. Il faut alors

employer une méthode spéciale comme la distillation azéotropique ou la distillation extractive. Dans ces deux cas un tiers-corps (entraîneur) est ajouté au mélange à séparer (appelé charge), soit dès le départ (distillation azéotropique) soit en continu pendant l'opération (distillation extractive). Ce tiers n'est pas nécessairement un constituant additionnel, mais, ayant une affinité plus prononcée pour l'un des constituants A ou B, il facilite leur séparation en « cassant » l'azéotrope. Habituellement, le tiers corps est choisi de soit pour éviter la formation d'un nouvel azéotrope

* auteur correspondant

Adresse électronique : lang@mail.bme.hu

(distillation extractive homogène) ou bien pour former un hétéroazéotrope (distillation hétéroazéotropique), mais d'autres cas existent [1]. Le choix entre distillation azéotropique et extractive dépend notamment des propriétés du mélange, des températures des corps purs à séparer et des possibles azéotropes.

La distillation discontinue est une méthode de séparation très fréquente dans l'industrie chimique et pharmaceutique et est préférée à la distillation continue quand la quantité et/ou la composition de la charge varient dans le temps. La configuration la plus simple et la plus fréquente est une colonne de rectification.

La distillation extractive discontinue (DED) fournit les avantages de la distillation discontinue et extractive [2]. Par la version modifiée de la DED, il n'y a pas de reflux extérieur [3]. Ce procédé s'appelle le procédé hybride (PH), et peut être considéré comme un hybride de distillation et d'absorption. Par ce procédé PH, au contraire de la DED, l'entraîneur liquide est sous-refroidi et toujours alimenté en tête de la colonne. En comparant la performance de la DED et du PH pour la séparation des mélanges acétone-méthanol et éthanol-eau en utilisant eau et éthylène glycol comme entraîneurs, respectivement, Kotai et al. [4] a conclu que la DED est plus flexible que le PH, mais le PH peut être compétitive s'il n'y a pas d'exigence strict pour la séparation du constituant léger et de l'entraîneur.

La récupération du tétrahydrofurane (THF) dans un déchet, mélange de quatre solvants organiques (méthanol (A): 1,5 % en masse, THF (B): 86%, acétonitrile (C): 9%, pyridine (E): 2%) et eau (D, 1,5%) est notre objectif. Au final, le THF ne doit pas contenir plus de 0,5% des autres constituants organiques. L'objectif de cet article est d'évaluer des expériences de laboratoire des deux politiques de la DED et du PH et de comparer leur performance (rendement, consommation d'énergie et d'entraîneur, la teneur du produit en eau).

2. Équilibre liquide-vapeur

2.1. Les données d'ELV

Pour le calcul d'équilibre liquide-vapeur (ELV), le modèle UNIQUAC a été utilisé. Le mélange B-C est très important pour la description appropriée des équilibres. Toutefois, la bibliographie était contradictoire dans ce cas : Gmehling et Böls [5] donnent la composition d'un azéotrope, tandis que les données expérimentales publiées par Darwish et Abdallah [6] indiquent que les constituants ne forment pas d'azéotrope. Les paramètres UNIQUAC a été régressés à partir des données expérimentales mentionnées pour décrire les résultats expérimentaux. Le Tableau 1 présente les points d'ébullition et les compositions des constituants et des sept azéotropes.

2.2. L'effet des entraîneurs sur les volatilités relatives

Les azéotropes A-B, A-B-C et B-C empêchent la production du THF par distillation azéotropique. Une alternative possible pour résoudre ce problème est la distillation extractive. L'effet de l'addition de l'eau (D) et de pyridine (E) – qui sont tous les deux déjà présents dans la charge et qui ont des points d'ébullition élevés – sur les volatilités relatives des mélanges A-B et B-C de composition azéotropique a été étudié par des calculs d'équilibre liquide-vapeur ELV. Tous deux peuvent ensuite être séparés facilement du produit THF : l'eau par séchage, E par distillation.

Tableau 1. Point d'ébullition et compositions des constituants purs et des azéotropes.

