# EXEMPLE D'APPLICATION DE PROSIMPLUS

# DISTILLATION AZEOTROPIQUE HETEROGENE

| INTERET DE L'EXEMPLE |
|---|
| Cet exemple illustre un procédé de séparation poussée d'un mélange azéotropique (éthanol-eau) par distillation azéotropique hétérogène (on parle également de distillation "hetéroazéotropique"). Ce sont essentiellement les modules de colonnes de distillation qui sont mis en œuvre dans cet exemple. Les modules de calculs rigoureux des séparateurs multi-étagés sont en outre intégrés dans un flowsheet comportant une boucle de recyclage, illustrant ainsi l'efficacité des algorithmes de convergence de ProSimPlus.<br>Des spécifications sont imposées sur les courants de sortie des colonnes afin d'obtenir les puretés requises, illustrant ainsi la façon d'imposer des spécifications "non-standard" dans les modules de séparation multi-étagés de ProSimPlus. Les calculs triphasiques (liquide-liquide-vapeur) sont effectués avec la prise en compte éventuelle d'une démixtion. |

| DIFFUSION | ☑ Libre-Internet | ☐ Réservée clients | ☐ Restreinte | ☐ Confidentielle |
|---|---|---|---|---|

| FICHIER PROSIMPLUS CORRESPONDANT | *PSPS_EX_FR-Distillation-Azeotropique-Heterogene.pmp3* |
|---|---|

*Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.*

Energy

**Fives ProSim**

Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE

Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30

S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487

www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

# TABLE DES MATIÈRES

**1. MODELISATION DU PROCEDE 3**

**1.1. Présentation du procédé 3**

**1.2. Schéma du Procédé 5**

**1.3. Spécifications 6**

**1.4. Constituants 6**

**1.5. Modèle thermodynamique 7**

**1.6. Conditions opératoires 7**

**1.7. "Trucs et astuces" 9**

**2. RESULTATS 9**

**2.1. Commentaires sur les résultats 9**

**2.2. Bilans matière et énergie 10**

**2.3. Profils de compositions 10**

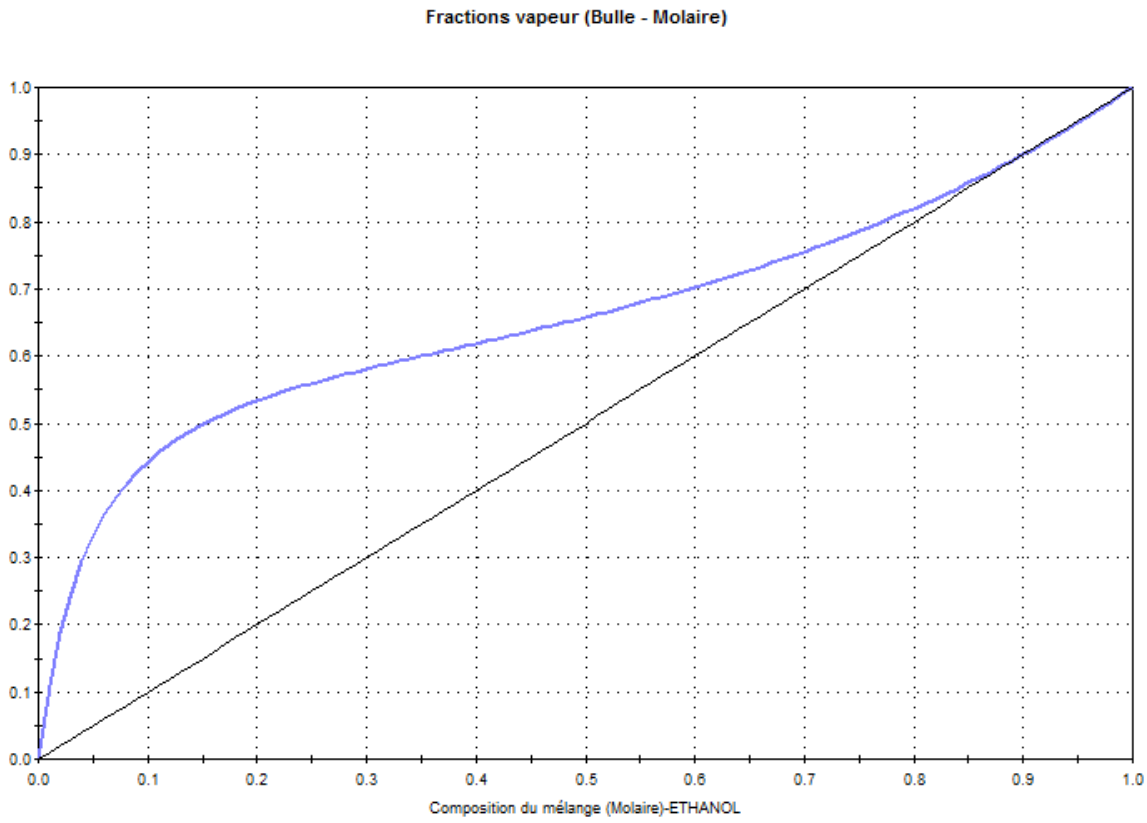
**3. BIBLIOGRAPHIE 12**

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

# 1. MODELISATION DU PROCEDE

## 1.1. Présentation du procédé

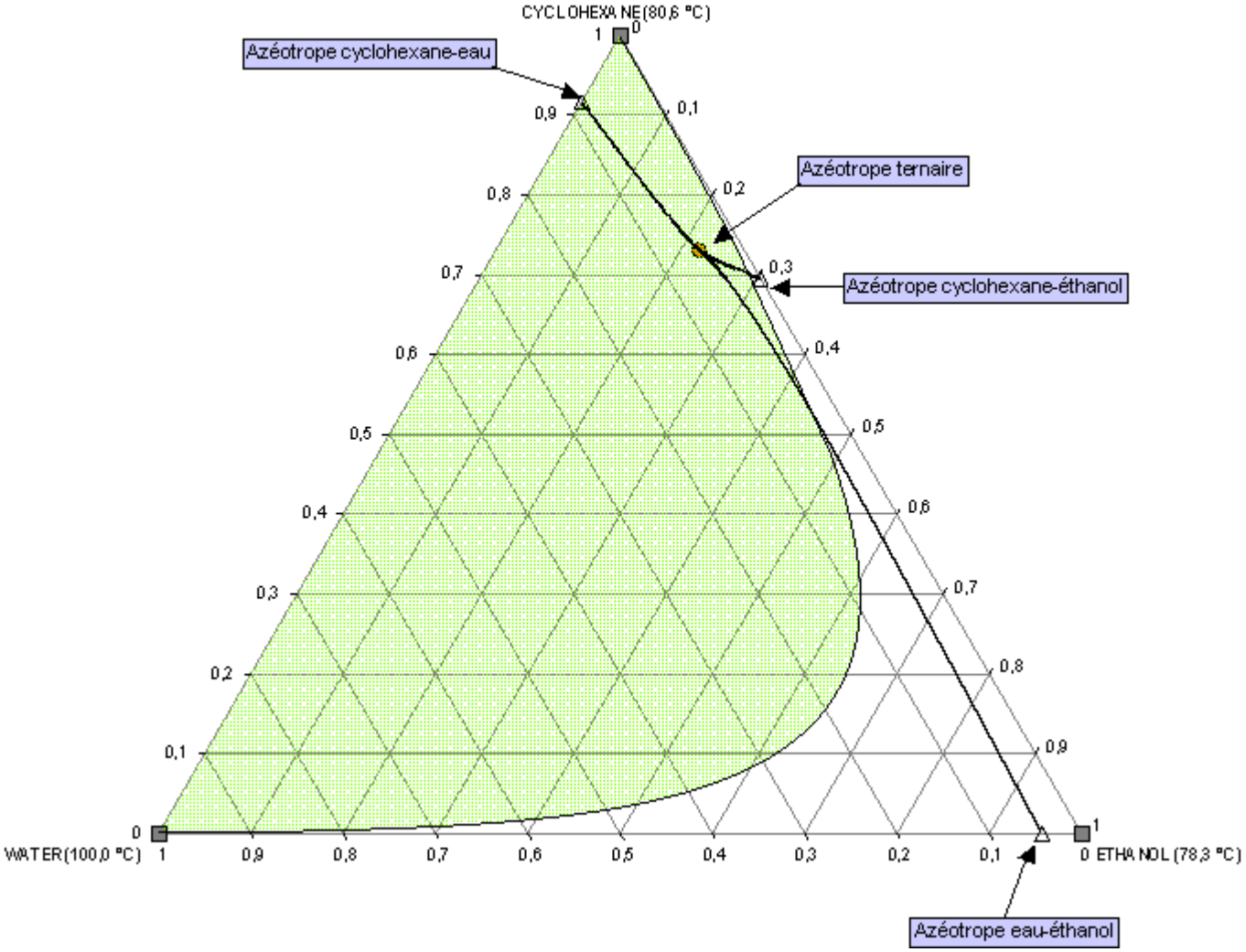
Le binaire eau – éthanol est particulièrement délicat à séparer du fait de la présence d'un azéotrope et de la très faible volatilité relative entre ces deux constituants côté éthanol pur, comme le montre la courbe d'équilibre ci-dessous (générée par le service de calcul de propriétés des mélanges de ProSimPlus).




