



Thèse en cotutelle pour obtenir le :

Tesis en cotutela para obtener el:

Titre de Docteur de l'Institut
National Polytechnique de Toulouse

Título de Doctor de la
Universitat de Barcelona

Génie des Procédés et de l'Environnement

Ingeniería del Medio Ambiente
y del Producto

(Procédés et systèmes industriels)

(Departament d'Enginyeria Química)

(Bienio: 2000-2002)

Jordi BONET i RUIZ

(Ingeniero Químico por la Universidad de Barcelona)

***Contribution à l'étude de la transestérification de
l'acétate de méthyle par distillation réactive***

***Contribución al estudio de la transesterificación del acetato de
metilo por destilación reactiva***

Sous la direction de :

Xuân Mi Meyer (INPT)

Maribel Galan (UB)

Michel Meyer (INPT)

José Costa (UB)

Barcelone, 26 novembre 2006

Als meus amics i família,
especialment en record de quins malgrat la seva
flama s'ha apagat en aquests anys de tesis, la seva
llum roman dins mon cor:

Ulls que el temps els ha aclucat,
havent vist gairebé un segle,
lluita, ànims i treball,
deixant bons records per sempre.

Les mans en repòs etern,
havent fet molts camps de vinya,
ningú sabrà qui els va fer,
però el vi en durà l'estima.

Cor que atura els seus batecs,
ànima lliure que vola,
lliure vola cap al cel,
aquí i arreu se t'enyora.

als ànims
del meu oncle

Federico Díaz Sánchez

40 anées de pépiniériste et viticulteur du
département de la Gironde (Bordeaux)

11/11/1912 Benínar (Almería)

25/01/2003 Berga (Barcelona)

a la serenitat del meu avi i padrí

Joan Bonet i Sagué

51 anys en la indústria tèxtil

Asensio SA (Berga)

29/07/1917 Peguera (Fígols - Barcelona)

24/04/2002 Berga (Barcelona)

Remerciements

Remerciements

Je tiens à remercier la Commission Inter-ministérielle de Science et de Technologie (CICYT) Espagnole pour son soutien financier important (projet : PPQ2002-00163), l'Université de Barcelone pour la bourse de formation à la recherche et à l'enseignement qui m'a permis de développer ces travaux et pour sa politique de mobilité des étudiants, le service de la scolarité de l'INPT et le CROUS pour leur soutien logistique lors de mes séjours à Toulouse. Grâce au programme ERASMUS j'ai eu la chance de pouvoir passer huit mois à l'Institut für Automatik de la ETH de Zurich (Swiss Federal Institute of Technology) sous la supervision de Jan Ulrich et Manfred Morari et me familiariser avec les techniques d'analyse infini/infini. Mes remerciements s'adressent également à la société ProSim SA qui commercialisent le serveur des propriétés thermodynamiques Simulis et le simulateur ProSim Plus, à Raphaële Thery pour son aide décisive concernant la méthodologie de résolution et l'implémentation des calculs sur ordinateur, à Francisco España et Aureli Calvet pour leur aide au démarrage de la thèse dans la formulation le problème et pour le fonctionnement du laboratoire et à Laetitia Elbaz pour ses corrections orthographiques. Je ne saurais oublier dans ces remerciements tout le personnel, les professeurs et les amis de l'ENSIACET et de l'Universitat de Barcelona qui m'ont permis de travailler dans une ambiance de travail scientifique excellente et agréable.

J'ai profondément apprécié le soutien de mes directeurs de thèse qui m'ont guidé dans ce travail de manière très enrichissante et permis d'obtenir les résultats que je présente aujourd'hui. Mes plus profonds remerciements vont donc à Xuân-Mi Meyer, Michel Meyer, Maribel Galan et José Costa pour m'avoir donné la chance de travailler à leurs côtés.

Je dois aussi remercier à mon oncle Joan Lluís, mon frère Joan Francesc et mes parents Francesc et Maria Gador leur support pendant ces années jusqu'à l'édition et la reliure de cette thèse.

Table de matières

Résumé / Resumen / Summary	27
Traducción resumida al espanyol	35
I: Contexto general del estudio	37
II: Representación gráfica, modelos matemáticos y metodología	43
III: Análisis termodinámico para el sistema reactivo	59
IV: Análisis preliminar de las alternativas	65
V: Discusión del sistema propuesto de cambio de presión reactivo	73
Conclusiones	77
Introduction	79
CHAPITRE I : CONTEXTE GENERAL DE L'ÉTUDE	87
I.1. LE PVA ET SON COURANT RESIDUEL VALORISABLE	
<i>I.1.1. La synthèse du PVA comme source d'acétate de méthyle</i>	91
<i>I.1.2. Le méthanol dans la synthèse du PVA</i>	93
<i>I.1.3. Voies de valorisation du résidu d'acétate de méthyle</i>	94
I.2. LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION : UNE ALTERNATIVE PROMETTEUSE	
<i>I.2.1. Description générale</i>	98
<i>I.2.2. Les catalyseurs homogènes et hétérogènes</i>	99
I.3. LA DISTILLATION RÉACTIVE	
<i>I.3.1. Un brin d'histoire sur la distillation réactive</i>	100
<i>I.3.2. Un exemple de succès de la distillation réactive dans les estérifications:</i> <i>la synthèse d'acétate de méthyle</i>	101
<i>I.3.3. Le catalyseur dans les colonnes de distillation réactive</i>	102
<i>I.3.4. Avantages de la distillation réactive</i>	104
<i>I.3.5. Lacunes, verrous scientifiques et limitations de la distillation réactive</i> ...	106
I.4. DISTILLATION RÉACTIVE ET ACÉTATE DE MÉTHYLE RÉSIDUEL	
<i>I.4.1. Adéquation de la distillation réactive pour le cas étudié</i>	108
<i>I.4.2. Études antérieures sur la transestérification de l'acétate de méthyle</i> ...	108

CHAPITRE II : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE, MODÈLES MATHÉMATIQUES ET MÉTHODOLOGIE DE RÉOLUTION 113

II.1. VISUALISATION GRAPHIQUE D'UN DOMAINE DE COMPOSITIONS POUR LES SYSTEMES MULTI-CONSTITUANTS 117

II.1.1. L'espace de compositions 117

II.1.2. Les courbes de résidu 121

II.2. DES MODÈLES AU SERVICE DE LA CONCEPTION 124

II.2.1. Motivation 124

II.2.2. Les modèles existants et leurs degrés de liberté 125

II.2.3. Application à un cas spécifique 135

II.3. UNE MÉTHODOLOGIE À COMPLEXITÉ CROISSANTE 136

II.3.1. La méthode proposé par Thery 136

II.3.2. L'analyse : analyse des régimes permanents 137

II.3.3. La synthèse : méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (boundary value method) 138

II.3.4. Conception : simulation par un modèle ET ou NEQ (ProSim Plus) 143

II.4. LA MÉTHODE PROPOSÉ 145

II.4.1. L'analyse : analyse infini/infini 145

II.4.2. La synthèse : méthode des valeurs à l'alimentation 148

II.4.3. Conception adapté à la méthodologie de complexité croissante 152

II.4.4. Une fonction coût proportionnelle 153

II.5. ÉQUATIONS DU MODÈLE MATHÉMATIQUE UTILISÉ 156

II.5.1. Analyse infinie/infinie : système de changement de pression 157

II.5.2. Synthèse pour calcul plateau à plateau du plateau d'alimentation aux extrêmes de colonne : système de changement de pression 162

II.5.3. Conception : système de changement de pression 171

CHAPITRE III : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME RÉACTIONNEL RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 177

III.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL 181

III.2. ÉTALONNAGE DU CHROMATOGRAPHE 184

III.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR BINAIRES	
III.3.1. Acétate de méthyle et acétate d'éthyle	185
III.3.2. Méthanol et éthanol	187
III.3.3. Acétate de méthyle et méthanol	189
III.3.4. Acétate d'éthyle et éthanol	191
III.3.5. Acétate de méthyle et éthanol	195
III.3.6. Méthanol et acétate d'éthyle	197
III.4. CONSISTANCE THERMODYNAMIQUE	199
III.5. LES MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES VLE	210
III.5.1. Les paramètres d'Antoine pour la pression de vapeur	210
III.5.2. Ajust des paramètres de différents modèles thermodynamique ...	212
III.5.3. Les paramètres VLE proposés par DECHEMA	216
III.5.4. Modèle choisit, points expérimentaux et prédiction par UNIFAC	218
III.6. LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DU MeAc AVEC EtOH	225
III.7. COURBES DE RESIDU REACTIVES DU SYSTEME ETUDIE	226

CHAPITRE IV : ANALYSE PRÉLIMINAIRE DE DIFFÉRENTS PROCÉDÉS ENVISAGEABLES POUR LA VALORISATION DE L'ACÉTATE DE MÉTHYLE

ISSU DE LA PRODUCTION DE PVA	233
IV.1. PROCÉDES SANS REACTION CHIMIQUE	238
IV.1.1. La distillation extractive du binaire MeOH/MeAc	241
IV.1.2. La distillation hétéroazéotropique du binaire MeOH/MeAc	244
IV.1.3. La distillation par changement de pression du binaire MeOH/MeAc	245
IV.1.4. La séparation de l'azéotrope par pervaporation du binaire MeOH/MeAc	246
IV.2. PROCÉDÉ CLASSIQUE AVEC RÉACTION CHIMIQUE	246
IV.2.1. L'hydrolyse du binaire MeOH/MeAc	246
IV.2.2. Transestérification avec de l'éthanol	252

IV.3. PROCÉDÉS INCLUANT UNE DISTILLATION RÉACTIVE	255
IV.3.1. Hydrolyse dans une colonne de distillation réactive	255
IV.3.2. Transestérification dans colonne de distillation réactive	256
IV.3.2.1. Réseau de courbes de résidu réactif	256
IV.3.2.2. Analyse de faisabilité	257
IV.3.2.3. Distillation azéotropique hétérogène réactive	259
IV.3.2.4. Distillation par changement de pression réactive	261
IV.3.2.5. Distillation réactive et pervaporation	263
IV.4. ÉVALUATION DES ALTERNATIVES	264
CHAPITRE V : DISCUSSION DU RÉSULTAT	269
V.1. L'ANALYSE INFINI/INFINI DU SYSTÈME PROPOSÉ	275
V.1.1. Analyse de sensibilité des débits et puretés des constituants	275
V.1.2. Simulation sur la base d'un modèle MESH	281
V.1.3. Implications sur le contrôle	284
V.2. SYNTHÈSE DU SYSTÈME PROPOSÉ	286
V.3. CONCEPTION DU SYSTÈME PROPOSÉ	289
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	299
ANNEXES	303
ANNEXE III.1. ÉTALONAGE DU CHROMATOGRAPHE	307
ANNEXE III.2. VALEURS EXPÉRIMENTALES DES VLE	311
ANNEXE III.3. VALEURS EXPÉRIMENTALES DES PRESSIONS DE VAPEUR SATURANTE	317
ANNEXE III.4. MODÈLES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ	318
ANNEXE III.5. SENSIBILITÉ À LA PRESSION DE LA TEMPÉRATURE ET COMPOSITION DE L'AZEOTROPE MÉTHANOL/ACÉTATE DE MÉTHYLE	322
NOMENCLATURE	329
GLOSSAIRE	337
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	341

Table de figures et tableaux

Table de figures :

<i>Figure IG-1 :</i> Les relevés, sur de longues périodes, de l'évolution passée de la composition de l'atmosphère permettent de mieux connaître le contexte de l'influence des émissions anthropiques (IPCC, 2001)	82
<i>Figure IG-2 :</i> Variations de la température à la surface de la Terre au cours des 140 dernières années et au cours du dernier millénaire. (IPCC, 2001).....	83
<i>Figure I-1 :</i> Principaux producteurs mondiales de PVA (Chiellini et al, 2003)	92
<i>Figure I-2 :</i> Schéma de la production de l'alcool polyvinylique (PVA)	93
<i>Figure II-1:</i> Espaces de compositions	118
<i>Figure II-2 :</i> Bilans de matière	121
<i>Figure II-3 :</i> Distillation Rayleigh	122
<i>Figure II-4 :</i> Influence du taux de reflux sur les profils de compositions	142
<i>Figure II-5 :</i> Analyse de régimes permanents (a), analyse infini/infini (b)	146
<i>Figure II-6 :</i> Bilans de matière pour les calculations plateau à plateau	149
<i>Figure II-7 :</i> Bilans de matière pour l'analyse	158
<i>Figure II-8 :</i> Bilan de matière pour le premier plateau (section d'enrichissement)	163
<i>Figure II-9 :</i> Étape de conception	174
<i>Figure III-1 :</i> Labodest	182
<i>Figure III-2 :</i> Exemple de chromatogramme obtenu pour un mélange de (par ordre d'apparition) : méthanol, éthanol, acétate de méthyle et acétate d'éthyle	184
<i>Figure III-3 :</i> VLE MeAc/EtAc, x-y diagramme($P = 1\text{atm}$)	186
<i>Figure III-4 :</i> VLE MeAc/EtAc, Txy diagramme($P = 1\text{atm}$)	186
<i>Figure III-5 :</i> Comparaison du VLE MeAc/EtAc obtenu avec les données de la littérature ...	187
<i>Figure III-6 :</i> VLE MeOH/EtOH, x-y diagramme($P = 1\text{atm}$)	188
<i>Figure III-7 :</i> VLE MeOH/EtOH, Txy diagramme ($P = 1\text{atm}$)	188

Figure III-8 : Comparaison du VLE MeOH/EtOH obtenu avec les données de la littérature ...	189
Figure III-9 : VLE MeAc/MeOH, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	190
Figure III-10 : VLE MeAc/MeOH, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	190
Figure III-11 : Comparaison du VLE MeAc/MeOH obtenu avec les données de la littérature ...	191
Figure III-12 : Influence de la pression sur la composition azéotrope MeAc/MeOH	192
Figure III-13 : VLE EtAc/EtOH, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	192
Figure III-14 : VLE EtAc/EtOH, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	193
Figure III-15 : Comparaison du VLE EtAc/EtOH obtenu avec les données de la littérature ...	194
Figure III-16 : VLE MeAc/EtOH, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	195
Figure III-17 : VLE MeAc/EtOH, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	196
Figure III-18 : Comparaison du VLE MeAc/EtOH obtenu avec les données de la littérature ...	197
Figure III-19 : VLE MeOH/EtAc, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	198
Figure III-20 : VLE MeOH/EtAc, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)	198
Figure III-21 : Comparaison du VLE MeOH/EtAc obtenu avec les données de la littérature ...	199
Figure III-22 : Vérification par le test de Herington du système MeAc/EtAc	204
Figure III-23 : Vérification par le test de Herington du système MeOH/EtOH	204
Figure III-24 : Vérification par le test de Herington du système MeAc/MeOH	205
Figure III-25 : Vérification par le test de Herington du système EtAc/EtOH	205
Figure III-26 : Vérification par le test de Herington du système MeAc/EtOH	206
Figure III-27 : Vérification par le test de Herington du système MeOH/EtAc	206
Figure III-28 : Coefficients d'activité pour le système MeAc/EtAc	207
Figure III-29 : Coefficients d'activité pour le système MeOH/EtOH	207
Figure III-30 : Coefficients d'activité pour le système MeAc/MeOH	208
Figure III-31 : Coefficients d'activité pour le système EtAc/EtOH	208
Figure III-32 : Coefficients d'activité pour le système MeAc/EtOH	209

Figure III-33 : Coefficients d'activité pour le système MeOH/EtAc	209
Figure III-34 : Régression des points expérimentales de l'éthanol avec l'équation d'Antoine et régression recommandée par la DECHEMA	210
Figure III-35 : Régression des points expérimentales de l'acétate de méthyle avec l'équation d'Antoine et régression recommandée par la DECHEMA	211
Figure III-36 : Déviation moyenne des résiduels de la température	214
Figure III-37 : Échec par minimales carrés des résiduels	214
Figure III-38 : Ajust des données expérimentales xy par le modèle NRTL et des prédictions par la méthode UNIFAC pour le mélange MeAc/EtAc.....	219
Figure III-39 : Les données expérimentales Txy, l'ajust au modèle NRTL et la méthode prédictive UNIFAC pour le mélange MeAc/EtAc	219
Figure III-40 : Ajust des données expérimentales xy par le modèle NRTL et des prédictions par la méthode UNIFAC pour le mélange MeOH/EtOH	220
Figure III-41 : Les données expérimentales Txy, l'ajust au modèle NRTL et la méthode prédictive UNIFAC pour le mélange MeOH/EtOH	220
Figure III-42 : Ajust des données expérimentales xy par le modèle NRTL et des prédictions par la méthode UNIFAC pour le mélange MeAc/MeOH	221
Figure III-43 : Les données expérimentales Txy, l'ajust au modèle NRTL et la méthode prédictive UNIFAC pour le mélange MeAc/MeOH	221
Figure III-44 : Ajust des données expérimentales xy par le modèle NRTL et des prédictions par la méthode UNIFAC pour le mélange EtAc/EtOH	222
Figure III-45 : Les données expérimentales Txy, l'ajust au modèle NRTL et la méthode prédictive UNIFAC pour le mélange EtAc/EtOH	222
Figure III-46 : Ajust des données expérimentales xy par le modèle NRTL et des prédictions par la méthode UNIFAC pour le mélange MeAc/EtOH	223

Figure III-47 : Les données expérimentales T_{xy} , l'ajust au modèle NRTL et la méthode prédictive UNIFAC pour le mélange MeAc/EtOH	223
Figure III-48 : Ajust des données expérimentales xy par le modèle NRTL et des prédictions par la méthode UNIFAC pour le mélange MeOH/EtAc	224
Figure III-49 : Les données expérimentales T_{xy} , l'ajust au modèle NRTL et la méthode prédictive UNIFAC pour le mélange MeOH/EtAc	224
Figure III-50 : Réseau de courbes de résidu	227
Figure III-51 : Réseau de courbes de résidu schématisé	227
Figure III-52 : Réseau de températures	229
Figure III-53 : Réseau de facilité de séparation	230
Figure III-54 : Réseau de vitesse de réaction	230
Figure IV-1 : Distillation extractive (agent extracteur : BuAc)	239
Figure IV-2 : Distillation extractive (agent extracteur : BuAc) (alternative)	240
Figure IV-3 : Distillation azéotropique hétérogène	242
Figure IV-4 : Distillation azéotropique hétérogène, modifications pour l'analyse infini/infini	243
Figure IV-5 : Changement de pression	244
Figure IV-6 : procédé de séparation de l'azéotrope par pervaporation/distillation	245
Figure IV-7 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité	247
Figure IV-8 : Hydrolyse en réacteur agité	247
Figure IV-9 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 1)	249
Figure IV-10 : Hydrolyse en réacteur agité (alternative 1)	249
Figure IV-11 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 2)	250
Figure IV-12 : Hydrolyse en réacteur agité (alternative 2)	251
Figure IV-13 : Séparations qui suivent la transestérification en réacteur agité	252

Figure IV-14 : Transestérification en réacteur agité suivie de train de colonnes de	
<i>distillation extractive</i>	253
Figure IV-15 : Réseau de courbes de résidu réactives par l'hydrolyse du MeAc (Thery, 2002)	255
Figure IV-16 : Hydrolyse proposé par Fuchigami et al. (1990)	256
Figure IV-17 : Réseau de courbes de résidu réactives pour le système : éthanol (EtOH),	
<i>méthanol (MeOH), acétate de méthyle (MeAc) et acétate d'éthyle (EtAc)</i>	257
Figure IV-18 : Bilans de matière pour la transestérification par distillation réactive	
<i>précédée d'une distillation extractive pour rompre l'azéotrope</i>	258
Figure IV-19 : Transestérification par distillation réactive précédée d'une	
<i>distillation extractive pour rompre l'azéotrope</i>	258
Figure IV-20 : Bilans de matière pour la distillation azéotropique hétérogène réactive par	
<i>transestérification</i>	260
Figure IV-21 : Distillation azéotropique hétérogène réactive par transestérification	260
Figure IV-22 : Bilans de matière pour la transestérification par distillation réactive	
<i>couplée avec un système de changement de pression</i>	262
Figure IV-23 : Transestérification par distillation réactive couplée avec un	
<i>système de changement de pression</i>	262
Figure IV-24 : Transestérification par distillation réactive couplée avec une pervaporation ...	263
Figure V-1 : Système de changement de pression réactive : a) réseau de courbes	
<i>de résidus réactifs et b) ébauche du procédé</i>	276
Figure V-2 : Bilans de matière pour le système de changement de pression	277
Figure V-3 : Analyse infini/infini pour le système de changement de pression réactive	
<i>(débit D2 fixé)</i>	277
Figure V-4 : Analyse infini/infini pour le système de changement de pression réactive	
<i>(débit B1 fixé)</i>	278

Figure V-5 : Quand le distillat n'est pas à la composition azéotropique (débit D2 fixé). Les lignes correspondent à l'analyse infini/infini et les points à les simulations avec ProSim Plus (carrés : MeOH dans B2 ; croix : EtAc dans B1) ...	280
Figure V-6 : Quand le distillat n'est pas à la composition azéotropique (débit D2 fixé). Les lignes correspondent à l'analyse infini/infini et les points à les simulations avec ProSim Plus (triangles : MeAc dans D2 ; losanges : MeAc dans D1)	280
Figure V-7 : Plusieurs compositions qui satisfassent la loi du levier	281
Figure V-8 : Analyse de sensibilité du débit de distillat de la deuxième colonne sur la composition du distillat de la première colonne	282
Figure V-9 : Analyse de sensibilité du débit de distillat de la deuxième colonne sur la composition du distillat de la deuxième colonne	283
Figure V-10 : Profil de composition liquide de la première colonne quand son distillat est à l'azéotrope (marques pleines) ou quand le distillat de la deuxième colonne est à l'azéotrope (marques vides) utilisant ProSim Plus (D2=1478 kmol/h)	283
Figure V-11 : Control floue basé sur les résultats de l'analyse infini/infini	285
Figure V-12 : Set point pour l'étude de floue control	285
Figure V-13 : Ajustement de la relation calculé du reflux et nombre de plateaux	287
Figure V-14 : Variation du débit de vapeur (triangles) et liquide (rondes)	288
Figure V-15 : Vitesse de réaction au long de la colonne	288
Figure V-16 : Variation du taux alcools vers acétates au long de la colonne	288
Figure V-17 : Influence de la pression sur le débit de recyclage	290
Figure V-18 : Influence de P sur le reflux minimal de la colonne 1	290
Figure V-19 : Influence de P sur le nombre d'étages théoriques minimaux de la colonne 1 ...	291
Figure V-20 : Evolution du reflux minimum de la colonne 2	292
Figure V-21 : Incidence des coûts des colonnes 1 et 2 sur le coût opérationnel	292
Figure V-22 : Incidence des coûts des colonnes 1 et 2 sur le coût d'investissement	293

Figure V-23 : Coût d'une colonne en fonction de la pression	294
Figure V-24 : Reflux optimal et minimal	295
Figure V-25 : Comparaison avec l'heuristique que le reflux optimal doit être entre 1,2 et 1,5 fois le reflux minimal	295
Figure A-1 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtOH/MeAc	307
Figure A-2 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange MeOH/EtOH	307
Figure A-3 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange MeOH/EtOH au début d'une série qui diffère légèrement du calibrage d'un autre jour	308
Figure A-4 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtAc/MeOH	308
Figure A-5 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtOH/EtAc	309
Figure A-6 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange MeOH/MeAc	309
Figure A-7 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtAc/MeAc	310
Figure A-8 : Sensibilité à la pression de la composition azéotrope MeAc/MeOH	322
Figure A-9 : Sensibilité à la pression de la composition azéotrope MeAc/MeOH pour basses pressions	322
Figure A-10 : Sensibilité à la pression de la température de l'azéotrope MeAc/MeOH	323
Figure A-11 : Sensibilité à la pression de la température de l'azéotrope MeAc/MeOH à basse pression	323

Table de tableaux :

<i>Tableau I-1 : Voies pour valoriser le résidu</i>	95
<i>Tableau I-2 : Évaluation économique de plusieurs réactions pour la revalorisation</i>	97
<i>Tableau I-3 : Comparaison économique entre transestérifications avec plusieurs alcools</i>	98
<i>Tableau II-1 : Nombre de variables dans chaque modèle</i>	127
<i>Tableau II-2 : Nombre d'équations dans chaque modèle</i>	128
<i>Tableau II-3 : Modèle de non équilibre (Gomez, 2005). (Numéroté de tête à pied)</i>	129
<i>Tableau II-4 : Modèle d'équilibre. (Numéroté à partir plateau alimentation)</i>	130
<i>Tableau II-5 : Sans les effets thermiques (CMO)</i>	131
<i>Tableau II-6 : Analyse infini/infini</i>	132
<i>Tableau II-7 : Nombre de degrés de liberté dans chaque modèle</i>	132
<i>Tableau II-8 : Complexité des plusieurs modèles</i>	133
<i>Tableau II-9 : Tableau comparatif de plusieurs modèles</i>	134
<i>Tableau II-10 : Comparaison des modèles pour une situation fixée</i>	135
<i>Tableau II-11 : Étapes de la méthode</i>	136
<i>Tableau II-12 : Comparaison du design vers simulation</i>	141
<i>Tableau II-13 : Sélection de variables dans l'étape de synthèse par plusieurs auteurs</i>	149
<i>Tableau III-1 : Test de consistence thermodynamique de Redlich et Kister (1948) pour plusieurs équations d'état de la phase vapeur</i>	202
<i>Tableau III-2 : VLE MeAc/EtAc (P = 1atm) (5 décimaux)</i>	203
<i>Tableau III-3 : Tests de consistence thermodynamique de Herington et Wisniak</i>	203
<i>Tableau III-4 : Paramètres de pression de vapeur d'Antoine pour l' EtOH</i>	211
<i>Tableau III-5 : Paramètres de pression de vapeur d'Antoine pour l' EtAc</i>	212
<i>Tableau III-6 : Ajustement des paramètres des modèles d'équilibres liquide-vapeur</i>	215

Tableau III-7 : Paramètres de pression de vapeur d'Antoine utilisés (constantes d'Antoine) ...	216
Tableau III-8 : Paramètres d'interaction binaire – NRTL (cal/mol) utilisés dans la thèse	217
Tableau IV-1 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par distillation extractive	240
Tableau IV-2 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par distillation extractive (alt.).....	241
Tableau IV-3 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par dist. azéotropique hétérogène	243
Tableau IV-4 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par changement de pression	245
Tableau IV-5 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par pervaporation/distillation	246
Tableau IV-6 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité	248
Tableau IV-7 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 1)	250
Tableau IV-8 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 2)	251
Tableau IV-9 : Bilans de matière de la transestérification en réacteur agité suivie de train de colonnes de distillation extractive	254
Tableau IV-10 : Bilans pour la transestérification par distillation réactive avec entraîner	259
Tableau IV-11 : Bilans pour la transestérification par distillation azéotropique hétérogène réactive	261
Tableau IV-12 : Bilans pour la transestérification par distillation réactive couple avec un système de changement de pression	263
Tableau IV-13 : Bilans pour la transestérification par distillation réactive couple avec une pervaporation	264
Tableau IV-14 : Comparaison des procédés pour la revalorisation	266
Tableau A-1 : VLE MeAc/EtAc ($P = 1 \text{ atm}$)	311
Tableau A-2 : VLE MeOH/EtOH ($P = 1 \text{ atm}$)	312
Tableau A-3 : VLE MeAc/MeOH ($P = 1 \text{ atm}$)	313
Tableau A-4 : VLE EtAc/EtOH ($P = 1 \text{ atm}$)	314
Tableau A-5 : VLE MeAc/EtOH ($P = 1 \text{ atm}$)	315
Tableau A-6 : VLE MeOH/EtAc ($P = 1 \text{ atm}$)	316
Tableau A-7 : Pression de vapeur pour l'EtOH	317
Tableau A-8 : Pression de vapeur pour l' EtAc	317
Tableau A-9 : Paramètres interaction binaire pour la méthode prédictive UNIFAC	321
Tableau A-10 : Sensibilité à la pression de l'azéotrope MeAc/MeOH à basse pression	324
Tableau A-11 : Sensibilité à la pression de l'azéotrope MeAc/MeOH à pression atmosphérique et majeures	325

Résumé

Résumé :

Le PVA est un polymère non inflammable, non toxique et biodégradable. Malheureusement, sa réaction principale de synthèse produit un haut débit de résidu qui à niveau du monde devient plusieurs millions de tonnes annuelles. Le résidu est un mélange azéotrope du méthanol et acétate de méthyle, étant l'acétate de méthyle au tour des 80 % en poids. Le méthanol est un réactif utilisé dans la synthèse du PVA et par la réaction de l'acétate de méthyle avec constituants qui sont donneurs de groupes alcool, on peut enrichir en méthanol la courant résiduelle. L'utilisation de l'éthanol comme réactif semble la meilleure alternative parce que sa réaction avec l'acétate de méthyle produise méthanol et acétate d'éthyle. Le méthanol peut être recyclé pour synthétiser plus de PVA et l'acétate d'éthyle est un solvant organique commercialisable.

Le mélange du produit de la transesterification de l'acétate de méthyle avec l'éthanol a quatre azeotropes : acétate de méthyle / méthanol ; acétate d'éthyle / éthanol ; acétate de méthyle / éthanol et acétate d'éthyle / méthanol. Les deux derniers réagissent entre eux et disparaissent quand on utilise la distillation réactive. La constante d'équilibre chimique de la transesterification avec éthanol n'est pas très favorable vers la formation des produits ($K=0,63$) mais par la combinaison de la distillation et la réaction dans le même appareil, on évite la limitation de l'avancement de la réaction due à la constante d'équilibre. A fur et mesure que la réaction génère plus de produits, ils sont enlevés du milieu réactif par la distillation et la réaction est favorisée de nouveau pour fournir plus de produits. Cet exemple semble une situation typique pour appliquer la distillation réactive, mais il y a la particularité que les deux azeotropes qui ne réagissent, restent et ne permettent pas d'avoir les produits purs dans une seule colonne. Un procédé original qui combine la réaction et un système de changement de pression, nous permet de surpasser les azeotropes réactifs et non réactifs en même temps et en utilisant seulement deux colonnes.

Une méthodologie à complexité croissante est utilisée pour caractériser le système proposé qui se compose de : l'analyse infini/infini, la synthèse par un calcul plateau à plateau qui part du plateau d'alimentation en direction aux extrêmes de colonne et la conception qui utilise une fonction coût basée en les proportionnalités par rapport aux variables disponibles de l'analyse et la synthèse.

Dans l'étape d'analyse on étudie la faisabilité des séparations proposées et les paramètres des courants externes des colonnes et leur interrelation par moyen des bilans de matière qui englobent les unités. Dans l'étape de synthèse, on étudie les paramètres internes de chaque colonne, en particulier nous avons déterminé l'influence du reflux sur le nombre de plateaux sous les hypothèses simplificatrices de McCabe-Thiele. Dans l'étape de conception, on évalue les paramètres externes et internes ensembles sous les considérations économiques afin de

trouver les valeurs optimales. Cette étape est plutôt utile pour l'étude de la pression laquelle influence toutes les autres variables du système. Pour le système de changement de pression réactif on peut souligner les aspects suivants qui sont en plus de détail dans la thèse :

Le système a deux degrés de liberté quand il est opéré à débit de reflux infini. Les compositions des deux pieds de colonnes sont fixées par le bilan global de matière, en conséquence on ne peut pas manipuler les deux débits des pieds de colonne indépendamment et une stratégie de contrôle qui les manipule n'est pas du tout correcte. Les variables proposées pour l'opération sont le débit du pied de la première colonne et le débit de distillat de la deuxième. On peut réguler la pureté des deux produits avec le débit de la première colonne et fixer le débit du distillat de la deuxième colonne à une valeur performant constant peut être une stratégie de contrôle plausible.

Si les deux variables d'opération sont fixées et le débit de distillat de la deuxième colonne est plus grand que le minimum, le système présente plusieurs solutions faisables parce que l'acétate de méthyle enfermé dans le système produise un degré de liberté qui n'est pas manipulable pendant l'opération en régime permanent. Sa valeur vient fixé pendant les conditions initiales du démarrage.

Quand les pressions des deux colonnes sont proches, un incrément de la pression produit une rapide diminution du débit de recyclage. Quand la différence entre les deux pressions est importante alors il continue de diminuer, mais une variation de la pression a une faible influence sur le débit de recyclage. Nous rappelons que plus la différence de pressions est importante, plus le reflux minimal doit être important ; mais si on considère la diminution du débit de distillat alors le débit de vapeur aussi diminue et en conséquence les coûts d'opération. A plus différence de pressions, le nombre de plateaux et l'épaisseur des murs de la colonne sont plus grands et en conséquence les coûts d'investissement. La plupart des coûts sont produits par la première colonne. Si on représente les coûts en fonction de la pression, on distingue trois régions : dans la première région, la différence de pressions est petite et dominant les coûts d'opération qui diminuent rapidement. Une deuxième zone correspond au minimum qui est en plateau à cause de la compensation des coûts d'opération et d'investissement. Dans la troisième région, les coûts d'investissement sont prédominants, ces coûts augmentent doucement en comparaison avec la première région.

D'autres aspects développés dans la thèse sont l'étude des données expérimentaux des équilibres liquide-vapeur du système, la comparaison de l'alternative proposée avec les autres alternatives et la vérification des résultats est obtenue par simulation rigoureuse avec ProSim Plus.

***Mots clefs :** distillation réactive, équilibres liquide-vapeur, analyse, synthèse, conception, alcool de polyvinyle (PVA), acétate de méthyle, système de changement de pression réactif.*

Resumen:

El PVA es un polímero que puede ser biodegradado y presenta interesantes propiedades: no es inflamable ni tóxico. Desgraciadamente, se produce inevitablemente consecuencia de la reacción principal una gran cantidad de corriente residual que a nivel mundial suma varios millones de toneladas de residuo al año. El residuo está compuesto por una mezcla azeotrópica de metanol y acetato de metilo con un 80% en peso de acetato de metilo. El metanol es un reactivo para la síntesis del PVA y mediante la reacción del acetato de metilo con compuestos que cedan un grupo alcohol se puede enriquecer la corriente residual en metanol. El uso del etanol como reactivo parece ser la mejor alternativa ya que al reaccionar con el acetato de metilo produce metanol y acetato de etilo. El metanol se puede recircular para la síntesis de más PVA y el acetato de etilo es un disolvente orgánico comercializable.

La mezcla producto de la transesterificación del acetato de metilo con etanol presenta cuatro azeótropos: acetato de metilo/metanol; acetato de etilo/etanol; acetato de metilo/etanol y acetato de etilo/metanol. Los dos últimos reaccionan entre si y desaparecen cuando se utiliza destilación reactiva. La constante de equilibrio químico de la transesterificación con etanol no está muy desplazada hacia la formación de productos ($K=0,63$) pero al combinar la destilación con la reacción en la misma unidad hace que la constante de equilibrio no limite el avance de la reacción. A medida que se forman los productos por la reacción, la destilación los retira del medio de reacción y hace que la reacción se desplace para formar más productos. Parece un caso típico para utilizar la destilación reactiva, pero hay la particularidad que el par de azeótropos que no se eliminan por la reacción quedan en la mezcla imposibilitando obtener los productos deseados en una sola columna. Un original proceso combinando la reacción con un sistema de cambio de presión, permite superar tanto los azeótropos reactivos como los no reactivos utilizando dos columnas.

Una metodología de rápido a riguroso se desarrolla para caracterizar el sistema propuesto que se compone de: el análisis infinito/infinito, la síntesis mediante un cálculo plato a plato que parte del plato de alimentación hacia los extremos y la concepción utilizando una función coste basada en proporcionalidades respecto a las variables disponibles del análisis y la síntesis.

En la etapa de análisis se estudia la factibilidad de las separaciones propuestas y los parámetros de las corrientes externas a las columnas y su interrelación mediante balances de materia que engloban las unidades. En la etapa de síntesis se estudian los parámetros internos de cada columna, concretamente se ha determinado la influencia del reflujo sobre el número de platos bajo las hipótesis simplificadoras de McCabe-Thiele. En la etapa de concepción se evalúan tanto los parámetros externos como los internos al mismo tiempo unidos bajo consideraciones

económicas con el fin de hallar los valores óptimos. Esta etapa es especialmente útil para estudiar variables como la presión las cuales influyen sobre todas las demás variables del sistema. Para el sistema de cambio de presión reactivo se pueden destacar los aspectos siguientes apreciados en el estudio:

El sistema presenta dos grados de libertad al operar el sistema a caudal de reflujo infinito. Las composiciones de ambos pies de columna están fijadas por el balance global, por lo que no es correcta una estrategia de control que manipule los caudales de ambos pies de columna. Las variables propuestas para la operación son el caudal del pie de la primera columna y el caudal de destilado de la segunda. Con el caudal del pie de la primera columna se pueden controlar la pureza de ambos productos y quizás una estrategia de control plausible sería la de mantener constante el caudal de destilado de la segunda columna.

Fijadas las dos variables de operación citadas y utilizando un caudal de destilado de la segunda columna mayor al mínimo, el sistema presenta múltiples soluciones debido a que la cantidad de acetato de metilo encerrada en el sistema produce un grado de libertad pero que no es manipulable en la operación en estado estacionario. Su valor viene definido por las condiciones iniciales del sistema.

Cuando las presiones de ambas columnas son próximas, al aumentar la presión entonces el caudal de destilado de la segunda columna que se recircula a la primera disminuye rápidamente. Cuando la diferencia de ambas presiones es elevada sigue disminuyendo, pero una variación en la presión tiene poco impacto en el caudal de recirculación. Cabe destacar que a mayor es la diferencia de presiones, mayor es el reflujo mínimo; pero si se tiene en cuenta la disminución del caudal de destilado, el caudal de vapor también disminuye y con ello los costes de operación. A mayor es la diferencia de presiones, mayor es la diferencia entre las composiciones azeotrópicas pero el número de platos y el grosor de las paredes de la columna presurizada aumentan incrementando los costes de capital. La mayor parte del coste viene dado por la primera columna. Al representar los costes frente a la presión, se distinguen tres zonas: en la primera cuando la diferencia de presiones es pequeña dominan los costes de operación que disminuyen rápidamente. Una segunda zona corresponde a un mínimo llano de la función coste debida a la compensación de los costes de operación y de capital. En la tercera zona predominan los costes de capital, dichos costes aumentan suavemente en comparación con la zona primera.

En la tesis también se presentan los datos experimentales de los equilibrios líquido-vapor del sistema, la comparación de la alternativa propuesta con otras alternativas y la verificación por simulación rigurosa con ProSim Plus de los resultados.

Palabras clave: destilación reactiva, equilibrios líquido-vapor, análisis, síntesis, concepción, alcohol de polivinilo (PVA), acetato de metilo, sistema de cambio de presión reactivo.

Summary:

The PVA is a non flammable, non toxic and biodegradable polymer but its synthesis reaction generates methyl acetate which is collected as a residue at its azeotropic composition with one of the reactants: the methanol. Several millions tons of residue are collected each year around the world. The residue contains around 80 % weight in methyl acetate but it can be enriched in methanol by reaction with alcohol donors. The ethanol seems the best alternative because its reaction with the methyl acetate produces methanol and ethyl acetate which is a commercial solvent.

The obtained mixture by methyl acetate transesterification with ethanol contains four azeotropes. The components of two of the azeotropes reacts each other and overcomes the azeotrope in a reactive distillation. The reactive distillation is also able to overcome the limitations produced by the small equilibrium constant value. This is the typical situation to use the reactive distillation but there are two non reactive azeotropes remaining. An original process which combines the reaction and a pressure swing distillation is able to overcome the reactive and non reactive azeotropes at the same time with only two columns.

The next fast to rigorous methodology is used: infinite/infinite analysis, stage by stage calculation from the feed to the column boundaries at the synthesis and a cost function based on proportionalities on the variables calculated previously at the conception.

The feasibility and the characterization of the streams outside the columns is performed at the analysis; the characterization of the parameters inside each column is performed at the synthesis, the reflux influence on the number of stages is the main goal of the synthesis; the parameters with an influence on the overall process like the pressure are evaluated under economical considerations at the conception.

It is proposed to fix the recycle stream flow rate and control the product purities with the first column bottoms flow rate. There is a degrees of freedom corresponding to the methyl acetate trapped inside the system which can not be manipulated at steady state.

The cost function in front of the pressure can be divided in three regions. The cost diminishes abruptly in front of the pressure at the first region where the cost is dominated by operation costs. The operational cost depends mainly on the recycled stream flow rate. The second region corresponds to the optimum which is a wide and flat region because the variation of the operational cost is compensated by the investment cost. The cost increases slowly at the third region where the cost is dominated by the investment costs. The investment cost depends mainly on the number of stages and the thickness of the walls.

Keywords: *reactive distillation, VLE, analysis, synthesis, conception, PVA, reactive pressure swing.*

Traducción resumida de la tesis
al español

CAPÍTULO I:

Contexto general del estudio

En el presente capítulo se introduce la motivación de la tesis: la revalorización del acetato de metilo procedente de una corriente residual de la industria del alcohol polivinílico (PVA). En primer lugar, se presentan las características del residuo y el entorno industrial que, inevitablemente, lo genera, debido a la estequiometría de la reacción de síntesis del PVA. Seguidamente se presenta y justifica la alternativa a estudiar: la transesterificación del acetato de metilo con etanol. Dicha reacción involucra un elevado número de azeótropos y es una mezcla de difícil separación; la destilación reactiva ha dado resultados muy satisfactorios en situaciones parecidas, por lo que se hace una breve introducción a la misma. Finalmente, se evalúa cualitativamente la capacidad de la destilación reactiva en el caso propuesto y se hace una revisión bibliográfica de estudios anteriores.

El PVA y su corriente residual valorizable.

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero de interesantes propiedades desde el punto de vista ambiental y de seguridad: no es tóxico ni inflamable y puede ser biodegradado por microorganismos adaptados (Axelrod et Phillips, 1991 ; Shima, 2001 ; Chiellini et al, 2003). Se sintetiza en una amplia gama de calidades y texturas, lo que lo hace útil para un gran número de aplicaciones (catálogo de Clariant, 1999). Sin embargo, su síntesis genera irremisiblemente, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, un importante efluente residual: se generan 1,68 kg de residuo por cada kilogramo de polímero producido, lo que suma varios millones de toneladas de residuo anualmente en el mundo. Algunas de las principales fábricas se muestran en la figura I.1. Dicho residuo está formado por una mezcla azeotrópica de metanol y acetato de metilo, siendo el objetivo de la presente tesis el hallar un proceso que permita revalorizarlo satisfactoriamente.

La figura I-2 muestra esquemáticamente la síntesis del PVA. A la vista del proceso, la primera idea que viene en mente es la de recircular el metanol de la corriente residual nuevamente como alimento al proceso de síntesis del PVA. El metanol juega un papel importante en la síntesis actuando en el control de la temperatura del proceso, como disolvente y como reactivo. El papel del metanol como disolvente define en gran medida la calidad del PVA obtenido (Marten, 2002). La recirculación del metanol no es una tarea fácil ya que se halla en composición azeotrópica, su proporción en la mezcla no es muy elevada y el acetato de metilo que resultaría de la separación es de difícil comercialización.

La reacción de transesterificación: una alternativa que promete.

La tabla I-1 muestra las principales vías para la revalorización del residuo. Hoy en día se utilizan cuatro soluciones industriales para el azeótropo residual: venderlo, incinerarlo, hidrolizarlo a ácido acético o recircularlo como materia prima para la síntesis del acetato de vinilo. La posible comercialización como tal sería difícil porque no es un buen disolvente y su toxicidad es mayor que la del acetato de etilo. Si se incinera, es una pérdida de recursos materiales y una fuente de dióxido de carbono. Si se hidroliza es, ya de buen principio, una pérdida de tiempo, porque una de las dos vías existentes para producir acetato de etilo es la reacción de esterificación del ácido acético con etanol. El reciclado para formar acetato de vinilo es solamente una solución parcial, porque se produce más materia prima de la que necesita la industria del PVA y el mercado actual no es suficiente para absorber el excedente. Se puede observar intuitivamente que una buena vía para la revalorización de dicho azeótropo residual es la transesterificación directa del acetato de metilo a acetato de etilo. Una comparación de los precios de productos y reactivos para las distintas posibilidades confirman dicha elección (tablas I-2 y I-3).

La reacción de transesterificación de acetato de metilo con etanol para producir acetato de etilo y metanol es extremadamente lenta a temperatura ambiente. Un heurístico indica que, para las transesterificaciones en general, la velocidad de reacción se dobla por cada incremento de 10 °C; pero, de todas formas, se hace necesario el uso de un catalizador para obtener velocidades de reacción aceptables. La velocidad de reacción aumenta de forma aproximadamente lineal con la concentración de centros ácidos, pero un gran exceso de ácido sulfúrico como catalizador produce la deshidratación de los alcoholes a éteres y olefinas. El efecto de una gran cantidad de ácido sulfúrico sobre los disolventes orgánicos es la producción de compuestos coloreados, lo que constituye un importante problema, ya que nadie creará en la pureza de un disolvente de color café. Normalmente se utilizan concentraciones de catalizador del 0,1 al 2 % en peso.

Los catalizadores heterogéneos, como las resinas con grupos toluensulfónicos (e.g. Amberlist 15), presentan una buena actividad catalítica, menos reacciones secundarias que el ácido sulfúrico, no corroen el acero y son de fácil separación por filtrado. Aproximadamente, un gramo de ácido sulfúrico equivale a 4,2 gramos de Amberlist 15 seco. En consecuencia, industrialmente, la catálisis heterogénea es más recomendable. Sin embargo, en los experimentos de laboratorio el uso de catálisis homogénea con ácido sulfúrico presenta las ventajas de una mayor flexibilidad y facilidad de uso.

Las ventajas de la catálisis homogénea se pueden resumir en las siguientes:

- la velocidad de reacción puede variar en un intervalo mayor sin problemas de difusión en los poros,
- se puede trabajar a cualquier temperatura, al contrario del catalizador heterogéneo, ya que los polímeros se dañan a temperaturas elevadas,
- la actividad catalítica se mantiene constante, ya que el catalizador no se ve afectado por fenómenos como el envejecimiento, envenenamiento, atrición o degradación por la temperatura.

La destilación reactiva.

Además de que la reacción de transesterificación necesita ser catalizada para alcanzar velocidades de reacción suficientes, la constante de equilibrio químico está poco desplazada hacia la formación de productos ($K \approx 0,63$). Históricamente, la combinación de la destilación y la reacción en sinergia dentro de una misma unidad de operación ha dado buenos resultados para casos similares. A medida que se forman los productos se van separando debido a la destilación y, por el principio de Le Chatelier, la reacción se desplaza en el sentido de formación de más productos. El concepto se conoce desde hace muchos años aplicándose en la eliminación de impurezas por formación de complejos adicionando sustancias que reaccionan selectivamente. La primera aplicación comercial que combinó las dos operaciones fue, probablemente, la recuperación del amoníaco con sosa en el proceso Solvay clásico de 1860. Las primeras referencias sobre destilación reactiva para la conversión y separación de compuestos mayoritarios se remontan a los años 1920 (Backhaus, 1921, 1922, 1923a, b), seguidas, años más tarde, de algunas publicaciones sobre destilación reactiva con catalizador homogéneo (Keyes (1932), Longtin y Randall (1942), Leyes y Othmer (1945a,b), Schniep, Dunning y Lathrop (1945) y Berman et al. (1948a)). Los estudios con catalizador heterogéneo aparecen posteriormente (Spes, 1966) y no empieza su uso industrial hasta los años 1980, gracias a la producción a gran escala del MTBE (Lander et al, 1983 a-b) y del acetato de metilo (Agreda et al, 1984 y 1990).

En la presente tesis tratamos de revalorizar el acetato de metilo de la industria del PVA pero, como paradoja, la síntesis del acetato de metilo es un ejemplo emblemático de las ventajas y éxito de la destilación reactiva. El acetato de metilo de alta pureza es un intermedio en la síntesis de diversos poliésteres, los cuales compiten con el PVA en diversas aplicaciones. La industria del PVA no complica sus intereses con una separación difícil y costosa para proporcionar a la

competencia materia prima a bajo precio ni tampoco la industria de los poliésteres tomará un residuo de la industria del PVA pudiendo comprar acetato de metilo de elevada pureza a bajo precio. Sin el uso de la destilación reactiva, el acetato de metilo se producía en un reactor con un gran exceso de ácido acético o metanol seguido de un tren de nueve columnas de destilación que implicaban una gran inversión de capital y un elevado consumo energético. Sesenta años después de la primera patente de Backhaus (1921), Eastman Kodak patentó el proceso de destilación reactiva para la fabricación de acetato de metilo de alta pureza que aún se utiliza hoy en día (Agreda et al, 1984-1990). Una sola columna de destilación reactiva substituye al reactor seguido del tren de columnas (Sirola, 1995), con unos costes cinco veces menores.

En un principio, las columnas utilizadas en la destilación reactiva eran las mismas que las utilizadas en la destilación convencional. Actualmente, la firma Sulzer (entre otras) fabrica rellenos de placas metálicas corrugadas Katapak, ideados especialmente para la destilación reactiva (Kulrathipanja, 2000 ; Taylor y Krishna, 2000). Entre algunas de las placas se sitúan las partículas del catalizador elegido, permitiendo unos elevados caudales de líquido y vapor con una gran superficie de contacto entre ambas fases (entre 500 y 750 m²/m³). Para cinéticas de reacción rápidas, la altura de columna depende de la eficacia de separación del relleno, que se determina con mezclas estándar químicamente inertes. En pruebas a escala de laboratorio, el relleno Sulzer Katapak-S muestra unos tres platos teóricos por metro de columna (Moritz y Hasse, 1999), mientras que, a escala industrial, el mismo relleno es dos o tres veces menos eficaz. La reacción química modifica profundamente el valor de la eficacia del relleno y dificulta el uso de los datos del fabricante (Subwalla y Fair, 1999). Mientras que el modelo de platos de equilibrio puede ser válido a nivel de laboratorio, a nivel industrial se recomienda el uso de modelos que tengan en cuenta la cinética química y la velocidad de transferencia de materia, así como las características del relleno (Gorak et al, 2001 ; Schmitt et al, 2004). La velocidad a la que circula el líquido sobre el catalizador depende del diámetro de las partículas del mismo, de la fracción de hueco y también de la polaridad del relleno, que puede retener en mayor o menor medida a los compuestos polares e influir en la separación. Para reflejar el complejo comportamiento de las columnas con relleno catalítico y permitir un buen escalado (Baur et al, 2002; INTINT, 2000; Hoffmann, 2004) es indispensable un modelo específico.

Cuando la cinética de la reacción es lenta, las columnas de platos permiten unos prolongados tiempos de residencia del líquido. El régimen de flujo en las columnas no reactivas es comúnmente el de spray para favorecer el equilibrio liquido-vapor, mientras que en las columnas reactivas se utiliza el régimen de espuma para favorecer el tiempo de residencia en los platos y, como consecuencia, el avance de la reacción. Las columnas de platos permiten una mayor

flexibilidad en los tiempos de residencia, pero el contacto entre el líquido y el vapor es peor que en las columnas de relleno. Las columnas de destilación reactiva también pueden utilizar un catalizador homogéneo ácido de baja volatilidad; todos los platos por debajo del plato de alimentación del ácido catalizador, serán reactivos.

La mayor complejidad de la destilación reactiva se ve compensada con creces con múltiples ventajas que se discuten en la tesis, pero que en el presente resumen se limitarán a una breve enumeración:

- capacidad de sobrepasar los límites de conversión impuestos por la constante de equilibrio químico,
- mejora de la selectividad de la reacción al retirar inmediatamente los productos formados, evitando reacciones secundarias,
- aprovechamiento energético de la energía cedida en reacciones exotérmicas,
- mayor tiempo de vida del catalizador heterogéneo al reducir su contacto con compuestos que pueden envenenarlo,
- intensificación del proceso, disminuyendo el número de unidades necesarias y evitando corrientes de recirculación,
- separación de azeótropos en los que los compuestos que los constituyen son reactivos entre sí,
- un aumento de la eficacia del proceso y una disminución de los costes de inversión y de operación debida a la sinergia entre la reacción y la separación.

La reacción y la separación interactúan en sinergia, pero dicha interacción conduce a una mayor complejidad que frena a muchos ingenieros y compañías a decidirse por la destilación reactiva, pese a las ventajas existentes. La compañía Shell (Harmsen et al, 1999) fue una de las pioneras en utilizar la destilación reactiva a los años 1940 a escala industrial. Actualmente sus procesos de destilación reactiva funcionan muy bien, pero más a consecuencia de la larga experiencia ganada con los años que por un estudio de concepción metódico y sistemático. La antes citada patente de Backhaus (1921) es otro ejemplo de producción de acetato de metilo que tardó más de sesenta años en imponerse en la industria con el proceso Eastman Kodak (Agreda et Partin, 1984).

La indecisión aun existente respecto a la puesta en práctica de la destilación reactiva es debida a la ausencia de métodos sistemáticos universalmente reconocidos para su concepción, al igual que los que existen para las operaciones unitarias clásicas. Se viene haciendo al respecto un gran esfuerzo, pero queda aún mucho camino por recorrer. Las aplicaciones de la destilación

reactiva surgen a medida que aparece un problema concreto. Las soluciones que funcionan bien para un sistema, no aseguran su aplicabilidad a otro sistema similar. La incertidumbre y riesgo - junto con los mayores costes antes de la implantación industrial- hacen que no se aprovechen siempre las ventajas y oportunidades que ofrece la destilación reactiva.

Hay algunos casos donde la destilación reactiva no aporta mejoras. Por ejemplo, si la reacción es irreversible o la constante de equilibrio es elevada (>10), si se utiliza un catalizador heterogéneo que se debe reemplazar con frecuencia o si los tiempos de residencia en los platos son muy prolongados.

La destilación reactiva y el acetato de metilo residual.

Una vez enumeradas las ventajas e inconvenientes de la destilación reactiva, la transesterificación del acetato de metilo con etanol parece un caso claro de aplicación de la destilación reactiva satisfactoriamente: la constante de equilibrio químico no es muy elevada; los reactivos tienen temperaturas de ebullición intermedias, lo que nos asegura su permanencia dentro de la columna; un par de azeótropos pueden ser eliminados por la reacción (MeOH/EtAc et MeAc/EtOH); la cinética de la reacción mejorará debido a encontrarse a temperatura mayor, pero sin peligro para el catalizador gracias al control de temperatura de la propia ebullición.

Los primeros estudios sobre la transesterificación del acetato de metilo con alcoholes ya tuvieron en cuenta la posibilidad de utilizar la destilación reactiva (Matasa et al, 1967). En la tesis se señalan los estudios anteriores sobre la transesterificación del acetato de metilo con alcoholes. La principal conclusión extraíble de la búsqueda bibliográfica es la necesidad de romper los azeótropos que no son eliminados por la reacción.

El sistema que parece mejor entre los existentes en la literatura propone la combinación de la destilación reactiva con una pervaporación (Steinigeweg et Gmehling, 2004). A medida que las membranas sean más económicas, selectivas y productivas la alternativa será cada vez más competitiva, pero no es previsible una aplicación industrial a corto plazo.

CAPÍTULO II:

Representación gráfica, modelos matemáticos y metodología de resolución

La primera herramienta que se presenta son los diagramas para la representación gráfica de las composiciones. Puede parecer que un gráfico que se utiliza para representar resultados debería aparecer con éstos, pero se introduce al principio del capítulo dado que muchas veces se utiliza en la resolución; por ejemplo, el método de los valores extremos requiere una visualización gráfica de los perfiles de composiciones de la columna para su cálculo. Una vez introducida la visualización gráfica, se muestran los modelos matemáticos a utilizar junto con los respectivos números de ecuaciones, variables y grados de libertad. A medida que el modelo se hace más riguroso dichos números aumentan. Se presenta la metodología de Thery (2002) que propone ir de cálculos rápidos a rigurosos. Las variables estudiadas mediante un modelo más simple pueden ser útiles para afrontar con éxito el estudio con los modelos más complejos y rigurosos. A continuación se presenta una nueva metodología desarrollada en la presente tesis en base a las ideas de rápido a riguroso que facilita el estudio propuesto. Las ecuaciones del modelo utilizado están detalladas en la tesis.

Visualización gráfica de un dominio de composiciones para los sistemas multicomponentes.

En la tesis se ilustrarán los resultados en espacios de composiciones reactivas. Una mezcla de n compuestos viene definida por $(n-1)$ fracciones molares; otras ecuaciones que relacionan las composiciones también reducen el número de composiciones independientes así como es el caso de las constantes de equilibrio químico. Si tenemos cuatro compuestos que intervienen en una reacción de equilibrio, conocidas dos composiciones las otras dos restantes quedan fijadas. Las dos composiciones tomadas como variables independientes se pueden representar en un espacio de composiciones cuadrado si se procede como sigue: los compuestos que reaccionan entre ellos se sitúan en vértices opuestos del cuadrado, siendo el compuesto de referencia el situado en el vértice superior derecho. Las composiciones utilizadas como variables independientes son las de los vértices inferior derecho y superior izquierdo, es decir, en los ejes principales. Las composiciones reactivas se calculan de acuerdo con la descripción de Ung et Doherty (1995). En el caso de cuatro compuestos en equilibrio según una reacción, las dos composiciones reactivas se obtienen de la respectiva suma de cada una de las dos composiciones tomadas como variables independientes con la composición del compuesto de referencia. Los vértices del cuadrado

corresponden a compuestos puros. Las aristas, a mezclas binarias. La figura II-1 muestra el espacio de composiciones para diversos casos siendo la figura II.1.e la que corresponde al caso de composiciones reactivas.

Al visualizar gráficamente un balance de materia de una operación de separación se cumple que las dos corrientes de salida y la de alimentación se encuentran alineadas en una recta que satisface la ley de la palanca (figura II-2). La ley de la palanca implica que el producto del caudal de una corriente de salida por su brazo de palanca debe ser igual al producto obtenido para la otra corriente de salida. El brazo de palanca es igual al módulo del vector comprendido entre la composición de dicha corriente de salida y la de alimento. En otras palabras, el caudal de una corriente aumenta cuando la longitud del brazo de palanca opuesto a su composición aumenta o su brazo de palanca disminuye. Obviamente, si la proporción de ambos brazos de palanca se mantiene constante, los caudales de salida serán constantes.

Otra utilidad de los espacios de composiciones es la de permitir representar el perfil de composición de una columna de destilación. Una columna de relleno a reflujo infinito sigue un perfil de columna continuo e igual a la variación de la composición en el residuo del calderín, obtenida mediante una destilación simple y abierta (figura II-3) (Hausen, 1952 ; Rische, 1955; Van Dongen and Doherty, 1985 ; Laroche et al. 1992 ; Fidowski et al, 1993). Dicha variación de composición del residuo con el tiempo se determina mediante cálculo y se representa en el espacio de composiciones mediante las llamadas curvas de residuo. El conjunto de curvas de residuo obtenidas a partir de las distintas posibles composiciones forman un mapa de curvas de residuo. Las curvas de residuo no se cruzan y su temperatura aumenta monotónicamente. Las curvas de residuo divergen de los nodos inestables para converger en los nodos estables. Las curvas de residuo que parten y convergen de y en unos nodos comunes forman una región de destilación o “bundle”. La afinidad química de los compuestos se refleja en los mapas de curvas de residuo por la desviación de las curvas cerca de un vértice hacia la arista del compuesto con una mayor afinidad química. Para representar los mapas de curvas de residuo sólo se necesitan los datos termodinámicos del sistema.

Los modelos al servicio de la concepción.

Cuanto más riguroso es el modelo, mayor es el número de variables a tener en cuenta (tabla II-1) y de ecuaciones a resolver (tabla II-2). Los modelos comparados son el de no equilibrio (tabla II-3), el de equilibrio (tabla II-4), el de equilibrio sin considerar los efectos térmicos (tabla II-5) y el análisis infinito/infinito (tabla II-6). La dificultad de resolución aumenta a medida que el modelo es más riguroso y la inicialización para las iteraciones debe de ser más próxima a la

solución. Si observamos los grados de libertad (tabla II-7), vemos que aumentan a medida que el modelo se hace más riguroso; un modelo más riguroso incluye los grados de libertad de los modelos menos rigurosos. La tabla II-8 compara los modelos propuestos y ya permite intuir las ventajas de la metodología de complejidad creciente: con unas pocas ecuaciones es más fácil y rápida la resolución, pero sólo tenemos información aproximada sobre un cierto número de variables; las soluciones para dichas variables se pueden reutilizar como base para un modelo con cálculos más complejos (tabla II-9 - traducida). La tabla II-10 refleja un caso concreto para dar un ejemplo de la magnitud de los números y cómo los grados de libertad de los modelos simples se incluyen en los más complejos.

Una metodología de complejidad creciente.

El trabajo del ingeniero requiere a menudo evaluaciones rápidas basadas en cálculos preliminares con hipótesis simplificadoras. Cuanto más simplificadoras sean las hipótesis, menor será el número de datos necesarios. Aunque los resultados de estas evaluaciones rápidas se deben tomar con precaución, resultan útiles para afrontar cálculos más rigurosos. En efecto, hacer cálculos complejos sin un análisis previo más burdo conduce, en la mayoría de los casos, al fracaso. Un modelo más riguroso, como el de no equilibrio, puede proporcionarnos unos resultados peores que un modelo de equilibrio, más simple, si los datos termodinámicos utilizados son peores. Es recomendable tomar una metodología progresiva para la síntesis y concepción de una destilación reactiva. Parece preferible iniciar el estudio con hipótesis sencillas (reacción equilibrada instantáneamente, equilibrio líquido-vapor entre fases y sin balances de energía). La información obtenida de esta primera etapa puede ser utilizada al aumentar progresivamente la complejidad del modelo y, así, enriquecer poco a poco el conocimiento del sistema y del proceso a llevar a cabo. Una excelente revisión bibliográfica de los métodos existentes se encuentra en la tesis de Thery (2002) y ha sido actualizada en una tesis reciente de Belaisaoui (2006). Los métodos existentes en la literatura se clasifican según se indica en la tabla II-11.

De la comparación crítica de la bibliografía, la metodología siguiente fue la escogida por Thery (2002, 2005b) y por Belaisaoui (2006).

Análisis: análisis estático (static analysis)

Síntesis: método de dimensionado a partir de los valores en las fronteras
(boundary value method)

Concepción: simulación mediante un modelo de equilibrio o de no equilibrio
(ProSim Plus)

Tabla II-9 : Tabla comparativa de varios modelos

	Hipótesis	Cálculo	Datos	Resultados
Modelo de no equilibrio	<ul style="list-style-type: none"> - Estado estacionario. - Sólo se llega al equilibrio físico en la interfase del líquido con el vapor. - El tiempo de residencia en los platos y la cinética determinan los moles que reaccionan. 	<ul style="list-style-type: none"> Iterativo. Muy lento. Muy riguroso. 	<ul style="list-style-type: none"> - Inicialización de los perfiles de las columnas. - considerando los efectos térmicos. - Datos económicos. - Tipo de relleno o de platos. - Coeficientes de transferencia de materia. - Parámetros cinéticos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Caracterización de todas las corrientes. -Dimensionado de las columnas (diámetro) y platos. - Cuantificación de las cantidades de catalizador y qué platos son reactivos. - Retención líquida en los platos. - Con los datos económicos se puede calcular el coste de la destilación. Posibilidad de optimización.
Modelo de equilibrio	<ul style="list-style-type: none"> - Estado estacionario. - Platos teóricos (se llega al equilibrio químico y físico en cada plato). 	<ul style="list-style-type: none"> Iterativo. Lento. Riguroso. 	<ul style="list-style-type: none"> - Inicialización de las corrientes dentro las columnas (perfiles). -Corrientes fuera las columnas. - Platos de alimentación. -Reflujo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Servicios calientes y fríos. - Cálculos de los perfiles de las columnas con los efectos térmicos.
Sin los efectos térmicos	<ul style="list-style-type: none"> - Estado estacionario. - Platos teóricos. - Los efectos energéticos son substituidos por un caudal constante de vapor dentro la columna. (Calor de vaporización constante, calor de mezcla y reacción despreciables, alimentación en el punto de burbuja). 	<ul style="list-style-type: none"> No iterativo. Rápido. Bastante riguroso. 	<ul style="list-style-type: none"> -Corrientes fuera las columnas. - Platos de alimentación. -Reflujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Caracterización de las corrientes dentro las columnas (perfiles). -Relación entre reflujo y número de platos. - Reflujo mínimo. - Número de platos mínimo.
Análisis infinito/ infinito	<ul style="list-style-type: none"> - Estado estacionario. - Caudal de reflujo infinito. - Número de platos infinito. 	<ul style="list-style-type: none"> No iterativo. Muy rápido. Poco riguroso. 	<ul style="list-style-type: none"> - Propiedades termodinámicas (equilibrio líquido-vapor y de reacción química). - Corrientes de alimentación. 	<ul style="list-style-type: none"> - Factibilidad. - Caracterización de las corrientes fuera de las columnas.

Tabla II-11: Etapas del método.

1. Análisis	Simplificaciones de parámetros dentro de las columnas al fijarlos en infinito	Balances fuera de las columnas	Factibilidad y parámetros de las corrientes fuera de las columnas
2. Síntesis	Cálculo plato a plato	Balances dentro de las columnas	Parámetros estructurales de las columnas y reflujo
3. Concepción	El conjunto de todas las ecuaciones	Todos los balances más consideraciones económicas	Parámetros óptimos para el conjunto del sistema

El análisis estático simplifica el modelo matemático de la columna de destilación al tomar el reflujo como infinito y quedan cuatro grados de libertad al fijar la corriente de alimento: (1) la presión, (2) el caudal de destilado o residuo y (3-4) la composición de destilado o residuo. Se dispone de dos grados de libertad para fijar una de las composiciones; en consecuencia, el modelo es sólo válido para mezclas cuya composición se fija con dos fracciones molares independientes (e.g. mezclas ternarias o cuaternarias con una reacción de equilibrio). Una destilación es factible si (1) las composiciones de destilado, alimento y residuo están alineadas, es decir, satisfacen el balance de materia y (2) la composición de destilado y residuo se hallan sobre la misma curva de residuo. Esta última condición dificulta enormemente los análisis de sensibilidad ya que, al variar el caudal de residuo para una composición de destilado fijada, este residuo ya no estará sobre la misma curva de residuo que el destilado. Para superar las citadas limitaciones, en la presente tesis se propone el uso del análisis infinito/infinito.

El análisis permite estudiar las corrientes entrantes y salientes de las columnas del proceso. Al fijar el reflujo en infinito los cálculos se simplifican, pero no se obtiene información alguna sobre la influencia del reflujo en el número de platos. Para continuar con el dimensionado se necesita, por lo tanto, una segunda etapa de síntesis principalmente orientada a determinar el número de platos mínimo, el reflujo mínimo y la relación del número de platos con el reflujo.

Los cálculos que se utilizan en la síntesis se basan en la noción de equilibrio en cada plato y se realizan de forma secuencial. El primer método que nos viene en mente es el de McCabe-

Thiele (McCabe y Thiele, 1925). Este proceso utilizado de forma corriente en la concepción de procesos de destilación de sistemas binarios fue de una importancia decisiva para entender el comportamiento de la destilación. Cualquier destilación se puede simplificar con las mismas hipótesis utilizadas en el método de McCabe-Thiele (1925):

- La columna opera en estado estacionario.
- El caudal de vapor es constante en cada sección de columna.
- Todos los platos están en equilibrio termodinámico (físico y químico).
- El plato de alimentación óptimo es el que minimiza la entropía e irreversibilidad del sistema.

La hipótesis de caudal de vapor constante es consecuencia de las hipótesis de que el calor de vaporización de la mezcla permanece constante y que los calores de mezcla y de reacción son despreciables frente al valor de vaporización. Para una columna de una sola alimentación en la que se llega instantáneamente al equilibrio termodinámico, el plato de alimentación óptimo corresponde al heurístico de que se debe de alimentar en el plato que tiene la misma composición que la corriente de alimentación. El éxito del método de McCabe-Thiele es que se adapta bien a la idea de diseño: los grados de libertad son proporcionados por datos conocidos por el ingeniero que hace el diseño; el reflujo es un dato para los cálculos y el número de platos el resultado. De la tabla II-7 se aprecia que para una columna con una sola alimentación fijada se tienen cinco grados de libertad para el modelo de flujo de vapor constante (COM). En el caso de una destilación binaria estos grados de libertad pueden ser: (1) la presión, (2) la pureza del compuesto clave en el destilado, (3) una pureza mínima del compuesto clave en el residuo, (4) alimentar por el plato de misma composición que la alimentación y (5) el reflujo.

Los cálculos plato a plato fueron utilizados para mezclas multicomponentes ideales en columnas de una sección (Hausen, 1934, 1935, 1952). La misma idea de fijar la composición de la corriente de destilado o residuo en vez del número de platos es aplicable en sistemas ternarios no ideales (Levy et al. 1985). El grado de libertad correspondiente al plato de alimentación con la misma composición que el alimento es substituido por la composición de un compuesto minoritario para fijar la composición de una de las corrientes de salida (destilado o residuo). Una vez fijada una composición, la otra se determina mediante el análisis estático. Encontramos de nuevo la misma limitación observada en el análisis estático: es sólo aplicable a sistemas cuya composición se puede fijar con dos variables independientes.

El método de dimensionado a partir de los valores en las fronteras (boundary value method, BVM) se basa en un cálculo plato a plato desde la composición del destilado y desde la composición del residuo. Mediante el cálculo plato a plato se encuentran los perfiles de enriquecimiento y agotamiento; el plato de alimentación corresponde al plato donde se cruzan ambos perfiles. La verificación de que los perfiles se han cruzado se hace mediante una representación gráfica. El número de platos de cada sección se determina por conteo. El reflujo mínimo se determina por prueba y error; para reflujo inferior al mínimo los perfiles no se cruzan (figura II-5). Aunque este método se desarrolló inicialmente para sistemas no reactivos (Levy et al., 1985, 1986 ; Julka et Doherty, 1990), es también aplicable a sistemas reactivos (Barbosa y Doherty, 1987a ; Espinosa et al., 1996 ; Barbosa y Doherty, 1987b ; Mahajani, 1999a, 1999b ; Melles et al., 2000 ; Okasinski y Doherty, 1998). El método de valores en las fronteras presenta las siguientes limitaciones inherentes:

- La desviación pronunciada del perfil de concentraciones hacia la composición de la alimentación en los platos próximos al plato de alimentación no se tiene en cuenta.
- No existe garantía alguna que el resultado obtenido esté próximo al óptimo.
- Es un método iterativo.
- Es muy sensible a pequeñas variaciones del compuesto minoritario fijado.
- Su aplicación está limitada a situaciones donde el número de compuestos sea menor que el número de reacciones de equilibrio independientes más dos.

Lewis et Matheson (1932) propusieron otro método para determinar la relación entre el reflujo y el número de platos, que fue extendido a sistemas reactivos por Daza et al. (2003). El cálculo parte del pie de la columna hasta alcanzar la composición del destilado. Tuvo menos aceptación debido a que hay que indicar a priori el número de platos de la sección de agotamiento.

En la aplicación del método de los valores en las fronteras, se sustituye el heurístico que sitúa la alimentación en el plato que tiene su misma composición por la elección de la composición del compuesto minoritario y entonces, aunque es posible obtener una columna factible, puede que no se halle próxima al óptimo. Puede suceder que para una composición del compuesto minoritario la separación no sea posible, para otra lo sea y para otra también lo sea con un número distinto de platos. En consecuencia se deben de probar diversos valores del compuesto minoritario y el método pasa a ser iterativo. Normalmente, es fácil fijar la pureza de un

compuesto clave de acuerdo con las especificaciones deseadas, pero no ocurre así con la pureza de los compuestos minoritarios. Otro aspecto negativo de fijar la composición de un compuesto minoritario es que ésta puede ser muy baja y ligeras variaciones de la misma pueden llevar a resultados totalmente diferentes. En la práctica, los métodos de síntesis para mezclas multicomponentes no son muy utilizados debido a sus limitaciones. Generalmente, se va directamente a la simulación tomando un reflujo y número de platos en cada sección arbitrarios en base a la intuición y la experiencia. La tabla II-12 compara las ventajas del diseño y de la simulación sin cálculos previos.

Tabla II-12: Comparación del diseño frente la simulación

punto	Diseño	Simulación
1	La pureza de los productos es un dato	El número de platos es un dato
2	La etapa de análisis anterior asegura la factibilidad	No se sabe si las purezas deseadas son factibles
3	El número de platos se obtiene del cálculo	La pureza de los productos se obtiene del cálculo
4	Siempre se llega a una solución	Puede que no se llegue a una solución aunque la separación sea factible, debido a problemas de convergencia
5	Si se implementa en un programa de ordenador, el ingeniero lo puede resolver fácil y rápidamente	El ingeniero debe de hacer varios intentos, como cambiar las inicializaciones, para converger un resultado
6	Se deben proporcionar pocos datos ya que el número de grados de libertad no es muy elevado	Se debe proporcionar un elevado número de datos e inicializaciones
7	Se obtiene un proceso próximo al óptimo en pocos cálculos	Se requiere un gran número de cálculos para tener una separación óptima y aún más si se parte de valores alejados a ella
8	(Ver punto 4)	Las razones por las que no se obtiene una solución no están disponibles (reflujo o número de platos menor que el mínimo)
9	El ingeniero puede tener una información completa del comportamiento del sistema de separación	La optimización lleva al mejor resultado, pero no da una idea del comportamiento del sistema
10	Los cálculos pueden llevarse a cabo por personal no cualificado, requiriéndose especialistas sólo para interpretar los resultados finales	El personal para hacer las simulaciones debe de ser cualificado y con intuición y experiencia
11	El diseño conceptual es corto	El diseño conceptual es largo

En la etapa de análisis se estudian las corrientes que entran y salen de las columnas; en la etapa de síntesis, el interés recae sobre las corrientes internas de las columnas y el número de platos. En la etapa de concepción se toman en consideración todas las variables al mismo tiempo teniendo en consideración todo el conjunto: corrientes entrantes, salientes y del interior de las columnas y todos los parámetros estructurales ignorados en las etapas anteriores, e.g. consumo energético, diámetro de columna, tipos de relleno o platos. Con el fin de poder considerar todas las variables conjuntamente, se van a reducir a una escala común que es el coste. En esta etapa de concepción se determinan los valores óptimos de los parámetros que permiten alcanzar las especificaciones deseadas con un coste mínimo.

La resolución es iterativa y se pueden introducir diversos tipos de modelos a diferentes niveles de complejidad. Para determinar el valor óptimo de las variables, Ciric y Gu (1994) han propuesto un problema de tipo MINLP (Mixed Integer Non Linear Programming) que se resuelve al minimizar el coste anual de producción operando sobre variables enteras (número de platos teóricos, posición de la alimentación,...) y sobre variables continuas (reflujo, retención líquida en los platos, servicios fríos y calientes,...). Uno de los requerimientos principales es el proporcionar una inicialización pertinente de las variables, que no siempre es fácil de estimar. El resultado final obtenido es un valor óptimo, pero no proporciona ninguna información sobre el comportamiento del sistema. Frey y Stichlmair (2000) proponen realizar un análisis previo para proporcionar una inicialización coherente. Debido a la creciente potencia de cálculo de los ordenadores, los métodos estocásticos o aleatorios son utilizados para proponer valores de las variables. Los algoritmos genéticos permiten reducir el tiempo de cálculo, pero no está muy clara la mejor forma de concebir cada nueva generación a partir de los valores anteriores. Sea cual sea la estrategia utilizada, una de las principales dificultades es la de proponer una función coste. Los costes están en continuo cambio; cada vez que el precio del acero o de la energía cambian, la función coste cambia y en consecuencia el óptimo también. Valores subjetivos, como el tiempo de amortización, también modifican la función coste y la posición exacta del óptimo. En un primer momento, el objetivo de la etapa de concepción no es dar un valor exacto del coste del sistema, sino permitir comparar entre diversas alternativas y modos de operación.

El método propuesto; el análisis.

Como se ha mencionado en el apartado anterior en la etapa de análisis, el análisis estático está limitado por el número de compuestos y no permite realizar fácilmente análisis de sensibilidad de la influencia de un caudal sobre las demás corrientes del sistema. De aquí la necesidad de utilizar otro método sin estas limitaciones inherentes: el análisis infinito/infinito. A

diferencia del análisis estático, el análisis infinito/infinito añade la hipótesis de número de platos infinito. Por consiguiente, las hipótesis las cuales dan nombre al análisis infinito/infinito son caudal de reflujo infinito y número de platos infinito. La hipótesis de número de platos infinito fija dos grados de libertad, e.g. número de platos y posición del plato de alimentación. Como consecuencia de los infinitos platos, el perfil de composiciones de la columna debe alcanzar una composición que no cambie de plato a plato, es decir, debe de contener un punto de pinzamiento. Una columna de reflujo infinito pero número de platos finito no puede alcanzar ningún punto de pinzamiento (Petlyuk, 2004). De acuerdo con las hipótesis de reflujo infinito y número de platos infinito, los puntos de pinzamiento corresponden a compuestos puros o azeótropos; ésto hace que la composición de cabeza o de pie quede fijada. Otra posibilidad es que el punto de pinzamiento esté contenido en el perfil, quedando fijadas varias composiciones de destilado y residuo. En la tabla II-7 se muestra que el número de grados de libertad para el análisis infinito/infinito de una columna de una sola alimentación fijada es de dos, e.g. presión y caudal de destilado. Estas dos variables son válidas sea cual sea el número de compuestos en la mezcla. Las condiciones para que una columna sea factible son:

- La existencia de un perfil de composiciones desde el destilado al residuo (el perfil de columna es una sección de una curva de residuo)
- El perfil de composiciones de la columna contiene un punto singular.
- Se satisfacen los balances de materia (composiciones de destilado-alimento-residuo alineadas)

Cabe remarcar que la composición de la alimentación no debe de estar obligatoriamente sobre el perfil de composición y hasta puede estar en una región de destilación distinta a la de destilado y residuo (figura II-6) (Balashov et al, 1970 ; Laroche et al, 1992). Los perfiles de una columna de relleno bajo las hipótesis de reflujo infinito se corresponden con las curvas de residuo. En el análisis estático, si se fija la composición del destilado o del residuo y se cambia el caudal de destilado, las composiciones de destilado o residuo no caen sobre la misma curva de residuo (figura II-6a). Utilizando el análisis infinito/infinito, dado que todas las curvas parten de y convergen en los nodos, se asegura siempre la presencia de un perfil de composiciones factible cuando la composición del destilado y residuo se hallan en la misma región de destilación y se puede hacer un estudio de sensibilidad del caudal de destilado (figura II6-b), lo cual es imposible con el análisis estático. Otra propiedad importante del análisis infinito/infinito es que las separaciones factibles no dependen de la forma de las curvas de residuo; por ejemplo, si el

destilado se fija sobre un nodo inestable común para todo el mapa de curvas de residuo (figura II-6b), se puede incrementar el caudal de destilado para cualquier composición arbitraria de la alimentación, hasta que el residuo sea una mezcla binaria libre de compuesto ligero (límite del mapa) y todas las composiciones de residuo obtenidas son factibles.

Los trabajos de Petlyuk y Avet'yan (1971, 1972) condujeron al análisis infinito/infinito (Petlyuk et al, 1977 ; Petlyuk, 1979 ; Petlyuk et Serafimov, 1983), que permaneció desconocido fuera de los países de la URSS. El potencial del análisis infinito/infinito para proponer secuencias de columnas de destilación fue mostrado por Doherty et Caldarola (1985). Bekiaris et Morari (1993) reinventaron el análisis infinito/infinito como una herramienta capaz de predecir el comportamiento de los procesos de destilación utilizando únicamente el mapa de curvas de residuo. El análisis se ha extendido a sistemas heterogéneos (Bekiaris et Morari, 1996 ; Bekiaris et al. 2000) y a problemas con múltiples soluciones (Güttinger et Morari, 1999a,b). El potencial de dicho análisis para buscar y clasificar los esquemas de separación factibles bajo diversas condiciones de trabajo ha sido estudiado por Ulrich (2003), dificultades en el control (Ulrich et Morari, 2002) y bajo su inspiración se han desarrollado métodos útiles para el control de columnas de destilación (Bonanomi and Morari, 2002; Dorn and Morari, 2002a, 2002b). El análisis infinito/infinito es muy robusto, fácil de utilizar y ha alcanzado un alto grado de madurez gracias a los estudios llevados a cabo en la ETH de Zurich (Ulrich, 2002). Es una herramienta que permite predecir la factibilidad de un perfil de columna de destilación y que permite efectuar el análisis de sensibilidad de los caudales sobre las composiciones de las corrientes de salida de la columna.

Cuando se considera un sistema de columnas, la manipulación de un caudal de una corriente puede afectar a varias corrientes del sistema, principalmente cuando existen recirculaciones. En consecuencia se debe de tratar el sistema como un conjunto indivisible. Si se fijan las presiones, cada columna aporta un grado de libertad que se traduce en un caudal de una corriente independiente de las demás. Hay una única combinación de caudales que maximiza los caudales de productos puros y minimiza los caudales de las corrientes de recirculación y el número de columnas. El análisis infinito/infinito permite estudiar la influencia de los caudales sin necesidad de indicar ningún diseño de columna ya que se basa sólo en el mapa de curvas de residuo y los balances de materia que engloba cada columna y unidad de proceso. Permite predecir las regiones de composiciones no factibles, los valores límite inferiores de los caudales de recirculación, las regiones de multiplicidad, las discontinuidades, las dificultades en el control, aporta recomendaciones sobre las condiciones operatorias y las combinaciones entre los perfiles de las columnas.

El método propuesto; la síntesis. Método del valor de la alimentación.

El objetivo principal de la síntesis es la determinación del número de platos para alcanzar un objetivo de separación expresado por una pureza del compuesto clave. Se determinan también otros parámetros: el reflujo mínimo, el número mínimo de platos, la relación entre el reflujo y el número de platos y el perfil de composiciones dentro de la columna. Los métodos de síntesis disponibles en la literatura requieren valores de datos que se desconocen. En efecto, la variable conocida es la pureza deseada del compuesto clave, pero, en general, no se conoce la pureza de los compuestos minoritarios que es, sin embargo, requerida. Igualmente, el número de platos es una magnitud que se quiere determinar a través de la etapa de síntesis, tener que darla como dato conocido es un contrasentido (tabla II-13).

Las composiciones y caudales de las corrientes de salida de las columnas obtenidos en la etapa de análisis se usan en la etapa de síntesis siguiendo la filosofía de la metodología de complejidad creciente. Conociendo la composición del plato de alimentación y las composiciones y caudales de la alimentación, residuo y destilado fijados por la etapa de análisis, se puede resolver un sistema compuesto por los balances de materia y las ecuaciones de los equilibrios termodinámicos, tomando como origen de cálculo el plato de alimentación y desplazándonos en dirección a la cabeza de columna y en dirección al pie de columna (figura II-7). La secuencia de cálculos cesa cuando el compuesto clave alcanza la pureza deseada.

Si se toma como plato de alimentación óptimo el que minimiza la entropía e irreversibilidad, se puede tomar el heurístico de que el plato de alimentación sea aquel cuya composición coincida con la del alimento. Si la columna es reactiva instantáneamente equilibrada, el plato de alimentación debe corresponder a la composición de la alimentación en el equilibrio químico. Dicho punto de alimentación es el que produce la menor perturbación del perfil de composiciones de la columna. La hipótesis de minimizar la entropía toma en consideración los aspectos energéticos, pero no el número de platos necesarios. El número de platos es mínimo cuando la diferencia entre la composición del líquido y del vapor en equilibrio es máxima, se puede proponer una composición de la alimentación óptima, según este punto de vista, utilizando los mapas de facilidad de separación que son una aportación original de la presente tesis. Las hipótesis utilizadas en el método de síntesis propuesto son análogas a las del método de McCabe-Thiele:

- Estado estacionario.
- Caudal de vapor constante.
- Todos los platos están en equilibrio termodinámico.
- Composición del plato de alimentación en su valor óptimo.

Los detalles de cálculo con las respectivas ecuaciones se muestran con detalle en la tesis. En el presente resumen-traducción al español nos limitaremos a indicar brevemente cómo se calcula el reflujo mínimo y número de platos mínimo. Para cada valor de reflujo se calcula un número de platos de enriquecimiento y de agotamiento. Para reflujo próximo al mínimo, pequeñas variaciones del mismo conllevan grandes variaciones del número de platos. Para reflujo elevado, grandes variaciones de reflujo conllevan pequeñas variaciones del número de platos. Los valores de la zona intermedia en forma de codo se utilizan para ajustar la siguiente ecuación, que incluye las dos secciones de columna:

$$N = N^s + N^r = N_{\min}^s \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^s} + 1 \right) + N_{\min}^r \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^r} + 1 \right) \quad (II.28)$$

El número total de platos (N) es igual a la suma del número de platos de cada sección. El número de platos de cada sección depende principalmente de su número de platos mínimo, de su reflujo mínimo y del reflujo (r). Se dice que la columna está equilibrada cuando el reflujo mínimo de ambas secciones es el mismo. El reflujo mínimo de la columna corresponde al de la sección con un reflujo mínimo mayor. El número de platos de la columna es igual a la suma del número mínimo de platos de cada sección.

Las ventajas principales del método propuesto son las siguientes:

- Permite calcular el reflujo, el número de platos y el perfil de composiciones.
- El procedimiento no es iterativo, es rápido, es simple y es robusto, no es sensible a pequeñas variaciones de los compuestos minoritarios.
- Es capaz de resolver sistemas de compuestos no ideales y es válido para cualquier número de compuestos.
- Permite resolver columnas de destilación reactiva.
- El perfil de composiciones de la columna está próximo al óptimo, debido a que se parte de una composición del plato de alimento óptima.
- No requiere datos no conocidos, e.g. composiciones de compuestos minoritarios o número de platos.
- Las composiciones de los productos se definen con desigualdades (pureza del producto superior a un valor deseado) sin ninguna composición de producto fijada.

- La resolución numérica no precisa soporte gráfico, éste puede hacerse sólo con fines ilustrativos.

El método propuesto; la concepción. Adaptada a la metodología de complejidad creciente.

Como ya se ha indicado, en la concepción se deben traducir todas las variables del sistema a unidades monetarias. El objetivo es encontrar la combinación de variables que hace mínimo el coste total del sistema, por consiguiente no es factible realizar una optimización columna a columna ya que existe una interrelación entre ellas. Lógicamente, se obtendrán sistemas de ecuaciones de resolución muy compleja. Siguiendo la idea de metodología de complejidad creciente, el siguiente paso sería el de optimizar las variables que se han tenido en cuenta en los modelos de las etapas anteriores de análisis y síntesis; en nuestro caso serían la presión (P), el reflujo (r), el número de platos (N), el caudal de destilado (D) o de residuo (B) y la posición del plato de alimentación. En la síntesis se ha considerado la alimentación en el plato óptimo, por lo que se descarta esta variable en la concepción propuesta dejándola para un estudio posterior más preciso. La pureza de los productos se fija por las exigencias comerciales y no es una variable a optimizar. Los aspectos hidrodinámicos (inundación, lloro, arrastre) no se toman en consideración en el modelo de equilibrio físico y químico que utilizamos y su estudio debe de efectuarse más detalladamente utilizando MINLP. Actualmente colaboramos con Jean Michel Renneume de la Universidad de Pau y de los Países del Adour para acoplar el método propuesto en la presente tesis con unos cálculos más detallados tomando en consideración el modelo de no equilibrio físico y químico donde utilizamos una optimización con MINLP (Gomez, 2005).

En el apartado II.4.4 se detalla como se determina una función coste dependiente únicamente de las variables tomadas en consideración en las etapas de análisis y síntesis. La estrategia seguida ha sido encontrar una relación de todas las demás variables respecto a las variables consideradas. Por ejemplo, en lugar de especificar el diámetro de columna se considera que es proporcional al caudal de vapor que asciende, que a su vez es proporcional al caudal de destilado y al reflujo que son dos de las variables consideradas. Más que un valor exacto de coste, el objetivo de esta primera optimización propuesta es la de poder decidir qué configuración o valor de variable de operación es la mejor. Para la comparación hay que obtener una función coste que con diversas simplificaciones se pueda considerar proporcional a la función coste real. La deducción se expone con detalle en la tesis y en el presente resumen en español nos limitaremos a la función obtenida:

$$C' = (K \cdot D \cdot (r + 1)) + (P \cdot N \cdot D \cdot (r + 1)) \quad (II.61)$$

(K es una constante de proporcionalidad).

Las principales simplificaciones efectuadas son:

- Caudal de vapor constante en toda la columna, el calor aportado al calderín es retirado en el condensador.
- Coste de capital proporcional al peso en acero de la columna.
- El grueso de la pared de las columnas es suficiente para soportar la acción de la presión, pero suficientemente pequeño como para considerar la simplificación $t^2 \lll 2t$ (t = espesor de la pared).
- En el óptimo, los costes de operación igualan a los de capital.

El proceso de resolución para la concepción se presenta en detalle en el apartado II.5.3 y se esquematiza en la figura II-10. Las anteriores etapas de análisis y síntesis también se muestran en detalle en el apartado II.5, pero a efectos de brevedad no se plasman en el presente resumen.

CAPÍTULO III:

Determinación de equilibrios líquido-vapor y análisis termodinámico

Dispositivo experimental y calibrado.

La tesis incluye el estudio experimental de los equilibrios líquido-vapor para la mezcla objeto de estudio. Se presenta el esquema del dispositivo experimental (figura III-1) y se detalla su funcionamiento. Al tratarse de aparatos comerciales con manuales de instrucciones disponibles, en el presente resumen nos limitaremos a las referencias de modelo: Labodest marca Fischer (modelo D-53340 Type 0413-0120-00 Basic Unit) y cromatógrafo de gases HP 5890 Series II con una columna Supelco (PTE-5 2-4159). Las condiciones de análisis fueron optimizadas en la presente tesis con el fin de poder realizar el análisis inmediatamente después de la toma de la muestra. En el cromatógrafo de gases se inyecta la muestra de 1 microlitro automáticamente a velocidad rápida, trabajando con el horno a 90 °C y a las presiones siguientes: inlet A = 0,69 ; canal C = 1,03 (hidrogeno) ; canal E = 1,22 (helio). La figura III-2 muestra como en unos 6 minutos se realiza el análisis con una buena separación de los picos. En el anexo 1 se demuestra que la respuesta es lineal en todo el rango de concentraciones de trabajo al representar la relación de áreas frente a la relación másica para los sistemas binarios.

Resultados experimentales de los equilibrios líquido-vapor binarios.

Las figuras III-3 a la III-21 muestran los diagramas de equilibrio líquido-vapor xy y Txy obtenidos experimentalmente y su comparación con los datos existentes en la literatura de otros autores. Las mezclas binarias que presentan comportamiento ideal en los diagramas de equilibrio líquido-vapor son las de compuestos químicamente similares, o sea, las mezclas alcohol-alcohol y acetato-acetato. Por el contrario, las mezclas alcohol-acetato presentan desviaciones de la idealidad que producen azeótropos y zonas de pinzamiento. La aparición de los azeótropos no sólo depende de que los compuestos no sean químicamente afines sino también de la diferencia entre las respectivas temperaturas de ebullición. Cuando las temperaturas de ebullición de los compuestos puros de la mezcla binaria difieren más de 30 °C, es poco frecuente hallar azeótropos. Los azeótropos obtenidos experimentalmente concuerdan con los datos existentes en la literatura. La figura III.12 muestra la sensibilidad de la composición del azeótropo MeAc/MeOH con la presión a partir de datos disponibles en la literatura.

En líneas generales, las curvas de equilibrio xy de los datos experimentales obtenidos presentan la misma forma y tendencia que los datos de otros autores pero con unos valores de equilibrio más favorables a la separación. Si se corrigieran los diversos datos existentes en la literatura por una adecuada eficiencia de Murphree, las curvas de equilibrio xy serían muy coincidentes. Aunque no existe ningún método para cuantificar el error de los datos experimentales, se observa que los puntos experimentales de todos los autores se hallan entre la curva experimental obtenida y la calculada con una eficiencia de Murphree de un 80% respecto la obtenida. Por lo tanto, tomando el valor medio se podría decir que el error a tener en cuenta sería aproximadamente del 10%. Esta observación se puede utilizar como guía, pero hay que ser consciente de que puede no cumplirse en algunos casos. La mezcla EtAc/EtOH es la que presenta resultados más dispares, la composición azeotrópica obtenida concuerda con la de la mayoría de autores, pero algunos autores como Murti et Van Winkle (1958) presentan diferencias en la composición de 0,1. Como curiosidad, en el caso de la mezcla binaria EtOH/EtAc, el simulador de plantas químicas Aspen Plus en su base de datos toma por defecto precisamente valores que se desvían enormemente de todos los autores. Sirva como ejemplo de la importancia de unos datos experimentales correctos como base de todos los cálculos y la precaución con la que deben de tomarse los resultados finales del cálculo del diseño.

La motivación para repetir los equilibrios líquido-vapor ya existentes en la literatura, no fue la de considerar de que por el hecho de disponer de un ebulómetro más moderno, que permite obtener un elevado número de puntos, nuestros resultados fuesen mejores que los disponibles en la literatura (aunque pudiera suceder así), sino que al realizar todos los experimentos en el mismo ebulómetro es previsible que los datos sean más coherentes entre los distintos sistemas binarios cuando se deba proceder a cálculos más precisos con la mezcla cuaternaria. La ventaja de la utilización de los datos de equilibrio propuestos por DECHEMA a partir de la literatura es la de que son los más estándar y facilita la comparación con otros autores que hicieran un estudio sobre el mismo sistema. En la tesis se comparan las predicciones del método de contribución de grupos UNIFAC con los datos experimentales. Dichos métodos de predicción son útiles cuando no se dispone de datos experimentales. En la tesis se utilizan los datos experimentales para verificar la capacidad de predicción del método UNIFAC la cual resulta extremadamente satisfactoria para el sistema objeto de estudio (figuras III.38 a III.49).

Consistencia termodinámica.

Unos buenos puntos experimentales deben de seguir una tendencia regular, especialmente en la continuidad de los tramos de curva efectuados en días diferentes. La consistencia

termodinámica es un criterio ampliamente aceptado en la literatura para decidir cuándo unos datos de equilibrio líquido-vapor son aceptables. Existen diversos tests de consistencia termodinámica con simplificaciones y procedimientos de cálculo aplicados a la ecuación de Gibbs-Duhem; en la presente tesis se han utilizado los de Redlich-Kister (1948), Herrington (1947) y Wisniak (1993) (tabla III.1 y III.3). El test de Redlich-Kister (1948) indica que un sistema es termodinámicamente consistente cuando, al representar el logaritmo del cociente de los coeficientes de actividad (γ), el área de la zona positiva coincide con la de la zona negativa y, por tanto, su suma es cero (figuras III.22 a III.27). El valor del coeficiente de actividad cuantifica en qué medida se aleja el líquido del comportamiento ideal. Algunas simplificaciones utilizadas son las de que los volúmenes y calores de mezcla son despreciables. Dado que para los sistemas isobáricos no se cumplen dichas simplificaciones, el criterio se relaja estableciendo un margen de error, y se considera que los puntos experimentales son termodinámicamente consistentes si el resultado del test (suma de las áreas positiva y negativa) es menor a dicho margen de error. El que unos puntos experimentales no cumplan el test de consistencia termodinámica no implica que dichos puntos sean erróneos, simplemente puede ser debido a que la ecuación de estado de la fase vapor no sea la adecuada para ajustar los datos experimentales o a que los volúmenes y calores de mezcla sean significativos. Si se confía en unos datos experimentales, estos se pueden utilizar para determinar qué modelo es el más adecuado para describirlos. La tabla III-1 muestra que la ecuación de gases ideales puede ser suficiente para describir el sistema.

Un aspecto a destacar es el de que los sistemas de comportamiento más ideal presentan una mayor sensibilidad en el test. El caso de la mezcla binaria MeAc/EtAc es muy ilustrativo sobre la idea de que no cumplir el test no significa que los datos experimentales sean incorrectos. Dicha mezcla binaria se determinó con el mismo dispositivo experimental y la misma meticulosidad con que se realizaron los demás experimentos, pero no cumplía el test de consistencia termodinámica de Redlich Kister, que indica que el error debe ser menor del 10%: se obtuvo un 24,86 %. Si se tomaban los datos de concentración obtenidos hasta el quinto decimal (tabla III.2), el test ya se cumplía con un valor del error de sólo el 0,67%. Evidentemente, tan buenos se pueden considerar los datos experimentales con los cinco decimales como redondeados al cuarto decimal. Se observa que cuando la fase líquida es ideal, más probable es que no se cumpla el test de consistencia termodinámica. Este hecho se hace patente también en los test de Herrington y Wisniak, que no se satisfacen para los sistemas MeOH/EtOH y MeAc/EtAc; en el caso del test de Wisniak, el sistema MeAc/MeOH tampoco satisface el test (tabla III-3).

En un sistema binario con comportamiento ideal de la fase líquida, los coeficientes de actividad toman, por definición, el valor unidad. Para un compuesto puro, su coeficiente de actividad también vale uno y esto se refleja en los gráficos que lo representan frente a la composición (figura III.28 a III.33). Un valor del coeficiente de actividad del compuesto puro distinto de la unidad puede deberse a que la presión de vapor considerada no es correcta. En los resultados de la tesis no se observan desviaciones de esta tendencia, pero como comprobación se determinaron experimentalmente las presiones de vapor para el EtOH y el EtAc (figuras III.34 y III.35). Los valores obtenidos concuerdan bien con los datos del DECHEMA para el EtOH y para el EtAc prácticamente se solapan. Se realizó un ajuste multilineal para determinar los parámetros de Antoine (tablas III-4, III-5).

Los modelos termodinámicos para los equilibrios binarios líquido-vapor.

Con los datos experimentales se ajustan los parámetros de regresión con diversos modelos de actividad de la fase líquida (Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC). Cada modelo se ajusta mejor o peor dependiendo del sistema binario, pero se puede considerar que el modelo de Wilson y el modelo NRTL son, en promedio, los que dan mejor ajuste (figuras III.33 y III.34 y tabla III-6). El modelo NRTL es el escogido ya que permite tener en cuenta los equilibrios líquido-líquido y, además, los resultados podrán ser utilizados en una prevista continuación del estudio que tendrá en cuenta la posible presencia de agua y la separación de fases con el EtAc. Las figuras III.38 a III.49 muestran el modelo NRTL junto con los datos experimentales obtenidos. En conclusión, se ha tomado el modelo de actividad de la fase líquida NRTL, la ecuación de gases ideales para la fase vapor con los datos de DECHEMA (tabla III.7 y III.8) y los parámetros por defecto en el simulador ProSim Plus.

