



HAL
open science

Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive liquide-liquide-vapeur. Application et validation expérimentale sur la production de l'acétate de n-propyle

Mathias Brehelin

► **To cite this version:**

Mathias Brehelin. Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive liquide-liquide-vapeur. Application et validation expérimentale sur la production de l'acétate de n-propyle. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2006. Français. NNT : . tel-00111657v1

HAL Id: tel-00111657

<https://theses.hal.science/tel-00111657v1>

Submitted on 6 Nov 2006 (v1), last revised 2 Feb 2007 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

n° d'ordre :

THÈSE

présentée pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : *Transferts, dYnamique des Fluides, Énergétique & Procédés*
Spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

par

Mathias BREHELIN

Diplômé de l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs
en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse

ANALYSE DE FAISABILITÉ, CONCEPTION ET SIMULATION DE LA DISTILLATION RÉACTIVE LIQUIDE-LIQUIDE-VAPEUR. APPLICATION ET VALIDATION EXPÉRIMENTALE SUR LA PRODUCTION DE L'ACÉTATE DE N-PROPYLE

Soutenue le 13 décembre 2006 devant le jury composé de

M. Michel PREVOST	Président
Mme Marià Isabel GALAÑ	Rapporteur
M. Lionel ESTEL	Rapporteur
M. Daniel AMOROS	Examineur
Mme Xuan MEYER	Examineur
M. Jean-Michel RENAUME	Examineur
M. Michel MEYER	Directeur de thèse

*Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive LLV.
Application et validation expérimentale sur la production de l'acétate de n-propyle.*

Ces travaux de thèse apportent une contribution à la problématique de la conception de procédés de *distillation réactive pour les systèmes liquide-liquide-vapeur réactifs*. Ce type de systèmes, bien que présentant un vaste nombre d'applications potentielles, reste très peu étudié et le champ d'investigation s'y rapportant demeure encore très large. La base préalable à tout outil d'analyse de faisabilité, de conception ou de simulation d'un tel procédé requiert la *détermination rapide et consistante des équilibres chimiques et entre phases*. Une alternative aux approches classiques — minimisation de l'énergie libre de Gibbs et approches orientées équations — consistant à écrire un unique jeu d'équations capable de représenter toutes les combinaisons de phases possibles est proposée. Un outil de génération et de tracé de réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM) prenant rigoureusement en compte les équilibres liquide-liquide-vapeur réactifs (LLV) a été développé et testé sur des réactions d'estérifications en C₁-C₅. Une configuration faisable de production d'acétate de *n*-propyle par distillation réactive, bâtie sur la base d'un réseau rRCM et de travaux sur les procédés de production d'acétates, a été développée à l'aide de simulations continues ; afin de s'assurer la qualité de cette conception, l'outil de simulation s'appuie sur des données thermodynamiques, cinétiques et pilotes expérimentales.

Mots Clés : distillation réactive, équilibres liquide-liquide-vapeur réactif, analyse de faisabilité, conception, courbe de résidu réactif, acétate de *n*-propyle

*

*Feasibility Analysis, Design and Simulation of VLL Reactive Distillation.
Application and Experimental Validation on the n-Propyl Acetate Production.*

A design methodology of reactive distillation process applied to vapor-liquid-liquid mixtures is presented in this study. Only a few work has been dedicated to such systems whereas they constitute a large application area of reactive distillation ; therefore it represents a gap to fill in Reliable and consistant computation of chemical and phase equilibria is required beforehand any feasibility assessment, design or simulation. The two most general ways to find such an equilibrium is to minimize the free Gibbs energy or to solve a specific set of equations ; a single set of equations being able to describe all physical states of the system is defined instead of these two traditional approaches, avoiding numerical problems while keeping implementation and resolution simplicity. A reactive residue curve map (rRCM) tool taking into account chemical and phase equilibria has been developed and checked for C₁-C₅ acetate esterifications. Finally a feasible design on the high purity *n*-propyl acetate production, based on the rRCM analysis and publications, has been performed confirmed by steady-state simulation runs ; the simulation tool was validated by thermodynamic, kinetic and pilot plant experiments. These experiments are presented detailed in the paper.

Keywords : reactive distillation, vapor-liquid-liquid reactive equilibria, feasibility analysis, design, reactive residue curve, *n*-propyl acetate

TABLE DES MATIÈRES

Résumé/Abstract	i
Introduction générale	vii
PARTIE I ÉTAT DE L'ART	1
1 Contexte de l'étude	2
1.1 Intensification des procédés	2
1.1.1 Définitions et contextes historiques	2
1.1.2 Pourquoi intensifier un procédé?	3
1.1.3 Classification de l'intensification des procédés	3
1.1.4 Concept de séparation réactive	5
1.2 La distillation réactive	6
1.2.1 Principes et intérêts de la distillation réactive	6
1.2.2 La distillation réactive, un procédé intensifié <i>et</i> propre?	7
1.2.3 Contraintes d'application	7
1.2.4 Éléments de technologie	9
1.2.4.1 Catalyse homogène	9
1.2.4.2 Catalyse hétérogène	9
1.2.5 Réactions candidates	12
1.2.5.1 Estérifications	12
1.2.5.1.1 Acétates	12
1.2.5.1.2 Formates	12
1.2.5.1.3 Acrylates	14
1.2.5.1.4 Propionates	14
1.2.5.1.5 Esters d'acides gras	14
1.2.5.2 Transestérifications	15
1.2.5.3 Hydrolyses	16
1.2.5.4 Hydratation/déshydratation	16
1.2.5.5 Ethérification	17
1.2.5.6 Production de polymères	17
2 Méthodes de conception d'un procédé de distillation réactive	18
2.1 Analyse de faisabilité	20
2.1.1 Définition d'une courbe de résidu	20
2.1.2 Cas des systèmes à phase liquide homogène	21
2.1.2.1 Représentation des (r)RCM	22
2.1.2.2 Modélisation des courbes de résidu réactif à l'aide des compositions transformées	24

2.1.3	Cas des systèmes à phase liquide hétérogène	27
2.1.4	Points singuliers des (r)RCM	28
2.1.5	Schématisation des (r)RCM et règles heuristiques	29
2.1.6	Frontières de distillation	31
2.1.7	Ligne vapeur	31
2.1.8	Conséquences de l'omission de la démixtion	32
2.1.9	Limitations des courbes de résidu	33
2.1.9.1	Courbes de distillation	33
2.1.9.2	Effet de la vitesse de réaction sur les courbes de résidu réactif	34
2.1.9.2.1	Influence sur la zone de démixtion.	35
2.1.9.2.2	Influence sur le rRCM.	35
2.1.10	Analyse des rRCM	37
2.1.11	Analyse des régimes permanents	37
2.1.11.1	Cas d'une colonne hybride	37
2.1.11.2	Cas d'une colonne entièrement réactive	39
2.2	Étape de synthèse	40
2.3	Étape de conception	41
2.3.1	Modèle de non-équilibre	41
2.3.2	Modélisation de la distillation non-réactive LLV	41
2.3.2.1	Modèle d'équilibre non-réactif LLV	41
2.3.2.2	Modèle de non-équilibre non-réactif LLV	44
2.4	Conception par optimisation	45
2.5	Conclusions	45

PARTIE II ANALYSE DE LA STABILITÉ DE PHASE DES SYSTÈMES RÉACTIFS LLV. APPLICATION À LA GÉNÉRATION DE RÉSEAUX DE COURBES DE RÉSIDUS RÉACTIFS

46

3	Stabilité de phases des systèmes réactifs multiphasiques	47
3.1	Expression thermodynamique de la stabilité d'un système	48
3.2	Méthodes globales	49
3.3	Méthodes séquentielles	49
3.3.1	Critères du plan tangent	50
3.3.1.1	Établissement pour les systèmes non-réactifs	50
3.3.1.2	Établissement pour les systèmes réactifs	52
3.3.2	Résolution par homotopie-continuation	53
3.3.3	Résolution par géométrie différentielle	54
3.4	Méthodes orientées équations	55
3.4.1	Méthodes orientées équations spécifiques	56
3.4.2	La méthode τ	56
3.4.2.1	Principe	56
3.4.2.2	Mise en œuvre	58
3.4.2.2.1	Écriture du problème d'optimisation.	58
3.4.2.2.2	Validation.	59
3.4.2.3	Adaptation en vue du calcul des courbes de résidu réactif LLV	60
3.4.2.4	Résolution numérique	61
3.5	Conclusions	63

4	Génération de réseaux de courbes de résidus réactifs LLV	64
4.1	Modélisation découplée	64
4.2	Implémentation	68
4.2.1	Résolution du modèle dynamique	68
4.2.2	Résolution du modèle d'équilibre	70
4.3	Exemples de rRCM	73
4.4	Validation expérimentale des rRCM	80
4.5	Caractéristiques des rRCM LLV	82
4.5.1	Frontière de distillation réactive et ligne vapeur	82
4.5.2	Conséquences de la non-prise en compte de la démixtion	83
4.5.3	Influence des données	84
4.5.4	Conclusions	86
 PARTIE III PRODUCTION DE PROAC PAR DISTILLATION RÉACTIVE		87
5	Modélisation des équilibres entre phases	89
5.1	Équilibres liquide-vapeur	89
5.2	Équilibres liquide-liquide	95
6	Équilibre chimique et cinétique de réaction	97
6.1	Appareillage et mode opératoire	97
6.2	Méthodes d'analyse	98
6.2.1	Suivi des réactions catalysées par l'Amberlyst 15	98
6.2.1.1	Correction par bilan matière	100
6.2.1.2	Correction à l'aide de la stœchiométrie de réaction	100
6.2.1.3	Correction par titration Karl-Fischer	101
6.2.1.4	Traitement de la mesure	101
6.2.1.4.1	Réconciliation de données.	101
6.2.1.4.2	Validation de données.	103
6.2.1.4.3	Exemple.	104
6.2.1.5	Synthèse sur l'analyse des échantillons A15	104
6.2.2	Suivi des réactions catalysées par l'acide sulfurique	105
6.2.2.1	Dosage de l'acide acétique	105
6.2.2.1.1	Équation de la réaction.	105
6.2.2.1.2	Équivalence.	105
6.2.2.1.3	Choix d'un indicateur coloré.	106
6.2.2.2	Dosage de l'acide sulfurique	106
6.2.2.3	Protocole d'analyse	107
6.3	Écriture du modèle	108
6.4	Plan d'expérience	109
6.5	Résultats expérimentaux	111
6.6	Identification paramétrique	115
6.6.1	Détermination de la constante d'équilibre chimique	115
6.6.1.1	Modélisation à partir de valeurs expérimentales	115
6.6.1.2	Estimation théorique	117
6.6.2	Détermination de la constante d'estérification	118
6.6.2.1	Initialisation	118
6.6.2.2	Identification	118
6.7	Discussion sur le modèle cinétique	122

6.7.1	Validation du modèle cinétique	122
6.7.2	Limitations du modèle cinétique	124
6.7.2.1	Cas de la catalyse hétérogène	124
6.7.2.1.1	Résistances au transfert de matière	124
6.7.2.1.2	Influence de la nature du milieu réactionnel	125
6.7.2.2	Cas de la catalyse homogène	126
6.8	Conclusions	128
7	Conception du procédé	129
7.1	Analyse des configurations faisables	129
7.2	Mise en place d'un outil de simulation	136
7.2.1	Expérimentations pilotes	136
7.2.1.1	Description du pilote expérimental	136
7.2.1.1.1	Détermination de la puissance de chauffe.	136
7.2.1.1.2	Détermination de la rétention.	136
7.2.1.1.3	Détermination du nombre d'étages théoriques (NET).	139
7.2.1.1.4	Limitations intrinsèques de l'installation.	139
7.2.1.2	Analyse des points de fonctionnements viables	141
7.2.1.3	Analyse des échantillons	141
7.2.1.4	Résultats expérimentaux	142
7.2.2	Simulation du régime permanent	144
7.2.3	Simulation du démarrage	146
7.2.3.1	Éléments de modélisation	147
7.2.3.2	Optimisation du protocole de démarrage	149
7.3	Conception par simulation	151
	Conclusion générale	158
	PARTIE IV ANNEXES	161
	A Grandeurs transformées	162
A.1	Introduction pratique aux compositions transformées	162
A.1.1	Définition et propriétés	162
A.1.2	Conversions entre compositions molaires et transformées	162
A.1.2.1	Compositions molaires → compositions transformées	162
A.1.2.2	Compositions transformées → compositions molaires	163
A.2	Développement détaillé des grandeurs transformées	163
A.2.1	Définition des compositions transformées	163
A.2.2	Choix des constituants de référence	165
A.2.3	Propriétés des compositions transformées	165
A.2.4	Propriétés induites et grandeurs thermodynamiques transformées	170
	B Établissement de l'équation de Rayleigh réactive	172
B.1	Équation de Rayleigh exprimée en composition transformées	172
B.2	Équation de Rayleigh pour une réaction contrôlée par la cinétique	174
	C Schéma réactionnel de la synthèse de l'acétate de <i>n</i>-propyle	176

D	Analyse chromatographique	177
D.1	Matériel	177
D.2	Méthode d'analyse	178
D.3	Étalonnage	178
D.3.1	Principe de l'étalonnage interne	178
D.3.2	Choix du diluant et de l'étalon interne	179
D.3.3	Étalonnage du détecteur	179
D.3.4	Protocole d'analyse d'un échantillon	180
E	Le mémoire de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT GILLES, 1862	185
F	Entalpies & Constante d'équilibre chimique. Étude théorique	186
F.1	Chaleur de réaction	186
F.2	Enthalpies standards de formation et de Gibbs	187
F.3	Établissement de la loi de van't Hoff	188
G	Données relatives aux exemples utilisés	189
G.1	Données d'équilibre chimique	189
G.2	Modèles thermodynamiques	189
H	Données expérimentales sur les azéotropes du système PrOAc	191
PARTIE V	RÉFÉRENCES	193
	Nomenclature	194
	Liste des Figures	197
	Liste des Tableaux	202
	Références bibliographiques	205

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La combinaison en un seul appareil des phénomènes de réaction et de séparation, ou *distillation réactive*, a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et d'industriels de par sa capacité à augmenter la productivité d'un procédé ; les bénéfices qui en découlent s'expriment tout autant en terme d'amélioration de la conversion et de la sélectivité qu'en terme de réduction des coûts énergétiques du procédé ou de recours aux solvants. Ce type de procédé est d'autant plus attractif qu'il répond à l'une des principales tendances industrielles de ces dernières décennies : l'*intensification des procédés*. Le respect, dès la conception de l'installation, d'un certain nombre de principes conduisant à des gains d'exploitation, de sécurité et de respect environnemental, constitue le cahier des charges de l'intensification des procédés.

La réponse apportée par la distillation réactive à ces exigences nouvelles, s'accompagne nécessairement d'une complexification significative des procédés la mettant en œuvre. Bien que connue depuis plus d'un siècle, l'étude systématique de son développement n'est que bien plus récent. Quelques réactions, telles les synthèses d'acétate de méthyle et de MTBE, en sont même devenues le porte drapeau. Nombre d'études académiques et/ou à caractère industriel s'appuient sur de tels systèmes éprouvés afin d'illustrer leurs travaux. Le champ d'application de la distillation réactive est cependant beaucoup plus vaste, car près d'une centaine de systèmes répartis en une quinzaine de classes de réactions y sont potentiellement candidats ; l'application de la distillation réactive aux systèmes dont la phase liquide est hétérogène, ou *systèmes liquide-liquide-vapeur (LLV)* est considérée dans les travaux présentés dans ce manuscrit.

La présentation de ce travail est articulée autour de trois parties. La première partie de ces travaux a pour objet de situer la problématique de la distillation réactive, son contexte, ses principes et ses applications LLV. Les connaissances et outils constituant le socle de nos propres développements y sont également rappelés.

La deuxième partie propose un formalisme de modélisation et de calcul simultané des équilibres chimiques et entre phases ; leur détermination est de la plus haute importance car ils sont à la base de tout travail quantitatif sur les systèmes LLV. Une application à la génération des courbes de résidu réactifs LLV, composante fondamentale de l'analyse de faisabilité d'un procédé de distillation réactive, est ainsi proposée.

Finalement, un cas d'étude est choisi dans une troisième partie — la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le *n*-propanol donnant l'acétate de *n*-propyle et l'eau — afin d'étudier les paramètres influant la conception du procédé correspondant. Une large place est accordée à l'acquisition de données fondamentales d'équilibres entre phases (thermodynamique) et d'équilibres chimiques (cinétique) ainsi qu'à la conduite d'expérimentations pilotes, afin de valider la mise en place d'un outil de simulation sur lequel est basée la procédure de conception.

ÉTAT DE L'ART

Bien que connue et exploitée depuis plus d'un siècle, la distillation réactive n'est systématiquement étudiée que depuis une vingtaine d'année. Le *premier chapitre* de cette partie expose ainsi le contexte générale au sein duquel la distillation réactive s'inscrit — l'intensification des procédés — son principe, ses applications LLV et quelques éléments de technologie.

Selon les applications, la mise en œuvre d'un tel procédé n'est toutefois pas toujours avantageuse ; il est alors difficile de parvenir à une configuration faisable d'un tel procédé sans accorder à chaque application une étude spécifique. Pour se faire, de nombreuses méthodes et théories d'analyse de faisabilité, de conception et de simulation ont été mises au point. Une grande partie de ces méthodes se classent dans la catégorie des approches graphiques et permettant de fournir une vue globale de la complexité du système.

Le *deuxième chapitre* de cette première partie est ainsi consacré à la présentation d'une méthodologie complète de conception de colonne à distiller réactive regroupant les contributions jugées les plus significatives. Ces travaux n'offrent toutefois pas toujours la possibilité de considérer les mélanges à phase liquide hétérogène ; leur présentation s'accompagne donc de remarques sur les limitations et/ou extensions jugées nécessaires à la prise en compte de la démixtion. La définition et l'analyse des courbes de résidu et des courbes de résidu réactif y sont deux sujets plus particulièrement abordés, en vue du développement, dans la deuxième partie, de l'analyse de stabilité des mélanges multiphasiques réactifs et de son application à la génération de courbes de résidu réactif LLV.

CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1.1 Intensification des procédés

1.1.1 Définitions et contextes historiques

Les débuts de l'intensification des procédés remontent aux années 1970 où, sous l'impulsion de grands groupes industriels,¹ ont été définis ses premiers objectifs relatifs à la réduction des coûts d'exploitation : l'intensification des procédés est alors défini comme étant *l'ensemble des stratégies visant à opérer une réduction radicale² de la taille des équipements tout en conservant les mêmes spécifications de production* (Ramshaw, 1995).

L'intensification des procédés, longtemps restée méconnue faute d'une communication suffisante et d'une définition précise, peut alors se targuer de quelques spectaculaires réussites industrielles ; ainsi, l'exemple, devenu emblématique, du procédé Eastman Kodak de production d'acétate de méthyle par distillation réactive (figure 1.1) réussit la performance de réduire les coûts d'investissement et de fonctionnement par 5 (Sirola, 1995). En 1984, l'accident industriel de l'usine Union Carbide à Bhopal³ mis l'accent sur la nécessité de réduire les facteurs de risques en évitant la manipulation massive de produits intermédiaires dangereux, et en réduisant l'échelle des appareils aux points critiques du procédé. L'intensification des procédés s'étoffe alors de préoccupations sociétales et environnementales et perd l'aspect restrictif de sa définition originelle.

|| *La problématique de l'intensification des procédés ne se pose pas seulement en termes de réduction des coûts d'exploitations, mais prend également pour objectifs l'amélioration de la sécurité des procédés et du respect environnemental : cheaper, safer, sustainable* (Stankiewicz, 2003)

La section suivante résume les conclusions des travaux de l'Institut pour un Développement Durable (Institute for Sustainability) — groupe de travail de l'AIChE (American Institute of Chemical Engineers) — visant à promouvoir l'intensification des procédés auprès de la communauté industrielle. Le cas des séparations réactives, composantes de l'intensification des procédés, est ensuite abordé afin d'introduire le principe fondateur, les intérêts et les applications majeures de la distillation réactive.

¹ ICI a développé la technologie HiGee permettant de séparer des mélanges LL et LV en les soumettant à une force centrifuge améliorant les propriétés de transfert, et permettant donc de *concentrer* l'équivalent d'un grand nombre d'étages théoriques dans un petit volume. Une application à très grande échelle de cette technologie a permis de remplacer des tours de séparation de 30 mètres de haut opérant sous vide par des appareils rotatif de 1,5 mètres de diamètre ² l'ordre de grandeur de cette réduction fut longtemps matière à débat ; les pionniers de l'intensification des procédés, tel Ramshaw, annonçait un facteur 100 ou plus. . . Actuellement, un facteur 2 est considéré comme entrant dans le cadre de l'intensification des procédés (Stankiewicz et Moulin, 2000) ³ le dagazage de 30 tonnes d'un pesticide, l'isocyanate de méthyle, a causé la mort de plus d'une dizaine de milliers de personnes et en affecterait aujourd'hui plusieurs centaines de milliers

1.1.2 Pourquoi intensifier un procédé ?

* La mise en œuvre d'un procédé intensifié trouve son application naturelle dans le cas où la *production d'un produit nouveau est rendu possible grâce à un tel procédé*. Par exemple, des réactions fortement exothermiques combinées à des vitesses de réactions très élevées ne peuvent être raisonnablement conduites dans des appareils classiques, mais peuvent être envisagées dans un procédé intensifié, où leur contrôle est facilité.

* *La conversion, les rendements et la pureté des productions d'un procédé peuvent être fortement accrus par son intensification*, entraînent des économies substantielles sur la consommation de matières premières, sur les utilités et sur la complexité des traitements additionnels de séparation.

* Une *amélioration sensible des performances du procédé*, et non plus de la production, peut être atteinte à l'aide d'un procédé intensifié ; c'est notamment le cas pour le secteur de la chimie fine et de la pharmacie, auquel ces technologies sont particulièrement bien adaptées.

* *L'intensification des procédés entraîne un gain de sûreté* par la réduction du volume des équipements et donc des quantités de matières dangereuses manipulées. La réduction d'échelle minimise non seulement les conséquences d'un incident, mais permet également un meilleur contrôle des appareils.

* Il a déjà été souligné que l'intensification de procédés permettait une réduction de la consommation énergétique, et donc de son coût ; *le bénéfice environnemental est donc augmenté* parallèlement au retour sur investissement et l'image des compagnies.

1.1.3 Classification de l'intensification des procédés

La philosophie émanant de l'intensification des procédés laisse la place à de nombreuses et très diverses applications, que **Stankiewicz et Moulin (2000)** classe selon deux axes⁴ (figure 1.2) :

- * les *équipements* (hardware) relevant de l'intensification des procédés peuvent être des réacteurs utilisant une nouvelle technologie — les microréacteurs en sont sans doute l'application la plus connue — ou des appareils non-réactifs mettant en œuvre de façon novatrice mélange, échange de chaleur ou de matière ;
- * les *méthodes* (software) relevant de l'intensification des procédés représentent un champ d'étude beaucoup plus vaste, regroupant les réacteurs multifonctionnels (e.g. distillation réactive), les séparations hybrides (e.g. distillation adsorptive), les sources d'énergies alternatives (e.g. micro-ondes) ou diverses méthodes de mesure et de contrôle.

La présentation de ces équipements et méthodes ne se veut pas exhaustive, mais permet de souligner le champ d'action considérable couvert par l'intensification des procédés. La substitution d'un procédé classique par un procédé intensifié n'est toutefois pas chose facile, car une importante somme de connaissance est souvent à reconsidérer⁵ ; chaque application, telle la séparation réactive objet de notre étude, est donc à étudier spécifiquement.

⁴ naturellement, l'emploi d'un équipement intensifié n'exclue par le recours à une méthode d'intensification, et vice-versa ⁵ même si les procédés intensifiés puisent également une grande partie de leur fondement dans ceux des procédés traditionnels

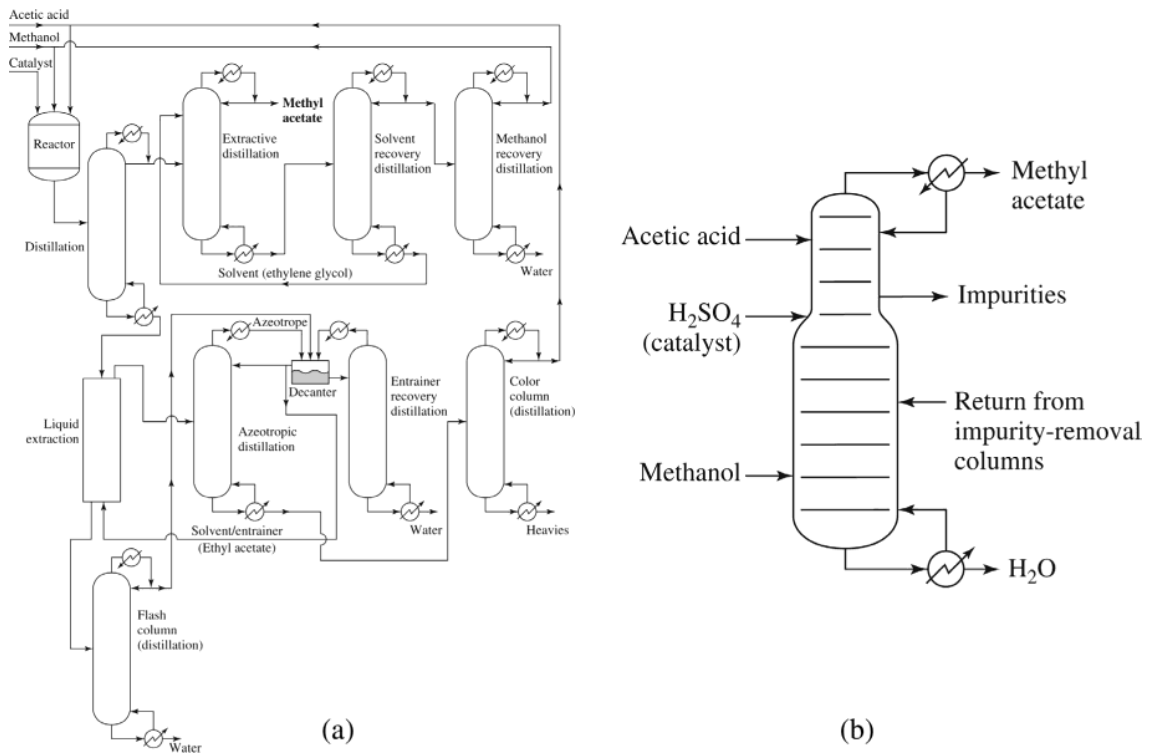


Figure 1.1 Procédé conventionnel (a) et intensifié (b) de production d'acétate de méthyle. Le réacteur et les neuf colonnes de séparations associées (plus tous les organes de distribution et d'échange de chaleur inhérents) sont remplacés par une seule colonne de distillation réactive

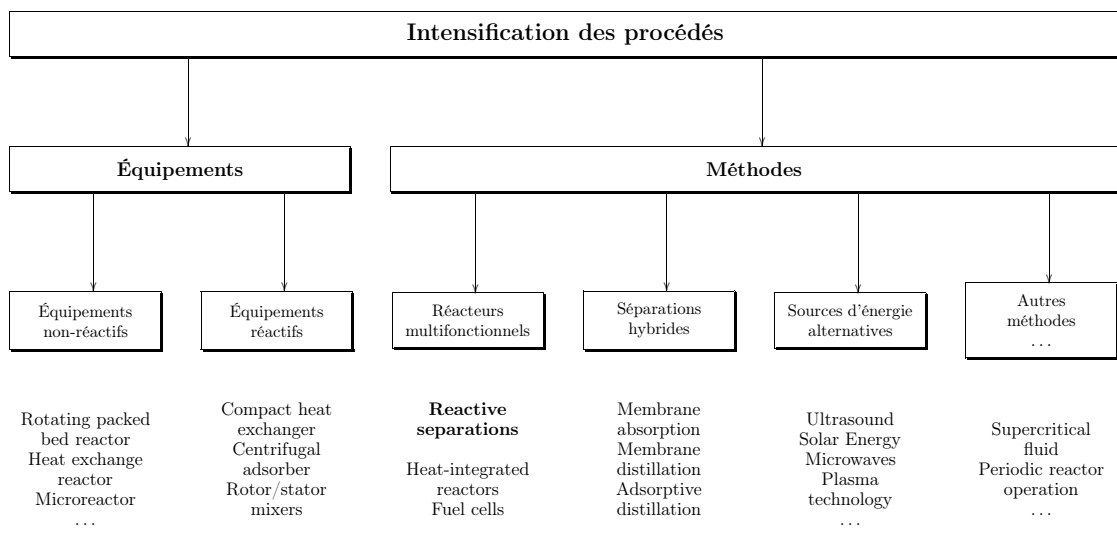


Figure 1.2 Classification de l'intensification des procédés suivant méthodes et équipements par [Stankiewicz et Moulin \(2000\)](#)

1.1.4 Concept de séparation réactive

Le principe de base d'une séparation réactive repose sur l'utilisation d'un *réacteur multifonctionnel*, que l'on peut définir comme étant un *appareil dans lequel se déroule, en plus de réactions, au moins une opération additionnelle par rapport au réacteur traditionnel*. Cela peut concerner le transfert de matière, de chaleur, de quantité de mouvement, des changements de phases. . .

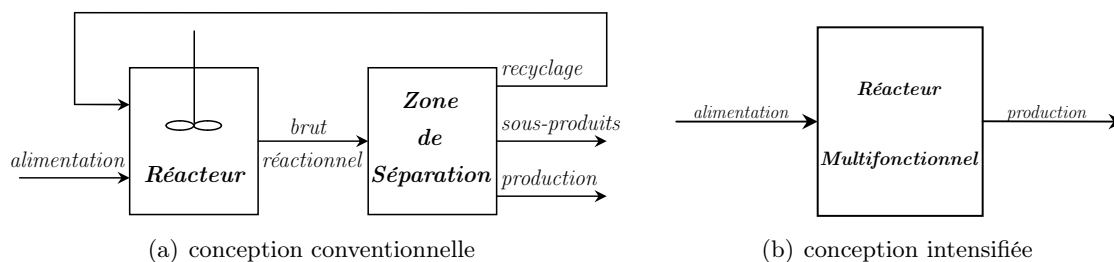


Figure 1.3 Schématisation de l'approche conventionnelle de conception de procédé (a) dissociant réaction et séparation, et conception intensifiée (b) couplant les deux phénomènes

Bien que l'on parle toujours de *séparation réactive*, un des deux phénomènes de réaction ou de séparation est souvent considéré comme prenant le pas sur l'autre ; deux fonctionnements différents peuvent alors être distingués :

* *la séparation peut être au service de la réaction* : c'est notamment le cas de la distillation réactive, dont le principe est détaillé dans la section suivante ;

* *la réaction peut être au service de la séparation* : citons pour exemple le cas de mélanges quasiment à séparer dans une installation classique⁶, que l'on isole grâce à l'ajout d'un agent réactif sélectif n'agissant que sur l'un des constituants. Le constituant qui n'a pas réagi est récupéré à l'issue de cette première opération alors que le deuxième constituant ainsi que l'agent réactif sont régénérés par la mise en œuvre de la réaction inverse lors d'une deuxième étape. La réaction est donc utilisée afin d'améliorer la séparation.

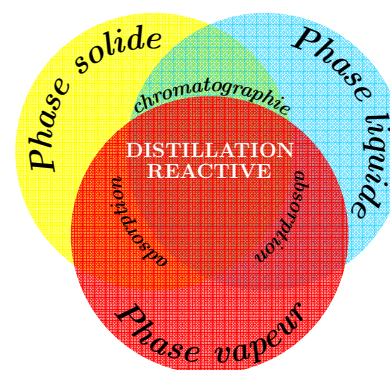


Figure 1.4 Phénomènes et phases mis en jeu au sein de réacteurs multifonctionnels

La figure 1.4 schématise les principales séparations réactives organisées autour des phases en présence ; cette présentation, bien que limitée car ne représentant que les interactions binaires entre phases⁷, illustre *la place centrale que tient la distillation réactive dans la famille des réacteurs multifonctionnels*.

⁶ séparation des isomères *m*-xylène et *p*-xylène par exemple ⁷ ce qui est une vue relativement simpliste car tout procédé de séparation réactive met en jeu plusieurs phénomènes (Agar, 1999) ; cela peut directement être illustré par le cas précis de cette étude, la distillation réactive LLV, mettant en jeu, si un catalyseur hétérogène est utilisé (distillation catalytique), des phénomènes entre phases Solide-Liquide-Liquide-Vapeur

1.2 La distillation réactive

Au sein du vaste champ d'applications que regroupe l'intensification des procédés, il en est un particulièrement attractif, la distillation réactive. *Bien que connue depuis plus d'un siècle,⁸ ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'elle se voit accorder une place conséquente au sein de la recherche, tant académique qu'industrielle.* Ces dernières années ayant permis d'accroître le savoir-faire technologique (internes catalytiques, instrumentation, contrôle...) et théorique (notamment grâce au développement de modèles et simulations rigoureuses), le nombre de communications sur la distillation réactive a connu une nette augmentation; ainsi, alors que **Malone et Doherty** référençaient⁹ plus d'un millier de publications (pour moitié des brevets) pour la période 1970-2000, ce sont près de 300 travaux supplémentaires (dont un tiers de brevets) qui ont été publiés entre 2000 et 2003 (**Hiwale et al., 2004**).

1.2.1 Principes et intérêts de la distillation réactive

La distillation réactive, par héritage du concept de séparation réactive, peut être définie comme étant *la mise en œuvre simultanée, au sein d'un même appareil, de réactions chimiques et d'une distillation multi-étagée.*

Son principe de base repose sur la théorie des équilibres chimiques énoncé dès 1884 par Le Châtelier : *lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.* Une réaction endothermique, par exemple, est favorisée par la température car une hausse de celle-ci entraîne le déplacement de l'équilibre réactionnel dans le sens direct¹⁰; de même, le retrait d'un produit de réaction déplace la réaction dans le sens de formation de ce produit.

C'est précisément ce dernier cas qui constitue le cœur de la distillation réactive : au fur et à mesure que se déroule la réaction, un constituant est séparé par distillation (écart de volatilité) du reste du mélange de sorte que partant d'un mélange stoechiométrique, les réactifs se trouvent totalement convertis en produits (réaction totale). *L'augmentation de la conversion n'est pas le seul avantage de la distillation réactive :*

- * *Augmentation de la sélectivité* : le retrait rapide des produits de réaction de la zone réactive permet une augmentation de la sélectivité de la réaction (pas de sous-produits résultant de réactions secondaires);
- * *Intégration énergétique* : si la réaction est exothermique, la chaleur de réaction dégagée participe à la séparation du mélange (économies d'utilités au bouilleur);
- * *Facilitation de la séparation* : la distillation réactive, bien que définie comme étant une technique de *séparation réactive* (séparation au service de la réaction), voit la séparation de certains mélanges facilitée par la présence de réactions¹¹;
- * *Qualité de production accrue* : les produits ne sont chauffés qu'une seule fois, réduisant les risques de dégradation thermique;
- * *Économie d'échelle* : l'équipement du procédé (pompes, vannes, capteurs...), pouvant représenter une part considérable du coût du procédé, se trouve réduit;

⁸ la présence de réactions chimiques a été observée, et considérée comme néfaste, dès les premières mises en œuvres industrielles de colonnes à distiller; ce n'est que plus tard que leurs utilités furent mise en avant et que les premiers brevets concernant la distillation réactive furent déposés (**Backhaus, 1921, 1923, Longtin et Randall, 1942**) ⁹ décompte basé sur l'indice Engineering Index ¹⁰ cela peut être montré à partir de la loi de van't Hoff (*cf.* annexe F page 188) ¹¹ si un procédé classique est utilisé pour la production de acétate de méthyle, le mélange brut réactionnel à séparer est composé d'azéotropes n'existant plus si la réaction est présente

- * *Catalyseur*¹² : la température en tout point de la colonne est limitée à la température de bulle du mélange : le risque de dégradation du catalyseur est écarté en même temps que le risque de formation de points chauds.

1.2.2 La distillation réactive, un procédé intensifié et propre ?

Parallèlement à la notion de procédé intensifié s'est développé très récemment les concepts de chimie verte (*Green Chemistry*) et de procédé propre (*Green Engineering*). *Malone et al.* (2003), sur la base des 12 principes de conception d'un tel procédé énoncées par *Anastas et Zimmerman* (2003), ont évalués les aspects positifs et négatifs de la distillation réactive en vertu de ce concept (tableau 1.1).

Il en résulte que nombre des aspects intensifiés (réduction du nombre d'équipements, prévention de la formation de sous-produits, intégration énergétique, augmentation des rendements) de la distillation réactive prennent en compte de manière intrinsèque les principes de conceptions des procédés propres. Seuls les aspects spécifiques résultant de l'inéluctable différenciation des méthodes de l'intensification des procédés (intensification > réacteur multifonctionnel > séparation réactive > distillation réactive) pointent parmi les points négatifs. Enfin, un certain nombre de principes sont à évaluer selon le type de production mise en œuvre (dangerosité, recyclage...).

|| *La distillation réactive répond positivement, par de nombreux aspects, à la plupart des principes d'établissement de procédés propres ; de tels principes restent toutefois à exprimer quantitativement afin d'optimiser la conception de la distillation réactive en prenant réellement en compte ces objectifs.*

1.2.3 Contraintes d'application

Au travers de la présentation du concept d'intensification des procédés ou de succès industriels majeurs de la distillation réactive (acétate de méthyle (*Agreda et al.*, 1990), MTBE (*Hiwale et al.*, 2004)), nous pourrions être amenés à penser qu'il serait judicieux d'étendre le concept de séparation réactive à tous les procédés classiques. *Cependant, combiner réaction et séparation n'est pas toujours économiquement avantageux, voire dans certains cas techniquement infaisable.* Un certain nombre de conditions favorables doivent être réunies afin de prétendre à son applicabilité en distillation réactive :

- * de par son principe même, la distillation réactive est particulièrement adaptée aux réactions équilibrées et/ou compétitives ;
- * les plages opératoires de température pour la réaction et la séparation¹³ doivent être compatibles entre elles et avec celle du catalyseur ;
- * une forte concentration en réactifs doit être maintenue dans la zone réactive tout en y retirant les produits de réaction ;
- * la réaction doit être suffisamment rapide afin de limiter le volume de rétention et ainsi limiter la géométrie des colonnes ;
- * si le catalyseur est solide, sa durée de vie doit être suffisante afin de ne pas mettre en péril la viabilité économique du procédé.

¹² si un garnissage catalytique est utilisé ¹³ la possibilité d'opérer sous vide est une solution, pour les produits peu volatils, autorisant la mise en œuvre d'un procédé de distillation réactive

Tableau 1.1 Aspects positifs et négatifs de la distillation réactive (Malone et al., 2003) selon les critères de Anastas et Zimmerman (2003) définissant la conception d'un procédé propre (*Design through the 12 principles of green engineering*)

<i>Principe</i>	caractéristiques de la distillation réactive								
	équipements en nombre réduit	plus d'équipements spécialisés	conception et contrôle complexe	augmente la conversion	facilite des séparations	évite des séparations difficiles	augmente la sélectivité	intégration énergétique	usage réduit de solvant
1			-						
2					+		+		+
3					+	+			+
4				+	+	+	+	+	
5					+				
6	+		-						
7		-							
8	+			+					
9		-							
10	+	+					+		
11	+	-							
12	+								

Principe 1 : s'assurer que toutes les matières premières et les utilités sont intrinsèquement sûres

Principe 2 : il est préférable d'éviter la formation d'un effluent plutôt que de le traiter

Principe 3 : les opérations de séparation et de purification doivent consommer un minimum d'énergie

Principe 4 : procédés et productions doivent être conçus afin de maximiser les rendements matières, énergétiques et temporels

Principe 5 : procédés et productions doivent être optimisés en minimisant la consommation de matières premières et d'utilités

Principe 6 : la valeur intrinsèque des procédés et productions doit influencer sur l'opportunité de leur recyclage

Principe 7 : la conception doit être faite avec des objectifs de longévité, pas d'immortalité

Principe 8 : bannir le surdimensionnement des équipements

Principe 9 : procédés et productions ne doivent pas être formés de matériaux trop divers en vue de leur recyclage

Principe 10 : procédés et productions doivent être conçus dans un souci d'intégration des flux matières et énergies

Principe 11 : procédés et productions doivent être conçus afin d'être recyclés après le retrait de leur commercialisation

Principe 12 : les matières premières et les utilités doivent être renouvelables

1.2.4 Éléments de technologie

1.2.4.1 Catalyse homogène

Une recherche intensive est menée par la communauté scientifique en vue de développer les technologies de mise en œuvre de la distillation réactive. Pratiquement, *le moyen le plus simple pour rendre réactive une colonne à distiller et de placer en haut de colonne une alimentation de catalyseur liquide*, dit homogène¹⁴ ; c'est la technique utilisée dès 1920 par le procédé Eastman pour la production d'acétate de méthyle (figure 1.1 page 4). Afin de favoriser au maximum la réaction (et ainsi se rapprocher de l'équilibre), une rétention suffisamment importante (dépendante de la vitesse des réactions mises en œuvre) est nécessaire. *La technologie la plus efficace est d'utiliser des colonnes à plateaux et de se placer en régime de moussage* (figure 1.5). L'utilisation de colonne garnies (vrac ou structuré) est également possible si la vitesse des réactions est telle que la rétention (film ruisselant) est suffisante. *La mise en œuvre d'une catalyse homogène présente toutefois quelques inconvénients majeurs* :

- * il est fréquent qu'une colonne de distillation réactive ne le soit pas entièrement : on parle alors de séparation hybride, mêlant section(s) réactive(s) et section(s) de séparation pure. L'utilisation d'un catalyseur homogène n'autorise la mise en place de sections de séparation pure qu'au-dessus de l'alimentation en catalyseur (figure 1.6(b)) ; il en résulte une modularité restreinte pouvant empêcher la réalisation pratique des résultats d'une étude de conception de colonne ;
- * l'utilisation d'un catalyseur homogène augmente les coûts de fonctionnement de l'unité ; le procédé est dit *à catalyseur « perdu »* ;
- * la présence d'un catalyseur homogène peut poser des problèmes de corrosion si les matériaux choisis pour le procédé ne sont pas adaptés : l'acier inox est par exemple fortement oxydé par un acide fort en milieux aqueux ;
- * le risque de réactions secondaires entre le catalyseur et une des espèces ne peut être exclu.

1.2.4.2 Catalyse hétérogène

Les inconvénients précédemment exposés de la catalyse homogène ont très tôt conduit scientifiques et industriels à développer un nouveau type de catalyse par voie hétérogène, reposant sur l'utilisation de particules solides ; ses intérêts répondent donc aux aspects négatifs de la catalyse homogène :

- * possibilité de moduler, autant que faire se peut, la localisation de la réaction (figure 1.6(b)) ;
- * possibilité de contrôler la quantité de catalyseur en tout point de la colonne¹⁵ ;
- * économies substantielles réalisées si la durée de vie du catalyseur est suffisante et si il est possible de le régénérer ;
- * les courants de productions, exempts de catalyseur, ne nécessitent aucun traitement additionnel ;
- * facilité et sûreté de manutention.

¹⁴ le plus souvent d'un acide fort ¹⁵ comme nous le verront ultérieurement, cela peut permettre d'outrepasser certaines difficultés de séparation, tels les azéotropes cinétiques ou réactifs

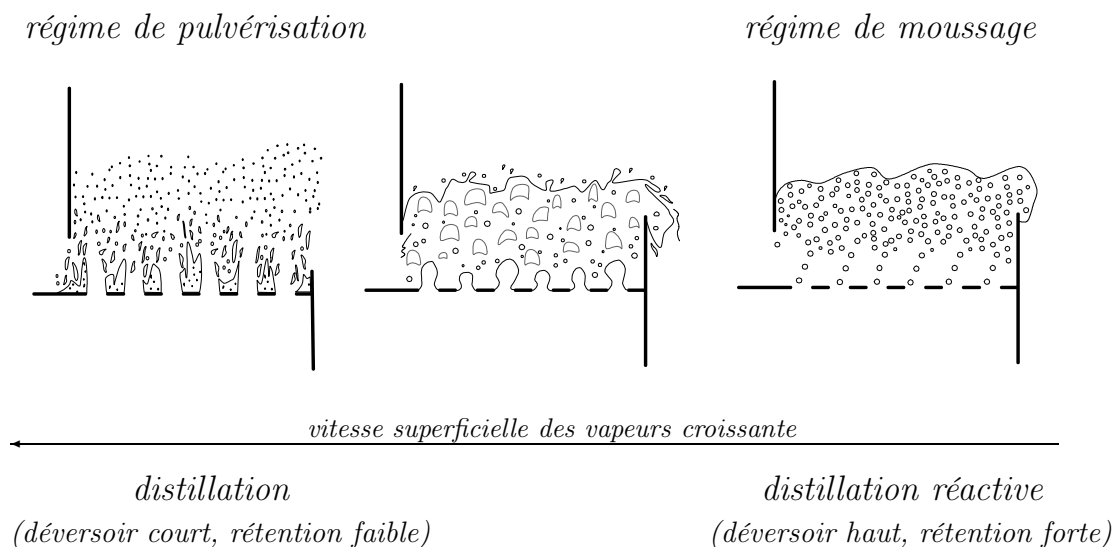


Figure 1.5 Régimes d'écoulements selon le type d'opération effectuée (Krishna, 2000)

La recherche sur les internes de colonne catalytiques est ainsi le siège d'une intense activité et peut schématiquement être divisée en quatre catégories :

- * *lits catalytiques* : disposés dans les déverses d'une colonne à plateau (figure 1.6(c)), ils permettent la réaction de la phase liquide tout en laissant disponibles les plateaux pour la séparation ; l'Institut Français du Pétrole (IFP) a également développé une colonne alternant plateaux classiques et plateaux munis de « paniers » catalytiques dans lesquels la phase liquide est dirigée alors que la phase vapeur est bipassée afin de limiter les pertes de charges (figure 1.8(a))¹⁶ ;
- * *garnissages structurés catalytiques* : afin d'éviter leur entraînement dans la colonne, des particules de catalyseur — suffisamment petites¹⁷ afin de limiter les problèmes de résistance à la diffusion interne de matière — sont contenues dans des enveloppes métalliques assemblées en cube ou en cylindre (figure 1.8(d)) ;
- * *garnissages vrac activés* : la figure 1.7 présente une vue de coupe d'un anneau de Raschig classique rendu actif à l'aide de particules de catalyseur ; le matériau composant l'anneau doit donc être poreux afin de laisser pénétrer les réactifs ;
- * *garnissages structurés activés* : il s'agit d'un axe de recherche relativement récent envisageant l'utilisation de nouveaux supports pouvant facilement être activés, mousses métalliques ou céramiques par exemple, présentant des performances mécaniques et hydrauliques élevées.

|| Globalement, le challenge de toutes ces technologies est d'arriver à réunir des conditions hydrodynamiques optimales pour la réaction (rétention), la séparation (aire interfaciale) et le contrôle du procédé.