La distillation azéotropique hétérogène est couramment utilisée pour séparer des mélanges non idéaux. Dans cette technique, un "entraîneur" (appelé également "tiers-corps") permet de former un azéotrope ternaire à température de bulle minimale. D'autre part, la présence de ce tiers corps doit conduire à avoir une zone de démixtion qui permettra de franchir les frontières de distillation, qui ne peuvent être franchies par une distillation classique.
L'entraineur sélectionné ici pour réaliser la séparation du binaire eau – éthanol est le cyclohexane.

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

Le diagramme ternaire du système eau / éthanol / cyclohexane à la pression atmosphérique est le suivant (ce diagramme a été généré avec ProSimPlus).




*Analyse thermodynamique du ternaire eau / éthanol / cyclohexane*

L'analyse de ce diagramme fait apparaître la présence de 3 azéotropes binaires (représentés par des triangles sur le diagramme ternaire). La température de chacun de ces azéotropes est inférieure aux températures de bulle des corps purs qui le composent. D'autre part, les trois constituants forment un azéotrope ternaire (représenté par un cercle sur le diagramme ternaire) dont la température est inférieure aux températures de bulle des corps purs et aux températures des azéotropes binaires. De ce fait, l'azéotrope ternaire est un nœud instable, les azéotropes binaires sont des points "selles" et les corps purs sont les nœuds stables du système. Le diagramme ternaire se décompose en trois zones, séparées par des frontières de distillation, qui ne peuvent être franchies par une distillation classique. Concrètement, cela signifie que dans une colonne alimentée avec un mélange donné de ces trois constituants,

- l'un des trois corps pur est obtenu en pied de colonne (dépend de la zone dans laquelle se situe l'alimentation
- un mélange proche de l'azéotrope ternaire est obtenu en tête de colonne.

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

Il est à noter que les frontières de distillation calculées par le logiciel sont courbes et non rectilignes (hypothèse couramment effectuée mais souvent erronée). Sur le graphique précédent, la zone de démixtion, représentée par la surface hachurée, a été calculée à 25°C.