La reacción de transesterificación del acetato de metilo con etanol.

No se efectuó el estudio de la reacción química de transesterificación ya que se dispone de dicho estudio en la tesis de España (1995). Algunas de las conclusiones que obtuvo son las siguientes:

- Los sitios ácidos del catalizador son independientes del tamaño de partícula.
- No se observa el efecto de la difusión externa (verificado por agitaciones de 500 a 1000 rpm)
- Hay una débil adsorción de los compuestos sobre los sitios ácidos.
- No se observa el efecto de difusión interna dentro el catalizador.
- Se necesita una pequeña cantidad de catalizador y la cinética de la reacción aumenta de forma lineal respecto a la concentración de catalizador (Farkas, 1949).

- La cinética está controlada por la reacción. Los mecanismos y los órdenes de reacción son los mismos que para la catálisis homogénea.
- La reacción se halla poco desplazada hacia la formación de productos.
- La presencia de inertes, e.g. ortoxileno, no tiene efecto alguno sobre la constante de equilibrio químico y su influencia es principalmente debida a la dilución que conlleva.
- La reacción no presenta efectos térmicos apreciables y la dependencia de la constante de equilibrio respecto a la temperatura es también muy débil.
- El valor de la constante de equilibrio químico es de 0,63 +/- 0,01 (de 50 a 80 °C) (España, 1995) y 0,617 (a 44,5 °C) (Pol'Schicova et al, 1974). No es una conclusión de Paco

Curvas de residuo reactivas para el sistema estudiado.

A partir de los datos de equilibrio líquido-vapor y de la constante de equilibrio químico se determinan las curvas de residuo reactivas introducidas en el capítulo II (figure III.50 y III.51). La reacción permite superar los azeótropos formados por compuestos que reaccionan entre ellos (EtOH/MeAc y MeOH/EtAc) pero quedan los azeótropos MeAc/MeOH y EtAc/EtOH que forman una frontera de destilación que divide el mapa de curvas de residuo en dos regiones de destilación.

El azeótropo MeOH/MeAc es el nodo inestable de todo el mapa de destilación, todas las curvas de residuo parten de dicho nodo inestable. El azeótropo EtOH/EtAc es el punto de silla que forma la frontera de destilación. El EtOH es el nodo estable de una región y el acetato de etilo es el nodo estable de la otra región. El MeAc y el MeOH son puntos de silla. No hay ninguna curva de residuo que una los productos: el MeOH con el EtAc.

Si se representan en un mismo mapa de composiciones las curvas de residuo y las temperaturas de ebullición (figura III.52), se verifica que los nodos estables (EtOH y EtAc) son los puntos más calientes (en rojo) y el nodo inestable (azeótropo MeAc/MeOH) es el punto más frío (en azul). Las temperaturas aumentan monotónicamente a lo largo de las curvas de residuo. A partir de las temperaturas se pueden determinar los puntos singulares, pero no es posible entrever el camino seguido por la frontera de destilación.

Las zonas de pinzamiento donde la composición del vapor es muy próxima a la del líquido, o las zonas donde la separación es más fácil no se identifican directamente a partir del mapa de curvas de residuo, por lo que no puede saberse si el perfil propuesto es aconsejable. En la presente tesis se propone un nuevo tipo de gráfico para evitar esta limitación, mediante la

representación conjunta de las curvas de residuo con la facilidad de separación. La facilidad para separar una mezcla de composición fijada está relacionada con el módulo del vector de composición líquido-vapor: $\sqrt{\sum (y_i - x_i)^2}$. El programa Simulis es muy útil para determinar dichos módulos y entrever las curvas de residuo que maximizan la fuerza motriz de separación (figura III.53).

En azul se representan las zonas de pinzamiento, las cuales se hallan alrededor de los puntos singulares. La zona de pinzamiento no se distribuye concéntricamente alrededor de los puntos singulares si no que presenta asimetrías como puede observarse, por ejemplo, en el punto singular del metanol: es claramente más difícil enriquecer en metanol de 0,7 a 0,9 molar para una mezcla MeOH/EtOH que para una mezcla MeOH/MeAc, para la cual la zona de pinzamiento engloba el MeAc. La zona donde la separación es más fácil, puede encontrarse tanto en la parte interna de una región de destilación como sobre una de las aristas. Para la destilación reactiva se debe de tener también en consideración la velocidad de la reacción química. Las aristas del mapa de curvas de residuo no son reactivas y la zona más reactiva estará siempre en el interior del gráfico (figura III.54).

CAPÍTULO IV:

Análisis preliminar de alternativas para la revalorización del acetato de metilo producido en la industria del PVA

El objetivo de esta parte de la tesis es la de analizar los diversos procesos candidatos para revalorizar el residuo producido por la industria del PVA. Los distintos procesos se comparan en base a las hipótesis del análisis infinito/infinito para simplificar los cálculos y, así, evaluar, clasificar y descartar las peores opciones rápidamente y con facilidad. .

Las alternativas que se tomaron en consideración son:

- Romper el azeótropo para obtener metanol y acetato de metilo.
- Hidrólisis para obtener metanol y ácido acético.
- Transesterificación con etanol para obtener metanol y acetato de etilo.

La reacción química se debe combinar con un sistema de separación para romper los azeótropos que subsisten tras la reacción. Los sistemas considerados para romper los azeótropos son los siguientes:

- Destilación extractiva.
- Destilación azeotrópica heterogénea.
- Sistema de cambio de presiones.
- Pervaporación.

Esta metodología se basa en las indicaciones de Doherty y Calderola (1985) y Ulrich (2002) para establecer los balances de materia sobre el mapa de curvas de residuo, completadas por las restricciones del análisis infinito/infinito. Para cada proceso que permite romper el azeótropo, se supone que por la cabeza y el pie de las columnas se recogen compuestos puros o azeótropos con un número de columnas mínimo.

Procesos sin reacción química.

La destilación extractiva de la mezcla binaria MeOH/MeAc

El método más utilizado en la industria para romper azeótropos es la destilación extractiva. La destilación extractiva utiliza un compuesto de alta temperatura de ebullición llamado agente extractor con mayor afinidad química por uno de los compuestos, lo que se traduce en una atracción de las curvas de residuo a su arista. Normalmente se requiere un gran caudal de agente extractor, pero su consumo energético no es muy elevado ya que se recoge por el pie de columna sin haberse evaporado totalmente. Si se utiliza agua como agente extractor, sería el metanol el compuesto arrastrado hacia el pie. Si se utiliza acetato de butilo como agente extractor, sería el acetato de metilo el arrastrado. La capacidad de separación depende del agente extractor seleccionado.

El esquema del proceso y el mapa de curvas de residuo para la destilación extractiva se muestran en la figura IV-1. El alimento crudo (Fc) y el agente extractor (BuAc) forman la alimentación de la primera columna indicada como F1. La primera columna permite recuperar el MeAc y el BuAc por el pie de la columna (B1) y una mezcla de tres compuestos por cabeza de columna (D1). El residuo (B1) y el destilado (D1) están sobre la misma curva de residuo, de acuerdo con la hipótesis de reflujo infinito. Esta columna es un poco particular con respecto a las otras columnas que se verán, en la medida de que no contiene ningún punto singular, a pesar de que por las hipótesis de número de platos y reflujo infinito, el perfil debería contener un punto singular. Pero, por la definición de la destilación extractiva, la función del agente extractor es la de arrastrar consigo uno de los compuestos y no la de recoger el agente extractor puro. Por esta razón no se toma en consideración la hipótesis de platos infinitos para esta columna en particular. Los balances de materia se muestran en la tabla IV-1. El número de grados de libertad es igual a cuatro, e.g. D1, D2, D3, D4 (para una alimentación y las presiones de columna fijadas y bajo la hipótesis de columnas operando a reflujo infinito).

La figura IV-2 y la tabla IV-2 muestran una configuración alternativa en la que el MeOH se recupera por el pie de la tercera columna. En principio, esta segunda configuración parece menos rentable porque la corriente de destilado recirculado es mayor.

La destilación heteroazeotrópica de la mezcla binaria MeOH/MeAc.

La destilación heteroazeotrópica utiliza un compuesto de baja temperatura de ebullición llamado “entrainer” que forma un azeótropo en una región de inmiscibilidad el cual corresponde al nodo inestable del mapa de curvas de residuo. En el decantador se separan dos

fases, la fase rica en “entrainer” se utiliza como reflujo y la fase rica en producto se alimenta a un stripper lateral para purificarla y recuperar el “entrainer” (figura IV-3 y tabla IV-3). Con la mayoría de hidrocarburos no polares se puede obtener una buena separación de fases para el compuesto polar MeOH. Si se escoge pentano como entrainer, la columna se debe presurizar (7 atm) para permitir condensar el destilado con un fluido refrigerante a temperatura ambiente.

La aplicación del análisis infinito/infinito no es evidente para este tipo de sistemas. Se debe dividir el proceso en dos subsistemas: (1) la primera columna más el decantador y (2) el stripper lateral (figura IV-4). Las corrientes que entran y salen de cada subsistema son finitas mientras que las corrientes en el interior de cada subsistema tienen caudales infinitos. En el primer subsistema, la corriente de vapor que entra en el condensador tiene un caudal infinito y entonces debe devolverse a la columna un reflujo infinito de las dos fases y no sólo de la fase rica en “entrainer”, se debe añadir una nueva corriente a la columna. La corriente de destilado del stripper y la corriente de fase rica en producto que alimenta el stripper tienen caudales finitos, por lo que en el segundo subsistema se debe añadir una nueva corriente entre el destilado recirculado y la alimentación al stripper, para tener un reflujo infinito dentro el stripper. El análisis del proceso debe tener en cuenta la columna y el stripper (figura IV-4). En la resolución, se recomienda hacer las simplificaciones siguientes: (1) no se pierde “entrainer” por las corrientes de salida y (2) toda la fase rica en “entrainer” se devuelve a la primera columna como reflujo. Hay dos grados de libertad, e.g. B1 y D2, pero la pureza de los productos depende sólo de B1. D2 presenta un caudal mínimo y su valor óptimo se debe ajustar en función de criterios de rendimiento del sistema. Los caudales de reflujo en la destilación azeotrópica heterogénea no son grados de libertad ya que vienen fijados por la separación de fases en el decantador.

La destilación por cambio de presión para la mezcla binaria MeOH/MeAc.

Cuando la composición azeotrópica es muy sensible a los cambios de presión, el mejor método para romper el azeótropo es trabajar a presiones distintas en dos columnas (figura IV-5 y tabla IV-4). Utilizando dicha sensibilidad a la presión no se requiere añadir un nuevo compuesto para romper el azeótropo. Debido a la presión elevada en la primera columna, la composición azeotrópica del destilado es más rica en MeOH que el azeótropo a presión atmosférica; el acetato de metilo en exceso se recoge por el pie de la primera columna. El destilado de la primera columna se alimenta a una segunda columna a presión atmosférica donde la composición azeotrópica del destilado es menos rica en metanol. El metanol en exceso se recoge por el pie de la segunda columna. La corriente de composición azeotrópica a

presión atmosférica del destilado de la segunda columna se recicla a la primera columna. Cuanto mayor es la diferencia entre las composiciones azeotrópicas de los dos destilados, menor es el caudal de la corriente de destilado reciclado de la segunda columna. Desgraciadamente, la mayoría de azeótropos no son suficientemente sensibles a los cambios de presión para que esta alternativa sea siempre viable. El proceso presenta cuatro grados de libertad pero la hipótesis de reflujo infinito los reduce a dos, e.g. B1 y D2.

La separación del azeótropo por pervaporación para la mezcla binaria MeOH/MeAc.

La pervaporación es una técnica utilizada para separar azeótropos que contienen agua u otros compuestos polares (MeOH) de una mezcla de compuestos orgánicos menos polares que se difunden con mayor dificultad en una membrana. Industrialmente se utiliza para la producción de etanol puro (sin agua). Parece, pues, una técnica también a considerar en nuestro caso (figura IV-6 y tabla IV-5). El proceso presenta dos grados de libertad, e.g. B1 y B2. Las composiciones y los caudales de las corrientes F1 y F2 se obtienen a partir del balance de materia y dependen de las características de la membrana (Steinigeweg y Gmehling, 2004).

Procesos clásicos de reactor y columnas.

La hidrólisis de la mezcla binaria MeOH/MeAc.

La hidrólisis del acetato de metilo produce un caudal de metanol mayor que el obtenido por simple ruptura del azeótropo. Esta reacción es la más utilizada en la industria del PVA (figura IV-7, IV-8 y tabla IV-6). El proceso se compone de un reactor seguido de un tren de columnas para separar los productos y recircular los reactivos. Se considera que el reactor alcanza el equilibrio químico. El sistema tiene tres grados de libertad, e.g. D1, B2 y B3. Las figuras IV-9 a IV-12 junto con las tablas IV-7 y IV-8 muestran otras dos posibles alternativas, pero de mayor consumo que la primera, ya que el caudal recirculado pasa por el interior de un número mayor de columnas.

Transesterificación con etanol.

La transesterificación, al igual que la hidrólisis, produce MeOH por la reacción, pero además el acetato de etilo obtenido tiene un valor comercial mayor al del ácido acético. El problema reside en que aparecen cuatro azeótropos en el reactor (figura IV-13). Las separaciones S1 y S2 se pueden llevar a cabo en una sola columna, pero las separaciones S3 y S4 deben llevarse a cabo rompiendo los azeótropos con una de las técnicas descritas anteriormente. La figura IV-14 y la tabla IV-9 muestran el proceso en caso de utilizar

destilación extractiva. En vista de la dificultad de las separaciones, se entiende el por qué la industria ha preferido la hidrólisis frente a la transesterificación para el aprovechamiento de la corriente residual de MeAc/MeOH.

Procesos incluyendo una columna de destilación reactiva.

Hidrólisis en una columna de destilación reactiva.

La hidrólisis en una columna de destilación reactiva permite mejorar el proceso de hidrólisis clásico (Popken et al, 2001). El mapa de curvas de residuo está formado por una sola región donde las curvas parten del azeótropo MeOH/MeAc y convergen en el ácido acético (figura IV-15). Hay una curva de residuo que sigue la arista MeOH-H₂O y H₂O-HAc. Pero, como sobre las aristas no se produce la reacción, no parece una alternativa industrialmente factible. Fuchigami (1990) propone una doble alimentación con exceso de agua y reflujo total para disminuir el número de columnas necesarias (figura IV-16).

Transesterificación en una columna de destilación reactiva.

El mapa de curvas de residuo para el sistema reactivo se halla dividido en dos regiones de destilación por una frontera de destilación que evita la unión de los dos productos a obtener mediante una curva de residuo (figura IV.17). La frontera de destilación es muy sensible a la presión y se desplaza hacia la arista EtOH-MeOH cuando la presión aumenta.

La combinación de una columna de destilación reactiva seguida de un tren de columnas para una destilación extractiva (figura IV-18 y IV-19, tabla IV-10) como la que propusieron España (1995) o Jiménez et al. (2001) es más eficiente que el proceso clásico, pero tanto en número de columnas como en consumo no parece que pueda competir económicamente con la hidrólisis. No parece recomendable introducir el agente extractor en la columna en la que se produce la destilación reactiva, ya que se produciría la dilución del medio de reacción por los elevados caudales de agente extractor necesarios. La combinación de la destilación reactiva con la destilación azeotrópica heterogénea (figura IV-20 y IV-21, tabla IV-11) presenta dos grados de libertad, e.g. BR y DS. En este caso, y dado que los caudales de “entrainer” no son muy elevados, se podría introducir éste en la columna reactiva sin diluir demasiado el medio de reacción. Pero el sistema que parece más idóneo para combinar las columnas de destilación reactiva y las utilizadas para romper el azeótropo es el de destilación con cambio de presión. Al no introducir compuestos externos no se diluye la reacción y más bien se puede favorecer con el aumento de temperatura debido a la mayor presión. El proceso de cambio de presión reactivo es una de las aportaciones de la presente tesis (figura IV-22 y IV-23 y tabla IV-12). El sistema esta compuesto de sólo dos columnas y presenta dos grados de libertad, e.g. B1 y

D2. Como resultado de un estudio reciente (Steinigeweg et Gmehling, 2004) se ha propuesto el uso de una membrana de pervaporación en el destilado de la columna de destilación reactiva (figura IV-24 y tabla IV-13).

Evaluación de las alternativas.

En todos los balances de materia de las variantes presentadas se ha utilizado una base de cálculo de 152 kmol/h de azeótropo MeOH/MeAc alimentado (tabla IV-14). A partir de este caudal se puede obtener hasta 100 kmol/h de producto (MeAc, HAc o EtAc). Se considera que el consumo energético de cada alternativa es proporcional a la energía liberada en la condensación de las corrientes de destilado (Ulrich, 2002). Más del 95% del flujo de energía que se aporta al calderín de una columna de destilación se elimina en el condensador (Mix et al, 1978). Para simplificar los cálculos se suponen iguales la energía consumida en el calderín que la liberada en el condensador. Para comparar el impacto sobre el medio ambiente de la energía consumida por cada alternativa y los caudales de productos obtenidos, se considera que las necesidades energéticas de cada alternativa son satisfechas quemando una parte del residuo alimentado. Quemar una parte del alimento no es una buena práctica industrial, pero simplifica la comparación y los cálculos de las emisiones de dióxido de carbono. El calor generado por la combustión es aportado al calderín en su totalidad. Cada quilomol de azeótropo quemado produce 1,298 MJ (CRC Handbook – Lide, 1993) y 2,32 kmols de dióxido de carbono. Esta simplificación sobreestima el calor cedido por la combustión al calderín y el hecho de tomar en consideración únicamente el calor de condensación del destilado subestima las necesidades energéticas. Estas simplificaciones son adecuadas al nivel de precisión necesario en la etapa de análisis.

La mezcla MeOH/MeAc, residuo de la industria del PVA, es un combustible que puede incinerarse obteniéndose una emisión de dióxido de carbono de 353,6 kmol/h. Pero el MeOH contenido en el residuo se puede recuperar por la ruptura del azeótropo y reutilizarse en la síntesis de más PVA. La cantidad azeotrópica de MeOH es baja en comparación con la de MeAc, pero la proporción puede aumentar alrededor del 250% utilizando una reacción de hidrólisis o de transesterificación. Los rendimientos de los diferentes métodos para romper el azeótropo son similares. La destilación extractiva es la que utiliza más columnas y su consumo energético es ligeramente superior a la demás, pero es la más sencilla de llevar a cabo.

La hidrólisis con agua produce ácido acético, un subproducto de bajo valor comercial, y la transesterificación con EtOH produce EtAc, un subproducto con mayor valor comercial. El EtOH se puede obtenerse de fuentes agrícolas renovables (Koutinas et al, 2004). La mezcla

obtenida por la transesterificación es más compleja en términos de azeótropos presentes que la obtenida por hidrólisis. Para un proceso clásico compuesto de un reactor seguido de un tren de columnas, la hidrólisis es claramente la alternativa más ventajosa.

La destilación reactiva permite llevar a cabo de forma más eficiente las reacciones evitando las limitaciones por la constante de equilibrio químico de la reacción y los azeótropos. Los consumos energéticos del proceso propuesto por Fuchigami (1990) son del mismo orden de las alternativas para la transesterificación, sin embargo el EtAc tiene un valor comercial mayor que el ácido acético.

La destilación azeotrópica heterogénea es una técnica competitiva frente las demás, pero, acoplada a la transesterificación, es la peor alternativa desde el punto de vista energético. La transesterificación con la destilación extractiva tiene más columnas, pero un consumo energético menor. Claramente, el proceso de destilación reactiva con cambio de presión o acoplado a la preevaporación es el más eficiente: bajo consumo energético, sin adición de compuestos externos a la mezcla y utilizando sólo dos columnas de destilación.

Finalmente, en vista de los resultados obtenidos y de los procesos propuestos, si se compara el proceso con cambio de presión al unido a la pervaporación, el más recomendable es el primero. Es un método más conocido y de más fácil operación que la pervaporación y, además, se requiere una menor inversión y mantenimiento que en el caso de trabajar con una membrana.

Aunque los cálculos hayan sido simplificados, son suficientes para tener en cuenta los procesos factibles, compararlos, clasificarlos y para proponer los mejores procesos y configuraciones para la revalorización del residuo. A medida que se avanza en el diseño y que se utilizan modelos más rigurosos, mayor es la dificultad de proponer cambios que mejoren apreciablemente los procesos. Para la transesterificación del MeAc, un excelente diseño óptimo de un proceso de destilación extractiva es menos eficiente que un diseño más o menos aceptable que utilice un proceso de cambio de presión acoplado a la destilación reactiva. Se gana tiempo y dinero cuando se hace una buena etapa de análisis; las empresas han despreciado la transesterificación con EtOH al considerarla demasiado complicada, sin hacer un extensivo análisis previo.

CAPÍTULO V:

Discusión del sistema propuesto de cambio de presión reactivo

Una vez identificadas las alternativas factibles para la corriente residual obtenida en la síntesis del PVA, se ha optado por un original proceso que combina un sistema de destilación con cambio de presión con una reacción de transesterificación. En el presente capítulo se evalúa y discute este resultado utilizando la metodología de complejidad creciente descrita.

El análisis infinito/infinito del sistema propuesto.

El análisis de sensibilidad de los caudales y las purezas de los compuestos

El sistema propuesto convierte totalmente los reactivos en los productos deseados. El proceso presentado elimina dos azeótropos mediante la reacción (MeOH/MeAc y EtOH/EtAc) y los dos azeótropos que quedan (MeOH/MeAc y EtOH/EtAc) forman una frontera de destilación que se puede cruzar mediante el cambio de presión; rompiéndose los azeotropos reactivos y no reactivos al mismo tiempo.

El punto de partida para el análisis de sensibilidad es el obtenido en el capítulo anterior (figura V-1). Los balances de materia para dicho punto inicial se indican en la figura V-2. Los dos grados de libertad escogidos (B1 y D2) se estudian secuencialmente, mientras uno se mantiene fijo, se determina la influencia del otro. Los resultados obtenidos para el análisis infinito/infinito cuando el caudal D2 se fija y se varía el caudal B1 se muestran en la figura V-3; la figura V-4 muestra el caso inverso, o sea, cuando es B1 el fijado y D2 varía. Se observa un valor de B1 que permite obtener productos puros en ambos pies de columna. El caudal D2 presenta un valor mínimo y no influye en la pureza de los productos, sino en la eficiencia del proceso. Cuando el caudal D2 no es mínimo, existen diversas composiciones que satisfacen los balances de materia y las hipótesis del análisis infinito/infinito (figuras V-5, V-6 y V-7). Ello es debido a que cuando hay una recirculación en la que uno de los compuestos permanece encerrado, en nuestro caso el MeAc, hay un nuevo grado de libertad en el modelo matemático. La cantidad de MeAc en la corriente de recirculación no es una variable manipulable, como lo son los caudales, y, para un caudal de alimento, esa cantidad de MeAc depende principalmente de la puesta en marcha. Los resultados obtenidos mediante el análisis infinito/infinito fueron confirmados por simulación con ProSim Plus (figura V-8, V-9, V-10). A partir del mapa de curvas de residuo coloreado con las temperaturas (figura V-12) y del

análisis infinito/infinito se puede predecir el efecto de la influencia de cada una de las variables sobre un sistema de control propuesto (figura V-11).

La síntesis del sistema propuesto.

La figura V-13 muestra la relación entre el número de platos y el reflujo. El punto correspondiente a la alimentación se indica como plato cero, los platos de la sección de enriquecimiento están en el eje de ordenadas positivo y los de agotamiento en el negativo. Ajustando los datos calculados se obtienen los resultados siguientes:

Número mínimo de platos para la sección de enriquecimiento: 19.

Número mínimo de platos para la sección de agotamiento: 13.

Número mínimo de platos para la columna: $19+13=32$.

Reflujo mínimo para la sección de enriquecimiento: 1,76.

Reflujo mínimo para la sección de agotamiento: 0,50.

Reflujo mínimo para la columna: $1,76 > 0,50 \rightarrow 1,76$.

La validación de flujos molares constantes se efectuó mediante simulación rigurosa con ProSim Plus (figura V-14). La hipótesis se satisface para la zona de enriquecimiento y en menor medida para la de agotamiento. La causa principal es que los alcoholes presentan una energía de vaporización mayor a los acetatos debido a la formación de enlaces por puente de hidrógeno. El EtOH es el compuesto de mayor entalpía de vaporización en la mezcla. A medida que transcurre la reacción formándose EtAc (figura V-15) y desapareciendo EtOH, la entalpía de vaporización disminuye y los caudales aumentan. Los únicos platos donde la proporción entre acetatos y alcoholes es suficientemente elevada como para afectar apreciablemente el caudal de vapor en la columna son los platos próximos al pie de columna por donde se recoge el EtAc puro (figura V-16).

Concepción del sistema propuesto.

Se presenta la influencia de la presión sobre las corrientes de recirculación, el número de etapas teóricas y el reflujo. Al cambiar la presión, todas las variables del sistema cambian también. Se debe elaborar una estrategia que permita determinar una presión óptima que minimice la función coste, aplicando la ecuación enunciada en el capítulo II. Se ha considerado que la presión de la segunda columna es de 1 atm para evitar los costes asociados a la presurización o al vacío y a la condensación a baja temperatura. Por consiguiente sólo se va a tener en cuenta la presión operatoria de la primera columna.

Uno de los efectos principales de la presión es su influencia en el caudal de recirculación. Como la composición azeotrópica de la cabeza de la primera columna depende de la presión, el caudal D1 depende igualmente de ella y, en consecuencia, el caudal D2. La figura V-17 representa la variación del caudal de recirculación D2 en función de la presión a partir de los cálculos efectuados en la etapa de análisis. A presión moderada, un pequeño aumento de la presión conlleva una fuerte disminución del caudal de recirculación; a presión elevada (12 atm) esta disminución es inapreciable.

Para la síntesis, las composiciones de los pies se fijaron en 99% en EtAc y 99,9 en MeOH. Las figuras V-18 y V-19 muestran la evolución del reflujo mínimo y del número de platos mínimo de la primera columna. El número de platos es una función de valores discretos. La presión de la primera columna tiene una incidencia sobre la segunda debido a que la composición de la alimentación de la segunda columna depende de la presión de la primera. La composición de la alimentación influye sobre el reflujo mínimo pero el número mínimo de platos es constante. Se puede calcular el número de platos mínimo de la segunda columna por el método de McCabe Thiele debido a que es alimentada con una mezcla prácticamente binaria. La figura V-20 muestra la evolución del reflujo mínimo de la segunda columna en función de la presión de la primera.

Un aumento de la presión se refleja en una disminución de los caudales de vapor y de los costes operacionales (figura V-21). Un aumento de la presión induce un aumento del número de etapas teóricas y de los costes de capital (figura V-22). El coste total de las dos columnas presenta un mínimo en las proximidades de 8 atm (figura V-23). Se debe remarcar que el coste de la primera columna es el predominante.

El resultado de la suma de los costes de operación y de capital (figura V-23), permite distinguir tres zonas. La primera corresponde a una presión comprendida entre 1 y 6 atm, zona en la cual el coste disminuye pronunciadamente con el aumento de la presión. El coste de operación es el predominante. La segunda zona comprendida entre 6 y 10 atm corresponde a un llano de costes. La disminución del coste de funcionamiento compensa el aumento de los costes de capital. La presión óptima se encuentra en alguna parte de esta zona. Para tener un valor más exacto del punto óptimo se necesitaría una descripción más precisa de la función coste y utilizar una optimización de tipo MINLP. El nivel actual de las hipótesis de cálculo utilizadas no permite precisar con exactitud el óptimo. La tercera zona corresponde a una presión superior a 10 atm donde los costes de capital son predominantes. Se observa que la sensibilidad del coste con la presión es más débil a presiones mayores a la óptima. Parece,

entonces, razonable operar a una presión de columna ligeramente por encima de la óptima para minimizar la influencia en el coste que podrían tener fuertes variaciones en el precio de los servicios de la columna.

La misma función coste ha sido utilizada para el cálculo del reflujo óptimo para una presión fijada (figura V-24). Los resultados obtenidos muestran que el heurístico que recomienda la utilización de un reflujo comprendido entre 1,2 y 1,5 veces el mínimo se verifica (figura V-25). Se debe remarcar, de todos modos, que a medida que la presión disminuye, mayor tiende a ser el factor multiplicativo.

Conclusiones:

Los resultados obtenidos en la presente tesis representan una nueva contribución a la aplicación práctica del concepto de desarrollo sostenible. Cabe destacar las aportaciones siguientes:

- Una solución factible para la revalorización de un residuo mediante su utilización como materia prima en la producción de un producto con valor comercial. (Continuación del estudio iniciado por España (1995)). Los residuos pueden ser una fuente de materia prima.
- Mediante la revalorización del residuo generado en la síntesis del PVA y el reciclado del metanol se favorece la producción de este polímero de baja toxicidad, baja inflamabilidad y que puede ser biodegradado por varios microorganismos.
- La revalorización del acetato de metilo residual con etanol, que puede proceder de fuentes agrícolas renovables, permite la obtención de acetato de etilo (disolvente), lo que constituye un ejemplo de obtención de disolventes a partir de residuos y fuentes renovables.
- Se ha propuesto en la tesis un original proceso que combina la reacción química y un sistema de cambio de presión (en un solo dispositivo) que permite la separación de azeótropos reactivos y no reactivos al mismo tiempo.
- La utilización del proceso propuesto en comparación con las demás alternativas, y principalmente comparada con las soluciones actuales, permite ahorrar energía y disminuir las emisiones de dióxido de carbono. La destilación es una de las operaciones más utilizadas en la industria y toda pequeña mejora en ella puede repercutir en enormes ahorros de energía.
- Se ha utilizado con éxito la metodología de rápido a riguroso propuesta por Thery (2005) para un sistema desconocido. Dicha metodología permitirá tratar problemas que hasta el momento eran demasiado complicados para su resolución.
- Se han hecho diversas aportaciones a la metodología de rápido a riguroso; la más remarcable es la utilización del análisis infinito/infinito en la etapa de análisis y el uso de los resultados obtenidos para la etapa de síntesis, en un cálculo de plato a plato sin iteraciones desde el plato de alimentación hacia la cabeza y el pie de la columna. Este cálculo nos permite de relacionar el número de platos con el reflujo. En la tesis se muestra como se aplica el análisis infinito/infinito a diversos sistemas, por ejemplo a la destilación azeotrópica heterogénea.

- En la tesis se establecen varios datos básicos para otros estudios posteriores más detallados antes de la aplicación industrial del proceso propuesto en los resultados. Los más remarcables son los datos termodinámicos de los equilibrios líquido-vapor y la optimización de las principales variables con modelos simplificados que pueden ser utilizados como inicialización de otros cálculos más rigurosos.

Los resultados obtenidos son un claro ejemplo de que la intensificación y la integración de procesos disminuyen el tamaño de la planta y llevan a rendimientos mayores.

Introduction

Introduction :

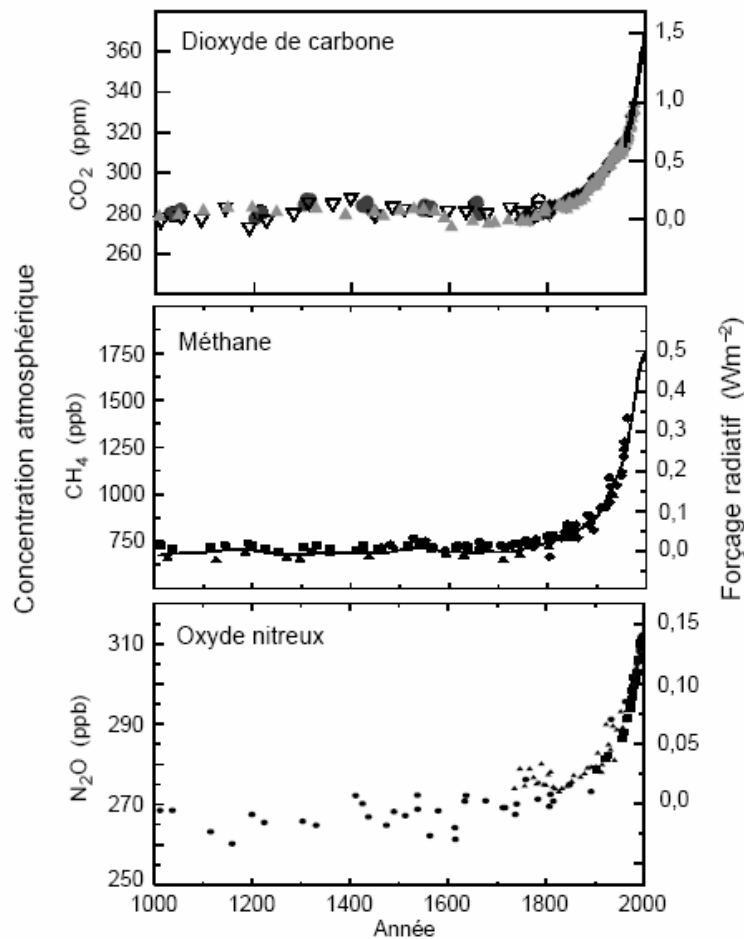
Quand l'Homme découvrit comment faire du feu, il fut capable de générer rapidement de grandes quantités d'énergie calorifique à partir d'énergie chimique que la matière organique accumule doucement de la radiation solaire. Il y trouva plusieurs applications au feu : on se chauffer, s'éclairer, cuisiner, distiller,... et, finalement, il fut capable de transformer cette énergie calorifique en énergie mécanique. Ceci constitue une des principales raisons de la révolution industrielle qui a mis au service de la plupart de la population une grande abondance de produits nouveaux qui étaient anciennement très rares, de piètre qualité et seulement au service de peu de personnes.

Cette abondance a contribué à faire augmenter considérablement la population mais aussi les besoins en énergie. Ces faits ont conduit à chercher de la matière organique cachée sous terre : le charbon et le pétrole. Le fait de prendre de grandes quantités de matière organique enfouie et de la jeter dans l'air sous forme de dioxyde de carbone a conduit rapidement à une haute concentration de cette molécule dans l'atmosphère. Ainsi, la concentration de dioxyde de carbone a augmenté de 31 % depuis 1750. La concentration actuelle n'a jamais été atteinte durant les 420.000 dernières années et voire même les 20 derniers millions d'années (IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. IPCC, Geneva, Switzerland). Vue cette incertitude on ne peut que faire des suppositions sur l'évolution de cette concentration et ses effets sur le changement climatique. La figure 1 montre la variation de plusieurs gaz dans l'atmosphère et la figure 2 le changement global de température.

La science essaye de trouver des alternatives à la combustion comme source d'énergie : l'énergie nucléaire (fusion et fission) et une meilleure utilisation des énergies renouvelables (solaire, éolique, hydraulique,...). Mais produire plus d'énergie n'a pas de sens si on ne fait pas une utilisation appropriée de celle dont on dispose. La distillation tient une place particulièrement importante dans la consommation énergétique industrielle. La distillation est une technique utilisée depuis longtemps et avec un haut degré de maturité. Chaque petite amélioration dans l'étude de cette opération unitaire permet d'économiser de très grandes quantités d'énergie. Dans ce cadre, quelques améliorations dans les calculs de conception des colonnes de distillation sont proposées dans cette thèse. Traditionnellement, on concevait les procédés comme une succession d'opérations unitaires. Pourtant, si on les combine dans le même appareil, plusieurs effets peuvent être mis en synergie, apportant des gains importants dus à cette intensification.

Indicateurs de l'influence de l'homme sur l'atmosphère pendant l'ère industrielle

a) Concentrations atmosphériques globales de trois gaz à effet de serre bien mélangés



b) Aérosols de sulfate déposés dans les glaces du Groenland

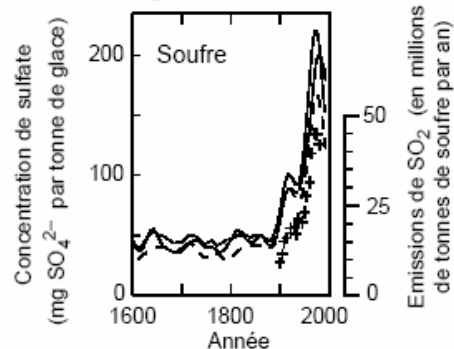


Figure IG-1 : Les relevés, sur de longues périodes, de l'évolution passée de la composition de l'atmosphère permettent de mieux connaître le contexte de l'influence des émissions anthropiques (IPCC, 2001)

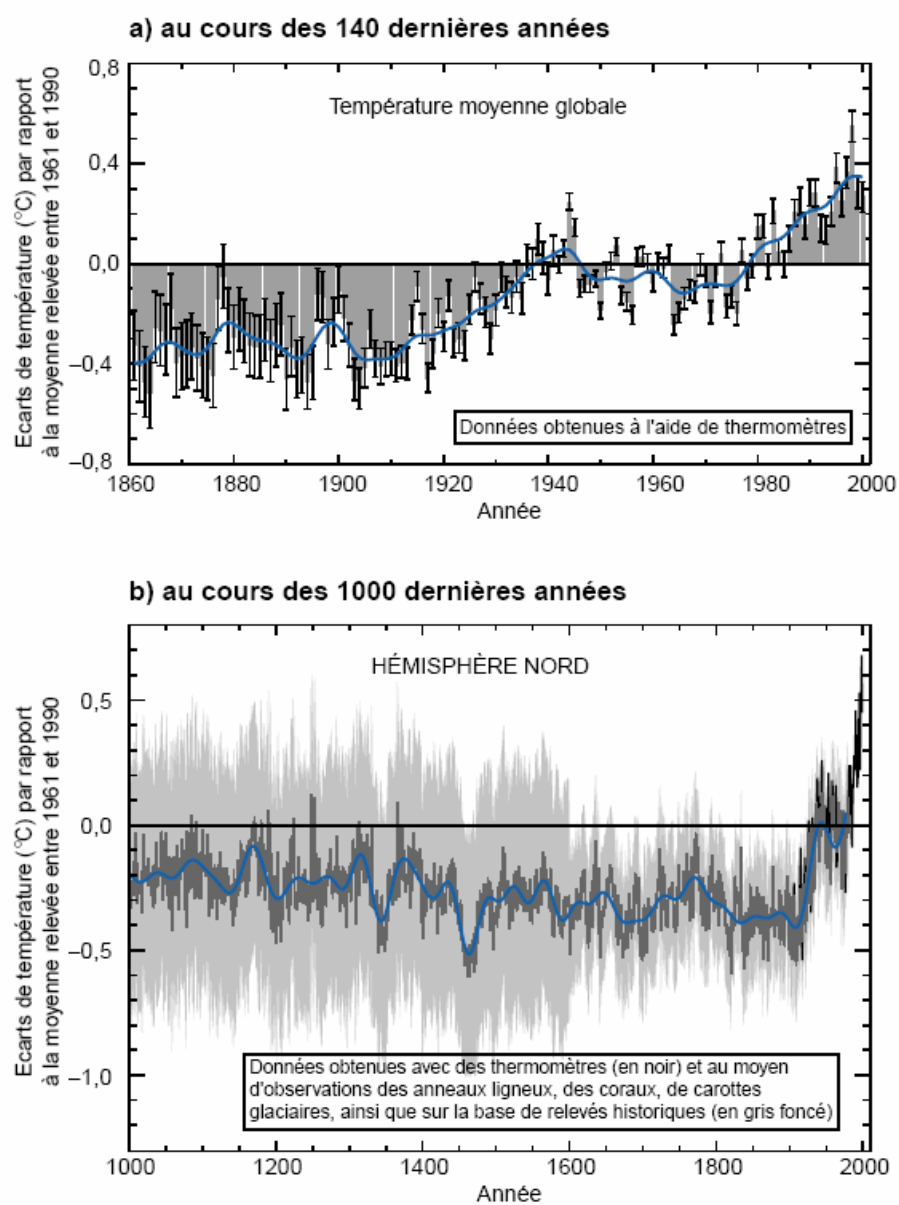
Variations de la température à la surface de la Terre :

Figure IG-2 : Variations de la température à la surface de la Terre au cours des 140 dernières années et au cours du dernier millénaire. (IPCC, 2001)

D'autre part, l'abondance de produits génère aussi un grand volume de déchets. Actuellement, on transforme les matières premières en produits ayant une valeur commerciale puis après usage, on les rejette dans l'environnement comme déchets. Le concept de «développement durable» nous rappelle que ce cycle ouvert n'est pas soutenable pendant longtemps soit du point de vue du gaspillage de ressources matérielles que de la pollution de l'environnement. Tous les déchets que l'on rejette dans l'environnement doivent être biodégradables formant un cycle fermé. Tous les déchets qui ne sont pas biodégradables doivent être recyclés de nouveau en produits de qualité identique aux produits d'origine. Cet objectif de développement durable requiert un effort important tant du point de vue de la conception des produits que de la prise de conscience de la valeur économique des déchets. Dans cette thèse, on montre comment un résidu indésirable peut devenir une source de matière première d'un produit ayant une valeur commerciale.

Le but de cette thèse est de chercher une solution à une problématique industrielle sur la revalorisation d'un résidu organique issu de la production d'un polymère biodégradable et non toxique. Cette question est présentée en détail au début du chapitre I. Ensuite, on prend en considération l'intensification des procédés par l'étude de la combinaison de la réaction et la distillation au sein d'un seul appareil, c'est-à-dire, la distillation réactive. Le chapitre II présente les outils et méthodes qui seront utilisés pour la conception d'une unité de distillation réactive et l'illustration des résultats. Quelques améliorations sur la méthodologie à complexité croissante proposée par Thery (2002) ont été développées au cours de la présente thèse. Elles sont présentées dans le chapitre II. Les modèles mathématiques permettant de représenter le comportement des colonnes à distiller réactives sont également détaillés dans ce chapitre. Le chapitre III présente l'analyse thermodynamique du système réactionnel, les équilibres liquide-vapeur ont été déterminés expérimentalement. Au chapitre IV on analyse, évalue et compare les différents procédés envisageables pour la revalorisation du résidu. Finalement au chapitre V, on applique la méthodologie proposée au chapitre II au procédé qu'on considère le plus performant à l'issue de l'analyse présentée dans le chapitre IV. L'influence des principales variables du procédé est évaluée dans ce dernier chapitre. Les résultats sont assez encourageants pour proposer une étude en unité pilote dans les perspectives futures.

Estructure de la thèse et objectives :

Motivation: Question industrielle.

Revalorisation du courant résiduel MeAc/MeOH généré par la synthèse du PVA



*I.1.1. Dans quel procédé et comment se génère le résidu ?
Il est possible de le minimiser ou l'éviter en l'origine ?*

No

I.1.2. Est possible le recyclage du résidu dans le même procédé productive ?

Oui, mais seulement une partie (le MeOH).

I.1.3. Quelles sont les solutions actuelles au résidu ?

Peut être transformé le MeAc moyennant une réaction à un produit commercialisable ?

Oui



*I.2. Information générale sur la réaction
pour la revalorisation choisie :*

La transesterification avec éthanol

*I.3. Information générale sur les procédés
pour la revalorisation choisie :*

La distillation réactive

*I. Fournir dans quel
contexte se trouve le résidu
et quel est l'état de l'art*

*II. Fournir une méthode et
modèle mathématique
capable de résoudre les
systèmes multiconstituants
avec une réaction chimique*

*III. Fournir les données
thermodynamiques
expérimentales et les
existants à la littérature*



*IV. Analyse préliminaire des procédés envisageables.
Quelle est l'alternative plus prometteuse ?*

Le système de changement de pression réactif
(C'est un procédé original de la présente thèse et son comportement était inconnu)



V. Analyse, synthèse et conception pour le système proposé.

Chapitre I

Contexte général de l'étude

CHAPITRE I:

Contexte général de l'étude

INTRODUCTION

Ce premier chapitre décrit le cadre dans lequel s'inscrivent ces travaux de recherche. Tout d'abord, la section I.1 pointe sur la problématique de l'acétate de méthyle généré comme résidu d'un atelier de production d'alcool de polyvinyle (PVA). Le PVA est un polymère avec de bonnes propriétés et de multiples applications. Le recyclage de méthanol à partir du résidu est une voie intéressante d'un point de vue procédé et environnemental. Le paragraphe I.2 présente la réaction de transestérification pour revaloriser l'acétate de méthyle et récupérer le méthanol. Ce genre de réactions étant nécessairement catalysées, quelques considérations sur les catalyseurs sont également exposées. La section I.3 est consacrée à la combinaison de la distillation et de la réaction au sein d'un seul appareil qui est appelée distillation réactive. Sur la base d'un retour d'expérience, les avantages et les restrictions de son application sont énumérés. Enfin, la section I.4 est dédiée à une revue bibliographique sur les études antérieures sur la transestérification de l'acétate de méthyle.

I.1. LE PVA ET SON COURANT RESIDUEL VALORISABLE

I.1.1. La synthèse du PVA comme source d'acétate de méthyle

I.1.2. Le méthanol dans la synthèse du PVA

I.1.3. Voies de valorisation du résidu d'acétate de méthyle

I.2. LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION :

UNE ALTERNATIVE PROMETTEUSE

I.2.1. Description générale

I.2.2. Les catalyseurs homogènes et hétérogènes

I.3. LA DISTILLATION RÉACTIVE

I.3.1. Un brin d'histoire sur la distillation réactive

I.3.2. Un exemple de succès de la distillation réactive

dans les estérifications : la synthèse d'acétate de méthyle

I.3.3. Le catalyseur dans les colonnes de distillation réactive

I.3.4. Avantages de la distillation réactive

I.3.5. Lacunes, verrous scientifiques et limitations de la distillation réactive

I.4. DISTILLATION RÉACTIVE ET ACÉTATE DE MÉTHYLE RÉSIDUEL

I.4.1. Adéquation de la distillation réactive pour le cas étudié

I.4.2. Études antérieures sur la transestérification de l'acétate de méthyle

I.1. LE PVA ET SON COURANT RESIDUEL VALORISABLE

I.1.1. La synthèse du PVA comme source d'acétate de méthyle

L'alcool de polyvinyle (PVA) est un polymère avec de très bonnes propriétés physico-chimiques et d'usage (brochure de Clariant, 1999) :

Propriétés physico-chimiques :

- non inflammable (il est utilisé pour les emballages de pyrotechnie et munitions).
- non toxique (il est utilisé comme adhésif sur les timbres et les anciens papiers à cigarettes et est présent dans la composition de cosmétiques). (*Le PVA est classé comme substance non dangereuse par la American Standard for Precautionary Labeling of Harzardous Industrials Chemicals – ANSI 2129.1-1976*).
- biodégradable par des micro-organismes adaptés. (Axelrod et Phillips, 1991 ; Shimao, 2001 ; Chiellini et al, 2003)
- synthétisable en multiples qualités.

Propriétés d'usage :

- augmente la résistance à la rupture des fils à tisser et se nettoie à l'eau chaude.
- colle à papiers pour faire des papiers spéciaux de haute qualité.
- colloïde de protection dans les polymérisations d'émulsions et de suspensions.
- utilisé dans les membranes pour pervaporation résistantes aux dissolvants.
- utilisé dans la formulation de materiales biodégradables.
- ... et une très large liste d'applications qui ne cessent d'augmenter.

La production mondiale de PVA estimée était de 320.000 Tm en 1988, plus de 400.000 Tm en 1992 (Finch, 1992), 550.000 Tm en 1995 et de 1.100.000 Tm en 2000 et elle progresse encore. Ozaki et al. (2005) affirment : « le PVA is the most widely produced water soluble and biodegradable synthetic polymer worldwide » (le PVA est le polymère synthétique biodégradable et soluble en eau le plus largement produit au monde). Cependant sa production industrielle génère d'énormes quantités d'effluent liquide. En effet, environ 1,68 kg d'azéotrope d'acétate de méthyle et méthanol résiduels sont générés par kg de PVA produit. Cet azeotrope est appelé industriellement MM80 en référence à sa composition massique d'acétate de méthyle autour des 80 %. On estime que la production actuelle d'azéotrope méthanol/acétate de méthyle issue de cette industrie se situe autour de quelques millions de tonnes annuels. Il existe une grande variété de noms commerciaux pour le PVA suivant la qualité obtenue et le nom des entreprises qui le synthétisent ; Flieger et al (2003) en listent 34 marques commerciales. La figure I-1 représente les principaux producteurs mondiaux (Chiellini et al, 2003).

L'objectif de cette thèse est de rechercher une solution acceptable du point de vue économique, technique, environnemental et social pour revaloriser cet azéotrope méthanol/acétate de méthyle résiduel provenant de la synthèse du PVA.

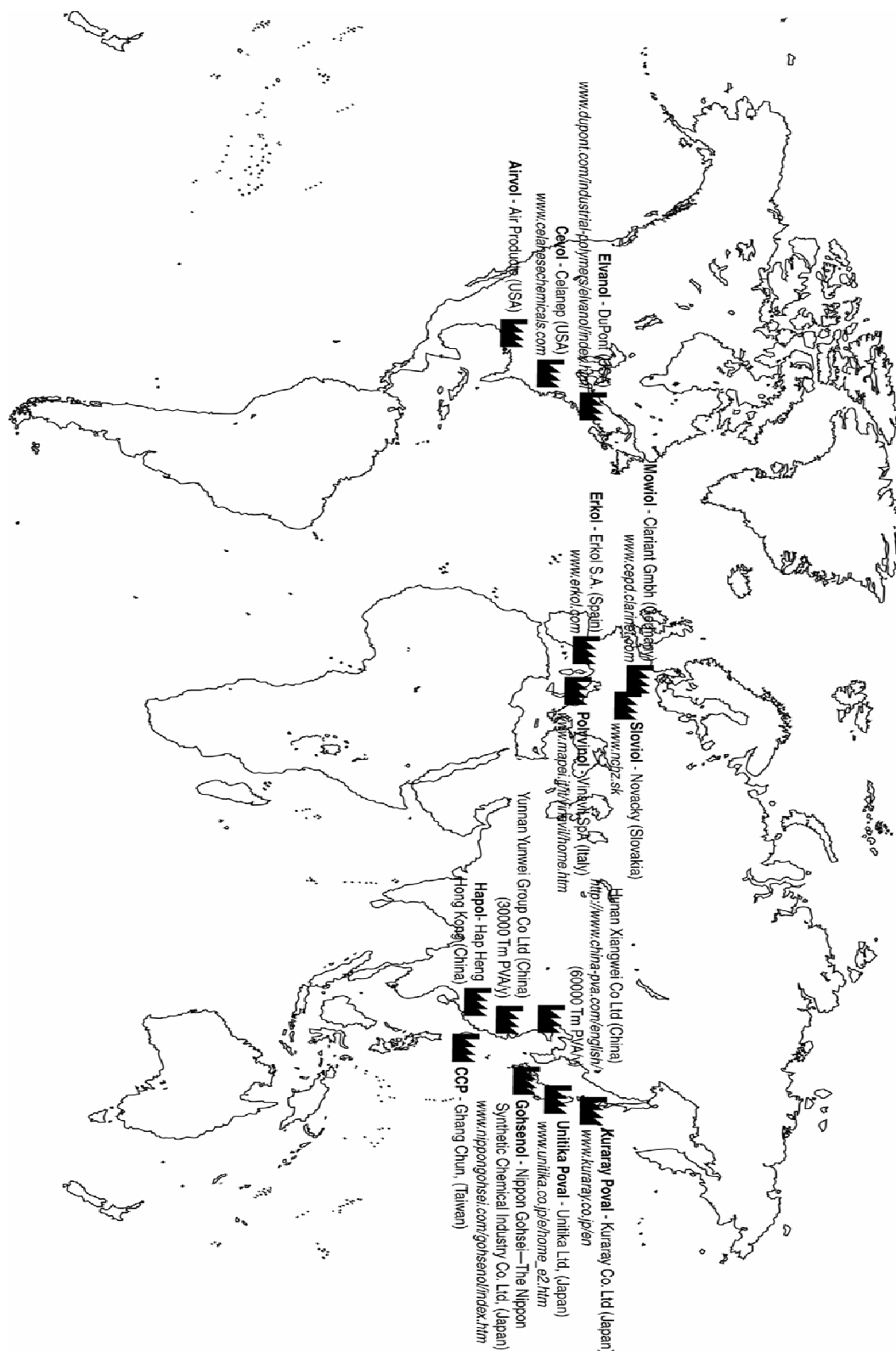


Figure I-1 : Principaux producteurs mondiales de PVA (Chiellini et al, 2003)

I.1.2. Le méthanol dans la synthèse du PVA

La synthèse de PVA consiste en une polymérisation d'acétate de vinyle suivie de son alcoolise en PVA et acétate de méthyle (figure I-2).

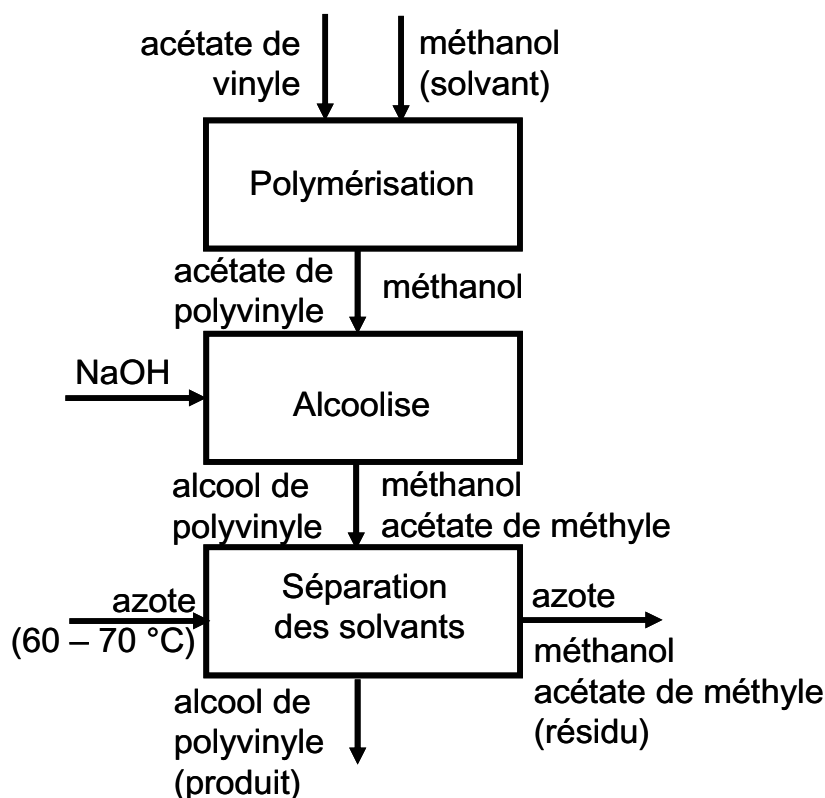
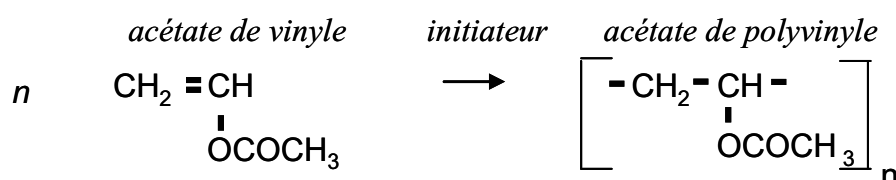


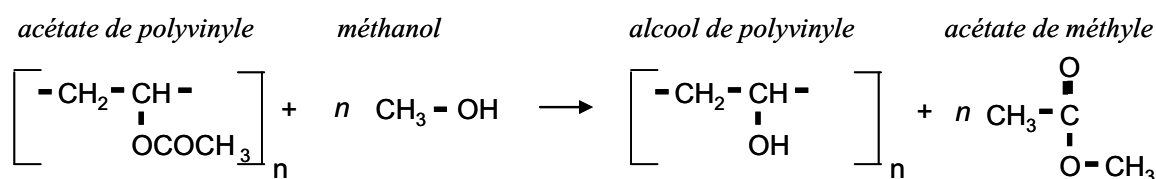
Figure I-2 : Schéma de la production de l'alcool polyvinylique (PVA)

La polymérisation est basée sur le principe de la polymérisation de chaînes radicalaires dans un solvant organique, en général le méthanol. Les radicaux nécessaires sont obtenus grâce à des initiateurs contenant des groupes peroxyde :



Le méthanol a diverses fonctions. Pendant la polymérisation il fait office d'agent de transfert des chaînes et, selon le genre et quantité d'initiateur, il permet l'ajustement des masses molaires des chaînes aux valeurs désirées. Pour obtenir des valeurs des masses molaires élevées, la quantité de méthanol doit être relativement basse. La vaporisation du méthanol permet de

soutirer de la chaleur provenant de la polymérisation du cœur du réacteur et, finalement, le méthanol est utilisé comme réactif pour l'alcoolyse de l'acétate de polyvinyle à PVA :



La température de réaction se situe entre 20 et 30°C. Le méthanol et l'acétate de méthyle sont séparés du PVA par évaporation avec un courant chaud d'azote à 60-70 °C. Le catalyseur utilisé est la soude (NaOH). La quantité de groupements acétyle obtenus dépend de la concentration en catalyseur, de la température et du temps de séjour dans le réacteur. Suivant les réactions d'hydrolyse, la longueur des chaînes et la nature de la distribution des groupements acétyle, on obtient diverses qualités de PVA.

I.1.3. Voies de valorisation du résidu d'acétate de méthyle

Il existe plusieurs voies pour la revalorisation du résidu d'acétate de méthyle et méthanol (tableau I-1). La plus évidente et simple consiste à incinérer le résidu pour récupérer de l'énergie. Ce n'est certainement pas la solution la plus rentable économiquement dans la mesure où on brûle de la matière valorisable et ni la plus « propre » dans la mesure où elle génère des émissions de CO₂.

Une seconde voie de valorisation possible consiste à utiliser le mélange azéotropique comme dissolvant. Cependant, cette utilisation n'est donc pas recommandée car l'acétate de méthyle a une pression de vapeur saturante élevée et est deux fois plus toxique que l'acétate d'éthyle.

On peut également penser à utiliser ce mélange azéotropique comme matière première dans la synthèse d'autres produits à plus haute valeur ajoutée. Il pourrait servir dans la synthèse de chlorure de méthyle. La principale voie de synthèse de ce constituant consiste à faire réagir du méthanol sur du chlorure d'hydrogène, mais il est également possible de préparer le chlorure de méthyle à partir d'acétate de méthyle en générant de l'acide acétique comme sous-produit (Wacker-Chemie G.m.b.H., 1965). On peut convertir directement le résidu en chlorure de méthyle et acide acétique par réaction sur du chlorure d'hydrogène gazeux. Les petites quantités d'eau peuvent être éliminées en ajoutant du chlorure d'acétyle et sont alors transformées en acide acétique et en gaz chlorhydrique.

Tableau I-1 : Voies pour valoriser le résidu organique MeOH/MeAc

Résidu organique (MeOH/MeAc)	Obtention de réactifs à partir du résidu	MeOH produit par réaction de MeAc avec un constituant donneur d'un groupe -OH
	Recyclage dans un procédé de production de réactifs du PVA	MeAc → anhydride acétique → acétate de vinyle (réactif du PVA)
	Recyclage au sein du procédé	MeOH provenant directement de la courant résiduelle par séparation.
	Transformation du résidu dans un produit commercialisable	MeAc → EtAc MeAc → Acide acétique MeAc → Chlorure de méthyle
	Recherche d'une application pour le résidu et en faire la commercialisation	MM80 (le résidu comme solvant)
	Récupération énergétique par incinération	MeAc → Chaleur + CO ₂

Une autre voie consisterait à produire d'autres constituants commercialisables à partir de l'acétate de méthyle et qui permettent aussi de recycler le méthanol, e.g. par hydrolyse ou transestérification. L'acide acétique s'obtient par hydrolyse de l'acétate de méthyle avec de l'eau, et permet le recyclage du méthanol et l'obtention de l'acide acétique qui est un sous-produit à faible valeur ajoutée, mais par un croisement vertical de l'entreprise peut être recyclé comme réactif vers la synthèse d'acétate de vinyle. L'acétate de vinyle s'obtient par la réaction de l'acide acétique, de l'éthylène et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'acétate de lithium et de palladium. Une alternative consiste à chercher une réaction de transestérification qui a comme principal objectif de produire un acétate à plus haute valeur ajoutée et le méthanol comme co-produit qui sera alors recyclé vers l'atelier de PVA.

La carbonylation (addition d'un groupe CO) de l'acétate de méthyle pour produire de l'anhydride acétique ou de l'acétate de vinyle est une dernière voie de valorisation possible. A température et pression élevées (190 °C et 50 bar) en présence de catalyseur on peut obtenir une conversion de l'acétate de méthyle en anhydride acétique comprise entre 50 et 75% (Howard et al, 1993, Perry, 1997). L'anhydride acétique peut se décomposer en acétate de vinyle, matière première pour la synthèse du PVA. Cependant cette voie de transformation conduit à un

excédent de production en acétate de vinyle (deux fois la quantité requise pour le procédé de production de PVA) difficilement commercialisable.

Une première estimation de la rentabilité économique de ces différentes possibilités de valorisation peut être faite sur la base du prix des produits et des réactifs. La différence entre la somme des prix molaires des produits pondérés par leur coefficient stœchiométrique et la somme des prix molaires des réactifs également pondérés nous indique le bénéfice potentiel du procédé. Pour la famille de réaction de transestérification, plusieurs alcools peuvent être utilisés conduisant à différents produits. Les prix des constituants et le bénéfice pour une mole d'acétate de méthyle transformée sont récapitulés dans le tableau I-2 sur la base des prix du Chemical Market Reporter, Week ending January 7, 2005.

Cette première approche ne permet pas de discriminer les différentes solutions proposées. Toutes satisfont le premier critère de rentabilité. Une étude plus approfondie devrait être menée. La solution optimale pourrait être un compromis entre plusieurs voies. Les solutions permettant un recyclage interne au procédé nous semblent particulièrement intéressante dans la mesure où elles permettent d'économiser une partie des frais de transport et de stockage.

Rappelons que le but de l'atelier du PVA est d'obtenir des bénéfices principalement à partir du PVA et non à partir du résidu. Il existe certainement d'autres réactions plus rentables que celles proposées mais nous avons décidé de centrer nos recherches sur les constituants présents dans le Chemical Market Report qui nous assure que les réactants et produits sont faciles à obtenir et commercialiser respectivement. La production du chlorure de méthyle peut être aussi rentable, mais le risque associé à travailler avec de l'acide chlorhydrique très chaud (120 - 360°C) et sous pression n'est pas désirable dans l'atelier.

Pour les ateliers de petites et moyennes dimensions qui se concentrent plus sur la qualité et la diversification du PVA que les unités de plus grande production, la voie plus recommandable est certainement la transestérification. Elle est aussi une bonne solution pour les grands ateliers parce que l'hydrolyse et la carbonylation produisent plus de matière que nécessaire pour le recyclage vers la synthèse d'acétate de vinyle.

Le tableau I.2 montre que les voies de valorisation conduisant à la commercialisation d'acétate d'éthyle, de propyle ou de butyle sont plus rentables que celle conduisant à l'acide acétique.

Si on regarde la différence entre le prix de produit et réactif (tableau I-3), la meilleure solution est la transestérification avec le butanol laquelle est légèrement supérieure à l'éthanol. Mais si on regarde le rapport produit/réactif, la transestérification avec l'éthanol est la plus rentable car on récupère 3,5 fois l'argent investi en réactif. La transestérification par le propanol ne semble intéressante face aux deux autres alcools.

Tableau I-2 : Évaluation économique de plusieurs réactions pour la revalorisation

Produit	Formule	Coefficient stœchiométrique	Prix (euros/kmol)
<i>Hydrolyse : Acétate de méthyle + eau ⇌ acide acétique + méthanol</i>			
Acétate de méthyle	$C_3O_2H_6$	-1	0
Eau	H_2O	-1	0
Acide acétique	$C_2O_2H_4$	+1	46
Méthanol	CH_3OH	+1	7
			53
<i>Chlorure de méthyle : Acétate de méthyle + chlorure d'hydrogène → Chlorure de méthyle + acide acétique</i>			
Acétate de méthyle	$C_3O_2H_6$	-1	0
Chlorure d'hydrogène	HCl	-1	3
Chlorure de méthyle	CH_3Cl	+1	29
Acide acétique	CH_3COOH	+1	46
			72
<i>Carbonylation : Acétate de méthyle + monoxyde de carbone → anhydride acétique</i>			
Acétate de méthyle	$C_3O_2H_6$	-1	0
Monoxyde de carbone	CO	-1	0
Anhydride acétique	$(CH_3CO)_2O$	+1	85
			85
<i>Transestérification avec butanol : Acétate de méthyle + butanol ⇌ acétate de butyle + méthanol</i>			
Acétate de méthyle	$C_3O_2H_6$	-1	0
Butanol	C_4H_9OH	-1	71
Acétate de butyle	$C_6H_{12}O_2$	+1	156
Méthanol	CH_3OH	+1	7
			92
<i>Transestérification avec propanol : Acétate de méthyle + propanol ⇌ acétate de propyle + méthanol</i>			
Acétate de méthyle	$C_3O_2H_6$	-1	0
Propanol	C_3H_7OH	-1	66
Acétate de propyle	$C_5H_{10}O_2$	+1	115
Méthanol	CH_3OH	+1	7
			56
<i>Transestérification avec éthanol : Acétate de méthyle + éthanol ⇌ acétate d'éthyle + méthanol</i>			
Acétate de méthyle	$C_3O_2H_6$	-1	0
Ethanol	C_2H_5OH	-1	33
Acétate d'éthyle	$C_4H_8O_2$	+1	115
Méthanol	CH_3OH	+1	7
			89

Tableau I-3 : Comparaison économique entre transestérifications avec plusieurs alcools

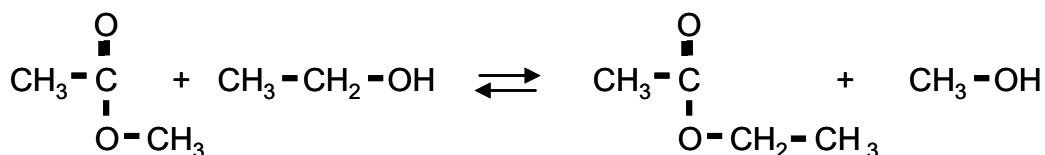
Réactive (alcool)	Prix (PR) (euros/mol)	Produit (acétate)	Prix (PP) (euros/mol)	PP-PR (euros/mol)	PP/PR
Ethanol	33	Acétate d'éthyle	115	82	3,5
Propanol	66	Acétate de propyle	115	49	1,7
Butanol	71	Acétate de butyle	156	85	2,2

I.2. LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION : UNE ALTERNATIVE PROMETTEUSE

I.2.1. Description générale

Nous avons retenu pour cette étude la transestérification par l'éthanol qui nous semble la plus intéressante du point de vue des coûts des réactifs et produits. Au chapitre IV nous ferons une comparaison du point de vue des coûts énergétiques des procédés.

La réaction est la suivante :



La transestérification des esters d'acide acétique avec un alcool est extrêmement lente à la température ambiante. Les mécanismes cinétiques des réactions de transestérification sont fournis par Milton et al. (1969 a-b) et, pour des solutions concentrées, par Panov et al. (1995). Une règle heuristique dit que la vitesse de la réaction d'estérification est à peu près doublée à chaque incrément de température de dix degrés. Cependant, même à la température de bulle, on n'atteint pas une vitesse suffisante pour une mise en œuvre industrielle. L'utilisation d'un catalyseur est donc fortement recommandée. Outre la limitation cinétique, une limitation due à l'équilibre chimique ne permet pas d'atteindre la conversion totale dans un réacteur conventionnel.

Les données de cinétique et d'équilibre chimique utilisées dans cette thèse sont celles obtenues à partir des données expérimentales d'España (1995). Elles sont rapportées dans le chapitre III qui regroupe les caractéristiques du système réactionnel.

I.2.2. Les catalyseurs homogènes et hétérogènes

Il est communément admis que les catalyseurs homogènes comme les acides inorganiques augmentent énormément la vitesse de transestérification. L'acide inorganique le plus couramment utilisé est l'acide sulfurique. Plus la concentration en acide augmente, plus la vitesse de réaction augmente; cependant une grande concentration en acide peut conduire à la déshydratation des alcools en éthers ou en oléfines. La formation de corps colorés est également une conséquence de l'action acide trop importante du catalyseur sur les constituants organiques. Ce phénomène constitue un vrai problème. En effet, si le mélange prend la couleur du café, personne ne croira en sa pureté. Usuellement, on utilise des concentrations en catalyseur de 0,1 à 2 % en poids.

Les catalyseurs hétérogènes, comme les acides sulfoniques, ont aussi une bonne activité catalytique et produisent généralement moins de réactions secondaires que l'acide sulfurique. Les isomères d'acide toluènesulfonique sont très utilisés. On a besoin d'une quantité plus importante de catalyseur d'acide sulfonique pour obtenir la même vitesse de réaction qu'avec l'acide sulfurique (e.g. 1 g acide sulfurique = 4,2 g Amberlyst 15¹ sec). Les catalyseurs hétérogènes peuvent être séparés des produits beaucoup plus facilement en utilisant par exemple des moyens mécaniques.

Cependant les catalyseurs homogènes sont plus flexibles d'un point de vue opérationnel et plus simple à mettre en œuvre. En effet, la vitesse de réaction peut varier dans un intervalle plus vaste sans être limitée par des phénomènes diffusionnels, le niveau de température n'est pas limité par le catalyseur contrairement aux résines échangeuses d'ions et enfin l'activité catalytique est toujours constante, ignorant les phénomènes d'empoisonnement, de vieillissement, de dégradation par la température ou d'attrition.

En résumé, le catalyseur homogène est plus flexible. Mais il nécessite une séparation additionnelle pour son recyclage et des matériaux de construction plus chers pour être résistants aux acides inorganiques. En conclusion pour une installation de type pilote l'utilisation de catalyseur homogène est plus simple et dans un contexte industriel l'utilisation de catalyseur hétérogène semble plus efficace.

¹ résine avec des groupements sulfoniques acides

I.3. LA DISTILLATION RÉACTIVE

I.3.1. Un brin d'histoire sur la distillation réactive

Les fonctions les plus importantes dans les procédés sont la réaction et la séparation de mélanges en produits purs. Il existe de nombreuses technologies utilisables, seules ou combinées, comme la distillation, l'extraction, la pervaporation, la cristallisation, etc. De toutes ces technologies de séparation, la distillation est de loin la plus utilisée et connue depuis longtemps.

Dans les procédés chimiques industriels, la réaction chimique et la purification des produits se fait normalement de façon séquentielle. Parfois, la performance de cette structure de procédé dite « classique » peut être notablement améliorée par l'intégration de la réaction et de la distillation dans le même appareil multifonctionnel. Le résultat de cette intégration est appelé distillation réactive (DR). Quand on utilise un catalyseur, on peut l'appeler aussi distillation catalytique. Cependant certains auteurs réservent ce terme à la catalyse hétérogène.

La distillation réactive pour l'élimination d'impuretés est utilisée depuis longtemps par ajout d'additifs qui réagissent sélectivement en formant des complexes (hydrolyse, neutralisation ou réduction). Le concept de synergie obtenue par la combinaison de la réaction avec la séparation n'est pas nouveau dans l'ingénierie chimique : la récupération d'ammoniac par la soude dans le procédé Solvay classique datant de 1860 fût probablement la première application commerciale qui combine ces deux opérations. Beaucoup d'anciens procédés ont utilisé ce concept. La production d'oxyde de propylène, de dichlorure d'éthylène, de méthoxyde de sodium, et de divers esters d'acides carboxyliques en sont quelques exemples. A cette époque, cette approche n'était ni maîtrisée ni systématique.

La distillation réactive pour la conversion et la séparation des constituants majoritaires remonte aux années 1920 et révélée par une série de brevets pour les réactions d'estérification dans une colonne de distillation (Backhaus, 1921, 1922, 1923a, b). Les développements sur la distillation réactive étaient appliqués à divers procédés : nitrations, sulfonations et saponifications. Les premiers articles publiés étaient les suivants : Keyes (1932), Longtin et Randall (1942), Leyes et Othmer (1945a,b), Schniep, Dunning et Lathrop (1945) et Berman et al. (1948a). Les premières publications traitent des réactions homogènes telles que les estérifications, les transestérifications et les hydrolyses. Les catalyseurs hétérogènes dans la distillation réactive sont un développement plus récent et ont été décrits pour la première fois par Spes (1966) et utilisés industriellement dans les années 1980. Les catalyseurs hétérogènes ont des avantages, mais induisent une complication dans l'évaluation et conception du procédé. Malgré cela, ces découvertes ont fait pendant très longtemps partie du domaine de la recherche

académique ; les ingénieurs, à quelques exceptions près, restent étrangers à cette nouvelle technologie. Finalement, ce n'est que très récemment que les procédés de distillation réactive ont vu le jour en milieu industriel.

Le concept de distillation réactive a connu un regain de notoriété dans les années 1980 suite au déploiement à grande échelle de la production de MTBE (Lander et al, 1983 a b) et d'acétate de méthyle (Agreda et al, 1984 et 1990). Le récent intérêt sur la distillation réactive est attribuable d'une part à ces réussites commerciales, et d'autre part à une foison de publications comme le montre la revue de Doherty et Buzad (1992), ou la revue de Taylor et Krishna (2000). Quelques chapitres de livres et même un livre entier sont consacrés à ce sujet (Sundmacher et Kienle, 2003). Le développement d'outils de calcul de plus en plus performants et l'implémentation de la distillation réactive dans les logiciels de simulation de procédés chimiques ne sont pas étrangers à la popularisation du procédé.

Les domaines d'application de la distillation réactive sont nombreux. Ils concernent, pour la plus grande partie, la mise en œuvre de réactions chimiques équilibrées. Mais ils peuvent aussi être utilisés dans le but de séparer des constituants dont les températures d'ébullition sont trop proches pour être séparés à l'aide d'un procédé de distillation classique, e.g. le meta- et para-xylène ou l'isobutène et n-butène, ou enfin des systèmes présentant des azéotropes qui rendent la séparation visée impossible par distillation classique.

I.3.2. Un exemple de succès de la distillation réactive dans les estérifications: la synthèse d'acétate de méthyle

Un des exemples qui mieux montre les avantages de la distillation réactive est la synthèse d'acétate de méthyle de haute pureté. L'acétate de méthyle est un intermédiaire dans la synthèse de divers polyesters tels que les films photographiques, acétate de cellulose, plastiques cellulosiques Tenite et acétate Estron. Dans cette thèse, on traite l'acétate de méthyle provenant de la synthèse du PVA comme résidu, parce que les industries qui consomment l'acétate de méthyle préfèrent acheter l'acétate de haute pureté, qui n'est pas trop cher, plutôt qu'un acétate de méthyle impur. L'industrie du PVA ne souhaite généralement pas faire d'investissement pour purifier un produit qui ne lui rapportera aucun bénéfice et ne lui est pas utile. La séparation difficile de l'acétate de méthyle du méthanol, la difficulté de commercialisation et le bas prix sont donc autant de raisons pour considérer l'acétate de méthyle provenant de l'industrie du PVA comme un résidu. Paradoxalement, l'exemple le plus emblématique de succès de la distillation réactive est l'estérification de l'acide acétique avec du méthanol pour produire de l'acétate de

méthyle et de l'eau. Hormis l'acétate de méthyle, la distillation réactive peut être utilisée pour produire d'autres esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, ...

Les procédés conventionnels utilisant des réacteurs agités pour produire l'acétate de méthyle utilisaient un grand excès d'un des réactifs pour déplacer l'équilibre. Le produit est alors difficile à purifier à cause des azéotropes de l'acétate de méthyle avec le méthanol et avec l'eau. Diverses solutions existent pour passer ces azéotropes, telles que le changement de pression ou la distillation extractive. Le procédé conçu selon l'approche « classique » contient deux réacteurs et un train de huit colonnes de distillation ou un réacteur et neuf colonnes, qui engendrent un grand investissement de capital et une forte consommation énergétique.

Soixante ans après le premier brevet sur l'acétate de méthyle (Backhaus, 1921), Eastman Kodak a breveté le procédé de distillation réactive pour la fabrication d'acétate de méthyle de haute et d'ultra haute pureté, qui fonctionne aujourd'hui industriellement (Agreda et al, 1984-1990). Une seule colonne de distillation réactive permet d'obtenir des performances identiques à celles d'un réacteur associé à un train de colonnes de distillation avec des recyclages (Sirola, 1995). Les coûts d'investissement et énergétiques sont cinq fois plus petits. Une seule colonne de l'usine Eastman Kodak's Tennessee produit 180 000 tons/annuelles d'acétate de méthyle de haute pureté.

I.3.3. Le catalyseur dans les colonnes de distillation réactive

Un des garnissages catalytiques les plus utilisés est le Katapak de Sulzer qui est formé par un empilement de plaques métalliques ondulées entre lesquelles sont disposées les particules de catalyseur. Ce type de garnissage est particulièrement adapté à la mise en œuvre de distillation catalytique. En effet, il autorise des débits liquide et vapeur importants. En outre, les transferts de matière entre le gaz et le liquide, ainsi que le mélange radial, sont favorisés par la segmentation des zones catalytiques et par leur surface de contact importante générée par la plaque métallique. Enfin, ce garnissage peut contenir différents types de catalyseurs et son aire d'échange est comprise entre 500 et 750 m²/m³. Pour plus d'informations concernant la catalyse hétérogène dans les colonnes de distillation réactive, on renvoie le lecteur aux articles de Kulrathipanja (2000) et de Taylor et Krishna (2000).

Quand la cinétique de la réaction est très rapide, la hauteur de la colonne dépend essentiellement de l'efficacité séparatrice du garnissage. Cette efficacité est déterminée avec de mélanges standard chimiquement inertes. Il faut se rappeler que les données obtenues avec les garnissages de laboratoire sont fortement différentes des données obtenues à échelle industrielle. Le garnissage Sulzer Katapak-S a environ trois étages théoriques par mètre à l'échelle de

laboratoire (Moritz et Hasse, 1999), tandis qu'à échelle industrielle, le même garnissage a seulement un ou un et demi étage théorique par mètre. L'introduction de la réaction chimique modifie profondément la valeur de l'efficacité du garnissage et rend très difficile l'exploitation de ce genre de données (Subawalla et Fair, 1999). Tandis que les colonnes de laboratoire à catalyseur hétérogène sont très bien décrites avec le modèle d'étage d'équilibre, pour des colonnes de taille industrielle ou semi industrielle il faudra prendre des modèles qui considèrent la cinétique chimique et les vitesses de transfert ainsi que les caractéristiques du garnissage (Gorak et al, 2001 ; Schmitt et al, 2004). Ces caractéristiques dépendent du genre de garnissage, du diamètre de colonne et du facteur d'écoulement. La vitesse du liquide sur le catalyseur dépend fortement de la grosseur des particules de catalyseur et de la fraction vide du lit. Un garnissage polaire peut retenir préférentiellement les constituants polaires plutôt que les constituants apolaires et donc influencer la séparation. Comme ces valeurs ne sont pas très bien connues, il y a des incertitudes, principalement pour les catalyseurs à résines échangeuses d'ions. Un modèle spécifique est indispensable pour refléter le comportement complexe des colonnes à garnissage catalytique (Baur et al, 2002). Ces dernières années, quelques travaux et projets ont été publiés avant comme objectif l'extrapolation des colonnes à garnissage catalytique (INTINT, 2000 ; Hoffmann, 2004).

Quand la cinétique de la réaction n'est pas rapide, les colonnes à plateaux sont plus appropriées car elles ont des temps de séjour plus importants. Dans ce cas de colonnes, le régime de mousse (« froth ») est préféré au régime de pulvérisation (« spray ») couramment adopté en distillation non réactive, car il permet de maintenir une rétention élevée, favorable à la réaction chimique sur les plateaux. En pratique avec une colonne à plateaux, on peut essayer différents temps de rétention en changeant le débit d'alimentation. Par contre, le contact liquide-vapeur est moins bon que dans les colonnes à garnissage. La détermination des paramètres de la colonne à plateaux est réalisée au moyen de corrélations classiquement utilisées en distillation non réactive ou à l'aide d'expériences. A titre d'exemple, Agreda et al. (1990) décrivent la mise en œuvre industrielle du procédé de production d'acétate de méthyle à l'aide d'un pilote de laboratoire.

La catalyse homogène est également possible en distillation réactive, cependant elle présente toutefois l'inconvénient majeur d'induire des difficultés dans la maîtrise de la localisation de la zone réactionnelle. Si l'on reprend l'exemple d'une réaction catalysée par un catalyseur lourd tel que l'acide sulfurique, la position de l'alimentation du catalyseur déterminera la zone réactive. En effet, compte-rendu de la volatilité de ce catalyseur, il sera présent sur tous les plateaux situés sous cette alimentation. Dans ces conditions, il est donc possible d'envisager une zone de séparation pure en tête de colonne. Par contre, une zone d'épuisement pure en pied de colonne est impossible à mettre en place.

I.3.4. Avantages de la distillation réactive

Les apports d'un procédé de distillation réactive en comparaison avec un procédé classique sont nombreux. Ces derniers sont répertoriés et illustrés ci après.

Augmentation du taux de conversion de la réaction : Dans un réacteur traditionnel, le taux de conversion d'une réaction équilibrée est nécessairement limité par les conditions de température et de pression qui y sont imposées. Le courant sortant du réacteur est alors constitué d'un mélange des produits et des réactifs résiduels qui n'ont pas réagi. Une opération de séparation ultérieure est donc nécessaire pour récupérer les produits à la pureté commerciale et pour recycler les réactifs. Dans la distillation réactive, les produits de réaction sont évacués en continu par la distillation au fur et à mesure de leur formation, les produits sont alors en défaut sur les plateaux réactifs et induisent un déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation de plus de produit (Principe de Le Châtelier) ; il est ainsi possible de déplacer l'équilibre chimique sans besoin d'utiliser un des réactifs en grand excès.

Amélioration de la sélectivité de la réaction : Les réactions secondaires sur les produits sont empêchées par l'élimination continue des produits de la phase réactive. Ainsi les produits des réactions secondaires générant des polymères ou des lourds qui se déposeraient sur les échangeurs de chaleur ou le garnissage des colonnes sont évités. La diminution de la vitesse d'encrassement augmente l'efficacité et diminue les coûts de maintenance et les temps d'arrêt. Le transport des produits de réaction hors de la phase réactive peut **augmenter la vitesse de la réaction** et la conversion en produits. L'amélioration de la réaction peut permettre à l'opérateur travailler dans **conditions moins sévères** de température, pression, concentration de catalyseur acide... Ces conditions laissent augurer une durée de vie plus longue des matériaux de construction.

Meilleure intégration énergétique et contrôle de la température : Dans le cas d'une réaction exothermique, la chaleur générée par la réaction est directement utilisée pour la séparation. En plus de l'économie énergétique que cela peut apporter, le contrôle de la température dans un procédé de distillation réactive est plus aisé que dans un réacteur classique. En effet, la température maximale accessible dans une colonne de distillation réactive est nécessairement limitée par le point d'ébullition du mélange traité. Le risque d'apparition de « points chauds » est donc considérablement réduit

Durée de vie plus large du catalyseur hétérogène : On peut placer de manière stratégique le catalyseur sur quelques sections de colonne uniquement, ce qui diminue la quantité de catalyseur

nécessaire au procédé. Si la zone réactive est placée au dessus du plateau d'alimentation, on peut **éviter l'empoisonnement du catalyseur** par des constituants lourds de l'alimentation. La diminution des produits secondaires de réaction contribue aussi à empêcher son empoisonnement. Le risque de détérioration dû aux points chaud peut être évité. La durée de vie du catalyseur peut donc être augmenté par rapport aux systèmes conventionnels.

Intensification du procédé : La combinaison de plusieurs opérations dans le même appareil et/ou l'élimination de courants de recyclage produisent une réduction sensible du volume de l'installation et de la quantité de stockage ainsi que de tous les équipements annexes : pompes, canalisations et instruments de mesure associés. Cette diminution de l'encombrement induit une économie sur le système et une augmentation de la sécurité. Un procédé moins volumineux diminue le stockage de catalyseur et de réactifs et donc minimise les effets sur l'environnement d'un possible accident. La plupart des coûts d'une réaction d'équilibre dans un système traditionnel ne sont pas associés au réacteur mais au train de colonnes pour purifier les produits et recycler les réactifs. La consommation énergétique et la taille des colonnes du train de séparation sont d'autant plus grandes que les spécifications de pureté des produits sont plus strictes. Les diminutions du volume de l'installation et de la consommation énergétique contribuent à économiser ressources naturelles et diminuer l'impact environnemental des activités industrielles.

Séparation des azéotropes : Ici, c'est la réaction qui est mise au service de la séparation. Comme on le verra plus loin dans la thèse, la réaction chimique peut être utilisée pour faire « disparaître » les azéotropes. Un procédé de distillation réactive peut donc favoriser la séparation de produits très difficiles à séparer par des voies plus classiques.

Une **plus grande efficacité** du procédé et une **diminution des coûts d'investissement et d'opération** peuvent être imputées à la distillation réactive. La réaction et la séparation se produisent en même temps en synergie. Tous les avantages que l'on vient de citer font de la distillation réactive un procédé de plus en plus attrayant pour les ingénieurs soucieux d'optimiser les performances des procédés dont ils ont la charge. Ceci se traduit par un nombre croissant d'applications concrètes de cette nouvelle classe de procédé dans l'industrie. Elle permet aussi de faire face aux nouvelles demandes du marché, telles que la haute pureté pour des produits alimentaires, pharmaceutiques et électroniques, des changements dans la disponibilité et prix de ressources clés et la croissante sensibilisation pour protéger l'environnement.

I.3.5. Lacunes, verrous scientifiques et limitations de la distillation réactive

La combinaison au sein d'un même appareil de la réaction et de la distillation apporte des avantages mais augmente aussi la **complexité** des phénomènes que ce soit à l'état stationnaire ou en régime dynamique. Concevoir, modéliser et contrôler un procédé de distillation réactive est une tâche plus complexe que concevoir un réacteur ou une colonne de distillation traditionnelle. Le couplage induit des phénomènes nouveaux que les outils de conception et de développement des procédés classiques ne sont pas forcément en mesure de prendre en compte pour le moment.

L'expérience de la compagnie américaine Shell illustre très bien les lacunes et les verrous scientifiques qui retiennent encore les industriels de se tourner résolument vers les procédés de distillation réactive (Harmsen et al, 1999). La compagnie Shell fut une des premières, dans les années 1940, à exploiter le concept de la distillation réactive à l'échelle industrielle. Ce procédé fonctionne très bien aujourd'hui, mais il faut souligner que cette réussite résulte davantage d'une longue expérience acquise au fil des années sur un procédé donné que d'une démarche de conception méthodique et systématique. Citons aussi le cas de la production d'acétate de méthyle qui, après le brevet de Backhaus en 1921, mit plus de soixante années à s'imposer dans l'industrie avec le procédé Eastman Kodak (Agreda et Partin, 1984).

L'hésitation, encore sensible aujourd'hui, de certains industriels à privilégier le développement de ce nouvel équipement peut s'expliquer par l'**inexistence de méthodes systématiques universellement reconnues pour sa conception**, telle qu'il en existe pour les opérations unitaires classiques de génie chimique, basées sur le concept d'opération unitaire c'est-à-dire une seule fonction dans un appareil. Un réel effort a été fait mais il reste encore beaucoup de chemin à parcourir dans cette direction pour fournir de nouvelles méthodes de conception et systématiser l'approche.

Le développement et la commercialisation de nouvelles technologies sont souvent lentes parce les coûts et les risques sont perçus comme important. Le risque associé à la commercialisation de procédés de séparation réactive est généralement élevé. Ce risque peut être minimisé avec un effort préalable de recherche et un développement important. Cependant il ne peut pas être totalement enlevé : le **risque** de s'aventurer dans des territoires inconnus reste toujours présent. La complexité dans la conception et le développement pour avoir de bons résultats implique des **coûts d'implémentation plus élevés**. L'amélioration de la performance par le réglage des paramètres opératoires est limitée au cas étudié. Les applications de la distillation réactive sont alors faites sur mesure au problème posé. Les solutions, qui marchent bien pour un système, peuvent ne plus marcher pour un autre système qui lui ressemble.

Citons comme exemple de la ***perte de flexibilité*** pour des procédés de distillation catalytique hétérogène, la restriction des fenêtres opérationnelles des débits liquides. Le débit de liquide influe sur le temps de séjour des réactifs dans la colonne et, dans le cas d'une distillation réactive hétérogène, il existe un débit liquide pour lequel le catalyseur présente une efficacité optimale (Moritz et Hasse, 1999). Si le débit liquide est égal au débit optimal, le catalyseur « baigne » complètement dans le milieu réactionnel. Pour un débit liquide inférieur, des zones de liquide stagnant se forment au niveau du catalyseur avec des temps de séjour importants, favorisant ainsi la formation de produits secondaires. Pour un débit liquide supérieur, par contre, une partie du liquide n'est plus en contact avec le catalyseur, nuisant alors au taux de conversion.

Le couplage de la distillation et la réaction produit, généralement, une diminution du nombre de variables de contrôle pour manipuler le procédé. La région opératoire faisable est plus petite et la stabilité et la fiabilité du contrôle peuvent être affectées. La ***potentialité du système à se dérégler peut alors augmenter***. En plus, si le démarrage et l'arrêt ne sont pas bien maîtrisés, on peut détériorer l'activité du catalyseur hétérogène.

Si on regarde la cinétique ou si on regarde la séparation physique entre phases, les fenêtres opérationnelles optimales sont généralement différentes. L'optimum est alors un compromis entre deux situations : limitation de la cinétique chimique ou limitation de l'équilibre entre phases liquide et vapeur. Il existe des situations où aucun profil n'est faisable du point de vue de la distillation et la réaction ou que le compromis entre distillation et réaction n'est pas suffisamment performant. ***Si la cinétique de réaction n'est pas suffisamment rapide et si le temps de séjour devient trop long, il ne vaut pas la peine d'utiliser la distillation réactive***. La cinétique de la réaction peut être augmentée avec la température de la colonne, qui dépend, à son tour, de la pression de travail. On peut changer la pression et, avec elle, la température dans la colonne, jusqu'aux limites fixées par les matériaux et le catalyseur mais dans ce cas on augmente la difficulté de séparation.

Il existe d'autres ***situations pour lesquelles la distillation réactive n'est pas à envisager*** :

- ***pour réactions irréversibles ou si la constante d'équilibre est suffisamment haute ($K_{eq} > 10$ ou avec conversions de 90% ou plus)*** ; dans ce cas, il ne reste pas beaucoup de gain à attendre d'un déplacement de l'équilibre chimique (Paiva et Malcata, 2000).
- quand ***l'empoisonnement du catalyseur*** hétérogène est fortement probable dans des délais courts, parce qu'il est plus facile de le remplacer dans un réacteur que dans une colonne.

Les produits de la réaction doivent avoir une température de bulle appropriée pour leur séparation par distillation. Pour une réaction du type $A+B \rightleftharpoons C+D$:

- si les produits sont le plus léger et le plus lourd du mélange, la séparation peut être faisable dans une seule colonne (Belck, 1995);
- si les produits sont les plus légers ou les plus lourds, alors ils sont collectés dans la même courant de sortie, distillat ou pied, et il faut utiliser encore une colonne pour les séparer.
- si les réactives sont le plus léger et le plus lourd, l'opération peut être faisable dans une seule colonne à double alimentation (voir synthèse MeAc).

Une *deuxième phase liquide peut introduire des problèmes de compréhension, de modélisation et de conception* des caractéristiques hydrauliques de la colonne. Par exemple, deux phases liquides, qui s'écoulent au travers d'un lit de catalyseur hétérogène, peuvent se ségréguer et la vitesse de diffusion des constituants de chaque phase au catalyseur peut être difficile à prédire.

I.4. DISTILLATION RÉACTIVE ET ACÉTATE DE MÉTHYLE RÉSIDUEL

I.4.1. Adéquation de la distillation réactive pour le cas étudié

La réaction est équilibrée avec une constante de l'ordre de 0,63 et elle est peu sensible à la température dans la gamme étudiée. Les volatilités relatives des constituants du système en font un cas typique pour utiliser la distillation réactive. De plus, comme nous le verrons plus tard, des azéotropes (MeOH/EtAc et MeAc/EtOH) peuvent disparaître avec la réaction. La cinétique de réaction est améliorée avec une augmentation de la température et la présence de catalyseurs acides. Donc, on peut tirer bénéfice des avantages énumérés pour la distillation réactive. Le fait d'être en présence d'un système non étudié avec une méthodologie qui n'est pas très développée, est un désavantage pour une application industrielle immédiate, mais laisse à penser que de nombreuses investigations de recherche sont possibles.

I.4.2. Études antérieures sur la transestérification de l'acétate de méthyle

A notre connaissance, le premier travail recensé dans la littérature traitant de la transestérification de l'acétate de méthyle provenant de la synthèse du PVA est le brevet de Matasa et al. (1967 a). Dans ce premier brevet, les auteurs utilisaient un système conventionnel

de réacteur suivi d'un train de colonnes. Afin de déplacer l'équilibre vers la formation des produits un excès d'alcool de 100% par rapport à la stœchiométrie de la réaction, était utilisé; la conversion obtenue avec du butanol était de 45 %. La même année, un nouveau brevet a été déposé par les mêmes auteurs en utilisant une colonne d'enrichissement avec une distillation réactive, obtenant la même conversion (Matasa et al. 1967 b). L'azéotrope méthanol/acétate de méthyle persiste. Popa et al. (1970 a,b) déposent en 1970 un brevet sur un procédé dans lequel dans un premier temps, l'azéotrope MeOH/MeAc est rompu par distillation extractive avec de l'eau comme agent extracteur puis la transestérification est réalisée dans une colonne réactive. L'eau était déjà connue comme un bon agent extracteur pour rompre l'azéotrope MeOH/MeAc (Teshima, 1952). L'acétate de méthyle qui n'a pas réagi est obtenu pur au distillat, l'alcool est le réactif limitant. Popa et al. (1971) déposent un nouveau brevet pour un procédé dont le distillat est composé de méthanol pur. Utkin et al. (1972) déposent un brevet sur un procédé identique au précédent pour rompre l'azéotrope MeOH/MeAc avec de l'eau.

En 1975, Pappa et al. (1975) brevète un nouveau procédé où la distillation, la réaction et la rupture de l'azéotrope ont lieu dans la même colonne. L'eau et l'acétate de butyle sont collectés comme un azéotrope hétérogène au distillat et ils se séparent par décantation. L'eau présente dans la phase riche en acétate de butyle est récupérée dans une deuxième colonne. Cette idée d'intensification du procédé avec l'intégration de la réaction, la distillation et la rupture de l'azéotrope par distillation azéotropique hétérogène est possible, mais très difficile à modéliser encore aujourd'hui. L'agent extracteur choisi, l'eau, n'est pas inerte et produit l'hydrolyse de l'acétate de méthyle.

Les investigations passées ont été essentiellement orientées vers l'obtention d'acétate d'éthyle et de butyle parce que sont les constituants les plus intéressants du point de vue économique, surtout l'acétate d'éthyle. Les expériences ont montré que les produits de la distillation réactive avec le butanol sont plus riches en acétate produit que les expériences conduites avec l'éthanol. En 1978, Pappa et al. (1978) déposent un brevet sur un procédé pour l'obtention d'acétate de butyle de haute pureté par la transestérification de l'acétate de méthyle avec du butanol. Balashov et al. (1979) brevètent la préparation d'acétates d'alkyle par distillation réactive ; l'acétate de méthyle est transformé par les alcools avec un rapport molaire d'alimentation variant de 3,7 à 1,0 et à des températures de 55 à 126 °C en utilisant des résines acides échangeuses d'ions comme catalyseur hétérogène. En 1980, Grishunin et al. (1980) étudient théoriquement et expérimentalement la rupture par distillation extractive avec de l'eau, de l'azéotrope MeOH/MeAc.

Patlasov et al. (1981) brevètent l'obtention d'acétate de butyle par transestérification de l'acétate de méthyle par distillation réactive combiné avec distillation extractive en utilisant comme agent extracteur le chlorure de phényle ou l'acétate de butyle. Puis ils brevètent la même réaction par distillation réactive combinée avec une distillation azéotropique en utilisant comme entraîneur le dichlorure de méthyle. Les conditions stœchiométriques des réactifs sont utilisées afin d'avoir une conversion totale.

La stratégie générale de tous ces travaux réside dans l'utilisation de la distillation réactive en combinaison avec des constituants qui ont de bonnes propriétés comme agent extracteur ou entraîneur pour rompre l'azéotrope. Un brevet se sort de cette tendance en proposant une double alimentation comme voie pour obtenir les produits purs (Bott et al., 1981). L'azéotrope MeOH/MeAc est alimenté en pied de colonne et l'alcool et le catalyseur acide sont alimentés par tête de colonne ; la transestérification en acétate de butyle est l'exemple utilisé.

Patlasov et al. (1983) confirment leur brevet antérieur (Patlasov et al, 1981) en utilisant les diagrammes de phases. La transestérification de l'acétate de méthyle est étudiée plus en détail en utilisant le dichlorure de méthyle comme entraîneur et la composition azéotropique en tête de colonne a un taux de 85,8 :14,2 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ respectivement (Patlasov et al, 1984). Des essais de transestérification avec le propanol sont menés à terme (Patlasov et al, 1985).

L'intense recherche sur la transestérification de l'acétate de méthyle s'arrête subitement pendant une dizaine d'années jusqu'à la reprise de ce sujet par España (1996). Il fait une étude extensive pour chercher le meilleur agent extracteur, rejetant les composants chlorés trop nocifs pour la santé ou l'environnement. Dans son étude, il conclue que le meilleur solvant est l'ortho-xylène L'ortho-xylène n'a pas d'influence sur les constantes d'équilibre chimique et reduise les vitesses de réaction par dilution, il est un constituant inerte dans le système (Matukova et al, 1988). Le procédé de la transestérification de l'acétate de méthyle avec l'éthanol est faisable, mais avec une grande quantité d'agent extracteur et un nombre important de colonnes. La transestérification avec le butanol en utilisant l'ortho-xylène comme agent extracteur est aussi faisable, mais elle n'est pas économiquement viable (Jiménez et al. 2002 a b). La dernière publication sur la transestérification de l'acétate de méthyle avec un alcool propose l'utilisation d'une colonne réactive en combinaison avec une pervaporation pour rompre l'azéotrope MeOH/MeAc (Steinigeweg et Gmehling, 2004). Ces résultats de la combinaison de la distillation réactive et de la pervaporation sont très prometteurs et encourageants.

