Développement d'un critère général basé sur des concepts thermodynamiques pour évaluer la faisabilité de tous les procédés de distillation extractive

Vincent GERBAUD, Ivonne RODRIGUEZ-DONIS

le LABORATOIRE DE GÉNIE CHIMIQUE
UMR 5503
TOULOUSE

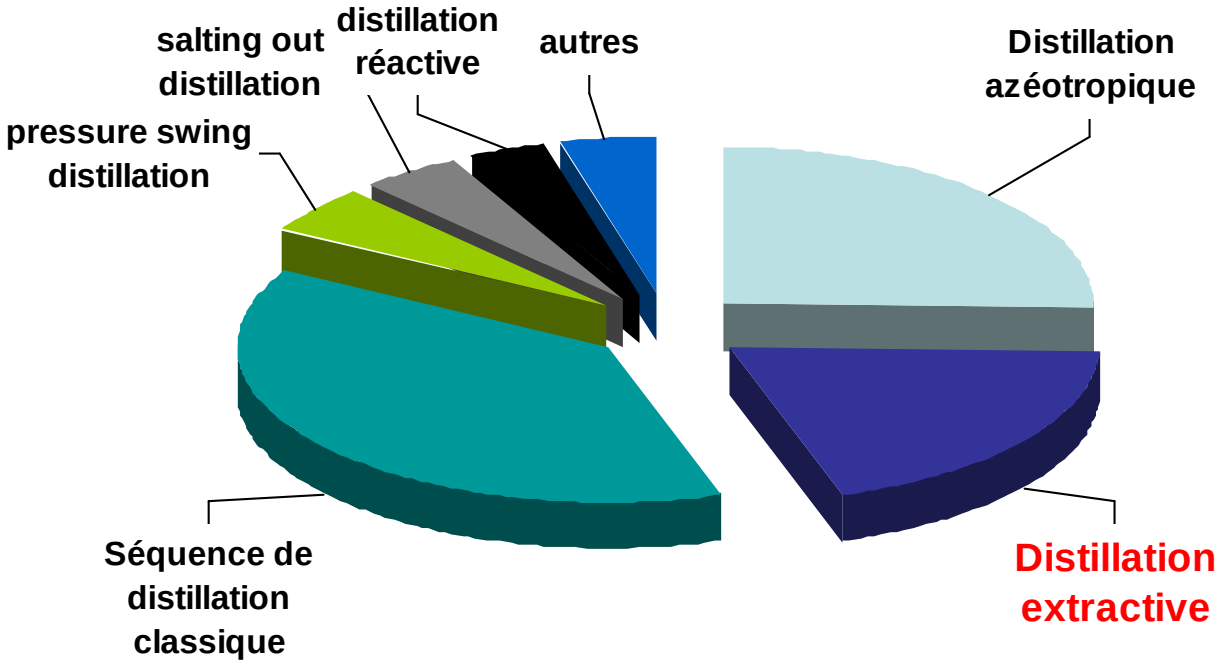
cnrs

Université de Toulouse

INP TOULOUSE ENSIACET

Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Comment séparer un mélange non idéal A-B par distillation ?

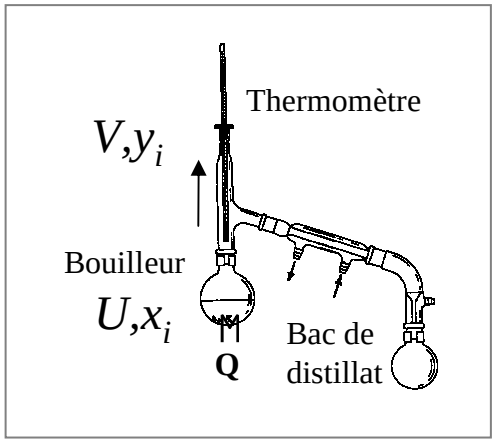


- **L'option la plus commune : ajouter un tiers corps / entraineur E**
  - **Distillation azéotropique**
    - → E est ajouté avec la charge initiale
  - **Distillation extractive**
    - → E est ajouté en continue durant l'opération

Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Courbe de résidu : concept N°1 de la dist. azéotropiq ue

- **Distillation de rayleigh**
  - **Distillation discontinue simple**



BMG $\frac{dU}{dt} = -\dot{V}$ **BMP** $\frac{d(Ux_i)}{dt} = -\dot{V} \cdot y_i$

Le Génie des Procédés

$$\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i)$$

Courbe de résidu

La thermodynamique

$$y_i = \frac{\gamma_i \cdot f^\circ_i(T)}{\phi_i^V \cdot P} \cdot x_i$$

Relation d'équilibre

Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Courbe de résidu : concept N°1 de la dist. azéotropiq ue

- **Réseau de courbes de résidu**
  - *Topologie des systèmes différentiels*

Le Génie des Procédés

$$\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i)$$

Courbe de résidu

La thermodynamique

$$y_i = \frac{\gamma_i \cdot f^\circ_i(T)}{\phi_i^V \cdot P} \cdot x_i$$

Relation d'équilibre

1- à R∞, **points singuliers** des courbes de résidu = corps purs ou azéotropes.

2- **stabilité** des points singuliers

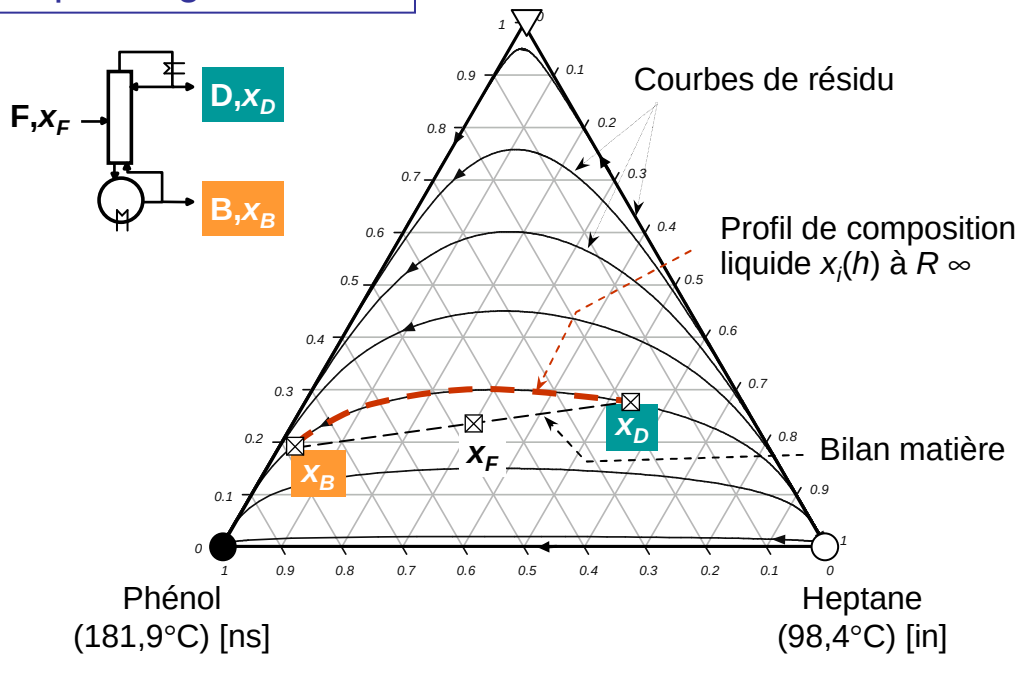
- ○ nœud instable [in] ($T_{ébu}$ min),
- ▽ point selle [s] ($T_{ébu}$ intermédiaire),
- ● nœud stable [ns] ($T_{ébu}$ max).