¹⁶ ce pilote est actuellement utilisé au Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés de Pau ¹⁷ de l'ordre du millimètre (cf. section 6.7.2.1.1 page 124)

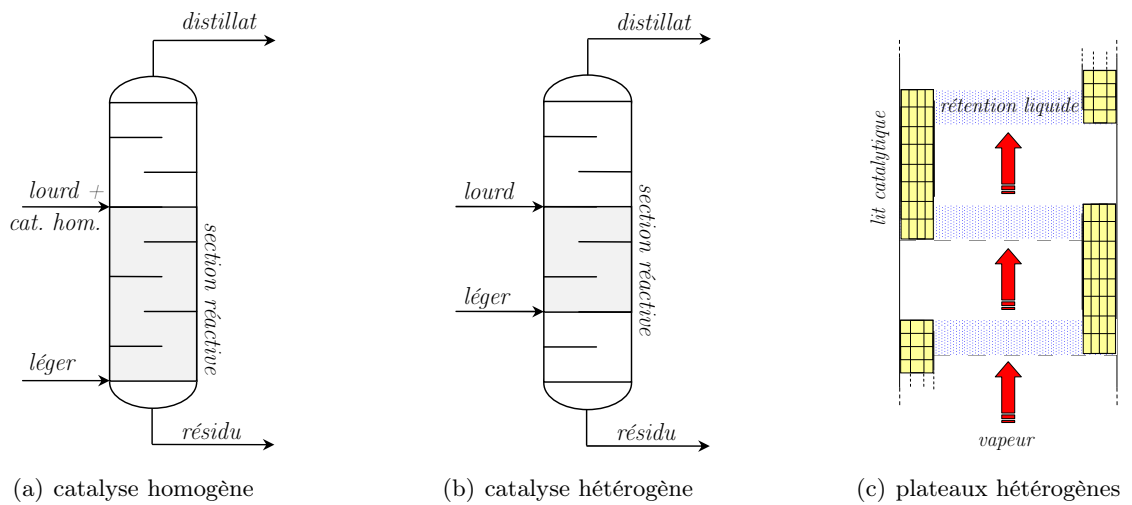


Figure 1.6 Localisation de la zone de réaction dans le cas d'un catalyseur homogène (a) et hétérogène (b) ; schématisation d'une technologie de catalyse hétérogène sur plateaux (c)

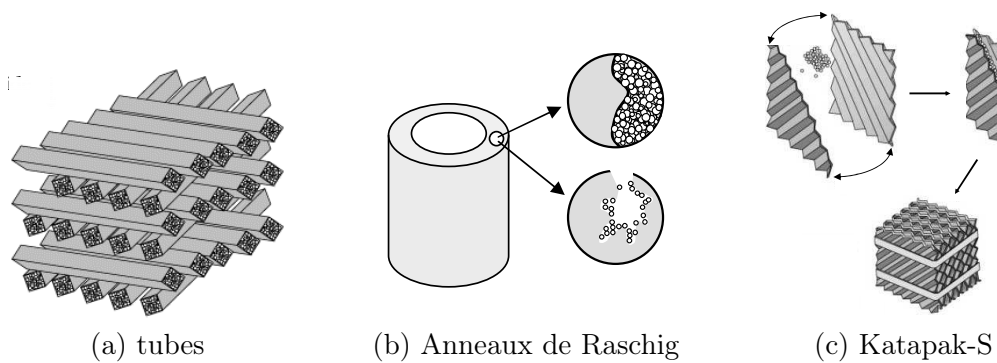


Figure 1.7 Différents types de garnissages catalytiques

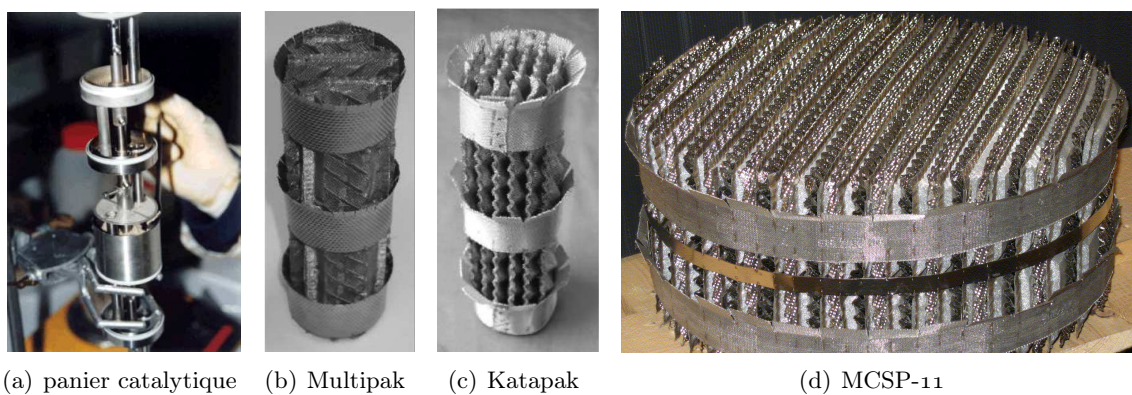


Figure 1.8 (a) « Panier » catalytique développé par l'IFP permettant une forte rétention tout en limitant les pertes de charge ; (b), (c) et (d) Garnissages structurés catalytiques

1.2.5 Réactions candidates

Quelques revues très exhaustives sur les réactions étudiées, potentiellement applicable à la distillation réactive ou présentant un intérêt industriel majeur ont été publiées ces dernières années (Hiwale *et al.*, 2004, Malone et Doherty, 2000, Sharma et Mahajani, 2003), illustrant l'intérêt croissant suscité par les nouveaux développements concernant la distillation réactive. Elles concernent près d'une centaine de réactions rassemblées au sein d'une quinzaine de classes différentes.

L'objet de cette section est de dresser une vue d'ensemble des réactions candidates à la distillation réactive ciblée sur les mélanges à phase liquide hétérogène. Globalement, deux cas de figure peuvent conduire à cette démixtion : équilibre entre une phase organique et une phase aqueuse et plus rarement équilibre entre deux phases organiques.

1.2.5.1 Estérifications

Le succès commercial de la production d'acétate de méthyle par le procédé Eastman Kodak a donné aux réactions d'estérification une place majeure et historique au sein de l'étude de la distillation réactive ; les deux sont si intimement liés qu'un grand nombre de travaux récents sur la distillation réactive ont toujours pour objet, ou pour illustration, une réaction d'estérification.

1.2.5.1.1 Acétates La synthèse d'acétates en C₄ et C₅, soit l'estérification de l'acide acétique avec le *n*-butanol, *n*-butanol, *n*-pentanol, *n*-pentanol ou *n*-hexanol, sont des applications reconnues à la distillation réactive LLV, dont certains aspects ont été étudiés. La synthèse d'acétates en C₂ et C₃, soit l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol et l'isopropanol présentent également une zone de démixtion, de moindre importance, pouvant être exploitée en distillation réactive.

La figure 1.9 schématise la zone de démixtion¹⁸ de quelques uns de ces acétates et illustre son importance croissante avec la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool ; le tableau 1.2 regroupe les contributions jugées pertinentes pour une application à la distillation réactive de réactions d'estérification.

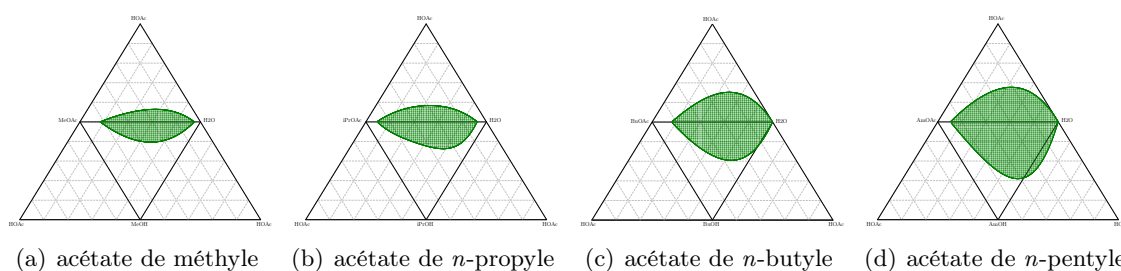


Figure 1.9 Zone de démixtion associée à la réaction de synthèse de divers acétates

1.2.5.1.2 Formates Les rares publications traitant de la synthèse des formates ne présentent pratiquement aucune donnée ou modélisation exploitable (gamme de température, pression opératoire ou modèle thermodynamique non appropriés) et aucun jeu complet de coefficients d'interaction binaire ne peut être dégagé.

¹⁸ les modèles thermodynamiques utilisés pour effectuer ces calculs sont présentés annexe G

Tableau 1.2 Références bibliographiques concernant les publications relatives aux réactions de synthèse d'esters

Acétates	Acétate de <i>n</i> -propyle	
	<i>Bart et al.</i> (1996)	<i>Okasinski et Doherty</i> (2000)
	<i>Huang et al.</i> (2005)	
	Acétate d'isopropyle	
	<i>Lee et Kuo</i> (1996)	<i>Venimadhavan et al.</i> (1999a)
	<i>Okasinski et Doherty</i> (2000)	<i>Chiplunkar et al.</i> (2005)
	Acétate de <i>n</i> -butyle	
	<i>Leyes et Othmer</i> (1945a)	<i>Steinigeweg et Gmehling</i> (2002)
	<i>Leyes et Othmer</i> (1945b)	<i>Wang et al.</i> (2003)
	<i>Zhikai et al.</i> (1998)	<i>Cardona et al.</i> (2004)
	<i>Hanika et al.</i> (1999)	<i>Gangadwala et al.</i> (2003)
	<i>Venimadhavan et al.</i> (1999b)	<i>Gangadwala et al.</i> (2004)
	<i>Wazylkiewicz et Ung</i> (2000)	<i>Singh et al.</i> (2005)
	<i>Löning et al.</i> (2000)	<i>Grob et Hasse</i> (2005)
	Acétate d'isobutyle	
<i>Hanika et al.</i> (2001)	<i>Smejkal et al.</i> (2001)	
Acétate d'amyle		
<i>Lee et Liang</i> (1998)	<i>Lee et al.</i> (2000b)	
<i>Okasinski et Doherty</i> (2000)	<i>Lee et al.</i> (2000a)	
<i>Chiang et al.</i> (2002)		
Acétate d'isoamyle		
<i>Lee et Lin</i> (1999)	<i>Saha et al.</i> (2000)	
Acétate de <i>n</i> -hexyle		
<i>Klöker et al.</i> (2003)	<i>Schmitt et al.</i> (2004)	
<i>Schmitt et al.</i> (2005)		
Formates	Formate de méthyle	
	<i>Tischmeyer et Arlt</i> (2004)	
	Formate d'éthyle	
	<i>Rhim et al.</i> (1985)	<i>Tischmeyer et Arlt</i> (2004)
Formate d'isopropyle		
<i>Tischmeyer et Arlt</i> (2004)		
Formate de cyclohexyle		
<i>Saha et Sharma</i> (1996)		
Acrylates	Acrylate de <i>n</i> -butyle	
	<i>Selyakova et al.</i> (1976)	<i>Darge et Thyriion</i> (1993)
	<i>Chen et al.</i> (1999)	<i>Schwarzer et Hoffmann</i> (2002)
Acrylate de cyclohexyle		
<i>Saha et Sharma</i> (1996)		
Propionates	Propionate de <i>n</i> -butyle	
	<i>Liu et al.</i> (2001)	<i>Lee et al.</i> (2002)
	<i>Huang et al.</i> (2004)	<i>Toukoniitty et al.</i> (2005)

suite sur la page suivante

<i>Esters</i>	Dodécanoate d'éthyl-héxyle	
<i>d'acides</i>	<i>Omota et al. (2003a)</i>	
<i>gras</i>	Dodécanoate de méthyle	
	<i>Omota et al. (2003b)</i>	<i>Steinigeweg et Gmehling (2003)</i>
	Laurate de <i>n</i> -propyle	
	<i>Dimian et al. (2004)</i>	

1.2.5.1.3 Acrylates Quelques articles proposent des modélisations cinétiques de la synthèse de l'acrylate de *n*-butyle, catalysée par voie homogène ou hétérogène. Différentes expressions de la constante d'équilibre sont également proposées, mais aucune modélisation thermodynamique n'est en revanche publiée.

1.2.5.1.4 Propionates Plusieurs articles publiés sur le propionate de *n*-butyle fournissent des cinétiques hétérogène (Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 39, HZSM-5) et homogène (acide sulfurique) de cette réaction d'estérification. Des modèles de constantes d'équilibres chimiques et un jeu de coefficients d'interactions binaires sont également présentés. *Huang et al. (2004)* étudient les aspects de contrôle d'un procédé de distillation réactive hybride avec décanteur.

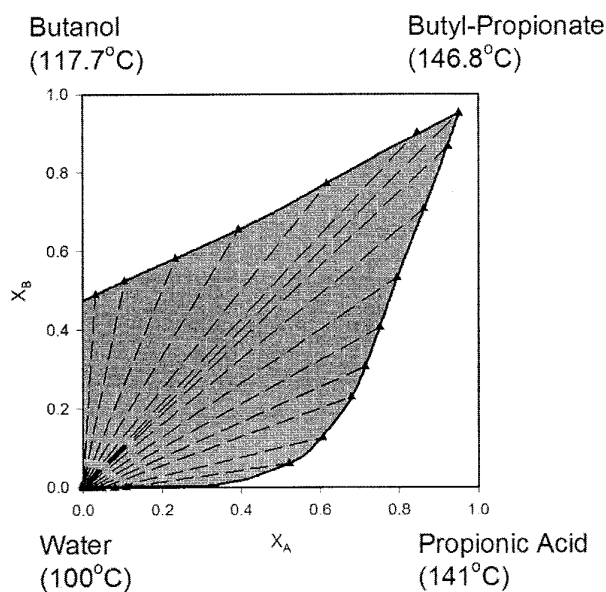


Figure 1.10 Zone de démixtion du mélange formé lors de la synthèse du propionate de *n*-butyle (*Huang et al., 2004*) — représentation en compositions transformées

1.2.5.1.5 Esters d'acides gras Quelques travaux ont été consacrés à l'application de la distillation réactive à la production d'esters d'acides gras. Les rRCM correspondant, résultant d'une adjonction d'équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide, sont reproduit figure 1.11 sans que les données nécessaires aux calculs soient toutefois disponible.

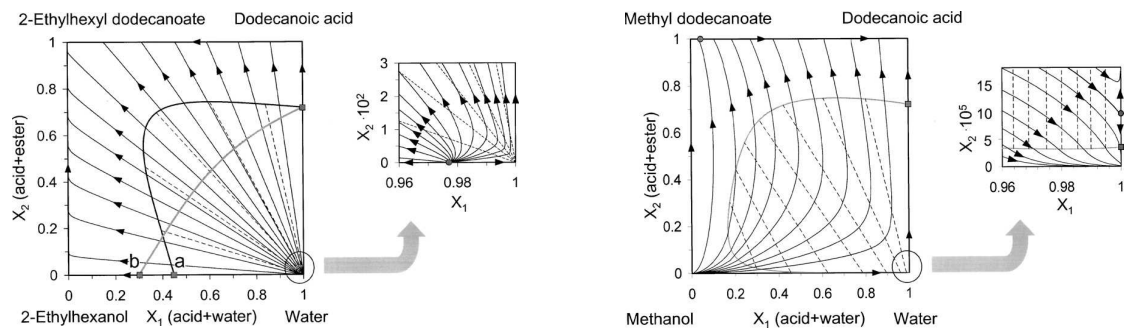
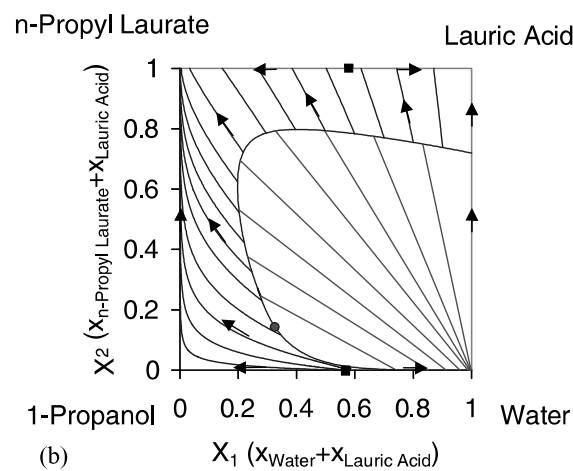
(a) Omota *et al.* (2003a)(b) Omota *et al.* (2003b)(c) Dimian *et al.* (2004)

Figure 1.11 rRCM (VLE et LLE) de la réaction de synthèse d'esters d'acides gras

1.2.5.2 Transestérifications

La mise en œuvre de réactions de transestérification peut être dans certains cas avantageuse car elle n'entraîne pas la formation d'eau ; Certaines de ces réactions présentent toutefois la possibilité de voir deux phases liquides en équilibre : c'est le cas des réactions mettant en jeu des acides gras végétaux, dans le cadre de la production de biodiesel par exemple.

Jimenez et Costa-Lopez (2002) ont appliqué une nouvelle stratégie, appelée *distillation réactive extractive*, à la production d'acétate de *n*-butyle. La production d'oxalates de diaryles, comme l'oxalate de diphényle, trouve une place importante dans la production de carbamates car les procédés traditionnels sont très coûteux du fait de la faible vitesse de réaction et de la formation de nombreux sous-produits (Nishihira *et al.*, 2000). La distillation réactive est aussi utilisée pour la synthèse d'ester lourds, tels les esters d'hydroxyhydrocinnamate produits par transestérification du mono-ester d'alkyl correspondant (Schaeffl *et al.*, 2000).

1.2.5.3 Hydrolyses

La réaction d'hydrolyse se présente en alternative à la transestérification ; bien que relativement développée au niveau industriel, elle a peu été l'objet de recherches académiques — peu de données sont donc publiées — et n'est guère appliquée qu'au cas de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle (Hoyme, 2002) et des alkyl halides (Murphree et Ozer, 1996).

1.2.5.4 Hydratation/déshydratation

L'hydratation de l'oxyde d'éthylène par distillation réactive a fait l'objet d'un très grand nombre d'études car ses avantages sont nombreux : conversion de pratiquement 100%, intégration énergétique (forte chaleur de réaction), le contrôle précis de la température prévient la formation de diéthylène glycol, et la proportion d'eau utilisée est diminuée par rapport au procédé classique (Steyer *et al.*, 2002).

La déshydratation du *tert*-butanol (TBA) est une autre réaction candidate impliquant une zone de démixtion très intéressante à mettre en œuvre par distillation réactive (Abella *et al.*, 1999, Gotze *et al.*, 2001, Zhang et Adesina, 2003) ; le procédé conventionnel n'est pas avantageux car la formation d'eau entraîne la séparation de la phase liquide en deux phases distinctes : l'isobutène, que l'on cherche à produire, se trouve préférentiellement dans la phase organique, alors que le catalyseur acide présente des caractéristiques hydrophiles entraînant sa présence majoritairement en phase aqueuse. Un autre inconvénient du procédé classique est la dimérisation de l'isobutène (en 2,4,4-triméthyl-1-pentène et en 2,4,4-triméthyl-2-pentène).

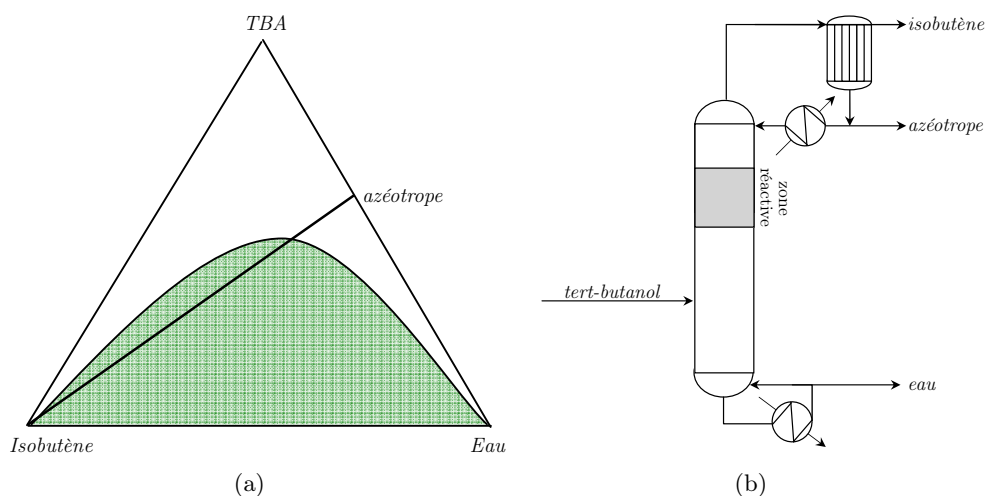


Figure 1.12 Conception d'un procédé de distillation réactive pour la production d'isobutène par déshydratation de l'acool *tert*-butyle

La figure 1.12(a) présente les équilibres entre phases et les régions de distillation du ternaire isobutène/TBA/H₂O : une large zone liquide-liquide existe, ainsi qu'une frontière de distillation séparant l'espace en deux régions de distillation distinctes (*cf.* chapitre 2). Afin de ne pas rencontrer les mêmes inconvénients que pour le procédé classique, il serait souhaitable d'opérer dans la partie supérieure de l'espace de composition ; cependant, comme de l'eau est nécessairement produite durant la réaction, le procédé de distillation réactive est généralement opéré dans la partie basse.

Grâce à l'énorme différence de volatilité entre l'isobutène et les autres constituants, il est facile de le recueillir en tête de colonne ; la zone réactive est alors placée au-dessus de l'alimentation, dans la partie haute de la colonne, alors que la séparation TBA/H₂O a lieu dans la partie basse ; ainsi, dans le procédé de distillation réactive, l'isobutène anhydre est produit en tête de colonne alors que l'eau y est recueillie en pied (figure 1.12(b)). Cette configuration de colonne présente de nombreux avantages en terme de conversion, de sélectivité et de durée de vie du catalyseur notamment (Tuchlenski *et al.*, 2001).

1.2.5.5 Ethérification

Les réactions d'éthérification, notamment celle de synthèse du MTBE (et dans une moindre mesure ETBE et TAME), sont certainement celles ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études théoriques et expérimentales. Leurs applications en tant qu'additifs dans les carburants fait de l'amélioration de leur production un enjeu industriel majeur.

Ces réactions n'entrent toutefois pas dans le champ d'investigation de cette étude et sont donc écartées.

1.2.5.6 Production de polymères

La distillation réactive est un outil efficace d'amélioration de procédés industriels majeurs, comme les procédés de production de nylon et autres polyamides.

Dans les procédés conventionnels (réacteur unique à haute pression), les polyamides sont directement préparés par polymérisation d'aminonitriles conduisant à la formation d'intermédiaires nuisibles incomplètement hydrolysés. Ces inconvénients disparaissent par la production de polyamides par des procédés de distillation réactive catalysés par un acide fort. Un procédé commercial de production de nylon 6 à partir de vapeur d'eau et d'aminocapronitrile a ainsi été développé (figure 1.13) ; il permet de diminuer le temps de séjour, facteur de dégradation du produit, et de supprimer les étapes additionnelles de purification des réactifs résiduels (Cohen *et al.*, 2002).

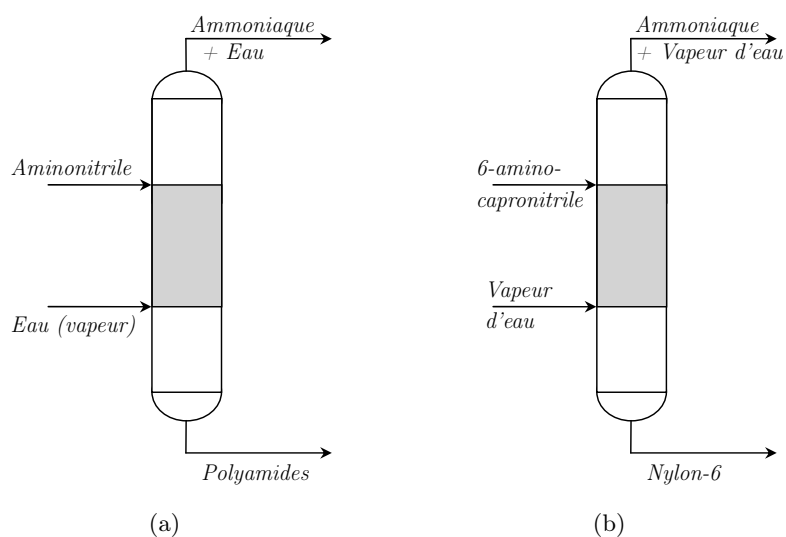


Figure 1.13 Procédé de distillation réactive pour la production de polymères

MÉTHODES DE CONCEPTION D'UN PROCÉDÉ DE DISTILLATION RÉACTIVE

La conception de procédés de distillation réactive a été l'objet, ces dernières années, de très nombreuses recherches menant vers un grand nombre d'approches originales le plus souvent orientées vers un aspect particulier de la conception : analyse de faisabilité, conception, optimisation. . . La richesse de ces ressources s'avérant en pratique difficilement exploitable par un non spécialiste, [Thery \(2002\)](#) a mené au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse ses travaux de thèse dans l'optique de disposer d'une méthodologie complète et systématique de conception de tels procédés.

L'utilisation de méthodes graphiques comme socle de cette approche rend son utilisation et l'analyse qui en découle plus facilement appréhendable ; elle lui confère néanmoins un certain nombre de limitations principalement dues aux difficultés de représentation des mélanges complexes qui se doivent d'être dans le plan. *Ainsi, la méthodologie de [Thery \(2002\)](#) est applicable au cas des systèmes ternaires et quaternaires, dont la phase liquide homogène est le siège d'une seule réaction chimique supposée instantanément équilibrée.* Bien que ne faisant pas partie de l'objet de notre étude, signalons que [Belaïssaoui \(2006\)](#) a récemment étendue cette méthodologie au cas des systèmes dont la phase vapeur est le siège de réactions chimiques.

Le principe général de l'approche de [Thery \(2002\)](#), proche de celles de [Tuchlenski et al. \(2001\)](#) ou [Huss et al. \(1999\)](#), est schématisé figure 2.1. Elle permet, par l'introduction progressive de la complexité des phénomènes mis en jeux, de ne débiter la procédure qu'avec une quantité restreinte de données relatives à la réaction candidate. Cette approche traite les trois premiers points d'une procédure d'ensemble en cinq étapes :

- * *l'analyse de faisabilité*, menée d'un point de vue strictement thermodynamique, elle permet de statuer sur la possibilité théorique d'obtention des productions voulues. Elle est effectuée sur la base de *l'analyse des réseaux de courbes de résidu réactif et des régimes permanents* ;
- * *l'étape de synthèse* conduit à la proposition conceptuelle d'une configuration de colonne : l'estimation du nombre d'étages théoriques (NET) et du taux de reflux, en plus de certains aspects structuraux du procédé, sont ici menées à l'aide du *dimensionnement à partir des valeurs aux frontières* ;
- * *l'étape de conception* aboutie à la détermination des paramètres opératoires du procédé. Une configuration dite faisable, d'un point de vue technologique, du procédé est alors rendu disponible par une *conception basée sur la simulation* ;
- * *l'étape de validation expérimentale* sur une unité pilote conclue enfin la démarche en corroborant les estimations théoriques.
- * *l'étape d'évaluation*, ayant pour objectif l'estimation du coût économique et environnemental du procédé (investissement, consommation énergétique, rejets d'effluents. . .), est menée à l'aide d'outils d'optimisations paramétriques ou structurelles ;

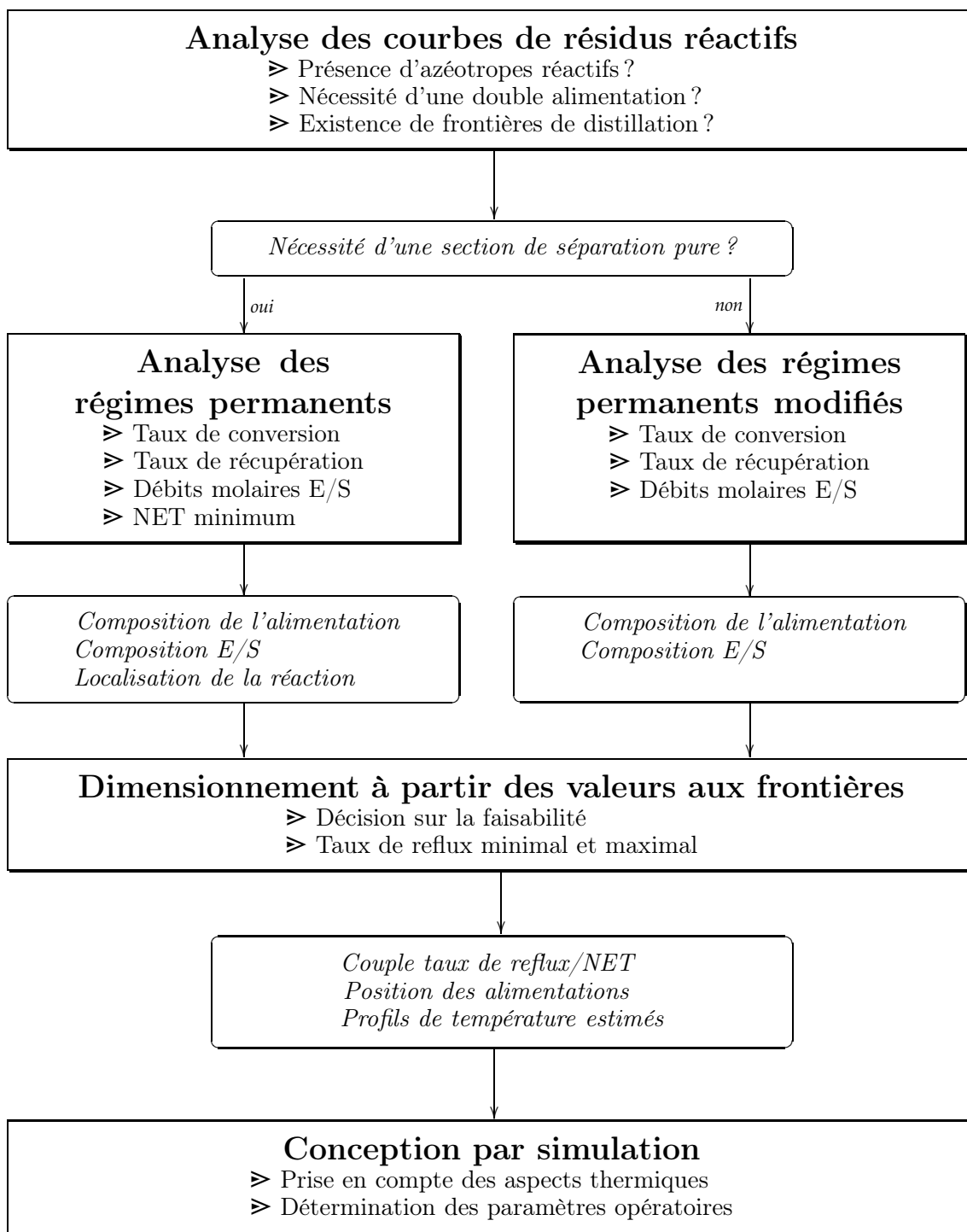


Figure 2.1 Schématisation de la méthodologie de conception de [Thery \(2002\)](#)

2.1 Analyse de faisabilité

L'étape d'analyse de faisabilité est essentielle car la décision d'engager une procédure de conception repose sur la qualité et la fiabilité de ses conclusions. Il est alors nécessaire, afin de caractériser la complexité du système, de pouvoir détecter et caractériser tous les points critiques résultants de l'adjonction de réactions chimiques et de la distillation. En s'affranchissant des contraintes physico-chimiques (vitesse de réaction) et technologiques (rétention, catalyseur. . .) du procédé, les *limites thermodynamiques* de la distillation réactive sont atteintes et caractérisées par la considération simultanée des *équilibres chimiques et entre phases* ; le plus souvent, *les réseaux de courbes de résidu réactif sont utilisés afin de réaliser cette étude préliminaire.*

Très peu d'études ont cependant abordé les spécificités que la démixtion de la phase liquide apportent aux courbes de résidu réactif, la plupart ne résultant que d'une superposition des équilibres liquide-vapeur (VLE) et liquide-liquide (LLE). Aucune contribution n'a donc à notre connaissance étudié ni observé les caractéristiques des réseaux de courbes de résidu réactif liquide-liquide-vapeur.

Une littérature abondante est en revanche disponible sur les courbes de résidu homogènes et hétérogènes des mélanges non-réactifs ainsi que sur les courbes de résidu réactif homogène. Ce chapitre présente donc de manière fortement imbriquée ces développements en faisant clairement ressortir analogies et dissemblances entre mélanges non réactifs (☒) et réactifs (☒).

Note : la compréhension de cette section nécessite la lecture préalable, pour les lecteurs non familiarisés avec la notion de grandeurs transformées, de l'annexe A page 162.

2.1.1 Définition d'une courbe de résidu

Les courbes de résidu ont été utilisées dès le début du XX^{ème} comme outil de représentation de la distillation azéotropique binaire (Oswald, 1900, Schreinemakers, 1901, 1903)¹ puis leur utilisation a été étendue au cas de systèmes multiconstituants Zharov (1967) ; ces méthodes ont plus récemment été pleinement développées par Doherty et Perkins (1978a,b, 1979) pour les systèmes à phase liquide homogène puis par Pham et Doherty (1990a,b) pour les systèmes à phase liquide hétérogène ; un effort important a enfin été porté ces dernières années sur l'extension de ces courbes de résidu au cas des mélanges réactifs.

Une courbe de résidu (réactif) est définie comme étant le lieu des compositions liquides (à l'équilibre chimique) en équilibre avec sa phase vapeur lors d'une distillation de Rayleigh² (figure 2.2) ; elle représente une bonne approximation du profil de composition de la phase liquide³ d'une colonne (réactive) ayant un nombre infini d'étages opérant à reflux infini.

¹ leur construction résulte d'une expérience assez simple : un mélange liquide, de composition initiale connue, est chauffée dans un appareil mono-étagé sans reflux (figure 2.2) ; la composition de la phase liquide, analysée au cours du temps, est tracé dans l'espace de composition adéquat ² distillation sans reflux, monoétagée et à pression fixée ³ communément appelé résidu

2.1.2 Cas des systèmes à phase liquide homogène

✉ Le bilan matière de cette distillation sans reflux *non-réactive*, schématisée figure 2.2, peut être représenté par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dU_L}{dt} = -V & (2.1) \\ \frac{d(U_L x_i)}{dt} = -V y_i & i = 1, \dots, nc - 1 \end{cases} \quad (2.2)$$

soit,

$$x_i \frac{dU_L}{dt} + U_L \frac{dx_i}{dt} = -V y_i \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad (2.3)$$

Il vient, en substituant le bilan matière global (eq 2.1) dans eq 2.3 :

$$U_L \frac{dx_i}{dt} = V (x_i - y_i) \quad i = 1, \dots, nc \quad (2.4)$$

La définition d'une nouvelle variable de temps adimensionnelle permet de effectuer le changement de variable suivant, $d\vartheta = \frac{V}{U_L} dt$, et l'expression de l'équation de Rayleigh non réactive s'écrit :

$$\boxed{\frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i} \quad i = 1, \dots, nc \quad (2.5)$$

✉ La modélisation d'une distillation ouverte *réactive* peut être représentée par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dU_L}{dt} = -V + v_t \xi & (2.6) \\ \frac{d(U_L x_i)}{dt} = -V y_i + v_i \xi & i = 1, \dots, nc - 1 \end{cases} \quad (2.7)$$

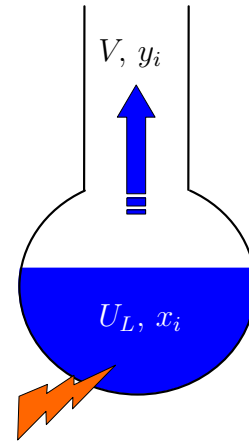


Figure 2.2 Schéma d'une distillation sans reflux de Rayleigh

où ξ représente l'avancement de réaction. Ces deux équations peuvent être combinées afin de définir l'expression de l'équation de Rayleigh réactive :

$$\boxed{\frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i + \xi (v_i + v_i x_i)} \quad i = 1, \dots, nc \quad (2.8)$$

Le calcul d'une courbe de résidu passe donc par l'intégration de l'équation différentielle (2.5) ou (2.8) ; les réseaux de courbes de résidu (RCM⁴) ainsi que les réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM⁵), établis avec l'hypothèse de réactions chimiques instantanément équilibrées, sont constitués d'autant de courbes que de points initiaux d'intégration. La résolution d'un système d'équations regroupant les contraintes de bilans matière et d'équilibres entre phases, permet la génération de tels réseaux (eq 2.9-2.12 pour les RCM et eq 2.13-2.15 pour les rRCM).

⁴ Residue Curve Map en anglais ⁵ reactive Residue Curve Map

✉ Ainsi, les $(2nc + 1)$ inconnues du modèle représentatif des *courbes de résidu non-réactif homogènes* sont les compositions molaires des phases liquide et vapeur (x et y), ainsi que la température (T) et les équations s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (2.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i = K_i^{LV}(T, P, \mathbf{x}) x_i & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (2.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \end{array} \right. \quad (2.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right. \quad (2.12)$$

☐ De même, les $(2nc + n_{re} + 1)$ du modèle représentatif des *courbes de résidu réactif homogène* sont la composition molaire des phases liquide et vapeur (x et y), l'avancement de réaction (ξ), ainsi que la température (T). L'avancement de réaction est implicitement pris en compte dans la définition de la constante d'équilibre chimique exprimée en activités eq 2.15, et obtenus par bilan matière.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i + \xi (v_i + v_t x_i) & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (2.13)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i = K_i^{LV}(T, P, \mathbf{x}) x_i & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (2.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \prod_{i=1}^{nc} (a_i)^{v_{i,r}} = K_{eq,r}^a & r = 1, \dots, n_{re} \end{array} \right. \quad (2.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \end{array} \right. \quad (2.16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right. \quad (2.17)$$

2.1.2.1 Représentation des réseaux de courbes de résidu (réactif)

✉ La principale limitation à l'utilisation des courbes de résidu se fait sentir lorsque la question de leur représentation se pose ; on conçoit effectivement que si la représentation de mélanges ternaires⁶ ne pose aucun problème (2D), il en est tout autrement pour ceux présentant quatre constituants et plus ($\geq 3D$).

||| *Pratiquement, l'utilisation des courbes de résidu non-réactif se limite donc aux cas des mélanges ternaires, représenté dans un espace triangulaire.*

⁶ pour des mélanges binaires, les méthodes de McCabe et Thiele ou Ponchon-Savarit sont utilisées

☞ S'il en va de même pour les courbes de résidu réactif, cela est dans ce cas beaucoup plus pénalisant : peu nombreuses sont en effet les applications, même académiques, ne mettant en jeu que trois constituants. De plus, la règle des phases de Gibbs d'un système isobare à l'équilibre réactionnel fournit $F = (nc - \varphi - n_{re} + 1)$ degrés de liberté, soit le nombre de variables à choisir parmi les compositions molaires liquide et vapeur et la température pour résoudre le problème d'équilibre chimique et entre phase. *Contrairement aux systèmes sans réaction, spécifier $(nc - \varphi - n_{re} + 1)$ valeurs de compositions molaires ne convient pas forcément, car les compositions d'équilibres de phases sont contraintes par l'équilibre réactionnel.* La figure 2.3(a), relative à la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle, illustre clairement que l'équilibre réactionnel contraint les compositions de la phase liquide sur une hypersurface dont la lecture est rendue difficile sous un seul angle de visualisation.

Les compositions molaires s'avèrent donc mal adaptées pour représenter les équilibres entre phases en présence de réactions. L'utilisation des compositions transformées introduites par *Barbosa et Doherty (1987c)*, dont les dimensions correspondent par définition à la variance du système, permet de réduire la dimension de l'espace de représentation et ainsi d'accroître les possibilités d'exploitation graphiques pour de nombreux systèmes multiconstituants multiréactionnels.

Le tableau 2.1 illustre la diversité des réactions conduisant à une valeur du degré de liberté inférieure à 2 (donc représentable dans le plan par l'utilisation des compositions transformées), et le tableau 2.2 donne quelques exemples, pour des mélanges mettant en jeu des équilibres liquide-vapeur (VLE) ou liquide-liquide-vapeur (VLLE), de formes associées à la représentation des équilibres chimiques et entre phases dans l'espace de compositions transformées.

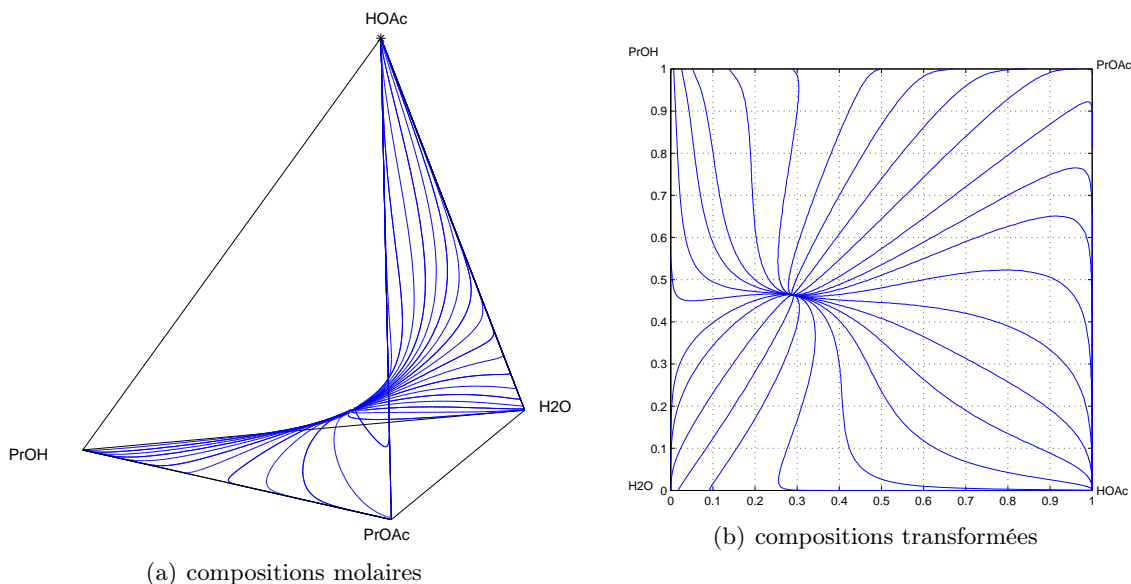


Figure 2.3 Réseau de courbes de résidu réactif (rRCM) représentés dans l'espace de compositions molaires (a) et dans l'espace de compositions transformées (b) de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle (la phase liquide est supposée pseudo-homogène dans les deux cas)

Tableau 2.1 Degré de liberté ($F = nc - \varphi - n_{re} + 1$) de quelques systèmes réactifs

réactions	nc	n_{re}	φ	F	réactions	nc	n_{re}	φ	F
$A \rightleftharpoons B$					$A + B \rightleftharpoons C + D$	5	2	2	2
$B \rightleftharpoons C$	4	3	2	0	$2B \rightleftharpoons E$				
$B \rightleftharpoons D$					$A + B \rightleftharpoons E$	5	2	2	2
$A + B \rightleftharpoons C$					$A + C \rightleftharpoons D$				
$A + C \rightleftharpoons D$	4	2	2	1	$A + B \rightleftharpoons C + D$	5	2	2	2
$A + B \rightleftharpoons C + D$	4	1	3	1	$2A \rightleftharpoons E + D$				
$A + B \rightleftharpoons C$					$A + B \rightleftharpoons C + D$	5	2	2	2
$C + B \rightleftharpoons D$	5	3	2	1	$C + B \rightleftharpoons E + D$				
$2B \rightleftharpoons E$					$A + B \rightleftharpoons C + I$	4	1	2	2
...					...				

Les compositions transformées n'offrent pas seulement une alternative à la représentation des RCM, elles possèdent également de nombreuses propriétés qui, appliquées aux mélanges réactifs, leur confèrent un comportement analogue aux compositions molaires pour les mélanges non-réactifs. Le tableau 2.3 en résume les principales propriétés.

2.1.2.2 Modélisation des courbes de résidu réactif à l'aide des compositions transformées

Ung et Doherty (1995a) ont ainsi montré (cf. annexe B page 172) que l'équation décrivant une distillation de Rayleigh réactive écrite en terme de compositions transformées a la même forme que celle décrivant une distillation de Rayleigh non-réactive en terme de compositions molaires (eq 2.5 page 21) :

$$\boxed{\frac{dX_i}{d\vartheta} = X_i - Y_i} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (2.18)$$

où $d\vartheta$ représente la variable de temps adimensionnel obtenue en mettant en œuvre, tout comme pour le cas non-réactif, une politique de chauffe autonome et en s'assurant que le rapport $(1 - v_t^T \phi_k^{-1} y_k) / (1 - v_t^T \phi_k^{-1} x_k)$, appliqué au changement de variable temporelle, est consistant (cf. annexe A page 165). Semblablement au cas des courbes de résidu calculées en compositions molaires, il est possible d'écrire un système d'équations décrivant les bilans matières et les équilibres entre phases et de tracer un rRCM en effectuant autant d'intégrations que de compositions initiales.

Remarque : malgré quelques critiques sur l'utilisation des compositions transformées⁷, il est remarquable de noter que la propriété d'invariance des compositions transformées par rapport à l'avancement de réaction⁸ rend possible la représentation dans l'espace

⁷ Frey et Stichlmair (1999) estiment que les compositions transformées ne doivent être considérées que comme une représentation purement mathématique du système à étudier car elles présentent le désavantage de réduire la compréhension des équilibres entre phases dans leur globalité en rendant invisibles certains azéotropes non-réactifs ⁸ cf. annexe A pages 164-165

Tableau 2.2 Degré de liberté ($F = nc - \varphi - n_{re} + 1$) et forme des espaces de compositions associés à quelques systèmes réactifs

réactions	nc	n_{re}	φ	F	espace de compositions	
					molaires ^a	transformées ^b
a) $A \rightleftharpoons B$	2	1	VLE	0		
b) $A + B \rightleftharpoons C$	3	1	VLE	1		
			VLLE	0		
c) $A + B \rightleftharpoons C + I^c$	4	1	VLE	2		
			VLE	2		
d) $A + B \rightleftharpoons C + D$	4	1	VLLE	1		
			VLE	2		
e) $A + B \rightleftharpoons C + D$ $B + D \rightleftharpoons C + E$	5	2	VLE	2		
			VLE	2		

^a × ou - - - = équilibre chimique

^b aire grisée = surface réactive

^c Inerte

Tableau 2.3 Résumé des propriétés des compositions transformées et de leurs analogies avec les compositions molaires, détaillées section A.2

	Compositions molaires	Compositions Transformées
<i>Dérivation des compositions molaires et transformées à partir des quantités molaires (n) et transformées de matière (\hat{n}). À une valeur de composition molaire correspond une valeur de composition transformée</i>	$x_i = \frac{n_i}{n_t}$	$X_i = \frac{\hat{n}_i}{\hat{n}_t} = \frac{x_i - v_i^T \phi_k^{-1} x_k}{1 - v_t^T \phi_k^{-1} x_k}$
<i>Tout comme les compositions molaires, les $(nc - n_{re})$ compositions transformées ne sont pas indépendantes</i>	$\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1$	$\sum_{i=1}^{nc-n_{re}} X_i = 1$
<i>Condition nécessaire et suffisante, en termes de compositions transformées, d'existence de mélanges homo ou hétéroazéotropiques, réactifs ou non-réactifs survivant</i>	$x_i = y_i$	$X_i = Y_i$
<i>Application de la règle des leviers entre les deux phases liquides d'un mélange hétérogène, en définissant $\alpha = L^{II}/L$ le taux de partage liquide-liquide ; l'expression de la composition globale transformée se simplifie, dans le cas d'une réaction sans modification du nombre total de moles, en une expression similaire aux mélanges non réactifs</i>	$x_i = (1 - \alpha) x_i^I + \alpha x_i^{II}$	$X_i = (1 - \alpha) \left(\frac{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k^I}{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k} \right) X_i^I + \alpha \left(\frac{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k^{II}}{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k} \right) X_i^{II}$
<i>Application de la règle des leviers entre les phases liquide et vapeur, en définissant $\beta = V/F$ le taux de vaporisation</i>	$z_i = (1 - \beta) x_i + \beta y_i$	$Z_i = (1 - \beta) X_i + \beta Y_i$
<i>Invariance des compositions transformées par rapport à l'avancement de réaction (ξ) ; une infinité de compositions molaires correspond à une valeur de composition transformée (selon la valeur de la constante d'équilibre chimique)</i>	$n_i = n_i^0 + v_i \xi$ $x_i = f(x_i^0, \xi)$	$\hat{n}_i = \hat{n}_i^0$ $X_{\xi=0} = X_{\xi>0}$
<i>Chaque valeur de composition transformée satisfaisant l'équilibre chimique, tout point de l'espace de représentation en compositions transformées est atteignable, contrairement à l'espace de représentation en compositions molaires</i>	point, courbe ou hypersurface réactive	tout point de l'espace

des compositions transformées de mélanges réactifs et de mélanges non-réactifs. C'est ainsi que la relation (2.18) est théoriquement supporté par cette propriété d'invariance car la variable Y est représentative de la phase vapeur, que l'on suppose non-réactive.

Écrire l'équation de Rayleigh avec les compositions molaires ou transformées comme variable d'intégration est strictement identique : dans le premier cas, le calcul est effectué en compositions molaires puis la conversion en compositions transformées est effectuée à des fins de représentation ; dans le deuxième cas, la prise en compte de l'équilibre réactionnel est implicite aux variables.

