

THESE EN CO-TUTELLE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Ecole doctorale : Transfert, Dynamique des Fluides, Energétique, Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

et

LE TITRE DE DOCTEUR DE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES DE BUDAPEST

Ecole doctorale : Oláh György Doktori Iskola

par

VARGA Viktória

DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE DANS UNE COLONNE DE

RECTIFICATION ET DANS UNE COLONNE INVERSE

Soutenue le lundi 27 Novembre 2006 devant le Jury composé de :

P. LÁNG	- Professeur de l'Univ. Sci. Techn. Econ. Budapest	- Rapporteur
M. I. GALÁN LÁZARO	- Professeur titulaire de l'Université de Barcelona	- Rapporteur
V. GERBAUD	- Chargé de Recherche CNRS LGC Toulouse	- Co-directeur
X. JOULIA	- Professeur de l'Inst. Nat. Polytechn. de Toulouse	- Membre
Z. LELKES	- Professeur de l'Univ. Sci. Techn. Econ. Budapest	- Membre
M. MEYER	- Professeur de l'Inst. Nat. Polytechn. de Toulouse	- Membre
E. RÉV	- Professeur de l'Univ. Sci. Techn. Econ. Budapest	- Co-directeur
I. RODRÍGUEZ-DONIS	- Centro de Química Farmacéutica, La Habana	- Membre

*A mes parents,
à Tökmag
et
à tous ceux qui me sont chers.*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le regretté Professeur **Zsolt FONYÓ**, Responsable du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest et le Professeur **Xavier JOULIA**, Responsable du laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, pour la confiance qu'ils m'ont acceptés dans leurs laboratoires, pour leurs gentilleses et leurs disponibilités de tous les instants malgré leurs nombreuses obligations.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique sous la direction de Monsieur **Vincent GERBAUD**, Chargé de recherche CNRS, ainsi que sous la direction de Monsieur **Endre RÉV**, Professeur de l'Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest en co-tutelle avec qui j'ai eu le très grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je leur adresse ma gratitude pour l'attention, les conseils, les encouragements, la patience et la gentillesse dont ils ont fait preuve tout au long de mes travaux.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **Péter LÁNG** et **Maria Isabel GALÁN LÁZARO** pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, ainsi que pour leurs précieux conseils, leur gentillesse et sourire.

J'exprime ma reconnaissance à **Ivonne RODRÍGUEZ-DONIS** et Monsieur **Zoltán LELKES** pour le soutien qu'il m'ont accordé durant ce travail, pour la pertinence de leurs remarques qui m'ont permis de progresser. Je vous remercie d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur **Michel MEYER** et encore une fois Monsieur **Xavier JOULIA** pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury.

Je voudrais également remercier mes collègues de travail pour leurs encouragements et leur sympathie et les moments ensemble. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus chaleureux pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner.

Enfin, je tiens à remercier mes amis et encore **Ádám** pour les milles petites choses qui rendent la vie tellement agréable.

Je remercie très vivement **mes parents** et **toute ma famille** pour le soutien moral qui m'ont toujours apporté.

RESUME

Résumé

La thèse est consacrée à l'analyse de faisabilité systématique de la séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative par distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification et dans une configuration de colonne de strippeur. Des tiers corps léger, intermédiaire et lourd sont appliqués pour la réalisation de la séparation dans chaque cas. La distillation extractive hétérogène discontinue avec un tiers corps lourd est aussi étudiée.

Des méthodologies générales d'étude de faisabilité sont présentées sous la forme d'organigrammes pour ces procédés dans la configuration d'une colonne de rectification et d'une colonne de distillation inverse (strippeur).

Des tableaux récapitulatifs contiennent tous les résultats obtenus dans l'analyse de faisabilité, notamment les conditions de faisabilité, les paramètres limitants et les étapes opératoires.

Plusieurs points clefs de l'analyse de faisabilité sont validés par des résultats expérimentaux et par simulation.

Mots clés : distillation extractive discontinue ; tiers corps ; azéotrope ; faisabilité ; colonne de distillation inverse, colonne de rectification.

Abstract

This thesis deals with the systematic feasibility analysis of the separation of minimum-boiling azeotropes, maximum-boiling azeotropes and the low relative volatility mixtures in batch extractive distillation in a rectifier and in a stripper. Light, intermediate and heavy entrainers are applied in each case to realise the separation. Moreover, batch heterogeneous extractive distillation with heavy entrainer is studied here.

A general feasibility methodology is developed for the rectifier and for the stripper presented in organigrammes.

Summarized tables show all the results provided by the feasibility analysis, namely, the feasibility conditions, the limiting operational parameters and the separation sequence.

The main results of the feasibility analysis are justified by simulations and experiments.

Keywords : batch extractive distillation; entrainer ; azeotrope ; feasibility ; stripping column, rectifying column.

Összefoglaló

Jelen doktori értekezés a minimális forráspontú azeotropok, maximális forráspontú azeotropok valamint a közeli illékonyosságú elegyek elválasztásának megvalósíthatósági vizsgálatát mutatja be. Az elválasztás minden esetben szakaszos extraktív desztillációval történik, könnyű, közbenső és nehéz extraktív ágens segítségével, rektifikáló, illetve sztrippelő oszlopban. Ezenkívül vizsgáljuk a szakaszos heterogén extraktív desztilláció műveletét.

Általános megvalósíthatósági vizsgálatokat dolgozunk ki szakaszos extraktív desztilláció és szakaszos extraktív sztripper esetekre, melyeket organigrammok segítségével ismertetünk.

Összefoglaló táblázatok mutatják a megvalósíthatósági vizsgálatok eredményeit, azaz a vizsgált rendszerek megvalósíthatóságát, a korlátozó működési paramétereket, valamint az elválasztás lépéseit.

A fontosabb eredményeket kísérletekkel és szimulációkkal támasztjuk alá.

Kulcsszavak : szakaszos extraktív desztilláció ; entrainer ; azeotrop ; megvalósíthatóság ; sztrippelő kolonna ; rektifikáló kolonna.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

RESUME

SOMMAIRE i

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX..... vii

NOMENCLATURE..... xvii

INTRODUCTION GENERALE..... 1

1. NOTIONS THEORIQUES 5

1.1.1. Principes de la distillation 6

1.1.2. Distillation différentielle discontinue (distillation de Rayleigh) 6

1.1.3. Rectification – nommé « distillation » 8

1.1.4. Mode opératoire de la distillation..... 8

1.1.4.1 Distillation en mode continue..... 8

1.1.4.2 Distillation en mode discontinue 8

1.1.4.2.1 Configuration de rectification 10

1.1.4.2.2 Configuration de distillation inverse..... 10

1.1.4.2.3 Configuration de distillation avec un bac intermédiaire 11

1.1.5. Séparation des mélanges problématiques 11

1.1.5.1 Mélanges à faible volatilité relative 12

1.1.5.2 Mélanges non idéaux - azéotropie 13

1.1.6. Procédés de distillation discontinue pour les mélanges complexes 14

1.1.6.1 Distillation en utilisant les sels ioniques 15

1.1.6.2 Distillation réactive 15

1.1.6.3 Distillation azéotropique 15

1.1.6.4 Distillation extractive 16

1.1.6.5 Méthodes diverses hybrides 16

1.2. Distillation extractive discontinue 17

1.2.1. Généralités sur la distillation extractive discontinue..... 17

1.2.2. Conception de la distillation extractive discontinue..... 18

1.2.2.1 Choix du tiers corps..... 18

1.2.2.2 Développement et recherche des données d'équilibre 20

1.2.2.3 Analyse de faisabilité 22

1.2.2.3.1 Courbe de résidu 22

1.2.2.3.2 Description du profil de composition de la colonne de rectification 23

1.2.2.4 Simulation, optimisation 27

1.2.2.5	Expérimentation	28
2.	DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE HOMOGENE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION	29
2.1.	Démarche de l'étude.....	30
2.2.	Séparation des azéotropes de point de bulle minimal avec un tiers corps intermédiaire ($Az T_{Min} + E (I)$) par distillation extractive discontinue	31
2.2.1.	Objectif du procédé ($Az T_{Min} + E (I)$).....	32
2.2.2.	Analyse de faisabilité ($Az T_{Min} + E (I)$).....	32
2.2.2.1	Etude du diagramme de courbes de résidu.....	32
2.2.2.2	Etude des diagrammes de profils différents suivant la position de l'alimentation	33
2.2.2.3	Etude de la séparation dans une section de rectification seule ($Az T_{Min} + E (I)$, cas <i>SBD</i> et <i>BED-B</i>)	33
2.2.2.3.1	Détermination de la faisabilité et effet du taux de reflux.....	33
2.2.2.3.2	<i>SBD</i> et <i>BED-B</i> : Changement du critère du distillat	34
2.2.2.3.3	<i>SBD</i> et <i>BED-B</i> : Etapes opératoires	35
2.2.2.4	Etude de la séparation dans deux sections($Az T_{Min} + E (I)$, cas <i>BED-I</i>).....	36
2.2.2.4.1	<i>BED-I</i> : Détermination de la faisabilité à taux de reflux infini	36
2.2.2.4.2	<i>BED-I</i> : Valeurs limites des paramètres à taux de reflux infini	37
2.2.2.4.3	<i>BED-I</i> : Effet du rapport d'alimentation F/V à taux de reflux infini	37
2.2.2.4.4	<i>BED-I</i> : Effet de l'impureté du distillat à taux de reflux fini	39
2.2.2.4.5	<i>BED-I</i> : Effet du taux de reflux à F/V constant	39
2.2.2.4.6	<i>BED-I</i> : Etapes opératoires du procédé ($Az T_{Min} + E (I)$).....	41
2.2.2.4.7	<i>BED-I</i> : Vérification du procédé par simulation.....	42
2.2.2.5	Etude de la séparation dans une section extractive seule ($Az T_{Min} + E (I)$, cas <i>BED-T</i>).....	43
2.2.2.5.1	<i>BED-T</i> : Etude de faisabilité pour un objectif de 95% de A au distillat ..	43
2.2.2.5.2	<i>BED-T</i> : Changement de l'objectif du distillat	44
2.2.2.5.3	<i>BED-T</i> : Etapes opératoires du procédé.....	45
2.2.2.5.4	<i>BED-T</i> : Vérification du procédé par simulation	45
2.2.3.	Etudes paramétriques par simulation ($Az T_{Min} + E (I)$)	46
2.2.4.	Validation expérimentale ($Az T_{Min} + E (I)$)	50
2.2.4.1	Description du pilote expérimental	50
2.2.4.2	Expérience.....	51
2.3.	Analyse de faisabilité généralisée.....	53
2.3.1.	Algorithme pour l'analyse de faisabilité.....	53
2.3.2.	Détermination du constituant « extrait ».....	58

2.4. Faisabilité et limitations des systèmes envisagés.....	61
2.5. Conclusions	65
3. DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE HOMOGENE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION INVERSE.....	69
3.1. Introduction	70
3.2. Méthodologie - calcul du profil de composition	71
3.2.1. Calcul de la section d'extraction	72
3.2.2. Calcul de la section de strippeur	73
3.2.3. Effet des paramètres opératoires	74
3.2.4. Calcul de bac en tête.....	74
3.3. Détermination du constituant « extrait »	74
3.4. Séparation des azéotropes de point de bulle maximal avec un tiers corps léger dans une colonne de rectification inverse	75
3.4.1. Analyse de faisabilité	75
3.4.1.1 Etudes de la séparation dans une section de stripping seule (<i>SBS</i> et <i>BES-T</i>) 76	
3.4.1.2 Etudes de la séparation dans deux sections (<i>BES-I</i>)	77
3.4.1.2.1 <i>BES-I</i> : Etude de faisabilité à taux de rebouillage infini	77
3.4.1.2.2 <i>BES-I</i> : Effet du rapport d'alimentation à taux de rebouillage infini	78
3.4.1.2.3 <i>BES-I</i> : Effet de l'impureté du produit	79
3.4.1.2.4 <i>BES-I</i> : Effet du taux de rebouillage et du rapport d'alimentation	80
3.4.1.2.5 <i>BES-I</i> : Etapes opératoires	82
3.4.1.2.6 <i>BES-I</i> : Vérification par simulation.....	83
3.4.1.3 Etudes de la séparation dans une section extractive seule (<i>BES-B</i>)	84
3.4.1.3.1 Analyse à taux de rebouillage infini	84
3.4.1.3.2 <i>BES-B</i> : Analyse à taux de rebouillage fini.....	85
3.4.1.3.3 <i>BES-B</i> : Etapes opératoires	85
3.4.1.3.4 <i>BES-B</i> : Vérification par simulation	86
3.4.1.3.5 Comparaison des procédés <i>BES-I</i> et <i>BES-T</i> par simulation	87
3.4.2. Conclusions	87
3.5. Analyse de faisabilité générale	88
3.5.1. Extension de l'analyse de faisabilité.....	88
3.5.2. Algorithme pour l'analyse de faisabilité	89
3.6. Faisabilité et limitations des systèmes envisagés.....	89
3.6.1. Résultats de l'analyse.....	90
3.6.2. Discussion	106

3.7. Conclusions	107
4. DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE HETEROGENE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION	111
4.1. Introduction	112
4.2. Analyse bibliographique	112
4.3. Séparation des azéotropes de point de bulle minimal avec un tiers corps lourd, hétérogène	113
4.3.1. Extrait de l'article de Rodríguez-Donis et al., 2003.....	113
4.3.2. Objectif de la séparation	114
4.3.3. Méthodologie	114
4.3.3.1 Calcul des profils	114
4.3.3.2 Calcul de la composition liquide en tête x_0	116
4.3.3.3 Modèle thermodynamique	118
4.3.4. Analyse de faisabilité	118
4.3.4.1 Etude du diagramme de courbes de résidu.....	119
4.3.4.2 Composition du produit prescrite.....	120
4.3.4.3 Etudes de la séparation dans une section de rectification seule (<i>HSBD</i> et <i>HBED-B</i>).....	120
4.3.4.3.1 <i>HSBD</i> et <i>HBED-B</i> : Faisabilité.....	121
4.3.4.3.2 <i>HSBD</i> et <i>HBED-B</i> : Vérification par simulation.....	122
4.3.4.4 Etude de deux sections de colonne (<i>HBED-I</i>).....	122
4.3.4.4.1 <i>HBED-I</i> : Analyse à taux de reflux infini et effet du rapport d'alimentation.....	122
4.3.4.4.2 <i>HBED-I</i> : Faisabilité à taux de reflux fini.....	123
4.3.4.4.3 <i>HBED-I</i> : Etapes du procédé	125
4.3.4.4.4 <i>HBED-I</i> : Vérification par simulation.....	126
4.3.4.5 Etude de la séparation dans une section d'extraction seule - alimentation en tête (<i>HBED-T</i>)	127
4.3.4.5.1 <i>HBED-T</i> : Analyse à taux de reflux infini	127
4.3.4.5.2 <i>HBED-T</i> : Analyse à taux de reflux fini ; effet du taux de reflux	129
4.3.4.5.3 <i>HBED-T</i> : Etapes du procédé.....	130
4.3.4.5.4 <i>HBED-T</i> : Vérification par simulation.....	131
4.3.4.6 Etudes de la séparation dans une section d'extraction seule - alimentation dans le décanteur (<i>HBED-D</i>)	132
4.3.4.6.1 <i>HBED-D</i> : Analyse à taux de reflux infini ; effet du rapport d'alimentation.....	133
4.3.4.6.2 <i>HBED-D</i> : Analyse à taux de reflux fini.....	135

4.3.4.6.3 HBED-D : Procédé de séparation	136
4.3.5. Expérimentation dans une colonne pilote	136
4.3.5.1 But de la manipulation	136
4.3.5.2 Descriptif et schéma de l'installation	137
4.3.5.3 Réalisation de la manipulation	138
4.3.5.4 Exploitation des résultats et conclusions	140
4.4. Conclusions	142
5. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	143
ANNEXE.....	147
A.1. Définitions	148
A.2. Choix du tiers corps.....	150
A.3. Classification des réseaux de courbes de résidu	153
A.4. Paramètres thermodynamiques des systèmes envisagés	155
BIBLIOGRAPHIE	161

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1. Liber de Arte Distillandi” le premier livre sur la distillation (1512).....	6
Figure 1-2. Distillation de Rayleigh.	7
Figure 1-3. Configurations de colonne de distillation: a/ colonne de rectification, b/ colonne de distillation inverse; c/ colonne avec un bac intermédiaire.....	9
Figure 1-4. Diagramme température-composition d’un mélange idéal.....	11
Figure 1-5. Diagramme température-composition d’un mélange de volatilité relative faible a/ point d’ébullition proche b/ avec un pincement.	12
Figure 1-6. Diagramme température-composition d’un mélange binaire azéotropique a/ hétérogène b/ homogène avec région hétérogène.....	13
Figure 1-7. Diagramme température-composition d’un mélange binaire azéotropique à température d’ébullition a/ minimale b/ maximale.....	14
Figure 1-8. Carte de courbe de résidu imaginaire.	22
Figure 1-9. Exemple de diagrammes de profil de composition extractive et de rectification.	26
Figure 1-10. La localisation du tiers corps. Le tiers corps peut être a/ pré-mélangé dans le bouilleur, b/ introduit dans le bouilleur, c/ introduit au milieu de la colonne d/ introduit en tête de la colonne.....	27
Figure 2-1. Diagramme de courbe de résidu. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	32
Figure 2-2. SBD et BED-B : Profils de composition de rectification forment la région faisable et effet du taux de reflux ; $x_D=[0,950; .; .]$. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	34
Figure 2-3. SBS et BED-B : Profils de composition de rectification forment la région faisable et effet du taux de reflux ; $x_D=[.; 0.001.; .]$. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	35
Figure 2-4. BED-I : Un diagramme de profil de composition pour la détermination de la faisabilité à $R=\infty$; $F/V=0,2$. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	36
Figure 2-5. BED-I : a/ Diagramme de composition à $F/V < (F/V)_{\text{Min}}$ b/ Détermination de F/V minimal à l’aide des profils de composition extractive .Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	38
Figure 2-6. BED-I : Influence de l’impureté du distillat sur le diagramme de profil. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	39

Figure 2-7. BED-I : Effet du taux de reflux sur le diagramme de profils de composition à a/ R=11 ; b/ R=5 ; c/ R=1,2 ; d/ R=1,15 et F/V=0,2. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	40
Figure 2-8. BED-I : Résultats de la simulation. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. R=11 (Etape 3) ; R=5 (étape 5) ; F/V=0,2 ; N=40 ; N _F =21 ; h-up=10 cm ³ /plateau théorique; Ch=300 mol ; x _{Ch} =[0,5; 0,5; 0] ; Q=2kW ; F=40 mol/h ; x _F =[0 ; 0 ; 1] ; T _F =T _{ébu}	42
Figure 2-9. BED-T : Les courants présents en tête de la colonne. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.....	43
Figure 2-10. BED-T : Changement de la région faisable à l'effet du taux de reflux ; x _D =[0,950; . ; .]. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	44
Figure 2-11. BED-T : Changement de la région faisable et la pureté du distillat à l'effet de R et F/V. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.	44
Figure 2-12. BED-T : Résultat de la simulation. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. R=10 (Etape 3) ; R=5 (Etape 4) ; F/V=0,2 ; N=40 ; N _F =2 (premier plateau théorique) ; h-up=10 cm ³ /plateau; Ch=300 mol ; x _{Ch} =[0,879; 0,121; 0] ; Q=2 kW ; F=40 mol/h ; x _F =[0 ; 0 ; 1] T _F =T _{ébu}	46
Figure 2-13. BED-I : Schéma de l'installation pilote. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. Vérification du procédé par expérimentation.....	51
Figure 2-14. BED-I : Chemin du distillat au cours de la séparation qui montre la faisabilité. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. Vérification du procédé par expérimentation.	52
Figure 2-15. BED-I : Résultats de la simulation de l'expérience. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.....	53
Figure 2-16. Organigramme pour l'analyse. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive discontinue.....	54
Figure 2-17. Organigramme détaillée pour l'analyse de procédé. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive.....	57
Figure 2-18. Courbes d'univolatilité dans le système acétonitrile / eau / hexylamine – extrait de l'article Rodríguez-Donis et al., 2003. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive.	58

Figure 2-19. Courbes d'univolatilité dans le système acétonitrile / eau / acétate de butyle – extrait de l'article Rodríguez-Donis et al., 2003. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive.	58
Figure 2-20. Détermination du constituant « extrait », a/ détermination de l'ordre volatilité et b/ un réseau de profils avec la région faisable pour le même mélange (eau (A) / éthylène diamine (B) / méthanol (E)). Séparation du mélange azéotropique de point de bulle maximal A/B avec un tiers corps léger E par distillation extractive.	59
Figure 2-21. La composition du bouilleur se trouve a/ dans la Région I. et b/ dans la Région II. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle maximal A/B avec un tiers corps léger E par distillation extractive. Simulation du procédé BED-I.	60
Figure 2-22. La détermination du constituant produit suivant la longueur de la section de rectification - si la courbe d'univolatilité arrive au côté A/B. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E par distillation extractive.	60
Figure 3-1. Le tiers corps peut être a/ pré-mélangé dans le bac de tête (SBS), b/ introduit dans le bac de tête (BES-T) c/introduit au milieu de la colonne (BES-I) ou d/ introduit en pied de la colonne (BES-B). Distillation inverse extractive discontinue.	71
Figure 3-2. Calcul du profil de concentration dans la section d'extraction dans une colonne inverse. Distillation inverse extractive discontinue.	72
Figure 3-3. Calcul du profil de concentration dans la section de strippeur dans une colonne inverse. Distillation inverse extractive discontinue.	73
Figure 3-4. Diagramme de courbe de résidu du système eau / éthylène diamine / méthanol.	76
Figure 3-5. BES-T : Changement de la région faisable à l'effet du taux de rebouillage. La région devient plus petite en baissant le taux de rebouillage. a/ $x_w = [\cdot ; 0,950 ; \cdot]$ et b/ $x_w = [0,001 ; \cdot ; \cdot]$	77
Figure 3-6. BES-I : Un diagramme de composition de profil pour déterminer la faisabilité à taux de rebouillage infini.	78
Figure 3-7. BES-I : Effet du rapport d'alimentation sur le diagramme de composition ; $s = \infty$	79
Figure 3-8. BES-I : Influence de l'impureté du produit sur le diagramme de profil de composition.	80
Figure 3-9. BES-I : Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L' = 0,2$	81
Figure 3-10. BES-I : Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L' = 1$	81
Figure 3-11. BES-I : Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L' = 5$	81
Figure 3-12. BES-I : Résultats de la simulation pour vérifier la séparation avec un profil de composition de colonne à $t = 3h$	83
Figure 3-13. BES-B : Effet du rapport d'alimentation sur le diagramme de profil.	84
Figure 3-14. BES-B : Effet du taux de rebouillage sur la région faisable.	85

Figure 3-15. BES-B : Résultat de la simulation avec deux profils de colonne ($t_1=2h$ et $t_2=5h$).....	86
Figure 4-1. Courbes d'univolatilité du système acétonitrile / eau / acétate de butyle – extrait de l'article Rodríguez-Donis et al., 2003	113
Figure 4-2. Configurations de colonne différentes de la distillation extractive hétérogène discontinue. Le tiers corps est a/ pré-mélangé (HSBD), introduit b/ dans le bouilleur (HBED-B) ou c/ au milieu (HBED-I) ou d/ en tête (HBED-T) ou e/ dans le décanteur (HBED-D).....	115
Figure 4-3. HBED : Les courants possibles en tête de l'appareil.....	116
Figure 4-4. HBED : Schéma pour la détermination de la région supérieure de destination.	117
Figure 4-5. Réseau de courbe de résidu avec des enveloppes de phase LL et LLV pour le système acétonitrile (A) / eau (B) / acétate de butyle (E).	119
Figure 4-6. HBED : Région x_0 à taux de reflux infini.....	120
Figure 4-7. HSBD et HBED-B : Région faisable en cas d'une section de rectification seule dans la colonne.....	121
Figure 4-8. HBED-I : Région faisable à a/ F/V bas ; b/ F/V transition ; c/ F/V réel ; d/ F/V très élevé et $R=\infty$	123
Figure 4-9. HBED-I : Effet du taux de reflux sur la faisabilité du procédé en appliquant un taux de reflux a/ élevé ($R=50$) ; b/ bas ($R=5$) ; c/ égal à $R_{Min} \sim 3$; d/ $R=2 < R_{min}$; $F/V=1$	124
Figure 4-10. HBED-I : Résultats de la simulation pour la vérification de la faisabilité du procédé.....	126
Figure 4-11. HBED-T : Région faisable à taux de reflux infini ; a/ $F/V=0,5 < (F/V)_{tr1}$ et b/ $F/V=5 > (F/V)_{tr1}$	127
Figure 4-12. HBED-T : Évaluation du nœud stable et la frontière de la région x_0 à l' effect du F/V.....	128
Figure 4-13. HBED-T : Effet du taux d'alimentation sur la région faisable à taux de reflux fini $R=10$ et à a/ $F/V=0,5$; b/ $F/V=2$	129
Figure 4-14. HBED-T : Région faisable à $F/V=2$ et à a/ taux de reflux élevé ($R=50$) ; b/ taux de reflux bas ($R=5$).	130
Figure 4-15. HBED-T : Résultats de la simulation pour la vérification du procédé.	131
Figure 4-16. HBED-D : Schéma pour la détermination du rapport d'alimentation en tiers corps.....	132
Figure 4-17. HBED-D : Effet du rapport d'alimentation sur la région faisable à taux de reflux infini ; a/ $F/V=0,5 < (F/V)_{tr1}$; b/ $F/V=0,89=(F/V)_{tr1}$; c/ $(F/V)_{tr1} < F/V=2 < (F/V)_{tr2}$; d/ $(F/V)_{tr2}=5$; e/ $F/V=10 > (F/V)_{tr2}$	134
Figure 4-18. HBED-D : Effet du taux d'alimentation à $R=10$ et à a/ $F/V=2$; b/ $F/V=0,5$	135
Figure 4-19. HBED-D : Effet du taux de reflux à $F/V=2$ et à a/ $R=5$; b/ $R=2$	135
Figure 4-20. HBED-T : Séparation simulée.....	137

Figure 4-21. HBED-T : Schéma de l'appareil pour la manipulation..... 139

Figure 4-22. HBED-T : Résultats de la manipulation. Évolution de la température en cours de l'expérimentation. 140

Figure 4-23. HBED-T : Résultats de la manipulation. Chemin du distillat, bouilleur et reflux.... 141

Figure A-1. Cellules élémentaires dans la classification de Serafimov avec leur occurrence physique basé sur le statistique de Reshetov pour les systèmes ternaires..... 155

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1. Systèmes envisagés pour la distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification homogène. 30

Tableau 2-2. Etapes opératoires du procédé SBD et BED-B. Séparation d'un azéotrope de point de bulle minimal avec un tiers corps intermédiaire.. 35

Tableau 2-3. BED-I : Etapes opératoires. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. 42

Tableau 2-4. BED-T : Etapes opératoires.Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. 45

Tableau 2-5. Effet du taux de reflux sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $N_{\text{Extr}}=9$; $N_{\text{Rect}}=11$; $Q=2$ kW ; $F=120$ mol/h ($F/V \approx 0,57$) ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm³/plateau ; $x_{\text{Ch}}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol 47

Tableau 2-6. Effet du débit d'alimentation sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N_{\text{Extr}}=9$; $N_{\text{Rect}}=11$; $Q=2$ kW ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm³/plateau ; $x_{\text{Ch}}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol 47

Tableau 2-7. Effet de la location de plateau d'alimentation sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N=20$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm³/plateau ; $x_{\text{Ch}}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol..... 48

Tableau 2-8. Effet de la section de rectification sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N_{\text{Extr}}=15$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm³/plateau ; $x_{\text{Ch}}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol 49

Tableau 2-9. Effet du nombre de plateaux de la section extractive sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange

azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N_{\text{Rect}}=20$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm ³ /plateau ; $x_{\text{Ch}}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol .	49
Tableau 2-10. Effet de la rétention des plateaux théoriques sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{\text{P,A}}$; $x_{\text{P,B}}$; $x_{\text{P,E}}$). Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). Configuration BED-T. $R=11$; $N_{\text{Rect}}=20$; $N_{\text{Ext}}=20$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $x_{\text{Ch}}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol .	50
Tableau 2-11. Les articles plus importants concernent l'analyse de faisabilité. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	62
Tableau 2-12. Mélanges envisagés concernant le sujet. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	63
Tableau 2-13. Etapes opératoires et paramètres limitants de la séparation. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	64
Tableau 3-1. Systèmes envisagés pour la colonne strippeur homogène.	70
Tableau 3-2. Séparation dans une configuration de colonne inverse, avec deux sections.	83
Tableau 3-3. BES-B : Etapes opératoires du procédé.	85
Tableau 3-4. Equivalence dans l'organigramme de l'étude de faisabilité entre les deux méthodes de séparation (BED et BES).	89
Tableau 3-5. Organisation des résultats de l'analyse du procédé BES	90
Tableau 3-6. Mélanges envisagés et les articles écrits dans le sujet. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	91
Tableau 3-7. RCM des systèmes envisagés – faisabilité du procédé SBS et BES-T à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	92
Tableau 3-8. Faisabilité du procédé SBS et BES-T à taux de rebouillage fini des systèmes envisagés. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale	

et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	93
Tableau 3-9. Résultats de l'analyse de RCM et analyse du procédé SBS. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	94
Tableau 3-10. Résultats de l'analyse du procédé BES-T. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	95
Tableau 3-11. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I au rapport d'alimentation bas et à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	96
Tableau 3-12. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I au rapport d'alimentation plus élevé et à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	97
Tableau 3-13. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I à un rapport d'alimentation très élevé à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	98
Tableau 3-14. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I à un rapport d'alimentation suffisant et à taux de rebouillage fini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	99
Tableau 3-15. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I à un F/L' suffisant au taux de rebouillage très bas. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	100

Tableau 3-16. Résultats de l'analyse du procédé BES-I – faisabilité et paramètres limitants. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	101
Tableau 3-17. Résultats de l'analyse du procédé BES-I – étapes opératoires. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.....	102
Tableau 3-18. Résultats de l'analyse du procédé BES-B –faisabilité et paramètres limitants. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	103
Tableau 3-19. Résultats de l'analyse du procédé BES-B – étapes opératoires. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.....	104
Tableau 3-20. Comparaison des procédés BED et BES. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.	105
Tableau 4-1. Séparation en HBED-I dans une configuration de colonne de deux sections.....	125
Tableau 4-2. Séparation en HBED-T dans une configuration de colonne de deux sections.....	130
Tableau 4-3. Séparation en HBED-T dans une configuration de colonne de deux sections.....	136
Tableau 4-4. Résultats de l'analyse des échantillons.	141
Tableau A-1. Ethanol (C ₂ H ₆ O), (A) / Eau (H ₂ O), (B) / Méthanol (CH ₄ O), (E).....	156
Tableau A-2. Acétate de Méthyle (C ₃ H ₆ O ₂), (A) / Cyclohexane (C ₆ H ₁₂), (B) / Tétrachlorure de carbone (CCl ₄), (E).....	156
Tableau A-3. Méthanol (CH ₄ O), (A) / Toluène (C ₇ H ₈), (B) / Triéthylamine (C ₆ H ₁₅ N), (E).	157
Tableau A-4. Acétone (C ₃ H ₆ O), (A) / Méthanol (CH ₄ O), (B) / Eau (H ₂ O), (E).....	157
Tableau A-5. Eau (H ₂ O), (A) / Éthylène diamine (C ₂ H ₈ N ₂), (B) / Méthanol (CH ₄ O), (E).....	158
Tableau A-6. Chloroforme (CHCl ₃), (A) / Acétate d'Ethyle (C ₄ H ₈ O ₂), (B) / 2-Chlorobutane (C ₄ H ₉ Cl), (E).....	158
Tableau A-7. Acétate de Méthyle (C ₃ H ₆ O ₂), (A) / Chloroforme (CHCl ₃), (B) / Acétate de Butyle (C ₆ H ₁₂ O ₂), (E).....	159

Tableau A-8. Chlorobenzène (C ₆ H ₅ Cl), (A) / Etylbenzène (C ₈ H ₁₀), (B) / 4-Méthyleheptane (C ₈ H ₁₈), (E).....	159
Tableau A-9. Heptane (C ₇ H ₁₆), (A) / Toluène (C ₇ H ₈), (B) / Chlorobenzène (C ₆ H ₅ Cl), (E).....	160
Tableau A-10. Acétonitrile(C ₂ H ₆ O), (A) / Eau (H ₂ O), (B) / Acétate de Butyle (CH ₄ O), (E).	160

NOMENCLATURE

2ClBu	2-chlorobutane	
4MeH	4-méthylheptane	
A_{ij}	paramètre d'interaction binaire dans le modèle <i>NRTL</i>	
A	1 ^{er} paramètre de la relation d'Antoine	
A	constituant le plus volatil	
Ac	acétone	
AN	acétonitrile	
Az	azéotrope	
B	2 ^{ème} paramètre de la relation d'Antoine	[Hgmm]
B	constituant le moins volatil	
BED	distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification	
BED-B	distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps dans le bouilleur	
BED-I	distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps dans un point intermédiaire de la colonne	
BED-T	distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps en tête de la colonne	
BES	distillation extractive discontinue dans un strippeur	
BES-B	distillation inverse extractive discontinue dans un strippeur, alimentation en tiers corps dans le bouilleur	
BES-I	distillation inverse extractive discontinue dans un strippeur, alimentation en tiers corps dans un point intermédiaire de la colonne	
BES-T	distillation inverse extractive discontinue dans un strippeur, alimentation en tiers corps en tête de la colonne	
BuAc	acétate de butyle	
C	3 ^{ème} paramètre de la relation d'Antoine	[mmHg°C]
CCl ₄	tétrachlorure de carbone	

Ch	charge	[mol]
CH	cyclohexane	
CHCl ₃	chloroforme	
CIB	chlorobenzène	
\dot{D}	débit du distillat	[mol/h]
E	tiers corps	
EDA	éthylène diamine	
Et ₃ N	triéthylamine	
EtAc	acétate d'éthyle	
EtB	éthylbenzène	
EtOH	éthanol	
\dot{F}	débit de l'alimentation	[mol/h]
FR	Région faisable	
F/V; F/L'	rapport d'alimentation	
G	facteur de Boltzmann dans le modèle <i>NRTL</i>	
h-up	rétenion	[cm ³]
HBED	distillation extractive discontinue hétérogène dans une colonne de rectification	
HBED-B	distillation extractive discontinue hétérogène dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps dans le bouilleur	
HBED-D	distillation extractive discontinue hétérogène dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps dans le décanteur	
HBED-I	distillation extractive discontinue hétérogène dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps dans un point intermédiaire de la colonne	
HBED-T	distillation extractive discontinue hétérogène dans une colonne de rectification, alimentation en tiers corps en tête de la colonne	

HEP	heptane	
K	nombre de cas	
L	débit du liquide	[mol/h]
LL	équilibre liquide / liquide	
LLV	équilibre liquide / liquide / vapeur	
MeAc	acétate de méthyle	
MeOH	méthanol	
N	nombre d'étages théoriques	
N _f , N _f	plateaux d'alimentation du tiers corps	
p	pression	[Hgmm] ; [atm]
q	état thermique de fluide	
Q	puissance calorifique	[kW]
R	constante des gaz parfaits ; nombre de <i>Regnault</i> ; $R=1,98721 \text{ cal/ (mol K)}$	[cal/molK]
R	taux de reflux	[mol/mol]
s	taux de rebouillage	[mol/mol]
S	point singulier : point de selle	
SBD	distillation discontinue solvant-enhanced	
SBS	distillation inverse discontinue solvant-enhanced	
SN	point singulier : nœud stable	
t	temps	[h]
T	température	[°C]
TOL	toluène	
UN	point singulier : nœud instable	
V	débit de vapeur	[mol/h]
W	débit du produit de pied	[mol/h]
Wat	eau	
x	fraction molaire de la phase liquide	[mol/mol]

y	fraction molaire de la phase vapeur	[mol/mol]
-----	-------------------------------------	-----------

Lettres grecques

α	paramètre d'interaction binaire dans le modèle <i>NRTL</i>	
α_{ij}	volatilité relative de i et j	
γ	coefficient d'activité	
τ	paramètre d'interaction binaire dans le modèle <i>NRTL</i>	
τ	temps adimensionnel ; hauteur adimensionnelle	
η	rendement ; taux de récupération	[%]

Indices, exposants

*	dans un état d'équilibre
°	constituant pur
'	première phase liquide
''	seconde phase liquide
0	point initiale
A	constituant <i>A</i>
Az	azéotrope
B	constituant <i>B</i>
Ch	charge
D	distillat
Dec	décanteur
E	constituant <i>E</i>
Extr	section d'extraction
ébu	ébullition
F	alimentation
G	composition moyenne

i, j, k	constituant i, j, k
j	plateau j
L	phase liquide
Min	minimal (e)
Max	maximal (e)
P	produit
Rect	section de rectification
S	bouilleur
Str	section de stripping
W	produit en pied de colonne

Explication des figures

-  Profil de composition de rectification
-  Profil de composition extractive
-  Profil de composition de stripping
-  Séparatrice
-  Ligne de pré-mélange
-  Chemin du bouilleur
-  Courbe d'univolatilité
-  Profils de colonne simulés
- 
- 
-  Région faisable

INTRODUCTION GENERALE

Dans le contexte actuel de développement durable, la régénération des solvants devient de plus en plus importante dans les procédés pour satisfaire les normes environnementales et aussi pour des raisons économiques. Dans un rapport d'expertise sur la régénération de solvant l'ADEME (www.ademe.fr) indique sans surprise que la distillation est le procédé le plus performant en termes de qualité des produits, malgré une consommation énergétique importante. Cependant, son usage pour la régénération de solvant reste confidentiel.

En effet, la distillation est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la séparation et la purification des mélanges de constituants chimiques. Hélas, les azéotropes et les mélanges à faible volatilité relative qui se rencontrent très souvent dans les déchets effluents industriels ne peuvent pas être séparés par distillation conventionnelle.

Depuis plusieurs dizaines d'années de nombreuses études ont contribué à la mise au point de procédés de distillation plus performants et capables de séparer les mélanges complexes évoqués. Mais ils se sont focalisés sur un mode opératoire continu, adapté à la séparation de quantités importantes et nécessitant souvent une succession de colonnes. Grâce aux travaux franco-hongrois des années 90, un nouveau champ d'application s'est ouvert à la distillation en mode opératoire discontinu, adapté à la problématique de la régénération de solvant et à celles rencontrées en chimie fine.

Une méthode efficace pour séparer les mélanges complexes dans le même appareil est la distillation extractive. Au cours de l'opération, un tiers corps est alimenté en continu dans la colonne pour augmenter la volatilité relative des constituants du mélange, permettant la réalisation de la séparation.

Dans ce travail j'envisage systématiquement la séparation de mélanges binaires non idéaux par distillation extractive discontinue. J'ai l'intention de réaliser la séparation dans une configuration de colonne de rectification et de strippeur. Ces études permettent de tirer des implications pour la séparation dans une configuration de colonne avec bac intermédiaire. J'étudie aussi la séparation des azéotropes à température de bulle minimale avec un tiers corps qui forme un azéotrope binaire hétérogène qui n'est pas le plus volatil du système.

La présentation de ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

Le *Chapitre 1* est consacré aux notions théoriques et à l'analyse bibliographique des travaux sur la distillation extractive discontinue. Dans ce chapitre, je présente les principes de la distillation, les différents modes opératoires, les configurations possibles, les procédés de distillation spéciaux, y compris la distillation extractive discontinue. Ensuite, je parle de la méthode d'analyse de ces procédés, et plus spécialement de l'étude de faisabilité publiée par *Lelkes et al., 1998c* qui est à la base de ce travail.

Le *Chapitre 2* est dédié à l'étude de la distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification. Une étude systématique est réalisée pour la séparation des mélanges binaires azéotropiques et ceux à faible volatilité relative. J'exécute les séparations avec des tiers corps légers, intermédiaires et lourds qui ne forment ni un azéotrope supplémentaire, ni deux phases liquides avec les constituants du mélange à séparer. Les analyses de faisabilité détaillées étant présentées dans des articles publiés, ici un seul exemple est présenté, notamment la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle minimal avec un tiers corps intermédiaire. Des séries de simulations et une expérimentation prouvent la faisabilité du processus. Les résultats des huit analyses déjà publiés sont présentés dans ce chapitre pour comparer les résultats et compléter l'analyse systématique. A la base de ces études, une méthode d'analyse de faisabilité générale est présentée avec les limites de son application.

Le *Chapitre 3* est consacré à l'étude de la distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne inverse. La méthode de faisabilité publiée par *Lelkes et al., 1998c* a été étendue pour cette nouvelle configuration. Je présente en détail l'analyse de faisabilité de la séparation du mélange binaire azéotropique de point de bulle maximal avec un tiers corps léger. Puis j'étends cette analyse aux autres cas et je montre dans les tableaux récapitulatifs les résultats des systèmes envisagés, la faisabilité des séparations, les étapes opératoires, les paramètres limitants.

Le *Chapitre 4* présente la séparation des mélanges binaires de point de bulle minimal avec un tiers corps lourd en distillation extractive discontinue hétérogène qui est ensuite validée par une expérimentation à l'échelle pilote et par simulation. Enfin, je termine le travail par les conclusions et les perspectives.

Le *Chapitre 5* donne les conclusions générales et les perspectives qui peuvent en être tirées.

L'*Annexe* rassemble quelques définitions de termes usuels en distillation, les critères de choix de tiers corps, la classification des réseaux de courbe de résidu et les paramètres thermodynamiques des systèmes envisagés.

1. NOTIONS THEORIQUES

1.1. Distillation

La distillation est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la séparation et la purification des mélanges de constituants chimiques. Les plus grands utilisateurs de ce procédé sont les industries du pétrole, agroalimentaire et pharmaceutique.

Ce procédé est connu depuis plus de 2000 ans et semble-t-il mis en pratique industriellement depuis au moins 500 ans comme en témoigne la *Figure 1-1* présentant un appareil de bouilleur de crû servant à produire liqueurs et autres boissons riches en éthanol.

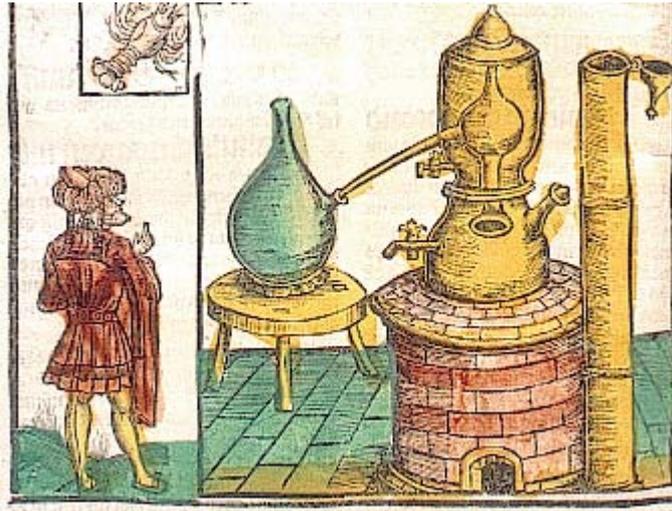


Figure 1-1. Liber de Arte Distillandi” le premier livre sur la distillation (1512).

1.1.1. Principes de la distillation

Le principe de la distillation, comme méthode de séparation, est basé sur la différence de volatilité (la définition est donnée en *Annexe*) des constituants du mélange à purifier. Dans un mélange binaire non azéotropique (ex. eau – méthanol), le constituant le plus volatil aura la température d'ébullition la plus basse (qualifié de 'léger' ; méthanol, $T_{\text{ébu}}=64,3^{\circ}\text{C}$ à 1 atm) et le constituant le moins volatil aura la température d'ébullition la plus haute (qualifié de 'lourd' ; eau, $T_{\text{ébu}}=100,0^{\circ}\text{C}$ à 1 atm). La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative α_{ij} est assez élevée ($\alpha_{ij}>1,2$).

1.1.2. Distillation différentielle discontinue (distillation de Rayleigh)

Dans la distillation différentielle de Rayleigh, un mélange à distiller de U moles et de composition x_U est chargé dans le bouilleur, puis est chauffé jusqu'au point d'ébullition. Les vapeurs émises avec une composition y_i^* et un débit \dot{V} sont plus riches en constituant le plus

volatil que le liquide restant de composition x_i . Elles sont condensées et le condensat est ensuite dirigé vers une recette, comme distillat. Le seul contact entre le liquide et la vapeur est à la surface du liquide. Le procédé est schématisé sur la *Figure 1-2*.

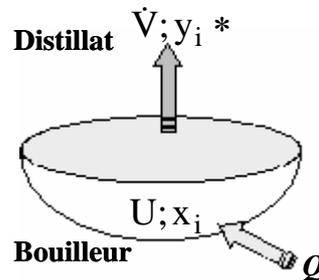


Figure 1-2. Distillation de Rayleigh.

Dans toute la mémoire, nous considérerons que le temps de contact entre les phases pendant la distillation est suffisamment élevé pour supposer qu'il existe un équilibre entre les phases liquide et vapeur. Dans la pratique, les deux phases ne sont pas en équilibre (*Stichmair et Fair, 1998*).

La température du bouilleur augmente continuellement avec le temps, car les constituants lourds (moins volatils) s'enrichissent dans le bouilleur. Le bilan matière partiel pour un constituant i (*Equation 1.1*) décrit le changement de la composition du mélange dans le bouilleur en fonction du temps, indiquant que le régime de fonctionnement est instationnaire :

$$\frac{d(Ux_i)}{dt} = -(\dot{V}y_i^*) \quad (1.1)$$

De plus, si on introduit le bilan matière global (*Equation 1.2*)

$$\frac{dU}{dt} = -\dot{V} \quad (1.2)$$

on peut déterminer l'évolution au cours du temps de la composition du liquide restant dans le bouilleur (*Equation 1.3*) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\dot{V}}{U}(x - y^*) \quad (1.3)$$

L'apparence graphique de l'*Equation 1.3* est une courbe de résidu qui sera détaillée plus loin (voir le *Chapitre 2.2.2.3.1*).

La distillation simple de Rayleigh nécessite beaucoup d'énergie de chauffage au bouilleur et de réfrigération des vapeurs. Pour augmenter l'efficacité de la séparation il faut maximiser le contact interfacial entre les phases. Une solution est l'utilisation d'une colonne à plateaux ou à

garnissage où les phases vapeur et liquide circulent à contre-courant, permettant alors aux phases liquide et vapeur d'approcher l'état d'équilibre liquide / vapeur.

1.1.3. Rectification – nommé « distillation »

La rectification est un procédé composé d'une cascade de distillation dans lequel l'équilibre entre les phases liquide et vapeur est obtenu grâce à la mise en contact sur des plateaux ou dans le garnissage d'une colonne. La succession de plusieurs équilibres dans le système conduit à avoir une phase vapeur ou / et une phase liquide sortant de la colonne qui n'est pas en équilibre liquide / vapeur avec le liquide ou avec le vapeur qui se trouve en bas / en tête dans la colonne (*Fonyo et Fabry, 1998*).

La rectification - nommé « distillation » - est beaucoup plus efficace, plus utilisée industriellement que la distillation simple. Dans le reste de la mémoire, on utilise le terme « distillation » pour tous les procédés de distillation dans lesquels une cascade de plusieurs distillations différentielles où l'équilibre liquide vapeur est approché existe.

1.1.4. Mode opératoire de la distillation

La séparation avec une colonne à plateaux ou garnissage peut être réalisée de manière continue ou discontinue (*Stichlmair et Fair, 1998, Humphrey et Keller, 2001*).

1.1.4.1 Distillation en mode continue

En distillation continue, un mélange alimente la colonne à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être de préférence la plus proche possible du produit le moins volatil. On récupère en tête de colonne, après condensation, un condensat dont une partie constitue le distillat - de composition voisine du produit le moins volatil - l'autre partie constitue le reflux. L'élimination du distillat et du résidu s'effectue en continu et l'ensemble des paramètres reste constant (compositions du distillat et du résidu, températures, débits de résidu et de distillat). La plupart des distillations sont conduites en mode opératoire continu, adapté pour les forts tonnages des industries de la chimie lourde et pétrochimique, et fonctionnent en régime permanent.

1.1.4.2 Distillation en mode discontinue

La distillation discontinue ou « distillation batch » est utilisée pour les produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, régénération de solvant et fonctionne en régime transitoire.

Un appareil de distillation batch est constitué d'une colonne - elle-même formée soit d'un empilement de plateaux de contact, soit d'un cylindre rempli de garnissage ; d'un réservoir contenant le mélange à séparer ; d'un système de chauffe de ce réservoir (échangeur de chaleur avec un fluide caloporteur ou aiguille résistance électrique immergée) ; d'échangeur de chaleur pour refroidir et condenser les vapeurs de tête ; et de plusieurs bacs pour récupérer les coupes soutirées lors du fonctionnement.

Suivant la disposition de la colonne et du réservoir trois configurations sont connues :

- la configuration de rectification, la plus commune, avec soutirage d'un distillat après condensation de la vapeur (*Figure 1-3a*)
- la configuration de distillation inverse, avec soutirage d'un résidu dans le bouilleur (*Figure 1-3b*)
- la configuration avec un bac intermédiaire avec des soutirages en tête et en pied (*Figure 1-3c*).

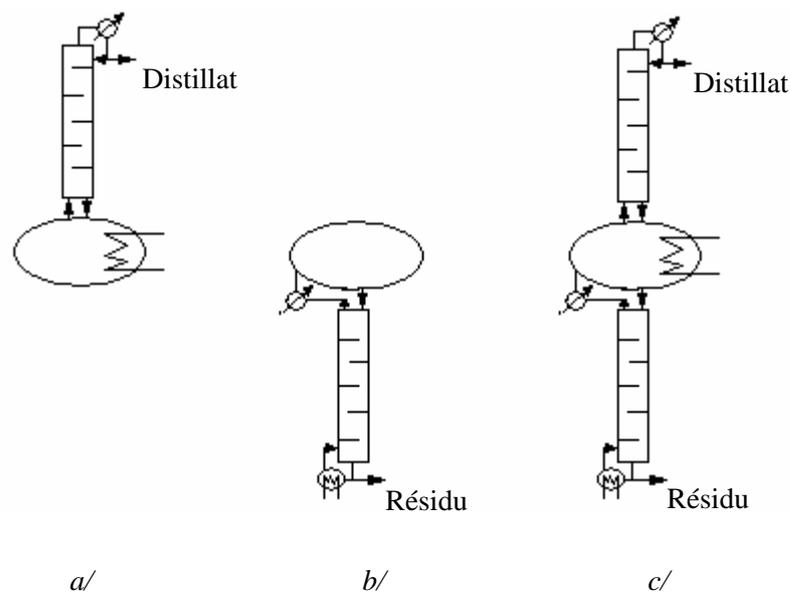


Figure 1-3. Configurations de colonne de distillation: a/ colonne de rectification, b/ colonne de distillation inverse; c/ colonne avec un bac intermédiaire.

Il faut savoir qu'il existe des configurations de colonne avec plusieurs bacs de recettes ou des réservoirs (multivessel) situant le long de la colonne.

En distillation discontinue, parce que le régime est instationnaire (dynamique) les compositions peuvent évoluer en cours de fonctionnement, tout en satisfaisant les bilans matières instantanés (*Equation 1.2*). Cela peut alors permettre de « conduire » le procédé de façon à obtenir, pour un mélange de plusieurs constituants, une séquence de coupes de produits purs, chose impossible

en distillation continu où une colonne continue permet au mieux d'obtenir un seul produit pur pour un mélange multiconstituant.

Un inconvénient de la distillation discontinue est que, pour un débit de production donné, l'équipement nécessite un bouilleur plus grand. Il demande aussi plus d'attention de la part des opérateurs. Parce que c'est un procédé dynamique, il est plus difficile à contrôler et à modéliser. Il nécessite plus d'énergie, mais peut-être qu'un dispositif qui utiliserait une électricité provenant d'énergie solaire ou d'une autre source serait plus économique.

Dans la suite de la mémoire, seul le mode opératoire discontinu est étudié pour les configurations d'une colonne de rectification et d'une colonne de distillation inverse.

1.1.4.2.1 Configuration de rectification

La configuration de rectification est la plus communément employée en distillation discontinue (*Figure 1-3a*). Dans l'appareil, le bouilleur est situé en bas de la colonne, où la charge est introduite au début de la séparation. Le bouilleur fonctionne aussi comme un réservoir. Le mélange est évaporé dans le bouilleur et la vapeur monte dans la colonne, échangeant de la matière avec un liquide à contre courant avant de sortir en tête de la colonne. La vapeur est alors condensée ; une partie du condensat étant recueillie comme distillat, l'autre partie du condensat étant renvoyée dans la colonne (le reflux) afin de constituer le liquide descendant à contre courant de la vapeur. Grâce aux échanges de matière avec le liquide dans la colonne, la vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil. Par conséquent, le distillat issu de cette même vapeur condensée, est riche en produit le plus volatil d'une même région de distillation (la définition est donnée en *Annexe*).

1.1.4.2.2 Configuration de distillation inverse

La configuration de distillation inverse (ou stripping ou stripper en anglais) est différente : la charge initiale est placée principalement dans un bac en tête de la colonne (*Figure 1-3b*). Le soutirage d'une recette se fait en pied de la colonne à partir d'un réservoir où se trouve le système de chauffe permettant de générer la vapeur dans la colonne. Grâce aux échanges de matière avec la vapeur dans la colonne, le liquide descendant s'enrichit en constituant le moins volatil. Par conséquent, le soutirage au résidu issu de ce liquide, est riche en produit le moins volatil d'une même région de distillation. Outre la récupération directe du constituant lourd, l'un des avantages du stripper est de maintenir la plus grande partie de la charge dans le bac de tête qui peut être sous refroidi. C'est important si l'on a des constituants sensibles à la chaleur (ex. risques d'explosion, ...).

Dans l'industrie le mot „stripping” est utilisé aussi pour le procédé d'élimination des composés volatiles par un entraînement gazeux, en général de l'air. Le procédé est important dans la purification des liquides et des terres contaminés par les constituants organiques volatils.

1.1.4.2.3 Configuration de distillation avec un bac intermédiaire

Dans la configuration qualifiée de middle-vessel, un bac intermédiaire est située entre le pied et la tête de la colonne (*Figure 1-3c*). La charge initiale est placée principalement dans ce bac. Le soutirage d'un produit se fait en pied de la colonne l'autre est en tête de la colonne, mais on peut aussi envisager un soutirage à partir du bac intermédiaire (*Cheong et Barton, 1999abc, Warter et Stichlmair, 2000*). Cette configuration présente l'avantage de permettre d'obtenir deux produits : lourd au résidu et léger au distillat en même temps, voire un troisième produit de volatilité intermédiaire dans le bac intermédiaire. La colonne fonctionne comme une colonne de rectification et une colonne de distillation inverse en même temps. Le système de chauffe concerne toujours le réservoir de pied, mais il peut aussi exister un système de chauffe ou de refroidissement indépendant concernant le bac intermédiaire. Avec cette configuration, de très nombreux systèmes opératoires et configurations alternatives sont possibles en fonction des by-pass de débits du liquide et de la vapeur (*Warter et Stichlmair, 1999, Steger, 2006*).

1.1.5. Séparation des mélanges problématiques

La séparation des mélanges idéaux – les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult (La loi de Raoult voir dans l'*Annexe*) pour toutes compositions - par distillation ne pose pas de problème si la valeur de la volatilité relative est assez élevée ($\alpha_{i,j} > 1,2$) comme on a vu dans le *Chapitre 1.1.1*. Dans ce cas la différence de la température d'ébullition des constituants est suffisante pour réaliser la séparation. La différence entre la courbe de rosée et la courbe de bulle est assez grande pour obtenir des produits purs (*Figure 1-4*).

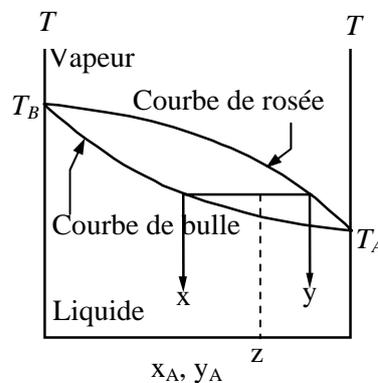


Figure 1-4. Diagramme température-composition d'un mélange idéal.

Pourtant, la plupart des mélanges à traiter sont difficiles à séparer en constituants purs ; la difficulté provenant soit d'un coût trop élevé à cause d'une faible valeur de la volatilité relative des constituants, soit à cause de l'impossibilité thermodynamique de réaliser la séparation du fait de la présence d'azéotropes.

1.1.5.1 Mélanges à faible volatilité relative

Quand les constituants du mélange ont des volatilités relatives faibles ($\alpha_{ij} < 1,2$) ou très faibles ($1,00 < \alpha_{ij} < 1,05$)

- soit sur la totalité de la plage de composition (mélanges à températures d'ébullition voisines (*Figure 1-5a*) ; ex. acétate d'éthyle / trichloro ethylene ; ethyl formate / methyl acetate),
- soit sur une partie des compositions (mélange à pincement (*Figure 1-5b*) ; ex. eau / acétone),

la séparation devient difficile parce que la force motrice de la distillation ($x_i - y_i$) est très faible (voir l'Equation 1.3). Autrement dit, les courbes de rosée et de bulle sont proches. Il faut alors un grand nombre de plateaux et aussi un taux de reflux élevé pour réaliser la séparation avec une grande pureté. L'équipement et les coûts d'utilités au bouilleur et au condenseur augmentent nettement.

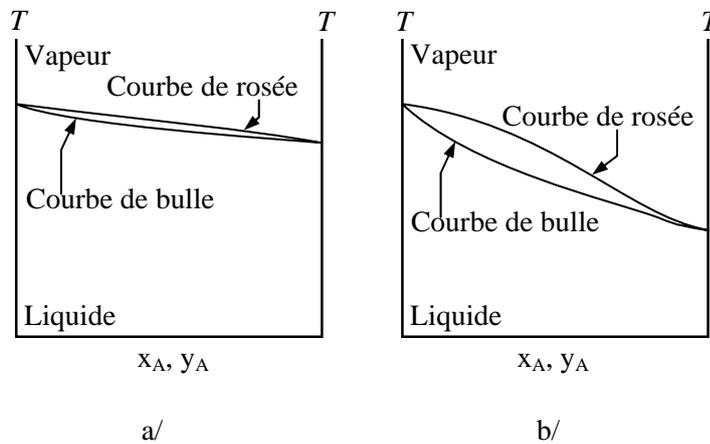


Figure 1-5. Diagramme température-composition d'un mélange de volatilité relative faible a/ point d'ébullition proche b/ avec un pincement.

1.1.5.2 Mélanges non idéaux - azéotropie

L'azéotropie caractérise le comportement d'un mélange non idéal dans lequel les interactions intermoléculaires provoquent la formation d'un mélange particulier pour lequel les compositions des phases liquide et vapeur sont égales : $x_i=y_i$, donc $\alpha_{i,j}=1$. Par conséquent, cela se traduit par l'absence d'échange de matière entre les deux phases sur un étage d'équilibre comme le montre l'Equation 1.3 démontrée plus haut : il n'y a pas de force motrice de la distillation ($x_i - y_i$) et la séparation s'arrête au point azéotrope (Swietoslowski, 1963).