Constituant(s)	T_{pe} (°C)	Composition (% en masse)				
		A	B	C	D	E
A-B	59,5	25,9	74,1	-	-	-
A-C	63,6	77,4	-	22,6	-	-
B-C-D	63,7	-	87,8	7,1	5,1	-
B-D	63,89	-	94,7	-	5,3	-
A	64,7	100	-	-	-	-
B-C	65,8	-	88,4	11,6	-	-
B	65,97	-	100	-	-	-
C-D	76,5	-	-	84,2	15,8	-
C	81,6	-	-	100	-	-
D-E	92,6	-	-	-	43	57
D	100	-	-	-	100	-
E	115,2	-	-	-	-	100

En traçant les volatilités relatives α_{AB} et α_{BC} (Figs. 1. et 2) en fonction de la quantité d'entraîneur ajoutée, il peut être conclu que tous les deux solvants inversent l'ordre de volatilité dans le mélange A-B (en rendant B plus volatile) et accroissent la volatilité de B dans le mélange B-C. Dans le premier cas l'eau, dans le second cas E est le plus efficace. Toutefois, les investigations ont été continué uniquement avec de l'eau en raison de la facilité de son utilisation (accessibilité et non-toxicité) et de son volume molaire plus faible.

3. Les politiques de conduite étudiées

Pour la récupération du THF, la politique originale et une politique modifiée de DED, ainsi que le PH ont été étudiés. Les étapes de la politique conventionnelle de DED sont : après le démarrage (Étape 1), l'étape de purification (Étape 2) est lancée, dans laquelle l'alimentation en eau permet d'extraire les constituants A et C hors du produit en tête sous taux de reflux (R) infini. L'Étape 3 est la production du THF aqueuse sous

R fini et en continuant l'alimentation en eau. Les autres constituants organiques restés dans le bouilleur sont distillés classiquement dans l'Étape 4, sans alimentation en eau. Les critères de fin éventuelle des étapes respectives sont :

1. L'état stationnaire est atteint (températures constantes)
2. La somme des concentrations d'A et C dans la tête de la colonne tombe sous la valeur requise.
3. La concentration des impuretés organiques (A et C) dans le distillat atteint la maximale valeur permise.
4. La teneur en constituants organiques tombe sous une valeur de seuil (la température dans la tête est près de 100 °C, température d'ébullition de l'eau.).

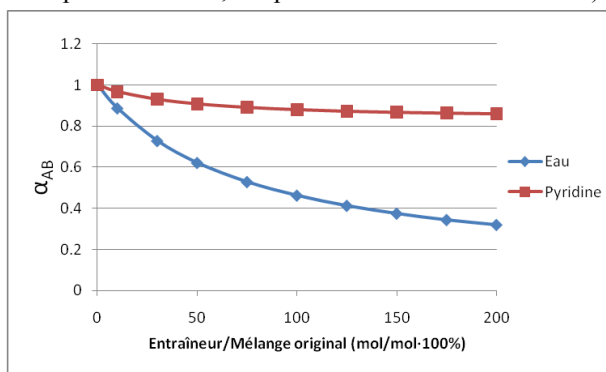


Figure 1. L'effet d'entraîneur sur la volatilité relative du mélange A-B.

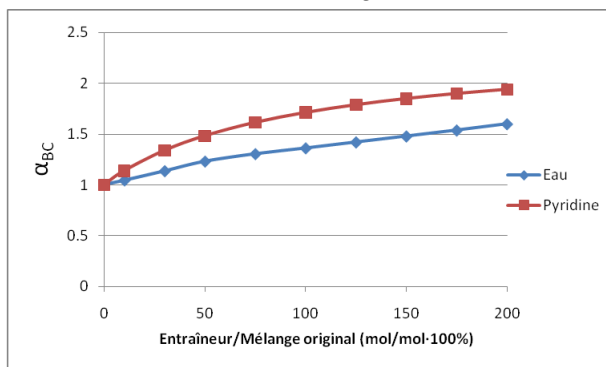


Figure 2. L'effet d'entraîneur sur la volatilité relative du mélange B-C.

Avec la politique de conduite modifiée, l'alimentation en eau est déjà lancée pendant le démarrage. De cette façon, il est possible d'extraire les impuretés avant que leur concentration n'atteigne celle en régime permanent et de réduire la durée du procédé. Dans ce cas, l'Étape 1 est le chauffage sans alimentation en eau, l'Étape 2 est le chauffage avec alimentation en eau. L'Étape 1 est terminée quand la vapeur atteint le plateau d'alimentation, et l'Étape 2 est finie quand la vapeur atteint la tête de la colonne.