2.1.3 Cas des systèmes à phase liquide hétérogène

✉ La modélisation des courbes de résidu pour les mélanges à phase liquide hétérogène a été abordée pour la première fois par Matsuyama (1978) puis par Pham et Doherty (1990b), qui ont montré que la relation (2.5) était également valable pour ces systèmes : quand deux phases liquides existent, la variable x obtenue par combinaison linéaire de la composition de ces deux phases (eq 2.19) perd sa signification physique mais reste mathématiquement valable : quand une des deux phases disparaît, x représente naturellement la composition de la phase liquide persistante.

$$\begin{cases} x_i = (1 - \alpha)x_i^I + \alpha x_i^{II} & (2.19) \\ \alpha = \frac{L^{II}}{L^I + L^{II}} & (2.20) \end{cases}$$

☞ Il en va de même pour les systèmes réactifs et quand l'équation de Rayleigh est écrite à l'aide des compositions transformées le fonctionnement est strictement analogue au cas non-réactif : la variable X de la relation (2.18) peut tout aussi bien, tout en satisfaisant la contrainte d'équilibre chimique, représenter la composition d'une des deux phases liquides potentiellement présente dans le mélange, que la composition d'une phase liquide pseudo-homogène⁹ comme l'exprime les relations (2.21) et (2.22). L'utilisation des compositions molaires dans l'équation de Rayleigh (2.8) est également valable mais son intégration s'avère incompatible avec la modélisation choisie chapitre 4.

✓ dans le cas général :

$$X_i = (1 - \alpha) \left(\frac{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k^I}{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k} \right) X_i^I + \alpha \left(\frac{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k^{II}}{1 - v_t \phi_k^{-1} x_k} \right) X_i^{II} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (2.21)$$

✓ dans le cas de réactions sans création de matière ($v_t = 0$) :

$$X_i = (1 - \alpha)X_i^I + \alpha X_i^{II} \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad (2.22)$$

⁹ Samant et Ng (1998) et Ung et Doherty (1995b) ont ainsi montré que la règle des leviers est applicable dans l'espace de compositions transformées, quelque soit le système, réactif ou non, cf. annexe A page 169 et tableau 2.3 page 26

2.1.4 Points singuliers des (r)RCM

Mathématiquement, les points dits *singuliers*¹⁰ de ces courbes de résidu correspondent aux points de composition pour lesquels le rapport $dx/d\vartheta$ ou $dX/d\vartheta$ s'annule ; le comportement des courbes de résidu à l'approche de ces points singuliers dépend des valeurs propres de la matrice Jacobienne de ce rapport :

- * si toutes les valeurs propres sont négatives, le point singulier est dit *nœud stable* car les courbes de résidu se dirigent vers ce point ;
- * si toutes les valeurs propres sont positives, le point singulier est dit *nœud instable* car les courbes de résidu partent de ce point ;
- * si certaines valeurs sont positives et d'autres négatives, le point singulier est dit *point de selle* car les courbes de résidu s'approchent de ce point sans toutefois s'y arrêter.

Physiquement, ces points singuliers sont les corps purs et les azéotropes du mélange étudié. Dans le cas de mélanges homogènes, aucune relation n'existe entre nature physique¹¹ et stabilité mathématique du point singulier ; en revanche, *les hétéroazéotropes ne peuvent être que nœud instable ou point de selle du réseau* car ces mélanges ne peuvent être à température maximale¹².

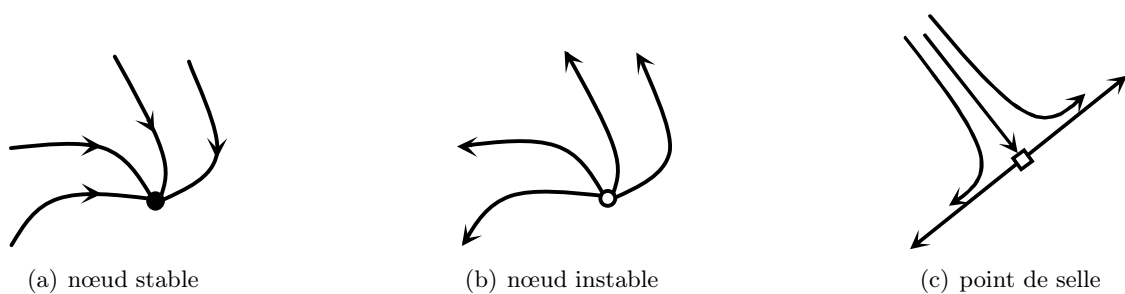


Figure 2.4 Stabilité des courbes de résidu à l'approche d'un point singulier

La détermination des points singuliers et de leur stabilité est de première importance car ce sont eux qui déterminent la structure du réseau de courbes de résidu en entraînant fréquemment la présence de *frontières de distillation* séparant le réseau en différentes *régions de distillation*.

✉ les points singuliers des courbes de résidu non-réactif sont les corps purs et les azéotropes du système, soit les mélanges satisfaisant la contrainte $x = y$;

☐ les points singuliers des courbes de résidu réactif sont les corps purs et les azéotropes survivants — azéotropes non-réactifs qui ne sont pas modifiés par la présence de réaction¹³ — et réactifs — mélanges créés par la compensation des phénomènes de réaction et de séparation, ils se comportent comme des corps purs et sont donc caractérisés par une composition et une température constante — soit les mélanges satisfaisant la contrainte $X = Y$ (Ung et Doherty, 1995e).

¹⁰ terme emprunté à la théorie de stabilité des équations différentielles ordinaires ¹¹ corps pur ou azéotrope ¹² cela peut facilement être appréhendé en précisant que les phénomènes de démixtion et d'azéotrope à minima surviennent quand deux espèces se repoussent, alors qu'un azéotrope à maximum survient lorsque ces deux espèces s'attirent ¹³ ils se trouvent sur les arêtes non-réactives de l'espace de composition transformé

2.1.5 Schématisation des (r)RCM et règles heuristiques

On peut, par la simple connaissance de la composition et de la température d'ébullition de tous les points singuliers d'un réseau de courbes de résidu, en schématiser la structure sans avoir recours à la résolution numérique du modèle mathématique. Un certain nombre d'observations empiriques ont en effet permis l'établissement de règles heuristiques et d'équations topologiques permettant de s'assurer que tous les points singuliers du système ont été trouvés et que leur stabilité a été correctement prédite (Fien et Liu, 1994). La schématisation des (r)RCM peut ainsi être facilitée par la connaissance de quelques unes de ces observations :

- * le constituant ou mélange azéotropique le moins volatil doit être un nœud stable ;
- * le constituant ou mélange azéotropique le plus volatil doit être un nœud instable ;
- * chaque région de distillation possède une (et une seule) paire de nœud instable et nœud stable ;
- * deux régions de distillation adjacentes partagent soit leur nœud instable, soit leur nœud stable (mais pas les deux) ;
- * une courbe de résidu ne peut partir ou s'achever par un point de selle...

✉ Sur la base de ces observations, une équation topologique générale a ainsi été développée pour les mélanges non-réactifs (Widagdo et Seider, 1996) ; pour les systèmes ternaires¹⁴, cette équation de contrainte topologique s'exprime (Doherty et Perkins, 1979) :

$$2N_3 - 2S_3 + N_2 - S_2 + N_1 = 2 \quad (2.23)$$

La procédure suivante est proposée afin de schématiser les RCM (Fien et Liu, 1994) :

1. placer chaque constituant pur sur un sommet de l'espace de représentation ;
2. placer les azéotropes selon leur composition ;
3. indiquer par une flèche, sur chaque portion d'arête de l'espace de représentation, le sens de variation des températures croissantes ;
4. déterminer la stabilité de chaque constituant pur (N_1 ou S_1)¹⁵ ;
5. déterminer la stabilité, le cas échéant, de l'azéotrope ternaire (N_3 ou S_3) ;
6. appliquer la règle heuristique (2.23) pour déterminer le nombre de nœuds binaires et de points de selles binaires (N_2 et S_2).

Cette approche permet ainsi de déterminer qualitativement les points de départs et d'arrivées des courbes de résidu ; la figure 2.5 illustre cette méthode pour trois mélanges ternaires théoriques différents. On voit qu'en plus de la détermination de la stabilité de chaque point singulier, on caractérise les régions de distillation, séparées par les frontières de distillation (quatre régions — DGC, DAGF, EGC, EGBF — pour la figure 2.5(c) par exemple), possédant chacune une paire distincte de nœud stable et nœud instable.

¹⁴ Matsuyama et Nishimura (1977) a recensé 113 types de RCM différents en considérant qu'un seul azéotrope ternaire peut exister dans un mélange ternaire et qu'il ne peut y avoir qu'un azéotrope binaire par mélange binaire ; les 87 types de RCM possédant au moins un azéotrope binaire, détaillés par Doherty et Caldarola (1985), sont ceux le plus fréquemment rencontrés dans l'industrie (Fien et Liu, 1994) ¹⁵ en se basant sur le sens des flèches, cf. section 2.1.4

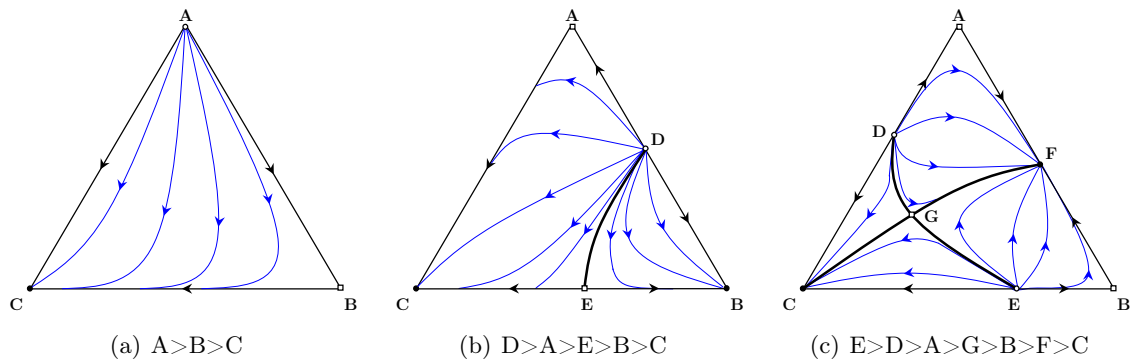


Figure 2.5 Schématisation de réseaux de courbes de résidu pour différents mélanges ternaires — (a) Mélange sans azéotrope; (b) Mélange avec deux azéotropes binaires; (c) Mélange avec trois azéotropes binaires et un azéotrope ternaire — frontières de distillation (—), courbes de résidu (—), nœud stable (●), nœud instable (○) et point de selle (□)

⊃ Dans le cas de mélanges réactif, une telle équation topologique générale n'a, à notre connaissance, pas été proposée. Doherty, au travers de différents travaux, propose toutefois deux extensions de la relation (eq 2.23) valables pour les *mélanges réactifs représentés dans un espace de compositions transformées triangulaire* (Ung et Doherty, 1995b),

$$2N_F - 2S_F + N_E - S_E + N_1 - S_1 = 2 \quad (2.24)$$

et pour les *mélanges réactifs représentés dans un espace de compositions transformées carré* (Doherty, 1990),

$$2N_F - 2S_F + N_E - S_E + N_1 = 2 \quad (2.25)$$

avec N_1 et S_1 le nombre de constituants purs étant, respectivement nœud ou point de selle; N_E et S_E le nombre de nœud ou point de selle se trouvant sur une arête (edge) de l'espace de composition transformée (réactive ou non); N_F et S_F le nombre de nœud ou point de selle se trouvant sur une face de l'espace de compositions transformées.

Remarques :

- * la procédure de schématisation des RCM présentée page 29 est quasiment applicable en l'état pour la cas des rRCM. Seules quelques adaptations sont à prévoir : 1. tracé dans l'espace des compositions transformées 2. déterminer les azéotropes survivants à la réaction et la présence éventuelle d'un azéotrope réactif 3. et 4. idem cas non-réactif ternaire 5. utilisation de l'équation topologique et des niveaux de température afin de déterminer la stabilité des azéotropes 6. schématisation du rRCM en connectant qualitativement les points singuliers;
- * dans quelques rares cas, plusieurs structures de réseau peuvent exister pour un même mélange. Le calcul précis des courbes de résidu par intégration numérique de l'équation de Rayleigh est alors requis.

2.1.6 Frontières de distillation

Les techniques développées pour la synthèse de procédés de distillation azéotropique sont uniquement basées sur la connaissance de la présence ou de l'absence de frontières de distillation dans l'espace de représentation (Doherty et Caldarola, 1985). Il a été montré par Doherty et Perkins (1979) que *les frontières de distillation ne pouvaient être franchies par les courbes de résidu homogènes*, ni d'ailleurs, pour des raisons pratiques, par les profils de composition de la phase liquide dans une colonne à distiller (Pham et Doherty, 1990b).

Cela rend nécessaire, afin de produire deux constituants purs séparés par une frontière de distillation, d'alimenter la colonne en points différents (chaque point se trouvant dans une région de distillation différent), ce qui a été démontré comme étant impossible à effectuer par de simples recyclages internes (Doherty et Caldarola, 1985) : *il est donc impossible d'isoler deux constituants purs ne se trouvant pas dans la même région de distillation*.

Tout comme dans le cas homogène, les courbes de résidu hétérogènes ne peuvent traverser ces frontières de distillation mais la composition des deux phases liquides en équilibre résultant d'une composition pseudo-homogène x peuvent se trouver en revanche, pour les mélanges non-réactifs, chacune dans deux régions distinctes (Pham et Doherty, 1990a) ; *la démixtion de la phase liquide peut alors être exploitée pour s'affranchir des frontières de distillation et rendre possible des séparations qui ne l'étaient pas avec une phase liquide homogène* (Stichlmair *et al.*, 1989). Cette propriété est souvent exploitée par l'ajout d'un tiers corps dans un mélange dont la séparation est infaisable : on parle alors de distillation azéotropique hétérogène, ou distillation extractive.

Comme les équations de Rayleigh (2.5) et (2.18) sont identiques pour les mélanges homogènes et hétérogènes, les courbes de résidu coupent la courbe d'équilibre liquide-liquide-vapeur et traversent continument la zone de démixtion ; de même, la frontière de distillation au sein de cette zone de démixtion ne subit aucune discontinuité, mais prolonge la frontière de distillation homogène correspondante.

2.1.7 Ligne vapeur

La composition de la phase vapeur en équilibre avec un point d'une courbe de résidu se trouve graphiquement sur une tangente à cette courbe de résidu (Doherty et Perkins, 1978a), de sorte que chaque courbe de résidu possède une courbe vapeur associée ; cela est directement applicable au cas des phases liquides hétérogènes (Pham et Doherty, 1990b), si l'on excepte le fait que pour la zone de démixtion, il n'existe qu'une seule courbe représentative des compositions de la phase vapeur, appelée ligne vapeur. Ainsi, la composition de la phase vapeur en équilibre avec un point d'une courbe de résidu hétérogène se trouve à l'intersection de cette courbe de résidu et de la ligne vapeur.

La ligne vapeur et la frontière de distillation de la zone hétérogène ne peuvent se couper^{16,17}, mais possèdent un point commun si un hétéroazéotrope existe. Il est également notable que tout point se trouvant sur la courbe d'équilibre liquide-liquide voit la composition de sa phase vapeur se trouver sur la ligne vapeur.

¹⁶ sauf quand cette dernière est linéaire, auquel cas les deux courbes peuvent être confondues ¹⁷ la ligne vapeur est alors tangente à la frontière de distillation et se trouvera toujours du côté convexe de la frontière (figure 2.7(b))

2.1.8 Conséquences de l'omission de la démixtion

Il s'avère que la non prise en compte de la démixtion pour le tracé d'un réseau de courbes de résidu peut fondamentalement changer sa structure : si [Van Dongen *et al.* \(1983\)](#) ont montré que *quand un hétéroazéotrope existe, il est remplacé par un azéotrope pseudo-homogène de même stabilité*, la position de ce point singulier peut être fortement affectée, à l'intérieur de la zone de démixtion alors *les courbes de résidus et les frontières de distillation sont inchangées en dehors de cette zone* (figure 2.6).

Ainsi, les deux principales conséquences résultant de l'omission de la démixtion sont :

- * la position exacte des frontières de distillation dans la zone de démixtion peut être significativement faussée, et conduire à une mauvaise analyse de faisabilité ou un mauvais design de colonne (figure 2.6) ;
- * les compositions de la phase vapeur en équilibre avec les phases liquides situés dans la zone hétérogène sont regroupées sur la ligne vapeur ; quand la démixtion est omise, le lieu des compositions de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide pseudo-homogène n'est plus contraint sur cette ligne : au-delà de cette mauvaise prédiction (figure 2.7), cela peut avoir de lourdes conséquences lors de l'étape de conception du procédé, *car le degré de liberté manipulé est alors augmenté d'une unité*.

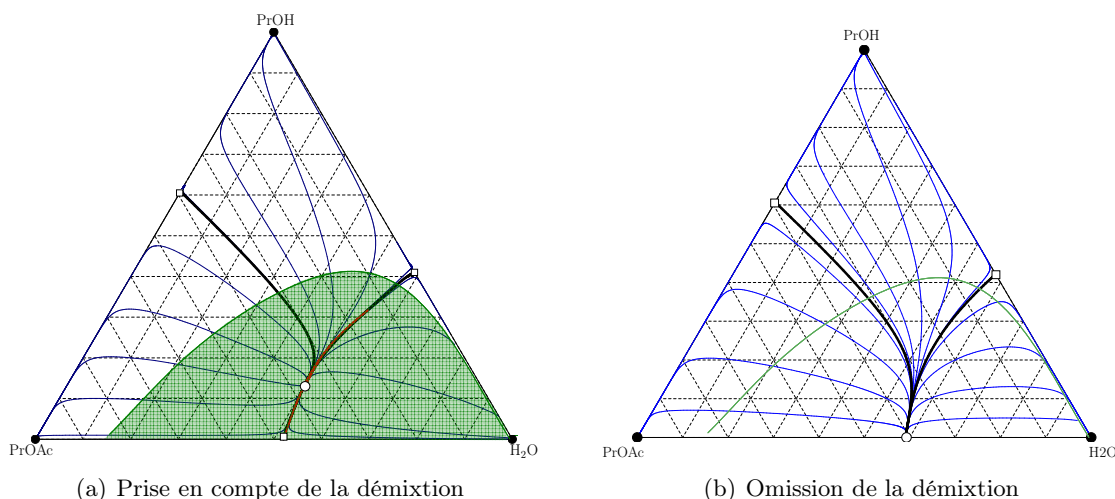


Figure 2.6 Réseaux de courbes avec ou sans prise en compte de la démixtion pour le ternaire non-réactif PrOH/PrOAc/H₂O — courbe de résidu (—), frontière de distillation (—), enveloppe liquide-liquide (■), nœud stable (●), nœud instable (○) et point de selle (□)

La figure 2.7 compare deux courbes de résidu *identiques*¹⁸ dans le cas d'un mélange liquide hétérogène et pseudo-homogène. On peut constater sur la figure 2.7(a) que pour un point de composition dans la zone homogène, les deux courbes de résidu et la composition de la phase vapeur qui leur est associée sont identiques. Dans la zone de démixtion, chaque courbe va dans la direction du nœud (instable) qui lui est propre ; la composition vapeur hétérogène est bien restreinte sur une ligne vapeur tangente à la frontière de distillation (cela est clairement visible sur la figure 2.7(b) pour laquelle la zone étudiée est entièrement hétérogène), alors que la composition vapeur pseudo-homogène suit une trajectoire différente, non-contrainte.

¹⁸ calculées à partir du même point de composition initiale

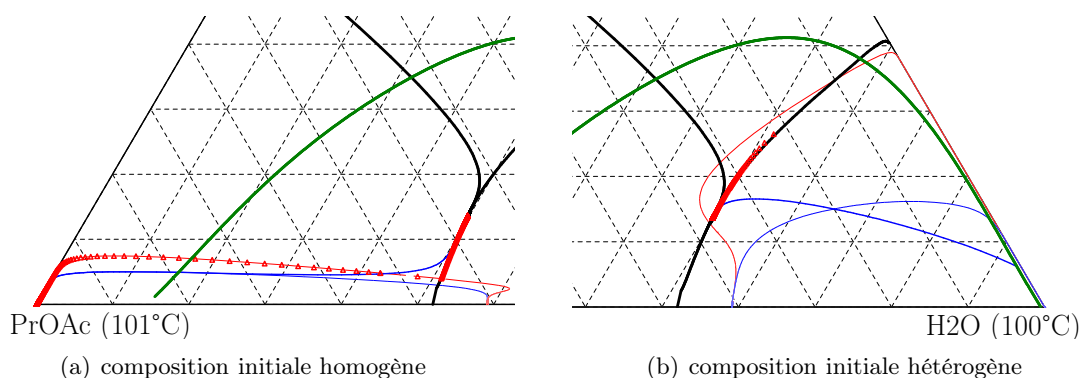


Figure 2.7 Courbe de résidu et courbe de composition de la phase vapeur avec ou sans prise en compte de la démixtion pour le ternaire non-réactif ProH/PrOAc/H₂O — courbe de résidu hétérogène (—), courbe de résidu pseudo-homogène (- - -), composition vapeur hétérogène (Δ), composition vapeur pseudo-homogène (- - -), frontière de distillation (—), enveloppe liquide-liquide (—)

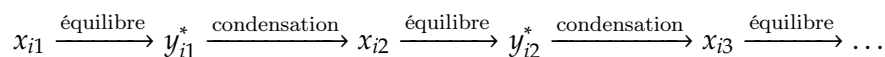
Le cas des mélanges non-réactifs à phase liquide hétérogène, largement étudiés dans la littérature, permet de disposer d'observations empiriques et de bases théoriques solides laissant penser que l'omission du phénomène de démixtion est une pratique dangereuse. Cependant, peu d'études concernant les mélanges réactifs sont focalisées sur cet aspect pourtant primordial et aucune généralisation ne peut être tirée de ces observations.

2.1.9 Limitations des courbes de résidu

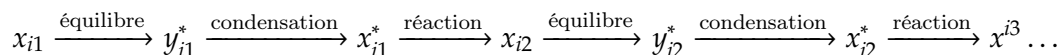
2.1.9.1 Courbes de distillation

En toute rigueur, ce sont les *courbes de distillation* qui peuvent être assimilées au profil de composition liquide le long d'une colonne à distiller¹⁹ (Widagdo et Seider, 1996). Une courbe de distillation peut ainsi être correctement approximée par une séquence d'étages d'équilibres commençant à un maximum local de température et finissant en un minimum local (Frey et Stichlmair, 1999) : à partir d'une composition liquide x_{i1} , la composition vapeur correspondante à l'équilibre y_{i1}^* est atteinte; cette vapeur est condensée, donnant une nouvelle composition liquide x_{i2} identique à la composition vapeur précédente, ...

☒ Schématisation des *courbes de distillation non-réactive* :



☒ Schématisation des *courbes de distillation réactives* :



¹⁹ il est en effet possible, à l'aide d'une approximation par différences finies, de représenter par une *courbe de résidu* la composition au sein de l'étage d'équilibre $n + 1$ d'une colonne à distiller : $\left. \frac{dx}{d\theta} \right|_{n+1} \approx \frac{x_{n+1} - x_n}{\Delta\theta}$ soit, en substituant la relation (2.5) dans cette expression : $x_n \approx y_{n+1}$. Le bilan matière sur les n derniers étages de la colonne s'écrit quant à lui : $L_{n-1}x_{n-1} = V_n y_n - D y_D$, et à reflux infini, $D = 0$ et $V_n = L_{n-1}$, donc ce bilan représentatif d'une *courbe de distillation* se simplifie en $x_{n-1} = y_n$.

Chaque étape d'équilibre est représentée graphiquement par la distance entre deux points voisins ; une telle séquence permet donc non seulement de suivre les profils de compositions dans une colonne opérant à reflux infini, mais permet aussi d'évaluer les difficultés associées aux aspects de séparation ce qui n'est pas possible avec les courbes de résidu. Enfin, bien que ces deux types de courbes ne sont pas à confondre, leurs points singuliers sont identiques, ce qui confère la même structure à leurs réseaux respectifs.

En réalité les courbes de résidu ne peuvent être considérés, au mieux, que comme une bonne approximation d'une colonne à distiller opérant à reflux infini ; cette approximation s'écarte même fortement du profil réel quand le reflux est fini. Les conséquences de cette approximation, souvent négligées (Wahnschafft et al., 1992), n'ont toutefois jamais été réellement étudiées et l'utilisation des courbes de résidu pour l'analyse de faisabilité et la conception de colonnes à distiller est généralement choisie.

2.1.9.2 Effet de la vitesse de réaction sur les courbes de résidu réactif

Les courbes de résidu réactif, telles que nous les avons pour l'instant présentées, sont basées sur l'hypothèse d'un équilibre instantané des réactions chimiques du système ; pour des raisons tant physico-chimiques (réactions contrôlée par la cinétique) que technologiques (rétention insuffisante de la phase liquide, désactivation du catalyseur) cette hypothèse risque d'être mise en défaut lors de l'application pratique du procédé.

Différentes études ont ainsi vues le jour afin de prendre en compte l'influence de la vitesse de réaction sur les courbes de résidu homogènes (Venimadhavan et al., 1994) et hétérogènes (Qi et al., 2002). Le formalisme présenté (eq 2.26 établie annexe B page 174) permet de ne prendre en compte l'effet de la vitesse de réaction qu'à l'aide d'un seul paramètre, le nombre adimensionnel de Damköhler noté Da , exprimant le rapport entre le temps de séjour et la vitesse de réaction²⁰ : le comportement des réactions instantanément équilibrées est retrouvé pour les valeurs suffisamment élevées du nombre de Damköhler, alors que celui des systèmes non-réactifs correspond à une valeur nulle du nombre de Damköhler. Enfin, autant de rRCM différents sont obtenus que de valeurs intermédiaires du nombre de Damköhler (Thiel et al., 1997).

$$\boxed{\frac{dx_i}{d\mathcal{D}} = x_i - y_i + \frac{k_1}{k_{1,ref}} (v_i + v_t x_i) Da \mathcal{R}} \quad i = 1, \dots, nc \quad (2.26)$$

Remarque : un nouveau type (physique) de point singulier peut apparaître dès lors que l'on prend en compte la vitesse de réaction, les azéotropes cinétiques définis par la condition (Rév, 1994). Contrairement à un azéotrope réactif, dont la composition ne dépend que des propriétés thermodynamiques du système, la composition d'un azéotrope cinétique dépend des conditions offertes à la réaction chimique (temps de séjour, rétention...); il est donc possible d'inhiber cet azéotrope en agissant localement sur la configuration technologique du procédé comme la rétention de la phase liquide par exemple.

²⁰ nombre adimensionnel de Damköhler : $Da = (L_0/V_0)/(1/k_{1,ref})$ avec k_{ref} vitesse de réaction à une température de référence ; vitesse de réaction adimensionnelle : $\mathcal{R} = r/k_1 = \prod_{i=1}^{nc_r} a_i^{v_i} - 1/K_{eq}^a \prod_{i=1}^{nc_p} a_i^{v_i}$

2.1.9.2.1 Influence sur la zone de démixtion. Les premiers à étudier l'influence de la réaction chimique sur la démixtion d'un mélange ternaire dont la phase liquide est le siège d'une réaction équilibrée, $A + B \rightleftharpoons C$, pour laquelle la constante de réaction est indépendante de la température²¹ furent [Ung et Doherty \(1995d\)](#) puis [Qi et al. \(2002\)](#). [Ung et Doherty](#) ont nommé « droite d'équilibre liquide-liquide réactive unique » l'intersection de la zone d'immiscibilité et la courbe d'équilibre chimique et ont montré que la zone d'immiscibilité n'était pas affectée par l'équilibre chimique ; [Qi et al. \(2002\)](#) ont repris cette formulation en étendant son analyse à un ensemble plus vaste, appelé courbe d'Équilibre Chimique Hétérogène (ECH), non limité à la zone d'immiscibilité. La figure 2.8 schématise la localisation de la courbe d'équilibre chimique dans les cas pseudo-homogène (ECpH) et hétérogène (ECH). La courbe ECH dans le cas où $K_{eq}^a = 3,5$ est constituée de trois parties : deux sont identiques au cas pseudo-homogène (en dehors de la zone d'immiscibilité), et la troisième est confondue avec la droite d'équilibre liquide-liquide unique réactive décrite par [Ung et Doherty \(1995d\)](#) et superposée avec la droite d'équilibre liquide-liquide non-réactive. Pour une valeur de $K_{eq}^a = 1,5$, n'existant pas d'intersection entre l'ECpH et la zone d'immiscibilité, la courbe d'équilibre chimique dans les cas pseudo-homogène et hétérogène sont confondues.

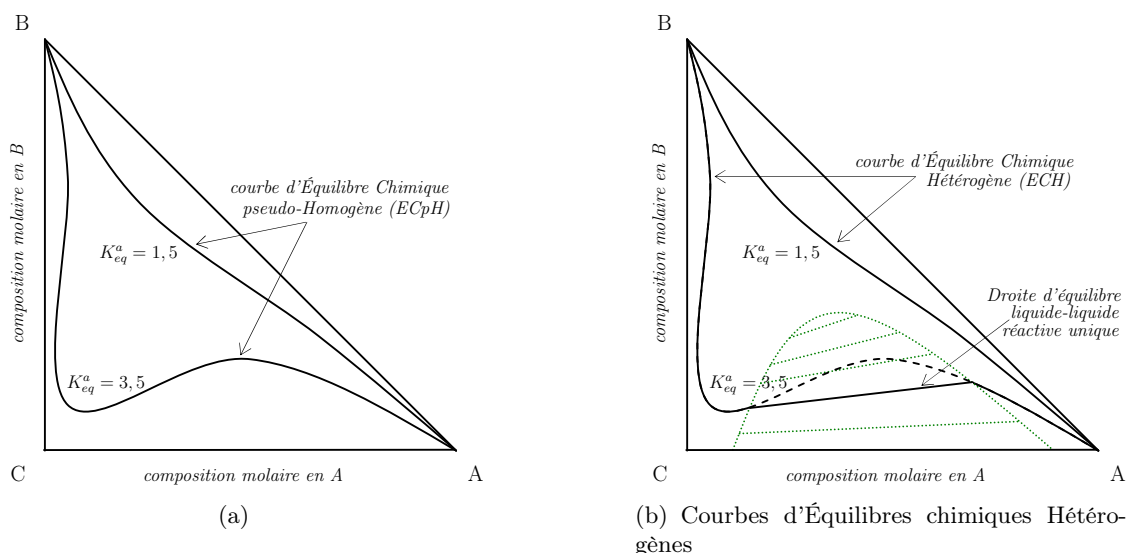


Figure 2.8 Courbes d'Équilibres chimiques pseudo-Homogènes (a) et Hétérogène (b) pour la réaction $A + B \rightleftharpoons C$ à pression atmosphérique

2.1.9.2.2 Influence sur le rRCM. En fixant la valeur du nombre de Damköhler à 0, on peut représenter un RCM²² non-réactif du système précédemment présenté (figure 2.9(a)). L'azéotrope AC constitue le nœud instable du réseau alors que les trois corps purs en sont les nœuds stables et que deux azéotropes binaires (AB et BC) sont des points de selle.

Augmenter légèrement le nombre de Damköhler ($\approx 0,5$) a pour conséquence de déplacer certains points singulier du réseau : on voit ainsi les points de selles AB et BC, tout comme le nœud stable C, rentrer à l'intérieur de l'espace de représentation et deviennent ainsi des azéotropes réactifs. Lorsqu'un nombre de Damköhler modéré est atteint (≈ 5), le nœud stable C et le point de selle BC disparaissent (pour une valeur critique du nombre de

²¹ donc $k_1 = k_{1,ref}$ ²² une seule phase liquide est ici considérée pour le calcul des équilibres entre phases

Damköhler, ces deux points singuliers se confondent avec le nœud stable B) alors que les nœuds stables A et B restent inchangés. Enfin, à fort nombre de Damköhler, les courbes de résidu sont confondues avec la courbe ECpH de la figure 2.8(a).

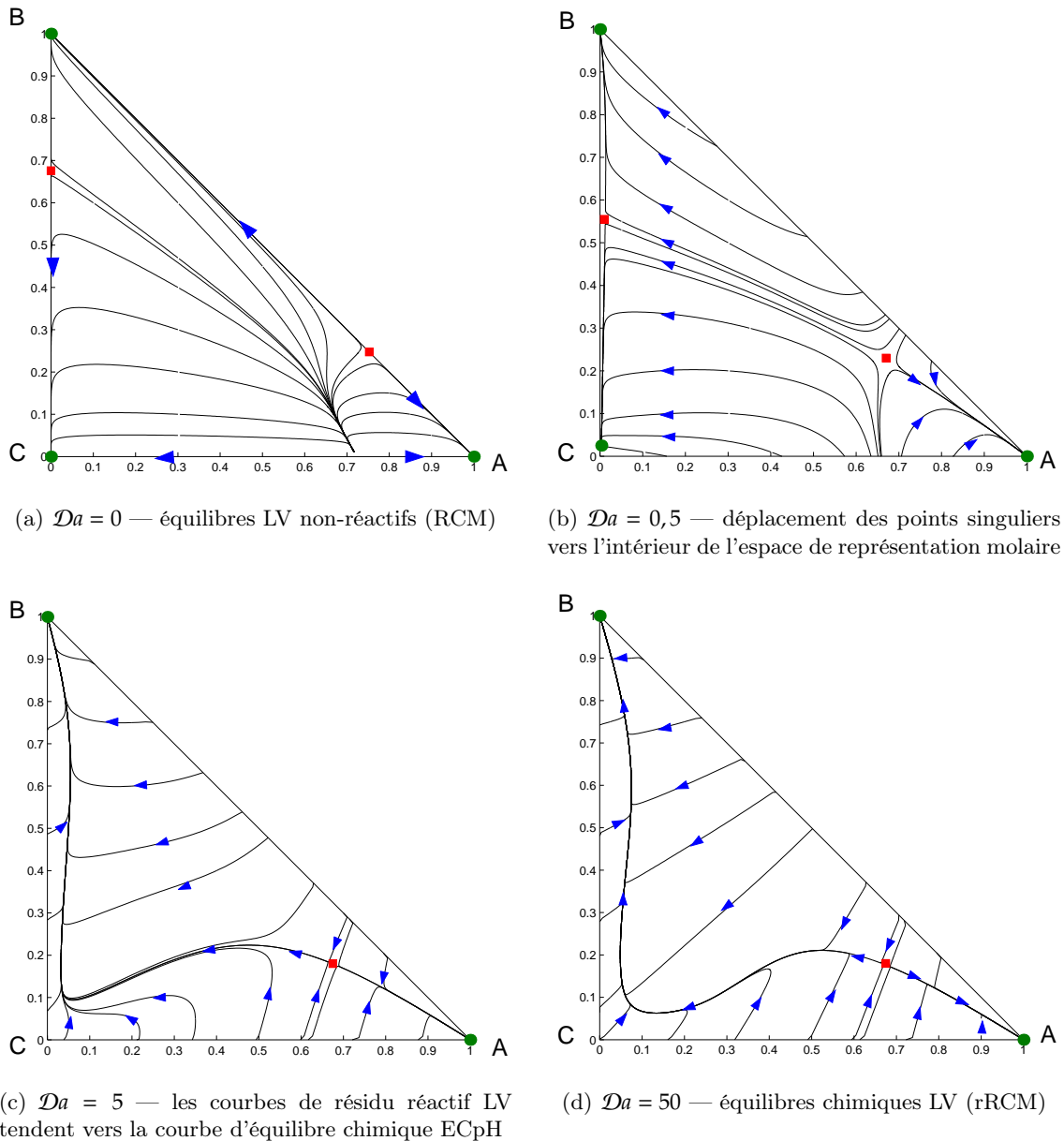


Figure 2.9 Réseau de courbes de résidu réactif LV ($K_{eq} = 3,5$) pour la réaction $A + B \rightleftharpoons C$ à pression atmosphérique pour différentes valeurs du nombre de Damköhler — courbe de résidu réactif (—), nœud stable (●), point de selle (■)

En fixant différentes valeurs du nombre de Damköhler, on peut suivre le déplacement de ces points singuliers à l'intérieur de l'espace de représentation (figure 2.9). Ces courbes sont toutefois difficilement exploitable car, par définition, elles font intervenir des aspects technologiques en décalage par rapport à l'avancement peu prononcé du projet.

2.1.10 Analyse des rRCM

Un certain nombre de règles ont été énoncées par Ung et Doherty (1995c) et Bessling *et al.* (1997) afin de tirer des enseignements des réseaux de courbes de résidu réactif précédemment présentés :

- * *condition de faisabilité* : une opération de distillation réactive donnée n'est faisable à reflux total que si, dans l'espace de compositions transformées, les points représentatifs du distillat et du résidu appartiennent à la même courbe de résidu réactif et que les points représentatifs de l'alimentation, du distillat et du résidu sont alignés ;
- * *nécessité d'une double alimentation* : le procédé de distillation réactif est favorable si les deux produits sont des nœuds stables et nœuds instables reliés entre eux par une courbe de résidu et si les points de bulles sont suffisamment éloignés. Toutefois, dans le cas où l'un des produits (ou les deux) est un point de selle, alors il est possible de les isoler en mettant en œuvre une colonne possédant deux plateaux d'alimentation ;
- * *nécessité d'une section de séparation pure* : s'il est nécessaire de séparer un produit qui n'est pas représenté dans le domaine de compositions transformées ou s'il existe une frontière de distillation contraignante due à la présence d'un azéotrope réactif, alors une section de séparation pure est nécessaire.

L'évaluation quantitative de la faisabilité d'un procédé ne peut être entièrement menée sur la seule base de l'analyse des réseaux de courbes de résidu réactif; d'une part parce que l'analyse de rRCM n'offre que des informations d'ordre qualitatives²³, et d'autre part parce que si une zone de séparation pure s'avère nécessaire, les rRCM ne sont plus suffisant.

2.1.11 Analyse des régimes permanents

Ainsi, dans le cas où l'analyse des courbes de résidu réactif n'indique pas la nécessité d'introduire une section de séparation pure, cette étape aura pour seul objectif de fournir un jeu de compositions accessibles au distillat et au résidu répondant exactement aux spécifications de production (puretés et taux de récupération). Dans le cas contraire, l'analyse des régimes permanents²⁴ (Giessler *et al.*, 1998, 1999a,b, 2001) est nécessaire pour analyser le comportement du système dans la zone de séparation pure.

2.1.11.1 Cas d'une colonne hybride

L'analyse des régimes permanents repose sur la décomposition en deux étapes, réaction et séparation, du procédé de distillation réactive (figure 2.11). Afin de ne pas revenir à la structure d'un procédé conventionnel (*cf.* figure 1.3(a) page 5), les effets de couplage de la réaction et de la séparation sont pris en compte par la possibilité d'atteindre un taux de conversion supérieur au taux de conversion atteignable dans un simple réacteur. L'analyse des produits accessibles en tête et en pied de colonne repose quant à elle sur l'utilisation des courbes de distillation non-réactive. La procédure se décompose en quatre étapes, résumées figure 2.10 en prenant pour exemple le cas d'une réaction hypothétique $A + B \rightleftharpoons C$.

²³ même si la détermination des courbes de résidu et des frontières de distillation est rigoureuse, les informations structurelles déduites ne sont que qualitatives ²⁴ *static analysis*

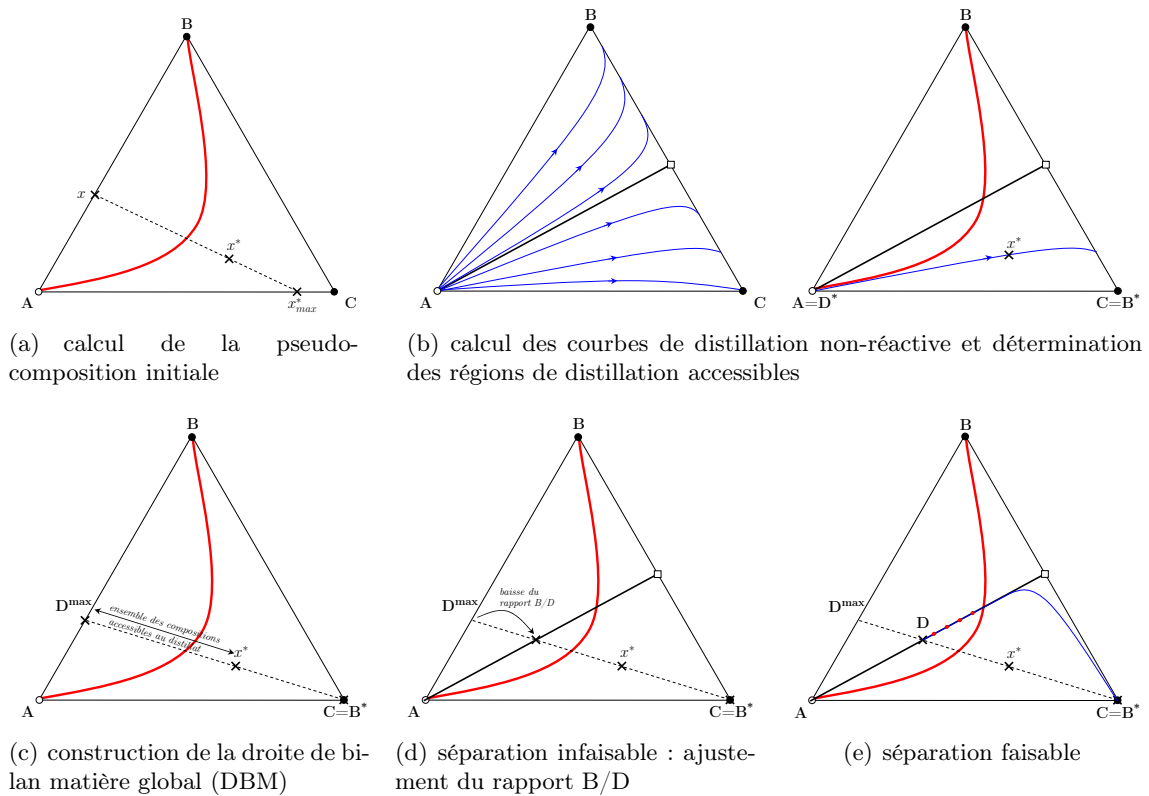


Figure 2.10 Schématisation de la procédure d'analyse des régimes permanents — courbe de distillation (—), frontière de distillation (—), courbe d'équilibre chimique et entre phases (—)

(a) *calcul de la pseudo-composition initiale, x^* (figure 2.10(a))* : la pseudo-composition initiale peut être définie comme étant la composition du mélange effectivement séparé par le procédé de distillation réactive et est dépendante de l'avancement de réaction considéré^a ;

(b) *détermination des régions de distillation accessibles (figure 2.10(b))* : la courbe de distillation passant x^* est construite afin de déterminer les nœud stable (B^*) et nœud instable (D^*) du domaine ;

(c) *détermination de la composition du distillat (figure 2.10(c))* : construction de la droite de bilan matière (DBM) passant par l'alimentation et le courant de production désiré (B^* dans l'exemple) ; le point représentatif du distillat (D) se trouve sur cette droite, et dépend du rapport B/D ^b ;

(d) *vérification de la faisabilité (figure 2.10(d) et figure 2.10(e))* : si une courbe de distillation passant par le point D est telle que le nœud stable se trouve en B^* , alors la séparation est faisable^c sinon et il faut modifier la valeur du rapport B/D ; au cours du tracé, un test sur la composition de la phase liquide est mené afin de vérifier si il existe au moins un plateau pour lequel la réaction est favorable^d, et donc si la réaction est faisable d'un point de vue réactif ;

^a cette variable n'a aucune réalité physique et n'est qu'un artifice mathématique permettant de découpler les phénomènes de réaction et de séparation

^b initialisé à sa valeur maximale, il correspond à D^{\max}

^c elle est infaisable sinon, ce qui signifie pratiquement que B et B^* ne se trouvent pas dans la même région de distillation

^d $K_{eq}^a > \pi a_i^{v_i}$, où K_{eq}^a est la constante d'équilibre chimique

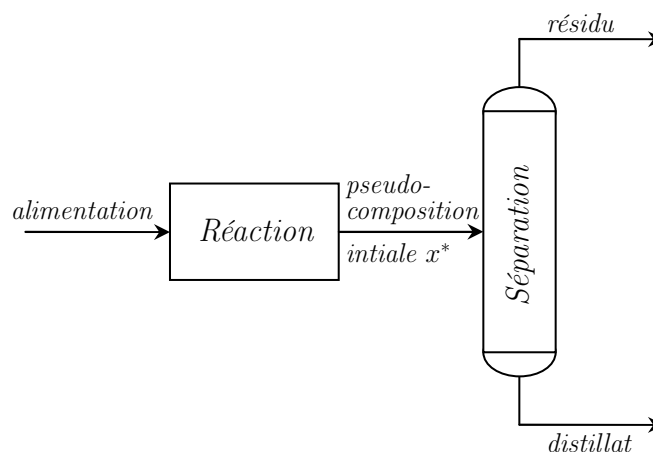


Figure 2.11 Décomposition du procédé de distillation réactive pour l'analyse des régimes permanents (Thery, 2002)

2.1.11.2 Cas d'une colonne entièrement réactive

Dans le cas d'une colonne entièrement réactive, une analyse des régimes permanents dite *modifiée* est mise en œuvre ; elle s'appuie sur l'écriture des équations de bilan matière et des équations représentatives des produits accessibles au distillat et au résidu.

L'écriture des équations de bilan sur la zone réactionnelle (équilibre chimique) et sur la zone de séparation (équilibres entre phases, sommation des titres, taux de récupérations) conduit à un système présentant $nc - 2$ degrés de liberté ; *le taux de récupération et la pureté du produit que l'on désire produire sont généralement choisis afin de définir les performances d'un procédé de distillation réactive.*

Cette approche est relativement simple car elle ne nécessite aucune donnée additionnelle par rapport à la génération des courbes de résidu réactif ; il n'est de plus pas nécessaire de représenter graphiquement les résultats de cette procédure, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes quaternaires.

Cependant, cette approche ne présente à dessein qu'une vue fortement réductrice de la distillation réactive : si l'augmentation du taux de conversion est explicitement prise en compte dans la procédure, l'apparition/disparition de certains points critiques facilitant ou complexifiant la conception du procédé est occultée par le découplage des aspects réactifs et séparatifs.

Or, la possibilité de démixtion de la part de la phase liquide d'un mélange entraîne fréquemment la présence d'azéotrope réactif, ce qui rend alors l'analyse des régimes permanents inutilisable.

2.2 Étape de synthèse

Cette étape permet de déterminer une configuration faisable de colonne (nombre d'étages théoriques, localisation des alimentations, positions des zones non-réactives) correspondant à des spécifications en termes de pureté des produits et d'objectifs de production. Elle s'appuie pour cela sur la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières initialement proposée pour les procédés entièrement réactifs (Barbosa et Doherty, 1987a,b) puis étendue au cas des séparations hybrides (Espinosa *et al.*, 1996).

Comme son nom l'indique, cette méthode consiste au dimensionnement à partir des valeurs aux frontières, connaissant les compositions de l'alimentation, du distillat et du résidu : il s'agit d'établir les bilans matières 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 ; on obtient ainsi deux profils dont l'allure varie en fonction du taux de reflux. *Une séparation est dite faisable si les profils d'enrichissement et d'épuisement se coupent et un calcul d'équilibres chimiques et entre phases permet de localiser les zones réactives.*

Selon la configuration de la colonne — la figure 2.12 résume les différentes configurations possibles de colonne de distillation réactive — différents bilans et profils associés sont envisageables auxquels sont associées différentes variantes de la condition de faisabilité.