Deux types d'azéotropes peuvent être distingués selon le nombre de phases liquides : les azéotropes homogènes, où la composition d'une seule phase liquide est la même que la composition que la phase de vapeur en équilibre (ex. eau / éthanol) (Pham et Doherty, 1990a, Stichlmair, 1998., Doherty et Malone, 2001, Shulgin et al., 2001) ; et les azéotropes hétérogènes, où la composition globale des deux phases liquides est identique à la composition en vapeur (eau / acétonitrile) au point azéotrope (voir Figure 1-6 et Figure 1-7).

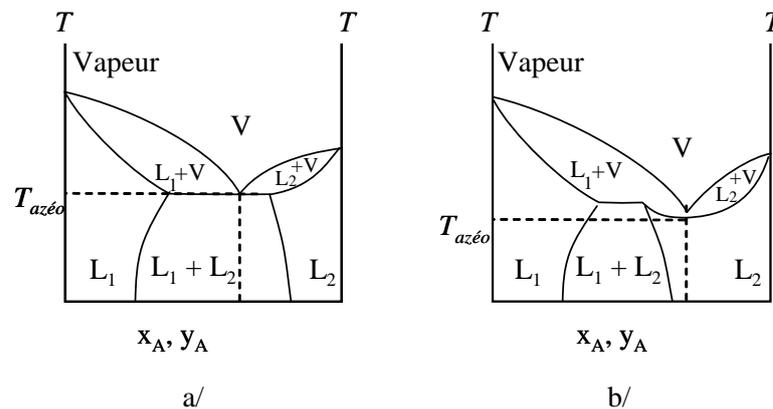


Figure 1-6. Diagramme température-composition d'un mélange binaire azéotrope a/ hétérogène b/ homogène avec région hétérogène.

Les deux types de mélanges hétéroazéotropiques sont présentés sur la Figure 1-6. Le diagramme à gauche (Figure 1-6a) montre un cas classique où la composition azéotrope ($x_i=y_i$) se trouve dans la région liquide / liquide (ex. eau / acétate de méthyle) ; tandis que la figure à droite (Figure 1-6b) montre qu'il y a aussi des cas où le point azéotrope est dans la région homogène, pourtant le mélange est dit hétérogène par sa capacité d'être hétérogène dans une plage de composition (eau / 2-butanone). Une propriété spécifique des mélanges azéotropiques hétérogènes est que le point d'ébullition de l'azéotrope est toujours plus bas que le point de bulle des constituants purs.

Dans le cas homogène, la température d'ébullition de l'azéotrope est unique à une pression donnée et peut être soit inférieure à celles des constituants du mélange (azéotrope à température

de bulle minimale comme éthanol / eau ; acétone / méthanol) soit supérieure (azéotrope à température de bulle maximale comme eau / éthylène diamine) (Figure 1-7).

Les azéotropes de point de bulle minimal ont une déviation positive par rapport à la loi de Raoult, alors que les azéotropes de point de bulle maximal ont une déviation négative par rapport à la loi de Raoult. Environ 90% des azéotropes connus sont à température de bulle minimale.

Dans la mémoire, la séparation des mélanges azéotropiques (point de bulle minimal et point de bulle maximal) et ceux à faible volatilité relative est étudiée. Si la réalisation de la séparation est problématique en distillation conventionnelle, elle est possible dans les appareils déjà en service dans les industries chimiques en appliquant des modes opératoires particuliers que nous détaillons maintenant.

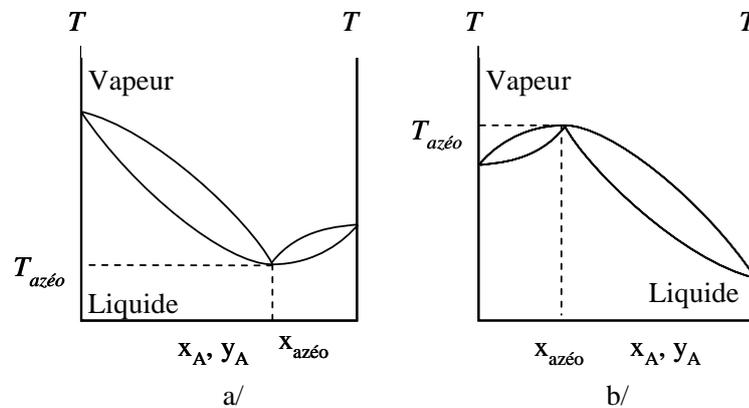


Figure 1-7. Diagramme température-composition d'un mélange binaire azéotrope à température d'ébullition a/ minimale b/ maximale.

Certains mélanges exotiques comme le benzène / hexafluorobenzène ont deux compositions azéotropiques ; ils sont très rares (Shulgin et al., 2001).

1.1.6. Procédés de distillation discontinue pour les mélanges complexes

Une technique couramment utilisée en distillation continue est de coupler deux colonnes de distillation fonctionnant à des pressions différentes (pressure-swing distillation), de façon à exploiter la variation de la composition des azéotropes avec la pression (Rev et Fonyo, 1996ab). Elle est très rare dans la distillation discontinue.

Les méthodes les plus utilisées industriellement pour séparer les mélanges non idéaux en distillation discontinue sont les suivants :

- distillation en utilisant les sels ioniques
- distillation réactive

- distillation azéotropique
 - azéotropique homogène
 - azéotropique hétérogène
- distillation extractive
 - « solvent-enhanced »
 - homogène extractive
 - hétérogène extractive
- divers procédés hybrides.

La plupart de ces méthodes reposent sur l'addition de tiers corps, des produits chimiques spécifiquement choisis pour faciliter la séparation.

1.1.6.1 Distillation en utilisant les sels ioniques

Dans le procédé de *distillation utilisant les sels ioniques*, les sels ajoutés au mélange à séparer se dissolvent dans le mélange liquide et altèrent les volatilités relatives suffisamment de telle sorte que la séparation devient possible : disparition de l'azéotrope éventuel et plus généralement, augmentation de la force motrice de la distillation (*Ligero et Ravagnani, 2003*).

1.1.6.2 Distillation réactive

En *distillation réactive*, l'agent de séparation réagit préférentiellement et réversiblement avec un des constituants de l'azéotrope. On soutire alors le constituant qui n'a pas réagi, avant de favoriser la réaction inverse pour récupérer le constituant initial (*Noeres et al., 2003 ; Steger et al., 2006*).

Notons qu'on utilise aussi le terme de distillation réactive pour qualifier le procédé consistant à réaliser dans une colonne de distillation une réaction équilibrée suivie de la séparation des produits (*Thery, 2002*).

1.1.6.3 Distillation azéotropique

L'ajout d'un tiers corps, aussi appelé solvant ou entraîneur, au mélange initial est très employé. Le solvant forme un nouvel azéotrope avec au moins un des constituants du mélange initial qui sort après en premier de la colonne comme distillat. Des règles de sélection du tiers corps et le mode opératoire des séquences de distillation discontinue associées ont été publiées dans le cas de la *distillation azéotropique homogène* (*Rodríguez-Donis et al., 2001a*) et aussi dans le cas de la *distillation azéotropique hétérogène* (*Rodríguez-Donis et al., 2001b*). La mise en pratique de la distillation azéotropique hétérogène est complexe du fait de la flexibilité offerte par la gestion de multiples politiques de reflux possibles (*Rodríguez-Donis et al., 2002, Skouras et al., 2005ab, Gerbaud et al., 2006*).

1.1.6.4 Distillation extractive

La dénomination de *distillation extractive* est réservée au procédé où le tiers corps ajouté dans le système binaire pour augmenter la volatilité relative des constituants préférentiellement ne forme ni azéotrope ni deux phases liquides avec les constituants du mélange initial.

Si le tiers corps est ajouté au mélange au départ, la méthode s'appelle : la *distillation discontinue* avec effet solvant (*solvent-enhanced batch distillation* en anglais). Dans ce cas, les règles de sélection du tiers corps ont été publiées dans les articles cités dans le paragraphe précédent.

Si le tiers corps, qui ne forme pas de nouvel azéotrope ni ne provoque d'immiscibilité partielle (deux phases liquides) avec les constituants du mélange binaire initial, est alimenté continuellement au mélange pendant la séparation (et peut être avant aussi) le procédé est qualifié de *distillation extractive homogène*.

Si l'ajout du tiers corps provoque une immiscibilité partielle avec l'un des constituants du mélange binaire initial, le mode opératoire est qualifié de *distillation extractive hétérogène*. Dans ce cas, le tiers corps peut aussi provoquer l'apparition d'un azéotrope hétérogène avec le constituant binaire impliqué dans l'immiscibilité partielle (Rodríguez-Donis et al., 2003).

Dans tous les procédés de distillation extractive, le distillat obtenu en tête a une composition voisine d'un constituant pur ou d'un mélange azéotropique de température d'ébullition intermédiaire dans la région de distillation concernée (c'est un point de selle). C'est une différence notable avec les procédés de distillation non extractive. En rectification non extractive, le distillat a une composition proche d'un constituant pur ou d'un mélange azéotropique de température d'ébullition minimale dans la région de distillation concernée (c'est un nœud instable de la région de distillation). En distillation inverse non extractive, le résidu a une composition proche d'un constituant pur ou d'un mélange azéotropique de température d'ébullition maximale dans la région de distillation concernée (c'est un nœud stable de la région de distillation).

La distillation extractive discontinue est une méthode prometteuse pour la séparation des mélanges complexes, et elle est envisagée dans cette mémoire.

1.1.6.5 Méthodes diverses hybrides

En plus de ces modes opératoires les chercheurs envisagent la faisabilité de nombreuses nouvelles méthodes hybrides. Dans le cas le plus fréquent des procédés bien connus sont réunis pour exploiter les avantages de chaque opération. La réaction, l'extraction, la décantation, le pressure-swing, la pervaporation, l'adsorption, l'osmose inverse pourraient être mélangées pour augmenter l'efficacité de la séparation. L'osmose inverse est utilisée par exemple pour

concentrer l'acide acétique des solutions aqueuses avant l'introduction dans une colonne de rectification, réduisant par ce moyen le volume d'alimentation et la taille des équipements (<http://www.freepatentsonline.com/5492625.html>). Par la combinaison de la distillation et de l'adsorption la purification d'eau / éthanol peut être réalisée. La méthode est basée sur l'utilisation des tamis moléculaires de 3Å pour déshydrater l'azéotrope (Shroff, 1996). Pour le même but, la pervaporation est aussi appliquée (Goldblatt et Gooding, 1985, Howell, 1990, Miyake et Matsuo, 1994). La distillation hétérogène discontinue est aussi un procédé hybride si la décantation est exécutée seulement à la fin de la distillation (Stichlmair et Fair, 1998).

1.2. Distillation extractive discontinue

1.2.1. Généralités sur la distillation extractive discontinue

La distillation extractive discontinue est une méthode efficace pour séparer les mélanges azéotropiques et ceux à faibles volatilités relatives en utilisant une seule colonne de distillation (Perry et Green, 1984). Ce mode opératoire peut fonctionner dans une colonne de rectification, ou dans une colonne de distillation inverse ou dans une colonne avec un bac intermédiaire (voir *Figure 1-3*).

Au cours du procédé un tiers corps est ajouté continuellement au mélange pour amplifier la différence de volatilité et donc accentuer la force motrice de la séparation. Il peut même inverser les volatilités relatives des constituants faisant que le composé normalement le plus volatil peut suivre le chemin des composés les plus lourds. Les produits sont recueillis l'un après l'autre dans des bacs de recette différents. En ce qui concerne les rejets générés par ce mode opératoire, la partie non récupérable peut être ajoutée à une autre charge à séparer ou bien incinérée dans un centre de traitement.

Grâce au fonctionnement discontinue du procédé, ce procédé est bien adapté pour la séparation des solvants et des effluents contenant des solvants, où la quantité autant que la qualité de la charge changent avec le temps. La régénération des solvants est fortement conseillée industriellement dans le raffinage de pétrole, carburants et lubrifiants, dans la fabrication d'encres, de vernis, de colles et de mastics, dans la fabrication de produits de parfumerie. La distillation extractive discontinue est aussi utilisée industriellement pour la séparation du benzène et du toluène avec du nitrobenzène ou de la production de cyclohexane ultra pur (cyclohexane / méthyle cyclopentane) avec phénol (Perrin et Scharff, 1999).

1.2.2. Conception de la distillation extractive discontinue

La performance de la séparation par distillation extractive discontinue est fortement dépendante de la synthèse et de la conception du procédé y compris le choix du tiers corps alimenté en continu pendant le fonctionnement. Il faut donc porter une grande attention à l'étude préliminaire pour avoir des résultats approximatifs sur la faisabilité, les conditions opérationnelles, les coûts.

Les étapes les plus importantes de cette étude préliminaire à l'industrialisation sont :

- Choix du tiers corps
- Développement et recherche des données thermodynamiques
- Analyse de faisabilité
- Simulations
- Expérimentations

Dans la thèse, ces étapes sont systématiquement évoquées.

1.2.2.1 Choix du tiers corps

Le choix du tiers corps approprié est une question sensible dans la distillation extractive puisqu'il conditionne la faisabilité et la rentabilité de la séparation. De nombreux chercheurs se sont occupés de trouver la politique du choix du solvant (*Benedict et Rubin, 1945, Doherty et Calderola, 1985, Laroche et al., 1991, 1992, Lang et al., 1994*). En général, le solvant d'extraction devrait remplir les critères suivants:

- *sélectivité*: le tiers corps doit améliorer la volatilité relative des constituants originaux.
- *séparable* : le tiers corps doit être régénérable, donc facilement séparable des autres produits.
- *soluble* : sa solubilité doit être significative dans le cas homogène (une distillation supplémentaire peut être nécessaire pour récupérer le solvant dissous) mais doit être faible dans le cas hétérogène.
- *disponible et bon marché* : on doit s'assurer que le tiers corps qui convient est disponible dans le commerce avec une pureté importante. Son coût peut constituer une dépense conséquente, tant pour la charge initiale du procédé, que pour le remplacement des pertes de solvant lors du fonctionnement de celui-ci.
- *stable thermiquement* : il faut que la température de décomposition soit plus haut que la température maximale utilisée dans le procédé.

- *stable chimiquement* : la stabilité du tiers corps est à prendre en compte, surtout si celui-ci a tendance à se décomposer ou à se polymériser, ou encore s'il tend à réagir avec certains constituants.
- *volume molaire* : le volume molaire joue un rôle important dans les cas où le tiers corps s'accumule dans le bouilleur ou dans le réservoir.
- *non toxique et inflammable* : la toxicité et l'inflammabilité du solvant sont des considérations importantes au plan de l'hygiène et de la sécurité du travail.
- *non corrosif* : la corrosivité du solvant peut conduire à des problèmes par rapport aux matériaux de construction.

Laroche et al., 1991, ont regroupé les tiers corps selon l'ordre du point de bulle de chaque constituant du mélange. Il a envisagé les différents systèmes et selon les résultats il a développé une procédure pour choisir le tiers corps le plus adéquat (pour avoir plus de détail, voir l'Annexe). Dans la suite de l'étude, on applique aussi cette classification, notamment que les tiers corps peuvent être:

- lourd, où la température du point de bulle du tiers corps est la plus élevée des points de bulle des constituants purs.
- intermédiaire, où la température du point de bulle du tiers corps n'est pas la plus élevée ni la plus basse des points de bulle de constituants purs.
- léger, où la température du point de bulle du tiers corps est la plus basse des points de bulle des constituants purs.

Le Perry's Chemical Engineer's Handbook propose un certain nombre de critères pour la sélection du tiers corps (Perry et Green, 1984, pour avoir plus de détail, voir l'Annexe.).

Rodríguez-Donis et ses collaborateurs ont créé une méthode pour déterminer le tiers corps pour un mélange binaire à traiter en distillation discontinue (Rodríguez-Donis et al., 2001a). Ils ont déterminé la relation entre la faisabilité et la topologie de la carte de courbes de résidu. Leurs résultats peuvent être appliqués dans la distillation extractive discontinue aussi en respectant la définition des procédés (voir l'Annexe). Le choix du tiers corps pour la distillation hétérogène a été aussi envisagé (Rodríguez-Donis et al., 2003, voir l'Annexe).

Gerbaud et al., 2006 ont développé, puis automatisé une méthode pour la sélection du tiers corps pour la séparation des mélanges binaires par distillation. Ils ont développé un outil RegSolExpert[®]. Les étapes de sélection se trouvent dans l'Annexe.

Dans cette étude, une analyse systématique est effectuée pour la séparation des systèmes suivants :

- mélanges binaires azéotropiques de point de bulle minimal
- mélanges binaires azéotropiques de point de bulle maximal
- mélanges binaires à faible volatilité relative.

La configuration choisie pour réaliser la séparation de ces mélanges en distillation extractive discontinue est :

- une colonne de rectification
- une colonne de distillation inverse.

Le tiers corps appliqué pour la séparation de chaque mélange mentionné est :

- un tiers corps lourd
- un tiers corps intermédiaire
- un tiers corps léger.

Les tiers corps ne forment ni azéotrope avec les constituants du système, ni deux phases liquides. Les diagrammes ternaires résultant sont les classes 0.0-1, 1.0-1a, 1.0-1b et 1.0-2 selon la classification en 26 classes de Serafimov (voir *Annexe*)

En plus de cette étude systématique, nous avons envisagé le cas où le tiers corps lourd forme un azéotrope hétérogène avec le constituant plus lourd du mélange binaire azéotropique de point de bulle minimal à séparer (voir le *Chapitre 4*).

A cause de l'analyse systématique de nombreux cas, le choix du tiers corps a été restreint dans l'étude. Les faits suivants ont été aussi considérés au cours du choix :

- La possibilité de la visualisation graphique a joué un rôle dominant. Le système le plus facilement compréhensible et le plus explicite trouvé a été présenté.
- Les systèmes qui avaient été déjà envisagés (ex. éthanol / eau / méthanol) par quelqu'un d'autre ont été préférés. L'avantage est que l'on peut comparer et développer les résultats avec ceux obtenus par les autres.
- Une expérimentation possible a été aussi considérée, donc les propriétés comme la toxicité, le prix *etc.* ont été aussi des aspects importants du choix du tiers corps.

1.2.2.2 Développement et recherche des données d'équilibre

Après avoir déterminé le système exact à envisager, l'analyse de faisabilité de la distillation extractive discontinue requiert des données physiques, chimiques et thermodynamiques précises, notamment pour calculer les courbes d'univolatilité, et les réseaux de courbe de résidu et de courbes de composition évoqués plus loin. Dans certains cas, ces

propriétés thermodynamiques et physiques sont accessibles via des logiciels commerciaux dans des bases de données. Autrement, plusieurs sources bibliographiques existent, comme les *Chemical Data Séries* de l'éditeur Dechema (*Gmehling et al., 1979*), les handbooks de *Chu et al., 1950, 1956, Hirata et al., 1975, Perry et Green, 1984, etc.*

Dans l'étude présentée dans cette mémoire, on applique un modèle qui considère une phase liquide comme non idéale et une phase vapeur comme un gaz parfait. Ainsi, la loi de Dalton modifiée (un coefficient d'activité γ pour la phase liquide est introduit) est utilisée pour calculer l'équilibre liquide-vapeur à une pression donnée (l'Equation 1.4) :

$$y_i^* P = p_i = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (1.4)$$

La valeur du coefficient d'activité peut être calculée à partir de plusieurs modèles, dont les plus fréquemment utilisés en distillation sont Wilson, *NRTL* (NonRandom Two Liquide), *UNIQUAC* (Universal QuasiChemical). Dans ces cas, les coefficients d'activité peuvent être calculés en fonction de la composition grâce à l'utilisation des paramètres d'interaction binaires. Le modèle *UNIFAC* (Functional Group Activity Coefficients) est utilisé quand aucune donnée pour les binaires n'existe. Wilson ne permet pas de tenir compte des équilibres hétérogènes Liquide / Liquide / Vapeur.

Dans la mémoire, le modèle de *NRTL* est employé pour calculer les coefficients d'activité dans la phase liquide (*Renon et Prausnitz, 1986*) (voir l'Equation 1.5) :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ji} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m \tau_{mj} G_{mj} x_m}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (1.5)$$

$$\tau_{ij} \equiv \frac{A_{ij}}{RT} \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad \text{et} \quad G_{ij} \equiv \exp\left(-\alpha_i \frac{A_{ij}}{RT}\right) \quad G_{ii} = G_{jj} = 1$$

La tension de vapeur des constituants purs ($p^0(T)$ en mmHg) dans l'Equation 1.4 est calculée par l'équation d'Antoine (l'Equation 1.6) en fonction de la température. A , B et C sont les paramètres de la loi d'Antoine :

$$\log p^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (1.6)$$

Les tableaux dans l'Annexe montrent les paramètres d'interaction binaire de *NRTL* pour les mélanges envisagés et les coefficients d'Antoine pour les constituants purs, basés sur des données expérimentales (*Gmehling et al., 1979*) pour calculer l'équilibre.

Dans cette mémoire, des systèmes ternaires sont envisagés et les compositions molaires sont présentés toujours dans l'ordre suivante : [constituant initial le plus léger ; constituant initial le

moins léger ; tiers corps] autrement $[A ; B ; E]$. Par exemple : pour le système éthanol / eau / méthanol où les fractions molaires sont : 0,2 éthanol ; 0,7 eau ; 0,1 méthanol, la composition du mélange est $[0,2 ; 0,7 ; 0,1]$, car le constituant initial le plus léger est l'éthanol ; le moins léger est l'eau et le tiers corps est le méthanol.

1.2.2.3 Analyse de faisabilité

Lorsque les données physiques, chimiques et thermodynamiques précises sont connues ainsi que les équations qui décrivent l'équilibre liquide-vapeur, les calculs des réseaux de courbe de résidu et des réseaux de profil de composition peuvent être exécutés avec les *Equations 1.3 et 1.7* présentées dans les *Paragraphes 1.1.2. et 1.2.2.3.2*. Ces calculs donnent un accès à la détermination des points, des courbes et des régions spéciales présentés sur des diagrammes à partir desquels la faisabilité du procédé, mais aussi l'influence des paramètres opératoires de la séparation des mélanges peuvent être étudiés.

1.2.2.3.1 Courbe de résidu

Une courbe de résidu de distillation décrit l'évolution de la composition de la phase liquide restant dans le réservoir lors d'une distillation simple de Rayleigh (*Doherty et Perkins, 1978a*) (voir l'*Equation 1.3*). La même équation peut être appliquée pour décrire le profil de la colonne de rectification en cas de taux de reflux infini et de nombre de plateaux théoriques infini (*Van Dongen et Doherty, 1985*). Dans ce cas t est interprété comme la hauteur adimensionnelle de la colonne à garnissage (*Laroche et al., 1992, Fidkowski et al., 1993*).

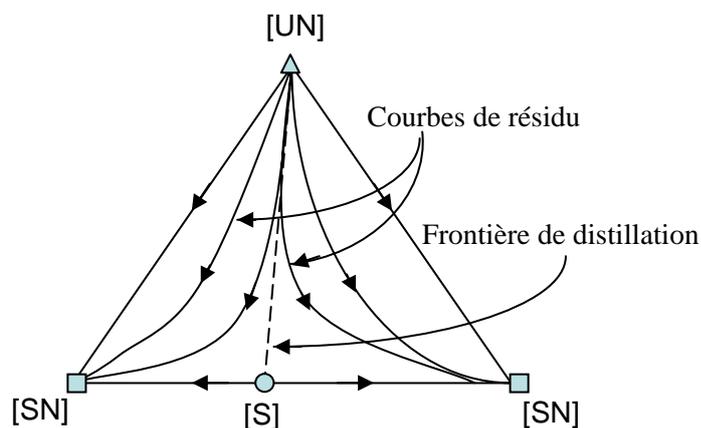


Figure 1-8. Carte de courbe de résidu imaginaire.

Un réseau de courbes de résidu est une collection de courbes de résidu provenant de différentes compositions initiales de la charge (*Figure 1-8*) (*Schreinemakers, 1901, Ostwald, 1902*).

Les courbes de résidu ont des caractéristiques particulières : elles ne se croisent jamais ; elles commencent au constituant le plus léger et se déplacent vers le constituant d'ébullition le plus lourd dans la même région (Loi de Schreinemakers). A l'intersection avec une courbe

d'univolatilité α_{ij} , la tangente à la courbe de résidu (le vecteur) pointe en direction du sommet opposé (Kiva *et al.*, 2003). Les points singuliers sont tous les constituants purs et les azéotropes du mélange.

Les courbes de résidu forment l'espace de composition en différentes régions de distillation. Dans une région de distillation les courbes de résidu n'ont qu'un seul point initial et un seul point final. Dans une région de distillation, le nœud de température d'ébullition la plus basse se nomme nœud instable (UN), et toutes les trajectoires en partent pour atteindre la température d'ébullition la plus élevée (nœud stable (SN)). Le point qu'une trajectoire approche d'une direction pour partir dans une direction différente se nomme un point de selle (S) et correspond à un point singulier de température d'ébullition intermédiaire. Les frontières de distillation internes délimitent les régions de distillation simple et elles joignent les nœuds stables (resp. instable) aux points de selle du système. Elles forment alors des séparatrices stables (resp. instable) (Bernot *et al.*, 1990, 1991). Le nombre de région de distillation simple est égal au produit des nombres de nœuds stables et instables du système (ex. 3 nœuds stables et 2 nœuds instables : $3 \times 2 = 6$ régions) (Kiva *et al.*, 2003). (Dans cette mémoire on parle toujours de la région de distillation simple.)

On peut appliquer les réseaux de courbes de résidu pour la conception de la séparation des mélanges (Reinders *et Minjer*, 1940, Ewell *et Welch*, 1945). Les profils de composition dans environs des azéotropes dans la colonne de distillation ont été analysés par les scientifiques russes (Bushmakina *et Kish*, 1957, Zharov, 1967), et une méthode a été développée pour la séparation de mélange multiconstituant homogène (Matsuyama *et Nishimura*, 1977, Doherty *et Perkins*, 1978ab, 1979, 1982) et hétérogène (Pham *et Doherty*, 1990abc). La classification des réseaux de courbe de résidu a été faite en premier par Serafimov, 1970, puis plusieurs conceptions sont nées (voir Matsuyama, 1978, Hilmen *et al.*, 2002). Pour avoir plus de détail, voir l'Annexe.

Nous appliquons les réseaux de courbes de résidu pour déterminer la faisabilité de séparation lorsque aucun produit est soutiré du système. Ça correspond à un taux de reflux (resp. de rebouillage) infini pour une colonne de rectification (resp. d'inverse). En même temps, les réseaux de courbes de résidu ne sont pas appropriés pour l'étude de faisabilité de la distillation extractive discontinue si un produit est soutiré du système. Dans ce cas, les réseaux de profils de composition décrivent correctement les profils de concentration possibles dans la colonne.

1.2.2.3.2 Description du profil de composition de la colonne de rectification

Dans une colonne de rectification discontinue le profil de concentration est décrit (Lelkes *et al.*, 1998c) :

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{\dot{L}}(y - y^*) \quad (1.7)$$

où τ est la hauteur adimensionnelle de la colonne, y est calculé à partir des bilans matières, y^* est la composition de la phase vapeur en équilibre avec la composition liquide x . Dans ce modèle simplifié, les approches suivantes sont appliquées :

- plateaux théoriques (sauf le condenseur dans la séparation homogène)
- état quasi-stationnaire dans la colonne
- débits molaires constants excepté sur le plateau d'alimentation
- retenue négligeable (sauf dans le bouilleur / bac en tête)
- la perte de charge est négligeable au sein de la colonne
- l'alimentation et le courant de reflux sont aux températures de bulle

L'Equation 1.7 est un problème de valeur initiale formant un système différentiel algébrique avec le bilan matière partiel. L'outil *BibPhyAddIn*© (*ProSim SA, 2001*) sous *MS Excel* et un logiciel spécial pour les profils, développé dans le département de Génie Chimique à Budapest a été employé pour calculer tous les équilibres et réseaux de profils de composition.

Une colonne de rectification extractive est séparée en trois différentes sections (*Lelkes et al., 1998a*) :

- section de rectification
- section extractive
- bouilleur.

Au dessus de l'alimentation en tiers corps, c'est une colonne de rectification classique, en dessous, y compris dès le plateau d'alimentation jusqu'au bouilleur, il s'agit d'une section extractive (voir la *Figure 1-10c*). Le profil de rectification est calculé toujours du haut vers le bas à partir de la composition du distillat donnée, tandis que le profil de composition extractive est calculé du bas vers le haut à partir d'une composition du bouilleur si la section de rectification existe ; sinon il est calculé de la composition du distillat spécifiée, du haut vers le bas. Dans chaque section le bilan matière, donc le calcul de y et V/L , est différent.

La section de rectification se trouve au-dessus du point d'alimentation. La droite opératoire de la section rectification se déduit du bilan matière partiel autour de la section de rectification :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V}}{\dot{V} - \dot{D}} = \frac{R + 1}{R} \quad (1.8)$$

$$y = \frac{(\dot{V} - \dot{D})x + \dot{D}x_D}{\dot{V}} = \frac{R}{R + 1}x + \frac{1}{R + 1}x_D$$

Remarquons qu'à taux de reflux infini les *Equations 1.7* et *1.8* sont analogues à l'*Equation 1.3* décrivant une courbe de résidu.

La droite opératoire de la section extractive procède de même mais le débit de liquide est augmenté du débit d'alimentation en tiers corps :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V}}{\dot{V} + \dot{F} - \dot{D}} = \frac{R + I}{R + (R + I) \cdot (F/V)} \quad (1.9)$$

$$y = \frac{(\dot{V} + \dot{F} - \dot{D})x + \dot{D}x_D - \dot{F}x_F}{\dot{V}} = \left(\frac{R}{R + I} + (F/V) \right) x + \frac{I}{R + I} x_D - (F/V)x_F$$

Le bouilleur est une unité spéciale. Le chemin de la composition du bouilleur peut être décrit par un bilan matière global selon une équation différentielle en fonction du temps :

$$\frac{d(Ux_S)}{dt} = \dot{F}x_F - \dot{D}x_D \quad (1.10)$$

Si la composition finale du bouilleur est connue et les valeurs de \dot{F} , \dot{D} , x_F , x_D sont constantes, le temps d'opération t_f peut être déterminé :

$$t_f = \frac{U_0(x_{S,0} - x_{S,f})}{\dot{D}(x_D - x_{S,f}) + \dot{F}(x_{S,f} - x_F)} \quad (1.11)$$

et le taux de récupération du constituant A est calculé :

$$\eta_A = 1 - \frac{(U_0 - \dot{D}t + \dot{F}t)x_{S,f,A}}{U_0x_{S,0,A}} \quad (1.12)$$

L'Equation 1.7 est aussi valable pour la configuration de colonne inverse (voir le Chapitre 3). Les Equations 1.8 et 1.9 changent en fonction de la section de la colonne.

L'intégration des équations décrivant l'évolution des compositions extractives et de rectification (Equations 1.7-1.9) permet de tracer des diagrammes de courbes de composition extractive et de rectification. Issus d'une équation différentielle comme les courbes de résidu, ces diagrammes mettent en évidence un certain nombre de caractéristiques comme les points singuliers extractifs et de la rectification aussi (nœuds stables ou instables, points de selle, séparatrices).

La Figure 1-9 montre deux exemples pour la détermination des points fixes et les séparatrices.

Le premier diagramme à gauche sur la Figure 1-9 concerne le mélange : acétate de méthyle ($MeAc$) / cyclohexane (CH) / tetrachlorure de carbone (CCL_4) calculé à taux de reflux infini et à $F/V=0,05$. L'espace de composition se forme une seule phase liquide (région homogène). Les profils de rectification et les profils d'extraction sont aussi vus sur cette figure. En ce qui concerne les profils de rectification, le nœud instable (UN_{Rect}), point le plus léger du système, est l'azéotrope (Az), suivi par les points de selles (S_{Rect}) $MeAc$ et CCL_4 , et les profils arrivent au nœud stable (SN_{Rect}), notamment au coin de CH . Les profils forment une seule région de distillation. Les profils d'extraction arrivent aussi dans un seul point stable (SN_{Ext}) de n'importe

quelle composition du triangle. Dans ce cas, il y a une séparatrice qui divise la région d'extraction en deux.

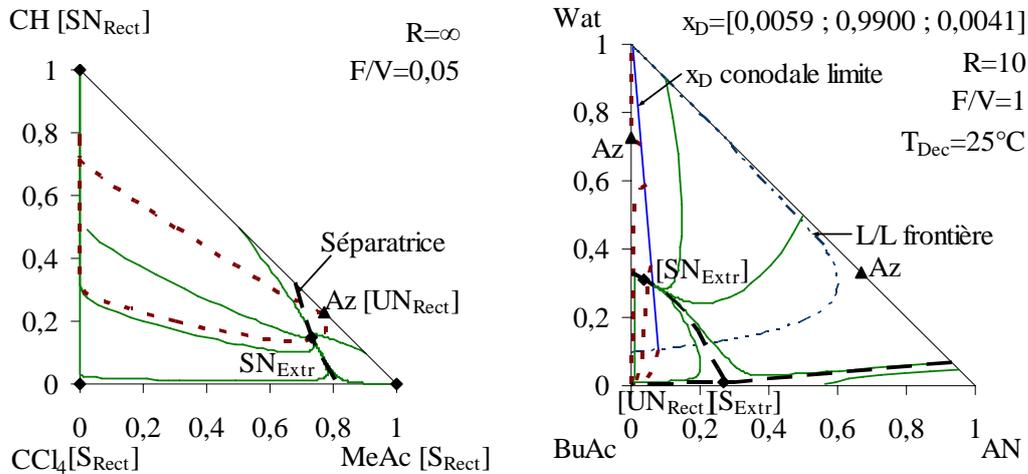


Figure 1-9. Exemple de diagrammes de profil de composition extractive et de rectification.

Sur le diagramme à droite de la Figure 1-9 un système hétérogène peut être observé. Le diagramme est calculé pour le mélange : acétonitrile (AN) / eau (W) / acétate de butyle (BuAc) à taux de reflux fini ($R=10$) et à $F/V=1$, $x_D=[0,0059 ; 0,9900 ; 0,0041]$, à une température de décanteur $T_{Dec}=25^\circ\text{C}$. La topologie du système est plus compliquée, car le taux de reflux fini cause l'apparition d'une autre séparatrice et la région de distillation change à cause de la présence de deux phases liquides (voir dans *Chapitre 4* en détail). La zone hétérogène intersecte la région de distillat x_D souhaité. Tout un ensemble de conodales LL définissent la région de distillat atteignable. Les profils de rectification ont un nœud instable (UN_{Rect}) très proche du corps $BuAc$ et il se trouve une séparatrice partant de la composition azéotropique hétérogène. Elle n'est pas distinguable du côté $Wat/BuAc$ sur la figure. Par contre, le diagramme extractif a deux séparatrices, visible en bas du triangle. Elles se croisent au point de selle (S_{Ext}) et elles coupent le diagramme extractif en quatre régions. Une de ces séparatrices - celle qui se trouve proche du côté $AN/BuAc$ - est une frontière de la séparation, l'autre non.

Selon la disposition de l'alimentation en tiers corps quatre cas différents peuvent être distingués :

- Le tiers corps est pré-mélangé à la charge (c'est la distillation discontinue avec effet solvant, Solvant-enhanced Batch Distillation) (Figure 1-10a)
- Le tiers corps est introduit en continu (c'est la distillation discontinue extractive)
 - dans le bouilleur (Figure 1-10b)
 - au milieu de la colonne (Figure 1-10c)
 - en tête de la colonne (Figure 1-10d).

La colonne ne contient qu'une section de rectification si le tiers corps est pré-mélangé à la charge (Figure 1-10a) ou s'il est alimenté continuellement dans le bouilleur (Figure 1-10b). En cas d'alimentation entre le bas et le haut de la colonne, une section extractive et une section rectification existent dans la colonne (Figure 1-10c). Si le tiers corps est alimenté en tête de la colonne (Figure 1-10d) la colonne ne contient qu'une seule section extractive.

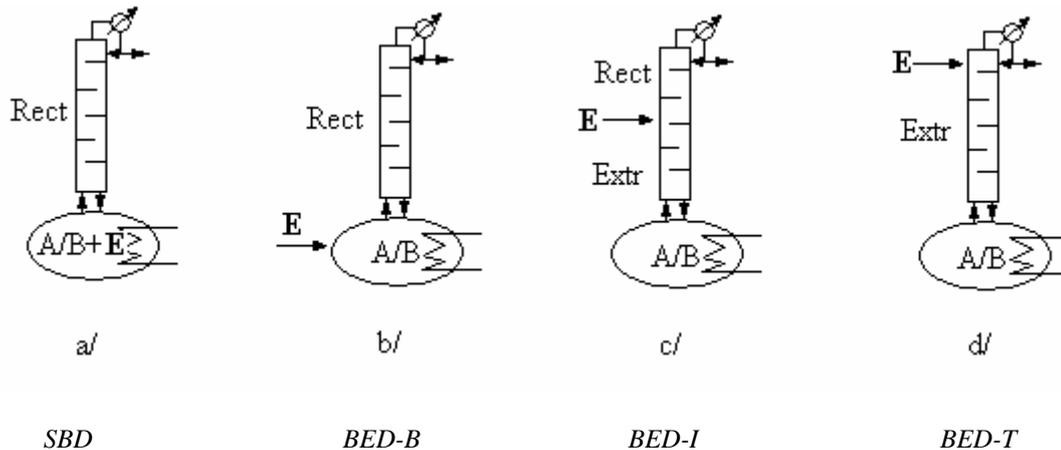


Figure 1-10. La localisation du tiers corps. Le tiers corps peut être a/ pré-mélangé dans le bouilleur, b/ introduit dans le bouilleur, c/ introduit au milieu de la colonne d/ introduit en tête de la colonne.

Dans une analyse complète chaque cas doit être envisagé.

1.2.2.4 Simulation, optimisation

Lorsque la faisabilité et les limitations d'une séparation sont déterminés par l'analyse de faisabilité, des calculs plus rigoureux doivent être exécutés pour obtenir des valeurs des paramètres opératoires plus précises et réaliser des analyses de sensibilité paramétrique.

Il existe plusieurs modèles rigoureux de colonne à distiller. On distingue notamment parmi les modèles basé sur une hypothèse d'équilibre liquide-vapeur :

- hypothèse *Constant Molar Overflow* (les débits internes sont supposés constants)
- les débits internes varient le long de la colonne.

Le principe de ce modèle d'équilibre repose sur l'équilibre thermodynamique de la phase liquide et vapeur sortant de l'étage. Les équations décrivant ce modèle sont les équations *MESH*. *M* (mass balance) pour les bilans matières ; *E* (equilibrium) pour les équations d'équilibre entre phases ; *S* (summation) pour les équations de sommation ; *H* (enthalpy balance) pour les bilans d'énergie (Holland, 1981 ; Seader et Henley, 1998). Les simulations présentées dans cette mémoire sont basées sur un modèle d'équilibre.

Il existe aussi des modèles de transfert ou modèles de non équilibre où les phases ne sont pas considérées à l'équilibre et la présence d'une région diffusionnelle où à lieu de transfert de matière et d'énergie est supposée (*Taylor et Krishna, 1993 ; Rouzineau, 2002*). Ils ne sont pas utilisés dans ce travail.

Les modèles de distillation continue rigoureux permettent des spécifications de variables parmi les récupérations des constituants, les puretés des constituants, les températures du bouilleur / condenseur, les débits des constituants, les débits des produits, les rapports de taux de reflux et de l'alimentation, les retenues etc. Les colonnes à plateaux et au garnissage peuvent être aussi modélisées.

Si la séparation est faisable, l'optimisation du procédé est réalisée le plus souvent en fonction des coûts et des puretés des produits. L'optimisation peut être réalisée par des logiciels spéciaux, comme *BatchColumn*®, *Aspen*®, *ChemCAD*®.

Sharif et al., 1998 a montré trois types de problème d'optimisation:

- problème de la quantité du distillat maximal (production sous une qualité prescrite)
- problème du temps minimal (production sous une quantité et qualité déterminée)
- problème du profit maximal (production sous une quantité et qualité donnée).

Dans cette étude, les calculs rigoureux ont été exécutés par un des deux simulateurs: *BatchColumn*, *Prosim*® ou *ChemCAD*, *Chemstations*® pour faire des calculs plus précis et pour la vérification des résultats de l'étude de faisabilité.

1.2.2.5 Expérimentation

L'étape finale, dans le design d'une séparation est l'expérimentation. Les expérimentations à l'échelle laboratoire, puis à l'échelle pilote sont importantes et peuvent confirmer ou invalider les résultats du design. Cette étape de la procédure est très coûteuse en temps et aussi économiquement, la simulation et l'optimisation permettent alors de choisir les expérimentations les plus nécessaires à exécuter.

Dans cette étude, nous présentons une expérimentation à l'échelle laboratoire et une expérimentation à l'échelle pilote pour valider les séparations. Plus de détail se trouve dans les *Paragraphes 2.2.4 et 4.3.5*.

2. DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE HOMOGENE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION

Production scientifique concernant ce chapitre

Varga V., Rev E., Gerbaud V., Lelkes Z., Fonyo Z., Joulia X., „Batch Extractive Distillation with Light Entrainer », *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 20, 1, 2006.

Steger, C., **Varga, V.**, Horvath, L., Rev, E., Fonyo, Z., Meyer, M., Lelkes, Z., „Feasibility of extractive distillation process variants in batch rectifier column », *Chem. Eng. Proc.* 44, 11, 1237, 2005.

Rev E., Lelkes Z., **Varga V.**, Steger C., Fonyo Z., „Separation of a minimum-boiling azeotrope in a batch extractive rectifier with an intermediate-boiling entrainer », *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 162, 2003.

Varga V., „Szakaszos extraktív desztillálás közbenső forráspontú oldószerrel », *OTDK Concours*, Hongrie, 3^{ème} place, 14-16 Avril, 2003, présentation orale.

Varga V., Lelkes Z., Rev E., „Maximális forrpontú azeotrópok szakaszos desztillációs szétválasztása könnyű oldószerrel », *MKN '03 Congrès*, Veszprém, Hungary, 8-10. Avril 2003, présentation orale.

Lelkes Z., Rev E., Steger C., **Varga V.**, Fonyo Z., Horvath L., „Batch Extractive Distillation with Intermediate Boiling Entrainer », *SIMO 2002 Congrès*, Toulouse, France, 24-25 Octobre 2002, présentation orale.

Rev E., Lelkes Z., **Varga V.**, Steger C., Horvath L., Fonyo Z., „Feasibility of Batch Extractive Distillation with Middle-boiling Entrainer in a Rectifier », *Distillation & Absorption Congrès*, Baden-Baden, Allemagne, 30 Septembre-02 Octobre 2002, présentation orale.

Varga V., „Szakaszos extraktív desztillálás közbenső forráspontú oldószerrel », *TDK Concours*, Hongrie, 1^{ème} place (pris EGIS), 14 Novembre 2001, présentation orale.

Rev E., Lelkes Z., **Varga V.**, „Szakaszos extraktív desztilláció közbenső oldószerrel », *MKN '01 Congrès*, Veszprém, Hongrie, 25 Avril 2001, présentation orale.

2.1. Démarche de l'étude

Dans cette étude, une analyse systématique est présentée pour la séparation des systèmes binaires azéotropiques et des mélanges de volatilités voisines avec un tiers corps qui ne forme ni un azéotrope supplémentaire ni de phase liquide-liquide dans le système (voir le *Tableau 2.1*). Dans chaque cas un tiers corps léger, un tiers corps intermédiaire et aussi un tiers corps lourd est ajouté pour séparer les mélanges. Il existe donc dix cas à étudier - théoriquement onze dont un n'a aucun sens pratique (séparation des mélanges à faible volatilité relative avec un tiers corps intermédiaire) et deux autres cas n'ont pas encore été envisagés (la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle minimal avec un tiers corps léger, mais moins léger que l'azéotrope et la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle maximal avec un tiers corps lourd, mais moins lourd que l'azéotrope). Les huit cas envisagés restant sont rassemblés dans le *Tableau 2.1* y compris les articles cités qui se sont chargés du sujet.

Tableau 2-1. Systèmes envisagés pour la distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification homogène.

tiers corps	mélange à séparer dans une colonne de rectification		
	azéotrope à T_{Min}	azéotrope à T_{Max}	volatilité voisine
lourd	<i>Yatim, 1993</i> <i>Lang et al., 1994</i> <i>Lang et al., 1995</i> <i>Lelkes, 1998</i> <i>Lelkes et al., 1998a</i> <i>Lelkes et al., 1998b</i> <i>Milani, 1999</i>	<i>Lang et al., 2000a</i> <i>Lang et al., 2000b</i>	<i>Lang et al., 1994</i>
intermédiaire	<i>Rev et al., 2003</i>	<i>Bernot et al., 1990</i> <i>Lelkes et al., 2002</i>	
léger	<i>Hunek et al., 1989</i> <i>Laroche et al., 1992</i> <i>Lelkes, 1998</i> <i>Lelkes et al., 1998b</i> <i>Lang et al., 1999</i> <i>Varga et al., 2006</i>	<i>Varga et al., 2006</i>	<i>Varga et al., 2006</i>

Les raisons les plus importantes et les avantages pour faire un telle analyse systématique sont :

- créer une base de données à l'aide de laquelle le design de la séparation des systèmes semblables sont facilement et vite réalisables
- avoir une meilleur connaissance et compréhension dans le domaine de la distillation extractive discontinue
- formaliser une méthodologie d'analyse pour le procédé dans une autre configuration de colonne

Dans mon travail j'ai envisagé les séparations avec un tiers corps léger et des mélanges binaires azéotropiques à température de bulle minimale avec un tiers corps intermédiaire. Ces études font parties de l'analyse systématique dont le résumé a été publié par *Steger et al. 2005*.

Dans cette partie de la mémoire, je présente un exemple de l'analyse de faisabilité détaillé, notamment celui de la séparation des mélanges azéotropiques à température de bulle minimale avec un tiers corps intermédiaire pour montrer comment une telle d'analyse doit être réalisée. Cet exemple peut après être utilisé dans n'importe quel problème de séparation semblable. Enfin, le chapitre se termine par le résumé du résultat de l'analyse systématique pour avoir une vue complète et comparative des systèmes envisagés.

2.2. Séparation des azéotropes de point de bulle minimal avec un tiers corps intermédiaire ($Az T_{Min} + E (I)$) par distillation extractive discontinue

La séparation d'un mélange azéotropique de point de bulle minimal dans une colonne de rectification discontinue avec un tiers corps lourd (distillation extractive classique) a été beaucoup étudiée par les chercheurs. Quelques études ont été faites sur la séparation avec un tiers corps léger (distillation extractive inverse), tandis que le cas de la séparation des azéotropes à température de bulle maximale avec un tiers corps intermédiaire n'est pas complètement étudié de même que la séparation des azéotropes à température de bulle minimale avec un tiers corps intermédiaire (voir *Tableau 2.1*).

La découverte d'un tiers corps intermédiaire efficace est plus difficile que pour un tiers corps léger ou lourd parce que l'écart de température d'ébullition des constituants du mélange azéotropique binaire à séparer peut être réduit. En revanche, dans le cas de mélanges de plusieurs constituants, le tiers corps intermédiaire peut déjà être présent dans le mélange initial. Dans ce cas, le constituant intermédiaire peut être le meilleur choix comme tiers corps, car aucun corps étranger ne doit être ajouté au cours de la séparation.

L'étude du système acétate de méthyle / cyclohexane / tétrachlorure de carbone a été publiée par nous, *Rev et al., 2003*. Ici, un autre système, méthanol (*A*) / toluène (*B*) / triéthylamine (*E*) est analysé en détail qui est beaucoup moins dangereux pour la santé. L'étude permet de comparer les résultats avec ceux de notre article (*Rev et al., 2003*), confirmant que la méthodologie appliquée à des mélanges analogues donnent des résultats analogues.

2.2.1. Objectif du procédé (Az T_{Min} + E (I))

L'analyse de faisabilité est réalisée pour un objectif précis (une pureté finale, un temps opératoire, un rendement etc.). Dans cet exemple, nous souhaitons obtenir une pureté au distillat en méthanol (A) égale à 0,950 en fraction molaire. Alternativement, si cette pureté ne peut pas être obtenue avec une seule étape de soutirage du distillat, l'objectif sera de ne pas dépasser 0,001 en fraction molaire de toluène (B) au distillat.

2.2.2. Analyse de faisabilité (Az T_{Min} + E (I))

Le diagramme de courbes de résidu est envisagée en premier pour caractériser le système et pour déterminer ses propriétés importantes.

2.2.2.1 Etude du diagramme de courbes de résidu

La *Figure 2-1* montre que le point le plus léger du système est l'azéotrope binaire homogène méthanol / toluène (nœud instable). Les corps purs méthanol (A) et triéthylamine (E) sont les points de selle. Le nœud stable est le toluène (B). Toutes les courbes du résidu arrivent à partir de l'azéotrope (Az) au sommet B . Il n'y a pas de séparatrice dans le système, le triangle entier ne forme qu'une seule région de distillation.

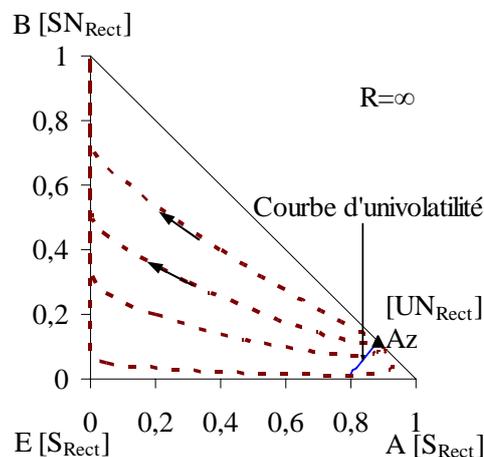


Figure 2-1. Diagramme de courbe de résidu. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

Comme indiqué par *Rodríguez-Donis et al., 2003*, A sera le produit de la distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification, parce que la courbe d'univolatilité issue de l'azéotrope à séparer atteint le côté A/E . Une discussion sur la détermination du constituant « extrait » est fournie plus loin dans cette mémoire (voir les *Chapitres 2.3.2* et *3.3*).

2.2.2.2 Etude des diagrammes de profils différents suivant la position de l'alimentation

D'après la position de l'alimentation en tiers corps, trois cas différents doivent être envisagés dans l'analyse de faisabilité, correspondant aux quatre configurations de la *Figure 1-10* du *Chapitre 1* :

- section de rectification seule
 - tiers corps prémélangé au bouilleur, sans alimentation continue (configuration *SBD*)
 - alimentation continue dans le bouilleur (configuration *BED-B*)
- section de rectification et extractive (configuration *BED-I*)
- section de composition extractive seule (configuration *BED-T*)

2.2.2.3 Etude de la séparation dans une section de rectification seule ($Az_{T_{Min}} + E(I)$, cas *SBD* et *BED-B*)

Si le tiers corps est alimenté en mode continu dans le bouilleur (*BED-B*), ou s'il est ajouté en même temps avec la charge dans le bouilleur (*SBD*), il n'y a qu'une seule section de rectification dans la colonne (voir la *Figure 2-2*).

2.2.2.3.1 Détermination de la faisabilité et effet du taux de reflux

La région faisable (*FR*) englobe les portions des profils de rectification qui permettent d'atteindre la pureté au distillat prédéterminée, $x_{D,A}=0,950$ (*Figure 2-2.a*). Comme le montre la *Figure 2-2.a*, si $R=\infty$, cette région est atteignable à partir de la composition azéotropique avec l'ajout d'une grande quantité de tiers corps directement dans le bouilleur. La séparation permettant d'obtenir au distillat la pureté dictée est donc théoriquement faisable avec la configuration *SBS* ou *BED-B*, pourvu que le nombre de plateaux théoriques soit supérieur à une valeur minimale et inférieur à une valeur maximale. En dehors de cette plage, le profil de composition dans la colonne, représentée par une courbe de résidu à taux de reflux infini, montre que soit la composition de tête n'atteint pas la région faisable soit elle en sort pour se rapprocher de l'azéotrope original, point initial des courbes de résidu dans ce diagramme.

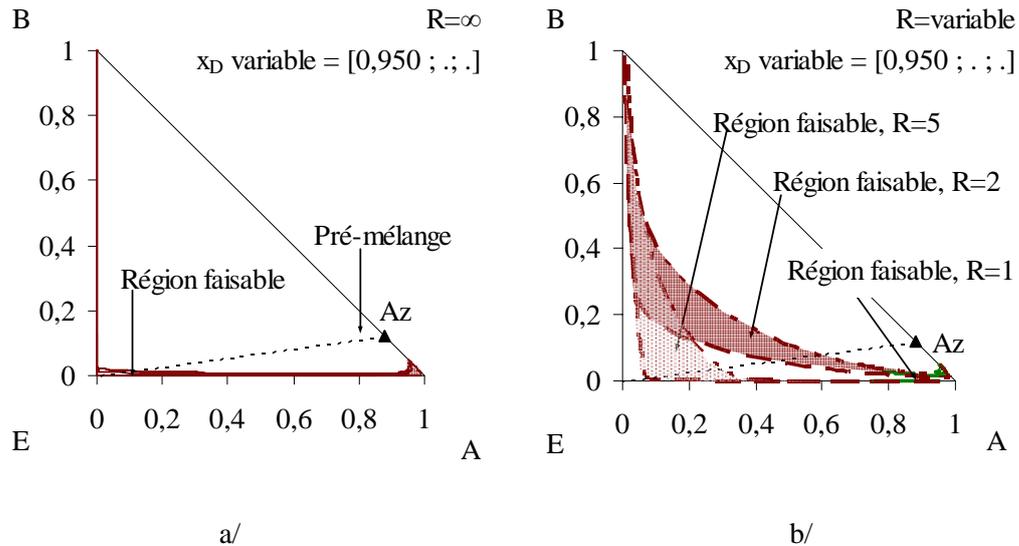


Figure 2-2. SBD et BED-B : Profils de composition de rectification forment la région faisable et effet du taux de reflux ; $x_D=[0,950 ; . ; .]$. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

Lorsque le taux de reflux est fini, ce qui est le cas lorsque le distillat est soutiré, la région faisable s'élargit, rendant plus facile la séparation (voir la Figure 2-2. b). En réduisant le taux de reflux la région faisable se déplace à l'intérieur du triangle. Il faut ajouter moins de tiers corps au mélange azéotrope dans le bouilleur au départ. Dès que cette région se situe de plus en plus à l'intérieur du triangle, la séparation ne peut plus être conduite jusqu'à 100 % de rendement en composant A. Au-dessous d'une valeur de taux de reflux minimal ($R_{\min} \approx 2$ dans ce cas), la région faisable n'est plus atteignable à partir de l'azéotrope même avec un grand ajout en tiers corps (voir la Figure 2-2 b, cas $R=1$). Néanmoins, ces configurations SBS et BED-B ne permettent pas d'obtenir une séparation facile et simple avec un bon rendement puisqu'il faudra toujours ajouter beaucoup de tiers corps. Nous envisageons dans la suite si un changement du critère du distillat peut fournir des résultats plus favorables.

2.2.2.3.2 SBD et BED-B : Changement du critère du distillat

Dans les deux cas SBD et BED-B, le procédé exige beaucoup de tiers corps et il ne donne pas une séparation complète. Si l'on choisit un nouveau critère pour l'étude de faisabilité en espérant des meilleurs résultats : moins de 0,1 mol% de B dans le distillat, la région faisable change significativement. Le distillat obtenu sera un mélange zéotrope A/E qui nécessitera une étape de purification supplémentaire pour obtenir la production du composant A pur (Figure 2-3.).

La Figure 2-3. présente l'effet du taux de reflux sur la région faisable. La diminution du taux de reflux cause d'abord l'élargissement de la région faisable. Puis, cette région devient soudain presque infime lors du passage de $R=3$ à $R=2$. Au-dessous de cette valeur, le procédé reste

néanmoins toujours théoriquement faisable, car il y a une très petite région d'où le distillat approprié peut être atteint.

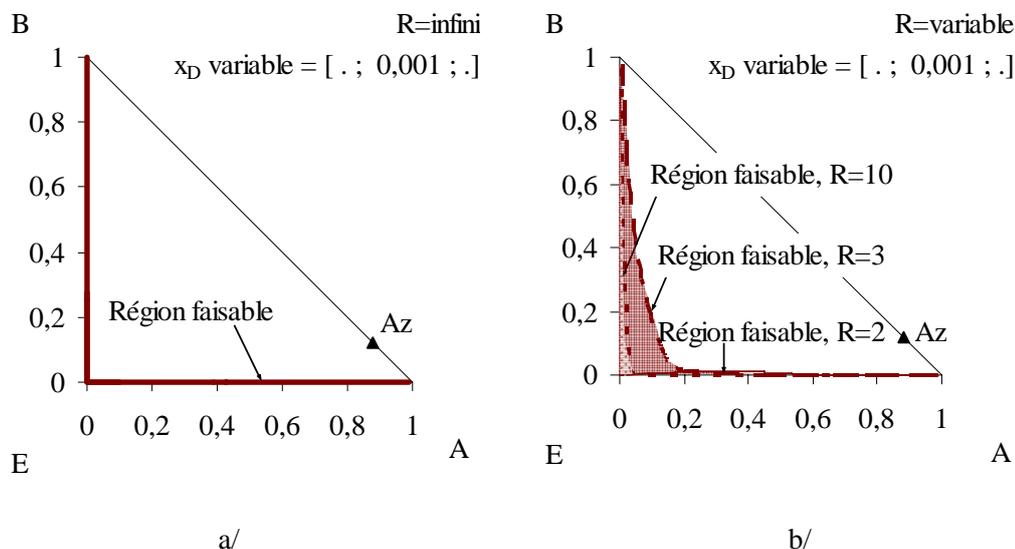


Figure 2-3. SBS et BED-B : Profils de composition de rectification forment la région faisable et effet du taux de reflux ; $x_D=[.; 0,001.; .]$. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

On constate que les deux procédés SBD et BED-B sont faisables avec les deux critères de faisabilité présentés, en même temps ils nécessitent une quantité très importante de tiers corps comme pré-mélange dans le bouilleur, devenant probablement difficile à mettre en pratique (coût du tiers corps, taille de l'équipement).

2.2.2.3.3 SBD et BED-B : Etapes opératoires

Les étapes opératoires du procédé pour le cas où une seule section de rectification existe (pour les deux critères) sont présentées dans le Tableau 2-2. :

Tableau 2-2. Etapes opératoires du procédé SBD et BED-B. Séparation d'un azéotrope de point de bulle minimal avec un tiers corps intermédiaire..