Conclusions :

Nous avons recensé quatre solutions industrielles pour valoriser l'azéotrope acétate de méthyle/méthanol, produit secondaire de la production du PVA. Il peut être vendu, brûlé, hydrolysé en acide acétique ou revalorisé en acétate de vinyle. Le vendre sans traitement est relativement difficile car ce n'est pas un bon dissolvant. Le brûler représente une perte de matières premières et une source d'émissions de dioxyde carbone. L'hydrolyser n'est pas intéressant dans la mesure que la valeur commerciale de l'acide acétique obtenu est basse. Le recyclage en acétate de vinyle est seulement une solution partielle au résidu parce qu'on obtient plus d'acétate que ce dont on a besoin comme matière première et il n'y a pas marché suffisant pour recevoir tout l'acétate de vinyle qui peut être produit pour l'industrie du PVA. La valorisation de cet azéotrope résiduel par la transestérification directe d'acétate de méthyle en acétate d'éthyle semble donc être une voie intéressante à explorer.

Malgré les plusieurs brevets existants sur la transestérification de l'acétate de méthyle, ils sont plus d'intentions que d'applications industrielles viables. Depuis les premiers brevets, la distillation réactive est prise comme solution au résidu. Des dernières publications on peut conclure que il faut utiliser un système pour rompre les azéotropes qui ne sont pas enlevés par la réaction. Le système plus performant existant dans la littérature est la combinaison de la distillation réactive avec une pervaporation. A fur et mesure que les membranes soient plus performantes et économiques, cette alternative deviendra de plus en plus prometteuse.

Chapitre II

Représentation graphique,
modèles mathématiques et
méthodologie de résolution

CHAPITRE II :

Représentation graphique, modèles mathématiques et méthodologie de résolution

Méthodologie de résolution par une approche séquentielle et hiérarchisée pour la conception de procédés de distillation

INTRODUCTION

Ce chapitre présente la méthodologie utilisée pour concevoir les procédés de distillation réactive dans la thèse. La section II.1 décrit la représentation graphique comme un outil pour la visualisation et meilleure compréhension des bilans de matière et des caractéristiques dépendantes des données thermodynamiques des systèmes de distillation (courbes de résidu, facilité de séparation, températures...). La section II.2 présente quatre modèles mathématiques pour la résolution de colonnes de distillation : les modèles les plus simples ont besoin de moins de données et leur résolution est plus aisée. Au fur et mesure que le modèle mathématique devient plus complexe, on obtient un modèle plus ajustable et on peut étudier plus de variables. La section II.3 montre le modèle à complexité croissante proposée par Thery par combinaison de modèles existants dans la littérature. La méthode parte de calculs rapides et évolue jusqu'à un calcul plus rigoureux. La section II.4 présente une adaptation originale des modèles mathématiques au concept de méthode de complexité croissante. La section II.5 détaille les équations qui seront utilisés pour résoudre un nouveau système de changement de pression réactif.

II.1. VISUALISATION GRAPHIQUE D'UN DOMAINE DE COMPOSITIONS POUR LES SYSTEMES MULTI-CONSTITUANTS

II.1.1. L'espace de compositions

II.1.2. Les courbes de résidu

II.2. DES MODÈLES AU SERVICE DE LA CONCEPTION

II.2.1. Motivation

II.2.2. Les modèles existants et leurs degrés de liberté

II.2.3. Application à un cas spécifique

II.3. UNE MÉTHODOLOGIE À COMPLEXITÉ CROISSANTE

II.3.1. La méthode proposée par Thery

II.3.2. L'analyse : analyse des régimes permanents

II.3.3. La synthèse : méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (boundary value method)

II.3.4. Conception : simulation par un modèle ET ou NEQ (ProSim Plus)

II.4. LA MÉTHODE PROPOSÉE

II.4.1. L'analyse : analyse infini/infini

II.4.2. La synthèse : méthode des valeurs à l'alimentation

II.4.3. Conception adaptée à la méthodologie de complexité croissante.

II.4.4. Une fonction coût proportionnelle pour restreindre la zone de l'optimum économique

II.5. ÉQUATIONS DU MODÈLE MATHÉMATIQUE UTILISÉ

II.5.1. Analyse infinie/infinie : système de changement de pression

II.5.2. Synthèse pour calcul plateau à plateau du plateau d'alimentation aux extrêmes de colonne : système de changement de pression

II.5.3. Conception : système de changement de pression

II.1. VISUALISATION GRAPHIQUE D'UN DOMAINE DE COMPOSITIONS POUR LES SYSTEMES MULTI-CONSTITUANTS

II.1.1. L'espace de compositions

Les procédés de distillation peuvent être présentés comme des équilibres de phases entre flux de vapeur et liquide à différentes compositions. La visualisation des procédés de distillation dans un espace de concentration est un outil très important pour mieux comprendre son comportement. La composition molaire d'un mélange, représenté par un point dans l'espace des concentrations, est défini comme :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (\text{II.1})$$

$$\sum x_i = 1 \quad (\text{II.2})$$

où n_i est la quantité de moles du constituant i dans la mélange.

Donc $(nc-1)$ concentrations d'un mélange de nc constituants peuvent être fixées indépendamment et une est dépendante selon l'équation de sommation à l'unité (eq. II.2). Pour un mélange binaire on doit fixer une composition ; pour un ternaire, deux ; pour un quaternaire, trois ; etc. La dimension de l'espace pour la visualisation des concentrations augmente en fonction du nombre de compositions à fixer : un mélange binaire est représenté par un segment de droite en une dimension (figure II-1a) ; un ternaire dans l'aire d'un triangle en deux dimensions (figure II-1b et c) et un quaternaire dans un tétraèdre en trois dimensions (figure II-1d). Pour chaque réaction d'équilibre indépendante, on a une nouvelle relation qui lie les concentrations et un mélange quaternaire comprenant un équilibre chimique peut donc se représenter en deux dimensions dans un carré (figure II-1e). De la même façon, les fractions molaires de six constituants participant à deux réactions équilibrées linéairement indépendantes peuvent se représenter dans un espace à trois dimensions (figure II-1f).

Les sommets des figures correspondent à constituants purs, les arêtes à mélanges binaires non réactifs, les faces triangulaires à des mélanges ternaires non réactifs, les faces carrées à des mélanges quaternaires réactifs et les points dans les figures sont des mélanges contenant tous les constituants. Les constituants qui réagissent entre eux sont placés en sommets opposés. Les longueurs des droites perpendiculaires aux cotés des figures correspondent aux concentrations des composants indiqués par le sommet opposé et pour les figures d'angle droit les concentrations indépendantes sont représentées par les longueurs des segments perpendiculaires.

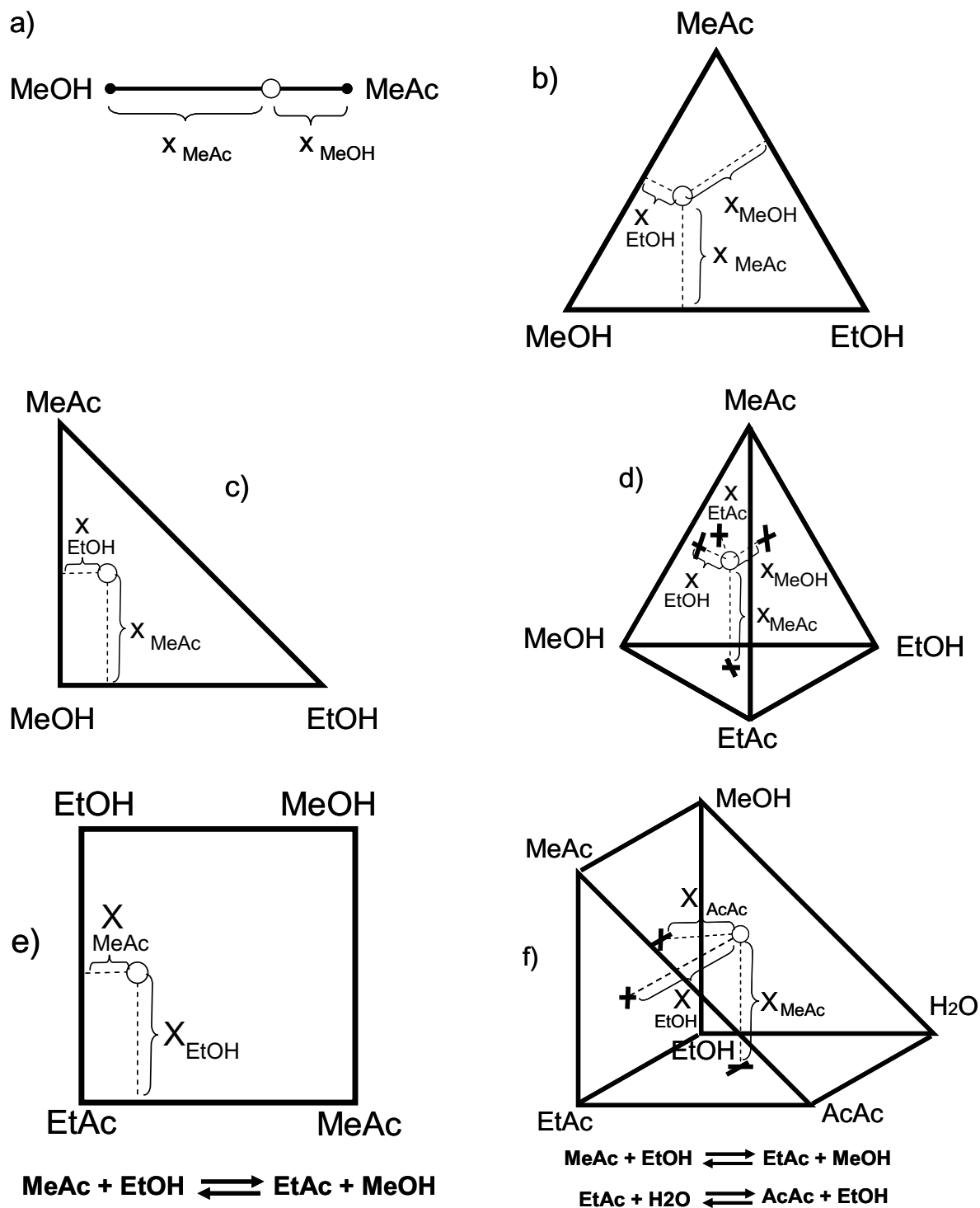


Figure II-1: Espaces de compositions

En absence de réaction chimique, on représente les bilans de matière globaux et sur les colonnes dans l'espace de compositions. Le bilan de matière correspond graphiquement à une ligne droite qui satisfait la loi du levier : le quotient des longueurs des segments $[x_{iF}, x_{iD}]$ et $[x_{iB}, x_{iF}]$ est inversement proportionnel au quotient des débits de distillat (D) et de résidu (B). Si le débit de distillat augmente par une alimentation fixée alors la pureté du distillat diminue et la longueur du segment $[x_{iF}, x_{iD}]$ diminue:

$$F \cdot x_{iF} = D \cdot x_{iD} + B \cdot x_{iB} \quad (\text{II.3})$$

$$(D + B) \cdot x_{iF} = D \cdot x_{iD} + B \cdot x_{iB} \quad (\text{II.4})$$

$$D \cdot (x_{iF} - x_{iD}) = B \cdot (x_{iB} - x_{iF}) \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{D}{B} = \frac{(x_{iB} - x_{iF})}{(x_{iF} - x_{iD})} \quad (\text{Loi du levier}) \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas de colonnes réactives, on a opté dans ce travail pour un jeu de coordonnées proposé par Ung et Doherty (1995), car il permet la visualisation d'un mélange quaternaire avec réaction chimique dans un espace de compositions carré en deux dimensions. Dans cette représentation l'ensemble des points sont supposés être à l'équilibre chimique. On génère un nouveau jeu de coordonnées, dites « coordonnées réactives » et notées X pour la phase liquide et Y pour la phase vapeur selon les formules :

$$X_i = \frac{x_i - v_i^T \cdot (v_{ref})^{-1} \cdot x_{ref}}{1 - v_{tot}^T \cdot (v_{ref})^{-1} \cdot x_{ref}} \quad i=1, \dots, (nc-nr) \quad (\text{II.7})$$

$$Y_i = \frac{y_i - v_i^T \cdot (v_{ref})^{-1} \cdot y_{ref}}{1 - v_{tot}^T \cdot (v_{ref})^{-1} \cdot y_{ref}} \quad i=1, \dots, (nc-nr) \quad (\text{II.8})$$

Avec:

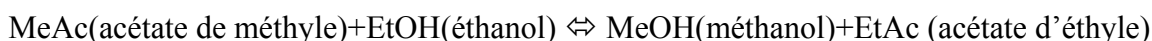
$$v_i^T = (v_{i,1} \dots v_{i,r} \dots v_{i,nr}) \quad (\text{II.9})$$

$$v_{tot}^T = \left(\sum_{i=1}^{nc} v_{i,1} \dots \sum_{i=1}^{nc} v_{i,r} \dots \sum_{i=1}^{nc} v_{i,nr} \right) \quad (\text{II.10})$$

$$v_{ref} = \begin{pmatrix} v_{(nc-nr+1),1} & \dots & v_{(nc-nr+1),nr} \\ \dots & v_{i,r} & \dots \\ v_{nc,1} & \dots & v_{nc,nr} \end{pmatrix} \quad (\text{II.11})$$

où v_i^T est le vecteur colonne des coefficients stoechiométriques du constituant i dans le jeu de réactions, v_{tot}^T le vecteur colonne des sommes des coefficients stoechiométriques de chaque réaction, x_{ref} le vecteur colonne des compositions molaires des nr constituants de référence.

Si on l'applique à notre mélange réactif :



Le système a quatre constituants (MeAc, EtOH, MeOH, EtAc) mais seulement deux compositions sont linéairement indépendantes, les deux autres compositions sont liées par les deux conditions suivantes :

- La somme de fractions molaires égale l'unité :

$$x \text{ EtAc} + x \text{ EtOH} + x \text{ MeOH} + x \text{ EtAc} = 1 \quad (\text{II.12})$$

- Si on atteint l'équilibre chimique, on peut utiliser l'expression de la constante d'équilibre chimique de la réaction. On utiliserait les approximations d'une constante d'équilibre indépendante de la température et idéale en compositions :

$$K_{eq} = (x \text{ MeAc} \cdot x \text{ EtOH}) / (x \text{ EtAc} \cdot x \text{ MeOH}) \quad (\text{II.13})$$

Une des transformations utilisables pour l'obtention des compositions réactives du système est de prendre l'acétate d'éthyle comme constituant de référence. (Les compositions réactives sont notées avec des lettres majuscules et celles non réactives avec des minuscules) :

$$X \text{ MeAc} = x \text{ MeAc} + x \text{ EtAc} \quad (\text{II.14})$$

$$X \text{ EtOH} = x \text{ EtOH} + x \text{ EtAc} \quad (\text{II.15})$$

Pour une composition réactive fixée [$X \text{ MeAc}$, $X \text{ EtOH}$] et une constante d'équilibre connue, on peut résoudre les quatre équations précédentes et obtenir les compositions non réactives correspondantes.

La loi du levier pour une réaction équimolaire est analogue à celle obtenue pour des systèmes non réactifs quand on utilise des compositions réactives (figure II-2):

$$\frac{D}{B} = \frac{(X_{iB} - X_{iF})}{(X_{iF} - X_{iD})} \quad (\text{Loi du levier}) \quad (\text{II.16})$$

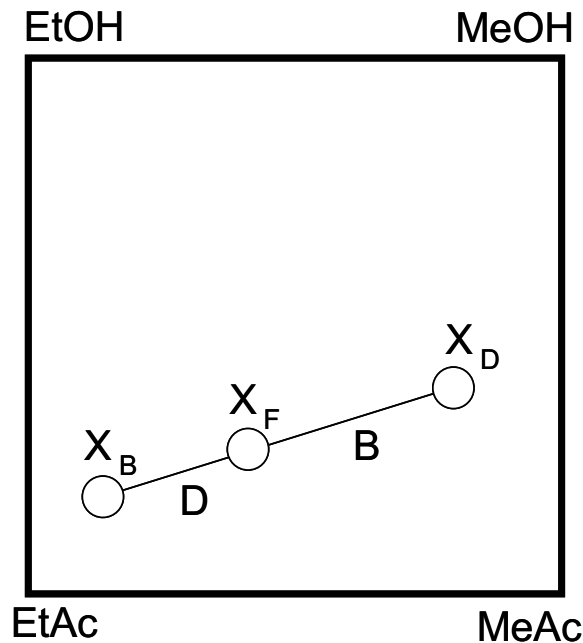


Figure II-2 : Bilans de matière

II.1.2. Les courbes de résidu

La représentation et la visualisation graphique dans les espaces de compositions représentent un outil très utile pour l'analyse et l'interprétation du comportement des systèmes de distillation. L'analyse topologique de la thermodynamique se base sur les travaux classiques de Schreinemakers (1903) et Ostwald (1902) qui établissent une relation entre les équilibres liquide-vapeur d'un mélange ternaire et le comportement des courbes de résidu. La courbe de résidu (Doherty et al. 1978a,b, 1979) est définie comme le lieu de compositions liquides du résidu lors d'une distillation Rayleigh. La distillation de Rayleigh est une distillation simple et ouverte à charges formant un seul étage théorique (Rayleigh, 1902) (figure II-3). L'équation d'une courbe de résidu est la suivante :

$$\frac{dx_i}{dt} = x_i - y_i \quad (i= 1, 2, \dots, n) \quad (\text{II.17})$$

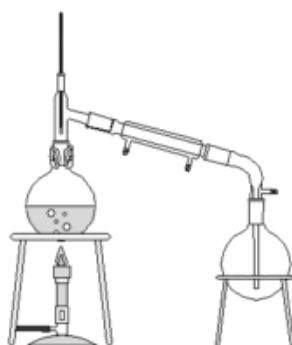


Figure II-3 : Distillation Rayleigh

Les courbes de résidu sont très appropriées pour décrire les équilibres de phases parce que ce sont des lignes continues et qui ne se croisent pas. Les courbes de résidu ne peuvent pas se croiser donc une boucle fermée n'est pas faisable. Un réseau de courbes de résidu est un ensemble de courbes dans l'espace de compositions obtenues pour différentes compositions initiales dans la phase liquide. La grande utilité des courbes de résidu vient du fait que tout profil faisable de compositions de toute colonne de distillation à garnissage à reflux infini doit correspondre à une section d'une des courbes de résidu du réseau (Hausen, 1952 ; Rische, 1955; Van Dongen and Doherty, 1985 ; Laroche et al. 1992 ; Fidowski et al, 1993). L'effet du temps sur la variation de la composition du résidu d'une distillation simple est analogue à l'effet de la longueur sur la variation de la composition dans une colonne à garnissage à reflux infini. Serafimov (1968a,b) propose l'utilisation de l'information structurale des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour prédire les séparations faisables suivant l'existence d'un profil de colonne continu du distillat au résidu. Le profil de colonne faisable se traduit et simplifie en les colonnes de reflux infini pour une courbe de résidu faisable qui lie le distillat et le résidu.

En présence d'un mélange réactif on peut définir des courbes de résidu réactives dans un espace de compositions réactif. Une courbe de résidu réactive est le lieu des points de compositions liquides en équilibre avec la phase vapeur lors d'une distillation simple mettant en jeu un système, siège d'une ou plusieurs réactions chimiques. Si on travaille en coordonnées réactives, tout ce qui a été dit sur les courbes de résidu est aussi applicable aux courbes de résidu réactives.

Dans le cas où le système est le siège de nr réactions chimiques équilibrées, les bilans partiels de matière, pour une distillation de Rayleigh, peuvent être écrits pour chaque constituant i :

$$\frac{d(L_b \cdot x_i)}{dt} = -V \cdot y_i + \sum_{r=1}^{nr} v_{i,r} \cdot \frac{d\xi_r}{dt} \quad (\text{II.18})$$

Où ξ_r est l'avancement de la réaction r , $\nu_{i,r}$ le coefficient stoechiométrique du constituant i dans la réaction r , t le temps, L la rétention molaire liquide, V le débit molaire de la phase vapeur. Si on utilise compositions réactives, l'équation précédente peut se réécrire de la façon suivante :

$$\frac{dX_i}{d\tau} = X_i - Y_i \quad i=1, 2, \dots, (nc-nr-1) \quad (\text{II.19})$$

Où τ est une variable de temps adimensionnelle, définie par la relation :

$$d\tau = dt \cdot \left(\frac{1 - \mathbf{v}_{tot}^T \cdot (\mathbf{v}_{ref})^{-1} \cdot \mathbf{y}_{ref}}{1 - \mathbf{v}_{tot}^T \cdot (\mathbf{v}_{ref})^{-1} \cdot \mathbf{x}_{ref}} \right) \cdot \frac{V}{L_b} \quad (\text{II.20})$$

Les constituants purs et azéotropes sont les points de départ et d'arrivée des courbes de résidu : c'est la pureté du résidu, par la distillation simple, avant d'être totalement évaporé et c'est aussi la composition maximale atteignable dans une colonne de garnissage à reflux infini quand le nombre de plateaux est aussi infini. Ces points de non évolution des courbes de résidu ($dx_i/dt = 0$) sont appelés des points singuliers ou stationnaires. Les points singuliers qui correspondent à un minimum local de température dans le réseau sont appelés nœuds instables et sont un point de départ des courbes de résidu. Les points singuliers qui correspondent à un maximum local de température dans le réseau sont appelés nœuds stables et sont des points d'arrivée des courbes de résidu. Les points singuliers de température intermédiaire sont appelés points de selle (figure III.52 page 229).

La famille de courbes de résidu qui partent et convergent aux mêmes nœuds forme une région de distillation ou « bundle ». S'il y a plus d'un nœud du même genre (stable ou instable), il y a plusieurs régions de distillation. Les compositions qui délimitent deux régions de distillation forment les frontières de distillation. Les courbes de résidu dans la frontière de distillation et marges du réseau peuvent passer sur les points de siège. Pour surpasser un point de selle il faut avoir un nombre de plateaux infinis.

Une bonne affinité chimique de deux constituants se traduit par une déviation des courbes de résidu du réseau vers leur bord du réseau. Si on regarde un réseau de courbes de résidu d'un mélange azéotropique avec un agent d'extraction, l'agent d'extraction prendra avec lui le constituant qui correspond à l'arête vers laquelle les courbes se dévient.

La température des courbes de résidu augmente de manière monotone lorsque l'on va du nœud instable au nœud stable. En effet, la vapeur prenant les constituants les plus volatiles de la phase liquide, il en résulte une température plus élevée pour le résidu liquide. Si on représente

graphiquement les températures de bulle dans l'espace de compositions, on obtienne un graphique qui nous souvient des plans topographiques. Contrairement à une idée intuitive, les frontières de distillation ne suivent pas les crêtes ou vallées du réseau de températures (Swietoslawski, 1963 ; Rev, 1992).

Pour simplifier des schémas illustratifs, on représente souvent seulement les courbes de résidu correspondant à des frontières de distillation et des arêtes de l'espace de composition. Les flèches placées sur les courbes de résidu indiquent la fonction de chaque point singulier :

- si les flèches convergent vers un point, c'est un nœud stable,
- si les flèches s'éloignent du point, c'est un nœud instable et
- si certaines flèches convergent et d'autres s'en éloignent, c'est un point de selle.

II.2. DES MODÈLES AU SERVICE DE LA CONCEPTION

II.2.1. Motivation

Comme nous l'avons souligné dans la première partie de ce document, l'hésitation, encore sensible aujourd'hui, de certains industriels à privilégier le développement de ce nouvel équipement peut s'expliquer d'une part, par le peu d'expériences des industriels et d'autre part, par l'inexistence de méthodes systématiques et universellement reconnues pour la conception, telles qu'il en existe pour les opérations unitaires classiques de génie chimique, basées sur le concept d'une seule fonction dans un seul appareil. C'est le cas de la distillation, une des opérations unitaires des mieux maîtrisées mais qui nécessite encore des développements de par sa grande importance industrielle, chaque petite amélioration pouvant avoir un impact énorme sur les économies d'énergie. Aujourd'hui nous sommes capables, grâce à de fortes puissances de calcul, de résoudre des systèmes de plus en plus complexes et de proposer des procédés de plus en plus efficaces. Pourtant, les procédés industriels utilisant la distillation réactive résultent d'avantage d'une longue expérience acquise au fil des années sur le procédé que d'une démarche de conception méthodique et systématique.

Dans ce chapitre, nous allons étudier des méthodes permettant de concevoir une colonne à distiller réactive mettant en oeuvre des mélanges multiconstituants, non idéaux et réactifs. Si la distillation réactive peut présenter de grands avantages, le couplage des phénomènes physiques et chimiques liés à la séparation et à la réaction en rend le dimensionnement et la conduite plus délicats. Mais son développement est stimulé par les besoins de satisfaire de nouveaux défis économiques, sociaux et environnementaux.

II.2.2. Les modèles existants et leurs degrés de liberté

Il existe une large palette de modèles qui se différencient par leurs hypothèses et par leur degré de finesse dans l'approche des phénomènes physico-chimiques. Ainsi nous pouvons citer de manière non exhaustive quelques points clefs qui différencient ces modèles:

- le type de réaction considérée : instantanément équilibrée ou contrôlé par cinétique,
- l'équilibre entre phases :
volatilité constante, équilibre liquide-vapeur calculé tout au long de la colonne,
- les effets thermiques pris en compte ou pas (avec ou sans bilan enthalpique)
- la rétention vapeur négligeable ou pas, avec ou sans réaction en phase vapeur
- l'hydraulique des plateaux : RAC, piston, dispersion,...
- la perte de charge ou pression constante,
- le modèle d'équilibre ou prise en compte des cinétiques de transfert thermique et de matière.

Il existe plusieurs degrés de précision dans les modèles utilisés. Plus la description des phénomènes est fine, plus le concepteur doit avoir une connaissance précise du comportement du système, faute de quoi, il lui sera impossible d'exploiter la procédure de conception dans bonnes conditions. Le nombre de variables dans un modèle décrivant une colonne de distillation réactive est énorme et il est habituel de simplifier et de ne prendre en compte que les variables les plus influentes ; mais il faut avoir une grande expérience pour anticiper sur leur influence. Citons pour mémoire quelques grands classiques dans les simplifications envisageables en distillation :

- comportement thermodynamique idéal d'où l'hypothèse « volatilité relative est constante »,
- chaleur de vaporisation égale pour tous les constituants, effets thermiques négligés,
- cinétique suffisamment rapide alors la réaction est considérée instantanément équilibrée,
- etc...

En conséquence, actuellement, il y a un grand nombre de modèles disponibles. L'application de l'adage « qui peut le plus peu le moins » n'est pas forcément pertinent dans une approche de conception de procédé. En effet si d'aventure ou utilise d'emblée un modèle très fin alors le nombre de variables à calculer sera très grand induisant des problèmes d'initialisation et le nombre de paramètres et de données physico-chimiques à fournir sera également énorme. C'est pourquoi nous allons développer dans ce chapitre une méthodologie permettant d'augmenter petit à petit la complexité du modèle ce qui permettra d'utiliser comme données ou comme initialisation les résultats de l'étape précédente.

Le modèle mathématique représentant le fonctionnement, en régime permanent, du procédé de distillation réactive utilisé dans la plupart des simulateurs est appelé modèle d'équilibre basé sur les équations MESH qui sont :

- des équations de bilan de Matière,
- des équations d'Equilibre liquide-vapeur,
- des équations d'Equilibre chimique,
- des équations de Sommation,
- des équations de bilan enthalpique.

L'hypothèse d'équilibre physique et chimique sur chaque étage permet d'ignorer les caractéristiques des internes de colonne. Les seuls paramètres structurels de la colonne nécessaire dans ce type de modèle sont le nombre d'étages théoriques et la position des alimentations.

A partir de ce modèle d'équilibre standard des simplifications peuvent être réalisées afin de dégrader ce modèle. Les bilans enthalpiques peuvent être remplacés par l'hypothèse que le débit de vapeur est constant dans chaque section de colonne. Ceci est vérifié quand les effets thermiques sont négligeables. Si le mélange peut être considéré comme un système idéal, alors on peut approximer les équilibres liquide-vapeur par une volatilité relative constante tout au long de la colonne (Fenske, 1932 ; Underwood, 1946). Pour ce modèle d'équilibre standard, dégradé ou non, une colonne de distillation avec un seul courant d'alimentation de débit et composition fixés a cinq degrés de liberté : position du plateau alimentation, nombre de plateaux, pression, reflux et débit de distillat.

Pour l'étude de l'influence de chaque variable, on fixe les autres à une valeur constante. Si on fixe le nombre de plateaux ou le reflux à une valeur inférieure aux minimales, alors la séparation n'est pas faisable. Par conséquent si un problème de convergence survient lors de la résolution des équations MESH, il est difficile de savoir si c'est dû à une valeur inférieure aux minimales, ou s'il y a des problèmes numériques de convergence. Une alternative est de simplifier encore un peu plus le modèle en considérant que le reflux et le nombre d'étages sont infini. Dans ce cas les calculs deviennent très simples et il ne reste que deux degrés de liberté, e.g. débit de distillat et pression. Le nombre de variables, d'équations et le nombre de degrés de liberté pour chaque modèle sont montrés du tableau II-1 au tableau II-7 et le tableau II-8 résume ces résultats. Le tableau II-9 permet de comparer les hypothèses et les données nécessaires pour chaque modèle ainsi que les principaux résultats attendus.

Tableau II-1 : Nombre de variables dans chaque modèle

Variables	Modèle de non équilibre	Modèle équilibre (MESH)	Sans les effets thermiques	Analyse infini / infini
Etages				
Température phase liquide (T_n^L)			0	0
Composition phase liquide ($x_{i,n}$)	nt·nc	nt·nc	nt·nc	0
Débit molaire phase liquide (L_n)				0
Composition liquide à interface ($x_{i,n}^i$)	nt·nc	0	0	0
Flux à l'interface (Flux $_{i,n}^i$)	nt·nc	0	0	0
Température de la phase vapeur (T_n^V)	nt	0 ($T_{n,L}=T_{n,V}$)	0	0
Composition de la phase vapeur ($y_{i,n}$)	nt·nc	nt·nc	nt·nc	0
Débit molaire de la phase vapeur (V_n)	nt	nt	nt	0
Composition vapeur à l'interface ($y_{i,n}^i$)	nt·nc	0	0	0
Température à l'interface (T_n^i)	nt	0	0	0
Moles réagissant ($\xi_{r,i,n}$)	nt	nt	nt	1
Condenseur				
Puissance au condenseur (Q_c)	1	1	0	0
Composition phase vapeur ($y_{i,c}$)	nc	nc	nc	0
Température (T_c)	1	1	0	0
Composition phase liquide ($x_{i,c}$)	nc	nc	nc	nc
Débit du reflux (L_c)	1	1	1	0
Débit molaire distillat (D)	1	1	1	1
Rebouilleur				
Puissance au rebouilleur (Q_b)	1	1	0	0
Débit de vapeur (V_b)	1	1	1	0
Composition phase vapeur ($y_{i,b}$)	nc	nc	nc	0
Température (T_b)	1	1	0	0
Composition résidu ($x_{i,b}$)	nc	nc	nc	nc
Débit résidu (L_b)	1	1	1	1
Alimentation				
Composition alimentation ($x_{i,F}$)	nc	nc	nc	nc
Débit alimentation (F)	1	1	1	1
Température alimentation (T_F)	1	1	0	0
Colonne et dimensionnement				
Pression (P)	1	1	1	1
Nombre plateaux dans chaque section (N)	2	2	2	0
Nombre plateaux avec réaction (N_r)	nt	0	0	0
Masse de catalyseur ($m_{cat,n}$)	nt	0	0	0
Diamètre colonne (d)	1	0	0	0
Hauteur de déverse ($h_{déverse}$)	1	0	0	0
Aires des trous (A_{trous})	1	0	0	0
Aire active (A_{active})	1	0	0	0
Parcour de liquide (z_L)	1	0	0	0
Longueur de déversoir ($z_{déversoir}$)	1	0	0	0

Tableau II-2 : Nombre d'équations dans chaque modèle

Équations des modèles de	non équilibre	équilibre (MESH)	CMO	Analyse ∞ / ∞
Bilan d'énergie phase liquide	nt	nt	0	0
Bilan de matière partielle phase liquide	nt · nc	nt · nc	nt · nc	0
Bilan de matière total phase liquide	nt	nt	nt	0
Transfert de matière phase liquide	nt · nc	0	0	0
Bilan d'énergie phase vapeur	nt	0	0	0
Bilan de matière partielle phase vapeur	nt · nc	0	0	0
Bilan de matière total phase vapeur	nt	0	0	0
Transfert de matière phase vapeur	nt · nc	0	0	0
Équilibre liquide-vapeur à l'interface	nt · nc	0	0	0
Équilibre liquide-vapeur entre phases ($x_i \rightarrow y_i$ et T_b)	0	nt · (nc+1)	nt · nc	0
Égalité des flux d'énergie à l'interface	nt	0	0	0
Modèle réaction chimique	nt	nt	nt	1
Hypothèse débit molaire constante CMO	0	0	nt	0
Condenseur				
Bilan d'énergie	1	1	0	0
Bilan de matière partiel	nc	nc	nc	0
Bilan de matière total	1	1	1	0
Équilibre liquide-vapeur entre phases ($x_i \rightarrow y_i$ et T_b)	(nc+1)	(nc+1)	nc	0
Rebouilleur				
Bilan d'énergie	1	1	0	0
Bilan de matière partiel	nc	nc	nc	0
Bilan de matière total	1	1	1	0
Équilibre liquide-vapeur entre phases ($x_i \rightarrow y_i$ et T_b)	(nc+1)	(nc+1)	nc	0
Bilan de matière partiel de la colonne	0	0	0	Nc
Bilan de matière total de la colonne	0	0	0	1
Hypothèse reflux et nombre d'étages infinis (composition de distillat ou résidu au pincement)	0	0	0	Nc

Tableau II-3 : Modèle de non équilibre (Gomez, 2005). (Numeroté de tête à pied)

Équations	Modèle de non équilibre (plateaux numerotés de tête à pied)
Bilan d'énergie phase liquide	$L_n \cdot H_n^L - L_{n-1} \cdot H_{n-1}^L - F_n^L \cdot H_n^{FL} - \sum_{i=1}^{nc} NM_{i,n}^i \cdot H_{i,n}^L - ht_n^L \cdot A_n^i \cdot (T_n^i - T_n^L) + m_{cat,n} \cdot \Delta H_{r,n} = 0 ;$
Bilan de matière partiel ph. liquide	$L_n x_{i,n} - L_{n-1} \cdot x_{i,n-1} - F_{i,n}^L - NM_{i,n}^i - m_{cat,n} \cdot \xi_{i,n} = 0$
Bilan de matière total phase liquide	$L_n - L_{n-1} - F_n^L - NM_{i,n}^i - m_{cat,n} \cdot \xi_n = 0$
Transfert de matière ph. liquide	$N_{i,n} - NM_{i,n}^i x_i^n - \sum_{k=1}^{nc-1} k_{ik,n}^{-1} \cdot A_n^i \cdot (x_k^{n,i} - x_k^n) = 0 ; \sum_{i=1}^{nc} x_i^{n,i} - 1 = 0$
Bilan d'énergie phase vapeur	$V_n H_n^V - V_{n+1} \cdot H_{n+1}^V - F_n^V \cdot H_n^{FV} + \sum_{i=1}^{nc} NM_{i,n}^i \cdot H_{i,n}^V + ht_n^V \cdot A_n^i \cdot (T_n^i - T_n^V) = 0 ;$
Bilan de matière partielle ph. vapeur	$V_n y_{i,n} - V_{n+1} y_{i,n+1} + NM_{i,n}^i = 0$
Bilan de matière total phase vapeur	$V_n - V_{n+1} + NM_{i,n}^i = 0$
Transfert de matière ph. vapeur	$NM_{i,n}^i - NM_{i,n}^i y_{i,n} - \sum_{i=1}^{nc-1} k_{i,n}^{-v} \cdot A_n^i \cdot (y_{i,n} - y_{i,n}^i) = 0 ; \sum_{i=1}^{nc} y_{i,n}^{n,i} - 1 = 0$
Équilibre liquide-vapeur à l'interface	$K_{i,n} \cdot x_i^{n,i} - y_{i,n}^{n,i} = 0$
Égalité des flux d'énergie à l'interface	$\sum_{i=1}^{nc} NM_{i,n}^i \cdot H_{i,n}^V - \sum_{i=1}^{nc} NM_{i,n}^i \cdot H_{i,n}^L + ht_n^V \cdot A_n^i \cdot (T_n^V - T_n^i) - ht_n^L \cdot A_n^i \cdot (T_n^i - T_n^L) = 0$
Modèle réaction chimique	$k = k(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{nc}, T) ; k^{-1} = k^{-1}(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{nc}, T)$
Condenseur	
Bilan d'énergie	$V_c \cdot H_c^v - D \cdot \left(1 + \frac{1}{r}\right) \cdot H_D^L - Q_c = 0$
Bilan de matière partiel	$x_{i,D} - y_{i,c} = 0$
Bilan de matière total	$V_c - D \cdot \left(1 + \frac{1}{r}\right) = 0$
Équilibre liquide-vapeur entre phases	$x_{i,D} = f(y_{i,c}, y_{i,c}, \dots, y_{i,c}, Tr_c, P_c)$
Rebouilleur	
Bilan d'énergie	$-V_b \cdot H_b^V + B \cdot H_B^L - L_b \cdot H_b^L + Q_b = 0$
Bilan de matière partiel	$-V_b \cdot y_{i,b} + B \cdot x_i^B - L_b \cdot x_{i,b} = 0$
Bilan de matière total	$-V_b + B - L_b = 0$
Équilibre liquide-vapeur entre phases	$y_{i,b} = f(x_i^B, x_i^B, \dots, x_i^B, Tb^B, P^B)$

Tableau II-4 : Modèle d'équilibre. (Numéroté à partir du plateau alimentation)

Équations	Modèle d'équilibre
étages	(numérotation : le plateau 0 est le plateau d'alimentation, les plateaux d'enrichissement sont positifs et les plateaux d'appauvrissement négatifs).
Bilan d'énergie phase liquide	$V_{(n-1)} \cdot H_{(n-1)}^V = D \cdot H_n^L + L_n \cdot H_n^L + \sum_{i=1}^{nc} \nu_{i,r} \cdot \zeta_n \cdot \Delta H_{r,n} = 0$ <p style="text-align: right;">(enrichissement)</p> $L_{(-n+1)} \cdot H_{(-n+1)}^V = B \cdot H_{-n}^L + V_{-n} \cdot H_{-n}^V + \sum \nu_i \cdot \zeta_{-n} \cdot \Delta H_{r,-n}$ <p style="text-align: right;">(appauvrissement)</p>
Bilan de matière partielle phase liquide	$V_{(n-1)} \cdot y_{i,(n-1)} = D \cdot x_i^D + L_n \cdot x_{i,n} + \nu_i \cdot \zeta_n$ (enrichissement) $L_{(-n+1)} \cdot x_{i,(-n+1)} = B \cdot x_i^B + V_{-n} \cdot y_{i,-n} + \nu_i \cdot \zeta_{-n}$ (appauvrissement)
Bilan de matière total phase liquide	$V_{(n-1)} = D + L_n + \sum \nu_i \cdot \zeta_n$ (enrichissement) $L_{(-n+1)} = B + V_{-n} + \sum \nu_i \cdot \zeta_{-n}$ (appauvrissement)
Équilibre liquide-vapeur entre phases (xi → yi et Tb)	$y_{i,n} = f(x_{i,n}, x_{i,n}, \dots, x_{i,n}, Tb_n, P_n)$ (enrichissement) $y_{i,-n} = f(x_{i,-n}^L, x_{i,-n}^L, \dots, x_{i,-n}^L, Tb_{-n}, P_{-n})$ (appauvrissement)
Modèle réaction chimique	$K = K(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{nc}, Tb)$
Condenseur (total)	
Bilan d'énergie	$V_{m-1} \cdot H_{m-1}^V = D \cdot H_D^L + L_m \cdot H_m^L + \sum \nu_i \cdot \zeta_m \cdot H_i^R - Q_c$
Bilan de matière partiel	$V_{m-1} \cdot y_{i,(m-1)} = D \cdot x_i^D + L_m \cdot x_{i,m} + \nu_i \cdot \zeta_m$
Bilan de matière total	$V_{m-1} = D + L_m + \sum \nu_i \cdot \zeta_m$
Équilibre liquide-vapeur (xi → yi et Tb)	$x_i^D = x_{i,m}$
Rebouilleur	
Bilan d'énergie	$L_{(-m+1)} \cdot H_{(-m+1)} = B \cdot H_{-m}^L + V_{-m} \cdot H_{-m}^V + \sum \nu_i \cdot \zeta_{-m} \cdot H_{i,r} + Q_b$
Bilan de matière partiel	$L_{(-m+1)} \cdot x_{i,(-m+1)} = B \cdot x_i^B + V_{-m} \cdot y_{i,-m} + \nu_i \cdot \zeta_{-m}$
Bilan de matière total	$L_{(-m+1)} = B + V_{-m} + \sum \nu_i \cdot \zeta_{-m}$
Équilibre liquide-vapeur entre phases (xi → yi et Tb)	$y_{i,b} = f(x_i^B, x_i^B, \dots, x_i^B, Tb^B, P^B)$

Tableau II-5 : Sans les effets thermiques (CMO)

Sans les effets thermiques (CMO)	
Équations	
Stages	(numération : le plateau 0 est le plateau d'alimentation, les plateaux enrichissement sont positifs et les plateaux appauvrissement négatifs).
Bilan de matière partielle phase liquide	$V \cdot y_{i,(n-1)} = D \cdot x_i^D + L_n \cdot x_{i,n} + v_i \cdot \zeta_n \text{ (enrichissement)}$ $L_{(-n+1)} \cdot x_{i,(-n+1)} = B \cdot x_i^B + V \cdot y_{i,-n} + v_i \cdot \zeta_{-n} \text{ (appauvrissement)}$
Bilan de matière total phase liquide	$V = D + L_n + \sum v_i \cdot \zeta_n \text{ (enrichissement)}$ $L_{(-n+1)} = B + V + \sum v_i \cdot \zeta_{-n} \text{ (appauvrissement)}$
Équilibre liquide-vapeur entre phases (xi → yi et Tb)	$y_{i,n} = f(x_{i,n}, x_{i,n}, \dots, x_{i,n}, Tb_n, P_n) \text{ (enrichissement)}$ $y_{i,-n} = f(x_{i,-n}^L, x_{i,-n}^L, \dots, x_{i,-n}^L, Tb_{-n}, P_{-n}) \text{ (appauvrissement)}$
Modèle réaction chimique	$K = K(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{nc}, T)$
Hypothèse débit molaire constante (CMO)	$V = V_1 = V_2 = \dots = V_{nt} \text{ (alimentation à point de bulle)}$
Condenseur (condenseur total)	
Bilan de matière partiel	$V \cdot y_{i,(nt-1)} = D \cdot x_i^D + L_{nt} \cdot x_{i,nt} + v_i \cdot \zeta_{nt}$
Bilan de matière total	$V = D + L_{nt} + \sum v_i \cdot \zeta_{nt}$
Équilibre liquide-vapeur entre phases (xi → yi et Tb)	$x_i^D = x_{i,nt}$
Rebouilleur	
Bilan de matière partiel	$L_{(-nt+1)} \cdot x_{i,(-nt+1)} = B \cdot x_i^B + V \cdot y_{i,-nt} + v_i \cdot \zeta_{-nt}$
Bilan de matière total	$L_{(-nt+1)} = B + V + \sum v_i \cdot \zeta_{-nt}$
Équilibre liquide-vapeur entre phases (xi → yi et Tb)	$y_{i,-nt} = f(x_i^B, x_i^B, \dots, x_i^B, Tb_B, P_B)$

Tableau II-6 : Analyse infini/infini

Analyse infini/infini	
Équations	
Modèle réaction chimique	$K = K(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{nc}, T)$
Bilan de matière partiel de la colonne	$F \cdot x_i^F = B \cdot x_i^B + D \cdot x_i^D + v_i \cdot \zeta$
Bilan de matière total de la colonne	$F = B + D + \sum v_i \cdot \zeta$
Hypothèse reflux et nombre d'étages infinis (composition de distillat ou résidu au pincement)	$r = \infty$ et $nt = \infty$

Tableau II-7 : Nombre de degrés de liberté dans chaque modèle

Degré de liberté	Modèle de non équilibre	Modèle d'équilibre (MESH)	Sans effets thermiques (CMO)	Analyse infinie / infinie
Pression	1	1	1	1
Composition alimentation ($x_{i,F}$)	nf·nc	nf·nc	nf·nc	nf·nc
Débit alimentation (F)	nf	nf	nf	nf
Débit résidu (L_{nt+1})	1	1	1	1
Reflux (L_0)	1	1	1	0
Nombre plateaux dans chaque section (nt)	2	2	2	0
Température alimentation (T_F)	1	1	0	0
Nombre plateaux avec réaction (N_r)	nt	0	0	0
Masse de catalyseur ($m_{cat,i}$)	nt	0	0	0
Diamètre (d)	1	0	0	0
Hauteur de déverse ($H_{déverse}$)	1	0	0	0
Aires des trous (A_{trous})	1	0	0	0
Aire active (A_{active})	1	0	0	0
Parcours de liquide (z)	1	0	0	0
Longueur de déversoir ($Z_{déversoir}$)	1	0	0	0

Tableau II-8 : Complexité des plusieurs modèles

Modèle de non équilibre	Variables	$20 + 4nc + 8nt + 5nt \cdot nc + nc$
	Équations	$6 + 4nc + 6nt + 5nt \cdot nc$
	Degrés de liberté	$14 + 2nt + nc$
Modèle d'équilibre (MESH)	Variables	$13 + 4nc + 4nt + 2nt \cdot nc + nc$
	Équations	$6 + 4nc + 4nt + 2nt \cdot nc$
	Degrés de liberté	$7 + nc$
Sans les effets thermiques (CMO)	Variables	$8 + 4nc + 3nt + 2nt \cdot nc + nc$
	Équations	$2 + 4nc + 3nt + 2nc \cdot nt$
	Degrés de liberté	$6 + nc$
Analyse infini/infini	Variables	$5 + 2nc + nc$
	Équations	$2 + 2nc$
	Degrés de liberté	$3 + nc$

Tableau II-9 : Tableau comparatif de plusieurs modèles

	Hypothèses	Calcul	Données	Résultats
Modèle de non équilibre	<ul style="list-style-type: none"> - Régime permanent. - Uniquement on atteint l'équilibre physique à l'interface du liquide et vapeur. - Le temps de séjour dans les plateaux et la cinétique déterminent les moles qui réagissent. 	<ul style="list-style-type: none"> Itératif. Très lente. Très rigoureux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Initialisation des profils des colonnes avec les effets thermiques. - Données économiques. - Type d'internes. - Coefficients de transfert de matière. - Paramètres cinétiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Caractérisation de tous les courants. -Dimensionnement des colonnes (diamètre) et plateaux. - Quantification des quantités de catalyseur et quels plateaux sont réactifs. - Rétention liquide sur les plateaux. - Avec les données économiques on peut calculer le coût de la distillation. Possibilité d'optimisation.
Modèle d'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> - Régime permanent. - Plateaux théoriques (l'équilibre chimique et physique dans chaque plateau est atteint). 	<ul style="list-style-type: none"> Itératif. Lente. Rigoureux 	<ul style="list-style-type: none"> - Initialisation des courants à l'intérieur les colonnes (profils). -Courants à l'extérieur les colonnes. - Plateaux d'alimentation. -Reflux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilités chaudes et froids nécessaires. - Prise en compte des effets thermiques dans le calcul des profils de colonne.
Sans les effets thermiques	<ul style="list-style-type: none"> - Régime permanent. - Plateaux théoriques. - Les effets énergétiques sont substitués par un débit molaire de vapeur dans la colonne constante. (Chaleur de vaporisation constante, chaleur de mélange et réaction négligeables, alimentation à son point d'ébullition). 	<ul style="list-style-type: none"> Non itératif. Vite. Beaucoup rigoureux. 	<ul style="list-style-type: none"> -Courants à l'extérieur les colonnes. - Plateaux d'alimentation. -Reflux. 	<ul style="list-style-type: none"> -Caractérisation des courants à l'intérieur les colonnes (profils). -Relation du reflux et nombre de plateaux. - Reflux minimal. - Nombre de plateaux minimaux.
Analyse infini/infini	<ul style="list-style-type: none"> - Régime permanent. - Débit de reflux infini. - Nombre de plateaux infini. 	<ul style="list-style-type: none"> Non itératif. Très vite. Peu rigoureux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés thermodynamiques (équilibre liquide-vapeur et réaction chimique). - Courants alimentation. 	<ul style="list-style-type: none"> - Faisabilité. - Caractérisation des courants dehors les colonnes.

Tableau II-10 : Comparaison des modèles pour une situation fixée

		C1	C2	Total	Degrés de liberté
Modèle de non équilibre	Variables	650	761	1411	(C) + plateaux réactifs, concentrations de catalyseur, diamètre colonnes et autres paramètres dimensionnels des plateaux et colonnes
	Équations	594	750	1344	
	Degrés de liberté	56	11	67	
Modèle d'équilibre (MESH)	Variables	291	362	653	(A) + initialisation profils de colonnes (B) + reflux colonnes, nombre de plateaux et plateaux d'alimentation = (C)
	Équations	286	358	644	
	Degrés de liberté	5	4	9	
Sans les effets thermiques (CMO)	Variables	265	330	595	(A) + reflux colonnes, plateaux d'alimentation, pureté des produits collectés aux résidus = (B).
	Équations	260	326	586	
	Degrés de liberté	5	4	9	
Analyse infini/infini (reflux et nombre de plateaux infinis)	Variables	12	11	23	Pression colonne 1, débit résidu colonne 1 et débit distillat colonne 2 = (A).
	Équations	10	10	20	
	Degrés de liberté	2	1	3	

II.2.3. Application à un cas spécifique

Afin d'illustrer de façon plus concrète ce concept de degré de liberté, nous avons appliqué cette procédure à un procédé de distillation par changement de pression dans deux colonnes: une première colonne réactive sous pression de 22 plateaux et une deuxième colonne non réactive à pression atmosphérique de 28 plateaux; les deux colonnes n'ont qu'une seule alimentation de composition, débit et température fixés. Ce système a un nombre de degrés de liberté indiqué dans le tableau II-10. Notons que dans ce cas deux grandeurs sont fixées : le NET de chaque colonne, donc par rapport au formule des tableaux précédents il faut soustraire 2, sauf pour l'analyse infini/infini, parce que le nombre d'étages était déjà fixé à l'infini.

II.3. UNE MÉTHODOLOGIE À COMPLEXITÉ CROISSANTE

II.3.1. La méthode proposée par Thery (2002)

La pratique du métier d'ingénieur passe souvent par des évaluations rapides basées sur des calculs préliminaires sous des hypothèses fortement simplificatrices. Les méthodes avec les hypothèses les plus simplificatrices ont besoin de moins données. Bien que les résultats obtenus soient sujets à caution, ils sont utiles pour entreprendre des calculs plus rigoureux. En effet, faire des calculs complexes sans une analyse préalable plus rustique conduit dans la majorité des cas à un échec. Utiliser des données peu exactes dans un modèle très rigoureux, peut conduire à des résultats pires qu'avec des données meilleures dans un modèle moins rigoureux. Il faut donc insister, sur la nécessité d'adopter une démarche progressive lors des phases de synthèse et de conception d'une distillation réactive. En effet, il apparaît préférable d'initier la démarche de conception en formulant d'abord des hypothèses simples (réaction instantanément équilibrée, équilibre liquide-vapeur entre phases et pas de bilan enthalpique). L'information déduite de cette première étape peut ensuite être exploitée pour augmenter progressivement la complexité du modèle et ainsi, enrichir peu à peu la connaissance du système et du procédé à mettre en œuvre.

Une excellente analyse bibliographique des méthodes existantes est dans la thèse de Thery (2002) et a été actualisée dans la thèse récente de Belaissaoui (2006). Thery et al. (2005a et b) sont les auteurs qui ont le plus clairement préconisé les avantages de mettre en synergie des méthodes complémentaires existants dans la littérature dans une méthode globale à complexité croissante. Le calcul est décomposé en trois étapes (tableau II-11).

Tableau II-11 : Étapes de la méthode

1. Analyse	Simplifications des paramètres des colonnes à infini	Bilans hors les colonnes	Faisabilité et paramètres des courants hors des colonnes
2. Synthèse	Calcul plateau par plateau	Bilans dans les colonnes	Paramètres structuraux des colonnes et reflux
3. Conception	Ensemble d'équations	Tous les bilans plus considérations économiques	Paramètres optimaux pour l'ensemble du système

De l'analyse critique de la bibliographie, la méthodologie suivante était choisie par They (2002, 2005b) et par Belaisaoui (2006) :

Analyse : analyse des régimes permanents.

Synthèse : méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (boundary value method).

Conception : simulation par un modèle ET ou NEQ.

Dans les prochains paragraphes, on présentera cette méthodologie et ses limites.

II.3.2. L'analyse : analyse des régimes permanents

Dans l'étape d'analyse, on fait des bilans sur les courants entrants et sortants du procédé global, des colonnes et des autres unités du procédé. Pour ne pas avoir besoin de fournir le reflux, on le prend de débit infini. Le reflux infini correspond à une condition limite mais les résultats s'approximent aussi à une colonne réelle avec un débit de reflux assez grand. On considère qu'on atteint l'équilibre physique et chimique dans chaque appareil. Les débits et compositions des courants entrant et sortant des colonnes sont déterminés à cette étape. On a besoin seulement des données thermodynamiques dans cette étape, qui sont utilisés pour représenter les réseaux de courbes de résidu lesquels montrent graphiquement les profils de composition de plusieurs colonnes à garnissage à reflux infini.

Graphiquement, les bilans de matière des colonnes correspondent à des cordes des courbes de résidu qui contiennent alignées les compositions du distillat, de l'alimentation et du résidu. La courbe de résidu entre les deux extrêmes de la corde correspond au profil de la colonne à garnissage si on l'opère à reflux infini. Les compositions de distillat et de résidu sont faisables si :

- elles sont alignées graphiquement en ligne droite avec l'alimentation
(bilan de matière satisfait)
- elles sont liées par une courbe de résidu (profil de colonne faisable).

C'est appelé l'analyse des régimes permanents (Balashov et L'vov, 1973 ; Serafimov et al, 1973 ; Patlasov et al, 1980 ; Balashov et Serafimov, 1980 ; Garber et al, 1983 ; Pisarenko et al, 1995 ; Giessler et al, 1998 ; Serafimov et al, 1999 ; Giessler et al, 2001).

Dans le tableau II-7, pour une seule alimentation, l'analyse infini/infini a trois degrés de liberté moins que le modèle de flux molaire constante (COM) : le reflux est fixé à infini et le nombre de plateaux des deux sections de colonne est infinie. Pour l'analyse de régimes permanents, le reflux est aussi infini mais comme le nombre de plateaux n'est plus infini, il y a

deux degrés de liberté qui restent. Le modèle a quatre degrés de liberté : un pour fixer la pression, un autre pour fixer un des débits des courants de distillat ou résidu et les deux degrés de liberté qui restent suffisent pour établir la pureté d'un mélange ternaire au distillat ou au résidu. Pour systèmes réactives, si le nombre de constituants moins le nombre de réactions indépendantes est plus petit à trois, alors est aussi applicable. Mais s'il faut plus de deux degrés de liberté pour définir la composition du mélange, l'analyse de régimes permanents n'est plus applicable.

II.3.3. La synthèse : méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (boundary value method)

L'analyse permet l'étude des courants entrants et sortants des colonnes qui forment le procédé. Les hypothèses simplificatrices de nombre d'étages et reflux infinis facilitent les calculs, mais l'influence du nombre d'étages et reflux reste inconnue. La démarche de dimensionnement nécessite, donc, mettre en œuvre une deuxième étape, davantage dédiée à la détermination du nombre de plateaux minimal, reflux minimal et relation du nombre de plateaux et reflux.

Les calculs qu'on utilisera sont basés sur la notion d'équilibre sur chaque plateau et effectués de proche en proche. Lorsque l'on évoque la conception de procédés de distillation, la première approche qui vient à l'esprit est la méthode de McCabe-Thiele (McCabe et Thiele, 1925). Cette procédure couramment employée pour concevoir de procédés de distillation mettant en jeu des systèmes binaires était d'une importance décisive pour maîtriser le comportement des distillations. En fait, tous les systèmes de distillation peuvent être simplifiés par les mêmes hypothèses que celles sur lesquelles repose la méthode de McCabe-Thiele (1925). Ces hypothèses peuvent être traduites par le fait que :

- Colonne opérée en régime permanent.
- Le débit de vapeur est constant dans chaque section de colonne.
- Tous les plateaux sont à l'équilibre thermodynamique (physique et chimique).
- Le plateau d'alimentation optimal est celui qui minimise l'entropie et l'irréversibilité du système.

L'hypothèse de débit de vapeur constant est la conséquence des hypothèses que la chaleur de vaporisation du mélange reste constante et que les chaleurs de mélange et de réaction sont négligeables devant la chaleur de vaporisation. Pour une colonne avec une seule alimentation et où l'équilibre thermodynamique est atteint instantanément, le plateau d'alimentation optimal correspond à l'heuristique qui stipule qu'il faut alimenter au plateau qui a la même composition que le courant d'alimentation. La réussite de la méthode de McCabe-Thiele est qu'elle s'adapte parfaitement à l'idée de la conception : les degrés de liberté sont fournis avec des données connues par le concepteur, le reflux

est une donnée des calculs et le nombre de plateaux un résultat. Du tableau II-7 on voit que pour une colonne avec une seule alimentation fixée on a cinq degrés de liberté pour le modèle de flux de vapeur constante (COM). Pour une distillation binaire ces degrés peuvent être : (1) la pression, (2) la pureté du constituant clé au distillat, (3) une pureté minimale du constituant clé au résidu, (4) alimenter au plateau de même composition que l'alimentation et (5) le reflux.

Les calculs plateau par plateau sont utilisés depuis longtemps pour des mélanges idéaux multiconstituants dans des colonnes d'une section (Hausen, 1934, 1935, 1952). La même idée de fixer la composition du courant de distillat ou de pied au lieu du nombre de plateaux est encore valable dans la synthèse pour systèmes ternaires non idéaux (Levy et al. 1985). Le degré de liberté fourni avec l'hypothèse que le plateau d'alimentation a la même composition que l'alimentation est substituée par la composition d'un constituant non clé dans un des courants de sortie lequel devient fixé. Si on a une des compositions de sortie, pour un débit de distillat fixé, on peut calculer l'autre composition de sortie par l'analyse de régimes permanents. Alors, une des alternatives faisable de variables pour la synthèse est la suivant : pression, taux de reflux, débit de distillat, fraction molaire du constituant clé au distillat et fraction molaire d'un constituant non clé au distillat. Le calcul plateau par plateau sortant du distillat et résidu est valide si ses trajectoires de compositions se croisent et permettent un profil continu du distillat au résidu. Mais cette méthode appelée méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières a des limitations inhérentes suivantes :

- la déviation prononcée du profil de concentrations vers la composition de l'alimentation aux plateaux autour du plateau d'alimentation n'est pas prise en considération.
- Il n'est pas garanti que le résultat obtenu est proche de l'optimum.
- il est itératif.
- très sensible à de petites variations des constituants non clés.
- limité à des situations avec un nombre de constituants plus petit au nombre de réactions plus deux.

L'hypothèse pour placer le plateau d'alimentation est éliminée. Elle provenait d'une heuristique mais l'élection de la composition du constituant non clé n'est pas heuristique : on peut calculer une colonne faisable mais difficilement optimale. Peut être que pour une composition du constituant non clé, la séparation n'est pas faisable, que pour une autre elle est faisable et encore si on essaye une autre on obtient une colonne comprenant moins de plateaux ; alors il faut essayer plusieurs valeurs du constituant non clé et la méthode devient itérative. Généralement on fixe une

pureté du constituant clé pour les constituants non clés on n'a pas trop d'idée pour choisir la valeur des compositions. Un autre aspect négatif est de fixer un constituant non clé est que sa concentration peut être très faible et petites variations de cette valeur peuvent conduire à des résultats totalement différents.

Un mélange quaternaire avec une réaction chimique équilibrée devient spécifiée avec seulement deux compositions, les deux autres compositions sont dépendantes à cause de la réaction chimique et la sommation des fractions qui doit être égal à un. Les mélanges avec un nombre de constituants plus grand au nombre de réactions plus deux ne peuvent être résolues par la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières, parce que on n'a pas assez de degrés de liberté pour réussir à définir une des compositions des produits. Dans la pratique, la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières est rarement utilisée à cause de ces limitations. Généralement, on se lance directement dans la simulation en prenant un reflux et nombre de plateaux dans chaque section arbitrairement avec l'intuition et l'expertise. Le tableau II-12 compare les avantages du design vers la simulation sans aucun calcul préalable. Un fois, on a encadré la méthode du point de vue des degrés de liberté, on la présente ensuite en plus de détail.

Par la « méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières » (Boundary Value Method), comme son nom l'indique, le nombre d'étages et le reflux sont déterminés connaissant les compositions de l'alimentation, du distillat et du résidu. Initialement développée pour des systèmes non réactifs (Levy et al., 1985, 1986 ; Julka et Doherty, 1990), cette approche a d'abord été adaptée au cas de colonnes entièrement réactives, sièges de réactions instantanément équilibrées par Barbosa et Doherty (1987a). Espinosa et al. (1996) l'ont ensuite étendue au cas de procédés possédant une zone de séparation pure. Enfin, de nombreuses variantes ont ensuite été développées, afin de l'adapter à un grand nombre de cas d'étude (Barbosa et Doherty, 1987b ; Mahajani, 1999a, 1999b ; Melles et al., 2000 ; Okasinski et Doherty, 1998).

Le principe du calcul de la méthode est le suivant : connaissant les compositions des produits désirés au distillat ou au résidu, il s'agit d'effectuer des bilans, entre le haut de colonne et un étage d'enrichissement d'une part, et entre le bas de colonne et un étage d'épuisement d'autre part. La composition du liquide qui descend d'un plateau est en équilibre chimique et elle est la même que dans le plateau d'où elle provient. La composition du vapeur qui sort d'un plateau est la correspondant à l'équilibre liquide-vapeur avec le liquide dans le plateau d'où il provienne. Les relations qui en résultent ont été établies par Espinosa et al. (1996).

Tableau II-12 : Comparaison du design vers simulation

point	Design	Simulation
1	La pureté des produits est une donnée	Le nombre de plateaux est une donnée
2	L'étape d'analyse préalable assure la faisabilité	On ne connaît pas si les puretés qu'on veut sont faisables
3	Le nombre de plateaux est obtenu pendant le calcul	La pureté des produits est obtenue pendant le calcul
4	On atteint toujours une solution	On peut n'atteindre pas une solution, encore que la séparation choisie soit faisable du à problèmes de convergence.
5	Si on l'implémente dans un logiciel, l'ingénieur a un travail léger	L'ingénieur doit faire changements dans les initialisations des simulations pour converger un résultat
6	Il faut introduire un petit nombre de degrés de liberté	Il faut fournir un grand nombre de degrés de liberté
7	Le procédé proposé est proche de l'optimum	Il faut un grand nombre de calculs pour atteindre une séparation optimale si on part de valeurs loin de l'optimum
8	(Voir 4)	Les raisons pour lesquelles on n'atteint pas une solution sont indisponibles (reflux ou nombre de plateaux plus petits aux minimaux)
9	L'ingénieur peut avoir une complète information (en partie visuelle) sur le comportement du système de séparation	L'optimisation produit un résultat optimal mais non une idée du comportement du système
10	Les calculs peuvent être faits pour le personnel non qualifié	Le personnel pour faire les simulations doit être qualifié et avec intuition et expertise
11	Le design conceptuel est court	Le design conceptuel est long

On obtient ainsi deux profils : le profil d'enrichissement et le profil d'épuisement, dont l'allure varie en fonction du taux de reflux quand les compositions du distillat et résidu sont fixées. Une séparation faisable est décelée lorsque ces deux profils se coupent et un calcul d'équilibre chimique et d'équilibre entre phases sur chaque plateau permet localiser les zones réactives. L'analyse des degrés de liberté du système montre qu'une fois fixés la pression opératoire, le débit de distillat ou de résidu, les compositions de l'alimentation et des produits accessibles au distillat ou au résidu, il reste un seul paramètre à fixer pour définir les profils de compositions de la phase liquide au sein de la colonne. Ce paramètre peut être soit le taux de rebouillage, soit le taux de reflux. Traditionnellement, on préfère raisonner sur le taux de reflux (Barbosa et Doherty, 1987a).

Le principe de la méthode consiste à générer les profils de compositions liquides pour différentes valeurs de taux de reflux (r). D'après Espinosa et al. (1996), trois cas de figure peuvent se présenter :

Cas 1, $r < r_{\min}$ (figure II-4a) : les profils d'enrichissement et d'épuisements réactifs ne possèdent pas de point commun.

Cas 2, $r = r_{\min}$ (figure II-4b) : un des deux profils réactifs atteint un point stationnaire juste au niveau de l'intersection. Il faudrait alors un nombre d'étages infinis pour atteindre les objectifs fixés.

Cas 3, $r > r_{\min}$ (figure II-4c) : les deux profils possèdent un point d'intersection, le régime obtenu est faisable et les points calculés avant ce point d'intersection caractérisent les profils de compositions liquides dans chaque zone.

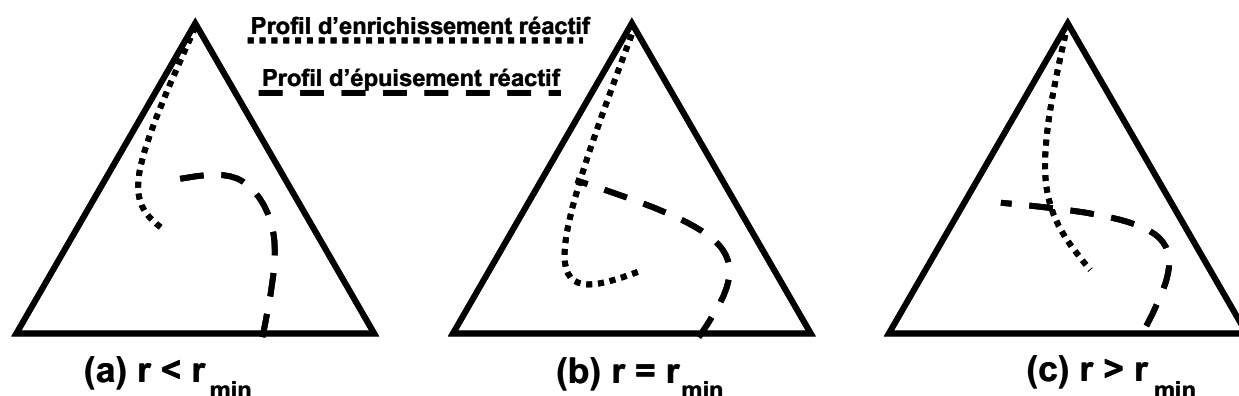


Figure II-4 : Influence du taux de reflux sur les profils de compositions

En faisant varier la valeur du taux de reflux, on détermine ainsi :

- 1 la valeur du taux de reflux minimum

Et pour un taux de reflux supérieur au taux de reflux minimum :

- 2 Le nombre d'étages théoriques. Les profils étant générés de manière discrète, il est possible de comptabiliser le nombre d'étages nécessaires dans chaque section de la colonne.
- 3 La localisation de la zone réactive
- 4 La position du plateau d'alimentation.

Une autre méthode pour déterminer le reflux et le NET est proposée par Lewis et Matheson (1932) et étendue aux systèmes réactifs par Daza et al (2003). Le calcul démarre en pied de colonne et fini lorsque l'on atteint les spécifications de tête. Dans cette démarche on doit indiquer a priori le nombre de plateaux avant d'atteindre le plateau d'alimentation.

II.3.4. Conception : simulation par un modèle ET ou NEQ (ProSim Plus)

Dans l'étape d'analyse on étudie les courants entrant et sortant des colonnes ; dans l'étape de synthèse, on s'intéresse aux courants internes des colonnes et de leur nombre de plateaux. Dans l'étape de conception, on va considérer toutes ces variables en même temps et on prend en considération tout l'ensemble : courants entrant et sortant des colonnes et tous les paramètres structuraux et d'ignores dans les étapes antérieures, e.g. la consommation énergétique, le diamètre de la colonne, le genre de garnissage ou plateaux. On utilisera les résultats de l'étape de synthèse comme point d'initialisation. Dans l'étape de conception, à fin d'être capable d'évaluer toutes ces variables ensemble, on va évaluer l'effet de chacune dans une échelle commune, à savoir, une fonction coût. Les paramètres qui fournissent les performances souhaitées et un coût minimal sont déterminés dans cette étape. La résolution est itérative et on peut introduire différents types de modèles à différents niveaux de complexité en sachant que plus le modèle est complexe plus il y a de variables. Le but de la conception est de fournir un design et des conditions opératoires de distillation avec toutes les variables à leur valeur optimale du point de vue de la fonction coût mise en oeuvre.

Pour déterminer le valeur optimal des variables, Ciric et Gu (1994) ont mis en place un modèle visant à concevoir un procédé de distillation réactive au moyen de la résolution d'un problème de type MINLP (Mixed Integer Non Linear Programming). Le principe est le suivant : connaissant parfaitement les caractéristiques de l'alimentation, les objectifs à atteindre, les

données relatives aux systèmes (thermodynamique, réaction chimique,...) ainsi que les informations nécessaires pour estimer le coût du procédé, il s'agit de **minimiser le coût annuel de production** en opérant sur des variables entières (nombre d'étages théoriques, position de la ou des alimentations,...) et sur des variables continues (taux de reflux, rétention liquide, utilités chaudes et froides...). Citons aussi Gumus et Ciric (1997) qui ont mis en place une procédure d'optimisation à deux niveaux, pour concevoir des procédés de distillation susceptibles de donner lieu à l'apparition d'une deuxième phase liquide. Non seulement ils déterminent le nombre et la nature des phases en présence en minimisant l'énergie libre de Gibbs, mais en plus, ils adoptent une procédure semblable à la précédente pour concevoir le procédé.

Comme le soulignent les auteurs, cette procédure nécessite de fournir une initialisation pertinente de l'ensemble des variables ce qu'il n'est pas toujours facile à estimer a priori. Par ailleurs, ce type d'approche ne repose sur aucune analyse thermodynamique du système mis en œuvre. Donc, elle ne permet pas d'acquérir de la connaissance sur son comportement. C'est pourquoi, il apparaît nécessaire d'associer à cette méthode une analyse et une synthèse préalables. A ce titre, Frey et Stichlmair (2000) proposent d'exploiter d'abord les courbes de distillation réactive pour réaliser une analyse préalable du procédé et pour fournir à la procédure d'optimisation une initialisation cohérente.

La puissance croissante des ordinateurs a favorisé les méthodes stochastiques ou aléatoires qui cherchent une condition proche de l'optimum sans besoin d'une initialisation. Ces méthodes utilisent des calculs rigoureux et ont besoin généralement de beaucoup de temps de calcul. Les algorithmes génétiques peuvent atteindre aussi de conditions optimales avec un peu moins de temps de calcul.

Quelque soit la méthode d'optimisation mise en œuvre, une des principales difficultés est de formuler une fonction objectif. Nous avons pris le parti de formuler cette fonction sous la forme d'un critère de coût. Une des difficultés réside dans le fait que ces coûts sont en continu changement ; chaque fois que le prix de l'acier ou de l'énergie changent, le coût change donc l'optimum change. Quand on cherche les valeurs optimales des paramètres opératoires ou de design d'une colonne réactive, le plus important n'est pas la valeur absolue du coût mais sa valeur relative c'est-à-dire qu'à partir de cette fonction coût on soit capable des comparer deux variantes.

II.4. LA MÉTHODE PROPOSÉE

La recherche d'une méthode universelle et systématique

L'objectif principal des recherches menées, au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, sur la conception des colonnes de distillation réactive, est de développer une méthode universelle et systématique capable d'être utilisée sur n'importe quel système. La première thèse sur ce sujet était celle de R. Thery (2002) qui a établi les bases des travaux postérieurs. La méthode idéale serait constituée par : une analyse et une synthèse non itérative et capable de résoudre des systèmes non idéaux multi constituants quelque soit le nombre et la nature des réactions chimiques et le tout mis en œuvre dans une colonne avec plusieurs alimentations et soutirages. Le but de la présente thèse est la transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol et on se limitera à l'étude de systèmes de colonnes avec une colonne entièrement réactive et une seule alimentation. Le mélange quaternaire étudié peut être représenté graphiquement et les conclusions obtenues sont extrapolables pour des mélanges avec un nombre plus grand de constituants.

II.4.1. L'analyse : analyse infini/infini

L'analyse des régimes permanents est limitée par le nombre de constituants et n'est pas capable de faire une analyse de sensibilité, par exemple, l'influence d'un débit sur les autres courants du système. D'où la nécessité de mettre en œuvre une autre méthode : l'analyse infini/infini. La principale différence entre l'analyse des régimes permanents et l'analyse infini/infini c'est l'hypothèse de nombre de plateaux infinis. Deux degrés de liberté deviennent fixés par cette hypothèse, e.g. le nombre de plateaux et la position de l'alimentation. L'hypothèse du nombre de plateaux infini implique que le profil de compositions de la colonne doit atteindre une composition qui ne change plus de plateau à plateau, c'est-à-dire, doit contenir un point de pincement. Au contraire, une colonne à reflux infini et nombre de plateaux finis ne peut pas avoir jamais un point de pincement dans le profil de colonne (Petlyuk, 2004). Un accord avec les hypothèses de reflux et nombre de plateaux infinis, les points de pincement correspondent aux constituants purs ou azéotropes. Dans le tableau II-7, on a montré que le nombre de degrés de liberté pour l'analyse infini/infini d'une colonne d'une seule alimentation fixée est deux, e.g. pression et débit de distillat. Ces deux variables sont valables quelque soit le nombre de constituants du mélange.

Dans cette méthode, comme c'est le cas dans l'analyse de régimes permanents ou de synthèse à partir des valeurs aux frontières, les conditions pour avoir une colonne faisable sont :

- existence d'un profil de compositions du distillat au résidu.
- le profil de compositions de la colonne contienne un point singulier.
- les bilans de matière sont satisfaits (graphiquement alignées).

Il faut se rappeler que la composition de l'alimentation n'a pas besoin d'être obligatoirement sur le profil de compositions et, encore, elle peut être dans une région de distillation différente au distillat et au résidu (figure II-5) (Balashov et al, 1970 ; Laroche et al, 1992). Les profils de colonnes sur l'hypothèse de reflux infini correspondent à une colonne à garnissage avec les courbes de résidu. Selon l'hypothèse de reflux infini, le distillat et le résidu doivent être sur la même courbe de résidu. Pour l'analyse de régimes permanents, si on fixe la composition du distillat ou résidu et on change le débit du distillat, les compositions du distillat ou résidu ne deviennent pas toujours sur la même courbe de résidu (figure II-5a).

Mais si on utilise l'analyse infini/infini, comme toutes les courbes partent et convergent aux nœuds, on assure toujours la présence d'un profil de compositions faisable quand la composition du distillat et résidu sont dans la même région de distillation et on peut faire un étude de sensibilité du débit de distillat (figure II-5b) lequel est impossible de faire avec l'analyse de régimes permanents. Une autre propriété importante de l'analyse infini/infini est que les séparations faisables ne dépendent pas des formes des courbes de résidu. Par exemple, si le distillat est fixé sur un nœud instable commun à tout le réseau de courbes de résidu (figure II-5b), quelque soit la composition de l'alimentation arbitraire, on peut incrémenter le débit de distillat jusqu'à ce que le résidu devienne une mélange binaire libre du constituant léger (limite du réseau) et toutes les compositions du résidu obtenues sont faisables.

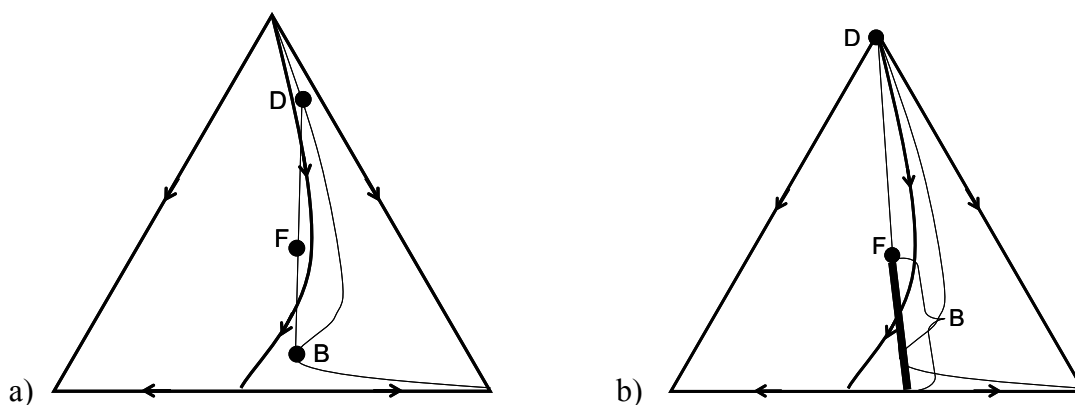


Figure II-5 : Analyse de régimes permanents (a). Analyse infini/infini (b)

Les travaux de Petlyuk et Avet'yan (1971, 1972) amenèrent à l'analyse infini/infini (Petlyuk et al, 1977 ; Petlyuk, 1979 ; Petlyuk et Serafimov, 1983), mais il restait inconnu dans les pays en dehors de l'URSS. Le potentiel de l'analyse infini/infini pour proposer séquences de colonnes était montré par Doherty et Calderola (1985). Bekiaris et Morari (1993) réinventent l'analyse infini/infini comme un outil capable de prédire le comportement des procédés de distillation en utilisant uniquement le réseau de courbes de résidu. L'analyse a été étendue à des systèmes hétérogènes (Bekiaris et Morari, 1996 ; Bekiaris et al. 2000), à des problèmes à solution multiple (Güttinger et Morari, 1999a,b). Le potentiel de cette approche pour chercher et classer les schémas de séparation faisables sous plusieurs conditions de travail a été étudiée par Ulrich, 2003 ; et même les difficultés potentielles dans le contrôle (Ulrich et Morari, 2002; Bonanomi and Morari, 2002; Dorn and Morari, 2002a, 2002b).

L'analyse infini/infini est très robuste, facile à utiliser et a atteint une certaine maturité grâce aux développements menés à l'ETH de Zurich (Ulrich, 2002). L'analyse infini/infini est un outil qui permet de prédire la faisabilité d'un profil d'une colonne de distillation et qui permet de faire l'analyse de sensibilité des débits sur les compositions des courants de sortie de la colonne. Une analyse de sensibilité d'une colonne de distillation dans un tel contexte permet d'estimer l'incidence d'une variation des débits mathématiquement indépendants. Par exemple, pour une colonne unique, on peut utiliser le débit du distillat qui varie de zéro (minimum) au débit de l'alimentation (maximum). Seule l'information concernant le réseau de courbes de résidu est nécessaire pour appliquer l'analyse infini/infini. Les *hypothèses* simplificatrices sont :

- *reflux infini* (débits internes de la colonne infinis)
- *hauteur/nombre de plateaux infini*

Quand on considère un système de colonnes, la manipulation du débit d'un courant peut affecter plusieurs courants, principalement quand il y a un courant de recyclage. Un système avec plusieurs colonnes et courants de recyclage peut être évalué rapidement grâce aux hypothèses de l'analyse infini/infini. Si les pressions sont fixées, chaque colonne apporte un degré de liberté qui se traduit en un débit d'un courant indépendant des autres. Il y a une seule combinaison de débits qui maximise les débits de produits collectés purs et minimise les débits des courants de recyclage et le nombre de colonnes. L'analyse infini/infini est un bon outil préliminaire à la synthèse. Une meilleure connaissance du comportement, du contrôle du système et de l'interrelation des courants du système est obtenue sans avoir besoin du design de la colonne. On a uniquement besoin des données correspondant au réseau de courbes de résidu et des bilans de matière globaux de chaque colonne. On prédit les régions infaisables, les valeurs limites inférieures, les régions de multiplicités, les discontinuités, les difficultés de contrôle, les recommandations sur les conditions opératoires et les combinaisons de profils de colonne.

II.4.2. La synthèse : méthode des valeurs à l'alimentation

Le but principal de la synthèse est la détermination du nombre de plateaux pour atteindre un objectif de séparation exprimé par une pureté du constituant clé. D'autres paramètres sont également visés : le reflux minimal et maximal (s'il existe), le nombre minimum de plateaux, la relation entre reflux et nombre de plateaux et le profil de compositions dans la colonne. Dans les méthodes de synthèse disponibles dans la littérature, il faut fournir comme données des valeurs de variables que l'on ne connaît pas. En effet, la variable connue est la pureté du constituant clé mais, en général, on ne connaît pas la pureté des constituants non clés qui sont pourtant souvent nécessaires. De même, le nombre de plateaux est une grandeur que l'on veut déterminer au travers de l'étape de synthèse, devoir la fournir est donc un non sens.

Les compositions et débits des courants de sortie des colonnes obtenus à l'issue de l'étape d'analyse sont utilisés dans l'étape de synthèse conformément à la philosophie de la méthodologie à complexité croissante. Avec la composition du plateau d'alimentation connue et les compositions et débits de l'alimentation, résidu et distillat fixés par l'étape d'analyse, on peut résoudre un système constitué par les bilans de matière et les équations d'équilibres thermodynamiques, en partant du plateau d'alimentation vers le distillat et vers le pied de la colonne (figure II-6). Cette procédure de calcul cesse lorsque la composition cible du constituant clé est atteinte.

Si on prend comme plateau d'alimentation optimal celui qui produit l'entropie et l'irréversibilité minimale, on peut prendre l'heuristique de que la position de l'alimentation doit être telle que le plateau d'alimentation a la même composition que le courant d'alimentation. Si la colonne est réactive instantanément équilibrée, le plateau d'alimentation doit correspondre à la composition de l'alimentation à l'équilibre chimique. Ce point d'alimentation est celui qui produit la plus petite perturbation du profil de compositions dans la colonne. L'hypothèse de minimiser l'entropie prend en considération les aspects énergétiques, mais elle ne prend pas en considération le nombre de plateaux nécessaires. Le nombre de plateaux est minimal quand la différence de compositions du liquide et vapeur en équilibre est maximal, on peut proposer une composition de l'alimentation optimal d'accord avec cela à partir du réseau de facilité de séparation.

Tableau II-13 : Sélection de variables dans l'étape de synthèse par plusieurs auteurs

Variable	1	2	3	4	5
Simulateurs	Pression	Taux reflux	Débit distillat	Nombre de plateaux	Numéro du plateau d'alimentation
McCabe and Thiele, 1925	Pression	Taux reflux	Débit distillat	Composition du constituant clé au distillat	Numéro du plateau d'alimentation d'accord la composition de l'alimentation
Levy et al, 1985	Pression	Taux reflux	Débit distillat	Composition du constituant clé au distillat	Composition d'un constituant non clé au distillat
Dans cette thèse	Pression	Taux reflux	Débit distillat	(Nombre de plateaux infinis) / Composition du constituant clé au distillat	Numéro du plateau d'alimentation d'accord la composition de l'alimentation

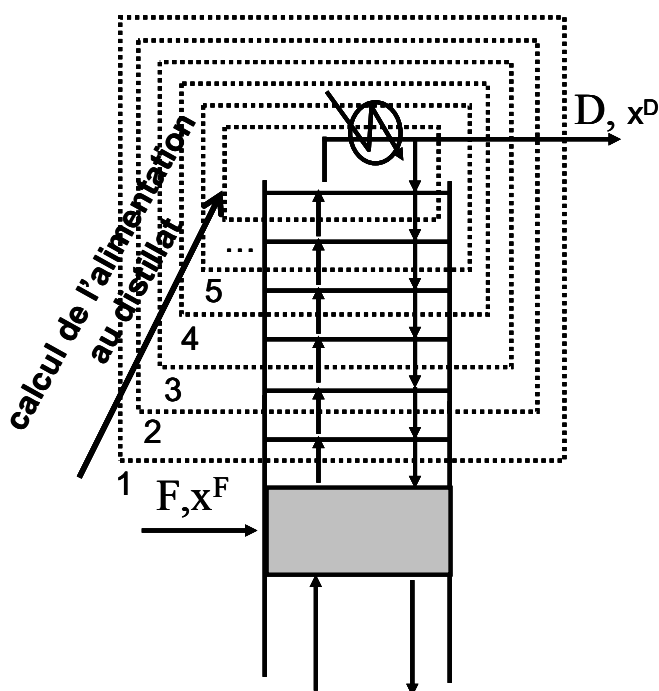


Figure II-6 : Bilans de matière pour les calculs plateau par plateau

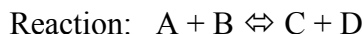
Les hypothèses utilisées dans notre méthode de synthèse sont analogues à celles la méthode de McCabe-Thiele :

- régime permanent
- le débit de vapeur est constant
- tous les plateaux sont à l'équilibre thermodynamique
- composition du plateau alimentation à sa valeur optimale.

A partir de ces hypothèses et degrés de liberté choisis (tableau II-13), une procédure de calcul a été développée (figure II-6). A partir du débit de distillat et du taux de reflux, on peut calculer le débit de vapeur qui monte dans la colonne :

$$V = D \cdot (r+1) \quad (II.21)$$

A partir de la composition liquide du plateau d'alimentation connue on peut calculer la composition de la vapeur en équilibre. Donc la seule inconnue de l'enceinte 1 de bilan représentée sur la figure II-6 est le courant de liquide descendant. Il est obtenu en résolvant un système faisant intervenir le bilan matière et l'équilibre chimique. Pour une réaction de type transestérification, les équations sont les suivantes :



Bilans de matière des constituants :

$$V \cdot y_{i,n} = L \cdot x_{i,n-1} + D \cdot x_{i,D} + v_i \cdot R \quad \text{par } i = A, B, C, D \quad (II.22)$$

Constant d'équilibre chimique :

$$K_{eq} = \Pi (x_{i,n-1})^v \quad (II.23)$$

Équilibres liquide-vapeur à la température de bulle

$$y_{i,n} = f(x_{i,n}) \quad (II.24)$$

On arrête le calcul quand le constituant clé atteint la pureté désirée. Le nombre de plateaux obtenu est égal au nombre d'enceintes de bilan qui ont été nécessaires. Pour descendre du plateau d'alimentation vers le pied, le système à résoudre est un peu plus complexe car on doit résoudre les équilibres chimiques et les bilans de matière au même temps. Ici encore on arrêtera la procédure lorsque la pureté désirée du constituant clé sera atteinte.

Bilans de matière des constituants :

$$(L+F) \cdot x_{i,n-1} = V \cdot y_{i,n} + B \cdot x_{i,B} + \nu_i \cdot R \text{ par } i = A, B, C, D \quad (II.25)$$

Constant d'équilibre chimique :

$$K_{eq} = \Pi (x_{i,n})^{\nu} \quad (II.26)$$

Équilibres liquide-vapeur à la température de rosée :

$$x_{i,n} = f(y_{i,n}) \quad (II.27)$$

La même procédure est appliquée avec plusieurs valeurs de reflux et les résultats du nombre de plateaux en fonction du reflux sont ajustés de manière à obtenir une équation reliant le reflux minimum et le nombre minimum de plateaux dans chacune des sections de colonne. Les valeurs minimales correspondent aux asymptotes des équations ajustées. Ainsi pour une colonne à une seule alimentation, l'équation est la suivante (eq II.28) :

$$N = N^s + N^r = N_{\min}^s \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^s} + 1 \right) + N_{\min}^r \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^r} + 1 \right) \quad (II.28)$$

Le nombre total de plateaux (N) est égal à la somme du nombre de plateaux de chaque section (Ns : nombre de plateaux de la zone d'appauvrissement ; Nr : nombre de plateaux de la zone d'enrichissement). Le nombre de plateaux de chaque section dépend principalement du nombre minimum de plateaux (Nmin), du reflux minimum (rmin) et du reflux. La colonne sera dite équilibrée quand le reflux minimum de toutes les sections sera le même. Le reflux minimal pour l'ensemble de la colonne correspond au plus grand reflux minimum de toutes les sections. Le nombre total minimum de plateaux (Nmin) est égal à la somme du nombre minimum de plateaux de chaque section.

Les principaux avantages de notre méthode, sont les suivants :

- Permet de calculer le reflux, nombre de plateaux et les profils de compositions.
- Procédure non itérative, rapide, simple et robuste, non sensible à de petites variations des constituants non clés.
- Capable de résoudre systèmes multiconstituants non-ideales (valide pour n'importe quel nombre de constituants)

- Peut résoudre colonnes de distillation réactive
- Profil de compositions de la colonne proche de l'optimal parce que on vise de partir d'une composition du plateau d'alimentation optimale.
- Sans besoin d'introduire données inconnues, e.g. composition de constituants non clés ou nombre de plateaux.
- Composition des produits définis avec inégalités (puretés des produits supérieures à une valeur désirée sans aucune composition de produit fixée).
- Résolution numérique sans besoin de support graphique.

On néglige le chaleur de réaction donc le débit molaire de vapeur est constante dans chaque section de colonne. Si il y a un changement dans le nombre de moles du à la réaction il affecterait seulement le débit de liquide.

II.4.3. Conception adapté à la méthodologie de complexité croissante.

La conception permet le calcul des valeurs optimales des variables prenant en considération tout l'ensemble. Il y a des variables qui affectent tout le système et une optimisation colonne par colonne ne peut pas fournir l'optimum global. La méthode est itérative et on peut utiliser une des méthodes existantes d'optimisation. Plutôt que développer une méthode numérique d'optimisation, on a cherché à utiliser l'analyse et la synthèse proposées dans les itérations de la conception pour fournir une valeur proche de l'optimum. La vitesse de calcul obtenue permet de prendre en considération plusieurs variables et fournir une initialisation pour les calculs plus fins de la valeur optimale. On collabore avec Jean Michel Rennaume de la Université de Pau et des Pays de l'Adour pour assembler la méthode proposée dans cette thèse avec des calculs plus détaillés prenant en considération le modèle de non équilibre physique et chimique utilisant une optimisation MINLP (Gomez, 2005).

Pour chercher l'optimum où le coût est minimal, il faut avoir une fonction coût lequel transforme les variables en unités monétaires et permet leur somme. En accord avec la philosophie de la méthode à complexité croissante, on propose une évaluation rustique de la fonction coût en supposant que le coût est proportionnel aux variables utilisées dans les étapes d'analyse et synthèse : pression, reflux, nombre de plateaux, débit de distillat et localisation plateau d'alimentation. La position approximée du plateau d'alimentation optimal est fournie par l'étape de synthèse proposée, on ne la considère pas dans cette optimisation basique et on la

laisse pour la vérifier dans un modèle plus rigoureux en essayant de bouger sa position et regardant si la pureté des produits meilleure ou non.

Les équations du modèle sont décrites dans l'étape d'analyse et synthèse. La pureté des produits est fixée pour les qualités commerciales existantes et n'est pas une variable à optimiser. Moins le produit est pur, moins la séparation optimale est coûteuse. Les contraintes hydrodynamiques (engorgement, pleurage, entraînement) ne sont prises en considération dans un modèle d'équilibre physique et chimique et leur étude doit être fait dans l'étude plus approfondie avec le MINLP.

Variables d'optimisation : (pour chaque colonne) pression, reflux, nombre de plateaux, débit de distillat ou résidu et localisation plateau d'alimentation.

Contraintes : les équations de l'étape d'analyse et synthèse.

Fonction objectif : fonction coût à minimiser qui relie plusieurs variables d'optimisation du point de vue économique. Il est possible de proposer beaucoup de fonctions pour le coût en accord avec les variables prises en considération dans le modèle. On présente la déduction détaillée d'une fonction coût simplifié et cohérente avec les variables choisies dans les étapes antérieures.

II.4.4. Une fonction coût proportionnelle pour restreindre la zone de l'optimum économique

La fonction coût est la somme du coût de fonctionnement C_{op} et du coût d'investissement C_{in} (équation II.4).

$$C = C_{op} + C_{in} \quad (II.29)$$

En distillation, le coût de fonctionnement est essentiellement corrélé à la consommation énergétique. Le coût de chauffage C_r et le coût de la condensation C_c dépendent de la nature et de la qualité des utilités, mais, en première approximation, on peut les supposer constants, lorsqu'ils sont exprimés en €/kW. Conformément aux hypothèses de McCabe et Thiele pour une alimentation à son point de bulle, le débit vapeur est supposé constant tout au long de la colonne. Ainsi, le débit généré au bouilleur est condensé en tête. On peut ainsi supposer que $Q_r=Q_c$. A partir de ces considérations, le coût de fonctionnement est obtenu par l'équation II.37.

$$C_{op} = C_b \cdot Q_b + C_c \cdot Q_c \quad (II.30)$$

$$V = V_b = V_c \quad (II.31)$$

$$Q_b = V_b \cdot \Delta H^v \quad (II.32)$$

$$Q_c = V_b \cdot \Delta H^v \quad (II.33)$$

$$C_{op} = V \cdot \Delta H^v \cdot (C_b + C_c) \quad (II.34)$$

$$V = D \cdot (r + 1) \quad (II.35)$$

$$K_1 = \Delta H^{vaporisation} \cdot (C_b + C_c) \quad (\text{Approximé à une constante}) \quad (II.36)$$

$$C_{op} = K_1 \cdot D \cdot (r + 1) \quad (II.37)$$

Le coût d'investissement est la somme du coût de la colonne, de l'instrumentation et de tous les appareils annexes. A ce stade du design de la colonne, une estimation précise du coût n'est pas nécessaire. Il convient de prendre les différents coûts évoqués dans la suite comme des valeurs relatives qui permettent comparer deux variantes entre elles et non pas comme une valeur absolue du coût. On utilise une première approximation en considérant que le coût dépend du type et de la dimension de la colonne. Ce coût se verra ensuite affecté d'une correction pour prendre en compte les appareils annexes, d'un coefficient de sécurité et de l'actualisation des prix. Afin de s'affranchir de la variabilité du coût des matériaux, on va supposer que le coût d'investissement est proportionnel au poids de l'appareil (m). Le poids est fonction du type de matériau et de la taille de l'installation (équation II.40). La densité du matériau (ρ) est constante alors que le diamètre (d), l'épaisseur (th) et la hauteur (h) sont reliés à la pression, débit de distillat et reflux.

$$C_{in} = K_2 \cdot m \quad (II.38)$$

$$m = \rho_{acier} \cdot d \cdot th \cdot h \quad (II.39)$$

$$C_{in} = K_2 \cdot \rho_{acier} \cdot d \cdot th \cdot h \quad (II.40)$$

La relation reliant le diamètre de la colonne (d), le reflux (r) et le débit de distillat (D) est obtenue de la manière suivante:

$$V = \frac{v \cdot A \cdot \rho^v}{MW^v} \quad (II.41)$$

$$V = D \cdot (r + 1) \quad (II.42)$$

$$A = \pi \cdot d^2 / 4 \quad (II.43)$$

$$D \cdot (r + 1) = \frac{v \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \rho^V}{4 \cdot MW^V} \quad (II.44)$$

$$\text{Soit : } d = \sqrt{\frac{4 \cdot MW^V \cdot D \cdot (r + 1)}{\rho^V \cdot v \cdot \pi}} \quad (II.45)$$

$$K_3 = \sqrt{\frac{4 \cdot MW^V}{v \cdot \pi \cdot \rho^V}} \quad (\text{Constant}) \quad (II.46)$$

$$d = K_3 \cdot \sqrt{D \cdot (r + 1)} \quad (II.47)$$

Afin d'établir la relation reliant l'épaisseur de la colonne, le reflux, le débit de distillat et la pression (P), deux hypothèses ont été formulées : l'épaisseur est suffisamment grande pour s'opposer à l'action de la pression et suffisamment faible pour pouvoir négliger $t^2 \ll 2t$ dans le développement présenté ci-dessous (équations II.48 à II.51) :

$$S \cdot (\pi \cdot (d + t)^2 / 4 - \pi \cdot (d)^2 / 4) = P \cdot \pi \cdot d^2 / 4 \quad (II.48)$$

$$th = P \cdot d / 2 \cdot S \quad (II.49)$$

$$K_4 = 1 / 2 \cdot S \quad (II.50)$$

$$th = K_4 \cdot P \cdot d \quad (II.51)$$

La hauteur de la colonne est proportionnelle au nombre d'étages théoriques (N).

$$h = K_5 \cdot N \quad (II.52)$$

En substituant l'épaisseur et la hauteur dans le coût d'investissement on obtient:

$$C_{in} = K_2 \cdot \rho_{acier} \cdot d \cdot (K_4 \cdot P \cdot d) \cdot N \quad (II.53)$$

Et enfin en remplaçant le diamètre, le coût C_i devient :

$$C_{in} = K_2 \cdot \rho_{acier} \cdot K_4 \cdot P \cdot K_5 \cdot N \cdot (K_3 \cdot \sqrt{D \cdot (r + 1)})^2 \quad (II.54)$$

$$K_6 = K_2 \cdot K_3^2 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot \rho_{acier} \quad (\text{Constant}) \quad (II.55)$$

$$C_{in} = K_6 \cdot P \cdot N \cdot D \cdot (r + 1) \quad (II.56)$$

Le coût total C peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$C = C_{op} + C_{in} = (K_1 \cdot D \cdot (r + 1)) + (K_6 \cdot P \cdot N \cdot D \cdot (r + 1)) \quad (II.57)$$

On peut joindre les deux constants ensembles parce que les conditions qui produisent un coût (C) minimal, aussi sont valables pour un coût (C/K6) minimal.

$$C / K_6 = \left(\frac{K_1}{K_6} \cdot D \cdot (r + 1) \right) + (P \cdot N \cdot D \cdot (r + 1)) \quad (II.58)$$

$$C' = C / K_6 \quad (II.59)$$

$$K = \frac{K_1}{K_6} \quad (II.60)$$

$$C' = (K \cdot D \cdot (r + 1)) + (P \cdot N \cdot D \cdot (r + 1)) \quad \text{Fonction coût} \quad (II.61)$$

II.5. ÉQUATIONS DU MODÈLE MATHÉMATIQUE UTILISÉ

L'analyse de sensibilité est généralement étudiée par simulation rigoureuse, ce qui nécessite de fournir des paramètres structurels et opérationnels des colonnes qui sont mal maîtrisés au début. Si on n'atteint pas la convergence, il est difficile de savoir s'il s'agit d'un problème sans solution ou s'il s'agit de paramètres irréalistes, notamment le reflux ou le nombre de plateaux. Plutôt que de fixer des valeurs sujettes à caution pour le reflux et le nombre d'étages théoriques nous pouvons utiliser l'analyse infini/infini.