## 1.2. Schéma du Procédé

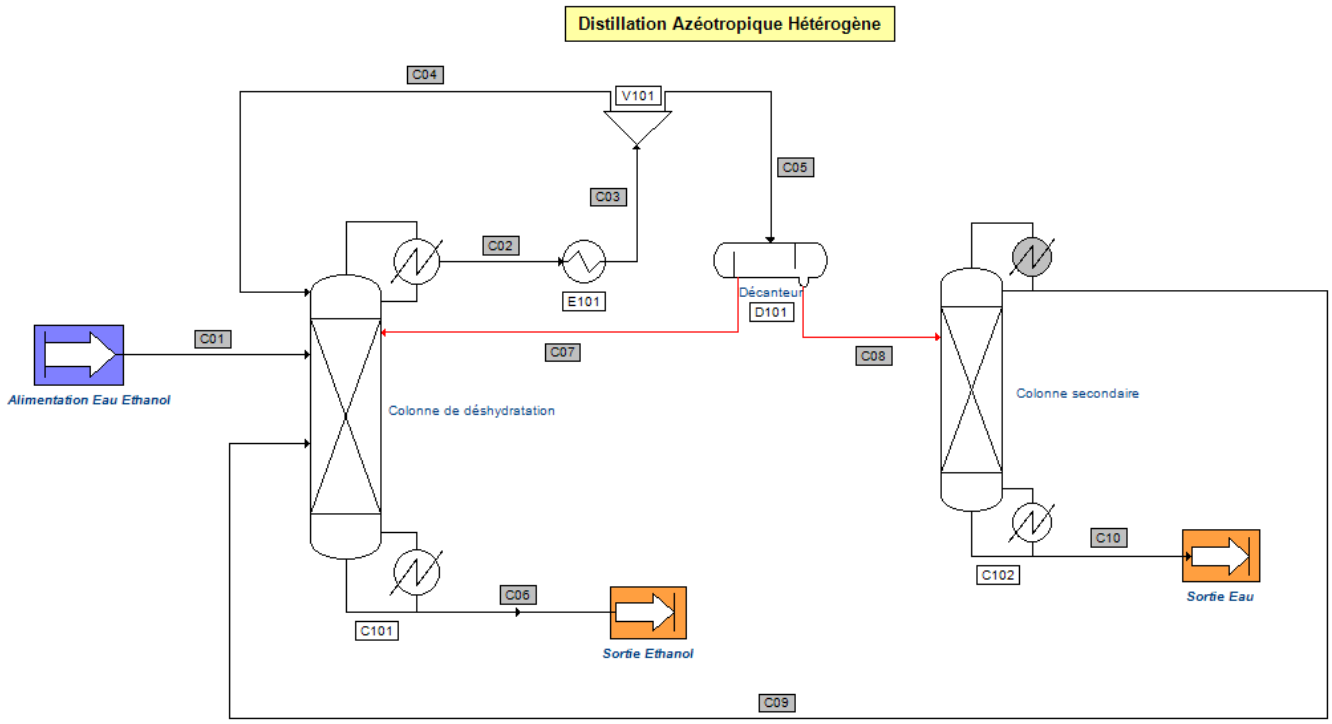
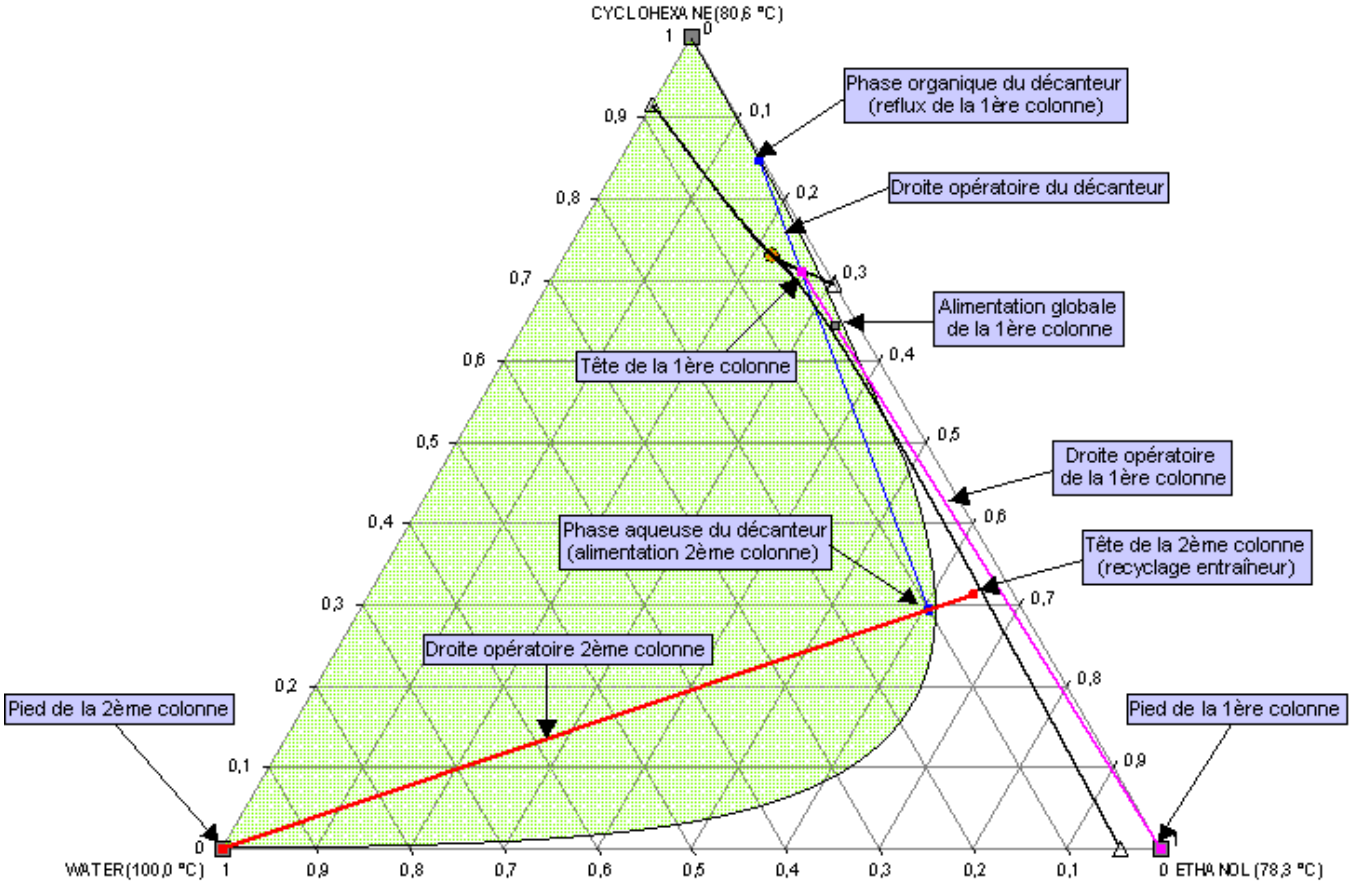