3- direction : vers le plus lourd (qui reste au bouilleur) → plus léger en tête

4- à R∞, le **profil de composition** dans une colonne de distillation à garnissage de hauteur ***h*** et fonctionnant en mode continue suit *exactement* une courbe de résidu.

$$\frac{dx_i}{dh} = (x_i - y_i)$$

distillation classique : le plus léger en tête



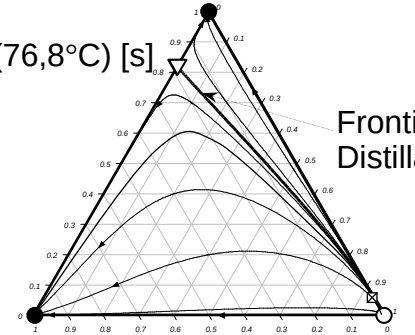
Faisabilité de la distillation azéotropique (E avec A+B)

- **Faisabilité à *R* ∞**
  - **Les courbes de résidu s'appliquent**

$$\frac{dx_i}{dh} = (x_i - y_i)$$

Ethanol (A) (78,5°C) [ns]

Az_{AB} (76,8°C) [s]



Frontière de Distillation

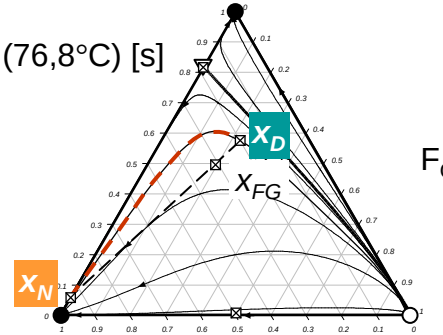
Toluène (B) (110,7°C) [ns]

Acétone (E) (56,5°C) [in]

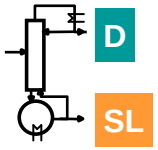
T_{min} + E léger = classe 1.0-2

Ethanol (78,5°C) [ns]

Az_{AB} (76,8°C) [s]



F_G



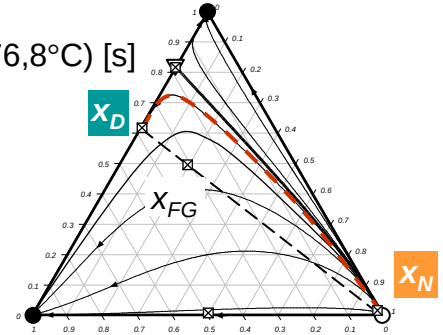
Toluène (110,7°C) [ns]

Acétone (56,5°C) [in]

Séparation indirecte : x_N pur

Ethanol (78,5°C) [ns]

Az_{AB} (76,8°C) [s]



Toluène (110,7°C) [ns]

Acétone (56,5°C) [in]

Séparation directe : x_D pur

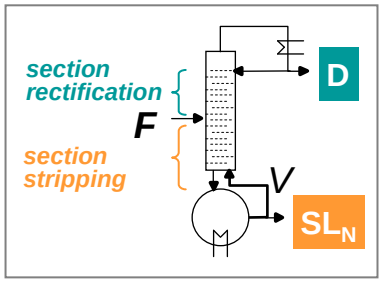
(pas intéressant : c'est E !)

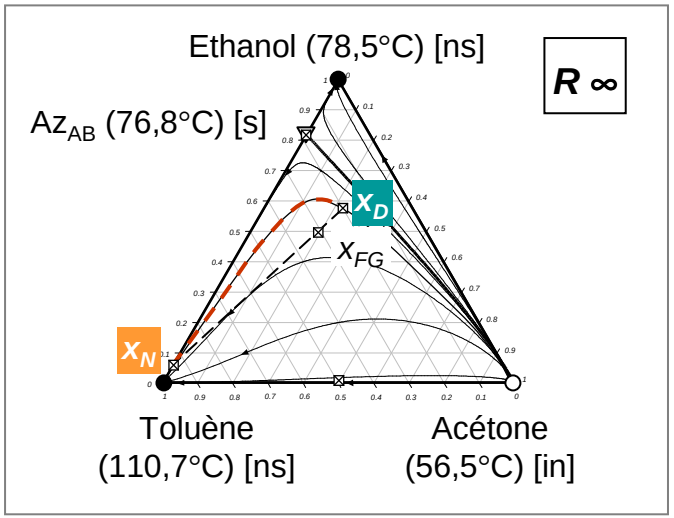
Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Faisabilité de la distillation azéotropique (E avec A+B)

- **Faisabilité à *R* ∞**
  - **Les courbes de résidu s'appliquent**

$$\frac{dx_i}{dh} = (x_i - y_i)$$





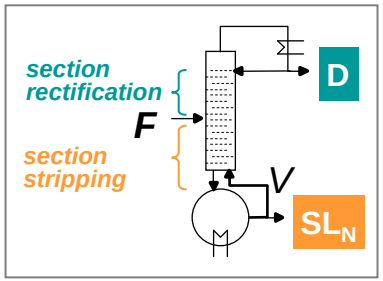
Séparation indirecte : x_N *pur*

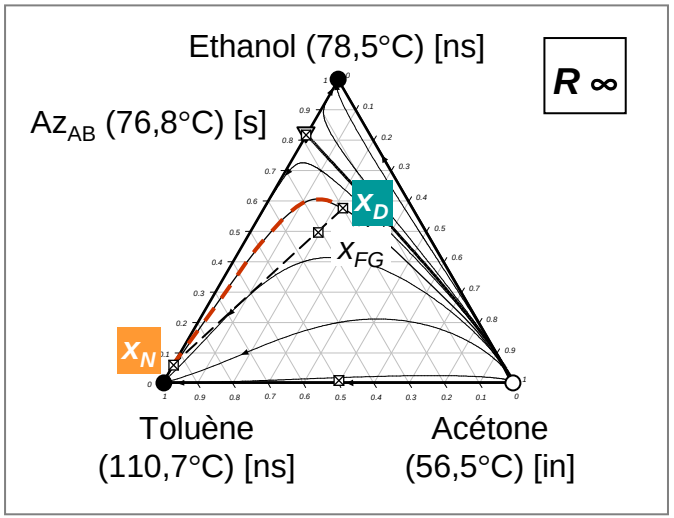
Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Faisabilité de la distillation azéotropique (E avec A+B)