	Az. minimal, tiers corps intermédiaire	SBD	BED-B
0. étape	Prémélange + remplissage	+F	+F
1 ^{ère} étape	Chauffage de la charge jusqu'à ébullition	$R=\infty$; $F=0$	$R=\infty$; $F=0$
2 ^{ème} étape	Purification	$R=\infty$; $F=0$	$R=\infty$; $F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage du 1 ^{er} produit (A)	$R<\infty$; $F=0$	$R<\infty$; $F>0$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire si nécessaire	$R<\infty$; $F=0$	$R<\infty$; $F=0$
5 ^{ème} étape	Régénération du tiers corps (E), 2 ^{ème} produit dans le résidu (B)	$R<\infty$; $F=0$	$R<\infty$; $F=0$

2.2.2.4 Etude de la séparation dans deux sections (Az T_{Min} + E (I), cas BED-I)

L'introduction de tiers corps dans la colonne en mode continu implique un changement radical dans le profil de composition dans la colonne ; il a donc aussi un effet significatif sur le diagramme de profils de compositions. Les profils de rectification (au-dessus du plateau d'alimentation en tiers corps) et les profils extractifs (le plateau d'alimentation et au-dessous) se forment en même temps dans la colonne.

2.2.2.4.1 BED-I : Détermination de la faisabilité à taux de reflux infini

Pour déterminer la faisabilité du processus *BED-I*, un diagramme de profil de composition est calculée à un taux de reflux et un rapport d'alimentation choisis (avec la composition d'alimentation ($x_F=[0 ; 0 ; 1]$)) à partir des *Equations 1.7-1.9* (*Figure 2-4.*).

Le profil de rectification déterminé pour un distillat fixé (soit $x_D=[0,950 ; 0,025 ; 0,025]$ dans ce cas) longe l'arête *A/E*, puis l'arête *B/E* (*Figure 2-4.*).

Pour un taux de reflux infini et un rapport d'alimentation $F/V=0,2$, tous les profils de composition extractive arrivent à un nœud stable situé au dessous du profil de rectification (*Figure 2-4.*). Par conséquent, toutes les courbes de profil de composition extractive intersectent la courbe de rectification. Le distillat fixé est atteignable à partir de n'importe quelle composition du bouilleur et donc aussi à partir de l'azéotrope (la composition de la charge). La séparation est dite faisable à taux de reflux infini, pour les conditions F/V et x_D fixées.

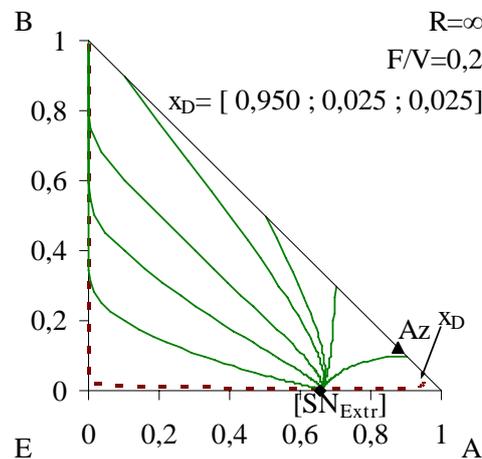


Figure 2-4. *BED-I* : Un diagramme de profil de composition pour la détermination de la faisabilité à $R=\infty$; $F/V=0,2$. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

2.2.2.4.2 *BED-I* : Valeurs limites des paramètres à taux de reflux infini

La *Figure 2-4*. montre qu'il existe une valeur minimale, mais pas maximale pour le nombre de plateaux théoriques dans la section extractive pour que les profils de composition extractive arrivant dans le voisinage du nœud stable extractif intersectent le profil de rectification permettant d'atteindre l'objectif ($x_{D,\text{Methanol}}=0,950$).

Quant au nombre de plateaux théoriques dans la section de rectification, une valeur minimale et une valeur maximale existent. Un nombre minimal est nécessaire pour croiser le profil de composition extractive – proche du nœud stable – à partir de la composition du distillat désirée. De l'autre côté, le distillat est contaminé par le constituant *B* si le nombre de plateaux théoriques dans cette section est trop grand, car le profil s'éloignant de *A* progresse alors vers l'azéotrope (*Figure 2-1*).

Il y a naturellement un rapport d'alimentation minimal à taux de reflux infini et à $N=\text{infini}$, car la séparation est infaisable sans tiers corps. L'effet du rapport d'alimentation est présenté dans la paragraphe suivante.

2.2.2.4.3 *BED-I* : Effet du rapport d'alimentation F/V à taux de reflux infini

Si le rapport d'alimentation F/V est zéro, il n'y pas de tiers corps, ni de section de composition extractive dans la colonne. Sans tiers corps, c'est l'azéotrope, le nœud instable de la région de distillation, qui apparaît en tête de la colonne. La séparation est infaisable.

Le rapport d'alimentation du tiers corps est minimal si un nombre de plateaux infini est nécessaire dans la section extractive pour obtenir le distillat approprié, en considérant un nombre de plateaux suffisant dans la section de rectification à taux de reflux infini. A un rapport d'alimentation très faible, les profils de composition extractive ressemblent aux profils de rectification comme le montre les *Equations 1.8* et *1.9*. Alors, le réseau de courbes de résidu peut être considéré comme un cas limite des diagrammes des profils de composition extractive à $F/V \rightarrow 0$, seulement la topologie des points singuliers est opposée. A cette condition là ($R=\infty$ et $F/V=0$), le coin *B* est un nœud instable UN_{Extr} ; *E* et *A* sont des points de selle S_{Extr} ; et la composition azéotropique est un nœud stable SN_{Extr} des profils de composition extractive.

En augmentant la valeur du rapport d'alimentation, SN_{Extr} se déplace à l'intérieur du triangle sur la courbe d'univolatilité, puis vers le sommet *E*. Un diagramme de profil de composition extractive à $F/V=0,05$ est présenté sur la *Figure 2-5*. Le nœud stable est situé à l'intérieur du triangle. Seuls quelques profils de composition extractive proche du côté *A/E* et du composant *A* pur intersectent le profil de rectification. Mais, même dans cette région, les profils de composition extractive partent de compositions plus riche en *A* que ce que l'on veut obtenir. Donc, la séparation n'est pas

nécessaire. On conclut que le processus est infaisable et le rapport d'alimentation $F/V=0,05$ est plus petit que la valeur minimale.

Avec l'augmentation de F/V , la position de SN_{Ext} est poussée de plus en plus proche du côté A/E et de plus en plus loin du composant A. Le rapport d'alimentation est minimal lorsque SN_{Ext} est situé sur le profil de rectification qui correspond au distillat désiré. $(F/V)_{Min} \approx 0,13$ dans ce cas (Figure 2-5.). Ce n'est pas un minimum absolu puisqu'un rapport d'alimentation plus bas peut être appliqué à taux de reflux fini. En pratique, une valeur plus haute est conseillée.

L'augmentation du rapport d'alimentation au-delà de sa valeur minimale conduit au changement de l'emplacement de SN_{Ext} en direction de E comme le montre la Figure 2-5. pour plusieurs rapport d'alimentation (Lelkes et al., 1998c). L'intersection entre les profils de composition extractive et le profil de rectification s'éloignant de la région de distillat souhaitée lorsque F/V augmente au-delà de sa valeur minimale, cela nécessite probablement un nombre de plateaux plus élevé dans la section de rectification pour atteindre la région de distillat souhaité.

Une valeur maximale du rapport d'alimentation n'existe pas, car les profils de composition extractive croisent alors toujours la courbe de rectification lorsque le rapport d'alimentation augmente ; le nœud stable se situant en dessous du profil de rectification.

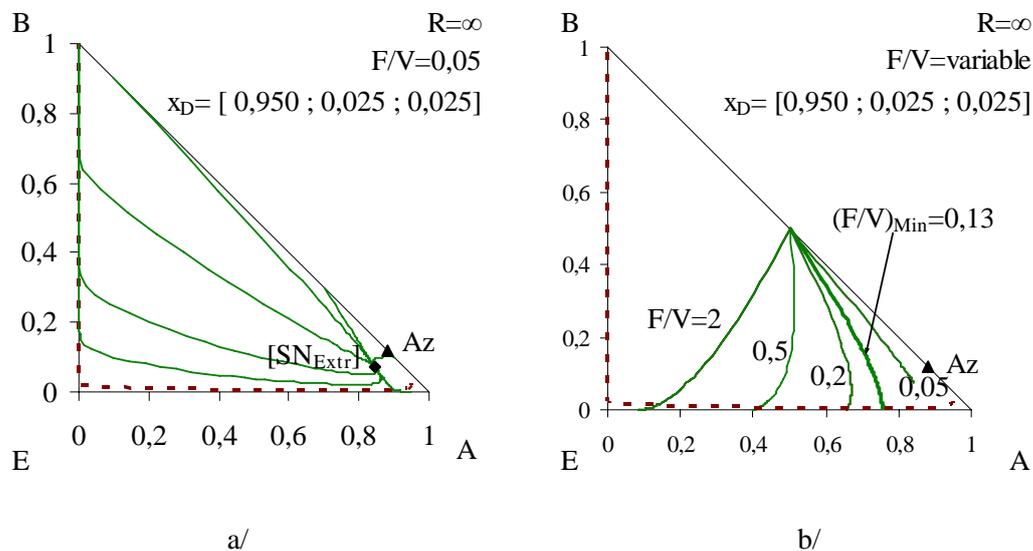


Figure 2-5. BED-I : a/ Diagramme de composition à $F/V < (F/V)_{Min}$ b/ Détermination de F/V minimal à l'aide des profils de composition extractive .Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

2.2.2.4.4 BED-I : Effet de l'impureté du distillat à taux de reflux fini

L'étude de la faisabilité à taux de reflux infini n'est pas suffisante pour déterminer la faisabilité du processus. Il est important d'envisager le cas de taux de reflux fini pour avoir une vue exacte de la faisabilité. En même temps, un autre paramètre opératoire, la composition du distillat est susceptible de modifier la faisabilité à taux de reflux fini.

Il faut envisager en premier l'effet du changement de la composition du distillat dans sa région ($x_{D,A}$ est fixé $x_{D,A}=0,950$ et $x_{D,B}$ varie entre $x_{D,B}=0,001$ et $x_{D,B}=0,049$). Sur la *Figure 2-6.*, sont représentés trois profils de rectification correspondant à trois compositions du distillat différentes ($x_{D1}=[0,950 ; 0,001 ; 0,049]$, $x_{D2}=[0,950 ; 0,025 ; 0,025]$ et $x_{D3}=[0,950 ; 0,049 ; 0,001]$). Les profils sont calculés à un taux de reflux bas et à un rapport d'alimentation F/V bas, car l'impact de la composition du distillat est plus fort à ces conditions selon l'*Equation 1.9.*

La *Figure 2-6.* montre que l'influence de la composition des constituants B et E est faible dans le domaine envisagé ($x_{D,A}=0,950$). Il n'y a qu'un changement léger en ce qui concerne les profils de rectification. La différence entre les profils de composition extractive appropriés est insignifiante.

L'étude peut donc être simplifiée en envisageant une seule composition du distillat au lieu de la région du distillat complète. Dans la suite de l'étude, les calculs sont faits avec la composition du distillat suivante : $x_D=[0,950 ; 0,025 ; 0,025]$.

L'effet du taux de reflux est envisagé en premier.

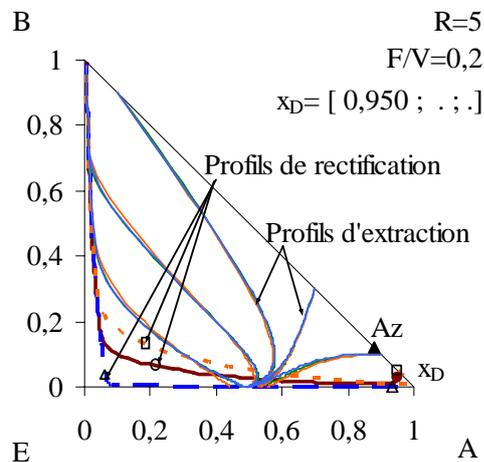


Figure 2-6. BED-I : Influence de l'impureté du distillat sur le diagramme de profil. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

2.2.2.4.5 BED-I : Effet du taux de reflux à F/V constant

La séparation est faisable à taux de reflux infini comme on l'a vu dans les paragraphes précédents. L'effet du taux de reflux sur les réseaux de profils de composition extractive est

étudié à un rapport d'alimentation au-dessus de sa valeur minimale ($F/V_{Min}=0,13$) à taux de reflux infini. Ayant choisi $F/V=0,2$, plusieurs diagrammes de profils de composition extractive et de profils de rectification ont été calculés à des taux de reflux différents ($R=11 ; 5 ; 1,2$ et $1,15$) et représentés sur la *Figure 2-7*.

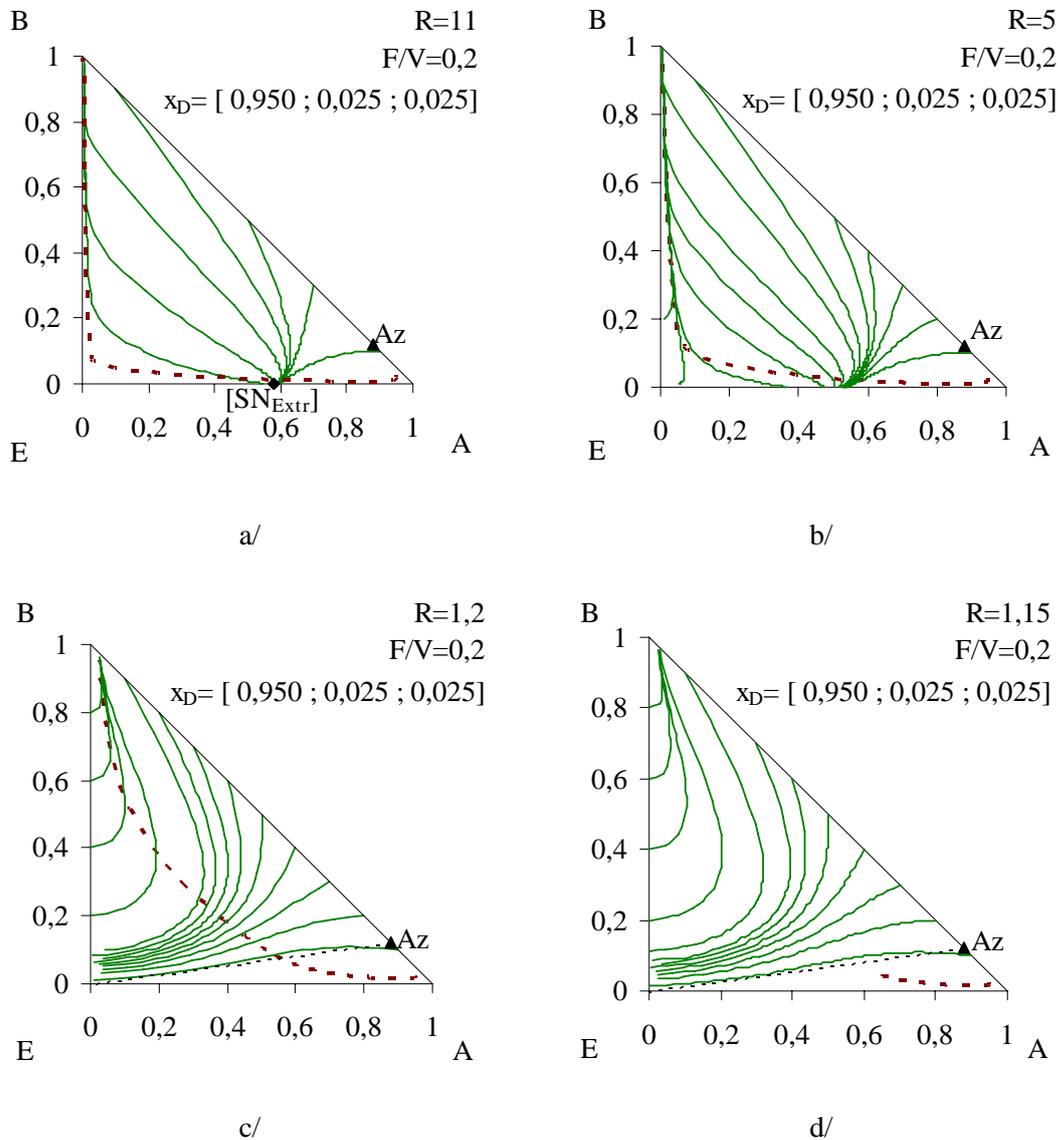


Figure 2-7. BED-I : Effet du taux de reflux sur le diagramme de profils de composition à a/ $R=11$; b/ $R=5$; c/ $R=1,2$; d/ $R=1,15$ et $F/V=0,2$. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

Il y a une région faisable et infaisable à ces taux de reflux et rapport d'alimentation. La frontière de la région faisable exacte est le profil de rectification approprié avec les profils de composition extractive qui touchent les fins de ce profil de rectification. Cette région est notamment atteignable à partir de la composition azéotrope si $R > 1,15$. La séparation est faisable au-dessus de cette valeur.

En même temps, il faut se souvenir que le profil de rectification change avec la composition du distillat (*Figure 2-6.*). Il faut prendre en considération que la région faisable et la frontière peut être un peu différente selon les traces de constituants B et E dans le distillat.

La position des points singuliers dans le diagramme de profils de composition extractive dépend fortement du taux de reflux. SN_{Extr} est situé le long du côté A/E à un taux de reflux très élevé ; si R est diminué SN_{Extr} se déplace hors du triangle (*Figure 2-7b,c,d.*). Il y a aussi un point de selle extractif S_{Extr} proche de E qui se rapproche vers SN_{Extr} , puis se déplace hors du triangle.

2.2.2.4.6 **BED-I : Etapes opératoires du procédé (Az T_{Min} + E (I))**

Les étapes opératoires peuvent être déterminées selon les diagrammes des profils (voir *Figure 2-5.* et *Figure 2-7.*) et sont résumées dans le *Tableau 2-3.*

En premier, le bouilleur est rempli avec la charge et chauffé sans alimentation en tiers corps à taux de reflux infini (*Etape 1*). A la fin de cette étape, la composition en tête de la colonne est proche de la composition azéotrope sur l'arête A/B et la composition du bouilleur reste proche de la composition de la charge initiale. Si on suppose un nombre de plateaux infini et une rétention nulle, ces compositions sont même identiques à l'azéotrope et à la composition de la charge.

Un taux de reflux infini est appliqué dans l'*Etape 2*, l'étape d'alimentation du tiers corps pur en continu dans la colonne. Au cours de cette étape, le profil de composition extractive - caractéristique de la distillation extractive - se forme dans la colonne (*Figure 2-5.*) et la composition du bouilleur se déplace de la composition de la charge en direction de la composition de l'alimentation en tiers corps, ici E pur.

Après avoir obtenu la composition désirée dans la tête de la colonne, le soutirage du distillat commence dans l'*Etape 3*. L'alimentation continue en tiers corps maintient la composition du plateau d'alimentation proche de SN_{Extr} , et garantit d'obtenir la composition du distillat appropriée grâce au profil de rectification (*Figure 2-7.*).

L'*Etape 3* finit quand, soit le constituant A est éliminé du bouilleur, soit une frontière de la région faisable dépendant du taux de reflux est atteinte. Dans ce dernier cas, une coupe intermédiaire doit être intégré entre les *Etapes 3* et *5* pour soutirer le reste du composant A du système.

Dans l'*Etape 5*, le mélange binaire B/E restant dans le bouilleur à la fin de l'*Etape 4* est séparé sans introduction de tiers corps, par distillation conventionnelle. Le profil de composition de la colonne permet d'obtenir le constituant E pur au distillat, et le chemin de composition du bouilleur se déplace vers B sur la ligne B/E .

Tableau 2-3. BED-I : Etapes opératoires. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

	Az. minimal, tiers corps intermédiaire	BED-I
1 ^{ère} étape	Chauffage jusqu'à l'état stationnaire	$R=\infty$; $F=0$
2 ^{ème} étape	Purification	$R=\infty$; $F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage du 1 ^{er} produit (A)	$R<\infty$; $F>0$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire si nécessaire	$R<\infty$; $F=0$
5 ^{ème} étape	Régénération du tiers corps (E), 2 ^{ème} produit dans le résidu (B)	$R<\infty$; $F=0$

2.2.2.4.7 BED-I : Vérification du procédé par simulation

La vérification de la faisabilité est exécutée par des calculs rigoureux avec ChemCAD.

L'évolution des fractions molaires d'une simulation est présentée sur la Figure 2-8. La simulation a été faite avec les paramètres opératoires suivants : $R=11$ (Etape 3) ; $R=5$ (Etape 5) ; $F/V=0,2$; $N=40$; $N_F=21$; $h-up=10 \text{ cm}^3/\text{plateau théorique}$; $Ch=300 \text{ mol}$; $x_{Ch}=[0,5; 0,5; 0]$; $Q=2 \text{ kW}$; $F=40 \text{ mol/h}$; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$; $T_F=T_{\text{ébu}}$. Le chemin de composition du bouilleur avec trois profils de composition de colonne (à $t_1=1,55 \text{ h}$, $t_2=3,65 \text{ h}$ et à $t_3=6,5 \text{ h}$) sont vus sur la Figure 2-8.

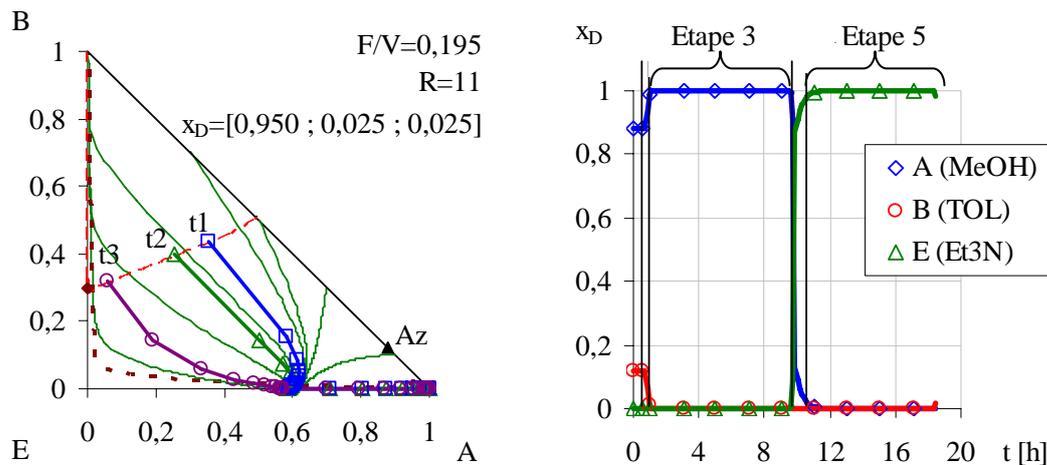


Figure 2-8. BED-I : Résultats de la simulation. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. $R=11$ (Etape 3) ; $R=5$ (étape 5) ; $F/V=0,2$; $N=40$; $N_F=21$; $h-up=10 \text{ cm}^3/\text{plateau théorique}$; $Ch=300 \text{ mol}$; $x_{Ch}=[0,5; 0,5; 0]$; $Q=2 \text{ kW}$; $F=40 \text{ mol/h}$; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$; $T_F=T_{\text{ébu}}$.

Les résultats concordent bien avec les profils estimés. Seul le profil de rectification simulé sur la Figure 2-8. s'arrête plus près du composant A. Cette situation vient des spécifications différentes entre les calculs d'une diagramme de profil de composition et les simulations (Au cours de la simulation la pureté du distillat n'est pas fixée.).

A la suite de la séparation, 95 % du composant A est régénéré avec une pureté de $x_{p,A}=[0,994 ; 0,001 ; 0,005]$; 84 % du composant B est régénéré avec une pureté de $x_{p,B}=[0 ; 0,95029 ;$

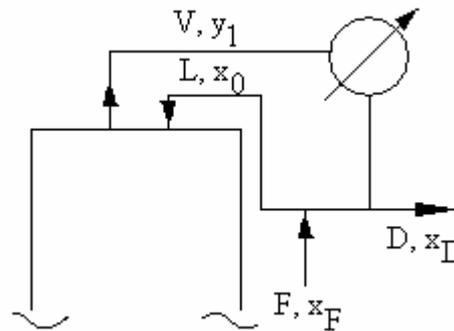
0,0471] ; et 98 % du composant *E* est régénéré avec une pureté de $x_{p,E}=[0,0152 ; 0,0294 ; 0,95054]$.

2.2.2.5 Etude de la séparation dans une section extractive seule (Az T_{Min} + *E* (I), cas *BED-T*)

Si le tiers corps est alimenté en continu en tête de la colonne, il n'y a qu'une seule section extractive dans la colonne (voir la *Figure 1-10*). Parce que le tiers corps est introduit dans le système au même niveau que le reflux de la colonne, le point initial des profils liquides ne sera plus la composition du reflux, égale à celle du distillat fixée, mais sera une nouvelle composition x_0 , résultant du bilan matière (*Figure 2-9*. et *Equation 2.1*) :

$$x_0 = \frac{\dot{F}x_F + (\dot{V}y_1 - \dot{D}x_D)}{\dot{L}} \quad (2.1)$$

En général, plus il y a de tiers corps ajouté au système, meilleure est la séparation *A/B*. Mais, il faut veiller à ne pas contaminer le distillat avec le tiers corps.



*Figure 2-9. BED-T : Les courants présents en tête de la colonne. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal *A/B* avec un tiers corps intermédiaire *E*.*

2.2.2.5.1 *BED-T* : Etude de faisabilité pour un objectif de 95% de *A* au distillat

La région faisable de la séparation dans une seule section extractive se compose des profils de composition extractive possibles, notamment ceux qui arrivent au distillat prédéterminé.

La *Figure 2-10*. montre que le distillat fixé à 95 mol% de méthanol est accessible à partir d'une très petite région du triangle de composition à taux de reflux infini. Cette région n'est pas accessible à partir de l'azéotrope avec un ajout du tiers corps. Le changement du taux de reflux ne rend pas le processus faisable comme le montre la *Figure 2-10*. Il faut changer la composition du distillat souhaitée pour espérer d'avoir des résultats plus prometteurs.

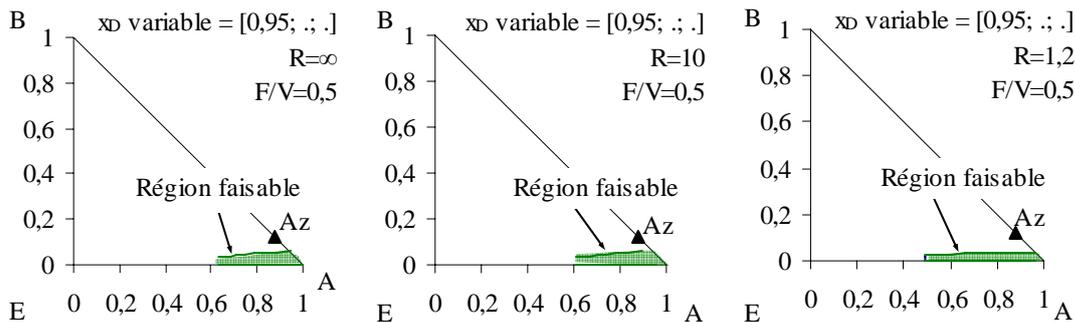


Figure 2-10. BED-T : Changement de la région faisable à l'effet du taux de reflux ; $x_D = [0,950; .; .]$. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E..

2.2.2.5.2 BED-T : Changement de l'objectif du distillat

Si l'on change l'objectif au distillat en souhaitant obtenir moins de 0,1 mol% de B dans le distillat, la région faisable devient plus favorable (Figure 2-11.).

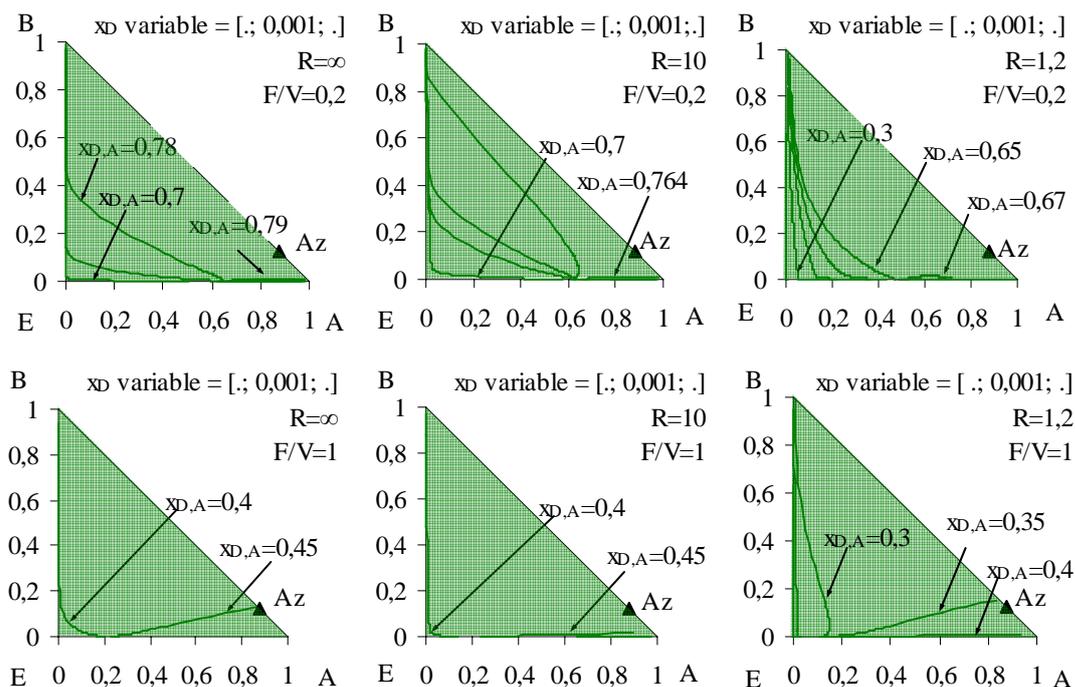


Figure 2-11. BED-T : Changement de la région faisable et la pureté du distillat à l'effet de R et F/V. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

La séparation est faisable jusqu'à ce que la composition du bouilleur arrive à la frontière de la région faisable, qui coïncide presque avec le côté du triangle B/E. Parce que le nœud stable extractif SN_{extr} est situé en dehors de l'espace des compositions sous l'arête A/E, la séparation est réalisée avec un nombre de plateaux fini dans la colonne. Un taux de reflux élevé et un rapport

d'alimentation bas sont favorables en ce qui concerne la pureté du distillat ($x_{D,A} \approx 0,7-0,79$ à $R=\infty$ et $F/V=0,2$) (Figure 2-11.).

2.2.2.5.3 **BED-T : Etapes opératoires du procédé**

Les étapes opératoires de la séparation peuvent être estimées à partir des diagrammes de profils de composition. Elles sont presque identiques à celles quand il y a deux sections dans la colonne. Mais comme on a changé l'objectif de distillat en privilégiant $x_{D,B} < 0,001$, il y a néanmoins une étape supplémentaire à la fin du processus pour la séparation de A/E, le distillat produit de l'Etape 3. Les étapes opératoires sont résumées dans le *Tableau 2-4*.

Tableau 2-4. BED-T : Etapes opératoires. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

	Az. minimal, tiers corps intermédiaire	BED-T
1 ^{ère} étape	Chauffage jusqu'à l'état stationnaire	$R=\infty$; $F=0$
2 ^{ème} étape	Purification	$R=\infty$; $F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage du 1er produit (A)	$R<\infty$; $F>0$
4 ^{ème} étape	Régénération du tiers corps (E) 2ème produit dans le résidu (B)	$R<\infty$; $F=0$
5 ^{ème} étape	Séparation (A/E), production (A)	$R<\infty$; $F=0$

2.2.2.5.4 **BED-T : Vérification du procédé par simulation**

Une simulation est exécutée avec *Chemcad* (Figure 2-12.) pour vérifier si l'analyse des diagrammes de profils de composition pour les spécifications : $R=10$ (Etape 3) ; $R=5$ (Etape 4) ; $F/V=0,2$; $N=40$; $N_F=2$ (premier plateau théorique) ; $h-up=10$ cm³/plateau théorique ; $Ch=300$ mol ; $x_{Ch}=[0,879; 0,121; 0]$; $Q=2$ kW ; $F=40$ mol/h ; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$ $T_F=T_{ébu}$. Le chemin de composition du bouilleur et trois profils de composition de la colonne ($t_1=0,88$ h ; $t_2=2,47$ h ; $t_3=6,19$ h) sont visibles sur la *Figure 2-12*.

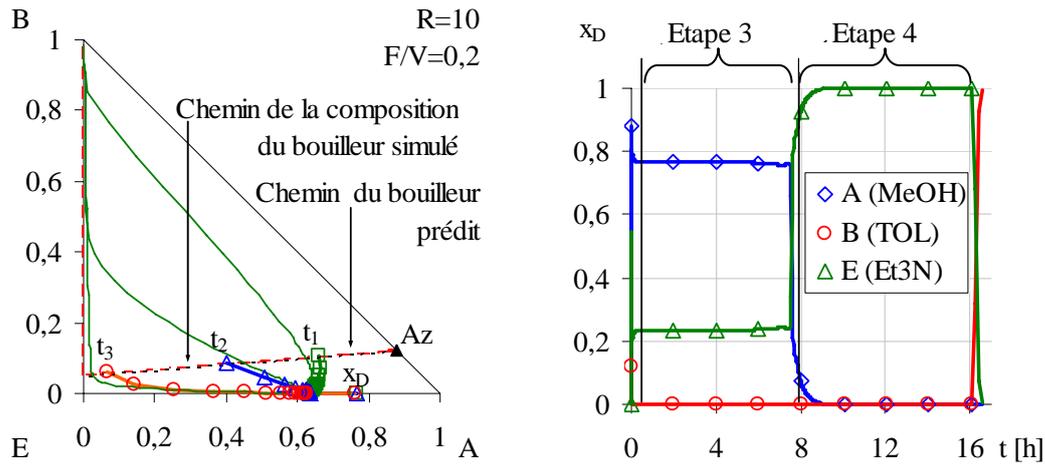


Figure 2-12. BED-T : Résultat de la simulation. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. $R=10$ (Etape 3) ; $R=5$ (Etape 4) ; $F/V=0,2$; $N=40$; $N_F=2$ (premier plateau théorique) ; $h-up=10 \text{ cm}^3/\text{plateau}$; $Ch=300 \text{ mol}$; $x_{Ch}=[0,879; 0,121; 0]$; $Q=2 \text{ kW}$; $F=40 \text{ mol/h}$; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$; $T_F=T_{ébu}$.

Les résultats sont bien en accord avec les profils de composition de la colonne estimés. A la fin de la séparation, 99,8 % du composant A est régénéré avec une pureté de $x_p=[0,6693 ; 6,83E-7 ; 0,3307]$; 99,99 % du composant B est régénéré avec une pureté de $x_p=[6,54E-3 ; 0,7036 ; 0,2899]$; et 84,1 % du composant E est régénéré avec une pureté de $x_p=[2,51E-4 ; 1,54E-8 ; 0,9998]$.

2.2.3. Etudes paramétriques par simulation (Az T_{Min} + E (I))

Les six tableaux suivants (Tableau 2-5., Tableau 2-6., Tableau 2-7., Tableau 2-8., Tableau 2-9., Tableau 2-10.) montrent les résultats de l'étude paramétrique qui permet d'avoir un résultat plus précis en ce qui concerne l'effet du taux de reflux, rapport d'alimentation, nombre de plateaux dans les sections et la retenue de la colonne. La colonne A/B indique le taux de séparation des constituants A et B dans le produit (A/B) ; ainsi que la composition molaire du produit ($x_{p,A}$; $x_{p,B}$; $x_{p,E}$) à la fin de l'Etape 3 de soutirage du distillat est marquée dans les tableaux.

La configuration de base des paramètres opératoires est la suivante : $N_{Ext}=9$; $N_{Rect}=11$; $Q=2 \text{ kW}$; $F=120 \text{ mol/h}$ ($F/V \approx 0,57$) ; $T_F=T_{ébu}$; $R=5$; $h-up=10 \text{ cm}^3/\text{plateau théorique}$. La charge est $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300 \text{ mol}$. Si une configuration des paramètres s'est révélée meilleure que celle-ci, elle est appliquée dans les études suivantes. Le rendement de 95 mol% du composant A est le but de chaque simulation.

L'effet du taux de reflux est indiqué sur le *Tableau 2-5*. En augmentant le taux de reflux, le temps d'opération augmente et le contenu du distillat en tiers corps baisse. Le taux de séparation est toujours très bon et meilleur à un taux de reflux plus bas. Le taux de séparation A/B est plus favorable quand un taux de reflux plus bas est appliqué. A fort taux de reflux les taux de séparation et la composition du produit changent peu. $R=11$ s'est révélé un taux de reflux approprié ($x_P=[0,8885 ; 1,8^E-4 ; 0,1113]$), donc les études suivantes sont exécutées avec cette valeur de taux de reflux.

Tableau 2-5. Effet du taux de reflux sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A} ; x_{P,B} ; x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $N_{Extr}=9 ; N_{Rect}=11 ; Q=2 \text{ kW} ; F=120 \text{ mol/h}$ ($F/V \approx 0,57$) ; $T_F=T_{ebu}$; $h-up=10 \text{ cm}^3/\text{plateau}$; $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300 \text{ mol}$.

R [-]	t [h]	A/B	$x_{P,A}$ [mol/mol]	$x_{P,B}$ [mol/mol]	$x_{P,E}$ [mol/mol]
2	3,8	5652,8	5,383E-01	9,523E-05	4,616E-01
4	4,7	5053,5	7,470E-01	1,478E-04	2,528E-01
6	5,15	4920,1	8,200E-01	1,667E-04	1,798E-01
8	5,9	4867,9	8,389E-01	1,723E-04	1,609E-01
10	8,75	4727,3	8,847E-01	1,871E-04	1,151E-01
11	9,5	4714,5	8,885E-01	1,885E-04	1,113E-01
12	10,25	4705,2	8,917E-01	1,895E-04	1,081E-01
14	11,75	4694,0	8,967E-01	1,910E-04	1,031E-01

L'effet du débit d'alimentation à une puissance constante est présenté dans le *Tableau 2-6*. La séparation ne peut pas être atteinte sans alimentation en tiers corps. Le temps d'opération a une valeur minimale en fonction du débit d'alimentation vers $F \sim 40$ à 60 mol/h . A l'augmentation du débit d'alimentation, il y a un intervalle où la concentration du tiers corps dans le distillat n'est pas trop haute et le taux de séparation reste assez élevé. C'est aussi en accord avec les conséquences des diagrammes de profil, qui montrent bien le mouvement du nœud stable (voir la *Figure 2-5*). $F=80 \text{ mol/h}$ ($F/V \approx 0,38$) est un bon débit de tiers corps en ce qui concerne la pureté du produit. Un débit optimal peut être déterminé par rapport à la pureté du produit.

Tableau 2-6. Effet du débit d'alimentation sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A} ; x_{P,B} ; x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11 ; N_{Extr}=9 ; N_{Rect}=11 ; Q=2 \text{ kW} ; T_F=T_{ebu}$; $h-up=10 \text{ cm}^3/\text{plateau}$; $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300 \text{ mol}$.

F [mol/h]	t [h]	A/B	$x_{P,A}$ [mol/mol]	$x_{P,B}$ [mol/mol]	$x_{P,E}$ [mol/mol]
0	9,65	7,3	8,789E-01	1,211E-01	3,558E-12
20	9,05	14,2	9,337E-01	6,595E-02	3,381E-04
40	8,6	121,2	9,903E-01	8,173E-03	1,547E-03
60	8,6	719,4	9,930E-01	1,380E-03	5,621E-03
80	8,75	2109,9	9,713E-01	4,604E-04	2,822E-02
100	9,05	3598,3	9,357E-01	2,600E-04	6,405E-02
120	9,5	4714,5	8,885E-01	1,885E-04	1,113E-01
140	10,1	5655,3	8,325E-01	1,472E-04	1,674E-01

L'effet de la localisation de l'alimentation est présenté dans le *Tableau 2-7*. Le changement de l'emplacement de l'alimentation en tiers corps n'a pas un effet visible sur le temps d'opération, seulement la concentration du distillat plus faible en composant A augmente le temps opératoire nécessaire. La localisation de l'alimentation a une influence significative sur le taux de séparation. Si la longueur de la section de rectification est plus petite, alors plus de tiers corps est obtenu dans le distillat. Mais, cette quantité du tiers corps cause une meilleure séparation entre les deux constituants azéotropiques A et B. Un plateau d'alimentation optimal existe par rapport à la pureté du produit.

Tableau 2-7. Effet de la location de plateau d'alimentation sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N=20$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{ebu}$; $h-up=10$ cm³/plateau ; $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol.

N_F [-]	t [h]	A/B	$x_{P,A}$ [mol/mol]	$x_{P,B}$ [mol/mol]	$x_{P,E}$ [mol/mol]
6	9,35	618503,7	9,010E-01	1,457E-06	9,897E-02
8	9,05	116677,8	9,395E-01	8,052E-06	6,048E-02
10	8,75	10670,7	9,673E-01	9,065E-05	3,263E-02
12	8,75	2109,9	9,713E-01	4,604E-04	2,822E-02
14	8,75	591,2	9,729E-01	1,646E-03	2,550E-02
16	8,75	145,8	9,719E-01	6,665E-03	2,144E-02

Le nombre des plateaux de rectification n'a pas un effet significatif sur le temps opératoire au-dessus d'une certaine valeur ($N_{Rect}>10$) et à un nombre de plateaux extractif constant ($N_{Ext}=15$) (*Tableau 2-8*). La raison est qu'un distillat plus riche en composant A peut être produit avec une colonne contenant plus de plateaux théoriques dans la section de rectification. Le taux de séparation diminue en même temps, car la composition du distillat (la fin du profil de rectification) se déplace vers la haute en augmentant la longueur de la section de rectification (*Figure 2-4*). La composition du distillat se déplace vers la haute sur le diagramme (devient plus riche en constituant B), car le nombre de plateaux théoriques n'est pas suffisant pour atteindre le nœud stable se situant sur le côté du triangle avec le profil de composition extractive et pour que ce profil croise un profil de rectification qui se trouve à l'intérieur du triangle. A la base de ces résultats, $N_{Rect}=20$ est appliqué dans les études suivantes pour être bien sûr que la longueur de la section de rectification est suffisante.

Tableau 2-8. Effet de la section de rectification sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N_{\text{Extr}}=15$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm³/plateau ; $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol .

N_{Rect} [-]	t [h]	A/B	$x_{P,A}$ [mol/mol]	$x_{P,B}$ [mol/mol]	$x_{P,E}$ [mol/mol]
1	13,55	60050,8	4,480E-01	7,461E-06	5,519E-01
3	11,6	1003206,3	7,149E-01	7,127E-07	2,851E-01
4	10,55	1223067,8	7,951E-01	6,500E-07	2,049E-01
5	9,8	1042576,0	8,580E-01	8,230E-07	1,420E-01
7	9,2	375595,1	9,224E-01	2,456E-06	7,756E-02
10	8,9	17213,7	9,583E-01	5,567E-05	4,165E-02
12	8,75	3783,2	9,725E-01	2,571E-04	2,722E-02
15	8,75	1384,2	9,759E-01	7,050E-04	2,343E-02
20	8,6	739,6	9,883E-01	1,338E-03	1,036E-02

Le nombre des plateaux extractifs n'a pas un effet significatif sur la séparation à une section de rectification constante ($N_{\text{Rect}}=20$) (Tableau 2-9.) au-dessus d'une certaine valeur ($N_{\text{Extr}}>17$). Quand peu de plateaux extractifs sont appliqués, le tiers corps ne peut pas séparer assez bien l'azéotrope. En augmentant N_{Extr} la composition du plateau d'alimentation approche de SN_{Extr} . Une fois qu'il arrive dans le voisinage de SN_{Extr} , la composition ne change plus considérablement. Un nombre de plateaux extractifs optimal peut être déterminé. Cela se voit sur le diagramme de profil de composition extractive aussi (Figure 2-4.).

Tableau 2-9. Effet du nombre de plateaux de la section extractive sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). $R=11$; $N_{\text{Rect}}=20$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{\text{ébu}}$; $h\text{-up}=10$ cm³/plateau ; $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol .

N_{Extr} [-]	t [h]	A/B	$x_{P,A}$ [mol/mol]	$x_{P,B}$ [mol/mol]	$x_{P,E}$ [mol/mol]
3	8,9	74,2	9,601E-01	1,295E-02	2,694E-02
6	8,75	413,6	9,758E-01	2,359E-03	2,187E-02
8	8,6	564,5	9,890E-01	1,752E-03	9,245E-03
10	8,6	626,4	9,895E-01	1,580E-03	8,939E-03
13	8,6	737,3	9,881E-01	1,340E-03	1,057E-02
15	8,6	739,6	9,883E-01	1,338E-03	1,036E-02
17	8,6	740,6	9,885E-01	1,335E-03	1,013E-02
20	8,6	740,8	9,889E-01	1,335E-03	9,777E-03
23	8,6	741,1	9,892E-01	1,335E-03	9,429E-03

L'effet de la rétention sur les plateaux est rapporté dans le Tableau 2-10. Elle influence le taux de séparation à travers la concentration de B dans le distillat. Plus petite est la quantité de la retenue, plus bas est la concentration de B dans le distillat. Parce que le B est le constituant le plus lourd dans le système, il s'accumule dans la phase liquide plus longtemps. Le contenu de A dans le distillat a une valeur maximale à $h\text{-up}=20$ cm³/plateau théorique. C'est quand la concentration du tiers corps n'est pas trop élevée et la concentration de B n'est pas encore élevée.

Tableau 2-10. Effet de la rétention des plateaux théoriques sur le taux de séparation (A/B) ; et sur la composition molaire du produit ($x_{P,A}$; $x_{P,B}$; $x_{P,E}$). Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire (E). Configuration BED-T. $R=11$; $N_{Rect}=20$; $N_{Extr}=20$; $Q=2$ kW ; $F=80$ mol/h ; $T_F=T_{ébu}$; $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$; $Ch=300$ mol .

h-up [cm ³]	t [h]	A/B	$x_{P,A}$ [mol/mol]	$x_{P,B}$ [mol/mol]	$x_{P,E}$ [mol/mol]
1	8,9	12239,6	9,565E-01	7,815E-05	4,346E-02
10	8,6	740,8	9,889E-01	1,335E-03	9,777E-03
20	8,6	327,7	9,955E-01	3,038E-03	1,442E-03
30	8,6	207,0	9,945E-01	4,879E-03	6,550E-04
40	8,6	145,8	9,927E-01	6,807E-03	4,639E-04
50	8,6	112,5	9,907E-01	8,803E-03	4,521E-04

L'analyse du procédé par simulation permet d'obtenir des résultats plus précis, comme on l'a vu ; les paramètres optimaux peuvent également être déterminés. Grâce à l'analyse de faisabilité le temps de calcul peut être diminué.

2.2.4. Validation expérimentale (Az T_{Min} + E (I))

Une expérience a été exécutée pour la vérification de la faisabilité de la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle minimal en distillation extractive discontinue avec un tiers corps intermédiaire.

Le mélange choisi pour l'expérience est l'acétate de méthyle / cyclohexane - qui forme un azéotrope à T_{Min} – le tiers corps est le tétrachlorure de carbone du point de bulle intermédiaire. L'analyse de faisabilité du système a déjà été publiée par *Rev et al., 2003* et un taux de reflux $R=10$ et un rapport d'alimentation $F/V=0,5$ ont été choisis comme paramètres opératoires pour la validation.

Pour prouver la faisabilité de la séparation il est suffisant de montrer que le chemin du distillat traverse la ligne d'univolatilité pendant la 2^{ème} étape du processus (la composition du distillat appropriée évolue en tête de la colonne).

2.2.4.1 Description du pilote expérimental

Une colonne en verre de 5 cm de diamètre et de 2 m de hauteur est utilisée pour réaliser la séparation. Les deux tiers inférieurs de la colonne contiennent un garnissage structuré et le tiers supérieur un garnissage vrac (Le nombre d'étages théoriques est évalué à $N=16$ par une expérience avec le même mélange *MeAc / CH* à taux de reflux infini.). L'alimentation *E* est effectuée entre les deux tronçons de la colonne. Le bouilleur en verre a une capacité d'un litre, équipé d'un thermomètre et d'un système de prise d'échantillons. Un bain d'huile thermostaté chauffe le bouilleur (*Figure 2-13.*). L'appareil est équipé avec un condenseur couplé avec une tête

de reflux installée sur la colonne. Le reflux est contrôlé par un timer commandant la position du pointeau magnétique de la tête de reflux.

Le produit chimique cyclohexane ($\geq 99,5\%$) provient de *REANAL*, l'acétate de méthyle ($\geq 99\%$) et le tétrachlorure de carbone ($\geq 99,8\%$) de *MERCK*.

Les compositions pendant les expériences sont déterminées par un chromatographe à gaz de *PerkinElmer AutoSystem XL* équipé d'un catharomètre. La colonne d'analyse de 2 m est remplie avec des particules couvertes de *PEG 1540*. L'erreur relative des mesures est à peu près de 5 %.

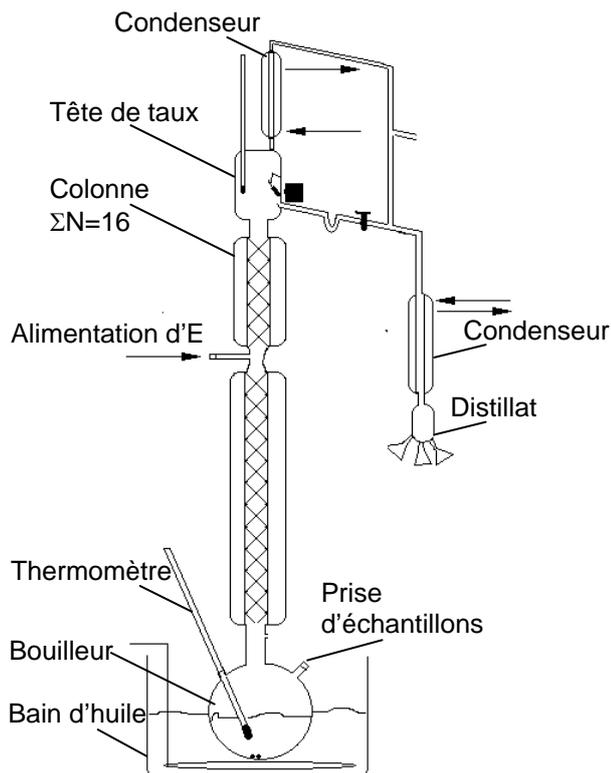


Figure 2-13. *BED-I* : Schéma de l'installation pilote. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. Vérification du procédé par expérimentation.

2.2.4.2 Expérience

Suivant les étapes opératoires prédéterminées (voir *Tableau 2-3.*), le bouilleur est rempli avec la charge d'une composition de $x_{Ch}=[0,5 ; 0,5 ; 0]$ et est chauffé jusqu'au point d'ébullition (1^{ère} étape). La composition en tête de la colonne à taux de reflux infini est $x_D (R=\infty)=[0,757 ; 0,245 ; 0]$ qui est proche de celle de l'azéotrope (Le nombre d'étages théoriques dans la colonne n'est pas suffisant pour obtenir l'azéotrope $x_{Az}=[0,770 ; 0,230 ; 0]$ en tête.), donc la composition se trouve sur le côté gauche de la courbe d'univolatilité.

Pour avancer l'expérience et pour réduire l'effet de la rétention, la 2^{ème} étape de la séparation est faite à taux de reflux fini ($R=10$). Le chemin de la composition du distillat est montré sur la Figure 2-14 avec les résultats de l'analyse des échantillons prises au cours de l'expérimentation.

On voit clairement que la composition du distillat surmonte la courbe d'univolatilité et elle approche au sommet A ce qui prouve la faisabilité du processus. La pureté maximale à la fin de l'expérimentation est $x_{D,Max}=[0,864 ; 0,067 ; 0,069]$. Malheureusement, le nombre d'étages théoriques n'est pas suffisant pour obtenir un produit plus riche en A.

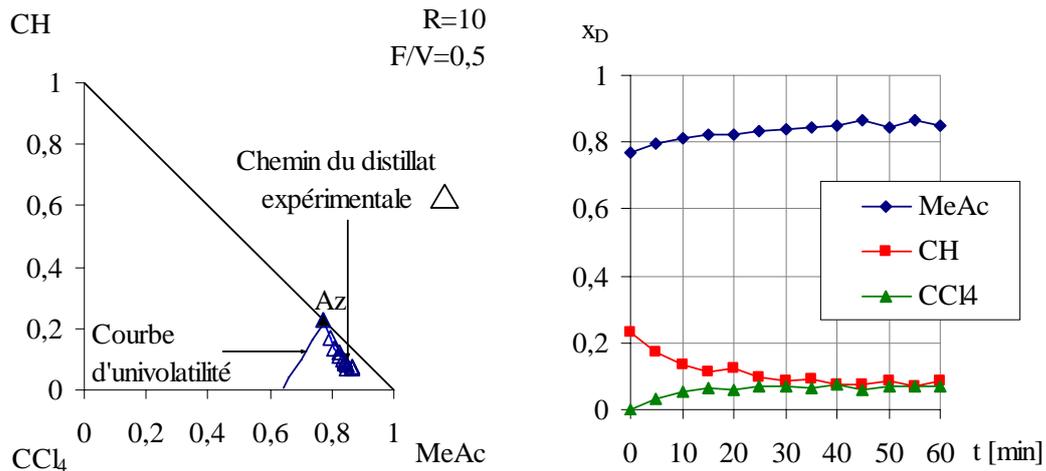


Figure 2-14. BED-I : Chemin du distillat au cours de la séparation qui montre la faisabilité.
Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E. Vérification du procédé par expérimentation.

Suivant l'expérimentation une simulation a été réalisée (voir la Figure 2-15.). La simulation a été fait avec les paramètres opératoires suivants : $R=10$; $F/V=0,5$; $N=16$; $N_f=8$; $Ch=1$; $x_{Ch}=[0,5; 0,5; 0]$; $Q=1,5$ kW ; $F=85$ mol/h ; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$; $T_F=T_{ébu}$; $h-up=1,2^E-5$ m³/plateau.

La Figure 2-15. montre le chemin de la composition du distillat de l'expérience (marqué Δ) et de la simulation suivant l'expérimentation (marqué $-$), ainsi que le chemin du bouilleur simulé au cours de la séparation. On constate que les deux chemins de la composition du distillat s'accordent bien et ils se trouvent de l'autre côté de la courbe d'univolatilité que le chemin du bouilleur qui prouve la faisabilité de la séparation.

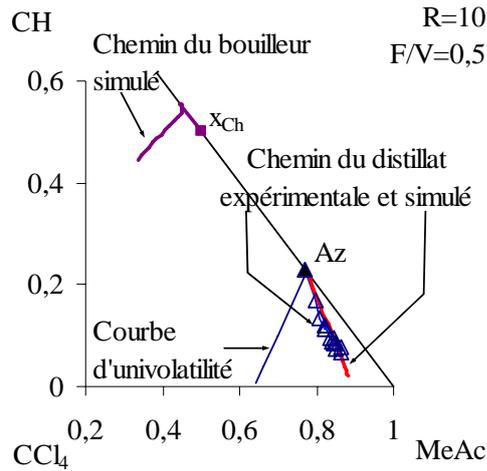


Figure 2-15. BED-I : Résultats de la simulation de l'expérience. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E.

2.3. Analyse de faisabilité généralisée

2.3.1. Algorithme pour l'analyse de faisabilité

A partir de l'étude présentée comme exemple dans le *Chapitre 2.2* et aussi de l'analyse du système acétate de méthyle / cyclohexane / tétrachlorure de carbone publiée dans notre article (*Rev et al., 2003*) on peut généraliser l'analyse de faisabilité de la séparation dans une colonne de rectification en distillation extractive discontinue des systèmes homogènes où il existe un azéotrope de point de bulle minimal entre les constituants le plus léger et le plus lourd, et où il y a un constituant intermédiaire comme troisième corps qui ne forme pas d'azéotrope, ni deux phases liquide-liquide avec les autres constituants et qui ne change pas l'ordre de volatilité dans le système. Un tel algorithme général est présenté sous forme d'organigramme (*Figure 2-16. et Figure 2-17.*).

Les algorithmes peuvent aussi être appliqués dans de nombreux cas semblables aussi.