*Schéma de l'unité de distillation azéotropique hétérogène*

L'alimentation globale de la colonne (C101) doit être telle qu'elle se situe dans la zone permettant d'obtenir en pied de colonne l'éthanol (zone délimitée par les points éthanol pur - azéotrope binaire eau-éthanol - azéotrope ternaire -azéotrope binaire cyclohexane-éthanol). Le distillat vapeur de cette colonne est condensé dans un échangeur (E101) et sous refroidi de manière à augmenter la démixtion. Ce courant est envoyé dans un décanteur (D101 avec le courant C05), la phase légère sortant de cet équipement (phase organique riche en éthanol) constitue le reflux de la colonne (courant C07) et la phase lourde (phase aqueuse) alimente la seconde colonne (C102), avec le courant (C08) qui va permettre de purifier l'eau et de recycler l'entraîneur.

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

L'analyse des bilans matières obtenus par la simulation présentée dans les paragraphes ci-après est effectuée sur le diagramme ternaire ci-après. L'alimentation globale de la première colonne, constituée de l'alimentation du procédé et du courant de recyclage d'entraîneur, est bien-sûr située sur la droite opératoire de la première colonne.




*Analyse des résultats de simulation*

## 1.3. Spécifications

Les spécifications de ce procédé sont les suivantes :

- obtenir en pied de colonne C101 une fraction massique en éthanol égale à 99.9999%.
- obtenir en pied de colonne C102 un courant ayant une fraction massique en eau égale à 99.99%.

## 1.4. Constituants

Les constituants pris en considération dans la simulation sont extraits de la base standard livrée avec ProSimPlus.

- Eau
- Ethanol
- Cyclohexane

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

## 1.5. Modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique utilisé pour l'ensemble du procédé est basé sur une approche par coefficients d'activité. Le choix s'est porté sur le modèle UNIFAC modifié Dortmund [1] [2]. Afin de prendre en compte une éventuelle démixtion de la phase liquide dans les calculs, l'option correspondante est activée dans la fenêtre de sélection du modèle thermodynamique.

## 1.6. Conditions opératoires

✓ Alimentation du procédé

| *Paramètres* | *Valeur* |
|---|---|
| Débit total (kg/h) | 330 |
| *Fraction massique* | |
| Eau | 0.065 |
| Ethanol | 0.935 |
| Température (°C) | 20 |
| Pression (atm) | 1.05 |

✓ Colonne C101

| *Paramètres de fonctionnement* | *Valeur* |
|---|---|
| Type de colonne | Distillation à condenseur partiel |
| Nombre d'étages théoriques | 45 |
| Plateau d'alimentation C01 | 14 |
| Plateau d'alimentation C04 | 1 |
| Plateau d'alimentation C09 | 17 |
| Plateau d'alimentation C07 | 14 |
| Pression de tête (atm) | 1 |
| Perte de charge la colonne (atm) | 0.15 |
| Débit de distillat vapeur (kmol/h)<br>(ramené à 1 kmol/h de débit d'alimentation) | 0.88 |
| Quantité de chaleur à soutirer au condenseur (W) | 0.0 |

Spécification complémentaire de la colonne C101 :

| *Spécification* | | *Type de produit* | *Constituant* | *Valeur* | *Phase* | *Type* | *Action* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 : | Fraction massique | Résidu liquide | Ethanol | 0.999999 | Liq. | Mass. | Débit distillat vapeur |

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

✓ Echangeur E101

| *Paramètres de fonctionnement* | *Valeur* |
|---|---|
| Type d'échangeur | Consignateur de température |
| Température de sortie (°C) | 45 |