- **Faisabilité à *R* ∞**
  - **Les courbes de résidu s'appliquent**

$$\frac{dx_i}{dh} = (x_i - y_i)$$



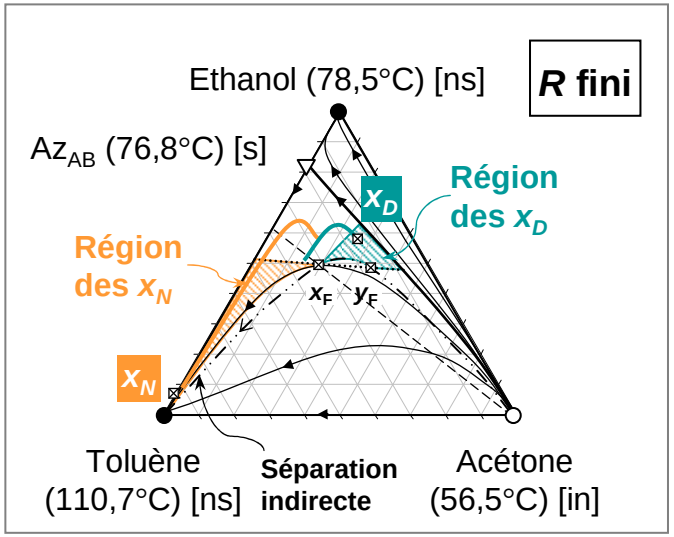


- **Faisabilité à *R* & *S* fini**
  - **Les profils de composition de chaque section s'intersectent**

$$\frac{dx_i}{dh} = \frac{R+1}{R}\cdot\left[\left(\frac{R}{R+1}\right)\cdot x_i + \frac{1}{R+1}\cdot x_D - y_i^*\right] \qquad R = \frac{L}{D}$$

$$\frac{dx_i}{dh} = \frac{S}{S+1}\cdot\left[\left(1+\frac{1}{S}\right)\cdot x_i - \frac{1}{S}\cdot x_N - y_i^*\right] \qquad S = \frac{V}{SL_N}$$

Séparation indirecte : x_N *pur*



Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Volatilité relative

- **Volatilité relative**

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$$

Volatilité relative

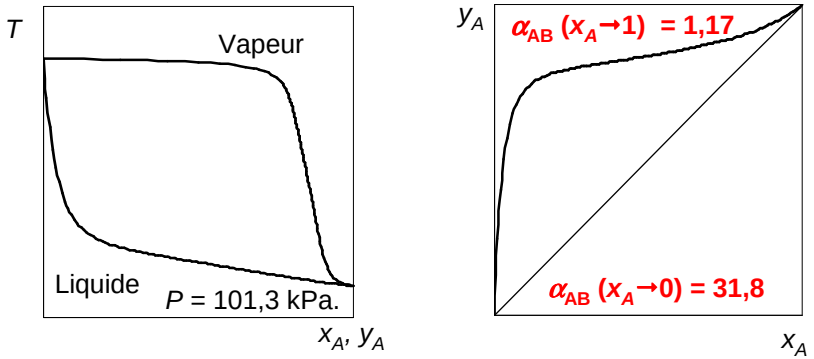
1- plus α grand (> 2-3) plus distillation facile.

2- α = 1 : courbe d'univolatilité

3- α = 1 : passe par l'azéotrope

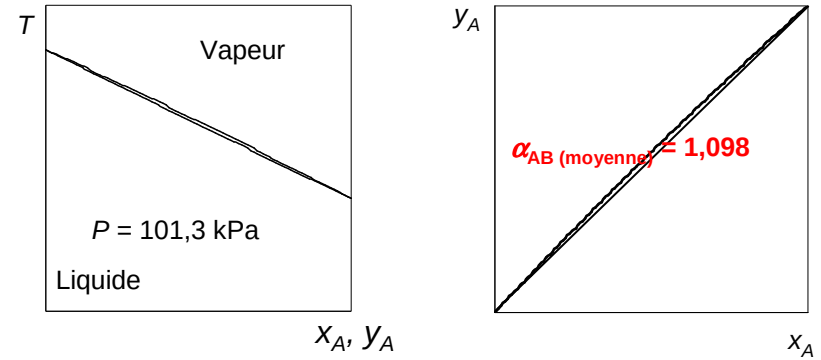
Mélange avec un pincement en $x_A \approx 1$

acétone (A) – eau (B)
56,3 °C / 100,0°C



Mélange à T_{bulle} voisine "close boiling"

acétate d'éthyle (A) – benzène (B)
77,2°C / 80,1°C

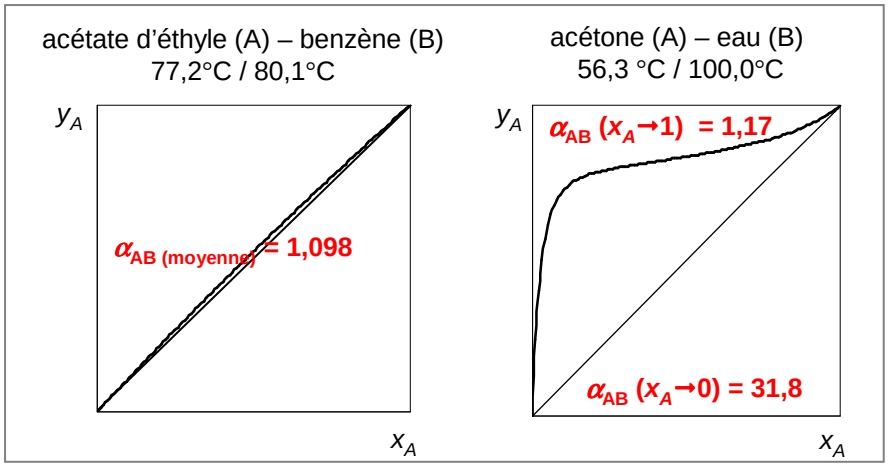


Volatilité relative

- **Volatilité relative**

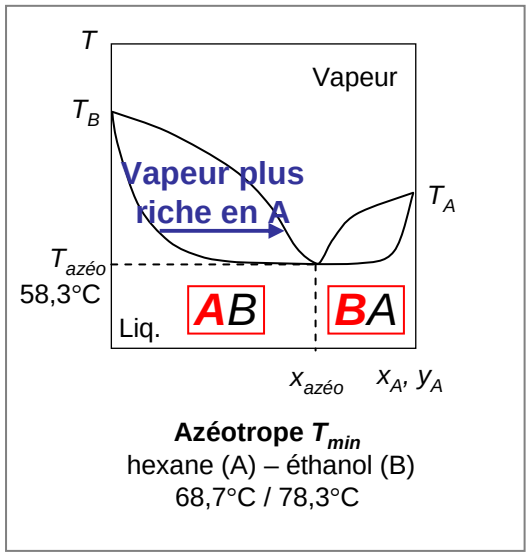
$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$$