La détermination du constituant sortant de la colonne en premier comme produit est une étape importante qui est discutée en détail dans le *Chapitre 2.3.2.*

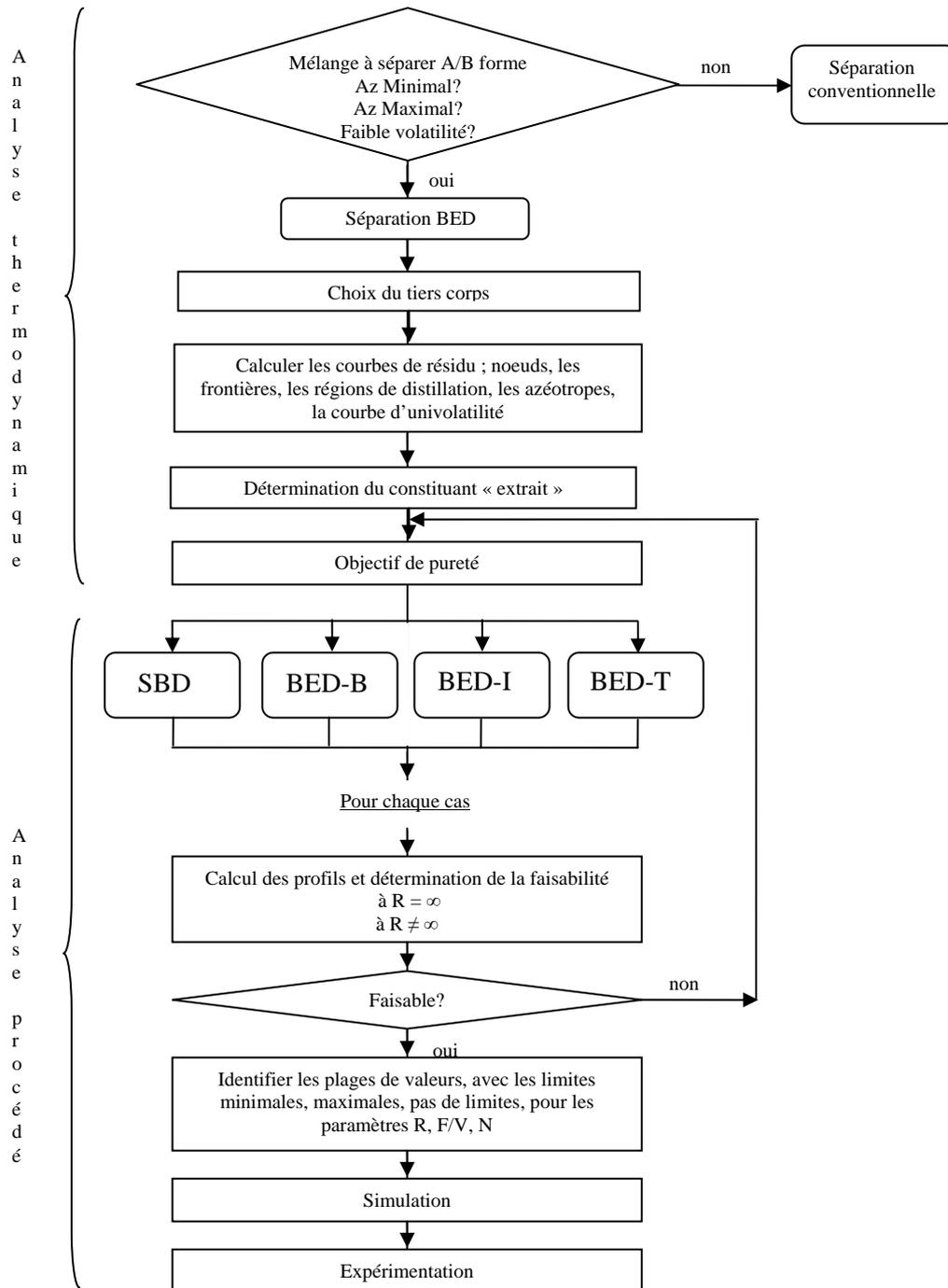
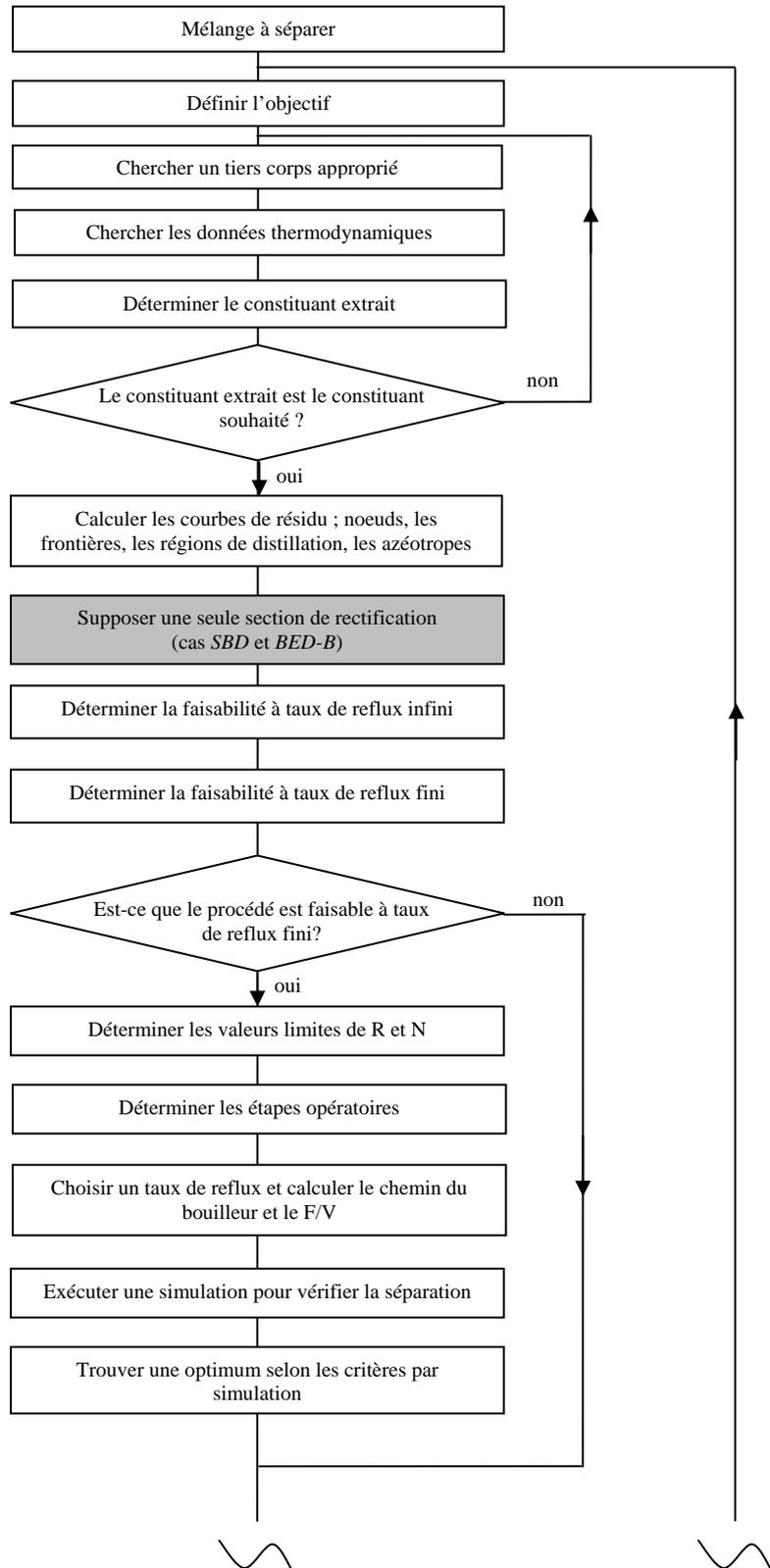
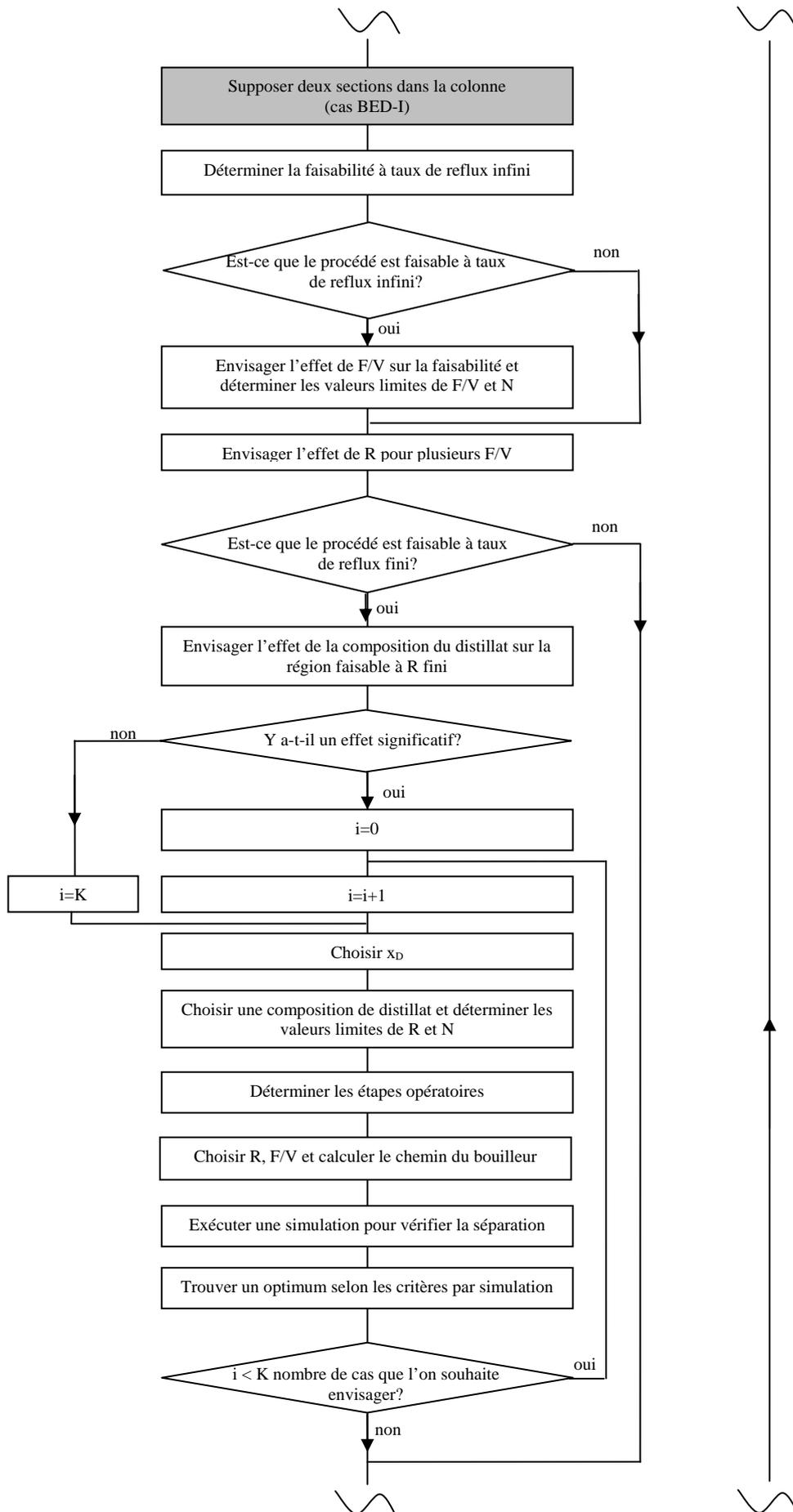


Figure 2-16. Organigramme pour l'analyse. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive discontinue.





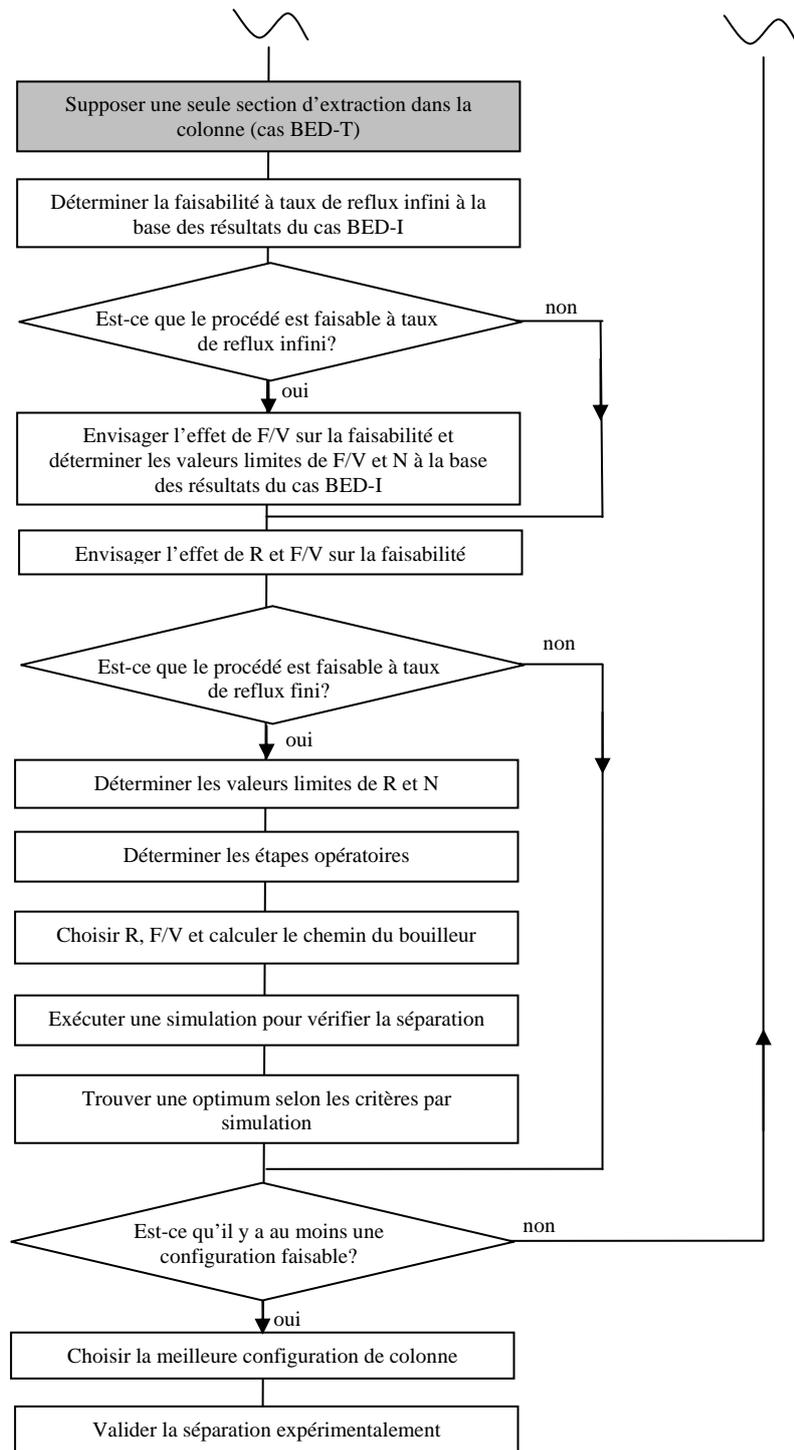


Figure 2-17. Organigramme détaillée pour l'analyse de procédé. Séparation du mélange azéotropique de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive.

2.3.2. Détermination du constituant « extrait »

Selon *Rodríguez-Donis et al., 2003* : « Dans tous les procédés de distillation extractive dans une colonne de rectification, le constituant « extrait » - à savoir le constituant qui peut être obtenu dans le produit en premier - est celui pour lequel la courbe d'univolatilité α_{AB} atteint le côté avec le tiers corps ». Cela veut dire que si la courbe univolatilité arrive au côté A/E d'un système A/B/E, on obtient A dans le distillat (par exemple : eau / acétonitrile / hexylamine) ; si la courbe univolatilité arrive au côté B/E d'un système A/B/E, on obtient B dans le distillat (par exemple : eau / acétonitrile / acétate de butyle), voir les *Figures 2-18. et 2-19.*

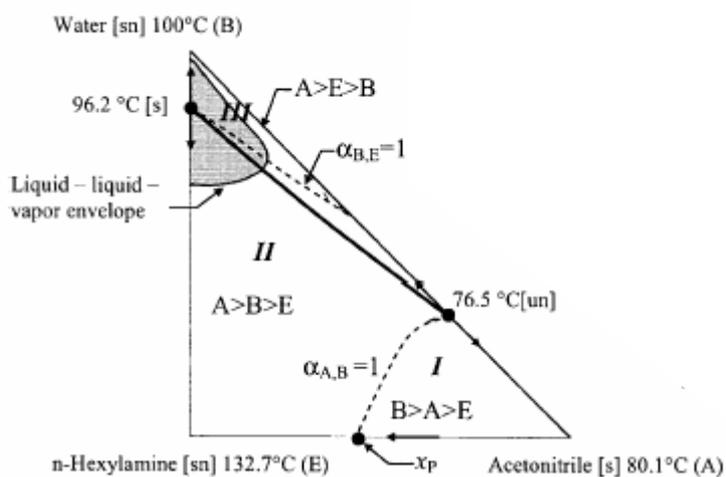


Figure 2-18. Courbes d'univolatilité dans le système acétonitrile / eau / hexylamine – extrait de l'article *Rodríguez-Donis et al., 2003*. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive.

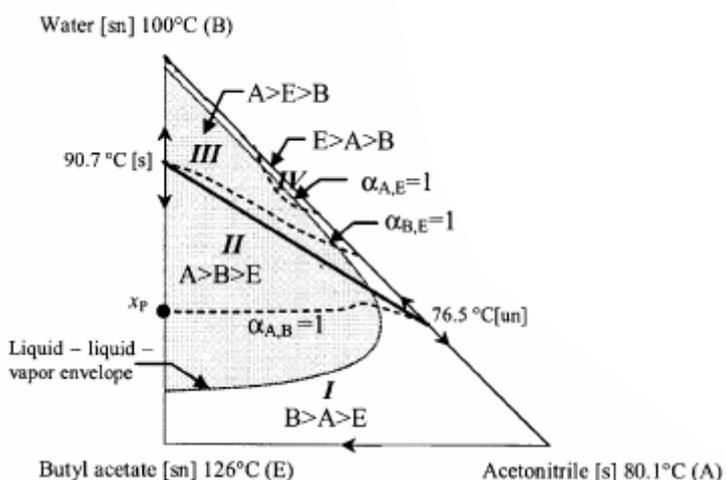


Figure 2-19. Courbes d'univolatilité dans le système acétonitrile / eau / acétate de butyle – extrait de l'article *Rodríguez-Donis et al., 2003*. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps lourd E par distillation extractive.

Même Laroche *et al.*, 1992 n'ont pas envisagé le cas où l'azéotrope du système a un point de bulle maximal. Pourtant, l'existence d'un tel azéotrope change l'hypothèse connue jusqu'à présent.

La Figure 2-20. représente un très bon exemple de séparation d'azéotrope à T_{Max} par distillation extractive discontinue, le système eau (A) / éthylène diamine (B) / méthanol (E) pour lequel la détermination du constituant extrait peut mieux se comprendre.

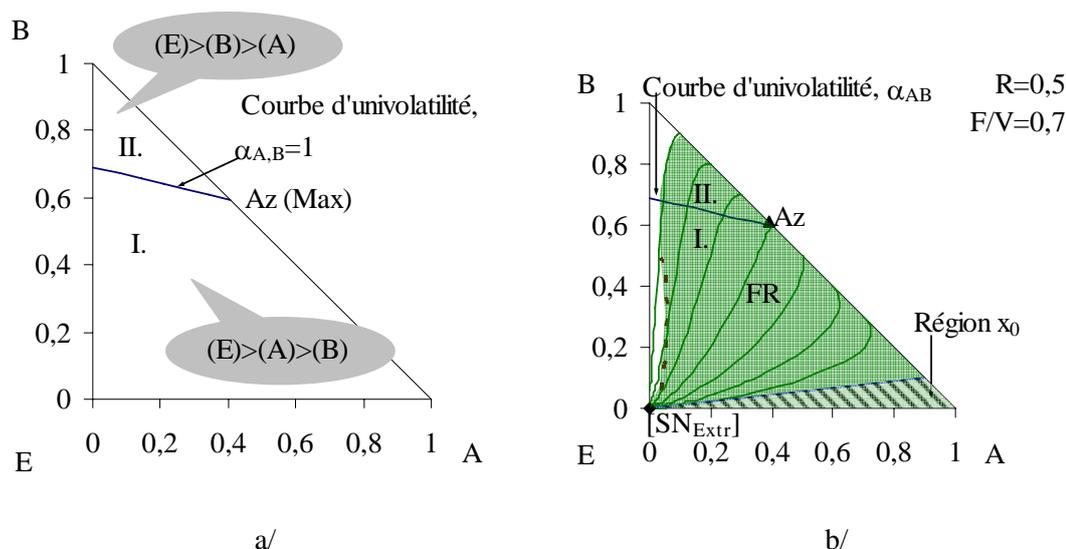


Figure 2-20. Détermination du constituant « extrait », a/ détermination de l'ordre volatilité et b/ un réseau de profils avec la région faisable pour le même mélange (eau (A) / éthylène diamine (B) / méthanol (E)). Séparation du mélange azéotrope de point de bulle maximal A/B avec un tiers corps léger E par distillation extractive.

La courbe d'univolatilité α_{AB} arrive au côté B/E, donc selon l'hypothèse classique, c'est le constituant B qui apparaît en tête de la colonne en premier à côté de E. Pourtant, les simulations montrent que c'est le A dilué en E qui est obtenu en premier par distillation extractive discontinue (Varga *et al.*, 2006). Ce produit peut être récupéré à partir des deux régions (Région I et II.) voir la Figure 2-21.

On pourrait dire alors que c'est la localisation du nœud stable des profils de composition extractive avec l'ordre de volatilité actuelle qui indique le constituant extrait. Mais il y a un cas théorique – voir la Figure 2-22. - où la courbe d'univolatilité arrive au côté B/E binaire et l'ordre de volatilité de la région où SN_{Extr} peut exister est le : $B > E > A$.

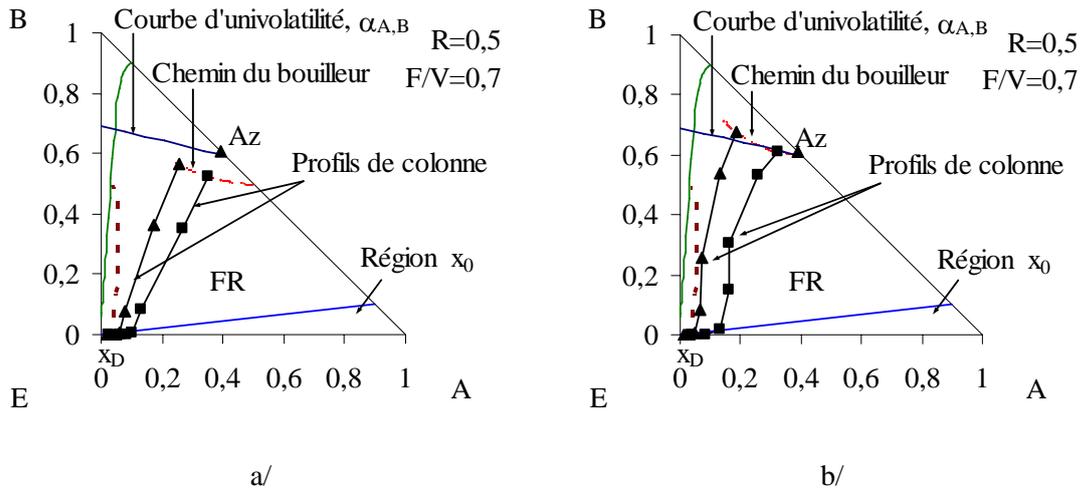


Figure 2-21. La composition du bouilleur se trouve a/ dans la Région I. et b/ dans la Région II. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle maximal A/B avec un tiers corps léger E par distillation extractive. Simulation du procédé BED-I.

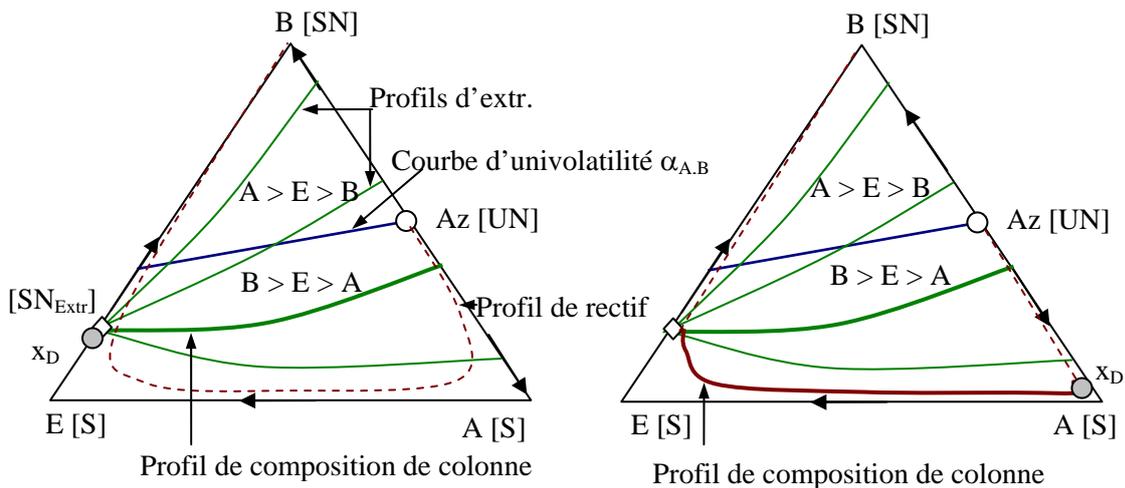


Figure 2-22. La détermination du constituant produit suivant la longueur de la section de rectification - si la courbe d'univolatilité arrive au côté A/B. Séparation du mélange azéotrope de point de bulle minimal A/B avec un tiers corps intermédiaire E par distillation extractive.

La connaissance de la courbe d'univolatilité peut simplifier le problème si le tiers corps est lourd ou intermédiaire et il y a une section extractive dans la colonne. Dans ces cas, il y a un nœud stable des profils de composition extractive dont la position se trouve entre le sommet tiers corps et le point où la courbe d'univolatilité approche ou touche un côté du triangle. Cela veut dire que tous les profils de composition extractive arrivent à ce nœud stable si le nombre d'étages théoriques est suffisant dans la section d'extraction ou approche ce point singulier dans le cas d'un nombre d'étages théoriques insuffisant dans la section d'extraction. A partir de cette composition, le profil de rectification conduit à la composition du distillat. Le profil de

rectification est une courbe de résidu dans le cas de taux de reflux infini, mais il faut faire attention, car sa courbure peut changer en diminuant le taux de reflux.

Si le tiers corps est un solvant léger, le nœud stable des profils de composition extractive est toujours le sommet du diagramme correspondant au tiers corps. Dans ce cas le produit est toujours dilué avec le tiers corps. La courbure du profil de rectification joue un rôle important, parce qu'elle détermine en fait la pureté du produit autant que la faisabilité de la distillation extractive discontinue par le taux de reflux (*Varga et al., 2006*).

S'il y a une seule section (soit extractive soit de rectification) dans la colonne, la détermination du constituant extrait est différente. Dans le cas d'une section extractive, le constituant extrait est celui où le nœud stable des profils de composition extractive se trouve. S'il n'y a qu'une section de rectification dans la colonne, seuls les profils de rectification peuvent montrer le constituant qui peut être obtenu en tête de la colonne – la composition où les profils de rectification arrivent à partir des compositions de la charge possibles.

2.4. Faisabilité et limitations des systèmes envisagés

Pour terminer notre recherche systématique et pour résumer tous les résultats obtenus, *Steger et al., 2005* ont publié les informations les plus importants concernant chaque système envisagé y compris leur comparaison. L'article donne un guide utile à la séparation des mélanges binaires homogènes azéotropiques et des mélanges à volatilité voisine (low alpha). Les étapes opératoires du processus, ainsi que les paramètres opératoires limitants sont déterminés et comparés pour chaque cas. Ces résultats peuvent être utilisés dans les autres problèmes de séparation analogues.

Dans cette mémoire seules les informations essentielles sont résumées, notamment :

- les articles écrits sur le sujet
- les mélanges envisagés
- Les étapes opératoires nécessaires pour la réalisation de la séparation
- les paramètres limitant concernant : le taux de reflux R ; le rapport d'alimentation F/V ; le nombre d'étages théoriques dans chaque section N_{Rect} et N_{Extr} .

Elles sont détaillées dans les trois tableaux suivants (*Tableau 2-11., Tableau 2-12., Tableau 2-13.*).

Tableau 2-11. Les articles plus importants concernant l'analyse de faisabilité. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER								
Tiers corps	lourd			intermédiaire		léger		
Mélange	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha
Serafimov classe	1.0-1a	1.0-2	0.0-1	1.0-1b	1.0-1b	1.0-2	1.0-1a	0.0-1
Ordre de volatilité	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B
ENVISAGE PAR								
	<i>Yatim, 1993</i>	<i>Lang et al., 2000a</i>	<i>Lang et al., 1994</i>	<i>Rev et al., 2003</i>	<i>Bernot et al., 1990</i>	<i>Hunek et al., 1989</i>	<i>Varga et al., 2006</i>	<i>Varga et al., 2006</i>
	<i>Lang et al., 1994</i>	<i>Lang et al., 2000b</i>		<i>Varga, 2003</i>	<i>Lelkes et al., 2002</i>	<i>Laroche et al., 1992</i>		
	<i>Lang et al., 1995</i>					<i>Lelkes, 1998</i>		
	<i>Lelkes, 1998</i>					<i>Lelkes et al., 1998b</i>		
	<i>Lelkes et al., 1998a</i>					<i>Lang et al., 1999</i>		
	<i>Lelkes et al., 1998b</i>					<i>Varga et al., 2006</i>		
	<i>Milani, 1999</i>							

Tableau 2-12. Mélanges envisagés concernant le sujet. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER								
Tiers corps	lourd			intermédiaire		léger		
Mélange	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha
Serafimov classe	1.0-1a	1.0-2	0.0-1	1.0-1b	1.0-1b	1.0-2	1.0-1a	0.0-1
Ordre de volatilité	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B
MELANGES ENVISAGES [A ; B ; E]								
	acétone méthanol eau	acétone chloroforme benzène	benzène toluène phénol	acétate de méthyle cyclohexane tétrachlorure de carbone	chloroforme acétate d'éthyle 2-chlorobutane	éthanol eau méthanol	eau éthylène diamine méthanol	chlorobenzène éthylbenzène 4-méthylheptane
	acétone méthanol isopropanol	acétone chloroforme toluène	heptane toluène phénol	méthanol toluène triéthylamine				
	acétone méthanol éthanol							
	acétone méthanol chlorobenzène							

Tableau 2-13. Etapes opératoires et paramètres limitants de la séparation. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER								
Tiers corps	lourd			intermédiaire		léger		
Mélange	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha
Serafimov classe	1.0-1a	1.0-2	0.0-1	1.0-1b	1.0-1b	1.0-2	1.0-1a	0.0-1
Ordre de volatilité	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B
ETAPES OPERATOIRES								
Préajout du tiers corps	-	-	-	-	nécessaire	nécessaire	nécessaire	nécessaire
Démarrage	$R=\infty ; F=0$							
Purification	$R=\infty ; F>0$	$R=\infty ; F>0$	$R=\infty ; F>0$	$R=\infty ; F>0$	-	-	-	-
1 ^{er} produit	$R<\infty ; F>0$							
	{A}	{A}	{A}	{A}	{AE}	{EA}	{EA}	EA & coup int.
2 ^{ème} produit	$R<\infty ; F=0$							
	{B}	{B}	{B}	{E}	{E}	{E}	{E}	{E}
3 ^{ème} produit	résidu : {E}	résidu : {E}	résidu : {E}	résidu : {B}				
Rechargement					{AE}	{EA}	{EA}	{EA}
4 ^{ème} produit					$R<\infty ; F=0$	$R<\infty ; F=0$	$R<\infty ; F=0$	$R<\infty ; F=0$
					{A}	{E}	{E}	{E}
5 ^{ème} produit					résidu : {E}	résidu : {A}	résidu : {A}	résidu : {A}
PARAMETRES LIMITANTS								
Taux de reflux	min	min	min	min	min	min ; max	min ; max	min
N_{Rect} (plateaux rect.)	min ; max	min	min	min ; max	min	min ; max	min ; max	min ; max
N_{Extr} (plateaux extr.)	min	min ; max	min	min	-	max	max	max
F/V (rapport d'aliment.)	min	min ; max	min	min	min	min	min	-

2.5. Conclusions

Dans ce chapitre, une analyse détaillée a été présentée pour la séparation par distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification des systèmes binaires azéotropiques et des mélanges de volatilités voisines avec un tiers corps qui ne forme ni un azéotrope supplémentaire ni de phase liquide-liquide dans le système. Un tiers corps léger, un tiers corps intermédiaire et aussi un tiers corps lourd ont été utilisés pour séparer les trois types de mélanges. Huit systèmes différents sont étudiés - théoriquement il existe onze cas dont un n'a aucun sens pratique (séparation des mélanges à faible volatilité relative avec un tiers corps intermédiaire) et deux autres cas n'ont pas encore été envisagés (la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle minimal avec un tiers corps léger, mais moins léger que l'azéotrope et la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle maximal avec un tiers corps lourd, mais moins lourd que l'azéotrope).

Une analyse de faisabilité détaillée est montrée en premier, notamment celle de la séparation des mélanges azéotropes à température de bulle minimale avec un tiers corps intermédiaire.

On a constaté que le produit désiré ne peut pas être obtenu en distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification en ajoutant le tiers corps avant la séparation (*SBD*), ni en l'alimentant dans le bouilleur (*BED-B*), ni en l'introduisant en tête de la colonne (*BED-T*). Un produit dilué en tiers corps peut être obtenu dans ce dernier cas.

La séparation est faisable en utilisant le procédé *BED-I*, en alimentant le tiers corps à un point intermédiaire de la colonne permettant l'existence d'une section de rectification et d'une section d'extraction dans la colonne. Il existe :

- un rapport d'alimentation minimal
- un taux de reflux minimal
- un nombre d'étages théoriques minimal dans chaque section
- un nombre d'étages théoriques maximal dans la section de rectification.

La séparation est constituée de quatre étapes opératoires :

- 1/ remplissage $R = \infty ; F/V = 0$
- 2/ purification $R = \infty ; F/V > 0$
- 3/ production A $R < \infty ; F/V > 0$
- 4/ production B $R < \infty ; F/V = 0$

L'analyse de faisabilité est complétée par une étude paramétrique par simulation avec *ChemCAD*[®], et permet d'avoir un résultat plus précis en ce qui concerne l'effet du taux de reflux, du rapport d'alimentation, du nombre de plateaux dans les sections et de la rétention dans la colonne.

Ensuite, une expérience à l'échelle laboratoire a été effectuée pour la vérification de la faisabilité de la séparation dans une configuration *BED-I*. Le mélange choisi pour l'expérience est l'acétate de méthyle / cyclohexane - qui forme un azéotrope à T_{Min} avec le tiers corps tétrachlorure de carbone de point de bulle intermédiaire.

Pendant la 2^{ème} étape du processus (alimentation en tiers corps, taux de reflux infini), la composition du distillat appropriée évolue en tête de la colonne. Le chemin du distillat traverse la ligne d'univolatilité et prouve la faisabilité de la séparation du mélange en distillation extractive discontinue avec un tiers corps intermédiaire.

Les résultats de cette étude peuvent être généralisés pour les mélanges analogues. Notamment les systèmes homogènes ternaires où il existe un azéotrope de point de bulle minimal entre les constituants le plus léger et le plus lourd ; il y a un constituant intermédiaire comme troisième corps qui ne forme pas d'azéotrope avec les autres constituants et qui ne change pas l'ordre de volatilité dans le système. Un algorithme général a été présenté dans cette partie de la mémoire qui décrit les étapes les plus importantes d'une telle analyse de faisabilité.

La détermination du constituant « extrait » est aussi une tâche importante dans la distillation extractive discontinue. L'hypothèse classique – disant que le constituant « extrait » est celui pour lequel la courbe d'univolatilité α_{AB} atteint le côté avec le tiers corps – n'est pas valable dans n'importe quel cas. Ici, une formulation plus générale est présentée. La détermination du constituant extrait peut être réalisée en suivant les points suivants :

- Calcul du réseau de courbes de résidu et de la courbe d'univolatilité $\alpha_{A,B}$.
- Si le tiers corps n'est pas léger et le procédé *BED-I* est appliqué, la courbe d'univolatilité $\alpha_{A,B}$ indique la localisation du nœud stable des profils de composition extractive (SN_{Extr}). Sachant le côté préféré par les profils de composition extractive, une courbe de résidu intersectant SN_{Extr} montre le constituant ou le mélange qui peut être obtenu comme distillat en distillation extractive discontinue.
- Si le tiers corps est un solvant léger et le procédé *BED-I* est appliqué, la courbe d'univolatilité $\alpha_{A,B}$ ne montre pas de quel côté du triangle les profils de composition extractive arrivent. Dans ce cas les calculs des profils de composition de rectification à taux de reflux fini et bas sont nécessaires pour déterminer de manière sûre et certaine le constituant attendu dans le distillat.
- S'il y a une seule section extractive (procédé *BED-T*), le constituant extrait est celui qui fait parti de l'arrêt du triangle - y compris le tiers corps aussi - où le nœud stable des profils de composition extractive se trouve.

- Dans le cas d'une seule section de rectification dans la colonne, seuls les profils de rectification peuvent montrer le constituant qui peut être obtenu en tête de la colonne – la composition où les profils de rectification approchent à partir des compositions de la charge possibles.

Pour terminer le chapitre, un résumé de tous les résultats obtenus par l'analyse systématique a été présenté contenant les informations les plus importantes concernant chaque système envisagé et leur comparaison. Il donne un guide utile à la séparation des mélanges binaires homogènes azéotropiques et des mélanges à volatilité voisine. Les étapes opératoires du processus et les paramètres opératoires limitants sont déterminés et comparés pour chaque cas. Ces résultats peuvent être utilisés dans d'autres problèmes de séparation analogues.

3. *DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE HOMOGENE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION INVERSE*

Production scientifique concernant ce chapitre

Varga V., Rev E., Gerbaud V., Lelkes Z., „Etude de faisabilité de la séparation éthylène diamine – eau avec methanol dans un strippeur extractif batch », *SIMO 2006 Congrès*, Toulouse, France, 11-12 Octobre, 2006, présentation poster.

Varga V., Frits E.R., Gerbaud V., Fonyo Z., Joulia X., Lelkes Z., Rev E., „Separation of azeotropes in batch extractive stripper with intermediate entrainer », *ESCAPE-16 & PSE 2006 Congrès*, Garmisch-Partenkirchen, Allemagne, 9-13 Juillet, 2006, présentation orale.

3.1. Introduction

La configuration de distillation inverse (un strippeur) dans un mode opératoire discontinu n'est pas utilisée industriellement à notre connaissance. Pourtant, elle permet une récupération directe du constituant lourd et le bac de tête peut aussi être sous refroidi ce qui est important si l'on a des constituants sensibles à la chaleur.

Sur la base des publications scientifiques, la réalisation de la distillation extractive discontinue dans un strippeur n'existe pas dans l'industrie à notre connaissance. Les articles traitant en détail du procédé sont aussi très rares. *Hunek et al., 1989* a mentionné la distillation extractive inverse en premier. Cet article a donné l'inspiration de la naissance des publications de *Lang et al., 1999* (sur la faisabilité de la distillation extractive inverse avec un tiers corps léger) et *Bek-Pedersen et al., 2000* (sur l'efficacité énergétique optimale des systèmes différents).

Ici, une étude systématique détaillée sur la faisabilité de la séparation des azéotropes homogènes et des mélanges à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue inverse est présentée. Des tiers corps légers, intermédiaires et lourds sont appliqués pour la séparation qui ne forment ni un azéotrope supplémentaire ni de nouvelle phase liquide dans le système.

Des équations pour la description des profils de concentration dans la colonne sont élaborées. Ensuite, une analyse de faisabilité est présentée à partir de ces équations. Les résultats de l'analyse de huit cas différents – les mêmes à avoir été envisagés pour la configuration d'une colonne de rectification - sont montrés dans les tableaux récapitulatifs suivant l'analyse de faisabilité. Finalement, une comparaison est effectuée avec des conseils concernant le choix de la meilleure configuration pour la séparation des différents systèmes.

Les systèmes analysés sont présentés dans le tableau *Tableau 3-1*.

Tableau 3-1. Systèmes envisagés pour la colonne strippeur homogène.

tiers corps	mélange à séparer dans une colonne strippeur		
	azéotrope à T_{Min}	azéotrope à T_{Max}	volatilité voisine
lourd	acétone méthanol eau	acétone chloroforme benzène	benzène toluène phénol
intermédiaire	méthanol toluène triéthylamine	chloroforme acétate d'éthyle 2-chlorobutane	
léger	éthanol eau méthanol	eau éthylène diamine méthanol	chlorobenzène éthylbenzène 4-méthylheptane

3.2. Méthodologie - calcul du profil de composition

L'étude de faisabilité est basée sur le calcul de profils de composition de la colonne. L'analyse de la distillation extractive discontinue (Lelkes et al., 1998abc) est prolongé pour la distillation inverse extractive discontinue.

Appliquant les hypothèses présentées dans le Chapitre 1.2.2.3.2. le profil de composition dans la colonne peut être calculé par la même équation développée pour le cas homogène (voir l'Equation 1.7) :

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{\dot{L}} (y_i(x_i) - y_i^*(x_i)) \quad (3.1)$$

Les calculs de $\frac{\dot{V}}{\dot{L}}$ et y_i changent selon la section de la colonne. Dans une colonne inverse extractive discontinue trois différentes sections peuvent survenir selon la localisation de l'alimentation du tiers corps (voir la Figure 3-1.) :

- section de strippeur (au-dessous de l'alimentation du tiers corps)
- section extractive (au-dessus de l'alimentation du tiers corps)
- bac en tête.

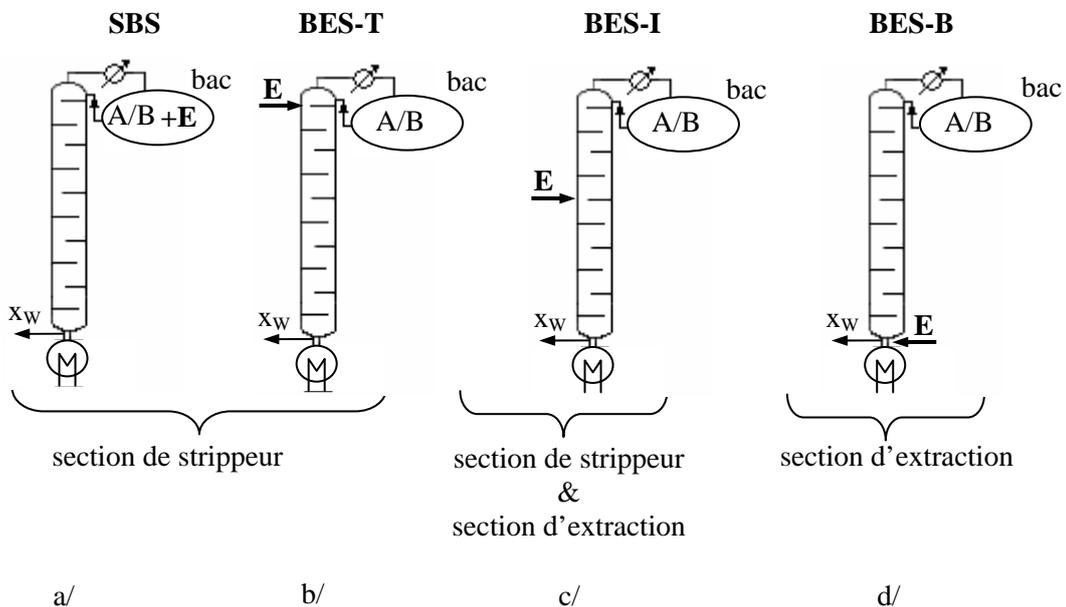


Figure 3-1. Le tiers corps peut être a/ pré-mélangé dans le bac de tête (SBS), b/ introduit dans le bac de tête (BES-T) c/introduit au milieu de la colonne (BES-I) ou d/ introduit en pied de la colonne (BES-B). Distillation inverse extractive discontinue.

3.2.1. Calcul de la section d'extraction

La section d'extraction se trouve au-dessus du point d'alimentation (y compris le point d'alimentation si le tiers corps est dans un état liquide) (voir la *Figure 3-2*).

y et $\frac{\dot{V}}{\dot{L}}$ sont calculés par l'*Equation 3.2* et l'*Equation 3.3* considérant aussi l'état du tiers corps q ($q=0$ si à une température de point rosée et en phase vapeur et $q=1$ si le tiers corps est à une température de point de bulle et en phase liquide) :

$$y_i = \frac{(\dot{V} + \dot{W} - q\dot{F})x_i - \dot{W}x_{W,i} + \dot{F}x_{F,i}}{\dot{V} + (1-q)\dot{F}} \quad \text{et si } q=1 \quad y_i = \frac{(\dot{V} + \dot{W} - \dot{F})x_i - \dot{W}x_{W,i} + \dot{F}x_{F,i}}{\dot{V}} \quad (3.2)$$

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V} + (1-q)\dot{F}}{\dot{V} + \dot{W} - q\dot{F}} \quad \text{et si } q=1 \quad \frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V}}{\dot{V} + \dot{W} - \dot{F}} \quad (3.3)$$

Dans cette étude uniquement le cas $q=1$ est envisagé, car il est plus facile à alimenter le tiers corps dans un état liquide que dans un état vapeur.

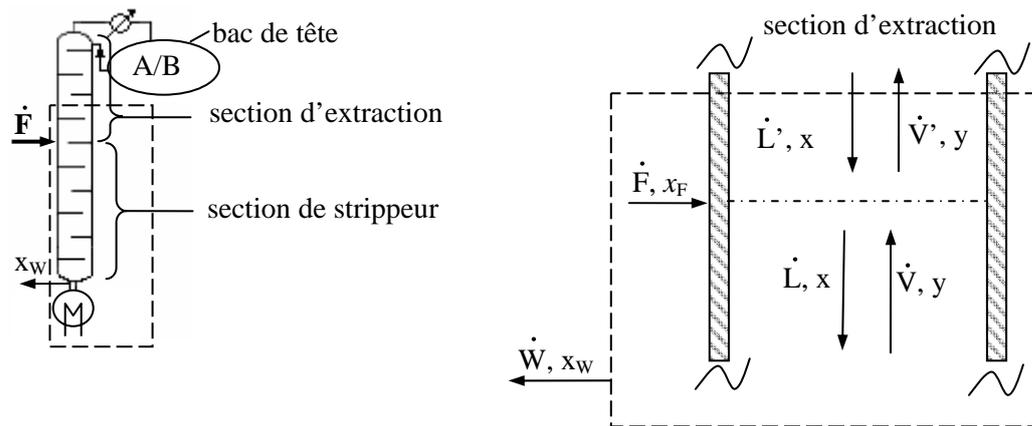


Figure 3-2. Calcul du profil de concentration dans la section d'extraction dans une colonne inverse. Distillation inverse extractive discontinue.

Le profil de composition extractive est calculé toujours du bas vers le haut à partir de la composition du produit donné, si la section de strippeur n'existe pas. Le tiers corps est alimenté en pied de la colonne (procédé *BES-B*, voir la *Figure 3-1.d*). Sinon, dans le cas de deux sections il est calculé du haut vers le bas à partir d'une composition du bac en tête (cas *BES-I*, le tiers corps est introduit au milieu de la colonne, voir la *Figure 3-1.c*).

3.2.2. Calcul de la section de strippeur

La section de strippeur se trouve au-dessous du point d'alimentation (voir la *Figure 3-3*).

y et $\frac{\dot{V}}{\dot{L}}$ sont calculés par l'Equation 3.4 et l'Equation 3.5 considérant aussi l'état du tiers corps q

(Dans l'étude $q=1$) :

$$y_i = \frac{(\dot{V} + \dot{W})x_i - \dot{W}x_{W,i}}{\dot{V}} \quad (3.4)$$

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V}}{\dot{V} + \dot{W}} \quad (3.5)$$

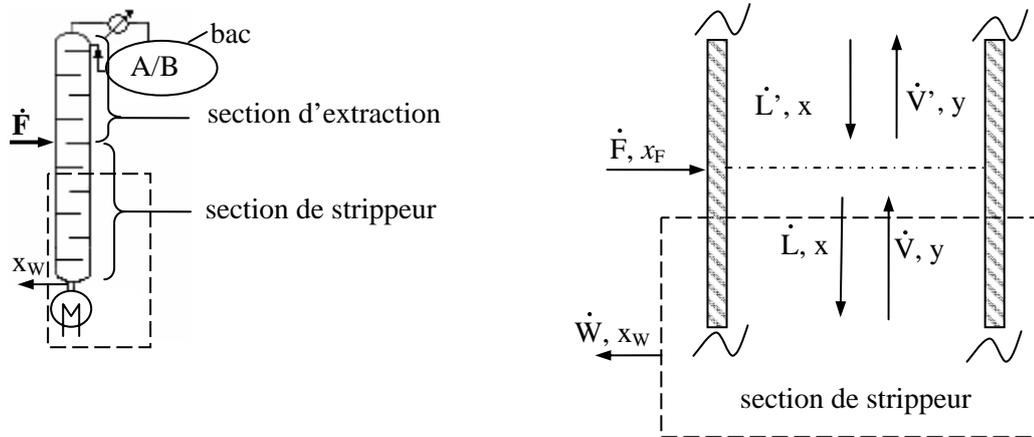


Figure 3-3. Calcul du profil de concentration dans la section de strippeur dans une colonne inverse. Distillation inverse extractive discontinue.

Le profil de strippeur est calculé toujours du bas vers le haut à partir de la composition du produit donné, notamment dans les trois cas suivants :

- le tiers corps est pré-mélangé à la charge (c'est la distillation inverse « solvant-enhanced » discontinue, SBS, une seule section de strippeur dans la colonne, voir la *Figure 3-1.a*) ;
- il est introduit en continu dans le bac en tête (BES-T, une seule section de strippeur dans la colonne, voir la *Figure 3-1.b*)
- il est alimenté au milieu de la colonne (BES-I, une section de strippeur et une section d'extraction dans la colonne, voir la *Figure 3-1.c*).

3.2.3. Effet des paramètres opératoires

Les *Equations 3.2* et *3.3* sont identiques aux *Equation 3.4* et *Equation 3.5* si $F=0$. Les *Equations 3.2* et *3.3* peuvent être exprimées par les deux plus importants paramètres opératoires du procédé, notamment le taux de rebouillage s ($s = \frac{\dot{V}}{\dot{W}}$) et le rapport d'alimentation F/L' dont les effets sur la faisabilité sont envisagés dans les paragraphes suivants :

$$y_i = \left(\frac{s+1}{s}\right)x_i - \frac{1}{s}x_{W,i} + \frac{s}{s+1} \left(\frac{1}{F/L'+1} - 1\right)x_F \quad (3.6)$$

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = 1 + \left(\frac{\frac{1}{s+1}(F/L'-1)}{F/L'+1}\right) \quad (3.7)$$

3.2.4. Calcul de bac en tête

Le bac en tête est une unité spéciale, comme l'est le bouilleur dans le cas d'une colonne de rectification, parce que sa volume ne peut pas être négligée dans les calculs. Le chemin de la composition du bac peut être décrit par l'*Equation 3.8* en fonction du temps :

$$\frac{d(Ux_U)}{dt} = \dot{F}x_F - \dot{W}x_W \quad (3.8)$$

où U est la rétention molaire dans le bac de tête et x_U est sa composition. Si la composition finale du bac est connue et les valeurs de $\dot{F}, \dot{W}, x_F, x_W$ sont constantes, le temps d'opération peut être déterminé par l'*Equation 3.9* :

$$x_{S,final} = \frac{U_0 x_{S,0} - \dot{W}x_W t + \dot{F}x_F t}{U_0 - \dot{W}t + \dot{F}t} \quad (3.9)$$

L'intégration des équations décrivant l'évolution des compositions extractives et de stripping permet de tracer des diagrammes de courbes de composition extractive et de stripping à l'aide desquels l'analyse de faisabilité peut être réalisée.

3.3. Détermination du constituant « extrait »

Le constituant extrait peut être déterminé à partir de la théorie présentée dans le *Chapitre 2.3.2*. La seule différence est qu'en distillation inverse extractive discontinue c'est le constituant le plus lourd qui sort en bas de la colonne. Il peut être issu d'un profil de composition extractive ou / et de strippeur dans la colonne.

S'il y a deux sections dans la colonne (procédé *BES-I*), il faut calculer les profils de composition extractive en premier pour déterminer la localisation du nœud stable. Si le tiers corps est un solvant lourd, le nœud stable des profils de composition extractive est toujours le sommet du diagramme correspondant au tiers corps. Ensuite, il faut étudier soit la courbe de résidu (à taux de rebouillage infini) soit le profil de composition de strippeur (à taux de rebouillage fini) touchant le nœud stable extractif. Là où ce profil arrive ou approche c'est le constituant qui peut être obtenu en bas de la colonne comme produit.

S'il y a une seule section extractive (procédé *BES-B*), le constituant extrait est celui dont le sommet fait partie de l'arrêt où le nœud stable des profils de composition extractive se trouve.

S'il n'y a qu'une section de stripping dans la colonne, seuls les profils de stripping indiquent le constituant qui peut être obtenu en pied de la colonne – où les profils de stripping arrivent à partir des compositions de la charge possibles.

3.4. Séparation des azéotropes de point de bulle maximal avec un tiers corps léger dans une colonne de rectification inverse

Cette partie de la mémoire présente un exemple détaillé de l'analyse de faisabilité, notamment celui de la séparation des mélanges azéotropes à température de bulle maximale avec un tiers corps léger. Les résultats de cette exemple peuvent être après utilisés dans les cas semblables (même type de mélange, donc le même type de courbe de résidu).

Ici, le mélange eau (*A*) / éthylène diamine (*B*) qui forme un azéotrope de point de bulle maximal avec le méthanol (*E*) (un tiers corps léger) est envisagé.

Un procédé de distillation non extractive dans une colonne de rectification inverse permettrait de soutirer le point singulier de température de bulle la plus élevée, ici l'azéotrope. Grâce à l'alimentation continue du tiers corps, il est possible de soutirer un corps pur, ici *B* au lieu de l'azéotrope.

3.4.1. Analyse de faisabilité

L'analyse de faisabilité est réalisée pour l'objectif précis suivant : nous souhaitons obtenir une pureté au produit en constituant *B* égale à 0,950 en fraction molaire. Alternativement, si cette pureté ne peut pas être obtenue avec une seule étape de soutirage du produit, l'objectif sera de ne pas dépasser 0,001 en fraction molaire de constituant *A* au produit.

L'étude du diagramme de courbes de résidu est envisagée en premier pour caractériser le système et pour déterminer des propriétés importantes (*Figure 3-4*).

La Figure 3-4. montre que la composition dont température d'ébullition est la plus élevée est l'azéotrope binaire homogène (Az) eau / éthylène diamine (nœud stable, SN_{Str}). Les corps purs eau (A) et éthylène diamine (B) sont les points selle (S_{Str}). Le nœud instable (UN_{Str}), donc le point le plus léger du système est le tiers corps, le méthanol (E). Toutes les courbes du résidu arrivent à l'azéotrope (Az) de la composition E. Il n'y a pas de séparatrice dans le système, le triangle entier forme une seule région de distillation où l'azéotrope sera le produit d'une séparation en distillation inverse conventionnelle.

La séparation est faisable s'il y a au moins un profil de colonne qui, à partir d'une composition dans le bac x_U atteint la composition souhaitée dans le bouilleur x_W . Cet objectif peut être atteint par plusieurs configurations de colonne grâce à l'ajout du tiers corps (voir la Figure 3-1.). Les cas *SBS* et *BES-T* sont étudiés en premier.

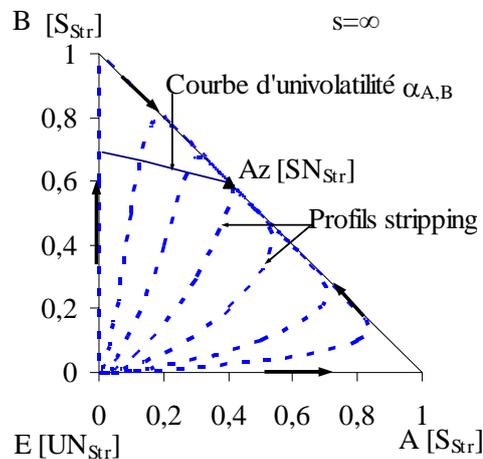


Figure 3-4. Diagramme de courbe de résidu du système eau / éthylène diamine / méthanol.

3.4.1.1 Etudes de la séparation dans une section de stripping seule (*SBS* et *BES-T*)

Si le tiers corps est alimenté en mode continu dans le bac de tête (*BES-T*), ou s'il est ajouté en même temps avec la charge dans le bac de tête (*SBS*), il n'y a qu'une seule section stripping dans la colonne.

Le diagramme de courbe de résidu correspond au réseau des profils de composition dans la colonne à un taux de rebouillage infini (Figure 3-4.). Les profils - qui correspondent aux produits appropriés ($x_{W,B}=0,950$) -, se trouvent si proche du côté *B/E* du triangle que la séparation n'est pas faisable même en ajoutant une importante quantité du tiers corps à la charge. A partir de la composition azéotropique la région faisable ne peut pas être atteinte. De plus, l'allure des courbes de résidu indique que les profils possibles sortent de la région de destination (région x_W) au-dessus d'un nombre du plateau théorique N_{Max} et ils se rapprochent de l'azéotrope à T_{Max} (SN_{Str}).

Lorsque le taux de rebouillage est fini, ce qui est le cas lorsque le produit est soutiré, la taille de la région faisable diminue et elle se situe toujours près du côté B/E. Elle ne touche plus le sommet E. La séparation reste infaisable à partir de l'azéotrope (voir la Figure 3-5.a).

La situation ne s'améliore pas en changeant le critère du procédé de $x_W=[. ; 0,950 ; .]$ à $x_W=[0,001 ; . ; .]$ (Figure 3-5.b). Les profils ne s'éloignent toujours pas du côté B/E.

Cette configuration de colonne (une seule section stripping) doit être ignorée et il faut trouver une autre solution pour réaliser la séparation, par exemple en alimentant le tiers corps dans la colonne ou en bas de la colonne.

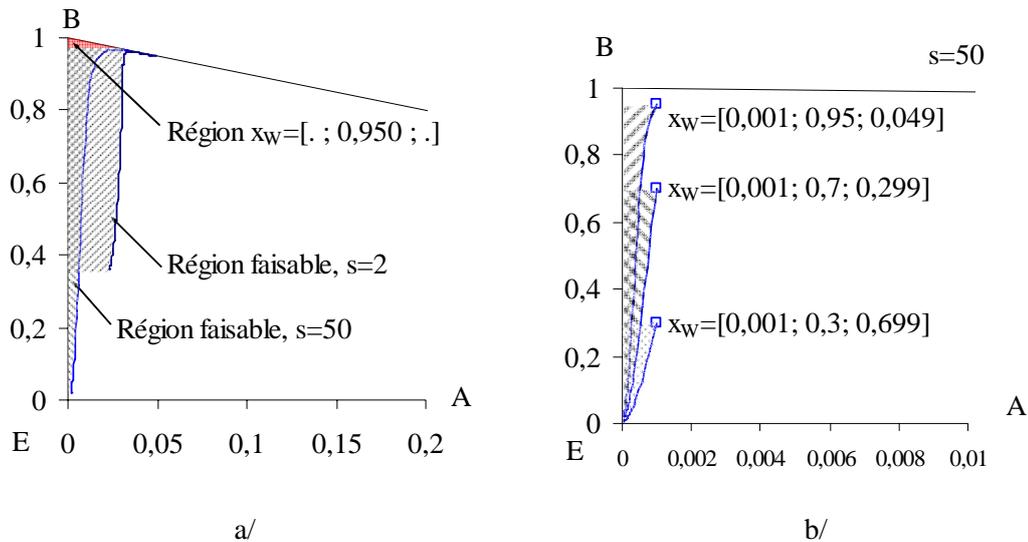


Figure 3-5. BES-T : Changement de la région faisable à l'effet du taux de rebouillage. La région devient plus petite en baissant le taux de rebouillage. a/ $x_W=[. ; 0,950 ; .]$ et b/ $x_W=[0,001 ; . ; .]$.

3.4.1.2 Etudes de la séparation dans deux sections (BES-I)

L'introduction de tiers corps dans un point intermédiaire de la colonne permet la formation d'une section d'extraction au-dessus du plateau d'alimentation et d'une section de strippeur (le plateau d'alimentation et au-dessous) en même temps.

3.4.1.2.1 BES-I : Etude de faisabilité à taux de rebouillage infini

Pour déterminer la faisabilité du processus à taux de rebouillage infini, un diagramme de profil est calculée à une composition de produit fixée; les valeurs des autres paramètres, rapport d'alimentation et composition d'alimentation ($x_F=[0 ; 0 ; 1]$ dans toutes les études) étant imposées (Figure 3-6.).

Le profil de composition de stripping est déterminé par le produit fixé ($x_W=[0,049 ; 0,950 ; 0,001]$) au taux de rebouillage infini ($s=\infty$) et à un rapport d'alimentation $F/L'=1$. Les profils de composition extractive partant de toutes les compositions du bac possibles arrivent à un nœud

stable situé à gauche du profil de composition de stripping (*Figure 3-6.*). Tous les profils extractifs touchent donc le profil de composition stripping et la région faisable est le triangle entier. Le produit souhaité est atteignable aussi à partir de l'azéotrope, la séparation est dite faisable à taux de rebouillage infini.