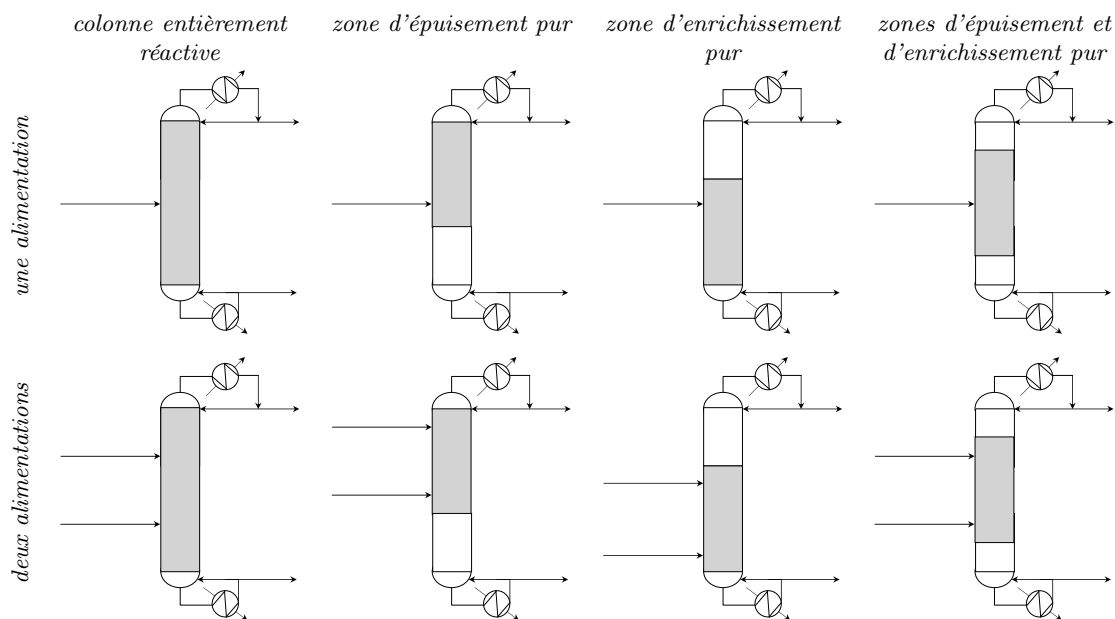


Figure 2.12 Configurations possibles pour la conception de colonnes de distillation réactive (Thery, 2002) — zone réactive (■), zone de séparation pure (□)

L'étape de synthèse repose sur des hypothèses sévères car elle néglige tout effet thermique dans la colonne : les chaleurs de mélange et de réaction sont considérées comme étant nulles et les variations d'enthalpies de vaporisation de chaque espèce ne sont pas prises en compte^{25,26}.

De plus, reposant sur une méthode graphique de détermination du taux de reflux minimale et du nombre de plateaux dans les différentes sections, cette approche est limitée aux cas de mélanges présentant un nombre restreint de constituants ; afin d'étendre son champ d'application, il faudrait exprimer mathématiquement la condition de faisabilité.

²⁵ soit V constant ²⁶ la variation de L ne dépend que de la réaction chimique, donc est nulle si $v_i = 0$

2.3 Étape de conception

Contrairement à l'étape de synthèse, qui ne prend pas en compte les effets thermiques dans la colonne, l'étape de conception repose sur la simulation rigoureuse du procédé et permet d'en déterminer plus précisément les paramètres opératoires.

La modélisation rigoureuse et la simulation en tant que tel de procédés de distillation réactive LLV n'a jamais, à notre connaissance, été proposée. La publication de travaux concernant la simulation de mélanges réactifs susceptibles de démixter a récemment connue une sensible augmentation (*cf.* section 1.2.5). La prise en compte de la démixtion n'est cependant jamais considérée au sein de sections ou de plateaux LLV, mais uniquement au décanteur.

Un grand nombre de travaux ont toutefois été publiés sur la modélisation et la simulation de procédés de distillation réactive LV au travers du modèle de non-équilibre (Krishna et Wesselingh, 1997, Rouzineau, 2002), et sur la distillation non-réactive LLV (Lao et Taylor, 1994, Repke et Wozny, 2002).

Ce chapitre rappelle donc brièvement le principe du modèle de non-équilibre puis, au travers de l'expérience acquise sur la distillation non-réactive LLV, l'influence de la démixtion sur la distillation et la complexité qu'elle engendre.

2.3.1 Modèle de non-équilibre

Le modèle de non-équilibre est construit à partir des bilans matières globaux et partiels, des bilans enthalpiques, des équations d'équilibre (à l'interface) ainsi que des équations de transfert matière et énergie (Taylor et Krishna, 1993). *L'idée de base, dans l'écriture d'un tel modèle, est d'exprimer explicitement les phénomènes de transferts d'une phase à une autre ; les deux phases n'étant pas à l'équilibre, les flux de matière (resp. d'énergie) sont calculés à partir des différences de concentrations (resp. températures), des coefficients de transferts et des aires interfaciales.*

Le modèle de non-équilibre a tout d'abord été développé pour l'extraction liquide-liquide (Lao et al., 1989) puis il a été appliqué à la distillation multi-constituants LV (Taylor et Krishna, 1993) et LLV ainsi qu'à la distillation réactive LV (Rouzineau, 2002). Aucune contribution n'a, à notre connaissance, proposé de modèle de non-équilibre pour la distillation réactive LLV.

2.3.2 Modélisation de la distillation non-réactive LLV

Repke et Wozny (2002) ont publié une revue très complète des modèles de distillation non-réactive LLV et en propose une classification selon deux critères : complexité et précision de la modélisation (figure 2.13).

2.3.2.1 Modèle d'équilibre non-réactif LLV

Il est désormais communément admis que le classique modèle d'équilibre, très largement répandu pour le design et la simulation de la distillation, ne représente réellement que quelques étages d'une colonne opérant effectivement à l'équilibre. L'injection de la notion d'efficacité de plateau — dont la plus connue est l'efficacité de Murphree — combinée aux équations d'équilibres semble permettre de contourner cet obstacle ; certains auteurs (Ross

et Seider, 1990) ont tentés, afin de pouvoir étendre ce modèle d'équilibre aux distillations triphasiques, de définir deux types d'efficacités de Murphree :

$$E_{i,j}^I = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}^{LV} x_{i,j}^I - y_{i,j+1}} \quad E_{i,j}^{II} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}^{LII} x_{i,j}^{II} - y_{i,j+1}} \quad (2.27)$$

Pour leurs calculs, en l'absence de connaissances fondamentales du phénomène, Ross

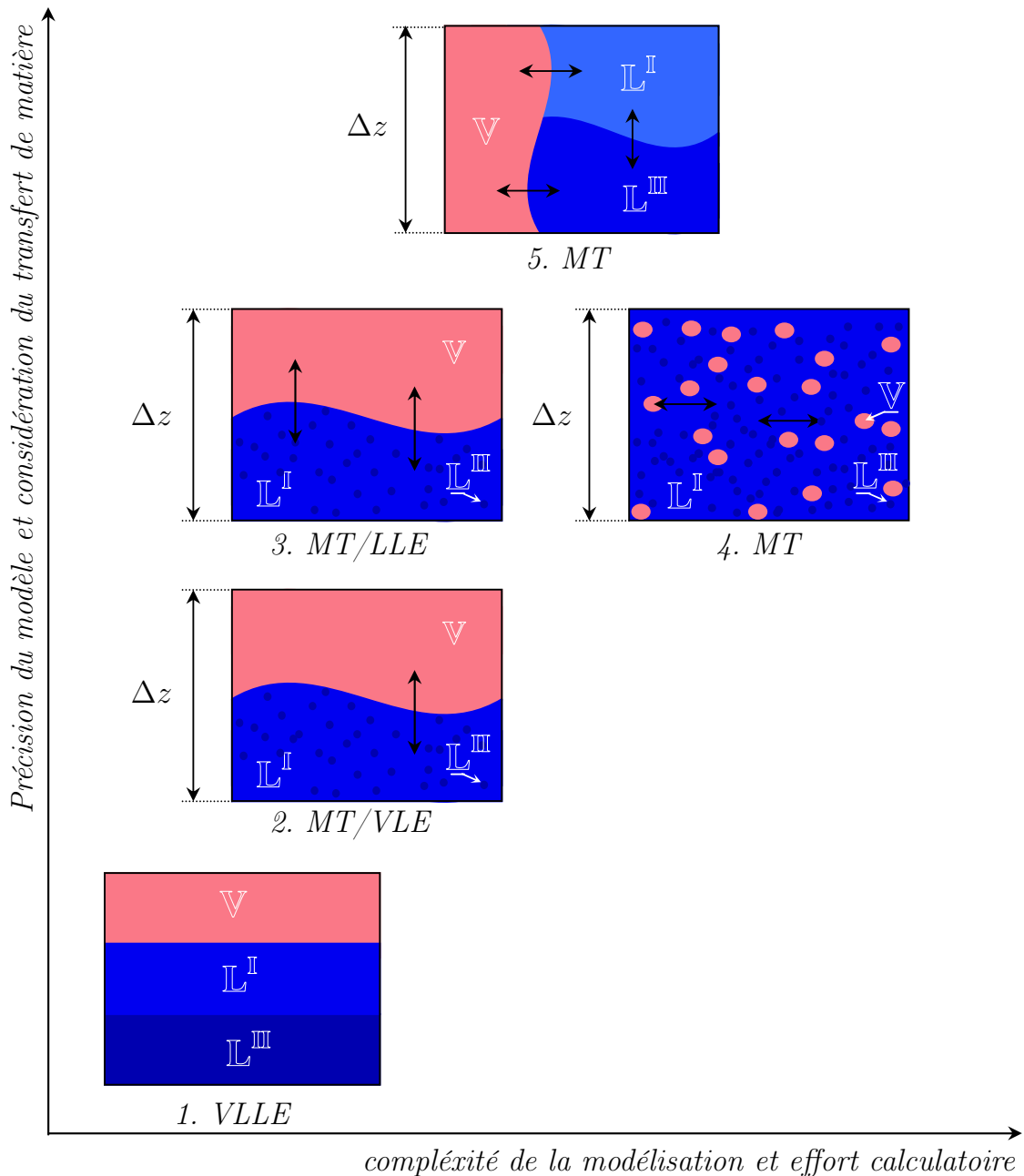


Figure 2.13 classification des principaux modèles LLV non-réactifs publiés dans la littérature (Repke et Wozny, 2002) — la prise en compte du transfert de matière est indiquée par une flèche bidirectionnelle dans les modèles de transfert (MT), les autres phases sont considérées à l'équilibre (LLE, VLE, VLLE) — détail de ces modèles tableau 2.4

Tableau 2.4 Description et références des principaux modèles LLV publiés dans la littérature

	descriptif	source
V/LL	<ul style="list-style-type: none"> ● équilibre thermodynamique entre les trois combinaisons binaires de phases possibles ($L^I L^II$, $L^I V$ et $L^II V$) 	Widagdo et Seider (1996)
MT/LL	<ul style="list-style-type: none"> ● équilibre entre les deux phases liquides ($L^I L^II$) ● transferts de masse et de chaleur entre la phase liquide continue et la phase vapeur ($L^I V$) considérés ● transferts de masse et de chaleur entre la phase liquide dispersée et la phase vapeur ($L^II V$) négligés 	Eckert et Vaněk (2001)
MT/LL	<ul style="list-style-type: none"> ● équilibre entre les deux phases liquides ($L^I L^II$) ● transferts de masse et de chaleur entre chacune des deux phases liquides et la phase vapeur ($L^I V$ et $L^II V$) considérés 	Mortaheb <i>et al.</i> (2002)
MT1	<ul style="list-style-type: none"> ● seule la phase liquide continue rencontre la phase vapeur : les transferts de masse et de chaleur entre phases liquides ($L^I L^II$) et entre la phase liquide continue et la phase vapeur ($L^I V$) sont donc considérés ● transferts entre la phase liquide dispersée et la phase vapeur ($L^II V$) négligés 	Lao et Taylor (1994)
MT2	<ul style="list-style-type: none"> ● transferts de masse et de chaleurs entre toutes les phases ($L^I L^II$, $L^I V$ et $L^II V$) considérés 	Repke et Wozny (2002)

et Seider (1990), suivis plus récemment par Müller *et al.* (1997), ont fixé ces efficacités à une valeur arbitraire, identique pour les deux phases²⁷. Ils font cependant remarquer que la valeur des efficacités de Murphree entraîne de fortes conséquences sur l'apparition et la localisation de la démixion ; or, parce que la présence d'une seconde phase liquide est susceptible de fortement modifier les performances d'une colonne, il est primordial de pouvoir déterminer avec certitude quels plateaux sont concernés. L'incertitude sur les efficacités met donc en péril la viabilité d'une telle modélisation.

Ces conclusions sont corroborées par les travaux de Springer *et al.* (2003) qui ont comparé les performances d'un modèle d'équilibre par rapport à un modèle de non-équilibre (Springer *et al.*, 2002) : la faillite du modèle d'équilibre est mise en évidence lors de certaines simulations pour lesquelles ce dernier s'avère incapable de prédire correctement l'apparition de la deuxième phase liquide.

Les travaux de Ross et Seider (1990), Springer et al. (2003) ou Kreul et al. (1999) laissent penser qu'il n'y a pas la base suffisante pour l'application du modèle d'équilibre à la distillation triphasique, et montrent que le modèle de non-équilibre peut s'avérer beaucoup plus approprié.

²⁷ hypothèse issue de l'équilibre des deux phases liquides

2.3.2.2 Modèle de non-équilibre non-réactif LLV

Une vue hautement idéalisée d'un étage d'une colonne non-réactive LLV représenté par un modèle de non-équilibre (modèle 5. de la figure 2.13) consiste à prendre en compte les phénomènes de transferts de masse et d'énergie au travers des trois interfaces formées par les deux phases liquides et la phase vapeur. L'écriture des équations de ce modèle ne pose pratiquement que peu de problème et peuvent être retrouvées dans les travaux de [Lao et Taylor \(1994\)](#) ou [Repke et Wozny \(2002\)](#).

La principale difficulté se trouve réellement résider dans la connaissance fondamentale de l'hydrodynamique au sein de la colonne. Ainsi, les phases liquides peuvent être considérées, pour des colonnes à plateaux, à tout instant parfaitement mélangées avec la phase vapeur formant des bulles traversant la hauteur de liquide (figure 2.14(a)) ; il en est tout autrement dans une colonne à garnissage puisque les deux liquides peuvent se séparer sur la surface du garnissage et le courant gazeux est donc en contact des deux phases liquides à contre-courant : les deux phases peuvent donc exister sous forme continue ou dispersée (gouttelette, film), séparées ou interpénétrées (figure 2.14(b)).

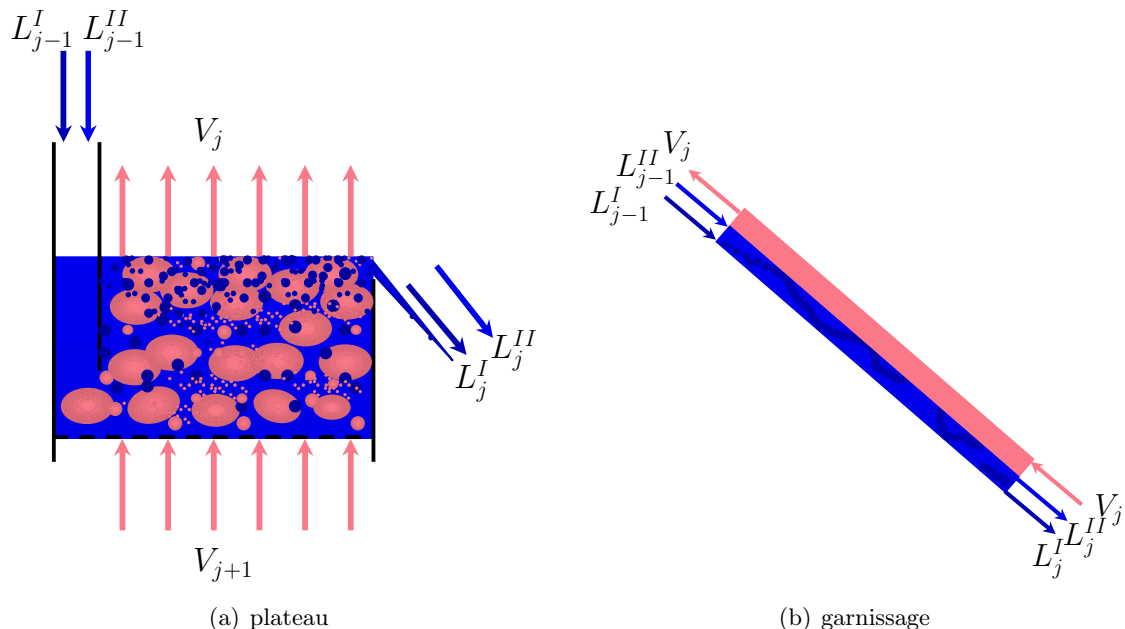


Figure 2.14 Modèles de l'hydrodynamique d'un plateau et d'une section de garnissage d'une colonne à distiller LLV ([Repke et Wozny, 2002](#))

Si l'estimation de la valeur des aires interfaciales au sein d'un plateau LLV est désormais relativement bien maîtrisée au moyen de d'hypothèses diversement simplificatrices ([Lao et Taylor, 1994](#)), aucune méthode connue ne permet actuellement d'estimation précise pour le cas d'une section de garnissage LLV; une approximation de ces grandeurs basée sur des ajustements à partir de valeurs expérimentales est la seule solution proposée ([Repke et Wozny, 2002](#)).

2.4 Conception par optimisation

La méthodologie précédemment présentée permet de déterminer la configuration d'une colonne répondant à un certain nombre d'objectifs et de spécifications ; les méthodes utilisées reposant souvent sur des hypothèses plus ou moins restrictives, et leur analyse étant pour la plupart graphique, la configuration obtenue ne se veut pas nécessairement *optimale*.

Afin de répondre au besoin d'optimisation de procédé, certains chercheurs (Ciric et Deyao, 1994, Gomez *et al.*, 2005) utilisent les résultats d'une procédure de conception, telle celle de Thery (2002), comme initialisation d'un problème MINLP²⁸ : par définition, les variables à optimiser sont entières (localisation des alimentations, des zones réactives, nombre d'étages. . .) et continues (taux de reflux, rétentions, utilités. . .) et la fonction objectif, à minimiser, exprime le coût de fonctionnement du procédé. Gumus et Ciric (1997) ont utilisé une approche voisine afin de concevoir les procédés de distillation réactive LLV : la procédure d'optimisation intègre alors à un niveau inférieur la détermination de la stabilité et de la composition des phases en présence par minimisation de l'énergie libre de Gibbs (section 3.2).

Les méthodes de conception de procédés de distillation réactive par optimisation MINLP nécessitent toutefois de fournir une initialisation pertinente de la structure du procédé à optimiser (variables entières) et des conditions opératoires (variables continues) ; cela n'est pratiquement réalisable que par la mise en œuvre préalable d'une méthode simplifiée de conception.

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, la procédure proposée par Thery (2002) pour la conception des procédés de distillation réactive a été présentée. Elle est composée d'un ensemble cohérent de méthodes, pour la plupart graphiques, introduisant progressivement la complexité du système.

Notons qu'outre les limitations induites par les hypothèses mêmes de ces méthodes (réaction unique, mélanges ternaires ou quaternaires. . .), seul est considéré le cas des mélanges sièges de réactions à l'équilibre chimique, assimilé à une limite thermodynamique, bien adapté à l'étude de faisabilité et aux premières étapes de conception des procédés. Enfin, des développements additionnels, voire des changements radicaux de méthodes, sont à prévoir afin de prendre en compte le cas de mélanges pouvant potentiellement démixter.

²⁸ Mixed Integer Non Linear Programming

ANALYSE DE LA STABILITÉ DE PHASE DES SYSTÈMES RÉACTIFS LLV. APPLICATION À LA GÉNÉRATION DE RÉSEAUX DE COURBES DE RÉSIDUS RÉACTIFS

Le chapitre 2 a illustré l'intérêt de posséder une méthodologie complète de conception de procédé, dont l'étape de faisabilité repose sur l'analyse de réseaux de courbes de résidus réactifs. De plus, que ce soit à des fins de conception, de simulation ou d'optimisation, la détermination rapide et consistante des équilibres chimiques et entre phases est requise. Ces calculs étant amenés à être répétés un grand nombre de fois, une telle procédure se doit d'être rapide et robuste.

Le chapitre 3 introduit ainsi les bases thermodynamiques permettant de décrire ces équilibres chimiques et entre phases. Différentes approches peuvent être envisagées afin de d'exprimer et de résoudre ce problème. La minimisation de l'énergie libre de Gibbs, bien que très répandue, demeure complexe à implémenter et la nécessite une recherche de tous les minima locaux pouvant s'avérer coûteuse en temps calcul. Les approches orientées équations, consistant à supposer un état physique et à le caractériser à l'aide d'un jeu d'équations spécifiques, présente également des inconvénients majeurs : outre une forte attractivité de la solution triviale et la gestion des différents modèles, il est nécessaire d'utiliser en complément un test de stabilité de phases.

La définition d'un unique jeu d'équations permettant de décrire toutes les combinaisons de phase possible constitue une solution alternative qui a retenue notre attention ; cela est rendu possible grâce à l'ajout dans le système de variables de stabilité de phases dont la valeur est directement reliée à l'existence de la phase qui lui est associée. La méthode τ a pour cela été modifiée afin de prendre en compte les équilibres réactifs. Sur la base de cette méthode, un outil de génération et de tracé de réseaux de courbes de résidu réactif pour les mélanges liquide-liquide-vapeur a été développé chapitre 4. Le calcul de ces courbes de résidu s'effectue en séparant les aspects matières des équilibres thermodynamiques. L'équation de Rayleigh définie chapitre 2 est intégrée à l'aide d'un solveur d'équations différentielles algébriques, alors que les équilibres chimiques et entre phases sont résolus à l'aide de la méthode τ modifiée. Le programme présenté est dédié au cas des mélanges quaternaires sièges d'une unique réaction chimique, mais peut aisément être étendu à d'autres systèmes. Les rRCM des réactions de synthèses des acétates en C₁-C₅ sont présentés en exemples et permettent de comparer les caractéristiques de tels réseaux avec le cas non-réactif.

STABILITÉ DE PHASES DES SYSTÈMES RÉACTIFS MULTIPHASIQUES

Une littérature abondante est disponible au sujet de l'analyse de stabilité de phases des systèmes non-réactifs pour laquelle de nombreuses méthodes sont proposées; moins nombreuses sont celles pouvant traiter ou s'étendre au cas des mélanges siègent d'une ou de plusieurs réactions chimiques. Trois catégories de méthodes distinctes sont toutefois identifiables quelque soit le type de mélange étudié : a) méthodes globales; b) méthodes séquentielles; c) méthodes orientées équations.

L'objet de ce chapitre est ainsi de présenter succinctement les contributions, résumées dans le tableau ci-dessous, jugées les plus significatives pour le calcul simultané des équilibres chimiques et entre phases, avant de détailler et de développer la méthode τ qui a été retenue pour la suite de l'étude.

Auteurs	Principe
Méthodes Globales	
Castillo et Grossmann (1981)	transformation du problème contraint de minimisation de l'énergie libre de Gibbs en problème non contraint
Méthodes Séquentielles	
Jalali-Farahani et Seader (2000)	résolution du critère du plan tangent par homotopie-continuation pour un état supposé du système
Wazytkiewicz et Ung (2000)	résolution d'un système d'équations algébro-différentielles exploitant les propriétés des grandeurs transformées
Méthodes Orientées Équations	
Ferraris et Morbidelli (1981)	résolution d'un système d'équations MESH en supposant un état physique, validation a posteriori à l'aide d'un flash multiphasique
Han et Rangaiah (1998)	résolution d'un problème d'optimisation pouvant représenter tous les états possibles d'un système LLV par adjonction de variables de pseudo-phases τ

3.1 Expression thermodynamique de la stabilité d'un système

La stabilité thermodynamique d'un système peut être caractérisée à l'aide de l'énergie libre de Gibbs : le déterminant de la matrice des dérivées partielles de second ordre de l'énergie libre de Gibbs par rapport au nombre de moles, à température et pression constantes, est positive pour un système à l'équilibre (Gibbs, 1875); il faut donc, pour s'assurer de l'équilibre, déterminer l'état du système correspondant au minimum de l'énergie de Gibbs : ainsi, une phase liquide se séparera en deux phases si l'énergie libre de Gibbs du système est rendue inférieure par la formation de cette deuxième phase liquide. L'énergie libre de Gibbs peut être exprimée par la relation suivante,

$$dG = V dP - S dT + dU \quad (3.1)$$

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (3.2)$$

ou modifiée afin d'appliquer le critère de minimisation à la résolution de calcul d'équilibres chimiques et entre phases, en faisant apparaître explicitement les quantités de matière des différentes phases considérées dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs, $G = \sum n_i \mu_i$. Pour le calcul des *équilibres entre phases*, la relation (3.1) se simplifie ainsi,

$$dG = V dP - S dT + \sum_i^{nc} \mu_i dn_i \quad (3.3)$$

soit¹

$$\boxed{\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\phi}} \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.4)$$

alors que pour le calcul des *équilibres chimiques et entre phases*, il s'écrit :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i^{nc} (v_i \mu_i) d\xi \quad (3.5)$$

soit

$$\boxed{\sum_i^{nc} v_i \mu_i = 0} \quad (3.6)$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i que l'on peut exprimer en fonction des activités des phases considérées : $\mu_i = \mu_i^{\phi} + RT \ln(a_i)$; à partir de cette expression et de la relation (3.6), il est possible d'établir l'expression pratiquement utilisée afin de caractériser l'*équilibre chimique* d'un système siège d'une réaction (voir annexe F page 188), en définissant une constante d'équilibre chimique K_{eq}^a :

$$\boxed{K_{eq}^a = \prod_i^{nc} a_i^{v_i}} \quad (3.7)$$

La relation (3.2) exprime ainsi tout aussi bien l'équilibre d'un système non-réactif que réactif : si le mélange n'est pas à l'équilibre chimique, alors toute réaction éventuelle pouvant survenir dans ce système sera irréversible, et si le système est maintenu à température

¹ si l'on considère par exemple deux phases I et II en équilibre, l'énergie libre de Gibbs s'exprime $(dG)_{T,P} = \sum_i^{nc} (\mu_i^I dn_i^I) + \sum_i^{nc} (\mu_i^{II} dn_i^{II})$; d'après le bilan matière pour un système non-réactif, $dn_i^I = dn_i^{II}$ donc $\sum_i^{nc} (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I = 0$ et $\mu_i^I = \mu_i^{II}$

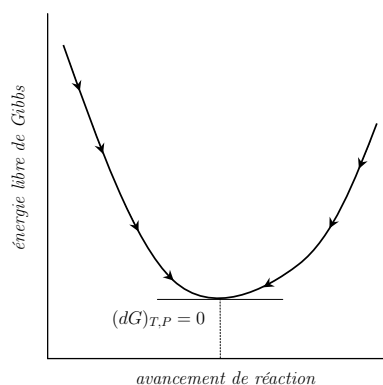


Figure 3.1 Énergie libre de Gibbs en fonction de l'avancement de réaction

et pression constantes, l'énergie libre de Gibbs ne pourra que décroître (Smith et Ness, 1975), comme l'illustre la figure 3.1 pour le cas particulier d'une réaction unique caractérisée par l'avancement de réaction ξ .

Remarque : il est important de noter que ces critères, bien qu'établies pour des mélanges fermés à pression et température constantes, ne sont pas restreints au seul cas de ces systèmes car l'équilibre thermodynamique est indépendant du type de transformations subies.

3.2 Méthodes globales

Différentes méthodes globales sont disponibles pour le calcul des équilibres chimiques et entre phases, mais nous ne présenterons ici que celle proposée par Castillo et Grossmann (1981), adaptée aux systèmes réactifs, basée sur la recherche du minimum globale de l'énergie libre de Gibbs par programmation non linéaire, et représentative des autres méthodes globales.

Afin de surmonter l'aspect combinatoire illustré figure 3.2 de ce type de problème, Castillo et Grossmann proposent une technique de résolution globale basée sur un critère a posteriori : un programme non-linéaire correspondant à toutes les phases susceptibles d'exister au sein du système est formulé (eq 3.8), dans lequel des contraintes explicites de non-négativité des quantités de matière sont incluses (eq 3.10) ; à la solution optimale, ces dernières sont analysées pour chaque espèce i dans chacune des phases k , afin de déterminer lesquelles sont physiquement existantes ($n_i^k > 0$) ou inexistantes ($n_i^k = 0$).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Min}_{n_i^k} \sum_i^{nc} \sum_k^{\varphi} n_i^k (\Delta G_i^f + RT \ln f_i^k) \quad (3.8) \\ \text{s.t.} \\ \sum_i^{nc} \sum_k^{\varphi} a_{ei} n_i^k - b_e = 0 \quad e = 1, \dots, ne \quad \text{Bilan matière global}^2 \quad (3.9) \\ n_i^k \geq 0 \quad i = 1, \dots, nc ; k = 1, \dots, \varphi \quad \text{Contraintes de non-négativité} \quad (3.10) \end{array} \right.$$

où a_{ei} représente le poids atomique de l'élément e dans l'espèce i du système, et b_e le poids atomique total de l'élément e dans le système. Un seul problème d'optimisation est donc à résoudre et aucun critère thermodynamique n'est utilisé. L'attractivité des minima locaux constitue cependant la difficulté majeure de cette approche (McDonald et Floudas, 1995, Reneaume, 1996).

3.3 Méthodes séquentielles

Les méthodes séquentielles reposent sur le même principe que les méthodes globales, mais utilisent un critère de stabilité dérivé de la condition thermodynamique sur l'énergie de Gibbs minimale (eq 3.2 page 48) afin de séquencer la résolution du problème. Un critère couramment utilisé est celui dit du « plan tangent », proposé par Gibbs (1875) lui même, détaillé dans les sections suivantes pour les mélanges non-réactifs puis réactifs.

² dans le cas d'équilibres entre phases non-réactifs, cette contrainte s'écrit $\sum n_i^k = n_i^t$

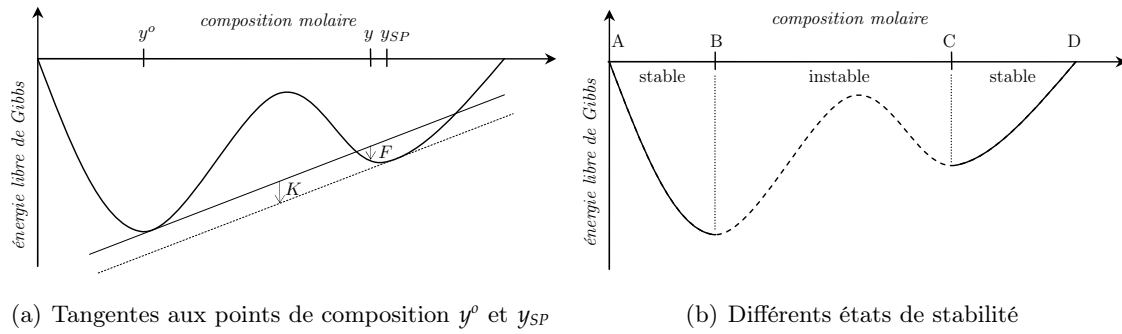


Figure 3.3 Énergie libre de Gibbs de mélange pour un mélange binaire

Le mélange initial est stable si l'énergie libre de Gibbs est à son minimum global, donc si sa variation est positive, soit :

$$F(\mathbf{y}) = \epsilon \sum_i^{nc} y_i (\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^o) \geq 0 \quad (3.16)$$

Géométriquement, la fonction F représente la distance verticale entre l'hyperplan tangent en \mathbf{y}^o à la surface représentant l'énergie libre de Gibbs et à cette même surface à la composition \mathbf{y} (figure 3.3(a)). Comme tous les minima de F se trouvent dans la région $[y_i \geq 0, \sum y_i = 1]$, F est positive si elle l'est aux points stationnaires (dérivées nulles par rapport à toutes les variables) ; la condition de stationnarité s'écrit alors :

$$\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^o = K \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.17)$$

où K , différence de potentiels chimiques, est indépendante du constituant i et vaut $K = \sum y_i K = F_{SP}$; le système est donc stable si K est positif ou nul (dans le cas où $\mathbf{y}^o = \mathbf{y} = 0$) à tous les points stationnaires (eq 3.18). L'hyperplan tangent en \mathbf{y}_{SP} à la surface représentant l'énergie libre de Gibbs de mélange est parallèle à celui tangent en \mathbf{y}^o , la distance entre les deux plans valant K (figure 3.3(a)).

$$\boxed{K \geq 0 \quad \forall i} \quad (3.18)$$

La figure 3.3(b) représente l'évolution de l'énergie libre de Gibbs d'un système binaire dont la phase liquide est susceptible de démixter : elle est représentée par une ligne pointillée dans la zone d'immiscibilité, pour laquelle le système est instable (l'état métastable ne peut être atteint si le mélange est considéré comme étant parfaitement agité, comme c'est le cas par exemple sur les plateaux d'une colonne à distiller) ; au delà, le système est stable entre les compositions AB et EF.

Dans une optique d'implémentation numérique, il est préférable d'écrire la condition de stabilité (3.18) à l'aide d'une équation d'état (Soave-Redlich-Kwong par exemple) afin de faire apparaître les termes de fugacité :

$$\frac{F(\mathbf{y})}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} y_i (\ln y_i + \ln \phi_i(\mathbf{y}) - \ln z_i - \ln \phi_i(\mathbf{z}) \geq 0) \quad (3.19)$$

où ϕ_i est le coefficient de fugacité de l'espèce i , \mathbf{y} la composition molaire de la phase à tester et \mathbf{z} la composition molaire du système initial. Les conditions de stationnarité (dérivées nulles de $F(\mathbf{y})/RT$ par rapport à \mathbf{y}) s'écrivent alors :

$$\ln y_i + \ln \phi_i(\mathbf{y}) - \ln z_i - \ln \phi_i(\mathbf{z}) = k \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.20)$$

où k est la différence de potentiels chimiques adimensionnelle. En effectuant un changement de variable sur la composition de la phase à tester, $Y_i = \exp(-k) y_i$, afin d'éliminer k des calculs, la condition (3.18) devient :

$$\boxed{\ln Y_i + \ln \phi_i(y) - \ln z_i - \ln \phi_i(z) = 0} \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.21)$$

Il est intéressant de noter que ce changement de variable n'entraîne pas nécessairement de perte de signification physique car Michelsen assimile la nouvelle variable Y_i à un nombre de moles ($y_i = Y_i / \sum Y_i$). La stabilité est alors vérifiée si, pour tous les points stationnaires, $k \geq 0$, soit $\sum Y_i \leq 1$; inversement, le système est instable si pour au moins un point stationnaire $\sum Y_i > 1$.

3.3.1.2 Établissement pour les systèmes réactifs

Note : la compréhension de cette section nécessite la lecture préalable, pour les lecteurs non familiarisés avec la notion de grandeurs transformées, de l'annexe A page 162.

Ung et Doherty (1995d) ont montré que la dérivation de l'énergie libre de Gibbs molaire transformée par rapport aux variables transformées (\hat{n} , X , \hat{g} ...) conduisait à un résultat analogue que celle menée sur l'énergie libre de Gibbs molaire par rapport aux variables molaires (n , x , g ...) par Gibbs (1875); le critère de stabilité obtenu pour un mélange réactif s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 \hat{g}}{\partial X^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.22)$$

Pour les systèmes non-réactifs, minimiser l'énergie de Gibbs, $G = n_t g$ est équivalent à minimiser l'énergie libre de Gibbs molaire g car le nombre total de moles n_t est constant; il n'en est pas de même pour les systèmes réactifs pour lesquels il n'y a pas conservation du nombre de moles ($\nu_t > 0$ ou $\nu_t < 0$). Cependant, l'utilisation des grandeurs transformées permet d'outre passer cette limitation car le nombre de moles transformées de chaque espèce au sein d'un système réactif (et donc le nombre total de moles transformées) est constant (eq A.17 page 170); ainsi, l'énergie libre de Gibbs s'écrit (eq A.67 page 171) :

$$G = \hat{n}_t \hat{g} = \hat{n}_i \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} X_i \mu_i(T, P, x) \quad (3.23)$$

Le critère du plan tangent utilisé pour tester de stabilité de phases de systèmes non-réactifs peut donc s'appliquer aux systèmes réactifs en remplaçant pour sa formulation, les grandeurs molaires par les grandeurs transformées, prenant intrinsèquement en compte l'équilibre réactionnel. Afin d'éviter le calcul des énergies libre de Gibbs molaires transformées des corps purs, l'énergie libre de Gibbs de mélange molaire adimensionnelle est utilisée :

$$\frac{\Delta \hat{g}_{mix}}{RT} = \frac{\hat{g} - \hat{g}^o}{RT} = \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} X_i \ln a_i \quad (3.24)$$

Le critère du plan tangent est analogue à celui précédemment présenté (section 3.3.1.1 page 50) : un mélange est stable si la surface représentant l'énergie libre de Gibbs transformée ne possède aucun point en dessous de la tangente à cette surface à la composition

initiale. On peut également exprimer cette condition sous la forme d'une fonction géométrique, $\hat{F}(X)$, représentant la distance entre l'hyperplan réactif tangent au point de composition Z , $\hat{L}(X, Z)$, et la surface de l'énergie libre de Gibbs molaire transformée, $\hat{g}(X)$ à la composition X (Wazylkiewicz et Ung, 2000) :

$$\hat{F}(X) = \hat{g}(X) - \hat{L}(X, Z) \quad (3.25)$$

Par analogie avec les systèmes non réactifs (eq 3.16 page 51), la condition nécessaire et suffisante de stabilité globale d'une phase est :

$$\boxed{\hat{F}(X) \geq 0} \quad (3.26)$$

Ainsi, pour vérifier la stabilité d'un système, il faut calculer tous les minima de la fonction et vérifier pour chacun d'eux si le critère de stabilité (3.26) est satisfait.

3.3.2 Résolution par homotopie-continuation (Jalali-Farahani et Seader, 2000)

La méthode de Jalali-Farahani et Seader (2000) est la combinaison d'une méthode d'homotopie-continuation avec l'algorithme de Michelsen (1982b) ; ce dernier, bien qu'initialement développé pour le calcul d'équilibres entre phases, peut être utilisé pour les systèmes réactifs en vérifiant la stabilité d'une phase après avoir déterminé l'avancement de réaction à l'équilibre chimique. Si le système est instable, une phase est ajoutée, la stabilité vérifiée etc. . . Un minimum local de l'énergie libre de Gibbs est ainsi calculé pour un système dont le nombre de phases est supposé connu.

Jalali-Farahani et Seader reprennent cette démarche afin de déterminer les équilibres chimiques et entre phases de systèmes dont une ou plusieurs phases sont le siège de réactions chimiques. Un problème d'optimisation sous contrainte, identique à celui de Castillo et Grossmann (1981) présenté page 49, est pour cela écrit ; il est cependant transformé sous une forme lagrangienne afin d'être résolu par une méthode d'homotopie continuation permettant de trouver toutes les racines du système (parmi lesquelles existe celle représentant le mélange physique) : la fonction d'homotopie h assure une transition douce entre une approximation quasi-linéaire de la solution g et la solution réelle f (eq 3.27) — la non-linéarité étant introduite progressivement à l'aide du paramètre d'homotopie t , variant de 0 à 1 entre le début et la fin de la résolution.

$$h(x, t) = t f(x) + (1 - t) g(x) \quad (3.27)$$

où la fonction g peut prendre différentes formes dont les plus courantes prennent sont celle de Newton ($g(x) = x - x^o$), du point fixe ($g(x) = f(x) - f(x^o)$) ou prennent une forme affine ($g(x) = f'(x^o)(x - x^o)$).

La procédure de calcul proposée par les auteurs consiste à la résolution du problème d'optimisation (3.8)-(3.10) écrit sous forme Lagrangienne par une méthode d'homotopie de Newton. Le calcul est premièrement effectué sur une phase dont la stabilité est vérifiée par application du critère du plan tangent (eq 3.21), $F(Y_i) = \ln Y_i + \ln \phi_i(y) - \ln z_i - \ln \phi_i(z) = 0$. Une fonction d'homotopie à point fixe est pour cela utilisée, ce qui transforme le système à résoudre :

$$tF(Y) + (1 - t)(Y - Y^o) = 0 \quad (3.28)$$

Si les différentes valeurs de $\sum Y_i$ sont inférieures ou égales à l'unité et que la solution triviale ($Y = z$) n'est pas atteinte, le mélange est stable ; sinon le système est instable est il faut recommencer le calcul en ajoutant une phase au système.

3.3.3 Résolution par géométrie différentielle (**Wazylkiewicz et Ung, 1996**)

Note : la compréhension de cette section nécessite la lecture préalable, pour les lecteurs non familiarisés avec la notion de grandeurs transformées, de l'annexe A page 162.

L'algorithme de **Wazylkiewicz et Ung**, initialement proposé pour le calcul d'équilibre entre phases liquide-liquide de mélanges non-réactifs (**Wazylkiewicz et Ung, 1996**) puis étendu aux systèmes multiphasiques réactifs (**Wazylkiewicz et Ung, 2000**), est basé sur la géométrie différentielle et sur la théorie des équations différentielles. Cette méthode consiste à rechercher les crêtes et les vallées de la fonction \hat{F} et à continuer l'exploration tant que tous les points stationnaires ne sont pas identifiés ; cette recherche systématique est effectuée en intégrant le système de $(nc - n_{re} - 1)$ équations différentielles indépendantes suivant pour trouver un minimum ou maximum,

$$\frac{dX}{dt} = \pm \nabla \hat{F}(X) \quad (3.29)$$

et le système suivant pour trouver un point de selle

$$\frac{dX}{dt} = -H F(X)^T \nabla \hat{F}(X) \quad (3.30)$$

où H est la matrice Hessienne et ∇ est un gradient. La difficulté de l'implémentation de ce test demeure le fait que le nombre de points stationnaire, ou le nombre de points satisfaisant les conditions de Kuhn-Tucher, sont inconnus a priori. On s'appuie donc pour s'assurer qu'ils ont tous été détectés, sur l'équation topologique suivante :

$$N_{maximum} + (-1)^n N_{minimum} + N_{selle}^{pair} - N_{selle}^{impair} = (-1)^n \quad (3.31)$$

où n est la dimension du système donnée par le nombre constituants indépendants, $N_{maximum}$ est le nombre de maxima de $\hat{F}(X)$, $N_{minimum}$ est le nombre de minima de $\hat{F}(X)$, N_{selle}^{pair} (respectivement impair) est le nombre de points de selle ayant un nombre pair (resp. impair) de valeurs propres négatives pour la matrice jacobienne $J|\nabla \hat{F}(X)|$. Les points stationnaires sont donc trouvés en intégrant le système (3.29) ou (3.30) suivant les directions des vecteurs propres : cela permet d'effectuer une exploration systématique plutôt que de recourir à la répétitions de calculs débutant à des points initiaux déterminés par des règles heuristiques.

Ainsi, pour des conditions initiales données, il est possible de déterminer les minima de la fonction \hat{F} . Si tous ces minima sont positifs alors le système est stable ; à l'inverse, si certains minima sont négatifs, alors on suppose que le nombre de phases en présence est égal au nombre de minima et on réalise un calcul d'équilibre entre phases en prenant comme valeurs initiales des coordonnées des minima trouvés précédemment. L'intérêt de cette approche est donc double : d'une part elle est « auto-démarrante » et d'autre part elle fournit une très bonne initialisation pour les calculs d'équilibres entre phases.

Ces méthodes — qu'elles reposent sur la recherche du minimum global de l'énergie libre de Gibbs ou sur l'exploration séquentielle de tous les points singuliers de la fonction représentant l'hyperplan tangent — s'avèrent très lourdes à implémenter ; de plus, la dissociation du calcul des équilibres chimiques et entre phase de l'analyse de stabilité du système les rend le plus souvent coûteuses en temps calcul ; cela n'est évidemment pas souhaitable en vue d'une implémentation dans un programme (de simulation par exemple) où ces calculs peuvent être répétés un grand nombre de fois.

3.4 Méthodes orientées équations

L'utilisation de méthodes orientées équations constitue une approche différente pour le calcul de flash LV, LL ou LLV ; elles nécessitent l'écriture d'un jeu d'équations prenant en compte les bilans matières, d'équilibres entre phases et éventuellement tenant compte des bilans enthalpiques (équations MESH). On peut citer dans cette catégorie, les différents travaux de [Ferraris et Morbidelli \(1981\)](#), [Senet \(1987\)](#) ou [Bausa et Marquardt \(2000\)](#). Le modèle mathématique représentant un système LLV (hors considérations thermiques) est donc constitué de $(3nc + 2)$ équations à $(3nc + 2)$ inconnues — compositions molaires des phases liquides (x^I, x^{II}), composition molaire de la phase vapeur (y), taux de partage liquide-liquide³ (α) et température (T) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} x_i = (1 - \alpha) x_i^I + \alpha x_i^{II} & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (3.32)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i = K_i^{LV}(T, P, x^I, y) x_i^I & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (3.33)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i = K_i^{LIV}(T, P, x^{II}, y) x_i^{II} & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (3.34)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i^I = 1 \end{array} \right. \quad (3.35)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} = 1 \end{array} \right. \quad (3.36)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right. \quad (3.37)$$

Cependant, le choix de ces équations est difficile si l'on ne connaît pas a priori le nombre de phases en présence, et des problèmes numériques, discontinuité ou solution triviale, y sont associées ; la procédure de calcul en deux temps qui est le plus souvent utilisée — détermination du nombre et de la nature des phases existantes puis sélection et résolution du jeu d'équations approprié — confère à ces méthodes les mêmes inconvénients que les méthodes séquentielles (coûteuses en temps calcul et implémentation parfois complexes).

Afin de s'affranchir de ce problème, une nouvelle catégorie de méthodes doit être envisagée : conservant l'écriture d'équations MESH, elle tire sa particularité du fait qu'un seul système d'équations non-linéaires est capable de représenter l'ensemble des combinaisons de phases possibles. Pour ce faire, aucun test de stabilité n'est mené, mais des contraintes basées sur des grandeurs thermodynamiques ou physiques sont ajoutées à ce système afin de s'assurer de la consistance de la solution.

³ défini comme étant le rapport $L^{II}/(L^I + L^{II})$

3.4.1 Méthodes orientées équations spécifiques

Ainsi, [Whitson et Michelsen \(1989\)](#) ont sans doute été les premiers à proposer une méthode allant dans ce sens : la méthode du *flash négatif* consiste à écrire un système d'équations non-linéaire contenant les équations MESH représentant l'ensemble des phases susceptibles d'être présentes lors d'un flash LV (soit trois possibilités : L, LV ou V). Afin d'éviter l'écueil de la solution triviale (composition des phases à l'équilibre égale à la composition de l'alimentation), les auteurs proposent d'éliminer la signification physique du taux de partage des phases en lui permettant de sortir de l'intervalle $[0;1]$: si une solution consistante thermodynamiquement est obtenue, alors on suppose la stabilité acquise (les deux phases existent), sinon le système est instable (une seule phase existe).

[Gupta et al. \(1991\)](#) ont analysé les conditions dans lesquelles le critère thermodynamique de stabilité — à savoir le minimum de l'énergie libre de Gibbs — est atteint ; sur la base de la définition d'une phase de référence, nommée « persistante », et de variables de stabilité, des équations de stabilité sont ajoutées au système classique d'équations non-linéaires afin de représenter toutes les combinaisons de phases possibles. En analysant à la solution la valeur de ces variables de stabilité, il est possible de déterminer quelles phases sont physiquement présentes.

La méthode P-SONATA (Penalty Simulation of Nonsmooth Algebraic Terms and Attributes) développée par [Bullard et Biegler \(1993\)](#) est basée sur l'ajout, dans les équations d'équilibres entre phases du système d'équation non-linéaire représentant un flash LV, d'une variable de pseudo-pression P_p ; en la déconnectant de son pendant physique, P , cela permet de n'écrire qu'un seul jeu d'équations pour les états liquide, vapeur et liquide-vapeur que peut prendre le système. Finalement, une variable δ mesurant l'écart entre pression réelle et pseudo-pression est minimisée par une méthode ILP, en suivant un algorithme proche de celui présenté figure 3.4.

Enfin, [Han et Rangaiah \(1997\)](#) ont publiés une méthode basée sur une variable de pseudo-température, applicable aux équilibres LLE et VLE, puis la méthode τ applicable aux équilibres VLE, LLE et VLLE ([Han et Rangaiah, 1998](#)), développée dans la section suivante.