Par le PH, on peut réduire la durée du procédé davantage et mieux d'extraire les impuretés organiques. Dans ce cas, compte tenu qu'il n'y avait pas de limite stricte prescrite pour la teneur en eau du produit, le PH est une alternative adéquate de DED. Si l'alimentation en eau est déjà démarrée – comme par la politique modifiée de DED – pendant le démarrage, les Étapes 1, 2 et 4 sont conformes à ceux de la politique modifiée de DED. L'Étape 3, production du THF aqueux avec absorption ($R=0$) est beaucoup plus courte que l'étape de production de la DED. Les critères de fin sont les mêmes que pour la politique modifiée de DED.

4. Partie expérimentale

4.1. Simulations préliminaire

Avant les expériences, les calculs préliminaires ont été effectués avec le simulateur dynamique CC-BATCH pour DD, DED fondamentale et le PH fondamental. Ils ont permis de choisir la valeur des paramètres opératoires capitaux (R , le débit de l'eau) pour les expériences. Ils ont aussi indiqué que la séparation n'est faisable que par les méthodes de distillation extractive.

4.2. L'installation expérimentale

Les expériences ont été réalisées sur une colonne laboratoire de distillation (Fig. 3). Le bouilleur – un ballon d'un volume de 2 dm³ – peut être chauffé par un chauffe-ballon. La colonne en verre a un diamètre de 5 cm et est garnie avec le garnissage non structuré PROPAC (0,16 in) dans la hauteur de 153 cm. La colonne est équipée avec quatre embouts de thermomètres, dont l'un pour alimenter eau dans la colonne. Les températures ont été mesurées dans cinq endroits différents (tête, bouilleur, trois hauteurs de la colonne). L'analyse a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CHROMPAK avec une colonne FFAB CB25 mx).

4.3. Les résultats expérimentaux

Quatre expériences ont été effectuées. La composition moyenne massique de la charge était : 1,5 % A, 86 % B, 9 % C, 1,5 % D, 2 % E. La quantité de la charge (1 dm³) et le taux de reflux (5) étaient les mêmes, sauf pour le PH. La température de l'entraîneur était ≈ 60 °C pendant les expériences DED et 18 °C dans l'expérience PH. Les données les plus importantes sont présentées dans le Tableau 2.

Une première expérience référence de distillation discontinuée traditionnelle (DD) a été menée et a démontré que la séparation est infaisable par cette méthode.

Avec la DED, la politique originale a été réalisée expérimentalement. Il a permis de produire le THF avec la qualité prescrite et un rendement acceptable (70,1%) en appliquant en reflux et une consommation d'eau (CSE) modérés.

Dans la DED - politique modifiée, l'alimentation en eau a été faite dès l'Étape 1. La concentration des impuretés organiques dans le produit est restée largement sous la valeur limite. Le rendement a été plus élevé (80,6%) et la consommation d'eau a été légèrement inférieure que lors la politique originale.

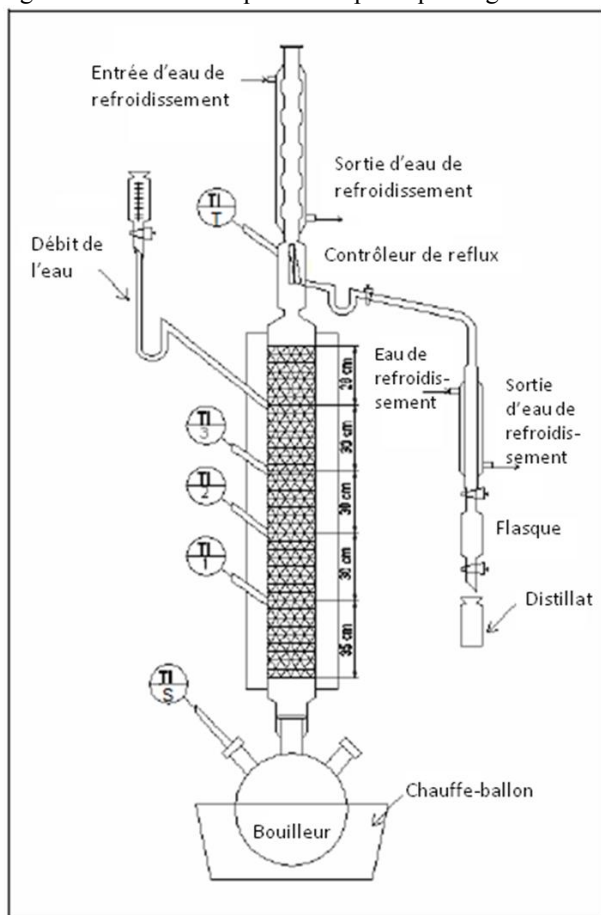


Figure 3. Le schéma de la colonne laboratoire de distillation (DED et PH).