L'analyse infini/infini permet une facile et rapide évaluation des interrelations des courants du système pour une séquence de colonnes sans aucune considération du design de colonne. Les régions infaisables, valeurs limites aux minimums, multiplicités, discontinuités, difficultés au contrôle, conditions d'opération recommandables et combinaisons de profils de colonne sont évalués par cet analyse. L'analyse infini/infini est par elle-même un outil puissant, mais son potentiel peut être encore majeur s'il est couplé avec d'autres calculs pour compléter l'information du design manquant.

Dans cette section on montre en détail le modèle mathématique et équations utilisées pour résoudre un système de changement de pression combiné avec la distillation réactive pour la transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol. Si les bilans correspondants au éthanol et acétate d'éthyle sont nuls et le terme de réaction est aussi nul, on obtient le modèle mathématique pour un système de changement de pression sans réaction pour la séparation de l'acétate de méthyle du méthanol.

II.5.1. Analyse infinie/infinie : système de changement de pression

Le modèle mathématique de l'analyse infinie/infinie se centre en l'étude des courants du système dehors des colonnes et prend en considération ces bilans de matière (figure II-7). Plusieurs concentrations deviennent fixées pour le fait que les profils de colonne ont, au moins, un point de pincement. Pour le système de changement de pression avec la réaction de transestérification de l'acétate de méthyle, les bilans de matière sont les suivants :

Équations :

Bilan de matière global :

$$F_c = B_1 + B_2 + \sum v_i \cdot \zeta \quad (\text{II.62})$$

$$F_c \cdot x_{MeAc}^{Fc} = B_1 \cdot x_{MeAc}^{B1} + B_2 \cdot x_{MeAc}^{B2} + v_{MeAc} \cdot \zeta \quad (\text{II.63})$$

$$F_c \cdot x_{EtAc}^{Fc} = B_1 \cdot x_{EtAc}^{B1} + B_2 \cdot x_{EtAc}^{B2} + v_{EtAc} \cdot \zeta \quad (\text{II.64})$$

$$F_c \cdot x_{MeOH}^{Fc} = B_1 \cdot x_{MeOH}^{B1} + B_2 \cdot x_{MeOH}^{B2} + v_{MeOH} \cdot \zeta \quad (\text{II.65})$$

$$F_c \cdot x_{EtOH}^{Fc} = B_1 \cdot x_{EtOH}^{B1} + B_2 \cdot x_{EtOH}^{B2} + v_{EtOH} \cdot \zeta \quad (\text{II.66})$$

Bilan de matière de la première colonne :

$$F = B_1 + D_1 + \sum v_i \cdot \zeta \quad (\text{II.67})$$

$$F \cdot x_{MeAc}^F = B_1 \cdot x_{MeAc}^{B1} + D_1 \cdot x_{MeAc}^{D1} + v_{MeAc} \cdot \zeta \quad (\text{II.68})$$

$$F \cdot x_{EtAc}^F = B_1 \cdot x_{EtAc}^{B1} + D_1 \cdot x_{EtAc}^{D1} + v_{EtAc} \cdot \zeta \quad (\text{II.69})$$

$$F \cdot x_{MeOH}^F = B_1 \cdot x_{MeOH}^{B1} + D_1 \cdot x_{MeOH}^{D1} + v_{MeOH} \cdot \zeta \quad (\text{II.70})$$

$$F \cdot x_{EtOH}^F = B_1 \cdot x_{EtOH}^{B1} + D_1 \cdot x_{EtOH}^{D1} + \nu_{EtOH} \cdot \zeta \quad (II.71)$$

Constante d'équilibre chimique :

$$K = 0,63 = \frac{(x_{MeOH}^{B1} \cdot x_{EtAc}^{B1})}{(x_{EtOH}^{B1} \cdot x_{MeAc}^{B1})} \quad (II.72)$$

Bilan de matière de la deuxième colonne :

$$D_1 = B_2 + D_2 \quad (II.73)$$

$$D_1 \cdot x_{MeAc}^{D1} = B_2 \cdot x_{MeAc}^{B2} + D_2 \cdot x_{MeAc}^{D2} \quad (II.74)$$

$$D_1 \cdot x_{EtAc}^{D1} = B_2 \cdot x_{EtAc}^{B2} + D_2 \cdot x_{EtAc}^{D2} \quad (II.75)$$

$$D_1 \cdot x_{MeOH}^{D1} = B_2 \cdot x_{MeOH}^{B2} + D_2 \cdot x_{MeOH}^{D2} \quad (II.76)$$

$$D_1 \cdot x_{EtOH}^{D1} = B_2 \cdot x_{EtOH}^{B2} + D_2 \cdot x_{EtOH}^{D2} \quad (II.77)$$

La deuxième colonne n'est pas réactive et le terme de réaction n'est pas présent dans les bilans. Pour la réaction de transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol, la quantité de moles de réactants qui réagissent est la même des produits générés : le terme de réaction est nul dans les bilans des débits des courants et il reste présent dans les bilans des constituants.

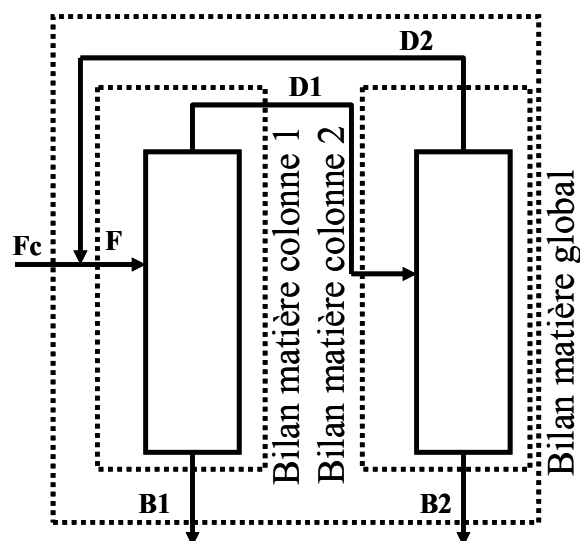


Figure II-7 : Bilans de matière pour l'analyse

Variables :

Alimentation fixée :

$$x_{MeAc}^{Fc} = 0,66 ; x_{EtAc}^{Fc} = 0 ; x_{MeOH}^{Fc} = 0,34 ; x_{EtOH}^{Fc} = 0$$

$$F_c = 151,51 \text{ kmol} / h \text{ (Base de calcul)}$$

Pour calculer le point de départ on fixe les compositions suivants (tous les courants sont des constituants purs ou des azéotropes) :

$$x_{MeAc}^{B1} = 0 ; x_{EtAc}^{B1} = 1 ; x_{MeOH}^{B1} = 0 ; x_{EtOH}^{B1} = 0$$

$$x_{EtAc}^{B2} = 0 ; x_{MeOH}^{B2} = 1 ; x_{EtOH}^{B2} = 0 ; x_{MeAc}^{B2} = 0$$

$$x_{EtAc}^{D1} = 0 ; x_{MeAc}^{D1} = 0,46 ; x_{MeOH}^{D1} = 0,54 ; x_{EtOH}^{D1} = 0 \text{ (P = 8 atm)}$$

$$x_{EtAc}^{D2} = 0 ; x_{MeAc}^{D2} = 0,66 ; x_{MeOH}^{D2} = 0,44 ; x_{EtOH}^{D2} = 0 \text{ (P = 1 atm)}$$

L'équation II.72 correspondant à l'équilibre chimique n'est pas applicable aux courants collectés purs ou en composition azéotropique. Les bilans de matière sont 15 équations indépendantes. En accord avec les variables fixées au point de départ, par le bilan de matière global on obtient que les compositions d'acétate de méthyle et éthanol sont nulles dans le courant du pied de la première colonne (B1). Aussi, le bilan de matière sur la deuxième colonne nous fournit les autres compositions. Il est évident que les constituants de débit nul dans le distillat de la première colonne (D1) seront aussi nuls dans le distillat de la deuxième (D2). Le système a six courants et chaque courant a quatre compositions et un débit, le nombre de variables pour le système est de trente plus le terme de réaction : 31 variables totales. Cinq variables sont fixées dans l'alimentation au système, quatre compositions dans chaque colonne sont fixées pour le point singulier et trois compositions sont utilisées pour fixer les degrés de liberté qui restent et faire que tous les courants soient purs ou azeotropes. Le système devient totalement spécifié.

Une colonne en état permanent avec la courant d'alimentation fixé et qui atteint l'équilibre dans tous les plateaux a cinq degrés de liberté, e.g. pression, débit distillat, reflux, nombre de plateaux et numéro plateau d'alimentation. Mais si on fixe le reflux et le nombre de plateaux à l'infini alors il reste seulement deux, e.g. le débit d'une des courants de sortie et la pression (tableau II.7). Pour une pression fixée seulement il reste un degré de liberté pour chaque colonne ; le système de deux colonnes a deux degrés de liberté.

On peut choisir quelque couple de variables indépendantes mais généralement on préfère de choisir les débits facilement manipulables dans une colonne réelle. Par le système de changement de pression, les débits des pieds de colonne sont dépendants en accord avec le bilan global du système (4.1) et les débits de distillat sont dépendants en accord avec le bilan des colonnes (4.12). Alors, on doit choisir comme degrés de liberté un des deux débits de résidu et un des deux débits de distillat, e.g. le débit du pied de la première colonne (B_1) et le débit de distillat de la deuxième colonne (D_2). Si on fixe ces deux débits, alors tout le système devient fixé. Un point à signaler pour l'opération du procédé est le débit d'acétate de méthyle qui ferme une boucle avec le distillat des deux colonnes : cette valeur ne peut pas être manipulée directement pour l'opération du système.

Degrés de liberté du système :

Un fois que l'on a calculé le point de départ, il y a trois possibilités d'analyse de sensibilité avec l'analyse infini/infini :

- 1- Diminution du débit du pied de la première colonne (B_1) à débit de distillat de la deuxième colonne (D_2) constante.
- 2- Incrément du débit du pied de la première colonne (B_1) à débit de distillat de la deuxième colonne (D_2) constante.
- 3- Débit du pied de la première colonne (B_1) constante et incrément du débit de distillat de la deuxième colonne (D_2).

Pour faire l'analyse de sensibilité pour la première situation on utilise les bilans de matière énumérés et les conditions suivantes:

B_1 : étude de sa diminution du débit, on essaye plusieurs valeurs pour cette variable.

D_2 : constante au valeur de départ.

Point de pincement à la composition du pied de la première colonne :

$$x_{MeAc}^{B_1} = 0 ; x_{EtAc}^{B_1} = 1 ; x_{MeOH}^{B_1} = 0 ; x_{EtOH}^{B_1} = 0$$

Point de pincement à la composition du distillat de la deuxième colonne :

$$x_{EtAc}^{D2} = 0 ; x_{MeAc}^{D2} = 0,66 ; x_{MeOH}^{D2} = 0,34 ; x_{EtOH}^{D2} = 0 \quad (P = 1 \text{ atm})$$

Pour faire l'analyse de sensibilité pour la deuxième situation on utilise les bilans de matière énumérés et les conditions suivantes:

B₁ : étude de son incrément du débit, on essaye plusieurs valeurs pour cette variable.

D₂ : constante au valeur de départ.

Point de pincement à la composition du distillat de la première colonne :

$$x_{EtAc}^{D1} = 0 ; x_{MeAc}^{D1} = 0,46 ; x_{MeOH}^{D1} = 0,54 ; x_{EtOH}^{D1} = 0 \quad (P = 8 \text{ atm})$$

Point de pincement à la composition du pied de la deuxième colonne :

$$x_{MeAc}^{B2} = 0 ; x_{EtAc}^{B2} = 0 ; x_{MeOH}^{B2} = 1 ; x_{EtOH}^{B2} = 0$$

Pour faire l'analyse de sensibilité pour la troisième situation on utilise les bilans de matière énumérés et les conditions suivantes:

B₁ : constante au valeur de départ.

D₂ : étude de son incrément du débit, on essaye plusieurs valeurs par cette variable.

Mais pour le point de pincement il y a trois alternatives possibles :

a) Point de pincement à la composition du pied de la première colonne :

$$x_{MeAc}^{B1} = 0 ; x_{EtAc}^{B1} = 1 ; x_{MeOH}^{B1} = 0 ; x_{EtOH}^{B1} = 0$$

Point de pincement à la composition du distillat de la deuxième colonne :

$$x_{EtAc}^{D2} = 0 ; x_{MeAc}^{D2} = 0,66 ; x_{MeOH}^{D2} = 0,34 ; x_{EtOH}^{D2} = 0 \quad (P = 1 \text{ atm})$$

b) Point de pincement à la composition du distillat de la première colonne :

$$x_{EtAc}^{D1} = 0 ; x_{MeAc}^{D1} = 0,46 ; x_{MeOH}^{D1} = 0,54 ; x_{EtOH}^{D1} = 0 \quad (P = 8 \text{ atm})$$

Point de pincement à la composition du pied de la deuxième colonne :

$$x_{MeAc}^{B2} = 0 ; x_{EtAc}^{B2} = 0 ; x_{MeOH}^{B2} = 1 ; x_{EtOH}^{B2} = 0$$

c) Point de pincement à la composition du pied de la première colonne :

$$x_{MeAc}^{B1} = 0 ; x_{EtAc}^{B1} = 1 ; x_{MeOH}^{B1} = 0 ; x_{EtOH}^{B1} = 0$$

Point de pincement à la composition du pied de la deuxième colonne :

$$x_{MeAc}^{B2} = 0 ; x_{EtAc}^{B2} = 0 ; x_{MeOH}^{B2} = 1 ; x_{EtOH}^{B2} = 0$$

Quand on fixe le débit et les compositions du courant de pied de la première colonne, comme la courant d'alimentation est aussi fixé, la courant du pied de la deuxième colonne devient fixé par le bilan global. Alors, les compositions des distillats peuvent changer sans aucun effet sur la pureté des produits encore que les deux débits choisis comme degrés de liberté soient fixés.

II.5.2. Synthèse pour le calcul plateau à plateau du plateau d'alimentation aux extrêmités de la colonne : système de changement de pression

Le modèle mathématique de la synthèse se centre en l'étude des courants dans les colonnes et prend en considération ces bilans de matière. Pour chaque colonne, on propose un calcul plateau par plateau, du plateau d'alimentation à la composition de distillat et du plateau d'alimentation à la composition du résidu. Pour résoudre les bilans, on utilise les valeurs de distillat et résidu obtenus dans l'analyse. Plusieurs concentrations deviennent fixées dans l'analyse pour le fait que les profils de colonne ont, au moins, un point de pincement. Pour le système de changement de pression avec la réaction de transestérification de l'acétate de méthyle, les bilans de matière dans la colonne réactive sont montrés à la figure II-6.

Pour le calcul de synthèse proposé, il faut connaître tout d'abord la composition du plateau d'alimentation. On peut supposer que l'alimentation est sur le plateau qui a la même composition que la courant d'alimentation à l'équilibre chimique afin de minimiser sa perturbation au profil de la colonne. Une autre façon de proposer un plateau d'alimentation est en utilisant le logiciel Simulis pour chercher les régions où la composition du vapeur est plus éloignée de celle du liquide. Le fait qu'on le préconise est que il est plus facile de proposer tout d'abord une composition du plateau d'alimentation performante, que de prendre au hasard des compositions de constituants non clés aux produits ou du numéro du plateau d'alimentation qui soient performants.

Le vapeur qui sort du plateau d'alimentation vers la section d'enrichissement est en équilibre avec le liquide du plateau d'alimentation. On utilise le débit et les compositions du distillat obtenus de l'étape d'analyse par résoudre le bilan de matière pour la section d'enrichissement (figure II-8). Si on numérote les plateaux de l'alimentation à la tête, la courant de liquide qui descend du premier plateau de la section d'enrichissement au plateau d'alimentation a la même composition que le liquide qu'il contient. Le vapeur qui sort de ce premier plateau est en équilibre avec le liquide que contient. Un nouveau bilan de matière permet de trouver la composition du deuxième plateau. Les équilibres liquide-vapeur déterminent le vapeur qui en sort. On répète successivement le calcul de bilans de matière et équilibres liquide-vapeur jusqu'à on atteint la pureté désirée du constituant clé en tête de colonne.

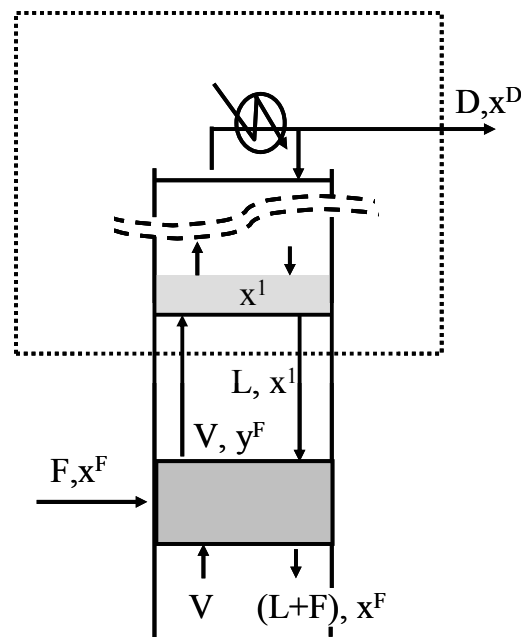


Figure II-8 : Bilan de matière pour le premier plateau (section d'enrichissement)

La pureté désirée des produits n'a pas d'influence sur les calculs plateau par plateau, c'est seulement un critère d'arrêt. Si on fait le calcul pour un nombre assez grand de plateaux, on peut faire le décompte jusqu'à plusieurs puretés sans répéter les calculs. Par exemple, on peut faire le décompte des plateaux dont on a besoin pour atteindre une pureté supérieure au 99,9% et avec les mêmes résultats on peut faire le décompte des plateaux pour atteindre une pureté du 98% si on a utilisé cette autre pureté comme critère d'arrêt. Alors, on peut résoudre l'étape d'analyse en fixant un nombre assez grand de plateaux et appliquer le critère de la pureté des produits à la fin.

$$V = D \cdot (r + 1) \quad (\text{II.78})$$

Bilan de matière premier plateau de la section enrichissement :

$$V = D + L + \sum v_i \cdot \zeta_{n=1} \quad (\text{II.79})$$

$$V \cdot y_{MeAc}^F = D_1 \cdot x_{MeAc}^D + L_1 \cdot x_{MeAc,1} + v_{MeAc} \cdot \zeta_{n=1} \quad (\text{II.80})$$

$$V \cdot y_{EtAc}^F = D \cdot x_{EtAc}^D + L_1 \cdot x_{EtAc,1} + v_{EtAc} \cdot \zeta_{n=1} \quad (\text{II.81})$$

$$V \cdot x_{MeOH}^F = D \cdot x_{MeOH}^D + L_1 \cdot x_{MeOH,1} + v_{MeOH} \cdot \zeta_{n=1} \quad (\text{II.82})$$

$$V \cdot y_{EtOH}^F = D \cdot x_{EtOH}^D + L_1 \cdot x_{EtOH,1} + v_{EtOH} \cdot \zeta_{n=1} \quad (\text{II.83})$$

Constante d'équilibre chimique :

$$K = 0,63 = \frac{(x_{MeOH,1} \cdot x_{EtAc,1})}{(x_{EtOH,1} \cdot x_{MeAc,1})} \quad (\text{II.84})$$

Équilibre liquide-vapeur :

$$y_{MeAc,1} = f(x_{MeAc,1}, x_{EtAc,1}, x_{MeOH,1}, x_{EtOH,1}) \quad (\text{II.85})$$

$$y_{EtAc,1} = f(x_{MeAc,1}, x_{EtAc,1}, x_{MeOH,1}, x_{EtOH,1}) \quad (\text{II.86})$$

$$y_{MeOH,1} = f(x_{MeAc,1}, x_{EtAc,1}, x_{MeOH,1}, x_{EtOH,1}) \quad (\text{II.87})$$

$$y_{EtOH,1} = f(x_{MeAc,1}, x_{EtAc,1}, x_{MeOH,1}, x_{EtOH,1}) \quad (\text{II.88})$$

Bilan de matière deuxième plateau section enrichissement :

$$V = D + L_2 + \sum v_i \cdot \zeta_{n=2} \quad (\text{II.89})$$

$$V \cdot y_{MeAc,1} = D \cdot x_{MeAc}^D + L \cdot x_{MeAc,2} + v_{MeAc} \cdot \zeta_{n=2} \quad (\text{II.90})$$

$$V \cdot y_{EtAc,1} = D \cdot x_{EtAc}^D + L_2 \cdot x_{EtAc,2} + v_{EtAc} \cdot \zeta_{n=2} \quad (\text{II.91})$$

$$V \cdot y_{MeOH,1} = D \cdot x_{MeOH}^D + L_2 \cdot x_{MeOH,2} + v_{MeOH} \cdot \zeta_{n=2} \quad (\text{II.92})$$

$$V \cdot y_{EtOH,1} = D \cdot x_{EtOH}^D + L_2 \cdot x_{EtOH,2} + v_{EtOH} \cdot \zeta_{n=2} \quad (\text{II.93})$$

Constante d'équilibre chimique :

$$K = 0,63 = \frac{(x_{MeOH,2} \cdot x_{EtAc,2})}{(x_{EtOH,2} \cdot x_{MeAc,2})} \quad (\text{II.94})$$

Équilibre liquide-vapeur :

$$y_{MeAc,2} = f(x_{MeAc,2}, x_{EtAc,2}, x_{MeOH,2}, x_{EtOH,2}) \quad (\text{II.95})$$

$$y_{EtAc,2} = f(x_{MeAc,2}, x_{EtAc,2}, x_{MeOH,2}, x_{EtOH,2}) \quad (\text{II.96})$$

$$y_{MeOH,2} = f(x_{MeAc,2}, x_{EtAc,2}, x_{MeOH,2}, x_{EtOH,2}) \quad (\text{II.97})$$

$$y_{EtOH,2} = f(x_{MeAc,2}, x_{EtAc,2}, x_{MeOH,2}, x_{EtOH,2}) \quad (\text{II.98})$$

Bilan de matière n-ième plateau section enrichissement :

$$V = D + L_n + \sum v_i \cdot \zeta_n \quad (\text{II.99})$$

$$V \cdot y_{MeAc,(n-1)} = D \cdot x_{MeAc}^D + L_n \cdot x_{MeAc,n} + v_{MeAc} \cdot \zeta_n \quad (\text{II.100})$$

$$V \cdot y_{EtAc,(n-1)} = D \cdot x_{EtAc}^D + L_n \cdot x_{EtAc,n} + v_{EtAc} \cdot \zeta_n \quad (\text{II.101})$$

$$V \cdot y_{MeOH,(n-1)} = D \cdot x_{MeOH}^D + L_n \cdot x_{MeOH,n} + v_{MeOH} \cdot \zeta_n \quad (\text{II.102})$$

$$V \cdot y_{EtOH,(n-1)} = D \cdot x_{EtOH}^D + L_n \cdot x_{EtOH,n}^L + v_{EtOH} \cdot \zeta_n \quad (\text{II.103})$$

Constante d'équilibre chimique :

$$K = 0,63 = \frac{(x_{MeOH,n} \cdot x_{EtAc,n})}{(x_{EtOH,n} \cdot x_{MeAc,n})} \quad (\text{II.104})$$

Équilibre liquide-vapeur :

$$y_{MeAc,n} = f(x_{MeAc,n}, x_{EtAc,n}, x_{MeOH,n}, x_{EtOH,n}) \quad (\text{II.105})$$

$$y_{EtAc,n} = f(x_{MeAc,n}, x_{EtAc,n}, x_{MeOH,n}, x_{EtOH,n}) \quad (\text{II.106})$$

$$y_{MeOH,n} = f(x_{MeAc,n}, x_{EtAc,n}, x_{MeOH,n}, x_{EtOH,n}) \quad (\text{II.107})$$

$$y_{EtOH,n} = f(x_{MeAc,n}, x_{EtAc,n}, x_{MeOH,n}, x_{EtOH,n}) \quad (\text{II.108})$$

Variables :

Données prises de l'analyse :

$$x_{MeAc}^F ; x_{EtAc}^F ; x_{MeOH}^F ; x_{EtOH}^F ; F$$

$$x_{MeAc}^D ; x_{EtAc}^D ; x_{MeOH}^D ; x_{EtOH}^D ; D$$

Variables fixées:

$$x_{impuretés}^D \text{ (pureté utilisé comme critère d'arrêt).}$$

Taux de reflux (r).

Les fournisseurs de solvants pour laboratoire ont plusieurs puretés disponibles, e.g. 98% ; 99,0% ; 99,5% ; 99,7% ; 99,8% ; 99,9% ; 99,93%. La pureté commerciale plus commune industriellement de l'acétate d'éthyle est du 99% et la pureté du méthanol serait la suffisant pour les besoins de la synthèse du PVA. España (1996), à partir de la question industrielle, propose une pureté d'acétate d'éthyle du 99,97 % et du méthanol du 97%. Steinigeweg et Gmehling (2004) utilisent une très basse pureté au produit (40-50 % d'acétate de butyle) pour la transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol à cause des limitations de la plante à pilotage que utilisent. Dans cette thèse, on cherche les valeurs basiques et générales et la pureté que on veut atteindre est plus de stratégie d'entreprise et de la demande du marché que no pas d'un raisonnement technique. La pureté des produits plus conseillable doit être déterminé dans un étude des coûts plus approfondie que celle qu'on utilise dans cette thèse. Les puretés qu'on a choisit sont les suivantes :

- une pureté supérieure à 99 % pour l'acétate d'éthyle en pied de la première colonne, afin de correspondre à la pureté commerciale.
- une pureté supérieure à 99,9% pour le méthanol en pied de la deuxième colonne, afin d'empêcher quelque problème produit pour le recyclage à la synthèse du PVA.

La plupart de l'acétate de méthyle du distillat de la première colonne retourne par le distillat de la deuxième colonne avec la quantité de méthanol correspondant à l'azéotrope. Les impuretés du distillat de la première colonne se distribueront par affinité chimique : la plupart d'acétate d'éthyle ira avec l'acétate de méthyle du distillat de la deuxième colonne (D2) et la plupart d'éthanol ira avec le méthanol du pied (B2). Les impuretés d'acétate d'éthyle sont plus petites que celles d'éthanol et on peut simplifier que toutes les impuretés sont collectées au pied de la deuxième colonne (B2). A partir d'une pureté désirée du constituant clé au pied de la deuxième colonne et les débits calculés à l'étape d'analyse, on peut déterminer quelle est la concentration des impuretés acceptables au distillat de la première colonne (eq. II.109). Le débit de distillat de la deuxième colonne (D2) et aussi la concentration d'impuretés acceptable au distillat de la première colonne dépendent de la pression. Il faut se rappeler que cette pureté est seulement le critère d'arrêt des calculs et pour les calculs on utilise la courant de distillat calculé à l'analyse. Pour le système de changement de pression réactif, la concentration des impuretés est autour de 0,02 %.

$$x_{impuretés}^{D1} = \frac{B_1 \cdot (1 - x_{B1}^{MeOH})}{D_1} = \frac{B_1 \cdot (1 - x_{B1}^{MeOH})}{F_c - B_1 + D_2} \quad (II.109)$$

Quand on connaît le courant de vapeur qui sort du plateau et le courant de distillat en tête de colonne est fixé au point de pincement, un bilan de matière de ce plateau au distillat nous permet de calculer le courant de liquide qui sort. Le courant de liquide a cinq variables : quatre compositions plus le débit. Les bilans de matière sont cinq équations et le système devienne parfaitement défini. Si il y a une réaction chimique, on ajoute un degré de liberté mais aussi l'équation d'équilibre chimique et le système est aussi défini. Le nombre d'équation et variables n'est pas connu tout d'abord parce que on ne connaît le nombre de plateaux (Nr), c'est la variable qu'on cherche. Le nombre d'équations est $Nr \cdot 10 + 1$, le nombre de variables est $Nr \cdot 10 + 13$, le nombre de données prises de l'analyse est 10 et si on fixe la pureté désirée au distillat alors y reste un seul degré de liberté : le taux de reflux. Si les équilibres liquide-vapeur sont substitués pour une volatilité constante et la constant d'équilibre chimique est aussi constant, on peut transformer la série mathématique à une expression mathématique laquelle lie le taux de reflux avec le nombre de plateaux de la zone d'enrichissement.

Les équations de la zone d'appauvrissement sont analogues aux équations de la zone d'enrichissement mais le calcul plateau à plateau est en sens inverse : descendant la colonne. Dans les bilans, en place de la courant de distillat il y a la courant de résidu et le critère d'arrêt des calculs est la pureté du constituant clé au pied de colonne. Quand on monte la colonne par la section d'enrichissement, on calcule séquentiellement les bilans de matière avec l'équilibre chimique et les équilibres liquide-vapeur. Quand on descend la colonne par la section d'appauvrissement, on calcule ensemble les bilans de matière et les équilibres liquide-vapeur parce que le vapeur doit être généré par le liquide à l'équilibre chimique du plateau inférieur. Comme conséquence de que McCabe-Thiele commence les calculs du distillat vers le pied, les plateaux des colonnes de distillation sont numérotés généralement de la tête à pied, ce critère est aussi utilisé dans les simulateurs. On propose dans la synthèse de prendre le plateau d'alimentation comme plateau zéro et numéroté avec valeurs positives les plateaux vers la tête et comme négatives vers le pied.

Bilan de matière n-ième plateau section appauvrissement :

$$L_{(-n+1)} = B + V + \sum v_i \cdot \zeta_{-n} \quad (\text{II.110})$$

$$L_{(-n+1)} \cdot x_{MeAc,(-n+1)} = B \cdot x_{MeAc}^B + V \cdot y_{MeAc,-n} + v_{MeAc} \cdot \zeta_{-n} \quad (\text{II.111})$$

$$L_{(-n+1)} \cdot x_{EtAc,(-n+1)} = B \cdot x_{EtAc}^B + V \cdot y_{EtAc,-n} + v_{EtAc} \cdot \zeta_{-n} \quad (\text{II.112})$$

$$L_{(-n+1)} \cdot x_{MeOH,(-n+1)} = B \cdot x_{MeOH}^B + V \cdot y_{MeOH,-n} + v_{MeOH} \cdot \zeta_{-n} \quad (\text{II.113})$$

$$L_{(-n+1)} \cdot x_{EtOH,(-n+1)} = B \cdot x_{EtOH}^B + V \cdot y_{EtOH,-n} + v_{EtOH} \cdot \zeta_{-n} \quad (\text{II.114})$$

Équilibre liquide-vapeur :

$$y_{MeAc,-n} = f(x_{MeAc,-n}, x_{EtAc,-n}, x_{MeOH,-n}, x_{EtOH,-n}) \quad (\text{II.115})$$

$$y_{EtAc,-n} = f(x_{MeAc,-n}, x_{EtAc,-n}, x_{MeOH,-n}, x_{EtOH,-n}) \quad (\text{II.116})$$

$$y_{MeOH,-n} = f(x_{MeAc,-n}, x_{EtAc,-n}, x_{MeOH,-n}, x_{EtOH,-n}) \quad (\text{II.117})$$

$$y_{EtOH,-n} = f(x_{MeAc,-n}, x_{EtAc,-n}, x_{MeOH,-n}, x_{EtOH,-n}) \quad (\text{II.118})$$

Constante d'équilibre chimique :

$$K = 0,63 = \frac{(x_{MeOH,-n} \cdot x_{EtAc,-n})}{(x_{EtOH,-n} \cdot x_{MeAc,-n})} \quad (\text{II.119})$$

Le nombre de plateaux des sections d'enrichissement et appauvrissement est déterminé par le dénombrement des plateaux calculés pour atteindre les puretés désirées. La même procédure est appliquée pour différentes valeurs de reflux et les résultats du reflux et du nombre de plateaux obtenus sont utilisées dans l'équation 4.3 pour obtenir le reflux minimal et le minimal nombre de plateaux des sections d'enrichissement et appauvrissement. Cette équation est capable de s'ajuster bien aux valeurs de nombre de plateaux vers le reflux. On ajusté indépendamment chaque section de colonne. Les paramètres d'ajustement par chaque section sont le reflux et nombre de plateaux minimaux. Il faut se rappeler que le reflux et nombre de plateaux minimaux doivent être ajustés dans la région d'opération et non dans les conditions extrêmes proches du

reflux ou nombre de plateaux minimaux. Il n'est pas valide de faire les calculs proches des conditions extrêmes pour trouver directement les valeurs minimaux parce que dans cette région l'erreur de l'approximation est majeur. Cette équation permet d'ajuster les valeurs de reflux et le nombre de plateaux minimaux pour quelque colonne d'une seule alimentation.

$$N = N^s + N^r = N_{\min}^s \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^s} + 1 \right) + N_{\min}^r \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^r} + 1 \right) \quad (\text{II.120})$$

Le nombre total de plateaux (N) est égal à la somme des plateaux de la section d'appauvrissement (N^s) et des plateaux de la section d'enrichissement (N^r). Le nombre de plateaux de la section d'appauvrissement (N^s) dépend du nombre minimal de plateaux de cette section (N_{\min}^s), du reflux minimal (r_{\min}^s) et du reflux (r). Il en va de même pour la section de rectification. La colonne est équilibrée quand le reflux minimum des deux sections est la même. Le reflux minimal pour la colonne entière correspond au reflux minimal de la section où la valeur du reflux est la plus grande en considérant un nombre de plateaux infini. Le nombre minimal de plateaux pour la colonne à reflux infini est égal à la somme du nombre de plateaux minimal de chaque section.

$$N_{\min} = N_{\min}^s + N_{\min}^r \quad (\text{II.121})$$

$$\text{Si } r_{\min}^s \geq r_{\min}^r \Rightarrow r_{\min} = r_{\min}^s \quad (\text{II.122})$$

$$\text{Si } r_{\min}^s \leq r_{\min}^r \Rightarrow r_{\min} = r_{\min}^r \quad (\text{II.123})$$

Si on utilise multiples alimentations, les sections entre alimentations seront aussi ajustées aux expressions analogues à celles proposées par les sections d'enrichissement et appauvrissement. Quelquefois, les sections de colonne entre plateaux peuvent avoir un reflux maximal et on doit utiliser une expression plus générale (eq. II.124). Le terme de l'équation qui prend en considération le reflux maximal disparaît quand le reflux maximal est infini.

$$N^t = N_{\min}^t \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^t} + \frac{1}{r_{\max}^t - r} + 1 \right) \quad (\text{II.124})$$

Si on généralise le calcul du reflux minimal, maximal et nombre de plateaux minimaux, on obtient :

$$N_{\min} = \sum N'_{\min} \quad (\text{II.125})$$

$$r_{\min} = \max(r'_{\min}) \quad (\text{II.126})$$

$$r_{\max} = \min(r'_{\max}) \quad (\text{II.127})$$

II.5.3. Conception : système de changement de pression

En accord avec les points précédents, on a six variables :

1) K : taux des coûts de fonctionnement et les coûts d'investissement. Cette variable n'est pas manipulable à volonté, mais les fluctuations du marché peuvent faire changer les valeurs du point optimal. Plutôt que l'optimiser, il vaut mieux chercher l'optimal à plusieurs taux de K.

2) P : pression d'opération de la colonne pressurisée. C'est une variable qui affecte toutes les autres variables du système et a une grande influence sur l'économie des procédés de changement de pression.

3) D_2 : débit de distillat de la deuxième colonne qui est recyclé.

4) r_1 : reflux de la première colonne.

5) r_2 : reflux de la deuxième colonne.

6) x^{D2} : composition du distillat de la deuxième colonne. Cette variable n'est pas manipulable par l'opérateur et dépende plutôt du démarrage du système.

Les stratégies de résolution pour les optimisations sont bien décrites dans la thèse de Gomez (2005), il est aussi possible d'ajuster les résultats à fonctions exponentielles et faire une résolution simplifiée (Le Goff, 1980). L'équipe de distillation réactive de Jean Michel Reneaume maîtrise très bien l'optimisation de colonnes réactives et ils sont engagés à poursuivre l'optimisation du système de changement de pression proposé en la présente thèse. On laisse ce point pour une étude postdoctorale en collaboration et on se limite à des optimisations très simples.

Pour le système réactif on a utilisé le logiciel de Raphaële Thèry qu'elle même a modifié à ce propos. Pour limiter l'espace de recherche on a fixé quelques variables à valeurs constantes :

$$K = 1$$

(Après de normaliser les deux coûts : coût d'investissement = coût d'opération à l'optimum)

P : variable d'optimisation

D_2 : au valeur minimal calculé à l'analyse d'accord la pression

r_1 : variable d'optimisation.

r_2 : variable d'optimisation.

x^{D2} : fixé ou à la composition azéotropique d'accord la pression

L'analyse du système de changement de pression a quatre degrés de liberté, mais si on fixe :

- la pression de la deuxième colonne à une atmosphère,
- le débit du distillat de la deuxième colonne au valeur minimal et
- le débit du pied de la première colonne à la valeur qui maximise la pureté des produits en l'analyse

alors il y a seulement un degré de liberté par l'analyse : la pression de la première colonne (variable à optimiser). L'étape d'analyse nous fournisse les valeurs des courants du système à chaque pression. Ces données sont utilisées dans l'étape de synthèse

L'étape de synthèse a cinq degrés de liberté pour l'alimentation fixée. L'alimentation a été calculée par l'analyse. Par la première colonne :

- la pression (variable à optimiser),
- le débit du distillat (calculé à l'analyse),
- le reflux (variable à optimiser),
- la composition du constituant clé au produit (fixé)
- la composition du constituant clé au distillat (calculable à partir d'hypothèse que toutes les impuretés au distillat de la première colonne sont collectées au pied de la deuxième colonne).

À pression de la colonne 1 fixée, pour chaque valeur de reflux, on peut calculer le coût de la colonne 1, c'est une optimisation univariable qui permet de déterminer le reflux optimal de la première colonne.

Une résolution analogue peut être faite par la deuxième colonne mais R. They me faisait noter qu'une résolution plus simple est applicable. Si on simplifie à l'hypothèse que la deuxième colonne traite un mélange binaire, alors McCabe-Thiele est applicable. Comme la pression de la deuxième colonne est constante, la courbe d'équilibre est constante et pour quelque pureté de distillat le nombre de plateaux minimal est constant. Si on prend l'heuristique que le nombre de plateaux optimal est le double du minimal, il reste un nombre constant et le nombre de plateaux de la deuxième colonne n'influence pas le coût. Le reflux minimal de la deuxième colonne dépend de la composition de l'alimentation, c'est-à-dire, de la composition du distillat de la première colonne. On peut calculer le reflux minimal en fixant la composition du distillat de la deuxième colonne à l'azéotrope et utiliser l'heuristique que l'optimal est au tour de 1,3 fois le reflux minimal.

La somme du coût de la colonne 1 et de la colonne 2 à ses reflux optimaux, nous fournit le coût minimal pour chacune des pressions de la première colonne évaluées. Si on répète la procédure qu'on vient de décrire, on peut optimiser la pression (figure II-9). La représentation graphique du coût vers la pression de la première colonne nous permet envisager l'intervalle de pressions qui produisent un coût minimal, c'est-à-dire, l'intervalle de pressions optimales. Il faut se rappeler que pour une plante en fonctionnement, la pression opératoire est limitée par les utilités chaudes et froides disponibles sur le procédé (Hamad et al 2002).

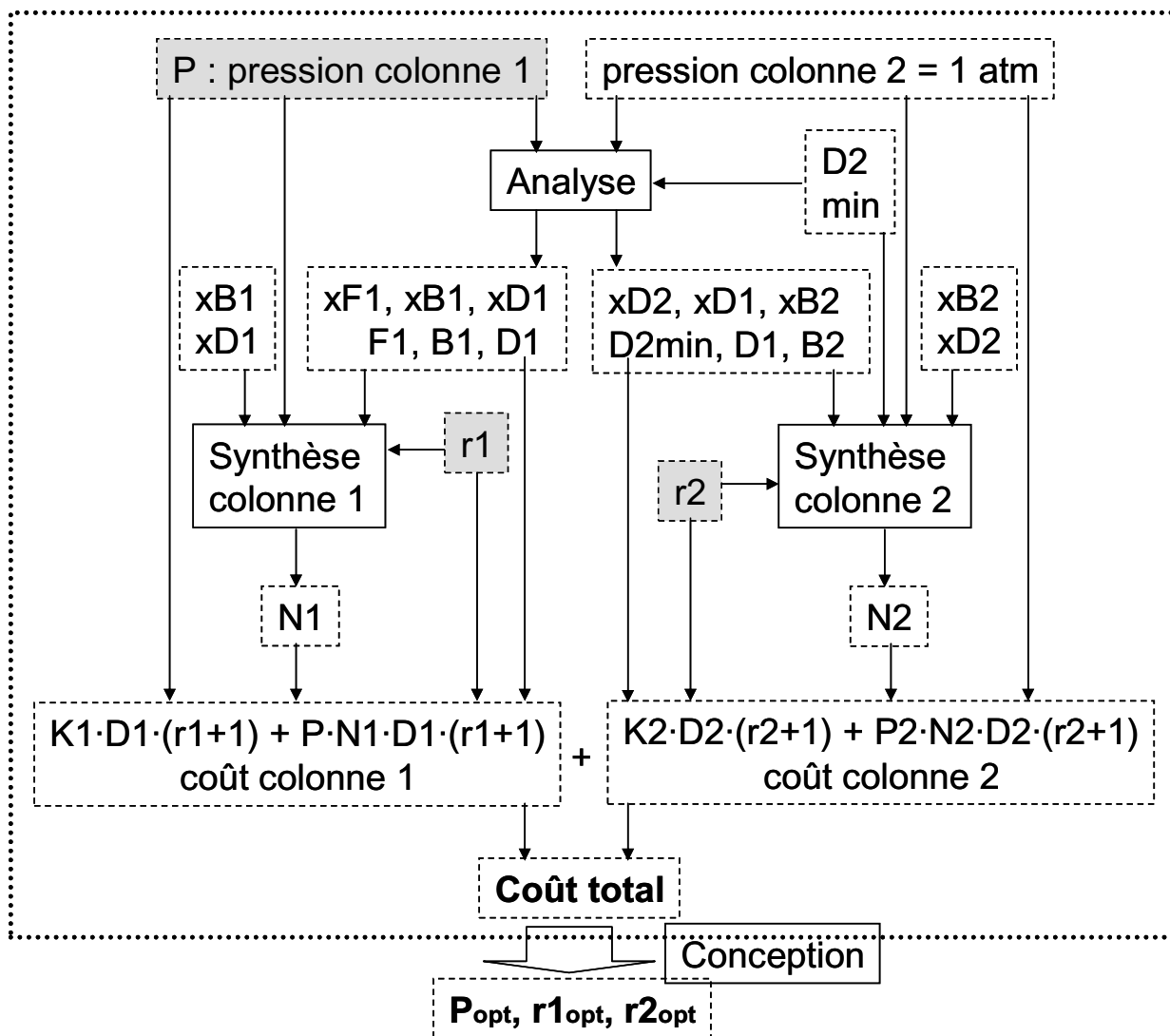


Figure II-9 : Étape de conception

Conclusions :

Il existe plusieurs modèles mathématiques pour résoudre les systèmes de distillation. Les modèles les plus simples sont mathématiquement plus faciles et rapides à résoudre et fournissent de l'information sur les paramètres les plus basiques. Les modèles plus complexes permettent d'obtenir des résultats plus affinés qui prennent en considération un grand nombre de paramètres de design. They et al. (2005 a, b) propose une méthodologie à complexité croissante qui commence par des modèles simples et les résultats obtenus sont utilisés dans des modèles de plus en plus complexes. They (2002) a fait une revue bibliographique extensive qui classifiait comme modèles d'analyse (calcul des débits et compositions des courants dehors les colonnes), de synthèse (calcul des paramètres dedans les colonnes : profil de colonne, reflux, nombre de plateaux) et de conception (calcul de l'ensemble de paramètres au même temps).

La séquence pour la méthodologie à complexité croissante proposé par They était : analyse des régimes permanents, synthèse par la méthode des valeurs aux frontières et conception par simulation rigoureuse. Dans la présente thèse on montre que cette combinaison devient limité aux systèmes aux compositions du mélange définies par deux degrés de liberté, on a besoin du support graphique et la solution dépend de la sélection arbitraire de la concentration de constituant minoritaire aux courants de sortie. Une nouvelle méthodologie sans ces limitations est proposée dans la présente thèse.

Dans l'étape d'analyse on prend l'analyse infini/infini qui n'est pas limitée par le nombre de constituants dans le mélange. Dans la synthèse on propose un calcul plateau à plateau de l'alimentation aux extrêmes pour éviter les itérations et l'haute sensibilité au constituant minoritaire fixé dans la méthode des valeurs aux frontières. Dans l'étape de synthèse, on utilise une fonction coût dépendante seulement des paramètres étudiés dans les étapes précédentes. La fonction coût est obtenue par une déduction de proportionnalités et, encore que n'est pas capable de fournir une valeur de coût, on peut déterminer les paramètres prochains au optimum par comparaison.

Chapitre III

Analyse thermodynamique du système réactionnel

CHAPITRE III :

Analyse thermodynamique du système réactionnel

Résultats expérimentaux

Les équilibres liquide-vapeur et le réseau de courbes de résidu réactives

INTRODUCTION

Quand les résultats obtenus des calculs de design d'une colonne de distillation sont très différents des résultats obtenus avec la plante pilote, la cause plus commune sont des données thermodynamiques mauvais. Ce chapitre se centre en la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur avec un ébulliomètre du type Labodest (section III.1), les analyses sont faites en un chromatographe en phase gazeuse obtenant une réponse linéale des étalonnages (section III.2). Les résultats expérimentaux sont comparés avec les données fournis à la littérature (section III.3), on applique le test de consistence thermodynamique (III.4) et on essaye l'ajustement des données à plusieurs modèles thermodynamiques pour la phase liquide et vapeur (III.5). On compare les résultats expérimentaux avec les prédictions obtenues avec la méthode UNIFAC. La réaction n'est pas étudié et on prend les résultats de España (1995) (section III.6). Avec le modèle thermodynamique et données choisis, on calcule le réseau de courbes de résidu réactives, On présente un nouvel type de graphique obtenu par la superposition des courbes de résidu avec la facilité de séparation (section III.7).

III.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.2. ÉTALONNAGE DU CHROMATOGRAPHE

III.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR BINAIRES.

III.3.1. Acétate de méthyle et acétate d'éthyle

III.3.2. Méthanol et éthanol

III.3.3. Acétate de méthyle et méthanol

III.3.4. Acétate d'éthyle et éthanol

III.3.5. Acétate de méthyle et éthanol

III.3.6. Méthanol et acétate d'éthyle

III.4. CONSISTANCE THERMODYNAMIQUE

III.5. LES MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES EQUILIBRES BINAIRES
LIQUIDE-VAPEUR

III.5.1. Les paramètres d'Antoine pour la pression de vapeur

III.5.2. Ajustement des paramètres de différents modèles thermodynamique

III.5.3. Les paramètres thermodynamiques d'équilibre L-V proposés par DECHEMA

III.5.4. Comparaison du modèle choisit avec les points expérimentales et la
prédiction par UNIFAC

III.6. LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'ACETATE DE METHYLE AVEC
ETHANOL

III.7. COURBES DE RESIDU REACTIVES DU SYSTEME ETUDIE

III.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La détermination expérimentale fiable des équilibres liquide-vapeur est un processus délicat qui nécessite un travail soigneux et patient surtout dans le cas de systèmes réactifs. On se propose dans cette thèse de fournir des données expérimentales fiables pour les équilibres liquide-vapeur mis en jeu dans notre mélange.

L'*ébulliomètre* employé pour la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur est du type Labodest, produit par Fischer (D-53340 Type 0413-0120-00 Basic Unit) (figure III-1).

L'ébulliomètre utilisé est appelé dynamique parce que le liquide et la vapeur tournent dans l'appareil, se séparent dans la chambre adiabatique, se condensent et circulent par des voies différentes et se mélangent de nouveau avant d'être réintroduits dans le rebouilleur. La densité du liquide chaud et avec bulles dans le rebouilleur est plus petite que la densité du liquide plus froid dans le mélangeur, le niveau du liquide dans le rebouilleur est plus haut que dans le mélangeur et retourne au mélangeur pour un déversoir siphonné. En haut du rebouilleur il y a une chambre adiabatique où le liquide et la vapeur font plusieurs virages dans un tube en verre pour incrémenter leur temps de contact et atteindre l'équilibre. Un déflecteur sur le point superficiel où le liquide et la vapeur se séparent finalement évite que des petites gouttes de liquide soient entraînées par la vapeur. Sur ce point, on mesure la température de l'équilibre. Il y a un thermomètre Pt-100 à la partie supérieure de la résistance électrique du rebouilleur. Les deux températures sont proches quand le débit de liquide et de vapeur sont suffisantes. On considère que le débit de vapeur est correct quand il y a environ 30 gouttes par minute. Le débit de liquide est correct quand il coule constante sans arrêt et le débit de vapeur est négligeable en comparaison avec le débit de liquide. Le prélèvement peut être effectué par des électrovalves mais on préfère de le faire avec des seringues parce que la quantité prise est plus petite et le système est moins déséquilibré. Pour assurer que la chambre soit adiabatique il y a un double mur en verre avec le vide dedans et miroir sur le mur extérieur ; de plus il y a un manteau électrique qui peut être réglée à une température 3-5 °C inférieure à la température intérieure. A la partie inférieure, il y a un robinet de vidage et à la partie supérieure un réservoir pour changer la composition de la mélange. Le temps de stabilisation est au tour de 2 heures pour le premier prélèvement et, un fois il est chaude et on change la composition de la mélange légèrement, le temps de stabilisation est au tour de demi heure. Le contrôle de la pression est automatique.

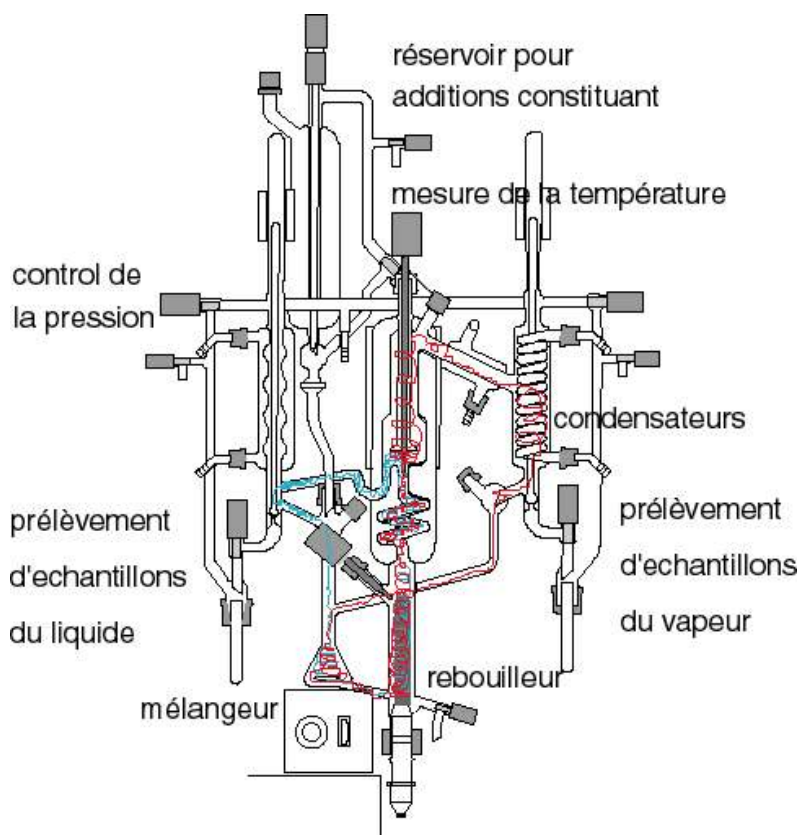


Figure III-1 : Labodest

Les données expérimentales d'un ébulliomètre dynamique peuvent avoir plusieurs causes d'erreurs :

- prise d'échantillon du rebouilleur,
- entraînement de liquide par la vapeur,
- mauvaise isolation,
- temps insuffisant pour atteindre l'équilibre,
- temps d'échantillonnage trop grand,
- défection de la pompe et une partie du liquide descend par la voie d'ascension de la vapeur et crée un reflux,
- prise de grands échantillons qui déstabilisent le système,
- l'efficacité de Murphree (1925) caractéristique du rebouilleur,
- débit de vapeur n'est pas le même pour tous les points,
- le débit de vapeur est important en comparaison avec le débit de liquide,
- mauvais étalonnages,

Certains de ces effets sont encore présents dans les appareils actuels: pour atteindre l'équilibre, il faut avoir un temps infini de contact du liquide avec la vapeur. On verra que dans les régions où l'échange entre les phases doit être grand, l'erreur est la plus importante. Malheureusement, il n'existe aucune méthode pour indiquer le marge d'échec des mesures expérimentales. Si on compare les résultats disponibles dans la littérature, on trouve variations au tour du 10 % entre plusieurs auteurs, mais ça dépende du système considéré.

Un microlitre de chaque échantillon est injecté dans un *chromatographe en phase gazeuse* HP 5890 Series II est équipé d'un passeur automatique d'échantillon, d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire Supelco (PTE-5 2-4159, 30 m x 0,52 mm diamètre interne, 1 micromètre d'épaisseur de la phase). Le gaz porteur est l'hélium. Le contrôle de pression est électronique et l'intégration des chromatogrammes est effectuée par le logiciel ChemStation, implémenté dans un ordinateur qui est dédié au chromatographe. En utilisant une température fixe de 90 °C et les pressions suivantes (bars) : inlet A = 0,69 ; canal C = 1,03 (hydrogène) ; canal E = 1,22 (hélium). Il n'y a aucune superposition de signal et les pics sont bien séparés (figure III-2).

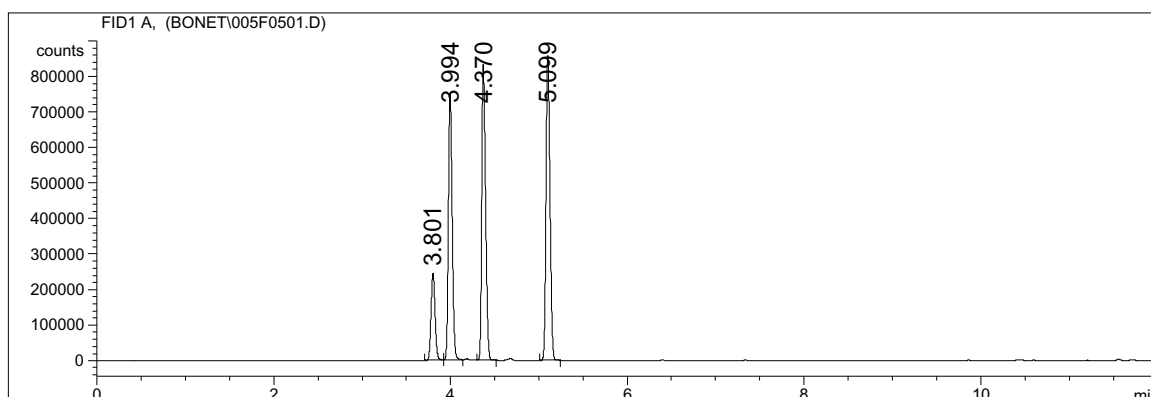


Figure III-2 : Exemple de chromatogramme obtenu pour un mélange de (par ordre d'apparition) : méthanol, éthanol, acétate de méthyle et acétate d'éthyle

III.2. ÉTALONNAGE DU CHROMATOGRAPHE

Le calibrage permet d'avoir le rapport des facteurs de réponse des constituants (FR) qui relie les aires des pics (a) aux fractions massiques (x) suivant l'expression suivante :

$$\frac{A_{pic1}}{A_{pic2}} \cdot \frac{FR_1}{FR_2} = \frac{x^m_1}{x^m_2} = \frac{m_1}{m_2} \tag{III.1}$$

Le rapport des fractions massiques x^m_1/x^m_2 est équivalent au rapport des poids m_1/m_2 connu et mesuré à l'aide de balance de précision. Le rapport FR_1/FR_2 est obtenu à partir de la pente de la régression de A_1/A_2 en fonction de x_1/x_2 . La déviation de l'origine s'appelle le biais, mais il est très petit et on l'ignore. La fraction molaire des constituants s'obtient à partir de la masse moléculaire (MW) par l'expression suivante :

$$x_1 = \frac{A_1 \cdot FR_1 \cdot MW_2}{A_2 \cdot FR_2 \cdot MW_1} \bigg/ \left(1 + \frac{A_1 \cdot FR_1 \cdot MW_2}{A_2 \cdot FR_2 \cdot MW_1} \right) \tag{III.2}$$

Le rapport des aires des pics des mélanges binaires étudiés dans le chromatogramme varie linéairement avec le rapport de leurs poids. En fixant l'origine à zéro et en utilisant une balance de précision (0,0001 g), on obtient un coefficient de régression supérieur à 0,9998 pour l'étalonnage. L'erreur est négligeable face à l'erreur du Labodest pour atteindre l'équilibre. Comme la technique est très sensible et on analyse les constituants majoritaires, l'analyse ne présente aucune difficulté et on peut obtenir de très bons résultats.

Après avoir vérifié que le comportement est linéaire sur toute la gamme de composition concernée par ce travail (voir annexe 1), on fait plusieurs calibrages de la droite pendant les analyses en utilisant trois points pour affiner les résultats. Quelquefois, la droite de calibrage peut être légèrement en dehors l'intervalle de confiance à 95% (figure AI-2 et AI-3), mais cette erreur reste négligeable par rapport aux erreurs du Labodest. Les conditions d'analyse ont été optimisées pendant la thèse afin de diminuer le temps d'analyse, la méthode existante provenant de travaux de thèse antérieurs avait besoin de 30 minutes et l'analyse était faite pendant la nuit. Les améliorations apportées sur la méthode d'analyse dans la présente thèse ont permis de faire l'analyse immédiatement depuis le prélèvement en seulement 6 minutes (figure III-2).

III.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR BINAIRES

(Les tableaux de résultats expérimentaux sont donnés en l'annexe 3)

III.3.1. Acétate de méthyle et acétate d'éthyle

Les deux constituants sont de la même famille chimique (acétates) et on obtient un comportement idéal du mélange binaire (figure III-3 et III-4). La détermination se fait en sens opposés : de chaque constituant pur jusqu'à une composition équimolaire. Si on ne voit pas le point d'union des deux morceaux indique une bonne répétitivité de la manipulation. Lors de nos expériences sur ce binaire nous avons observés quelques problèmes avec la pompe de Cottrell car l'acétate de méthyle a une température d'ébullition basse et la pompe marche par la différence de densités avec la température. Nous obtenons donc une courbe avec une légère instabilité en certains points plus éloignés de la diagonale.

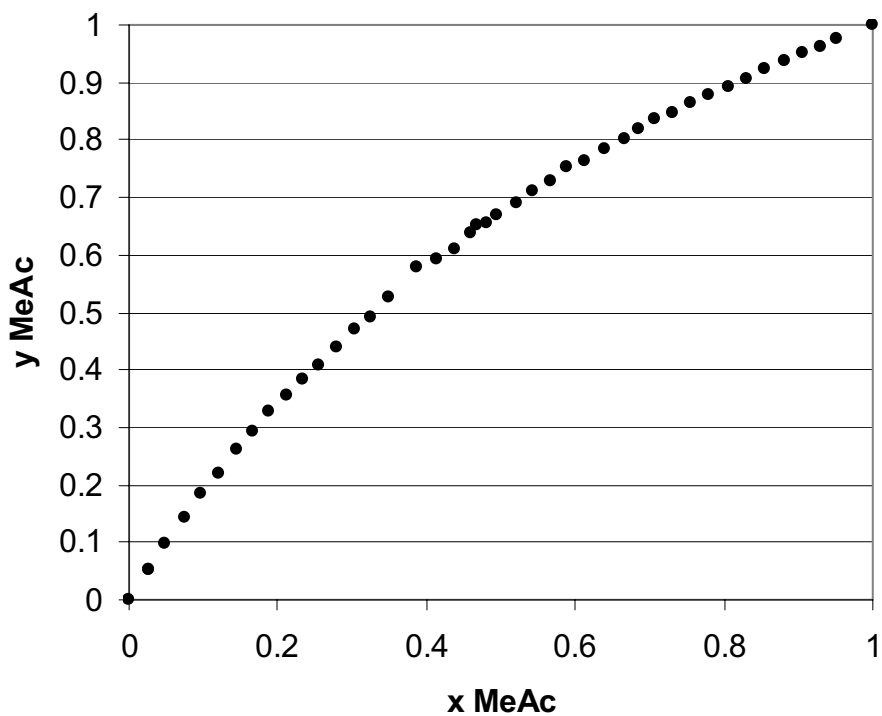


Figure III-3 : VLE MeAc/EtAc, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)

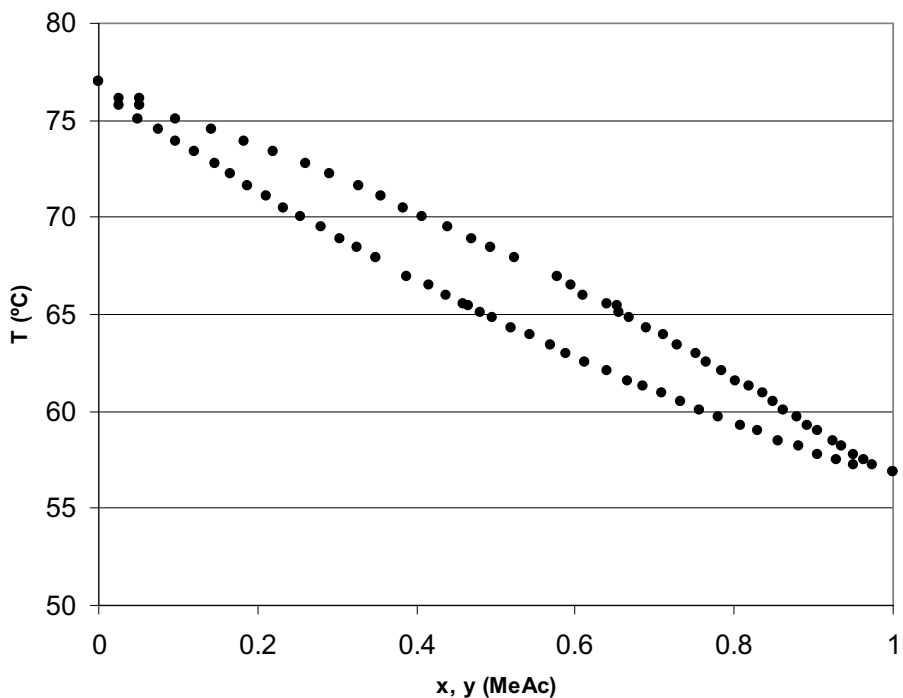


Figure III-4 : VLE MeAc/EtAc, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)

Les manipulations de Kushner (1969) sont différentes des obtenues par Nishi (1972) mais les deux sont correctes : c'est la même courbe d'équilibre liquide-vapeur à plusieurs efficacités de Murphree (figure III-5). Si on prend comme référence les résultats de la présente thèse, l'ébulliomètre de Kushner (1969) avait une différence d'efficacité autour du 20% plus petite ; Nishi (1972), de 10 % et dans le future avec des ébulliomètres plus performants on pourrait atteindre des efficacités supérieures à celles qu'on a obtenues. La motivation pour refaire ces équilibres existants dans la littérature, n'est pas que ces données ne soient pas assez correctes, mais d'obtenir des résultats pour tous les binaires sur un même ébulliomètre ce qui nous semble plus cohérent pour les calculs multi-constituants.

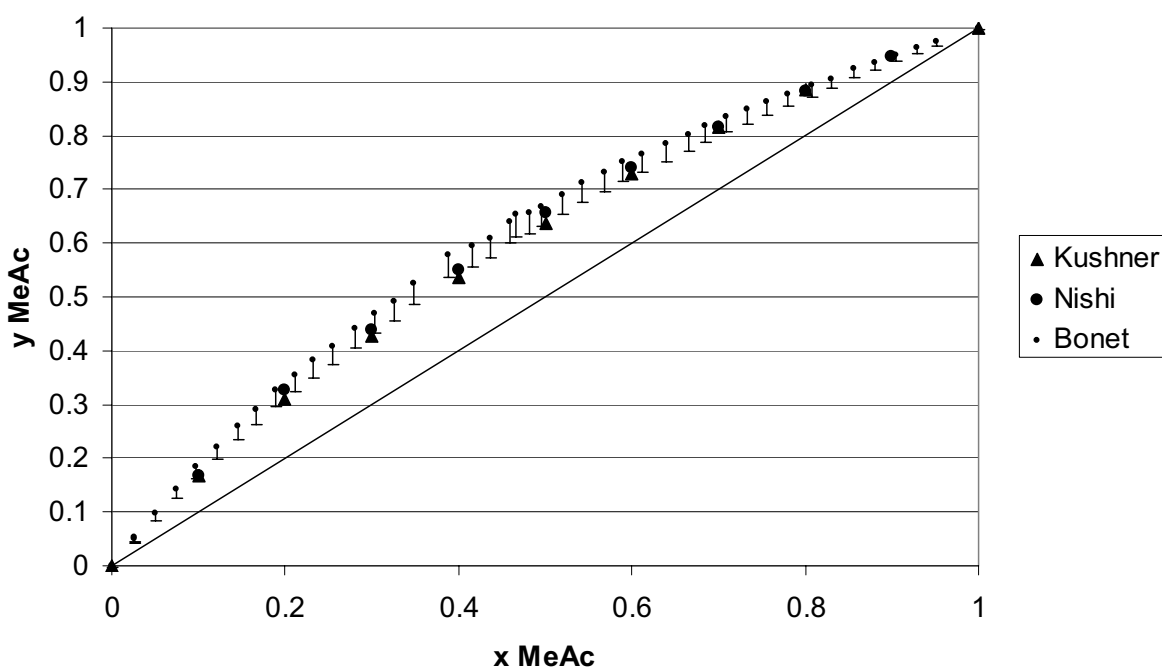


Figure III-5 : Comparaison du VLE MeAc/EtAc obtenu avec les données de la littérature

III.3.2. Méthanol et éthanol

Comme dans le cas antérieur, les deux constituants sont de la même famille chimique (alcools), on obtient aussi un système de comportement idéal (figures III-6 et III-7). Au contraire de l'antérieur système ici, le croisement est légèrement dévié dans le graphique de températures. Seule la partie centrale de la courbe, où l'échange entre phases est maximum présente quelques perturbations : la courbe semble coupée parallèlement à la diagonale et légèrement instable.

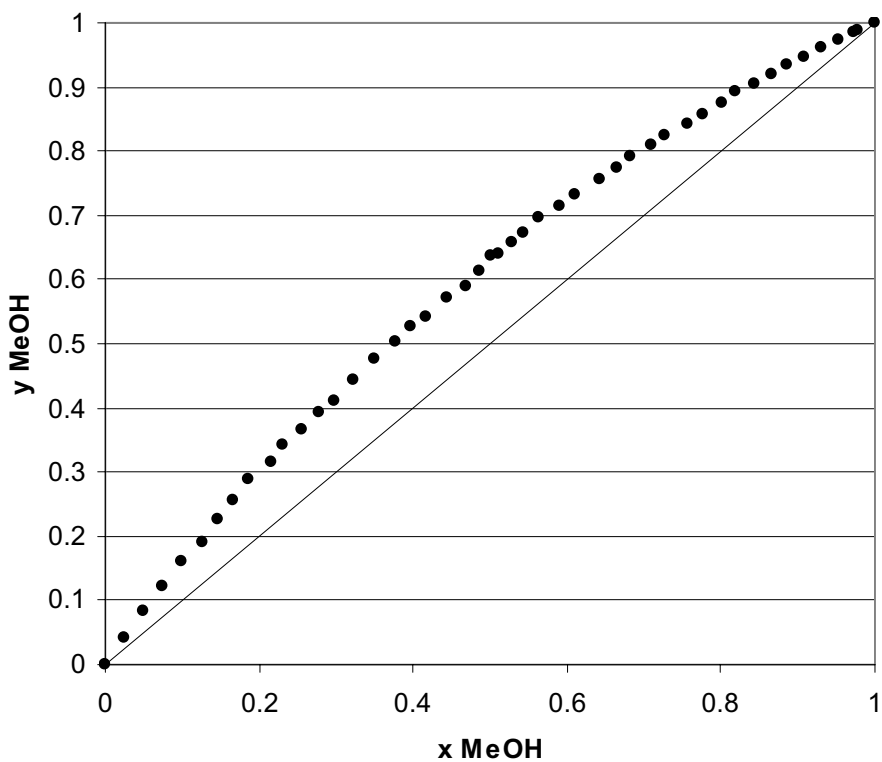


Figure III-6 : VLE MeOH/EtOH, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)

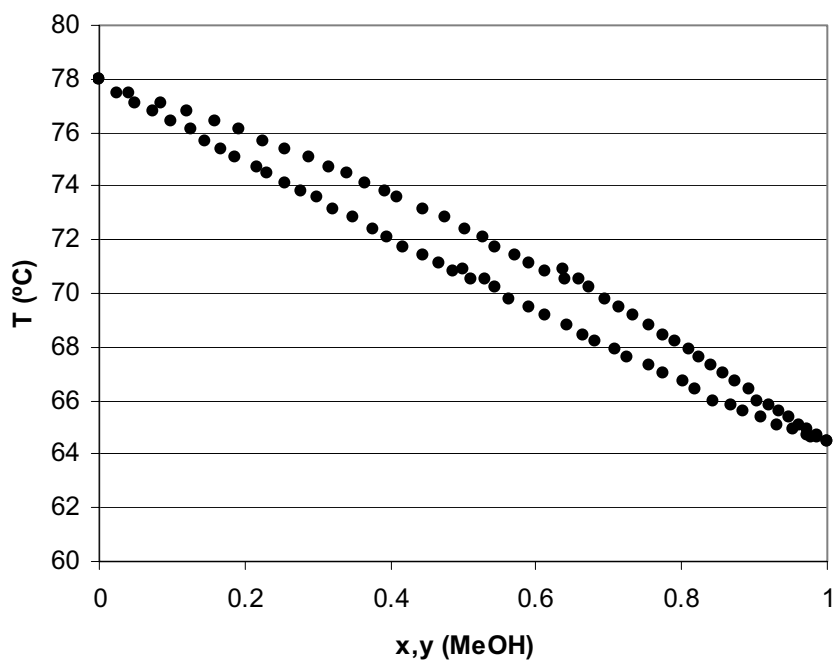


Figure III-7 : VLE MeOH/EtOH, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)

Par ce système il y a un bon accord entre les plusieurs manipulations existantes (figure III-8). Les uniques déviations légèrement au dessous du comportement général sont les points proches aux constituants purs par Amer (1956) et les points proches au éthanol par Slobodyanik (1966).

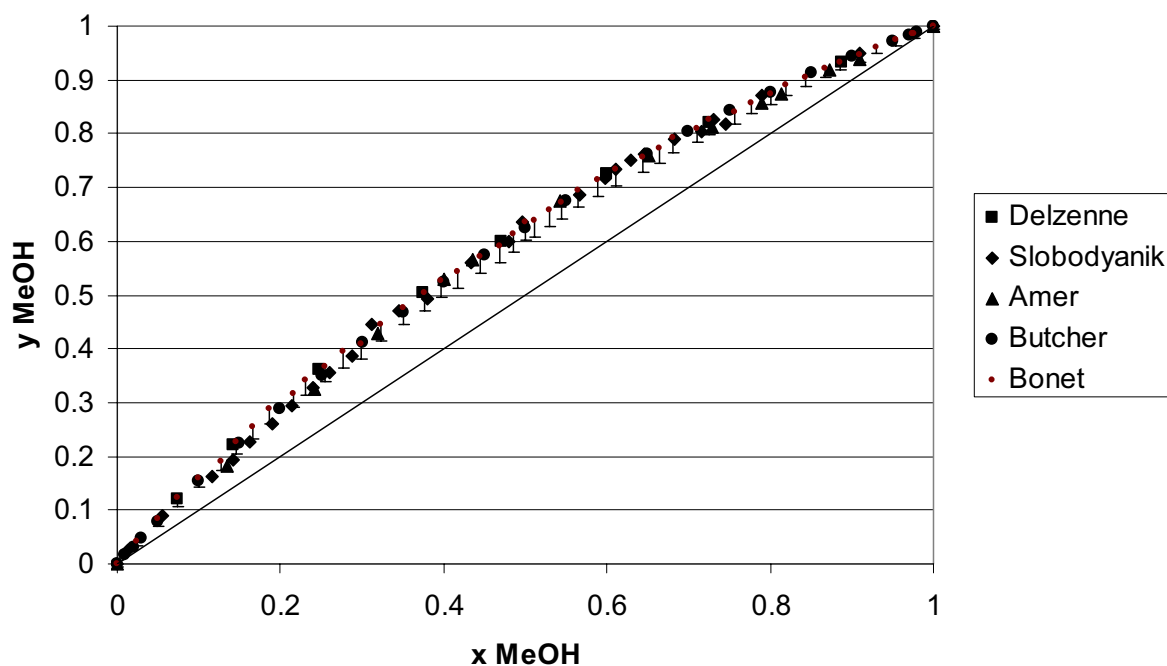


Figure III-8 : Comparaison du VLE MeOH/EtOH obtenu avec les données de la littérature

III.3.3. Acétate de méthyle et méthanol

Un mélange de constituants chimiquement différents (e.g. alcool et acétate) avec des températures de bulle pas trop éloignées (<30 °C) se comporte, généralement, comme un mélange non idéal formant des azéotropes. Les mélanges étudiés satisfont à cette tendance. Le mélange acétate de méthyle et méthanol a un comportement non idéal avec un azéotrope à température d'ébullition minimale de 53,2 °C à une composition en acétate de méthyle autour de 0,66 (figures III-9 et III-10).

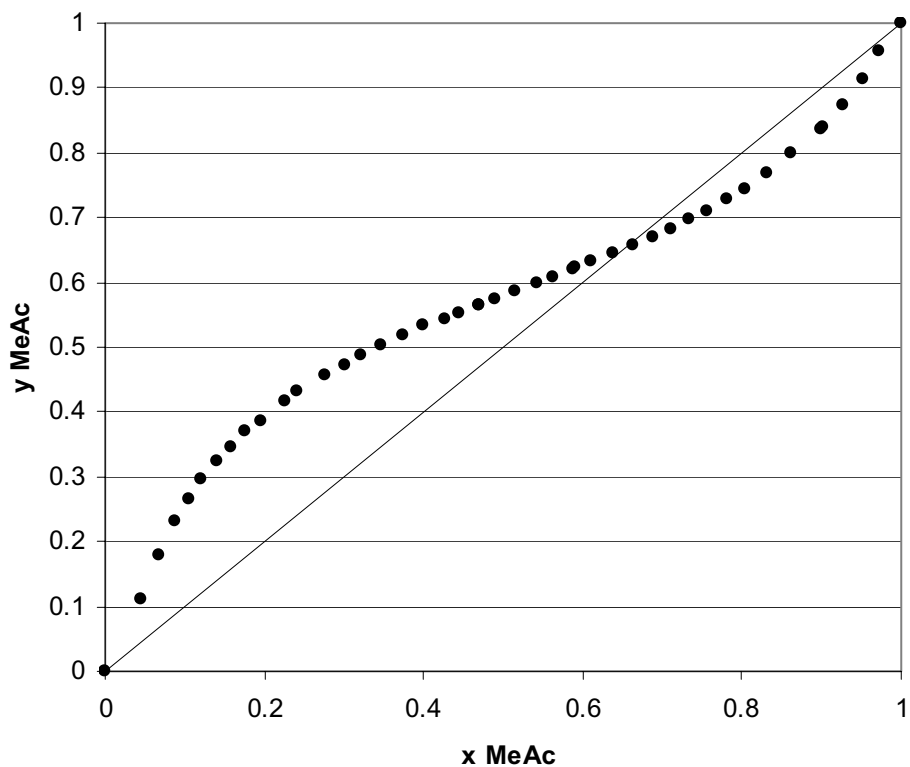


Figure III-9 : VLE MeAc/MeOH, x-y diagramme ($P = 1atm$)

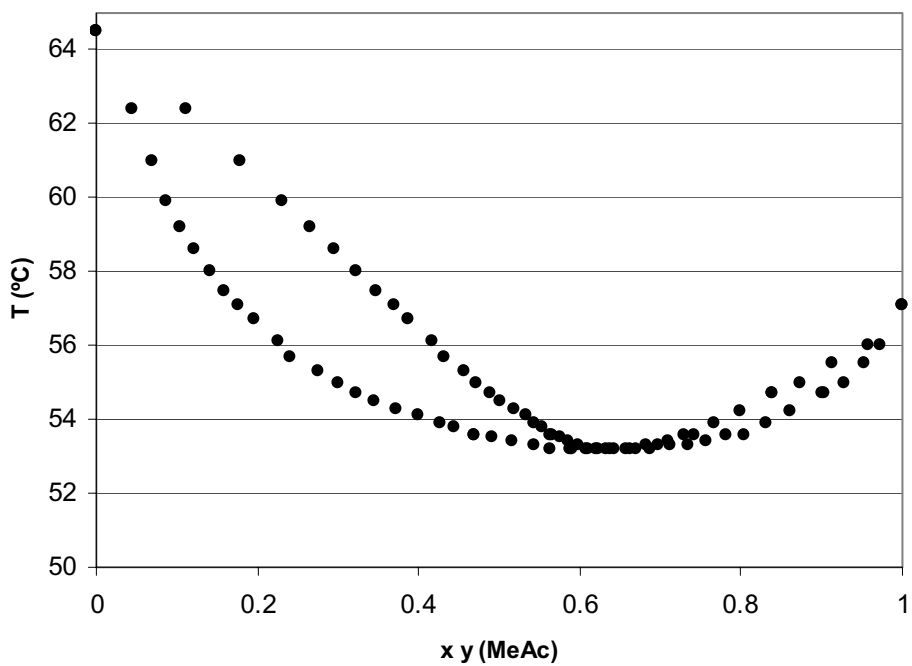


Figure III-10 : VLE MeAc/MeOH, Txy diagramme ($P = 1atm$)

Les données expérimentales des différents investigateurs sont relativement cohérentes (figure III-11). Nos essais réalisés à Barcelone corroborent ces résultats bien qu'ils aient une tendance à être un peu plus éloignés de la diagonale. Il y a quelques points isolés qui échappent à la tendance générale, e.g. le deuxième point de Mato (1984) après l'azéotrope qui est trop proche à la diagonale ; le première point de Crawford (1949) et le deuxième de Balashov (1967) avant l'azéotrope qui sont légèrement trop riches en acétate de méthyle.

Notons par ailleurs que la composition azéotrope est très sensible aux changements de pression (figure III-12) (Annexe 5). Cette propriété intéressante sera exploitée en terme de procédé par la suite.

III.3.4. Acétate d'éthyle et éthanol

Le mélange acétate d'éthyle et éthanol a un comportement non idéal avec un azéotrope à température d'ébullition minimale de 71,4 °C à une composition molaire en acétate d'éthyle entre 0,53 et 0,54 (figures III-13 et III-14). Dans les mélanges riches en éthanol, il y a quelques légères déviations dans la température.

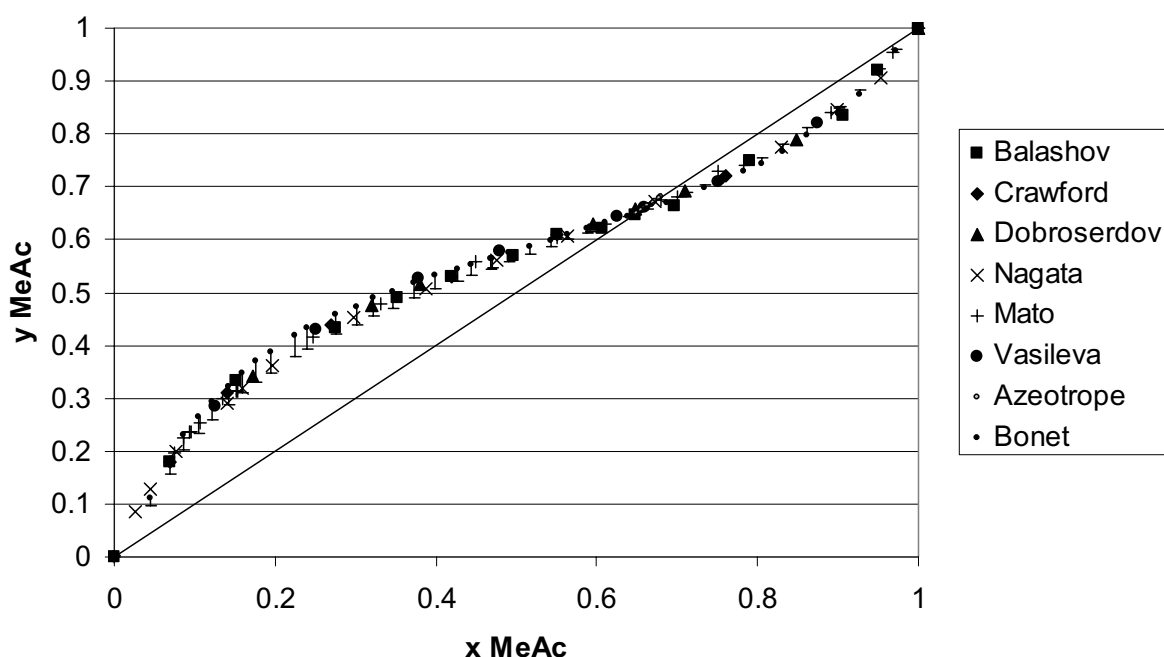


Figure III-11 : Comparaison du VLE MeAc/MeOH obtenu avec les données de la littérature

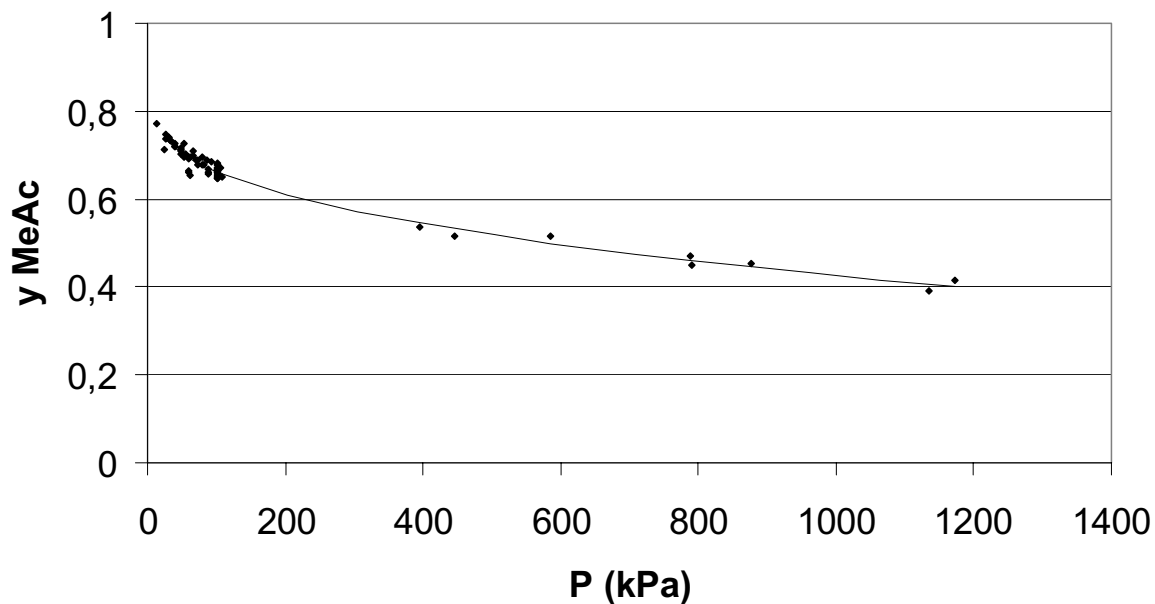


Figure III-12 : Influence de la pression sur la composition azéotrope MeAc/MeOH (mesures expérimentales en annexe)

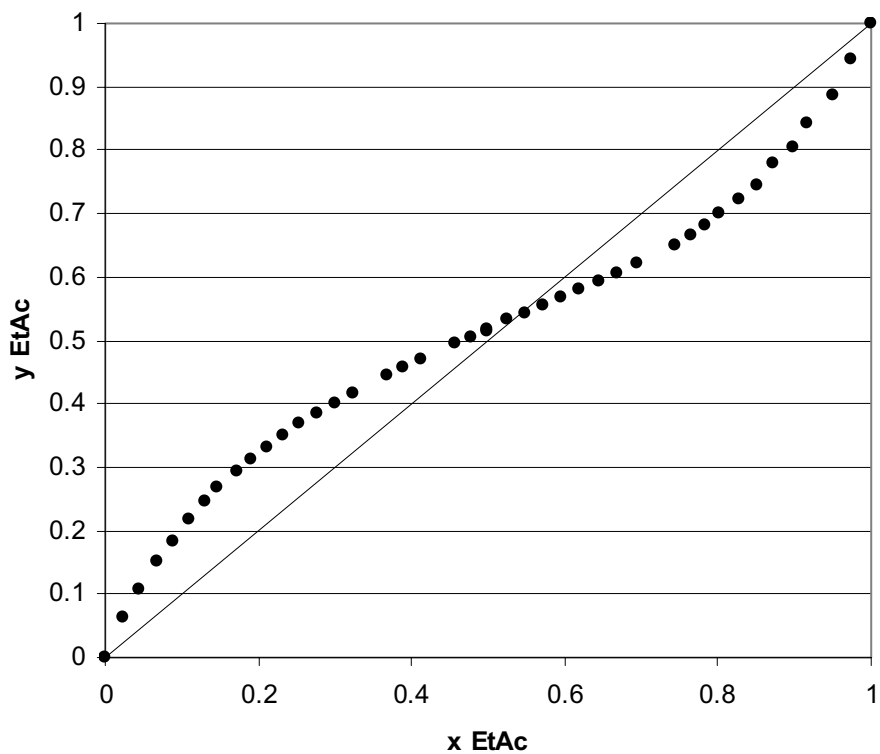


Figure III-13 : VLE EtAc/EtOH, x-y diagramme ($P = 1\text{atm}$)

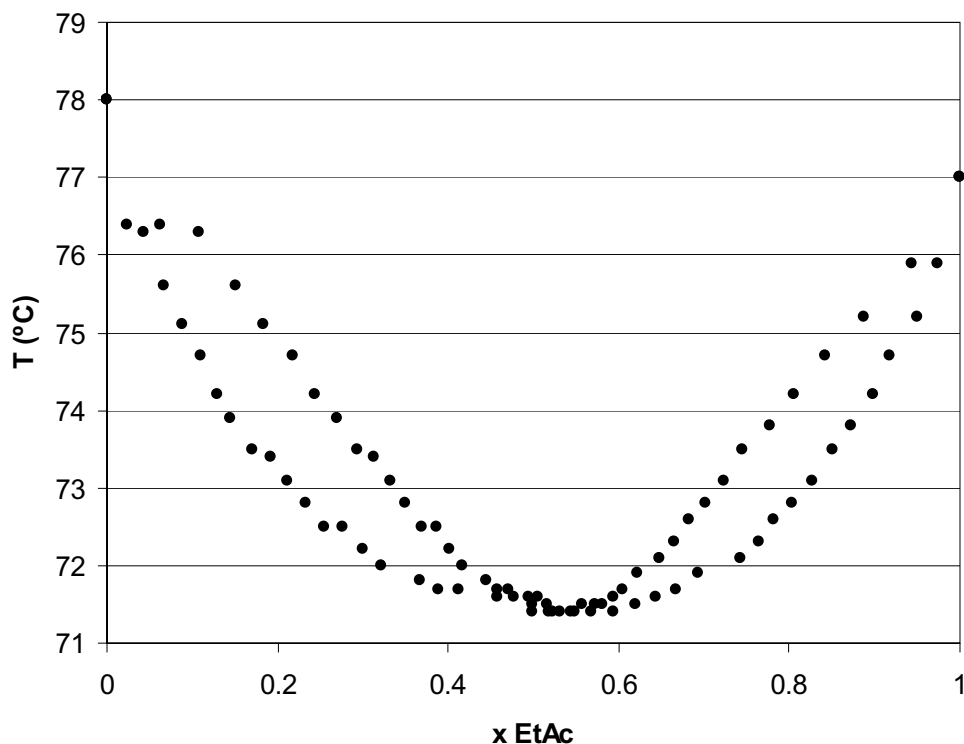


Figure III-14 : VLE EtAc/EtOH, T_{xy} diagramme ($P = 1atm$)

Ce système binaire a été étudié largement étudié par de nombreux investigateurs et c'est celui qui présente la plus grande disparité des courbes (figure III-15).

Kirev et al (1935, 1936) ont été parmi les premiers à étudier ce système. Les résultats de Kirev et al (1935) sont corrects mais souffrent sans doute d'un manque de maîtrise de l'ébulliomètre utilisé, aux vues des résultats on peut raisonnablement penser que leur appareil n'était pas bien adiabatique et qu'il y avait du reflux comme le montrent les oscillations. La composition azéotrope trouvée est correcte. Il faut se rappeler que quelques points coïncident exactement avec les points trouvés à Barcelone (0,054 ; 0,066 ; 0,643) et quelque autres sont proches.

Les résultats les plus comparables à ceux obtenus sont ceux de Karhin (1968), liés par une différence au tour du 20 %. Kirev (1935) obtient une courbe identique mais plus distante à la diagonale que celle de la présente thèse et quelques points aberrants. La courbe d'équilibre est plus proche de la diagonale dans l'intervalle de composition succédant à l'azéotrope par rapport à l'intervalle précédant l'azéotrope en comparaison avec la courbe obtenue dans la présente étude d'accord les auteurs suivants : Babich (1968), Chu (1950), Griswold (1949), Kirev (1936) et Mato (1984).

Les données obtenues par Murti et Van Winkle (1958) et Van Zandijcke et al. (1974) et Furnas et al. (1937) sont en désaccord avec les précédentes. Ceci est particulièrement remarquable sur la composition de l'azéotrope qui diffère environ de 0,1 en fraction molaire. Furnas (1937) obtient une courbe qui croise la diagonale à une composition azéotrope légèrement supérieure. Van Zandijcke (1974) et Murti et Van Winkle (1958), croisent à une composition de l'azéotrope très différente de tous les autres auteurs. Probablement le simulateur de procédés chimiques Aspen a pris ces valeurs dans sa base de données parce que sa composition azéotrope est aussi très petite en comparaison avec les résultats de la plupart des auteurs qui ont étudié ce système. Finalement, Ortega (1986) présente une courbe d'équilibre avec beaucoup de points et une haute efficacité de Murphree mais avec des déviations par rapport à celle obtenue au laboratoire de la UB, principalement aux points juste après de l'azéotrope. Peut être cette déviation est la conséquence de garder trop de temps les échantillons avant de les analyser. De nombreuses autres investigations confirment nos valeurs pour la composition de l'azéotrope autour de 0,54 +/- 0,0025 (Ryland, 1899 ; Subramanian et al, 1977; Dunn, 1950 ; Carta et al, 1984; Perelygin et al, 1974; Kato et al, 1970; Furnas et al, 1937; Thorat et al, 1988; Tanaka, 1985; Wuyts, 1924; Merriman, 1914; Durrans, 1920). Il n'y a pas trop d'autres auteurs avec une composition de l'azéotrope en dehors cet intervalle, Lee et al. (1986) : 0,535 et Davies et al. (1973) : 0,57.

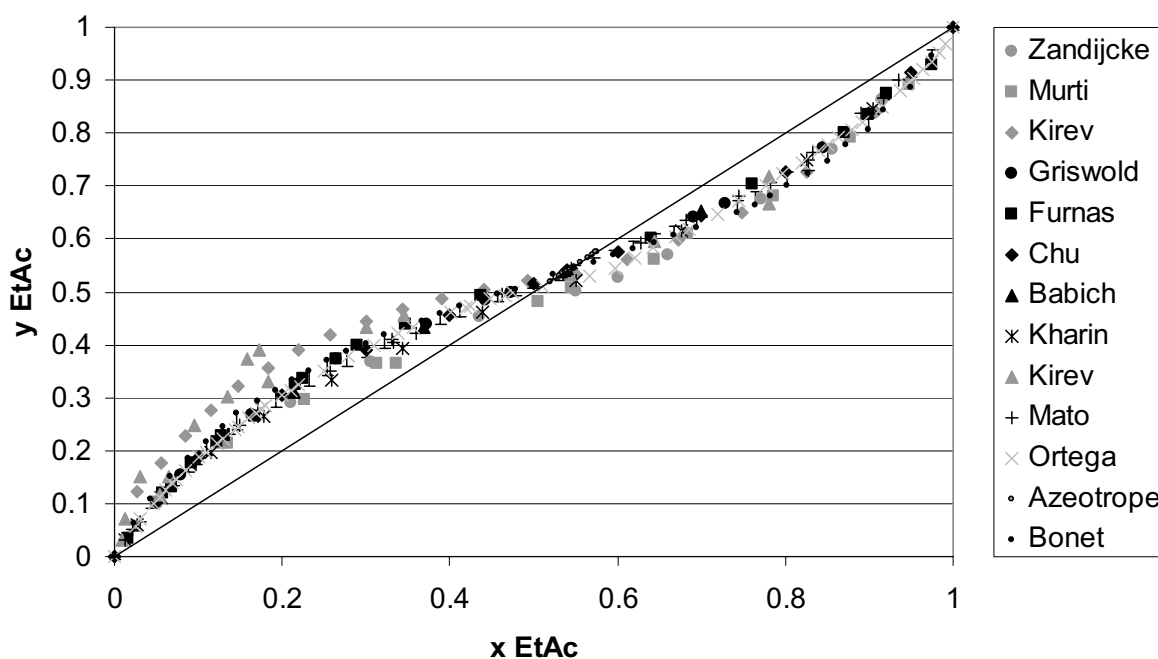


Figure III-15 : Comparaison du VLE EtAc/EtOH obtenu avec les données de la littérature

III.3.5. Acétate de méthyle et éthanol

Le mélange acétate de méthyle et éthanol a un comportement non idéal (figures III-16 et III-17). Soit il y a un azéotrope à température d'ébullition minimale très proche de l'acétate de méthyle ou une zone de pincement où la courbe d'équilibre est très proche à la diagonale. Au point $\{0,9517 ; 0,9530\}$ où la courbe d'équilibre croise la diagonale, la différence est de l'ordre de grandeur de l'erreur de l'analyse avec une confiance de 95% ($\pm 0,0031$) ce qui ne nous permet pas d'affirmer si c'est un azéotrope ou une zone de pincement. Une incertitude dans cette zone de composition n'est pas préjudiciable à notre étude car il s'agit de réactifs et donc on ne souhaite pas collecter l'éthanol pur. Les températures entre 63-70 °C présentent une déviation notable de la tendance observable.