3.4.2 La méthode τ

3.4.2.1 Principe

Les équations d'un modèle LLV (eq 3.32-3.37 page 55) ne sont consistantes que si ces trois phases existent : si, par exemple, la phase liquide II n'existe pas, alors l'équation de sommation de la composition molaire de cette phase (eq 3.37) et la relation d'équilibre entre phase (eq 3.34) n'ont pas lieu d'être. En réalité, cette dernière équation est mathématiquement consistante, bien que les compositions calculées n'ont aucune réalité physique, ne peuvent être mesurées et donc que l'équation de sommation des titres ne peut être satisfaite. Sur la base de l'analyse de [Van Ness et Abbott \(1982\)](#), on peut ainsi démontrer que la somme des fractions molaires d'une phase physiquement inexistante est inférieure à l'unité ([Han et Rangaiah, 1998](#)) ; en effet, les équations (3.38)-(3.41) représentant les équilibres VLE,

$$\begin{cases} L + V = F & (3.38) \\ L x_i + V y_i = F z_i & i = 1, \dots, nc & (3.39) \\ y_i = K_i^{LV}(T, P, x, y) x_i & i = 1, \dots, nc & (3.40) \\ \sum_i x_i - \sum_i y_i = 0 & (3.41) \end{cases}$$

peuvent être combinées afin d'obtenir le système (3.42)-(3.43),

$$\begin{cases} x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i^{LV} - 1)\beta} & i = 1, \dots, nc \\ y_i = \frac{K_i^{LV} z_i}{1 + (K_i^{LV} - 1)\beta} & i = 1, \dots, nc \end{cases} \quad (3.42)$$

$$\begin{cases} x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i^{LV} - 1)\beta} & i = 1, \dots, nc \\ y_i = \frac{K_i^{LV} z_i}{1 + (K_i^{LV} - 1)\beta} & i = 1, \dots, nc \end{cases} \quad (3.43)$$

où $\beta = V/F$ est le taux de vaporisation. En définissant $\Psi(\beta) = \sum x_i - \sum y_i$ et en le substituant dans les équations (3.42) et (3.43), il vient :

$$\Psi(\beta) = \sum \frac{(1 - K_i^{LV}) z_i}{1 + (K_i^{LV} - 1)\beta} \quad (3.44)$$

Les deux phases existent seulement si $\Psi(\beta) = 0$ (Smith et Ness, 1975), et pour une valeur de β compris entre 0 et 1 (soit les points de bulle et de rosée). Comme Ψ est monotone croissante (sa dérivée par rapport à β , $\sum [(1 - K_i^{LV})^2 z_i] / [1 + (K_i^{LV} - 1)\beta]^2$, est strictement positive) :

$$\Psi(0) = 1 - \sum K_i^{LV} z_i < 0 \quad (3.45)$$

$$\Psi(1) = \sum \frac{z_i}{K_i^{LV}} - 1 > 0 \quad (3.46)$$

Ainsi, pour que deux phases existent, ces deux dernières conditions doivent être réunies. Si $\Psi(0) = 1 - \sum K_i^{LV} z_i > 0$, alors la valeur de β à la solution sera négative, ce qui signifie qu'il n'y a pas de vapeur mais uniquement du liquide sous-refroidi. Dans ce cas :

$$y_i = K_i^{LV} x_i = K_i^{LV} z_i \quad \text{car } x_i = z_i \quad (3.47)$$

$$\sum y_i < 1 \quad \text{car } 1 - \sum K_i^{LV} z_i > 0 \quad (3.48)$$

La sommation de la composition d'une phase vapeur inexistante est donc inférieure à l'unité. Par symétrie, on peut montrer la même propriété pour la phase liquide. Un système multiphasique pouvant être interprété comme étant l'association de plusieurs sous-systèmes diphasiques⁴, trois sous-systèmes diphasiques sont ainsi possibles dans le cas d'équilibres VL(L)E⁵. Chaque sous-système étant au moins constitué d'une phase existante, la composition d'alimentation z^s peut donc être ou ne pas être égale à la composition de chaque phase de chaque sous-système. L'analyse effectuée pour les équilibres VLE peut donc être étendue aux sous-systèmes diphasiques des équilibres VLLE afin de prouver qu'au sein de ces systèmes, une phase inexistante voit sa composition globale être inférieure à l'unité. Si l'on considère, par exemple, une situation où seules les phases vapeur et liquide I existant :

- * la somme des compositions de la phase liquide II d'un sous-système constitué de la phase vapeur et de la phase liquide II est inférieure à l'unité ;
- * un sous-système constitué de la phase vapeur et de la phase liquide I satisfait les conditions $\sum K_i^{LV} z_i > 1$ et $\sum z_i / K_i^{LV} > 1$ car $z^s = z$ (la phase liquide II n'existe pas).

On montre ainsi de nouveau que si, dans un système multiphasique, la somme des compositions des espèces présentes dans une phase est égale à l'unité, alors cette phase existe ; si la somme est inférieure à l'unité, alors la phase n'existe pas.

⁴ à la même température et pression que le système global ⁵ L^IV, L^{II}V, L^{III}V ; les système L^IL^{II}, L^I, L^{II} et V sont les quatre autres combinaisons possibles

3.4.2.2 Mise en œuvre

Il est important de noter que le calcul sur la somme des compositions molaires d'une espèce n'est pas obtenu par division du nombre de moles de cette espèce par le nombre total de moles, mais par résolution du jeu d'équation (3.38)-(3.41), ce entraîne l'expression explicite de la sommation des titres sur chaque phase; *ainsi, on exploite pratiquement la propriété mathématiques d'existence d'une phase donnée en ajoutant à ces contraintes de sommation une variable de phase notée τ : elle sera nulle si la phase associée existe, et positive sinon.*

3.4.2.2.1 Écriture du problème d'optimisation. Les $(3nc + 6)$ inconnues des $(3nc + 4)$ équations sont les quantités de matière des trois phases (L^I , L^{II} et V), les compositions des phases liquides et vapeur (x^I , x^{II} et y) ainsi que les trois variables de phases (τ^I , τ^{II} et τ^V), alors que la température, T , la pression, P , et les caractéristiques de la phase initiale (z et F) sont connues :

$$\left\{ \begin{array}{l} L^I + L^{II} + V = F \end{array} \right. \quad (3.49)$$

$$L^I x_i + L^{II} x_i^{II} + V y_i = F z_i \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.50)$$

$$y_i = K_i^{L^I V}(T, P, x_N^I, y_N) x_i^I \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.51)$$

$$y_i = K_i^{L^{II} V}(T, P, x_N^{II}, y_N) x_i^{II} \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.52)$$

$$\sum x_i^I + \tau^I = 1 \quad (3.53)$$

$$\sum x_i^{II} + \tau^{II} = 1 \quad (3.54)$$

$$\sum y_i + \tau^V = 1 \quad (3.55)$$

où x_N^I , x_N^{II} et y_N sont les compositions normalisées des phases liquides et vapeur afin de calculer les constantes d'équilibre entre phases. Le système présentant plus d'inconnues que d'équations, sa résolution passe par l'écriture d'un problème d'optimisation ayant pour fonction objectif la somme des variables de phases. En notant h le vecteur des contraintes (3.49) à (3.55) et w les variables associées, ce problème d'optimisation non-linéaire s'écrit :

$$NLP = \left\{ \begin{array}{l} \text{Min}_w \quad (\tau^V + \tau^I + \tau^{II}) \\ \text{s.t.} \quad h_i(w) = 0 \quad i = 1, \dots, 3nc + 4 \\ 0 \leq x_i^I, x_i^{II}, y_i \leq 1 \quad i = 1, \dots, nc \\ 0 \leq \tau^V, \tau^I, \tau^{II} \leq 1 \\ 0 \leq L^I, L^{II}, V \leq F \end{array} \right. \quad (3.56)$$

3.4.2.2.2 Validation. Afin de valider les résultats des problèmes d'optimisation précédent, on peut se baser sur les critères d'existence de phases de Nelson (1987), que l'on retrouve facilement en se reportant au tableau 3.1 :

* conditions d'existence de la phase vapeur seule :

$$\sum \frac{z_i}{K_i^{LV}} < 1 \quad (3.57)$$

$$\sum \frac{z_i}{K_i^{LIV}} < 1 \quad (3.58)$$

car

$$\begin{aligned} \sum x_i^I + \tau^I &= 1 = \sum \frac{y_i}{K_i^{LV}} + \tau^I = \sum \frac{z_i}{K_i^{LV}} + \tau^I \\ \sum x_i^{II} + \tau^{II} &= 1 = \sum \frac{y_i}{K_i^{LIV}} + \tau^{II} = \sum \frac{z_i}{K_i^{LIV}} + \tau^{II} \end{aligned}$$

* conditions d'existence de la phase vapeur et liquide I :

$$\sum \frac{z_i}{K_i^{LV}} > 1 \quad (3.45)$$

$$\sum z_i K_i^{LIV} > 1 \quad (3.46)$$

car

$$\begin{aligned} \sum x_i^I - \sum y_i &= 0 \\ \sum x_i^{II} - \sum y_i &< 0 \end{aligned}$$

Tableau 3.1 Différents résultats du problème de minimisation (3.56)

rés. \ φ	V	V + L ^I	V + L ^{II}	V + L ^I + L ^{II}
valeur de τ	$\tau^V = 0$ $\tau^I, \tau^{II} > 0$	$\tau^V, \tau^I = 0$ $\tau^{II} > 0$	$\tau^V, \tau^{II} = 0,$ $\tau^I > 0$	$\tau^V, \tau^I, \tau^{II} = 0$
composition	$y = z$	$\sum x_i^{II} < 1$	$\sum x_i^I < 1$	$\sum x_i^I, \sum x_i^{II}, \sum y_i = 1$
quantité	$V = F$	$L^{II} = 0$	$L^I = 0$	$V, L^I, L^{II} > 0$

3.4.2.3 Adaptation en vue du calcul des courbes de résidu réactif LLV

La méthode τ proposée par Han et Rangaiah (1998) ne permet pas de résoudre les équilibres chimiques et entre phases ; l'approche orientée équations de cette méthode permet toutefois de modifier très simplement l'écriture mathématique du problème en fonction de l'application envisagée.

Dans le cas qui nous intéresse, les équilibres LLV réactifs sont requis pour la génération des courbes de résidu réactif ; trois modifications sont ainsi à apporter au modèle τ originel :

- * afin de prendre en compte les réactions dans la ou les phases liquides du système, on ajoute les contraintes (3.59) au problème à minimiser :

$$K_{eq,r}^a = \prod_{i=1}^{nc} a_i^{v_{i,r}} \quad r = 1, \dots, n_{re} \quad (3.59)$$

L'équilibre entre les deux phases liquides se traduisant par l'égalité des activités de chacune des phases (cf. section 3.1 eq 3.4 page 48), il n'est utile d'écrire la contrainte de réaction chimique que sur une seule phase (eq 3.60) ; la réaction est donc supposée se dérouler dans les deux phases.

$$K_{eq}^a = K_{eq}^{a^{II}} \text{ car } \begin{cases} a_i^I = a_i^{II} & \text{équilibre entre phases} \\ \prod_{i=1}^{nc} (a_i)^{v_i} = K_{eq}^a & \text{équilibre chimique} \end{cases} \quad (3.60)$$

- * dans ce cas, le calcul des équilibres chimiques et entre phases à la température de bulle du mélange (à pression donnée) est souhaité : la température est donc incluse comme variable du problème d'optimisation ;
- * le mélange étant constamment à son point de bulle, la phase vapeur est donc supposée persistante et la variable de phase τ^V est alors fixée à zéro

Ces modifications permettent de parfaitement, et très aisément, adapter les contraintes du problème d'optimisation à l'application envisagée ; ce problème s'écrit alors, avec h le vecteur des contraintes constitué des équations (3.49) à (3.54), (3.37) et (3.59) :

$$NLP = \begin{cases} \underset{w}{\text{Min}} & (\tau^I + \tau^{II}) \\ \text{s.t.} & h_i(w) = 0 \quad i = 1, \dots, 3nc + n_{re} + 4 \\ & 0 \leq x_i^I, x_i^{II}, y_i \leq 1 \quad i = 1, \dots, nc \\ & \tau^V = 0 \\ & 0 \leq \tau^I, \tau^{II} \leq 1 \\ & 0 \leq L^I, L^{II}, V \leq F \\ & 0 \leq T \end{cases} \quad (3.61)$$

3.4.2.4 Résolution numérique

L'algorithme implémenté utilise la bibliothèque de logiciel BPMPD développée à l'Imperial College de Londres. Il permet de résoudre des problèmes sous contraintes linéaires (ILP) en se basant sur une méthode de Newton convergeant quadratiquement à la solution. Son utilisation nécessite donc la linéarisation du problème NLP, c'est-à-dire que la fonction objectif et les contraintes sont linéarisées autour du point solution, à chaque itération, grâce à l'ajout de variables de relaxation, n et p , et d'un facteur de pondération, ω (Sequeira et Gerbaud, 2004). Le principe de cette méthode est ainsi de résoudre une séquence de systèmes linéaires, donnant un vecteur directionnel conduisant au minimum de la fonction objectif.

$$ILP = \begin{cases} \text{Min}_{w,p,n} & \omega(\tau^I + \tau^II) + \sum_i (p_i + n_i) \\ \text{s.t.} & h_i + \nabla h_i^T d = p_i - n_i & i = 1, \dots, 3nc + n_{re} + 4 \\ & 0 \leq x_i^I, x_i^II, y_i \leq 1 & i = 1, \dots, nc \\ & \tau^V = 0 \\ & 0 \leq \tau^I, \tau^II \leq 1 \\ & 0 \leq L^I, L^II, V \leq F \\ & 0 \leq T \end{cases} \quad (3.62)$$

où ∇h_j^T est le vecteur des dérivées partielles de h_j par rapport aux variables w , et d est le vecteur de recherche directionnelle correspondant aux variables w .

Afin que les variables p_i et n_i soient nulles à la convergence, il est important que le facteur de relaxation ω reste petit. Bullard et Biegler (1993) ont analysé l'influence de sa valeur sur la convergence et ont conclu qu'il devait être compris entre 10^{-6} et 10^{-3} .

La résolution de ce problème de minimisation se fait en suivant l'algorithme (figure 3.4) proposé par Bullard et Biegler (1993) pour le calcul des équilibres VLE, et repris par Han et Rangaiah (1998) pour la méthode τ .

Étape 1 : *Initialisation des paramètres*
 choix des tolérances de convergence ϵ et de pondération ω
 mise à 0 du compteur d'itérations k
 initialisation des variables à w^0

Étape 2 : *Évaluation des contraintes*
 calcul de $h_i(w^k)$, $\nabla h_i(w^k)$ et $u^k = \omega[(\tau^I)^k + (\tau^{II})^k] + \sum |h_i^k|$

Étape 3 : *Test de saturation des contraintes*
 si $\sum |h_i^k| / (3nc + 4) < \epsilon$ alors
 arrêt par convergence
sinon
 passer à l'étape 4
fin

Étape 4 : *Résolution du système linéarisé*
 calcul de d^k par résolution du problème (3.62)
 si $\|d^k\| < \epsilon$ alors
 arrêt par non évolution des variables
sinon
 passer à l'étape 5
fin

Étape 5 : *Borne supérieur de la dérivée directionnelle (DD)*
 calcul, à w^k , de $DD \leq \omega[(\tau^I)^k + (\tau^{II})^k] + \sum (p_i + n_i) - \sum |h_i^k|$

Étape 6 : *Définition de la longueur du pas*
 fixer $\lambda = 1$

Étape 7 : *Calcul des nouvelles variables et contraintes*
 calcul du nouveau vecteur des variables, $w^N = w^k + \lambda d^k$
 calcul des nouvelles contraintes, $h(w^N)$
 calcul du nouveau critère, $u^N = \omega[(\tau^I)^N + (\tau^{II})^N] + \sum |h_i^N|$

Étape 8 : *Test de convergence*
 si $(u^N - u^k) < 0.1\lambda DD$ alors
 aller étape 9
sinon
 fixer $\lambda = \max[0.01\lambda; -0.5DD\lambda^2] / (u^N - u^k - DD\lambda)$
 retour étape 7
fin

Étape 9 : *Nouvelle itération*
 fixer $w^{k+1} = w^k + \lambda d^k$ et $k = k + 1$
 retour étape 2

Figure 3.4 Algorithme de Han et Rangaiah (1998) pour la résolution du système d'équation du modèle τ adapté au calcul de courbes de résidu réactif par ILP

3.5 Conclusions

Les équilibres chimiques et entre phases peuvent être calculés suivant deux axes totalement différents. Trouver le minimum de l'énergie libre de Gibbs constitue l'une de ces voies ; si son formalisme est sans doute le plus élégant et thermodynamiquement le plus rigoureux, ces méthodes sont souvent coûteuses en temps calcul et complexes à implémenter ; il est de plus nécessaire, afin de trouver le minimum global, de s'assurer que l'ensemble du domaine de composition a été exploré et que tous les minima locaux ont été trouvés.

Une deuxième possibilité, l'*approche orientée équations*, consiste à supposer un état d'équilibre, résoudre un jeu d'équations de type MESH le décrivant complètement, et vérifier à posteriori que la stabilité est atteinte. Cette approche permet une implémentation plus aisée en vue, par exemple, de son utilisation au sein d'un outil de simulation. Les problèmes de discontinuité qui lui sont associés (différents jeux d'équations sont nécessaire pour décrire tous les états possibles) ainsi que la forte attractivité de la solution triviale rendent leur utilisation peu satisfaisante.

Une alternative à ces deux approches est possible grâce à l'utilisation d'une méthode orientée équation polyvalente : la méthode τ . Cette dernière propose un système de représentation mathématique unique des équilibres chimiques et entre phases ; elle exploite le fait que la somme des titres des espèces présents dans une phase donnée est inférieure à l'unité si cette phase n'existe pas physiquement. En ajoutant aux contraintes de sommation des titres une variable de phase τ et en mettant en œuvre un problème d'optimisation sous contraintes non-linéaire (NLP) visant à minimiser la valeur des ces variables, le calcul simultané des équilibres chimiques et entre phases de système LLV réactifs peut être mené. La connaissance préalable du nombre de phases ou l'utilisation de critères thermodynamiques d'évaluation de la stabilité des phases ne sont pas requises.

De plus l'algorithme de résolution du problème d'optimisation est relativement simple d'implémentation et a largement été testé par leurs auteurs ainsi que pour différentes recherche du LGC (Llovel et Gerbaud, 2003, Sequeira et Gerbaud, 2004). Enfin, sa nature orientée équations confère à la méthode τ un aspect modulaire appréciable par la possibilité qu'elle offre d'ajouter ou de retirer des variables ou des contraintes afin de représenter exactement le type d'équilibres souhaité.

L'utilisation d'une telle méthode peut trouver son application dans toute sorte de programme nécessitant la détermination de la nature et de la composition des phases en présence ; les programmes de simulations de colonne à distiller réactive continues⁶ sont ainsi particulièrement concernées. La méthode τ démontre également son intérêt particulier en vue d'une utilisation pour le calcul des courbes de résidu réactif LLV et la génération de rRCM, traitée dans le chapitre suivant.

⁶ soulignons le fait que des travaux conduit au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse ont aboutit à la création d'une méthode dynamique, dite du flash positif, utilisant la méthode τ (They et al., 2004)

GÉNÉRATION DE RÉSEAUX DE COURBES DE RÉSIDUS RÉACTIFS LLV

L'intérêt de pouvoir tracer les courbes de résidu — lieu des compositions de la phase liquide en équilibre avec sa phase vapeur lors d'une distillation de Rayleigh — en vue d'effectuer l'analyse de faisabilité d'une colonne à distiller a été présenté chapitre 2. Le cas de l'intégration de courbes de résidu réactif à phase liquide homogène y a été abordé.

Le chapitre 3 a permis de proposer une méthode de détermination des équilibres de systèmes multiphasiques réactifs; sur la base des travaux de Han et Rangaiah (1998), la méthode τ a été modifiée afin de prendre en compte les spécificités requises pour le calcul des courbes de résidu réactif LLV.

Cette section présente la modélisation mathématique, ainsi que la résolution qui lui est associée, des courbes de résidu réactif pour les mélanges liquide-liquide-vapeur. Malgré son importance, une telle démarche n'a pas, à notre connaissance, été proposée dans la littérature. L'outil de génération de rRCM ainsi développé est testé pour les réactions de synthèse des acétates en C₁-C₅.

4.1 Modélisation découplée

Nous avons préalablement vu que le calcul d'une courbe de résidu passe par l'intégration de l'équation différentielle de Rayleigh. La résolution du système contenant les équations de contraintes de bilans matière et d'équilibre entre phases peut être résolu globalement à l'aide d'un solveur d'EDA¹, comme cela a été présenté section 2.1.2 page 22.

On peut également reformuler ce système en utilisant les compositions transformées comme variable d'intégration : l'avancement de réaction (ξ) devient ainsi une variable implicite du modèle. Les contraintes permettant de relier les compositions transformées et molaires de la phase liquide (resp. vapeur) qui y sont ajoutées ne sont rien d'autre que la définition des compositions transformées introduites tableau 2.3 page tableau 2.3.

Les équations constituant le modèle global étant de deux natures distinctes, on peut donc choisir de résoudre ce système en découplant ce modèle en deux sous-systèmes distincts (figure 4.1); le principe étant de dissocier les équations relevant du :

système dynamique représentatif des bilans matières ;

système d'équilibre représentatif de la thermodynamique.

¹ nous utilisons pour nos travaux le solveur « DISCo », développé au LGC (Sargousse *et al.*, 1999)

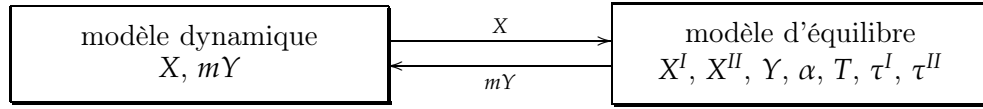


Figure 4.1 Découplage du modèle global écrit en compositions transformées

L'intérêt de ce formalisme est d'utiliser comme variable d'échange :

variable d'entrée, la même variable X dans le cas d'une seule phase liquide homogène que dans le cas de deux phases liquides en équilibre ; X est dans ce dernier cas représentative d'une pseudo-phase liquide homogène, sans réalité physique, résultant de la combinaison linéaire des compositions des deux phases liquides ;

variable de sortie, la composition de la phase vapeur mY en équilibre avec la ou les phases liquides réellement existantes, calculée par le modèle d'équilibre.

Les bilans matières étant indépendants des aspects thermodynamiques, on doit donc pouvoir indifféremment coupler le modèle dynamique à un modèle d'équilibre représentatif des équilibres LV ou LLV. On substitue pour cela, dans le modèle dynamique, les équations d'équilibres entre phases par une contrainte mathématique sur la phase vapeur, alors que les équilibres entre phases réellement présentes dans le système sont résolus dans le modèle d'équilibre.

✉ À titre illustratif, le découplage du modèle de représentation des courbes de résidu non-réactif est présenté ci-après ; les $(2nc)$ équations à $(2nc)$ inconnues — compositions molaires de phase liquide et vapeur (x et y) — du *modèle dynamique non-réactif* s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i - m y_i = 0 & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (4.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \end{array} \right. \quad (4.3)$$

alors que différents *modèles d'équilibres non-réactifs* peuvent être envisagés :

Équilibres liquide-vapeur

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i = K_i^{LV}(T, P, x, y) x_i \quad i = 1, \dots, nc \\ \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right.$$

Équilibres liquide-liquide-vapeur

$$\left\{ \begin{array}{ll} x_i = (1 - \alpha) x_i^I + \alpha x_i^{II} & i = 1, \dots, nc - 1 \\ y_i = K_i^{LV}(T, P, x^I, y) x_i^I & i = 1, \dots, nc \\ y_i = K_i^{LIV}(T, P, x^{II}, y) x_i^{II} & i = 1, \dots, nc \\ \sum_{i=1}^{nc} x_i^I = 1 \\ \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} = 1 \\ \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right.$$

☐ L'utilisation des compositions réactives dans le modèle de courbes de résidu devient intéressante lorsque l'on souhaite appliquer aux *systèmes réactifs hétérogènes* la même démarche de découplage du modèle global que celle effectuée précédemment pour les systèmes non-réactifs. L'échange de variables entre les deux modèles, illustré figure 4.1, est rendu possible pour les systèmes réactifs — quelque soit le nombre de phases en présence² — grâce à l'applicabilité de la règle des leviers aux compositions transformées (annexe A pages 166 et 169) permettant d'exprimer une variable représentative de la composition transformée d'une pseudo-phase homogène liquide.

Les $(2nc - 2n_{re})$ inconnues du *modèle dynamique réactif* sont alors, en totale analogie avec le cas non-réactif, uniquement les compositions transformées des phases liquide et vapeur (X et Y),

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_i}{d\vartheta} = X_i - Y_i \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \end{array} \right. \quad (4.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_i - mY_i(y) = 0 \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \end{array} \right. \quad (4.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} X_i = 1 \end{array} \right. \quad (4.6)$$

alors que différents modèles d'équilibres peuvent être envisagés, dont le *modèle d'équilibre liquide-liquide-vapeur réactif* qui s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_i = mX_i(X^I, X^{II}, \alpha) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \end{array} \right. \quad (4.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X_i^I = mX_i^I(x^I) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \end{array} \right. \quad (4.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X_i^{II} = mX_i^{II}(x^{II}) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \end{array} \right. \quad (4.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_i = mY_i(y) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i = K_i^{LV,I}(T, P, x^I, y) x_i^I \quad i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (4.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i = K_i^{LV,II}(T, P, x^{II}, y) x_i^{II} \quad i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (4.12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \prod_{i=1}^{nc} (a_i^I)^{v_{i,r}} = K_{eq,r}^a(T) \quad r = 1, \dots, n_{re} \end{array} \right. \quad (4.13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i^I = 1 \end{array} \right. \quad (4.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} = 1 \end{array} \right. \quad (4.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right. \quad (4.16)$$

où mX est la contrainte reliant les compositions transformées des deux phases liquides à la composition d'une phase liquide pseudo-homogène ; mX^I (resp. mX^{II}) est la contrainte permettant de relier les compositions transformées et molaires de la phase liquide I (resp. II).

² trois systèmes différents peuvent être envisagés : L^IV, L^{II}V ou L^IL^{II}V. Quatre autres équilibres sont possibles mais ne rentre pas dans le cadre de l'étude sur les RCM : L^I, L^{II}, L^IL^{II}, V

Les inconvénients de cette approche purement orientée équations ont été présenté dans la section 3.4 page 55 ; ainsi, un modèle capable de représenter les différents états de la phase liquide est préféré à des modèles figés nécessitant la connaissance à priori du nombre de phases. Le modèle τ modifié section 3.4.2.3 pour prendre en compte les termes réactifs et alors utilisé dans le modèle d'équilibre.

Le modèle d'équilibre τ réactif est alors en tout point comparable avec le modèle LLV réactif précédent, excepté les sommations des titres dans lesquelles sont ajoutées les pseudo-variables de phases. On obtient ainsi un système à $(6nc - 3n_{re} + 4)$ inconnues — compositions transformées des phases liquides et vapeur (X^I, X^{II} et Y), compositions molaires des phases liquides et vapeurs (x^I, x^{II} et y), le taux de partage liquide-liquide (α), la température (T) ainsi que les pseudo-variables de phase, τ^I et τ^{II} . Le modèle d'équilibre τ réactif est finalement composé des équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{eq (4.7) ... (4.13)} \\ \sum_{i=1}^{nc} x_i^I + \tau^I = 1 \\ \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} + \tau^{II} = 1 \\ \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right. \quad (4.17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} x_i^I + \tau^I = 1 \\ \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} + \tau^{II} = 1 \end{array} \right. \quad (4.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{array} \right. \quad (4.19)$$

Remarques :

- * les équilibres physiques entre les trois phases potentiellement mises en jeu, exprimés par les relations (4.11) et (4.12), peuvent être modélisés de différentes manières. Deux formes sont à choisir parmi les trois combinaisons possibles :

$$\begin{array}{ll} L^I V + L^{II} V & \text{soit } y_i = K_i^{L^I V}(T) x_i^I \quad \text{et} \quad y_i = K_i^{L^{II} V}(T) x_i^{II} \\ L^I L^{II} + L^I V & \text{soit } x_i^{II} = K_i^{L^I L^{II}}(T) x_i^I \quad \text{et} \quad y_i = K_i^{L^I V}(T) x_i^I \\ L^I L^{II} + L^{II} V & \text{soit } x_i^{II} = K_i^{L^I L^{II}}(T) x_i^I \quad \text{et} \quad y_i = K_i^{L^{II} V}(T) x_i^{II} \end{array}$$

- * l'équilibre entre les deux phases liquides se traduisant par l'égalité des activités de chacune des phases (cf. section 3.1 eq 3.4 page 48), il n'est utile d'écrire la contrainte de réaction chimique que sur une seule phase :

$$K_{eq}^a = K_{eq}^{a^{II}} \quad \text{car} \quad \left\{ \begin{array}{ll} a_i^I = a_i^{II} & \text{équilibre entre phases} \\ \prod_{i=1}^{nc} (a_i)^{v_i} = K_{eq}^a & \text{équilibre chimique} \end{array} \right. \quad (4.20)$$

- * d'un point de vue numérique, il est grandement préférable d'exprimer la valeur de la constante d'équilibre chimique d'une réaction par l'expression (Ung et Doherty, 1995a) :

$$\frac{K_{eq}^a}{K_{eq}^a + 1} \prod_i^{nc_r} a_i^{|v_i|} - \frac{1}{K_{eq}^a + 1} \prod_i^{nc_p} a_i^{|v_i|} = 0 \quad (4.21)$$

4.2 Implémentation

La section précédente a permis de présenter la stratégie de modélisation choisie afin de calculer les équilibres chimiques et entre phases. Cette modélisation, dite découplée, se base sur deux sous-systèmes distincts : le *modèle dynamique* regroupe les équations représentatives du bilan matière alors que le *modèle d'équilibre* contient les contraintes d'équilibres chimiques et entre phases ; elle ne présente aucune limitation sur le nombre et la nature des constituants et des réactions.

Cette section présente de manière détaillée la mise en œuvre de l'outil de génération des rRCM LLV. L'application que nous envisageons est limitée au cas des systèmes quaternaires sièges d'une unique réaction équilibrée (espace de représentation carré) : le programme développé présente donc quelques limitations volontaires (définition des contraintes mX et mY ; gestion graphique), qui pourraient aisément être modifiées, voire supprimées.

4.2.1 Résolution du modèle dynamique

Le modèle dynamique est constitué des équations de bilan matière. Afin d'être valable pour un mélange à phase liquide homogène *et* hétérogène, les compositions transformées sont utilisées comme variable d'intégration.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_i}{d\vartheta} = X_i - Y_i \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \end{array} \right. \quad (4.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_i - mY_i(y) = 0 \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \end{array} \right. \quad (4.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} X_i = 1 \end{array} \right. \quad (4.6)$$

La figure 4.2 représente le programme principal servant à la résolution du système ci-dessus contenant l'équation différentielle de Rayleigh sous sa forme réactive :

- * La modélisation des courbes de résidu est telle que leur génération ne nécessite aucune variables extensives caractérisant la taille du système : seules la constante d'équilibre chimique, le modèle thermodynamique, la pression et la composition initiale sont requises.
- * Sur la base de ces données (x et P), les inconnues du problème ($x^I, x^{II}, y, \alpha, X^I, X^{II}, Y, T, \tau^I, \tau^{II}$) sont initialisées à l'aide d'un flash LLVR³ dont le cœur est constitué de la méthode τ modifiée.
- * Les inconnues du modèle dynamique (X, Y) sont initialisées à l'aide des résultats précédemment obtenus.
- * L'intégrateur DISCo⁴, développé au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (Sargousse *et al.*, 1999) utilise la méthode à ordre et pas variable de Gear (Gear, 1971) afin de résoudre les équations EDA ce qui lui permet de travailler avec des systèmes raides fortement non-linéaires ; le solveur est de plus capable de gérer les discontinuités éventuelle d'un modèle par la détection d'événements d'états.

Les paramètres de l'intégrateur DISCo sont initialisés : pas d'intégration (0,01), tolérance relative (5×10^{-5}), tolérance absolue = 5×10^{-5} , critère de convergence (1×10^{-5}) et initialisation des dérivées des inconnues.

³ Liquide-Liquide-Vapeur Réactif ⁴ Do Integrate by Software Components

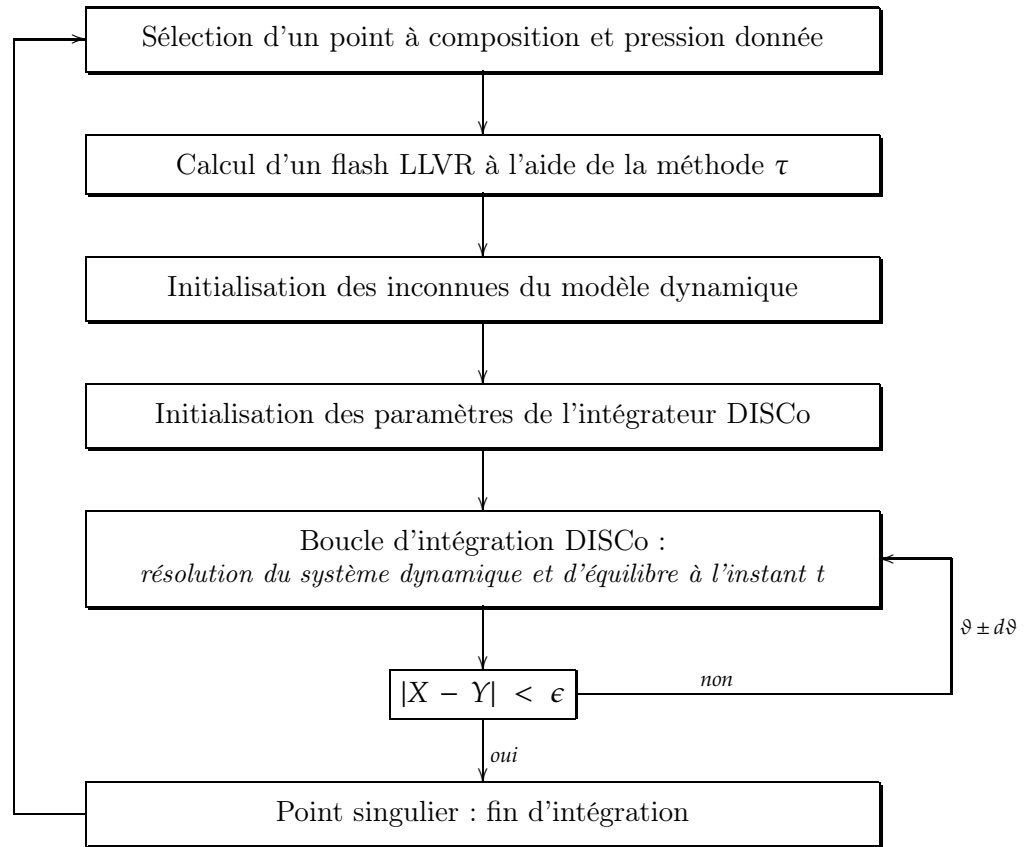


Figure 4.2 Résolution du modèle dynamique

- * Les calculs sont ensuite effectués au sein la boucle d'intégration. Le modèle dynamique (appelant le modèle d'équilibre) est résolu au temps t : si un problème est rencontré lors du calcul (non-évolution, mauvaise initialisation, entrées incorrectes...), le pas de temps et/ou les tolérances peuvent être modifiés ; si le calcul est correctement effectué, la variable d'intégration est normalement modifiée ($\vartheta + d\vartheta$) et le critère d'arrêt ($X - Y$) est évalué. Le critère d'arrêt est satisfait pour tout corps pur ou mélange azéotropique (réactif ou non-réactif survivant, cf. section 2.1.4 page 28)

Les valeurs de la variable ϑ appartenant à l'intervalle $[0; +\infty[$, la résolution du système dynamique permet de générer une courbe de résidu réactif se dirigeant vers son nœud stable ; on parle d'*intégration dans le sens direct* (figure 4.2.1). Quand le point singulier dans le sens direct est détecté, l'*intégration en sens indirect* à partir du même point d'initialisation est menée afin de calculer l'ensemble de la courbe de résidu réactif (déplacement vers le nœud instable) ; on pose pour cela $d\vartheta = -d\vartheta$ afin d'intégrer l'équation (4.4) sur l'intervalle $]-\infty; 0]$. Cette opération correspondrait en fait à une phase liquide que l'on refroidirait à laquelle une phase vapeur à l'équilibre serait ajoutée (Doherty et Perkins, 1979).

- * Lorsque l'intégration dans les deux sens a été effectuée, une courbe de résidu réactif et ses deux points singuliers ont alors été calculées ; elle est alors représentée dans l'espace des compositions transformées. Une nouvelle courbe est calculée à partir d'un autre point initial afin d'établir un réseau rRCM.

Remarques :

- * les propriétés physico-chimiques (masse molaire, température d'ébullition...) et thermodynamiques (coefficients d'activité...) des constituants sont calculées par appel à Simulis[®], le serveur de propriétés de ProSim[®] ;
- * le langage de programmation utilisé est Fortran 95 ;
- * la visualisation des courbes de résidu réactif est effectuée au moyen d'une interconnexion entre les programmes Fortran et le logiciel Matlab[®].

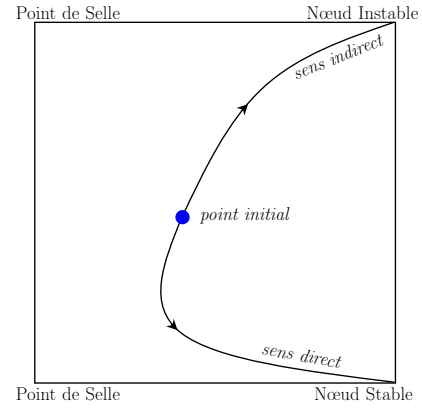


Figure 4.3 Génération complète d'une courbe de résidu réactif

4.2.2 Résolution du modèle d'équilibre

Les contraintes du modèle d'équilibre sont constituées des équations d'équilibres chimiques et entre phases. Certaines sont adaptées au cas d'un mélange quaternaire siège d'une unique réaction équilibrée (eq 4.22-4.25 et eq 4.26) ; ce cas correspond uniquement à une simplification des relations liant compositions molaires et transformées ; un système similaire décrivant d'autres types de systèmes, ou le cas général, peut être écrit de manière analogue.

Les $6nc - 1$ contraintes à $6nc + 1$ inconnues — compositions transformées des phases liquides et vapeur (X^I , X^{II} et Y), compositions molaires des phases liquides et vapeurs (x^I , x^{II} et y), taux de partage liquide-liquide (α), température (T) et pseudo-variables de phase, τ^I et τ^{II} — du problème d'optimisation sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} X_i = (1 - \alpha)X^I + \alpha X^{II} & i = 1, \dots, nc - 2 \end{array} \right. \quad (4.22)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} X_i^I = v_k x^I + v_i x_k^I & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (4.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} X_i^{II} = v_k x^{II} + v_i x_k^{II} & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (4.24)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} Y_i = v_k y_i + v_i y_k & i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (4.25)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i = K_i^{LV,I}(T, P, x^I, y) x_i^I & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (4.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} y_i = K_i^{LV,II}(T, P, x^{II}, y) x_i^{II} & i = 1, \dots, nc \end{array} \right. \quad (4.12)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \prod_{i=1}^{nc} (a_i^I)^{v_i} = K_{eq}^a(T) & \end{array} \right. \quad (4.26)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sum_{i=1}^{nc} x_i^I + \tau^I = 1 & \end{array} \right. \quad (4.17)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} + \tau^{II} = 1 & \end{array} \right. \quad (4.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 & \end{array} \right. \quad (4.19)$$

La figure 4.4 schématise l'architecture du programme permettant la résolution du système d'équilibre décrit ci-dessus :

- * Le modèle d'équilibre doit être résolu à chaque fois que le modèle dynamique l'est dans la boucle d'intégration de DISCo. La composition de la phase liquide globale et la valeur de la pression sont transférée en arguments d'entrée.
- * La procédure d'initialisation d'un modèle τ classique peut se contenter de suivre les préceptes de Prausnitz *et al.* (1980), qui revient à fixer la fraction molaire du constituant majoritaire de chaque phase à 0,98 — le complément à l'unité étant uniformément réparti entre les autres constituants. Dans le cas d'une méthode τ modifiée, cela n'étant pas suffisant à satisfaire la contrainte d'équilibre chimique, une procédure plus complexe est proposée.

Afin d'initialiser les variables intervenant dans la méthode τ modifiée, on procède à une succession de calculs : flash liquide-vapeur réactif (LVR) permettant, à partir de la valeur de la composition transformée globale transférée par le modèle dynamique, de déterminer la composition molaire satisfaisant l'équilibre chimique ($X \rightarrow x$) ; flash liquide-vapeur (LV) à pression donnée et taux de vaporisation nul ($x \rightarrow T$) ; flash

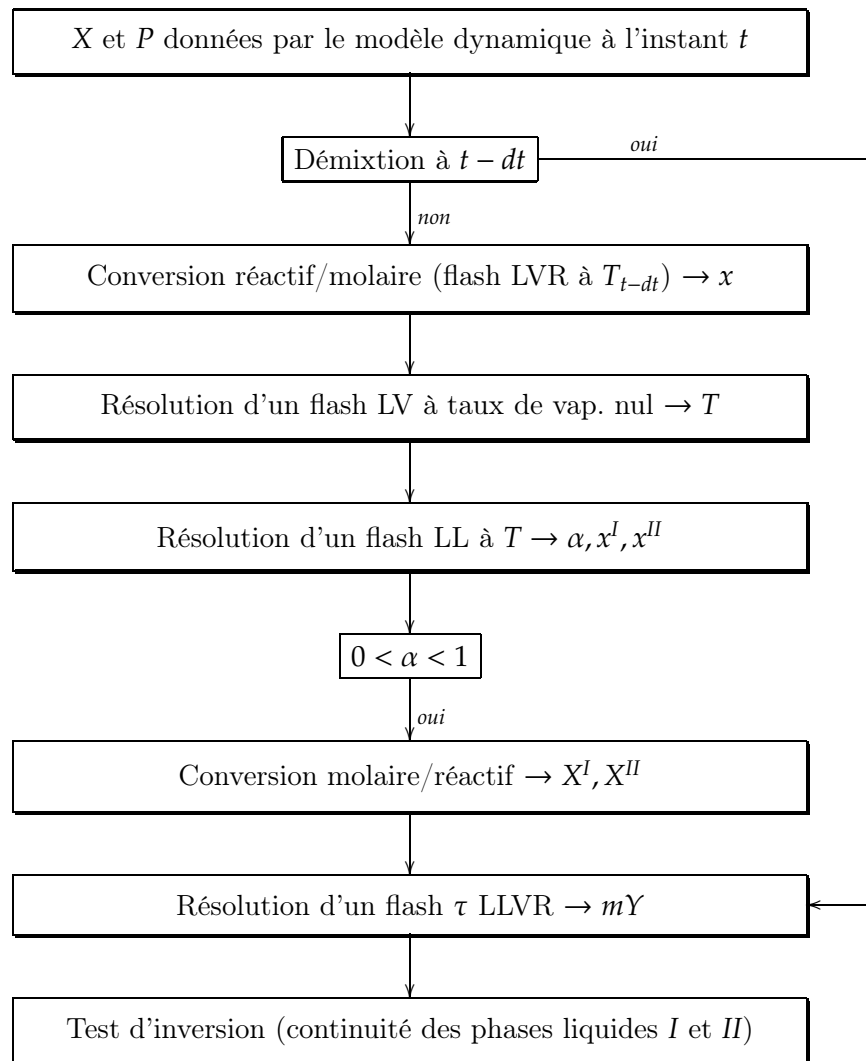


Figure 4.4 Résolution du modèle d'équilibre τ LLVR

liquide-liquide (LL) à la température de bulle (x^I , x^II , α); le cas échéant ($0 < \alpha < 1$), conversion de la composition molaire des deux phases liquides en compositions transformées.

- * Il est important de rappeler que les calculs d'équilibres LLVR considérés entrent dans le cadre d'un calcul de courbes de résidu; ainsi, la stabilité de la phase liquide d'un point à l'autre est le plus souvent identique. Si l'on se trouve dans la zone hétérogène, la procédure d'initialisation générale est donc bypassée afin d'optimiser cette dernière.
- * Si la procédure d'initialisation conduit à une valeur du taux de partage correspondant à la présence de deux phases liquides, le flash liquide-liquide-vapeur réactif (LLVR) reposant sur la méthode τ modifiée est résolu.

Les principaux paramètres de cette méthode sont la tolérance pour la convergence du solveur ILP (1×10^{-5}), le nombre maximal d'itération (50) et la valeur du coefficient de pondération du problème d'optimisation ω (1×10^{-4}).

- * Lorsque la démixtion est détectée à l'issue du flash LLVR, il est nécessaire d'effectuer un ultime test sur la nature des deux phases en présence; la méthode d'optimisation implémentée dans la méthode τ ne garantit en effet nullement de la continuité des phases d'un calcul à l'autre.

Le critère utilisé pour caractériser chacune des deux phases est la masse volumique : une différence importante existe entre la phase organique ($\approx 0,8$) et la phase aqueuse (≈ 1);

- * Lorsque la démixtion n'est pas détectée, les résultats renvoyés au modèle dynamique correspondent à ceux d'un flash LVR.

Ce programme permet donc le calcul et le tracé des courbes de résidu réactif de mélanges à phase liquide homogène et/ou hétérogène. Les équations relatives au bilan matières sont résolues séparément des équations représentatives des équilibres chimiques et entre phases. L'un des points importants de cette stratégie réside dans la qualité de l'initialisation, très importante pour la résolution du problème d'optimisation de la méthode τ modifiée. Enfin, cet outil a été testé avec succès sur les mélanges formés par la synthèse des acétates en C1-C5 (cf. section suivante).

4.3 Exemples de réseaux de courbes de résidu réactif

Les différents exemples présentés dans cette section concernent tous des estérifications, mélanges classés *type I* selon Sørensen et Arlt (1982) (figure 4.5). Les rRCM des figures 4.6 à 4.12 ont été générés sur la base de la modélisation et de la stratégie de résolution présentées dans ce chapitre. Les données nécessaires à leur génération sont compilées annexe G. Les rRCM de ces mélanges quaternaires, siègent d'une seule réaction chimique, sont présentés dans l'espace des compositions transformées et dans l'espace des compositions molaires⁵, sous plusieurs angles différents afin de faire clairement apparaître l'hypersurface réactive, les points singuliers et la zone de démixtion.