La quatrième expérience a concerné le PH. Pendant la production, le débit d'eau était beaucoup plus élevé que celui de la DED. Nous avons pu produire THF avec

un très bon rendement (92,0%) et avec une consommation de l'eau légèrement plus élevée. La teneur en eau dans le produit final était également plus élevée (7 %), ce qui peut signifier des coûts de séchage plus élevés. Par contre la durée du procédé de séparation a été considérablement réduite (de 310 à 168 minutes). Notons encore, qu'il n'a pas été possible d'alimenter l'eau autrement qu'à travers le premier embout de thermomètre, réduisant le nombre des plateaux théoriques d'environ 20%.

5. Les résultats des simulations

5.1. La méthode de simulation

Des calculs a posteriori ont été menés avec le simulateur professionnel dynamique CC-DCOLUMN. Les hypothèses simplificatrices appliquées sont : plateaux théoriques, rétention constante en phase liquide, rétention vapeur négligeable, perte de charge négligeable, mélangeage parfait sur les plateaux et dans les bacs. Le modèle du PH est présenté sur Figure 4. (Les chiffres encadrés identifient les opérations unitaires.) Le modèle comporte la colonne (SCDS, 1), le condenseur total (HEAT EXCHANGER, 8), quatre bacs (DYNAMIC VESSEL; 2 : bouilleur, 3-5 : bacs de réception), deux mélangeurs (MIXERS; 10, 11), deux minuteries (TIME SWITCH : 6, 7) et un répartiteur (DIVIDER : 9), par lequel le taux de reflux peut être réglé. Le courant n° 19 est l'alimentation en eau. Dans le cas de DED, les courants reflux et eau sont alimentés séparément dans la colonne.

5.2. Les résultats de simulation a posteriori

La simulation a posteriori des expériences DED et PH ont été réalisées sur la base du débit massique mesuré du distillat. Le nombre des plateaux théoriques (hors bouilleur) a été estimé à 22 pour DED et 17 pour PH. La description des expériences a été rendue plus difficile par des nombreux facteurs : description imprécise des conditions ELV, le débit variable d'eau, et l'incertitude sur le nombre de plateaux théoriques.

Tableau 2. Les données les plus importantes des expériences.

Méthode	Temps (min)	Charge (g)	La composition de produit (% en masse)			Rendement (%)	CSE (kg eau/kg produit)	Débit d'eau (dm ³ /h)	
			A+C+E	B	D			Étape 2	Étape 3
DD	535	847,1	2,88	91,96	5,15	-	-	-	-
DED originale	363	875,2	0,33	94	5,67	70,1	2,23	0,46	0,37
DED modifiée	310	878,4	0,06	93,66	6,11	80,6	1,96	0,44	0,39
PH	168	657,2	0,21	92,55	7,01	92	2,32	0,42	0,93

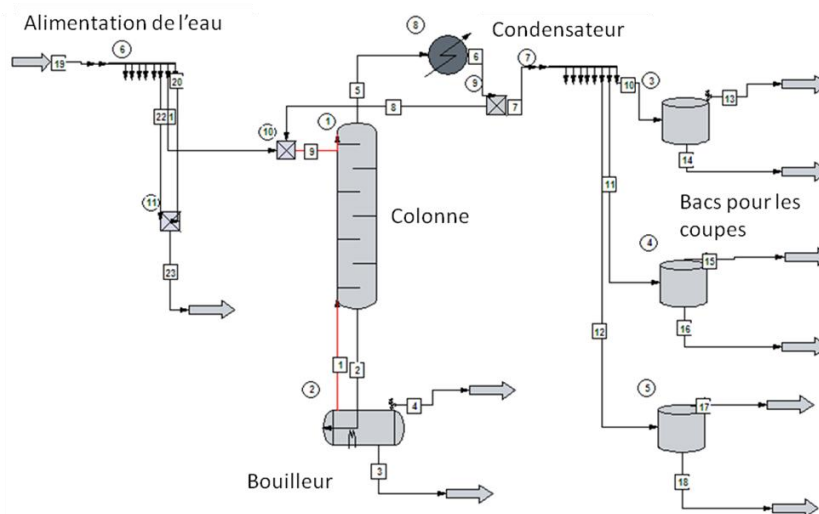


Figure 4. Le modèle CC-DCOLUMN du procédé hybride.