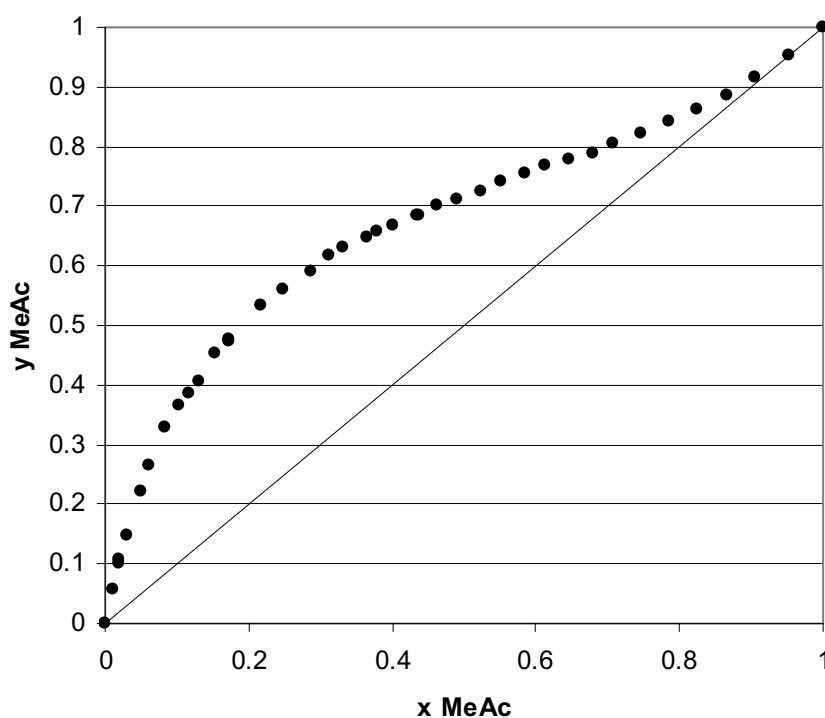


Figure III-16 : VLE MeAc/EtOH, x-y diagramme ($P = 1\text{atm}$)

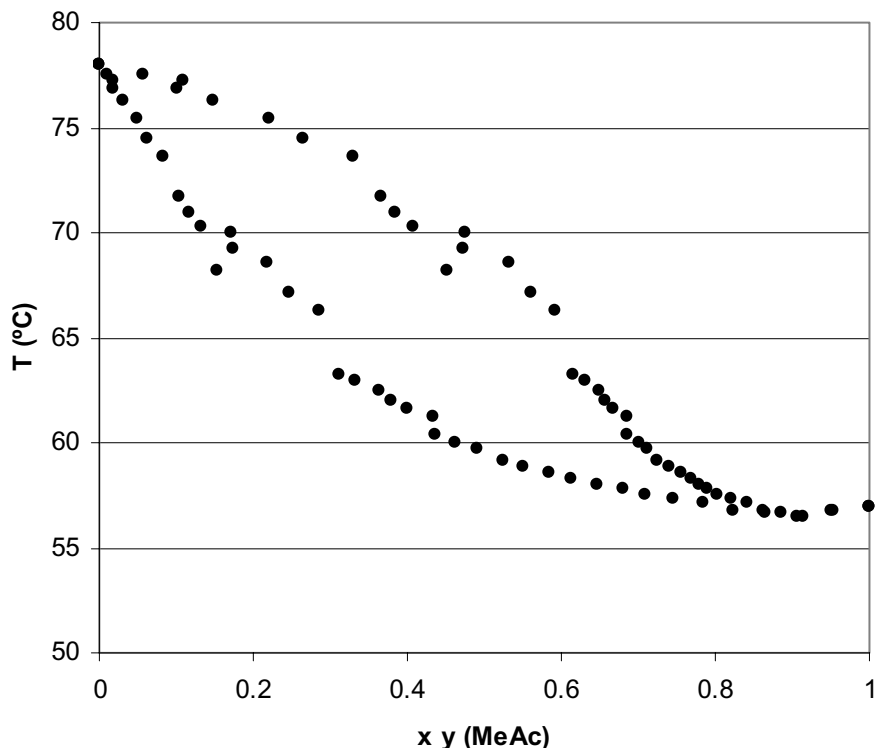


Figure III-17 : VLE MeAc/EtOH, Txy diagramme ($P = 1\text{atm}$)

Aux vues des résultats expérimentaux déjà publiés (figure III-18), une divergence existe dans la zone de forte concentration en acétate de méthyle. En effet, selon les sources expérimentales il existe ou pas une zone de pincement. Les manipulations de Pereygin et al (1970) et Nishi (1972) ont une courbe similaire et semblent montrer l'absence de pincement alors que celles obtenues à Barcelone sont moins claires dans cette zone où le pincement est majeur. L'existence d'un azéotrope est également sujette à caution, en effet en 1928 Lecat (1928) trouve un azéotrope. Puis en 1949 il ne le trouve plus (Lecat 1949) alors que Ortega et al (1990) le trouve. Les manipulations de Pereygin et al (1970) et Nishi (1972) diffèrent notablement des celles obtenues à Barcelone : le zone de pincement à fortes concentrations d'acétate est moins prononcée mais à fortes concentrations d'éthanol ils obtiennent une courbe qui ne suive une direction vers la concentration d'éthanol pure.

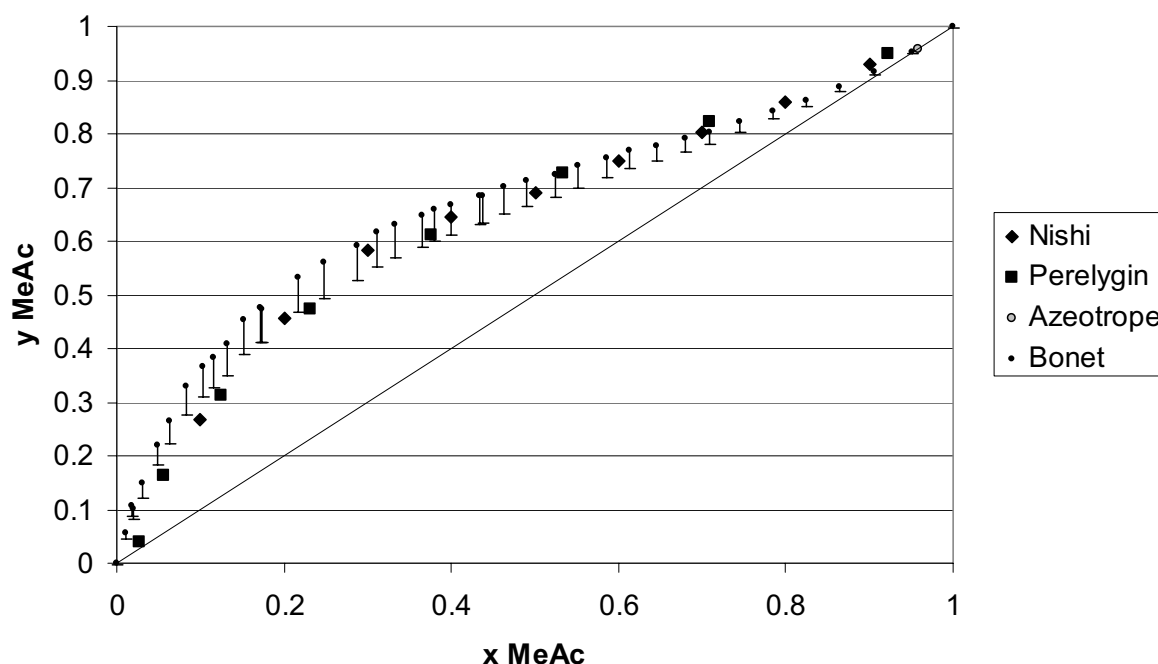


Figure III-18 : Comparaison du VLE MeAc/EtOH obtenu avec les données de la littérature

III.3.6. Méthanol et acétate d'éthyle

Le mélange méthanol et acétate d'éthyle a un comportement non idéal avec un azéotrope à température d'ébullition minimale de 61,8 °C à une composition en méthanol de 0,7195 (figure III-19 – III-20). Il y a deux petits intervalles sans valeurs dans le graphique de température à 72 et 68 °C mais les points aux alentours permettent imaginer leur tendance.

De nombreuses investigations expérimentales ont été réalisées sur ce binaire et la plupart d'entre elles sont liées avec les manipulations de Barcelone par une différence du 20% moins par rapport aux valeurs de Barcelone (figure III-21). Celles de Van Zandijcke et al (1970) sont légèrement dessus avec une différence du 10% moins par rapport à nous ; le dernier point proche du méthanol pur ne semble du tout correct.

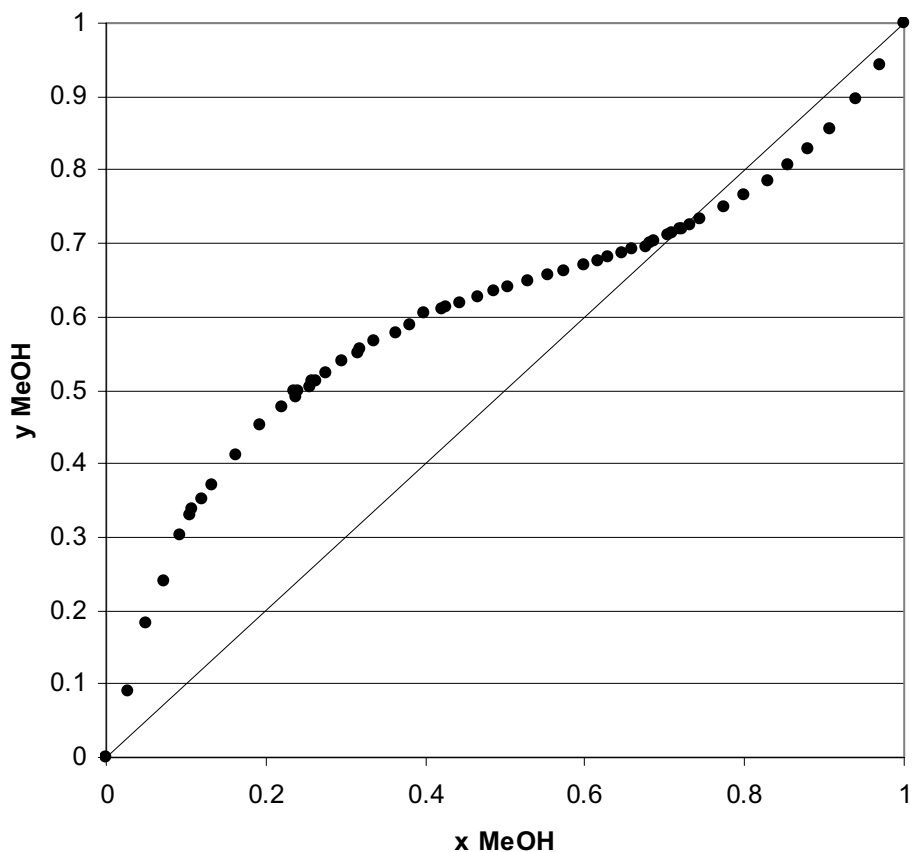


Figure III-19 : VLE MeOH/EtAc, x-y diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)

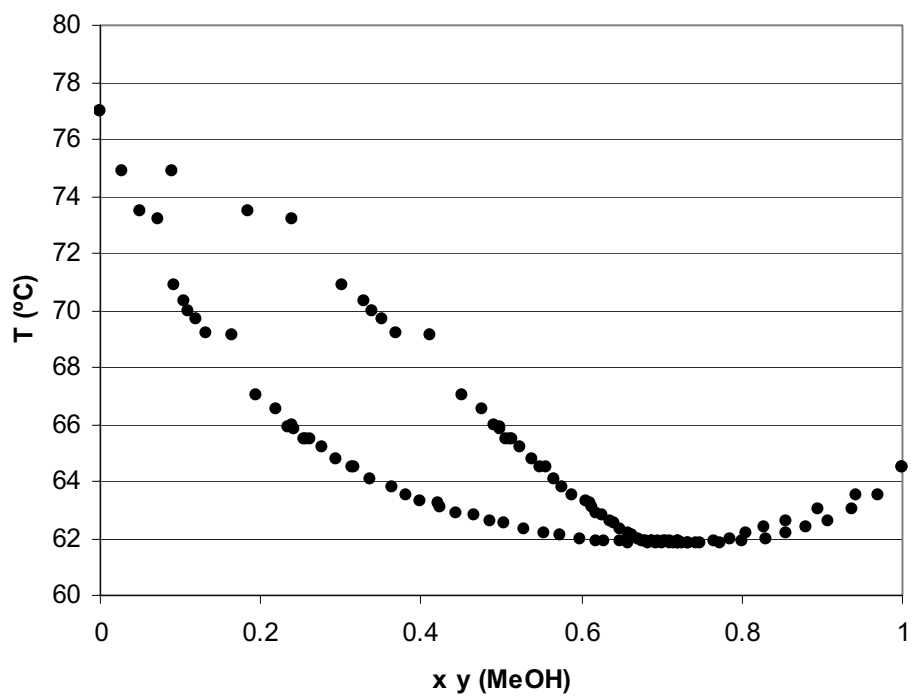


Figure III-20 : VLE MeOH/EtAc, Txy diagramme ($P = 1 \text{ atm}$)

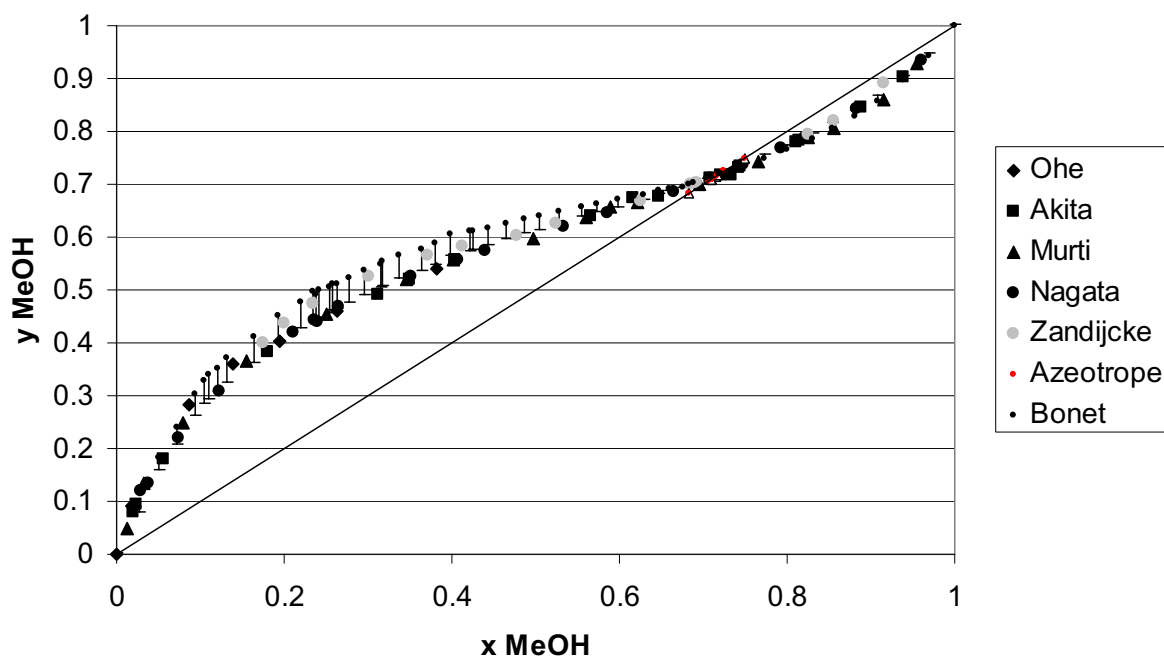


Figure III-21 : Comparaison du VLE MeOH/EtAc obtenu avec les données de la littérature

III.4. CONSISTANCE THERMODYNAMIQUE

L'équation de Gibbs-Duhem lie les propriétés partielles des constituants d'un mélange et est la base de la plupart de méthodes pour tester la consistance thermodynamique. Sa forme générale est la suivante (Van Ness, 1964):

$$\sum x_i \cdot d \ln \gamma_i = -\frac{\Delta V}{R \cdot T} dP + \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} dT \quad (\text{III.3})$$

Quand la pression et température sont constantes pour un système binaire on obtient :

$$-x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \quad (\text{III.4})$$

Cette expression est la base pour les tests point-à-point, mais on ne l'utilise pas parce qu'on obtient les valeurs d'équilibre à pression où température constante. Dans le cas de températures constantes son intégration fournit l'équation :

$$\int \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (\text{III.5})$$

Si on présente $\ln \gamma_1/\gamma_2$ en fonction de x_1 (figures III-23 – III-27), les aires au-dessus et au-dessous de l'axe des abscisses doivent être égales. Celui-ci est appelé le test des aires de Redlich-Kister (1948). Il suppose que les effets du volume et de chaleur de mélange sont négligeables. Cette hypothèse est satisfaite dans la plupart des systèmes isothermes mais pas pour les données isobariques pour lesquelles :

$$\int \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \ln \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} dT = I \quad (\text{III.6})$$

Le terme I représente la différence entre les aires produit par les effets de la chaleur de mélange, mais peut également provenir de l'erreur de manipulation. L'information de la variation des chaleurs de mélange avec la température et composition est rarement disponible. Pour dépasser cette limitation, Herington (1947) préconisait un test empirique qui lie le quotient de « I » et l'aire totale (Σ) avec l'intervalle d'ébullition totale du mélange.

$$G = \frac{100 \cdot I}{\Sigma} < 150 \cdot \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} \right) = J \quad (\text{III.7})$$

Si $(G - J) < 10$, alors le test de consistance thermodynamique est satisfait. Quand le test n'est pas satisfait, le modèle thermodynamique choisit n'est pas capable de s'ajuster aux points expérimentaux.

Le tableau III-1 évalue le système étudié avec le test de consistance pour plusieurs équations d'état. L'équation d'état de Peng-Robinson avec les modifications de Boston-Mathias est laquelle est plus consistante avec les systèmes MeOH/EtOH et MeAc/MeOH. Celle de Redlich-Kwong-Soave avec les modifications de Boston Mathias est laquelle est plus consistante pour les systèmes EtAc/EtOH et MeAc/EtOH. Celle de Benedict-Webb-Rubin-Starlin est très consistante pour le système MeOH/EtAc. La plupart des équations d'état sont appropriées pour les systèmes non idéaux mais pour le système idéal MeAc/EtAc la meilleure consistance est par le modèle de vapeur idéale. Alors, on peut considérer que les non-idéalités sont dues à la phase liquide et que la phase vapeur a comportement idéal.

Quand la phase vapeur est idéale, tous les systèmes binaires satisfont la consistance thermodynamique sauf le système MeAc/EtAc. Le système MeAc/EtAc a sa meilleure consistance thermodynamique quand la phase vapeur est idéale. Des données qui ne satisfont pas le test de consistance thermodynamique ne sont pas forcément incorrectes. Tous les systèmes d'équilibres binaires dans la présente thèse ont été faits dans le même appareil et avec le même soin. C'est très illustratif que si on arrondit à la cinquième décimale au lieu de la quatrième dans les mêmes concentrations expérimentales, alors il satisfait très bien le test de consistance thermodynamique, c'est à dire, la valeur passe de 24,86 (>10%) à 0,67 (<<10%) ! Seulement à titre de curiosité, on présente aussi les concentrations pour ce système jusqu'à la cinquième décimale (tableau III-2). Aussi, quelques auteurs qui préconisent que ses manipulations d'équilibres liquide-vapeur sont consistantes en accord avec les lois de la thermodynamique, si on somme ou reste une unité à le dernier nombre significatif (quatrième décimal) alors ces manipulations ne sont plus consistantes. Ce fait est spécialement important par les systèmes de comportement idéal à la phase liquide.

Le résultat du test de consistance dépend aussi de la méthode d'intégration des aires. Dans le tableau III-1 on a fait l'ajustement du quotient du logarithme des gammes a une fonction lequel après on a intégrée (celle de l'ajustement NRTL). Dans le tableau III-3 on montre le test de Herrington (1947) et Wisniak (1993) implémentés par Dra Maribel Galan sur Excel avec l'intégration par la méthode des trapèzes. Comme on a déjà vu, les tests d'aires ne sont très appropriés pour les mélanges de comportement idéal. Le mélange MeAc/MeOH est un des mélanges qui satisfait le mieux le test de Herrington mais il est le moins bon pour le test de Wisniak. Dans leur ensemble, les résultats obtenus sont satisfaisants du point de vue de la consistance thermodynamique.

Les coefficients gamma indiquent l'écart à l'idéalité du comportement du liquide. Pour les mélanges binaires acétate/acétate et alcool/alcool comme les deux constituants sont chimiquement équivalents on obtient un coefficient d'activité très proche à l'unité (figures III-28 – III-33). Le coefficient d'activité d'un constituant tend vers l'unité au fur et à mesure que ce constituant devient pur. Les mélanges alcool/acétate ont un comportement non idéal.

Tableau III-1 : Test de consistance thermodynamique de Redlich et Kister (1948) pour plusieurs équations d'état de la phase vapeur

Équation d'état vapeur		MeAc/ EtAc	MeOH/ EtOH	MeAc/ MeOH	EtAc/ EtOH	MeAc/ EtOH	MeOH/ EtAc
Ideal		24,86	7,32	-3,35	-0,32	-1,96	3,47
Peng-Robinson	Peng et Robinson (1976)	75,82	3,22	-3,54	4,38	13,56	4,17
avec modifications de Boston-Mathias	Boston et Mathias (1980), Mathias (1983)	73,58	1,27	-1,20	0,21	8,54	7,90
Redlich-Kwong- Soave	Redlich et Kwong (1979) ; Soave (1972)	71,03	94,14	-1,60	-1,57	5,84	6,73
avec modifications de Boston-Mathias	Boston et Mathias (1980)	67,55	93,90	3,85	0,03	0,39	10,71
Avec loi de Henry		57,59	93,88	-3,98	-0,20	0,86	5,30
Hayden- O'Connell avec loi de Henry	Hayden et O'Connell (1975)	66,79	7,32	-4,60	-0,55	4,31	6,07
Nothhagel Avec loi de Henry	Nothnagel et al. (1973)	68,23	93,88	-4,94	-0,30	2,28	6,02
Benedict-Webb- Rubin-Starling	Benedict et al (1951); Carnahan et Starling (1970)	77,98	72,85	33,29	33,18	42,87	11,27
BWR Lee- Starling		68,81	92,37	-4,19	10,43	-10,19	2,13
Lee-Kesler- Plöcker	Lee et Kesler (1975) ; Plöcker et al. (1978)	75,86	94,20	-2,36	0,06	9,28	7,42

Tableau III-2 : VLE MeAc/EtAc ($P = 1 \text{ atm}$) (5 décimaux)

T (°C)	X _{MeAc}	Y _{MeAc}	T (°C)	X _{MeAc}	Y _{MeAc}
77	0,00000	0,00000	65,1	0,48097	0,65556
76,1	0,02579	0,05199	64,8	0,49587	0,66838
75,8	0,02568	0,05065	64,3	0,52044	0,68935
75,1	0,04963	0,09716	63,9	0,54281	0,71166
74,5	0,07513	0,14282	63,4	0,56815	0,72917
73,9	0,09785	0,18339	63	0,58896	0,75192
73,4	0,12052	0,22063	62,5	0,61262	0,76410
72,8	0,14604	0,26024	62,1	0,63939	0,78396
72,2	0,16648	0,29123	61,6	0,66538	0,80171
71,6	0,18843	0,32694	61,3	0,68448	0,81813
71,1	0,21184	0,35490	60,9	0,70824	0,83593
70,5	0,23309	0,38257	60,5	0,73245	0,84840
70	0,25420	0,40747	60,1	0,75601	0,86311
69,5	0,27832	0,44006	59,7	0,77980	0,87839
68,9	0,30341	0,46961	59,3	0,80739	0,89300
68,4	0,32642	0,49255	59	0,82957	0,90557
67,9	0,34913	0,52441	58,5	0,85584	0,92363
67,4	0,37231	0,57824	58,2	0,88113	0,93596
66,5	0,41519	0,59399	57,8	0,90502	0,95093
66	0,43692	0,60898	57,5	0,92879	0,96313
65,5	0,45862	0,63937	57,2	0,95132	0,97440
65,4	0,46656	0,65296	57,1	1,00000	1,00000

Tableau III-3 : Tests de consistance thermodynamique de Herington et Wisniak

	Test de Herington				Test de Wisniak			
	G	J	(G-J)<10	Test	L	W	$100 \cdot \frac{(L-W)}{(L+W)} < 3$	Test
MeAc/EtAc	92,05	9,03	83,01	-	1,64	1,86	6,18	-
MeOH/EtOH	18,48	6,00	12,48	-	0,81	0,72	5,99	-
MeAc/MeOH	3,27	5,19	1,92	+	5,58	6,10	4,50	-
EtAc/EtOH	3,02	2,87	0,15	+	4,63	4,90	2,81	+
MeAc/EtOH	18,82	9,78	9,03	+	5,92	6,26	2,79	+
MeOH/EtAc	14,60	6,80	7,79	+	5,90	6,20	2,43	+

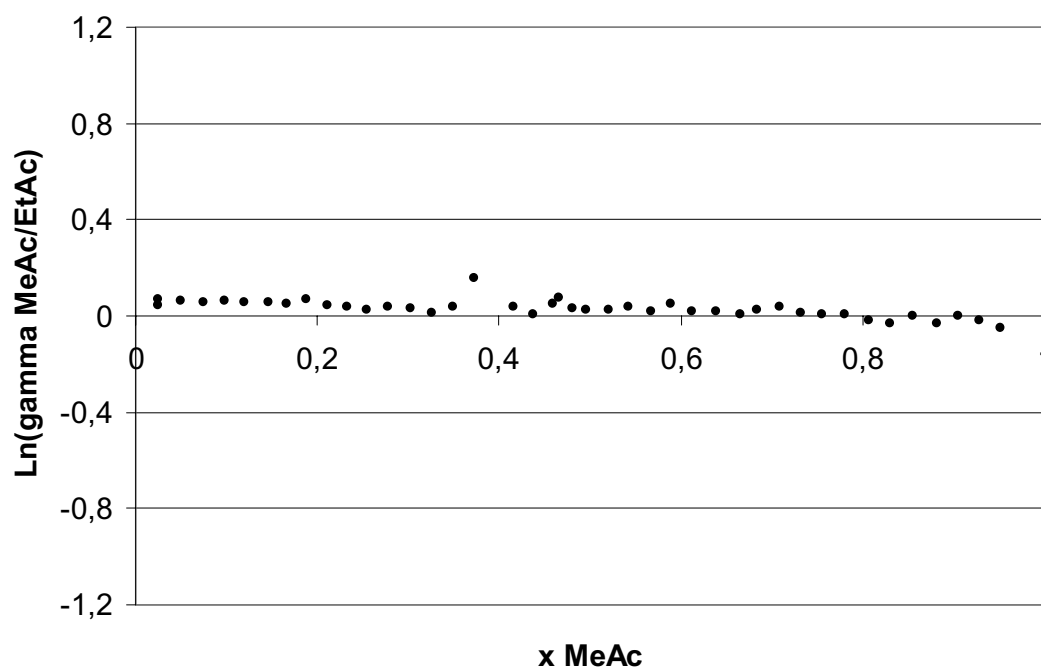


Figure III-22 : Vérification par le test de Herington que la somme d'aires est nulle pour le système MeAc/EtAc

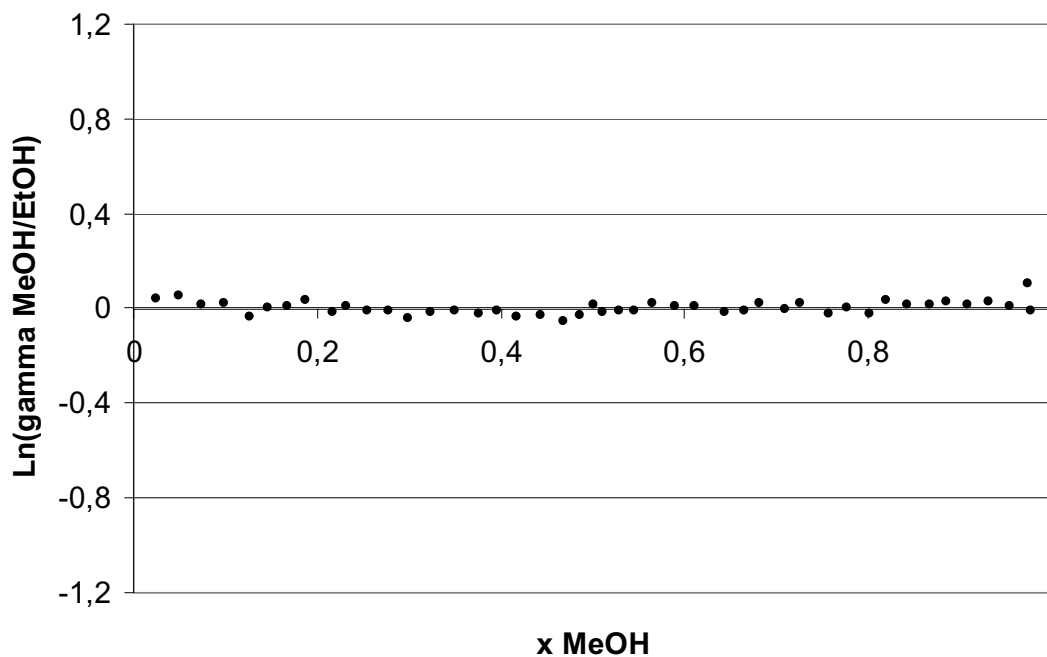


Figure III-23 : Vérification par le test de Herington que la somme d'aires est nulle pour le système MeOH/EtOH

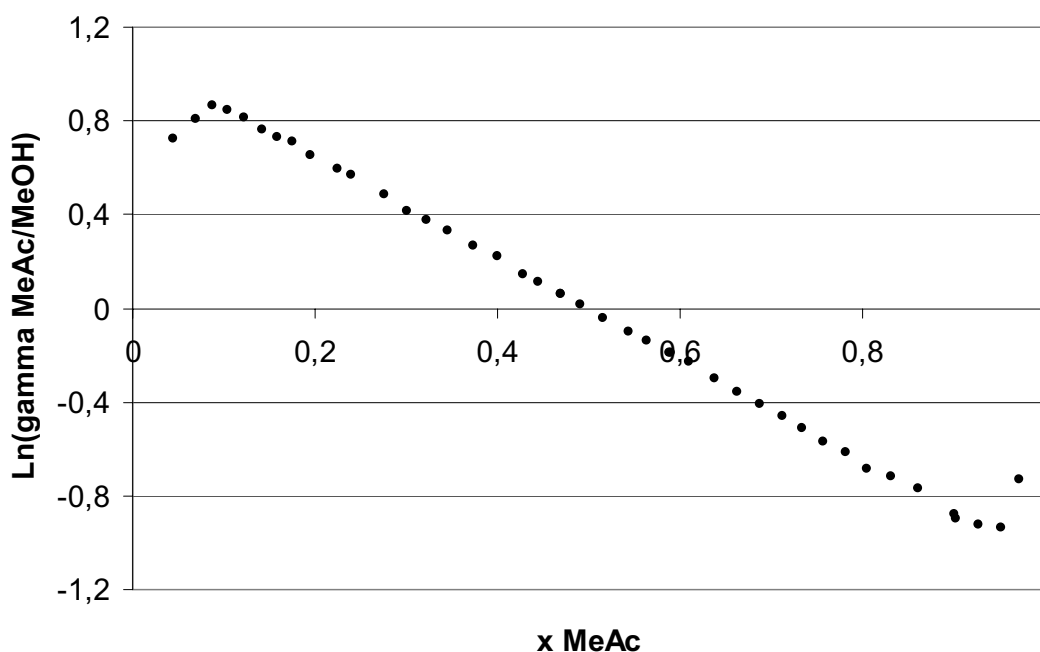


Figure III-24 : Vérification par le test de Herington que la somme d'aires est nulle par le système MeAc/MeOH

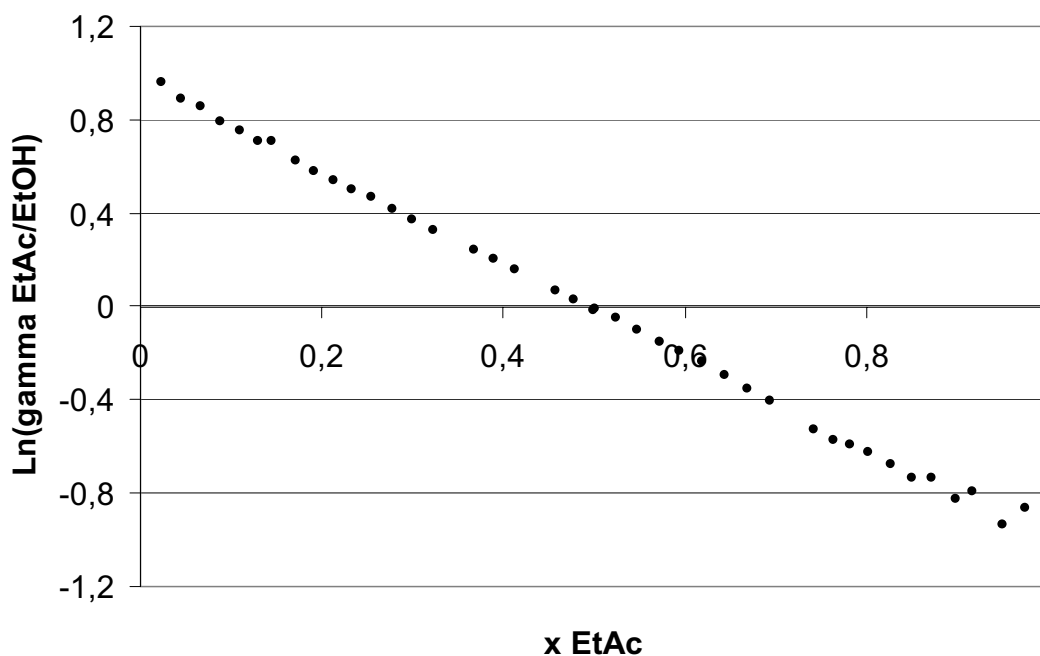


Figure III-25 : Vérification par le test de Herington que la somme d'aires est nulle pour le système EtAc/EtOH

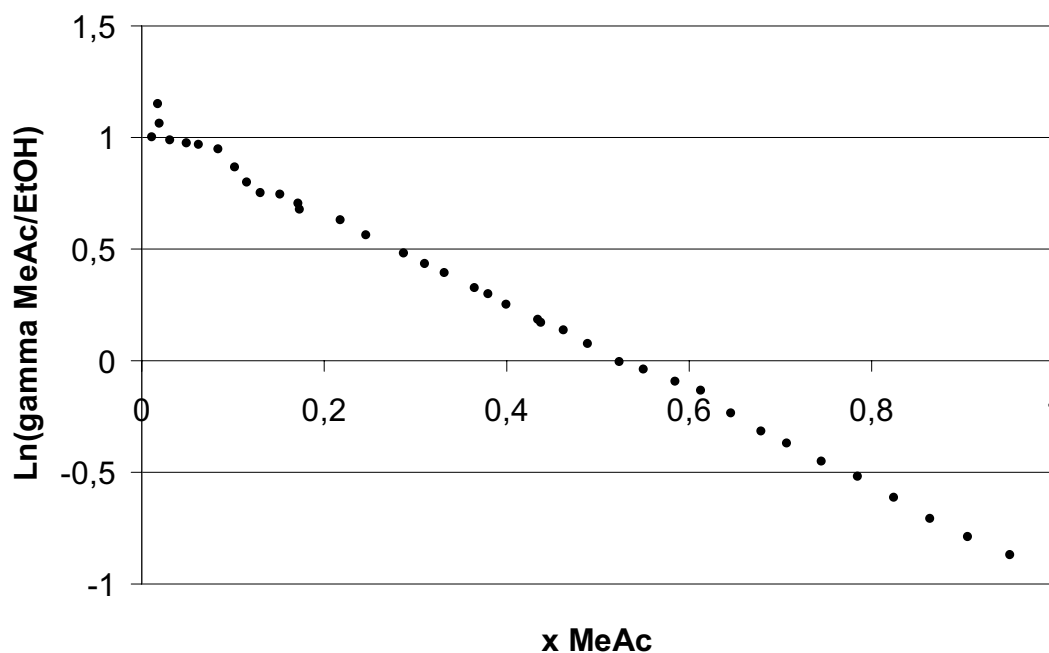


Figure III-26 : Vérification par le test de Herington que la somme d'aires est nulle pour le système MeAc/EtOH

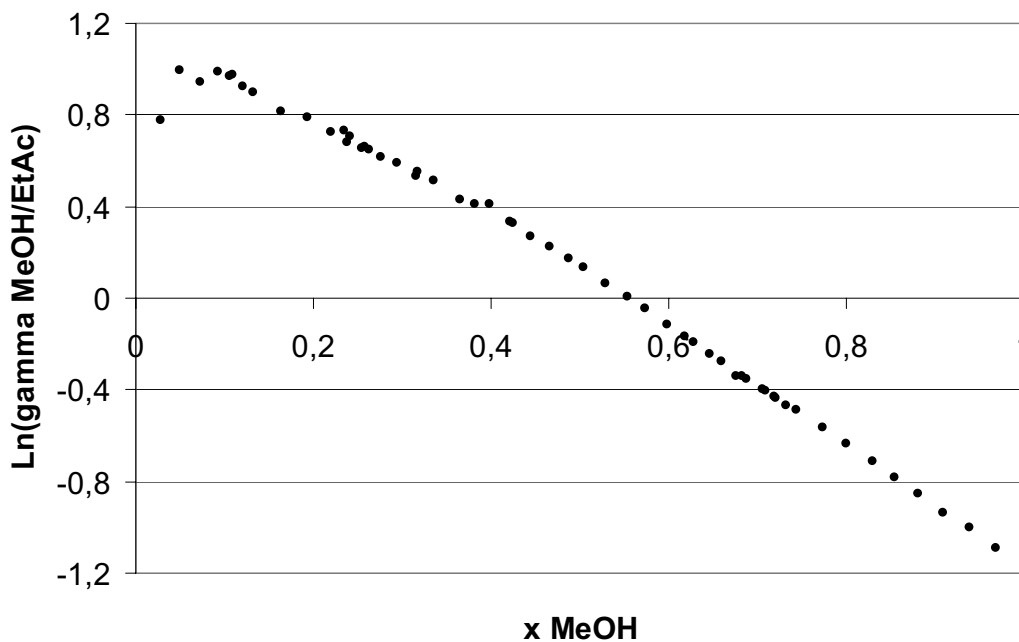


Figure III-27 : Vérification par le test de Herington que la somme d'aires est nulle pour le système MeOH/EtAc

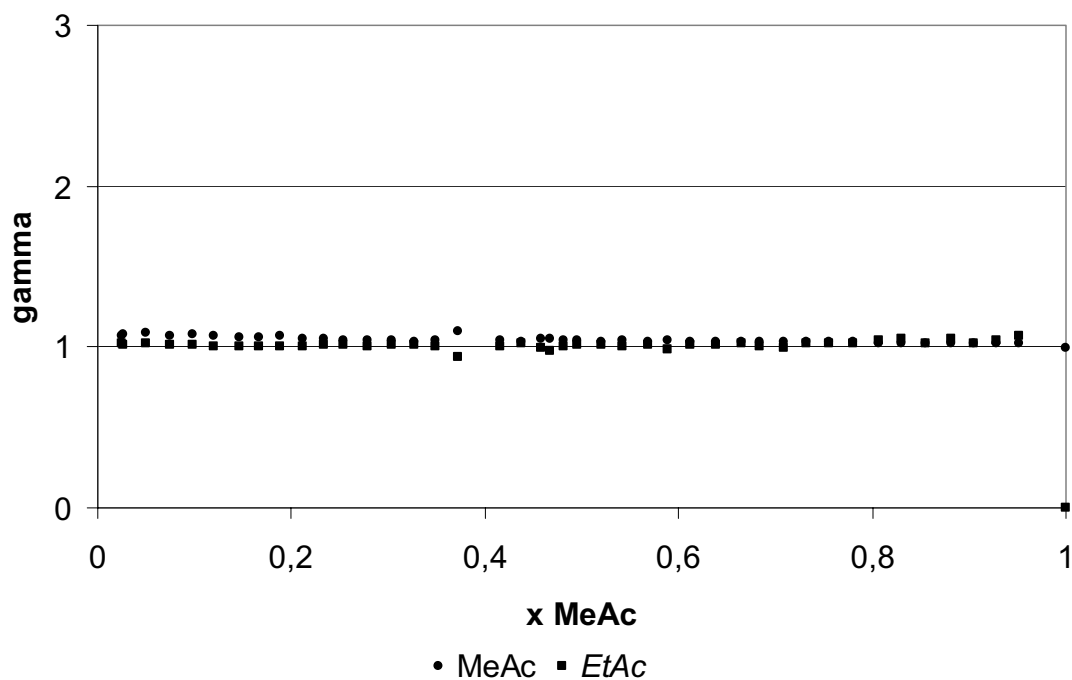


Figure III-28 : Coefficients d'activité pour le système MeAc/EtAc

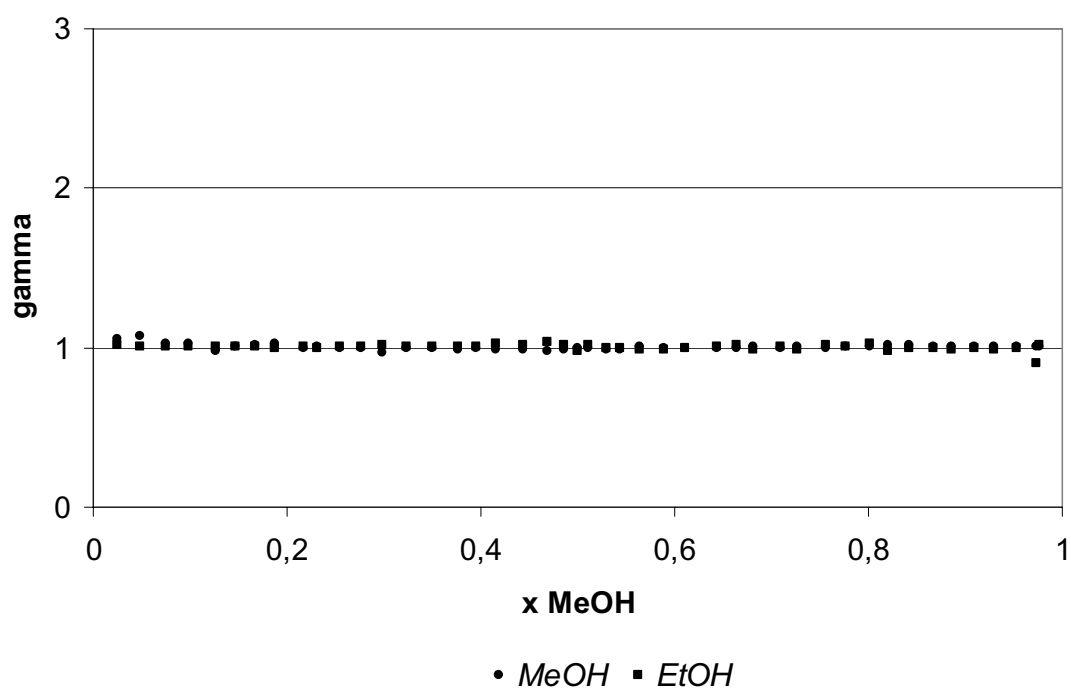


Figure III-29 : Coefficients d'activité pour le système MeOH/EtOH

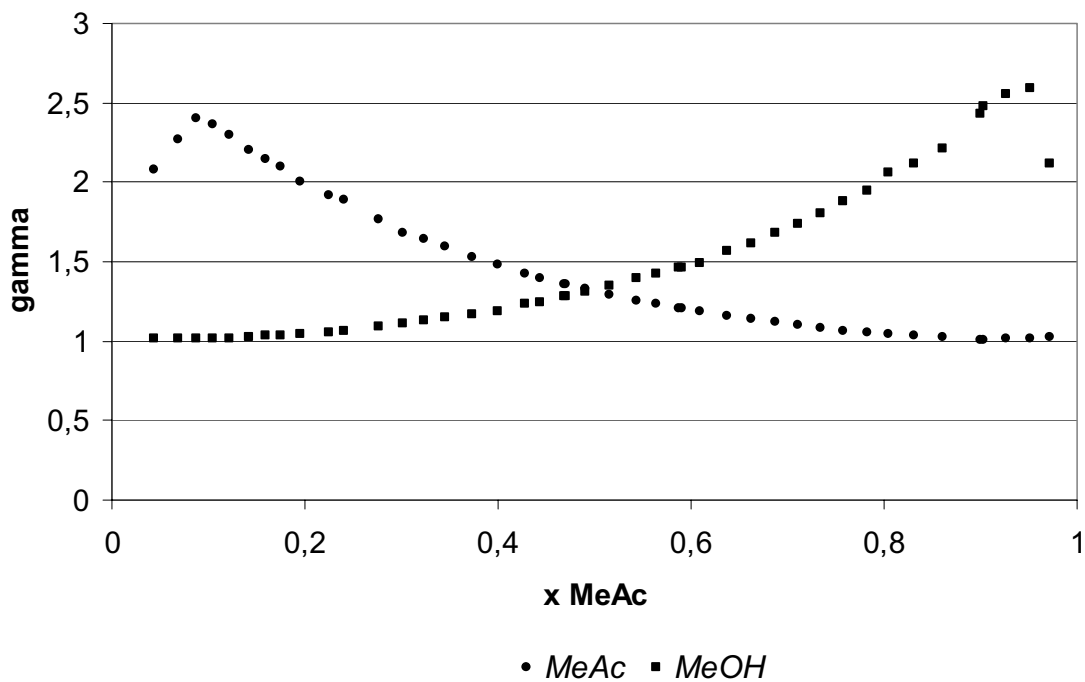


Figure III-30 : Coefficients d'activité pour le système MeAc/MeOH

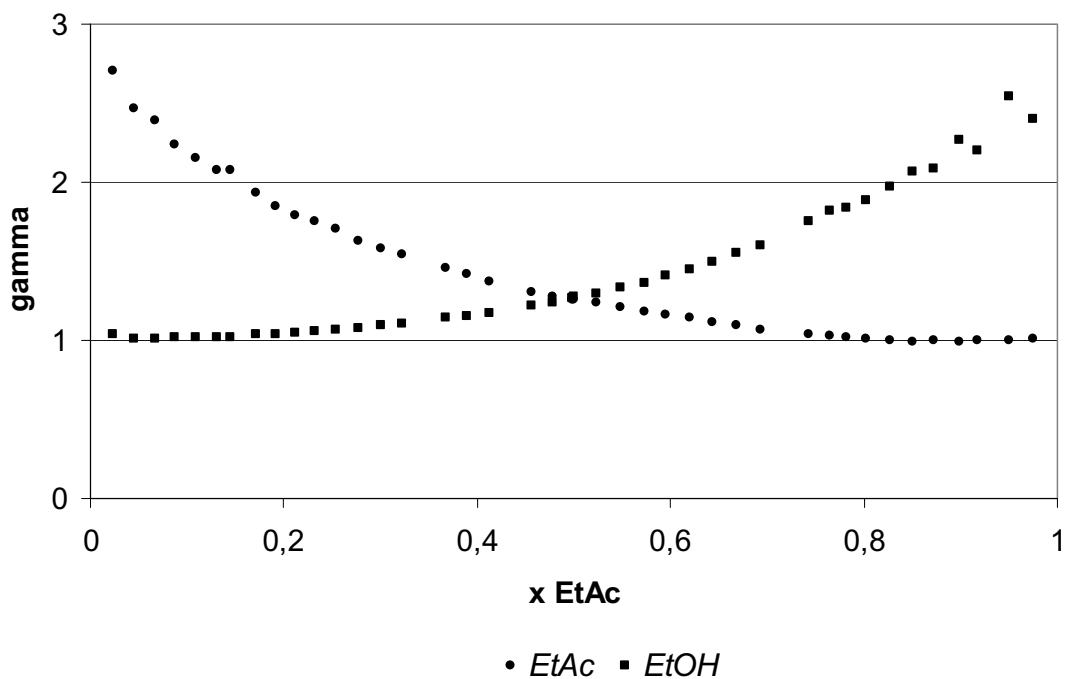


Figure III-31 : Coefficients d'activité pour le système EtAc/EtOH

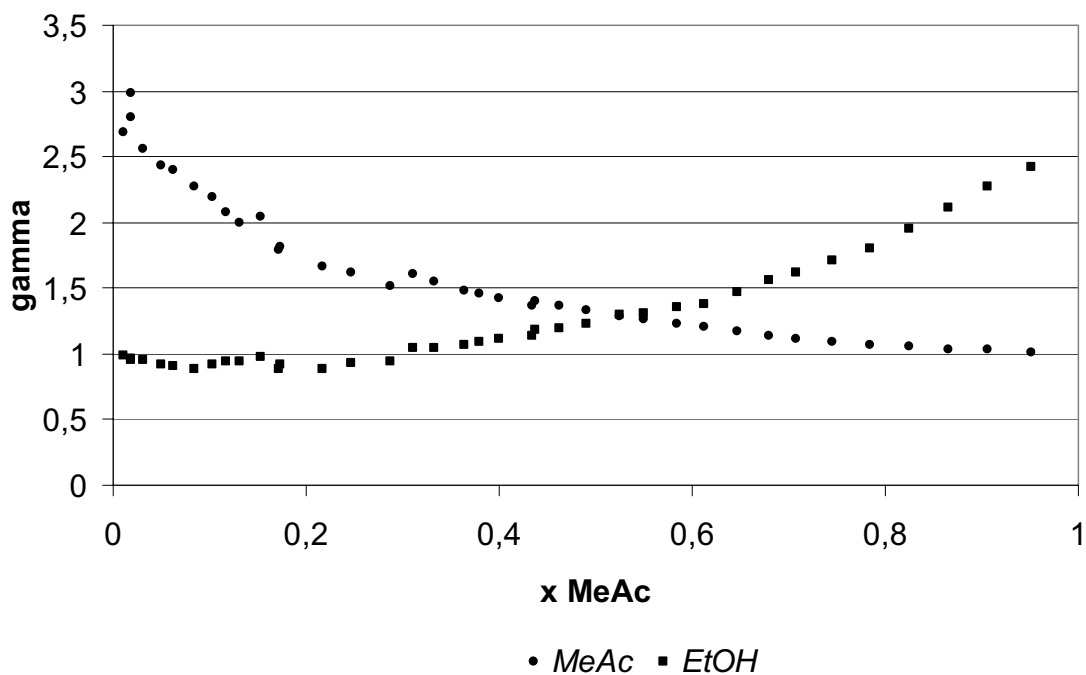


Figure III-32 : Coefficients d'activité pour le système MeAc/EtOH

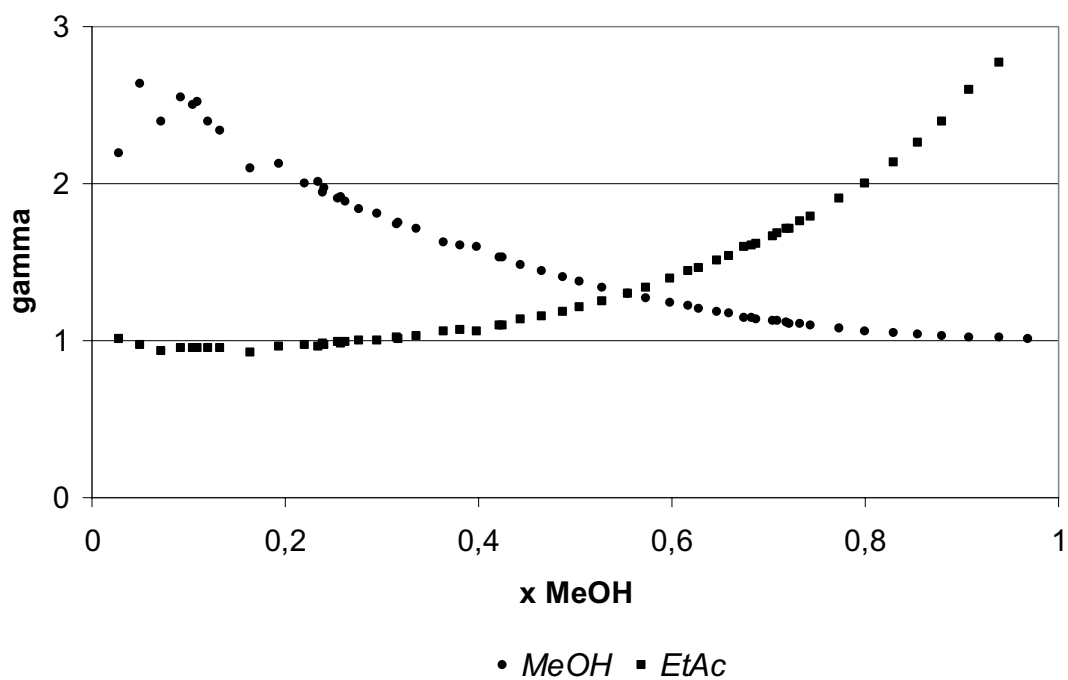


Figure III-33 : Coefficients d'activité pour le système MeOH/EtAc

III.5. LES MODÈLES THERMODYNAMIQUES POUR LES ÉQUILIBRES BINAIRES LIQUIDE-VAPEUR

III.5.1. Les paramètres d'Antoine pour la pression de vapeur

Nous avons étudié les pressions de vapeur saturante à basse pression des constituants purs EtOH et EtAc avec le même appareil que celui utilisé pour les manipulations des équilibres à pression atmosphérique. Nous les comparons à celles recensées dans la DECHEMA (figure III-34 et III-35). Les paramètres proposés par DECHEMA sont au tableau III-7. Les résultats bruts sont donnés en l'annexe 3 et les paramètres ajustés sont aux tableaux III-4 et III-5.

Équation d'Antoine linéarisée (multipliant par $(T+C^{Ant})/T$) et ajustement multilinaire :

$$\ln(p) = A^{Ant} + (A^{Ant} \cdot C^{Ant} - B^{Ant}) \cdot (1/T) - (C^{Ant}) \cdot \left(\frac{\ln(p)}{T} \right) \quad (III.8)$$

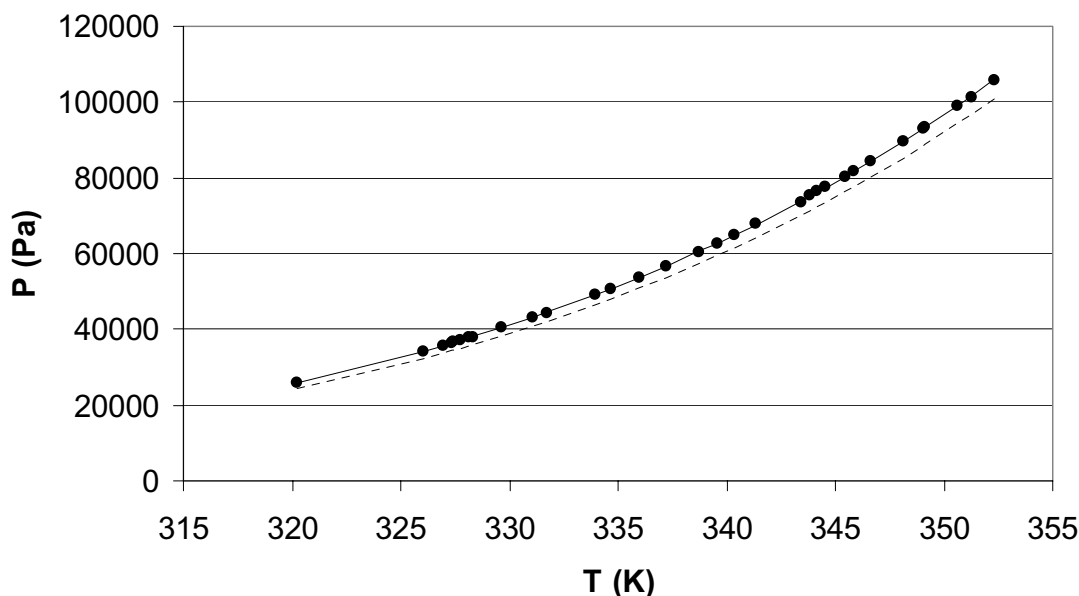


Figure III-34 : Régression des points expérimentales de l'éthanol avec l'équation d'Antoine (ligne continue) et régression recommandée par la DECHEMA (ligne discontinue)

$$r^2 = 0,999987$$

Tableau III-4 : Paramètres de pression de vapeur d'Antoine pour l' EtOH

$$y = a^{\text{Ant}} + b^{\text{Ant}}x_1 + c^{\text{Ant}}x_2$$

	Coefficients	Inférieur 95,0%	Supérieur 95,0%				
Interception (A^{Ant})	24	23	25	$a^{\text{Ant}} =$	24	+/-	1
Variable $X1^{\text{Ant}}$ ($A^{\text{Ant}} \cdot C^{\text{Ant}} - B^{\text{Ant}}$)	-4780	-4874	-4687	$b^{\text{Ant}} =$	-4803	+/-	94
Variable $X2^{\text{Ant}}$ ($-C^{\text{Ant}}$)	45	20	70	$c^{\text{Ant}} =$	38	+/-	25
A^{Ant}	24	23	25	$A^{\text{Ant}} =$	24	+/-	-1
B^{Ant}	3712	2956	4415	$B^{\text{Ant}} =$	3712	+/-	730
C^{Ant}	-45	-70	-20	$C^{\text{Ant}} =$	-45	+/-	25

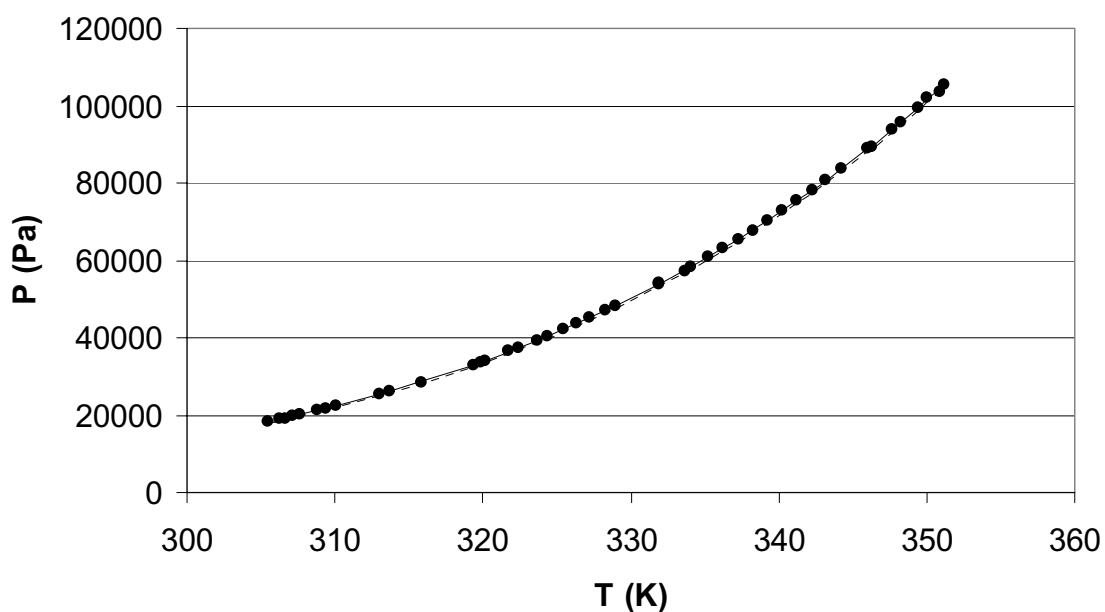


Figure III-35 : Régression des points expérimentales de l'acétate de méthyle avec l'équation d'Antoine (ligne continue) et régression recommandée par la DECHEMA (ligne discontinue)

$$r^2 = 0,999993$$

Tableau III-5 : Paramètres de pression de vapeur d'Antoine pour l' EtAc

$$y = a^{\text{Ant}} + b^{\text{Ant}}x_1 + c^{\text{Ant}}x_2$$

	Coefficients	Inférieur 95,0%	Supérieur 95,0%	
Interception (A^{Ant})	21.34	21	22	$a^{\text{Ant}} = 21.34 \pm 0.23$
Variable $X1^{\text{Ant}}$ ($A^{\text{Ant}}, C^{\text{Ant}}, B^{\text{Ant}}$)	-4020	-4032	-4009	$b^{\text{Ant}} = -4020 \pm 12$
Variable $X2^{\text{Ant}}$ ($-C^{\text{Ant}}$)	50.90	45	57	$c^{\text{Ant}} = 50.90 \pm 5.91$
A^{Ant}	21.34	21.11	21.56	$A^{\text{Ant}} = 21.34 \pm 0.23$
B^{Ant}	2934	2783	3082	$B^{\text{Ant}} = 2934 \pm 150$
C^{Ant}	-50.90	-56.82	-44.99	$C^{\text{Ant}} = -50.90 \pm 5.91$

III.5.2. Ajustement des paramètres de différents modèles thermodynamique

Différents modèles de coefficients d'activité sont disponibles pour représenter le comportement de la phase liquide. Dans la plupart des cas il faut ajuster des paramètres d'interactions binaires à partir des points expérimentaux des équilibres liquide-vapeur. Les modèles d'activité du liquide ont plusieurs paramètres pour chaque binaire. Le modèle NRTL a trois paramètres pour chaque binaire mais un de ces paramètres appelé alfa est généralement fixé à 0,3. Les modèles d'activité du liquide évalués dans la présente thèse sont les modèles de Van Laar (1910), de Wilson (1964), NRTL (Renon et Prausnitz, 1968) et UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975). Pour la phase gaz, on utilisera l'équation d'état du gaz idéal qu'on vient de choisir en accord le test de consistance thermodynamique.

Quand on ne dispose pas de données expérimentales on peut faire une estimation approximée par la méthode de contribution de groupes. Le principe des méthodes de contribution de groupes est que les propriétés des molécules du mélange sont la conséquence de la somme des propriétés de ses groupements fonctionnels. C'est vrai qu'une propriété d'un constituant est décrite par l'interaction entre ses groupes fonctionnels mais cet effet du groupe fonctionnel n'est pas

toujours exactement le même parce qu'il dépend de l'ensemble de la molécule. Dans la méthode UNIFAC (Fredenslund et al, 1975 ; Hansen et al, 1991), qui se base sur le modèle UNIQUAC, le coefficient d'activité est divisé en deux parties : la part combinatoire du coefficient d'activité décrit le phénomène produit par les différences des dimensions des molécules et la part résiduelle représente les interactions énergétiques. Dans le modèle UNIFAC, la part combinatoire du UNIQUAC est utilisée et pour le résiduel s'utilise un modèle basé en la contribution de groupes.

Pour faire quelque calcul dans une distillation, avant il faut établir un modèle qui ajuste les données thermodynamiques expérimentales et peut décrire la relation entre la variable dépendante et la variable indépendante. La différence entre une valeur expérimentale et l'ajustée indique le désajustement du modèle pour ce point et elle s'appelle le résiduel. Le logiciel calcule les paramètres de chaque modèle par les moindres carrés, c'est-à-dire, il somme les résiduels au carré pour l'ensemble des points expérimentaux et détermine les paramètres du modèle qui minimisent cette valeur. Cette valeur nous donne une idée de la proximité de l'ajustement aux valeurs expérimentales mais on a choisit d'utiliser la déviation moyenne des résiduels de la température ajustée et expérimentale ($Re \Delta T$) pour déterminer le modèle qui ajuste le mieux les données expérimentales. Ensuite on verra que la variable dépendante choisie ne change pas le raisonnement qui conduit à proposer le modèle NRTL.

Le tableau III-6 montre les paramètres obtenus par ajustement aux données expérimentales. Dans le tableau III-6, on présente aussi la déviation moyenne des résiduels de la température ajustée et expérimentale, on utilise ces valeurs comme critère pour choisir le modèle donnant lieu au meilleur ajustement des données expérimentales obtenues. Le modèle UNIQUAC produit le meilleur ajustement pour le mélange MeOH/EtOH et il est satisfaisant pour les autres mélanges à l'exception du mélange MeOH/EtAc. On écarte le modèle UNIQUAC. Pour les mélanges MeOH/EtAc et EtOH/ MeAc le meilleur modèle est celui de Van Laar mais pour toutes les autres situations il est moins bon que les modèles de Wilson et NRTL. Le modèle de Wilson et NRTL sont globalement les plus satisfaisants, mais le modèle NRTL est capable de prendre en considération les équilibres liquide-liquide contrairement au modèle de Wilson. Une des possibles perspectives de la présente thèse étant de prendre en considération l'utilisation d'éthanol avec de l'eau en quantité azéotropique et le modèle NRTL permettrait de prendre en considération la démixtion. On choisit, alors, le modèle NRTL. Les graphiques des valeurs de déviation moyenne des résiduels de la température ($Re \Delta T$) sont présentés à la figure III-36 et l'échec par minimisation des moindres carrés sur la figure III-37.

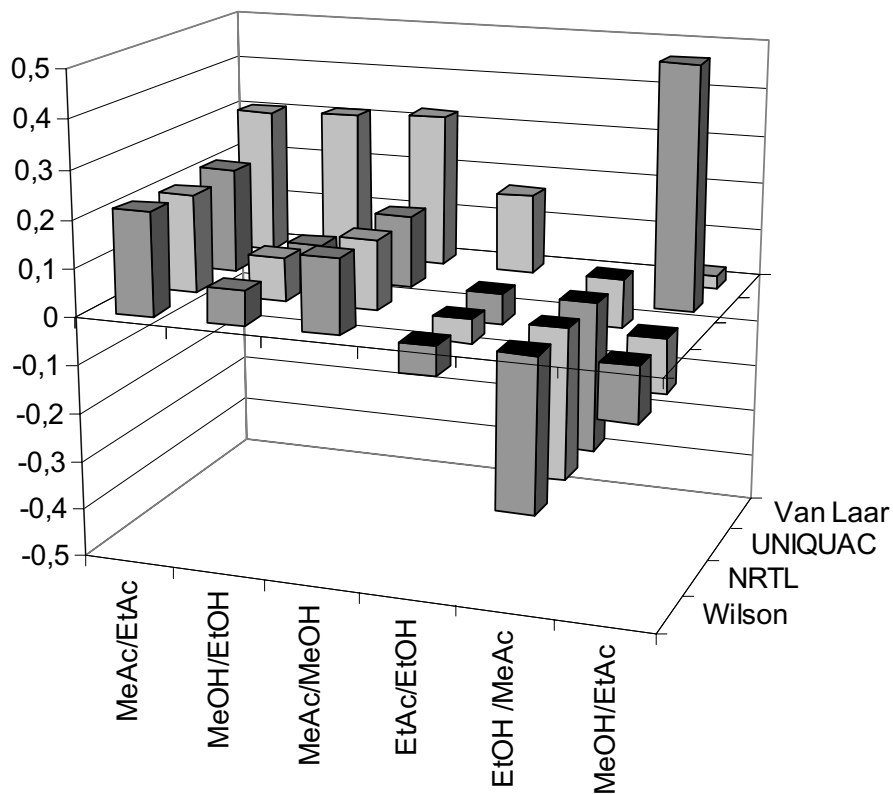


Figure III-36 : Déviation moyenne des résiduels de la température

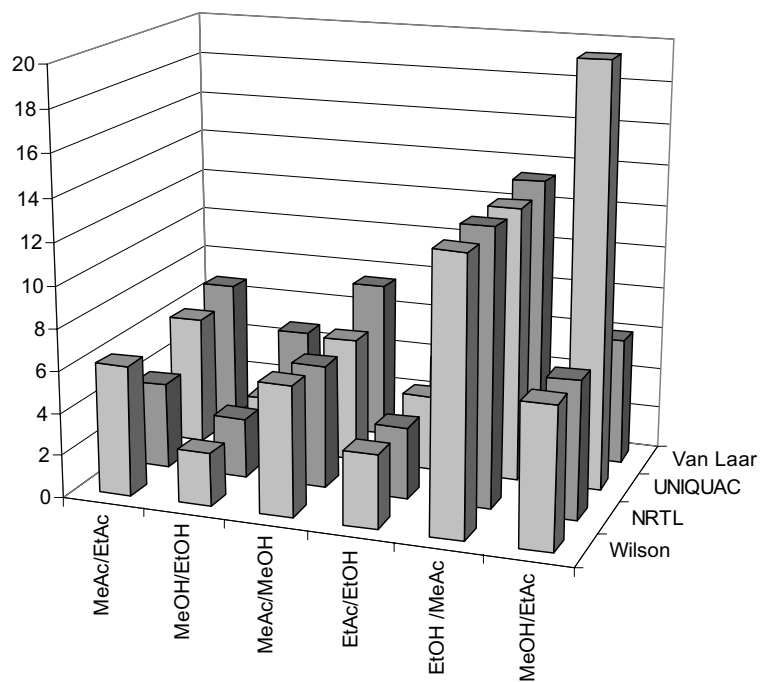


Figure III-37 : Échec par minimes carrés des résiduels

Tableau III-6 : Ajustement des paramètres des modèles d'équilibres liquide-vapeur

		MeAc/EtAc	MeOH/EtOH	MeAc/MeOH	EtAc/EtOH	MeAc /EtOH	MeOH/EtAc
Van Laar	b_{ij}^{cma}	2,370E+01	5,067E+01	3,644E+02	3,608E+02	3,104E+02	3,339E+02
	b_{ji}^{cma}	2,920E+03	6,380E+00	3,673E+02	3,390E+02	3,598E+02	4,322E+02
	<i>Res</i>	<i>3,052E-01</i>	<i>3,111E-01</i>	<i>3,212E-01</i>	<i>1,653E-01</i>	-1,059E-01	2,520E-02
	ΔT						
Wilson	b_{ij}^{cma}	2,267E+02	-4,343E+02	-2,060E+02	6,193E+02	-1,307E+02	-4,145E+02
	b_{ji}^{cma}	-1,798E+03	1,284E+03	-2,058E+02	3,604E+02	-2,349E+02	-3,415E+01
	<i>Res</i>	2,139E-01	<i>7,102E-02</i>	<i>1,548E-01</i>	<i>-6,085E-02</i>	<i>-3,192E-01</i>	<i>-1,122E-01</i>
	ΔT						
NRTL	b_{ij}^{cma}	3,378E+02	4,164E+01	1,933E+02	1,343E+02	2,427E+02	3,738E+02
	b_{ji}^{cma}	-2,357E+02	-4,064E+01	1,900E+02	2,268E+02	1,013E+02	4,863E+01
	α^{cma}	3,000E-01	3,000E-01	3,000E-01	3,000E-01	3,000E-01	3,000E-01
	<i>Res</i>	<i>2,049E-01</i>	<i>8,982E-02</i>	1,458E-01	-4,964E-02	<i>-3,134E-01</i>	<i>-1,126E-01</i>
	ΔT						
UNI-QUAC	b_{ij}^{cma}	-7,711E+02	8,716E+02	-3,257E+02	1,184E+02	-2,236E+02	-8,566E+01
	b_{ji}^{cma}	2,391E+02	-4,169E+02	3,972E+01	1,939E+02	4,347E+01	-2,435E+01
	<i>Res</i>	<i>2,175E-01</i>	6,943E-02	<i>1,489E-01</i>	<i>-6,172E-02</i>	<i>-3,150E-01</i>	<i>3,952E+00</i>
	ΔT						

III.5.3. Les paramètres thermodynamiques d'équilibre L-V proposés par DECHEMA

La plupart des courbes des équilibres liquide-vapeur dans la littérature sont semblables à celles obtenues expérimentalement dans la présente thèse. Afin d'avoir des résultats plus standards et comparables avec d'autres études existantes ou qui pouvaient apparaître dans la littérature pendant la thèse, on choisit de reprendre pour l'essentiel les modèles recommandés par la DECHEMA (Gmehling, 1988) et garder les résultats expérimentaux obtenus par études postérieures qui soient plus affinées. La plupart des modèles recommandés par la DECHEMA sont implémentés dans la base de données de ProSim (tableaux III-7 et III-8).

Équation d'Antoine :

$$\ln(p) = A^{Ant} - \left(\frac{B^{Ant}}{T + C^{Ant}} \right) \quad (III.9)$$

Tableau III-7 : Paramètres de pression de vapeur d'Antoine utilisés (constantes d'Antoine)

Constituant	Formula	A ^{Ant}	B ^{Ant}	C ^{Ant}	Intervalle valide
EtAc	C ₄ H ₈ O ₂	7,10179	1244,950	217,881	16-76 °C
EtOH	C ₂ H ₆ O	8,11220	1592,864	225,184	20-93 °C
MeAc	C ₃ H ₆ O ₂	7,06524	1157,630	219,726	2-56 °C
MeOH	C ₁ H ₄ O	8,08097	1582,271	239,726	15-84 °C

Paramètres d'interaction binaire – NRTL (cal/mol)

$$g_{ij}^{cma} - g_{ji}^{cma} = b_{ij}^{0\ cma} + b_{ij}^{T\ cma} * (T-273,15) \quad (III-10)$$

$$a_{ij}^{cma} = a_{ij}^{0\ cma} + a_{ij}^{T\ cma} * (T-273,15) \quad (III-11)$$

Tableau III-8 : Paramètres d'interaction binaire – NRTL (cal/mol) utilisés dans la thèse

	$b_{ij}^{0\ cma}$	$b_{ji}^{0\ cma}$	$a_{ij}^{0\ cma}$	$b_{ij}^{T\ cma}$	$b_{ji}^{T\ cma}$	$a_{ij}^{T\ cma}$
MeAc/MeOH	441,4517	304,0054	0,1174	-0,5604	-0,7148	0
EtAc/EtOH	269,3346	468,3014	0,3013	-0,8922	-1,3967	0
MeOH/EtOH	-25,9969	12,7341	0,3356	0	0	0
MeOH/EtAc	345,5416	420,7355	0,2962	0	0	0
MeAc/EtOH	188,3139	158,0118	0,3013	0	0	0
MeAc/EtAc	119,3997	-77,4494	0,3034	0	0	0

Autres aspects thermodynamiques, que ProSim prend par défaut et qu'on ne changera pas, sont les suivants :

Règles de mélange	Standard
Equation d'état	gaz parfait
Modèle de coefficients d'activité	NRTL à six paramètres
Modèle thermodynamique	classique
Volume molaire liquide	Rackett modifiée Gunn-Yamada
Fugacité liquide pour état standard	Loi de tension de vapeur (PI0)
Modèle thermodynamique utilisateur	non
Propriétés de transfert	classique
Base enthalpique	H*=0 ; état gaz parfait, 25°C, 1 atm

III.5.4. Comparaison du modèle choisit avec les points expérimentales et la prédiction par UNIFAC

On montre dans les figures III-38 à III-49 les points expérimentaux obtenus et le modèle NRTL avec gaz idéal, on montre aussi l'estimation obtenue par la méthode UNIFAC en ligne discontinue. La méthode UNIFAC présente une bonne prédiction des équilibres. Les équilibres où l'estimation des diagrammes d'équilibres x/y mal représentés sont les mélanges méthanol avec acétate. Une des possibles causes est que par le méthanol la contribution du group alcool est plus grande à la prédite due à la petite dimension de la molécule de méthanol. Une autre cause est que on a fait les régressions et estimations en utilisant seulement les paramètres b_{ij} et b_{ji} du modèle NRTL avec α fixée à 0,3 et les autres paramètres nuls et, peut être, le modèle NRTL n'est pas capable de s'ajuster bien aux valeurs expérimentales. Les estimations par la méthode UNIFAC auraient été assez bonnes pour des calculs à niveau préliminaire faits dans la présente thèse.

Le modèle thermodynamique choisit pour être utilisé dans la présente thèse est :

**Modèle NRTL pour représenter la phase
liquide et modèle gaz parfait pour la phase
vapeur**

Pour les diagrammes de température il y a une variation des données expérimentales et les estimés qui est en quelque point autour d'un degré. L'estimation est aussi très bonne parce que dans l'expérience, la température du liquide dans le rebouilleur et de la vapeur peuvent différer d'environ un degré aussi. Les systèmes avec EtOH ont une température légèrement sous-estimée et les systèmes avec du MeAc sont surestimés. Le diagramme de température du système EtOH/MeAc est sous ou surestimé suivant le constituant prédominant.

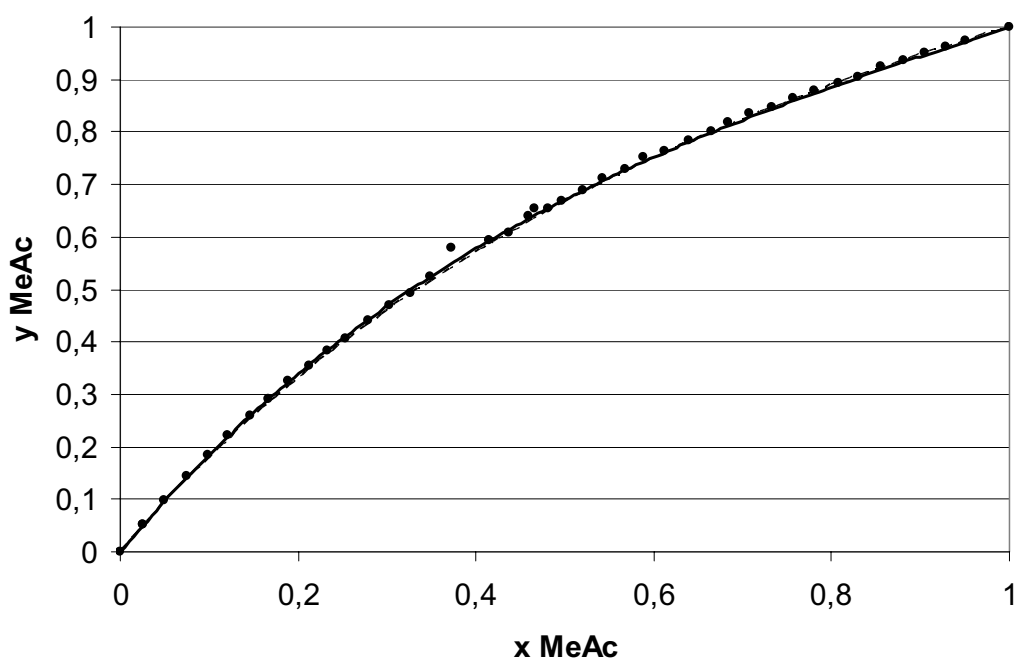


Figure III-38 : Ajustement des données expérimentales xy par le modèle NRTL (ligne continue) et des prédictions par la méthode UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeAc/EtAc

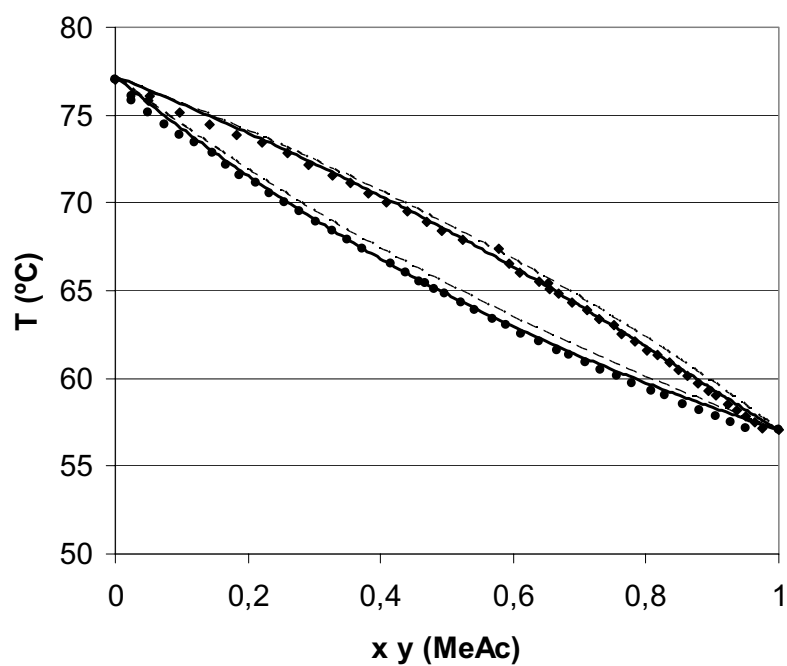


Figure III-39 : Les données expérimentales Txy , l'ajustement au modèle NRTL (ligne continue) et la méthode prédictive UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeAc/EtAc

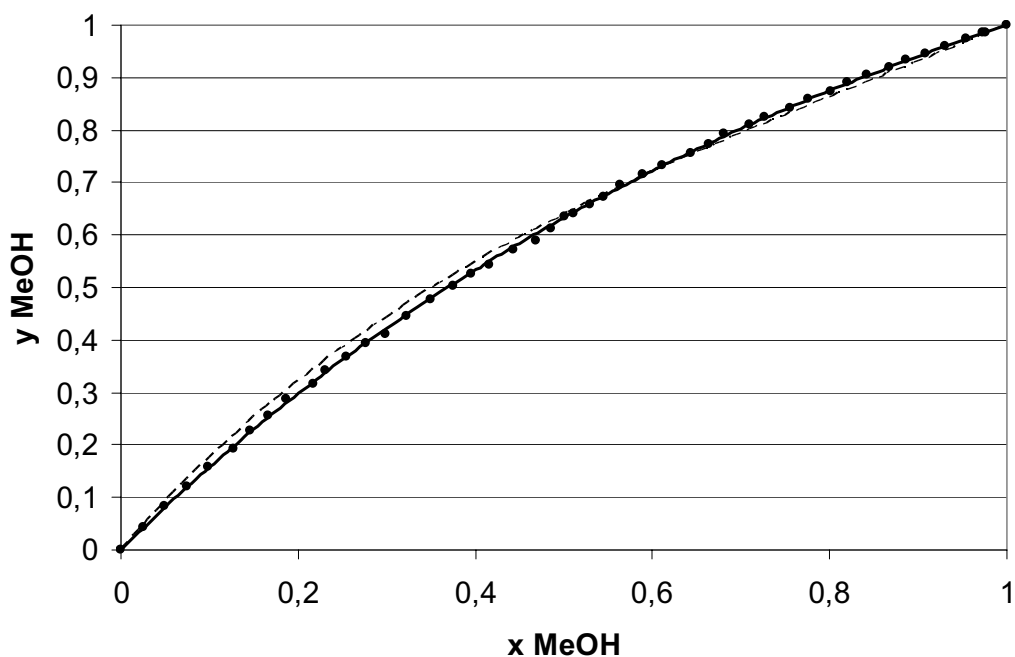


Figure III-40 : Ajustement des données expérimentales xy par le modèle NRTL (ligne continue) et des prédictions par la méthode UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeOH/EtOH

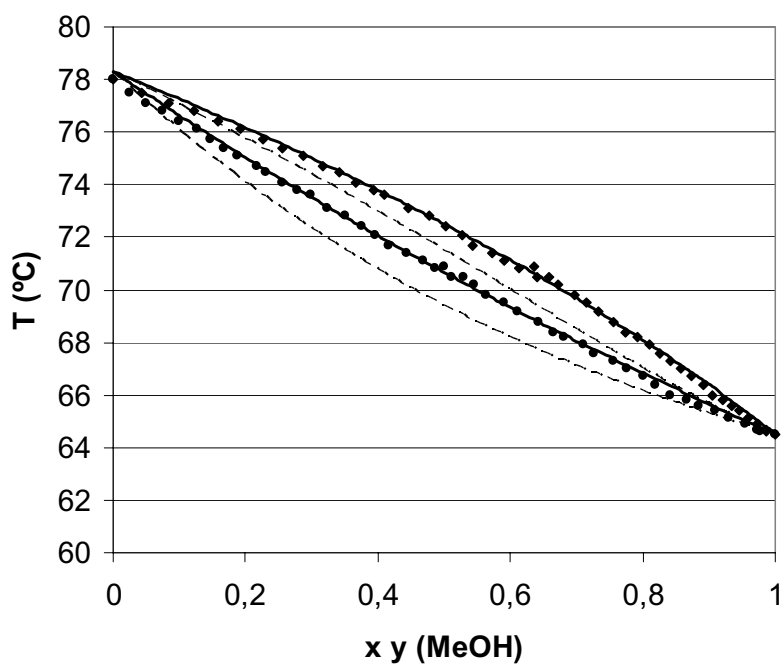


Figure III-41 : Les données expérimentales T_{xy} , l'ajustement au modèle NRTL (ligne continue) et la méthode prédictive UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeOH/EtOH

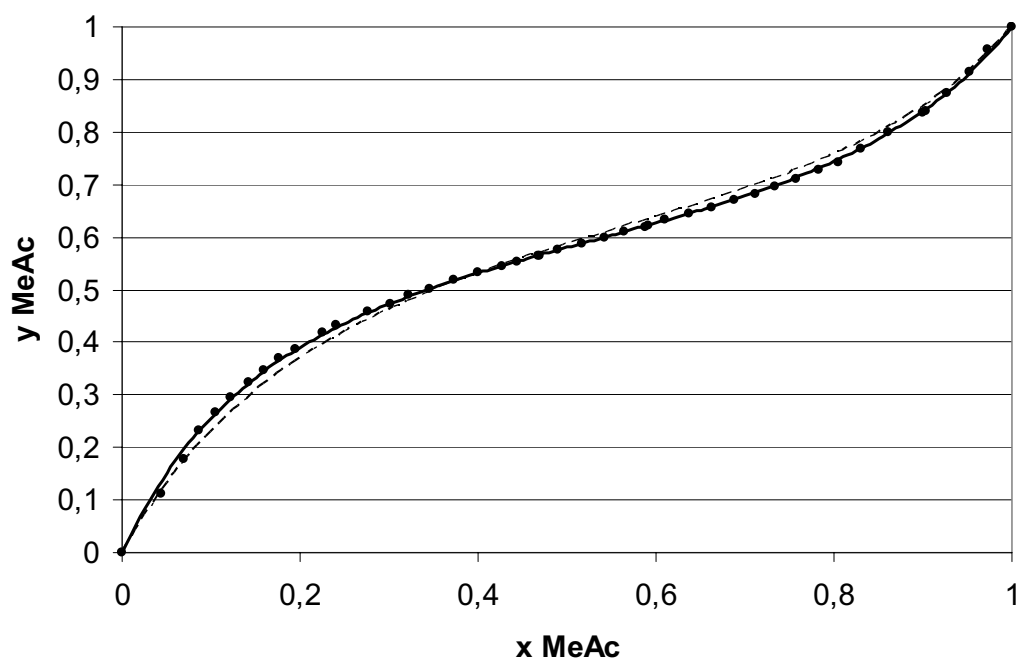


Figure III-42 : Ajustement des données expérimentales xy par le modèle NRTL (ligne continue) et des prédictions par la méthode UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeAc/MeOH

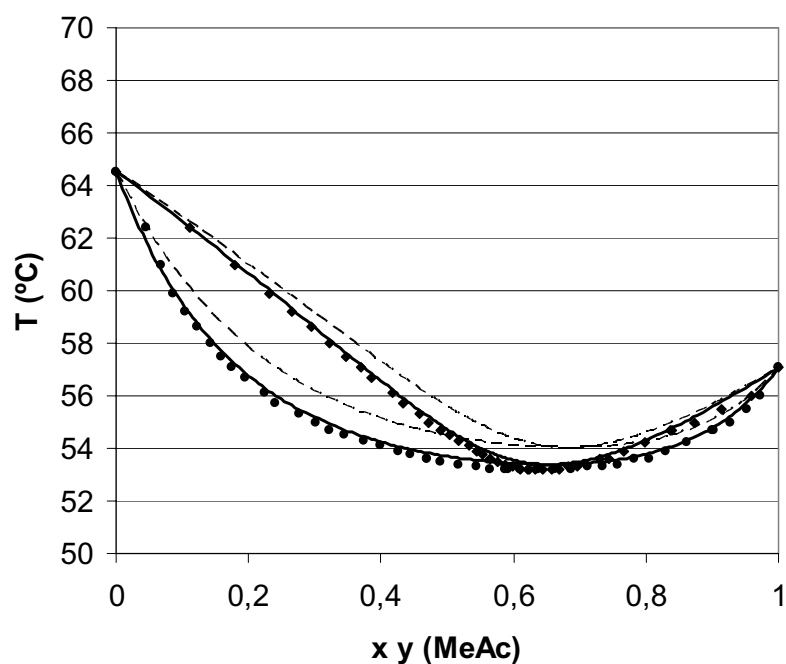


Figure III-43 : Les données expérimentales T_{xy} , l'ajustement au modèle NRTL (ligne continue) et la méthode prédictive UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeAc/MeOH

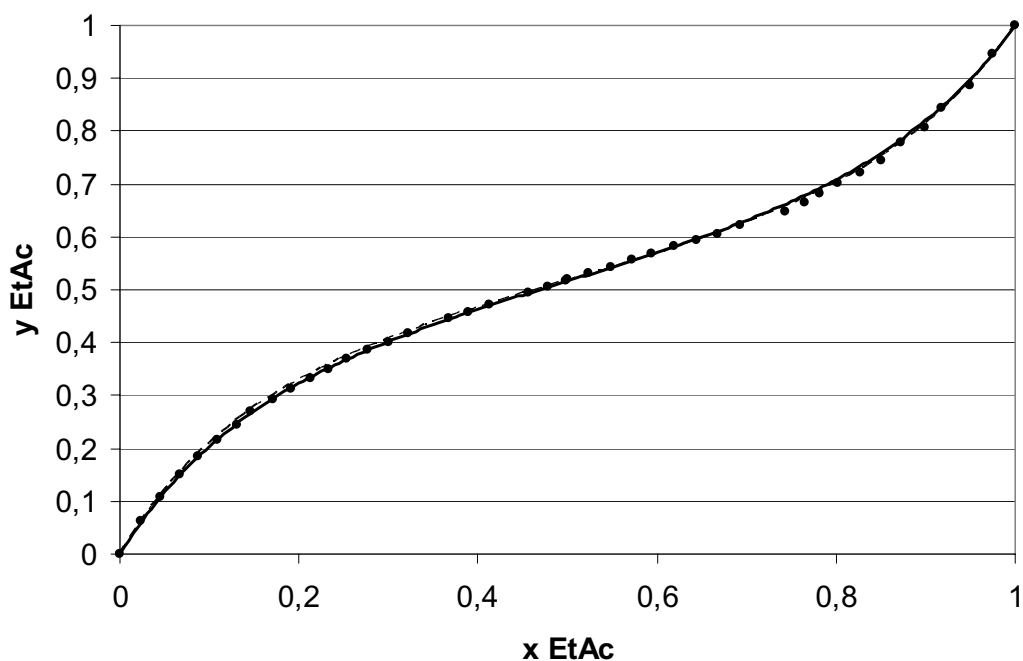


Figure III-44 : Ajustement des données expérimentales xy par le modèle NRTL (ligne continue) et des prédictions par la méthode UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange EtAc/EtOH

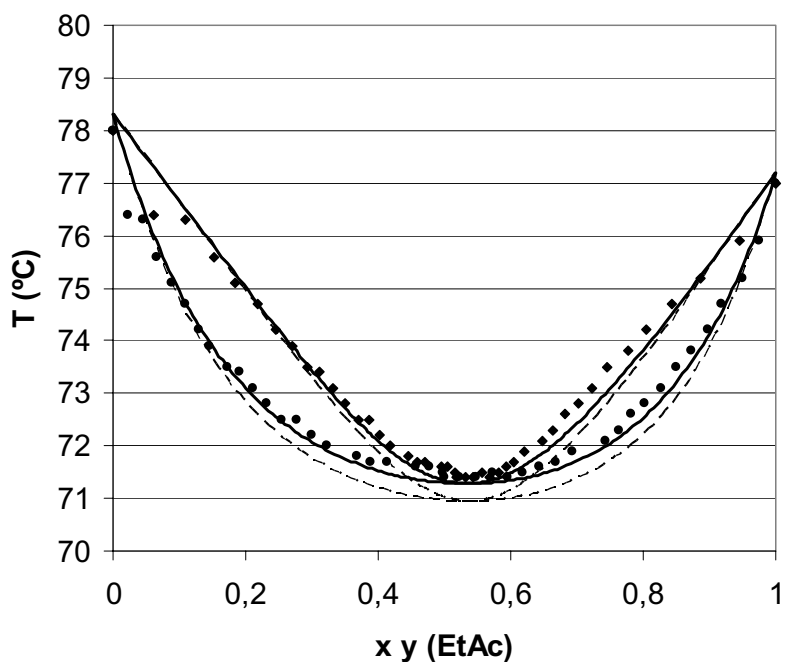


Figure III-45 : Les données expérimentales Txy , l'ajustement au modèle NRTL (ligne continue) et la méthode prédictive UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange EtAc/EtOH

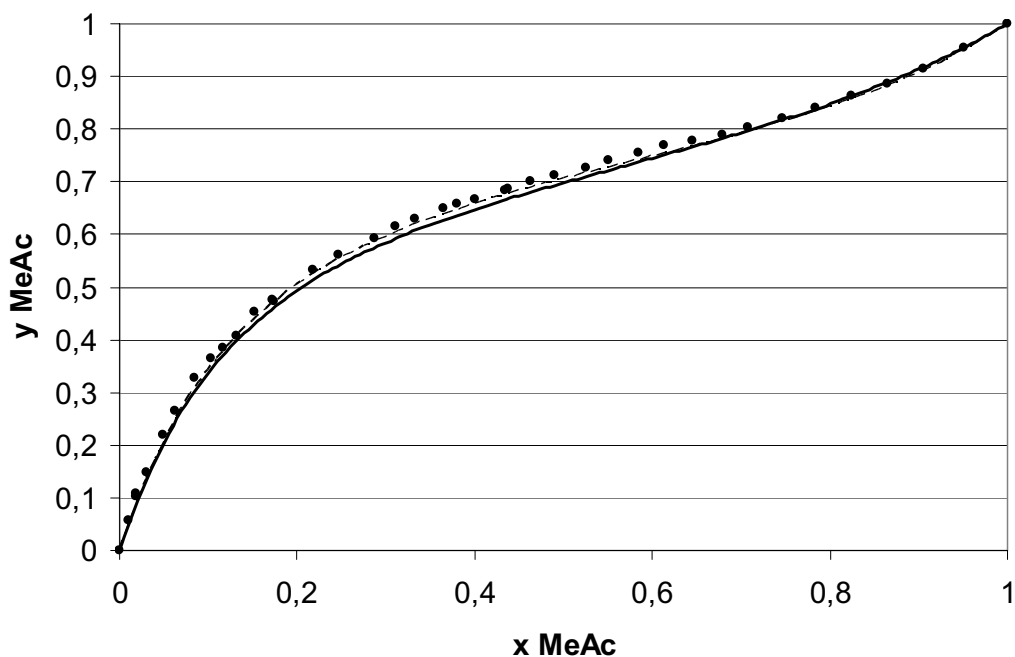


Figure III-46 : Ajustement des données expérimentales xy par le modèle NRTL (ligne continue) et des prédictions par la méthode UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeAc/EtOH

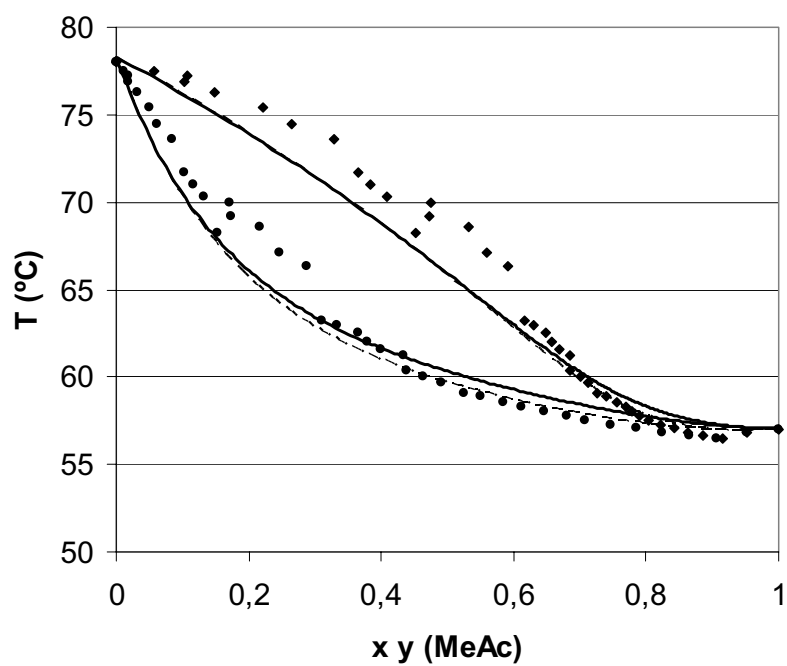


Figure III-47 : Les données expérimentales T_{xy} , l'ajustement au modèle NRTL (ligne continue) et la méthode prédictive UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeAc/EtOH

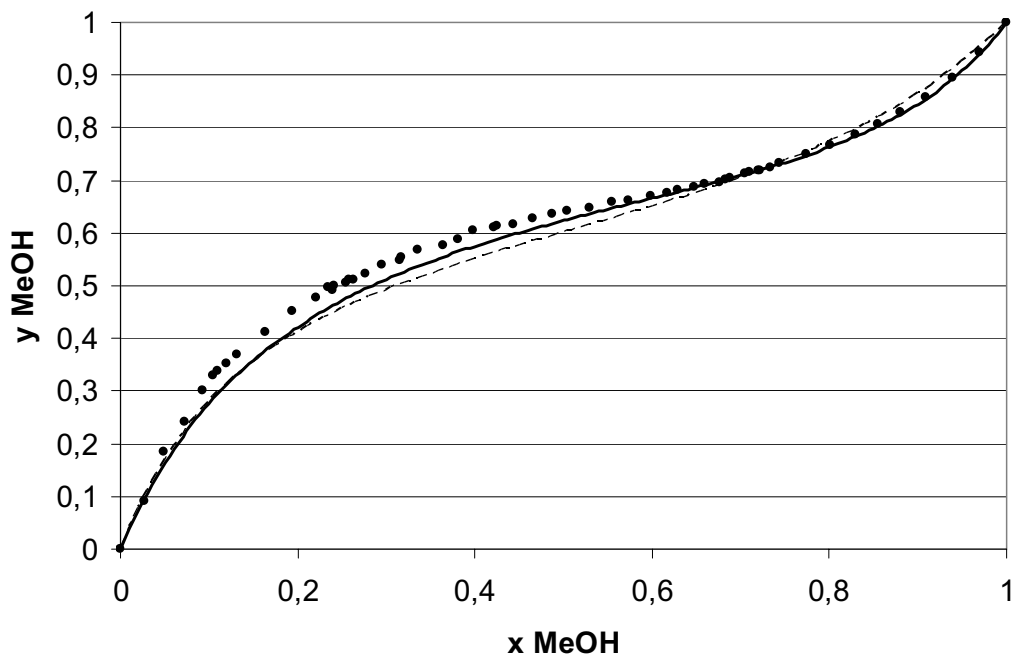


Figure III-48 : Ajustement des données expérimentales xy par le modèle NRTL (ligne continue) et des prédictions par la méthode UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeOH/EtAc

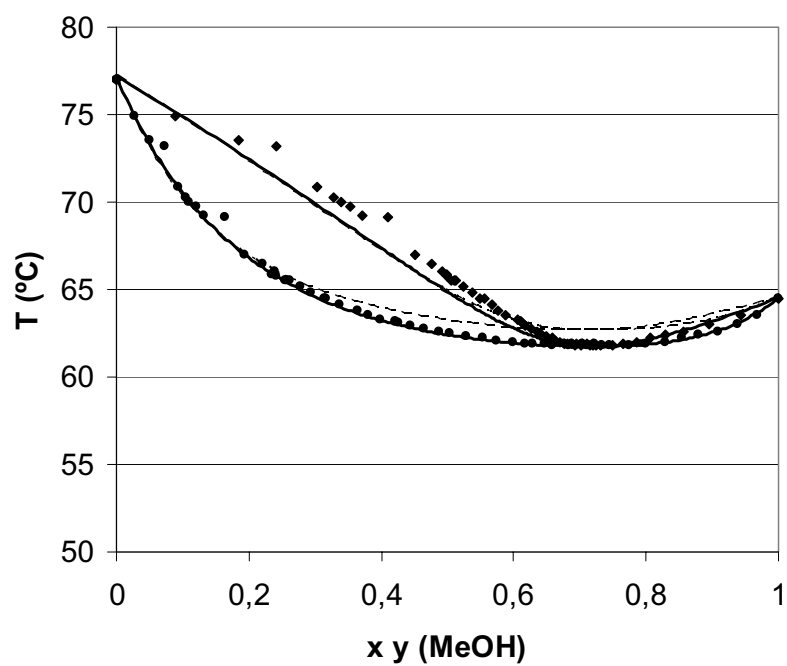


Figure III-49 : Les données expérimentales T_{xy} , l'ajustement au modèle NRTL (ligne continue) et la méthode prédictive UNIFAC (ligne fine discontinue) pour le mélange MeOH/EtAc.