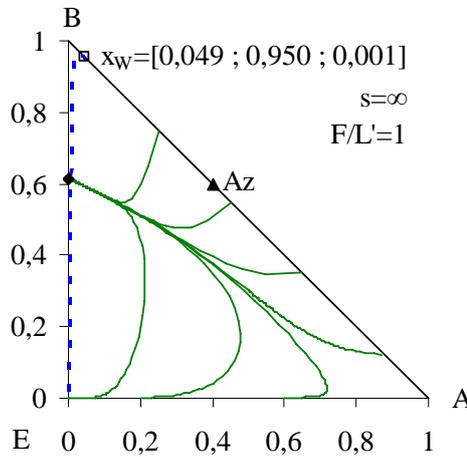


Figure 3-6. BES-I : Un diagramme de composition de profil pour déterminer la faisabilité à taux de rebouillage infini.

3.4.1.2.2 BES-I : Effet du rapport d'alimentation à taux de rebouillage infini

Comme auparavant, si le rapport d'alimentation F/L' est nul, il n'y pas de section de composition extractive dans la colonne. La séparation est infaisable (voir la *Figure 3-5.*).

Trois diagrammes de profil de composition sont présentés sur la *Figure 3-7.* qui montrent l'effet du rapport d'alimentation à taux de rebouillage infini.

A un rapport d'alimentation bas, un nœud stable (SN_{Extr}) se forme à l'intérieur du triangle par des profils extractifs (*Figure 3-7.a.*). La séparation est infaisable dans les cas où SN_{Extr} est situé à droite du profil de composition de stripping sur la figure qui est déterminé par la pureté du produit, car les profils d'extraction n'intersectent pas cette courbe à partir d'une composition du bac possible. Le rapport d'alimentation est minimal lorsque SN_{Extr} est situé sur le profil de composition de stripping qui correspond au produit désiré. $(F/L')_{\text{Min}} \approx 0,78$ dans ce cas.

En augmentant F/L' , SN_{Extr} bouge vers le sommet E , car de plus en plus tiers corps est alimenté dans le système (*Figure 3-7.b et c.*). Le profil de composition de stripping approprié se situe au bord B/E , par conséquent la séparation reste faisable jusqu'à ce que SN_{Extr} arrive au point pinch du profil de composition de stripping dont la position dépend de la composition souhaitée et du taux de rebouillage. A taux de rebouillage total, ce profil arrive au sommet E . Il n'y a donc pas de valeur maximale de F/L' .

La Figure 3-7. montre une séparatrice créée par les profils extractifs, située pas loin du côté A/B du triangle. En augmentant F/L' , la séparatrice se déplace plus près du côté A/E, puis en dehors du triangle à un F/L' assez élevé. Cette séparatrice n'empêche pas la séparation au-dessus de F/L'_{Min} , car tous les profils d'extraction arrivent à SN_{Extr} situé sur le profil de composition de stripping.

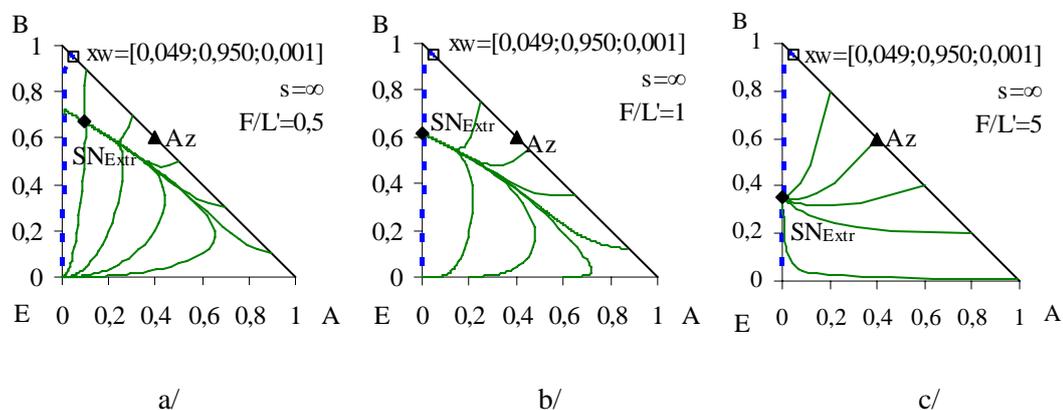


Figure 3-7. BES-I : Effet du rapport d'alimentation sur le diagramme de composition ; $s=\infty$.

Il existe une valeur minimale (mais pas maximale) pour le nombre de plateaux théoriques dans la section extractive pour que les profils de composition extractive arrivent dans le voisinage du nœud stable extractif et ainsi touche le profil de composition de stripping permettant d'atteindre l'objectif ($x_{w,B}=0,950$).

Quant au nombre de plateaux théoriques dans la section stripping, une valeur minimale et une valeur maximale existent. Un nombre minimal est nécessaire pour croiser le profil de composition extractive – proche du nœud stable – à partir de la composition du produit désirée. D'autre part, le produit est contaminé par le constituant B si le nombre de plateaux théoriques dans cette section est trop élevé, car le profil de stripping n'arrête pas au sommet B, mais progresse vers l'azéotrope à température de bulle maximale (Figure 3-4.).

3.4.1.2.3 BES-I : Effet de l'impureté du produit

Pour simplifier les calculs à taux de rebouillage fini, il faut envisager en premier, si un changement de la composition du produit dans la région x_w a un effet sur la région d'extraction, sur le profil de composition de stripping et sur la région faisable.

La Figure 3-8. montre deux profils de stripping et des réseaux extractifs correspondant à deux compositions du produit ($x_{w1}=[0,001 ; 0,950 ; 0,049]$ et $x_{w2}=[0,049; 0,950 ; 0,001]$). Les profils sont calculés à un taux de rebouillage bas et à un rapport d'alimentation F/L' bas, car l'impact de la composition du produit est plus fort à ces conditions-là.

On voit que l'influence de la concentration des constituants A et E est faible dans le domaine envisagé ($x_{W,B}=0,950$). Il n'y a pas de changement significatif ni dans les profils d'extraction, ni dans le profil de composition de stripping. L'étude peut être donc simplifiée en envisageant une seule composition du produit, plus logiquement la composition du produit la plus faible : $x_W=[0,049 ; 0,950 ; 0,001]$.

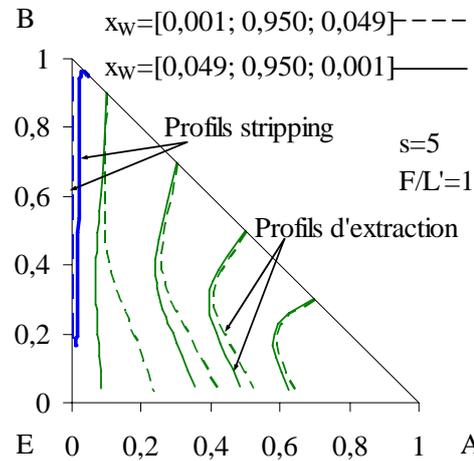


Figure 3-8. BES-I : Influence de l'impureté du produit sur le diagramme de profil de composition.

3.4.1.2.4 BES-I : Effet du taux de rebouillage et du rapport d'alimentation

La séparation est faisable à taux de rebouillage infini. En même temps, les réseaux de profils de composition extractive peuvent changer radicalement sous l'influence du taux de rebouillage et du rapport d'alimentation.

L'effet du taux de rebouillage est étudié pour plusieurs rapports d'alimentation : au-dessous de sa valeur minimale : $F/L'=0,2$ (Figure 3-9.) ; au-dessus de minimum : $F/L'=1$ (Figure 3-10.) et à une valeur très grande : $F/L'=5$ (Figure 3-11.). Ces diagrammes permettent également à envisager l'effet de F/L' à taux de rebouillage fini.

Les conditions appliquées sur la Figure 3-9. conduisent à non-faisabilité. Elles illustrent clairement l'évolution des points fixes et des séparatrices. Il y a un SN_{Ext} , un S_{Ext} et un UN_{Ext} formant par les profils d'extraction à haut taux de rebouillage ($s=50$). Il existe deux séparatrices aussi (marqué seulement sur le diagramme au milieu pour une meilleure visibilité avec des lignes -----).

A taux de rebouillage élevé ($s=50$), l'alimentation de trop peu de tiers corps conduite à un diagramme de profil ressemblant au diagramme de profil de composition de stripping (Figure 3-4.). En baissant le taux de rebouillage ($s=10$; Figure 3-9.b), ces courbes et lignes topologiques se présentent sur le diagramme, et le point de selle, donc aussi la séparatrice

connectant UN/S se déplacent plus à l'intérieur du triangle. En baissant fortement le taux de rebouillage ($s=2$; *Figure 3-9.c*), les points fixes se trouvent en dehors du triangle et il ne reste qu'une séparatrice près du côté B/E .

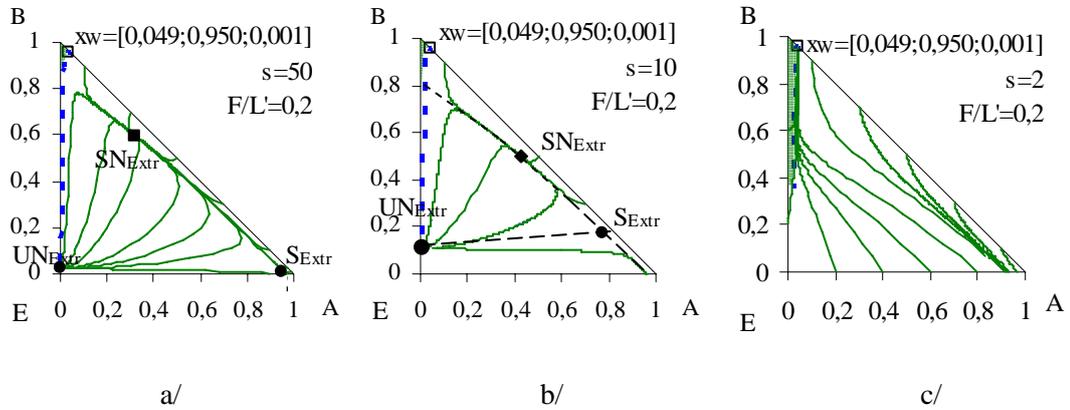


Figure 3-9. BES-I : Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L'=0,2$.

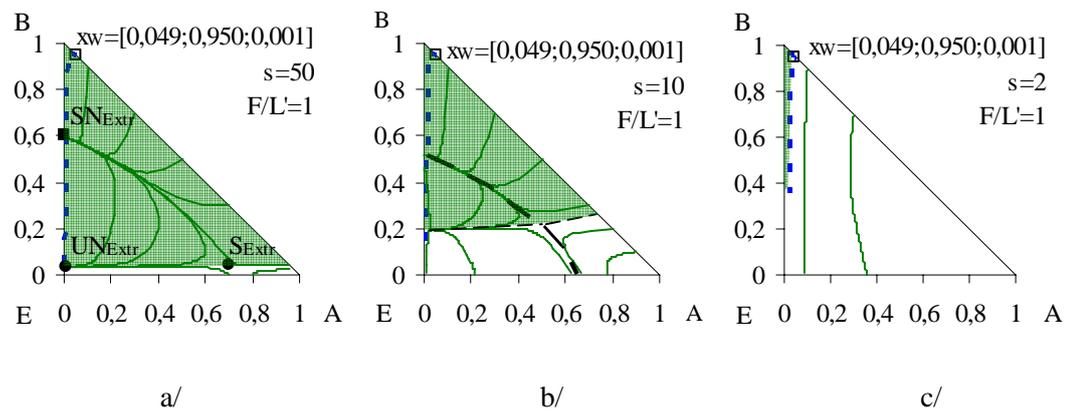


Figure 3-10. BES-I : Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L'=1$.

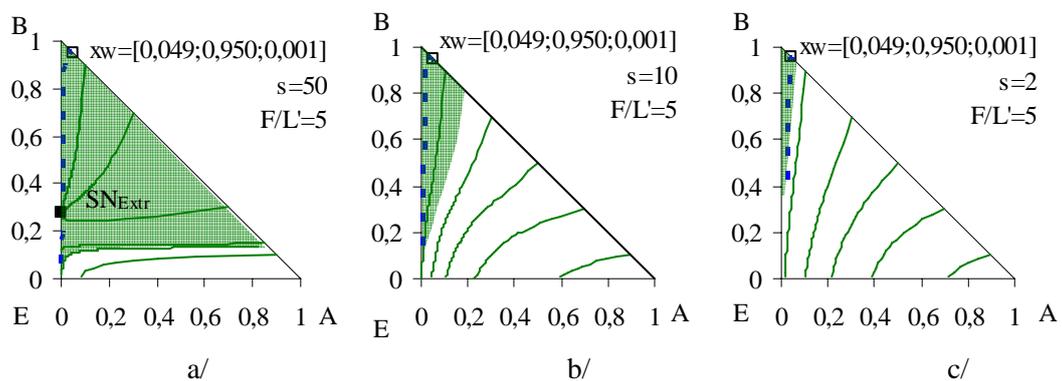


Figure 3-11. BES-I : Effet du taux de rebouillage sur le diagramme de profil ; $F/L'=5$.

En appliquant un rapport d'alimentation au-dessus de sa valeur minimale ($F/L'=1$) la séparation est faisable, et SN_{Extr} se situe sur le profil de composition de stripping approprié à un taux de rebouillage assez élevé (*Figures 3-10.a et b*). Il y a un taux de rebouillage minimal où SN_{Extr}

arrive sur le profil de composition de stripping – et ainsi les profils d'extraction l'intersectent. $F/L'_{\min}=0,37$ à $s=50$ et $x_W=[0,049 ; 0,950 ; 0,001]$. Il y a toujours deux séparatrices dans le système dont une – qui se trouve proche du côté A/E - empêche un taux de récupération de 100% par rapport au constituant B . La région au-dessous de cette séparatrice est infaisable. Les points fixes, notamment UN_{Extr} , S_{Extr} et SN_{Extr} et les deux séparatrices bougent en diminuant le taux de rebouillage. La région infaisable devient plus grande et au-dessous d'une certaine valeur de taux de rebouillage la séparation ne peut plus être maintenue (*Figure 3-10.c*). $s_{\min}=8,1$, à $F/L'=1$ et $x_W=[0,049 ; 0,950 ; 0,001]$.

Il existe aussi une région faisable et infaisable à taux de rebouillage et rapport d'alimentation élevés ($s=50$; $F/L'=5$) (*Figure 3-11.a*). Le profil de composition dans la section extractive qui touche le point pinch (la fin) du profil de composition de stripping faisable donne la frontière de la région de faisabilité. N'importe quel point au-dessus de la frontière est une composition de bac de tête faisable, alors que les points en dessous sont des points infaisables.

La diminution de la valeur du taux de rebouillage (*Figure 3-11.b,c*) cause que les profils d'extraction arrive directement au côté A/E ne touchant pas le profil de composition de stripping approprié. La séparation est infaisable à partir de la composition azéotrope. Par conséquent, il y a un taux de rebouillage minimal à ce F/L' élevé et inversement, il existe un rapport d'alimentation maximal à un s donné. ($F/L'_{\max}=1,4$ à $s=10$ et $x_W=[0,049 ; 0,950 ; 0,001]$.)

3.4.1.2.5 **BES-I**: Etapes opératoires

Les étapes opératoires peuvent être déterminées à partir de l'analyse des diagrammes de profil. En premier, le système est rempli avec la charge et le rebouilleur est chauffé sans alimentation en tiers corps à taux de rebouillage infini (*Etape 1*). A la fin de cette étape, la composition en pied de la colonne est la composition azéotrope.

Un taux de rebouillage infini est appliqué dans l'*Etape 2*, l'étape d'alimentation du tiers corps pur en continu dans la colonne. Au cours de cette étape, le profil de composition extractive et de stripping - caractéristique de la distillation inverse extractive (**BES-I**) – se forment dans la colonne. La composition du bac en tête se déplace de la composition de la charge en direction de la composition de l'alimentation en tiers corps, ici E pur. En bas, la composition désirée est obtenue.

Le soutirage du produit commence dans l'*Etape 3*. L'alimentation en tiers corps continue, qui garde la composition du plateau d'alimentation proche de SN_{Extr} , et garantit d'obtenir la composition du produit appropriée. L'*Etape 3* finit quand la frontière de la région faisable est atteinte.

Une coupe intermédiaire doit être intégrée entre les *Etapes 3* et *5* pour soutirer la reste du composant *B* du système. Dans l'*Etape 5*, le mélange binaire *A/E* restant dans le bac en tête est séparé sans introduction de tiers corps, en distillation inverse conventionnelle. Le profil de composition de la colonne permet d'obtenir composant *A* pur au produit, et le chemin de composition du bac en tête se déplace vers *E* sur la ligne *A/E*.

Les étapes opératoires de la séparation sont résumées dans le *Tableau 3-2*.

Tableau 3-2. Séparation dans une configuration de colonne inverse, avec deux sections.

	Azéotrope à T_{Max} , tiers corps léger	BES-I
1 ^{er} étape	Chauffage	$s=\infty$; $F=0$ (+F)
2 ^{ème} étape	Purification	$s=\infty$; $F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage B	$s<\infty$; $F>0$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire	$s<\infty$; $F=0$
5 ^{ème} étape	Récupération d'A Tiers corps (E) dans le résidu	$s<\infty$; $F=0$

3.4.1.2.6 BES-I : Vérification par simulation

Les prédictions de l'étude de faisabilité sont confirmées par la simulation rigoureuse avec ProsimBatch. La simulation a été faite avec les paramètres opératoires suivants : $N=40$; $N_F=36$; $h-up=50$ cm³/plateau théorique; $h-up_{bouilleur}=100$ cm³ ; $Ch=7$ l (130,46 mol) ; $x_{Ch}=[0,4; 0,6; 0]$ (azéotrope) ; $Q=2-2,2$ kW ; $L'=67,88$ mol/h ; $F=140,88$ mol/h ($F/L'=2$) ; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$; $q=1$; $W=3,76$ mol/h ($s\sim 55$). Au début de la séparation la colonne est remplie par le tiers corps – pour faciliter la séparation- et l'azéotrope est mis dans le bac en tête. La simulation s'est arrêtée quand la composition du *B* dans le débit de produit est baissé sous 0,05.

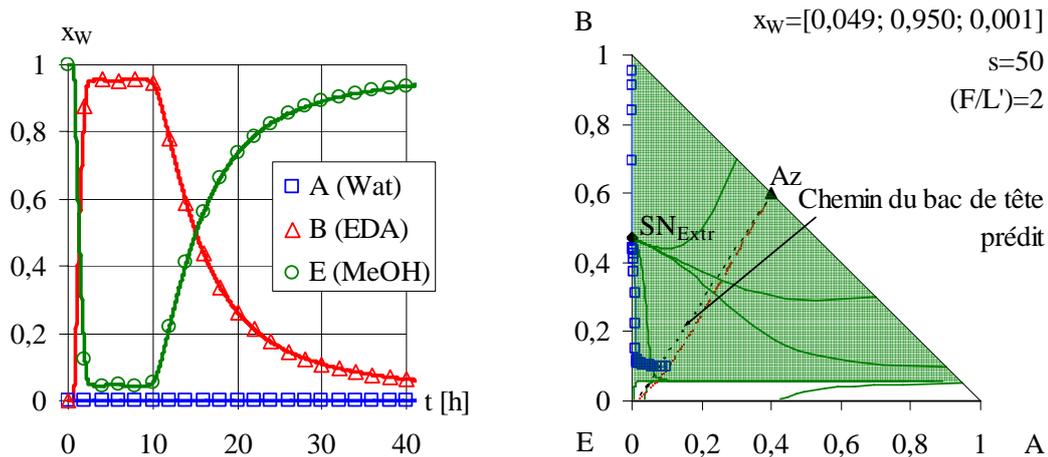


Figure 3-12. BES-I : Résultats de la simulation pour vérifier la séparation avec un profil de composition de colonne à $t=3h$.

L'évaluation des fractions molaires dans le produit est présentée sur la *Figure 3-12*. Le chemin de composition du bac en tête avec un profil de composition de colonne (à $t=3$ h) se sont vus sur la *Figure 3-12*. Les résultats s'accordent bien avec les profils et le chemin du bac estimés.

Il faut attendre presque trois heures pour que la composition en bas de la colonne soit appropriée. Pendant cette période de purification (*Etape 2*) la composition du bac en tête approche à la frontière de la région faisable (*Figure 3-12b*). Logiquement, en quittant la région faisable la qualité du produit baisse considérablement. Alors, le profil de composition extractive n'arrive pas au SN_{Extr} , mais il tourne vers le sommet E , très proche du côté B/E . Pourtant, grâce à la section stripping, la composition du produit reste toujours dans la région acceptable.

A la fin de la séparation, ~ 80 mol% du composant B est régénéré avec une pureté $x_{PB}=[2,24^E-4 ; 0,36 ; 0,64]$. Pour cela 6550 moles de tiers corps a été alimenté pendant 46 h. Le taux de séparation A/B est 1624,3 (le taux d'azéotrope est 0,67).

3.4.1.3 Etudes de la séparation dans une section extractive seule (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 (voir la *Figure 3-1*). Le tiers corps liquide est évaporé et il passe d'abord dans la phase vapeur, et ensuite dans la phase liquide. La région faisable de la séparation dans une seule section extractive se compose des profils extractifs possibles, notamment ceux qui arrivent au produit prédéterminé.

3.4.1.3.1 Analyse à taux de rebouillage infini

Considérant un taux de rebouillage infini, la pureté atteignable dépend de la location de SN_{Extr} . La position de SN_{Extr} est la conséquence de F/L' appliqué (*Figure 3-13*). Ainsi l'objectif 95 mol% B ne peut pas être atteint puisque SN_{Extr} se déplace le long de la courbe d'univolatilité puis vers le sommet E . La meilleure composition en B est celle du point d'intersection de la courbe d'univolatilité et de l'arête B/E ($x_{B,\text{Max}} \approx 62\%$).

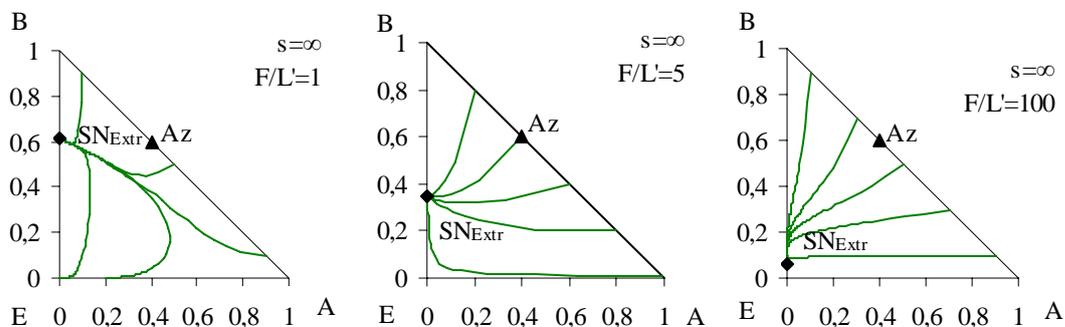


Figure 3-13. BES-B : Effet du rapport d'alimentation sur le diagramme de profil.

Par contre, si on change d'objectif, notamment un produit avec moins de 0,1 % de composant A, il peut être facilement satisfait. Il n'y a pas donc un taux de rebouillage maximal pour ce deuxième objectif.

SN_{Extr} s'éloigne du bord B/E au-dessous de $(F/L')_{\text{min}}=0,9$ en baissant le rapport d'alimentation. Sous cette valeur-là la séparation est infaisable. Il n'y a pas de limite maximale de F/L' , car la composition appropriée en bas de la colonne peut être atteinte même à $F/L'=100$.

3.4.1.3.2 BES-B : Analyse à taux de rebouillage fini

A taux de rebouillage fini (Figure 3-14.), une région infaisable apparaît à cause de la formation d'une séparatrice presque parallèle au bord A/E. Elle se déplace plus proche du constituant B en diminuant s . La région faisable est alors plus petite à un taux de rebouillage plus bas. En cas de s_{Min} , le nœud stable des profils d'extraction touche la frontière de la région x_w .

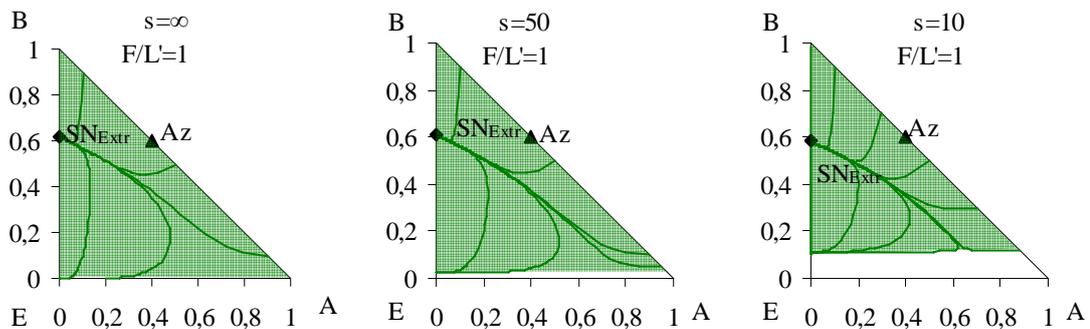


Figure 3-14. BES-B : Effet du taux de rebouillage sur la région faisable.

3.4.1.3.3 BES-B : Etapes opératoires

Les étapes opératoires de la séparation peuvent être estimées à partir des diagrammes de profils de composition. Presque identiques à celle quand il y a deux sections dans la colonne (voir le Chapitre 3.3.1.2.5), elles comportent néanmoins une étape supplémentaire dans le processus pour la séparation du mélange B/E, le produit de l'Etape 3. Les étapes opératoires sont résumées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3. BES-B : Etapes opératoires du procédé.

	Azéotrope à T_{Max} , tiers corps léger	BES-B
1 ^{er} étape	Remplissage	$s=\infty$; $F=0$
2 ^{ème} étape	Purification	$s=\infty$; $F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage B/E	$s<\infty$; $F>0$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire	$s<\infty$; $F=0$
5 ^{ème} étape	Récupération d'A Tiers corps (E) dans le résidu	$s<\infty$; $F=0$
6 ^{ème} étape	Récupération de B à partir de B/E Tiers corps (E) dans le résidu	$s<\infty$; $F=0$

3.4.1.3.4 BES-B : Vérification par simulation

Pour vérifier les résultats obtenus par l'analyse de faisabilité, une simulation est exécutée avec Prosim Batch©. La simulation a été faite avec les mêmes paramètres opératoires que celle en BES-I pour pouvoir comparer les deux cas (BES-I et BES-B). Notamment : $N=40$; $N_F=40$; $h-up=50$ cm³/plateau théorique; $h-up, bouilleur=100$ cm³ ; $Ch=7$ l (130,46 mol) ; $x_{Ch}=[0,4; 0,6; 0]$ (azéotrope) ; $Q=2-2,2$ kW ; $L'=67,88$ mol/h ; $F=140,88$ mol/h ($F/L'=2$) ; $x_F=[0 ; 0 ; 1]$; $q=1$; $W=3,76$ mol/h ($s\sim 55$).

Au début de la séparation la colonne est remplie par le tiers corps et l'azéotrope est mis dans le bac en tête. La simulation s'était arrêtée quand la fraction molaire du B dans le débit de produit est inférieur à 0,05.

L'évolution des fractions molaires dans le produit est présentée sur la Figure 3-15. Le chemin de composition du bac en tête avec deux profils de composition de colonne (à $t_1=2$ h et $t_2=5$ h) se sont vus sur la Figure 3-15. Les résultats accordent bien avec les profils et le chemin du bac estimés.

Dès que la composition du bac de tête change d'une manière importante, le débit de vapeur, donc le rapport d'alimentation change et la fraction molaire du constituant B dans le produit descend. Le tiers corps y prend la place du constituant B. Le constituant A ne sort pas de la colonne avec le produit, car les profils de composition extractive arrivent toujours au SN_{Ext} qui se trouve au côté binaire B/E du triangle, de plus en plus proche au sommet E.

A la suite de la séparation, ~72 % du composant B est régénéré avec une pureté de $x_p=[9,09E-6 ; 0,27 ; 0,73]$. Pour cela 7882 moles de tiers corps ont été alimentées pendant 56 h. Le taux de séparation A/B est 29940 (le taux d'azéotrope A/B est 0,67).

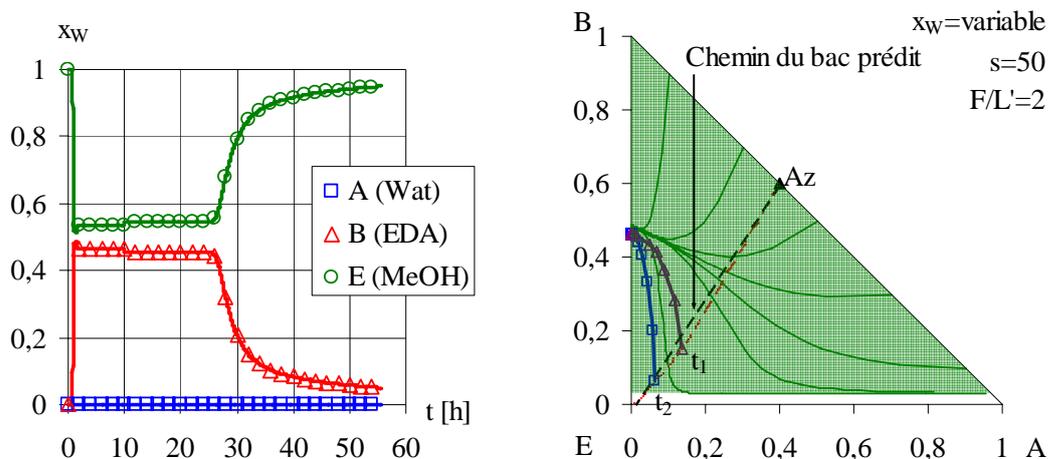


Figure 3-15. BES-B : Résultat de la simulation avec deux profils de colonne ($t_1=2$ h et $t_2=5$ h).

3.4.1.3.5 Comparaison des procédés *BES-I* et *BES-T* par simulation

Comparant les procédés *BES-I* et *BES-B*, on constate que tous les deux procédés ont donné à-peu-près les mêmes résultats en ce qui concerne le rendement (une grande partie du composant *B* a été obtenu) et le rapport de séparation (un produit binaire *B/E* est obtenu sans composant *A*). Même si un produit très concentré en *B* peut être produit en *BES-I* selon l'analyse de faisabilité, le produit final est contaminé par le tiers corps, car le temps de purification (*Etape 2*) est très long et le chemin du bac arrive près de la frontière de la faisabilité.

Le processus *BES-I* ne nécessite pas autant de tiers corps que *BES-B*. Par ailleurs, si l'alimentation est fait en bas de la colonne, il y a plus de plateaux théoriques dans la section d'extraction qui conduit à une composition plus faible en constituant *A*.

3.4.2. Conclusions

Nous avons étudié la séparation du mélange d'*A/B* qui forme un azéotrope d'ébullition maximum en distillation extractive discontinue inverse avec un tiers corps léger. La raison la plus importante à envisager ce système est qu'il y a de nombreux mélanges appartenant à ce système dont séparation n'est pas trop efficace dans une configuration de colonne de rectification. Il y a aussi l'opportunité d'avoir un composant léger dans le mélange à traiter qui peut servir comme tiers corps. Dans ce cas, le constituant léger peut être le meilleur choix comme tiers corps, car aucun corps étranger ne doit être ajouté en cours de la séparation.

La séparation d'eau (*A*) / éthylène diamine (*B*) (formant un azéotrope de point de bulle maximal) avec le méthanol (*E*) (un tiers corps léger) a été choisie pour illustrer la distillation inverse extractive discontinue (batch extractive stripping, *BES*).

Une étude de faisabilité a été exécutée pour déterminer la faisabilité du processus et les paramètres limitants les plus importants. Les résultats montrent que le processus n'est pas faisable si le tiers corps est alimenté en tête de la colonne (*BES-T*) ou s'il est ajouté avant la séparation dans le bac de tête (*SBS*). La région faisable est trop petite et il n'est pas possible de l'atteindre à partir de la composition azéotropique. Le tiers corps doit être alimenté plus bas dans la colonne pour avoir une section d'extraction dans la colonne.

Si le tiers corps est alimenté à un point intermédiaire de la colonne (*BES-I*) la séparation devient faisable. Les profils de composition extractive arrivent à un nœud stable situé sur le profil de composition stripping appropriée. Une pureté de 95% de *B* peut être obtenue par ce processus. Le nœud stable extractif SN_{Ext} se déplace du point azéotropique le long de la courbe

d'univolatilité, puis vers le sommet E en augmentant F/L' à taux de rebouillage infini. Il y a un rapport d'alimentation minimal où SN_{Extr} touche le profil de stripping : $F/L'_{\text{min}}=0,78$.

Il existe aussi un nombre de plateaux minimal dans chaque section (stripping et extractive) et en plus, un nombre de plateaux maximal dans la section de stripping.

A taux de rebouillage fini une séparatrice supplémentaire apparaît pour les profils d'extraction, presque parallèle au côté A/E et elle constitue une frontière de la région faisable. Cette frontière s'éloigne du bord A/E en abaissant le taux de rebouillage. Il en résulte une diminution de la taille de la région faisable. Il y a un s minimal à un rapport d'alimentation donné ($s_{\text{min}}=8,1$ si $F/L'=1$ et $x_W=[0,001 ; 0,950 ; 0,049]$). Un F/L'_{max} existe aussi en regardant la courbure des profils d'extraction ($F/L'_{\text{max}}=1,4$ à $s=10$ et $x_W=[0,001 ; 0,950 ; 0,049]$).

Les étapes opératoires de la séparation ont été déterminées : 1/ remplissage ($F/L'=0 ; s=\infty$) ; 2/ purification ($F/L'>0 ; s=\infty$) ; 3/ production B ($F/L'>0 ; s<\infty$) ; 4/ production A et régénération E ($F/L'=0 ; s<\infty$).

Un bon rendement pour le constituant B a été obtenu par simulation rigoureuse qui a vérifié en même temps les résultats de l'analyse de faisabilité.

Si le tiers corps est alimenté en bas de la colonne ($BES-B$), un produit binaire B/E avec des traces de A peut être obtenu en cours de la séparation laissant un mélange A/E dans le bac de tête. Dans ce cas, il y a un rapport d'alimentation minimal ($F/L'_{\text{min}}=0,9$) – qui est nécessaire pour que SN_{Extr} arrive dans la région de destination.

A taux de rebouillage fini une séparatrice supplémentaire apparaît par les profils d'extraction presque parallèle du côté A/E qui empêche un rendement de 100 % en constituant B . Les étapes opératoires sont semblable de celles de la séparation en deux sections – sauf qu'une étape additionnelle ($F/L'=0 ; s<\infty$) doit être ajoutée à la fin du procédé pour la séparation du mélange binaire B/E obtenu dans l'Etape 3. Elle permet d'obtenir B avec une grande pureté.

La faisabilité de ce processus ($BES-B$) a été prouvée et un bon rendement a été obtenu par une simulation rigoureuse en appliquant *Prosim Batch*©.

3.5. Analyse de faisabilité générale

3.5.1. Extension de l'analyse de faisabilité

L'analyse de faisabilité et les résultats du système étudié peuvent être prolongés aux différents systèmes. L'analyse et ses résultats peuvent être généralisés sur les mélanges pareils, notamment sur les systèmes homogènes ternaires où il existe un azéotrope de point de bulle maximal entre les constituants A et B ; et où il y a un constituant léger E comme troisième corps

qui ne forme pas de nouvel azéotrope avec A ou B et qui ne change pas l'ordre de volatilité dans le système.

La méthode d'analyse présentée dans le *Chapitre 3.4* peut être appliquée pour l'analyse de n'importe quel système ternaire séparé dans une colonne de strippeur en distillation inverse extractive discontinue.

3.5.2. Algorithme pour l'analyse de faisabilité

A la base de l'étude présentée dans le *Chapitre 3.4* et selon les autres analyses faites dans le sujet une analyse générale peut être déterminée.

L'algorithme qui décrit l'analyse de faisabilité générale du procédé *BES* est égal à la méthode présentée dans le *Chapitre 2.3.1.* pour la séparation en distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification considérant naturellement la différence entre les deux méthodes. La différence (l'équivalence) des propriétés de deux méthodes est résumée dans le *Tableau 3-4.*

Tableau 3-4. Equivalence dans l'organigramme de l'étude de faisabilité entre les deux méthodes de séparation (BED et BES).

Colonne de rectification	Colonne de distillation inverse
SBD	SBS
BED-B	BES-T
BED-I	BES-I
BED-T	BES-B
Profil de composition de rectification	Profil de composition de strippeur
Profil de composition d'extraction	Profil de composition d'extraction
Taux de reflux (R)	Taux de rebouillage (s)
Rapport d'alimentation (F/V)	Rapport d'alimentation (F/L')
x_D	x_W

Il faut seulement changer les paramètres présentés ici dans l'organigramme pour actualiser la méthode de *Chapitre 2.3.1.* à la séparation la distillation extractive discontinue dans une colonne de distillation inverse.

3.6. Faisabilité et limitations des systèmes envisagés

Ici, un résumé de tous les résultats obtenus dans les cas étudiés, avec les informations les plus importantes concernant leur comparaison est présenté. Les étapes opératoires du processus, également les paramètres opératoires limitants sont déterminés dans chaque cas.

3.6.1. Résultats de l'analyse

L'analyse de la séparation de trois mélanges binaires homogène ont été exécutés (la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle minimal et maximale et des mélanges à volatilité voisine) avec trois tiers corps différents (léger, intermédiaire et lourd) en distillation inverse extractive discontinue. Globalement huit cas ont été étudiés (Il existe onze cas – comme avant -, mais la séparation des mélanges à volatilité voisine avec un tiers corps intermédiaire semble impraticable.) et deux autres cas n'ont pas encore envisagé (La séparation des mélanges azéotropique de point de bulle minimal avec un tiers corps léger, mais moins léger que l'azéotrope et la séparation des mélanges azéotropique de point de bulle maximal avec un tiers corps lourd, mais moins lourd que l'azéotrope).

Ces résultats permettent de ne plus faire obligatoirement une analyse de faisabilité dans les autres problèmes de séparation pareils. Ils sont organisés dans différents tableaux présentés dans l'ordre suivant :

Tableau 3-5. Organisation des résultats de l'analyse du procédé BES

	SBS	BES-T	BES-I	BES-B
Mélange à envisager et publications	<i>Tableau 3-6.</i>			
Diagramme de composition à $s=\infty$	<i>Tableau 3-7.</i>		<i>Tableau 3-11.</i> <i>Tableau 3-12.</i> <i>Tableau 3-13.</i>	
Diagramme de composition à $s<\infty$	<i>Tableau 3-8.</i>		<i>Tableau 3-14.</i> <i>Tableau 3-15.</i>	
Analyse de faisabilité	<i>Tableau 3-9.</i>	<i>Tableau 3-10.</i>	<i>Tableau 3-16.</i>	<i>Tableau 3-18.</i>
Etapas opératoires			<i>Tableau 3-17.</i>	<i>Tableau 3-19.</i>
Conseil de séparation	<i>Tableau 3-20.</i>			

Tableau 3-6. Mélanges envisagés et les articles écrits dans le sujet. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER								
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger		
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha
Serafimov classe:	1.0-1a	1.0-2	0.0-1	1.0-1b	1.0-1b	1.0-2	1.0-1a	0.0-1
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B
MELANGES ENVISAGES PAR LES AUTRES								
						[éthanol eau méthanol] Lang et al., 1999		
MELANGES ENVISAGES DANS CETTE MEMOIRE [A ; B ; E]								
A	acétone	acétate de méthyle	heptane	méthanol	chloroforme	éthanol	eau	chlorobenzène
B	méthanol	chloroforme	toluène	toluène	acétate d'éthyle	eau	éthylène diamine	éthylbenzène
E	eau	acétate de buthyl	chlorobenzène	triéthylamine	2-chlorobutane	méthanol	méthanol	4-méthylheptane

Tableau 3-7. RCM des systèmes envisagés – faisabilité du procédé SBS et BES-T à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

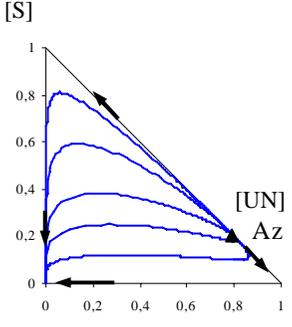
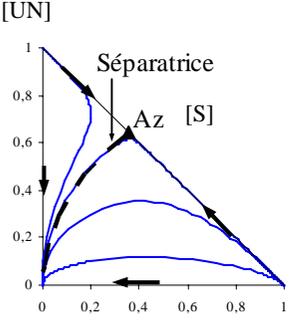
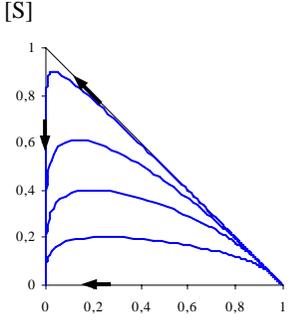
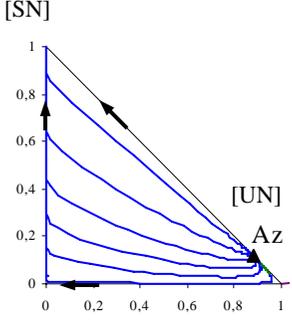
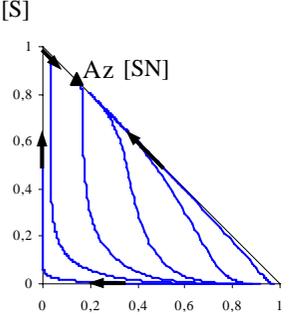
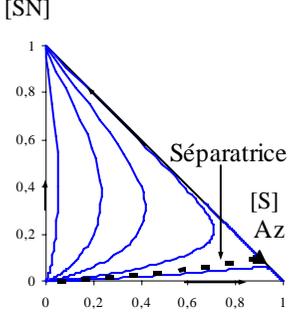
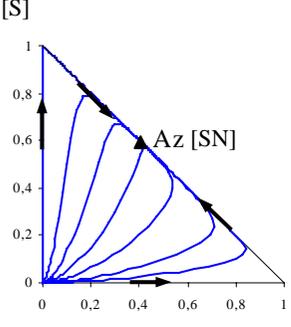
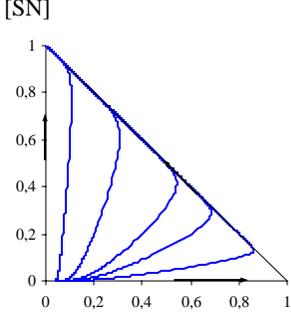
	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	 <ul style="list-style-type: none"> - acétone - méthanol - eau - sans séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - il n'y a pas de s_{Max} 	 <ul style="list-style-type: none"> - acétate de méthyle - chloroforme - acétate de buthyl - une séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - il n'y a pas de s_{Max} 	 <ul style="list-style-type: none"> - heptane - toluène - chlorobenzène - no séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - il n'y a pas de s_{Max}
Intermédiaire	 <ul style="list-style-type: none"> - méthanol - toluène - triéthylamine - sans séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit à haute pureté - faisable avec N fini et infini - il n'y a pas de s_{Max} 	 <ul style="list-style-type: none"> - chloroforme - acétate d'éthyle - 2-chlorobutane - sans séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit à haute pureté - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - il n'y a pas de s_{Max} 	<ul style="list-style-type: none"> - Il n'y a pas de sens d'envisager ce cas, car les mélanges à faible volatilité relative se constituent : - a/ soit des constituants aux température d'ébullition très proches et le tiers corps intermédiaire ferait la séparation encore plus difficile - b/ soit des constituants avec des propriétés très pareils, et le tiers corps ne peut pas distinguer les deux constituants.
Léger	 <ul style="list-style-type: none"> - éthanol - eau - méthanol - une séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit à haute pureté - faisable avec N fini et infini - il n'y a pas de s_{Max} 	 <ul style="list-style-type: none"> - eau - éthylène diamine - méthanol - sans séparatrice - BES-T & SBS non faisable - infaisable avec N infini - produit à haute pureté - il n'y a pas de s_{Max} 	 <ul style="list-style-type: none"> - chlorobenzène - éthylbenzène - 4-méthylheptane - no séparatrice - BES-T & SBS faisable - produit à haute pureté - faisable avec N fini et infini - il n'y a pas de s_{Max}

Tableau 3-8. Faisabilité du procédé SBS et BES-T à taux de rebouillage fini des systèmes envisagés. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

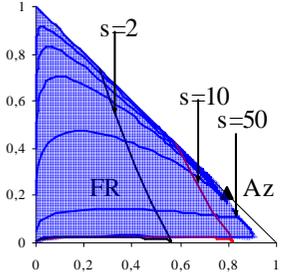
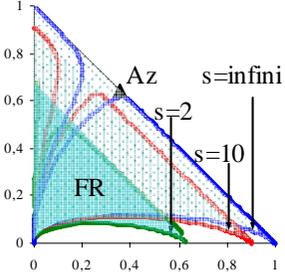
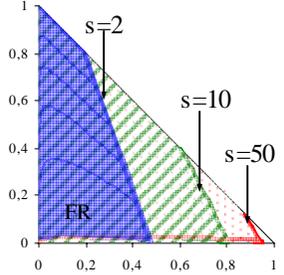
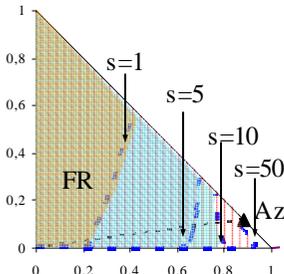
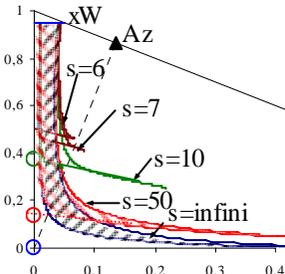
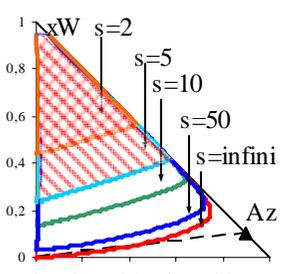
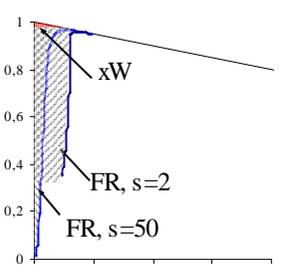
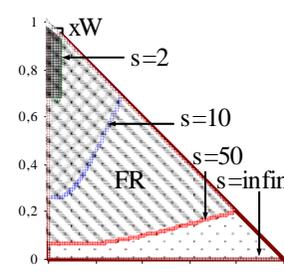
	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - s_{Min} existe : FR touche la ligne de prémélange connectant l'azéotrope avec le tiers corps 	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - s_{Min} n'existe pas pour réaliser la séparation pour un moment, dans la pratique elle est infaisable à cause de la localisation et la taille de FR 	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - s_{Min} existe : FR touche la ligne de prémélange connectant la composition de la charge avec le tiers corps
Intermédiaire	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable - produit binaire, très dilué en tiers corps - faisable avec N fini et infini - s_{Min} existe : FR touche la ligne de prémélange connectant l'azéotrope avec le tiers corps 	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable, difficile à réaliser dans la pratique - produit à haute pureté - faisable avec N fini - infaisable avec N infini - s_{Min} existe : FR touche la ligne de prémélange connectant l'azéotrope avec le tiers corps ($s_{Min}=7$) - il n'y a pas de rendement de 100% 	
Léger	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable à taux de rebouillage très élevé - infaisable dans la pratique - produit à haute pureté - faisable avec N fini et infini - s_{Min} existe : FR touche la ligne de prémélange connectant l'azéotrope avec le tiers corps 	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS infaisable - FR se situe loin de la ligne de prémélange 	 <ul style="list-style-type: none"> - BES-T & SBS faisable - produit à haute pureté - faisable avec N fini et infini - s_{Min} existe : FR touche la ligne de prémélange connectant la composition de la charge avec le tiers corps - il n'y a pas de rendement de 100%

Tableau 3-9. Résultats de l'analyse de RCM et analyse du procédé SBS. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER									
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger			
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha	
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B	
ANALYSE I. - TOPOGRAPHIE DU DIAGRAMME DE COURBE DE RESIDU [A ; B ; E ; Az]									
A ; B ; E ; Az	S ; S ; SN ; UN	UN ; UN ; SN ; S	UN ; S ; SN	S ; SN ; S ; UN	UN ; S ; S ; SN	SN ; SN ; UN ; S	S ; S ; UN ; SN	S ; SN ; UN	
Séparatrice	non	1	non	non	non	1	non	non	
ANALYSE II. - FAISABILITE DU PROCEDE SBS (SOLVANT-ENHANCED BATCH STRIPPING)									
Prémélange du tiers corps dans le bac en tête / seul profil de composition de stripping dans la colonne									
Faisabilité	Objectif: 95% B à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])								
	s=∞	non	non	non	oui	oui (FR petite)	oui	non	oui
	s<∞	non	non	non	oui	oui (FR petite)	non (s _{Min} =350)	non	oui
	Objectif: max. 0,1% A à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])								
	s=∞	oui	oui	oui	oui	-	oui	non	-
	s<∞	oui, avec +F	oui, avec +F	oui, avec +F	oui, avec +F	-	non (s _{Min} =350)	non	-
s	Produit	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B} ; {B/E}	{B}	{B} ; {B/E}	-	{B}
	(Maximal)	non	non	non	non	non	non	-	non
	diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	-	FR diminue
N _{Sr}	(Minimal)	oui // 0,09	oui // 0,2	oui // 0,3	oui // 0,5	oui // 7	oui // 350	-	oui // 17
	(Maximal)	oui	oui	oui	oui	oui	oui	-	oui
	(Maximal)	oui	oui	oui	non	oui	non	-	non
Etapes opératoires - SBS	1 / remplissage	s=∞ ; +F	-	-	s=∞ ; +F				
	coupe	-	-	-	-	s<∞ ; F>0	-	-	-
	2 / production	s<∞ ; F=0 {B/E}	s<∞ ; F=0 {B/E}	s<∞ ; F=0 {B/E}	s<∞ ; F=0 {B} ; B/E}	s<∞ ; F=0 {B}	-	-	s<∞ ; F=0 {B}
	3 / coupe	s<∞ ; F=0	s<∞ ; F=0	-	s<∞ ; F=0	s<∞ ; F=0	-	-	s<∞ ; F=0
	4 / production	s<∞ ; F=0 {E} A dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} A dans le résidu	-	s<∞ ; F=0 {E} A dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} A dans le résidu	-	-	s<∞ ; F=0 {A} E dans le résidu
5 / production	s<∞ ; F=0 {E} B dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} B dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} B dans le résidu	s<∞ ; F=0 {B} E dans le résidu	-	-	-	-	

Tableau 3-10. Résultats de l'analyse du procédé BES-T. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER									
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger			
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha	
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B	
ANALYSE III. - FAISABILITE DU PROCEDE BES-T (BATCH EXTRACTIVE STRIPPING, TOP FEED)									
Alimentation en tiers corps dans le bac en tête / seul profil de composition de stripping dans la colonne									
Faisabilité	Objectif: 95% B à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])								
	s=∞	non	non	non	non	oui (FR petite)	oui	non	oui
	s<∞	non	non	non	non	oui (FR petite)	non (s _{Min} =350)	non	oui
	Objectif: max. 0,1% A à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])								
	s=∞	oui	oui	oui	oui	-	oui	non	-
	s<∞	oui, avec +F	oui, avec +F	oui, avec +F	oui, avec +F	-	non (s _{Min} =350)	non	-
s	Produit	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B}	{B} ; {B/E}	-	{B}
	(Maximal)	non	non	non	non	non	non	-	non
	diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	-	FR diminue
N _{sr}	(Minimal)	oui // 0,09	oui // 0,2	oui // 0,3	oui // 0,5	oui // 7	oui // 350	-	oui // 17
	(Minimal)	oui	oui	oui	oui	oui	oui	-	oui
	(Maximal)	oui	oui	oui	non	oui	non	-	non
Etapas opératoires – BES-T	1 / remplissage	s=∞ ; +F	-	-	-				
	2 / purification	-	-	-	-	s=∞ ; F>0	-	-	s=∞ ; F>0
	3 / production	s<∞ ; F>0 {B/E}	s<∞ ; F>0 {B/E}	s<∞ ; F>0 {B/E}	s<∞ ; F>0 {B/E}	s<∞ ; F>0 {B}	-	-	s<∞ ; F>0 {B}
	4 / coupe	s<∞ ; F=0	-	-	s<∞ ; F=0				
	5 / production	s<∞ ; F=0 {E} A dans le résidu	-	-	s<∞ ; F=0 {A} E dans le résidu				
	rechargement	{B/E}	{B/E}	oui	oui	-	-	-	
	6 / production	s<∞ ; F=0 {E} B dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} B dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} B dans le résidu	s<∞ ; F=0 {E} E dans le résidu	-	-	-	

Tableau 3-11. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I au rapport d'alimentation bas et à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

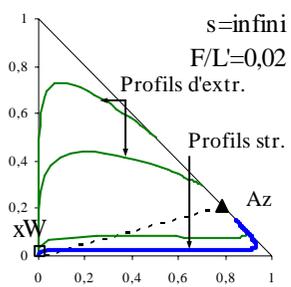
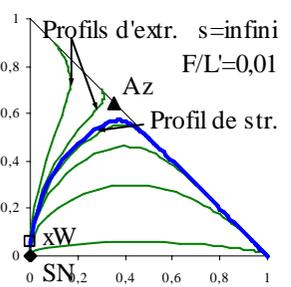
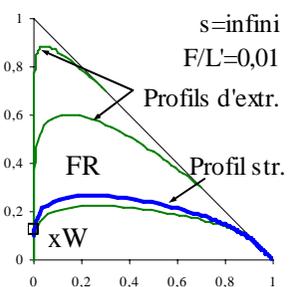
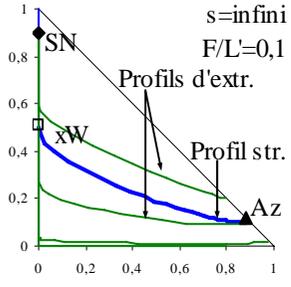
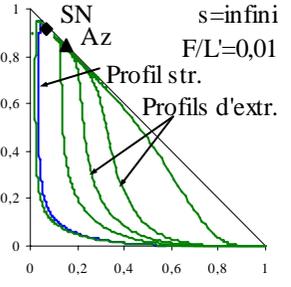
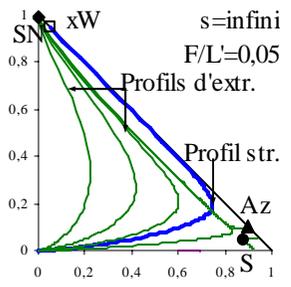
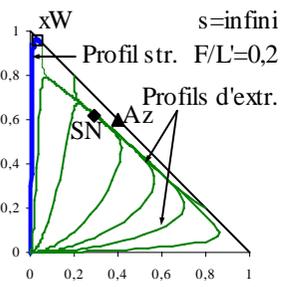
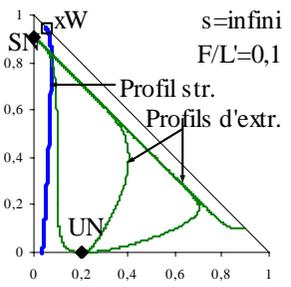
	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	 <p> $s=infini$ $F/L=0,02$ Profils d'extr. Profils str. Az xW SN </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable avec beaucoup d'ajout en tiers corps, le profil de composition de stripping se situe le long des profils d'extraction - SN des profils d'extraction se trouve au sommet du tiers corps 	 <p> $s=infini$ $F/L=0,01$ Profils d'extr. Az Profil de str. xW SN </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable - le profil de composition de stripping se situe le long des profils d'extraction - produit binaire, très dilué en tiers corps - SN des profils d'extraction se trouve au sommet du tiers corps - il y a N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections 	 <p> $s=infini$ $F/L=0,01$ Profils d'extr. Profil str. FR xW </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable ; il est suffisant que les profils d'extraction arrivent au côté binaire - SN des profils d'extraction se trouve au sommet du tiers corps - il y a N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections
Intermédiaire	 <p> $s=infini$ $F/L=0,1$ Profils d'extr. Profil str. Az xW SN </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable, le profil de composition de stripping se situe le long des profils d'extraction, mais il est suffisant que les profils d'extraction arrivent au côté binaire - il y a une pureté maximale déterminée par le profil de composition de stripping et l'azéotrope 	 <p> $s=infini$ $F/L=0,01$ SN Az Profil str. Profils d'extr. </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable avec beaucoup d'ajout en tiers corps, le profil de composition de stripping se situe le long des profils d'extraction - SN des profils d'extraction se trouve près du sommet du composant souhaité - il y a N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections 	
Léger	 <p> $s=infini$ $F/L=0,05$ Profils d'extr. Profil str. Az xW SN </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable, le profil de composition de stripping se croise avec les profils d'extraction - produit à haute pureté - il n'y a pas de N_{Max}, mais il existe N_{Min} dans les deux sections 	 <p> $s=infini$ $F/L=0,2$ xW Profil str. Profils d'extr. SN Az </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I non faisable, parce que les profils d'extraction arrivent au nœud stable se situant à droite du profil strippeur approprié 	 <p> $s=infini$ $F/L=0,1$ xW SN Profil str. Profils d'extr. UN </p> <ul style="list-style-type: none"> - BES-I faisable, parce que les profils d'extraction arrivent au nœud stable se situant à gauche du profil strippeur approprié - il y a une séparatrice créée par les profils d'extraction qui ne dérange pas la séparation

Tableau 3-12. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I au rapport d'alimentation plus élevé et à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	<p>s=infini F/L=0,2</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN ne bouge pas à l'augmentation du rapport d'alimentation, car le tiers corps est le constituant le plus lourd - les profils d'extraction deviennent plus droits 	<p>Profils d'extr. s=infini F/L=1</p> <p>Az</p> <p>Profil str.</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN ne bouge pas à l'augmentation du rapport d'alimentation, car le tiers corps est le constituant le plus lourd - les profils d'extraction deviennent plus droits 	<p>s=infini F/L=0,1</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN ne bouge pas à l'augmentation du rapport d'alimentation, car le tiers corps est le constituant le plus lourd - les profils d'extraction deviennent moins courvés
Intermédiaire	<p>Profils d'extr. s=infini F/L=0,5</p> <p>SN</p> <p>Profil str.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace plus proche du sommet du tiers corps qui est avantageux pour la séparation, car les profils d'extraction peuvent intersecter le profil strippeur 	<p>s=infini F/L=0,15</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>Az</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace plus proche du sommet du tiers corps - la séparation est faisable 	
Léger	<p>s=infini F/L=1</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - il n'y a plus de séparatrice pour les profils d'extraction - la séparation est faisable à partir du triangle entier 	<p>s=infini F/L=1</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Az</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace au côté du triangle et plus proche du sommet du tiers corps - la séparation est faisable - produit à haute pureté - il n'y a pas de N_{Max} dans la section d'extraction, mais il existe N_{Max} dans la section strippeur et N_{Min} dans les deux sections 	<p>s=infini F/L=0,3</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Az</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace plus proche du sommet du tiers corps - la séparation est faisable - produit à haute pureté - il n'y a pas de N_{Max}, mais il existe N_{Min} dans les deux sections

Tableau 3-13. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I à un rapport d'alimentation très élevé à taux de rebouillage infini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