Volatilité relative

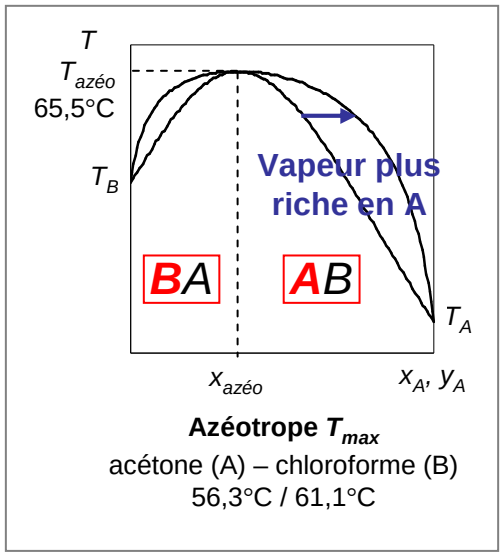


- **Qui est le plus volatil ?**

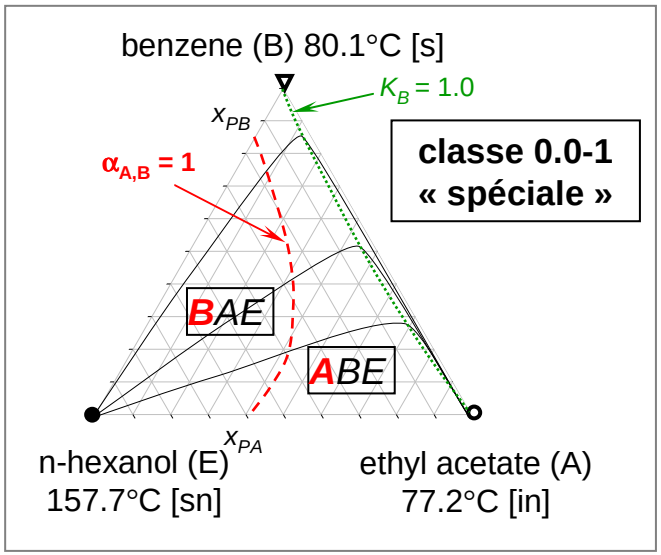
AB = A est + volatile que B



Azéotrope T_{min}
hexane (A) – éthanol (B)
68,7°C / 78,3°C



Azéotrope T_{max}
acétone (A) – chloroforme (B)
56,3°C / 61,1°C

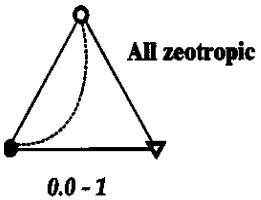


Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Classification Serafimov: 26 diagrammes ternaires A-B-E

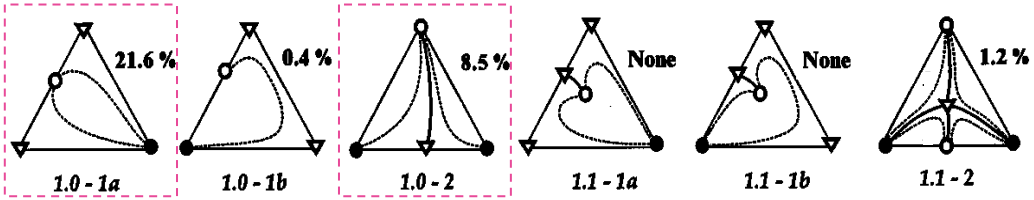
✔ ***Kiva, Hilmen & Skogestad,*** *Azeotropic Phase Equilibrium Diagrams: A Survey.* ***Chem. Eng. Sci., 58, 1903-1953, 2003***

- **Zéotropique ABE**

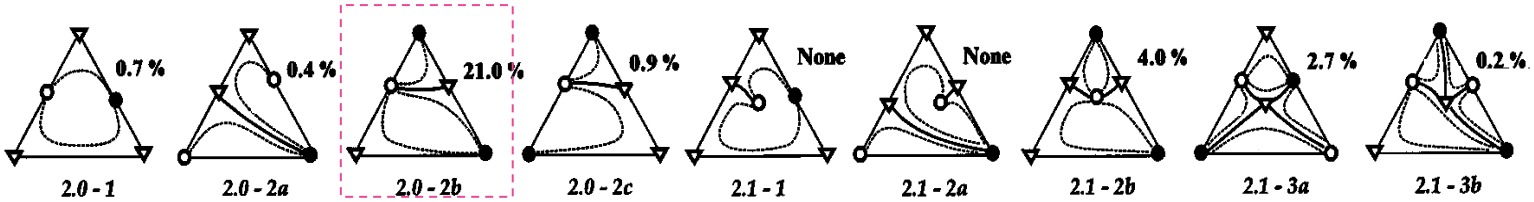


○ Unstable node (**LOW boiling**)
● Stable node (**HIGH boiling**)
▽ Saddle (**Intermediate boiling**)
% occurrence

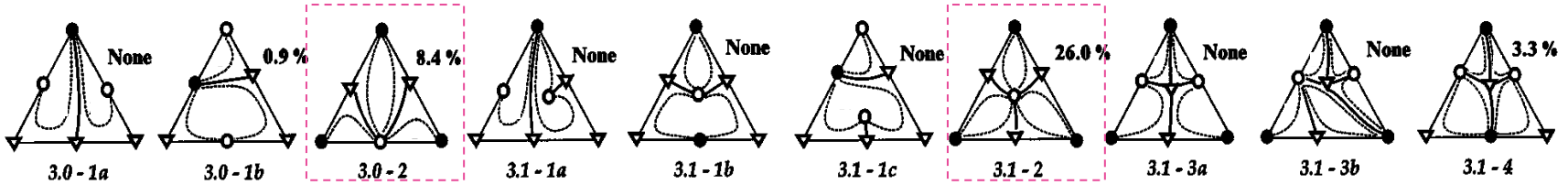
- **Azéo$_{AB}$ + pas de nouvel azeotrope**



- **Azeo$_{AB}$ + 1 nouvel azeotrope**



- **Azeo$_{AB}$ + 2 nouvel azeotropes**



– 5 classes totalisent 85% de tous les diagrammes connus. *1.01a = 21.6%*

Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Une unique règle pour choisir l'entraineur E

✔ *Laroche, et al., 1992, Knapp & Doherty, 1994, Brüggemann & Marquardt 2004*

- **Règle: T_{min} *(T_{max})* azéotrope → ajouter un entraineur lourd *(léger)* qui ne forme AUCUN nouvel azéotrope = diagramme 1.0-1a (21,6% max !)**

- **Question 1 : Pourquoi y-a-t-il intersection des profils dans la colonne ?**
  - **Section de rectification**

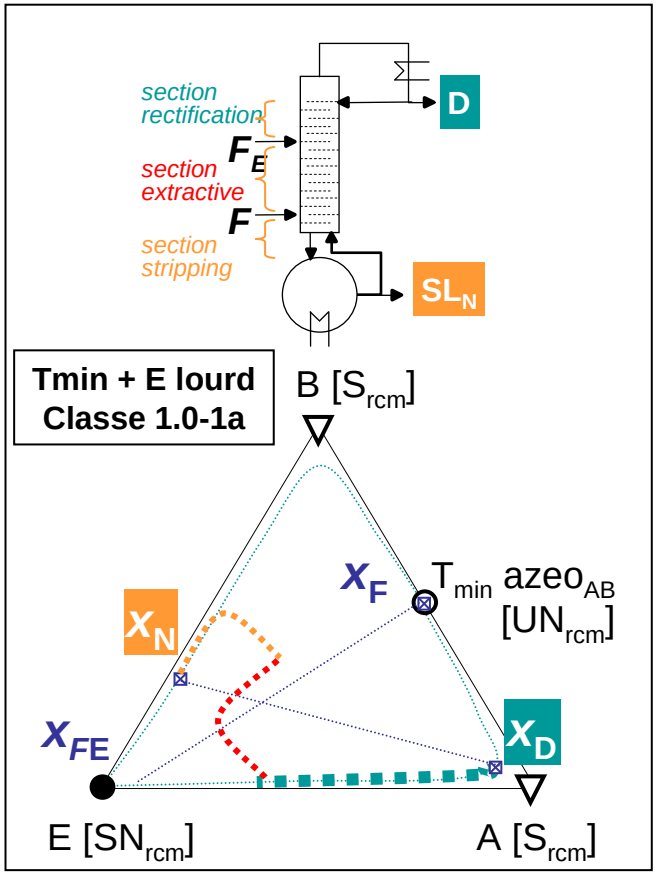
$$\frac{dx_i}{dh} = \frac{R+1}{R} \cdot \left[\left(\frac{R}{R+1} \right) \cdot x_i + \frac{1}{R+1} \cdot x_D - y_i^* \right]$$