Par convention, la place des constituants dans l'espace des compositions transformées est la suivante : eau en bas à gauche, alcool en haut à gauche, ester en haut à droite et acide acétique en bas à droite. De plus, la symbolique utilisée est consistante avec les illustrations présentées dans la section 2.1 :

- * (—) courbe de résidu
- * (—) droite d'équilibre réactif liquide-liquide et/ou enveloppe de démixtion
- * (—) ligne vapeur
- * (—) frontière de distillation
- * (●) nœud stable
- * (○) nœud instable
- * (□) point de selle

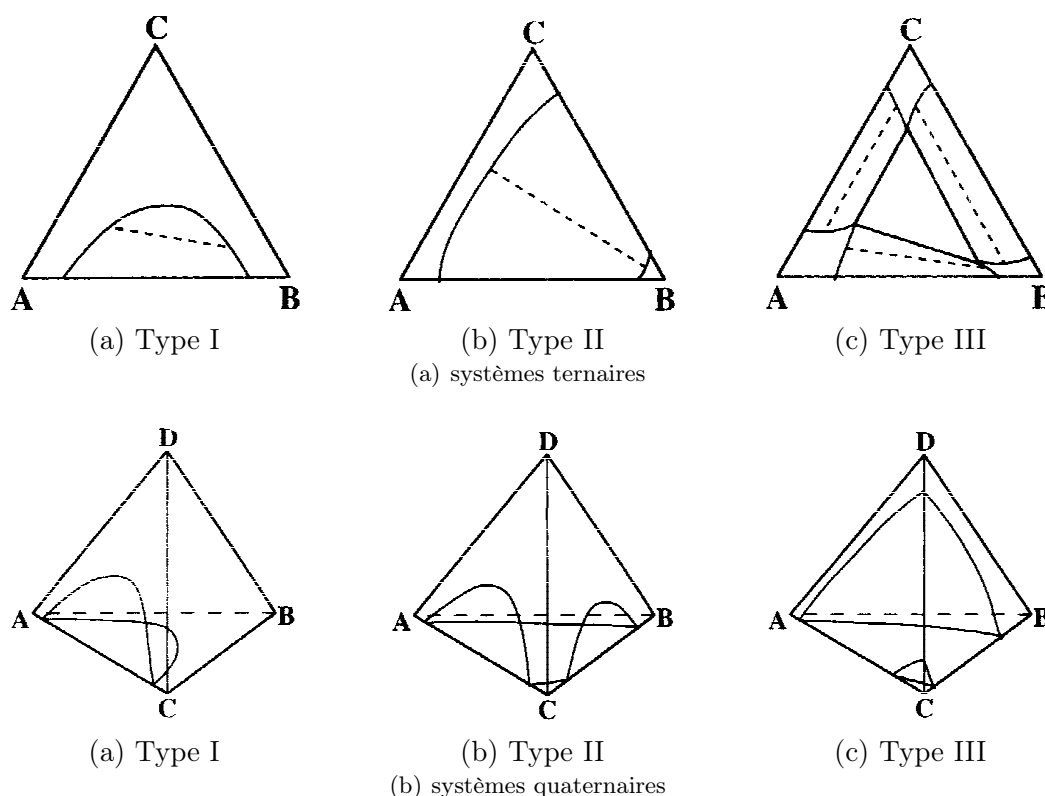


Figure 4.5 Classification des équilibres liquide-liquide (Sørensen et Arlt, 1982)

⁵ sauf MeOAc et isoPrOAc

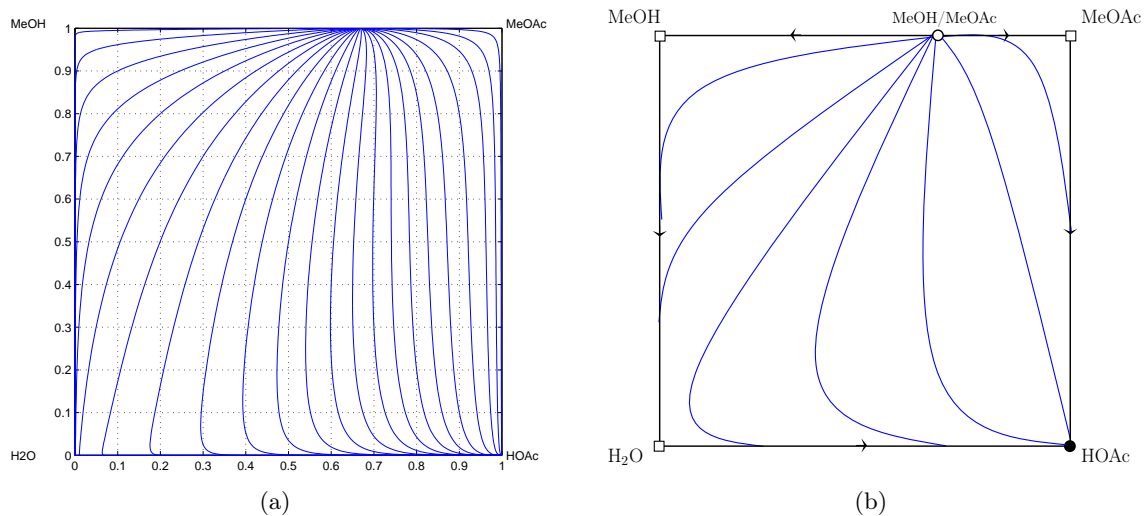


Figure 4.6 Réseaux de courbes de résidu réactif de la synthèse de l'acétate de méthyle avec les données d'équilibre de [Thery \(2002\)](#)

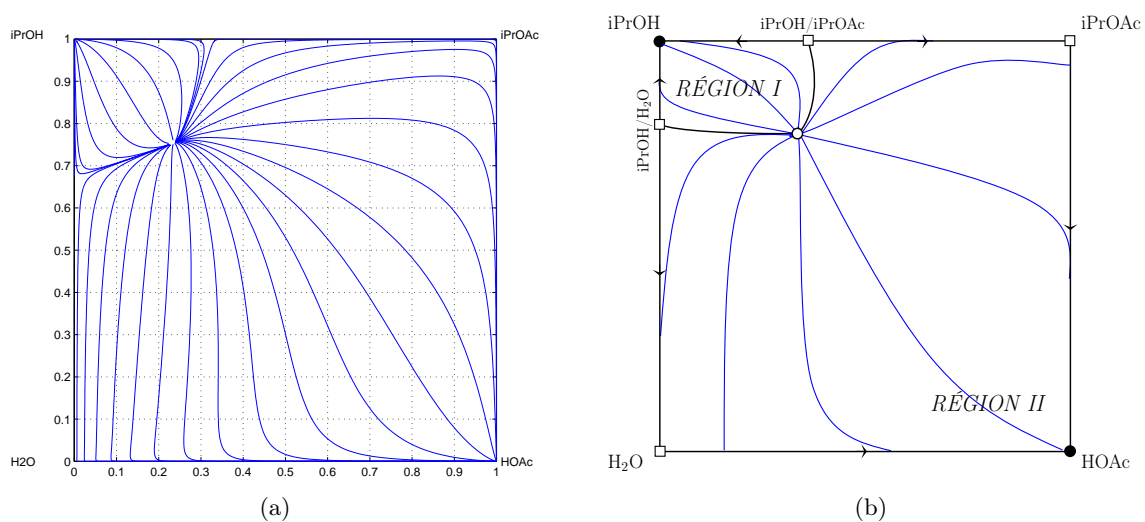


Figure 4.7 Réseaux de courbes de résidu réactif de la synthèse de l'acétate d'isopropyle avec les données d'équilibre de [Venimadhavan et al. \(1999a\)](#)

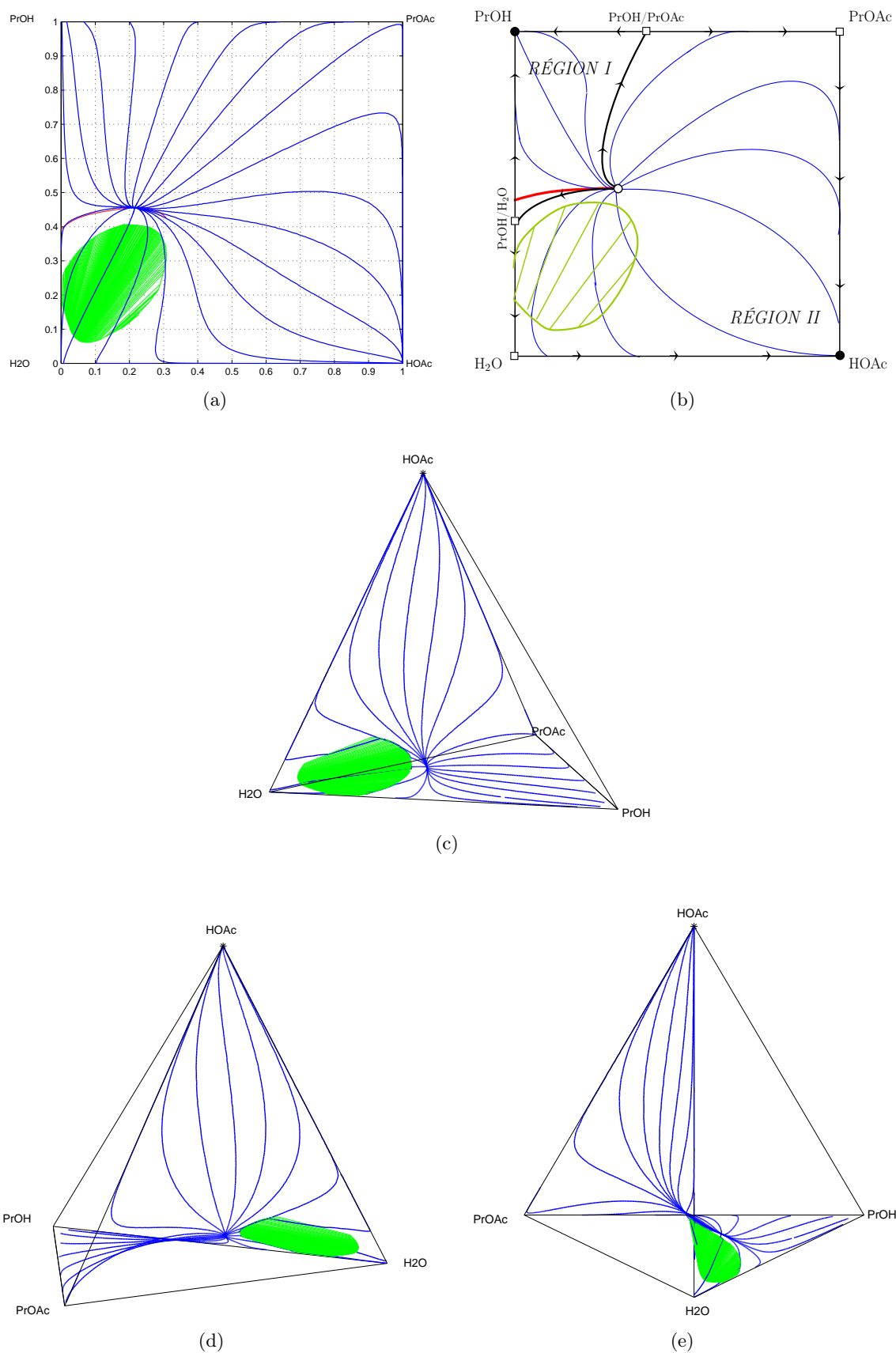


Figure 4.8 Réseaux de courbes de résidu réactif de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle avec les données d'équilibre de Huang *et al.* (2005) ($K_{eq}^a = 20$)

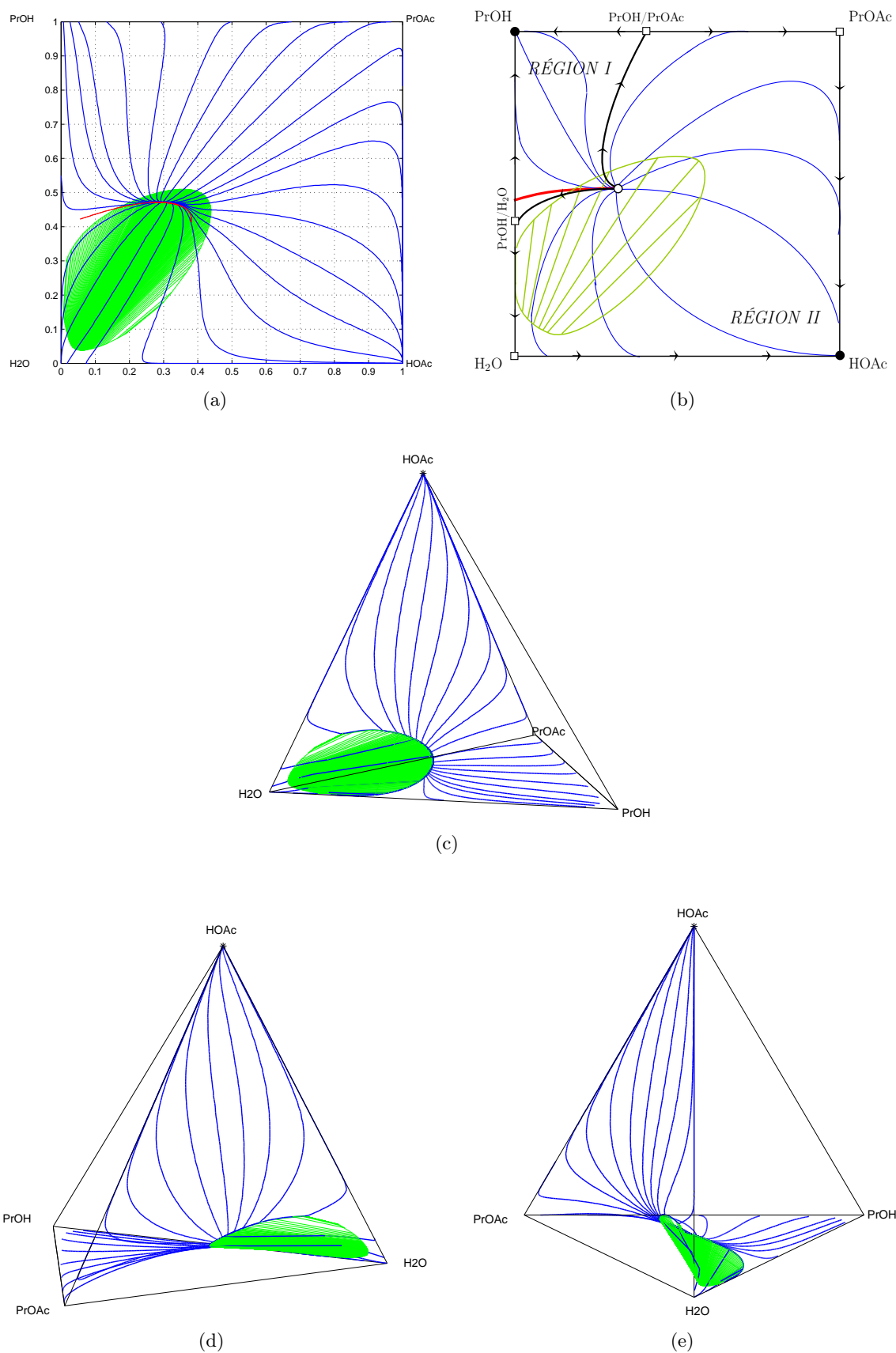


Figure 4.9 Réseaux de courbes de résidu réactif de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle avec les données d'équilibre de [Okasinski et Doherty \(2000\)](#) ($K_{eq}^a = 48,8$)

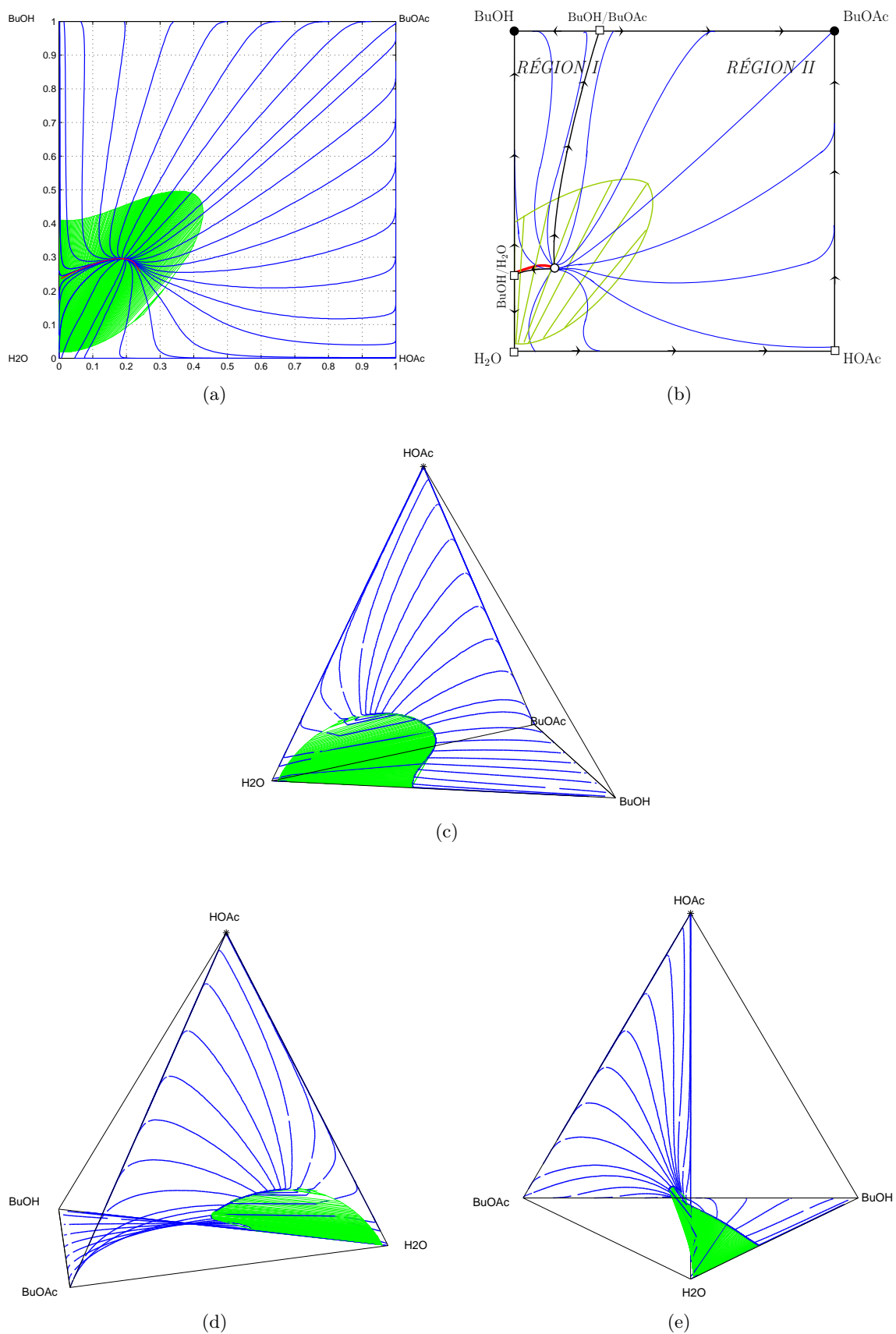


Figure 4.10 Réseaux de courbes de résidu réactif de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle avec les données d'équilibre de [Steinigeweg et Gmehling \(2002\)](#)

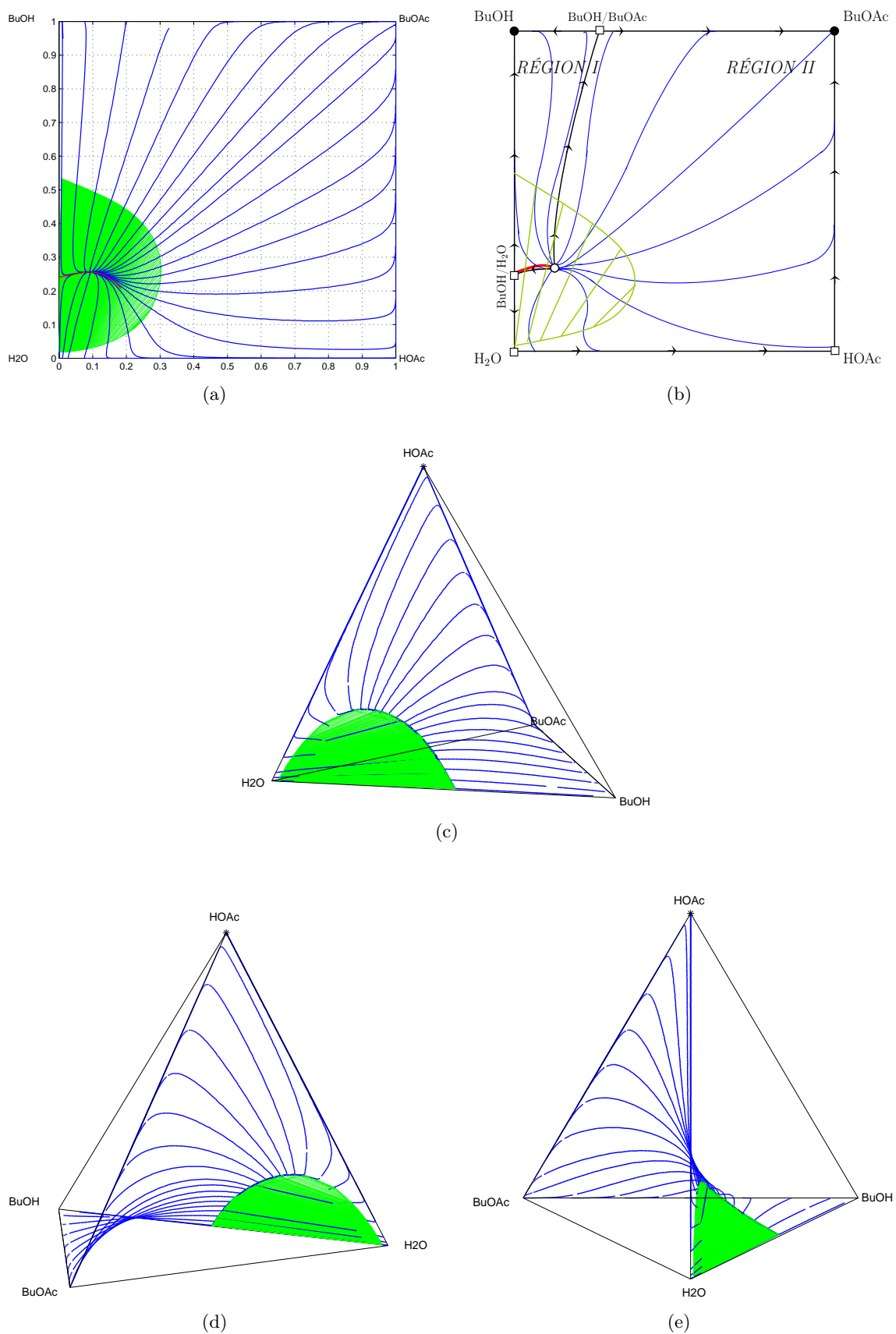


Figure 4.11 Réseaux de courbes de résidu réactif de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle avec les données d'équilibre de [Wazytkiewicz et Ung \(2000\)](#)

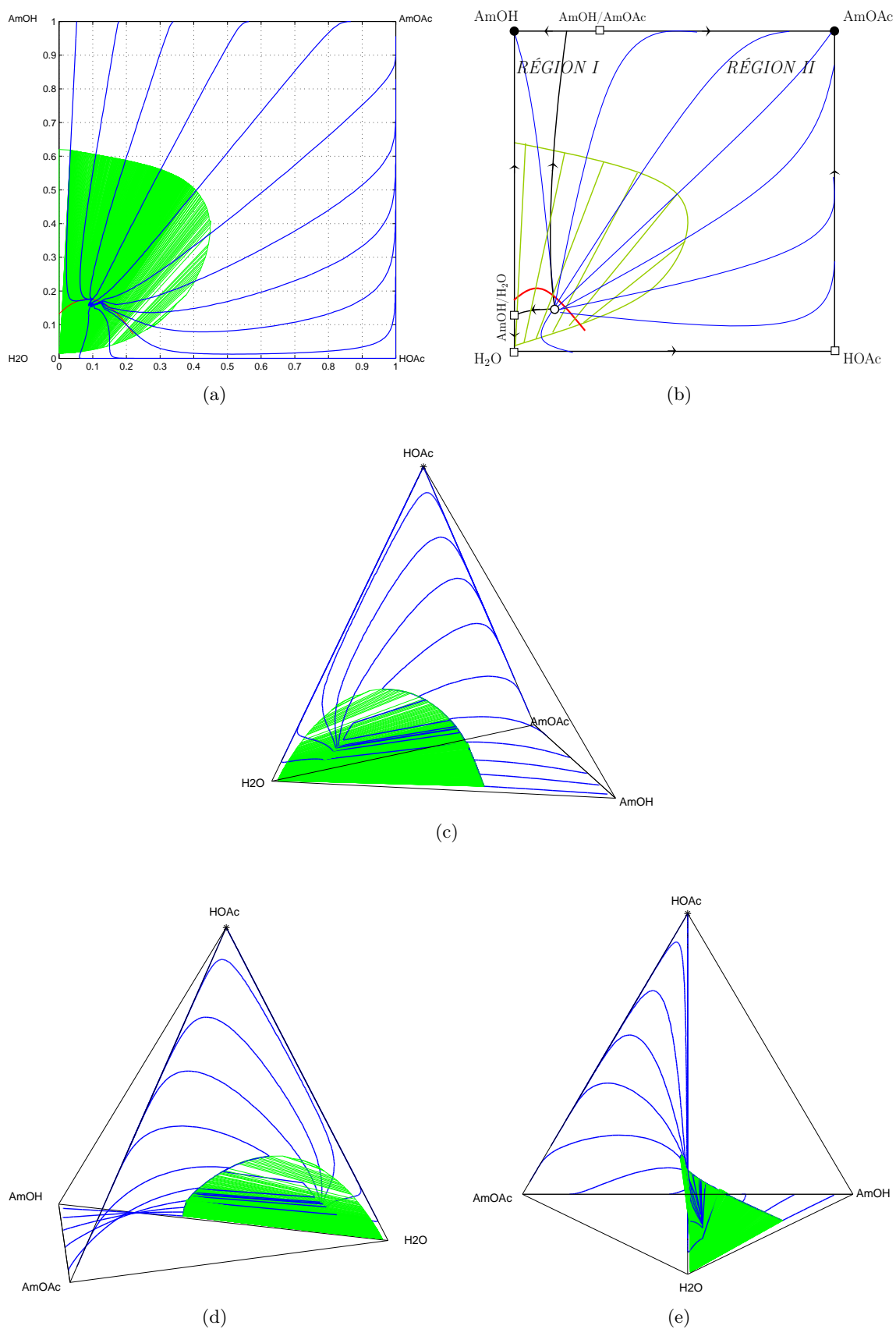


Figure 4.12 Réseaux de courbes de résidu réactif de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-pentyle avec les données d'équilibre de *Chiang et al.* (2002)

4.4 Validation expérimentale des rRCM

La validation expérimentale de rRCM homogènes est proposée par quelques auteurs sur certains des exemples présentés dans cette section (figure 4.13), ce qui nous permet de confirmer les résultats de nos estimations. Si l'on suppose toutefois les équilibres chimiques et entre phases correctement écrits, de telles expérimentations ne constituent qu'une évaluation de la pertinence du modèle thermodynamique, ce qui pourrait être atteint par ébulliométrie.

La prédiction théorique de l'existence d'un azéotrope réactif étant sujette à de nombreuses réserves (Okasinski et Doherty, 2000), une validation expérimentale de ce type mélange demeure cependant intéressante (Song et al., 1997).

Le cas de rRCM hétérogènes est plus intéressant car la détermination ébulliométrique de ces équilibres sont beaucoup plus complexes (Grob et Hasse, 2005, Iwakabe et Kosuge, 2001, Lee et al., 2000a, Saha et al., 2005). À notre connaissance, aucune validation expérimentale de rRCM LLV n'a été proposée dans la littérature.

Huang et al. (2005), dans le cadre d'une étude sur les membranes réactives, ont été amenés à mener des expérimentations sur le rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle. La problématique de ces travaux étant sensiblement différente de celle de la distillation réactive, les courbes de résidus ont été mesurées à température constante de 105°C; à cette température, les auteurs précisent ne pas observer de phénomène de démixtion. Cela est cohérent avec nos propres calculs, comme le montre la figure 4.14(a) représentant la température du mélange en fonction de sa composition : la figure 4.14(b), qui est la projection dans le plan de des niveaux de température de ces Équilibres Chimique et entre Phases (ECP), permet de vérifier que l'ensemble de la zone de démixtion que nous avons calculé et représenté figure 4.13(c) se trouve à une température inférieure à 105°C.

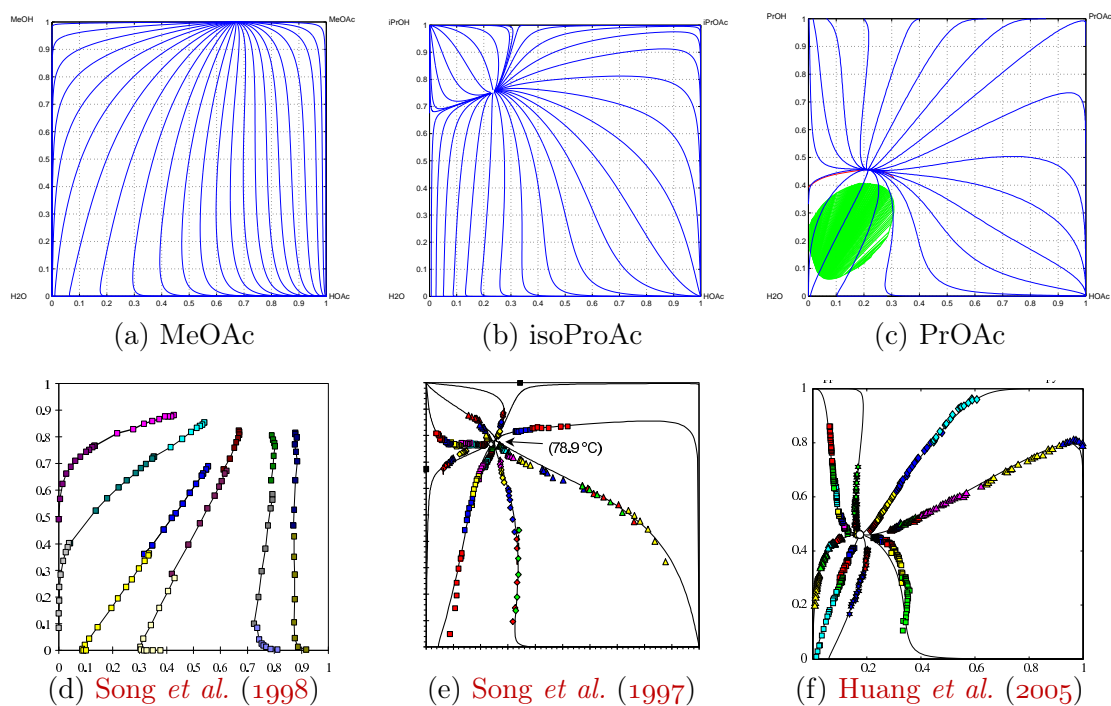


Figure 4.13 Validations expérimentales de quelques rRCM issues de la littérature

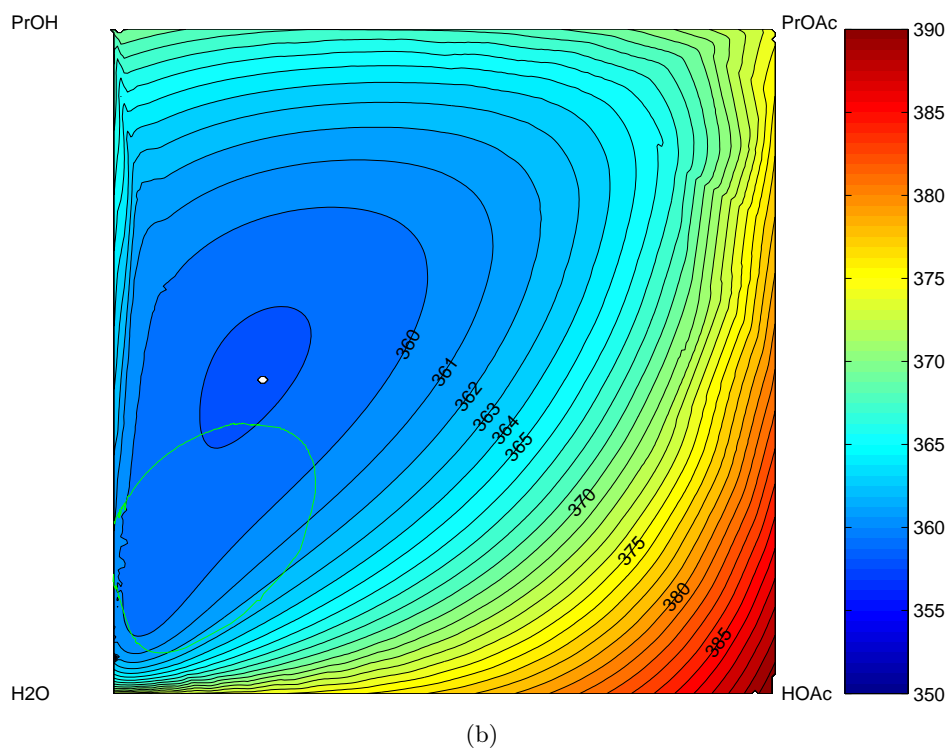
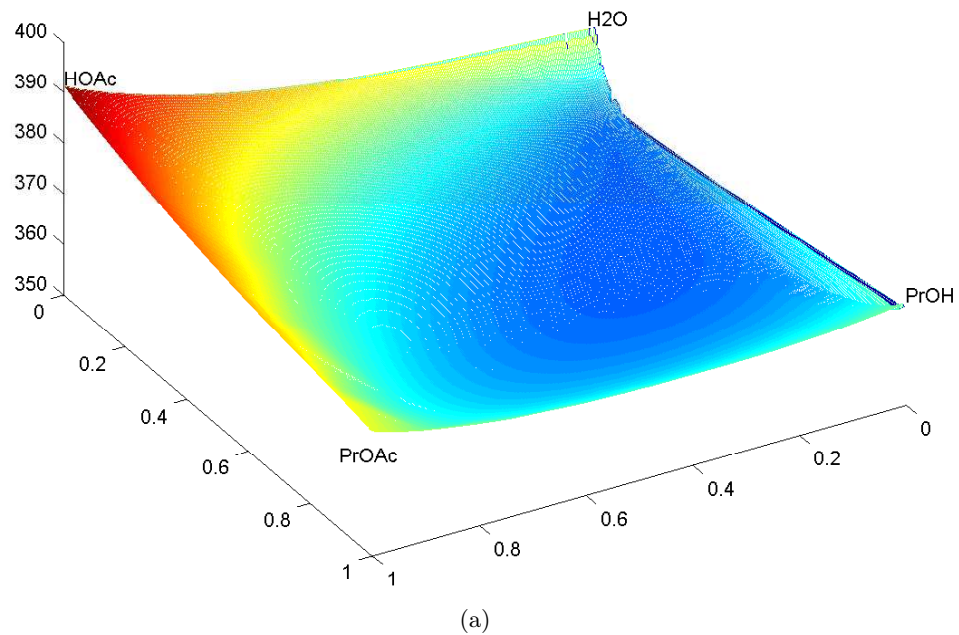


Figure 4.14 Diagramme d'Équilibres Chimique et entre Phases de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle calculé avec les données d'équilibres de [Huang *et al.* \(2005\)](#)

4.5 Caractéristiques des rRCM LLV

Nous avons présenté dans la section 2.1 les caractéristiques des réseaux de courbes de résidu non-réactif LLV : zone de démixtion, ligne vapeur, frontière de distillation... Cette section a pour but, sur la base des exemples présentés précédemment, de dégager les analogies et les dissemblances entre rRCM et RCM.

4.5.1 Frontière de distillation réactive et ligne vapeur

Le rRCM LLV correspondant à la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle présenté figure 4.15 permet d'émettre quelques observations :

- * tout comme dans le cas non-réactif, une frontière de distillation (*cf.* section 2.1.6 page 31) peut être assimilée à une courbe de résidu et ne peut donc, en tant que telle, ni couper ni être coupée par d'autres courbes de résidus ;
- * on vérifie également que, comme dans le cas des courbes de résidu non-réactif, la composition de tous les points représentatifs de la phase vapeur en équilibre avec les phases liquides dans la zone de démixtion se trouve sur une ligne unique : la ligne vapeur.
- * à l'hétéroazéotrope réactif, cette ligne vapeur est tangente avec une frontière de distillation et se trouve sur le côté convexe de cette dernière ; au voisinage de l'azéotrope réactif, dans une colonne opérant à reflux total (en supposant donc l'équilibre thermodynamique sur chaque étage), la trajectoire de la composition de la phase liquide suit la ligne vapeur.

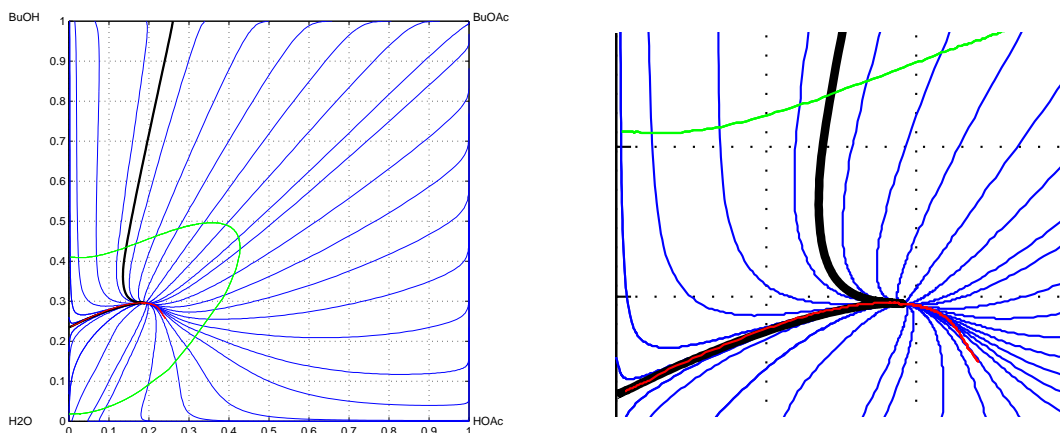


Figure 4.15 Frontières de distillation et ligne vapeur d'un rRCM LLV

La génération d'une frontière de distillation peut être effectuée en utilisant la procédure de **Thery (2002)** : 1. choix de points initiaux uniformément répartis dans l'espace de composition, de manière à ce que l'on soit sûr que chaque domaine de distillation contient au moins un de ces points ; 2. calcul du nœud stable et du nœud instable correspondant à chacun de ces points ; 3. identification de chaque point à l'aide d'une combinaison prenant en compte le nœud stable et le nœud instable (**Thery** propose par exemple $Id = 10i + j$ où i représente le numéro du nœud stable et j le numéro du nœud instable) ; 4. détermination du nombre de régions de distillation sur la base de cette analyse ; 5. la frontière de distillation réactive entre deux domaines possédant un nœud stable ou instable en commun, elle peut être tracée par dichotomie.

4.5.2 Conséquences de la non-prise en compte de la démixtion

La figure 4.16 superpose les courbes de résidu réactif de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle et de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle calculées avec la prise en compte rigoureuse des équilibres chimiques et entre phases (LLV), et avec l'hypothèse phase liquide homogène (LV). L'enveloppe de démixtion délimite la zone d'immiscibilité : au delà, les courbes de résidu réactif LV et LLV sont confondues ; à l'intérieur, les courbes de résidu réactif LV et LLV sont distinctes. Le nœud instable, point de départ de toutes les courbes dans les deux cas de figure, voit sa composition sensiblement changer, entraînant donc le déplacement des frontières de distillation réactives.

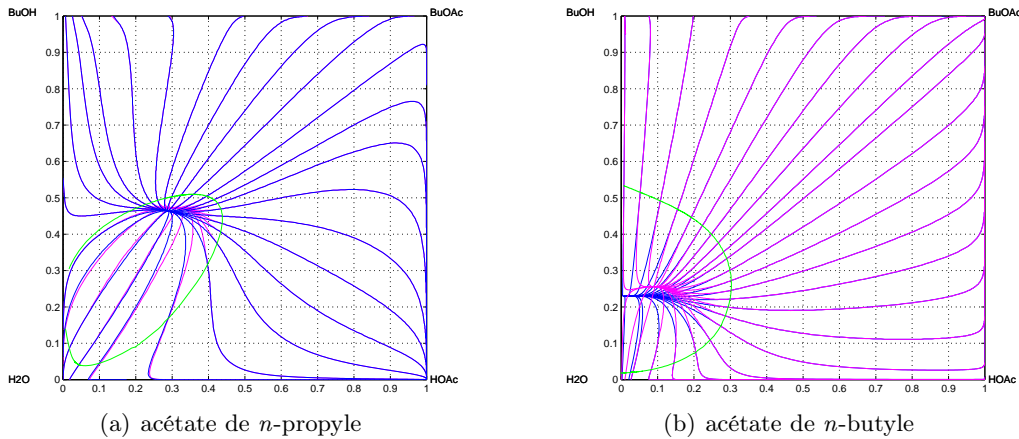


Figure 4.16 Comparaison des courbes de résidus calculées avec un modèle d'équilibre VLE et VLLE réactif (modèle τ) — courbes de résidu VLE (—), courbe de résidu VLLE (—), enveloppe de la zone de démixtion (—)

Les rRCM représentés dans l'espace de compositions transformées ne font toutefois pas apparaître clairement les erreurs de trajectoires des courbes de résidu induites par la considération d'une phase liquide homogène ; le tracé des rRCM dans l'espace de compositions molaires, même en 3 dimensions, permet beaucoup plus facilement de visualiser la différence.

Ainsi, la figure 4.17(a) représente un réseau de courbes de résidu réactifs (équivalent à celui de la figure 4.16(a)) généré en considérant la phase liquide comme étant toujours homogène ; la figure 4.17(c) représente le même réseau de courbes de résidu réactif (même points initiaux d'intégration), généré avec la prise en compte rigoureuse des ECP. Afin de faire ressortir les chemins suivis par les courbes de résidu, la zone de démixtion n'est pas représentée sur la figure 4.17(b).

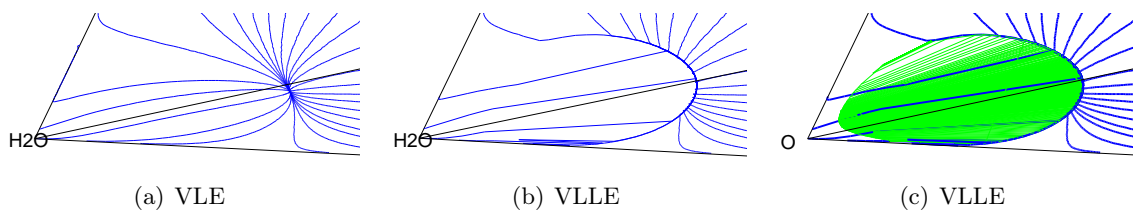


Figure 4.17 Influence des équilibre LLV sur les rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle ($K_{eq}^a = 48$) représentés dans l'espace de composition molaire — courbes de résidu réactif (—), droite d'équilibre réactif liquide-liquide (—)

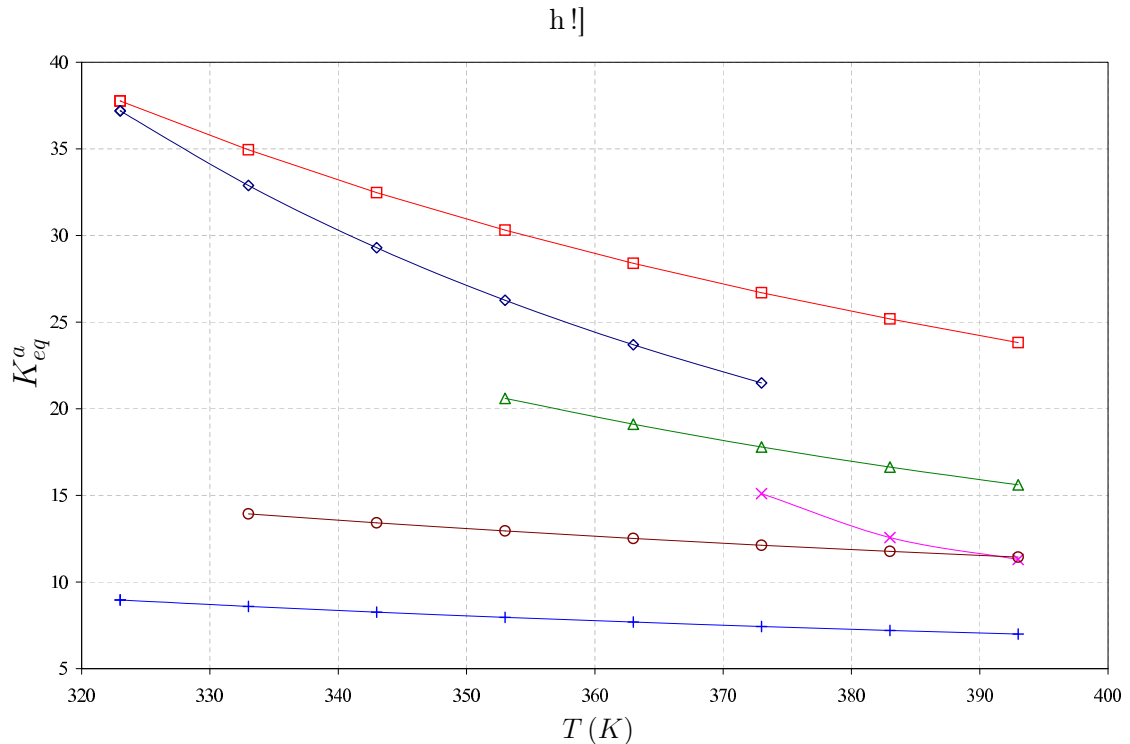


Figure 4.18 Variation des valeurs de la constante d'équilibre chimique pour la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle — Grob et Hasse (2005) (□), Steinigeweg et Gmehling (2002) (◇), Löning *et al.* (2000) (△), Venimadhavan *et al.* (1999b) (×), Gangadwala *et al.* (2003) (o), Wazytkiewicz et Ung (2000) (+)

4.5.3 Influence des données

La figure 4.18 montre la grande diversité des données publiées dans la littérature concernant la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle; les valeurs de K_{eq}^a varient de 7 à 50... Les conséquences sur la forme des rRCM, notamment sur la forme de l'enveloppe de démixtion, est illustrée figure 4.20. Pour cette même réaction, la figure 4.19 illustre les modifications entraînées sur un rRCM par un changement de modèle thermodynamique.

*Ces effets peuvent même entraîner une modification profonde de la nature des points singuliers d'un rRCM, comme le montrent les figures 4.8(a) et 4.9(a) pages 75-76 pour le cas de la synthèse de l'acétate de *n*-propyle; le nœud instable est un azéotrope réactif homogène ($K_{eq}^a = 20$) ou hétérogène ($K_{eq}^a = 48,8$) selon la valeur de la constante d'équilibre chimique.*

La valeur de la constante d'équilibre issue de Okasinski et Doherty (2000) a été calculée par extrapolation à une température de 100°C des données de Bart *et al.* (1996); ne disposant pas d'autres données expérimentales, c'est avec prudence que, sur la base d'une analyse de bifurcation, Okasinski et Doherty ont montré que le système formé lors de la synthèse de l'acétate de *n*-propyle conduisait, pour $K_{eq}^a = 48,8$, à la présence d'un azéotrope réactif hétérogène. Nos travaux expérimentaux exposés chapitre 6, corroborés par ceux de Huang *et al.* (2005), montrent que la constante d'équilibre de la synthèse de l'acétate de *n*-propyle prend la valeur $K_{eq}^a = 20$ et que dans ces conditions, l'azéotrope réactif est homogène.