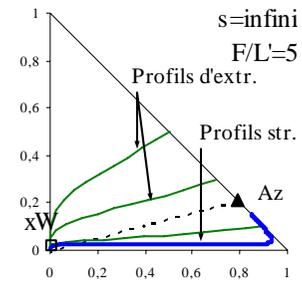
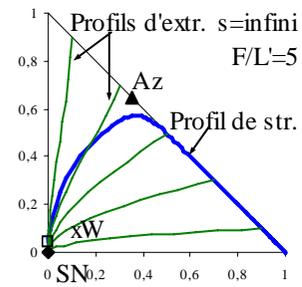
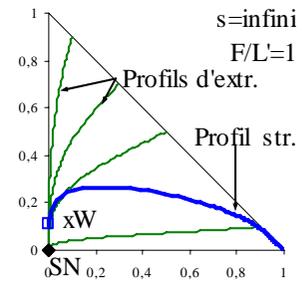
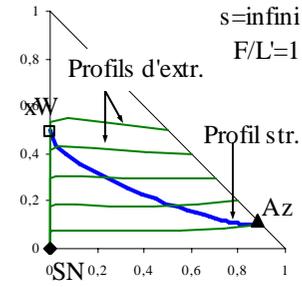
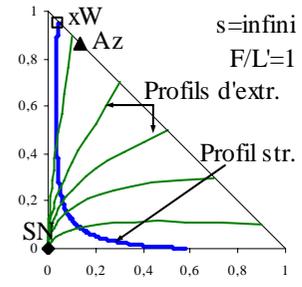
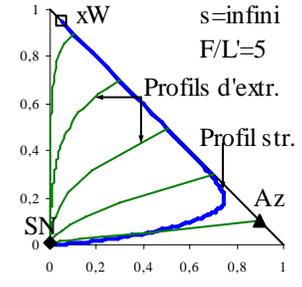
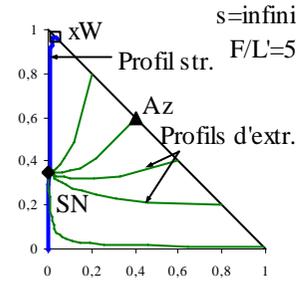
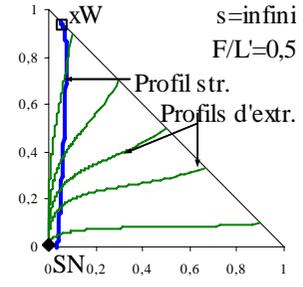
	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	 <p>$s=infini$ $F/L=5$</p> <p>Profils d'extr. Profil str.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - les profils d'extraction deviennent plus droits 	 <p>Profils d'extr. $s=infini$ $F/L=5$</p> <p>Az</p> <p>Profil de str.</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - les profils d'extraction deviennent plus droits 	 <p>$s=infini$ $F/L=1$</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - les profils d'extraction deviennent plus droits
Intermédiaire	 <p>$s=infini$ $F/L=1$</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace au sommet du tiers corps - la séparation est faisable 	 <p>$s=infini$ $F/L=1$</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <p>Az</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace au sommet du tiers corps - la séparation est faisable 	
Léger	 <p>$s=infini$ $F/L=5$</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace au sommet du tiers corps - la séparation est faisable 	 <p>$s=infini$ $F/L=5$</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace plus près du sommet du tiers corps - la séparation est faisable 	 <p>$s=infini$ $F/L=0.5$</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - SN se déplace au sommet du tiers corps - la séparation est faisable

Tableau 3-14. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I à un rapport d'alimentation suffisant et à taux de rebouillage fini. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	<p>$s=2$ $F/L=1$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable - il n'y a pas de rendement de 100% - produit binaire, très dilué en tiers corps - la courbure du profil strippeur n'est pas favorable d'avoir un bon rendement - il existe N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections 	<p>Profils d'extr. $F/L=1$ $s=10$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable d'un interval limité - il n'y a pas de rendement de 100% - produit binaire, très dilué en tiers corps - il existe N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections 	<p>$s=50$ $F/L=1$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable - il n'y a pas de rendement de 100% - produit binaire, très dilué en tiers corps - la courbure du profil strippeur n'est pas favorable d'avoir un bon rendement - il existe N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections
Intermédiaire	<p>$s=10$ $F/L=1$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable - il n'y a pas de rendement de 100% - produit binaire, très dilué en tiers corps - il n'y a pas de N_{Max} dans la section strippeur, mais il existe N_{Max} dans la section d'extraction et N_{Min} dans les deux sections 	<p>$s=50$ $F/L=0,07$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable - produit à haute pureté - il n'y a pas de N_{Max} dans la section d'extraction, mais il existe N_{Max} dans la section strippeur et N_{Min} dans les deux sections - FR est presque la plage de composition entière - la séparatrice peut déranger la séparation 	
Léger	<p>- La séparation est infaisable dans la pratique, car un taux de rebouillage égale au moins 350 est nécessaire pour la réalisation. Une solution peut être l'ajout d'un mélange B/E, mais dans ce cas on obtiendrait autant de B dans le produit qu'on a ajouté au système avant.</p>	<p>$s=10$ $F/L=1$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable - produit à haute pureté - il n'y a pas de N_{Max} dans la section d'extraction, mais il existe N_{Max} dans la section strippeur et N_{Min} dans les deux sections - FR est limitée par une séparatrice et un rendement de 100% ne peut pas obtenir 	<p>$s=50$ $F/L=0,2$</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable - produit à haute pureté - il n'y a pas de N_{Max}, mais il existe N_{Min} dans les deux sections - il existe N_{Max} dans FR où les profils d'extraction n'arrivent pas au SN - un rendement de 100% ne peut pas obtenir

Tableau 3-15. Diagramme de composition du profil du procédé BES-I à un F/L' suffisant au taux de rebouillage très bas. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

	Azéotrope à T_{Min}	Azéotrope à T_{Max}	Low alpha
Lourd	<p>$s=1$ $F/L'=1$</p> <p>Profils d'extr. Profils str.</p> <p>FR Az</p> <p>xW</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation infaisable - FR se situe au-dessus de la ligne de prémélange - S_{Min} existe 	<p>$F/L'=1$ $s=2$</p> <p>Az Profils d'extr. Profil str.</p> <p>FR</p> <p>xW</p> <p>SN</p> <ul style="list-style-type: none"> - la séparation est faisable d'un interval limité - il n'y a pas de rendement de 100% - produit binaire, très dilué en tiers corps - il existe N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections 	<p>$s=2$ $F/L'=1$</p> <p>Profils d'extr. Profil str.</p> <p>FR</p> <p>xW</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation faisable à partir d'une composition de charge limitée - il n'y a pas de rendement de 100% - produit binaire, très dilué en tiers corps - il existe N_{Max} et N_{Min} dans les deux sections
Intermédiaire	<p>Profils d'extr. $s=5$ $F/L'=0,1$</p> <p>Profil str.</p> <p>FR</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>UN</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation faisable - FR très petite, car UN se trouve proche du point pinch du profil strippeur - il y a une pureté maximale dans le produit 	<p>$s=5 < s_{Min}$ $F/L'=0,07$</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>FR</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <p>UR</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation infaisable - FR se situe à gauche de la ligne de prémélange - S_{Min} existe 	
Léger	<p>$s=100$ $F/L'=1$</p> <p>Profil d'extr.</p> <p>Profil str.</p> <p>FR</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation infaisable - FR se situe au-dessus de la ligne de prémélange - S_{Min} existe 	<p>$s=2$ $F/L'=1$</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>FR</p> <p>Az</p> <p>xW</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation infaisable - FR se situe à gauche de la ligne de prémélange - S_{Min} existe 	<p>$s=10$ $F/L'=0,2$</p> <p>Profil str.</p> <p>Profils d'extr.</p> <p>FR</p> <p>xW</p> <ul style="list-style-type: none"> - séparation n'est faisable dans la pratique qu'à partir d'une composition de charge très limitée - S_{Min} existe à une composition de charge et F/L' donnés

Tableau 3-16. Résultats de l'analyse du procédé BES-I – faisabilité et paramètres limitants. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER								
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger		
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B
ANALYSE IV. - FAISABILITE DU PROCEDE BES-I (BATCH EXTRACTIVE STRIPPING, INTERMEDIATE FEED)								
Alimentation en tiers corps dans la colonne / profils stripping & extraction dans la colonne								
Faisabilité	Objectif: 95% B à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])							
	s=∞	non	non	non	oui	oui	oui	oui
	s<∞	non	non	non	oui	oui	non (s _{Min} =350)	oui
	Objectif: max. 0,1% A à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])							
	s=∞	oui	oui	oui	oui	-	oui	-
	s<∞	oui	oui	oui	oui	-	non (s _{Min} =350)	-
s	Produit	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B} ; {B/E}	{B}	-	{B}
	(Maximal)	non	non	non	non	non	-	non
	diminue	FR défavorable	FR bouge	FR bouge	FR défavorable	FR diminue	-	FR diminue
N _{Str}	(Minimal)	oui // 1 ; F/L'=1	oui	oui // 0,2 ; F/L'=1	oui // 2 ; F/L'=1	oui // 7 ; F/L'=0,07	-	oui // 8,1 ; F/L'=1
	(Maximal)	oui	oui	oui	non	oui	-	oui
	(Minimal)	oui	oui	oui	oui	oui	-	oui
F/L'	(Maximal)	oui	oui	oui	non	oui	-	oui
	(Minimal)	non	non	non	non	oui // 0,05 ; s=∞	-	oui // 0,78 ; s=∞
	augmente	FR élargie	FR élargie	FR bouge	FR élargie	FR ne change pas	-	FR ne change pas
N _{Extr}	(Maximal)	non	non	non	non	non à s=∞ oui à s<∞ // 1,4; s=10	-	non à s=∞ oui à s<∞
	(Minimal)	oui	oui	oui	oui	oui	-	oui
	(Maximal)	oui	oui	oui	oui	non	-	non
								oui (selon F/L' et s)

Tableau 3-17. Résultats de l'analyse du procédé BES-I – étapes opératoires. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER									
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger			
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha	
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B	
ANALYSE IV. - FAISABILITE DU PROCEDE BES-I (BATCH EXTRACTIVE STRIPPING, INTERMEDIATE FEED)									
Alimentation en tiers corps dans la colonne / profils stripping & extraction dans la colonne									
Étapes opératoires – BES-I	1 / remplissage	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; F=0$	-	$s=\infty ; F=0$	$s=\infty ; +F$
	2 / purification	-	-	-	-	$s=\infty ; F>0$	-	$s=\infty ; F>0$	-
	3 / production	$s<\infty ; F>0$ {B/E}	$s<\infty ; F>0$ {B/E}	$s<\infty ; F>0$ {B/E}	$s<\infty ; F>0$ {B/E}	$s<\infty ; F>0$ {B}	-	$s<\infty ; F>0$ {B}	$s<\infty ; F>0$ {B}
	4 / coupe	$s<\infty ; F>0$	$s<\infty ; F>0$	$s<\infty ; F>0$	$s<\infty ; F=0$	$s<\infty ; F=0$	-	$s<\infty ; F=0$	$s<\infty ; F=0$
	5 / production	$s<\infty ; F=0$ {E} A dans le résidu	-	$s<\infty ; F=0$ {A} E dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {A} E dans le résidu				
	rechargement	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B/E}	-	-	-	-
	6 / production	$s<\infty ; F=0$ {E} B dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {B} E dans le résidu	-	-	-			

Tableau 3-18. Résultats de l'analyse du procédé BES-B – faisabilité et paramètres limitants. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER									
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger			
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha	
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B	
ANALYSE V. - FAISABILITE DU PROCEDE BES-B (BATCH EXTRACTIVE STRIPPING, BOTTOM FEED)									
Alimentation en tiers corps au pied de la colonne / profil extraction seul dans la colonne									
Faisabilité	Objectif: 95% B à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])								
	s=∞	Il n'y a pas de sense	non	non	non	non	non	non	
	s<∞		non	non	non	non	non	non	
	s	Objectif: max. 0,1% A à partir de l'azéotrope (sauf low alpha: [0,5 ; 0,5 ; 0])							
s=∞		-	oui	oui	oui	oui	oui	oui	
s<∞			oui	oui	oui	oui	oui	oui	
Produit		{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B/E}	{B/E}	
F/L'	(Maximal)	-	non	non	non	non	non	non	
	diminue	-	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	FR diminue	
	(Minimal)	-	oui // 0,09 ; F/L'=1	oui // 0,2 ; F/L'=1	oui // 0,4 ; F/L'=0,1	oui	oui	oui // 5 ; F/L'=0,2	
N _{Extr}	(Minimal)	-	non	non	non	oui // 0,1 ; s=∞	non à s=∞	oui // 0,9 ; s=∞	non à s=∞ oui à s<∞ // 0,7 ; s=10
	augmente	-	FR diminue	FR change	FR ne change pas	FR change	FR change	FR ne change pas	FR élargie
	(Maximal)	-	non	non	oui	non à s=∞ ; N<∞	oui	non à s=∞	oui // 1,4 ; s=∞
N _{Extr}	(Minimal)	-	oui	oui	oui	oui	oui	oui	
	(Maximal)	-	oui	oui	oui	oui	oui	oui (selon F/L' et s)	oui (selon F/L' et s)

Tableau 3-19. Résultats de l'analyse du procédé BES-B – étapes opératoires. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER									
Tiers corps :	lourd			intermédiaire			léger		
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha	
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B	
ANALYSE V. - FAISABILITE DU PROCEDE BES-B (BATCH EXTRACTIVE STRIPPING, BOTTOM FEED)									
Alimentation en tiers corps au peid de la colonne / profil extraction seul dans la colonne									
Étapes opératoires – BES-B	1 / remplissage	-	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; F=0$	$s=\infty ; +F$	$s=\infty ; F=0$	$s=\infty ; +F$
	2 / purification	-	-	-	-	$s=\infty ; F>0$	-	$s=\infty ; F>0$	-
	3 / production	-	$s<\infty ; F>0$ {B/E}						
	4 / coupe	-	$s<\infty ; F=0$	$s<\infty ; F>0$	$s<\infty ; F=0$				
	5 / production	-	$s<\infty ; F=0$ {E} A dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {A} E dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {A} E dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {A} E dans le résidu			
	rechargement	-	{B/E}						
6 / production	-	$s<\infty ; F=0$ {E} B dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {E} B dans le résidu	$s<\infty ; F=0$ {B} E dans le résidu					

Tableau 3-20. Comparaison des procédés BED et BES. Séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification inverse avec des tiers corps léger, intermédiaire et lourd.

SYSTEMES A SEPARER								
Tiers corps :	lourd			intermédiaire		léger		
Mélange :	minimal	maximal	low alpha	minimal	maximal	minimal	maximal	low alpha
Serafimov classe:	1.0-1a	1.0-2	0.0-1	1.0-1b	1.0-1b	1.0-2	1.0-1a	0.0-1
Ordre de volatilité :	Az>A>B>E	A>B>Az>E	A>B>E	Az>A>E>B	A>E>B>Az	E>Az>A>B	E>A>B>Az	E>A>B
RESULTAT DE L'ANALYSE - COMPARAISON DES PROCEDES - CONFIGURATION CONSEILLEE								
	BED (BES-T)	BED	BED	BED-I	BES-I	(BED-I) no BES/SBS	BES-I (BES-T)	SBS/BES-T BES-I
ETAPES OPERATOIRES DANS LA CONFIGURATION CONSEILLEE								
1	R=∞ ; F=0	R=∞ ; F=0	R=∞ ; F=0	R=∞ ; F=0	s=∞ ; F=0	R=∞ ; +F	s=∞ ; F=0	s=∞ ; +F
2	R=∞ ; F>0	R=∞ ; F>0	R=∞ ; F>0	R=∞ ; F>0	s=∞ ; F>0	-	s=∞ ; F>0	s=∞ ; F>0
3	R<∞ ; F>0	R<∞ ; F>0	R<∞ ; F>0	R<∞ ; F>0	s<∞ ; F>0	R<∞ ; F>0	s<∞ ; F>0	s<∞ ; F>0
4	R<∞ ; F=0	R<∞ ; F=0	R<∞ ; F=0	R<∞ ; F=0	s<∞ ; F=0	R<∞ ; F=0	s<∞ ; F=0	s<∞ ; F=0
PARAMETRES LIMITANTS DANS LA CONFIGURATION CONSEILLEE								
Taux de reflux // Taux de rebouillage	min	min	min	min	min	min ; max	min	min
N _{Rect} // N _{Str}	min ; max	min	min	min ; max	min ; max	min ; max	min ; max	min
N _{Extr}	min	min ; max	min	min	min	max	min	-
F/V // F/L'	min	min ; max	min	min	min ; max	min	min ; max	-

3.6.2. Discussion

L'analyse de faisabilité de la séparation des azéotropes homogènes et des mélanges à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue inverse avec des tiers corps légers, intermédiaires et lourds montre que le processus peut être réalisé. Le constituant le plus lourd à séparer peut être obtenu en bas de la colonne soit dans un état de pureté élevée : $x_{W,B} > 95\%$ - marqué {B} dans les tableaux -, soit dilué en tiers corps et sans le constituant le plus volatil - marqué {B/E} dans les tableaux.

Réaliser la séparation en configuration *SBS* ou *BES-T* est possible.

- Il n'y a évidemment pas de s_{Max} dans les cas où la séparation est faisable à taux de rebouillage infini.
- Il existe une valeur minimale pour le taux de rebouillage (s_{Min}) et pour le nombre d'étages théoriques ($N_{Str,Min}$) dans tous les cas étudiés.
- Un nombre d'étages théoriques maximal n'existe pas dans les systèmes où le constituant *B* est un nœud stable ($[SN_{Str}]$) sur la carte des courbes de résidu.
- Les étapes opératoires des procédés *SBS* et *BES-T* sont très semblables : il est toujours avantageux de prémélanger le tiers corps avant le soutirage (1^{ère} étape). Une étape de purification supplémentaire est nécessaire dans les cas où le tiers corps n'est pas lourd et où il y a un azéotrope à T_{Max} dans le système.
- Avec le tiers corps lourd, seul un produit dilué en tiers corps peut être obtenu nécessitant une étape supplémentaire à la fin du processus pour obtenir le constituant original pur.
- Avec un tiers corps intermédiaire ou léger, on peut obtenir directement un produit concentré en constituant *B*.
- Si on applique un tiers corps lourd ou intermédiaire, c'est le constituant *A* qui reste dans le bac en tête à la fin de la séparation.
- En cas d'un tiers corps léger, c'est naturellement le tiers corps qui reste dans le bac en tête lorsque la séparation est finie.

Si on réalise la séparation en *BES-I*, sept cas sur huit sont faisables. Dans la pratique, cette solution donne un produit extrêmement dilué en tiers corps.

- Il n'y a pas de s_{Max} dans les cas où la séparation est faisable à taux de rebouillage infini.
- Il existe une valeur minimale pour le taux de rebouillage (s_{Min}) et pour le nombre d'étages théoriques dans les deux sections ($N_{Str,Min}$ et $N_{Extr,Min}$) dans tous les cas étudiés.

- Il y a un rapport d'alimentation minimal $((F/L')_{\text{Min}})$ dans les cas où le nœud stable des profils de composition extractive se déplace à l'intérieur du triangle en réduisant F/L' . Sa valeur maximale ne peut pas être observée si un nombre d'étages théoriques fini est appliqué dans la section extractive – ce qui est le cas dans la réalité.
- Un nombre d'étages théoriques maximal dans la section stripping n'existe pas si le constituant B est un nœud stable sur la carte des courbes de résidu.
- Un nombre d'étages théoriques maximal dans la section extractive n'existe pas dans les cas où le nœud stable des profils de composition extractive se trouve sur le côté B/E du triangle et où ces profils arrivent au SN_{Extr} à partir de n'importe quelle composition de la région faisable. Par contre, s'il y a des profils de composition extractive qui arrivent au côté A/E du triangle, le constituant B ne peut pas être produit en bas de la colonne au-dessus d'un nombre d'étages théoriques maximal dans la section d'extraction.

Si le tiers corps est alimenté en bas de la colonne (procédé $BES-B$), il y a une seule section d'extraction dans la colonne. Les diagrammes de profils du procédé $BES-I$ sans le profil de composition de stripping donnent l'information sur la faisabilité. Les diagrammes de profils du procédé $BES-I$ à taux de rebouillage infini sont identiques à celles du procédé $BES-B$. Les diagrammes de profils du procédé $BES-I$ à taux de rebouillage fini donnent seulement une approximation pour les diagrammes de profil du procédé $BES-B$.

- La séparation en $BES-B$ donne un produit binaire, très dilué en tiers corps.
- Il n'y a pas de s_{Max} , mais il existe une valeur minimale pour le taux de rebouillage (s_{Min}).
- Une valeur minimale et une valeur maximale peuvent être observées pour le nombre d'étages théoriques ($N_{\text{Extr,Max}}$ et $N_{\text{Extr,Min}}$).
- Les étapes opératoires des procédés $BES-I$ et $BES-B$ sont semblables : il faut seulement une alimentation continue en tiers corps pour la purification de l'azéotrope à T_{Max} et une coupe intermédiaire dans le cas du mélange à volatilité voisine où le constituant B n'est pas un nœud stable sur la carte des courbes de résidu.

3.7. Conclusions

La configuration de distillation inverse (un strippeur) n'est pas aussi largement utilisée industriellement que la distillation conventionnelle dans une colonne de rectification. Cependant elle permet une récupération directe du constituant lourd. Par ailleurs, le bac de tête peut être sous refroidi, ce qui est important si l'on a des constituants sensibles à la chaleur.

Dans ce chapitre une analyse systématique détaillée sur la faisabilité de la séparation des azéotropes homogènes et des mélanges à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue inverse a été présentée. Des tiers corps légers, intermédiaires et lourds ont été

appliqués pour la séparation qui ne forme ni un azéotrope supplémentaire ni de phase liquide-liquide dans le système.

En premier, les équations décrivant les profils de concentration mis en jeu dans une colonne inverse et l'analyse de faisabilité ont été établies.

Ensuite, une analyse de faisabilité a été présentée en détail. La séparation des mélanges azéotropiques à température de bulle maximale avec un tiers corps léger a été envisagée en étudiant le mélange eau / éthylène diamine / méthanol. A partir de cette analyse n'importe quel problème de séparation semblable peut être analysé.

Le produit désiré ne peut pas être obtenu en distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification inverse en ajoutant le tiers corps avant la séparation (*SBS*), ni en l'alimentant en tête de la colonne (*BES-T*), ni en l'introduisant dans le bouilleur (*BES-B*). Un mélange dilué en tiers corps peut être enlevé dans ce dernier cas qui doit être séparé dans une étape supplémentaire à la fin de la séparation.

En revanche, la séparation est faisable en utilisant le procédé *BES-I*, notamment en alimentant le tiers corps à un point intermédiaire de la colonne conduisant à l'existence d'une section de stripping et d'une section d'extraction dans la colonne. Les courbes de composition extractive arrivent à un nœud stable situé sur la courbe stripping appropriée. Il y a un rapport d'alimentation minimal où SN_{Extr} touche le profil de stripping : $F/L'_{\text{min}}=0,78$. Il existe aussi un nombre de plateaux minimal dans chaque section (stripping et extractive) et en plus, un nombre de plateaux maximal dans la section de stripping. Il y a un s minimal à un rapport d'alimentation donné et un F/L'_{max} existe aussi en regardant la courbure des profils d'extraction. Les étapes opératoires de la séparation sont :

1/ remplissage	$s=\infty ; F=0$
2/ purification	$s=\infty ; F>0$
3/ production <i>B</i>	$s<\infty ; F>0$
4/ production <i>A</i> et régénération <i>E</i>	$s<\infty ; F=0$.

Un bon rendement pour le constituant *B* a été obtenu par simulation rigoureuse, avec Prosim Batch©, qui a vérifié en même temps les résultats de l'analyse de faisabilité.

Les résultats de cette étude peuvent être généralisés pour les mélanges analogues et un algorithme général a été élaboré pour pouvoir analyser facilement les différents systèmes.

Les résultats de l'analyse systématique de huit cas différents – les mêmes à avoir été envisagés pour la configuration de rectification – ont été montrés dans les tableaux récapitulatifs.

Choisissant les différents types des mélanges à séparer en distillation extractive discontinue on peut décider quelle configuration de colonne rectification ou strippeur est la meilleure pour réaliser la séparation. On voit que dans la plupart des cas la configuration de rectification est préférable. Pour les systèmes dont séparation est difficile à réaliser en rectification, l'utilisation d'une configuration inverse est plus avantageuse, notamment la séparation des mélanges azéotropique de point de bulle maximal avec un tiers corps intermédiaire et léger et la séparation des mélanges à volatilité voisine avec un tiers corps léger.

4. *DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE HETEROGENE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION*

Production scientifique concernant ce chapitre

Rodriguez-Donis I., **Varga V.**, Gerbaud V., Lelkes Z., Rev E., Joulia X., Fonyo Zs., „Etude de faisabilité de la distillation extractive discontinue hétérogène », *10^{ème} SFGP Congrès*, Toulouse, France, 20-22 Septembre, 2005, présentation poster.

Varga V., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Lelkes Z., Rev E., Joulia X., Fonyo Z., „Feasibility study of batch heterogeneous extractive distillation », *7th World Congress of Chemical Engineering 2005*, Glasgow, U.K., 10-14 Juillet, 2005, présentation poster.

Rodriguez-Donis I., **Varga V.**, Gerbaud V., Lelkes Z., Rev E., Joulia X., Fonyo Z., „Feasibility study of heterogeneous batch extractive distillation », *ESCAPE-15 Congrès*, Barcelona, Espagne, 29 Mai-1 Juin 2005, présentation poster.

4.1. Introduction

La distillation extractive hétérogène est une méthode efficace pour séparer des azéotropes dans une colonne de rectification : un tiers corps est alimenté en continu dans la colonne pour augmenter la volatilité relative du mélange. Le procédé est qualifié d'hétérogène si l'addition du tiers corps provoque une séparation de la phase liquide (démixtion) et si la composition hétéroazéotrope n'est pas la plus volatile du système.

La démixtion naturelle des mélanges hétérogènes est intéressante à étudier dans les procédés de distillation parce qu'elle permet d'améliorer sans effort les performances d'une séparation notamment en réduisant le nombre d'étapes opératoires.

4.2. Analyse bibliographique

A notre connaissance, il y a très peu d'articles publiés sur la distillation extractive hétérogène discontinue contrairement à la distillation azéotropique hétérogène discontinue (*Rodríguez-Donis et al., 2001a* ; *Modla et al., 2001* ; *Rodríguez-Donis et al., 2002* ; *Skouras, 2004*). La première publication est un article de *Köhler et al., 1995* qui décrit une expérimentation industrielle pour la séparation d'un mélange non idéal en distillation extractive hétérogène. Il a montré que l'hétéroazéotrope selle peut être obtenu en tête de la colonne de rectification à l'aide de l'introduction de l'eau, comme tiers corps. Les raisons théoriques de la faisabilité ont été expliquées plus tard, par *Rodríguez-Donis et al., 2003*.

Rodríguez-Donis et al., 2003 ont étudié aussi le choix du tiers corps pour la distillation extractive hétérogène. Ils ont envisagé la séparation de l'eau / acétonitrile — comme exemple et montré qu'en ajoutant un tiers corps lourd *E*, le constituant *A* (resp. *B*) était obtenu en tête si la ligne d'univolatilité α_{AB} approchait du côté *A/E* (resp. *B/E*).

Ensuite, *Modla et al., 2001* ont prolongé la méthode de faisabilité appliquée dans la distillation homoazéotropique pour la distillation extractive hétérogène. Ils ont envisagé la séparation d'un mélange à faible volatilité relative, notamment le mélange dichloro-méthane / acétone en utilisant de l'eau, comme tiers corps. Ils ont comparé les procédés de distillation solvant-enhanced hétérogène discontinue (*HSBD*) et de la distillation extractive hétérogène discontinue (*HBED*) et ont étudié les effets des paramètres opératoires les plus importants.

Dans cette partie de la mémoire, la séparation du mélange azéotropique à point de bulle minimal, notamment de l'eau / acétonitrile avec de l'acétate butylique comme tiers corps lourd est présentée en distillation extractive discontinue hétérogène. L'analyse du processus en mode continu a déjà été publiée (*Lelkes et al., 2003b*).

4.3. Séparation des azéotropes de point de bulle minimal avec un tiers corps lourd, hétérogène

4.3.1. Extrait de l'article de Rodríguez-Donis et al., 2003

Rodríguez-Donis et al., 2003 ont étudié les courbes d'univolatilité du système, en premier. Il y a trois courbes d'univolatilité qui divisent la plage de composition en quatre régions. L'hétéroazéotrope que forme E avec B peut être obtenu en tête de la colonne à partir de n'importe quelle région, car la courbe d'univolatilité $\alpha_{A,B}=1$ arrive au côté B/E du triangle (voir la Figure 4-1.). Le rapport d'alimentation minimale est aussi déterminé par cette courbe.

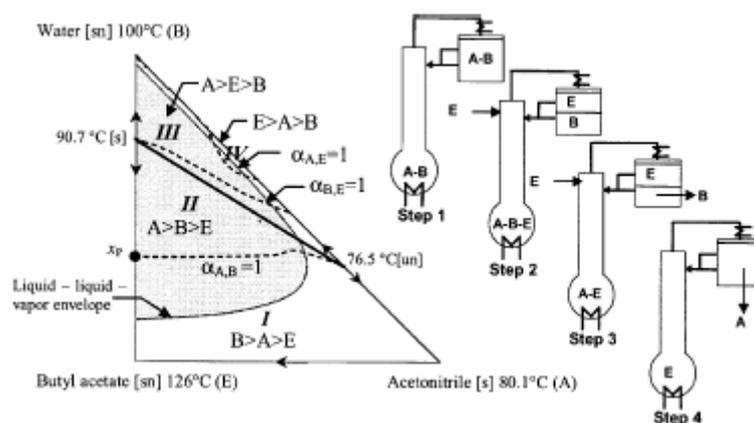


Figure 4-1. Courbes d'univolatilité du système acétonitrile / eau / acétate de butyle – extrait de l'article Rodríguez-Donis et al., 2003 .

Ils ont défini les étapes opératoires de la séparation qui sont les suivantes :

- remplissage de la colonne et chauffage jusqu'à l'état stationnaire ; la composition de la tête est théoriquement égale à homoazéotrope A/B ($R=\infty$; $F/V=0$)
- alimentation en tiers corps en tête de la colonne ; l'hétéroazéotrope B/E apparaît en tête ; il y a deux phases liquides dans le décanteur ($R=\infty$; $F/V>0$)
- la phase aqueuse (B) est soutirée comme distillat ; la phase organique est introduite dans la colonne comme reflux ($R<\infty$; $F/V>0$). La composition du bouilleur s'éloigne du distillat (B) et rejoint l'arête A/E .
- distillation de l'acétonitrile à partir du mélange acétonitrile / acétate de butyle restant dans le bouilleur ; l'acétate de butyle accumule dans le bouilleur ($R<\infty$; $F/V=0$).

La séquence est validée par simulation. En conclusion, les auteurs recommandent un procédé avec une configuration avec un bac intermédiaire pour diminuer la quantité du tiers corps appliquée.

Dans les sections suivantes, une étude plus élaborée de la faisabilité de la distillation extractive hétérogène discontinue, basée sur l'analyse des diagrammes de composition est présentée.

4.3.2. Objectif de la séparation

La séparation du mélange azéotropique eau / acétonitrile par distillation extractive hétérogène discontinue est réalisée pour obtenir une pureté minimale au distillat en eau égale à 0,990 en fraction molaire. Cette qualité concerne la phase aqueuse du mélange hétérogène obtenu dans le décanteur. Une partie d'une des deux phases liquides (ici la phase aqueuse) est soutirée comme distillat, l'autre étant introduite dans la colonne comme reflux.

4.3.3. Méthodologie

4.3.3.1 Calcul des profils

L'étude de faisabilité du procédé est basée sur le calcul approché de profils de composition de la colonne employé pour le procédé de distillation extractive homogène (*Lelkes et al., 1998abc*). L'analyse est prolongée dans ce chapitre pour le procédé hétérogène. Appliquant les hypothèses présentées dans le *Chapitre 1.2.2.3.2*, le profil de composition dans la colonne peut être calculé par la même équation développée pour le cas homogène (*Modla et al., 2001*) :

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{V}{L} (y - y^*) \quad (4.1)$$

Comme dans le cas homogène, les calculs des profils de composition dépendent de la localisation de l'alimentation du tiers corps dans la colonne. Le tiers corps peut être a/ pré-mélangé à la charge (c'est la distillation solvant-enhanced discontinue hétérogène, *HSBD*), ou il peut être introduit en continu b/ dans le bouilleur, c/ au milieu de la colonne d/ en tête de la colonne, ou e/ dans le décanteur, comme le montre sur la *Figure 4-2*. Selon les cas une ou deux sections de rectification ou d'extraction coexistent.

Les profils de composition calculés du haut vers le bas (profil de composition extractive : cas de section extractive seule ou profil de composition de rectification : cas de deux sections ou profil de composition de rectification : cas de section de rectification seule. Ils démarrent à partir de x_0 , la composition du courant entrant dans la colonne en tête. Dans le cas de deux sections, le profil de composition extractive est calculé de la composition du bouilleur vers le haut.

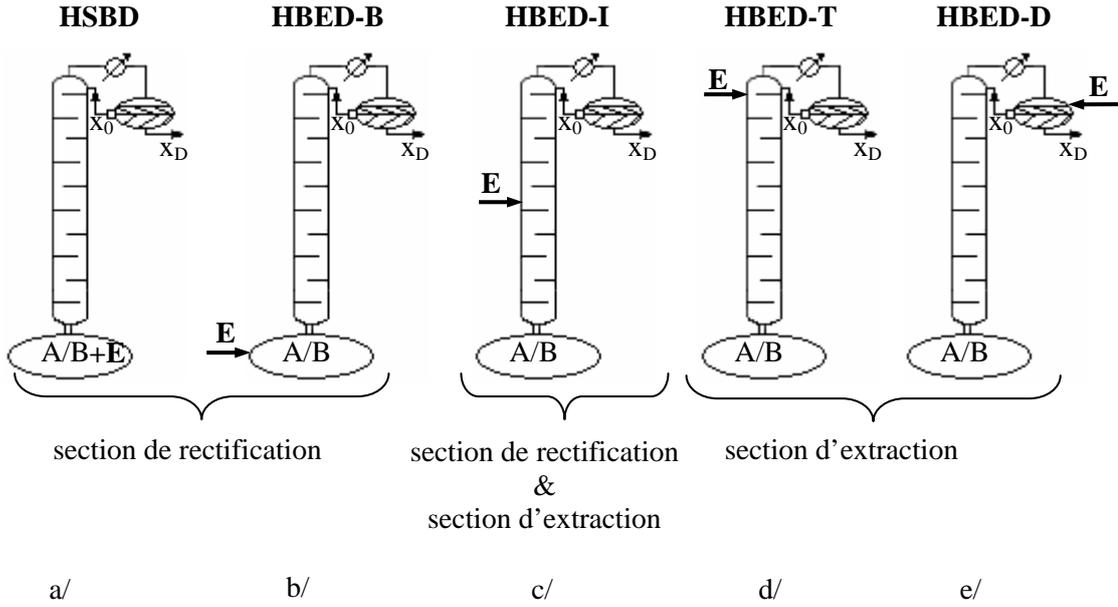


Figure 4-2. Configurations de colonne différentes de la distillation extractive hétérogène discontinue. Le tiers corps est a/ pré-mélangé (HSBD), introduit b/ dans le bouilleur (HBED-B) ou c/ au milieu (HBED-I) ou d/ en tête (HBED-T) ou e/ dans le décanteur (HBED-D).

Les Equations 4.2 et 4.3 expriment les valeurs de V/L et y de l'Equation 4.1 dans les différentes sections (Modla et al., 2001). Dans la section de rectification (au dessus de l'alimentation) :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V}}{\dot{V} - \dot{D}} = \frac{R + 1}{R}$$

$$y = \frac{(\dot{V} - \dot{D})x + \dot{D}x_D}{\dot{V}} = \frac{R}{R + 1}x + \frac{1}{R + 1}x_D$$
(4.2)

Dans la section extractive (au dessous de l'alimentation et au point d'alimentation) :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{L}} = \frac{\dot{V}}{\dot{V} + \dot{F} - \dot{D}} = \frac{R + 1}{R + (R + 1) \cdot (F/V)}$$

$$y = \frac{(\dot{V} + \dot{F} - \dot{D})x + \dot{D}x_D - \dot{F}x_F}{\dot{V}} = \left(\frac{R}{R + 1} + (F/V) \right)x + \frac{1}{R + 1}x_D - (F/V)x_F$$
(4.3)

Les profils qui sont calculés de haut en bas ont des compositions initiales x_0 . La valeur de x_0 n'est pas égale en général à x_D en distillation extractive discontinue hétérogène à taux de reflux fini à cause de la présence de deux phases liquides dans le décanteur (voir le schéma sur la Figure 4-3.). En plus, l'alimentation du tiers corps peut aussi changer la composition du point initial – comme on l'a vu dans le cas homogène. C'est pourquoi il est important à envisager la détermination de x_0 en premier.

Le chemin de composition du bouilleur x_s (en fonction du temps) peut être exprimé avec l'Equation 4.4 (qui est identique à l'Equation 1.10) et la composition finale du bouilleur est

déterminé par l'Equation 4.5 (identique à l'Equation 1.11) en connaissant les valeurs de Ch , x_{Ch} , \dot{F} , \dot{D} , x_F , x_D et t

$$\frac{d(Ch \cdot x_{Ch})}{dt} = \dot{F}x_F - \dot{D}x_D \quad (4.4)$$

$$x_{Ch,final} = \frac{Ch \cdot x_{Ch} - \dot{D}x_D t + \dot{F}x_F t}{Ch - \dot{D}t + \dot{F}t} \quad (4.5)$$

4.3.3.2 Calcul de la composition liquide en tête x_0

x_0 est calculé à partir du taux de partage liquide-liquide des deux phases dans le décanteur à température fixée et aussi – dans le cas où l'alimentation est exécutée en tête (cas d/) – à partir du courant du tiers corps à un taux de reflux donné. Dans ce dernier cas x_0 est déterminé par le bilan matière des deux courants, notamment la composition x_F et le débit F du tiers corps et la composition x_R et le débit $(V-D)$ du mélange sortant du décanteur à un niveau constant (Figure 4-3.). Si le tiers corps est introduit plus bas dans la colonne, le bilan matière du tiers corps ne doit pas être considéré dans le calcul de x_0 (les cas a/, b/ et c/). Si le tiers corps est introduit en tête de la colonne et devant le soutirage du distillat – c.à.d. il est alimenté dans le décanteur (cas e/) – il a un effet direct sur le taux des phases dans le décanteur, mais il ne change pas la composition de la phase organique x^I ni x_D qui sont déterminées par les spécifications initiales.

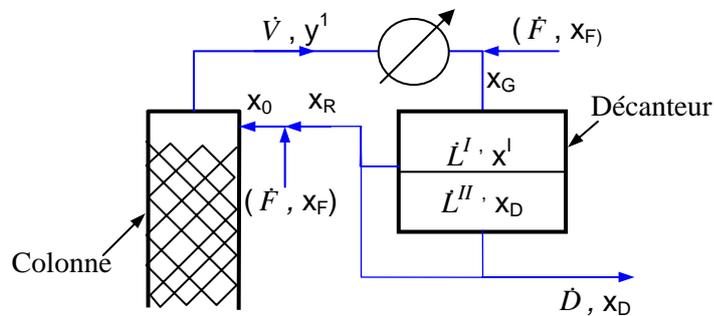


Figure 4-3. HBED : Les courants possibles en tête de l'appareil.

La composition du mélange sortant du décanteur x_R est déterminée par la composition des deux phases liquides dans le décanteur (s'il en a deux) et par le taux de reflux appliqué. La valeur du taux de reflux ne peut pas être inférieure au taux de partage des phases, car la phase organique n'est pas soutirée comme distillat, autrement dit, il y a un taux de reflux minimal provenant de la distribution des phases dans le décanteur. La valeur du taux de reflux est minimale où la valeur du distillat est maximale à un débit de vapeur constant. La valeur du débit de distillat est maximale si on soutire la phase aqueuse entière à la température du décanteur donnée. Le taux de reflux minimal du procédé est donc le taux de partage (l'Equation 4.6) :

$$R_{Min} = \frac{L^I}{L^{II}} \text{ à } (T_{Dec}) \quad (4.6)$$

Le taux de distribution peut être déterminé à partir du bilan matière (l'Equation 4.7) :

$$\begin{aligned} (L^I + L^{II})x_{i,G} &= L^I x_i^I + L^{II} x_{i,D} \\ L^I x_{i,G} + L^{II} x_{i,G} &= L^I x_i^I + L^{II} x_{i,D} \\ L^I x_{i,G} - L^I x_i^I &= L^{II} x_{i,D} - L^{II} x_{i,G} \\ L^I (x_{i,G} - x_i^I) &= L^{II} (x_{i,D} - x_{i,G}) \\ \frac{L^I}{L^{II}} &= \frac{x_{i,D} - x_{i,G}}{x_{i,G} - x_i^I} \quad (x_{i,G} \neq x_i^I) \end{aligned} \quad (4.7)$$

La composition du distillat prescrite x_D (dans ce cas $x_{D,B,Min}=0,99$) se trouve sur l'enveloppe de phases liquide-liquide (à la température du décanteur) à cause de la distribution des phases dans le décanteur supposant un état d'équilibre (Figure 4-4.). La distribution détermine aussi la composition de l'autre phase liquide x^I (la phase organique) à partir des conodales à la température du décanteur. Le courant de reflux sortant du décanteur contient le mélange des deux phases en dépendant du taux de reflux ; x_R se situe donc sur une conodale appartenant à une des compositions du distillat possible (et aussi x_G qui est identique à la composition y^I s'il n'y a pas d'alimentation en tiers corps dans le décanteur (voir l'Equation 4.8) :

$$\dot{V} \cdot y_i^I + \dot{F} \cdot x_{i,F} = (\dot{V} + \dot{F})x_{i,G} \quad (4.8)$$

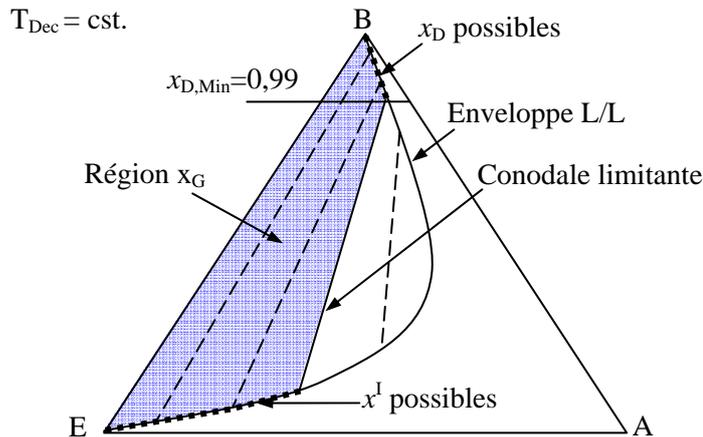


Figure 4-4. HBED : Schéma pour la détermination de la région supérieure de destination.

Pour connaître la région x_0 – la région possible des compositions - à un taux de reflux donné il faut calculer la région x_R sachant la distribution des phases (l'Equation 4.8) :

$$\begin{aligned}
 \dot{L}^R \cdot x_{i,R} &= \dot{L}^I \cdot x_i^I + (\dot{L}^{II} - \dot{D}) \cdot x_{i,D} \\
 \dot{L}^R &= \dot{L}^I + (\dot{L}^{II} - \dot{D}) \\
 x_{i,R} &= \frac{\dot{L}^I \cdot x_i^I + (\dot{L}^{II} - \dot{D}) \cdot x_D}{\dot{L}^I + \dot{L}^{II} - \dot{D}}
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

Sans alimentation en tiers corps entre le décanteur et la colonne $x_R=x_0$ et les composition possibles constituent la région supérieure de destination – les points initiales pour le calcul des profils de haut en bas (région x_0).

S'il faut considérer aussi une alimentation du tiers corps avec $x_R \neq x_0$, la région x_0 devient plus petite et elle se situe plus proche au sommet du tiers corps (l'Equation 4.9) :

$$\begin{aligned}
 \dot{L}_0 \cdot x_{i,0} &= \dot{F} \cdot x_{i,F} + (\dot{L}^I + \dot{L}^{II} - \dot{D}) \cdot x_{i,R} \\
 \dot{L}_0 &= \dot{F} + \dot{L}^I + \dot{L}^{II} - \dot{D} \\
 x_{i,0} &= \frac{\dot{F} \cdot x_{i,F} + (\dot{L}^I + \dot{L}^{II} - \dot{D}) \cdot x_{i,R}}{\dot{F} + \dot{L}^I + \dot{L}^{II} - \dot{D}}
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

Les compositions initiales pour les profils d'extraction en cas de deux sections (cas c/ sur la Figure 4-2.) sont les compositions du bouilleur. On calcule donc ces profils à partir de n'importe quelle composition de la plage de composition du bouilleur.

4.3.3.3 Modèle thermodynamique

Pour pouvoir calculer les profils de composition dans les différentes sections de la colonne, avec l'Equation 4.1, il faut avoir un modèle d'équilibres de phase. L'équation modifiée de Raoult-Dalton est choisie avec une phase vapeur idéale, et un liquide non-idéal pris en considération avec des coefficients d'activité au travers du modèle de *NRTL* (voir l'Annexe). L'outil *BibPhyAddIn*© sous excel (*ProSim SA, 2001*) a été employé pour calculer tous les équilibres et réseaux de profils de composition. Les paramètres d'interaction binaire de *NRTL*, basés sur des données expérimentales (*Acosta et al., 2002*) ont été appliquées pour le calcul des équilibres liquide / liquide (*LL*) et liquide / liquide / vapeur (*LLV*) (voir l'Annexe).

4.3.4. Analyse de faisabilité

Une séparation est faisable s'il y a au moins un profil de colonne qui, à partir d'une composition dans le bouilleur x_S atteint la composition en tête $x_{tête}=y^I$, qui après condensation permet d'obtenir au distillat la composition souhaitée de la phase aqueuse du décanteur où un équilibre liquide – liquide a lieu. Cet objectif peut être atteint par un unique profil de colonne (rectification ou extractif) ou par une paire de profils de rectification et extractif qui se joignent

au point d'alimentation. En pratique, la pureté de distillat devrait être maintenue jusqu'à ce que le taux de récupération soit satisfaisant.

L'analyse de faisabilité est illustrée avec le système acétonitrile (A) / eau (B) / acétate de butyle (E). Le réseau de courbe de résidu est étudié en premier.

4.3.4.1 Etude du diagramme de courbes de résidu

Le mélange acétonitrile (A) / eau (B) forme un homoazéotrope à température d'ébullition minimale qui est le point le plus léger (nœud instable UN_{Str}) du système ternaire formé avec l'acétate de butyle (E). Il y a un hétéroazéotrope eau / acétate de butyle qui a un point d'ébullition intermédiaire. Ce fait permet de réaliser la séparation en distillation extractive discontinue hétérogène.

Les points d'ébullition caractéristiques, le réseau de courbe de résidu, et la courbe d'isovolatilité acétonitrile/eau $\alpha_{A,B}=1$ sont montrés sur la Figure 4-5.

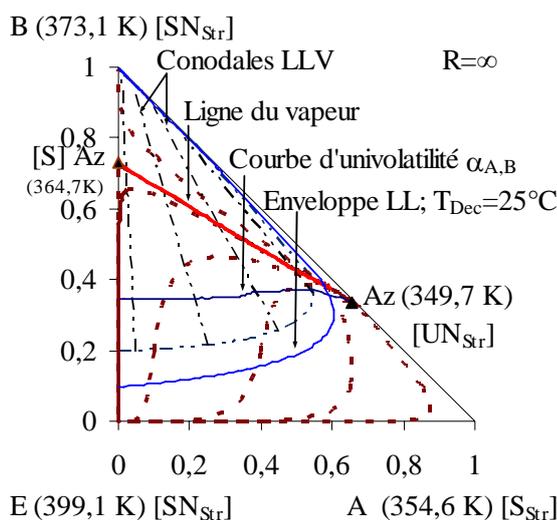


Figure 4-5. Réseau de courbe de résidu avec des enveloppes de phase LL et LLV pour le système acétonitrile (A) / eau (B) / acétate de butyle (E).

L'azéotrope hétérogène eau / acétate de butyle est un point de selle (S) qui définit une frontière de distillation avec l'homoazéotrope, séparant le diagramme en deux régions basiques de distillation. Les corps purs eau et acétate de butyle sont des nœuds stables (SN_{Str}). Aucun azéotrope ternaire n'est formé. Comme c'est souvent le cas, la région d'équilibre liquide – liquide à 298 K est plus grande que la région d'équilibre liquide / liquide / vapeur (LLV). Toutes les compositions vapeurs dans la région LLV se situent sur la ligne de vapeur.

Comme indiqué par Laroche et al., 1991 et Rodriguez-Donis et al., 2003, l'hétéroazéotrope peut être obtenu en tête de colonne (x_0) parce que la courbe d'univolatilité $\alpha_{A,B}=1$ atteint le côté eau / acétate de butyle.

4.3.4.2 Composition du produit prescrite

La pureté minimale de distillat souhaitée est $x_{D,Min}=[\dots; 0,9900; \dots]$. Puisque le distillat sort du décanteur la composition réelle du distillat se trouve sur l'enveloppe de phase *LL* à 298 K, température du décanteur. Quant à la composition de tête x_0 (région x_0) d'un procédé faisable, elle se situera forcément dans la région hétérogène à la gauche de ou sur la conodale *LL* limite à 298 K délimitée par $x_{D,limite}=[0,0059; 0,9900; 0,0041]$ et $x_{org}=[0,0809; 0,1045; 0,8146]$ (Figure 4-6.).

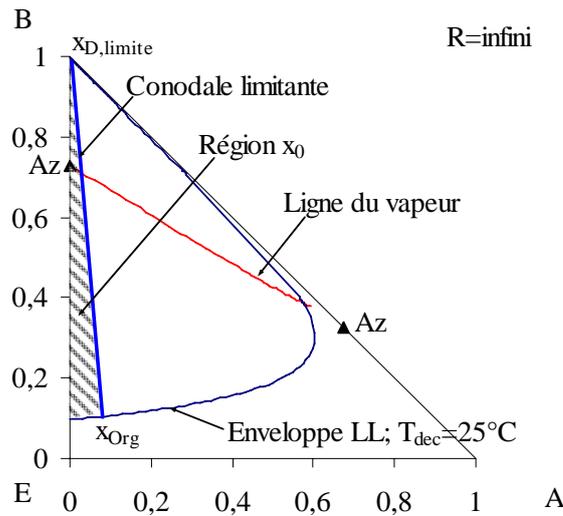


Figure 4-6. HBED : Région x_0 à taux de reflux infini.

Le produit désiré peut être atteint avec plusieurs moyens d'alimentation en tiers corps – notamment l'alimentation dans le décanteur (*HBED-D*), en tête (*HBED-T*), dans un point intermédiaire dans la colonne (*HBED-I*) ou en pied de la colonne (*HSBD* et *HBED-B*). La faisabilité de chacun de cas est envisagée dans les paragraphes suivants.

4.3.4.3 Etudes de la séparation dans une section de rectification seule (*HSBD* et *HBED-B*)

Si le tiers corps est alimenté en continu dans le bouilleur (*HBED-B*), ou s'il est ajouté en même temps avec le charge dans le bouilleur (*HSBD*), la colonne ne contient qu'une section de rectification (voir la Figure 4-2.).

Dans cette étude un tiers corps lourd est envisagé, il est probablement inutile son introduction dans le bouilleur, car il restera dans le bouilleur sans montant dans la colonne et sans avoir un effet à la séparation.

4.3.4.3.1 HSD et HBED-B : Faisabilité

Parce qu'il n'y a pas d'alimentation dans le courant de reflux, les compositions du reflux possibles- ou les compositions x_0 - sont situées sur les mêmes conodales que les compositions possibles du distillat.

Les profils possibles à taux de reflux infini peuvent être assimilés à des courbes de résidu calculées à partir de x_0 , du haut vers le bas. La région faisable composée par ces profils est présentée sur la *Figure 4-7*. Ainsi, contrairement aux dires de *Rodriguez-Donis et al., 2003*, ce procédé est faisable parce que la région x_0 peut être atteinte par n'importe quelle courbe de résidu à gauche de la courbe de résidu passant par x_{org} . Mais cela nécessite une quantité extrêmement importante de tiers corps. Un ajout du tiers corps en avance – marqué par une ligne de pré-mélange en pointillé sur la *Figure 4-7*. - est nécessaire pour la réalisation de la séparation. La région faisable est extrêmement petite.

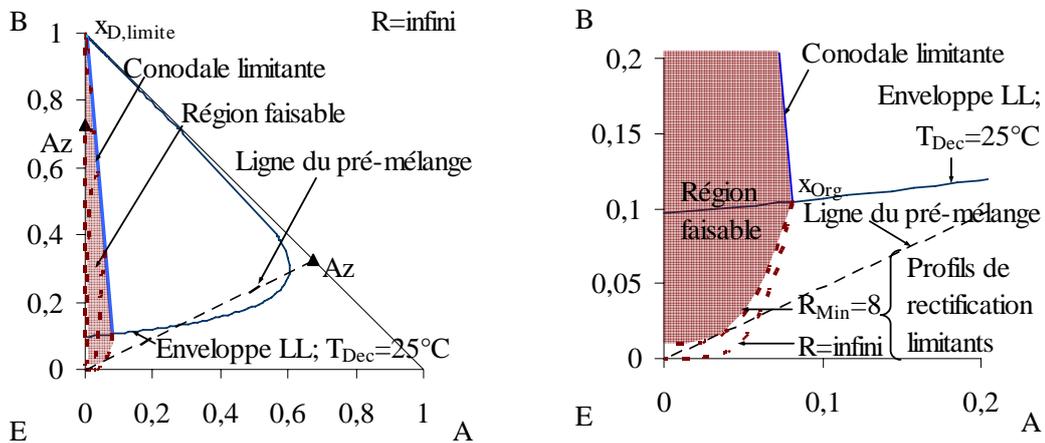


Figure 4-7. HSD et HBED-B : Région faisable en cas d'une section de rectification seule dans la colonne.

En baissant le taux de reflux, la région faisable devient encore plus petite parce que les courbes de rectification s'arrêtent plus proche de la région x_0 , donc plus loin de la composition E, sur le bord B/E.

Pour ces configurations, l'analyse de faisabilité suggère de pré-mélanger une énorme quantité du tiers corps pour atteindre la région x_0 pour les profils de rectification. L'intersection de la ligne de pré-mélange et de la région est très petite. Il y a un taux de reflux minimal – qui est $R_{Min} \approx 8$ dans ce cas – ou la région faisable ne peut pas être atteinte même par un pré-mélange du tiers corps.

4.3.4.3.2 HSB-D et HBED-B : Vérification par simulation

Une simulation est réalisée pour vérifier l'analyse de faisabilité. Avec une composition initiale [0,02 ; 0,009662 ; 0,970338] correspondant à un rapport de pré-mélange de 31,71, la pureté souhaitée (99% en eau) est atteinte mais nécessite un taux de reflux moyen d'environ 300 et le taux de récupération de l'eau est seulement de 13 %. Des résultats similaires sont obtenus pour la configuration *Figure 1-10b* avec 1,0 mol/hr du tiers corps alimentée en continu. Les deux procédés sont donc infaisables en pratique.

4.3.4.4 Etude de deux sections de colonne (HBED-I)

Si le tiers corps est alimenté dans la colonne dans un point intermédiaire, les sections de rectification et d'extraction existent. Les profils de rectification possibles définissent une région de destination à atteindre pour les profils d'extraction. La séparation est faisable si cette région est atteinte à partir d'une composition du bouilleur via un profil d'extraction.

4.3.4.4.1 HBED-I : Analyse à taux de reflux infini et effet du rapport d'alimentation

Le taux d'alimentation a un effet significatif sur les diagrammes de profil de composition même à taux de reflux infini. Il influence aussi la taille de la région faisable et la faisabilité du processus. La *Figure 4-8* montre comment le diagramme change en augmentant le taux d'alimentation.

A taux de reflux infini, la région faisable est très petite au-dessous d'un taux d'alimentation dit de transition $(F/V)_{tr}$ (*Figure 4-8.a*). Les profils d'extraction convergent vers un nœud stable qui se situe hors de la région de destination. Cela veut dire qu'il n'y a que les profils d'extraction partant du côté B/E qui intersectent la région de destination. Une grande quantité de pré-mélange en tiers corps est alors nécessaire pour réaliser la séparation, et le nombre de plateaux théorique dans tous les deux sections est limité par une valeur minimale et maximale. La séparation est difficile à réaliser en pratique à ces conditions là.

En augmentant le rapport d'alimentation, le nœud stable des profils d'extraction se déplace vers la région de destination pour les profils d'extraction et il la touche à $(F/V)_{tr}=0,89$. A cette valeur là et au-dessus la région de destination pour les profils d'extraction est atteignable de n'importe quelle composition du bouilleur possible (*Figures 4-8b, c et d*). La région faisable du procédé est la plage de composition entière. Naturellement, il faut avoir un nombre d'étages théoriques suffisant dans la section d'extraction pour approcher du nœud stable ou de la région de destination. de même, il faut considérer un nombre d'étage minimal et maximal dans la section de rectification.

Il n'y a pas de valeur maximale en ce qui concerne le rapport d'alimentation à taux de reflux infini, car le nœud stable reste toujours dans la région de destination des profils d'extraction même à un taux d'alimentation élevé (Figure 4-8b).