✓ Décanteur D101

| *Paramètres de fonctionnement* | *Valeur* |
|---|---|
| Température de fonctionnement (°C) | 45 |
| Pression de fonctionnement (atm) | 1 |

✓ Colonne C102

| *Paramètres de fonctionnement* | *Valeur* |
|---|---|
| Type de colonne | Distillation à condenseur total |
| Type de condenseur | total |
| Nombre d'étages théoriques | 25 |
| Plateau d'alimentation C08 | 7 |
| Pression de tête (atm) | 1.01 |

Spécification complémentaire de la colonne C102 :

| *Spécification* | | *Type de produit* | *Constituant* | *Valeur* | *Phase* | *Type* | *Action* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 : | Fraction massique | Résidu liquide | Eau | 0.9999 | Liq. | Mass. | Débit du distillat liquide |

✓ Diviseur V101

| *Paramètres de fonctionnement* | *Valeur* |
|---|---|
| Taux de partage pour le courant C04 | 50% |

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés*

### 1.7. "Trucs et astuces"

La convergence est rendue complexe par le fait que le procédé inclut une boucle de recyclage, deux colonnes à distiller et une alimentation ne comportant pas de tiers-corps (cyclohexane). Dans ProSimPlus il n'est nécessaire d'initialiser qu'un seul courant. Le choix s'est porté sur l'initialisation du courant C03 ce qui permet d'effectuer le calcul du décanteur, puis de la colonne C102 et enfin de la colonne C101. L'initialisation ne nécessite pas d'être très proche de la solution. Les valeurs utilisées sont par exemple :

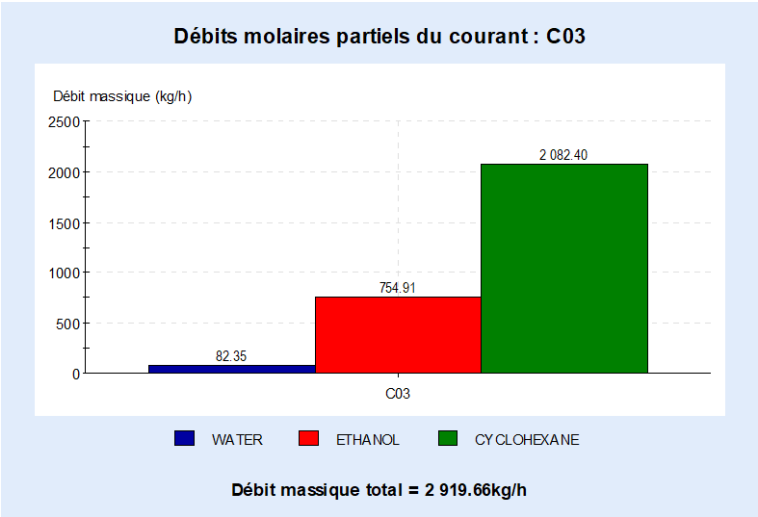
- Température : 45 °C
- Pression : 1 atm
- Débit : 2 740 kg/h
- Composition massique : Eau : 7% - Ethanol : 17 % - Cyclohexane : 76 %

## 2. RESULTATS

### 2.1. Commentaires sur les résultats

Les deux colonnes convergent dès le premier passage dans la boucle de recyclage, et la convergence de la boucle de recyclage est obtenue en quelques itérations.

On peut remarquer qu'à convergence le courant C03 a un débit et une composition sensiblement différents de l'initialisation fournie.




Il est possible d'atteindre les spécifications de pureté demandées (notamment au niveau de la production en éthanol) avec cette configuration de procédé et les paramètres proposés. La perte en tiers corps est extrêmement réduite. De même, très peu d'éthanol est perdu.

Au niveau de la première colonne C101, la chaleur à fournir au niveau du bouilleur est de 420 000 kcal/h.

Au niveau de la seconde colonne C102, la chaleur à fournir au bouilleur est par contre plus importante que pour la colonne C101 à pratiquement 1 000 000 kcal/h. Le débit de recyclage au niveau du courant C09 est du même ordre de grandeur que celui de l'alimentation du procédé.