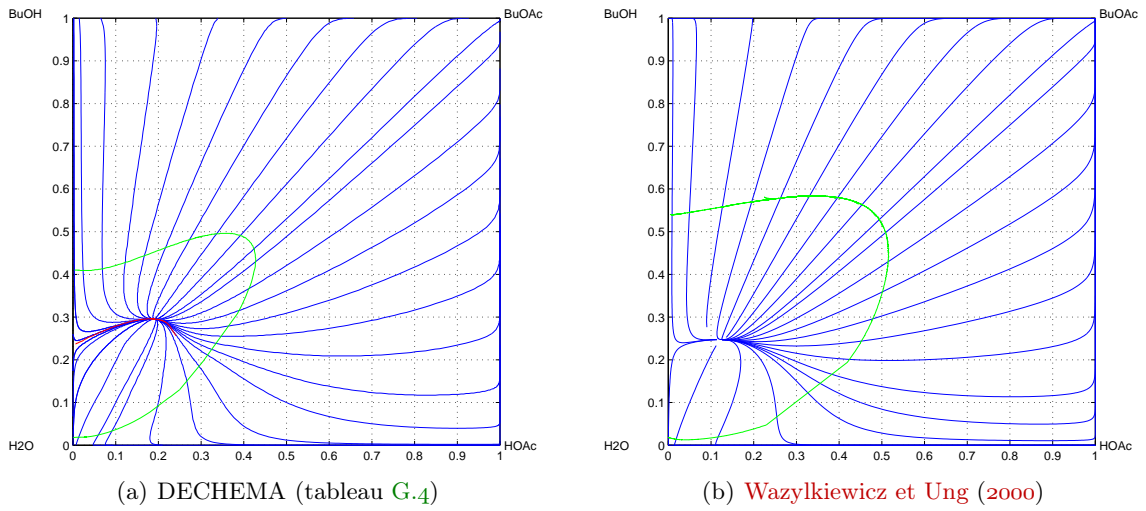


Figure 4.19 Effet du modèle thermodynamique sur les rRCM correspondant à la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle — variation de la valeur de constante d'équilibre issu de (Steinigeweg et Gmehling, 2002) — courbes de résidu (—), enveloppe de démixtion liquide-liquide (—), ligne vapeur (—)

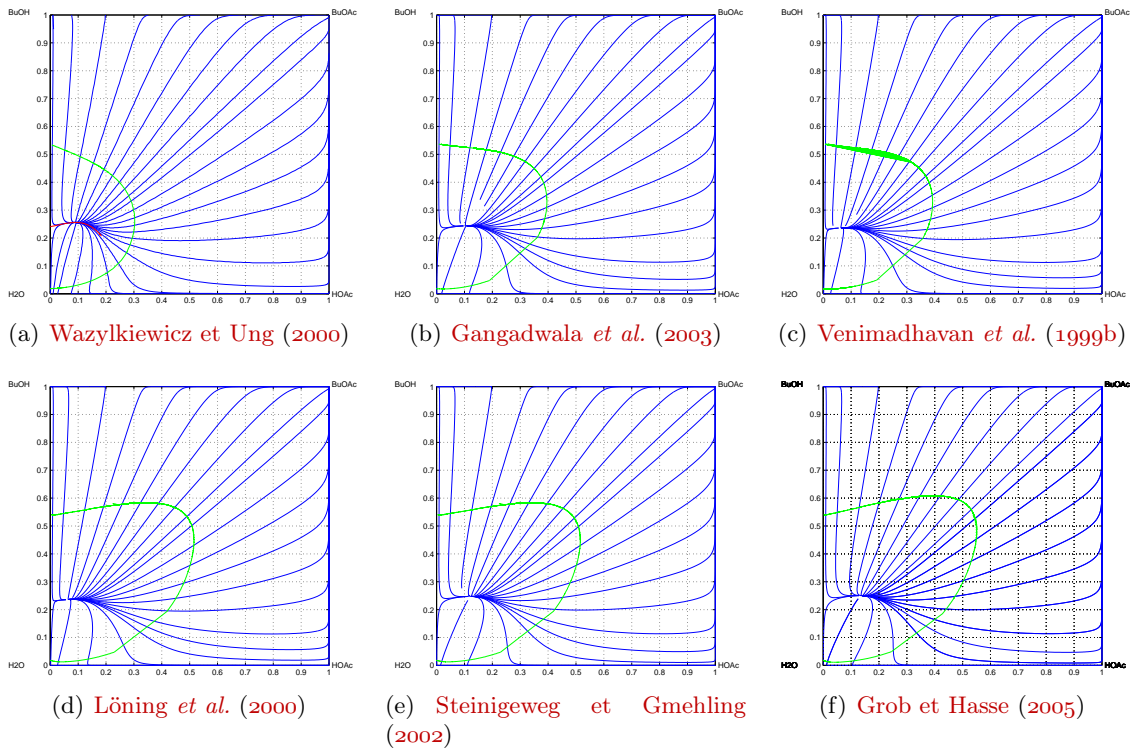


Figure 4.20 Effets de la valeur de la constante d'équilibre chimique sur les rRCM correspondant à la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle — modèle thermodynamique (tableau G.4) issu de la DEHEMA — courbes de résidu (—), enveloppe de démixtion liquide-liquide (—)

4.5.4 Conclusions

La génération de rRCM ne requiert que peu de données sur le mélange étudié : modèle thermodynamique et données d'équilibre chimique. Leur fiabilité et leur consistance est cependant déterminante pour une bonne précision de ces réseaux : la position des points singuliers ainsi que la forme de l'enveloppe de démixtion se trouve fortement affectées, tant par la modification du modèle thermodynamique que par la modification de la valeur de la constante d'équilibre, les deux étant naturellement intrinsèquement liés.

Les exemples traités permettent de montrer que les caractéristiques des réseaux de courbes de résidu — points singuliers, frontières de distillation, ligne vapeur, zone de démixtion — semblent être les mêmes pour les systèmes réactifs représentés dans l'espace de compositions transformées, que pour les systèmes non-réactifs dans l'espace de compositions molaires. L'erreur de trajectoire des courbes de résidus dans la zone d'immiscibilité est cependant faiblement visible lors d'une représentation dans l'espace des compositions transformées, contrairement à l'espace des compositions molaires.

L'exemple de l'acétate de *n*-propyle a de plus permis d'illustrer l'utilisation de notre outil de calcul et de tracé des courbes de résidu réactif en vue de la caractérisation de la stabilité d'un point singulier (en l'occurrence un azéotrope réactif) d'un rRCM du mélange étudié.

PRODUCTION D'ACÉTATE DE *n*-PROPYLE PAR DISTILLATION RÉACTIVE

L'illustration et le développement de nos travaux nécessitent le recours à un mélange dont les propriétés physico-chimiques (propriétés des corps purs), thermodynamiques et cinétiques doivent être caractérisées. Le champ d'application industriel de la distillation réactive étant très vaste, comme l'illustre la forte proportion de brevets présentée par [Malone et Doherty \(2000\)](#), un large choix de réactions demeure envisageable.

Les réactions d'estérification présente indéniablement nombre d'avantages en vue de leur étude théorique et/ou expérimentale ; les études, pratiquement systématiques, sur ces réactions ont ainsi permis l'accumulation d'une grande quantité de connaissance sur les différents aspects d'équilibre, de mécanisme réactionnel et de catalyse. Étonnamment, le cas de l'estérification de l'acide acétique avec le *n*-propanol n'a pas encore été considéré pour la distillation réactive ; ce cas a ainsi retenu toute notre attention pour de multiples raisons :

- * ces produits sont d'usage courant ;
- * réaction équilibrée, donc bien adaptées à une application à la distillation réactive ;
- * des données sur l'équilibre chimique et sur les équilibres entre phases sont disponibles dans la littérature et/ou sont accessibles par des expérimentations ;
- * les propriétés physico-chimiques, telle la température d'ébullition, de ces produits sont raisonnables ;
- * la toxicité des espèces mises en jeu est modérée et compatible avec une utilisation au laboratoire.

La complexité de ses équilibres entre phases présente de plus un challenge qu'il est intéressant de considérer par le biais de la distillation réactive :

- * démixtion entre les binaires PrOH/PrOAc et PrOAc/H₂O ;
- * deux azéotropes binaires à minimum (PrOH/PrOAc et PrOAc/H₂O) ;
- * un hétéroazéotrope ternaire à minimum (PrOH/PrOAc/H₂O) ;
- * un azéotrope réactif quaternaire ;
- * température de bulle des quatre espèces très proche ;

La réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle est ainsi choisie comme illustration et cas d'étude des développements présentés dans les travaux qui suivent.

De plus, nous avons illustré dans le chapitre 2 la nette tendance que voit une partie des travaux menés sur la distillation réactive, à se tourner vers une recherche de systématisation des méthodes de conception (Thery, 2002). Ces dernières ne s'avèrent toutefois que peu ou mal adaptées au cas des mélanges présentant une zone de démixtion.

L'outil de génération de rRCM développé chapitre 4 ne peut, à lui seul, apporter suffisamment d'informations pour mener à bien une telle tâche ; ainsi, s'il est possible de s'appuyer sur les règles énoncées par Bessling *et al.* (1997) (cf. section 2.1.10 page 37) afin d'obtenir quelques renseignements sur le procédé à concevoir, ces informations ne doivent toutefois pas être considérées comme universelles et une étude au cas par cas est souvent requise.

À défaut de méthodologies systématiques, des travaux centrés sur une classe de réaction ou sur un aspect particulier de la distillation réactive ont ainsi vu le jour. La démarche de classification des procédés de synthèse par distillation réactive des acétates en C₁-C₅ de Tang *et al.* (2005) est en ce sens très intéressante : les auteurs relient différents types de configurations à des conditions d'équilibres entre phases microscopiques (ordre des volatilités relatives des constituants). d'un procédé pilote (chapitre 7).

Si le cas de l'acétate de *n*-propyle n'est pas abordé dans cette étude, il semble possible de se baser sur une telle approche afin de développer un procédé de distillation réactive. Toutefois, avant d'aller plus en avant dans cette démarche de conception, il est primordial d'accorder la plus haute importance à la qualité des paramètres des modèles cinétique et thermodynamique ; Huang *et al.* (2005) ont pu montrer, pour le procédé de production d'acétate de *n*-pentyle, qu'une modélisation thermodynamique de mauvaise qualité conduisait à une conception de procédé erronée. Les auteurs pointent ainsi *deux conditions devant impérativement être respectées, auxquelles s'ajoute naturellement la nécessité de correctement prédire l'évolution de la constante d'équilibre chimique et de la loi cinétique de la réaction* :

* la détermination précise des azéotropes, donc de l'ordre de volatilité des corps purs et mélanges azéotropiques, est nécessaire pour générer des rRCM consistants permettant, en outre, d'avoir accès à la localisation exacte des frontières de distillation ;

* l'estimation raisonnable de l'enveloppe de démixtion pour les systèmes LLV, ce qui permet l'utilisation d'un décanteur souvent rencontré pour les estérifications Chiang *et al.* (2002), Gangadwala *et al.* (2003), Hanika *et al.* (1999), Huang et Yu (2003), Steinigeweg et Gmehling (2002).

Une large part est donc consacrée dans cette dernière partie, à l'étude des modélisations thermodynamique et cinétique de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle (chapitres 5 et 6) ; menées à l'aide de données expérimentales — issues de la littérature ou acquises dans le cadre de cette étude — ces étapes préliminaires sont tout autant la base que le garant d'une conception fiable et réaliste. Cette dernière est conduite en utilisant un outil de simulation de procédés continus, préalablement validé par des essais expérimentaux

MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES

Les différents mélanges formés par les constituants du système {acide acétique — *n*-propanol — acétate de *n*-propyle — eau} s'écartent fortement, d'un point de vue thermodynamique, du comportement idéal. Il existe en effet pour ce système :

- * trois azéotropes binaires (dont un hétéroazéotrope),
- * un hétéroazéotrope ternaire,
- * une dimérisation potentielle de l'acide acétique en phase vapeur,
- * la possibilité, selon la composition et la température, que la phase liquide démixte.

Différents modèles thermodynamiques peuvent être utilisés afin d'effectuer les calculs d'équilibre liquide-vapeur et/ou liquide-liquide (Huang *et al.*, 2005, Okasinski et Doherty, 2000, Steinigeweg, 2003) ; afin d'éprouver leurs qualités, il est souhaitable de pouvoir les comparer avec des valeurs expérimentales de référence. La complexité de mise en œuvre d'un dispositif expérimental permettant la collecte des données nécessaires à de telles études rend ces toutefois ces dernières difficiles à mener (Grob et Hasse, 2005, Lee et Kuo, 1996) ; aussi avons nous préféré utiliser les résultats disponibles dans la DECHEMA (Gmehling *et al.*, 1982, Sørensen et Arlt, 1982) afin de procéder à la critique de nos calculs théoriques.

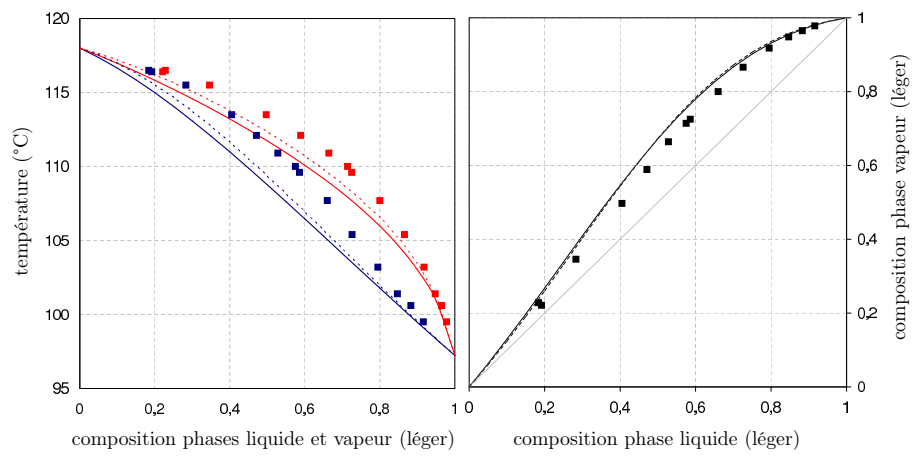
Les sections 5.1 et 5.2 résument les résultats obtenus pour chacun de ces modèles et permettent de retenir les plus adaptés pour la représentation des différents équilibres.

5.1 Équilibres liquide-vapeur

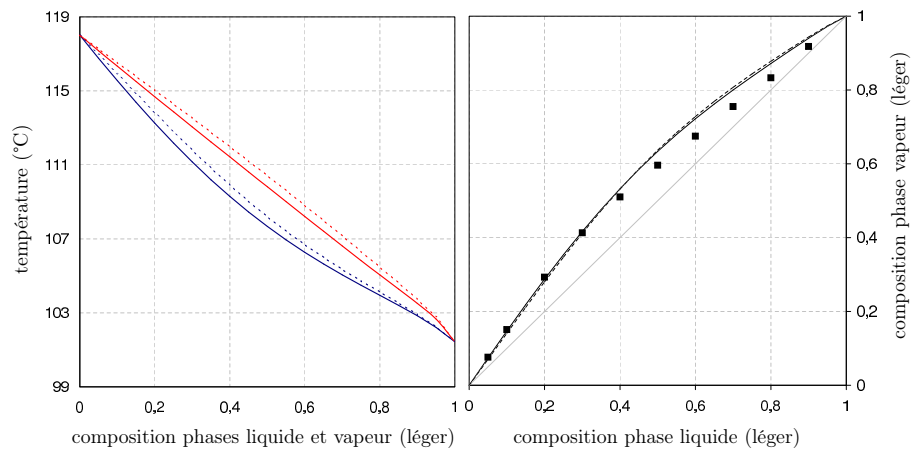
La figure 5.1 représente les isobares de bulle et de rosée ainsi que les diagrammes d'équilibre des six binaires constituant le système étudié ; les calculs effectués à l'aide des paramètres d'interactions binaires du modèle thermodynamique NRTL (*cf.* tableau 5.1(a)) publiés par Huang *et al.* (2005) et Okasinski et Doherty (2000) sont comparés avec des données expérimentales de la DECHEMA (Gmehling *et al.*, 1982) et des données azéotropiques (Gmehling *et al.*, 1994). Seul le binaire HOAc/PrOAc pose une difficulté car on ne dispose pas de données de température de bulle et de rosée.

On constate sur la figure 5.1 que l'estimation de la composition des phases en équilibre est satisfaisante pour la plupart des binaires (diagrammes d'équilibres sur la droite) ; dans la plupart des cas, les deux jeux de paramètres estiment semblablement ces compositions, avec parfois un léger avantage pour l'un des deux : ainsi les paramètres de Huang *et al.* estiment mieux les compositions des phases en équilibre pour les binaires PrOH/H₂O et PrOAc/H₂O (figures 5.1(e) et 5.1(f)) alors que ceux de Okasinski et Doherty s'avèrent meilleurs pour le binaire PrOH/PrOAc (figure 5.1(d)).

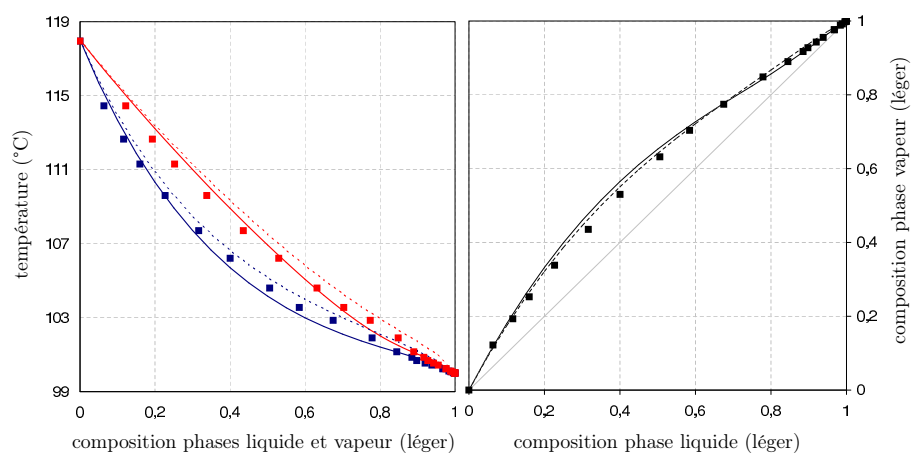
Les températures de bulle et de rosée calculées à pression atmosphérique offrent quant à elles des écarts sensiblement plus importants avec les données expérimentales servant

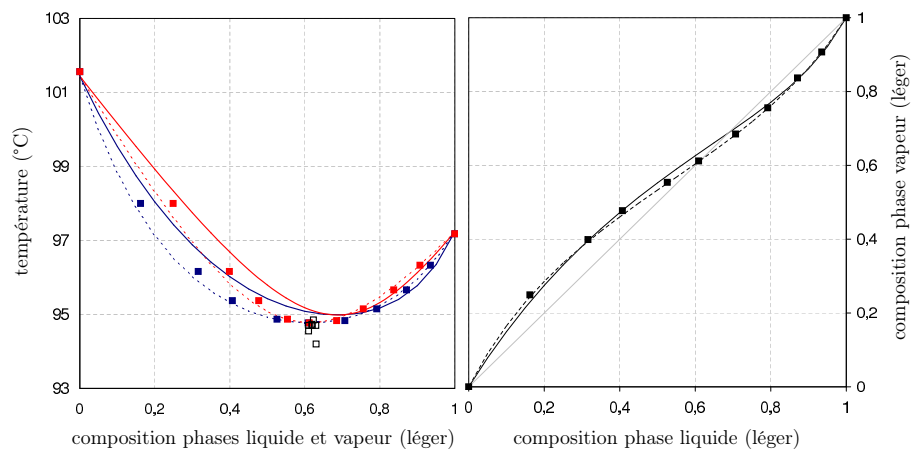


(a) HOAc/PrOH



(b) HOAc/PrOAc

(c) HOAc/H₂O



(d) PrOH/PrOAc

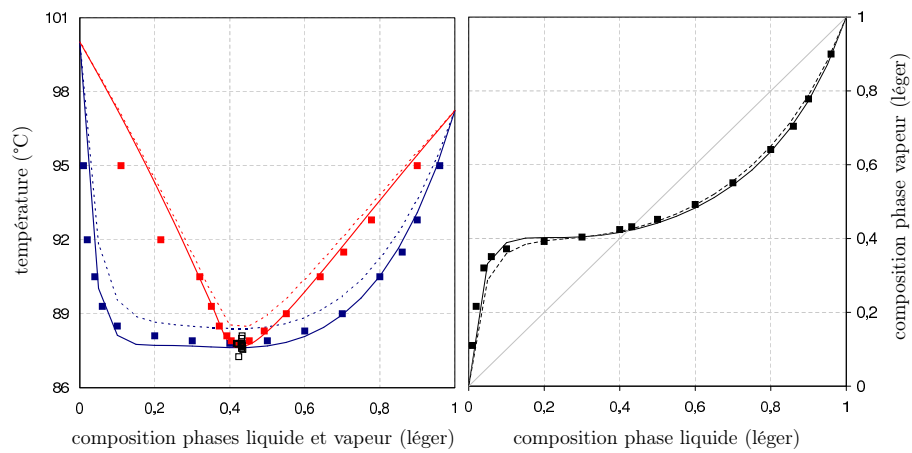
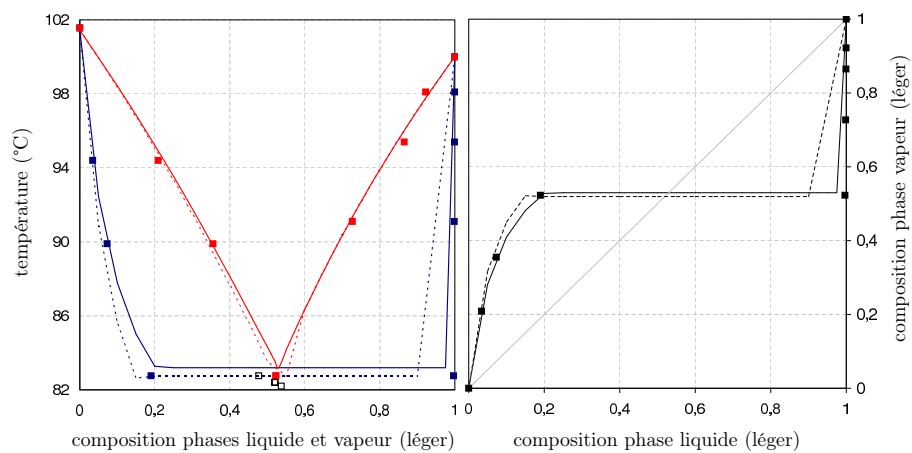
(e) PrOH/H₂O(f) PrOAc/H₂O

Figure 5.1 Isobares de bulle et de rosée et diagrammes d'équilibre des six mélanges binaires formant le système {acide acétique — *n*-propanol — acétate de *n*-propyle — eau} à la pression atmosphérique. Comparaison des modèles NRTL de Huang *et al.* (—) et Okasinski *et Doherty* (- - -) avec des données expérimentales d'équilibres publiées dans la littérature par Gmehling *et al.* (1982) (■) et Gmehling *et al.* (1994) (□)

Tableau 5.1 (a) Paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL^a pour le système {acide acétique — *n*-propanol — acétate de *n*-propyle — eau} publiés par [Huang *et al.* \(2005\)](#) et [Okasinski et Doherty \(2000\)](#) — (b) Erreurs relatives et absolues commises par les deux modèles sur la composition des phases en équilibre et sur les températures de bulle et de rosée^b

(a) Paramètres d'interactions binaires (cal.mol⁻¹)

<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}^o	a_{ji}^o	α^o	a_{ij}^o	a_{ji}^o	α^o
		Huang <i>et al.</i>			Okasinski et Doherty		
HOAc	PrOH	-147,43	104,11	0,3007	-327,52	256,90	0,3044
HOAc	PrOAc	-410,39	1050,56	0,2970	-484,89	1126,48	0,3000
HOAc	H ₂ O	-342,20	1175,72	0,2952	-219,72	842,61	0,2997
PrOH	PrOAc	1055,36	-433,14	0,3011	369,06	79,43	0,3006
PrOH	H ₂ O	152,51	1866,34	0,3747	-80,44	1850,20	0,3000
PrOAc	H ₂ O	720,18	3497,77	0,2942	667,45	3280,60	0,2564

(b) Incertitudes sur les compositions et les températures

système	Δx		Δy		$\Delta\theta_{bulle}$		$\Delta\theta_{rosée}$	
	(-)	(%)	(-)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Huang <i>et al.</i>								
HOAc/PrOH	<i>8,7</i> ×10 ⁻²	<i>21,8</i>	<i>7,0</i> ×10 ⁻²	<i>20,0</i>	<i>2,1</i>	<i>2,0</i>	<i>0,6</i>	<i>0,6</i>
HOAc/PrOAc	2,7×10 ⁻²	7,7	2,9×10 ⁻²	11,3	<i>pas de mesure de température</i>			
HOAc/H ₂ O	8,2×10 ⁻³	8,9	8,4×10 ⁻³	7,7	0,2	0,2	0,2	0,2
PrOH/PrOAc	<i>1,1</i> ×10 ⁻²	<i>2,6</i>	<i>8,7</i> ×10 ⁻³	<i>2,0</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>
PrOH/H ₂ O	2,3×10 ⁻²	12,2	9,3×10 ⁻²	3,7	0,5	0,6	0,5	0,5
PrOAc/H ₂ O	9,7×10 ⁻⁴	4,8	6,1×10 ⁻³	3,8	0,3	0,3	0,4	0,4
Okasinski et Doherty								
HOAc/PrOH	6,5×10 ⁻²	16,4	4,5×10 ⁻²	11,8	2,1	2,0	0,9	0,8
HOAc/PrOAc	<i>3,1</i> ×10 ⁻²	<i>12,4</i>	<i>2,7</i> ×10 ⁻²	<i>11,4</i>	<i>pas de mesure de température</i>			
HOAc/H ₂ O	8,8×10 ⁻³	20,7	7,7×10 ⁻³	14,9	0,4	0,3	0,5	0,5
PrOH/PrOAc	3,9×10 ⁻³	1,1	3,3×10 ⁻³	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1
PrOH/H ₂ O	<i>1,4</i> ×10 ⁻²	<i>19,1</i>	<i>1,7</i> ×10 ⁻²	<i>6,3</i>	<i>1,3</i>	<i>1,4</i>	<i>0,8</i>	<i>0,9</i>
PrOAc/H ₂ O	<i>2,9</i> ×10 ⁻³	<i>21,8</i>	<i>3,2</i> ×10 ⁻³	<i>13,9</i>	<i>1,3</i>	<i>1,5</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>

^a les valeurs en italique, entraînant les erreurs maximales (*cf.* tableau 5.1(b)), ne sont pas retenues pour la suite de l'étude

^b pour les calculs d'erreurs, des données expérimentales issues de la DECHEMA ([Gmehling *et al.*, 1982](#)) ont été prises comme référence; les températures de bulle et compositions vapeurs ont été calculées par résolution d'un flash à pression et taux de vaporisation (nul) donnés alors que les températures de rosée et compositions liquides l'ont été par un flash à pression et taux de vaporisation (total) donnés

de référence. Les estimations issues d'au moins l'un des deux modèles sont excellentes pour la plupart des mélanges — Huang *et al.* représentent mieux les binaires HOAc/H₂O, PrOH/H₂O et PrOAc/H₂O (figures 5.1(c), 5.1(e) et 5.1(f)) alors que les valeurs de Okasinski et Doherty sont plus adaptées pour PrOH/PrOAc (figure 5.1(d)) — sauf pour HOAc/PrOH, seul binaire à ne pas être correctement représenté (décalage de 2 à 3°C).

Le tableau 5.1(b) regroupe les écarts moyens relatifs et absolus pour chaque binaire modélisé par chacun des deux modèles. Sur la base de ce travail, pour chaque binaire, les paramètres conduisant à la meilleure estimation sont retenus pour la suite de l'étude ; les erreurs relatives aux paramètres d'interactions binaires sélectionnés sont finalement regroupées dans le tableau 5.2 ci-après.

Tableau 5.2 Erreurs sur les calculs d'équilibres liquide-vapeur

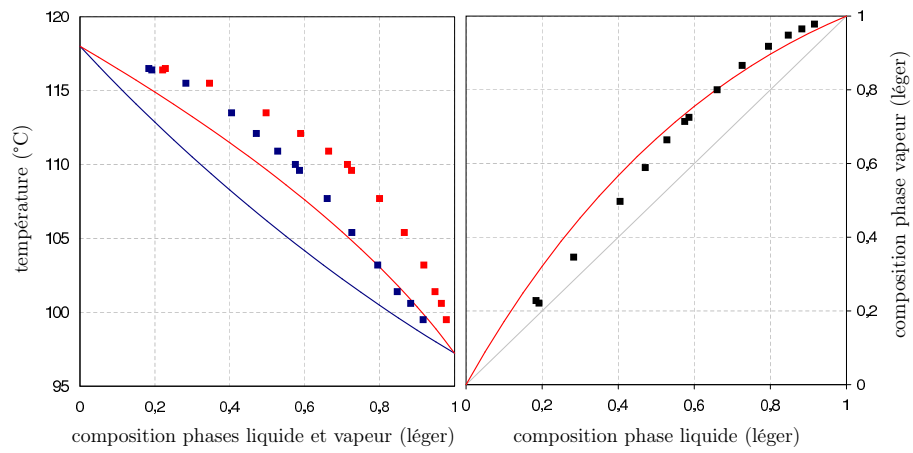
Δx		Δy		$\Delta\theta_{bulle}$		$\Delta\theta_{rosée}$	
(-)	(%)	(-)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
2,1×10 ⁻²	8,5	3,1×10 ⁻²	6,5	0,6	0,6	0,4	0,4

Remarques :

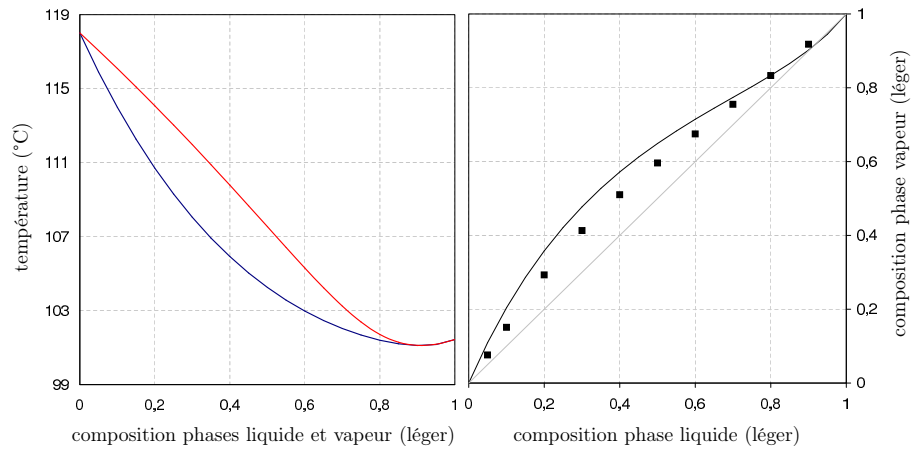
- * la dimérisation potentielle de l'acide carboxylique rend indispensable l'utilisation d'une équation d'état spécifique pour la phase vapeur (Marek et Standard, 1954). Les logiciels de la société ProSim utilisés dans cette étude (ProPhy Plus[®] et Simulis[®] pour les calculs d'équilibres entre phases, ProSim Plus[®] pour les simulations de procédés continus) incluent cette possibilité au travers du choix « association (polymérisation) » dans le champ « équation d'état phase gaz » de l'interface de saisie du modèle thermodynamique. Son omission conduit effectivement à une prédiction erronée — en comparaison de la figure 5.1 — des équilibres liquide-vapeur, comme l'illustre la figure 5.2 relative aux trois binaires concernés ;
- * l'utilisation d'un modèle prédictif UNIFAC a également été envisagée ; la mauvaise prise en compte de l'acide acétique en phase vapeur a conduit à son rejet ;
- * Steinigeweg (2003) propose un troisième modèle, basé sur les équations UNIQUAC, prenant en compte l'influence de la température à l'aide de six paramètres pour chaque binaire (eq 5.1). Ces équations n'étant pas implémentées dans nos outils de calculs thermodynamiques, leur utilisation n'est techniquement pas possible.

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}(T)}{T}\right) \quad \text{avec} \quad \Delta u_{ij}(T) = a_{ij} + b_{ij} \cdot T + c_{ij} \cdot T^2 \quad (5.1)$$

i	j	a_{ij} (K)	b_{ij}	c_{ij} (K ⁻¹)	a_{ji} (K)	b_{ji}	c_{ji} (K ⁻¹)
HOAc	PrOH	835,388	0,0	0,0	-366,888	0,0	0,0
HOAc	PrOAc	-62,924	-0,3246	0,0	168,032	0,5981	0,0
HOAc	H2O	422,380	-0,0510	-2,40×10 ⁻⁴	-98,120	-0,2936	-7,67×10 ⁻⁵
PrOH	PrOAc	-41,290	0,0435	0,0	363,516	-0,6773	0,0
PrOH	H2O	-5,098	1,6965	-4,72×10 ⁻³	-310,911	0,7709	2,22×10 ⁻³
PrAc	H2O	-50,461	2,9013	-3,94×10 ⁻³	-22,970	0,3253	7,99×10 ⁻⁵



(a) HOAc/PrOH



(b) HOAc/PrOAc

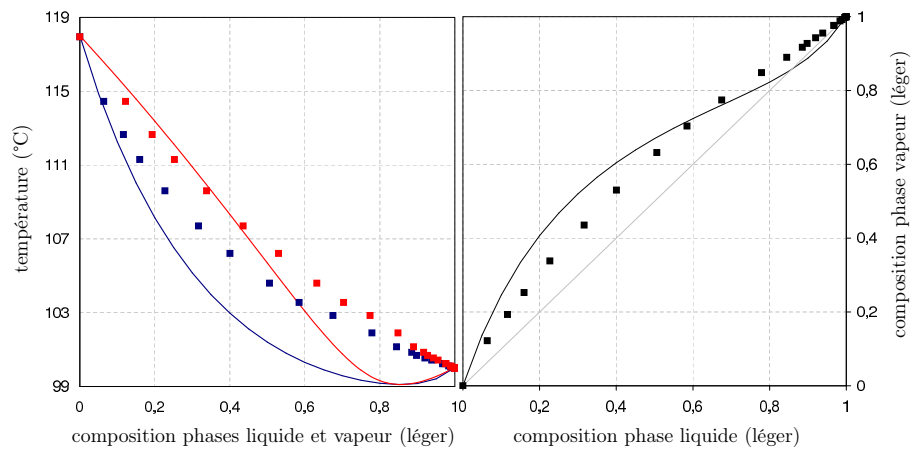
(c) HOAc/H₂O

Figure 5.2 Illustration de prédictions d'équilibres liquide-vapeur erronées — en comparaison de la figure 5.1 — dues à la non prise en compte du phénomène de dimérisation de l'acide acétique en phase vapeur (coefficients d'activité en phase liquide calculés à l'aide des paramètres du modèle NRTL retenus tableau 5.1(a))

5.2 Équilibres liquide-liquide

Deux mélanges ternaires constituant le système {acide acétique — *n*-propanol — acétate de *n*-propyle — H₂O} sont susceptibles de démixter. La figure 5.3(a) représente ces équilibres liquide-liquide sur l'ensemble de l'espace de composition, calculés à l'aide des paramètres du modèle NRTL retenus pour le calcul des équilibres liquide-vapeur (tableau 5.1(a) page 92); les données expérimentales d'équilibre issues de la DECHEMA et de Xiao *et al.* (2006) pour le ternaire HOAc/PrOAc/H₂O ou de Çehreli *et al.* (2006) pour le ternaire PrOH/PrOAc/H₂O, permettent l'évaluation de ces estimations.

L'utilisation d'un nouveau modèle thermodynamique spécifiquement dédié aux équilibres des phases liquides permet de parfaitement représenter ces équilibres (figure 5.3(a)). Les paramètres utilisés, présentés tableau 5.3, sont pour une part issus de régressions proposées par la DECHEMA, et d'autre part de régressions additionnelles menées à l'aide du logiciel CHEMCAD sur la base des données expérimentales disponibles.

Tableau 5.3 Paramètres d'interactions du modèle NRTL (cal.mol^{-1}) modélisant les équilibres liquide-liquide des mélanges ternaires HOAc/PrOAc/H₂O et PrOH/PrOAc/H₂O

i	j	a_{ij}^o	a_{ji}^o	α
HOAc	PrOAc	-1971,48	1483,88	0,2
HOAc	H ₂ O	1971,00	-993,16	0,2
PrOH	PrOAc	-86,17	467,23	0,2
PrOH	H ₂ O	-1102,18	2949,20	0,2
PrOAc	H ₂ O	602,82	3023,92	0,2

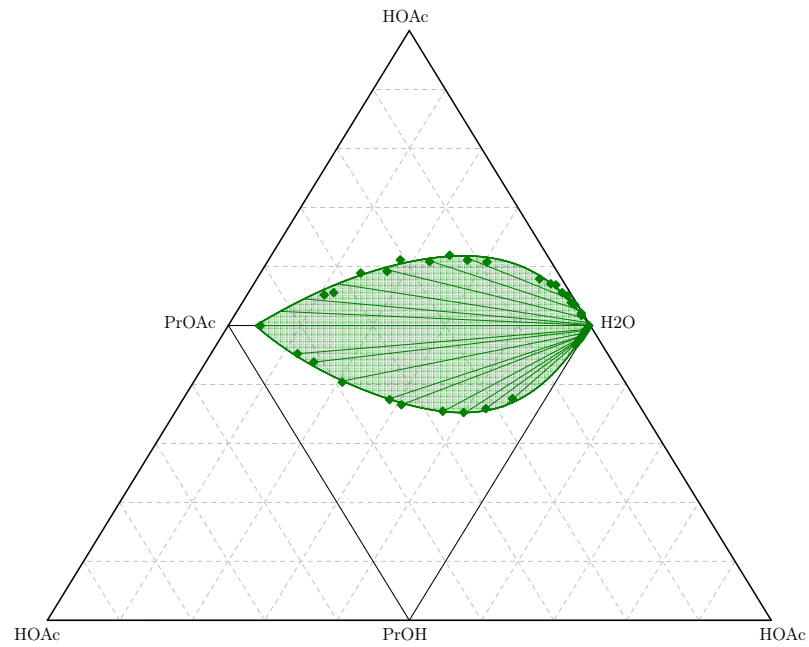
Il est intéressant de noter que l'utilisation du modèle liquide-vapeur permet une prédiction convenable des équilibres liquide-liquide, même s'il apparaît que leur qualité diffère grandement selon le ternaire considéré (figure 5.3(b)) : alors que pour le premier (HOAc/PrOAc/H₂O) l'erreur absolue moyenne est de l'ordre de 1% sur les deux phases, elle monte à près de 8% sur la phase organique du ternaire PrOH/PrOAc/H₂O (25% au maximum). Afin de vérifier la capacité du modèle LV à prédire les équilibres liquide-liquide, nous avons procédé à la préparation de différents mélanges quaternaires et à leur analyse : le modèle s'avère capable dans tous les cas de prédire correctement l'apparition éventuelle d'une deuxième phase liquide, et estime les compositions molaires des deux phases avec une erreur relative moyenne de 6% ce qui est du même ordre de grandeur que pour les équilibres liquide-vapeur¹. On retrouve la faiblesse du modèle, c'est-à-dire une erreur plus importante, lorsqu'il n'y pas d'acide acétique présent dans le système. On peut donc utiliser ce modèle pour le calcul, dans le cadre des rRCM par exemple, des différents équilibres entre phases des mélanges quaternaires non-réactifs.

Remarques :

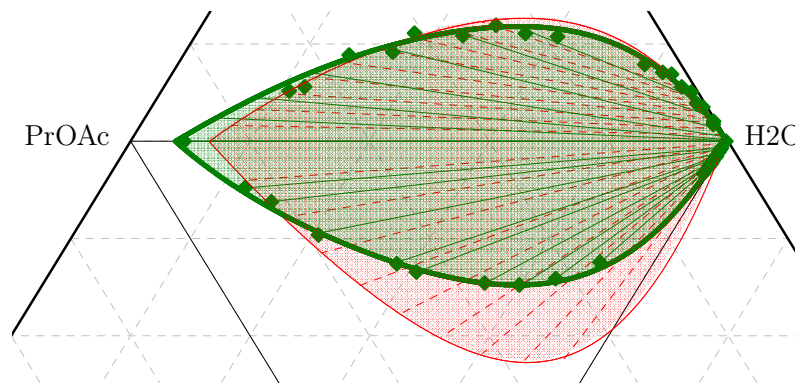
* on peut remarquer sur la figure 5.3(b) que le modèle semble prédire une démixtion, inexistante en réalité, pour le ternaire HOAc/PrOH/H₂O. La faible taille de l'espace d'immiscibilité devrait toutefois fortement limiter les conséquences de cette erreur ;

* sur ce même ternaire, pour une partie importante de l'espace, la composition estimée des deux phases est relativement proche entre les modèles NRTL LL et NRTL LV.

¹ cela s'explique très certainement par l'existence dans ce système d'hétéroazéotropes dus à la présence d'eau ; les données expérimentales utilisées afin de bâtir le modèle NRTL LV contiennent donc un certain nombre de données d'équilibre liquide-liquide



(a) NRTL LL (tableau 5.3)



(b) Comparaison entre NRTL LL et NRTL LV (tableau 5.1(a))

Figure 5.3 Équilibres liquide-liquide des quatre mélanges ternaires du système {acide acétique — *n*-propanol — acétate de *n*-propyle — eau}. Comparaison des estimations effectuées à l'aide des modèle NRTL LL (—) et NRTL LV (—) avec des données publiées dans la littérature par Sørensen et Arlt (1982), Çehreli *et al.* (2006) et Xiao *et al.* (2006) (◆)

ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET CINÉTIQUE DE RÉACTION

Ce chapitre est dédié à la présentation des travaux expérimentaux menés afin d'établir les paramètres d'un modèle cinétique décrivant les réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'acide acétique avec le *n*-propanol, catalysées par une résine échangeuse d'ions (Amberlyst 15) et un acide fort en phase liquide homogène (acide sulfurique). L'équation bilan (eq 6.1) de ces réactions fait intervenir les quatre espèces en présence ; les éventuelles réactions secondaires¹ étant considérées comme négligeables pour cette réaction.



La description des produits et du matériel utilisés est tout d'abord effectuée, puis le mode opératoire des expérimentations et de l'analyse des échantillons prélevé est détaillé. Le choix du modèle cinétique et du jeu d'expériences mis en place est ensuite discuté. Enfin, les résultats expérimentaux sont présentés puis analysés.

6.1 Appareillage et mode opératoire

Des réactifs de qualité analytique (Rectapur[®], 99,9%) ont été utilisés lors de ces expérimentations. La résine échangeuse d'ions, l'Amberlyst 15 (Lancaster), présentant une équivalence en site acide — annoncée par le manufacturier et vérifiée expérimentalement par Pöpkén *et al.* (2000) — de 4,75 meq.g⁻¹ a été utilisée sans traitement (étuve) additionnel. L'acide sulfurique concentré était de qualité analytique (Rectapur[®], 98-100%).

Les expérimentations ont été menées dans un réacteur de 0.5 litre surmonté d'un condenseur à bulle refroidit à l'eau du réseau — un piège à froid en sortie de condenseur permettant de s'assurer qu'aucune vapeur ne s'échappe. La température du milieu réactionnel est maintenue constante à l'aide d'une double-enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur chauffé par une thermo-résistance plongée dans le bain thermostaté (*cf.* figure 6.1).

Avant chaque essai, les réactifs ont été préchauffés séparément : l'acide acétique dans le réacteur et le *n*-propanol dans un erlenmeyer plongé dans le bain thermostaté ; après un temps suffisamment long de préchauffage, l'alcool puis le catalyseur ont été ajoutés dans le réacteur (t_0) et l'agitation (barreau magnétique) mise en route. Des échantillons, dont le volume est de l'ordre du millilitre, ont été prélevés — une dizaine de fois pour chaque essai, avec une fréquence plus élevée en début de réaction — à l'aide d'une seringue prolongée d'une canule munie d'un embout fritté : cela permet d'obtenir des échantillons non-réactifs lors de l'utilisation du catalyseur solide ; dans tous les cas, afin d'éviter toute poursuite éventuelle de la réaction, les échantillons ont immédiatement été plongés dans de la glace, puis conservés à -20°C avant d'être analysés.

¹ formation de dipropyl éther par déshydratation et/ou sulfonation du *n*-propanol

6.2 Méthodes d'analyse

6.2.1 Suivi des réactions catalysées par l'Amberlyst 15

Chaque prélèvement, dépourvu de catalyseur, correspondant au temps t est analysé par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), dont la procédure d'étalonnage est détaillée annexe D. Le chromatographe étant équipé d'un détecteur FID, ces analyses nous permettent seulement de déterminer la quantité d'acide acétique, de n -propanol et d'acétate de n -propyle dans un échantillon : en mettant en relation ces trois grandeurs, il est possible de définir un jeu de compositions « réduites organiques » ne contenant pas l'eau. Afin d'établir une composition « globale corrigée » (tenant compte de l'eau), différentes stratégies, schématisées figure 6.2, permettent de compléter le bilan matière précédent par une équation additionnelle :

Cas général - il est possible de boucler le bilan matière sur un échantillon quelconque en connaissant la masse de celui-ci et en calculant la masse de chacun des trois composés détectés par CPG

Mélange initial équimolaire - si le mélange initial est équimolaire, on peut se baser sur la stœchiométrie de réaction pour relier la composition en ester et en eau

Mélange initial non équimolaire - si le mélange initial n'est pas équimolaire, on peut avoir recours à une deuxième méthode d'analyse permettant la titration de la teneur en eau par Karl-Fischer (KF)

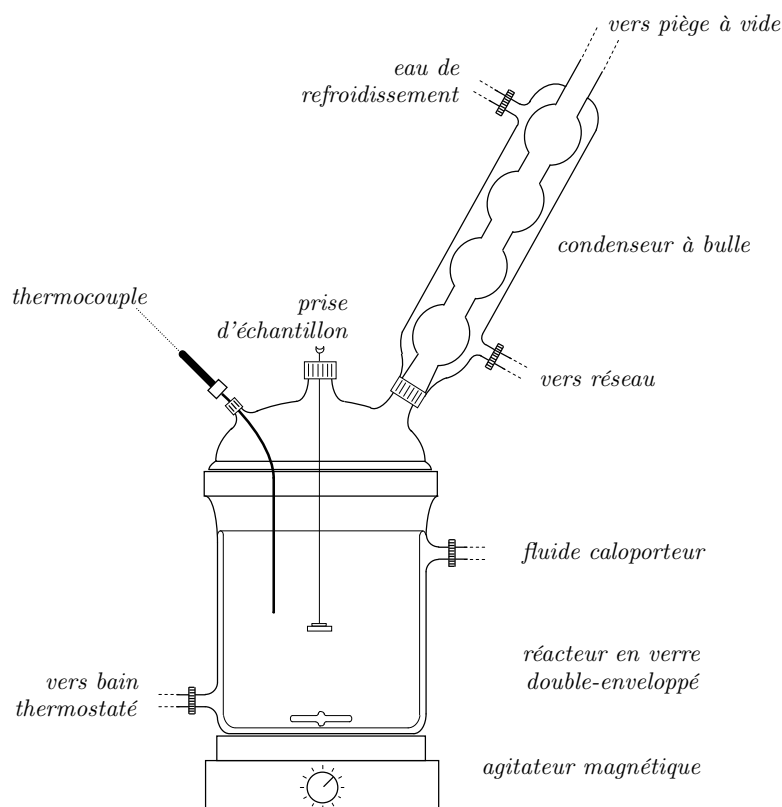


Figure 6.1 Schéma de principe du réacteur utilisé pour les essais cinétiques

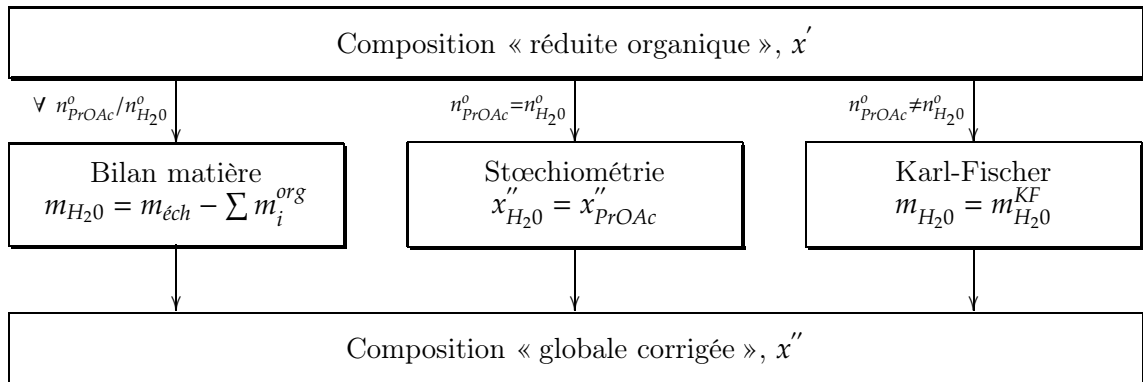
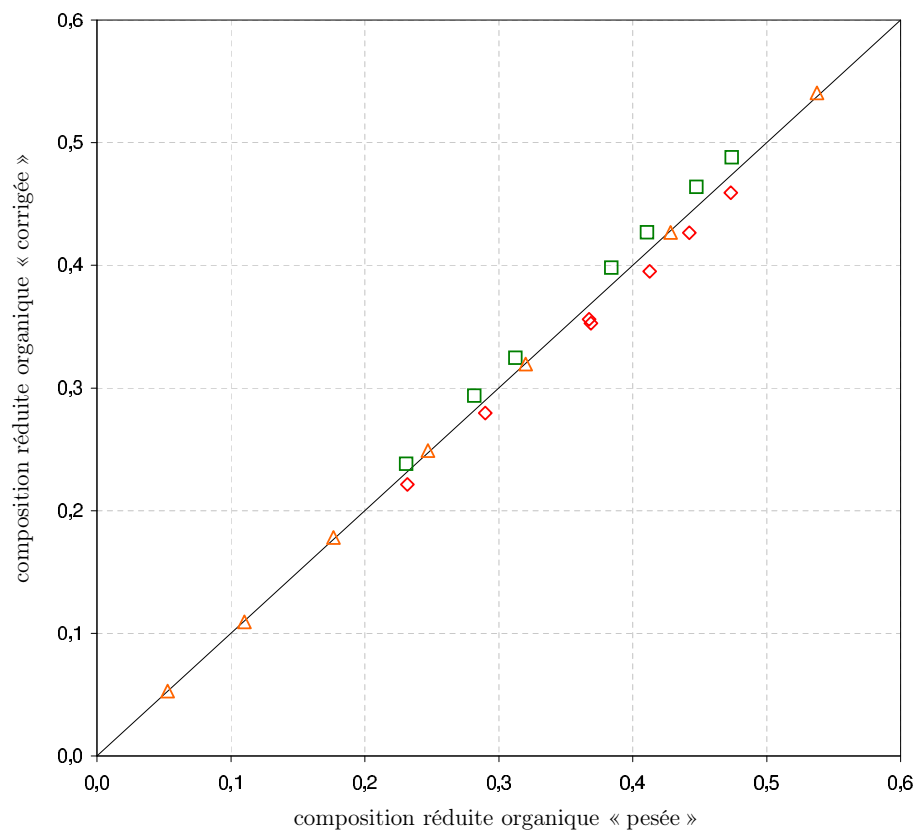


Figure 6.2 Calcul de la teneur en eau dans un échantillon cinétique hétérogène

Afin d'estimer la précision de ces trois stratégies, un lot d'échantillons test est préparé par pesée (balance au 1/10 000 de gramme) puis analysé par CPG. La figure 6.3 compare les compositions réduites organiques de référence avec celles issues de l'analyse CPG : on observe un très bon accord entre leurs valeurs (erreur relative moyenne de 2,6%) ainsi qu'une très faible dispersion de chaque analyse (5 par échantillon, *cf.* annexe D page 180) autour de leur valeur moyenne (< 1%). Cela apporte l'assise nécessaire permettant d'appliquer les différentes corrections précédemment présentées.