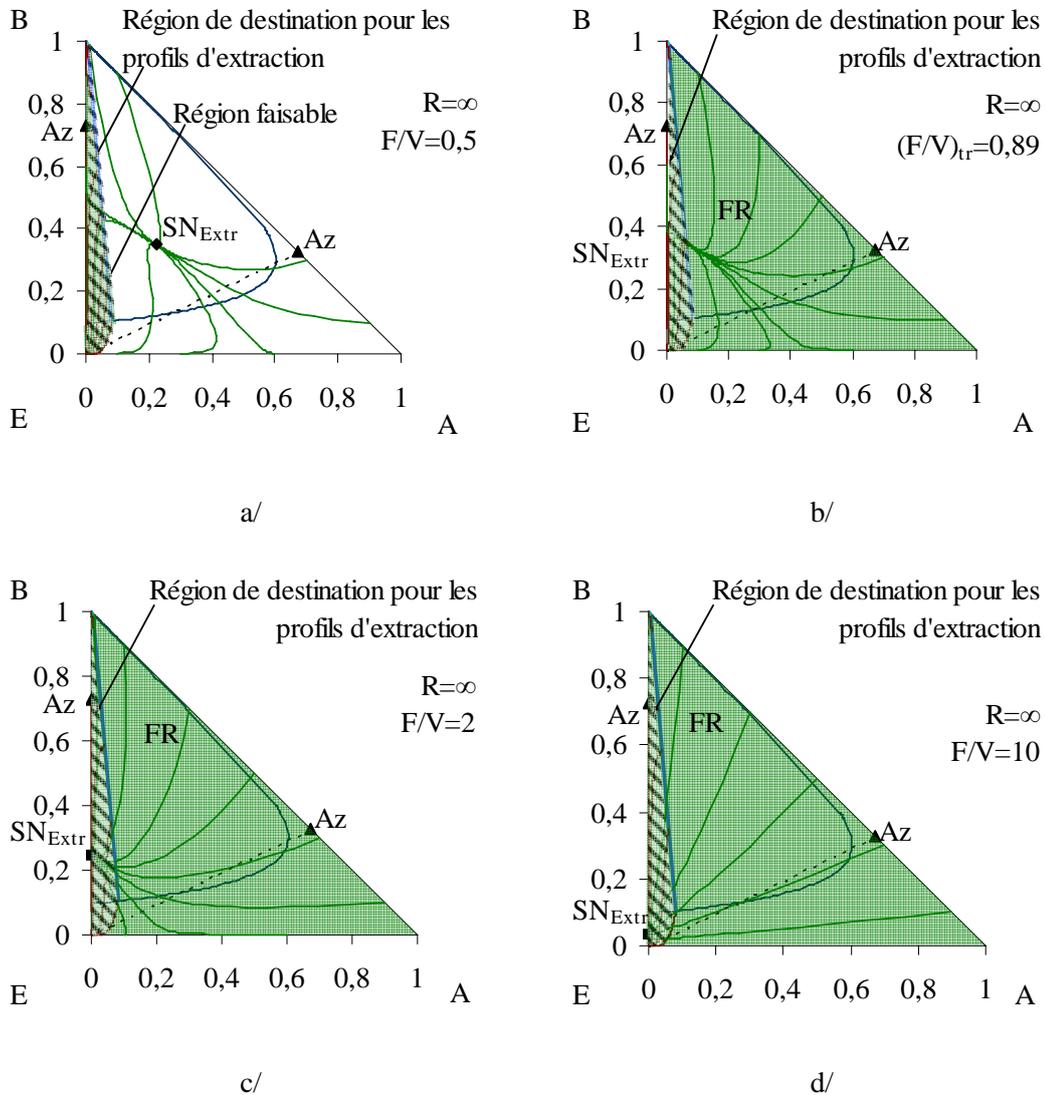


Figure 4-8. HBED-I : Région faisable à a/ F/V bas ; b/ F/V transition ; c/ F/V réel ; d/ F/V très élevé et $R=\infty$.

4.3.4.4.2 HBED-I : Faisabilité à taux de reflux fini

L'effet du taux de reflux sur les réseaux de courbe de rectification est assez faible et consiste principalement à des variations de la courbure des courbes et des frontières. Le changement le plus important est dans la position du nœud stable, qui monte en baissant le taux de reflux (Figure 4-9.).

En revanche l'effet du taux de reflux sur les profils de composition extractive est significatif puisque les courbures sont modifiées, mais surtout des points singuliers nouveaux peuvent apparaître, un nœud instable UN_{Ext} et un point de selle S_{Ext} . Ce dernier engendre alors

l'apparition d'une séparatrice dans les profils de composition extractive qui réduit la région de faisabilité à la zone au dessus de cette frontière extractive (voir la *Figure 4-9.*). La région faisable n'atteint pas le côté du triangle. Ce fait cause une nécessité de l'intégration d'une coupe intermédiaire supplémentaire dans le processus.

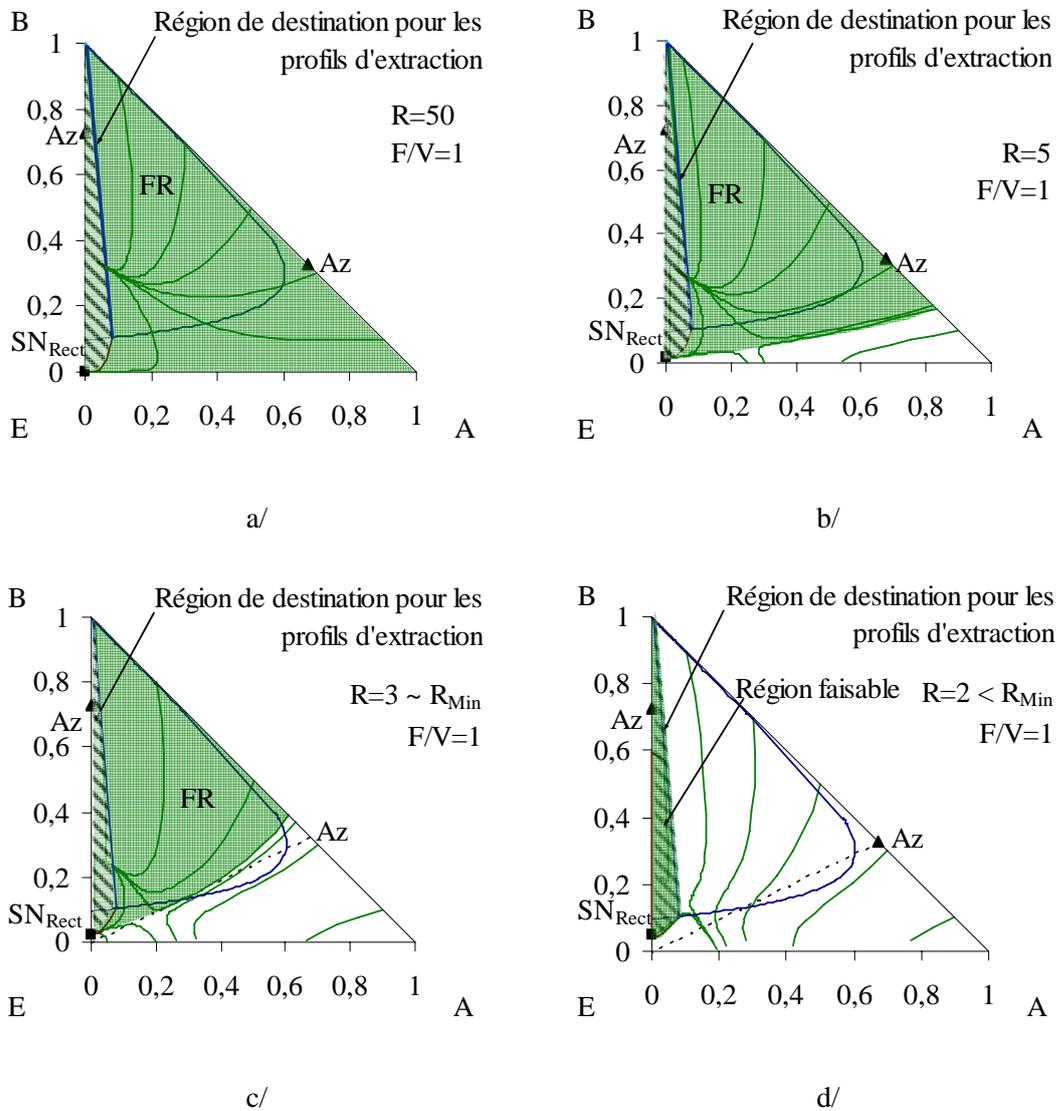


Figure 4-9. HBED-I : Effet du taux de reflux sur la faisabilité du procédé en appliquant un taux de reflux a/ élevé ($R=50$) ; b/ bas ($R=5$) ; c/ égal à $R_{Min} \sim 3$; d/ $R=2 < R_{min}$. ; $F/V=1$.

Au fur et à mesure que R diminue, le nœud stable SN_{Ext} des profils extractifs se rapproche conjointement du côté eau – acétate de butyle et du sommet acétate de butyle, mais reste dans la région de destination (*Figure 4-9.*). En outre, le point de selle se déplace vers l'intérieur du diagramme et la frontière extractive monte également. Donc pour chaque valeur de (F/V) , il existe un taux de reflux minimal R_{min} pour lequel la ligne de pré-mélange (celle qui joint la composition azéotrope avec la composition de l'alimentation) n'a plus d'intersection avec la frontière extractive. Pour $(F/V)=1$, $R_{Min} \sim 3$ (voir la *Figure 4-9.*) et au-dessous il n'est plus

possible de d'atteindre la région faisable en pré-mélangeant le tiers corps avec le mélange homoazéotropique (*Figure 4-9.*).

Parce que la région de rectification ne touche pas le sommet *E* à taux de reflux fini, il y a une valeur maximale pour le rapport d'alimentation à chaque taux de reflux. C'est quand le nœud stable des profils d'extraction sort de la région de rectification. Au-dessus de cette valeur la séparation n'est plus faisable en utilisant un nombre de plateaux théoriques extractifs infinis, mais elle reste faisable avec un nombre de plateaux théoriques extractifs fini.

4.3.4.4.3 HBED-I : Etapes du procédé

L'alimentation du tiers corps dans un point intermédiaire dans la colonne semble raisonnable. Dans ce cas, à partir de l'azéotrope binaire eau – acétonitrile, les étapes du procédé sont résumées dans le *Tableau 4-1.* :

Tableau 4-1. Séparation en HBED-I dans une configuration de colonne de deux sections.

	Az. minimal, tiers corps lourd, hétérogène	HBED-I
1 ^{ère} étape	Chauffage de la charge jusqu'à ébullition	$F=0 ; R=\infty$
2 ^{ème} étape	Purification	$F>0 ; R=\infty$
3 ^{ème} étape	Soutirage du 1 ^{er} produit (B)	$F>0 ; R<\infty$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire	$F=0 ; R<\infty$
5 ^{ème} étape	2 ^{ème} produit (A) Tiers corps dans le résidu (E)	$F=0 ; R<\infty$

La première étape est le chauffage de la charge et remplissage de la colonne à taux de reflux infini sans alimentation en tiers corps. La composition de tête se trouve près de l'homoazéotrope qui est le nœud instable des courbes de résidu. Celle du bouilleur est située sur le côté eau – acétonitrile.

Ensuite, taux de reflux infini et alimentation en tiers corps sont appliqués pour se former un nouveau profil de composition et obtenir le distillat approprié dans la colonne. La composition du bouilleur se trouve alors à l'intérieur du diagramme ternaire.

Dans la troisième étape, l'alimentation en tiers corps est maintenue à taux de reflux fini. Un soutirage du distillat composé de la phase aqueuse du décanteur à 298 K est fait. Selon un principe d'additivité de vecteurs, le soutirage d'un distillat riche en eau combiné à l'alimentation continue de tiers corps va forcer la composition du bouilleur à se rapprocher du tiers corps pur et du côté tiers corps – acétonitrile (*Safrit et al., 1995 et Lelkes et al., 1998b*). Puisque la pureté de produit est pratiquement constante dans l'*Etape 3*, le chemin du bouilleur peut être facilement estimé. En supposant $R=10$ et $F/V=1$ en cours de la séparation, le chemin de composition du bouilleur arrive théoriquement à $x_f=[0,17 ; 0,02 ; 0,81]$.

Lorsque la composition du bouilleur a atteint la frontière de la région de faisabilité, une coupe intermédiaire est soutirée sans alimentation continue du tiers corps jusqu'à ce qu'on arrive au côté acétonitrile – acétate de butyle.

La distillation de l'acétonitrile sans alimentation continue du tiers corps est maintenue tandis que le tiers corps acétate de butyle s'accumule dans le bouilleur.

Une simulation rigoureuse avec *ProsimBatch*® est rapportée dans la paragraphe suivante pour montrer la faisabilité du processus (*Figure 4-10.*).

4.3.4.4 HBED-I : Vérification par simulation

En accord avec l'analyse de faisabilité, nous choisissons $R=10$ et $F/V=2$. Une colonne de 31 plateaux théoriques, bouilleur et condenseur – décanteur compris, est définie avec des efficacités unités. Une simulation a été fait par *Prosim Batch*© avec les paramètres opératoires suivants : $R=10$; $F/V=2$; $N=31$; $N_F=4$; $h-up=5$ cm³/plateau théorique; $Ch=4$ l ; $x_{Ch}=[0,667; 0,333; 0]$; $Q=1,5$ kW ; $F=225$ mol/h ; $x_{F-}=[0 ; 0 ; 1]$; $T_F=T_{ébu}$; $T_{Dec}=25^\circ\text{C}$; $by-pass=87\%$. Le chemin de composition du bouilleur avec deux profils de composition de colonne (à $t_1=1,20$ h et à $t_2=3,33$ h) sont vus sur la *Figure 4-10.* .

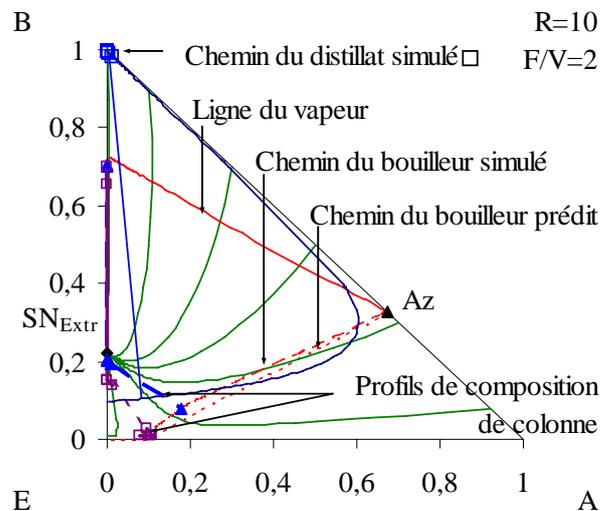


Figure 4-10. HBED-I : Résultats de la simulation pour la vérification de la faisabilité du procédé.

Les résultats concordent bien avec les profils et le chemin du bouilleur estimés. La composition en tête de la colonne suit la ligne de vapeur dans l'étape de purification ($R=\infty$; $F>0$) jusqu'à ce qu'elle arrive à la composition azéotropique hétérogène. La localisation des profils d'extraction et des profils de rectification simulés montre que le diagramme des profils de composition peut être appliqué pour la détermination du profil de composition de la colonne.

A la suite de la séparation, 75,5 % du composant B (eau) est récupéré avec une pureté de $x_p=[0,00015 ; 0,99577 ; 0,00408]$.

4.3.4.5 Etude de la séparation dans une section d'extraction seule - alimentation en tête (HBED-T)

Dans la distillation extractive discontinue hétérogène avec alimentation continue du tiers corps en tête de la colonne il n'y a qu'une section extractive (voir la Figure 4-2.). Les profils d'extraction de composition liquide sont calculés vers le bas à partir d'une composition x_0 en considérant le bilan matière en tête.

4.3.4.5.1 HBED-T : Analyse à taux de reflux infini

Les diagrammes de profil de composition pour des rapports d'alimentation différents à taux de reflux infini sont présentés sur la Figure 4-11. A taux de reflux infini, c'est possible de calculer un réseau de profil de composition extractive complet - pour voir la trajectoire et connaître l'origine de la région faisable - car il n'y a pas de soutirage de distillat. On voit qu'il y a un nœud stable (SN_{Extr}) situé sur la courbe d'isovolatilité à un rapport d'alimentation faible (Figure 4-11.a).

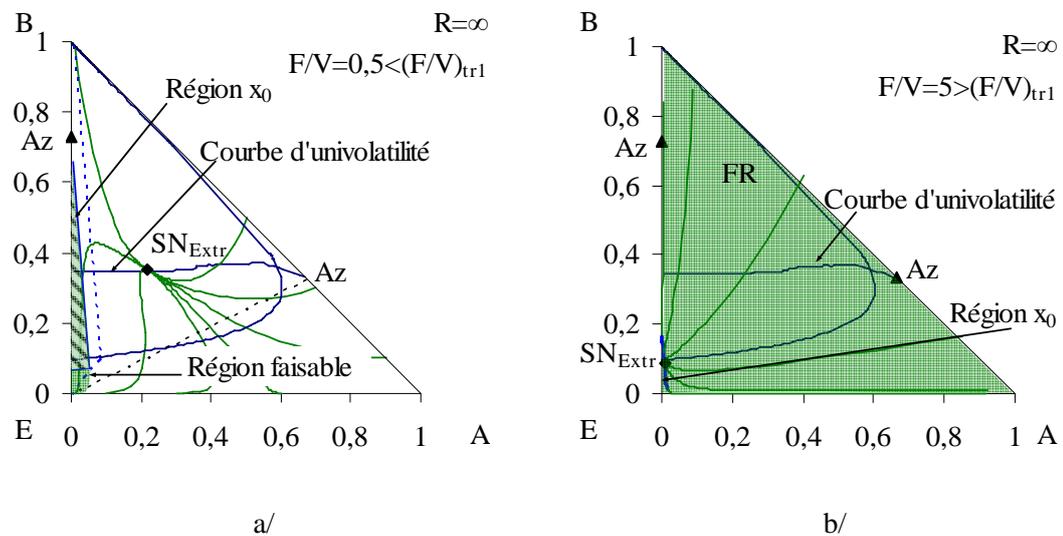


Figure 4-11. HBED-T : Région faisable à taux de reflux infini ; a/ $F/V=0,5 < (F/V)_{tr1}$ et b/ $F/V=5 > (F/V)_{tr1}$.

Dans le cas homogène, le nœud des profils d'extraction se déplace à partir de l'homoazéotrope le long de la ligne d'univolatilité des deux constituants à séparer à taux de reflux infini (Safrit et al., 1995 ; Lelkes et al., 1998b). Une série de calcul a montré que cette déclaration peut être prolongée sur le cas hétérogène. Le nœud stable extractif se déplace à partir de l'homoazéotrope le long de la ligne d'isovolatilité puis le long du côté eau - acétate de butyle, lorsque le rapport des débits d'alimentation en tiers corps et en vapeur de tête F/V augmente (Figure 4-12.).

Ce nœud stable avec le bilan matière détermine la taille et la position de la région faisable. La taille originale de la région x_0 ($F/V=0$) est déterminée par la conodale appartenante à x_D souhaité et par l'enveloppe liquide-liquide à la température du décanteur. Prenant compte l'alimentation du tiers corps avec le bilan matière, la région x_0 devient plus petite et sa localisation plus proche du sommet E . Plus l'alimentation appliquée est élevée, plus la taille de la région x_0 est petite et plus elle est proche du sommet E (voir la Figure 4-12.).

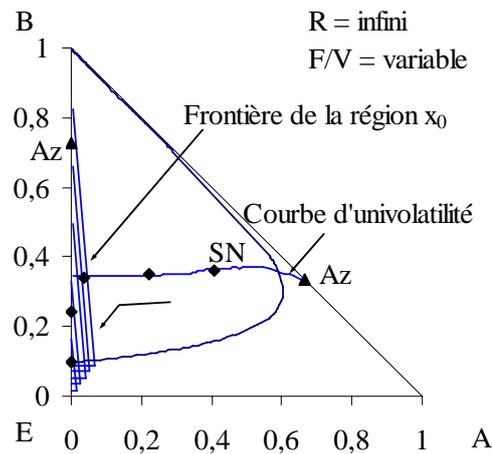


Figure 4-12. HBED-T : Évaluation du nœud stable et la frontière de la région x_0 à l' effet du F/V .

A un taux d'alimentation bas (Figure 4-11.a), la séparation est faisable théoriquement. La région faisable ressemble dans sa figure et dans sa taille à celle obtenue dans le cas de section de rectification seule (Figure 4-7.). Le nœud stable se situe au milieu du diagramme ternaire, hors de la région x_0 .

Le nœud stable extractif x_0 entre dans la région à une certaine valeur ($(F/V)_{tr}=1,2$), à taux de reflux infini). Dès cette valeur, le nœud stable se situe dans la région x_0 et la région faisable éteint sur le triangle entier. La séparation peut alors être réalisée sans ajout du tiers corps à l'avance.

En ce qui concerne la limitation de la faisabilité, il n'y a pas de rapport d'alimentation minimal à taux de reflux infini, car la procédé est faisable sans alimentation continue avec un ajout du tiers corps au début (procédé HSBD, voir le Chapitre 4.3.4.3). En même temps, il y a une valeur F/V dite de transition où le nœud stable des profils de composition extractive atteint la région x_0 : $(F/V)_{tr}=1,2$, à taux de reflux infini et la séparation est faisable à partir du triangle entier. Une valeur maximale F/V n'existe pas en cas de nombre d'étage infini dans la colonne, car le nœud stable reste toujours dans la région de destination.

4.3.4.5.2 HBED-T : Analyse à taux de reflux fini ; effet du taux de reflux

A taux de reflux fini, le rapport d'alimentation a la même influence sur les diagrammes de profil de composition (*Figure 4-13.*) que dans le cas de taux de reflux infini. Il y a un rapport d'alimentation de transition $((F/V)_{tr})$ à chaque taux de reflux au-dessus du taux de reflux minimal. La séparation est faisable dans la pratique quand le nœud stable des profils d'extraction se situe dans la région de destination.

Avec l'apparition d'une frontière extractive, une région infaisable apparaît près du côté A/E (*Figure 4-13.*). Donc, la charge dans le bouilleur ne peut pas être séparée en entier avec la pureté du produit spécifiée. Le chemin de la composition du bouilleur est censé conduire vers la direction A/E. Une coupe intermédiaire doit être soutirée – sa quantité dépendant du taux de reflux - en cours de la séparation (*Figure 4-13.*).

La région faisable diminue puis disparaît quand on diminue le taux de reflux (*Figure 4-14.*). Le taux de reflux est minimal quand la région faisable ne peut pas être atteinte à partir de l'azéotrope même en le mélangant avec le tiers corps pur. ($R_{min}=4$ à $F/V=2$.) Une valeur maximale pour le taux de reflux ne peut pas être trouvée, car la séparation est théoriquement faisable à taux de reflux infini.

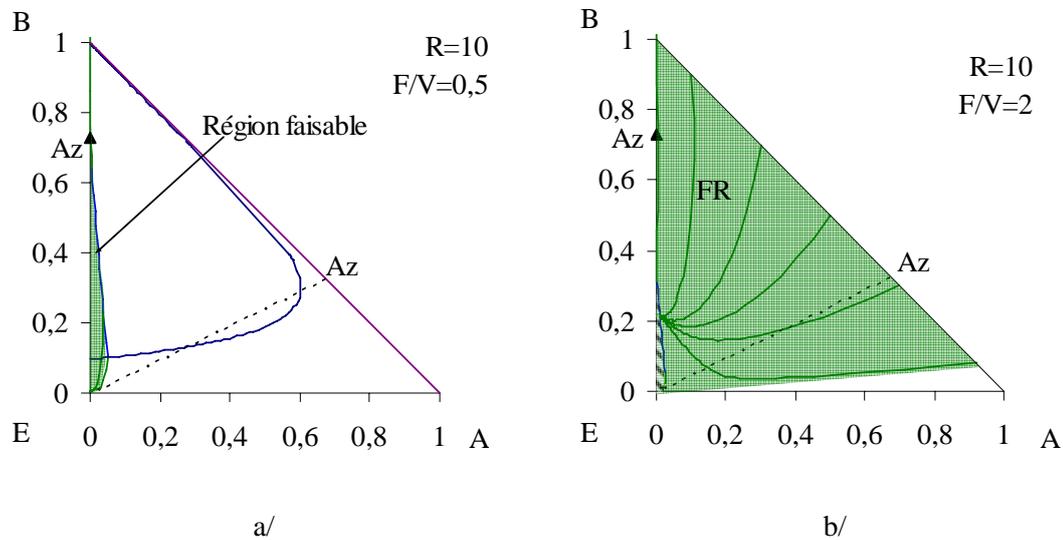


Figure 4-13. HBED-T : Effet du taux d'alimentation sur la région faisable à taux de reflux fini $R=10$ et à a/ $F/V=0,5$; b/ $F/V=2$.

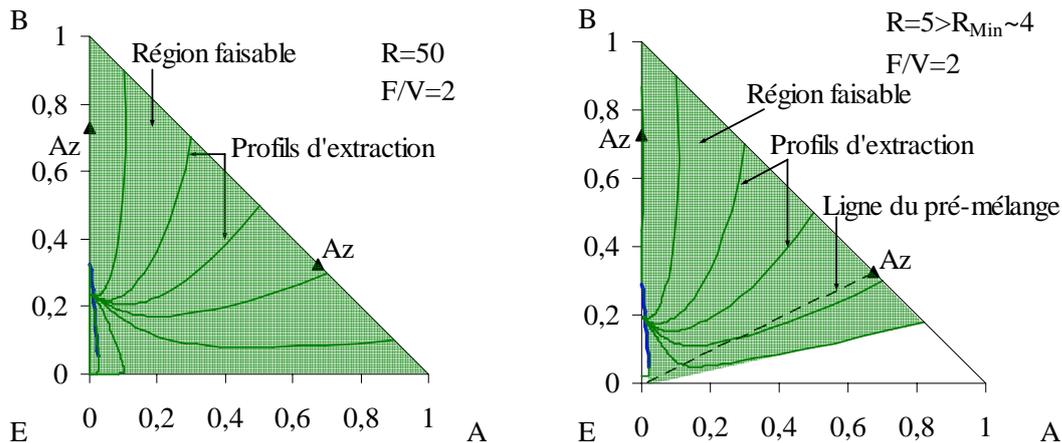


Figure 4-14. HBED-T : Région faisable à $F/V=2$ et à a/ taux de reflux élevé ($R=50$) ; b/ taux de reflux bas ($R=5$).

4.3.4.5.3 HBED-T : Etapes du procédé

Pour déterminer la séquence de la séparation, le chemin de la composition du bouilleur doit être connu en premier (Equation 4.5). Sachant que la composition du distillat souhaitée est $x_D=[0,005895 ; 0,9900 ; 0,004105]$ et la composition de l'alimentation est $x_E=[0 ; 0 ; 1]$, la somme vectorielle des courants du distillat et de l'alimentation montre la direction du côté A/E. La composition du distillat x_D (grâce au nœud stable extractif qui ne bouge pas), F , \dot{D} et x_E , sont constants pendant la procédé, donc le chemin de la composition du bouilleur est droit en cours de la production.

Le résumé de la procédé de séparation se voit dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2. Séparation en HBED-T dans une configuration de colonne de deux sections.

	Az. minimal, tiers corps lourd, hétérogène	HBED-T
1 ^{ère} étape	Chauffage de la charge jusqu'à ébullition	$R=\infty ; F=0$
2 ^{ème} étape	Purification	$R=\infty ; F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage du 1 ^{er} produit (B)	$R<\infty ; F>0$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire	$R<\infty ; F=0$
5 ^{ème} étape	2 ^{ème} produit (A) Tiers corps dans le résidu (E)	$R<\infty ; F=0$

Une étape du chauffage est nécessaire en premier pour réaliser la séparation ($R=\infty ; F=0$). A la fin de cet étape, la composition de tête se trouve près de l'homoazéotrope. Ensuite, une alimentation en tiers corps est appliquée en continu pour obtenir la composition du distillat souhaitée ($R=\infty ; F>0$). Plusieurs possibilités existent pour cet étape. Soit un remplissage de la colonne en tiers corps et ensuite introduire le tiers corps en continu soit on introduit le tiers corps sans remplir la colonne avec le tiers corps. L'alimentation continue est obligatoire pour casser la composition azéotrope en tête.

Lorsque la composition est appropriée, un soutirage du distillat composé de la phase aqueuse du décanteur à 298 K est fait, en continuant l'alimentation en tiers corps ($R < \infty$; $F > 0$). Supposant $R=10$ et $F/V=2$ pendant la séparation, le chemin de la composition du bouilleur arrive théoriquement à $x_f=[0,17 ; 0,045 ; 0,785]$ (Figure 4-15.).

Lorsque la composition du bouilleur atteint la frontière de la région faisable, une coupe intermédiaire est soutirée sans alimentation continue en tiers corps jusqu'à ce que l'on arrive au côté binaire A/E ($R < \infty$; $F=0$).

A partir du mélange binaire A/E, le constituant A est distillé par distillation conventionnelle et pur E reste dans le bouilleur.

4.3.4.5.4 HBED-T : Vérification par simulation

Une simulation est exécutée avec *Prosim Batch*© (Figure 4-15.) pour vérifier la faisabilité de la séparation du processus HBED-T. Les spécifications : $R=10$; $F/V=0,2$; $N=31$; $N_{F=2}$ (premier plateau théorique dans la colonne) ; $h_{up}=5$ cm³/plateau théorique ; $Ch=4$ l ; $x_{Ch}=[0,667 ; 0,333 ; 0]$; $Q=1,5$ kW ; $F=225$ mol/h ; $x_{F=[0 ; 0 ; 1]}$; $T_F=T_{ébu}$; $T_{Dec}=25^\circ\text{C}$; $by-pass=87\%$ (Le courant qui dépasse le décanteur dans *ProsimBatch*.). Le chemin de composition du bouilleur avec deux profils de composition de colonne (à $t_1=0,25$ h et à $t_2=2,00$ h) sont visibles sur la Figure 4-15.

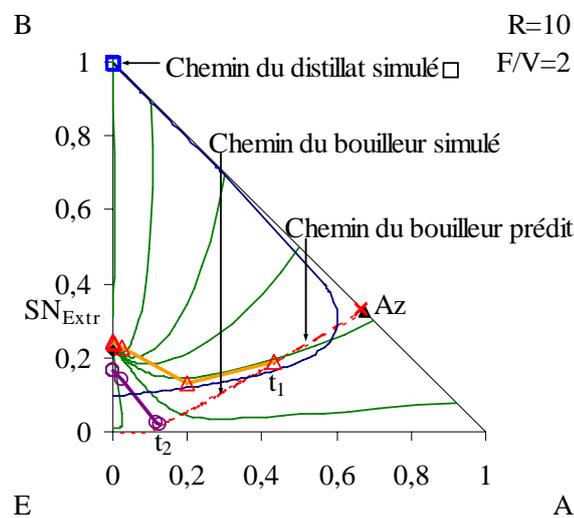


Figure 4-15. HBED-T : Résultats de la simulation pour la vérification du procédé.

Sur la Figure 4-15., les profils simulés de colonne sont en accord avec les profils estimés de même que le chemin du bouilleur. La carte de courbe de profil peut être appliquée pour la prédétermination de la faisabilité du procédé.

A la fin de la séparation, 81,7 mol% du composant B (eau) est récupéré avec une pureté de $x_p=[0,0022 ; 0,9937 ; 0,0041]$.

En comparant les résultats avec ceux du procédé *HBED-I*, on peut constater que les deux procédés donnent presque les mêmes taux de récupération et pureté du produit grâce au nœud stable et la localisation du profil de rectification (*HBED-I*) dans la région hétérogène.

4.3.4.6 Etudes de la séparation dans une section d'extraction seule - alimentation dans le décanteur (*HBED-D*)

Dans la distillation extractive discontinue hétérogène avec alimentation continue du tiers corps dans le décanteur il n'y a qu'une section d'extraction (*Figure 4-2.e*). Les profils d'extraction de composition liquide sont calculés vers le bas à partir d'une composition x_0 ne considérant pas le bilan matière en tête. C'est parce que le liquide sortant du décanteur vers la colonne n'est pas mélangé avec le tiers corps, mais il est mélangé avant.

La détermination de la région x_0 est plus facile dans ce cas.

Le taux de reflux minimal est donné par la distribution des deux phases liquides à la température du décanteur (voir l'Equation 4.6), et la distribution des phases dépend de l'alimentation en tiers corps couplée à la vapeur sortante de la colonne. Un rapport d'alimentation minimal et maximal peut être observé comme le montre la *Figure 4-16*. La composition de la vapeur ne se situe pas forcément dans la région hétérogène dans ce cas, car l'alimentation du tiers corps peut l'y placer (*Equation 4.10*).

$$V y^1 + F x_F = L^I x^I + L^{II} x_D \quad (4.10)$$

L'ajout d'une très grande quantité en tiers corps peut aussi conduire la composition avant décanteur (x_G) hors de la région liquide/liquide et alors la séparation en distillation extractive discontinue hétérogène n'est plus valable.

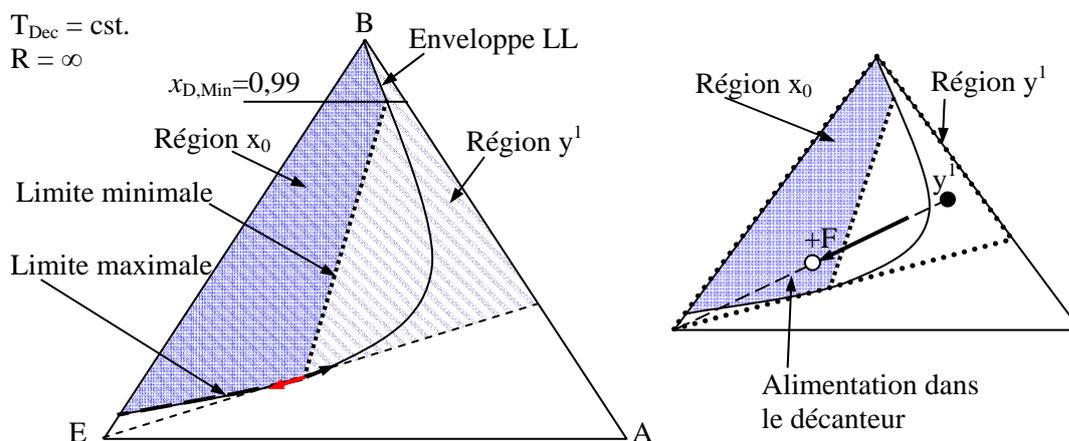


Figure 4-16. *HBED-D* : Schéma pour la détermination du rapport d'alimentation en tiers corps.

4.3.4.6.1 HBED-D : Analyse à taux de reflux infini ; effet du rapport d'alimentation

Les diagrammes de profil d'extraction sont calculé à partir de la région x_0 , déterminée par la composition souhaitée du distillat. A taux de reflux infini, il n'y a pas de soutirage de la colonne et les profils d'extraction sont identiques à ceux calculés dans le cas de deux sections (voir la *Figure 4-8.*).

Il y a un nœud stable extractif (SN_{Extr}) qui se déplace le long de la courbe d'univolatilité, puis vers le sommet E en augmentant le rapport d'alimentation (voir la *Figure 4-12.*). La séparation est faisable de n'importe quelle composition du bouilleur si le nœud stable se situe dans la région de destination présentée sur la *Figure 4-16.*

Si le nœud stable se trouve dehors de la région x_0 parce que le rapport d'alimentation n'est pas suffisamment élevé ($(F/V) < [(F/V)_{\text{tr}}=0,89]$), la séparation est faisable théoriquement avec une grande quantité de l'ajout en tiers corps (voir la *Figure 4-17.a.*).

Si le nœud stable se situe dehors de la région de destination, parce que le rapport d'alimentation est trop élevé, la séparation peut être faisable avec un nombre d'étages théoriques fini, et elle est infaisable avec un nombre d'étage infini ($(F/V) > [(F/V)_{\text{tr}2}=5,0]$). Au-dessus d'une valeur maximale, la séparation est infaisable à partir de la composition azéotropique, car la région faisable ne peut plus atteinte même avec un pré-ajout en tiers corps dans le bouilleur (voir la *Figure 4-17.e.*).

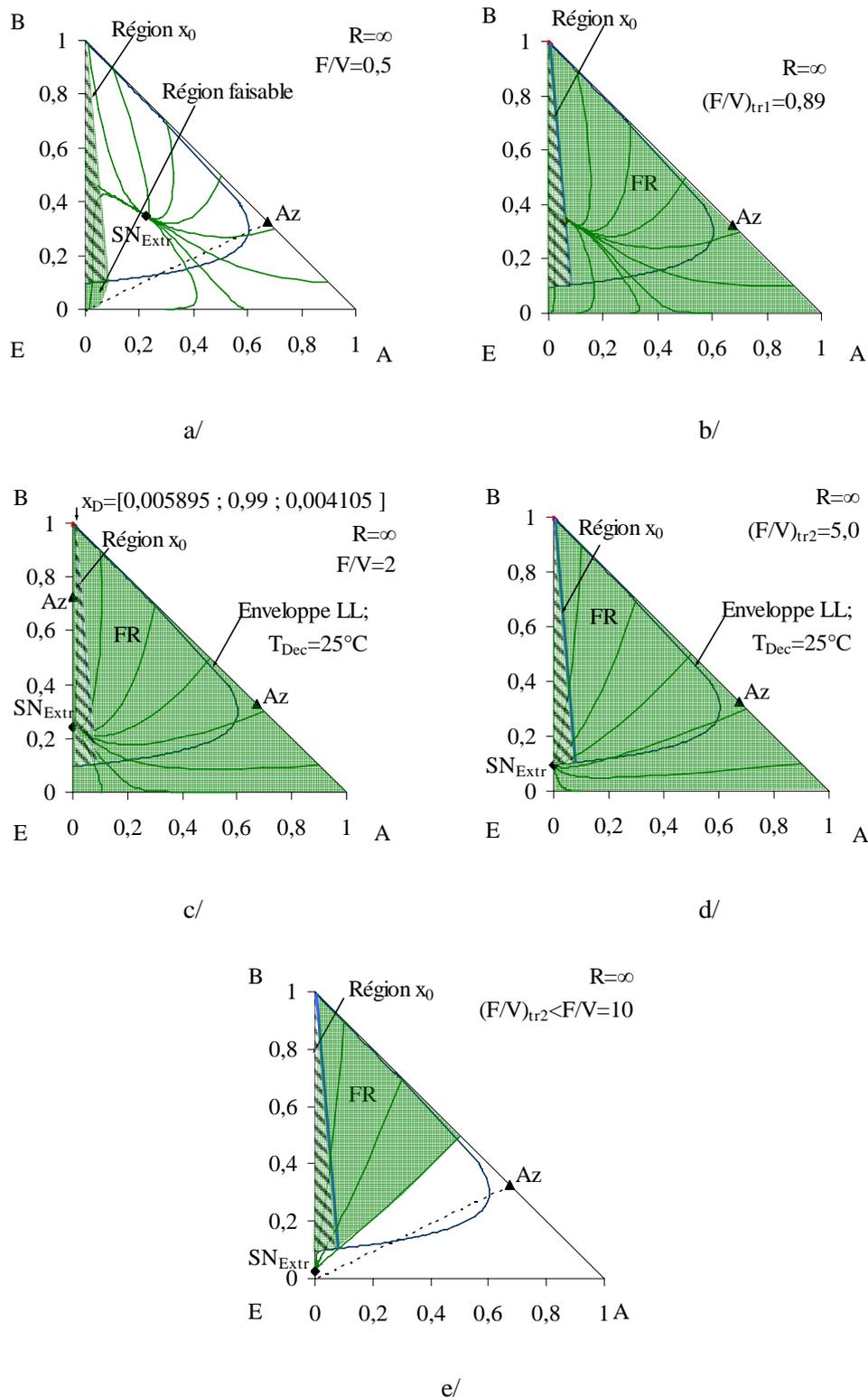


Figure 4-17. HBED-D : Effet du rapport d'alimentation sur la région faisable à taux de reflux infini ; a/ $F/V=0,5 < (F/V)_{tr1}$; b/ $F/V=0,89=(F/V)_{tr1}$; c/ $(F/V)_{tr1} < F/V=2 < (F/V)_{tr2}$; d/ $(F/V)_{tr2}=5$; e/ $F/V=10 > (F/V)_{tr2}$.

4.3.4.6.2 HBED-D : Analyse à taux de reflux fini

A taux de reflux fini, le rapport d'alimentation a la même influence aux cartes de profil de composition qu'il a dans le cas de taux de reflux infini (voir la *Figure 4-17.* et *Figure 4-18.*). Il y a un rapport d'alimentation de transition $((F/V)_{tr})$ à chaque taux de reflux au dessus du minimum et la séparation est faisable dans la pratique quand le nœud stable des profils d'extraction se situe dans la région de destination, région x_0 .

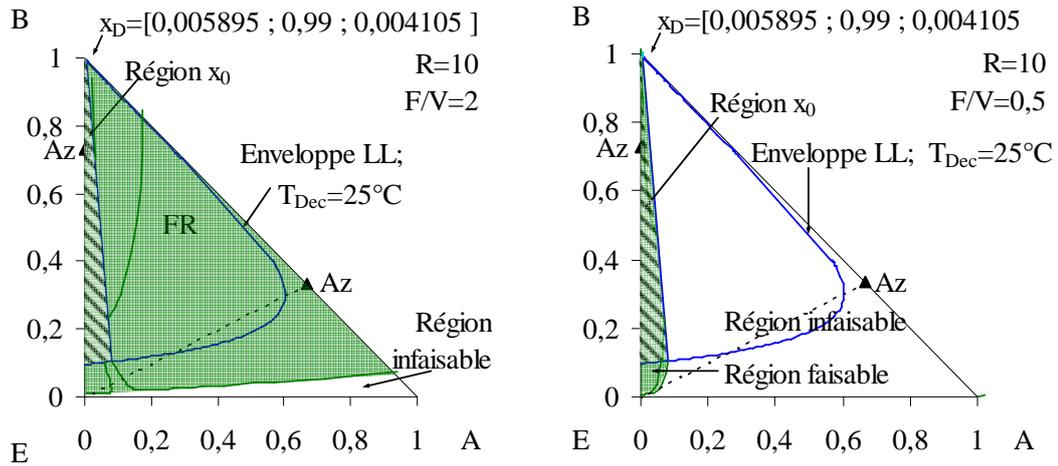


Figure 4-18. HBED-D : Effet du taux d'alimentation à $R=10$ et à a/ $F/V=2$; b/ $F/V=0,5$.

Une région infaisable apparaît près du côté A/E en baissant la valeur du taux de reflux (*Figure 4-18.* et la *Figure 4-19.*). Par conséquent, la charge dans le bouilleur ne peut pas être séparée en entier avec la pureté du produit spécifiée. Le chemin de la composition du bouilleur est censé conduire vers la direction A/E. Une coupe intermédiaire doit être soutirée en cours de la séparation – sa quantité dépend du taux de reflux.

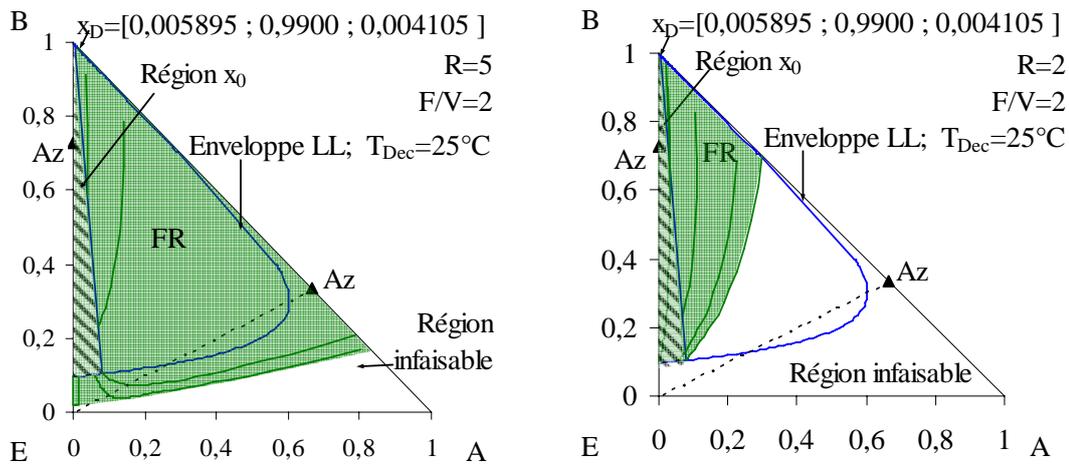


Figure 4-19. HBED-D : Effet du taux de reflux à $F/V=2$ et à a/ $R=5$; b/ $R=2$.

La région faisable diminue dans une manière significative lorsqu'on applique des taux de reflux plus bas (Figure 4-19.). Elle peut être diminuée autant qu'elle ne peut pas être atteinte à partir de l'azéotrope même en le mélangant avec le tiers corps pur. C'est pourquoi, un taux de reflux minimal existe qui est $R_{\min}=4$ à $F/V=2$. Une valeur maximale pour le taux de reflux ne peut pas être trouvée, car la séparation est théoriquement faisable à taux de reflux infini.

4.3.4.6.3 HBED-D : Procédé de séparation

La séquence de la séparation est pareille au cas de deux sections (voir le Chapitre 4.3.3.4.3.). La seule différence qu'ici, il n'y qu'une section d'extraction, donc la région de destination pour les profils d'extraction est la région x_0 , mais ce fait n'a pas d'influence à la séquence de la séparation. Le résumé des étapes opératoires se voit dans le Tableau.

Jusqu'à présence on n'a pas réussi à simuler le procédé HBED-D avec le simulateur qui est à notre disposition (Prosim Batch©) pour vérifier la faisabilité.

Tableau 4-3. Séparation en HBED-T dans une configuration de colonne de deux sections.

	Az. minimal, tiers corps lourd, hétérogène	HBED-D
1 ^{ère} étape	Chauffage de la charge jusqu'à ébullition	$R=\infty$; $F=0$
2 ^{ème} étape	Purification	$R=\infty$; $F>0$
3 ^{ème} étape	Soutirage du 1 ^{er} produit (B)	$R<\infty$; $F>0$
4 ^{ème} étape	Coupe intermédiaire	$R<\infty$; $F=0$
5 ^{ème} étape	2 ^{ème} produit (A) Tiers corps dans le résidu (E)	$R<\infty$; $F=0$

4.3.5. Expérimentation dans une colonne pilote

4.3.5.1 But de la manipulation

Afin de valider la faisabilité de la séparation des azéotropes de température d'ébullition minimale avec un tiers corps hétérogène à composant lourd, une expérience a été réalisée dans une colonne pilote à la pression atmosphérique.

Selon l'analyse de la faisabilité, la meilleure configuration de la colonne a été choisie, à savoir en alimentant le tiers corps en cours d'opération en tête de la colonne.

Le mélange choisi est acétonitrile (AN) – eau (Wat) utilisant acétate de butyle (BuAc) comme tiers corps.

Les échantillons ont été analysés par chromatographie phase gazeuse et la concentration de l'eau par le méthode de Karl-Fischer. Le débit du distillat a été mesuré par « scaling ». L'erreur relative des mesures est à peu près de 5 %. Comme les constituants A et B sont présents en

faible quantité dans le bouilleur et le constituant E en légère quantité dans le distillat, les compositions sont déterminées avec une exactitude de quatre chiffres.

Les autres données comme les températures dans les sections différentes de la colonne, les débits du reflux et le tiers corps, la température du bouilleur ont été enregistrés.

La pureté désirée au débit de distillat a été prescrite à une valeur de $x_{D,limite,eau} > 0,9$. Un taux de reflux $R=10$ et un rapport d'alimentation convenable $F/V=0,65$ ont été choisis et le chemin de la composition du bouilleur a été déterminé à partir de l'analyse de faisabilité. Puis, une simulation rigoureuse avec *Prosim Batch*® a été faite avec les paramètres expérimentaux ($\Sigma N=10$ + bac + décanteur ; $T_{Dec}=25^{\circ}C$; $p=1atm$; sans perte de charge ; $Ch=96$ mol ; $x_{Ch}=[0,3233; 0,6767; 0]$; $\Sigma h-up=1,5$ l ; $Q=1,5$ kW ; $F=102,8$ mol/h ; $x_F=[0; 0; 1]$; $T_F=25^{\circ}C$; $R=10$). La Figure 4-20. montre le chemin de la composition du bouilleur et du distillat simulé. La séparation est faisable, et une composition plus concentrée que $x_{D,limite}$ en eau est obtenue au cours de la simulation de la distillation.

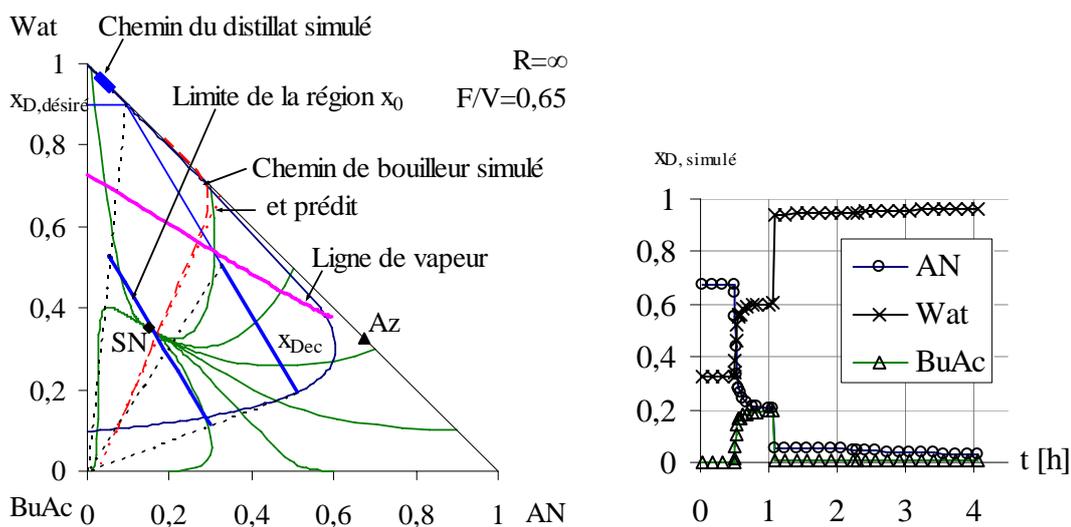


Figure 4-20. HBED-T : Séparation simulée.

Dans l'appareillage pilote utilisé pour mener les expériences, le bouilleur a une capacité de 20 l qui est atteinte en 1,3 heures - à cause de l'alimentation continue de tiers corps (en supposant $h-up=1,5$ l sans soutirage). Pendant ce temps ($t=1,3h$) $\Sigma D_{eau}=165$ ml peut être produit.

4.3.5.2 Descriptif et schéma de l'installation

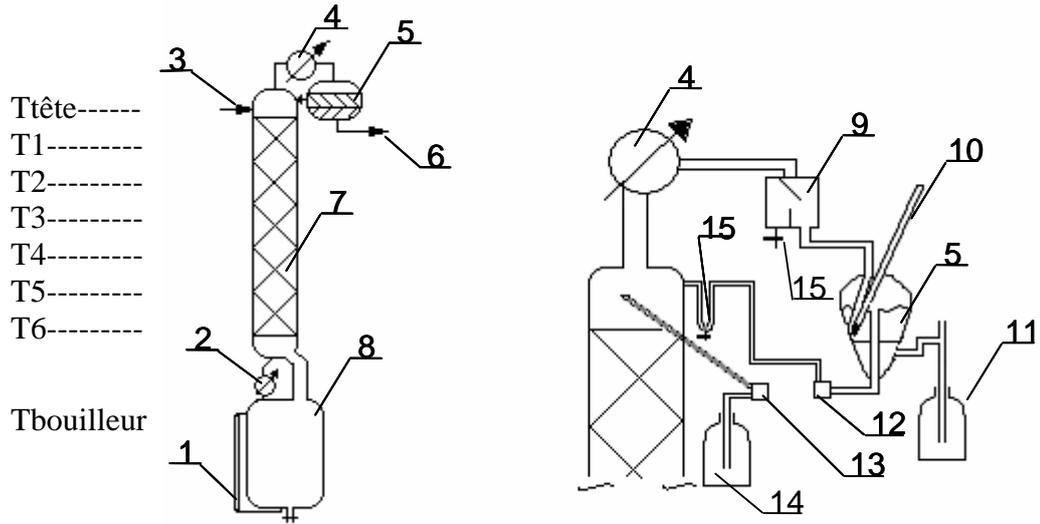
La Figure 4-21. décrit le schéma de l'appareillage utilisé pour mener l'expérience. A part la colonne et ses accessoires, un chromatographe en phase gazeuse et un titrateur de Karl-Fischer ont été utilisés pour l'analyse des échantillons. Les prélèvements des données des températures et le réglage des pompes et du chauffage ont été automatisés par un système

FieldPoint / Lookout, National Instruments (FieldPoint gère la partie hardware et Lookout gère la partie software du système.)

Le bouilleur chauffé (8) évapore le mélange à traiter. La vapeur qui arrive en haut de colonne (7) est introduite dans le condenseur (4), un échangeur de chaleur à l'eau où elle est condensée en un liquide. Le liquide est ensuite introduit à travers un diviseur de reflux (9) (qui est appliqué pour les prélèvements (15)) dans le décanteur (5) où il y a la possibilité du développement de deux phases liquides. Dans le décanteur, la température du liquide est mesurée par un thermomètre (10). Le liquide est scindé en deux courants : l'un des courants (D) est soutiré (6) et dirigé vers un bac de recette (11) - en cours de l'expérimentation, c'est la phase aqueuse (la phase la plus lourde). L'autre courant circule dans un tuyau équipé avec un point de prélèvement (15) et est reflué dans la colonne - ici, la phase la plus légère - par une pompe (12). Le liquide descend dans la colonne vers le bouilleur tout en échangeant de la matière avec la vapeur qui monte. Il y a une alimentation (3) du tiers corps (14) - par une pompe (13) - en tête de la colonne pour faire la séparation du mélange azéotrope qui apparaît en premier dans la tête. Le procédé s'arrête lorsqu'une certaine condition est satisfaite, portant par exemple sur la quantité récupérée dans un bac de distillat, la pureté dans un bac de distillat, la température dans le bouilleur. Dans notre cas, la capacité limitée du bouilleur oblige à arrêter la séparation lorsque le bouilleur est plein.

4.3.5.3 Réalisation de la manipulation

Suivant les étapes opératoires prédéterminées pour un procédé *HBED-T* (voir le *Tableau 4-2*), la manipulation est réalisée. Le bouilleur est rempli avec 3l de charge d'une composition de $x_{Ch}=[0,3233 ; 0,6767 ; 0]$ et est chauffé pendant 1 heure jusqu'à l'équilibre à taux de reflux infini (1^{ère} étape). La composition en tête de la colonne à taux de reflux infini est ($R=\infty$) $x_D=[0,366 ; 0,634 ; 0]$ proche de l'azéotrope homogène *AN / Wat*. Dans une deuxième étape, l'alimentation en tiers corps ($F=0,35$ l/min) est commencée à taux de reflux infini pour casser l'azéotrope *AN / Wat* et pour obtenir deux phases liquides dans le décanteur. La phase liquide/liquide s'est présentée dans le décanteur après 30 minutes et le soutirage du distillat est affectué. Des prélèvements ont été aussi réalisés : chaque 5 minutes afin de suivre l'évolution de la composition en tête (du distillat et du reflux) en fonction du temps. Après 45 minutes, le soutirage du distillat est terminé et l'expérimentation s'est arrêtée. A peu près 16 l de tiers corps a été alimenté pendant la procédé remplissant le bouilleur et provoquant l'arrêt de l'expérience.



- 1 – un indicateur de niveau
- 2 – un condenseur
- 3 – une alimentation du tiers corps
- 4 – un condenseur
- 5 – un décanteur
- 6 – un soutirage du distillat
- 7 – une colonne à garnissage
- 8 – un bouilleur
- 9 – un reflux diviseur
- 10 – un thermomètre
- 11 – un bac collecteur
- 12 – une pompe à reflux
- 13 – une pompe à tiers corps
- 14 – un bac de tiers corps
- 15 – des zones d'échantillonnage

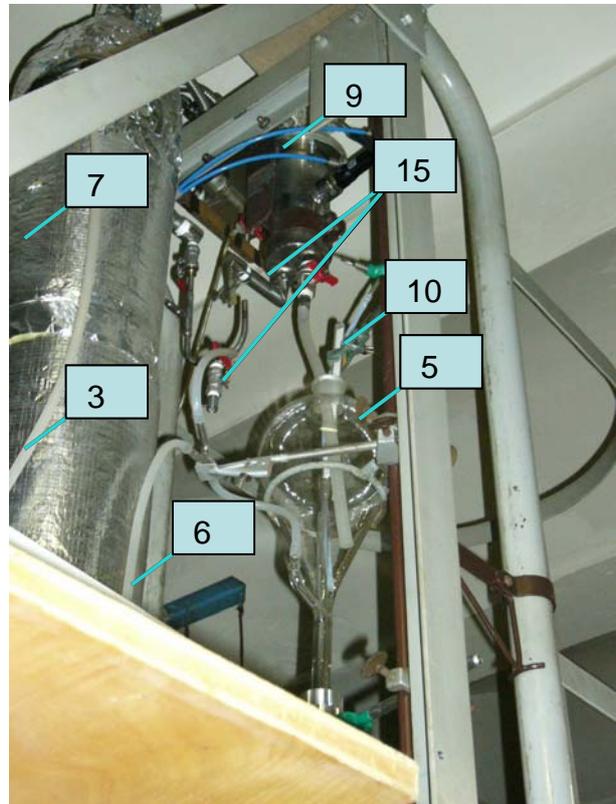


Figure 4-21. HBED-T : Schéma de l'appareil pour la manipulation.

4.3.5.4 Exploitation des résultats et conclusions

Les courbes présentées sur la *Figure 4-22.* montrent les températures dans le bouilleur, le long de la colonne et en tête de colonne en fonction du temps, pendant la manipulation (*Ttête* est la température dans la tête, puis *T1*, *T2* etc. sont les températures dans la colonne approché vers le bouilleur et finalement *Tbouilleur* pour la température dans le bouilleur.).

A partir des courbes de température mesurée dans les différentes hauteurs de la colonne, les événements se passant au cours de la séparation peuvent être suivis. Au début du diagramme de la *Figure 4-22.*, on voit que le mélange à séparer est introduit dans le bouilleur. La température augmente vite dans le bouilleur jusqu'au point d'ébullition. Un peu après, la vapeur monte dans la colonne et un état stationnaire se forme à peu près après une heure. L'alimentation continue fait continuellement augmenter la température dans le bouilleur (tiers corps lourd). Les deux phases liquides apparaissent dans le décanteur après une demi heure. L'état dans la colonne était à peu près stationnaire. Lorsqu'il n'y a plus de deux phases dans le décanteur, la température augmente et la manipulation s'arrête.

Le *Tableau 4-4.* et la *Figure 4-23.* montrent les résultats de l'analyse des échantillons prises au cours de l'expérimentation. La séparation peut être suivie en regardant les valeurs obtenues par l'analyse (On a analysé la composition dans le bouilleur, en tête de la colonne et dans le reflux.)

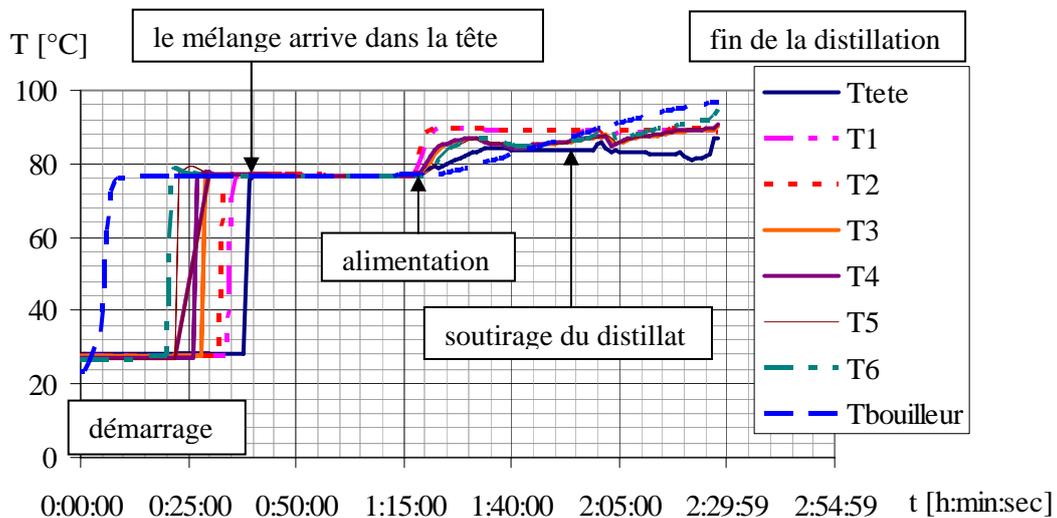


Figure 4-22. HBED-T : Résultats de la manipulation. Évolution de la température en cours de l'expérimentation.