III.6. LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION DE L'ACÉTATE DE MÉTHYLE AVEC ÉTHANOL

Les données de cinétique et d'équilibre chimique utilisées dans cette thèse sont celles obtenues à partir des données expérimentales d'España (1995). Le dispositif expérimental utilisé pour obtenir des données de cinétique réactionnelle et d'équilibre chimiques consistait à faire réagir le mélange sous pression pour empêcher la formation de vapeur et pour étudier le comportement de la réaction seulement dans la phase liquide, sans perte en phase vapeur. La pression n'a pas d'influence sur la cinétique de réaction et la température est fixée. Un catalyseur hétérogène, l'Amberlyst 15 produit par Rohm and Hass est utilisé.

Les conclusions obtenues étaient les suivantes :

- Les sites acides sont indépendants de la taille de la particule de catalyseur.
- Il n'y a pas d'effet de la diffusion externe (vérifié par agitations de 500 à 1000 rpm). Ceci a été également vérifié dans des colonnes à garnissage avec du Katapack,
- Il y a une faible adsorption des constituants sur les sites acides.
- Il n'y a pas d'effet de la diffusion interne dans le catalyseur.
- On a besoin d'une petite quantité de catalyseur et la cinétique de la réaction augmente de façon linéaire par rapport à la concentration en catalyseur (Farkas, 1949).
- La réaction de surface contrôle la cinétique. Les mécanismes de réaction et les ordres cinétiques sont les mêmes que pour la catalyse homogène.
- La réaction est peu déplacée dans le sens des produits (pour une alimentation stœchiométrique en éthanol et en azéotrope d'acétate de méthyle et méthanol, on obtient une conversion maximale possible dans un réacteur agité autour de 30%).
- La présence d'inertes, e.g. o-xylène, n'a pas d'effet sur la constante d'équilibre et son influence est principalement un effet de dilution.
- La réaction a de faibles effets thermiques et la dépendance de la constante d'équilibre vis-à-vis de la température est aussi faible.

L'enthalpie de réaction calculée à partir des enthalpies de formation est de 5,1 kJ/mol; à partir de données expérimentales de España (1995) : $\Delta H^\circ = 0,50 \pm 0,23$ kJ/mol.

La valeur de la constante d'équilibre : $K_{eq} = 0,63 \pm 0,01$ (de 50 à 80 °C) (España, 1995). $K_{eq} = 0,617$ à 44,5 °C (Pol'Schicova et al., 1974).

Si on prend les antérieures observations et simplifie le model de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, on obtienne un modèle cinétique qui devienne linéaire quand il est représenté par l'expression suivante (Xu et Chuang, 1996) :

$$\frac{\zeta}{c_{EtOH} \cdot c_{MeAc}} = k - \frac{c_{MeOH} \cdot c_{EtAc}}{c_{EtOH} \cdot c_{MeAc}} \cdot k^{-1} \quad (III.12)$$

Dans l'expression d'Arrhenius le facteur preexponentiel (A) est en accord avec la quantité et nombre de sites acides actifs du catalyseur:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (III.13)$$

L'enthalpie de réaction est faible et en conséquence les constantes cinétiques directe et inverse ont presque la même énergie d'activation (Ea). La valeur pour l'énergie d'activation de la réaction obtenue des données expérimentales est :

$$E_a = 68,8 \text{ kJ/mol}$$

Les facteurs préexponentiels d'Arrhenius (A et A⁻¹) s'obtiennent à partir de la concentration de catalyseur *Cat* (grammes par litre):

$$A = Cat \cdot 5,05 \cdot 10^5 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$A^{-1} = Cat \cdot 7,68 \cdot 10^5 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

III.7. COURBES DE RÉSIDU RÉACTIVES DU SYSTÈME ÉTUDIÉ

Les équilibres liquide-vapeur du mélange quaternaire d'acétate de méthyle, acétate d'éthyle, éthanol et méthanol sont calculés à partir de ces mélanges binaires : deux mélanges idéales (alcool + alcool et acétate + acétate) et quatre mélanges non idéales (alcool + acétate). Les quatre mélanges non idéaux présentent des azeotropes mais si on considère la réaction de transesterification alors deux azéotropes disparaissent par la réaction. Il y restent les azéotropes méthanol – acétate de méthyle et éthanol – acétate d'éthyle lesquels forment une frontière de distillation qui divise le réseau en deux régions de distillation. Le réseau de courbes de résidu réactives pour ce système est présenté sur la figure III-50 et son schéma simplifié sur la figure III-51.

L'azéotrope méthanol – acétate de méthyle est le nœud instable de tout le réseau de distillation, toutes les courbes de résidu partent de ce nœud instable. L'azéotrope éthanol – acétate d'éthyle est le point de siège contenu dans la frontière de distillation. L'éthanol est le

nœud stable d'une région et l'acétate d'éthyle est le nœud stable de l'autre région. L'acétate de méthyle et le méthanol sont points de siège. Il n'y pas aucune courbe de résidu qui lie les produits : le méthanol avec l'acétate d'éthyle.

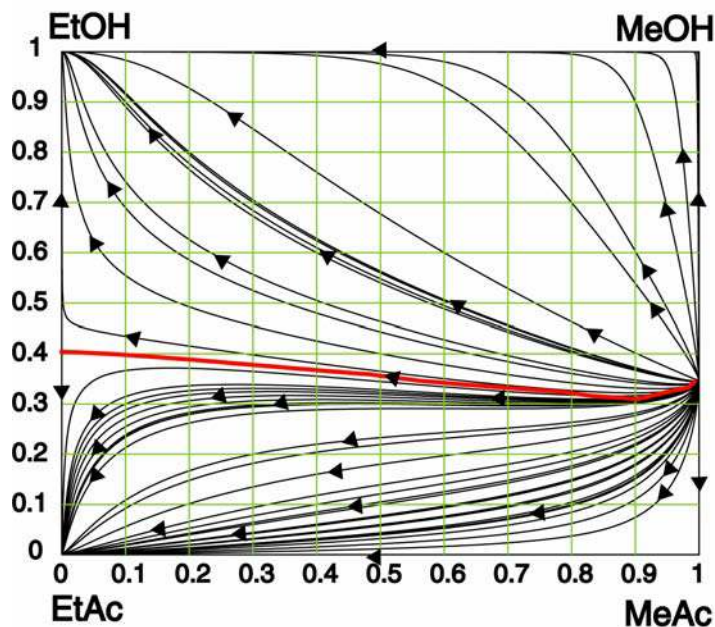


Figure III-50 : Réseau de courbes de résidu.

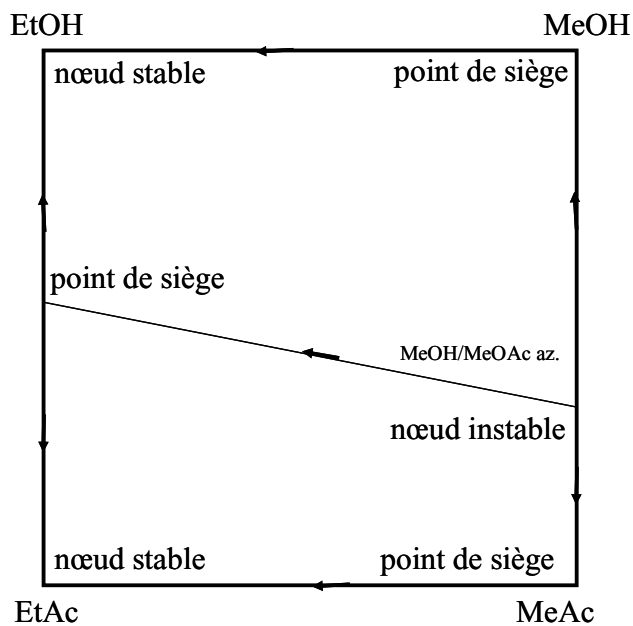


Figure III-51 : Réseau de courbes de résidu schématisé

Si on superpose les courbes de résidu à la température sur le réseau de compositions (figure III-52), on vérifié que les nœuds stables (éthanol et acétate d'éthyle) sont les points les plus chauds (en rouge) et le nœud instable (l'azéotrope d'acétate de méthyle et méthanol) est le point le plus froid (en bleu). Les températures augmentent toujours au long des courbes de résidu. A partir des températures on peut établir les points singuliers mais il n'est pas possible d'envisager tout d'abord le chemin suivi par la frontière de distillation.

Les zones de pincement, où la composition de la vapeur est très proche de celle du liquide, ou les zones où la séparation est plus facile ne sont pas directement identifiées par le réseau de courbes de résidu et on ne connaît pas si on propose un profil performant. Dans cette thèse on propose un nouveau type de graphique pour éviter cette limitation qui représente ensemble les courbes de résidu et la facilité de séparation. La facilité de séparer une mélange de composition fixée est liée avec le module du vecteur de composition liquide-vapeur : $(\sqrt{\sum (y_i - x_i)^2})$. Le logiciel Simulis est très utile pour déterminer ces modules et envisager les courbes de résidu qui maximisent la force motrice de la séparation (figure III-53).

En bleu, on représente les zones de pincement lesquelles sont autour des points singuliers. La zone de pincement ne se distribue concentriquement autour des points singuliers sinon que présentent asymétries comme par le point singulier du méthanol : il est clairement plus difficile de purifier le méthanol du 0,7 à 0,9 molaire par une mélange méthanol/éthanol que par une mélange méthanol/acétate de méthyle. Les azéotropes ont une grande zone de pincement au tour, pour le EtOH/EtAc est plus symétrique que par le MeOH/MeAc par lequel la zone de pincement englobe l'acétate de méthyle.

En rouge, on représente les zones où la séparation est plus facile. La courbe de résidu qui permet une séparation plus facile par la région de l'éthanol est laquelle passe par le point maximal de facilité de séparation qui est entre les quatre points singuliers de la région. Pour la région de l'acétate d'éthyle, la situation n'est pas trop claire parce que le maximum de séparation est sur la mélange binaire EtAc/MeAc mais les courbes qui passent par cet maximum ensuite entrent dans la zone de pincement de l'azéotrope MeAc/MeOH. Alors, pour atteindre l'acétate d'éthyle pure est plus performante être prochaine au coté du réseau mais pour atteindre l'azéotrope MeAc/MeOH est plus performante être prochaine à la frontière de distillation. Peut être une double alimentation soit capable de diminuer le nombre de plateaux d'alimentation, mais la double alimentation n'est pas prise en considération dans la présente thèse.

Pour la distillation réactive on doit prendre aussi en considération la vitesse de la réaction chimique. Dans la thèse on a simplifié que la constante d'équilibre est constante, indépendante de

la température et le comportement idéal. Le réseau avec la réaction apporté information qu'on peut prévoir à partir des antérieures hypothèses : les cotés du réseau de composition sont non réactives et le centre est la zone plus réactive avec une distribution très symétrique (figure III-54).

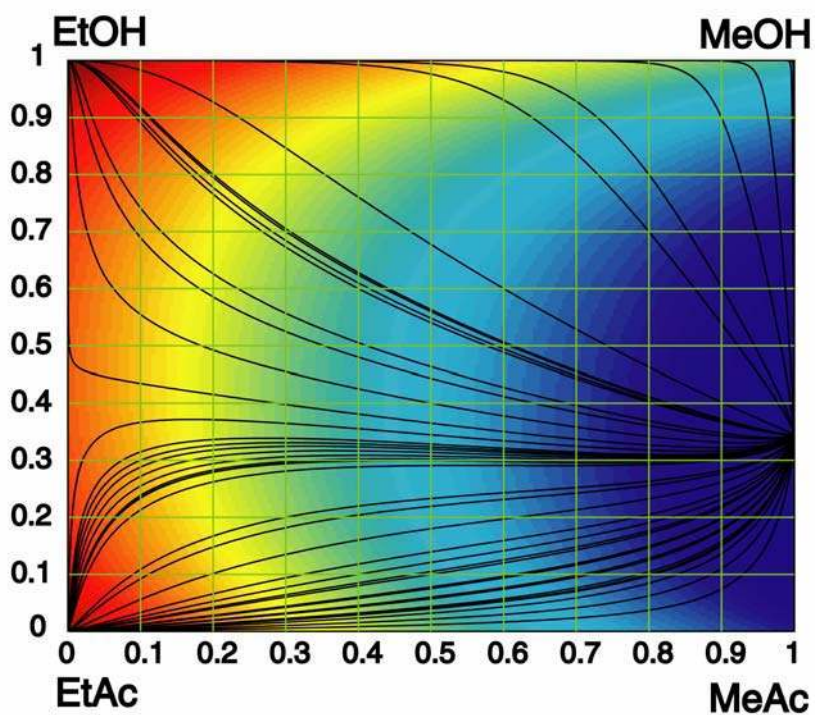


Figure III-52 : Réseau de températures

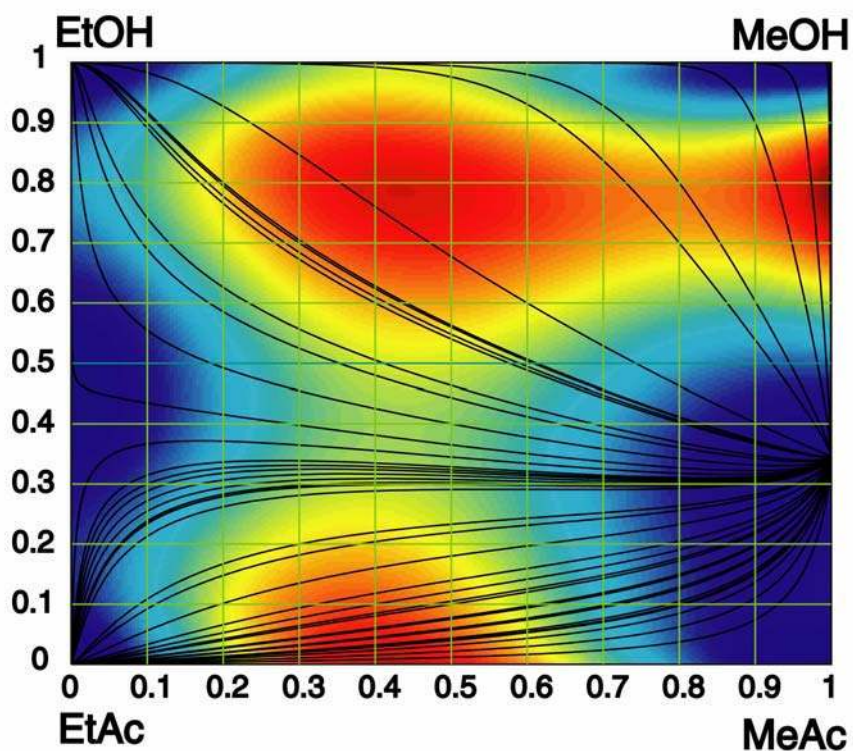


Figure III-53 : Réseau de facilité de séparation

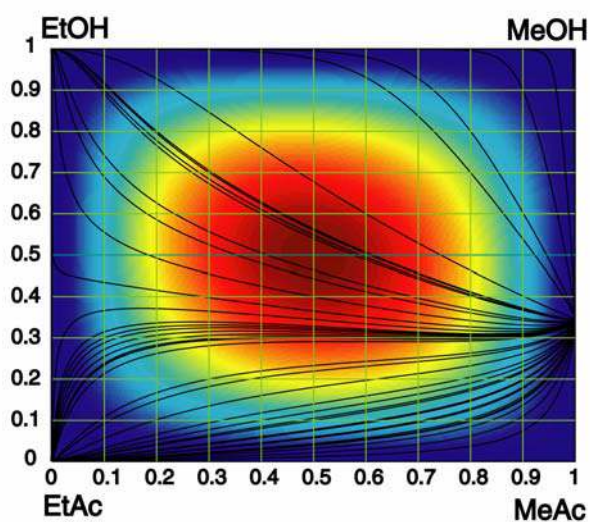


Figure III-54 : Réseau de vitesse de réaction

Conclusions :

On a déterminé expérimentalement les équilibres liquide-vapeur du système étudié avec un ébulliomètre type Labodest et les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse. Les équilibres binaires déterminés expérimentalement sont :

Acétate de méthyle et acétate d'éthyle

Méthanol et éthanol

Acétate de méthyle et méthanol

Acétate d'éthyle et éthanol

Acétate de méthyle et éthanol

Méthanol et acétate d'éthyle

La réponse du chromatogramme est linéaire. Les équilibres obtenus sont comparés avec la littérature. La concordance de la plupart de données disponibles est bonne mais on observe une déviation entre les données autour du 10 % par rapport à la valeur moyenne. Les prédictions par le modèle UNIFAC sont très cohérentes avec les données expérimentales. On utilise le test de consistence thermodynamique pour choisir le modèle par la phase vapeur ; le modèle de gaz parfait est satisfaisant. Les mélanges avec un comportement idéal de la phase liquide présentent une plus grande sensibilité pour passer le test de consistence thermodynamique. On ajuste les données expérimentales à plusieurs modèles de coefficients d'activité (Van Laar, Wilson, NRTL et UNIQUAC). Finalement, on choisit le modèle NRTL pour la phase liquide et gaz parfait pour la phase vapeur avec les paramètres d'ajustement proposés par la DECHEMA. On utilise l'étude faite par España (1995) par la réaction de transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol. Avec la constante d'équilibre chimique et les équilibres liquide-vapeur, on a calculé le réseau de courbes de résidu réactives. Le réseau de courbes de résidu ne permet pas de connaître les zones de pincement où la séparation est plus compliquée. On propose dans la présente thèse la représentation conjointe des courbes de résidu avec un fond coloré de la facilité de séparation. La facilité de séparation est définie comme le module du vecteur entre la composition du liquide et la composition du vapeur.

Chapitre IV

Analyse préliminaire de différents
procédés envisageables pour la
valorisation de l'acetate de methyle
issu de la production du PVA

CHAPITRE IV :

Analyse préliminaire de différents procédés envisageables pour la valorisation de l'acétate de méthyle issu de la production de PVA

INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est d'analyser différents procédés candidats à la valorisation de l'acétate de méthyle issu de la production de PVA. Nous comparons les différents procédés sur la base d'une analyse du réseau de courbes de résidu réactif ou non réactif. Les hypothèses de l'analyse infini/infini sont utilisées pour simplifier les calculs et pouvoir évaluer, classer et rejeter ou retenir un grand nombre de procédés. Nous avons ainsi élaboré une méthodologie systématique qui prend en considération la plupart des alternatives, facile et rapide à appliquer. La section IV.1 traite les procédés de séparation de la mélange azéotropique MeAc/MeOH. La section IV.2 montre les procédés qui utilisent une réaction pour faciliter la séparation postérieure et obtenir des produits plus commercialisables que le MeAc. La section IV.3 prend en considération les procédés qui utilisent la distillation réactive. Finalement est présentée à la section IV.4, une évaluation des alternatives et est choisie celle qui semble être la meilleure pour des études postérieures plus approfondies.

IV.1. PROCÉDES SANS RÉACTION CHIMIQUE

IV.1.1. La distillation extractive du binaire MeOH/MeAc

IV.1.2. La distillation hétéroazéotropique du binaire MeOH/MeAc

IV.1.3. La distillation par changement de pression du binaire MeOH/MeAc

IV.1.4. La séparation de l'azéotrope par pervaporation du binaire MeOH/MeAc

IV.2. PROCÉDÉ CLASSIQUE AVEC RÉACTION CHIMIQUE

IV.2.1. L'hydrolyse du binaire MeOH/MeAc

IV.2.2. Transestérification avec de l'éthanol

IV.3. PROCÉDÉS INCLUANT UNE DISTILLATION RÉACTIVE

IV.3.1. Hydrolyse dans une colonne de distillation réactive

IV.3.2. Transestérification dans colonne de distillation réactive

IV.3.2.1. Réseau de courbes de résidu réactif

IV.3.2.2. Analyse de faisabilité de la transestérification par distillation réactive

IV.3.2.3. Distillation azéotropique hétérogène réactive pour la transestérification

IV.3.2.4. Distillation par changement de pression réactive pour la transestérification

IV.3.2.5. Distillation réactive et pervaporation pour la transestérification

IV.4. ÉVALUATION DES ALTERNATIVES

Les alternatives pour revaloriser l'acétate de méthyle qui sont considérées par la suite sont :

- Rompre l'azéotrope. Produits obtenus : méthanol et acétate de méthyle.
- Hydrolyse. Produits obtenus : méthanol et acide acétique.
- Transestérification avec éthanol. Produits obtenus : méthanol et acétate d'éthyle.

La réaction chimique doit être combinée avec un système de séparation pour rompre les azéotropes qui subsistent. Les systèmes considérés pour rompre les azéotropes sont les suivants :

- Distillation extractive.
- Distillation azéotropique hétérogène.
- Système de changement de pressions.
- Pervaporation.

Cette méthodologie repose sur des indications de Doherty et Caldarola (1985) et Ulrich (2002) pour établir les bilans de matière sur le réseau de courbes de résidu, complétées par les restrictions liées à l'analyse infini/infini. Pour chaque procédé qui permet de rompre l'azéotrope, on retient toujours la situation où le nombre de colonnes est minimisé. Pour cela nous supposons qu'à chaque tête et pied de colonne on collecte un constituant pur ou un azéotrope.

Dans la suite du chapitre, nous allons présenter le schéma de procédé et les bilans pour chaque alternative. La comparaison des alternatives se fera en prenant en compte l'énergie, le nombre de colonnes et les produits récupérés. Rappelons à ce titre, que le méthanol est une matière première pour la synthèse du PVA (cf section 1.2), l'acétate de méthyle et l'acide acétique sont des sous-produits de faible valeur et l'acétate d'éthyle est un produit de haute valeur commerciale. Nous supposons que la consommation énergétique de chaque colonne est proportionnelle à l'énergie retirée au condenseur (Ulrich, 2002). La prise en compte d'autres paramètres opératoires tels que le reflux (Brüggemann et Marquardt, 2004) ou le nombre de plateaux se fera dans une seconde étape de choix plus fins. Les chaleurs de réaction des réactions de transestérification et hydrolyse sont très faibles et on les négligera.

IV.1. PROCÉDÉS SANS RÉACTION CHIMIQUE

IV.1.1. La distillation extractive du binaire MeOH/MeAc

La distillation extractive est la méthode plus utilisée dans l'industrie pour rompre les azéotropes. La distillation extractive utilise un constituant de haute température d'ébullition qui est appelé agent d'extraction (Scheibel et al, 1948 ; Lei et al, 2003). L'agent d'extraction devient le nœud stable du réseau de courbes de résidu et toutes les courbes de résidu y convergent. L'agent d'extraction est collecté en pied de colonne avec le constituant du mélange qui a plus d'affinité chimique avec lui. L'affinité chimique se traduit dans le réseau de courbes de résidu par une déviation des courbes en direction du constituant qui a le plus d'affinité quand les courbes convergent vers le nœud stable de l'agent extracteur. Quand l'affinité est grande, les courbes deviennent plus tôt jusqu'à presque toucher l'arête. Le débit d'agent extracteur dont on a besoin est plus faible à fur et mesure que l'affinité chimique et la déviation des courbes est plus grande. On a souvent besoin d'un grand débit de recirculation d'agent d'extraction mais la consommation énergétique n'est pas trop grande parce que l'agent est collecté en pied de colonne sans être totalement vaporisé.

Si on utilise l'eau comme agent d'extraction, le méthanol est plus polaire que l'acétate de méthyle et on obtient en pied de colonne le méthanol et l'eau. Si on utilise un agent d'extraction plus lourd comme l'acétate de butyle, l'acétate de méthyle a plus d'affinité chimique que le méthanol et on obtient en pied de colonne l'acétate de butyle et l'acétate de méthyle. La performance de la distillation extractive dépend de l'agent d'extraction choisi. L'eau est un bon agent (Teshima et al. 1952, Hilal et al. 2002, Langston et al. 2005) mais il y a la formation d'un azéotrope entre l'eau et l'acétate de méthyle. L'acétate de butyle est aussi un bon agent et c'est celui que l'on retiendra dans la suite (Patlasov et al. 1981).

Le schéma du procédé et le réseau de courbes de résidu pour la distillation extractive sont présentés sur la figure IV-1 et tableau IV-1. L'alimentation brute (Fc) et l'agent d'extraction (BuAc) produisent une composition globale de l'alimentation de la première colonne notée F1. La première colonne permet de récupérer le MeAc et le BuAc en pied de colonne (B1) et un mélange des trois constituants en tête de colonne (D1). Le pied (B1) et tête (D1) de colonne sont sur la même courbe de résidu en accord avec l'hypothèse du reflux infini. Cette colonne est un peu particulière par rapport aux autres colonnes que l'on verra dans la suite dans la mesure où elle ne comporte aucun point singulier, alors qu'en accord avec l'hypothèse du nombre d'étages infini, on devrait avoir un point singulier. Mais par définition de la distillation extractive, la fonction de l'agent d'extraction est d'entraîner avec lui un des constituants et on ne souhaite pas

forcément la séparation maximale qui permettrait de récupérer l'agent pur (nœud stable). C'est la raison pour laquelle on ne prend pas en considération l'hypothèse de plateaux infinis pour cette colonne.

Le distillat de la première colonne alimente la deuxième colonne qui permet de récupérer en tête (D2) l'azéotrope méthanol/acétate de méthyle qui est recyclé dans la première colonne et en pied (B2) l'acétate de butyle et le méthanol. L'acétate de butyle à recycler est séparé du méthanol dans la troisième colonne et de l'acétate de méthyle dans la quatrième colonne et récupéré dans les pieds de colonne B3 et B4 respectivement. Le distillat de la troisième colonne est constitué de méthanol pur (D3) et le distillat de la quatrième colonne est constitué d'acétate de méthyle pur. Les bilans de matière pour les différents courants de ce procédé sont présentés au tableau IV-1. Le nombre de degrés de liberté du système est égal à quatre, e.g. D1, D2, D3, D4 (pour une alimentation et des pressions de colonne fixées et sous l'hypothèse de colonnes opérant à reflux infini).

Pour ce système, il y a un procédé alternatif pour lequel le méthanol est collecté en pied de la troisième colonne tel que présenté sur la figure IV-2 et tableau IV-2. Tout d'abord cette deuxième configuration semble moins performante parce que le courant de recyclage du distillat est plus grand pour cette alternative.

On mentionne comme curiosité que à reflux fini, les systèmes de distillation extractive sont plus performants si on alimente l'agent extractif dans un plateau plus haut que l'alimentation. Le profil de colonne peut alors bouger presque perpendiculaire aux courbes de résidu. Dans un intervalle entre une valeur minimale et maximale de reflux, on peut essayer la possibilité de faire la séparation en seulement deux colonnes.

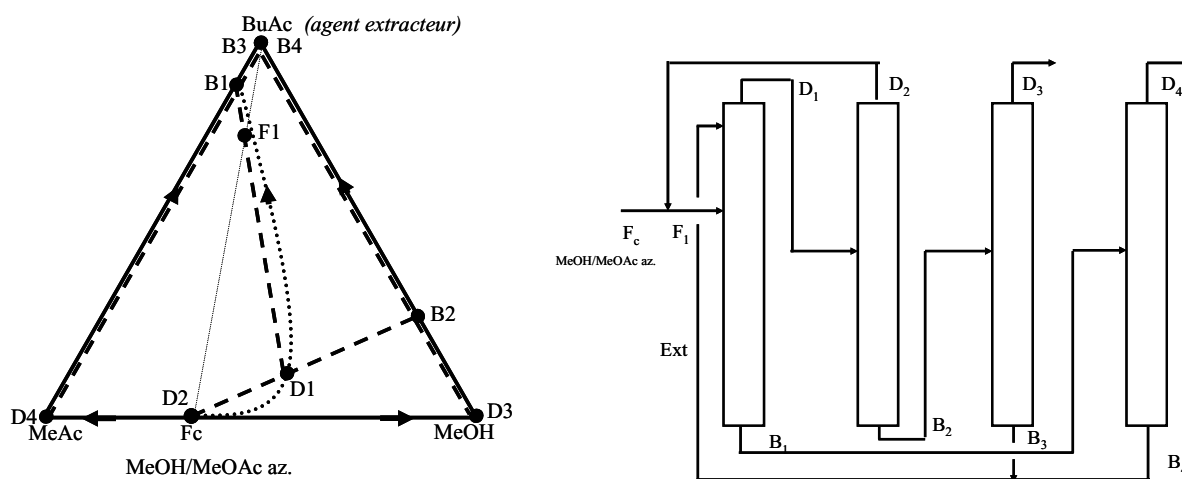


Figure IV-1 : Distillation extractive (agent extracteur : BuAc)

Tableau IV-1 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par distillation extractive

Courant	Fc	F1	D1	B2	B3	B4
MeAc	0,660	0,660	0,324	0,000	0,000	0,000
MeOH	0,340	0,340	0,512	0,679	0,000	0,000
BuAc	0,000	0,000	0,164	0,321	1,000	1,000
(kmol/h)	152	225	149	76	24	2234

Courant	D2	D3	D4	Ext	B1
MeAc	0,660	0,000	1,000	0,000	0,043
MeOH	0,340	1,000	0,000	0,000	0,000
BuAc	0,000	0,000	0,000	1,000	0,957
(kmol/h)	73	52	100	2258	2334

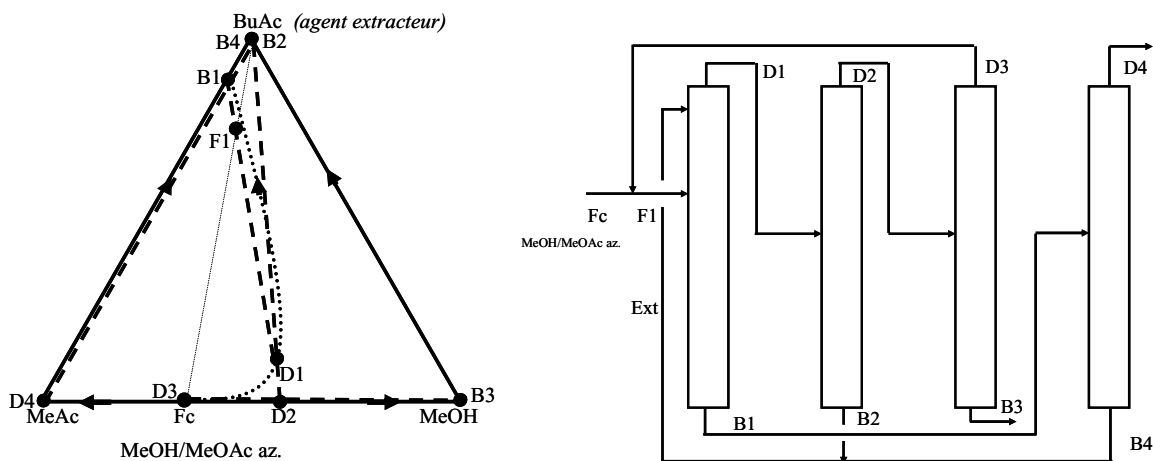


Figure IV-2 : Distillation extractive (agent extracteur : BuAc) (alternative)

Tableau IV-2 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par distillation extractive (alternative)

courant	Fc	F1	D1	D2	B2	B4
MeAc	0,660	0,660	0,324	0,388	0,000	0,000
MeOH	0,340	0,340	0,512	0,612	0,000	0,000
BuAc	0,000	0,000	0,164	0,000	1,000	1,000
(kmol/h)	<i>152</i>	<i>225</i>	<i>149</i>	<i>125</i>	<i>24</i>	<i>2234</i>
courant	D3	B3	D4	Ext	B1	
MeAc	0,660	0,000	1,000	0,000	0,043	
MeOH	0,340	1,000	0,000	0,000	0,000	
BuAc	0,000	0,000	0,000	1,000	0,957	
(kmol/h)	<i>73</i>	<i>52</i>	<i>100</i>	<i>2258</i>	<i>2334</i>	

IV.1.2. La distillation hétéroazéotrope du binaire MeOH/MeAc

La distillation hétéroazéotrope est très utilisée en présence d'eau afin d'utiliser la démixtion pour passer des frontières de distillation. Ce procédé présente une bonne performance, mais est quelquefois difficile à contrôler (Bekiaris et al, 1995 ; Widagdo et Seider, 1996 ; Chien et al, 2004). Contrairement de la distillation extractive, la distillation hétéroazéotrope utilise un constituant à basse température d'ébullition qui forme un azéotrope (nœud instable) avec un des constituants dans une région d'immiscibilité. Toutes les courbes du réseau partent de ce nœud instable. Le constituant qu'on ajoute dans le mélange pour passer l'azéotrope s'appelle l'entraîneur. L'azéotrope produit par l'entraîneur est condensé et les deux phases liquides immiscibles sont décantées en tête de colonne. La phase liquide riche en entraîneur est utilisée comme reflux et la phase riche en produit est alimentée dans un stripper latéral pour la purifier et récupérer l'entraîneur (figure IV-3, tableau IV-3). Une bonne séparation de phases pour le MeOH est obtenue avec la plupart des hydrocarbures non polaires. D'une manière générale, le mélange de constituants polaires avec des constituants non polaires produit une démixtion. Afin d'illustrer cette alternative nous avons choisi le n-pentane comme entraîneur. La température d'ébullition du pentane est proche de la température ambiante et on a besoin de pressions modérées (7 atm) pour faciliter la condensation du distillat. Les données thermodynamiques du mélange binaire pentane (i) / méthanol (j) sont disponibles sur DECHEMA :

$$c_{ij}^0 = 2100,039; \quad c_{ji}^0 = 1336,272; \quad \alpha_{ij}^0 = 0,477 \quad (cal/mol)$$

L'application de l'analyse infini/infini pour l'analyse de sensibilité, ou chemin de continuation, n'est pas évidente pour ce genre de systèmes. On doit diviser le procédé en deux sous-systèmes : (1) la première colonne plus le décanteur et (2) le stripper latéral (figure IV-4). Les courants qui entrent et sortent de chaque sous-système sont finis tandis que les courants dans chaque sous-système ont des débits infinis. Dans le premier sous-système, le courant de vapeur qui entre dans le condenseur a un débit infini et donc un reflux infini des deux phases doit être retourné à la colonne, on doit ajouter un nouveau courant à la colonne. Le courant de distillat du stripper et le courant de phase riche en produit qui alimente le stripper ont des débits finis. On doit alors ajouter dans le deuxième sous-système un nouveau courant, pour avoir un reflux infini dans le stripper. L'analyse du procédé doit prendre en considération la colonne et le stripper (figure IV-4). Dans la résolution, on recommande de faire les simplifications suivantes: (1) on ne perd pas d'entraîneur, (2) toute la phase riche en entraîneur est mise au reflux de la colonne.

Dans cette analyse infini/infini, il y a deux degrés de liberté (e.g. B1 et D2) mais les puretés des produits en pied de colonne dépendent seulement du débit du pied de colonne (B1). Le débit du distillat de la deuxième colonne (D2) a un débit minimal et sa valeur doit être ajustée en fonction de critères de performance du système. Les reflux pour la distillation azéotrope hétérogène ne sont plus des degrés de liberté parce que leurs débits sont fixés par la séparation de phases dans le décanteur.

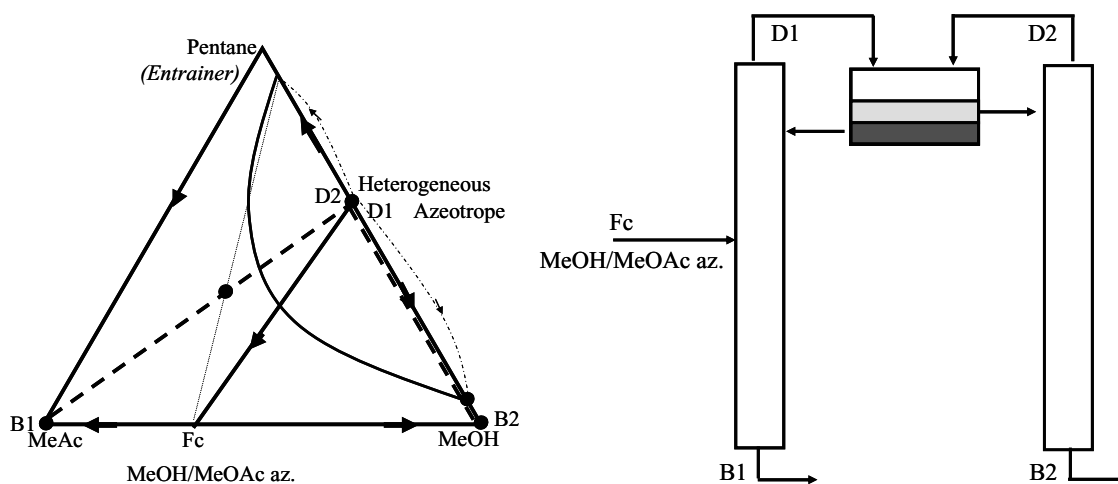


Figure IV-3 : Distillation azéotrope hétérogène

Tableau IV-3 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par distillation azéotropique hétérogène

courant	Fc	B1	B2	D1	L1	D2	L2
MeAc	0,66	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MeOH	0,34	0,00	1,00	0,36	0,02	0,36	0,8
Pent	0,00	0,00	0,00	0,64	0,98	0,64	0,2
(kmol/h)	152	100	52	149	97	75	127

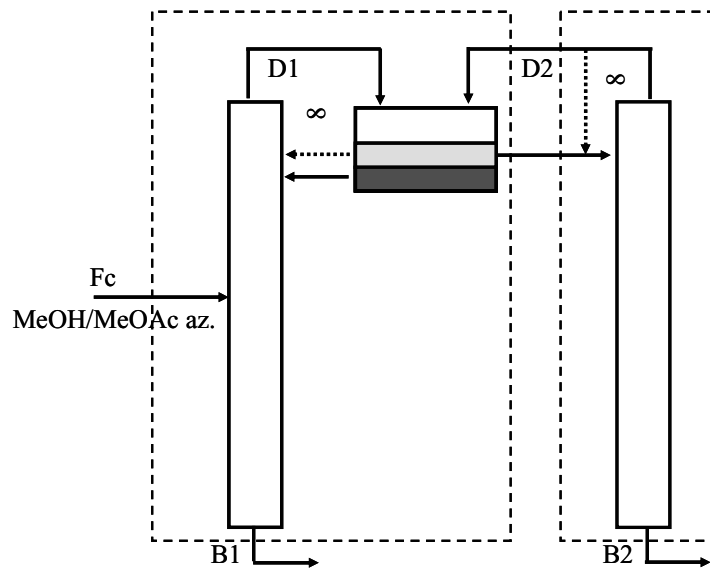


Figure IV-4 : Distillation azéotropique hétérogène, modifications pour l'analyse infini/infini

IV.1.3. La distillation par changement de pression du binaire MeOH/MeAc

Quand la composition azéotrope est très sensible aux changements de pression, la meilleure méthode pour rompre l'azéotrope est de travailler à des pressions différentes sur les deux colonnes (figure IV-5, tableau IV-4). En exploitant cette propriété on n'a plus besoin d'ajouter un nouveau constituant pour rompre l'azéotrope. Quand on augmente la pression de la première colonne, la composition azéotrope du distillat devient plus riche en méthanol que l'azéotrope à pression atmosphérique; l'acétate de méthyle en excédent est collecté en pied de cette première colonne. Le distillat de la première colonne est alimenté dans une deuxième colonne à pression atmosphérique où la composition azéotrope du distillat devient moins riche en méthanol; le méthanol qui est en excédent est collecté en pied de cette deuxième colonne. Le courant de composition azéotrope à pression atmosphérique du distillat de la deuxième colonne est recyclé vers la première colonne. Plus la différence entre les compositions azéotropiques des deux distillats sera grande, plus le débit du courant de recyclage du distillat de la deuxième colonne sera petit. Malheureusement, il n'y a pas beaucoup d'azéotropes qui sont suffisamment sensibles à la pression pour rendre cette alternative viable. Le procédé a quatre degrés de liberté mais l'hypothèse de reflux infini, le ramène à deux, e.g. B1 et D2.

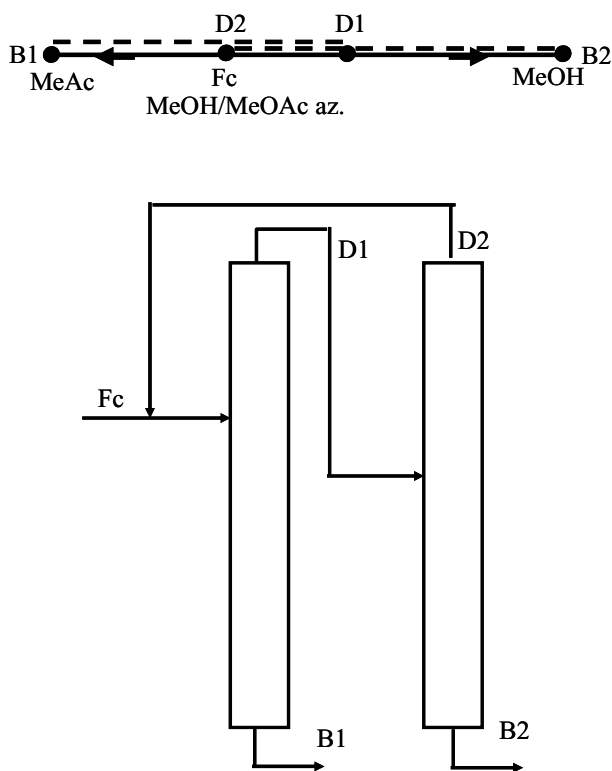


Figure IV-5 : Changement de pression

Tableau IV-4 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par changement de pression
(8 et 1 atm)

Courant	Fc	F1	D1	D2	B1	B2
MeAc	0,66	0,66	0,43	0,66	1,00	0,00
MeOH	0,34	0,34	0,57	0,34	0,00	1,00
(kmol/h)	152	248	148	96	100	52

IV.1.4. La séparation de l'azéotrope par pervaporation du binaire MeOH/MeAc

La pervaporation est une technique performante pour séparer les azéotropes contenant de l'eau ou d'autres constituants polaires (méthanol) d'un mélange de constituants organiques moins polaires qui diffusent plus difficilement dans la membrane. En regard des caractéristiques du mélange étudié, on peut prendre en considération cette alternative qui a trouvé sa place dans l'industrie notamment pour la production d'éthanol pur. Dans notre cas l'azéotrope est alimenté au travers de la membrane de pervaporation, le perméat est enrichi en méthanol et le résidu en acétate de méthyle (figure IV-6 ; tableau IV-5). Le perméat est alimenté dans une colonne de distillation qui sépare l'excédent de méthanol en pied de colonne et au distillat on collecte l'azéotrope à recycler à l'entrée du procédé. Le résidu est alimenté dans une seconde colonne qui sépare l'excédent d'acétate de méthyle en pied de colonne et en tête de colonne on collecte l'azéotrope à recycler à l'entrée du procédé. Le procédé a deux degrés de liberté, e.g. B1 et B2. Les compositions et débits des courants F1 et F2 sont obtenus à partir du bilan et de la caractérisation de la membrane présentée par Steinigeweg et Gmehling (2004).

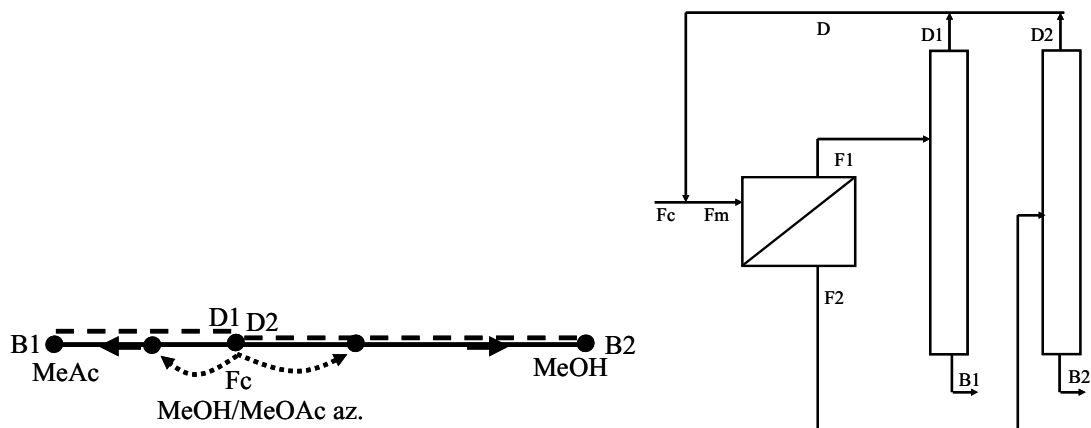


Figure IV-6 : procédé de séparation de l'azéotrope par pervaporation/distillation

Tableau IV-5 : Bilans de matière pour rompre l'azéotrope par pervaporation/distillation

Courant	Fc	Fr	F1	D1	D
MeAc	0,66	0,66	0,80	0,66	0,66
MeOH	0,34	0,34	0,20	0,34	0,34
(kmol/h)	<i>152</i>	<i>339</i>	<i>253</i>	<i>152</i>	<i>187</i>

Courant	B1	F2	D2	B2
MeAc	1,00	0,27	0,66	0,00
MeOH	0,00	0,73	0,34	1,00
(kmol/h)	<i>100</i>	<i>86</i>	<i>35</i>	<i>52</i>

IV.2. PROCÉDÉ CLASSIQUE AVEC RÉACTION CHIMIQUE

IV.2.1. L'hydrolyse du binaire MeOH/MeAc

L'hydrolyse de l'acétate de méthyle produit un débit de méthanol plus grand que par simple rupture de l'azéotrope. Cette réaction est la plus utilisée dans l'industrie du PVA (figure IV-7, IV-8 et tableau IV-6). Le procédé est composé d'un réacteur agité suivi d'un train de colonnes pour séparer les constituants. Le système comporte quatre constituants : le méthanol, l'acétate de méthyle, l'eau et l'acide acétique.

A la sortie du réacteur agité, on obtient un mélange des réactifs et produits qui alimente un train de colonnes pour séparer les produits et recycler les réactifs. La courant de sortie du réacteur est en équilibre chimique, les données de la réaction chimique sont pris de Fuchigami et al. (1990). Dans la première colonne on sépare l'azéotrope MeOH/MeAc en tête et on le recycle dans le réacteur ; en pied de colonne, on collecte un mélange sans acétate de méthyle. La deuxième colonne sépare l'acide acétique (produit) en pied de colonne et la troisième colonne sépare le méthanol (produit) en tête de colonne et l'eau (réactif) en pied de colonne que l'on recycle dans le réacteur. Le procédé possède trois degrés de liberté, e.g. D1, B2 et B3.

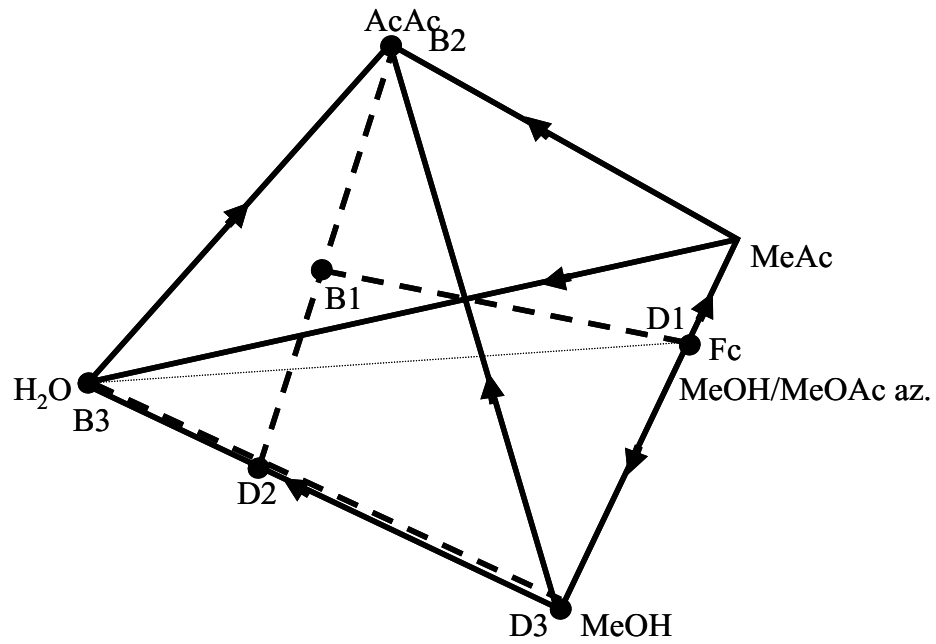


Figure IV-7 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité

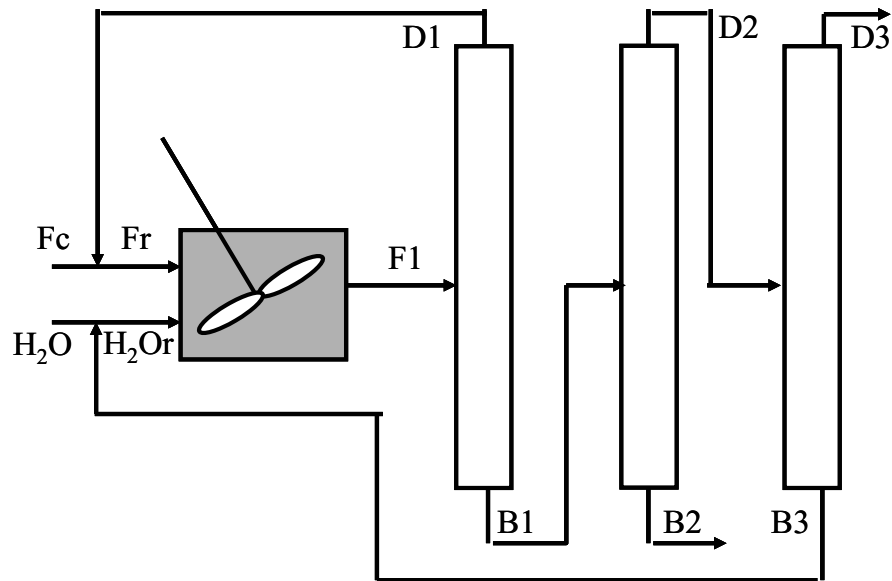


Figure IV-8 : Hydrolyse en réacteur agité

Tableau IV-6 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité

courant	Fc	H₂O	H₂Or	Fr	F1	D1
MeAc	0,660	0,000	0,000	0,660	0,311	0,660
MeOH	0,340	0,000	0,000	0,340	0,291	0,340
AcAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,000
H₂O	0,000	1,000	1,000	0,000	0,311	0,000
(kmol/h)	<i>152</i>	<i>100</i>	<i>460</i>	<i>697</i>	<i>1157</i>	<i>545</i>
courant	B1	D2	B3	B2	D3	
MeAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
MeOH	0,248	0,296	0,000	0,000	1,000	
AcAc	0,164	0,000	0,000	1,000	0,000	
H₂O	0,589	0,704	1,000	0,000	0,000	
(kmol/h)	<i>612</i>	<i>512</i>	<i>360</i>	<i>100</i>	<i>151</i>	

Pour ce système, il y a deux alternatives faisables de plus (figures IV-9 – IV-12 ; tableau IV-7 et IV-8), mais on ne les expose pas en détail, car leurs performances sont pires que la configuration exposée précédemment. Le nombre de colonnes dans le boucle de recyclage du distillat augmentent la consommation énergétique à cause des débits de vapeur. Pour le système proposé, le boucle de recyclage est dans la première colonne, pour la première alternative le boucle contient la première et la deuxième colonne et pour la deuxième alternative contient la première, deuxième et troisième colonnes. La deuxième alternative est la pire parce que le débit de distillat qui forme le boucle doit croiser toutes les colonnes du système.

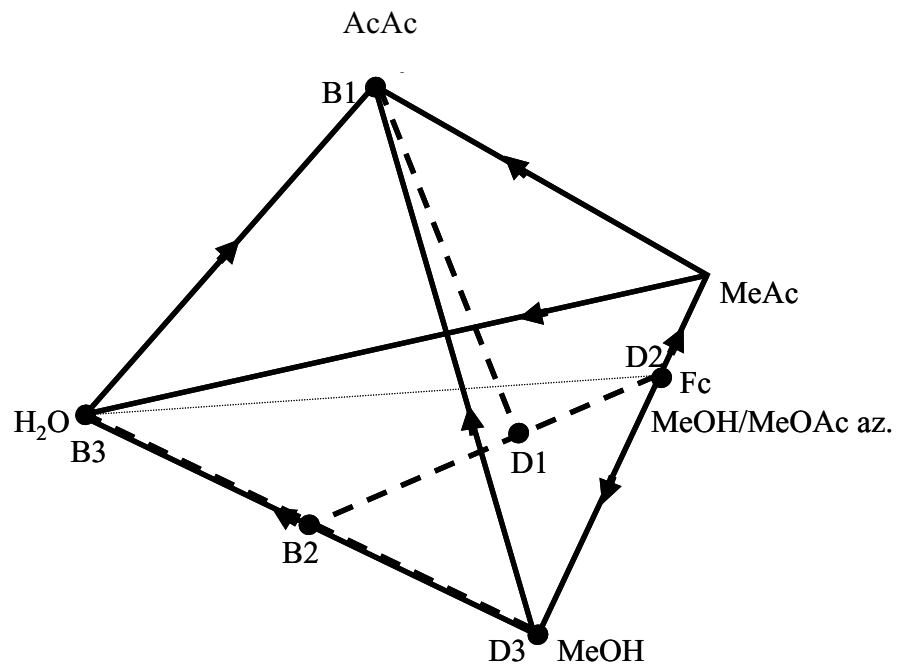


Figure IV-9 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 1)

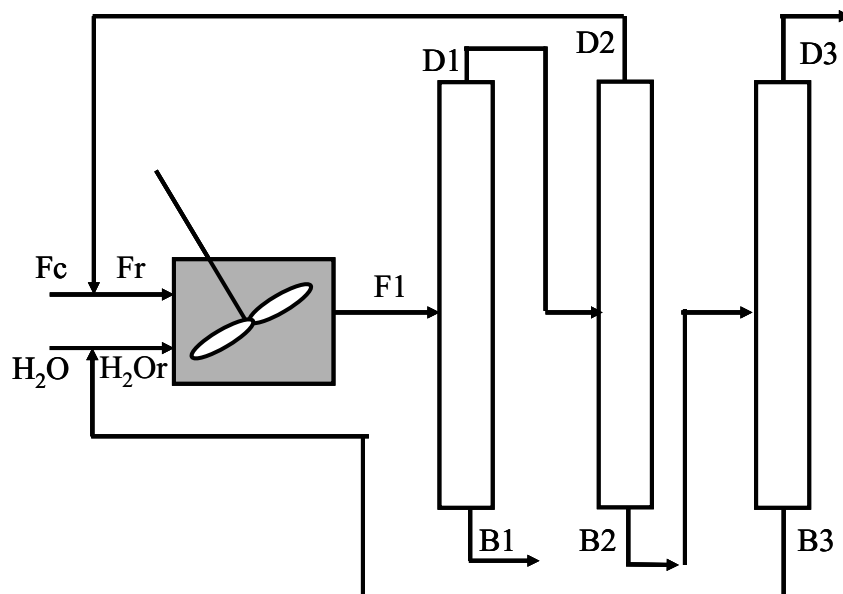


Figure IV-10 : Hydrolyse en réacteur agité (alternative 1)

Tableau IV-7 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 1)

courant	Fc	H ₂ O	H ₂ Or	Fr	F1	D2
MeAc	0,660	0,000	0,000	0,660	0,311	0,660
MeOH	0,340	0,000	0,000	0,340	0,291	0,340
AcAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,000
H ₂ O	0,000	1,000	1,000	0,000	0,311	0,000
(kmol/h)	152	100	460	697	1157	545
courant	D1	B2	B3	B1	D3	
MeAc	0,340	0,000	0,000	0,000	0,000	
MeOH	0,320	0,296	0,000	0,000	1,000	
AcAc	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	
H ₂ O	0,340	0,704	1,000	0,000	0,000	
(kmol/h)	1057	512	360	100	151	

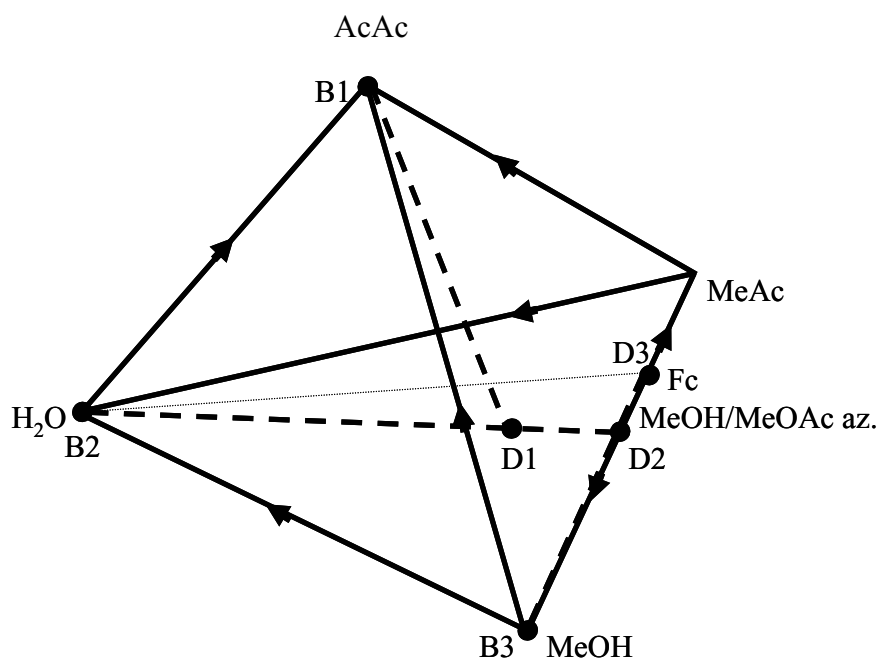


Figure IV-11 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 2)

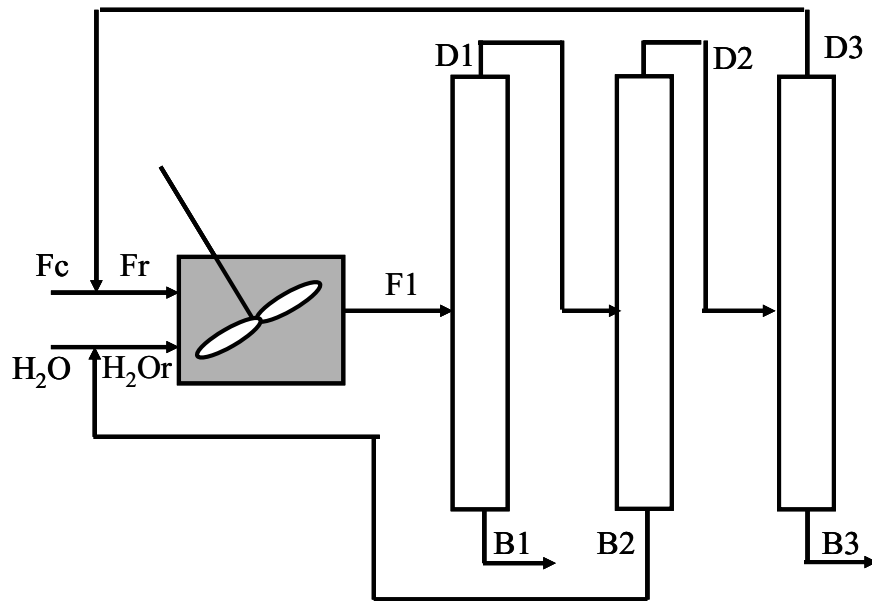


Figure IV-12 : Hydrolyse en réacteur agité (alternative 2)

Tableau IV-8 : Bilans de matière pour l'hydrolyse en réacteur agité (alternative 2)

courant	Fc	H₂O	H₂Or	Fr	F1	D3
MeAc	0,660	0,000	0,000	0,660	0,311	0,660
MeOH	0,340	0,000	0,000	0,340	0,291	0,340
AcAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,000
H₂O	0,000	1,000	1,000	0,000	0,311	0,000
(kmol/h)	<i>152</i>	<i>100</i>	<i>460</i>	<i>697</i>	<i>1157</i>	<i>545</i>
courant	D1	D2	B2	B1	B3	
MeAc	0,340	0,516	0,000	0,000	0,000	
MeOH	0,320	0,485	0,000	0,000	1,000	
AcAc	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	
H₂O	0,340	0,000	1,000	0,000	0,000	
(kmol/h)	<i>1057</i>	<i>697</i>	<i>360</i>	<i>100</i>	<i>151</i>	

IV.2.2. Transestérification avec de l'éthanol

La transestérification de l'acétate de méthyle par l'éthanol produit un grand débit de méthanol comme l'hydrolyse et, en plus, le produit obtenu (acétate d'éthyle) a une valeur commerciale plus élevée. Mais, contrairement à l'hydrolyse qui produit un mélange avec un seul azéotrope, le nombre d'azéotropes obtenus après la transestérification est de quatre (figure IV-13). Les séparations S1 et S2 peuvent être atteintes avec une seule colonne chacune mais les séparations S3 et S4 ont besoin de rompre des azéotropes et alors il faut utiliser les systèmes que l'on vient de décrire. Si la séparation est faite par distillation extractive, on aura besoin de quatre colonnes pour chaque séparation mais et si elle est faite par changement de pression, on aura besoin de deux colonnes au lieu de quatre. On a donc besoin d'au moins six colonnes et la séparation de réactifs et des produits est très compliquée. Le système présente cinq constituants et le réseau de courbes de résidu ne peut pas être montré en deux dimensions. On montre directement les résultats des bilans de matière si on utilise l'extraction pour rompre les azéotropes (figure IV-14, tableau IV-9). En comparant la transestérification et l'hydrolyse sur la base d'un procédé classique on comprend bien pourquoi les usines ont choisi l'hydrolyse.

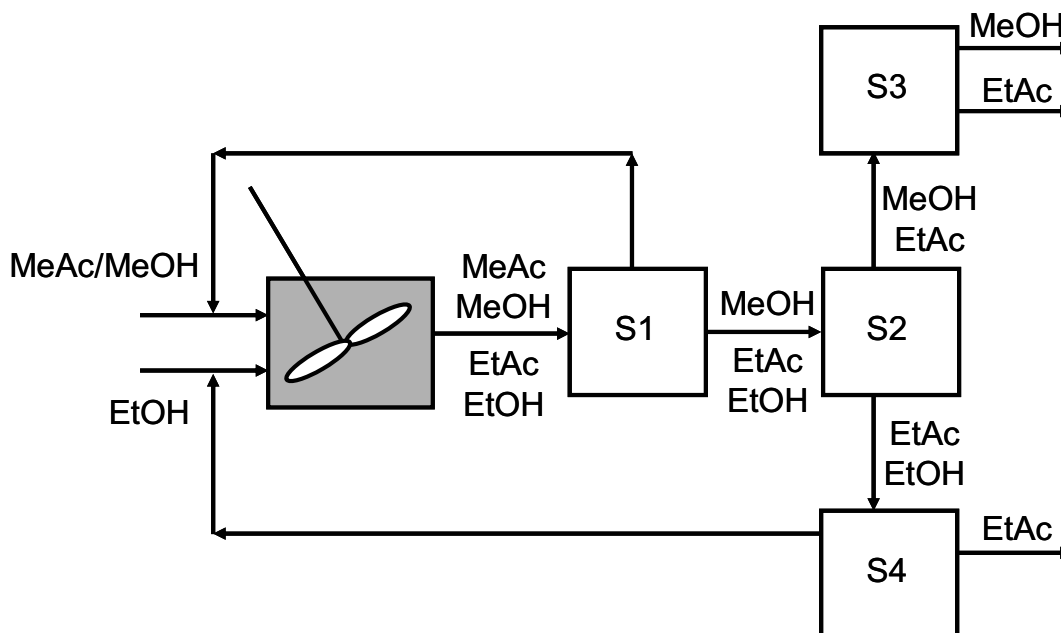


Figure IV-13 : Séparations qui suivent la transestérification en réacteur agité

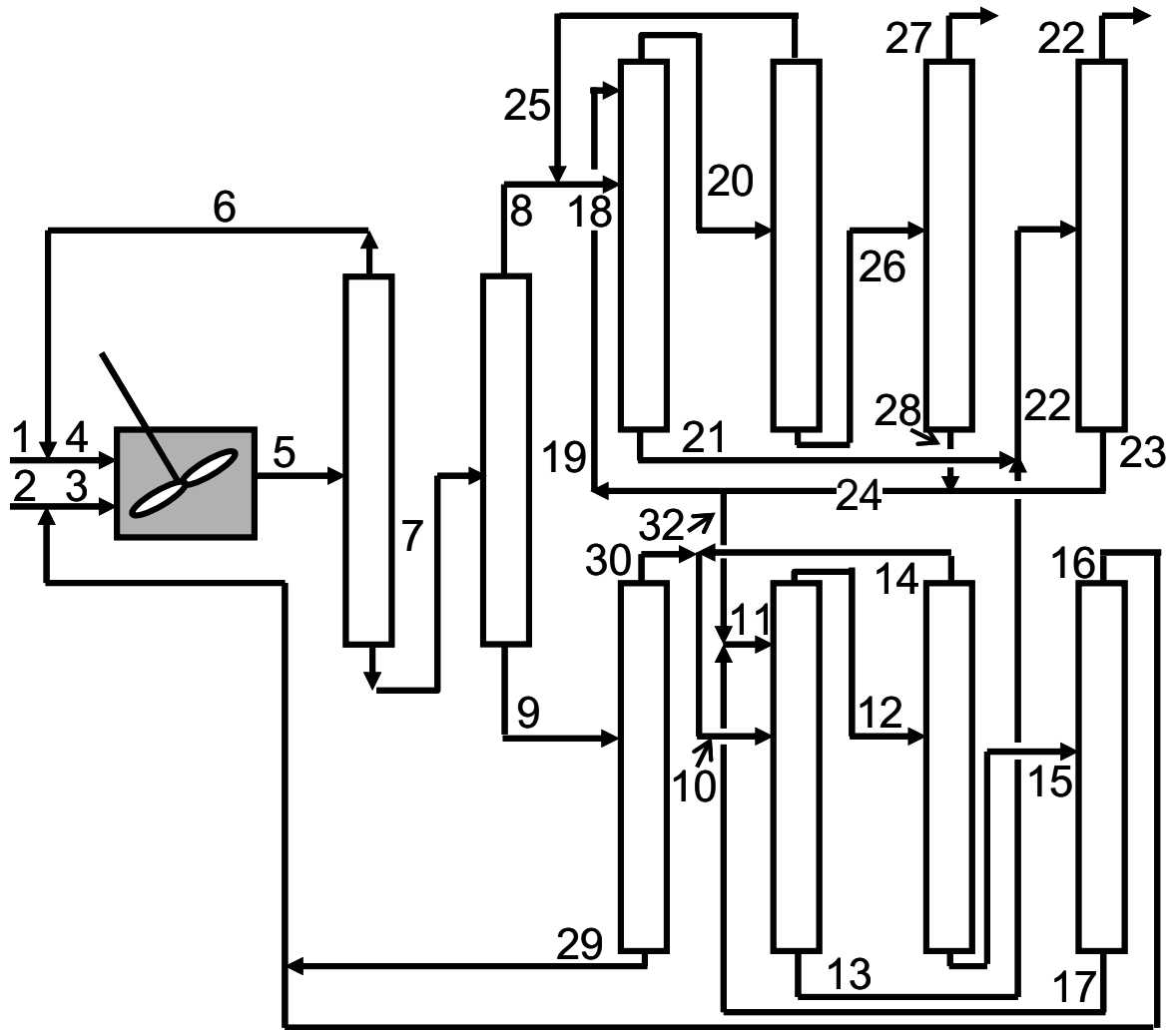


Figure IV-14 : Transestérification en réacteur agité suivie de train de colonnes de distillation extractive

Tableau IV-9 : Bilans de matière de la transesterification en réacteur agité suivie de train de colonnes de distillation extractive

courant	1	2	3	4	5	6	7	8
MeAc	0,660	0,000	0,000	0,660	0,266	0,660	0,000	0,000
MeOH	0,340	0,000	0,000	0,340	0,337	0,340	0,335	0,710
EtAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,132	0,000	0,221	0,290
EtOH	0,000	1,000	1,000	0,000	0,266	0,000	0,446	0,000
BuAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(kmol/h)	<i>152</i>	<i>100</i>	<i>301</i>	<i>456</i>	<i>758</i>	<i>305</i>	<i>453</i>	<i>213</i>
courant	9	10	11	12	13	14	15	16
MeAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MeOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EtAc	0,159	0,540	0,000	0,488	0,100	0,540	0,000	0,000
EtOH	0,841	0,460	0,000	0,451	0,000	0,460	0,370	1,000
BuAc	0,000	0,000	1,000	0,061	0,900	0,000	0,630	0,000
(kmol/h)	<i>239</i>	<i>890</i>	<i>398</i>	<i>907</i>	<i>381</i>	<i>819</i>	<i>88</i>	<i>32</i>
courant	17	18	19	20	21	22	23	24
MeAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MeOH	0,000	0,710	0,000	0,735	0,000	0,000	0,000	0,000
EtAc	0,000	0,290	0,000	0,186	0,100	1,000	0,000	0,000
EtOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BuAc	1,000	0,000	1,000	0,079	0,900	0,000	1,000	1,000
(kmol/h)	<i>55</i>	<i>563</i>	<i>600</i>	<i>544</i>	<i>619</i>	<i>100</i>	<i>900</i>	<i>943</i>
courant	25	26	27	28	29	30	31	32
MeAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MeOH	0,710	0,780	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EtAc	0,290	0,000	0,000	0,000	0,000	0,540	0,000	0,000
EtOH	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,460	1,000	0,000
BuAc	0,000	0,220	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000
(kmol/h)	<i>350</i>	<i>194</i>	<i>152</i>	<i>43</i>	<i>169</i>	<i>71</i>	<i>201</i>	<i>343</i>

IV.3. PROCÉDÉS INCLUANT UNE DISTILLATION RÉACTIVE

IV.3.1. Hydrolyse dans une colonne de distillation réactive

L'hydrolyse dans une colonne de distillation réactive permet d'améliorer le procédé classique (Popken et al, 2001). Le réseau de courbes de résidu réactives présente une seule région qui contient toutes les courbes qui partent du nœud instable (azéotrope MeOH/MeAc) et convergent vers le nœud stable (acide acétique) (figure IV-15). Il y a une courbe de résidu qui suit l'arête MeOH-Eau puis H₂O-AcAc. Mais comme sur les arêtes il n'y a pas de réaction, seulement séparation de constituants binaires lesquels ne réagissent pas, il ne semble pas très faisable dans une colonne industrielle. En pratique d'autres stratégies sont retenues comme par exemple utiliser une colonne avec une double alimentation, et un grand excès d'eau et reflux total (Fuchigami, 1990) qui permet de consommer tout l'acétate de méthyle et d'obtenir un mélange des autres constituants en pied de colonne. Dans ce cas, on a besoin de moins colonnes de distillation par rapport au procédé avec un réacteur agité (figure IV-16).

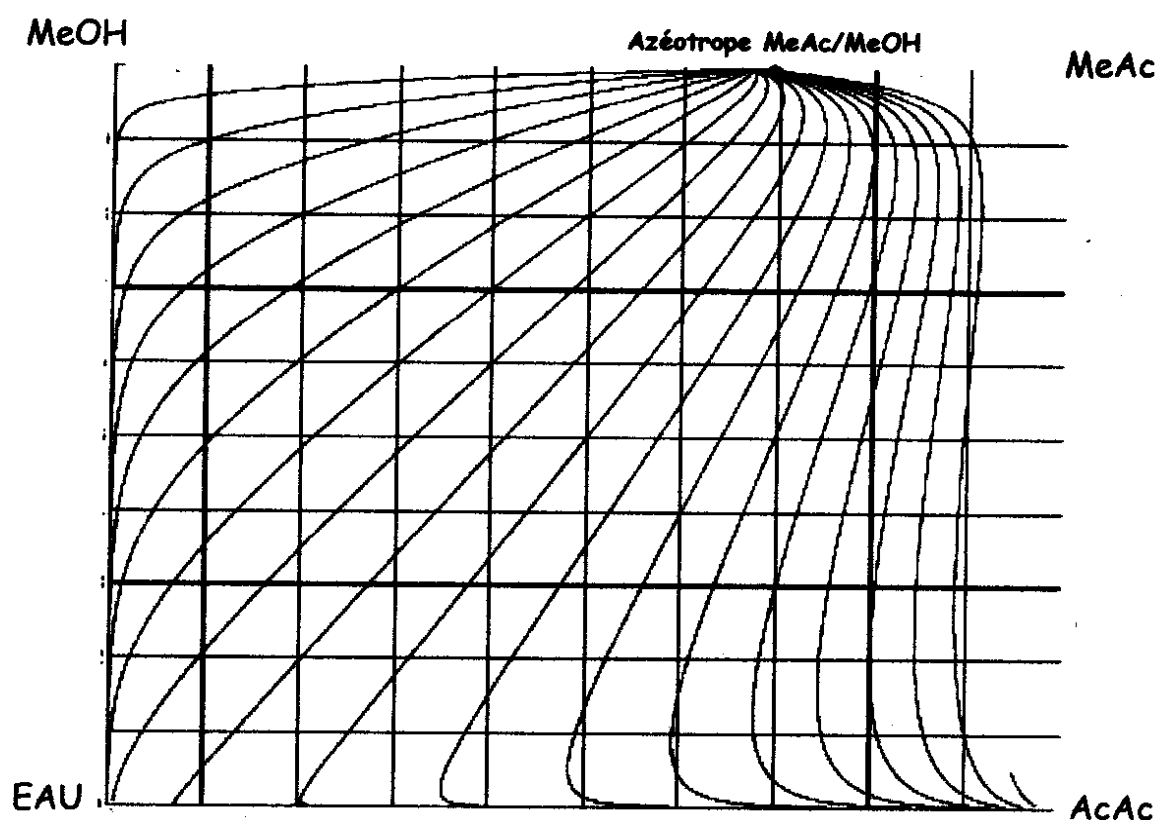


Figure IV-15 : Réseau de courbes de résidu réactives par l'hydrolyse du MeAc

(Thery, 2002)

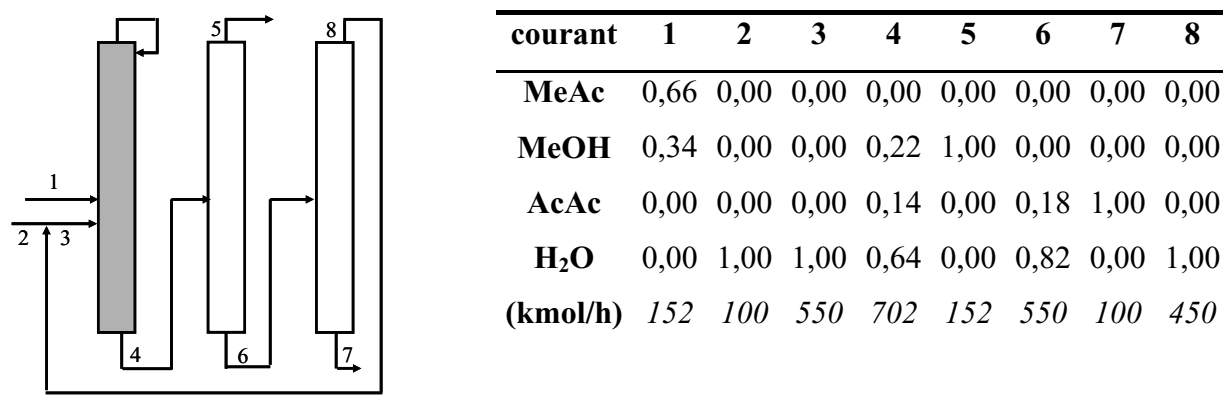


Figure IV-16 : Hydrolyse proposé par Fuchigami et al. (1990)

IV.3.2. Transestérification dans colonne de distillation réactive

IV.3.2.1. Réseau de courbes de résidu réactif

Le réseau de courbes de résidu pour le système réactif (acétate de méthyle, méthanol, éthanol et acétate de méthyle) peut être représenté en compositions réactives sur un diagramme carré. Le réseau est divisé en deux régions par une frontière de distillation qui relie les azéotropes entre les alcools et les acétates (méthanol/acétate de méthyle et éthanol/acétate d'éthyle) (figure IV-17). Les points singuliers correspondent aux constituants purs et aux azéotropes alcool/acétate. Le nœud instable pour tout le système est l'azéotrope méthanol/acétate de méthyle. Les nœuds stables pour chaque région sont l'acétate d'éthyle pur et l'éthanol. Les autres points singuliers qui restent sont des points de selle : acétate de méthyle, azéotrope acétate d'éthyle/éthanol et méthanol. Il faut se rappeler que la fonction de chaque point singulier est dépendante des autres constituants présents dans le système. Par exemple, si on prend seulement en considération l'arête du mélange binaire (méthanol et l'acétate de méthyle), l'azéotrope reste le nœud instable, mais le méthanol et l'acétate de méthyle ne sont plus des points de selle, parce que il n'y a plus d'autres constituants, et ils deviennent alors des nœuds stables.

La frontière de distillation, qui coupe le réseau en deux régions, est très sensible à la pression. Quand la pression augmente, la frontière de distillation se déplace vers l'arête EtOH-MeOH, et quand la pression diminue elle se déplace vers l'arête EtAc-MeAc. Si on utilise un autre alcool plus lourd à la place de l'EtOH, la composition de l'azéotrope alcool acétate correspondant est plus riche en éthanol. Quand l'alcool est plus lourd, le déplacement de l'azeotrop et de la frontière de distillation est plus grand.

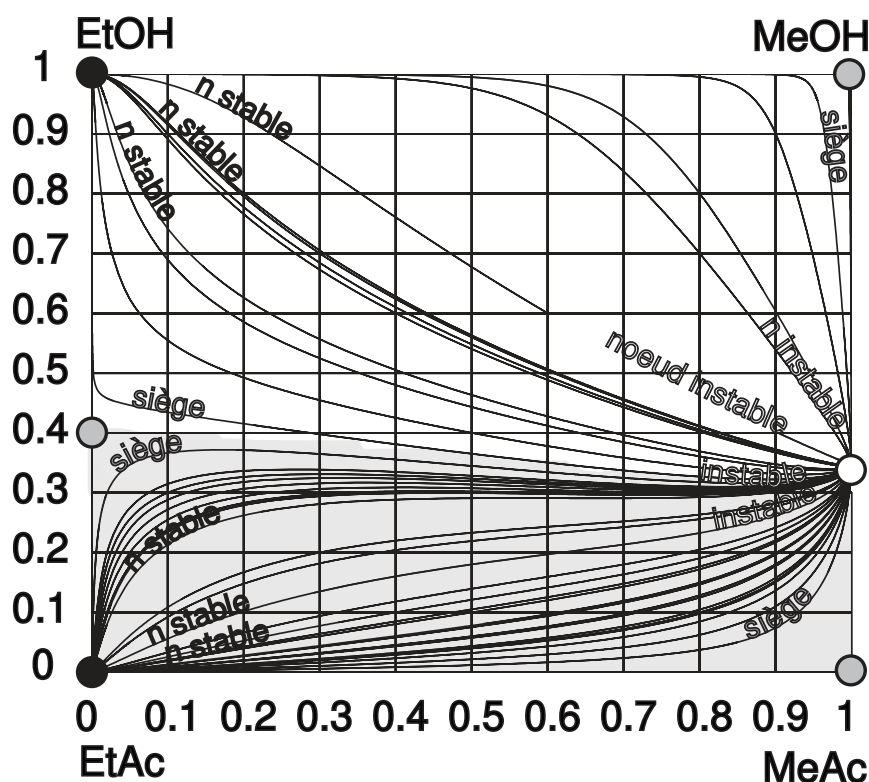


Figure IV-17 : Réseau de courbes de résidu réactives pour le système : éthanol (EtOH), méthanol (MeOH), acétate de méthyle (MeAc) et acétate d'éthyle (EtAc)

IV.3.2.2. Analyse de faisabilité de la transestérification par distillation réactive

Si on utilise une colonne de distillation réactive à la place d'un réacteur agité et d'un train de colonnes extractives pour la transestérification de l'acétate de méthyle, le procédé devient plus simple. Quand on alimente en éthanol pur et en acétate de méthyle pur dans la colonne (réactifs), on obtient l'acétate d'éthyle pur (produit) en pied de colonne et l'azéotrope méthanol/acétate de méthyle en tête de colonne. L'azéotrope MeOH/MeAc peut être rompu par une des stratégies décrites au début du chapitre. Un procédé original qui combine la distillation réactive et un système de changement de pression est proposé. Pour la distillation extractive ce couplage n'est pas possible parce que le grand débit d'agent extracteur diluerait les réactifs. On n'entre pas dans le détail des systèmes de distillation réactive avec rupture de l'azéotrope en série parce que ils conduisent à des procédés plus complexes et ils ne présentent pas de réel intérêt. A titre d'illustration, on montre le schéma de procédé de la distillation réactive avec la distillation extractive en série (figure IV-18 et IV-19 ; tableau IV-10), ce procédé était préconisé pour la transestérification de l'acétate de méthyle par España (1995) et Jimenez et al. (2001).

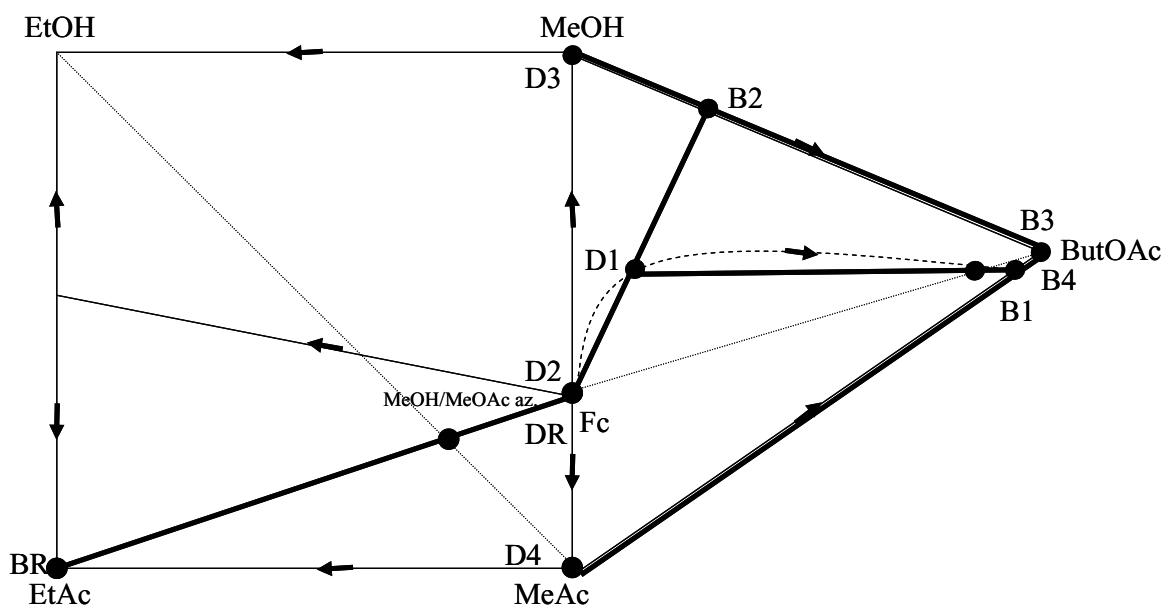


Figure IV-18 : Bilans de matière pour la transestérification par distillation réactive précédée d'une distillation extractive pour rompre l'azéotrope

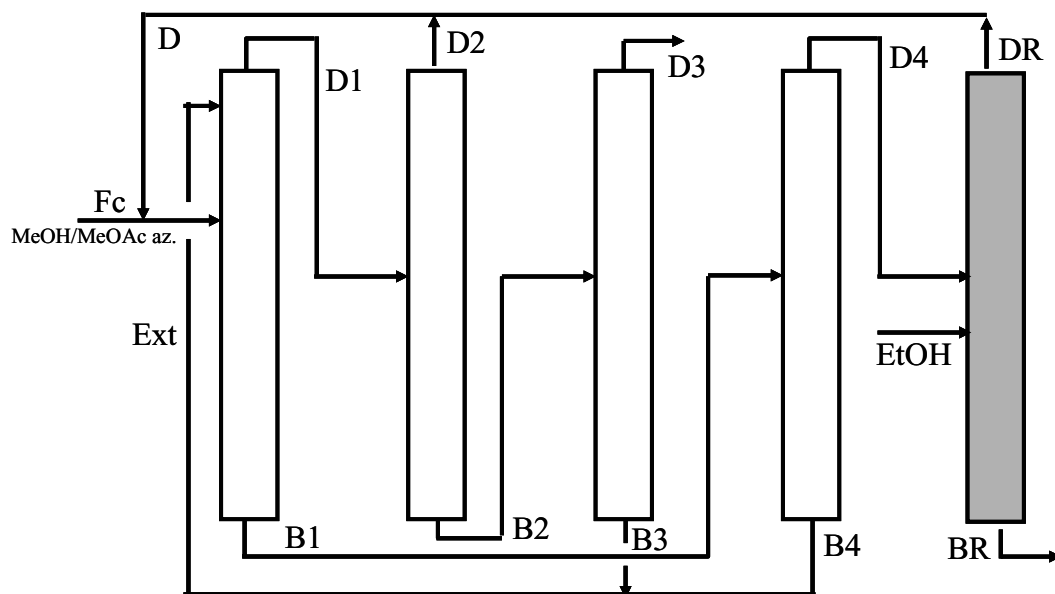


Figure IV-19 : Transestérification par distillation réactive précédée d'une distillation extractive pour rompre l'azéotrope

Tableau IV-10 : Bilans pour la transestérification par distillation réactive avec entraîneur

Courant	Fc	F1	D1	B2	B3	B4	D2	D3
MeAc	0,66	0,66	0,35	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00
MeOH	0,34	0,34	0,50	0,68	0,00	0,00	0,34	1,00
EtAc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EtOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BuAc	0,00	0,00	0,15	0,32	1,00	1,00	0,00	0,00
(kmol/h)	152	697	475	223	72	6568	251	152

Courant	D4	Ext	B1	EtOH	DR	D	BR
MeAc	1,00	0,00	0,04	0,00	0,66	0,66	0,00
MeOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,34	0,00
EtAc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
EtOH	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
BuAc	0,00	1,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00
(kmol/h)	294	6640	6863	100	294	545	100

IV.3.2.3. Distillation azéotropique hétérogène réactive pour la transestérification

La distillation azéotropique hétérogène introduit un constituant supplémentaire de basse température d'ébullition, appelé entraîneur, qui forme un azéotrope hétérogène et qui devient le nœud instable du réseau (figure IV-20 et IV-21 ; tableau IV-11). La démixtion de phases de l'azéotrope hétérogène collecté au décanteur nous permet de croiser la frontière de distillation. Il y doit avoir une courbe de résidu de l'azéotrope hétérogène (distillat) vers l'acétate d'éthyle (produit au pied). Cette condition nous indique la faisabilité par l'existence d'un profil de concentrations du distillat au pied ; la courbe de résidu se correspond avec un profil de colonne à débit de reflux infini. La colonne réactive sépare l'acétate d'éthyle pur récupéré en pied de la colonne et l'azéotrope hétérogène en tête qui est décanté. La phase riche en entraîneur constitue le reflux de la colonne réactive. La phase riche en méthanol (produit) est alimentée dans un stripper latéral. Le stripper latéral récupère l'entraîneur en tête et le méthanol pur est obtenu en pied. Les degrés de liberté sont de deux, e.g. BR et DS.

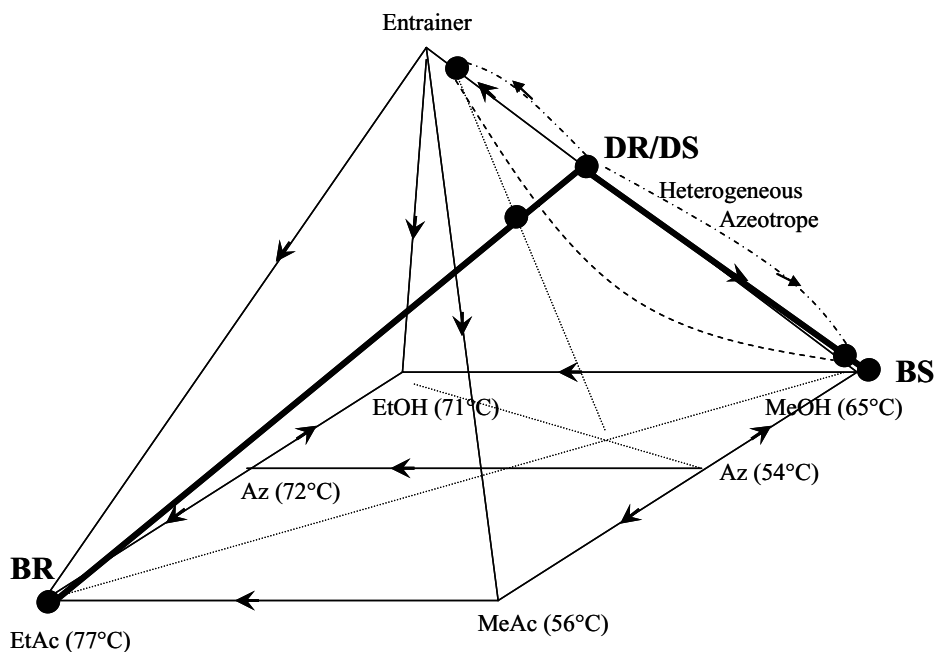


Figure IV-20 : Bilans de matière pour la distillation azéotropique hétérogène réactive par transestérification

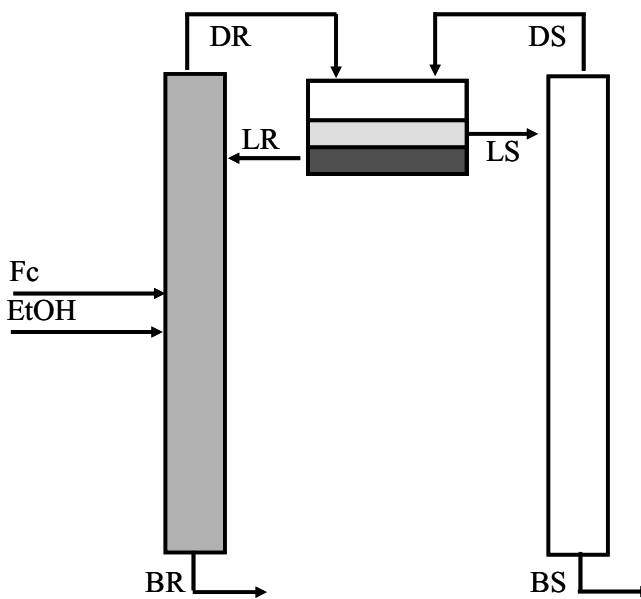


Figure IV-21 : Distillation azéotropique hétérogène réactive par transestérification

Tableau IV-11 : Bilans pour la transestérification par distillation azéotrope hétérogène réactive

Courant	Fc	EtOH	BR	DR	LR	DS	LS	BS
MeAc	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MeOH	0,34	0,00	0,00	0,36	0,02	0,36	0,80	1,00
EtAc	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EtOH	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pent	0,00	0,00	0,00	0,64	0,98	0,64	0,20	0,00
(kmol/h)	<i>152</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>1338</i>	<i>1186</i>	<i>756</i>	<i>907</i>	<i>152</i>

IV.3.2.4. Distillation par changement de pression réactive pour la transestérification

Si on place la réaction d'hydrolyse ou de transestérification avec un alcool dans la colonne sous pression d'un procédé avec changement de pression, le nœud instable de tout le réseau est toujours l'azéotrope méthanol/acétate de méthyle (figure IV-22). Si on utilise l'analyse infini/infini sur le procédé de distillation réactive couplé avec le procédé de changement de pression pour la transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol ou son hydrolyse avec l'eau, on obtient les mêmes types de résultats. On montre seulement que la transestérification avec l'éthanol est plus profitable (figure IV-23 et tableau IV-12).

On collecte l'acétate d'éthyle pur en pied de la première colonne réactive sous pression et l'azéotrope MeOH/MeAc au distillat. La différence de concentration de méthanol dans l'azéotrope à haute pression et à pression atmosphérique est collectée en pied de la deuxième colonne et l'azéotrope à la composition qui correspond à la pression atmosphérique au distillat. Grâce à la grande sensibilité de la composition de l'azéotrope MeOH/MeAc au changement de pression, ce procédé est plus performant que les précédents. Le procédé a deux degrés de liberté, e.g. B1 et D2.

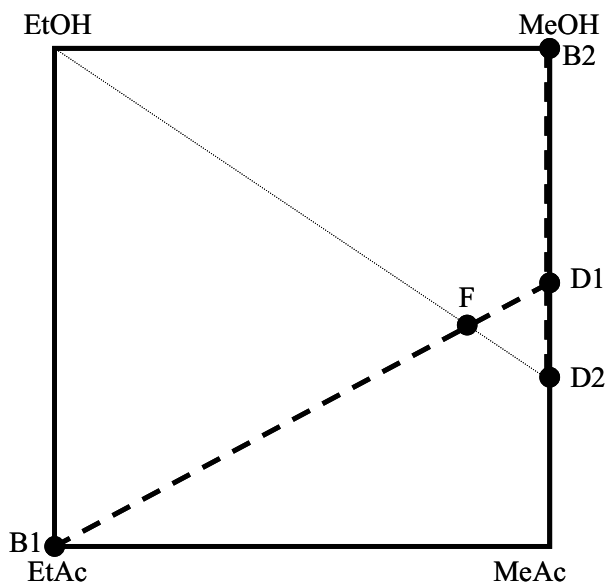


Figure IV-22 : Bilans de matière pour la transestérification par distillation réactive couplée avec un système de changement de pression

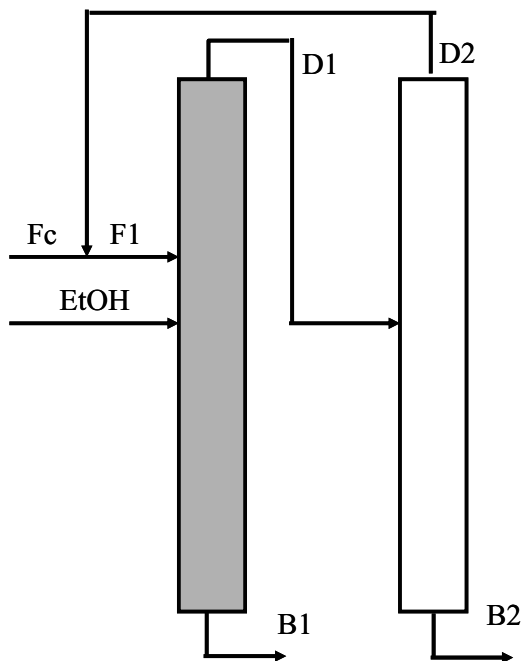


Figure IV-23 : Transestérification par distillation réactive couplée avec un système de changement de pression

Tableau IV-12 : Bilans pour la transestérification par distillation réactive couplée avec un système de changement de pression

Courant	Fc	F1	D1	D2	B1	B2	EtOH
MeAc	0,66	0,66	0,45	0,66	0,00	0,00	0,00
MeOH	0,34	0,34	0,55	0,34	0,00	1,00	0,00
EtAc	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
EtOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
(kmol/h)	152	488	488	336	100	152	100

IV.3.2.5. Distillation réactive et pervaporation pour la transestérification

La combinaison de distillation réactive et de la pervaporation (figure IV-24 et tableau IV-13) est un procédé qui atteint des performances similaires au couplage de distillation réactive avec un procédé de changement de pression. L'apparition de membranes de plus en plus performantes fait que ce procédé devient industriellement attractif. Les données pour les calculs proviennent de la littérature (Steinigeweg et Gmehling, 2004). La distillation par changement de pression est un procédé qui produit des alternatives compétitives avec les nouvelles techniques de séparation (Jakslund, 1997).

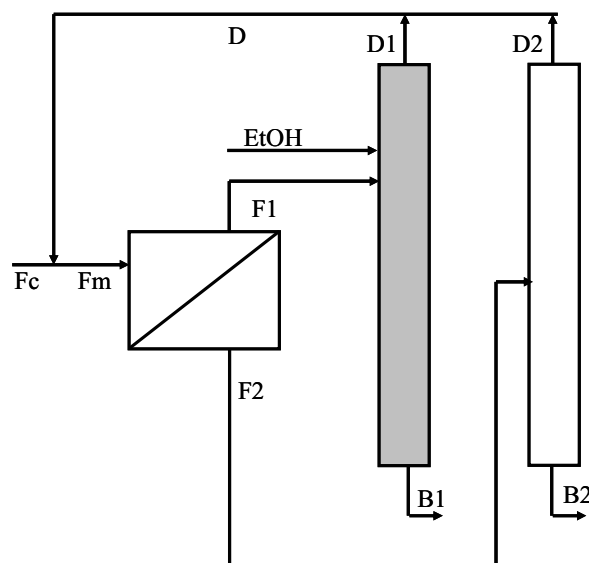


Figure IV-24 : Transestérification par distillation réactive couplée avec une pervaporation

Tableau IV-13 : Bilans pour la transestérification par distillation réactive couple avec une pervaporation

Stream	Fc	Fm	F1	EtOH	D1	B1	F2	D2	B2	D
MeAc	0,660	0,660	0,795	0,000	0,660	0,000	0,265	0,660	0,000	0,660
MeOH	0,340	0,340	0,205	0,000	0,340	0,000	0,735	0,340	1,000	0,340
EtAc	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EtOH	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(kmol/h)	152	993	740	100	740	100	253	101	152	841

IV.4. ÉVALUATION DES ALTERNATIVES

Une base de calcul de 152 kmol/h d'alimentation d'azéotrope MeOH/MeAc est utilisée dans tous les bilans de matière des variantes présentées ci-dessus (tableau IV-14). A partir de ce débit on peut collecter jusqu'à 100 kmol/h de produit (MeAc, AcAc ou EtAc). La consommation énergétique de chaque alternative est considérée comme étant proportionnelle à l'énergie pour condenser les courants de distillat (Ulrich, 2002). Plus de 95% du flux d'énergie qu'on apporte au bouilleur d'une colonne de distillation est enlevé au condenseur (Mix et al, 1978). On supposera donc que les flux de chaleur apportés et enlevés sont les mêmes. Pour comparer l'impact sur l'environnement de l'énergie consommée par chaque alternative et les débits de produits qu'on obtient, on considère que les besoins énergétiques de chaque alternative sont satisfaits en brûlant une partie du résidu alimenté. Brûler une partie de l'alimentation n'est pas une bonne pratique industrielle, mais simplifie la comparaison et les calculs des émissions de dioxyde de carbone. La chaleur de combustion est prise totalement par les bouilleurs. Chaque kmole d'azéotrope brûlée produit 1,298 MJ (CRC Handbook – Lide, 1993) et 2,32 kmol de dioxyde de carbone. Cette simplification surestime la chaleur fournie par la combustion au rebouilleur et le fait de prendre en compte uniquement la chaleur de condensation du distillat sous-estime les besoins énergétiques. Ces simplifications sont appropriées au niveau de précision nécessaire dans l'étape d'analyse.