Les rendements calculés (Tableau 3) sont en accord acceptable avec les données expérimentales. La teneur totale en impuretés organiques calculée est plus élevée que la valeur mesurée lors des expériences DED, en permettant une estimation sûre de la qualité expérimentale. Toutefois, par le PH, la concentration des impuretés mesurée (0,21) a été trouvée plus élevée. Figure 5 montre l'évolution des compositions du distillat mesurées et calculées par le PH.

Tableau 3. Résultats des simulations a posteriori.

	Rendement (%)	Impuretés organiques (%)	CSN (MJ/kg produit)
DED fond.	69,4	0,73	8,66
DED mod.	79,4	0,65	5,85
PH	89,1	0,09	2,61

5.3. Les effets des paramètres opératoires

Les effets des paramètres opératoires sur le rendement, la consommation spécifique d'énergie (CSN) et d'eau (CSE) ont été étudiés pour la politique modifiée de DED et du PH. Les paramètres étudiés étaient : la position du plateau d'alimentation (f), le taux de reflux (seulement dans le cas de DED), le débit d'eau pendant le chauffage (W_1) et la production (W_2). La valeur de base des paramètres étaient celles des expériences. Les consommations ont été calculées jusqu'à la fin de la coupe principale.

Par la DED, la concentration maximale permise des impuretés était 0.65 % en masse. Les résultats en utilisant les paramètres de base sont : le rendement est 72,8%, CSN=5,1 MJ/kg, CSE=2,7 kg/kg. La position du plateau d'alimentation a le plus grand effet : si l'eau était alimentée sur le premier plateau, le rendement atteindrait 90,9%. La valeur optimale du reflux R est 4,

mais son influence reste marginale. Le rendement croît avec les deux débits, mais sa croissance est relativement faible par rapport à celle de la CSE. Ces résultats nous conduisent à modifier les valeurs des paramètres opératoires. Pour $f=1$ et $R=4$, le rendement augmente considérablement (à 96,1%). Au même temps, tous les deux consommations spécifiques sont réduites : CSN=3,7 MJ/kg, CSE=1,9 kg/kg (réduction de 27,5% et 29,6%, respectivement). La teneur de produit en eau (6,8%), toutefois, reste presque aussi élevée que pour le PH

Comme dans les conditions expérimentales données, il n'est pas possible d'alimenter l'eau au-dessus le plateau 7, nous pouvons constater que les paramètres expérimentaux étaient bien choisis.

Dans le cas du PH, la concentration totale des impuretés organiques a été limitée à 0,5 % en masse. Les résultats du cas de base sont : rendement 98,1%, CSN=2,0 MJ/kg, CSE=2,8 kg/kg. En augmentant les débits, CSN et CSE augmentent, mais la variation du rendement est très faible. Inversement, au détriment d'une petite diminution du rendement, il est possible de réduire les consommations CSN et CSE. Il peut être conclu que les paramètres expérimentaux étaient bien choisis, mais qu'une faible réduction de W_1 serait conseillée.

5.4. La comparaison de DED et du PH

En comparant la politique modifiée de DED (qui est la meilleure des deux politiques de DED) et le PH, en utilisant les paramètres opératoires modifiés, les rendements des deux méthodes ont été trouvés à être similaires. Au détriment de la consommation spécifique de l'eau et de la teneur de produit en eau plus élevées, le PH est capable d'une production considérablement plus rapide, donc une consommation d'énergie spécifique plus faible.