  - **Section extractive**

$$\frac{dx_i}{dh} = \frac{R+1}{R+(R+1)\cdot\left(\frac{F_E}{V}\right)} \cdot \left[\left(\frac{R}{R+1} + \left(\frac{F_E}{V} \right) \right) \cdot x_i + \frac{1}{R+1} \cdot x_D - \left(\frac{F_E}{V} \right) \cdot x_E - y_i^* \right]$$

  - **Section stripping**

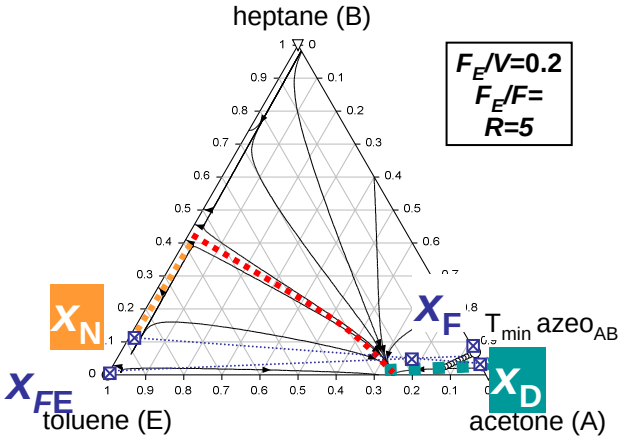
$$\frac{dx_i}{dh} = \frac{S}{S+1} \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{S} \right) \cdot x_i - \frac{1}{S} \cdot x_N - y_i^* \right]$$



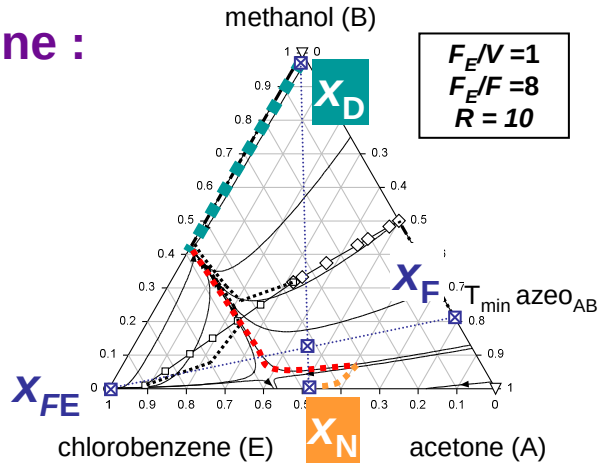
Synthèse de la distillation extractive : état de l'art

Qui sort en tête ?

- T_{min} azéotrope + E lourd = classe 1.0-1a
  - Acétone (A) – Heptane (B) + Toluene :
    - C'est A !



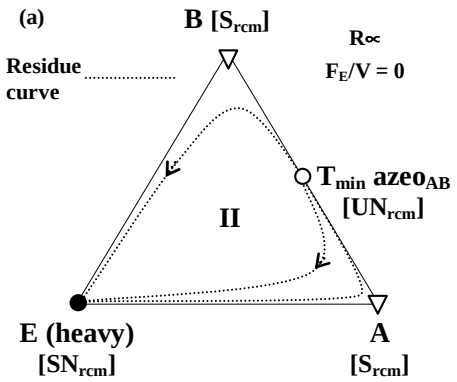
  - Acétone (A) - méthanol (B) + chlorobenzène :
    - C'est B !
      - (pourtant $T_{ebu,B} > T_{ebu,a}$)
    - Ou A pour $F_E/F > 12$!



Pourquoi ?

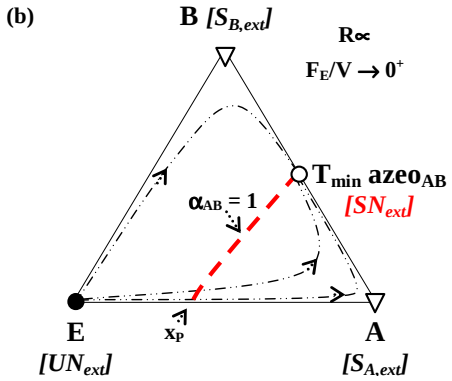
Comprendre la distillation extractive

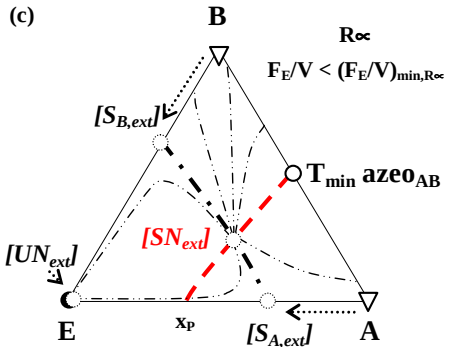
1.0-1a Residue curve map

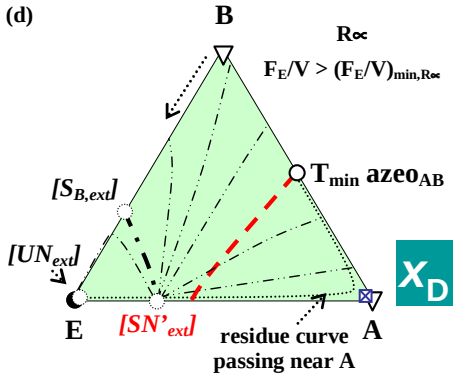


Tmin + E lourd
Classe 1.0-1a

- à $R \infty$ & $F_E \rightarrow 0$
  - T_{min} azeo → $[UN_{rcm}]$ → $[SN_{extr}]$
  - A & B → $[S_{rcm}]$ → $[S_{extr}]$
  - E → $[SN_{rcm}]$ → $[UN_{extr}]$