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

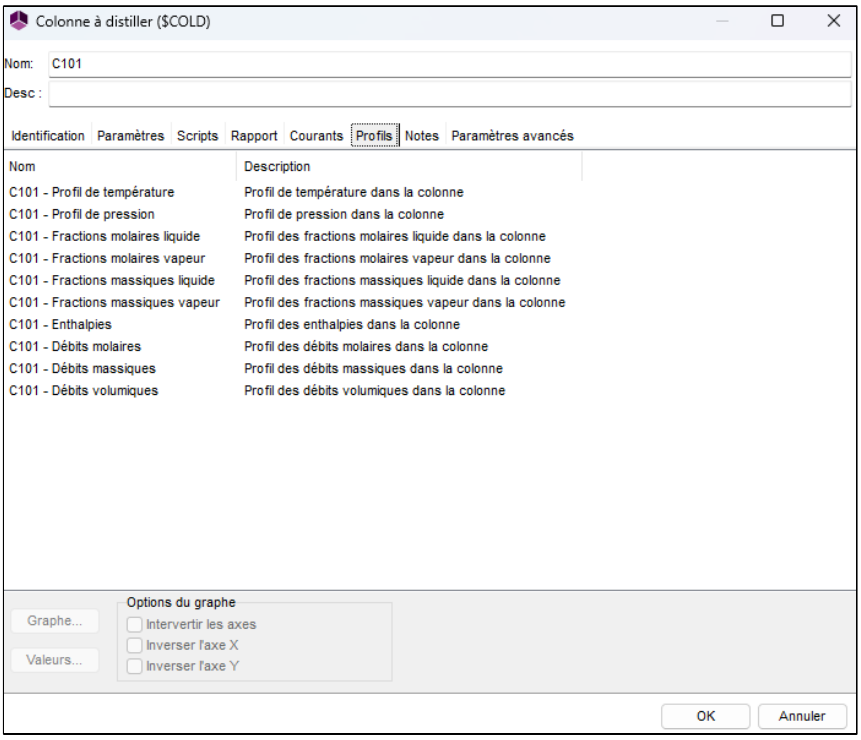
## 2.2. Bilans matière et énergie

Ce document ne présente que les bilans matière énergie sur les courants les plus pertinents. ProSimPlus fournit cependant des résultats complets sur tous les courants et sur chaque opération unitaire.

| Courants | | C01 | C04 | C06 | C09 | C10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| De | | Process Feed | V101 | C101 | C102 | C102 |
| Vers | | C101 | C101 | Process Ou... | C101 | Process Ou... |
| Débits partiels | | kg/h | kg/h | kg/h | kg/h | kg/h |
| WATER | | 21.45 | 41.177 | 0.00011214 | 19.377 | 21.45 |
| ETHANOL | | 308.55 | 377.46 | 308.53 | 331.05 | 0.0021452 |
| CYCLOHEXANE | | 0 | 1041.2 | 0.00019639 | 178.69 | 0 |
| Débit total | kg/h | 330 | 1459.8 | 308.53 | 529.12 | 21.452 |
| Fractions massiques | | | | | | |
| WATER | | 0.065 | 0.028207 | 3.6347E-007 | 0.036621 | 0.9999 |
| ETHANOL | | 0.935 | 0.25856 | 1 | 0.62567 | 0.0001 |
| CYCLOHEXANE | | 0 | 0.71323 | 6.3653E-007 | 0.33771 | 0 |
| Etat physique | | Liquide | Liquide | Liquide | Liquide | Liquide |
| Température | °C | 20 | 45 | 81.904 | 65.439 | 100.28 |
| Pression | atm | 1.05 | 1 | 1.15 | 1.01 | 1.01 |
| Flux enthalpique | kcal/h | -80454 | -1.8729E005 | -55530 | -87102 | -10887 |
| Fraction molaire vapeur | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