Le mélange MeOH/MeAc, résidu produit par l'industrie de l'alcool polyvinylique, est un combustible qui peut être brûlé, on obtient alors une émission de CO₂ de 353,6 kmol/h. Mais le

méthanol contenu dans ce résidu peut être récupéré par une rupture de l'azéotrope et réutilisé pour synthétiser plus d'alcool polyvinylique. La quantité azéotrope de méthanol est basse en comparaison de l'acétate de méthyle, mais la proportion peut augmenter d'environ 250 % utilisant une réaction d'hydrolyse ou transestérification. Les performances des différentes méthodes pour rompre l'azéotrope sont similaires, la distillation extractive est celle qui utilise le plus de colonnes et sa consommation énergétique est légèrement supérieure, mais elle est la plus simple à mettre en pratique.

L'hydrolyse avec l'eau produit l'acide acétique, sous produit de faible valeur commerciale, et la transestérification avec l'éthanol produit l'acétate d'éthyle, sous produit avec valeur commerciale plus forte. L'éthanol peut être obtenu à partir de ressources renouvelables de l'agriculture (Koutinas et al, 2004). Le mélange obtenu par la transestérification est plus complexe, en termes d'azéotropes présents, que celui obtenu par l'hydrolyse. Pour un procédé classique constitué d'un réacteur suivi d'un train de colonnes, l'hydrolyse est clairement plus avantageuse que la transestérification : 124,7 par rapport à 94,0 kmol/h de MeOH.

La distillation réactive permet de réaliser de façon plus performante les réactions, sans être limité par la constante d'équilibre de la réaction et les azéotropes. Les consommations énergétiques du procédé proposé par Fuchigami (1990) sont du même ordre des bonnes alternatives pour la transestérification, néanmoins l'acétate d'éthyle a plus de valeur commerciale que l'acide acétique.

La distillation azéotropique hétérogène est une technique qui est compétitive avec les autres, mais couplée à la transestérification elle est la pire, d'un point de vue énergétique. La transestérification avec la distillation extractive a plus de colonnes mais moins de consommation énergétique. Clairement le procédé de distillation réactive couplé avec changement de pression ou avec pervaporation sont les plus performants : faible consommation énergétique, sans addition d'autres constituants et en utilisant seulement deux colonnes de distillation.

Finalement, aux vues des résultats obtenus et des procédés proposés, si on compare le procédé avec changement de pression à la pervaporation, le plus recommandable est la transestérification couplée avec le changement de pression. En effet c'est une méthode plus connue et facile à maîtriser que la pervaporation et, en plus, il y a moins d'investissement et de maintenance : la membrane.

Bien que les calculs soient très simplifiés, ils suffisent pour prendre en compte des procédés faisables, les comparer, les classer et proposer les meilleurs procédés et configurations pour la revalorisation du résidu. Au fur et à mesure que l'on avance dans le design et que l'on utilise des modèles plus rigoureux, plus il est difficile de faire des changements qui améliorent fortement

les performances du procédé. Pour la transestérification de l'acétate de méthyle, un excellent design optimal d'un procédé de distillation réactive plus un train de colonnes pour rompre l'azéotrope avec le meilleur agent extracteur possible serait moins performant qu'un design moyen qui utilise un procédé de changement de pression couplé avec la distillation réactive. On gagne du temps quand on fait une bonne analyse, parce que si on a pris une alternative moins performante, on gâche les efforts vainement. Les entreprises ont méprisé la transestérification avec l'éthanol en la considérant trop compliquée sans une analyse préalable extensive.

Tableau IV-14 : Comparaison des procédés pour la revalorisation de l'acétate de méthyle résiduel

		(kmol/h)	MeOH	EtAc	AcAc	MeAc	CO ₂	EtOH
Rompre azéotrope	Incinération		0	0	0	0	352,6	0
	Extractive		48,6	0	0	94,5	20,6	0
	Extractive 1		48,1	0	0	93,4	24,3	0
	H. azéotrope		50,1	0	0	97,3	10,5	0
	Chang. Pres.		49,6	0	0	96,4	13,7	0
	Perpaporat.		50,2	0	0	97,4	10,4	0
Hydrolyse	0 (réacteur)		124,7	0	82,2	0	62,8	0
	1		116,2	0	76,6	0	82,4	0
	2		108,8	0	71,7	0	99,6	0
	(Fuchigami, 1990)		135,4	0	89,3	0	37,7	0
Distillation réactive	Transestérification		94,0	62,0	0	0	133,9	62,0
	Extractive		122,2	80,5	0	0	68,6	80,5
	Azéotropique		116,3	76,7	0	0	82,3	76,7
	Chang. Pres.		133,5	88,0	0	0	42,3	88,0
	Pervaporat.		133,5	88,0	0	0	42,3	88,0
	C.P.+Perv.		136,6	90,1	0	0	35,0	90,1

MeOH (méthanol, produit recyclable), EtAc (acétate d'éthyle, produit valorisable), AcAc (acide acétique, produit valorisable à bas prix), MeAc (acétate de méthyle, résidue), CO₂ (dioxyde de carbone, émission atmosphérique), EtOH (éthanol, réactif économique)

Conclusions :

L'analyse infini/infini permet de proposer un grand nombre d'alternatives et résoudre les bilans de matière correspondants. L'application de l'analyse infini/infini aux systèmes de distillation azéotropique hétérogène et de distillation extractive n'est pas évidente et plusieurs considérations pour pouvoir les appliquer sont proposées. Les pires alternatives pires sont rejetées dans cette phase initiale d'étude et on peut se centrer au les procédés qui semblent les plus performants. On voit que les procédés deviennent plus performants quand le degré d'intensification est plus grand. En accord avec les résultats, nous allons appliquer notre procédure de choix à la transestérification de l'acétate de méthyle par éthanol. Cette voie de valorisation de l'effluent de l'atelier de PVA a été étudiée par des dizaines de chercheurs sans solutions prometteuses. La plupart des brevets concernent la distillation extractive, mais personne n'a jamais pris en considération un changement de pression pour rompre l'azéotrope. Les avantages de la combinaison de la distillation réactive avec un système de changement de pression sont proposés pour la première fois par Bonet et al (2004). Sans cette étape préalable qui prend en considération la plupart des alternatives et qui était proposée par Michel Meyer, cette thèse se serait sans doute focalisée sur la distillation extractive comme la plupart des études antérieures. Prendre en considération la plupart d'alternatives avant de choisir une est cruciale ; par ce cas d'étude, le procédé de changement de pression avec réaction mal optimisé peut être plus performant que un procédé de distillation extractive parfaitement optimisé.

Chapitre V

Discussion du résultat.
Approfondissement de l'étude du
système choisit :
le changement de pression réactif

CHAPITRE V :

Discussion du résultat

Approfondissement de l'étude du système de changement de pression réactif

INTRODUCTION

Dans cette thèse, on a trouvé une alternative faisable pour le courant résiduel obtenu dans la synthèse du PVA grâce au procédé originel qui combine un système de changement de pression et une réaction. Dans cette section, on évalue et discute ce résultat utilisant la méthode à complexité croissante décrite à la méthodologie.

Dans la section V.1, on prendra comme point de partie les bilans obtenus antérieurement et on bougera les débits des courants choisis comme degrés de liberté pour déterminer leur influence sur les autres courants du procédé (analyse de sensibilité). On bougera un à un les débits pris comme degrés de liberté tandis que les autres degrés de liberté sont fixés à leur valeur de départ. L'outil utilisé pour cet analyse de sensibilité est l'analyse infini/infini, l'influence de chaque degré de liberté sur les autres courants est déterminée sans avoir besoin des paramètres de design des colonnes. On prédit les régions de débits infaisables, valeurs minimaux des débits, multiplicités, discontinuités, difficultés dans le control, conditions d'opération et combinaisons de profils de colonne recommandables, etc. Toutes ces informations sont utiles pour établir une stratégie de design préalable et convenable. L'application de l'analyse infini/infini sur le système de changement de pression couplé avec la distillation réactive était présentée dans une exposition orale au congrès ESCAPE15, laquelle a été sélectionnée pour être publiée :

- Jordi Bonet, Raphaële Thery, Xuan-Mi Meyer, Michel Meyer, Jean-Michel Reneaume, Maria-Isabel Galan and José Costa, *Infinite/Infinite Analysis as a Tool for an Early Oriented Synthesis of a Reactive Pressure Swing Process*, ESCAPE-15: European Symposium on Computer Aided Process Engineering - Barcelona, Spain, May 30th – June 1st, 2005.

- Jordi Bonet, Raphaële Thery, Xuan-Mi Meyer, Michel Meyer, Jean-Michel Reneaume, Maria-Isabel Galan, Jose Costa, *Infinite/Infinite Analysis as a Tool for an Early Oriented Synthesis of a Reactive Pressure Swing Process*, *Computers and Chemical Engineering (European Symposium on Computer-Aided Process Engineering-15) Vol. 20, num.: A, pag. 97-102 (2005)*, Amsterdam (HOLANDA) ISSN: 1570-7946; ISBN : 0-444-51990-4.

La méthode de calcul pour la synthèse qui lie le reflux et le nombre de plateaux est présentée au congrès CHISA 2004 (section V.2) :

- Jordi Bonet, Aureli Calvet, Maria-Isabel Galan, José Costa, Raphaële Thery, Xuan-Mi Meyer, Michel Meyer, Vincent Gerbaud, *Shortcut design of single feed reactive columns: Minimum reflux, optimum reflux and number of plates*, CHISA 2004 – 16th International Congress of Chemical and Process Engineering – 22-26 August 2004, Prague (Czech Republic).

Finalemment, la dernière étape de conception prend en considération toutes les variables du système ensemble et on fait une optimisation du système en transformant toutes les variables en une même quantification (normalement de coût) qui serait minimisé (section V.3). La principale difficulté à vaincre est que l'on doit optimiser tout le système en même temps, parce qu'une optimisation séquentielle peut produire que la minimisation du coût d'une unité peut incrémenter le coût total et alors obliger incrémenter les autres. Une optimisation utilisant beaucoup de simplifications et constants que représentent proportionnalités au coût est utilisé pour déterminer la pression optimal du système de changement de pression et autres paramètres optimaux. La procédure pour minimiser le coût du système de colonnes et chercher la pression optimale a été présentée au Congrès International d'Ingénierie Chimique et c'était sélectionnée par les Forums.

- *Jordi Bonet, Maria-Isabel Galan, Jose Costa, Raphaëlle Thery, Xuan-Mi Meyer, Michel Meyer, Jean-Michel Reneaume, Optimisation de la pression sur un procédé de distillation réactive avec changement de pression basée sur une approche BVM, 7th World Congress of Chemical Engineering (Incorporating the 5th European Congress of Chemical Engineering); SECC·Glasgow·Scotland; 10-14 July 2005*

Concernant la conception aussi, un poster à été présenté au congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP) qui est aussi à publier :

- *Jordi Bonet, Raphaële Thery, Xuan-Mi Meyer, Michel Meyer, Jean-Michel Reneaume, Maria-Isabel Galan and José Costa, Optimisation de la pression sur un procédé de distillation réactive avec changement de pression basée sur une approche BVM et sur la simulation, 10^{ème} Congress de la Société Française de Génie des Procédés ; Toulouse – France (2005).*

- *J Bonet, MI Galan, J Costa, R Thery, X Meyer, M Meyer, JM Reneaume, Optimisation de la pression sur un procédé de distillation réactive avec changement de pression basée sur une approche BVM, Récents Progrès en Génie des Procédés. Vol. 92, num. N6, pag. 1-8 (2005) Paris (France), ISBN: 2-910239-66-7.*

V.1. L'ANALYSE INFINI/INFINI DU SYSTÈME PROPOSÉ

V.1.1. Analyse de sensibilité des débits et puretés des constituants

V.1.2. Simulation sur la base d'un modèle MESH

V.1.3. Implications sur le contrôle

V.2. SYNTHÈSE DU SYSTÈME PROPOSÉ

V.3. CONCEPTION DU SYSTÈME PROPOSÉ

V.1. L'ANALYSE INFINI/INFINI DU SYSTÈME PROPOSÉ

V.1.1. Analyse de sensibilité des débits et puretés des constituants

Le réseau de courbes de résidu réactives est utilisé pour effectuer cette analyse. Ce procédé contient un mélange quaternaire avec quatre azéotropes. Le procédé traditionnel constitué d'un réacteur suivi d'un train de colonnes pour recycler les réactifs devient une alternative très chère et complexe. En utilisant une colonne de distillation réactive dans un système de changement de pression, une conversion totale des réactifs est en théorie atteignable et le recyclage peut être évité. Un avantage du procédé proposé est que deux des quatre azéotropes sont enlevés par la réaction (MeOH/EtAc et EtOH/MeAc) et les deux azéotropes qui restent (MeOH/MeAc et EtOH/EtAc) forment une frontière de distillation qui est surpassée par le changement de pression. Alors le système de changement de pression permet de résoudre azéotropes réactifs et non réactifs au même temps quand ces sont assez sensibles à la pression. Le point de partie utilisé serait l'obtenu dans le chapitre IV (figure V-1).

La diagonal EtAc-MeOH correspond au bilan de matière global du procédé (figure V-2), notée D_{BM} . L'alimentation globale est obtenue par le mélange du courant azéotropique (MeOH/MeAc) avec l'éthanol (EtOH). Les points de mélange de réactifs doivent être sur la ligne droite qui va de l'EtOH jusqu'à l'azéotrope (MeOH/MeAc), notée D_{alim} . Le mélange de réactifs satisfaisant le bilan global est donc localisé à l'intersection de D_{alim} et D_{BM} . Le débit d'éthanol est calculé par la règle du bras de levier en fonction du débit de mélange azéotropique alimenté. Le bilan de matière pour la première colonne, représenté par la droite D_{BM1} , va de l'acétate d'éthyle pur (pied B1) à l'azéotrope à huit atmosphères (distillat D1). Le bilan de matière pour la deuxième colonne, représenté par la droite D_{BM2} , va du méthanol pur (pied B2) à l'azéotrope à une atmosphère (distillat D2).

Ce système a deux degrés de liberté, e.g. B1 et D2. Les résultats obtenus par l'analyse infini/infini quand le débit du distillat de la deuxième colonne (D2) est fixé et que le débit du pied de la première colonne (B1) est choisi comme degré de liberté manipulable sont montrés à la figure V-3 et inversement V-4.

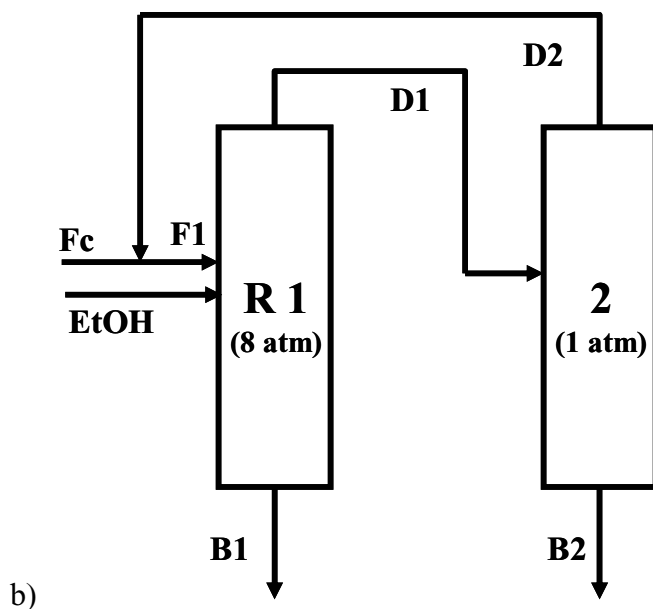
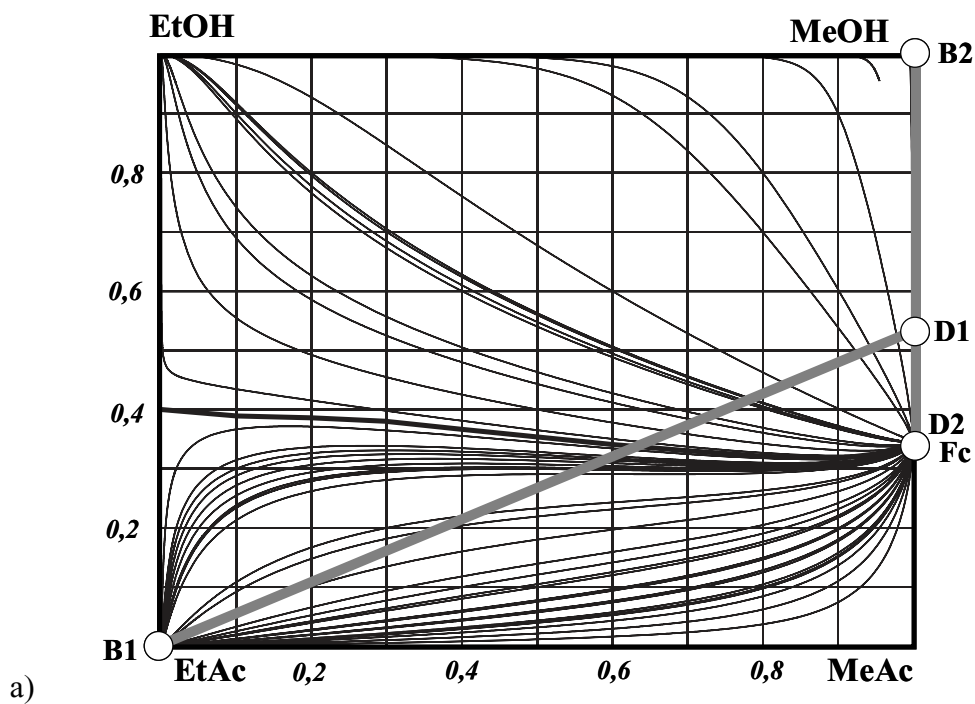


Figure V-1 : Système de changement de pression réactive : a) réseau de courbes de résidus réactifs et b) ébauche du procédé

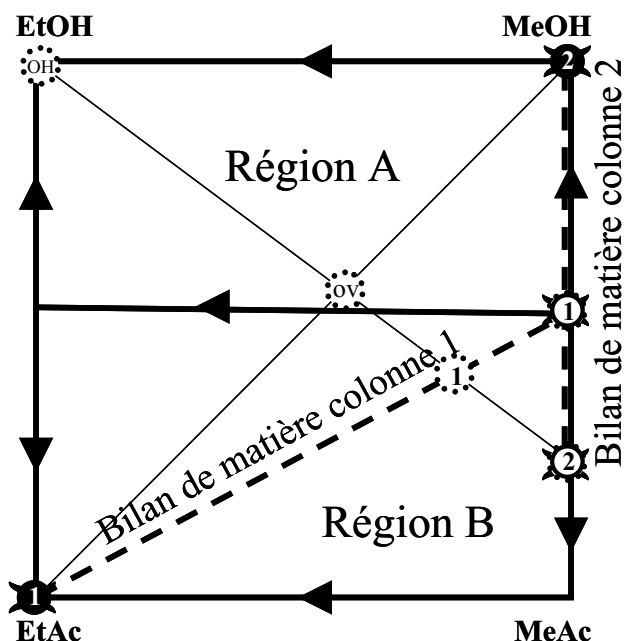


Figure V-2 : Bilans de matière pour le système de changement de pression

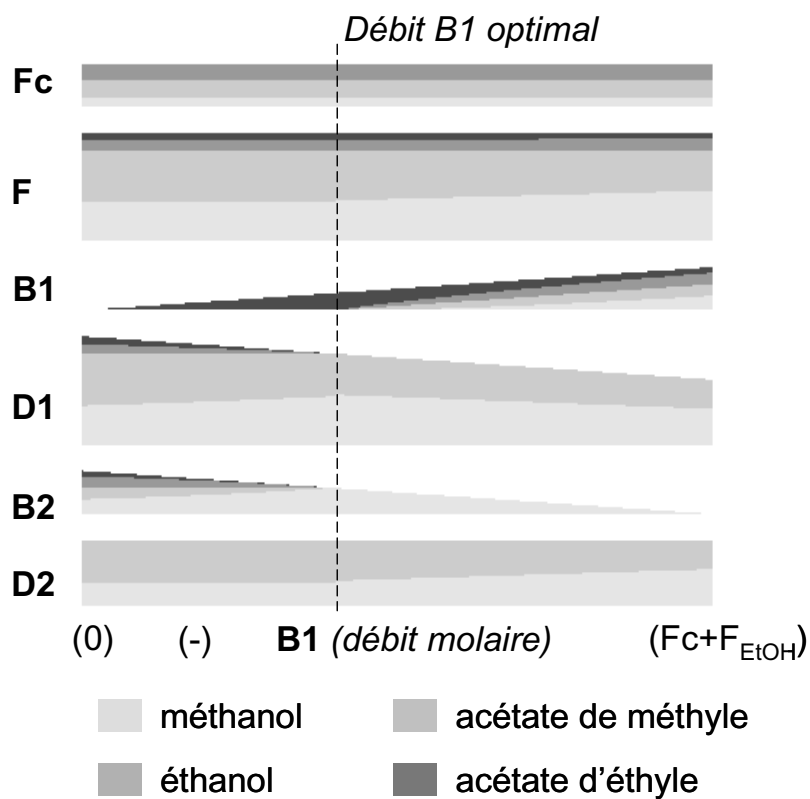


Figure V-3 : Analyse infini/infini pour le système de changement de pression réactive
(débit D2 fixé)

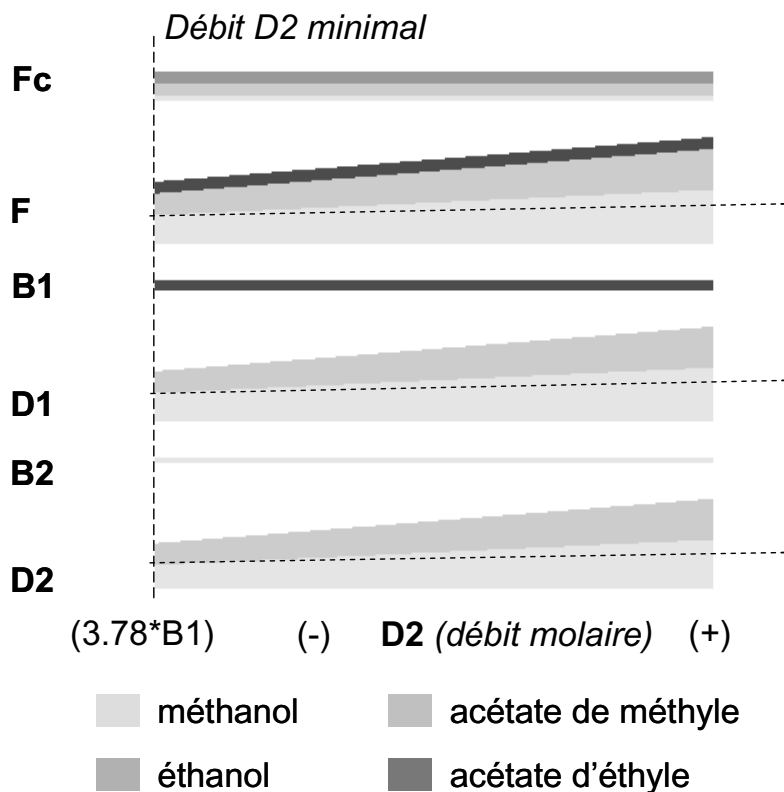


Figure V-4 : Analyse infini/infini pour le système de changement de pression réactive (débit B1 fixé)

Les débits de pied des colonnes sont reliés par le bilan matière global du procédé. Une augmentation du débit de pied de la première colonne (B1) implique une diminution du débit de pied de la deuxième colonne (B2). L'influence de ces débits sur la pureté de ces courants est la suivante :

- une augmentation du débit B1 (profils II-I) diminue la pureté de l'acétate d'éthyle tandis que le méthanol est collecté pur en B2
- une diminution du débit B1 (profils I-II) produit l'effet contraire (pure acétate d'éthyle et impure méthanol).

Quand le débit B1 augmente, la composition de D2 est enrichie en méthanol pour maintenir le débit D2 constant. La composition D2 bouge jusqu'à la composition fixe D1 en accord le bilan sur la deuxième colonne. Quand le débit de B1 diminue, la composition du distillat de la première colonne (D1) bouge jusqu'à la composition de l'alimentation de la première colonne qui reste fixé. La composition de D2 reste elle aussi fixée.

Les résultats de l'analyse infini/infini sur le procédé réactif avec changement de pression sont semblables aux résultats que on les obtient pour le procédé non réactif avec changement de pression. Comme le système de changement de pression non réactive est techniquement viable et utilisé industriellement, le système réactive semble aussi viable. Les conclusions pour le système non réactif et réactif sont les mêmes.

Il y a un débit optimal (B1) qui maximise la pureté des deux produits. Le distillat (D2) n'a pas d'influence sur la pureté des produits et sa valeur doit être fixée en fonction des critères de performance de façon à minimiser les coûts du procédé. Le débit (D2) atteignable dépend de la pression de travail des deux colonnes. Une différence de pression plus grande entre les colonnes, implique une diminution du débit minimal du courant recyclé (D2), mais les coûts liés à la colonne deviennent plus grands. Quand les pressions des deux colonnes sont fixées, e.g. 8 et 1 atm, la valeur minimale du débit de distillat (D2) est obtenue quand les deux distillats sont à leur composition azéotropique. La valeur minimale du débit de distillat pour cet exemple est 3,78 fois le débit du pied de la première colonne (3,78 B1) avec les produits purs.

Pour un débit plus grand que le débit minimum, la composition des distillats peut changer pendant que tous les autres débits et composition des courants entrants et sortants du système restent constants. Quand on fait une analyse de sensibilité du débit du pied de la première colonne avec un débit de distillat plus grande au minimum, un changement abrupt des compositions des distillats est obtenu quand les pieds de colonne sont produits purs (figure V-5 et V-6). Un rang continu de compositions de distillat est valide (figureV-7).

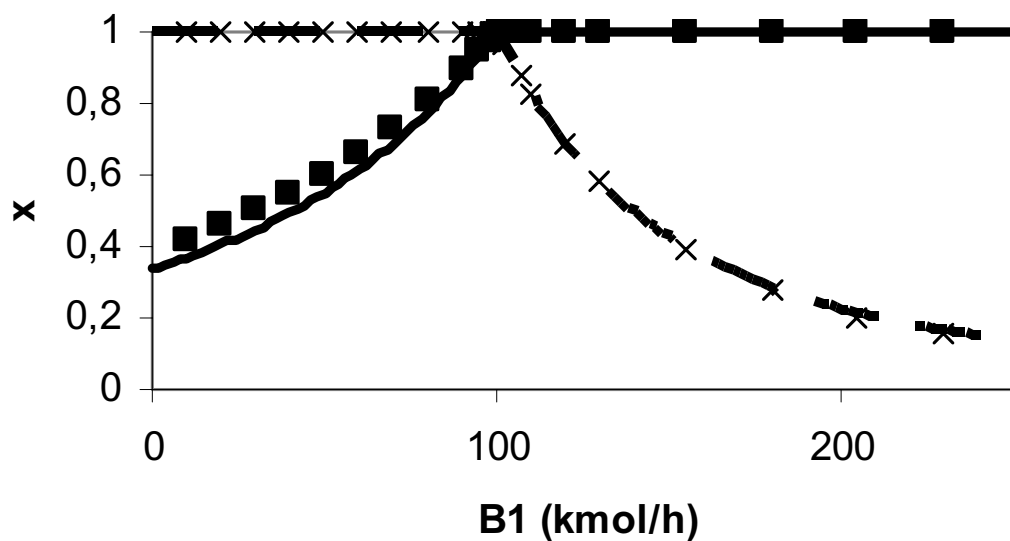


Figure V-5 : Quand le distillat n'est pas à la composition azéotropique (débit D2 fixé). Les lignes correspondent à l'analyse infini/infini et les points à les simulations avec ProSim Plus (carrés : MeOH dans B2 ; croix : EtAc dans B1)

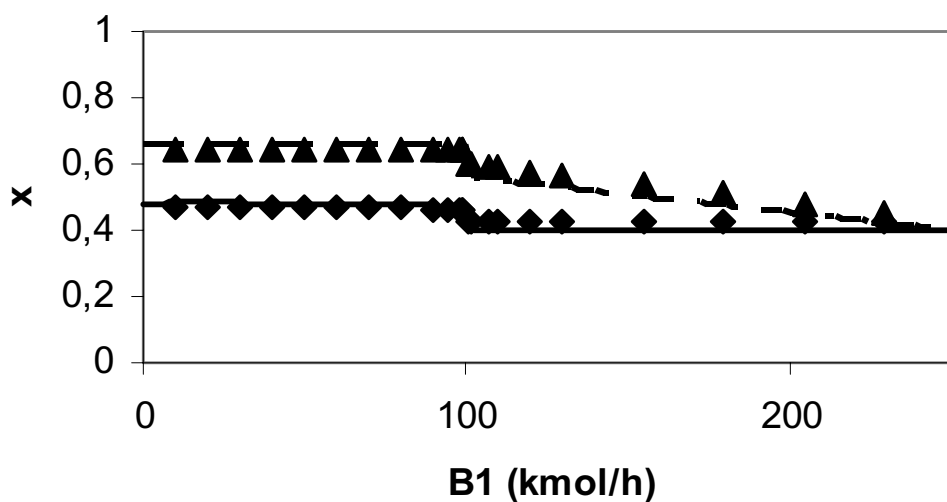


Figure V-6 : Quand le distillat n'est pas à la composition azéotropique (débit D2 fixé). Les lignes correspondent à l'analyse infini/infini et les points à les simulations avec ProSim Plus (triangles : MeAc dans D2 ; losanges : MeAc dans D1)

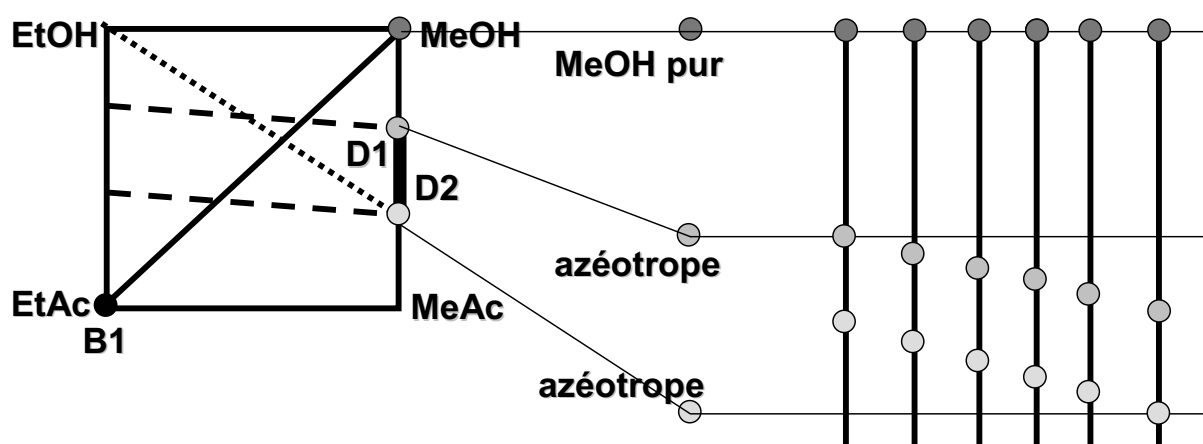


Figure V-7 : Plusieurs compositions qui satisfassent la loi du levier

V.1.2. Simulation sur la base d'un modèle MESH

La résolution du même problème par une simulation rigoureuse en utilisant ProSim Plus confirment le comportement observé par l'analyse infini/infini. Les conditions opératoires de chaque colonne utilisées par la simulation sont les suivantes :

Alimentation au système: température au point de bulle, pressurisé à la même pression que la première colonne (877470 Pa), débit de 252,515 kmol/h, taux stœchiométrique des réactants (MeAc/EtOH) et le MeAc est accompagné de MeOH à la composition azéotropique à pression atmosphérique, ça résulte en les fractions molaires suivantes : 0,2048 de MeOH et 0,3976 de EtOH et MeAc.

Réaction : La version de ProSim utilisée ne permet pas de définir une constante d'équilibre chimique et on utilise deux réactions en sens opposés qui suivent la cinétique d'Arrhenius. L'énergie d'activation pour les deux réactions est de 68800 J/mol ; le facteur preexponentiel pour la réaction directe est de 87150000 et pour l'inverse de 138300000. Pour assurer qu'on atteint l'équilibre chimique de 0,63, on utilise un volume pour chaque étage de 80 m³.

La première colonne : à garnissage avec un condenseur total, totalement réactive, à une pression de 877470 Pa, nombre d'étages égal à 72, plateau d'alimentation égal à 42, taux de reflux molaire égal à 2,41, débit de distillat égal à 529,695 kmol/h (débit obtenu de l'analyse infini/infini à maxime pureté des produits).

La deuxième colonne : à garnissage avec un condenseur total, non réactive, à pression atmosphérique (101325 Pa), nombre d'étages égal à 24, plateau d'alimentation égal à 16, taux de reflux molaire égal à 2, débit de distillat égal à 378,18 kmol/h.

Le simulateur fait converger les colonnes du système séquentiellement et itérativement. Il faut avoir une initialisation par le primer bloque, e.g. la courant de distillat, ses valeurs pour l'initialisation sont pris de l'analyse infini/infini (0,4 MeOH ; 0,6 MeAc ; 350 kmol/h).

Si le nombre d'étages par chaque colonne est établi pour atteindre produits de haute pureté, les débits convergés ne diffèrent pas trop des résultats de l'analyse infini/infini. Le simulateur montre une performance excellente. En effet, il est capable d'atteindre la solution pour débits de distillat (D2) plus grands que le minimum sans introduire aucune initialisation des profils de la colonne. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le problème avait une infinité de solution. Dans la majorité des cas, il converge prochain de l'azéotrope de la première colonne, ou de l'azéotrope de la deuxième colonne. Beaucoup plus rarement il converge vers une solution intermédiaire (figure V-8 et V-9). Le profil de colonne dépend de la pureté du distillat (figure V-10).

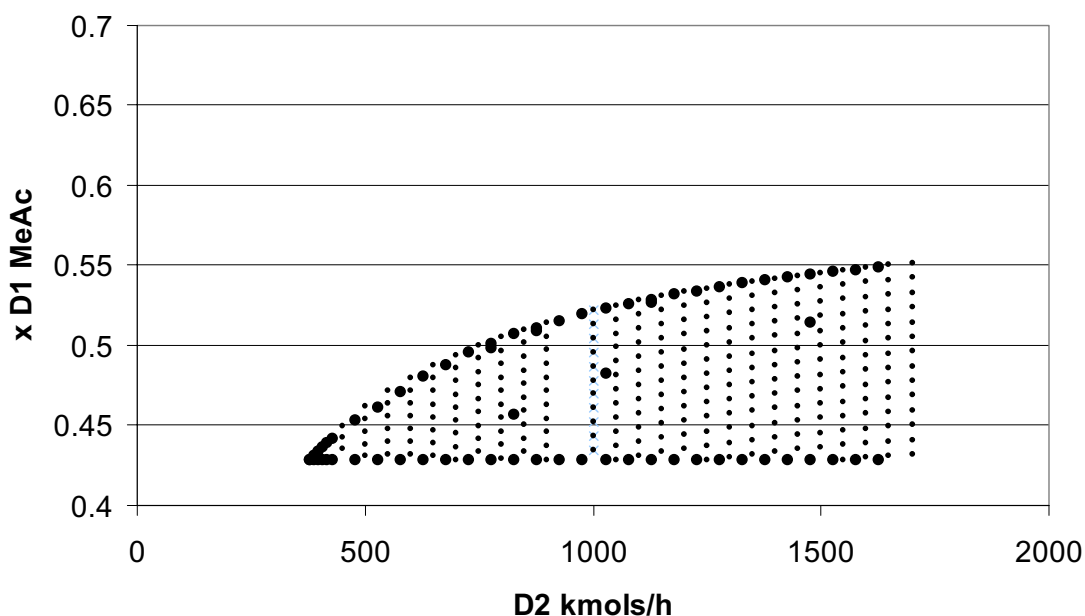


Figure V-8 : Analyse de sensibilité du débit de distillat de la deuxième colonne sur la composition du distillat de la première colonne (points petits, analyse et points grands, simulation)

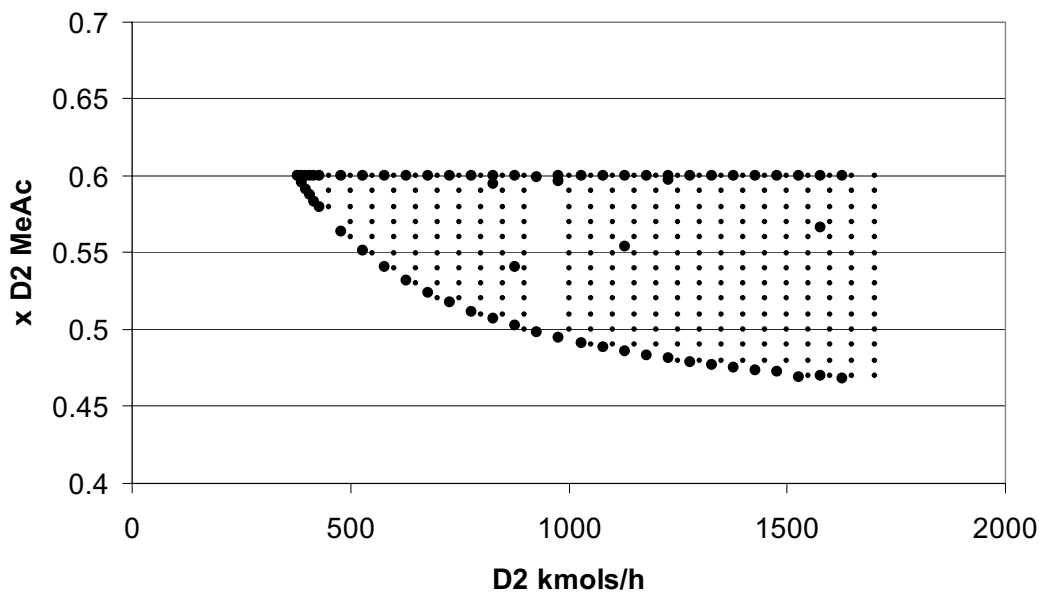


Figure V-9 : Analyse de sensibilité du débit de distillat de la deuxième colonne sur la composition du distillat de la deuxième colonne (points petits, analyse et points grands, simulation)

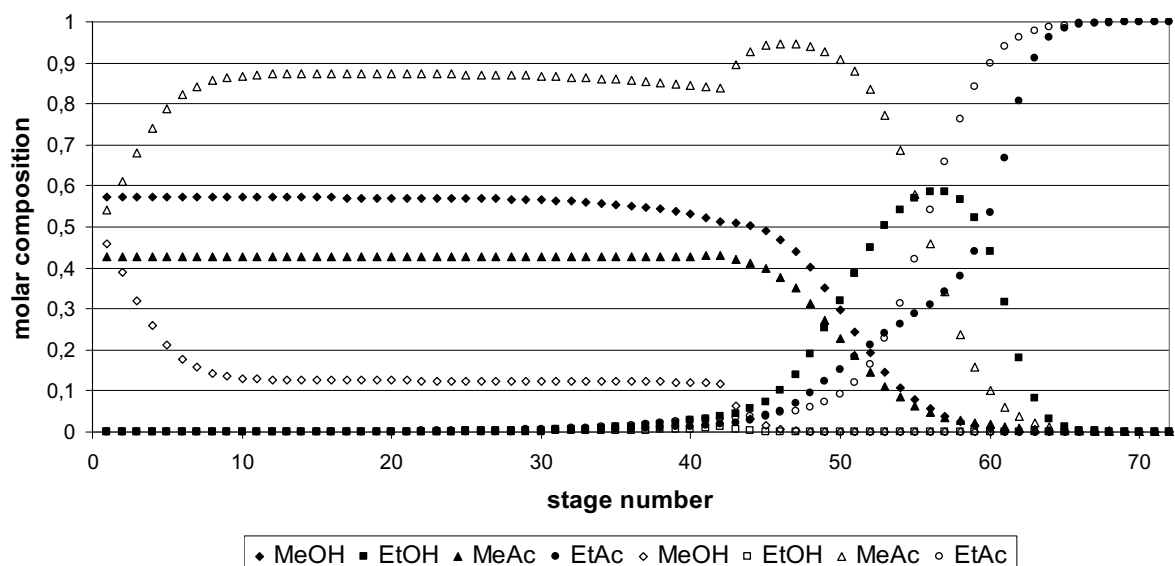


Figure V-10 : Profil de composition liquide de la première colonne quand son distillat est à l'azéotrope (marques pleines) ou quand le distillat de la deuxième colonne est à l'azéotrope (marques vides) utilisant ProSim Plus (D2=1478 kmol/h)

V.1.3. Implications sur le contrôle

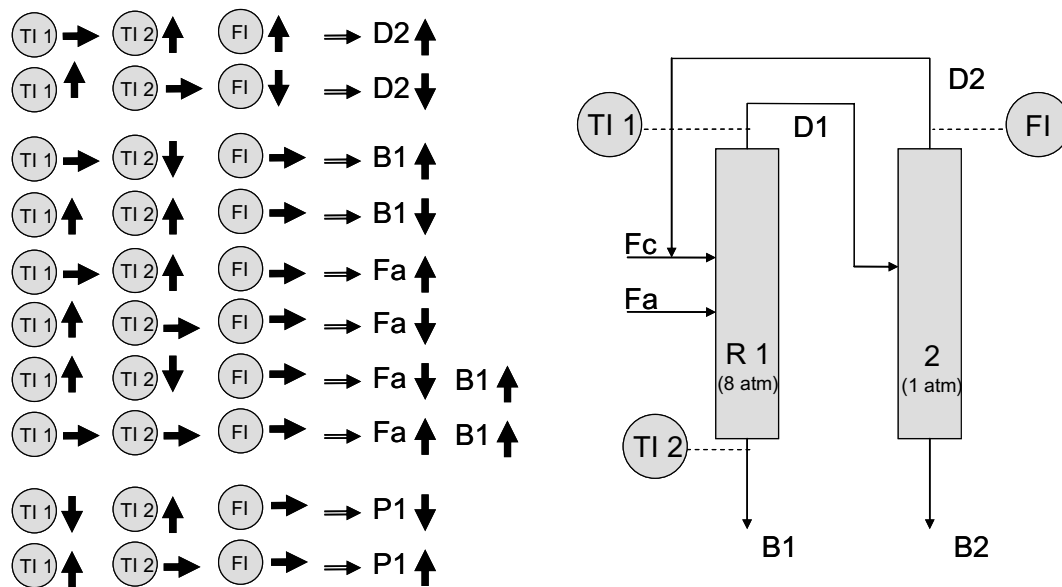
Le comportement obtenu pour le procédé réactif avec changement de pression n'est pas trop différent du procédé sans réaction. Il n'y a pas de difficultés additionnelles prédites à ce stade de l'étude.

L'analyse infini/infini ne permet pas de connaître la réponse du système à une perturbation, pour connaître cela, on doit utiliser une simulation dynamique. Mais l'analyse est suffisante pour connaître le sens de variation. Conformément aux conclusions sur le contrôle que l'on vient de voir, la mesure du débit du distillat de la deuxième colonne et des températures à pied et tête de la première colonne permet de connaître les variations dans le procédé (figure 4-f11). On prend comme points de consigne :

- les compositions des distillats à leurs valeurs azéotropiques,
- la composition du pied de la deuxième colonne proche du méthanol pur,
- la composition de l'acétate d'éthyle du pied de la première colonne à la pureté demandé pour le marché.

Le produit utilisé par la industrie du PVA est le méthanol. Il doit avoir les propriétés les plus constantes, c'est pour ça qu'on peut accepter de ne pas avoir le pied de la première colonne pur.

La température des courbes de résidu augmente monotonement du nœud instable au stable et une variation de composition indiquée par l'analyse infini/infini se traduit par une variation de la température (figure V-12). Si le débit de distillat est plus grand que celui du point de consigne, la température du détecteur TI2 augmente et le débit au détecteur FI aussi. On peut envisager l'effet du débit D2, du débit B1, de la pression P1 et du débit Fa (l'alimentation non stœchiométrique) sur la température de tête et pied de la première colonne et le débit de recyclage. Les combinaisons des effets de différents courants peuvent aussi être détectés à l'exception d'une augmentation des débits B1 et Fa. Si le débit du pied de la première colonne augmente, le pied devient plus riche en constituants plus légers et sa température diminue. Si le débit d'alcool augmente, le pied de la première colonne est moins riche en acétate de méthyle, qui est un constituant léger, et sa température monte. Au tour de l'acétate d'éthyle, il y a plusieurs points de composition différente mais à la même température. Pour éviter les perturbations des produits dues à une alimentation non stœchiométrique, on doit s'assurer de la stœchiométrie en asservissant la pompe d'alimentation de l'alcool (Fa) au débit mesuré Fc.



Si $Fa \uparrow$ et $B1 \uparrow$, aucune variation sur $TI1$, $TI2$ ni FI n'est détectable

Figure V-11 : Control floue basé sur les résultats de l'analyse infini/infini

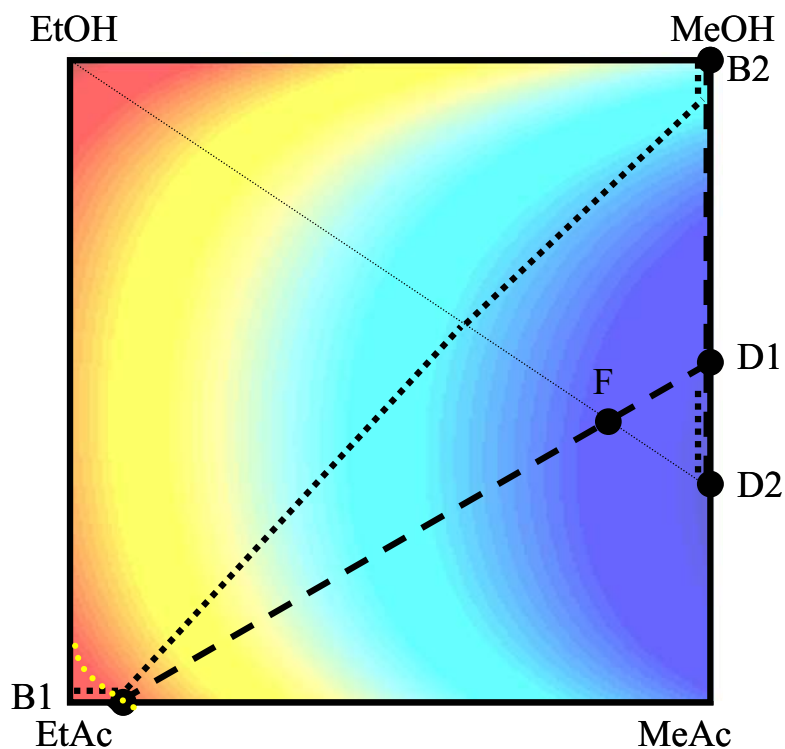


Figure V-12 : Set point pour l'étude de floue control

V.2. SYNTHÈSE DU SYSTÈME PROPOSÉ

L'étape de synthèse est appliquée à notre mélange. L'alimentation est constituée de l'azéotrope MeAc/MeOH correspondant à une atmosphère et la quantité stoechiométrique de EtOH pour collecter EtAc pur en pied et l'azéotrope à huit atmosphères en tête. Les puretés utilisées sont les suivantes : une pureté supérieure à 99% pour l'EtAc en pied de la première colonne et une pureté supérieure à 99,9% pour le MeOH en pied de la deuxième colonne. Pour simplifier les calculs, on considère que toutes les impuretés au distillat de la première colonne sont collectés au pied de la deuxième colonne. Les valeurs prises lors de l'étape d'analyse pour effectuer les calculs de l'étape de synthèse sont EtAc pur en pied et la composition azéotropique correspondant à huit atmosphères au distillat.

La figure V-13 montre la relation entre le nombre de plateaux et reflux. Le point correspondant à l'alimentation est sur la valeur zéro, les plateaux de la section d'enrichissement sont présentés comme des nombres positifs et les plateaux d'appauvrissement comme des nombres négatifs. En ajustant les données calculées, on obtient les résultats suivants :

Le nombre minimal de plateaux pour la section d'enrichissement est 19.

Le nombre minimal de plateaux pour la section d'appauvrissement est 13.

Le nombre minimal de plateaux pour la colonne est la somme : $19+13=32$.

Le reflux minimal pour la section d'enrichissement est 1,76.

Le reflux minimal pour la section d'appauvrissement est de 0,50.

Comme le reflux minimal de 1,76 correspondant à la section d'enrichissement est le plus grand, celui est pris comme le reflux minimal de la colonne.

$$N = N^s + N^r = N_{\min}^s \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^s} + 1 \right) + N_{\min}^r \cdot \left(\frac{1}{r - r_{\min}^r} + 1 \right)$$

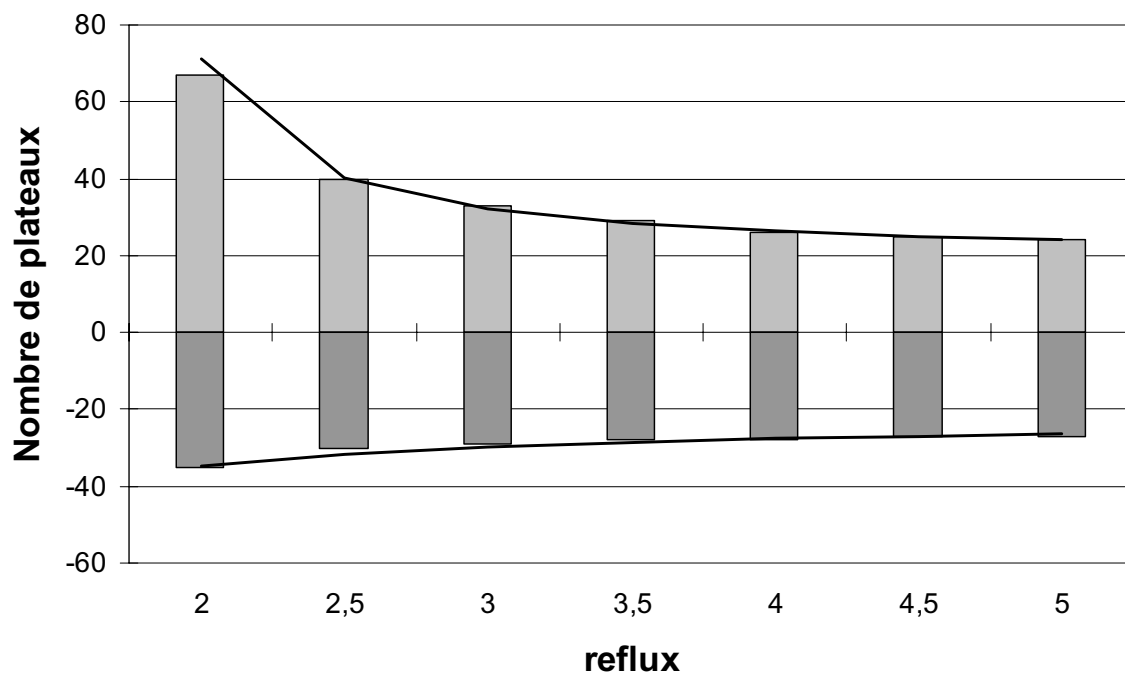


Figure V-13 : Ajustement de la relation calculé du reflux et nombre de plateaux

La validation de l'hypothèse « flux molaires constants » est faite par simulation rigoureuse avec ProSim Plus software (figure V-14). L'hypothèse est satisfaite pour la zone d'enrichissement. La zone d'appauvrissement présente plus de variations, quelques plateaux sur le rebouilleur ont un débit plus grand que celui de la zone d'enrichissement. Les alcools ont une enthalpie de vaporisation plus importante que celle des acétates due à la formation des ponts d'hydrogène. Alors, l'éthanol est le constituant avec une enthalpie de vaporisation majeure. Il est un des constituants lourds du système et il descend pour la colonne diminuant légèrement les débits sous le plateau d'alimentation. A fur et à mesure qu'il réagisse et forme de l'acétate d'éthyle (figure V-15), l'acétate a une enthalpie de vaporisation plus petite que celle de l'alcool et les débits deviennent majeurs. Les uniques plateaux où la variation entre le taux d'alcools et acétates est assez grande pour affecter appréciablement le débit sont les plateaux au tour du pied de colonne où l'acétate d'éthyle est collecté pure (figure V-16).

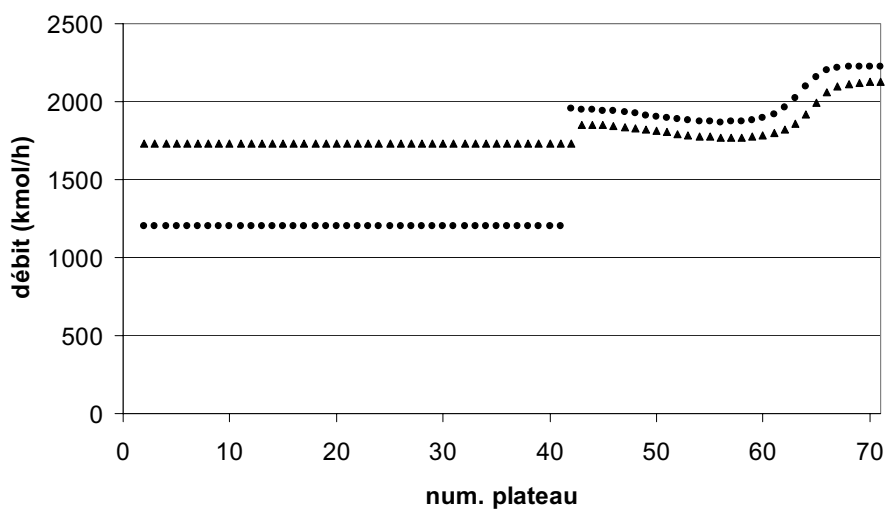


Figure V-14 : Variation du débit de vapeur (triangles) et liquide (rondes)

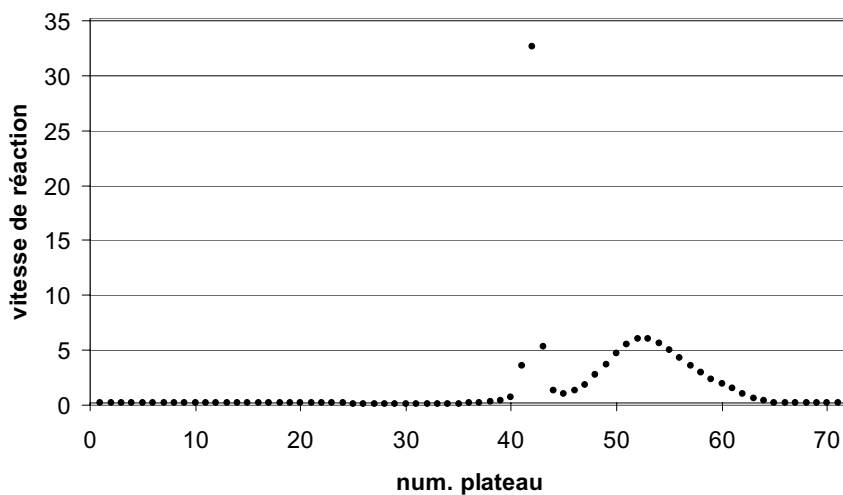


Figure V-15 : Vitesse de réaction au long de la colonne

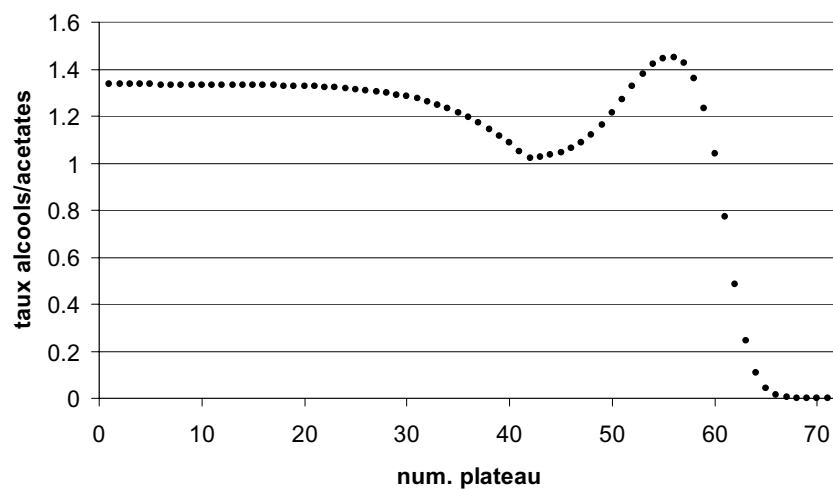


Figure V-16 : Variation du taux alcools vers acétates au long de la colonne

V.3. CONCEPTION DU SYSTÈME PROPOSÉ

On présente maintenant l'influence de la pression sur les courants de recyclage, sur le nombre d'étages théoriques et sur le reflux. Cette incidence est analysée d'un point de vue économique, ce qui a permis obtenir une pression optimale.

La distillation par changement de pression est une voie pour réaliser la séparation d'un mélange multiconstituant réactif. L'heuristique utilisée est que le procédé est utilisable lorsque la composition de l'azéotrope varie au moins de 5 à 10% sur une plage modérée de pression en tout cas inférieure à 10 atm. En conséquence, si le fonctionnement de la première colonne à 10 atm et celui de la seconde à 1 atm conduit à une variation de l'azéotrope supérieure à 5%, la plupart des auteurs prennent ces valeurs de pression comme conditions opératoires sans aucune autre considération supplémentaire en oubliant la question de l'optimisation de la pression laquelle est d'une importance cruciale. En changeant la pression, toutes les variables du système changent aussi. Il faut donc élaborer une stratégie qui permet d'approcher la pression optimale qui minimise le coût. On applique la méthodologie décrite au chapitre II.

Nous avons fixé la pression de la seconde colonne à 1 atm pour éviter les surcoûts dus à la pressurisation ou au vide et à la condensation à basse température. Donc, dans la suite de cette étude, seule la pression opératoire de la première colonne sera évoquée. Rappelons que les compositions de tête et de pied sont fixées en accord avec la méthode de résolution utilisée. A partir de la connaissance d'un débit, tous les autres peuvent, alors, être déduits par bilan.

Un des principaux effets de la pression est sur le débit de recyclage. Comme la composition azéotropique de tête de la colonne 1 dépend de la pression, le débit D1 en dépend également et en conséquence le débit D2 en dépend aussi. La figure V-17 représente la variation du débit de recyclage D2 en fonction de la pression à partir des calculs faits pendant l'étape d'analyse. A pression modérée (3 à 5 atm), une petite augmentation de la pression induit une forte diminution du débit de recyclage ; par contre, à pression élevée (12 atm) cette diminution devient négligeable.

Pour la synthèse, les compositions de pied sont fixées à valeurs plus réalistes que dans l'analyse : 99% en EtAc et 99,9% en MeOH. Les figures V-18 et V-19 montrent l'évolution du reflux minimum et du nombre d'étages théoriques minimum dans la première colonne. Le nombre de plateaux est une fonction avec valeurs discrètes.

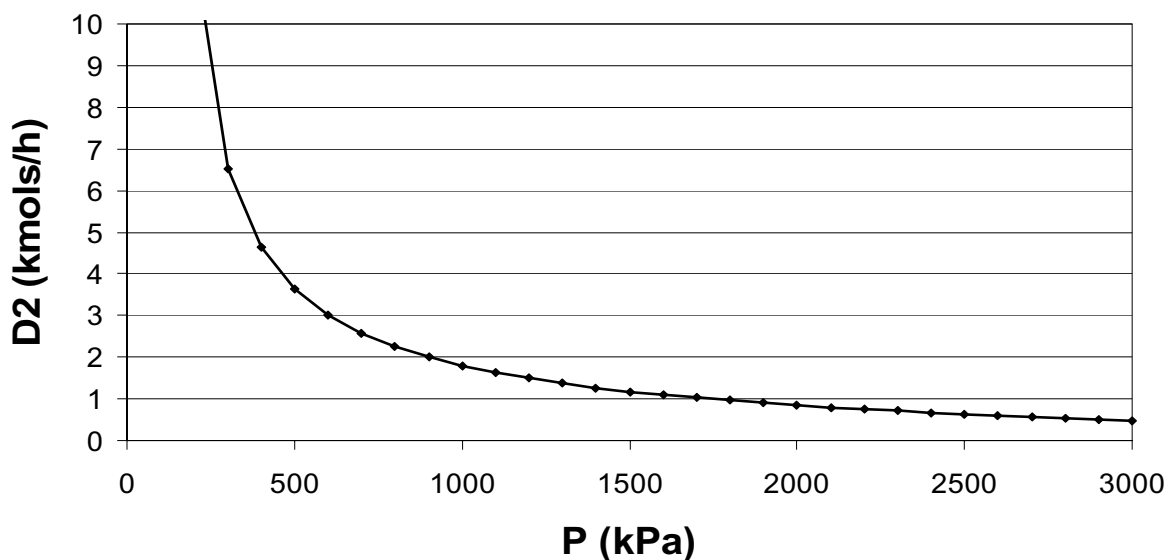


Figure V-17 : Influence de la pression sur le débit de recyclage

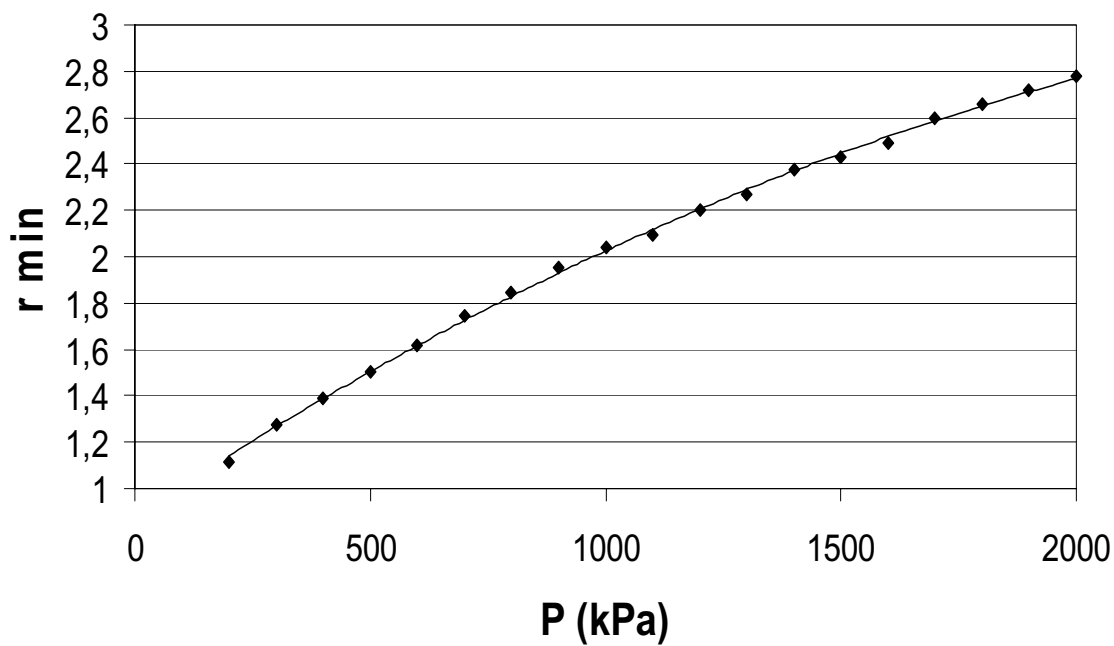


Figure V-18 : Influence de P sur le reflux minimal de la colonne 1

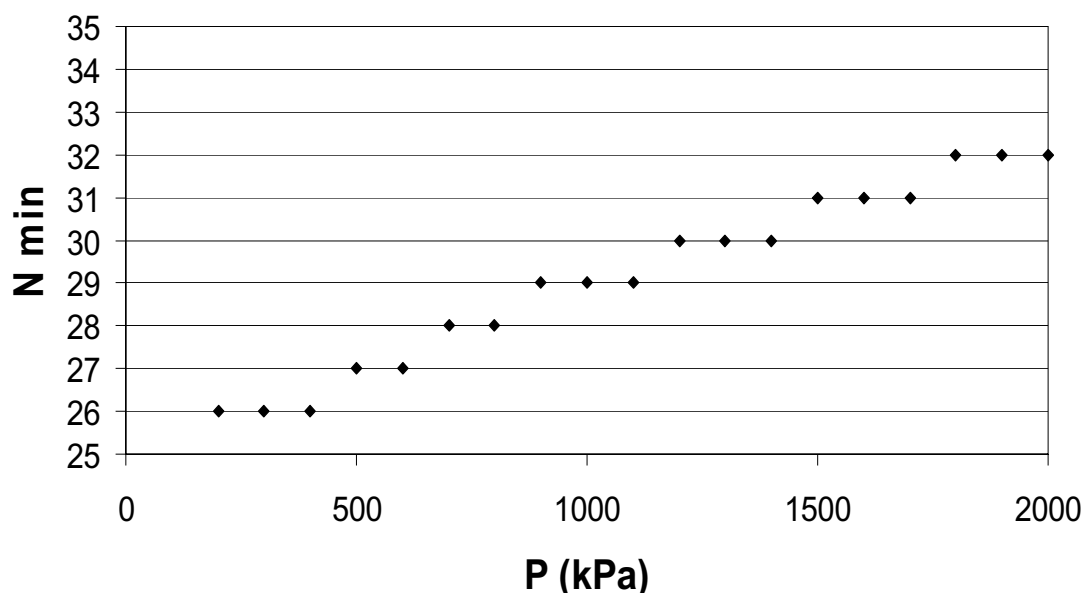


Figure V-19 : Influence de P sur le nombre d'étages théoriques minimaux de la colonne 1

La pression de la première colonne a une incidence sur la seconde parce que la composition de l'alimentation de la seconde dépend de la pression de la première. La composition de l'alimentation influence le reflux minimum, mais le nombre minimum de plateaux reste constant. On peut calculer le nombre de plateaux minimal de la deuxième colonne avec la méthode de McCabe-Thiele parce qu'elle est alimentée par un mélange quasi binaire. La figure V-20 montre l'évolution du reflux minimum de la seconde colonne en fonction de la pression de la première.

Une augmentation de la pression induit une diminution des débits de vapeur et des coûts opérationnels (figure V-21). Une augmentation de la pression induit une augmentation du nombre d'étages théoriques et des coûts d'investissement (figure V-22). Le coût total des deux colonnes présente un minimum aux alentours de 8 atm (figure V-23). Il faut remarquer que le coût de la première colonne est prépondérant.

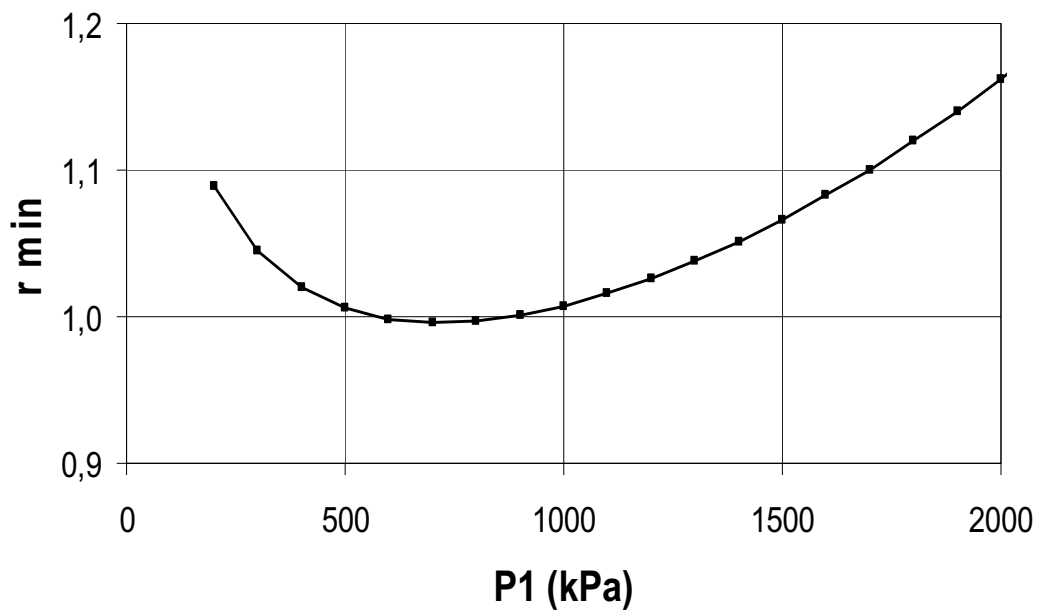


Figure V-20 : Evolution du reflux minimum de la colonne 2

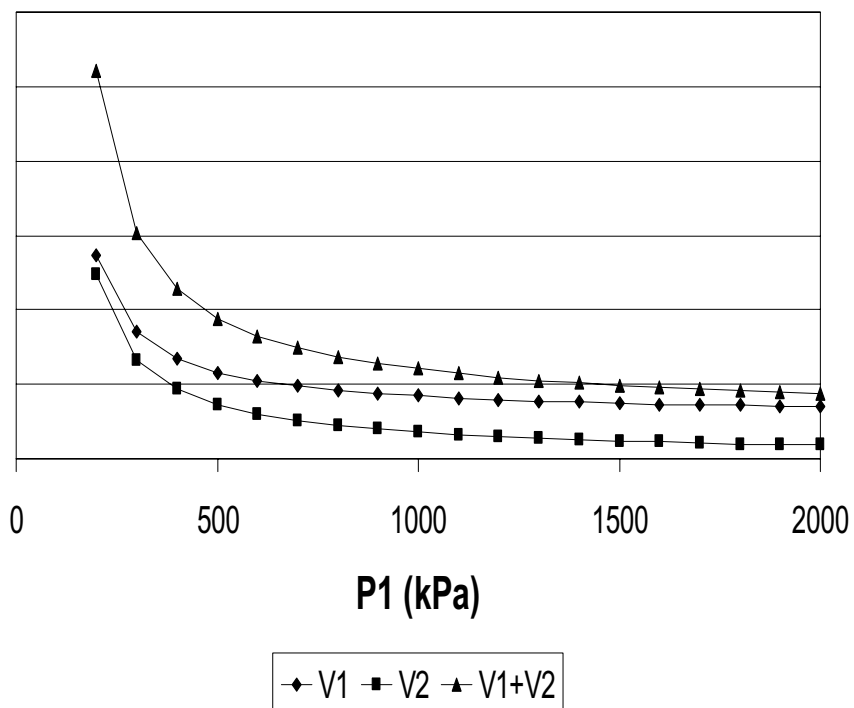


Figure V-21 : Incidence des coûts des colonnes 1 et 2 sur le coût opérationnel

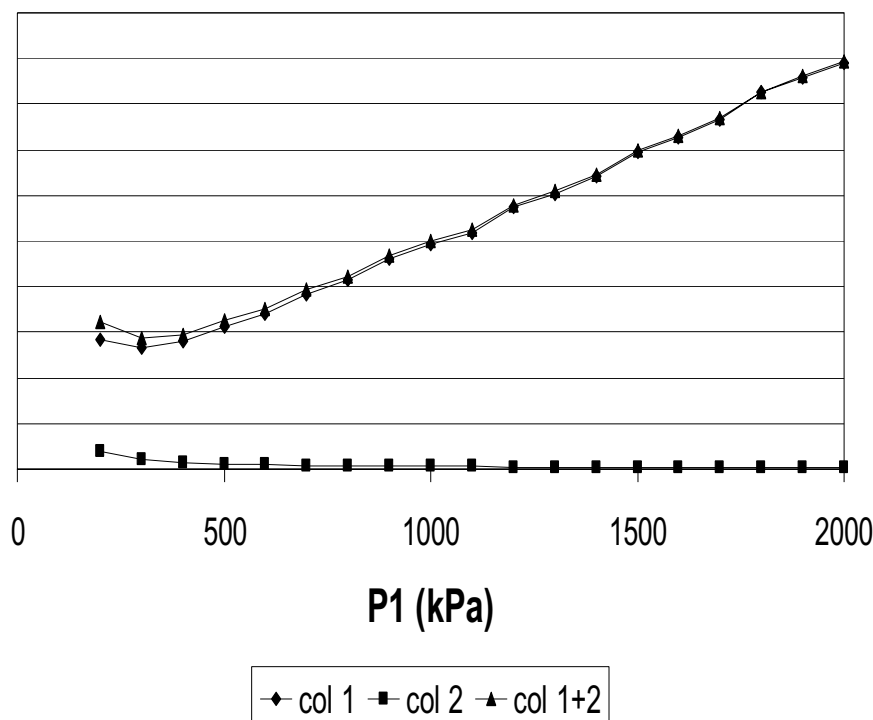


Figure V-22 : Incidence des coûts des colonnes 1 et 2 sur le coût d'investissement

Le résultat de la somme des coûts opérationnels et d'investissement (figure V-23), permet distinguer trois zones. La première correspond à une pression comprise entre 1 et 6 atm, zone dans laquelle le coût diminue fortement avec une augmentation de la pression. Le coût de fonctionnement y est prépondérant. La seconde zone correspond à un plateau du coût ($6 < P < 10$ atm) dans laquelle une diminution du coût de fonctionnement est compensée par une augmentation du coût d'investissement. La pression optimale se trouve quelque part dans cette zone. Pour avoir une valeur plus précise de l'optimum, il faut avoir une description plus fine de la fonction coût. Le niveau actuel de nos hypothèses sur le calcul du coût ne nous permet pas d'aller plus loin. La troisième zone correspond à une pression supérieure à 10 atm où le coût d'investissement est prédominant. Notez que la sensibilité du coût par rapport à la pression est plus faible à pressions plus grandes à l'optimum. Il semble, donc, raisonnable d'opérer à une pression légèrement supérieure à l'optimum pour éviter des fortes variations du prix de revient.

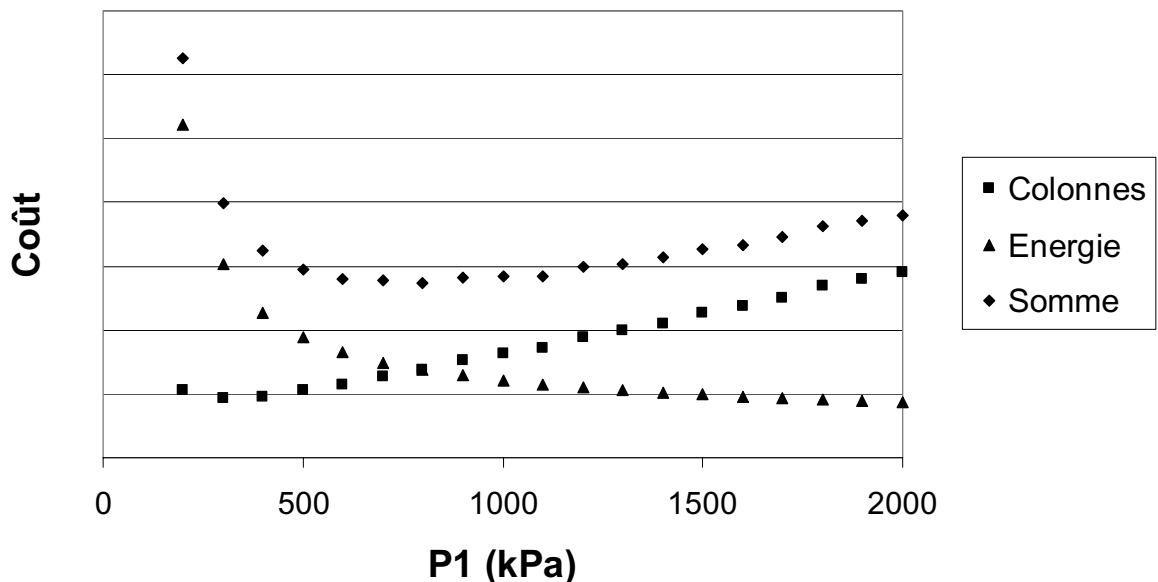


Figure V-23 : Coût d'une colonne en fonction de la pression

La même fonction coût a été utilisée pour calculer le reflux optimal pour une pression donnée (figure V-24). Les résultats obtenus montrent que l'heuristique qui préconise l'utilisation d'un reflux compris entre 1,2 et 1,5 fois le reflux minimum est vérifiée (figure V-25). Notez, toutefois, que plus la pression est basse plus le facteur multiplicatif tend à être élevé.

A court terme, une étude économique plus poussée devrait permettre localiser avec plus de précision la pression optimale dans la seconde zone. Enfin, à moyen terme, une optimisation de type MINLP est envisagée, sur la base d'un critère économique plus réaliste qui devra permettre obtenir à la fois la pression optimale, la configuration des colonnes (NET, position des alimentations, zone réactive) et les paramètres opératoires. Cette optimisation utilisera les résultats présentés dans cette thèse comme initialisation.

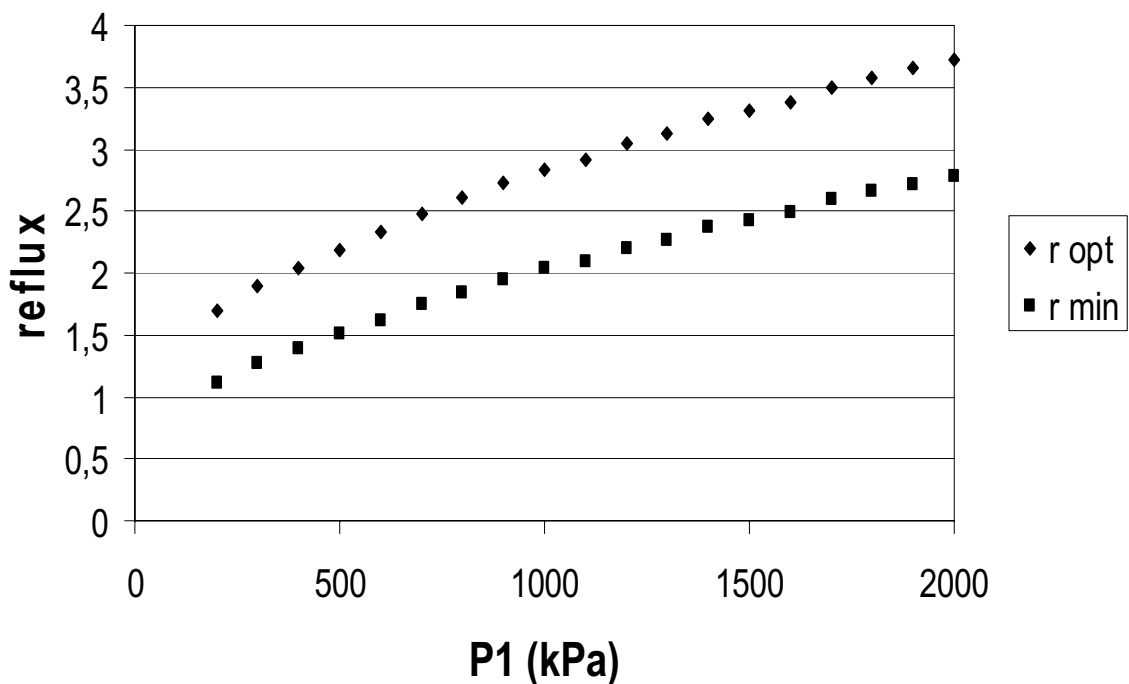


Figure V-24 : Reflux optimal et minimal

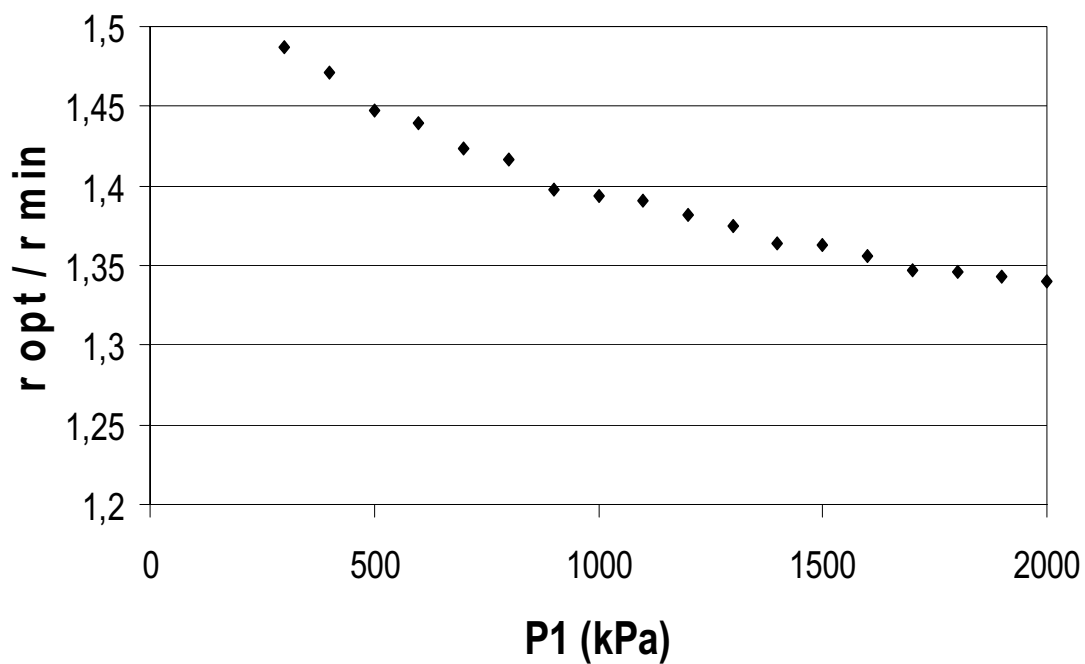


Figure V-25 : Comparaison avec l'heuristique que le reflux optimal doit être entre 1,2 et 1,5 fois le reflux minimal

Conclusions :

On applique avec succès la méthodologie à complexité croissante décrite au chapitre II. Ensuite on signale les principales conclusions obtenues dans les étapes d'analyse, synthèse et conception.

Analyse :

Pour un système de réacteur, colonne de distillation et courant de recyclage, le débit du courant de sortie du procédé est donné par le bilan global de matière. S'il y a deux réactants, une variable de design correspond au ratio des deux réactants dans la courant de recyclage, cette valeur vient du démarrage de procédé.

Pour un système de changement de pression avec ou sans réaction, les puretés des deux pieds de colonne dépendent seulement d'une variable manipulable, e.g. le débit d'un pied de colonne. Le débit de distillat est choisi pour optimiser la performance du procédé. Pour permettre le control des puretés des distillats, une des compositions de distillat doit être fixée.

Au contraire des procédés sans courants de recyclage, où les débits changent pour maintenir les puretés, pour les procédés avec courants de recyclage peut être utile fixer quelques débits à une valeur constante et performant.

La intensification des procédés est capable de simplifier beaucoup les procédés traditionnels de réacteur plus train de colonnes de distillation, avec la synergie de la réaction et le système de changement de pression pour franchir les limitations des azéotropes. La transestérification de l'acétate de méthyle avec éthanol par un système de changement de pression réactive est un exemple illustratif de ce potentiel.

Synthèse :

La méthode aux valeurs extrêmes (BVM) a été modifiée en leur sens de calcul pour colonnes avec une seule alimentation et réactions sans génération de mols. Un procédé de calcul qui part du plateau d'alimentation vers le distillat et pied de colonne esquivé les principales limitations du BVM : très haute sensibilité aux constituants en traces aux produits, beaucoup d'itérations sans intérêt pratique et une résolution graphique limité aux systèmes avec un nombre de degrés de liberté plus petit à 2. La méthode est orientée vers l'obtention de l'optimal et seulement un calcul plateau à plateau est fait pour chaque reflux. Une équation que établie une relation entre le nombre de plateaux et reflux est proposée pour ajuster les résultats de la méthode développé. Le nombre minimal de plateaux et le reflux minimal sont calculés à partir de l'ajustement de l'équation. La procédure est vérifiée utilisant simulations rigoureuses du cas exposé dans la thèse.

Conception:

La pression optimale est déterminée très tôt dans la phase de design en utilisant uniquement des considérations thermodynamiques et des bilans matières. La fonction coût montre que le domaine de pression peut être décomposé en trois zones : une zone où le fonctionnement est prédominant, une zone équilibrée entre fonctionnement et investissement et une troisième zone où l'investissement devient prédominant. Cette même fonction coût a été utilisée pour déterminer le reflux optimum à une pression donnée.

Conclusions et perspectives

Conclusions :

Les résultats obtenus dans cette thèse sont une nouvelle contribution à l'application pratique du concept de développement durable. Il faut remarquer les apports suivants :

- Une solution faisable pour la revalorisation d'un résidu moyennant son utilisation comme matière première pour la production d'un produit de valeur commerciale. (Continuation de l'étude démarrée par España (1995)). Les résidus peuvent être une source de matière première.
- Par moyen la revalorisation du résidu de la synthèse de PVA et le recyclage du méthanol se favorise la production de ce polymère non toxique et non inflammable (sure) et qui est biodégradable pour plusieurs microorganismes.
- La conversion de l'acétate de méthyle résiduel avec éthanol, qui peut être obtenu de sources agricoles renouvelables, permet l'obtention d'acétate d'éthyle (solvant). C'est un exemple de l'obtention de solvants à partir de résidus et sources renouvelables.
- On a proposé un procédé original qui combine la réaction dans un système de changement de pression lequel peut séparer azéotropes réactifs et non réactifs au même temps.
- L'utilisation du procédé proposé par rapport aux autres possibilités, et plutôt en comparaison avec les solutions actuelles, permet économiser énergie et diminuer les émissions de dioxyde de carbone. La distillation est très utilisée dans l'industrie et une petite avancée dans la distillation peut répercuter en une grande économie d'énergie.
- On a utilisé avec succès la méthodologie de rapide à rigoureux proposé par Thery (2005) par un système inconnu. Ce méthodologie permettrait de résoudre problèmes de plus en plus complexes qui maintenant étaient trop compliqués à résoudre.
- On a fait quelques apports à la méthodologie de rapide à rigoureux ; la plus remarquable est l'utilisation de l'analyse infini/infini dans l'étape d'analyse et utiliser ces résultats pour l'étape de synthèse dans un calcul plateau à plateau non itératif du plateau d'alimentation au distillat et résidu. Ce calcul nous permet de lier le nombre de plateaux avec le reflux. Dans la thèse, on montre comment on peut utiliser l'analyse infini/infini pour plusieurs systèmes, par exemple pour la distillation azéotropique hétérogène.
- Dans cette thèse, on a établi quelques données basiques pour d'autres études postérieures plus approfondies avant de l'application industrielle du procédé proposé aux résultats. Les plus remarquables sont les données thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur et l'optimisation des principales variables avec les modèles simplifiés qui peuvent être utilisées comme initialisation d'autres calculs plus rigoureux.

Les résultats obtenus sont un clair exemple que l'intensification et intégration de procédés diminuent la taille de la plante et atteignent une performance plus haute.

Perspectives :

Dans la thèse, les parties d'analyse et synthèse sont réalisées en utilisant une méthode à complexité croissante. Les résultats sont très encourageants mais il y reste beaucoup de travail à faire avant de l'installation industrielle, surtout pour la partie de conception. Pour convaincre les industries de l'intérêt qu'elles ont à gagner d'utiliser cette installation, il y a quelques travaux qui doivent suivre cette thèse. Un des plus importants est la vérification expérimentale que l'azéotrope de l'acétate de méthyle avec l'éthanol est bien sensible au changement de pression pour être le procédé viable. Il serait bien de déterminer expérimentalement une donnée de la cinétique de la réaction plus précise que celle que l'on dispose actuellement. Encore que le procédé a beaucoup d'avantages du point de vue environnemental, la viabilité économique est la condition sans laquelle elle ne serait jamais mise en pratique. Alors il faut calculer quels sont les coûts de l'installation avec les conditions opératoires proposées dans la présente thèse. Si le procédé génère des gains économiques, alors il faut faire une optimisation pour les maximiser. Le procédé présente beaucoup de paramètres et quelques paramètres comme la pression ne peuvent pas être optimisés sans prendre en considération l'ensemble du système. Il semble donc plus approprié de faire l'optimisation avec un modèle d'équations qui considère sur les plateaux que l'on est à l'équilibre thermodynamique. Dans la thèse, on a pris en considération seulement le procédé en régime permanent mais il serait nécessaire de vérifier le procédé discontinu en charges.

D'une part, cette thèse présente un système original comme solution à la production de résidu par l'industrie du PVA. D'autre part, il y a la contribution au développement d'un outil de calcul puissant pour résoudre les systèmes multiconstituants non idéaux. La méthodologie proposée a donné des résultats satisfaisants pour le cas traité dans la thèse mais il faut l'étendre, l'améliorer et l'essayer dans d'autres situations.

Le procédé de changement de pression avec la réaction intégrée est un apport original de cette thèse et son comportement n'est pas connu. Alors il faut le caractériser avec des simulations dynamiques pour établir une stratégie de contrôle et d'opération optimales. La vérification expérimentale dans un pilote est l'essai ultime avant l'installation industrielle. La vérification dans un pilote de procédés de distillation réactive n'est pas aussi simple que pour des procédés non réactifs. Dans les procédés non réactifs, les constituants séparés peuvent être mélangés et utilisés de nouveau comme alimentation du procédé. Dans les procédés réactifs, la composition change à cause de la réaction et ce n'est plus possible de les réutiliser. On a la chance qu'un des réactifs est un résidu qu'on espère acheter ou récupérer à la sortie de l'usine à bas prix. En ce qui concerne l'éthanol, c'est un produit pas trop cher, mais il y a beaucoup de contrôle et de limitations pour empêcher qu'il soit utilisé illégalement pour le marché des boissons alcoolisées. Donc on pense que l'éthanol qu'on utiliserait ne sera pas pur, on en prendra un mélange à de l'eau et d'autres produits ainsi le prix serait plus bas et ce mélange empêcherait la consommation du réactif comme boisson alcoolisée.

Annexes

ANNEXES

Le chapitre III est dédié à la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur. Dans la thèse on préfère montrer les résultats graphiquement que les tables de valeurs mais les résultats en table sont les résultats plus utiles pour le quel veux s'en servir. Alors on ajoute dans cette annexe les étalonnages du chromatographe (AIII-1), les valeurs expérimentales des équilibres liquide-vapeur (AIII-2), les pressions de vapeur saturantes de l'EtOH et EtAc (AIII-3) et les modèles mathématiques utilisés pour les ajustés (AIII-4). Finalement on ajoute les données expérimentales disponibles sur la littérature qui montrent la sensibilité aux changements de pression de la composition azéotropique MeOH/MeA (AIII-5).