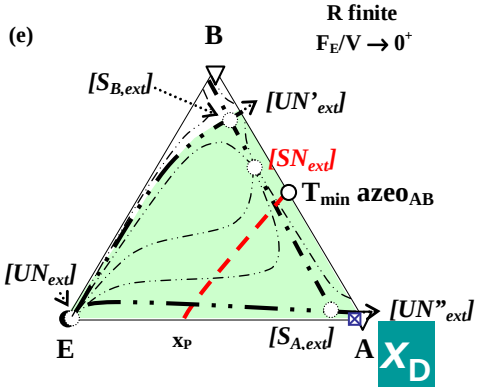


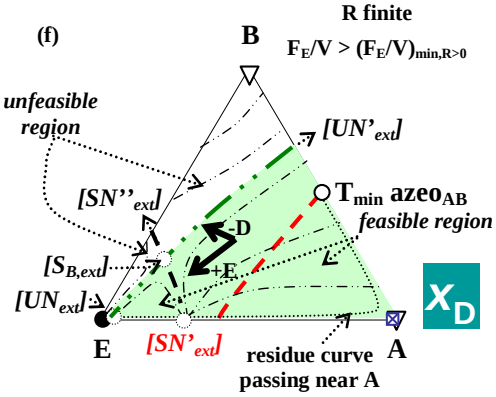


- Faisable MAIS x_P et définit un $(F_E/V)_{min}$

Extractive profile maps

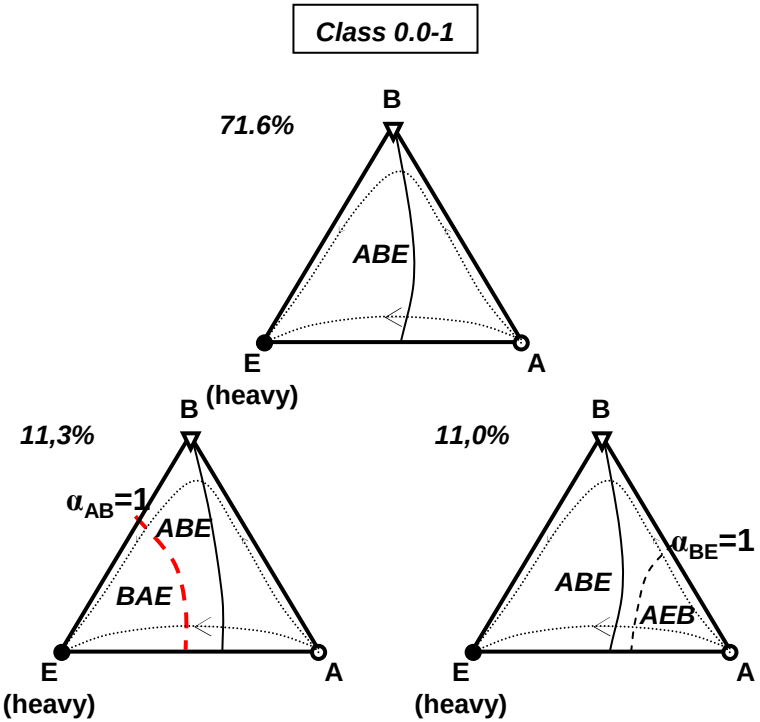
- *à R fini , séparatrice extractive instable limite la faisabilité*

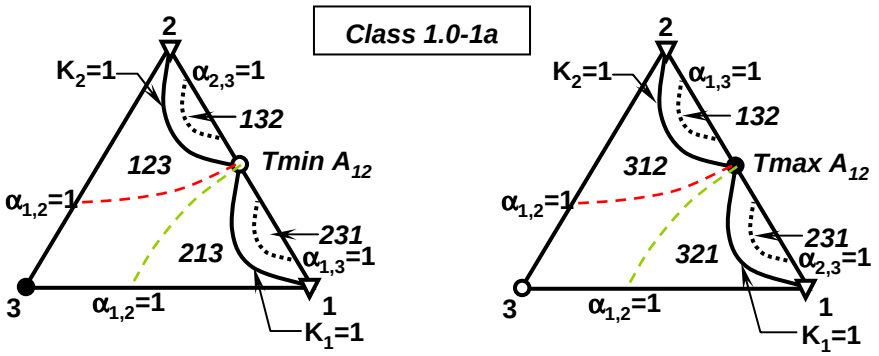


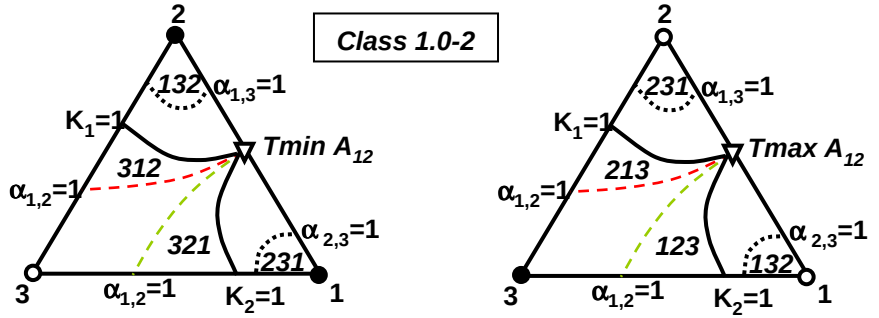


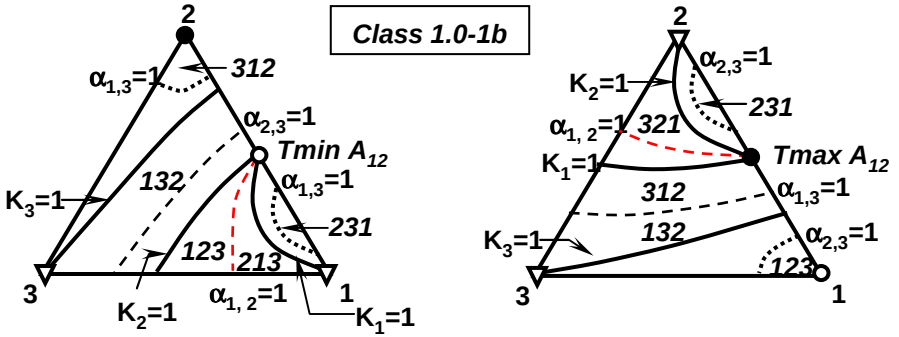
Classes et $\alpha_{A,B}=1$

- **Des possibilité multiples ET connues pour la localisation de la courbe d'univolatilité $\alpha_{A,B}=1$**
  - **Analyse systématique possible**









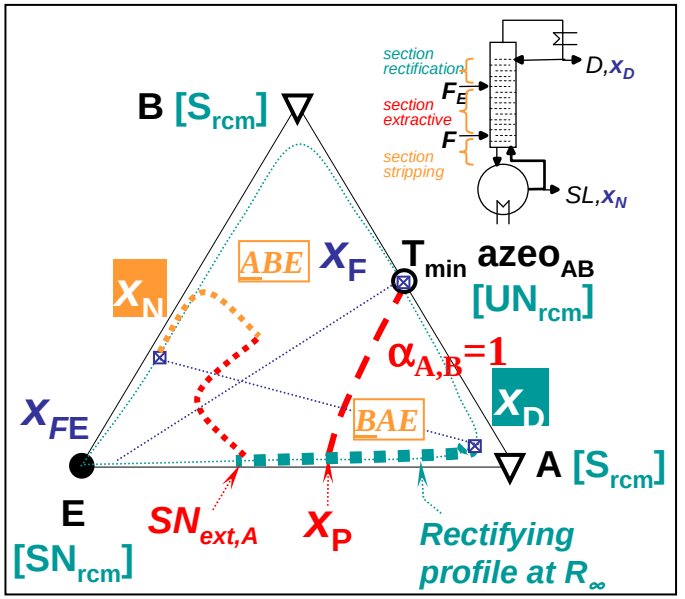
Règle générale pour la distillation extractive