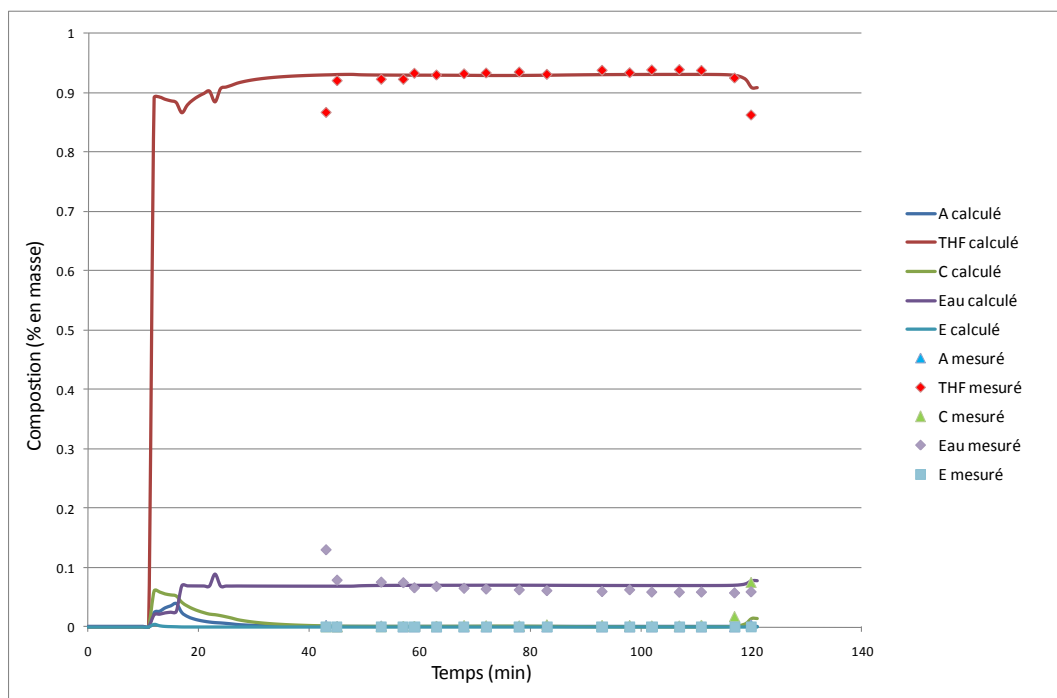


Figure 5. L'évolution des compositions calculées et mesurées (PH).

6. CONCLUSIONS

Les performances de la politique de conduite fondamentale et d'une politique modifiée de distillation extractive discontinue (DED) et du procédé hybride (PH, absorption+distillation) pour la récupération d'un solvant d'un déchet mélange industriel de solvants comportant cinq constituants ont été étudiées avec des expériences de laboratoire et des simulations rigoureuses. Les constituants (méthanol, THF, acétonitrile, eau, pyridine) du mélange forment sept azéotropes différents. L'influence de l'eau et de pyridine comme entraîneur a été étudiée. Tous les deux influencent la volatilité relative favorablement, mais l'utilisation de l'eau est beaucoup plus pratique. Des expériences ont été réalisées sur une colonne de laboratoire à garnissage. La séparation prescrite n'étant pas faisable par distillation discontinue conventionnelle, la DED et PH ont été étudiés et il était possible de produire THF avec la qualité souhaitée, en utilisant l'eau comme entraîneur. Le rendement et le débit de production les plus élevés ont été obtenus par le PH, tandis que le procédé le moins efficace était la politique fondamentale de DED. Toutefois, la teneur de produit en eau était aussi le plus élevé dans le cas du PH. Les paramètres opératoires des expériences ont été déterminés par des simulations rigoureuses préliminaires. Les résultats des simulations postérieures ont prouvé que les paramètres expérimentaux ont été bien choisis.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient MM. Gyorgy Kovacs, Barnabas Kotai et Mme Judit Gaal-Szilagy de leur aide très précieuse.

Ce travail a été supporté financièrement par la Fondation de Recherche Scientifique Hongroise (OTKA K-82070).

RÉFÉRENCES

- [1] GERBAUD, V., RODRIGUEZ-DONIS, I., Distillation de mélanges non idéaux. Distillation azéotrope et distillation extractive. Choix de l'entraîneur. *Dossier J2 612. de la collection "Techniques de l'ingénieur" Procédés chimie - bio - agro. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. Opérations Unitaires. Distillation et absorption.* Ed. Tissot, Paris, 2010
- [2] YATIM, H., MOSZKOWICZ P., OTTERBEIN M., LANG P., Dynamic simulation of a batch extractive distillation process, *Computers and Chemical Engineering*, 17, pp. S57-S62, (1993).
- [3] DÜSSEL, R. et STICHLMAIR, J., Separation of azeotropic mixtures by batch distillation using an entrainer, *Computers and Chemical Engineering*, 19, pp. S113-S118, (1995).
- [4] KOTAI B., LANG P., MODLA G., Batch extractive distillation as a hybrid process : separation of minimum boiling azeotropes, *Chemical Engineering Science*, 62, pp. 6816-6826, (2007).
- [5] GMEHLING, J., et BÖLTS, R., Azeotropic Data for Binary and Ternary Systems at Moderate Pressures, *Journal of Chemical Engineering Data*, 41, pp. 202-209, (1996).
- [6] DARWISH, N. A. et ABDALLAH, W. A., Experimental and theoretical investigation of the vapor-liquid equilibrium of ethyl acetate-n-propyl acetate and tetrahydrofuran-acetonitrile binaries at 93.8 kPa, *Chemical Engineering and Processing*, 39, pp. 107-111, (2000).