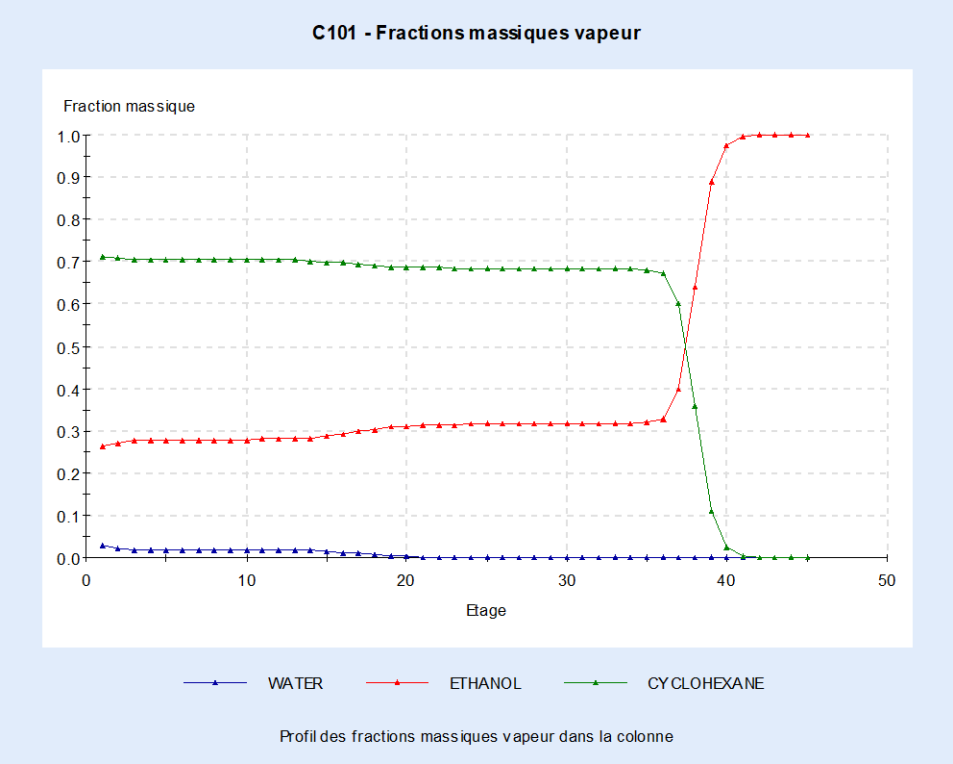
## 2.3. Profils de compositions

Les profils de colonne sont obtenus après la simulation dans la fenêtre de configuration de la colonne, sous l'onglet « Profils ». Un double-clic sur le profil souhaité, génère le graphique.

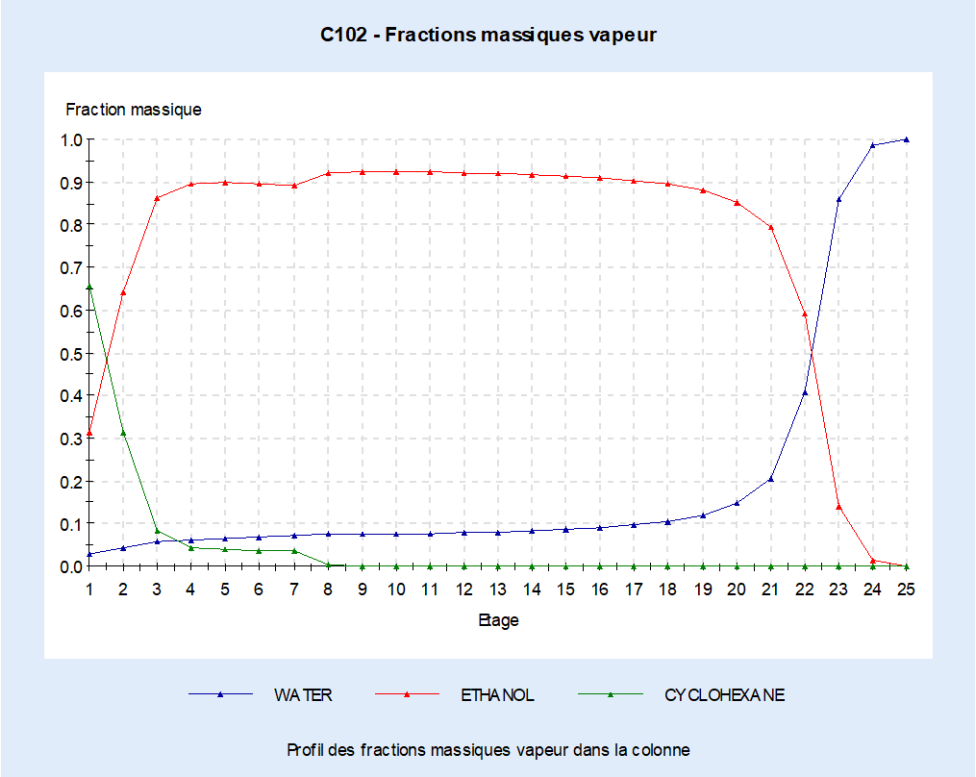



*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

Colonne C101




Colonne C102




*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 

# BIBLIOGRAPHIE

[1] WEIDLICH V., GMEHLING J
"A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, $h^E$ and $\gamma^\infty$"
Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1372-1381 (1987)

[2] GMEHLING J., JIDING L., SCHILLER M.
"A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties"
Ind. Eng. Chem. Res., 32, 178-193 (1993)

*Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés* 