Faisabilité de la distillation extractive : règle universelle

✔ **Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X.**; *Thermodynamic Insights on the Feasibility of Homogeneous Batch Extractive Distillation. 1. Azeotropic Mixtures with Heavy Entrainer. Ind. Eng. Chem. Res., 48(7), 3544–3559,* ***2009***

- ***Il existe une courbe de résidu connectant E à A ou E à B et suivant une température décroissante (****resp. croissante****) dans la région où A ou B est le plus (****resp. le moins****) volatil. Dans ce cas le produit est obtenu en tête (config rectif) (****resp. en pied, config stripping****).***
  - *Trouver $x_P = \cap \{\alpha_{AB}=1$; [AE] ou [BE] $\}$*
  - *Chercher les régions d'ordre de volatilité + courbes de résidue.*

- **Faisable pour les classes 0.0-1, 1.0-1a, 1.0-2, 1.0-1b, 2.0-1, 2.0-2a, 2.0-2b, 2.0-2c (53% des cas)**
- **Infaisable pour les autres classes**



Règle générale pour la distillation extractive

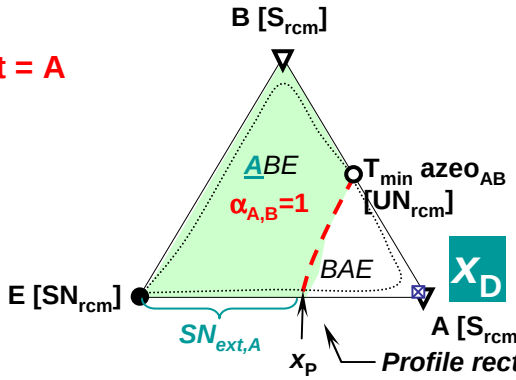
E lourd qui ne forme pas d'azéotrope avec A ou B

- **1.0-1a (T_{min} + E lourd) : deux possibilités pour $\alpha_{AB}=1$** RECTIFICATION

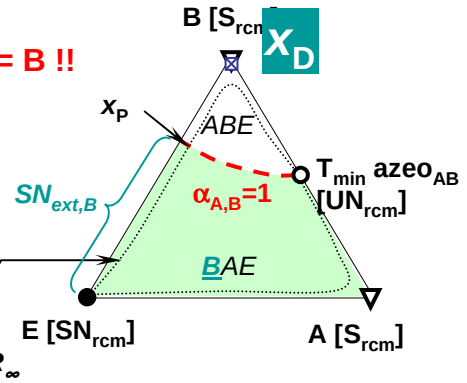
1.0-1a [21.6%]

(Seul cas auparavant)

Distillat = A



Distillat = B !!

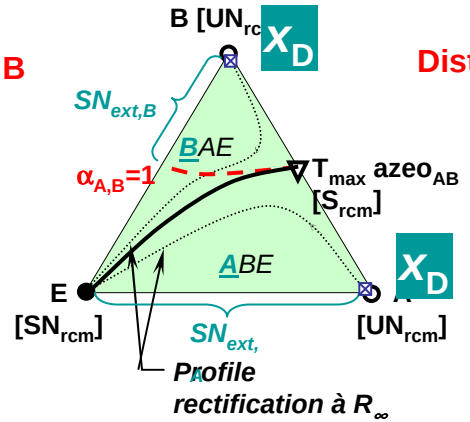


- **1.0-2 (T_{max} + E Lourd) : deux possibilités pour $\alpha_{AB}=1$**

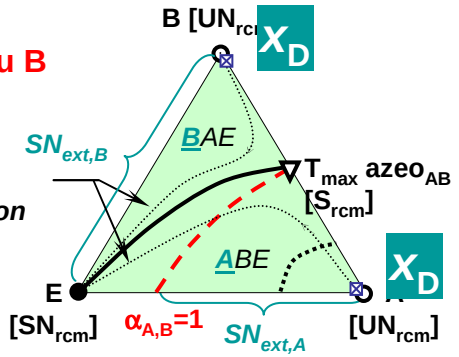
1.0-2 [8.5 %]

(nouveau)

Distillat = A ou B



Distillat = A ou B



– *NB. Les frontières de distillation n'ont aucune importance!*

Règle générale pour la distillation extractive

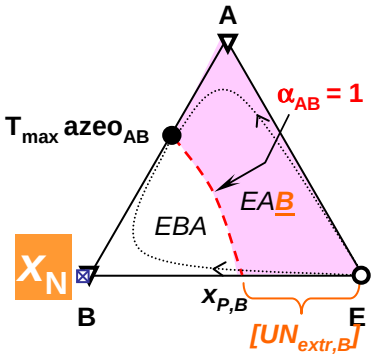
E léger qui ne forme pas d'azéotrope avec A ou B

- **1.0-1a (T_{max} + E Léger) : deux possibilités pour α_{AB}=1** **STRIPPING**

(nouveau)

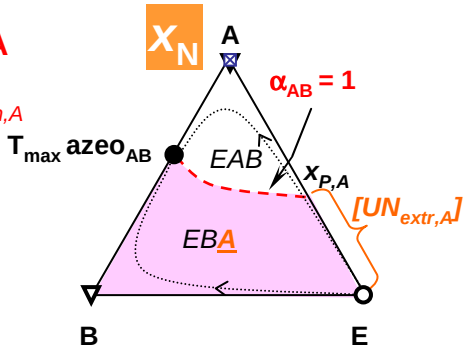
Résidu pied = B

Mais ∃ $(F_E/L_T)_{min,B}$



Résidu pied = A

Mais ∃ $(F_E/L_T)_{min,A}$

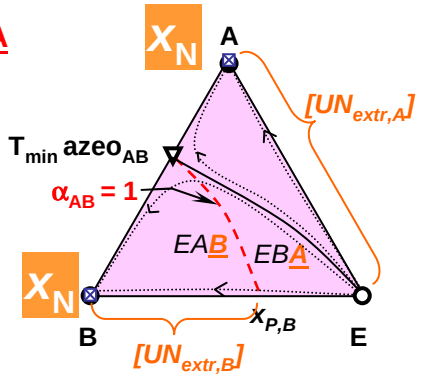


- **1.0-2 (T_{min} + E léger) : deux possibilités pour α_{AB}=1**

(nouveau)

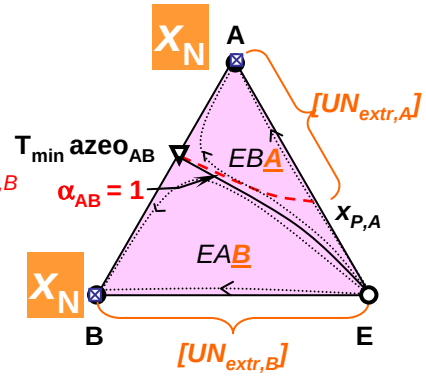
Résidu pied =A ds EBA pour tout F_E

Résidu pied = B ds EAB mais ∃ $(F_E/L_T)_{max,B}$



Résidu pied = B ds EAB pour tout F_E

Résidu pied = A ds EBA mais ∃ $(F_E/L_T)_{max,B}$



Règle générale pour la distillation extractive

E intermédiaire qui ne forme pas d'azéotrope avec A ou B

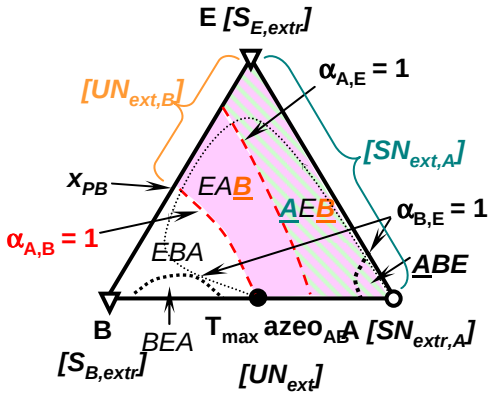
- **1.0-1b deux possibilités pour $\alpha_{AB}=1$**