ANNEXE III.1. ÉTALONAGE DU CHROMATOGRAPHE

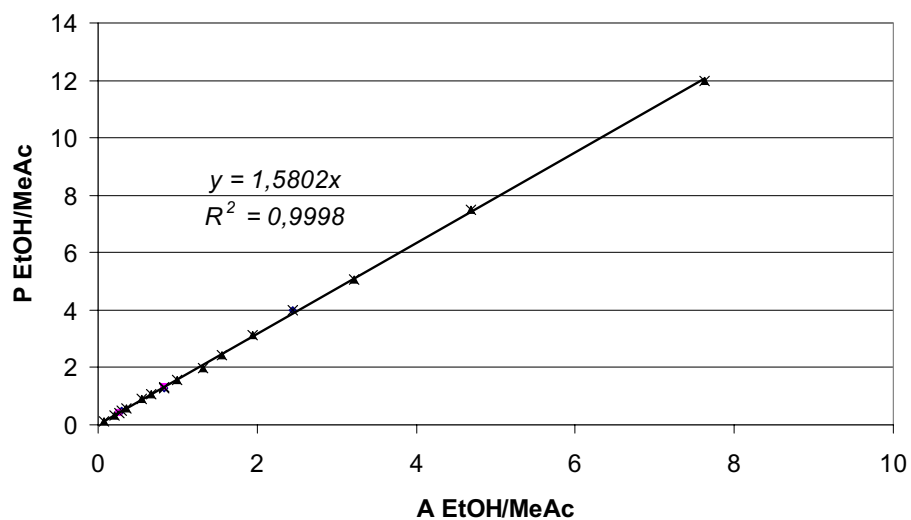
ANNEXE III.2. VALEURS EXPÉRIMENTALES DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR
DES SYSTÈMES BINAIRES

ANNEXE III.3. VALEURS EXPÉRIMENTALES DES PRESSIONS DE VAPEUR
SATURANTE

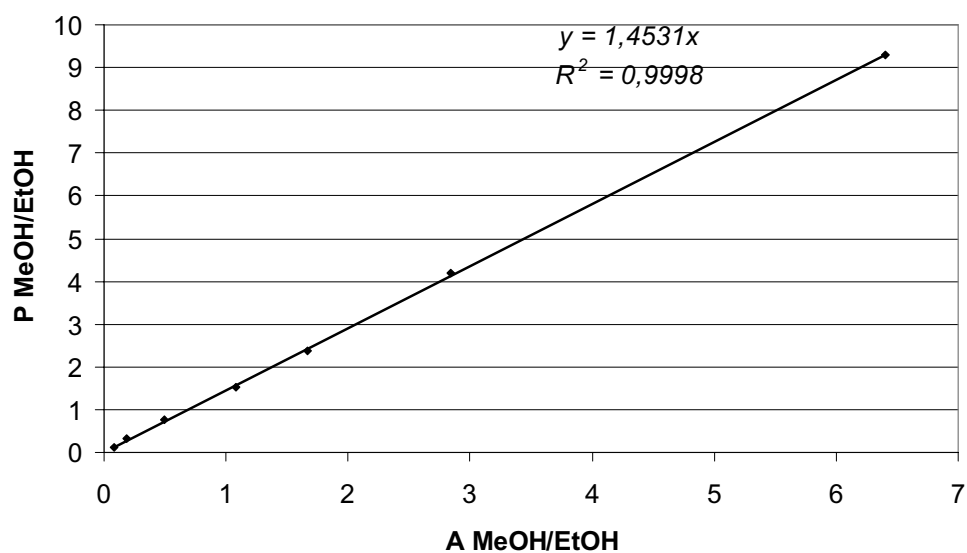
ANNEXE III.4. MODÈLES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

ANNEXE III.5. SENSIBILITÉ À LA PRESSION DE LA TEMPÉRATURE ET
COMPOSITION DE L'AZEOTROPE MÉTHANOL/ACÉTATE DE MÉTHYLE

ANNEXE III.1. ÉTALONAGE DU CHROMATOGRAPHE



*Figure A-1 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtOH/MeAc
(1,5802 +/- 0,0098, niveau de confiance du 95 %)*



*Figure A-2 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange MeOH/EtOH
(0,6880 +/- 0,0080, niveau de confiance du 95 %)*

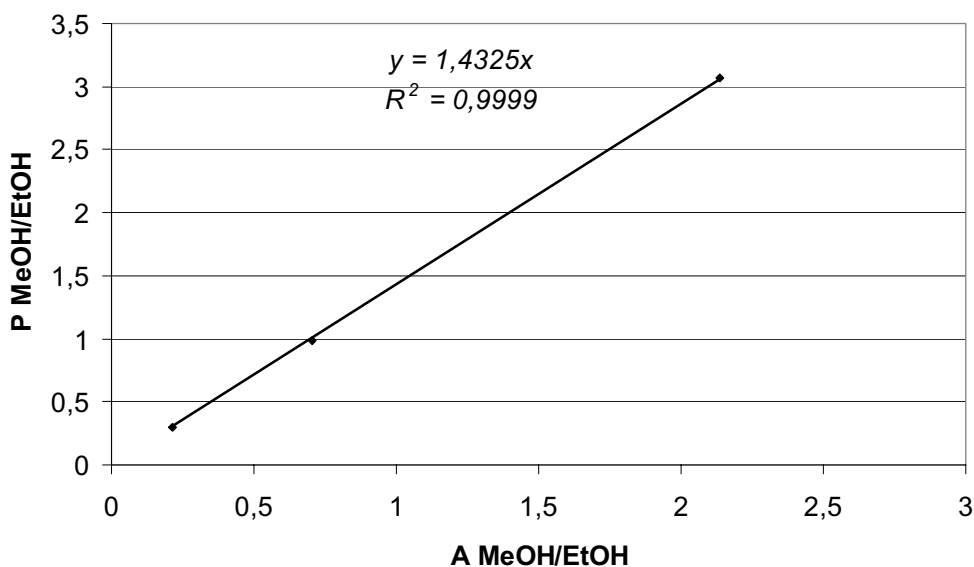


Figure A-3 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange MeOH/EtOH au début d'une série qui diffère légèrement du calibrage d'un autre jour

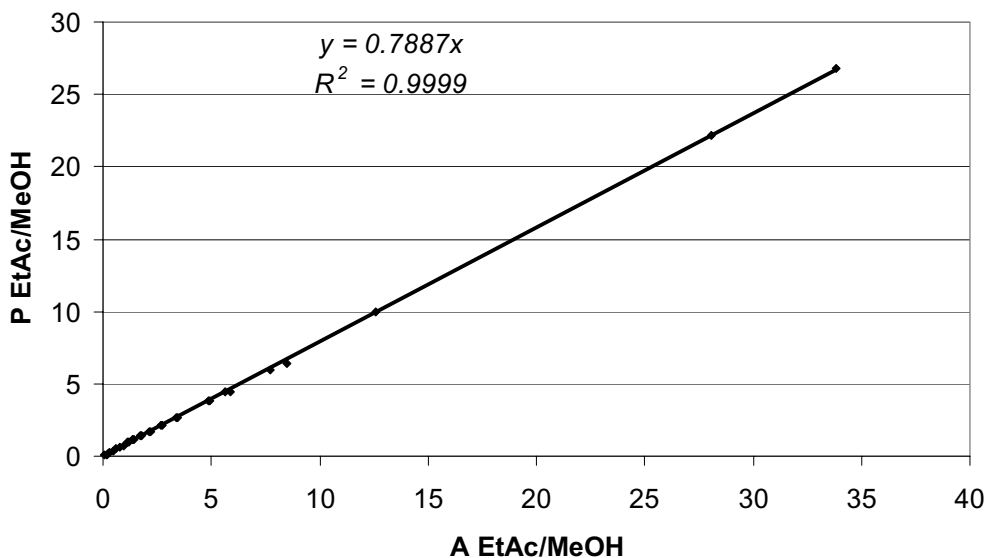
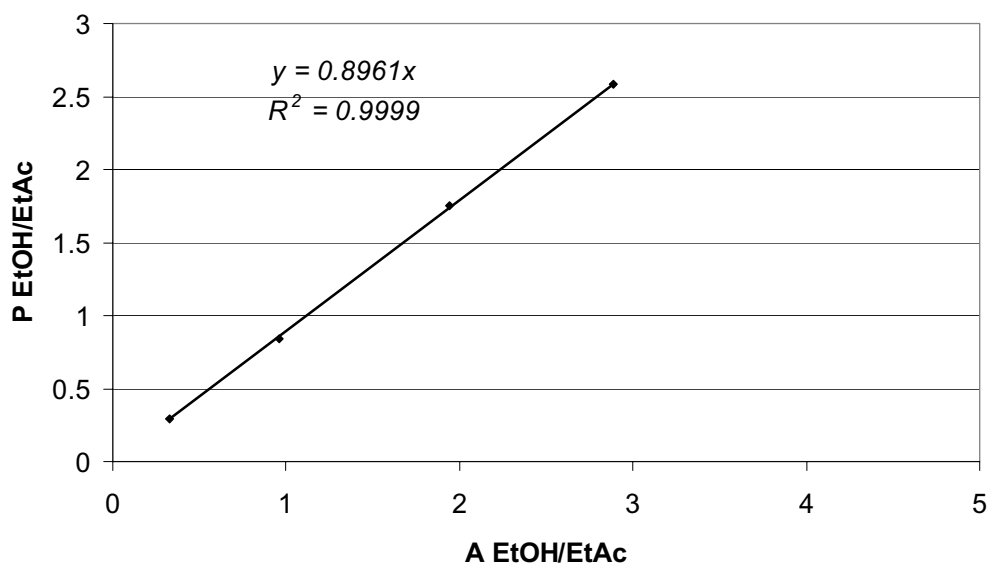
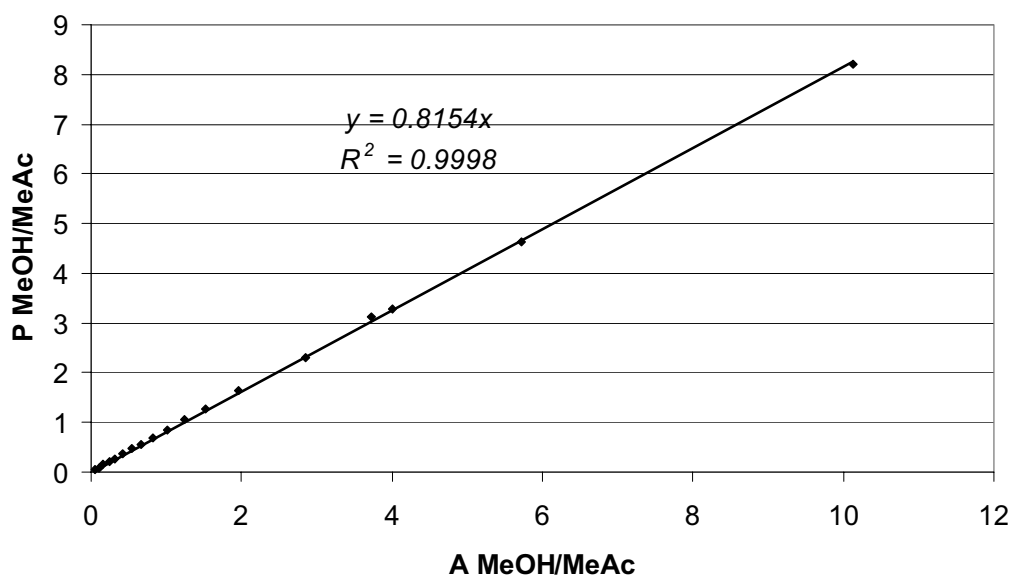


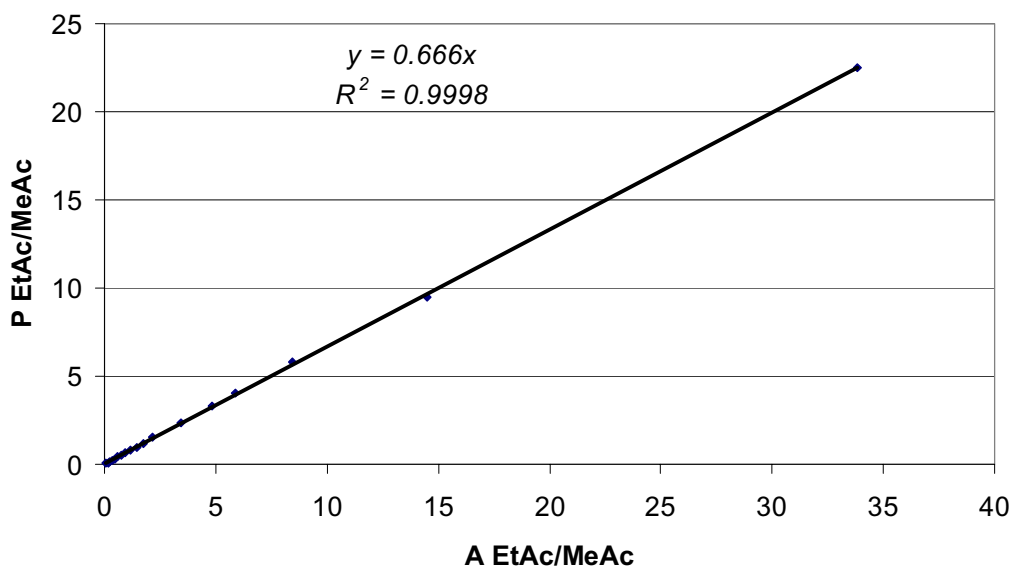
Figure A-4 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtAc/MeOH (0,7887 +/- 0,0031, niveau de confiance du 95 %)



*Figure A-5 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtOH/EtAc
(0,8961 +/- 0,0103, niveau de confiance du 95 %)*



*Figure A-6 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange MeOH/MeAc
(0,8154 +/- 0,0049, niveau de confiance du 95 %)*



*Figure A-7 : Régression du calibrage des chromatogrammes de la mélange EtAc/MeAc
(0,6660 +/- 0,0041, niveau de confiance du 95 %)*

ANNEXE III.2. VALEURS EXPÉRIMENTALES DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES SYSTÈMES BINAIRES

Acétate de méthyle et acétate d'éthyle.

Tableau A-1 : VLE MeAc/EtAc (P = 1atm)

T (°C)	X _{MeAc}	Y _{MeAc}	T (°C)	X _{MeAc}	Y _{MeAc}
77,0	0,0000	0,0000	65,1	0,4810	0,6556
76,1	0,0258	0,0520	64,8	0,4959	0,6684
75,8	0,0257	0,0507	64,3	0,5204	0,6894
75,1	0,0496	0,0972	63,9	0,5428	0,7117
74,5	0,0751	0,1428	63,4	0,5682	0,7292
73,9	0,0978	0,1834	63,0	0,5890	0,7519
73,4	0,1205	0,2206	62,5	0,6126	0,7641
72,8	0,1460	0,2602	62,1	0,6394	0,7840
72,2	0,1665	0,2912	61,6	0,6654	0,8017
71,6	0,1884	0,3269	61,3	0,6845	0,8181
71,1	0,2118	0,3549	60,9	0,7082	0,8359
70,5	0,2331	0,3826	60,5	0,7324	0,8484
70,0	0,2542	0,4075	60,1	0,7560	0,8631
69,5	0,2783	0,4401	59,7	0,7798	0,8784
68,9	0,3034	0,4696	59,3	0,8074	0,8930
68,4	0,3264	0,4925	59,0	0,8296	0,9056
67,9	0,3491	0,5244	58,5	0,8558	0,9236
67,4	0,3723	0,5782	58,2	0,8811	0,9360
66,5	0,4152	0,5940	57,8	0,9050	0,9509
66,0	0,4369	0,6090	57,5	0,9288	0,9631
65,5	0,4586	0,6394	57,2	0,9513	0,9744
65,4	0,4666	0,6530	57,1	1,0000	1,0000

Méthanol et éthanol :

Tableau A-2 : VLE MeOH/EtOH (P = 1atm)

T (°C)	x _{MeOH}	y _{MeOH}	T (°C)	x _{MeOH}	y _{MeOH}
78	0,0000	0,0000	70,5	0,5114	0,6395
77,5	0,0246	0,0424	70,2	0,5445	0,6722
77,1	0,0490	0,0841	69,8	0,5642	0,6959
76,8	0,0747	0,1219	69,5	0,5895	0,7154
76,4	0,0988	0,1594	69,2	0,6113	0,7335
76,1	0,1266	0,1916	68,8	0,6431	0,7555
75,7	0,1465	0,2256	68,4	0,6646	0,7734
75,4	0,1670	0,2556	68,2	0,6815	0,7921
75,1	0,1872	0,2877	67,9	0,7096	0,8096
74,7	0,2168	0,3167	67,6	0,7259	0,8252
74,5	0,2315	0,3408	67,3	0,7563	0,8417
74,1	0,2551	0,3666	67	0,7759	0,8585
73,8	0,2772	0,3938	66,7	0,8011	0,8737
73,6	0,2985	0,4102	66,4	0,8199	0,8919
73,1	0,3228	0,4449	66	0,8425	0,9049
72,8	0,3499	0,4765	65,8	0,8670	0,9207
72,4	0,3760	0,5030	65,6	0,8856	0,9333
72,1	0,3959	0,5271	65,4	0,9087	0,9467
71,7	0,4164	0,5428	65,1	0,9304	0,9603
71,4	0,4439	0,5723	64,9	0,9537	0,9735
71,1	0,4682	0,5902	64,7	0,9733	0,9862
70,9	0,5003	0,6361	64,6	0,9768	0,9866
70,8	0,4855	0,6123	64,5	1,0000	1,0000
70,5	0,5292	0,6581			

*Acétate de méthyle et méthanol.**Tableau A-3 : VLE MeAc/MeOH (P = 1atm)*

T (°C)	x MeAc	y MeAc	T (°C)	x MeAc	y MeAc
64,5	0,0000	0,0000	53,4	0,5162	0,5866
62,4	0,0444	0,1111	53,3	0,5432	0,5981
61	0,0688	0,1789	53,2	0,5637	0,6091
59,9	0,0870	0,2310	53,2	0,5878	0,6203
59,2	0,1043	0,2659	53,2	0,5909	0,6232
58,6	0,1217	0,2949	53,2	0,6099	0,6333
58	0,1418	0,3227	53,2	0,6377	0,6437
57,5	0,1593	0,3471	53,2	0,6632	0,6572
57,1	0,1754	0,3693	53,2	0,6879	0,6699
56,7	0,1950	0,3863	53,3	0,7116	0,6833
56,1	0,2251	0,4177	53,3	0,7343	0,6970
55,7	0,2401	0,4330	53,4	0,7574	0,7102
55,3	0,2758	0,4578	53,6	0,7824	0,7291
55	0,3010	0,4716	53,6	0,8051	0,7428
54,7	0,3227	0,4887	53,9	0,8307	0,7674
54,5	0,3456	0,5024	54,2	0,8612	0,7982
54,3	0,3732	0,5178	54,7	0,9001	0,8376
54,1	0,3998	0,5339	54,7	0,9026	0,8383
53,9	0,4274	0,5434	55	0,9269	0,8733
53,8	0,4444	0,5537	55,5	0,9521	0,9141
53,6	0,4686	0,5644	56	0,9721	0,9582
53,6	0,4698	0,5651	57,1	1,0000	1,0000
53,5	0,4907	0,5756			

Acétate d'éthyle et éthanol.

Tableau A-4 : VLE EtAc/EtOH (P = 1atm)

T (°C)	x EtAc	y EtAc	T (°C)	x EtAc	y EtAc
78,0	0,0000	0,0000	71,4	0,5000	0,5188
76,4	0,0235	0,0620	71,4	0,5236	0,5317
76,3	0,0454	0,1087	71,4	0,5481	0,5440
75,6	0,0668	0,1514	71,5	0,5727	0,5562
75,1	0,0880	0,1839	71,4	0,5945	0,5687
74,7	0,1094	0,2171	71,5	0,6192	0,5817
74,2	0,1301	0,2445	71,6	0,6438	0,5938
73,9	0,1453	0,2697	71,7	0,6681	0,6057
73,5	0,1717	0,2933	71,9	0,6937	0,6212
73,4	0,1916	0,3123	72,1	0,7428	0,6484
73,1	0,2125	0,3322	72,3	0,7644	0,6642
72,8	0,2325	0,3506	72,6	0,7820	0,6818
72,5	0,2538	0,3696	72,8	0,8028	0,7012
72,5	0,2774	0,3861	73,1	0,8270	0,7226
72,2	0,3001	0,4016	73,5	0,8506	0,7455
72,0	0,3228	0,4176	73,8	0,8723	0,7780
71,8	0,3671	0,4448	74,2	0,8987	0,8055
71,7	0,3888	0,4581	74,7	0,9174	0,8426
71,7	0,4126	0,4716	75,2	0,9496	0,8869
71,6	0,4570	0,4950	75,9	0,9746	0,9447
71,6	0,4776	0,5045	77,0	1,0000	1,0000
71,5	0,4986	0,5157			

*Acétate de méthyle et éthanol.**Tableau A-5 : VLE MeAc/EtOH (P = 1atm)*

	x	y		x	y
T (°C)	MeAc	MeAc	T (°C)	MeAc	MeAc
78,0	0,0000	0,0000	62,0	0,3795	0,6578
77,5	0,0109	0,0568	61,6	0,4000	0,6680
77,2	0,0188	0,1082	61,2	0,4342	0,6844
76,9	0,0191	0,1019	60,4	0,4376	0,6857
76,3	0,0309	0,1480	60,0	0,4625	0,7019
75,4	0,0496	0,2203	59,7	0,4899	0,7122
74,5	0,0624	0,2657	59,1	0,5246	0,7251
73,6	0,0840	0,3290	58,9	0,5507	0,7400
71,7	0,1026	0,3657	58,6	0,5850	0,7560
71,0	0,1165	0,3843	58,3	0,6129	0,7701
70,3	0,1314	0,4077	58,0	0,6461	0,7787
68,2	0,1524	0,4530	57,8	0,6796	0,7902
70,0	0,1721	0,4756	57,5	0,7081	0,8039
69,2	0,1738	0,4729	57,3	0,7458	0,8212
68,6	0,2174	0,5331	57,1	0,7844	0,8417
67,1	0,2470	0,5600	56,8	0,8246	0,8625
66,3	0,2870	0,5920	56,7	0,8652	0,8863
63,2	0,3111	0,6160	56,5	0,9056	0,9152
63,0	0,3326	0,6309	56,8	0,9517	0,9530
62,5	0,3648	0,6483	57,0	1,0000	1,0000

Méthanol et acétate d'éthyle

Tableau A-6 : VLE MeOH/EtAc (P = 1atm)

T	x MeOH	y MeOH	T (°C)	x MeOH	y MeOH
77,0	0,0000	0,0000	62,8	0,4657	0,6264
74,9	0,0276	0,0897	62,6	0,4872	0,6354
73,5	0,0496	0,1838	62,5	0,5040	0,6410
73,2	0,0720	0,2404	62,3	0,5287	0,6484
70,9	0,0928	0,3023	62,2	0,5542	0,6577
70,3	0,1054	0,3286	62,1	0,5735	0,6632
70,0	0,1090	0,3386	62,0	0,5985	0,6707
69,7	0,1204	0,3520	61,9	0,6176	0,6771
69,2	0,1324	0,3702	61,9	0,6284	0,6813
69,1	0,1640	0,4110	61,9	0,6471	0,6879
67,0	0,1933	0,4520	61,8	0,6593	0,6927
66,5	0,2206	0,4767	61,9	0,6755	0,6953
65,9	0,2346	0,4984	61,8	0,6823	0,7014
66,0	0,2387	0,4914	61,9	0,6875	0,7034
65,8	0,2409	0,4995	61,9	0,7050	0,7117
65,5	0,2548	0,5050	61,8	0,7097	0,7147
65,5	0,2572	0,5110	61,8	0,7195	0,7196
65,5	0,2622	0,5127	61,9	0,7212	0,7200
65,2	0,2768	0,5230	61,8	0,7328	0,7255
64,8	0,2949	0,5384	61,8	0,7438	0,7320
64,5	0,3153	0,5491	61,8	0,7738	0,7489
64,5	0,3175	0,5552	61,9	0,8007	0,7662
64,1	0,3361	0,5669	62,0	0,8299	0,7858
63,8	0,3645	0,5767	62,2	0,8550	0,8058
63,5	0,3810	0,5885	62,4	0,8804	0,8286
63,3	0,3987	0,6061	62,6	0,9083	0,8566
63,2	0,4216	0,6104	63,0	0,9387	0,8963
63,1	0,4251	0,6126	63,5	0,9692	0,9421
62,9	0,4440	0,6176	64,5	1,0000	1,0000

ANNEXE III.3. VALEURS EXPÉRIMENTALES DES PRESSIONS DE VAPEUR SATURANTE

Tableau A-7 : Pression de vapeur pour l'EtOH

p (Pa)	T (K)	p (Pa)	T (K)	p (Pa)	T (K)
26000	320.3	49000	334.0	77600	344.6
34200	326.1	50540	334.7	80400	345.5
35660	327.0	53530	336.0	81820	345.9
36200	327.4	56700	337.3	84540	346.7
36600	327.5	60540	338.8	89740	348.2
37100	327.8	62690	339.6	92820	349.1
37700	328.2	64920	340.4	93420	349.2
38020	328.4	67800	341.4	99060	350.7
40420	329.7	73400	343.5	101410	351.3
43050	331.1	75370	343.9	105830	352.4
44420	331.8	76390	344.2		

Tableau A-8 : Pression de vapeur pour l' EtAc

p (Pa)	T (K)	p (Pa)	T (K)	p (Pa)	T (K)
18200	305.5	37450	322.5	67800	338.3
18910	306.3	39300	323.7	70350	339.3
19250	306.7	40400	324.4	72800	340.3
19680	307.2	42190	325.5	75430	341.3
20120	307.7	43690	326.4	78070	342.3
21150	308.9	45270	327.3	80590	343.2
21630	309.4	46990	328.3	83600	344.3
22300	310.1	48260	329.0	88920	346.1
25420	313.1	53890	332.0	89440	346.3
26170	313.8	54130	332.0	93760	347.7
28580	315.9	57360	333.7	95670	348.3
33080	319.4	58230	334.1	99570	349.5
33720	319.9	60880	335.3	102170	350.1
34180	320.2	63100	336.3	103600	350.9
36450	321.8	65450	337.3	105380	351.2

ANNEXE III.4. MODÈLES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

Les points expérimentaux obtenus sont ajustés aux modèles de coefficients d'activité de Van Laar (1910), Wilson (1964), NRTL (Renon et Prausnitz, 1968) et UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975). On évalue aussi les résultats expérimentales avec la prédiction calculé avec le modèle de contribution de groupes UNIFAC (Fredenslund et al., 1975; Hansen et al, 1991).

Van Laar

$$\ln \gamma_i = A_i^{mca} \cdot (1 - z_i^{mca})^2 \cdot \left[1 + C_i^{mca} \cdot z_i^{mca} \cdot \left(z_i^{mca} - \frac{2}{3} \right) + 2 \cdot z_i^{mca} \cdot \left(A_i^{mca} \cdot B_i^{mca} / \left| A_i^{mca} \cdot B_i^{mca} \right| - 1 \right) \right]$$

$$z_i^{mca} = \frac{\left| A_i^{mca} \right| \cdot x_i}{\left| A_i^{mca} \right| \cdot x_i + \left| B_i^{mca} \right| \cdot (1 - x_i)}$$

$$A_i^{mca} = \sum_j x_j \cdot A_{ij}^{mca} / (1 - x_i) ; B_i^{mca} = \sum_j x_j \cdot A_{ji}^{mca} / (1 - x_i) ; C_i^{mca} = \sum_j x_j \cdot C_{ij}^{mca} / (1 - x_i)$$

$$A_{ij}^{mca} = a_{ij}^{mca} + b_{ij}^{mca} / T ; C_{ij}^{mca} = C_{ji}^{mca} = c_{ij}^{mca} + d_{ij}^{mca} / T$$

$$A_{ii}^{mca} = B_{ii}^{mca} = C_{ii}^{mca} = 0$$

$$a_{ij}^{mca} \neq a_{ji}^{mca} \text{ et } b_{ij}^{mca} \neq b_{ji}^{mca}$$

Wilson

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j A_{ij}^{mca} \cdot x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji}^{mca} \cdot x_j}{\sum_k A_{jk}^{mca} \cdot x_k}$$

$$\ln(A_{ij}^{mca}) = a_{ij}^{mca} + b_{ij}^{mca} / T + c_{ij}^{mca} \cdot \ln(T) + d_{ij}^{mca} \cdot T$$

$$a_{ij}^{mca} \neq a_{ji}^{mca} ; b_{ij}^{mca} \neq b_{ji}^{mca} ; c_{ij}^{mca} \neq c_{ji}^{mca} \text{ et } d_{ij}^{mca} \neq d_{ji}^{mca}$$

NRTL (Non-Random Two-Liquid)

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

$$G_{ij}^{mca} = \exp(-\alpha_{ij}^{mca} \cdot \tau_{ij}^{mca})$$

$$\tau_{ij}^{mca} = a_{ij}^{mca} + b_{ij}^{mca} / T + e_{ij}^{mca} \cdot \ln(T) + f_{ij}^{mca} \cdot T$$

$$\alpha_{ij}^{mca} = c_{ij}^{mca} + d_{ij}^{mca} \cdot (T - 273,15)$$

$$\tau_{ii}^{mca} = 0; G_{ii}^{mca} = 1$$

$$a_{ij}^{mca} \neq a_{ji}^{mca}; b_{ij}^{mca} \neq b_{ji}^{mca}; c_{ij}^{mca} = c_{ji}^{mca} (= 0,3) \text{ et } d_{ij}^{mca} = d_{ji}^{mca}$$

UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^{mca}}{x_i} + \frac{z^{mca}}{2} \cdot q_i^{mca} \cdot \ln \frac{\theta_i^{mca}}{\Phi_i^{mca}} - q_i^{mca} \cdot \ln t_i^{mca} -$$

$$- q_i^{mca} \cdot \sum_j \theta_j^{mca} \cdot \tau_{ij}^{mca} / t_j^{mca} + l_i^{mca} + q_i^{mca} - \frac{\Phi_i^{mca}}{x_i} \sum_j x_j \cdot l_j^{mca}$$

$$\theta_i^{mca} = q_i^{mca} \cdot \frac{x_i}{\sum_k q_k^{mca} \cdot x_k}; \theta_i^{mca} = q_i^{mca} \cdot \frac{x_i}{\sum_k q_k^{mca} \cdot x_k}$$

$$\Phi_i^{mca} = r_i^{mca} \cdot \frac{x_i}{\sum_k r_k^{mca} \cdot x_k}$$

$$l_i^{mca} = \frac{z^{mca}}{2} \cdot (r_i^{mca} - q_i^{mca}) + 1 - r_i^{mca}$$

$$t_i^{mca} = \sum_k \theta_k^{mca} \cdot \tau_{ki}^{mca}$$

$$\tau_{ij}^{mca} = \exp(a_{ij}^{mca} + b_{ij}^{mca} / T + c_{ij}^{mca} \cdot \ln(T) + d_{ij}^{mca} \cdot T)$$

$$z = 10$$

$$a_{ij}^{mca} \neq a_{ji}^{mca}; b_{ij}^{mca} \neq b_{ji}^{mca}; c_{ij}^{mca} \neq c_{ji}^{mca} \text{ et } d_{ij}^{mca} \neq d_{ji}^{mca}$$

UNIFAC

$$\ln \gamma = \ln \gamma_i^{c,mca} + \ln \gamma_i^{r,mca} \text{ (Somme du terme combinatoire et résiduel)}$$

Part combinatoire :

$$\ln \gamma_i^{c,mca} = \ln \left(\frac{\Phi_i^{mca}}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i^{mca}}{x_i} - \frac{z^{mca}}{2} \cdot \left[\ln \frac{\Phi_i^{mca}}{\theta_i^{mca}} + 1 - \frac{\Phi_i^{mca}}{\theta_i^{mca}} \right]$$

$$\text{Volume moléculaire : } \Phi_i^{mca} = \frac{x_i \cdot r_i^{mca}}{\sum_j^{nc} x_j \cdot r_j^{mca}}$$

$$\text{Fractions des surfaces: } \theta_i^{mca} = \frac{x_i \cdot \frac{z^{mca}}{2} \cdot q_i^{mca}}{\sum_j^{nc} x_j \cdot \frac{z^{mca}}{2} \cdot q_j^{mca}}$$

Le nc est le nombre de constituants dans la mélange. Le nombre de coordination est fixé à 10. Les paramètres r_i et q_i sont calculés à partir du volume du groupe et des paramètres d'area :

$$r_i^{mca} = \sum_k^{ng} \nu_{ki}^{mca} \cdot R_k^{mca} \quad \text{et} \quad q_i^{mca} = \sum_k^{ng} \nu_{ki}^{mca} \cdot Q_k^{mca}$$

ν_{ki} est le nombre de groupes de type k dans la molécule i , et ng est le nombre de groupes dans la mélange.

Part résiduelle :

$$\ln \gamma_i^{r,mca} = \sum_k^{ng} \nu_{ki}^{mca} \cdot \left[\ln \Gamma_k^{mca} - \ln \Gamma_k^{i,mca} \right]$$

$\ln \Gamma_k$ est le coefficient d'activité d'un groupe dans la composition d'une mélange et $\ln \Gamma_k^i$ est le coefficient d'activité du groupe k dans une mélange de groupes correspondant à i pure :

$$\ln \Gamma_k^{mca} = Q_k^{mca} \cdot \left(1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m^{mca} \cdot \tau_{mk}^{mca} - \sum_m^{ng} \left(\frac{\theta_m^{mca} \cdot \tau_{km}^{mca}}{\sum_n^{ng} \theta_n^{mca} \cdot \tau_{nm}^{mca}} \right) \right)$$

$$\tau_{mn}^{mca} = e^{-b_m/T} \quad \text{et} \quad \theta_k^{mca} = \frac{X_k^{mca} \cdot \frac{z^{mca}}{2} \cdot Q_k^{mca}}{\sum_m^{ng} X_m^{mca} \cdot \frac{z^{mca}}{2} \cdot Q_m^{mca}}$$

Le paramètre X_k est la fraction molaire du groupe k dans le liquide :

$$X_k^{mca} = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj}^{mca} \cdot x_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj}^{mca} \cdot x_j}$$

Tableau A-9 : Paramètres interaction binaire pour la méthode prédictive UNIFAC

Groupe (k)	MeOH	-OH (EtOH)	-Ac (acétate)	-CH3	-CH2-
<i>ID (Aspen)</i>	1250	1200	1505	1015	1010
Q_k	1,432	1,2	1,728	0,848	0,54
R_k^{mca}	1,4311	1	1,9031	0,9011	0,6744
b_{kn}^{mca}	MeOH	-CH3	-CH2-	-OH	-Ac
MeOH	0	16,51	16,51	249,1	-10,72
-CH3	697,2	0	0	986,5	232,1
-CH2-	697,2	0	0	986,5	232,1
-OH (EtOH)	-137,1	156,4	156,4	0	101,1
-Ac	249,6	114,8	114,8	245,4	0

$(v_{ki}^{mca}, v_{mi}^{mca}, \dots)$	MeOH	EtOH	MeAc	EtAc
	Pa	Pa	Pa	Pa
Element 1	125	101,5	101,5	101
Element 2	0,1	0,1	0,1	0,1
Element 3		101	150,5	101,5
Element 4		0,1	0,1	0,1
Element 5		120		150,5
Element 6		0,1		0,1

ANNEXE III.5. SENSIBILITÉ À LA PRESSION DE LA TEMPÉRATURE ET COMPOSITION DE L'AZEOTROPE MÉTHANOL/ACÉTATE DE MÉTHYLE

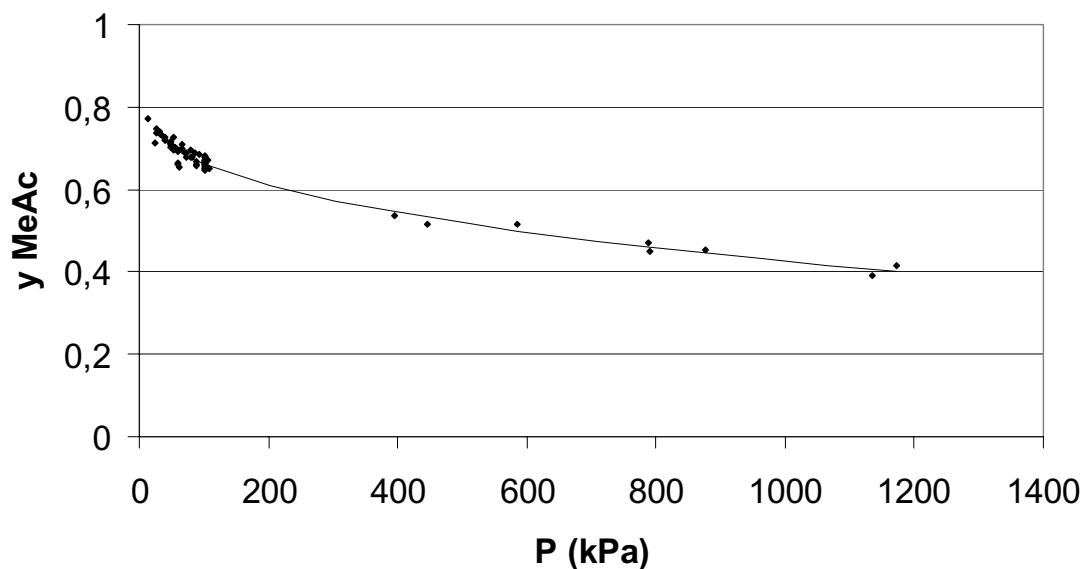


Figure A-8 : Sensibilité à la pression de la composition azéotrope MeAc/MeOH

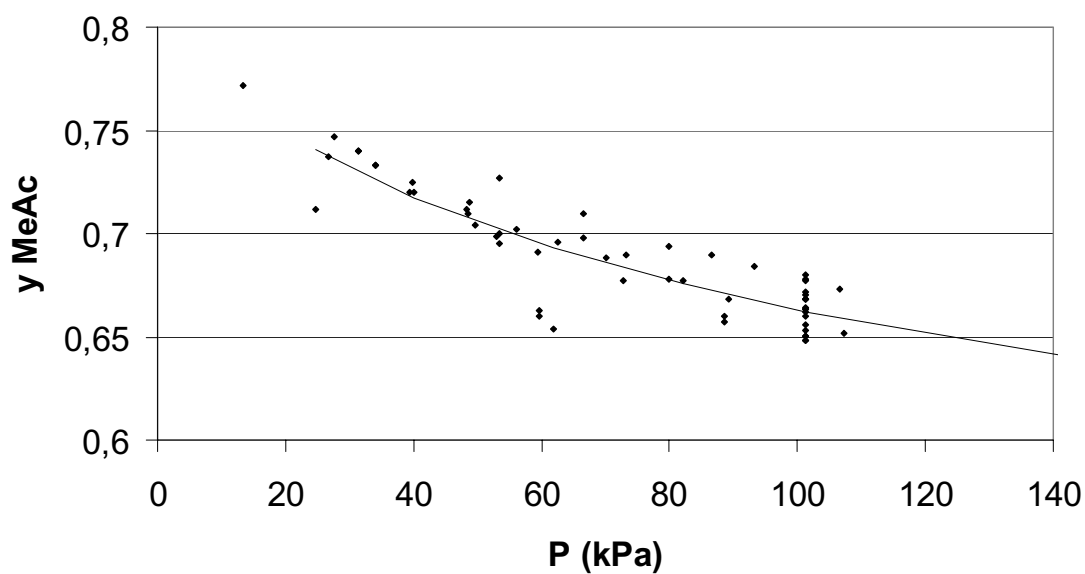


Figure A-9 : Sensibilité à la pression de la composition azéotrope MeAc/MeOH pour basses pressions

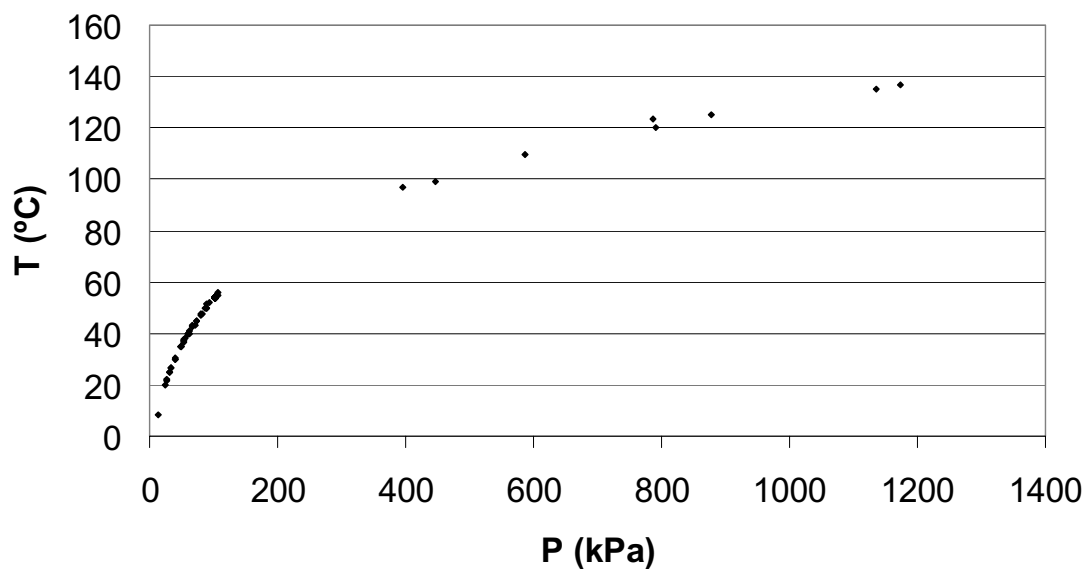


Figure A-10 : Sensibilité à la pression de la température de l'azéotrope MeAc/MeOH

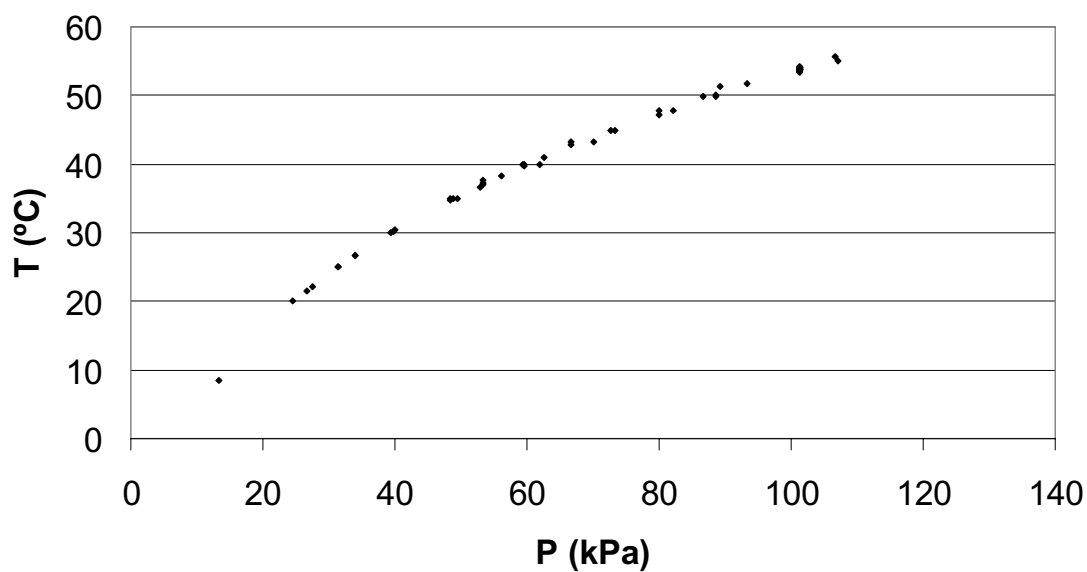


Figure A-11 : Sensibilité à la pression de la température de l'azéotrope MeAc/MeOH à basse pression

Tableau A-10 : Sensibilité à la pression de l'azéotrope MeAc/MeOH à basse pression

T (°C)	P (KPa)	y ¹	Référence
8,50	13,33	0,7720	27
20,00	24,62	0,7120	2
21,50	26,66	0,7370	27
22,05	27,56	0,7470	9
25,00	31,38	0,7400	11
26,65	34,08	0,7330	9
25,00	31,48	0,7400	11
26,65	34,08	0,7330	9
30,00	39,42	0,7200	2
30,12	39,73	0,7250	9
30,40	40,06	0,7200	27
34,70	48,37	0,7120	9
35,00	48,45	0,7100	25
35,00	48,82	0,7150	11
35,00	49,54	0,7040	29
36,70	52,87	0,6986	12
37,00	53,33	0,6950	7
37,20	53,33	0,7000	27
37,70	53,33	0,7270	18
38,21	56,03	0,7020	9
39,76	59,64	0,6600	4
40,00			19
40,00	59,36	0,6910	2
40,00	59,60	0,6630	3
40,00	61,89	0,6540	19
40,90	62,55	0,6960	9
42,90	66,66	0,6980	24
43,30	66,66	0,7100	18
43,17	70,05	0,6880	9
45,00	72,79	0,6770	25
45,00	73,29	0,6900	11
47,25	79,99	0,6780	7
47,85	79,99	0,6940	18
47,88	82,12	0,6770	9
49,76	88,50	0,6600	4
49,90	86,66	0,6900	18
50,00	88,53	0,6570	4
51,25	89,24	0,6680	9
51,80	93,33	0,6840	18

Tableau A-11 : Sensibilité à la pression de l'azéotrope MeAc/MeOH à pression atmosphérique et majeures

53,48	101,32	0,6600	29
53,50	101,31	0,6640	9
53,50	101,32	0,6618	12
53,50	101,32	0,6480	27
53,76	101,32	0,6500	5
53,80	101,32		20
53,80	101,32		15
53,80	101,32	0,6528	17
53,80	101,32	0,6680	7
53,80	101,32	0,6680	16
53,80	101,32	0,6700	21
53,80	101,32	0,6720	23
	101,32		14
	101,32		10
53,90	101,32	0,6680	6
54,00	101,32	0,6484	31
54,00	101,32	0,6500	28
54,00	101,32	0,6558	13
54,00	101,32	0,6633	8
54,00	101,32	0,6633	26
54,00	101,32	0,6770	22
54,00	101,32	0,6800	30
54,15	101,32	0,6780	18
55,00	107,19	0,6520	29
55,65	106,66	0,6730	18
97,00	395,43	0,5380	1
99,00	445,81	0,5143	32
109,70	585,66	0,5150	22
120,00	790,30	0,4498	32
123,20	787,53	0,4710	1
125,10	877,47	0,4550	22
135,00	1134,78	0,3895	32
137,00	1172,3	0,4150	22

1. Balashov, M.I., Grishunin, A.V., Serafimov, L. A. (1967) Physicochemical studies of the system methyl acetate-methanol under various pressures. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 41(5), 1210-13.
2. Bekarek, V. (1968) Liquid-vapor equilibrium. XL. Liquid-vapor equilibrium in the sulfur dioxide - methyl acetate - methanol and sulfur dioxide - acetone - methanol systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 33(8), 2608-19.
3. Bredig, G., Bayer, R. (1927) The vapor pressure of the system methanol-water. *Z. physik. Chem.*, 130, 1-14.
4. Bredig, G., Bayer, R. (1927) Vapor pressure of the ternary system methanol-methyl acetate-ethyl acetate. *Z. physik. Chem.*, 130, 15-28.
5. Bushmakina, I.N., Kish, I.N. (1957) Distillation and rectification of ternary systems. I. Isobaric liquid-vapor equilibrium in ternary systems with saddle-point azeotropic type. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 30, 200-11.
6. Crawford, A.G., Edwards, G., Lindsay, D.S. (1949) The ternary system, methanol-methyl acetate-water. *Journal of the Chemical Society*, 5, 1054-8.
7. Dobroserdov, L.L., Bagrov, I.V. (1967) Phase equilibria of the methyl acetate-methanol liquid-vapor system. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 40(4), 875-9.
8. Durrans, Thos.H. (1920) *Treatise on distillation. Perfumery and Essential Oil Record*, 11, 154-98.
9. Figurski, G., Von Weber, U. (1991) Azeotropic data of acetic acid ester-alcohol systems: experimental determination and evaluation. *Chemische Technik (Leipzig, Germany)*, 43(1), 18-21.
10. Figurski, G., Von Weber, U. (1982) Saturation vapor pressures of methanol, ethanol, methyl acetate, and ethyl acetate at low pressure, and the vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate/methanol and ethyl acetate/ethanol binary systems under isothermal and isobaric conditions. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Leipzig)*, 263(4), 777-84.
11. Figurski, G., Von Weber, U. (1976) Vapor-liquid equilibrium of mixtures of methyl acetate (1) and methanol (2) at 25, 35, and 45°C. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Wilhelm-Pieck-Universitaet Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe*, 25(10), 1067-70.

12. Gmehling, J., Unpublished data.
13. Hannotte, T. (1926) Azeotropic mixtures of the formates and acetates of the saturated aliphatic alcohols. *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, 35, 86-109.
14. Harrison, J.M., Somers, A.E. (1955) Separating organic mixtures, Patent US 2704271.
15. Hudson, J. W., Van Winkle, M. (1969) Multicomponent vapor-liquid equilibriums in systems of mixed positive and negative deviations. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14(3), 310-18.
16. Kudryavtseva, L.S., Eisen, O., Susarev, M.P. (1966) Concentration regions and thermal displacement of ternary azeotropes. IV. Azeotropic properties of seven three-component systems. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 40(6), 1285-91.
17. Lecat, M. (1949) Tables azeotropiques. T.I. Azeotropes binaires orthobares. 10th ed. Monograph l'auteur. Bruxelles, 406 pp.
18. Lee, H.T., Bae, S.Y., Rhim, J. N. (1986) A study on the binary azeotrope containing methanol and ethanol. *Hwahak Konghak*, 24(4), 285-90.
19. Litvinov, N.D. (1952) Isothermal equilibrium of vapor and liquid in systems of three fully miscible liquids. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 26, 1405-12.
20. Lutugina, N.V., Nikandrova, G.I., Krasnikova, T.L. (1971) Fraccional distillation processes during the complete recovery of reflux in a ternary system containing a saddle-type azeotrope. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 44(9), 2078-85.
21. Mato, F., Cepeda, E. (1984) Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of alcohols and acetic acid esters. I. Systems with methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol at 760 mmHg. *Anales de Quimica, Serie A: Quimica Fisica e Ingenieria Quimica*, 80(3), 338-42.
22. Nagahama, K., Hirata, M. (1971) Binary vapor-liquid equilibriums at elevated pressures. Methyl acetate-methanol and methyl acetate-water. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4(3), 205-10.
23. Nagata, I. (1969) Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems methanol-benzene and methyl acetate-methanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14(4), 418-20.
24. Nagata, I., Ohta, T. (1971) Isobaric vapor-liquid equilibriums for three binary and two ternary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16(2), 164-6.
25. Nagata, I., Ohta, T., Takahashi, T. (1972) Excess thermodynamic functions of methyl acetate-methanol and methyl acetate-ethanol systems. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5(3), 227-31.

26. Ryland, G. (1899) A contribution to the study of liquid mixtures of constant boiling-point. *American Chemical Journal*, 22, 384.
27. Serafimov, L.A., Balashov, M.I. (1966) The dependence of the azeotropic composition of the mixture methyl alcohol-methyl acetate on pressure (temperature), and the liquid-vapor phase equilibrium at 200 mm. Hg. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Sankt-Peterburg, Russian Federation), 39(10), 2344-7.
28. Tanaka, T. (1985) Attempting the prediction of an azeotrope and its x-y curve on the basis of the molecular parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 24(3), 187-203.
29. Vasileva, I.I., Marinichev, A.N., Susarev, M.P. (1983) Deposited document (Viniti 3400-83).
30. Wang, S., Cai, C. (1993) Vapor-liquid equilibrium data for methyl acetate-methanol systems containing salt. *Shiyu Huagong*, 22(7), 444-50.
31. Wuyts, H. (1924) Applications of azeotropism to the preparation of organic compounds. *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, 33, 168-92.
32. Union Carbide Chemicals Co., Glycols (1958), Alcohols (1961). (Azeotropic data III compiled by Lee H. Horsley, 1973, Washington, D.C. : American Chemical Society)

Nomenclature

Nomenclature :

Abbreviations	Frances	Espagnol	Anglais
- AcAc	- acide acétique	- ácido acético	- acetic acid
- BuAc	- acétate de butyle	- acetato de butilo	- butyl acetate
- BVM	- méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières	- método de cálculo plato a plato partiendo de la composición del destilado y del pie.	- boundary value method
- CMO	- flux molaire constante	- flujo molar constante	- constant molar overflow
- ET	- étages théoriques	- platos teóricos	- theoretical stages
- EtAc	- acétate d'éthyle	- acetato de etilo	- ethyl acetate
- EtOH	- éthanol	- etanol	- ethanol
- MB	- bilan de matière	- balance de materia	- mass balance
- MeAc	- acétate de méthyle	- acetato de metilo	- methyl acetate
- MeOH	- méthanol	- metanol	- methanol
- MESH	- modèle d'équilibre basé sur les équations de bilan de Matière, d'Equilibre liquide-vapeur, d'Equilibre chimique, de Sommmation et de bilan entHalpique.	- modelo de equilibrio basado en las ecuaciones de los balances de materia, equilibrios líquido-vapor, equilibrio químico, suma de fracciones molares a la unidad y los balances de energía.	- equilibrium model based on the mass balances, thermodynamic equilibriums, sum of fractions to one and the enthalpic balances.
- MINLP	- modèle d'optimisation non linéal mixte entier	- modelo de optimización No Lineal Mixta Entera	- mixed integer non linear programming

- MM80 (80% MeAc)	- mélange résiduelle de MeOH et MeAc (80% MeAc en poids)	- mezcla residual de MeOH y MeAc (80% MeAc en peso)	- MeOH and MeAc residual mixture (80% weight MeAc)
- NEQ	- modèle de non équilibre	- modelo de no equilibrio	- non equilibrium model
- NET	- nombre d'étages théoriques	- numero de platos teóricos	- number of theoretical plates
- NRTL	- modèle thermodynamique qui permet ajuster données VLE et équilibres liquide-liquide	- modelo termodinámico que permite el ajuste de datos VLE y equilibrios líquido-líquido	- Non Random Two Liquid
- PVA	- alcool de polyvinyle	alcohol de polivinilo	polyvinyl alcohol
- (r)RCM	- réseau de courbes de résidu (réactives)	- mapa de curvas de residuo (reactivas)	- (reactive) residue curve map
- UNIFAC	- méthode de prédiction de VLE	- método de predicción de VLE	- universal quasichemical functional group activity coefficient method
UNIQUAC	- modèle pour ajuster données VLE	- modelo para el ajuste de datos VLE	- Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients
- VLE	- équilibre liquide-vapeur	- equilibrio líquido-vapor	- vapour liquid equilibrium

Variables	Frances	Espagnol	Anglais
- A (m^2)	- aire / facteur preexponentiel d'Arrhenius	- área / factor preexponencial de Arrhenius	- area / preexponential Arrhenius factor
- B ($kmol/h$)	- débit du pied	- caudal de residuo	- bottom flow rate
- C (<i>unités monétaires</i>)	- coût	- coste	- cost
- c (gr/L)	- concentration	- concentración	- concentration
- Cat (gr/L)	- concentration du catalyseur	- concentración de catalizador	- catalyst concentration
- D ($kmol/h$)	- débit du distillat	- caudal de destilado	- distillate flow rate
- d (m)	- diamètre	- diámetro	- diameter
- Ea (kJ/mol)	- énergie d'activation	- energía de activación	- activation energy
- Ext ($kmol/h$)	- débit d'agent extracteur	- caudal de agente extractor	- extractive agent flow rate
- F ($kmol/h$)	- débit de l'aliment	- caudal de alimento	- feed flow rate
- Fc ($kmol/h$)	- débit de l'aliment alimenté au système	- caudal de alimento entrada al sistema	- crude feed flow rate
- Fm ($kmol/h$)	- débit de l'aliment à la membrane de pervaporation	- caudal de alimento a la membrana de pervaporación	- feed flow rate to the pervaporation membrane
- FR	- facteur de réponse du chromatographe	- factor de respuesta del cromatógrafo	- response factor of the chromatograph
- G	- paramètre du test de Herington	- parámetro del test de Herington	- Herington test parameter
- H ($kJ/kmol$)	- enthalpie	- entalpía	- enthalpy
- h (m)	- hauteur	- altura	- high
- ht ($kJ/(m^2 \cdot K)$)	- coefficient de convection à l'interphase	- coeficiente de convección en la interfase	- convection coefficient at the interphase
- I	- différence entre les aires par le test de consistence thermodynamique	- diferencia de áreas para el test de consistencia termodinámica	- area difference for the thermodynamic consistency test
- J	- paramètre du test de Herington	- parámetro del test de Herington	- Herington test parameter
- K	- constante de répartition pour les équilibres liquide-vapeur	- constante de repartición para los equilibrios líquido-vapor	- partition constant for the vapour liquid equilibriums
- k	- constante cinétique de la réaction	- constante cinética de la reacción	- kinetic constant of the reaction

- K eq	- constante d'équilibre chimique	- constante de equilibrio químico	- chemical equilibrium constant
- $K_{1,2,3...}$	- constante de proportionnalité économique	- constante de proporcionalidad económica	- economic proportionality constant
- L (<i>kmol o kmol/h</i>)	- rétention ou débit molaire du liquide / paramètre test de Wisniak	- retención o caudal molar del líquido / parámetro del test de Wisniak	- mols in the reboiler or molar flow rate of the liquid /Wisniak test parameter
- m (<i>kg</i>)	- masse	- masa	- mass
- MW (<i>kg/kmol</i>)	- masse moléculaire	- masa molecular	- molecular weight
- N	- nombre de plateaux	- número de platos	- number of stages
- n	- nombre de moles	- número de moles	- number of mols
- nc	- nombre de constituants	- número de compuestos	- quantity of components
- NM (<i>kmol/(m²·h)</i>)	- flux molaire	- flujo molar	- molar flux
- nr	- nombre de réactions	- número de reacciones	- quantity of reactions
- nt	- nombre de plateaux totaux du modèle	- número de platos en total en el modelo	- overall number of stages at the model
- p (<i>kPa</i>)	- pression de vapeur	- presión de vapor	- vapour pressure
- P (<i>kPa</i>)	- pression	- presión	- pressure
- Q (<i>kJ/h</i>)	- chaleur	- calor	- heat
- r	- reflux	- reflujo	- reflux
- R (<i>8.3145 J/mol K</i>)	- constante des gaz parfaits	- constante de los gases ideales	- universal gas constant
- Re ΔT (<i>°C</i>)	- résiduel de l'ajust de la température	- residual del ajuste de la temperatura	- residual of the temperature fitting
- S (<i>kPa</i>)	- tension sur le mur de la colonne	- tensión en la pared de la columna	- stress at the column wall
- t (<i>h</i>)	- temps	- tiempo	- time
- T (<i>°C o K</i>)	- température	- temperatura	- temperature
- Tb (<i>°C o K</i>)	- température de bulle	- temperatura de ebullición	- boiling point
- th (<i>m</i>)	- épaisseur	- grueso	- thickness
- Tr (<i>°C o K</i>)	- température de rosée	- temperatura de rocío	- dew point
- V (<i>kmol/h</i>)	- débit molaire de la phase vapeur	- caudal molar de la fase vapor	- vapour molar flow rate
- v (<i>kg/m²·h</i>)	- fluxe massique de la phase vapeur	- flujo másico de la fase vapor	- mass flux of the vapour phase
- W	- parametre du test de Wisniak	- parámetro del test de Wisniak	- Wisniak test parameter
- x	- fraction molaire au liquide	- fracción molar en el líquido	- liquid molar fraction

- X	- fraction molaire réactive au liquide	- fracción molar reactiva en el líquido	- reactive liquid molar fraction
- y	- fraction molaire au liquide	- fracción molar en el líquido	- liquid molar fraction
- Y	- fraction molaire réactive au liquide	- fracción molar reactiva en el líquido	- reactive liquid molar fraction
- z (<i>m</i>)	- longueur, parcours	- longitud, recorrido	- length

Lettres grecques

- α	- coefficient d'activité	- coeficiente de actividad	- activity coefficient
- ξ	- l'avancement de la réaction	- el avance de la reacción	- number of reacted moles due the reaction
- ρ	- densité	- densidad	- density
- τ	- variable de temps adimensionnelle, définie par la eq. II.20	- variable de tiempo adimensional definida por la eq. II.20	- adimensional time variable defined by eq. II.20
- ν	- coefficient stœchiométrique	- coeficiente estequiométrico	- stoichiometric coefficient

	Indices (relatif à ...)	Subíndice (relativo a...)	Subscript (related to...)
- B	- stage pied de colonne	- plato pie de columna	- stage column bottom
- b	- rebouilleur	- calderín	- reboiler
- c	- condenseur	- condensador	- condenser
- D	- stage tête de colonne	- plato cabeza de columna	- stage column head
- F	- stage aliment	- plato alimento	- stage feed
- i (MeAc, EtAc, EtOH, MeOH,...)	- constituant i	- compuesto i	- component i
- in	- investissement	- inversión	- investment
- j / ($D_j, F_j, B_j, r_j, \dots$)	- colonne j	- columna j	- j column
- max	- maximal	- máximo	- maximal
- min	- minimal	- mínimo	- minimal
- n / ($L_n, V_n, x_{i,n}, \dots$)	- stage n	- plato n	- stage n
- op	- opération	- operación	- operation
- opt	- optimal	- óptimo	- optimal
- r	- réaction r	- reacción r	- reaction r

- ref	- référence	- referencia	- reference
- tot	- total	- total	- total
	Exposants	Superíndice	Superscript
- l	- réaction inverse	- reacción inversa	- inverse reaction
- Ant (A^{Ant} , B^{Ant} , C^{Ant})	- paramètre d'équation d'Antoine	- parámetro de la ecuación de Antoine	- Antoine's equation parameter
- cat	- catalyseur	- catalizador	- catalyst
- cma	- paramètres du modèle thermodynamique	- parámetros del modelo termodinámico	- thermodynamic model parameters
- i	- interphase	- interfase	- interphase
- L	- phase liquide	- fase líquida	- liquid phase
- r	- section d'enrichissement	- sección de enriquecimiento	- enrichment section
- s	- section d'appauvrissement	- sección de agotamiento	- stripping section
- T	- vecteur transposé	- vector transpuesto	- transposed vector
- t	- section de colonne	- sección de columna	- column section
- V	- phase vapeur	- fase vapor	- vapor phase
- x^{Dj} , x^{Bj}	- fraction molaire du courant distillat (D) ou résidu (B) provenant de la colonne j	- fracción molar de la corriente de destilado (D) o residuo (B) provenant de la columna j	- molar fraction of the distillate (D) or bottom (B) stream from column j
- x^{Fj}	- fraction molaire du courant aliment vers la colonne j	- fracción molar de la corriente alimentada a la columna j	- molar fraction of the feed stream to column j

Glossaire

Glossaire :

Alcool de polyvinyle (PVA) : Polymère non inflammable, non toxique et biodégradable de lequel se produisent plusieurs millions de tonnes chaque année dans le monde, pour tant environ 1,68 tonnes d'effluent liquide résiduel appelé MM80 se produisent pour chaque tonne de PVA obtenu.

Catalyse : Ajout d'un constituant liquide (catalyse homogène) ou solide (catalyse hétérogène) appelé catalyseur pour augmenter la cinétique de la réaction.

Compositions réactives : Jeu de variables de composition de dimension égal au nombre de constituants moins le nombre de réactions et moins un prenant directement en compte l'avancement de la réaction chimique dans le cas d'une réaction instantanément équilibrée.

Courbe de résidu : Lieu des points de compositions liquide d'un système en équilibre avec la phase vapeur lors d'une distillation de Rayleigh.

Courbe de résidu réactif : Lieu des points de compositions liquide d'un système réactif, en équilibre avec la phase vapeur lors d'une distillation de Rayleigh.

Distillation réactive : opération au cours de laquelle réaction et rectification multiétagées sont réalisées de façon simultanée. On parlera de distillation catalytique lorsqu'un catalyseur (homogène ou hétérogène) est utilisé pour accélérer la réaction.

Fonction coût : Fonction qui permet la somme de plusieurs variables d'accord leur coût associé et laquelle est utilisé par l'optimisation du procédé.

Frontière de distillation : Une frontière de distillation délimite deux régions de distillation qui se caractérisent par un noeud stable ou instable distincts.

Intensification des procédés : Activité qui consiste à développer des nouveaux équipements ou de nouvelles techniques qui, comparées aux techniques couramment utilisées aujourd'hui, permettront de diminuer de façon conséquente le rapport taille des équipements/capacité de production, la consommation d'énergie et la formation de produits indésirables de façon à aboutir à une technologie plus sûre et moins coûteuse.

MM80 : Courant résiduel de l'industrie du PVA qui contient au tour des 80 % d'acétate de méthyle en mélange azéotropique avec méthanol. Il est généralement brûlé ou hydrolysé.

Noeud stable : Point de température de bulle maximal dans un réseau de courbes de résidu.

Noeud instable : Point de température de bulle minimal dans un réseau de courbes de résidu.

- Point de selle :** Point de température de bulle intermédiaire dans un réseau de courbes de résidu.
- Réaction instantanément équilibrée :** Réaction dont l'avancement est imposé par la condition d'équilibre chimique. Le temps de séjour n'a aucune influence sur cette classe de réaction.
- Région de distillation :** Dans un réseau de courbes de résidu, une région de distillation, caractérise une zone de composition possédant une couple de nœud stable et de nœud instable qui lui est propre.
- Réseau de courbes de résidu :** Représentation graphique de l'ensemble de courbes de résidu dans un espace de compositions.
- Séparation indirecte :** Séparation dont l'objectif est de récupérer le produit le plus lourd au résidu (nœud stable).
- Séparation directe :** Séparation dont l'objectif est de récupérer le produit le plus léger au distillat (nœud instable).
- Espace de compositions :** Système de coordonnées qui permet représenter graphiquement quelque mélange des constituants étudiés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- Abrams, Denis S.; Prausnitz, John M. (1975) Statistical thermodynamics of liquid mixtures. New expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116-28.
- Agreda, V.H.; Partin, L.R. (1984) *Reactive distillation process for the production of methyl acetate*. US Patent 4435595.
- Agreda, V.H.; Partin, L.R.; Heise, W.H. (1990) High purity methyl acetate via reactive distillation. *Chemical Engineering Progress*, 86, 40-46.
- Akita, K.; Yoshida, F. (1963) Phase equilibriums in methanol-ethyl acetate-water system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8(4), 484-90.
- Amer, H. H.; Paxton, R. R.; Van Winkle, Matthew. (1956) Methanol-ethanol-acetone; vapor-liquid equilibriums. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C.)*, 48 142-6.
- Axelrod, R.J.; J.H. Phillips (1991) *Plastic Waste Management Workshop, New Orleans*. From: (Marten, 2002).
- Babich, S.V.; Borozdina, I.V.; Kushener, T.M.; Serafimov, L.A. (1968) Liquid-vapor phase equilibrium in an ethyl acetate-ethanol-methyl ethyl-ketone system at atmospheric pressure. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 41(3), 589-92.
- Backhaus, A.A. (1921) *Continuous process for the manufacture of esters*. US Patent 1400849.
- Backhaus, A.A. (1922) *Apparatus for producing high grade esters*. US Patent 1403224.
- Backhaus, A.A. (1923a) *Process for producing high grade esters*. US Patent 1454462.
- Backhaus, A.A. (1923b) *Process for esterification*. US Patent 1454463.

- Balashov, M.I.; Grishunin, A.V.; Serafimov, L.A. (1967) Physicochemical studies of the system methyl acetate-methanol under various pressures. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 41(5), 1210-13.
- Balashov, M. I.; Grishunin, A. V.; Serafimov, L. A. (1970) Rules for the configuration of boundaries of continuous fractionation regions in the three-component systems. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.*, 1(2), 121-6.
- Balashov, M. I.; L'vov, S. V. (1973) Analysis of the statics of continuous fractionation in systems with chemical interaction of components. *Vses. Konf. Teor. Prakt. Rektifikatsii, [Dokl.]*, 3rd, 1 26-9.
- Balashov, M.I. ; Serafimov, L.A. (1980) The static analysis of continuous combined reactive distillation processes. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 14, 803-808.
- Balashov, M.I., B.M. Blokh, V.P. Gerusova, A.V. Grishunin, R. Sh. Derevyanko, V.I. Kandela, S.V. L'vov, V.P. Patlasov, M.E. Rozenberg et al. (1979) *Alkyl acetates*. Patent SU 682504 19790905.
- Barbosa, D.; Doherty, M.F. (1987a) Theory of two phase diagrams and azeotropic conditions for two phase reactive systems. *Proceedings of the royal society of London*, A413, 443-458.
- Barbosa, D.; Doherty, M.F. (1987b) Design and minimum reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chemical engineering science.*, 43(9), 2377-2389.
- Baur, R.; Krishna, R. (2002) Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns, a case study on the synthesis of TAME. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 445-462.
- Bekiaris, N.; Guttinger, T.E.; Morari, M. (2000) Multiple steady states in distillation: effect of VL(L)E inaccuracies. *AIChE Journal*, 46(5), 955-979.
- Bekiaris, N.; Meski, G.; Morari, M. (1996) Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(1), 207-227.

- Bekiaris, N.; Meski, G.; Radu, C.; Morari, M. (1993) Multiple Steady States in Homogeneous Azeotropic Distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(9), 2023–2038.
- Bekiaris, N.; Meski, G.A.; Morari, M. (1995) Multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation. *Computers and Chemical Engineering*, 19(1), 21-26.
- Belck, L.H. (1955) Continuous reactions in distillation equipment. *AIChE Journal*, 1, 467-470.
- Benedict, Manson; Webb, George B.; Rubin, Louis C. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. Fugacities and liquid-vapor equilibria. *Chem. Eng. Progress* (1951), 47 449-54.
- Berman, S.; Isbenjian, H.; Sedo, A.; Othmer, D.F. (1948) Esterification. Continuous production of Dibutyl phthalate in a distillation column. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 2139-2148.
- Bonanomi, E.; Morari, M. (2002) Phase-Plane Analysis of Homogeneous Azeotropic Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(16), 3963-3969.
- Bonet, J.; They, R.; Meyer, X.; Meyer, M.; Gerbaud, V.; Costa, J.; Galan, M. (2004) Discrimination of reactive distillation processes via residue curve maps: application to a transesterification reaction, *ESCAPE-14: European Symposium on Computer Aided Process Engineering* - Lisbon, Portugal, May 16-19, 2004.
- Boston, J.F. ; Mathias, P.M. (1980) Phase equilibria in a third-generation process simulator. *Proceedings of the 2nd International Congerence on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, (17-21 March 1980)*, 823-849.
- Bott, K.; Kaibel, G.; Hoffmann, H.; Irnich, R.; Schaefer, E. (1981) (BASF A.-G., Fed. Rep. Ger.). *Continuous production of acetic acid esters*. Patent GWXXBX DE 3019767 A1 19811203.
- Brüggemann, S.; Marquardt, W. (2004) Rapid screening of design alternatives for nonideal multiproduct distillation processes. *Computers and Chemical Engineering*, 29, 165–179.

- Butcher K.L.; Medani M.S.; Robinson W.I. (1969) Recommended Test Mixtures for Distillation Columns. *Institute of Chemical Engineering*, London.
- Carnahan, Norman F.; Starling, Kenneth E. (1970) Thermodynamic properties of a rigid-sphere fluid. *Journal of Chemical Physics*, 53(2), 600-3.
- Carta, R.; Dernini, S.; Sanna, P. (1984) Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system acetone-ethyl acetate-ethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(4), 463-6.
- Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S.; Solaro, R. (2003) Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials. *Progress in Polymer Science*, 28, 963-1014.
- Chien, I.L.; Zeng, K.L.; Chao, H.Y.; Liu, J.H. (2004) Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation. *Chemical Engineering Science*, 59, 4547 – 4567.
- Chu, J.C.; Getty, R.J.; Brennecke, L.F.; Paul, R. (1950) *Distillation Equilibrium Data*. New York.
- Ciric, A.R.; Gu, D. (1994) Synthesis of nonequilibrium reactive distillation by MINLP optimization. *AIChE Journal*, 40(9), 1479-1487.
- Clariant (1999) Exactly your chemistry: Mowiol polyvinyl alcohol. *Am Unisys-Park 1 Sulzbach: Clariant GmbH Division CP BU Polyvinyl Alcohol/Polyvinyl Butyral Marketing (105 pages)*.
- Crawford, A.G.; Edwards, G.; Lindsay, D.S. (1949) The ternary system, methanol-methyl acetate-water. *Journal of the Chemical Society, Abstracts*, (London) 5, 1054-8.
- Davis, B.; Jenkins, J.D. ; Jeffreys, G.V. (1973) Continuous transesterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column. I. Vapor liquid equilibria of the quaternary system ethyl acetate-ethyl alcohol-butyl acetate-butyl alcohol. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 51(4), 267-70.
- Daza, O.S.; Perz-Cisneros, E.S.; Bek-Pedersen, E.; Gani, R. (2003) Graphical and stage-to-stage methods for reactive distillation column design. *AIChE Journal*, 49(11), 2822-2841.

- Delzenne, A.O. (1958) Vapor-liquid equilibrium data for ternary system methanol-ethanol-water. *Chemical and Engineering Data Series*, 3, 224-30.
- Dobroserdov, L.L.; Bagrov, I.V. (1967) Phase equilibriums of the methyl acetate-methanol liquid-vapor system. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 40(4), 875-9.
- Doherty, M.F. & Calderola, G.A. (1985) Design and Síntesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 474-85.
- Doherty, M.F.; Buzad, G. (1992) Reactive distillation by design. *TransIChemE*, 70(A), 448-458.
- Doherty, M.F.; Perkins, J.D. (1978a) On the Dynamics of Distillation Processes. I. The Simple Distillation of Multicomponent Non-Reacting, Homogeneous Liquid Mixtures. *Chemical Engineering Science*, 33(3), 281-301.
- Doherty, M.F.; Perkins, J.D. (1978b) On the Dynamics of Distillation Processes. II. The Simple Distillation of Model Solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(5), 569-78.
- Doherty, M.F.; Perkins, J.D. (1979) On the Dynamics of Distillation Processes. III. The Topological Structure of Ternary Residue Curve Maps. *Chemical Engineering Science*, 34(12), 1401-14.
- Dorn, C.; Morari, M. (2002a) Qualitative analysis for homogeneous azeotropic distillation. 1. Local stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(16), 3930-3942.
- Dorn, C.; Morari, M. (2002b) Qualitative Analysis for Homogeneous Azeotropic Distillation. 2. Bifurcation Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(16), 3943-3962.
- Dunn, J.T. (1950) *Purification of fatty acid esters*. Patent, US 2524899.
- Durrans, T.H. (1920) Treatise on distillation. *Perfumery and Essential Oil Record*, 11, 154-98.
- España, F.J. (1996) Contribución al estudio de la transesterificación de acetato de metilo con etanol mediante rectificación extractiva reactiva catalítica heterogénea.. *Tesis doctoral (PhD)*. Univesidad de Barcelona, Spain.

- Espinosa, J.; Aguirre, P.; Perez, G. (1996) Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns with a reacting core: Mixtures containing inerts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 4537-4549.
- European Union project, Intelligent column internals for reactive separations (INTINT), Competitive and sustainable growth (GROWTH) programme, GRD1-CT1999-10596 (2000).
- Farkas, L.; Schächter, O.; Vromen, B.H. (1949) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1991.
- Fenske, M.R. (1932) Fractionation of straight-run Pennsylvania gasoline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 482-5.
- Fidowski, Z.T.; Doherty, M.; Malone, M.F. (1993) Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures. *AIChE Journal*, 39(8), 1303-1321.
- Figurski, G.; Von Weber, U. (1991) Azeotropic data of acetic acid ester-alcohol systems: experimental determination and evaluation. *Chemische Technik (Laipzig, Germany)*, 43(1), 18-21.
- Finch, C.A. (1992) Polyvinyl Alcohol – Developments. *J. Wiley, New York*.
- Flieger, M.; Kantorová, M.; Prell, A.; Rezanka, T.; Votruba, J. (2003) *Folia Microbiologica*, 48(1), 27-44.
- Fredenslund, Aage; Jones, Russell L.; Prausnitz, John M. (1975) Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21(6), 1086-99.
- Fuchigami, Y. (1990) Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(3), 354-9.
- Furnas, C.C.; Leighton, W.B. (1937) Ethyl alcohol-ethyl acetate and acetic acid-ethyl acetate systems. Vapor-liquid equilibrium data. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 709-10.

- Garber, N. Yu.; Balashov, M. I.; Tikhonova, N. K.; Mozhukhin, A. S. (1983) Automated analysis of the statics of continuous combined reaction-rectification processes. *Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol., Moscow, USSR. Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 17(2), 178-85.
- Giessler, S.; Danilov, R. Y.; Pisarenko, R. Y.; Serafimov, L. A.; Hasebe, S.; Hashimoto, I. (1998) Feasibility Study of Reactive Distillation Using the Analysis of the Statics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(11), 4375-4382.
- Giessler, S.; Danilov, R. Y.; Pisarenko, R. Y.; Serafimov, L. A.; Hasebe, S.; Hashimoto, I. (2001) Systematic structure generation for reactive distillation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 25(1), 49-60.
- Gmehling, J. ; Onken, U.; Rarey-Nies, J. R. (1988) ; Volume I : Vapor-liquid equilibrium data collection, Part 2 : Organic hydroxy compounds (*first printing 1977*), ISBN 3-921567-09-2.
- Gomez, J.M. (2005) Optimisation numérique du fonctionnement, du dimensionnement et de la structure d'une colonne de distillation catalytique représentée par un modèle de transfert. *Thèse (PhD). Université de Pau et des Pays de l'Adour*.
- Gorak, A.; Hoffmann, A. (2001) Catalytic distillation in structured packings: methyl acetate synthesis. *AIChE Journal*, 47, 1067-1076.
- Grishunin, A.V.; Balashov, M.I.; Patlasov, V.P.; Kissel, V.L.; Serafimov, L.A. (1976) Liquid-vapor phase equilibrium in the methanol-propanol-propyl acetate system. *Osnovn. Organ. Sintez i Neftekhimiya*, 5, 109-13. From: Ref. Zh., *Khim.* 1977, Abstr. No. 6B877.
- Grishunin, A.V.; Balashov, M.I.; Blokh, B.M.; Derevyanko, R.Sh.; Kulik, V.N. (1980) Fractionation of a methyl acetate-methanol-water mixture. *Khimicheskaya Promyshlennost (Moscow, Russian Federation)*, (9), 552-4.
- Griswold, J.; Chu, P.L.; Winsauer, W.O. (1949) Separation of synthesis mixtures; phase equilibriums in ethyl alcohol-ethyl acetate-water system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 2352-8.

- Guettinger, T. E.; Morari, M. (1999a) Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. 1. Analysis of Nonhybrid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(4), 1633-1648.
- Guettinger, T. E.; Morari, M. (1999b) Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. 2. Analysis of Hybrid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(4), 1649-1665.
- Gumus, Z.H.; Ciric, A.R. (1997) Reaction distillation column design with vapor-liquid-liquid equilibria. *Computers and chemical engineering*, 8, 905-913.
- Hamad, A.; Dunn, R. F. (2002) Energy optimization of pressure-swing azeotropic distillation systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(24), 6082-6093.
- Hansen, H.K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.; Gmehling, J. (1991) Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5 Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2352-2355.
- Harbert, W.D. (1957) Which tower goes where? *Petroleum Refiner*, 36(3), 169. (Reference from thesis Heaven 1969).
- Harmsen, G.J.; Chewter, L.A. (1999) Industrial applications of multifunctional reactors. *Chemical Engineering Sciences*, 54, 1541-1545.
- Hausen, H. (1934) Einfluss des Argons auf die Rektifikation der Luft. *Forsch. Geb. Ingenieurwes*, 6, 290-97 (Germ.)
- Hausen, H. (1935) Rektifikation von Dreistoffgemischen – Insbesondere von Sauerstoff-Stickstoff-Luft. *Forsch. Geb. Ingenieurwes*, 6, 9-22 (Germ.)
- Hausen, H. (1952) Rektifikation idealer Dreistoffgemische (Rectification of ideal ternary mixtures). *Zeitschrift fuer Angewandte Physik*, 4, 41-51.
- Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. (1975) Generalized method for predicting second virial coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 14(3), 209-16.

- Herington, E. F. G. (1947) A thermodynamic test for the internal consistency of experimental data on volatility ratios. *Nature (London, United Kingdom)*, 160 610-111.
- Hilal, N.; Yousef, G.; Langston, P. (2002) The reduction of extracting agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 41(8), 673-679.
- Hoffmann, A.; Noeres, C.; Gorak, A. (2004) Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 383-395.
- Howard, M.J.; Jones, M.D.; Roberts, M.S.; Taylor, S.A. (1993). C1 to acetyls: catalysis and process. *Catalysis Today*, 18(4), 325-354.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. IPCC, Geneva, Switzerland
- Jackson, P.L.; Wilsak, R.A. (1995) Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. *Fluid Phase Equilibria*, 103, 155-197.
- Jakslund, C.; Hytoft, G.; Gani, R. (1997) Computer-aided process design and optimization with novel separation units. *Applied Thermal Engineering*, 17(8-10), 973-980.
- Jiménez, L.; Wanhschafft, O.M.; Julka, V. (2001) Analysis of residue curve maps of reactive and extractive distillation units. *Computers and Chemical Engineering*, 25, 635-642.
- Jimenez, L.; Garvin, A.; Costa-Lopez, J. (2002a) The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. I. Chemical Equilibrium, Kinetics, and Mass-Transfer Issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(26), 6663-6669.
- Jimenez, L.; Costa-Lopez, J. (2002b). The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. II. Process Modeling, Dynamic Simulation, and Control Strategy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(26), 6735-6744.
- Julka, V.; Doherty, M.F. (1990) Geometric behaviour and minimum flows for nonideal multicomponent distillation. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1801-22.

- Keyes, D.B. (1932) Esterification processes and equipment. *Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 1096-1103.
- Kharin, S.E.; Perelygin, V.M.; Volkov, A.G. (1968) Liquid-vapor phase equilibriums in ethanol-ethyl acetate and water-ethyl acetate systems. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya*, (4), 136-9.
- Kireev, V.A.; Klinov, I.Y.; Grigorovich, A.N. (1935) The boiling point and vapour-phase composition of the three-component mixture ethyl acetate-ethyl alcohol-water. *Zhurnal Khimicheskoi Promyshlennosti*, 12, 936-40.
- Kireev, V.A.; Klinov, I.Y.; Grigorovich, A.N. (1936) Distillation of a four-component system. *Khimicheskoe Mashinostroenie*, 5(2), 34-9.
- Kojima, A.; Moon, H.M.; Ochi, K. (1990) Thermodynamic consistency test of vapour-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*, 56, 269-284.
- Koutinas, A. A.; Wang, R.; Webb, C. (2004) Evaluation of wheat as generic feedstock for chemical production. *Industrial Crops and Products*, 20(1), 75-88.
- Kulrathipanja, S. (2000) Reactive Separation Processes (Chapter 2). In: G.P. Towler, S.J. Frey, ed. *Reactive Distillation*. Philadelphia: Taylor et Francis.
- Kushner, T.M.; Tatsievskaya, G.I.; Babich, S.V.; Serafimov, L.A. (1969) Liquid-vapor equilibrium in an acetone-methyl acetate-ethyl acetate system at atmospheric pressure. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 42(1), 100-3.
- Lander, E.P.; Hubbard, J.N.; Smith, L.A. (1983a) Reviewing up refining profits with catalytic distillation. *Chemical Engineering* (New York, NY, US), 90(8), 36-7, 39.
- Lander, E.P.; Hubbard, J.N.; Smith, L.A. (1983b) The MTBE solution: octanes, technology, and refinery profitability. *National Petroleum Refiners Association*, (AM-83-50), 37 pp.
- Langston, P.; Hilal, N.; Shingfield, S.; Webb, S. (2005) Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 345-351.

- Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, H.; Morari, M. (1992) Homogeneous Azeotropic Distillation: Separability and Flowsheet Synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31(9), 2190–2209.
- Larsen, B. ; Rasmussen, P. ; Fredeslund, Aa. (1987) A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2274-2286.
- Le Goff, P. (1980) Energetique Industrielle. Tome 2 : Analyse économique et optimisation des procédés. *Technique et Documentation, Paris, France*. 258-259.
- Lecat, M. (1928) Binary azeotropes. X. *Annales de la société des sciences de Bruxelles*, 48 B(I), 13-22.
- Lecat, M. (1949) Complementary azeotropes containing an alcohol. *Bulletin de Classe des Sciences, Academie Royale de Belgique*, 35, 484-99.
- Lee, B. I.; Kesler, M. G. (1975) Generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 21(3), 510-27; errata : (1975) *AIChE J.*, 21, 1040.
- Lee, H.T.; Bae, S.Y.; Rhim, J.N. (1986) A study on the binary azeotrope containing methanol and ethanol. *Hwahak Konghak (Journal of the Korean Institut of Chemical Engineering)*, 24(4), 285-90.
- Lei, Z.; Li, C.; Chen, B. (2003) Extractive Distillation : A Review. *Separation and Purification Reviews*, 32(2), 121-213.
- Levy, S.G.; Van Dongen, D.B.; Doherty, M.F. (1985) Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation 2. Minimum reflux calculations for nonideal and azeotropic columns. *Industrial and chemical engineering fundamentals*, 24, 463-474.
- Levy, S.G.; Doherty, M.F. (1986) A simple exact method for calculating tangent pinch points in multicomponent nonideal mixtures by bifurcation theory. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 3155-60.

- Lewis, W.K.; Matheson, G.L. (1932) Studies in distillation. Design of rectifying columns for natural and refinery gasoline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 494-8.
- Leyes, C.E.; Othmer, D.F. (1945a) Continuous esterification of butanol and acetic acid, kinetic and distillation considerations. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 41, 157-196, 481.
- Leyes, C.E.; Othmer, D.F. (1945b) Esterification of butanol and acetic acid. *Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 968-977.
- Lide, D.R. (1993) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 edition CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Longtin, B., Randall, M. (1942) Simultaneous Reaction and fractional distillation. Isomerization. *Industrial and engineering Chemistry*, 34, 292-295.
- Mahajani, Sanjay M. (1999a) Design of reactive distillation columns for multicomponent kinetically controlled reactive systems. *Chemical Engineering Science*, 54(10), 1425-1430.
- Mahajani, Sanjay M. (1999b) Kinetic Azeotropy and Design of Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(1), 177-186.
- Marten, F.L. (2002) Vinyl Alcohol Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2 ed. Online consultation: John Wiley and Sons, Inc. 17, 167-198.
- Matasa, C.; Tonca, E.; Stoica, F. (1967a) *Process for transesterification of methyl esters of low organic acids*. Patent RO 48046 19670710.
- Matasa, C.; Tonca, E.; Stoica, F. (1967b) *Butyl Acetate from methyl acetate*. Patent FR 1506508 – 19677222.
- Mathias, P.M. (1983) A versatile phase equilibrium equation of state, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 385-391.

- Mato, F.; Cepeda, E. (1984) Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of alcohols and acetic acid esters. I. Systems with methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol at 760 mmHg. *Anales de Química, Serie A: Química Física e Ingeniería Química*, 80(3), 338-42.
- Matukova, T.B.; Panov, M.Y. (1988). The thermodynamics of ester alcoholysis reactions. IV. Study of inert solvent effects. *Vestnik Leningradskogo Universiteta, Seriya 4: Fizika, Khimiya*, (4), 93-4.
- McCabe, W.L.; Thiele, E.W. (1925) Graphical design of fractionating columns. *Industrial and engineering chemistry*, 17, 605-611.
- Melles, S.; Grievink, J.; Schrans, S. M. (2000) Optimization of the conceptual design of reactive distillation columns. *Chemical Engineering Science*, 55(11), 2089-2097.
- Merriman, R.W. (1914) Azeotropic mixtures of ethyl acetate, alcohol and water at pressures above and below the atmospheric pressure. I. *Journal of the Chemical Society, Abstracts* (London), 103, 1790-1801.
- Mitton, C.G.; Schowen, R.L.; Gresser, M.; Shapley, J. (1969a) Catalysis in ester cleavage. II. Isotope exchange and solvolysis in the basic methanolysis of aryl esters. Molecular interpretation of free energies, enthalpies, and entropies of activation. *Journal of the American Chemical Society*, 91(8), 2036-44.
- Mitton, C.G.; Gresser, M.; Schowen, R.L. (1969b) Catalysis in ester cleavage. III. Solvent isotope effects and transition-state salvation in the basic methanolysis of esters. *Journal of the American Chemical Society*, 91(8), 2045-7.
- Mix, T. J.; Dweck, J. S.; Weinberg, M.; Armstrong, R.C. (1978) Energy conservation in distillation. *Chemical Engineering Progress*, 74(4), 49-55.
- Moritz, P.; Hasse, H. (1999) Fluid dynamics in reactive distillation packing Katapak®-S. *Chemical Engineering Science*, 54(10), 1367-1374.

- Murphree, E. V. (1925) Rectifying column calculations with particular reference to n-component mixtures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C.)*, 17 747-50.
- Murti, P.S.; Van Winkle, M. (1958) Vapor-liquid equilibriums for binary systems of methanol, ethyl alcohol; 1-propanol, and 2-propanol with ethyl acetate and 1-propanol-water. *Chemical and Engineering Data Series*, 3, 72-81.
- Nagata, I. (1962) Isobaric vapour-liquid equilibriums for the ternary system chloroform-methanol-ethyl acetate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7, 367-73.
- Nagata, I. (1969) Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems methanol-benzene and methyl acetate-methanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14(4), 418-20.
- Nishi, Y. (1972) Vapor-liquid equilibriums accompanied by hypothetical chemical reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5(4), 334-9.
- Nishi, Y. (1973a) Prediction of vapor-liquid equilibriums for multicomponent systems accompanied by hypothetical chemical reaction or reactions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 6(3), 220-3.
- Nishi, Y. (1973b) Vapor-liquid equilibrium for binary systems accompanied by hypothetical chemical reaction. *Nippon Kagaku Kaishi*, 8, 1592-5.
- Nothnagel, K.H.; Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. (1973) Generalized correlation for fugacity coefficients in mixtures at moderate pressures. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 12(1), 25-35.
- Ohe, S.; Yokoyama, K.; Nakamura, S. (1971) SALT effect in vapor-liquid equilibriums of methanol-ethyl acetate-calcium chloride system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16(1), 70-2.
- Okasinski, M.J.; Doherty, M. F. (1998) Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(7), 2821-2834.

- Ortega, J.; Pena, J.A.; De Alfonso, C. (1986) Isobaric vapor-liquid equilibria of ethyl acetate+etanol mixtures at 760±0.5 mmHg. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31(3), 339-42.
- Ortega, J.; Susial, P.; De Alfonso, C. (1990) Vapor-liquid equilibrium measurements at 101.32 kPa for binary mixtures of methyl acetate + etanol or 1-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35(3), 350-2.
- Ostwald, W. (1902) Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Verwandtschaftslehre. *Verlag von Wilhelm Engelmann: Leipzig, Germany, part 1.*
- Ozaki, S.K.; Monteiro, M.B.B.; Yano, H.; Imamura, Y.; Souza, M.F. (2005) Biodegradable composites from waste wood and poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability* 87, 293-299.
- Paiva, A.L.; Malcata, F.X. (2000) Comparison of the performance of integrated and sequential reaction and separation units in terms of recovery of a desired product. *Chemical Engineering Sciences*, 55, 589-599.
- Panov, M.Y.; Garipova, V.K.; Admiralova, L.V. (1995) Kinetics and equilibrium of acid-catalyzed transesterification of acetates with alcohol in concentrate solutions. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 65(8), 1381-90.
- Papa, D.; Iacobescu, S.; Panait, S. (1970a) *Conversion of methyl acetate-methanol azeotrope into butyl acetate*. Patent RO 52141 1970031.
- Papa, D.; Iacobescu, S.; Panait, S. (1970b) *Butyl acetate by transesterification of methyl acetate*. Patent DE 1909434 19701119.
- Pappa, D. ; Ploiasiu, M.; Nicolau, S. (1975) *Continuous distillation of esters*. Patent RO 59077 19751020.
- Pappa, D.; Nicolau, S.; Guia, G.; Ploiasiu, M. (1978) *High-purity butyl acetate*. Patent RO 64041 19780711.

- Patlasov, V.P.; Balashov, M.I.; Pisarenko, Y.A.; Naumova, T.B.; Gerusova, V.P. (1977a) Mathematical modeling of chemical equilibrium in the methyl acetate-methanol-butanol-butyl acetate system. *Temat. Sb. Mosk. In-t Tonk. Khim. Tekhnol*, 7(2), 172-8. From: Ref. Zh., Khim. 1978.
- Patlasov, V.P.; Naumova, T.B.; Sergacheva, N.I.; Balashov, M.I. (1977b) Study and calculation of the liquid-vapor phase equilibrium in the methyl acetate-methanol-n-butanol-butyl acetate four-component system. *Temat. Sb. Mosk. In-t Tonk.-khim. Tekhnol.*, 7(2), 179-84. From: Ref. Zh., Khim. 1978, Abstr. No. 15B996.
- Patlasov, V.P.; Grishunin, A.V.; Balashov, M.I.; Rudakovskaya, T.S.; Serafimov, L.A. (1977c) Study and calculation of liquid-vapor phase equilibriums in the methyl acetate-methanol-propanol system. *Osnovn. Organ. Sintez i Neftekhimiya*, (8), 103-8. From: Ref. Zh., Khim. 1978, Abstr. No. 16B976.
- Patlasov, V. P.; Balashov, M. I.; Serafimov, L. A. (1980) Computer analysis of the statics of continuous combined reaction-fractionation processes. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 14(1), 72-7.
- Patlasov, V.P.; Balashov, M.I.; Grishunin, A.V.; Zhuchkov, V.I.; Blokh, B.M.; Derevyanko, R.Sh.; Kulik, V.N.; Serafimov, L.A.; Timofeev, V.S. et al. (1981) (Moscow Institute of Steel and Alloys, USSR; "Azot" Severodonetsk Industrial Enterprises). *Butyl acetate*. Patent URXXAF SU 887561 A1 19811207.
- Patlasov, V.P.; Balashov, M.I. (1983) Study of a reaction-fractionation process for butyl acetate production from butanol and a methyl acetate-methanol mixture. *Gidroliznaya i Lesokhimicheskaya Promyshlennost*, (7), 12-14.
- Patlasov, V.P.; Balashov, M.I.; Chebotaev, V.F. (1984) Preparation of butyl acetate from methyl acetate and butanol by transesterification combined with azeotropic rectification. *Gidroliznaya i Lesokhimicheskaya Promyshlennost*, (3), 8-11.
- Patlasov, V.P.; Korovina, T.V.; Balashov, M.I. (1985) Experimental study of the reaction-rectification process to produce propyl acetate. *Gidroliznaya i Lesokhimicheskaya Promyshlennost*, (4), 5-6.

- Peng, D.Y. ; Robinson, D.B. (1976) A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.
- Perelygin, V.M.; Suntsov, Y.K. (1974) Saturated vapour pressure and composition for ethanol-acetic acid ester binary systems. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya*, (3), 94-6.
- Perry, R.H., 1997. Perry's chemical engineers' handbook. 7th edition, McGraw-Hill.
- Petlyuk, F.; Avet'yan, V. (1971) Investigation of the Rectification of Three-Component Mixtures with Infinite Reflux. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 5(4), 499-507.
- Petlyuk, F. B.; Avet'yan, V. S. (1972) Fractionation of three-component mixtures with infinite reflux. *Neftepererabotka i Neftekhimiya (Vsesoyuznoe Ob'edinenie Neftekhim)*, 1 195-210.
- Petlyuk, V. B. (1979) Structure of the concentration space and the synthesis of systems for the separation of azeotropic mixtures. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 13(6), 803-10.
- Petlyuk, F. B.; Serafimov, L. A. (1983) Multicomponent Fractionation: Theory and Calculation. (*Mnogokomponentnaya Rektifikatsiya: Teoriya i Raschet*) USSR. 303 pp. *Publisher: (Khimiya, Moscow, USSR) rub 3.30.*
- Pisarenko, Yu. A.; Danilov, R. Yu.; Serafimov, L. A.. Infinite-efficiency operating conditions in analysis of the statics of reactive rectification. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering (Translation of Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii)* (1995), 29(6), 556-64.
- Ploecker, Ulf; Knapp, Helmut; Prausnitz, John. (1978) Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibriums from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(3), 324-32.

- Poepken, T.; Steinigewers, S.; Gmehling, J. (2001) Synthesis and hydrolysis of MeOAc by RD using structured catalytic packings: experiments and simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(6), 1566-1574.
- Pol'Schicova, L. V.; Savel'Yanov, V. P.; Lebedov, N. N. (1974) *Tr. Mosk. Khim-Tekhnol. Inst.*, 80, 162-3.
- Popa, D.; Iacobescu, S.; Panait, S. (1971) *Transesterification of methyl acetate-methanol azeotrope to give butyl acetate*. Patent RO 52141 19710918.
- Rayleigh, L. (1902) On the distillation of binary mixtures. *Philosophical Magazine*, 4(23), 521.
- Redlich, O.; Kister, A. T. (1948) Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345-348.
- Redlich, O. ; Kwong, J.N.S. (1979) On the thermodynamics of solutions V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44, 223-244.
- Renon, H; Prausnitz, J.M. (1968) Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, 14(1), 135-144.
- Rev, E. (1992) Crossing of Valleys, Ridges, and Simple Boundaries by Distillation in Homogeneous Ternary Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 893-908.
- Rische, E.A. (1955) Rektifikation idealer Dreistoffgemische unter der Voraussetzung, dass der Widerstand des Stoffaustausches allein auf der Flüssigkeitsseite liegt (Rectification of idel ternarymixtures under the assumption that the resistance to mass transfer lies solely on the liquid side), *Zeitschrift fuer Angewandte Physik*, 7, 90-6.
- Ryland, G. (1899) A contribution to the study of liquid mixtures of constant boiling-point. *American Chemical Journal*, 22, 384.
- Scheibel, E.G. (1948) Principles of extractive distillation. *Chemical Engineering Progress*, 44, 927-32.

- Schmitt, M.; Hasse, H.; Althaus, K.; Schoenmakers, H.; Götze, L.; Moritz, P. (2004) Synthesis of n-hexyl acetate by reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 397–409.
- Schniepp, L.E.; Dunning, J.W.; Lathrop, E.C. (1945) Continuous process for acetylation of 2,3-butylene glycol. *Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 872-877.
- Schreinemakers, F.A.H. (1903) Einige Bemerkungen ueber Dampfdrucke Ternarer Gemische (Some remarks on the vapor-pressures of ternary mixtures). *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*, 43, 671.
- Serafimov, L. A.; Timofeev, V. S.; Balashov, M. I. (1973) Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 75(2), 193-211.
- Serafimov, L.A. (1968a) Separation Technology of Azeotropic Mixtures. Azeotropy and Polyazeotropy; *Chemistry Publishing Co.: Moscow; section XXI*.
- Serafimov, L.A. (1968b) Theoretical Principles of Distillation Sequences Design and Synthesis for Nonideal Multicomponent Mixtures. *PhD Dissertation. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow*.
- Serafimov, L.A.; Pisarenko, Y.A.; Kulov, N.N. (1999) Coupling chemical reaction with distillation: thermodynamic analysis and practical applications. *Chemical Engineering Science*, 54, 1383-1388.
- Shimao, M. (2001) Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, 12, 242-247.
- Siirola, J.J. (1995) An industrial perspective on process synthesis. *AIChE Symposium Series*, 91(304), 222-233.
- Slobodyanik, I.P.; Babushkine, E.M. (1966) Liquid-vapor equilibrium in a methanol-ethanol system. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 39(8), 1899-901.

- Soave, G. (1972) Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1196-1203.
- Spes, H. (1966) Katalytische Reaktionen in Ionenaustauscherkolonnen unter Verschiebung des chemische Gleichgewichts. *Chemiker Atg/Chemische Apparatur*, 90, 443-446.
- Steinigeweg, S.; Gmehling, J. (2004) Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 447-456
- Subawalla, H.; Fair, J.R. (1999) Design guidelines for solid-catalysed reactive distillation systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 3696-3709.
- Subramanian, D.; Nageshwar, G.D.; Mene, P.S. (1977) Vapour-liquid equilibrium in ternary system ethyl acetate- ethanol-propylene glycol. *Indian Journal of Technology*, 15(5), 216-18.
- Sundmacher, K.; Kienle, A. (2003) Reactive Distillation: Status and Future Directions. 1st ed. Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag, GmbH.
- Swietoslowski, W. (1963) Azeotropy and Polyazeotropy; New York: Pergamon Press.
- Tanaka, T. (1985) Attempting the prediction of an azeotrope and its x-y curve on the basis of the molecular parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 24(3), 187-203.
- Taylor, R.; Krishna, R. (2000) Modelling Reactive Distillation. *Chemical Engineering Science*, 55, 5183-5229.
- Teshima, T.; Hiyoshi, S.; Matsuda, H.; Monma, S.; Iwaba, S. (1952) (Japan Carbide Ind. Co.) Extractive distillation. II. Vapor-liquid equilibrium relation of methyl acetate-methanol-water system. *Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section*, 55, 801-3.
- They, R. (2002) Analyse de faisabilité, synthèse et conception de procédés de distillation reactive. *These (PhD). Institut National Polytechnique de Toulouse.*

- Thery, R.; Meyer, X.M.; Joulia, X. (2005a) Analyse de faisabilité, synthèse et conception des procédés de distillation réactive : état de l'art et analyse critique. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83, 242-266.
- Thery, R.; Meyer, X.M.; Joulia, X.; Meyer, M. (2005b) Preliminary design of reactive distillation columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(A4), 379-400.
- Thorat, R.T.; Nageshwar, G.D. (1988) Vapor-liquid equilibria for the ternary system: ethyl acetate-ethanol-ethylene glycol. *Indian Chemical Engineer (1959-1993)*, 30(1), 60-2.
- Ulrich, J. (2002) Operation and control of azeotropic distillation column sequences. *PhD Thesis. ETH No. 14890, Zurich.*
- Ulrich, J.; Morari, M. (2002) Influence of Impurities on the Control of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(2), 230-250.
- Ulrich, J.; Morari, M. (2003) Operation of Homogeneous Azeotropic Distillation Column Sequences. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(20), 4512-4534.
- Ung, S.; Doherty, M.F. (1995) Calculation of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(10), 3195-3202.
- Utkin, O.V.; Balashov, M.I.; Serafimov, L.A. (1972) Continuous fractional distillation of methanolic solutions from the production of poly(vinyl alcohol). *Sbornik Nauchno Translation, Yaroslav. Tekhnol. Inst.*, 22(2), 190-3. From: Ref. Zh., Khim. 1973.
- Van Dongen, D.; Doherty, M. (1985) Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations 1: Problem Formulation for a Single Column. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 24(4), 454-463.
- Van Laar, J. J. (1910) The Vapor Pressure of Binary Mixtures. *Baarn. Z. physik. Chem.*, 72 723-51.
- Van Ness, Hendrick C. (1964), Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions. 166 pp. *Publisher: (Macmillan, New York)*

- Van Ness, H.C.; Byer, S.M.; Gibbs, R.E. (1973) Vapor-liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. *AIChE Journal*, 19, 238-244.
- Van Zandijcke, F.; Verhoeve, L. (1974) Vapor-liquid equilibrium of ternary systems with limited miscibility at atmospheric pressure. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 24(12), 709-29.
- Vasil'eva, I.I.; Marinichev, A.N.; Susarev, M.P. (1983) Study of liquid-vapor equilibrium in acetone-methyl acetate, methyl acetate-methanol, methyl acetate-chloroform, and chloroform-methanol systems at 35 and 55°C and at normal pressure. *Deposited Doc. (VINITI 3400-83)*, 13 pp.
- Wacker-Chemie G.m.b.H., (1965) Methyl chloride and acetic acid from methanol and methyl acetate mixtures. *Fr. 8 pp. CODEN: FRXXAK FR 1427421 19650312*
- Widagdo, S.; Seider, W.D. (1996) Azeotropic distillation. *AIChE Journal*, 42 (1), 96–130.
- Wilson, G. M. (1964) Vapor-liquid equilibria, correlation by means of a modified Redlich-Kwong equation of state. *Advan. Cryog. Eng.*, 9 168-76.
- Wisniak, J. (1993) A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 32(7), 1531-3.
- Wuyts, H. (1924) Applications of azeotropism to the preparation of organic compounds. *Bulletin des Societes Chimiques Belgues*, 33, 168-92.
- Xu, Z. P.; Chuang, K. T. (1977) Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. *Chemical Engineering Science*, 52(17), 3011-3017.