Tableau 4-4. Résultats de l'analyse des échantillons.

t [min]	Bouilleur			Reflux			Distillat		
	$x_{U,AN}$	$x_{U,Wat}$	$x_{U,BuAc}$	$x_{0,AN}$	$x_{0,Wat}$	$x_{0,BuAc}$	$x_{D,AN}$	$x_{D,Wat}$	$x_{D,BuAc}$
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	0,3152	0,5469	0,1379	-	-	-
83	0,3258	0,4149	0,2593	0,3443	0,4424	0,2134	-	-	-
88	0,2908	0,3443	0,3648	0,3438	0,4190	0,2372	-	-	-
93	0,2463	0,2879	0,4658	0,3417	0,4558	0,2025	-	-	-
98	0,2103	0,1912	0,5985	0,3451	0,4983	0,1565	-	-	-
103	0,1651	0,1829	0,6520	0,3469	0,4680	0,1851	-	-	-
108	0,1457	0,1367	0,7176	0,3295	0,4559	0,2145	-	-	-
113	0,1305	0,0994	0,7701	0,2997	0,3700	0,3303	-	-	-
118	0,1178	0,0958	0,7863	0,2457	0,3252	0,4291	0,0979	0,9005	0,0017
123	0,0321	0,1168	0,8511	0,2262	0,2483	0,5255	0,1102	0,8880	0,0018
128	0,0994	0,0664	0,8342	0,2262	0,2606	0,5132	0,1099	0,8887	0,0014
133	0,0931	0,0481	0,8588	0,2170	0,2596	0,5234	0,0991	0,8998	0,0011
138	0,0848	0,0494	0,8659	0,2178	0,2492	0,5330	-	-	-
143	0,0807	0,0742	0,8452	0,2111	0,1979	0,5911	-	-	-
148	0,0770	0,0478	0,8752	0,2133	0,2233	0,5634	-	-	-

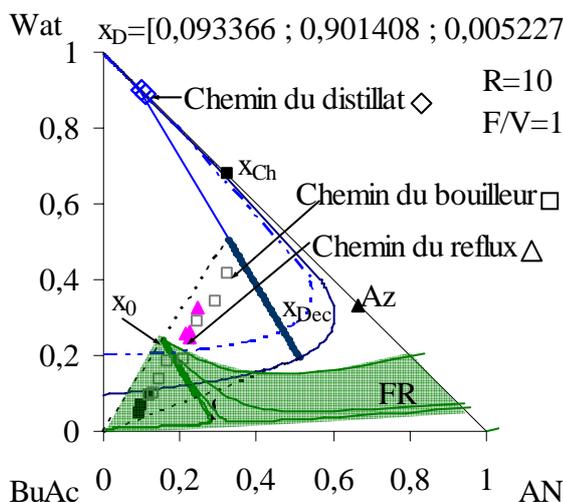


Figure 4-23. HBED-T : Résultats de la manipulation. Chemin du distillat, bouilleur et reflux.

On voit que la composition du bouilleur (marqué \square sur la figure et \blacksquare pendant l'étape de production) part du côté binaire AN/Wat du triangle et approche vers le sommet BuAc en cours de la séparation. Elle reste dans la région faisable, et donc la pureté souhaitée est obtenue dans le distillat ($x_D=[0,103 ; 0,894 ; 0,003]$). Une récupération de 8,3 % en eau a été produite, qui est 68% de la valeur simulée.

Le chemin du reflux (marqué \blacktriangle sur la figure) doit suivre théoriquement l'enveloppe LL, comme seule la phase organique est refluée pendant la séparation. Pourtant, une séparation de phases

liquide-liquide précise n'a pas été réalisée dans la manipulation, parce que ni le temps de séjour, ni la taille du décanteur n'était pas suffisant pour approcher l'état d'équilibre.

La manipulation a montré que la séparation est faisable dans une échelle pilote mais il faut faire beaucoup attention à la phase refluée et essayer d'approcher dans le décanteur l'état d'équilibre le plus vite possible. Lors de futures expériences, on pourrait par exemple atteindre plus rapidement l'équilibre liquide-liquide à l'aide d'un décanteur sous-froidi ou une alimentation supplémentaire remplaçant le débit du reflux.

4.4. Conclusions

La séparation par distillation discontinue extractive hétérogène d'un mélange binaire homoazéotrope à l'aide d'un tiers corps lourd formant un hétéroazéotrope binaire moins volatil que l'azéotrope original, et ne formant pas l'azéotrope ternaire, est faisable dans une colonne de rectification. Cinq configurations ont été envisagés (*HSBD* ; *HBED-B* ; *HBED-I* ; *HBED-T* ; *HBED-D*) dont trois sont faisables (*HBED-I* ; *HBED-T* et *HBED-D*) en pratique.

En effet, la séparation avec l'ajout du tiers corps directement dans la charge initiale et sans ou avec alimentation en cours d'opération requiert un pré-mélange réhibitoire du tiers corps pour atteindre la région faisable, qui est dans ce cas de petite taille. La simulation confirme que le taux de récupération est alors économiquement trop faible.

En alimentant le tiers corps en cours d'opération en tête, dans le décanteur ou au milieu de la colonne, la faisabilité est contrainte par un taux de reflux minimal R_{\min} , et un rapport d'alimentation minimal $(F/V)_{\min}$. En outre, il y a un nombre maximum d'étage dans l'éventuelle section de rectification de façon à ne pas dépasser la conodale limite permettant d'obtenir la pureté désirée au distillat. Il y a un nœud stable des profils extractifs qui suit la courbe d'univolatilité du mélange à séparer en changeant le taux d'alimentation, semblable au cas homogène.

L'analyse de faisabilité et la simulation suggèrent qu'il est préférable d'alimenter en tête ou dans le décanteur pour avoir un meilleur taux de récupération. Les résultats des simulations ont montré qu'un taux de récupération assez élevé (~70-80%) avec une haute pureté (~99% en constituant *B*) peut être obtenu en appliquant l'un de ces procédés.

Une expérience a été aussi réalisée pour vérifier la faisabilité de la séparation. Le processus *HBED-T* a été appliqué et une pureté de 90% en constituant *B* a été obtenue comme résultat, à la fin de la séparation.

5. *CONCLUSIONS GENERALES ET
PERSPECTIVES*

Dans le contexte actuel de développement durable, la régénération des solvants devient de plus en plus importante dans les procédés pour satisfaire les normes environnementales et aussi pour des raisons économiques. La distillation est le procédé le plus performant en termes de qualité des produits, malgré une consommation énergétique importante. Cependant, son usage pour la régénération de solvant reste confidentiel.

Depuis plusieurs dizaines d'années de nombreuses études ont contribué à la mise au point de procédés de distillation plus performants et capables de séparer les mélanges complexes évoqués - comme la distillation extractive où un tiers corps est alimenté en continu dans la colonne au cours de l'opération. Mais ils se sont focalisés sur un mode opératoire continu, adapté à la séparation de quantités importants et nécessitant souvent une succession de colonnes. Grâce aux travaux franco-hongrois des années 90, un nouveau champ d'application s'est ouvert à la distillation en mode d'opératoire discontinu, adapté à la problématique de la régénération de solvant et à celles rencontrées en chimie fine.

Ce travail a été dédié à l'étude de la distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification et dans une configuration de colonne de strippeur. J'ai envisagé systématiquement la faisabilité de la séparation des mélanges binaires azéotropiques et ceux à volatilité voisine, chaque fois avec trois tiers corps différents : un léger, un intermédiaire ou un lourd qui ne forment ni deux phases liquides, ni un nouvel azéotrope dans le système ternaire. J'ai étudié aussi la séparation des azéotropes à température de bulle minimale avec un tiers corps lourd qui forme un azéotrope binaire hétérogène qui n'est pas la plus volatile du système.

Le *Chapitre 1* a été consacré à présenter des notions théoriques et à l'analyse bibliographique pour présenter l'état de l'art sur la distillation extractive discontinue.

Le *Chapitre 2* a été dédié à l'étude de la distillation extractive discontinue homogène dans une colonne de rectification. Une étude systématique a été présentée avec une analyse de faisabilité détaillée pour la séparation des mélanges azéotropiques de point de bulle minimal avec un tiers corps intermédiaire. Des séries de simulations et une expérimentation ont validé la faisabilité du processus. En conclusion de ce chapitre, la méthodologie générale de l'analyse de faisabilité de la distillation extractive discontinue homogène dans une colonne de rectification a été rappelée. Les résultats rassemblés dans une série de tableaux récapitulent pour chaque système (azéotrope à minimum ou à maximum et volatilité voisine) et chaque configuration (alimentation initiale, en pied, intermédiaire, en tête) les étapes opératoires et les paramètres limitant.

Pourtant, il reste deux cas spéciaux non étudiés qui sont indiqués dans les perspectives : la séparation des azéotropes à T_{Min} avec un tiers corps léger où l'azéotrope est le plus léger dans le système (UN_{Str}) et la séparation des azéotropes à T_{Max} avec un tiers corps lourd où l'azéotrope est le plus lourd dans le système (SN_{Str}).

Le *Chapitre 3* a présenté les résultats de l'étude de faisabilité de la distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne inverse. Une analyse de faisabilité a été développée et présentée pour la séparation du mélange binaire azéotrope de point de bulle maximal avec un tiers corps léger. Puis, une méthode pour envisager les autres cas a été proposée. Parmi les onze cas possibles en théorie, nous n'avons pas étudié la séparation des mélanges à faible volatilité relative avec un tiers corps intermédiaire qui n'a aucun sens pratique et deux cas spéciaux évoqués auparavant.

Pour résumer l'analyse des huit cas différents, des tableaux récapitulatifs ont été présentés avec des informations sur la faisabilité des séparations, les étapes opératoires et sur les paramètres limitants. Enfin, une recommandation concernant la configuration de colonne a été proposée pour la séparation de chaque système. Dans la majorité des cas, la configuration de rectification a semblé une meilleure solution à appliquer.

Le *Chapitre 4* a présenté les particularités de la distillation extractive discontinue hétérogène dans une colonne de rectification : lieu d'introduction du tiers corps dans la colonne et surtout dans le décanteur ; conséquences sur la détermination de la composition à atteindre par un profil de composition dans la colonne ; limitations sur le débit de reflux dans la colonne. Grâce à cela, l'analyse de faisabilité a été réalisée pour la séparation des mélanges binaires de point de bulle minimal avec un tiers corps lourd. Le cas de l'alimentation en tête de la colonne a ensuite été validé par une expérimentation à l'échelle pilote qui a aussi mis en évidence au cours de l'expérience l'absence d'équilibre liquide-liquide établie dans le décanteur. Ce procédé reste imparfaitement étudié, notamment au niveau de l'influence de la politique de reflux sur la faisabilité du procédé.

C'est pourquoi, je fais remarquer les perspectives des études suivantes dans le domaine de la distillation extractive discontinue. Les perspectives d'études futures sont :

- d'étudier la faisabilité de la séparation des mélanges suivants :
 - mélange azéotrope de point de bulle minimal avec un tiers corps lourd qui n'est pas plus léger que la composition azéotrope
 - mélange azéotrope de point de bulle maximal avec un tiers corps léger qui n'est pas plus lourd que la composition azéotrope.
- de valider expérimentalement la séparation dans une configuration de colonne de strippeur.
- de développer grâce aux tableaux récapitulatifs et à la méthodologie générale un logiciel d'étude systématique de la faisabilité et des paramètres opératoires limitant de la

distillation extractive discontinue homogène dans une colonne de rectification ou de strippeur.

- d'envisager les différents politiques de taux de reflux du procédé *HBED* sur la faisabilité et la conduite du procédé.

ANNEXE

A.1. Définitions

Dans cette partie de la thèse, les expressions les plus importantes sont rassemblées et définies encore une fois. Une partie des notions ont été déjà définis et rassemblés par *Kiva et al., 2003*.

- *Azéotrope* : un mélange dont les composition dans la phase liquide et vapeur en équilibre sont pareilles à une température et pression donnée.
- *Courbe d'isovolatilité* : lieu des points dans l'espace de composition où la volatilité relative d'une paire de constituants est constante.
- *Conodale (Liquide-liquide tie line)* : un vecteur de composition entre deux phases liquides en équilibre.
- *Constituant extrait* : le constituant qui peut être obtenu dans le produit (soit dans le distillat soit dans la résidu) en premier.
- *Diagramme de courbe de résidu* : trajectoire des compositions des courbes de résidu pour les différentes compositions initiales dans l'espace de composition d'un mélange donné.
- *Faisabilité marginale* : le distillat spécifié est atteignable pendant au moins un instant.
- *Faisabilité pratique* : le distillat spécifié est produit avec un rendement significatif.
- *Faisabilité* : un procédé est faisable, si un profil de composition de colonne joint la composition instantanée du bouilleur/bac de tête à celle du produit spécifié. Dans un cas d'une section de colonne, un seul profil de composition doit connecter la composition instantanée du bouilleur avec le distillat fixé. Dans le cas de deux section de colonne avec chacune un profil de composition, les deux profils doivent se croiser.
- *Frontière de distillation* : barrières thermodynamiques des distillations multiconstituants à la même manière que les azéotropes dans la distillation binaire. Ils coupent l'espace de composition en régions de distillation.
- *Homoazéotrope* : azéotrope où la phase vapeur est en équilibre liquide-vapeur avec une seule phase liquide.
- *Hétéroazéotrope* : azéotrope où la phase vapeur est en équilibre liquide-vapeur avec deux ou plusieurs phases liquide en équilibre liquide-liquide.
- *Loi de Raoult* : La loi de Raoult (*Equation A.1*) déclare que la tension de vapeur de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire dans une solution idéale :

$$P_i = x_i P_i^0(T) \quad (\text{A.1})$$

où la pression partielle P_i du composé i au dessus d'une solution idéale est proportionnelle à sa fraction molaire x_i dans la solution et $P_i^0(T)$ est la pression de vapeur saturante du composé i à la température de l'expérience.

- *Nœud* : point singulier d'où les courbes partent (nœud instable) ou arrivent (nœud stable).
- *Point singulier* : Racine de la dérivée du premier ordre d'une fonction. Les points singuliers des équations de la courbe de résidu sont donnés par la solution $x=y=0$ et sont les azéotropes et les corps purs.
- *Point pinch* : point tel que chaque voisinage du point s'intersecte.
- *Région de destination* : lieu des compositions à atteindre dans le distillat pour que le procédé soit faisable.
- *Région x_0* : lieu des compositions x_0 à atteindre pour que la séparation soit faisable.
- *Région de rectification* : région dans laquelle les profils de rectifications donnent la pureté désirée au cours de la distillation pendant au moins un instant. Quand il y a deux sections dans la colonne, les profils extractifs doivent atteindre cette région pour atteindre le distillat approprié.
- *Région extractive* : région dans laquelle les profils extractifs peuvent atteindre la pureté désirée en cours de la distillation pendant au moins un instant.
- *Région faisable* : région pour la composition de bouilleur d'où le distillat spécifié est atteignable pendant au moins d'un instant.
- *Région basique de distillation* : série des compositions liquides dans l'espace de composition qui correspond à une famille des courbes de résidu avec des points initiaux et finaux communs.
- *Selle*: point singulier où des courbes arrivent puis partent. Les séparatrices commencent ou terminent par un point de selle. Toutes les autres courbes ont des courbures hyperboliques dans le voisinage des points de selle.
- *Séparatrice* : Lieu des points de bifurcations des équations différentielles, i.e. points où une perturbation infinitésimale cause le changement d'au moins un point d'intégration. Une séparatrice peut être stable ou instable selon que les solutions dans son voisinage arrivent ou partent en convergeant la valeur du paramètre indépendant à l'infini.
- *Tiers corps* : un agent de séparation aussi appelé entraîneur ou solvant.

- *Volatilité relative* : La volatilité relative (α_{ij}) d'un constituant i par rapport à un constituant j est définie par le rapport des compositions molaires vapeur y^* en équilibre avec le liquide x selon l'Equation A.2 :

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i^* / x_i}{y_j^* / x_j} \quad (\text{A.2})$$

A.2. Choix du tiers corps

Plusieurs chercheurs ont envisagé l'un des points les plus importants part de la séparation en distillation extractive : le choix du tiers corps.

Laroche et ses collaborateurs ont envisagé différents systèmes et proposé la procédure séquentielle suivant pour choisir le tiers corps le plus adéquat (*Laroche et al., 1991*) :

1. Il est préférable que le tiers corps ne forme pas un azéotrope avec un constituant du mélange à séparer.
2. Le calcul des courbes d'univolatilités permet d'évaluer rapidement le constituant ou l'azéotrope qui sera soutiré dans le bac de recette.
3. Les tiers corps lourds doivent idéalement favoriser le soutirage des constituants initiaux légers ou lourds dans la tête de la colonne
4. Les tiers corps légers doivent idéalement favoriser le soutirage des constituants initiaux constituants légers ou lourds dans le pied de la colonne
5. Tous les tiers corps intermédiaires sont des candidats possibles.

Cette procédure développée pour les procédés de distillation continus écartent cependant de nombreux tiers corps possibles pour les procédés de distillation discontinus.

Rodríguez-Donis et ses collaborateurs (*Rodríguez-Donis et al., 2001ab*) ont publié les règles exhaustives de sélection le tiers corps pour séparer un mélange binaire en distillation discontinue homogène et hétérogène non extractive. Ils ont aussi déterminé la relation entre faisabilité et la topologie de la carte de courbe de résidu. Leurs résultats peuvent être appliquer dans la distillation extractive discontinue aussi en respectant la définition des procédés.

Ils ont suivi la classification de Matsuyama et Nishimura (voir plus loin, dans le *Chapitre A.3.1*). Ils ont envisagé 125 diagrammes de résidu avec l'approche que les frontières de la distillations sont des droites. Quatre conditions ont été déterminées pour le choix des tiers corps homogènes possibles :

1. aucune formation de nouvel azéotrope

2. il y a un azéotrope de point de bulle minimal entre le tiers corps et l'un des deux constituants
3. il y a un azéotrope de point de bulle maximal entre le tiers corps et l'un des deux constituants
4. il existe un azéotrope ternaire.

Les résultats de leurs études sont résumés dans des tableaux dans lesquels toutes les règles sont montrées pour constater la faisabilité de la séparation d'un système ternaire. (Dans notre mémoire on suppose qu'il n'y a aucune nouvelle formation d'azéotropie - à l'origine de la définition de la distillation extractive -, donc les trois conditions 2 ; 3 et 4 ne doivent pas être prise en considération.).

Ensuite, ils ont étudié le choix du tiers corps pour la distillation extractive hétérogène (Rodríguez-Donis *et al.*, 2003). Ajout d'un tiers corps peut conduire à un diagramme ternaire avec une région hétérogène et un hétéroazéotrope binaire. L'hétéroazéotrope est un point de selle s'il montre les comportements thermodynamiques suivants :

1. le tiers corps induit une forte déviation positive de loi de Raoult avec un des constituants originaux menant à la formation d'un azéotrope hétérogène binaire.
2. le tiers corps forme un mélange binaire idéal ou il montre une déviation négative de loi de Raoult sans formation d'azéotrope avec l'autre composante clé.

Si la condition 1 concerne le constituant *A* et la condition 2 le constituant *B*, alors la volatilité relative naturelle augmente à l'addition du tiers corps hétérogène. La condition 1 pourrait se produire si le tiers corps a une différence de polarité importante avec le constituant *A* et leurs températures d'ébullition sont proches. Tandis qu'il y a deux critères qui peut satisfaire la condition 2 : soit le tiers corps est choisi parmi la même série chimique homologue que le constituant *B*, soit il est chimiquement indifférent du composant *B*, mais ils ont une différence d'ébullition élevée de la température afin d'éviter la formation d'un azéotrope entre eux.

Pour la séparation des mélanges binaires aqueux-organiques, beaucoup de tiers corps faisables peuvent être trouvés qui démixtent avec l'eau. Pour la séparation des mélanges organiques, l'eau est souvent un candidat prometteur. Pour pouvoir choisir le tiers corps approprié, Les étapes suivantes sont nécessaires à faire:

- Il faut regarder les coefficients d'activité dilués infini des constiutants pour les tiers corps candidates (γ_1^∞ et γ_2^∞).
- Il faut choisir les tiers corps de la même série homologue en premier, puis dans l'ordre de polarité baisée : amines ; alcools ; esthers ; ketones ; aromatics ; paraffins.

- Il faut calculé la valeur de $\gamma_1^\infty/\gamma_2^\infty$ et mettre les tiers corps en ordre selon cette valeur. Celui qui a la plus haute valeur et $\gamma_1^\infty/\gamma_2^\infty > 1$, il garde la volatilité du constituant 1 la plus.
- Il faut savoir où la courbe d'univolatilité des consituants originaux arrive et déterminer l'ordre de volatilité. Il y a des cas où l'ordre naturelle change à l'ajout du tiers corps (par exemple : eau / acétonitrile + hexylamine).

Le **Perry's Chemical Engineer's Handbook** propose un certain nombre de critères pour la sélection du tiers corps en deux étapes (*Perry et Green, 1984*).

- Étude des interactions chimiques (groupes fonctionnels ou famille chimique).
 - Les séries homologues : Le tiers corps candidat peut être un homologue de point de bulle plus élevé que les constituants du mélange à séparer.
 - Charte du Robbins : Selon cette charte, le tiers corps devra donner une déviation positive (ou non) de la loi de Raoult (pouvant conduire à la formation d'un azéotrope de température de bulle minimale) pour le constituant souhaité dans le distillat et une déviation négative (ou non) pour l'autre constituant.
 - Les liaisons hydrogène : il est souhaitable d'avoir une liaison hydrogène entre le tiers corps et le constituant lourd à enlever au pied de la colonne, ou de ne pas avoir de liaison hydrogène avec le constituant à enlever en tête de la colonne.
 - La polarité : le tiers corps doit présenter une polarité plus élevée qu'un constituant ou une polarité plus faible que l'autre constituant.
- Identification des tiers corps individuels.
 - La température de point de bulle : le point de bulle des tiers corps candidats doit être supérieure d'au moins 30 à 40°C de celle des constituants originaux pour assurer la non-volatilité du tiers corps. Cela aussi conduit probablement à la non formation un azéotrope avec les constituants du mélange.
 - Sélectivité à dilution infinie : on classe les tiers corps candidats par leurs sélectivités à dilution infinie.
 - La volatilité relative : on classe les tiers corps candidats selon l'augmentation de la volatilité relative des constituants originaux en présence du tiers corps.

A partir de tous ces travaux, **Gerbaud** et ses collaborateurs ont développé, puis automatisé une méthode pour la sélection du tiers corps, pour la séparation des mélanges binaires par

distillation (Gerbaud et al., 2006). Ils ont développé un progiciel RegSolExpert® qui systématise les étapes suivantes pour le choix du tiers corps :

- analyser le mélange binaire à traiter selon les constantes d'équilibre et la volatilité relative : idéal, azéotrope, volatilité voisine)
- calculer la composition exacte de l'azéotrope éventuel
- étude de sensibilité à la pression (possibilité de la séparation en pressure-swing)
- sélection du tiers corps :
 - les constituants solides ne sont pas considérés.
 - classement en fonction de la différence de point de bulle entre le tiers corps et les constituants à séparer.
 - étude de l'affinité chimique entre le tiers corps et les constituants à séparer pour classer les tiers corps en groupes chimiques.
 - détermination des points singuliers, des frontières des systèmes ternaires $A/B/E$.
 - classement des systèmes ternaires selon la classification de Serafimov.
 - comparaison de chaque système ternaire avec les 224 règles de faisabilité publiées.
 - rejet ou acceptation du tiers corps comme candidat possible.
 - affichage du ou des modes opératoires correspondant à la règle de faisabilité satisfaite par un tiers corps donné.

A.3. Classification des réseaux de courbes de résidu

L'analyse des propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu pour les systèmes ternaires conduit à 125 réseaux différents (Matsuyama et Nishimura, 1977, Matsuyama, 1978, Hilmen et al., 2002, Kiva et al., 2003). Plusieurs classifications parallèles des diagrammes ternaires existent selon la stabilité et l'existence d'azéotropes (Matsuyama et Nishimura, 1977), selon les températures d'ébullition (Peterson et Partin, 1997, Perry et Green, 1997) ou les types de régions de distillation basiques (Hilmen et al., 2002). Parmi les 125 réseaux topologiquement possibles, plus de la moitié n'ont pas été identifiés à des systèmes réels (Kiva et al., 2003).

A.3.1. Classification des courbes de résidus ternaires par Matsuyama et Nishimura (*Matsuyama et Nishimura, 1977*)

Elle décrit le diagramme en fonction de l'existence et de la stabilité de points azéotropiques dans le diagramme ternaire $L - I - H$; L (Low) étant le constituant pur avec la température d'ébullition la plus basse ; I (Intermediate) étant le constituant pur avec la température d'ébullition intermédiaire ; H (Heavy) étant le constituant pur avec la température d'ébullition la plus haute. Elle est de la forme $xyz-Q$ avec x : relative au binaire L/I , y : relative au binaire I/H ; z : relative au binaire H/L ; Les valeurs de x,y,z sont :

- 0 (pas d'azéotrope)
- 1 (azéotrope T_{Min} nœud instable (UN))
- 2 (azéotrope T_{Min} point de selle (S))
- 3 (azéotrope T_{Max} nœud stable (SN))
- 4 (azéotrope T_{Max} point de selle (S))

Q : présence d'un azéotrope ternaire prend la valeur :

- absent
- m (azéotrope ternaire T_{Min} nœud instable (UN))
- M (azéotrope ternaire T_{Max} nœud stable (SN))
- S (azéotrope ternaire T_{Min} point de selle (S)).

A.3.2. Classification des courbes de résidu ternaires par Serafimov (*Hilmen et al., 2002*)

Même si tous les diagrammes classifiés soient topologiquement et thermodynamiquement faisable, leur occurrence en nature est limitée par la probabilité de certaines combinaisons des interactions moléculaires. Savoir l'occurrence des différentes classes permet d'exclure les classes de diagramme rares ou improbables de la considération. *Serafimov, 1968* a analysé l'occurrence de différents types de diagrammes de liquide-vapeur, ensuite *Reshetov, 1998* fait une étude semblable pour 1609 mélanges basés sur des données thermodynamiques éditées entre 1965-1988. Dans cette mémoire les quatre premiers cas (encadré sur la *Figure A-1.*) sont étudiés en détail dont couvre 30% des systèmes ternaires azéotropiques existants dans la base de donnée. A part de ces groupes, la classe 2.0-2b est aussi étudiée dans le *Chapitre 4.*

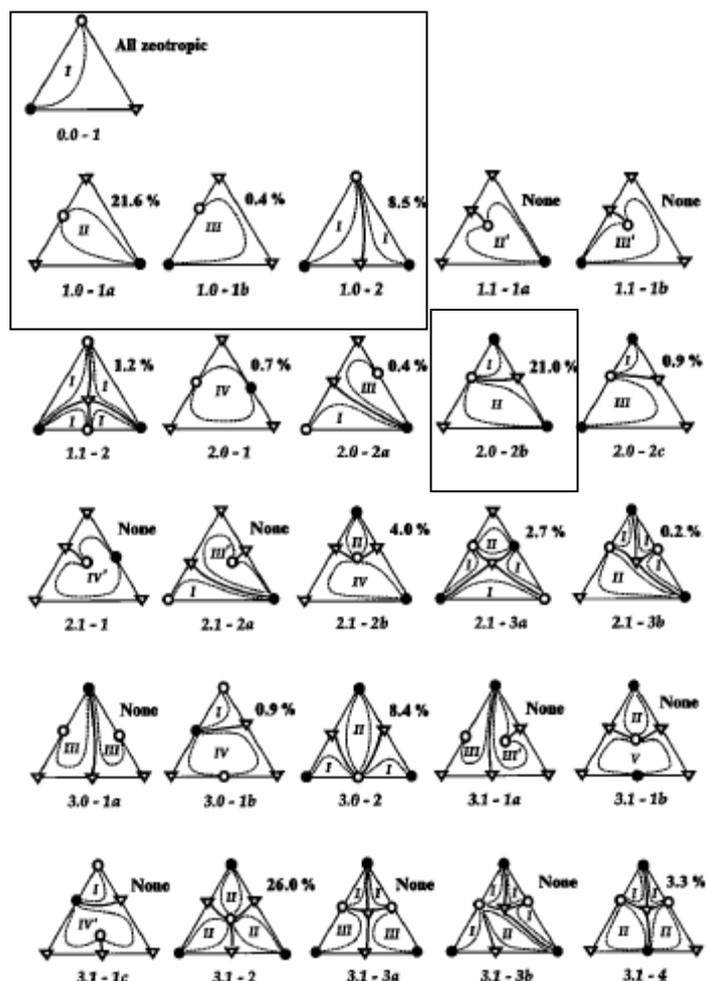


Figure A-1. Cellules élémentaires dans la classification de Serafimov avec leur occurrence physique basé sur le statistique de Reshetov pour les systèmes ternaires.

A.4. Paramètres thermodynamiques des systèmes envisagés

Les paramètres thermodynamiques des systèmes envisagés présentés dans les *Tableaux A.1-A.10* (les paramètres *NRTL* et les coefficients d'Antoine) proviennent de la série de Vapour-Liquide Equilibrium Data Collection, *Gmehling et al., 1979*, excepté les données suivantes :

- Les paramètres *NRTL* ont été calculés à partir de *UNIFAC* pour les mélanges binaires suivants : CHCl_3 / 2-CIBu ; Toluène / Et_3N ; CHCl_3 / BuAc ; Etylbenzène / 4-Méthyleheptane ; Chlorobenzène / 4-Méthyleheptane.
- Les paramètres *NRTL* ont été régressé à partir de données expérimentales pour le mélange ternaire suivant : Acétonitrile / Eau ; Acétonitrile / Acétate de Butyle ; Eau / Acétate de Butyle.

Tableau A-1. Ethanol (C_2H_6O), (A) / Eau (H_2O), (B) / Méthanol (CH_4O), (E).

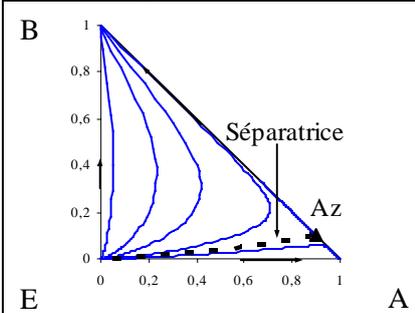
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Ethanol (A)	EtOH	78,3	8,11220	1592,864	226,184
Eau (B)	Wat	100,0	8,07131	1730,630	233,426
Méthanol (E)	MeOH	64,7	8,08097	1582,271	239,726
Azéotrope [0,898; 0,102; 0]	Az	78,2			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alpha _{ij}	
	EtOH - Wat	-114,8438	1376,3536	0,2983	
	EtOH - MeOH	376,2667	-327,9991	0,3057	
	Wat - MeOH	845,2062	-253,8802	0,2994	
azéotrope de point de bulle minimum, tiers corps léger					

Tableau A-2. Acétate de Méthyle ($C_3H_6O_2$), (A) / Cyclohexane (C_6H_{12}), (B) / Tétrachlorure de carbone (CCl_4), (E).

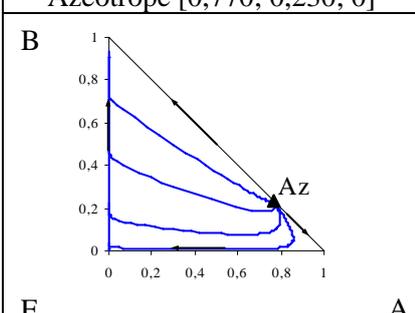
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Acétate de Méthyle (A)	MeAc	56,9	7,41791	1386,51	247,853
Cyclohexane (B)	CH	80,7	6,85146	1206,47	223,136
Tétrachlorure de carbone (E)	CCl ₄	76,6	6,87926	1212,021	226,409
Azéotrope [0,770; 0,230; 0]	Az	56,3			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alpha _{ij}	
	MeAc - CH	588,5211	455,9006	0,2953	
	MeAc - CCl ₄	173,3082	175,3669	0,3013	
	CH - CCl ₄	-570,815	696,57	0,3048	
azéotrope de point de bulle minimum, tiers corps intermédiaire					

Tableau A-3. Méthanol (CH_4O), (A) / Toluène (C_7H_8), (B) / Triéthylamine ($C_6H_{15}N$), (E).

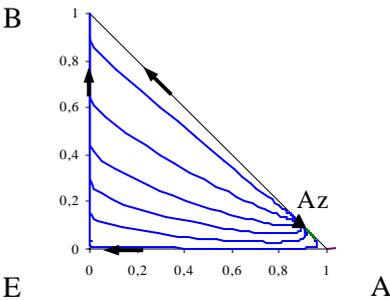
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Méthanol (A)	MeOH	64,7	8,08097	1582,271	239,726
Toluène (B)	TOL	110,6	6,95087	1342,310	219,187
Triéthylamine (E)	Et3N	88,8	6,89890	1251,800	222,000
Azéotrope [0,879; 0,121; 0]	Az	63,8			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alphaij	
	MeOH - TOL	907,825	1025,08	0,4315	
	MeOH - Et3N	-642,811	1272,826	0,2793	
	TOL - Et3N	348,946	-255,684	0,2876	
azéotrope de point de bulle minimum, tiers corps intermédiaire					

Tableau A-4. Acétone (C_3H_6O), (A) / Méthanol (CH_4O), (B) / Eau (H_2O), (E).

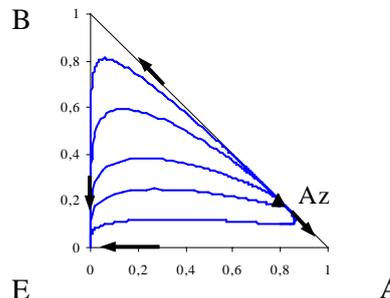
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Acétone (A)	Ac	56,1	7,11714	1210,595	229,664
Méthanol (B)	MeOH	64,5	8,08097	1582,271	239,726
Eau (E)	Wat	100,0	8,07131	1730,630	233,426
Azéotrope [0,790; 0,210; 0]	Az	55,4			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alphaij	
	Ac - MeOH	184,7013	222,6450	0,3084	
	Ac - Wat	665,9208	1210,0131	0,5365	
	MeOH - Wat	-233,2702	856,9393	0,3008	
azéotrope de point de bulle minimum, tiers corps lourd					

Tableau A-5. Eau (H_2O), (A) / Éthylène diamine ($C_2H_8N_2$), (B) / Méthanol (CH_4O), (E).

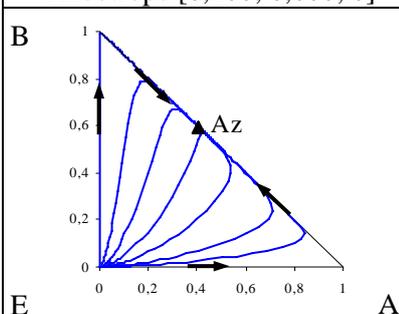
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Eau (A)	W	100,0	8,07131	1730,630	233,426
Ethylène diamine (B)	EDA	116,9	8,09831	1893,720	245,676
Méthanol (E)	MeOH	64,1	8,08097	1582,271	239,726
Azéotrope [0,400; 0,600; 0]	Az	119,7			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alpha _{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	
azéotrope de point de bulle maximum, tiers corps léger					

Tableau A-6. Chloroforme ($CHCl_3$), (A) / Acétate d'Ethyle ($C_4H_8O_2$), (B) / 2-Chlorobutane (C_4H_9Cl), (E).

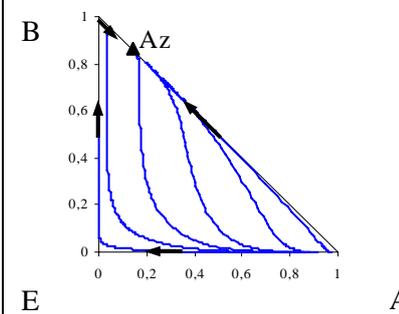
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Chloroforme (A)	$CHCl_3$	61,7	6,95465	1170,966	226,232
Acétate d'Ethyle (B)	EtAc	77,1	7,10179	1244,950	217,881
2-Chlorobutane (E)	2ClBu	68,1	6,88177	1190,334	229,068
Azéotrope [0,1362; 0,8638; 0]	Az	77,8			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alpha _{ij}	
	$CHCl_3$ - EtAc	375,569	-619,982	0,8704	
	$CHCl_3$ - 2ClBu	857,97	-595,47	0,2216	
	EtAc - 2ClBu	16,088	118,613	0,3007	
azéotrope de point de bulle maximum, tiers corps intermédiaire					

Tableau A-7. Acétate de Méthyle ($C_3H_6O_2$), (A) / Chloroforme ($CHCl_3$), (B) / Acétate de Butyle ($C_6H_{12}O_2$), (E).

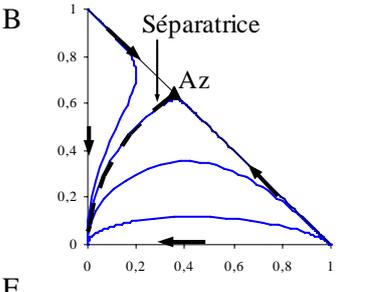
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Acétate de Méthyle (A)	MeAc	57,1	7,06524	1157,630	219,726
Chloroforme (B)	CHCl ₃	61,1	6,95465	1170,966	226,232
Acétate de Butyle (E)	BuAc	126,0	7,02845	1368,500	204,000
Azéotrope [0,354; 0,646; 0]	Az	64,7			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		A _{ij} [cal/mol]	A _{ji} [cal/mol]	alpha _{ij}	
	MeAc - CHCl ₃	-664,0226	324,7382	0,3051	
	MeAc - BuAc	640,6508	-470,5479	0,3049	
	CHCl ₃ - BuAc	-24,1383	-291,4198	1,9842	
azéotrope de point de bulle maximum, tiers corps lourd					

Tableau A-8. Chlorobenzène (C_6H_5Cl), (A) / Etylbenzène (C_8H_{10}), (B) / 4-Méthyleheptane (C_8H_{18}), (E).

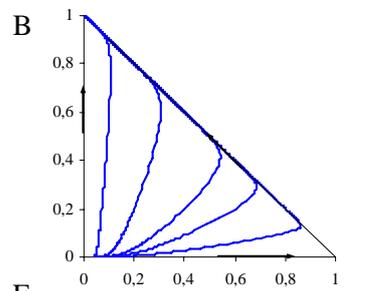
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Chlorobenzène (A)	ClB	132,0	6,97810	1431,050	217,560
Etylbenzène (B)	EtB	136,2	6,95719	1424,255	213,206
4-Méthyleheptane (E)	4MeH	117,7	6,90065	1327,661	212,568
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		A _{ij} [cal/mol]	A _{ji} [cal/mol]	alpha _{ij}	
	ClB - EtB	367,7079	-307,806	0,3076	
	ClB - 4MeH	737,712	-257,48	0,24575	
	EtB - 4MeH	337,309	-77,905	0,28501	
volatilités voisines, tiers corps léger					

Tableau A-9. Heptane (C_7H_{16}), (A) / Toluène (C_7H_8), (B) / Chlorobenzène (C_6H_5Cl), (E).

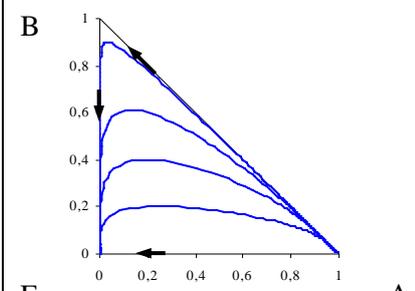
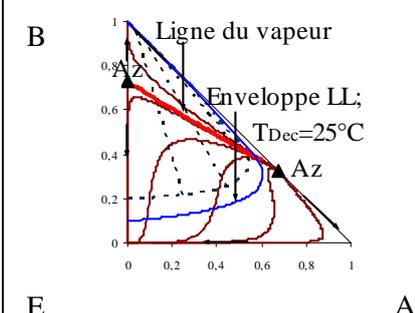
	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Heptane (A)	HEP	98,4	6,89385	1264,370	216,636
Toluène (B)	TOL	110,7	6,95464	1344,800	219,482
Chlorobenzène (E)	CIB	132,0	6,97810	1431,050	217,560
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
		Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alphaij	
	HEP - TOL	-30,576	268,3335	0,2986	
	HEP - CIB	-66,7486	552,4642	0,2994	
	TOL - CIB	-403,0543	479,8916	0,3042	
volatilités voisines, tiers corps lourd					

Tableau A-10. Acétonitrile (C_2H_5O), (A) / Eau (H_2O), (B) / Acétate de Butyle (CH_4O), (E).

	Nom	Point de bulle [°C]	Constantes d'Antoine		
			A	B	C
Acétonitrile (A)	AN	81,5	7,07350	1279,200	224,010
Eau (B)	W	100,0	8,07131	1730,630	233,426
Acétate de Butyle (E)	BuAc	126,0	7,02845	1368,500	204,000
Azéotrope [0,674; 0,326; 0]	Az	76,6			
Hétéroazéotrope [0; 0,728; 0,272]	HAz	91,6			
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
	L/L/V	Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alphaij	
	AN - W	-236,4	1796,4	0,1	
	AN - BuAc	1710,94	-1180,02	0,1	
	W - BuAc	4696,44	-1114,22	0,1	
	Paramètres d'interaction binaire NRTL				
	L/L ; 25°C	Aij [cal/mol]	Aji [cal/mol]	alphaij	
AN - W	440,83	865,18	0,2		
AN - BuAc	-212,12	-177,67	0,2		
W - BuAc	2865,4	477,67	0,2		
azéotrope de point de bulle minimum, tiers corps lourd, hétérogène					

BIBLIOGRAPHIE

Acosta, J., Arce, A., Rodil E., Soto, A., A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate, *Fluid Phase Equilibria*, 203, 83 (2002).

www.ademe.fr

Bek-Pedersen E.; Gani R.L.; Levaux O., Determination of optimal energy efficient separation schemes based on driving forces, *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2, 253 (2000).

Benedict, M., Rubin, L.C., Extractive and azeotropic distillation, I. theoretical aspects, *Trans AIChE J.*, 41, 353 (1945).

Bernot, C., Doherty, M., Malone M.F., Patterns of composition change in multicomponent batch distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1207 (1990).

Bernot, C., Doherty, M., Malone M.F., Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 46, 1311 (1991).

Bushmakina, I. N., Kish, I. N., Rectification investigations of a ternary system having an azeotrope of the saddle-point type, *J. Appl. Chem. USSR*, 30, 401 (1957).

Cheong W., Barton P., Azeotropic distillation in a middle vessel batch column. 1. Model formulation and linear separation boundaries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 1504 (1999a).

Cheong W., Barton P., Azeotropic distillation in a middle vessel batch column. 2. Model validation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1549 (1999b).

Cheong W., Barton P., Azeotropic distillation in a middle vessel batch column. 3. Nonlinear separation boundaries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1531 (1999c).

Chu, J.C., Getty, R.L., Brennecke, L.F., Paul, R., Distillation equilibrium data, Reinhold, New York (1950).

Chu, J.C., Wang, S.L., Levy, S.L., and Paul, R., Vapor-liquid equilibrium data, Edwards, Ann Arbor, MI (1956).

Doherty M.F., Perkins J.D., On the dynamics of distillation processes - I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 281 (1978a).

Doherty M.F., Perkins J.D., On the dynamics of distillation processes -II. The simple distillation of model solutions., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 569 (1978b).

Doherty M.F., Perkins J.D., On the dynamics of distillation processes - III. The topological structure of ternary residue curve maps., *Chem. Eng. Sci.*, 34, 1401 (1979).

- Doherty M.F., Perkins J.D., On the dynamics of distillation processes - IV. Uniqueness and stability of the steady state in homogeneous continuous distillations, *Chem. Eng. Sci.*, 37, 381 (1982).
- Doherty, M.F., Calderola, G.A., Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation - III. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 474 (1985).
- Doherty, M.F., Malone, M.F., Conceptual design of distillation system, McGraw Hill, ISBN0070174237 (2001).
- Ewell, R. H., Welch, L. M., Rectification in ternary systems containing binary azeotropes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 12, 1224 (1945).
- Fidkowski, Z.T., Doherty, M.F., Malone M.F., Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures, *AIChE J.*, 39, 8, 1303 (1993).
- Fonyo, Z., Fabry, G., Vegyipari művelettani alapismeretek, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Bp, 1998.
- <http://www.freepatentsonline.com/5492625.html>
- Gerbaud, V., Joulia, X., Rodríguez-Donis, I., Baudouin, O., Rosemain, O., Vacher, A., Castelain, P., Residue curve map analysis applied to solvent recovery by batch distillation processes, *Chem. Eng. Proc.*, 45, 672 (2006).
- Gmehling, J., Omken, U., Arlt, W., Vapour-Liquide Equilibrium Data Collection (continuing series), Dechema, Frankfurt (1979).
- Goldblatt, M.E., Gooding, C.H., An engineering analysis of membrane-aided distillation, *AIChE Symposium Series*, 82, 51, 248 (1985).
- Hilmen, E.K., Kiva, V.N., Skogestad, S., Topology of ternary VLE diagrams: elementary cells. *A.I.Ch.E. Journal* 48, 4, 752 (2002).
- Hirata, M. Ohe, S., Nagama, K, Computer aided data book of vapor-liquide equilibria, Elsevier, Amsterdam (1975).
- Holland, C.D., Fundamentals of multicomponent distillation, New York, Mc Graw-Hill, 1981.
- Howell, J.A., Membrane alternative: energy implications for industry, *Watt Committee Report*, No 21, 1990.
- Humphrey J.L., Keller G.E., Procédés de Séparation, Techniques, sélection, dimensionnement, Dunod, Paris, 2001, ISBN 2 10 005218 7.

Hunek, J., Gal, S., Posel, F., Glavic, P., Separation of an azeotropic mixture by reverse extractive distillation, *AIChE J.* 35, 7, 1207 (1989).

Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S., Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1903 (2003).

Köhler J., Haverkamp, H., Schadler, N., Discontinuous Rectification of Azeotropic Mixtures with Auxiliary Substances, *Chem. Ing. Techn.*, 67, 8, 967 (1995).

Lang, P., Yatim, H., Moszkowicz, P., Otterbein, M., Batch extractive distillation under constant reflux ratio, *Comp. Chem. Eng.*, 18, 1057 (1994).

Lang, P., Lelkes, Z., Moszkowicz P., Otterbein M., Yatim H., Different operational policies for the batch extractive distillation, *Comp. Chem. Eng.*, 19, S645 (1995).

Lang, P., Lelkes, Z., Otterbein M., Benadda, B., Modla, G., Feasibility studies for batch extractive distillation with a light entrainer, *Comp. Chem. Eng.*, 23, S93 (1999).

Lang, P., Modla, G., Benadda, B., Lelkes, Z., Homoazeotropic distillation of maximum azeotropes in a batch colonne de rectification with continuous entrainer feeding I. Feasibility studies, *Comp. Chem. Eng.*, 24, 1665 (2000a).

Lang, P., Modla, G.; Kotai, B., Lelkes, Z., Moszkowicz, P., Homoazeotropic distillation of maximum azeotropes in a batch colonne de rectification with continuous entrainer feeding II. Rigorous simulation results, *Comp. Chem. Eng.*, 24, 1429 (2000b).

Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, H.W., Morari, M., Homogeneous azeotropic distillation: comparing entrainers, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 1302 (1991).

Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, H.W., Morari, M., The curious behavior of homogeneous azeotropic distillation – implications for entrainer selection, *AIChE J.*, 38 (9) 1309 (1992).

Lelkes, Z., Etude de la distillation homoazéotrope et extractive discontinue, *PhD. Diss.*, N°98 ISAL 0051, Lyon (1998).

Lelkes, Z., Lang, P., Moszkowicz, P., Benadda, B., Otterbein M., Batch extractive distillation: the process and the operational policies, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 7, 1331 (1998a).

Lelkes, Z., Lang, P., Otterbein, M., Feasibility and sequencing studies for homoazeotropic distillation in a rectifier with continuous entrainer feeding, *Comp. Chem. Eng.*, 22 S653 (1998b).

Lelkes, Z., Lang P., Benadda B., Moszkowicz P., Feasibility of extractive distillation in batch rectification, *AIChE J.*, 44, 4, 810 (1998c).

- Lelkes, Z., Rev, E., Steger, C., Fonyo, Z., Batch extractive distillation of maximal azeotrope with middle boiling entrainer, *AIChE J.*, 48,11, 2524 (2002).
- Lelkes, Z.; Rev, E.; Steger, C.; Varga, V.; Fonyo, Z.; Horvath, L.: Batch extractive distillation with intermediate boiling entrainer, *Proceedings ESCAPE-13* (Eds. Kraslawski, A. et Turunen, I.), 197 (2003).
- Lelkes, Z., I. Rodriguez-Donis, A. Lovász, K. Papp, V. Gerbaud et Rév, E., 2003, Feasibility studies of heterogeneous extractive distillation process, *Proc. of days of Chem. Eng. '03*, Veszprém, Hongrie, ISBN 9637172998, 208, (2003b).
- Ligero, E. L., Ravagnani, T. M. K., Dehydration of ethanol with salt extractive distillation -a comparative analysis between processes with salt recovery, *Chem. Eng. Proc.*, 42, 7, 543 (2003).
- Matsuyama, H., Nishimura, H., Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquide equilibria, *J. Chem. Eng. Japan*, 10, 3, 181 (1977).
- Matsuyama H, Restrictions on patterns of residue curves around heterogeneous azeotropes, *J. Chem. Engng. Japan*, 11, 427 (1978).
- Milani, S.M., Optimisation of solvent feed rate for maximum recovery of high purity top product in batch extractive distillation, *Trans. IChem. E.*, 77 (1999).
- Miyake, N., Matsuo, Y., Pervaporation technology and its applications, *Japanese Chemical Engineering Society*, Yamaguchi Prefecture, Japan (1994).
- Modla, G., Lang, P., Molnar, K., Batch heteroazeotropic rectification of a low relative volatility mixture under continuous entrainer feeding: feasibility studies, *CD-Rom Proceedings of 6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, (2001).
- Noeres, C., Kenig, E. Y., Górak, A., Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation, *Chem. Eng. Proc.*, 42, 3, 157 (2003).
- Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Verwandtschaftslehre, Erste Teil*, Engelmann, Leipzig (1902)
- Perrin R., Scharff J.P., *Chimie industrielle*, 2e édition, Dunod, Paris, 1999, ISBN 2 10 004753 1
- Perry, R.H., Green, D., *Perry's chemical engineers' handbook*, Batch distillation, 1382, 6 ed., McGraw-Hill, New York, 1984.
- Perry, R.H., Green, D., *Perry's chemical engineers' handbook*, Batch distillation, 1382, 7 ed., McGraw-Hill, New York, 1997.

Peterson E.J., Partin L.R., Temperature sequences for categorising all ternary distillation boundary maps, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 36, 1799 (1997).

Pham H.N., Doherty M.F., Design and synthesis of azeotropic distillation – I. Heterogeneous phase diagram, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (7), 1823 (1990a).

Pham H.N., Doherty M.F., Design and synthesis of azeotropic distillation – II. Residue curve maps, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (7), 1837 (1990b).

Pham H.N., Doherty M.F., Design and synthesis of azeotropic distillation – III. Column sequences, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (7), 1845 (1990 c).

Reinders, W., de Minjer, C. H., Vapor-liquide equilibria in ternary systems I. The course of the distillation lines. *Recueil des Travaux Chimiques*, 59, 207 (1940).

ProSim SA, 2001, www.prosim.net

Renon, H., Prausnitz, J.M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquide mixtures, *AIChE J.*, 14, 135 (1986).

Reshetov, S. A., Communications privées, Institut Karpov de la Physicochimie, Moscow, Russie (1998).

Rév, E., Fonyó, Z., Nemideális elegyek szétválasztásának tervezése I., *Magy. Kém. Lapja*, 51, 309 (1996a).

Rév, E., Fonyó, Z., Nemideális elegyek szétválasztásának tervezése II., *Magy. Kém. Lapja*, 51, 364 (1996b).

Rev, E., Lelkes, Z., Varga, V., Steger, C., Fonyo, Z., Separation of a minimum-boiling azeotrope in a batch extractive colonne de rectification with an intermediate-boiling entrainer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 162 (2003).

Rodríguez-Donis, I., Gerbaud, V., Joulia, X., Entrainer selection rules for the separation of azeotropic and close boiling point mixtures by homogeneous batch distillation, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 40, 12, 2729 (2001a).

Rodríguez-Donis, I., Gerbaud, V., Joulia, X., Heterogeneous entrainer selection rules for the separation of azeotropic and close boiling point mixtures by heterogeneous batch distillation, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 40, 20, 4935 (2001b).

Rodríguez-Donis, I., Gerbaud, V., Joulia, X., Feasibility of heterogeneous batch distillation, *AIChE J.*, 48, 1168 (2002).

Rodríguez-Donis, I., Acosta, E.J., Gerbaud, V., Joulia, X., Heterogeneous batch extractive distillation of minimum boiling azeotropic mixtures, *AIChE J.*, 49, 12, 3074 (2003).

- Rouzineau, D., Simulation des techniques séparatives biphasiques multiconstituants réactives : modèle de transfert et validation expérimentale. Application à la distillation réactive, Ph.D. Diss., Toulouse (2002).
- Safrit, B.T., Westerberg, A.W., Diwekar, U.M., Wahnschafft, O.M., Extending continuous conventional and extractive distillation feasibility insights to batch distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3257 (1995).
- Schreinemakers, F. A. H., Dampfdrucke im System: wasser, aceton und phenol, *Phys. Chem.*, 39, 440 (1901).
- Seader J.D., Henley, E.J., Separation process principles, New York, Wiley, 1998.
- Serafimov, L. A., Theoretical Principles of Distillation Sequences - Design and Synthesis for Nonideal Multicomponent Mixtures, *Ph.D. Diss.*, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow, Russie 1968.
- Serafimov, L. A., The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures VII. Diagrams for ternary mixtures, *Russ. J. Phys. Chem.*, 44, 4, 567 (1970).
- Shulgin, I., Fischer, K., Noll, O., Gmehling, J., Classification of homogeneous azeotropes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2742 (2001).
- Sharif, M., Shah, N., Pantelides, C.C., On the design of multicomponent batch distillation columns, *Comp. Chem. Eng.*, 22, S69 (1998).
- Shroff, B., *Raphael Katzen Associates International, Inc., letter communication*, Cincinnati, OH, 1996.
- Skouras, S., Operation and feasibility of batch hetero-azeotropic distillation, *Ph.D. Diss.*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norvège, 2004.
- Skouras, S., Skogestad S., Kiva, V., Analysis and control of heteroazeotropic batch distillation, *AIChE J.*, 51, 4, 1144 (2005a).
- Skouras, S., Kiva, V., Skogestad S., Feasible separations and entrainer selection rules for heteroazeotropic batch distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 11, 2895 (2005b).
- Steger, C., Varga, V., Horvath, L., Rev, E., Fonyo, Z., Meyer, M., Lelkes, Z., Feasibility of extractive distillation process variants in batch colonne de rectification column, *Chem. Eng. Proc.* 44, 1237 (2005).
- Steger, C., Distillation discontinue extractive et reactive dans une colonne avec un bac intermédiaire, *Ph.D. Diss.*, INPT, Toulouse, France, 2006.
- Stichlmair J.; Fair J.D., Distillation – Principles & Practice, John Wiley, London (1998).

- Swietoslawski, W., *Azeotropy and Poliazeotropy*, Pergamon Press, New York (1963).
- Thery, R., *Analyse de faisabilité, synthèse et conception de procédés de distillation réactive*, *Ph.D. Diss.*, Toulouse (2002).
- Taylor R., Krishna, R., *Multicomponent mass transfer*, Wiley (1993).
- Van Dongen, D.B., Doherty, M.F., *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations I. Problem formulation for a single column*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 454 (1985).
- Varga, V., Rev E., Gerbaud, V., Lelkes, Z., Fonyo, Z., Joulia, X., *Batch extractive distillation with light entrainer*, *Chem. Biochem. Eng.Q.*, 20, 1, 1 (2006).
- Warter, M., Stichlmair J., *Batch distillation of azeotropic mixtures in a column with a middle vessel*, *ESCAPE-10 Proceedings, Florence, mai 2000, Ed. S. Pierucci., Elsevier*, 691, (2000).
- Warter, M., Stichlmair, J., *Batchwise extractive distillation in a column with a middle vessel*, *Comp. Chem. Eng.*, 23, S915 (1999).
- Yatim H., Moszkowicz P., Otterbein M., Lang P., *Dynamic simulation of a batch extractive distillation process*, *Comp. Chem. Eng.*, 17, S57 (1993).
- Zharov, V. T., *Free evaporation of homogeneous multicomponent solutions*, *Russ. J. Phys. Chem.*, 41, 1539 (1967)

Résumé

La thèse est consacrée à l'analyse de faisabilité systématique de la séparation des mélanges binaires azéotropiques (de point d'ébullition minimale et maximale) et ceux à faible volatilité relative en distillation extractive discontinue dans une configuration de colonne de rectification et dans une configuration de colonne de strippeur. Des tiers corps léger, intermédiaire et lourd sont appliqués pour la réalisation de la séparation dans chaque cas. La distillation extractive hétérogène discontinue avec un tiers corps lourd est aussi étudiée.

Des méthodologies générales d'étude de faisabilité sont présentées sous la forme d'organigrammes pour ces procédés dans la configuration d'une colonne de rectification et d'une colonne de distillation inverse (strippeur).

Des tableaux récapitulatifs contiennent tous les résultats obtenus dans l'analyse de faisabilité, notamment les conditions de faisabilité, les paramètres limitants et les étapes opératoires.

Plusieurs points clefs de l'analyse de faisabilité sont validés par des résultats expérimentaux et par simulation.

Mots clés : distillation extractive discontinue ; tiers corps ; azéotrope ; faisabilité ; colonne de distillation inverse, colonne de rectification.

Abstract

This thesis deals with the systematic feasibility analysis of the separation of minimum-boiling azeotropes, maximum-boiling azeotropes and the low relative volatility mixtures in batch extractive distillation in a rectifier and in a stripper. Light, intermediate and heavy entrainers are applied in each case to realise the separation. Moreover, batch heterogeneous extractive distillation with heavy entrainer is studied here.

General feasibility methodology is developed for the rectifier and for the stripper presented in organigrammes.

Summarized tables show all the results provided by the feasibility analysis, namely, the feasibility conditions, the limiting operational parameters and the separation sequence.

The main results of the feasibility analysis are justified by simulations and experiments.

Keywords : batch extractive distillation; entrainer ; azeotrope ; feasibility ; stripping column, rectifying column.