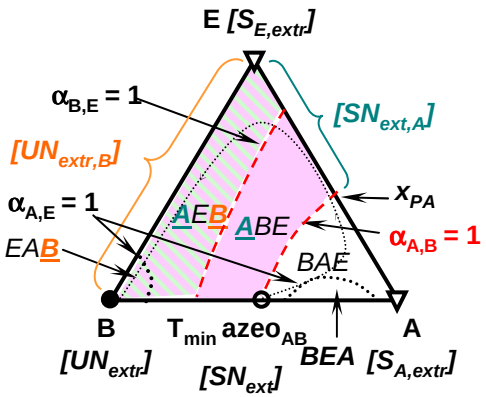
STRIPPING

RECTIFICATION

1.0-1b [0.4%]

(nouveau)

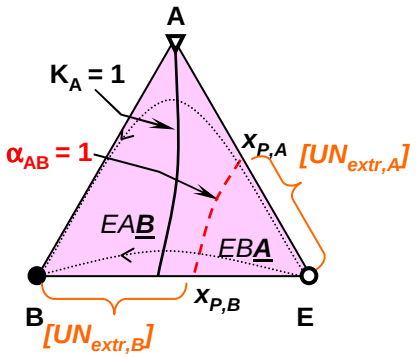


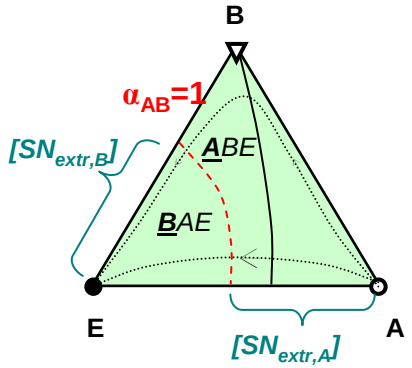


- **0.0-1 avec $\alpha_{AB}=1$**

0.0-1 bis [11.3 %] des diagrammes zéotropiques

(nouveau)





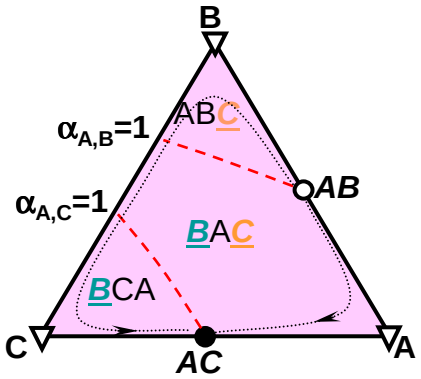
Règle générale pour la distillation extractive

Et si E forme un nouvel azéotrope avec A ou B?

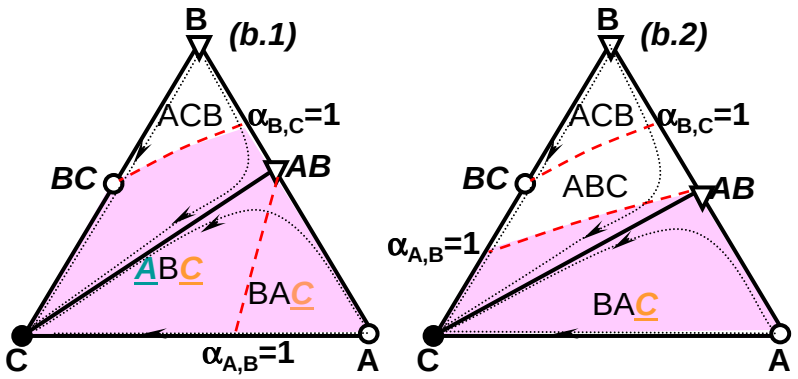
- **classes 2.0-1, 2.0-2a, 2.0-2b & 2.0-2c ont de nombreuses régions de volatilité : rectification (*BAC*) ou stripping (*BAC*) *est faisable* ( )**

(a) 2.0-1 [0.66%]

(nouveau)



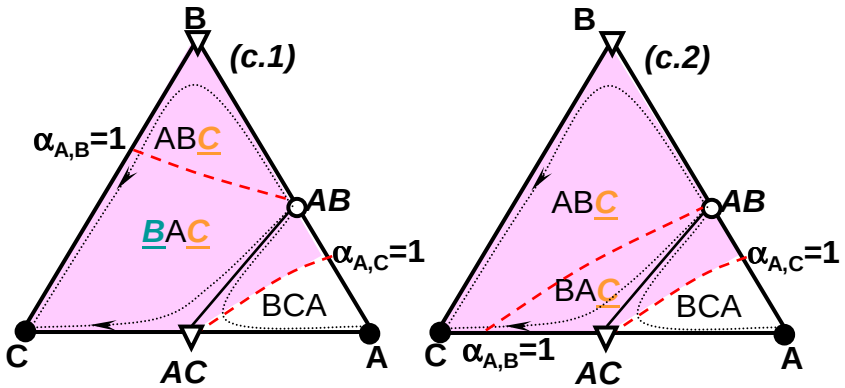
(b) 2.0-2a [0.36 %]



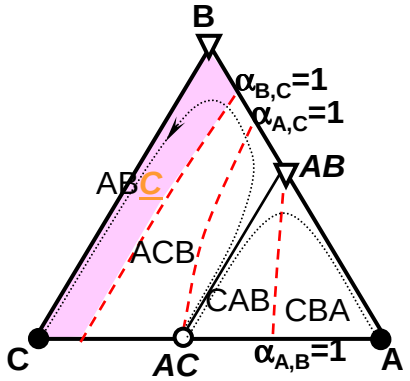
(nouveau)

(c) 2.0-2b [21 %]

(nouveau)



(d) 2.0-2c [0.9 %]



(nouveau)

Règle générale pour la distillation extractive

Conclusions

- **Ce qui était connu**
  - **Une seule règle = ajouter un E lourd ne formant pas d'azéotrope pour séparer un azéo T_{min} (ex. Eau-éthanol + éthylène glycol) = 21.6% des cas**
- **Développement d'une règle universelle de faisabilité à *R* ∞**
  - **Thermodynamique (volatilité relative et équilibres LV) + mathématiques (classsification des 26 diagrammes) + génie des procédés (distillation)**
  - **Explication de la faisabilité pour la classe 1.0-1a.**
    - **Quel produit ?**
    - **Quel procédé : produit en tête ou en pied ?**
    - **Existence ou non de valeur limites pour F_E**
  - **Extension à tous les classes topologiques, y compris celles où E forme un nouvel azéotrope : +32% d'alternatives.**
- **Batch vs continu ?**
  - **Les valeurs limites en batch sont des limites en continu**
- **Hétérogène ? … on y travaille**