Figure 6.3 Compositions réduites organiques obtenues par analyse CPG en fonction des compositions de référence — HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle)

6.2.1.1 Correction par bilan matière

Cette stratégie, a priori la plus simple et la plus générale, consiste à déterminer la masse d'eau d'un échantillon par bilan (différence entre la masse totale de l'échantillon et la somme des masses des constituants organiques déterminées par CPG).

La figure 6.4(a) page 102 illustre l'écart obtenu entre la moyenne des compositions corrigées par bilan matière et les compositions pesées. Il est notable que l'écart absolu diminue pour chaque constituant en même temps que sa teneur dans l'échantillon. Leur ordre de grandeur reste toutefois très élevé, notamment pour l'eau (entre 8 et 15% en moyenne pour les constituants organiques, et entre 15 et 300% pour l'eau) ce qui rend son utilisation déraisonnable.

6.2.1.2 Correction à l'aide de la stœchiométrie de réaction

Il est possible de se baser sur la stœchiométrie de réaction afin d'effectuer une correction théorique des compositions réduites organiques. En effet, si les quantités initiales d'eau ($n_{H_2O}^0$) et d'acétate de *n*-propyle (n_{PrOAc}^0) sont identiques, alors leur teneur respective est liée. Dans le cas de notre réaction, $x_{H_2O} = x_{PrOAc}$, le système à résoudre est présenté ci-après.

$$\left\{ \begin{array}{l} x'_{HOAc} = \frac{x''_{HOAc}}{x''_{HOAc} + x''_{PrOH} + x''_{PrOAc}} \\ x'_{PrOH} = \frac{x''_{PrOH}}{x''_{HOAc} + x''_{PrOH} + x''_{PrOAc}} \\ x''_{HOAc} + x''_{PrOH} + x''_{PrOAc} + x''_{H_2O} = 1 \\ x''_{H_2O} = x''_{PrOAc} \end{array} \right.$$

soit, la solution analytique de ce système

$$\left\{ \begin{array}{l} x''_{HOAc} = \left(\frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} \right) (x''_{PrOH} + x''_{PrOAc}) \\ x''_{PrOH} = \frac{x'_{PrOH} \left(\frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} + 1 \right)}{1 - x'_{PrOH} \left(\frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} + 1 \right)} x''_{PrOAc} \\ x''_{PrOAc} = \left[2 + \frac{x'_{PrOH} \left(\frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} + 1 \right)}{1 - x'_{PrOH} \left(\frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} + 1 \right)} \right] \left(1 + \frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} \right) + \frac{x'_{HOAc}}{1 - x'_{HOAc}} \right]^{-1} \\ x''_{H_2O} = x''_{PrOAc} \end{array} \right.$$

La figure 6.4(b) compare les compositions du lot d'échantillons tests déterminées par pesée et par analyse. On constate le bon agrément entre les compositions, puisque l'erreur relative commise, sur les quatre constituants, ne dépasse pas 5% et vaut 2,6% en moyenne.

6.2.1.3 Correction par titration Karl-Fischer

Si l'on doit analyser un échantillon dont les quantités initiales d'eau et d'acétate de n -propyle ne sont pas identiques, il est impossible de mettre en œuvre cette dernière composition. Il est alors possible d'effectuer une titration Karl-Fischer, que l'on peut en première approximation considérer comme exacte au même titre que les quantités de constituants organiques déterminées par CPG. Le système correspondant s'écrit alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} x'_{HOAc} = \frac{x''_{HOAc}}{x''_{HOAc} + x''_{PrOH} + x''_{PrOAc}} \\ x'_{PrOH} = \frac{x''_{PrOH}}{x''_{HOAc} + x''_{PrOH} + x''_{PrOAc}} \\ x''_{H_2O} = x_{H_2O}^{KF} \\ x''_{HOAc} + x''_{PrOH} + x''_{PrOAc} + x''_{H_2O} = 1 \end{array} \right. \quad \text{soit} \quad \left\{ \begin{array}{l} x''_{HOAc} = (1 - x_{H_2O}^{KF}) x'_{HOAc} \\ x''_{PrOH} = (1 - x_{H_2O}^{KF}) x'_{PrOH} \\ x''_{PrOAc} = (1 - x_{H_2O}^{KF}) x'_{PrOAc} \\ x''_{H_2O} = x_{H_2O}^{KF} \end{array} \right.$$

La figure 6.4(c) représente la comparaison des compositions déterminées par pesée et par analyse du lot d'échantillons tests. Une erreur relative moyenne de 2,7%, quasiment identique à celle de la correction précédente, est commise.

6.2.1.4 Traitement de la mesure

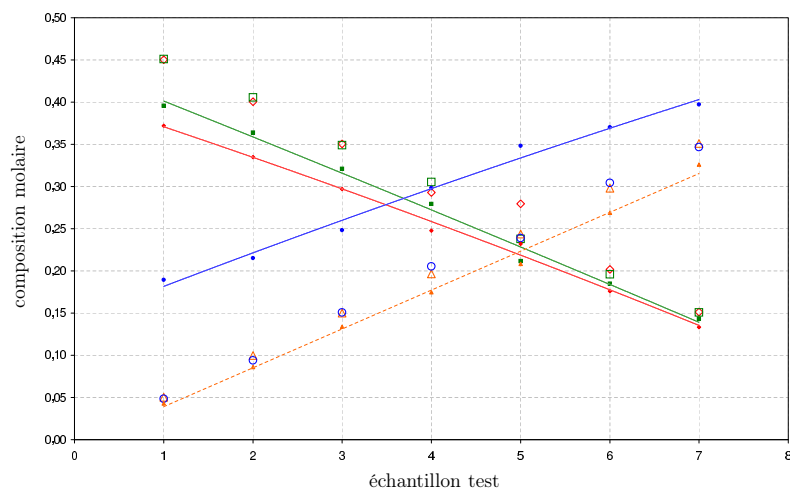
6.2.1.4.1 Réconciliation de données. Afin d'améliorer la qualité des valeurs issues de la mesure, et donc de l'identification future des paramètres du modèle cinétique, il est intéressant d'effectuer une réconciliation de données basée sur la conservation des éléments atomiques pour tous les échantillons d'un même essai cinétique. Ce modèle est rigoureux car il ne fait intervenir aucun paramètre. En présence de contraintes linéaires, le problème d'optimisation P s'écrit (Fillon *et al.*, 1995),

$$P = \left\{ \begin{array}{l} \text{Min}_{\hat{\mathbf{X}}} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{X}_m)^t \mathbf{V}^{-1} (\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{X}_m) \\ \mathbf{M} \hat{\mathbf{X}} = \mathbf{0} \end{array} \right. \quad (6.2)$$

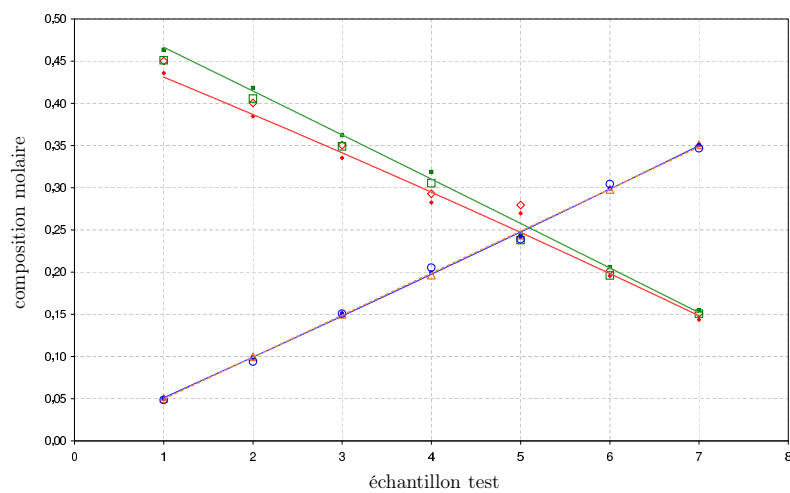
et sa solution analytique $\hat{\mathbf{X}}$, calculée en utilisant les paramètres de Lagrange,

$$\hat{\mathbf{X}} = \left(\mathbf{I} - \mathbf{V} \mathbf{M}^t (\mathbf{M} \mathbf{V} \mathbf{M}^t)^{-1} \mathbf{M} \right) \mathbf{X}_m \quad (6.3)$$

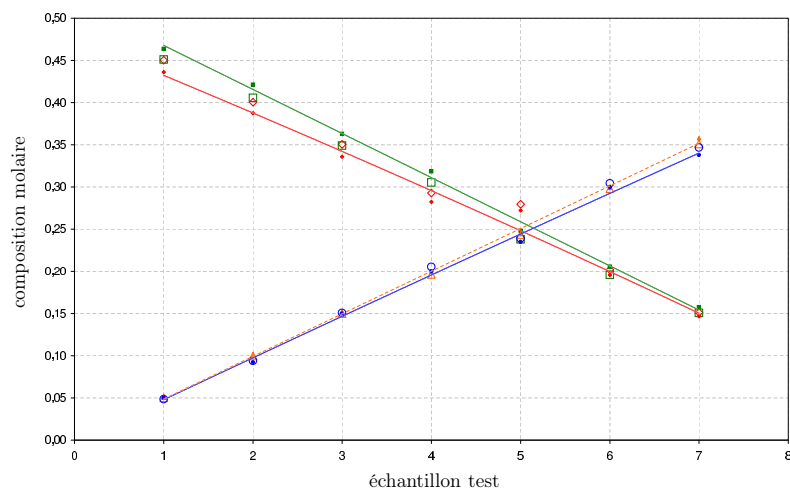
Vecteur des compositions mesurées, \mathbf{X}_m . De dimension (m) — m étant la dimension caractéristique du système, nc le nombre de constituants j du mélange et p le nombre d'échantillons — il est issu de la procédure d'analyse précédemment présentée. Il est important de noter que si le nombre total de moles n'est pas constant au cours



(a) Compositions globales corrigées par bilan matière



(b) Compositions globales corrigées par stœchiométrie



(c) Compositions globales corrigées par Karl-Fischer

Figure 6.4 Comparaison des compositions globales corrigées (traits pleins) et de références (symboles) par les trois méthodes de correction de la teneur en eau — HOAc (◇), PrOH (□), PrOAc (△), H₂O (○)

du temps, ce vecteur contiendrait non pas la composition mais la quantité de matière de chaque constituant.

$$X_m = (x_i^s) = \begin{pmatrix} x_1^1 \\ \vdots \\ x_{nc}^{ms} \end{pmatrix}$$

Matrice des éléments atomiques, E. De dimension (ne, nc) — ne étant le nombre d'éléments k différents considérés — elle représente la répartition des éléments atomiques dans les différents constituants.

$$E = (e_{ei}) = \begin{pmatrix} HOAc & PrOH & PrOAc & H_2O \\ 2 & 3 & 5 & 0 \\ 4 & 8 & 10 & 2 \\ 2 & 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} C \\ H \\ O \end{matrix}$$

Matrice des contraintes linéaires, M. De dimension $(ne.(p-1), m)$, elle contient l'ensemble des contraintes du système.

$$M = \begin{pmatrix} E & -E & & \\ & E & -E & \\ & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

Matrice des variances-covariances, V. De dimension (m, m) , elle représente l'erreur de mesure commise sur les compositions. En l'absence d'historique de mesure conséquent, on suppose que l'erreur de mesure suit une loi normale centrée et qu'elle est identique quelque soit l'échantillon et le constituant. On peut alors écrire, pour un niveau de confiance de 95%, $v_{ii} = \frac{\Delta X^2}{1,96}$. L'estimation de la covariance n'étant pas possible, nous supposons que les mesures sont indépendantes et donc que la covariance est nulle.

$$V = \begin{pmatrix} v_{ii} & & 0 \\ & v_{ii} & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix}$$

Matrice identité, I. De dimension (m, m) .

$$I = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix}$$

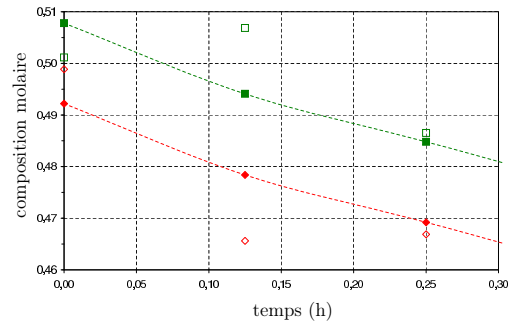
6.2.1.4.2 Validation de données. En exploitant ces données a posteriori, il est également possible d'établir un critère statuant sur la qualité des mesures afin de détecter les mesures réconciliées aberrantes. En effet, en écrivant l'écart entre la mesure brute et la mesure estimée, $C = \mathbf{X}_m - \hat{\mathbf{X}}$, on peut définir ce critère comme il suit :

$$C_{Ni} = \frac{C_i}{\sqrt{V_c(i, j)}} \quad \text{avec} \quad \mathbf{V}_c = \mathbf{V} \mathbf{M}^t (\mathbf{M} \mathbf{V} \mathbf{M}^t)^{-1} \mathbf{M} \mathbf{V} \quad (6.4)$$

C_{Ni} suivant une loi normale centrée, on peut le déterminer si le critère de chaque mesure associé à un niveau de confiance fixé suit cette loi, et ainsi éliminer les mesures aberrantes.

Tableau 6.1 Effet de la procédure de réconciliation de données sur les premiers points du suivi cinétique #1 — composition non réconciliée (HOAc (◇), PrOH (□)) et réconciliée (HOAc (◆), PrOH (■))

éch.	non réconciliée		réconciliée	
	HOAc	PrOH	HOAc	PrOH
1	0,499	0,501	0,492	0,508
2	0,466	0,507	0,478	0,494
3	0,467	0,487	0,469	0,489
4	0,446	0,468	0,449	0,469
...



6.2.1.4.3 Exemple. Si l'on considère les points représentatifs des échantillons 1 à 3 du suivi cinétique #1 (cf. tableau 6.1), on constate qu'il existe une incohérence physique dans l'évolution de leur composition : les teneurs d'acide acétique et de *n*-propanol devraient décroître contrairement à celles d'acétate de *n*-propyle et d'eau. La procédure de réconciliation de données permet de corriger cette aberration.

6.2.1.5 Synthèse sur l'analyse des échantillons A15

Une procédure d'analyse complète est synthétisée figure 6.5 : sur la base des quantités relatives de constituants organiques déterminées par CPG et de la teneur en eau issue d'une des deux corrections — stœchiométrie de réaction si $n_{H_2O}/n_{PrOAc} = 1$ ou titration Karl-Fischer si $n_{H_2O}/n_{PrOAc} \neq 1$ — la composition de tout échantillon peut être reconstituée et réconciliée avec une incertitude inférieure à 3%.

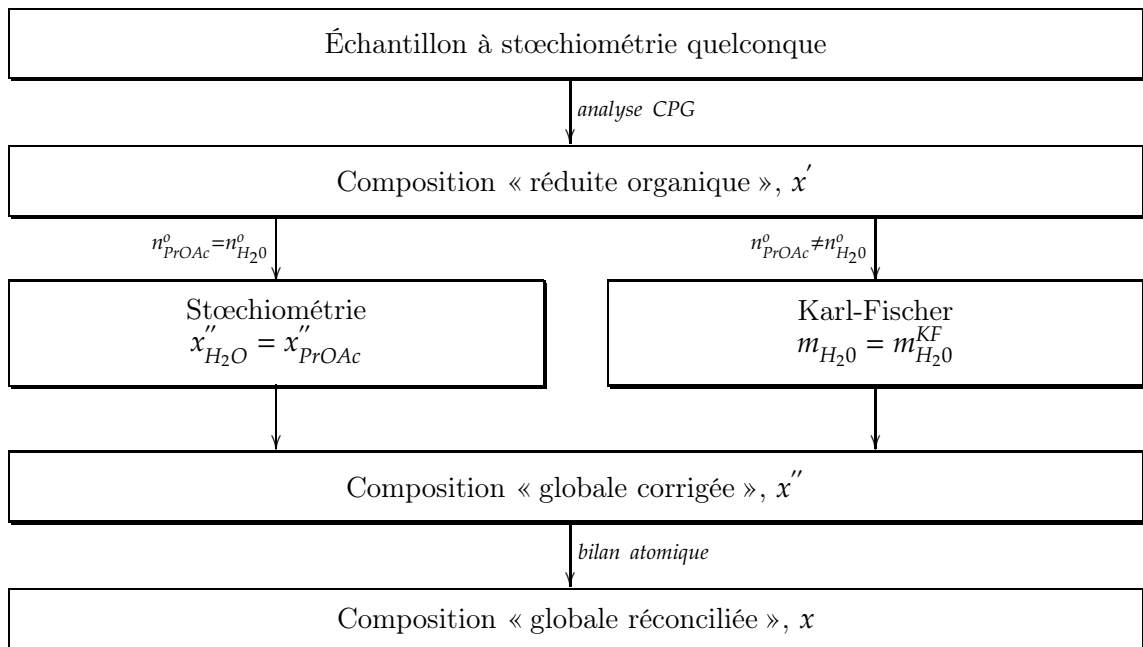


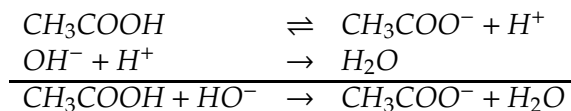
Figure 6.5 Schématisation de la procédure d'analyse d'un échantillon quelconque

6.2.2 Suivi des réactions catalysées par l'acide sulfurique

Les échantillons prélevés dans le cas du suivi des réactions catalysées par l'acide sulfurique contiennent du catalyseur homogène : il est donc primordial de procéder à une trempe thermique rapide afin de stopper la conversion (échantillons plongés immédiatement dans de la glace puis conservés à -20°C). La colonne capillaire chromatographique ne supportant pas le passage répété d'acide sulfurique, nous avons choisi de déterminer la composition du mélange réactionnel au cours du temps en procédant au dosage de l'acide acétique. Cette technique, proposée pour la première fois par *Berthelot et Péan de Saint Gilles* en 1862 (*cf.* annexe E), utilisée pour de semblables travaux sur la synthèse d'autres réactions (*Dakshinamurty et al.*, 1984, *Leyes et Othmer*, 1945b, *Selyakova et al.*, 1976, *Smith*, 1939), est très simple de mise en œuvre, n'engendre qu'une faible incertitude du fait du faible nombre d'opérations et d'appareillages utilisés, mais repose sur l'utilisation de la stœchiométrie de réaction, ce qui limite les conditions opératoires explorables aux mélanges initiaux d'acide et d'alcool équimolaires; cependant, comme nous le verrons section 6.4 page 109, cette limitation ne nous est pas préjudiciable.

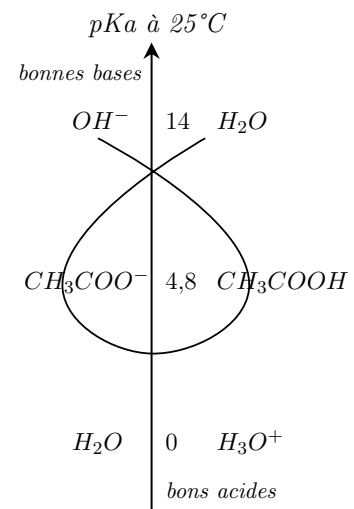
6.2.2.1 Dosage de l'acide acétique

6.2.2.1.1 Équation de la réaction. On envisage ici le dosage de l'acide acétique, acide faible, par une base forte, la soude. Sur l'échelle des pKa, on encadre les espèces chimiques initialement présentes en quantité notable : le meilleur acide CH_3COOH agit sur la meilleure base HO^- (suivant un γ^2 direct reliant réactifs et produits).



Cette réaction est totale comme le montre le calcul de la constante réduite associée K_r ($\gg 1000$) :

$$\begin{aligned} K_r &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}^+]} \quad (6.5) \\ &= \frac{K_{\text{acide}}}{K_{\text{eau}}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 1,5 \cdot 10^9 \end{aligned}$$



6.2.2.1.2 Équivalence. L'équation de la réaction de dosage montre qu'à l'équivalence la quantité d'ions OH^- ajoutés est égale à la quantité de matière d'acide initiale :

$$n_{\text{H}^+}^o = n_{\text{OH}^-}^{\text{eq}} \quad \text{soit} \quad C_{\text{H}^+} V_{\text{éch}} = C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} \quad (6.6)$$

À l'équivalence le milieu contient surtout des ions CH_3COO^- , Na^+ et H_2O . Par conséquent le pH est basique car l'ion éthanoate CH_3COO^- est une base faible. La valeur précise généralement admise est de 8,4 : $\text{pH}_{\text{eq}} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$

² la règle des gamma consiste à déterminer la réaction se déroulant spontanément

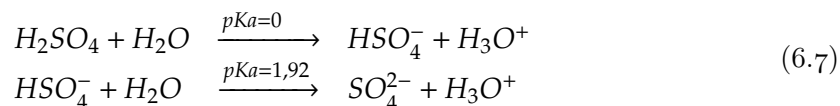
6.2.2.1.3 Choix d'un indicateur coloré. Dans un souci de simplicité et de rapidité, en alternative au dosage pHmétrique, on choisit de faire un dosage colorimétrique ; il faut alors choisir un indicateur coloré dont la zone de virage englobe le pH à l'équivalence. Son changement de couleur indiquera que l'on a atteint ce point d'équivalence. La phénolphtaléine convient pour le dosage un acide faible (pH légèrement basique à l'équivalence) car sa zone de virage se situe entre 8 et 10 (*cf.* tableau 6.2).

Tableau 6.2 Caractéristiques de différents indicateurs colorés

Indicateur	pH acide	Virage	pH basique	pK _a
Méthylorange	rouge	3,1 - 4,4	orange	3,4
Rouge de méthyle	rouge	4.4 - 6.2	jaune	5,0
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu	7,1
o-crésolphtaléine	jaune	7,4 - 9,0	pourpre	8,2
Phénolphtaléine	incolore	8,2 - 9,8	rouge	9,4
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 - 12	rouge	11,2

6.2.2.2 Dosage de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est un diacide. La première acidité est forte (dissociation de l'acide sulfurique en ion hydrogénosulfate), la seconde plus faible (dissociation de l'ion hydrogénosulfate en ion sulfate) :



En contact avec une base forte, la dissociation de l'acide sulfurique est totale et 1 mol d'acide sulfurique donne alors 2 mol de protons : leur présence dans un échantillon contenant de l'acide acétique modifie la forme de la courbe pHmétrique 6.6(a) car il y a deux points d'équivalence (figure 6.6(b)), si l'on néglige la deuxième acidité de l'acide

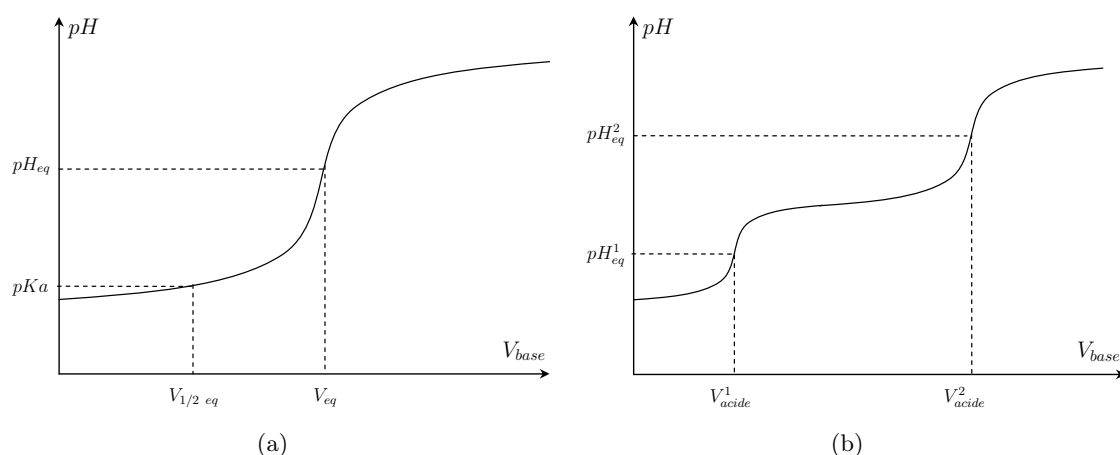


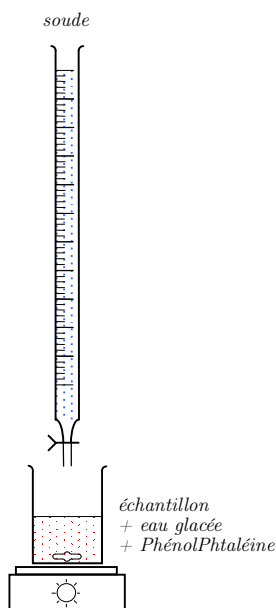
Figure 6.6 Courbes de suivi pHmétrique du dosage d'un acide faible par une base forte (a) et d'un mélange d'acide fort (1) et faible (2) par une base forte (b)

sulfurique. Afin de déterminer le volume de soude équivalent correspondant à chaque acide, il serait alors théoriquement nécessaire d'effectuer un suivi pHmétrique, et non plus un simple dosage colorimétrique.

L'acide sulfurique agit cependant dans notre mélange comme un catalyseur et ne participe donc pas aux réactions de transformation de la matière : en émettant les hypothèses que sa quantité est constante au cours du temps et que le réacteur est parfaitement agité, connaissant la proportion initialement introduite dans le mélange, nous obtenons directement celle présente dans les échantillons. Le dosage colorimétrique redevient alors envisageable puisque qu'au volume de soude versé à l'équivalence, il suffit de soustraire une quantité connue et constante, dédiée à la neutralisation de l'acide sulfurique, pour connaître le volume correspondant à l'acide acétique résiduel dans l'échantillon.

Une dernière condition requise pour déterminer avec précision la composition du milieu réactionnel, est que le volume équivalent de soude versé pour neutraliser l'acide sulfurique soit petit devant celui versé pour neutraliser l'acide acétique : un rapide calcul aux temps initiaux (50% d'acide acétique) et finaux (environ 17% si l'on considère un taux de conversion de 66% couramment admis pour un alcool primaire) nous donne un ratio satisfaisant, compris entre 10 et 30.

6.2.2.3 Protocole d'analyse



- * prélèvement de l'échantillon
- * trempé thermique (glace puis -20°C)
- * pesée de l'échantillon ($\Delta m = 1/10\,000$ g)
- * dilution dans de l'eau glacée
- * ajout d'une goutte d'indicateur coloré
- * dosage à la burette ($\Delta V = 0,025$ ml, \pm une goutte) avec de la soude molaire³
- * calcul de la concentration en acide acétique à l'équivalence :

$$C_{HOAc} \text{ (mol.g}^{-1}\text{)} = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} - n_{H_2SO_4}}{m_{éch}}$$

- * calcul de l'incertitude :

$$\frac{\Delta C_{HOAc}}{C_{HOAc}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{NaOH}}{C_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{NaOH}}{V_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{éch}}{m_{éch}}\right)^2}$$

Suivant ce protocole d'analyse, il est alors possible de déterminer avec une incertitude inférieure à 1% (dépend principalement du volume de soude versé à l'équivalence) la composition globale du mélange réactionnel en posant les équations suivantes issues de la stœchiométrie de réaction :

$$\begin{cases} x_{HOAc} = (C_{HOAc} m_{tot})/n_{tot} \\ x_{PrOH} = x_{HOAc} \\ x_{PrOAc} = x_{H_2O} = 1/2 (1 - 2 x_{HOAc}) \end{cases} \quad (6.8)$$

³ l'incertitude sur la concentration en soude est négligée car la solution est préparée à partir d'une Normadose[®] 1N dans une fiole jaugée de 1 l ($\Delta V = 0,25$ ml)

6.3 Écriture du modèle

Un modèle pseudo-homogène exprimé en activité est choisi afin de décrire les réactions catalysées par la résine échangeuse d'ion et par l'acide sulfurique ; le modèle⁴ s'écrit donc, pour la réaction bilan (6.1),

$$r = n_{H^+} (k_1 a_{HOAc} a_{PrOH} - k_{-1} a_{PrOAc} a_{H_2O}) \quad (6.9)$$

où la dépendance à la température des constantes de réaction est exprimée à l'aide d'une loi d'Arrhenius :

$$k_i = k_i^o \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (6.10)$$

avec,

r	vitesse de réaction, en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
n_{H^+}	quantité de protons apportés par le catalyseur, en mol H^+
a_i	activité en phase liquide du constituant i
k_i	constante de réaction dans le sens i , en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}^+$
k_i^o	constante pré-exponentielle de la loi d'Arrhenius, en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}^+$
$E_{a,i}$	énergie apparente d'activation, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

De plus, en définissant la constante d'équilibre chimique exprimée en activité (*cf.* annexe F page 188),

$$K_{eq}^a = \prod a_i^{\nu_i} = K_{eq}^x K_{eq}^\gamma = \left(\frac{x_{PrOAc} x_{H_2O}}{x_{HOAc} x_{PrOH}}\right) \left(\frac{\gamma_{PrOAc} \gamma_{H_2O}}{\gamma_{HOAc} \gamma_{PrOH}}\right) \quad (6.11)$$

on peut lier les constantes des réactions d'estérification et d'hydrolyse :

$$K_{eq}^a = \frac{k_1}{k_{-1}} = k_{eq}^o \exp\left(-\frac{E_{a,eq}}{RT}\right) \quad (6.12)$$

Remarques au sujet de la loi d'Arrhenius

- * On constate que dans certains cas, même si les paramètres thermodynamiques sont favorables ($\Delta G_r < 0$), la réaction ne se fait pas : pour démarrer le processus, on doit faire face à une barrière énergétique. Pour que deux molécules puissent réagir, il faut que leurs nuages électroniques puissent entrer en contact, et pour cela il leur faut vaincre la répulsion électrique en possédant un élan suffisant : cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation (*cf.* figure 6.7(a))
- * Pour permettre de réagir à un plus grand nombre de molécules, on peut soit abaisser la barrière énergétique en ajoutant un catalyseur (*cf.* figures 6.7(b) et 6.8(a)), soit augmenter la température (étalement de la courbe de distribution figure 6.8(b)). Une attention particulière doit être portée au fait qu'un catalyseur offre un chemin de réaction alternatif ayant une énergie d'activation plus faible : cela ne diminue pas l'énergie d'activation de la réaction et certaines molécules ayant l'énergie nécessaire continuent de réagir via l'état de transition non catalysé⁵
- * La nature des catalyseurs étant différente, même si ce modèle est utilisé pour représenter les cinétiques des réactions catalysées par l'Amberlyst 15 et l'acide sulfurique un jeu de paramètre différent doit être identifié pour chaque catalyseur.

⁴ le schéma réactionnel est détaillé dans l'annexe C ⁵ supposons une montagne avec deux vallées : seules les personnes les plus mobiles peuvent gravir la montagne pour passer d'une vallée à l'autre. Beaucoup plus de gens y parviendront si l'on construit un tunnel, sans pour cela que la montagne ne soit devenue plus facile à gravir (Lee, 2005)

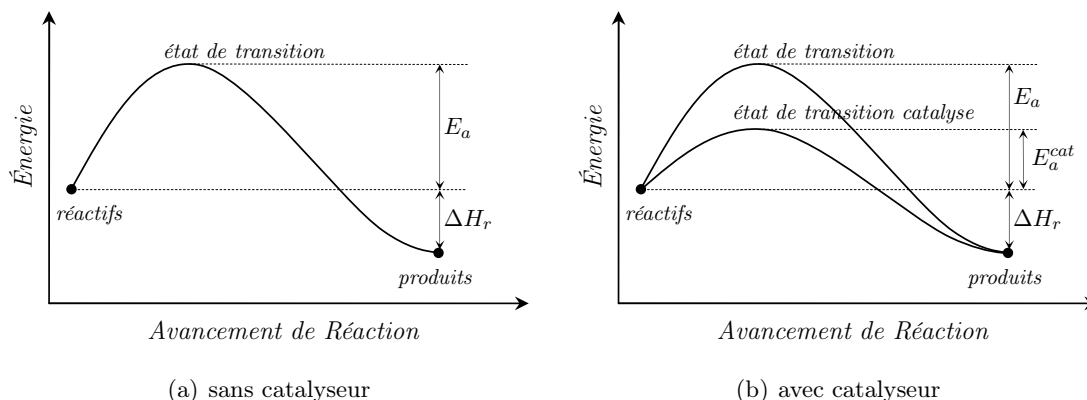
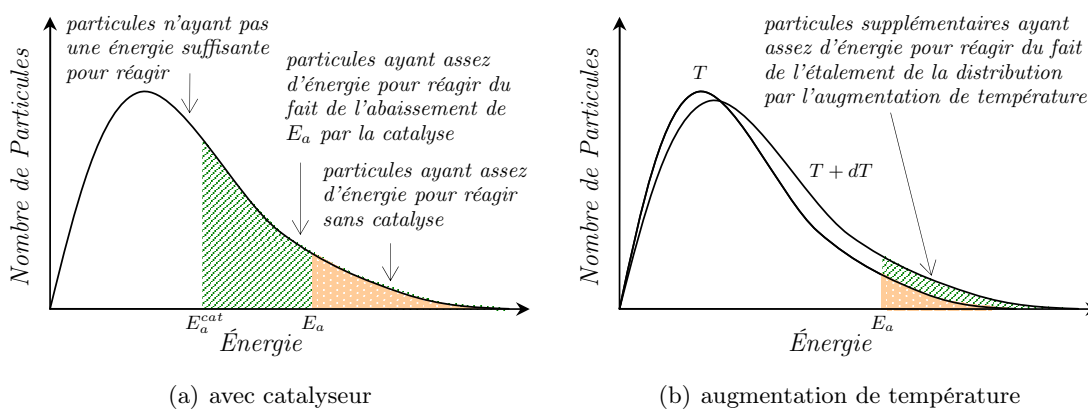


Figure 6.7 Niveaux énergétiques en fonction de l'évolution de la réaction

Figure 6.8 Diagramme de Maxwell-Boltzmann représentant le nombre de particules participant ou non à la réaction en fonction des niveaux énergétiques⁶

6.4 Plan d'expérience

Un jeu d'essais cinétiques judicieusement choisi doit permettre l'identification des paramètres du modèle cinétique retenu en un minimum d'expériences : il est possible, afin d'éliminer toute expérience superflue tout en s'assurant de la consistance des résultats, de s'appuyer sur une base théorique liée au modèle choisi, aux spécificités du mélange et au comportement connu des estérifications :

Structure du modèle - afin d'être utilisable pour une catalyse homogène ou hétérogène, une forme pseudo-homogène de la cinétique utilisant les activités sera développée. Cette hypothèse repose sur le fait que l'Amberlyst 15 est un solide à structure macroporeuse gonflant au contact du milieu réactionnel : les protons amenés par les sites acides des particules sont ainsi considérés être aussi facilement accessibles aux réactifs que les protons solvatés d'un acide homogène (Roy et Bhatia, 1987) ;

Ordre de réaction - un ordre global de 2 pour les réactions d'estérification et d'hydrolyse (ordre partiel de 1 par rapport à chaque réactif) est considéré : cette hypothèse permet de restreindre les essais à des expériences avec un mélange initial équimolaire ;

Équilibre entre phases - du fait de la large zone d'immiscibilité entre l'acétate de *n*-propyle et l'eau, il n'est pas possible d'effectuer des suivis cinétiques d'hydrolyse de l'ester en partant de ces deux constituants en quantité équimolaire ; seule la réaction d'estérification sera considérée pour l'établissement de la cinétique ;

Catalyseur - le modèle choisi suppose la vitesse de réaction proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisée ; cette grandeur ne constituant pas un paramètre du modèle à identifier, cette hypothèse sera simplement vérifiée. Afin de pouvoir comparer les paramètres cinétiques établis pour chaque catalyseur, la grandeur choisie pour représenter la quantité de catalyseur sera la quantité de protons, n_{H^+} .

Les quatre paramètres indépendants à identifier sont à choisir parmi les trois jeux de grandeurs suivants : $(k_{o,1} \& E_{a,1})$, $(k_{o,-1} \& E_{a,-1})$, $(k_{o,eq} \& E_{a,eq})$; la forte non-idéalité de la phase liquide ayant été mise en avant, il est impossible d'avoir directement accès à la constante pré-exponentielle et à l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse. La démarche choisie consiste donc en la détermination de l'équilibre chimique $(k_{o,eq} \& E_{a,eq})$ puis de celle de la réaction d'estérification $(k_{o,1} \& E_{a,1})$.

Cinq essais cinétiques dans le sens direct (estérification, #1-#4 et #6) et un dans le sens indirect (hydrolyse, #5), à différentes températures, ont ainsi été menés avec une quantité de catalyseur constante et un mélange identique ; trois essais complémentaires (#7-#9) effectués dans des conditions différentes (non équimolaire, quantité de catalyseur différente) permettent de valider le choix du modèle ainsi que la qualité de l'identification paramétrique. La plupart des essais — qui ont été suivis suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre chimique — peuvent être utilisés à la fois pour la détermination de l'évolution de la constante d'équilibre chimique et pour la détermination de la constante d'estérification. Le tableau 6.3 récapitule les conditions opératoires de ces essais.

Tableau 6.3 Résumé des conditions opératoires des suivis cinétiques isothermes

n°	θ (°C)	catalyseur		durée (h)	nombre initial de moles			
		type	(mmolH ⁺)		HOAc	PrOH	PrOAc	H2O
#1	40.5	het.	0.0953	27,50	3.341	3.356	0	0
#2	50.7	het.	0.0966	27,58	3.412	3.329	0	0
#3	62.9	het.	0.0953	18,50	3.312	3.376	0	0
#4	71.1	het.	0.0964	9,00	3.357	3.358	0	0
#5	62.9	het.	0.0921	27,30	0	0	2.978	3.051
#6	33.5	het.	0.0935	40,00	3.338	3.255	0	0
#7	62.5	het.	0.1437	3,00	3.350	3.353	0	0
#8	62.5	het.	0.1444	18,00	2.599	1.358	0.750	1.952
#9	55.0	het.	0.1918	9,17	1.331	2.554	0.815	2.243
#10	62.9	hom.	0.0971	7,00	3.565	3.570	0	0
#11	63.1	hom.	0.1339	2,50	3.374	3.370	0	0
#12	40.8	hom.	0.1285	8,67	3.458	3.411	0	0
#13	71.4	hom.	0.0960	3,00	3.354	3.345	0	0
#14	33.5	hom.	0.0942	4,00	3.389	3.377	0	0

6.5 Résultats expérimentaux

Le tableau 6.4 regroupe les compositions correspondant aux suivis au cours du temps des estérifications précédemment présentées. La composition à l'équilibre de tous les essais est très proche, ce qui était attendu pour une réaction d'estérification, pour laquelle la température est réputée avoir peu d'influence sur l'équilibre (comportement typique des réactions athermiques). La constante d'équilibre moyenne, exprimée en composition, a une valeur de 4,7 ce qui est proche de la valeur de 4,1 annoncée par Peed *et al.* (1958) pour cette même estérification⁷.

Tableau 6.4 Suivi des compositions et de la constante d'équilibre au cours du temps pour chaque essai cinétique

	n°	t (h)	composition molaire réconciliée				constante d'équilibre	
			HOAc	PrOH	PrOAc	H2O	K_{eq}^x	K_{eq}^a
#1	1†	0,00	0,4922	0,5078	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	2†	0,13	0,4784	0,4941	0,0138	0,0137	0,00	0,00
	3	0,25	0,4692	0,4848	0,0230	0,0230	0,00	0,01
	4	0,53	0,4492	0,4648	0,0430	0,0430	0,01	0,04
	5	0,99	0,4232	0,4388	0,0690	0,0690	0,03	0,11
	6	1,98	0,3752	0,3908	0,1170	0,1170	0,09	0,41
	7	3,00	0,3364	0,3521	0,1557	0,1558	0,20	0,92
	8	4,00	0,3109	0,3266	0,1812	0,1813	0,32	1,46
	9	5,50	0,2819	0,2976	0,2103	0,2102	0,53	2,40
	10	7,67	0,2434	0,2591	0,2488	0,2487	0,98	4,50
	11†	27,50	0,1659	0,1816	0,3263	0,3262	3,53	16,25
#2	1	0,00	0,5020	0,4980	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	2†	0,16	0,4760	0,4720	0,0260	0,0260	0,00	0,01
	3	0,45	0,4368	0,4327	0,0653	0,0652	0,02	0,09
	4	0,73	0,4043	0,4003	0,0977	0,0978	0,06	0,25
	5	1,00	0,3790	0,3750	0,1230	0,1230	0,11	0,46
	6	1,75	0,3290	0,3250	0,1730	0,1730	0,28	1,23
	7	2,97	0,2760	0,2720	0,2260	0,2260	0,68	3,02
	8	4,42	0,2363	0,2323	0,2658	0,2657	1,29	5,75
	9	6,00	0,2130	0,2090	0,2890	0,2890	1,88	8,39
	10	8,00	0,1950	0,1910	0,3070	0,3070	2,53	11,31
	11	8,92	0,1858	0,1818	0,3163	0,3163	2,96	13,23
	12	27,58	0,1550	0,1510	0,3470	0,3470	5,14	22,88
#3	1†	0,00	0,4855	0,5145	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	2†	0,17	0,4265	0,4555	0,0590	0,0590	0,02	0,08
	3†	0,33	0,3895	0,4185	0,0960	0,0960	0,06	0,24
	4†	0,50	0,3555	0,3845	0,1300	0,1300	0,12	0,54
	5	0,75	0,3172	0,3463	0,1683	0,1683	0,26	1,14
	6	1,25	0,2585	0,2875	0,2270	0,2270	0,69	3,12
	7	2,00	0,2137	0,2428	0,2717	0,2718	1,42	6,48
	8	3,00	0,1872	0,2163	0,2982	0,2983	2,20	10,04

suite sur la page suivante

⁷ 5,2 pour l'acétate de méthyle; 4,0 pour l'acétate d'éthyle; 2,4 pour l'acétate de 2-propyle; 4,2 pour l'acétate de *n*-butyle; 2,1 pour l'acétate de 2-butanol; 0,05 pour l'acétate de *t*-butanol ...

n°	t (h)	composition molaire réconciliée				constante d'équilibre		
		HOAc	PrOH	PrOAc	H ₂ O	K_{eq}^x	K_{eq}^a	
9	4,00	0,1705	0,1995	0,3150	0,3150	2,92	13,35	
10	5,50	0,1577	0,1868	0,3278	0,3278	3,65	16,71	
11 [†]	18,50	0,1205	0,1495	0,3650	0,3650	7,40	33,88	
#4	1	0,00	0,4942	0,5056	0,0001	0,0001	0,00	0,00
	2	0,17	0,4102	0,4216	0,0839	0,0839	0,04	0,17
	3	0,37	0,3449	0,3564	0,1492	0,1492	0,18	0,78
	4	0,50	0,3119	0,3234	0,1822	0,1822	0,33	1,43
	5	0,75	0,2654	0,2769	0,2287	0,2287	0,71	3,13
	6	1,25	0,2179	0,2294	0,2762	0,2762	1,53	6,77
	7	2,00	0,1839	0,1954	0,3102	0,3102	2,68	11,93
	8	3,00	0,1649	0,1764	0,3292	0,3292	3,73	16,62
	9	4,50	0,1539	0,1654	0,3402	0,3402	4,55	20,28
	10	6,00	0,1482	0,1596	0,3459	0,3459	5,06	22,56
	11 [†]	9,00	0,1444	0,1559	0,3497	0,3497	5,43	24,23
#5	1	0,00	-0,0035	0,0034	0,5000	0,4999		
	2	9,00	0,1064	0,1135	0,3899	0,3900	12,592	55,894
	3	23,50	0,1512	0,1582	0,3452	0,3452	4,982	22,245
	4	25,50	0,1487	0,1557	0,3477	0,3477	5,222	23,312
	5	28,00	0,1492	0,1562	0,3472	0,3472	5,173	23,094
#6	1	0,00	0,4984	0,5017	0,0000	0,0000	0,000	0,000
	2	0,25	0,4837	0,4869	0,0148	0,0148	0,001	0,004
	3	0,50	0,4714	0,4747	0,0270	0,0270	0,003	0,014
	4	0,75	0,4594	0,4627	0,0390	0,0390	0,007	0,030
	5	1,58	0,4284	0,4317	0,0700	0,0700	0,026	0,114
	6	3,00	0,3837	0,3869	0,1148	0,1148	0,089	0,389
	7	16,00	0,2194	0,2227	0,2790	0,2790	1,593	7,295
	8	18,00	0,2104	0,2137	0,2880	0,2880	1,845	8,446
	9	20,00	0,2017	0,2049	0,2968	0,2968	2,131	9,754
	10	22,00	0,1952	0,1984	0,3033	0,3033	2,375	10,864
	11	24,00	0,1922	0,1954	0,3063	0,3063	2,498	11,423
	12	26,00	0,1867	0,1899	0,3118	0,3118	2,742	12,530
	13	40,00	0,1594	0,1627	0,3390	0,3390	4,431	20,141
#7	1	0,00	0,4938	0,5062	0,0000	0,0000	0,000	0,000
	2	0,17	0,4150	0,4274	0,0787	0,0787	0,035	0,147
	3	0,33	0,3378	0,3502	0,1560	0,1560	0,206	0,894
	4	0,50	0,3188	0,3312	0,1750	0,1750	0,290	1,269
	5	0,75	0,2698	0,2822	0,2240	0,2240	0,659	2,926
	6	1,50	0,2078	0,2202	0,2860	0,2860	1,788	8,024
	7	2,25	0,1855	0,1979	0,3082	0,3082	2,587	11,635
	8	3,00	0,1645	0,1769	0,3292	0,3292	3,724	16,754
#8	1	0,00	0,3856	0,2084	0,1121	0,2939	0,410	1,557
	2	0,17	0,3546	0,1774	0,1431	0,3249	0,739	2,800

suite sur la page suivante

n°	t (h)	composition molaire réconciliée				constante d'équilibre		
		HOAc	PrOH	PrOAc	H ₂ O	K_{eq}^x	K_{eq}^a	
3†	0,33	0,3336	0,1564	0,1641	0,3459	1,088	4,109	
4	0,50	0,3236	0,1464	0,1741	0,3559	1,308	4,930	
5	0,75	0,3076	0,1304	0,1901	0,3719	1,763	6,619	
6	1,42	0,2886	0,1114	0,2091	0,3909	2,542	9,494	
7	3,00	0,2611	0,0839	0,2366	0,4184	4,519	16,702	
8	18,00	0,2576	0,0804	0,2401	0,4219	4,891	18,050	
#9	1	0,1908	0,3687	0,1167	0,3237	0,537	2,894	
	2	0,1906	0,3685	0,1169	0,3239	0,539	2,906	
	3	0,1649	0,3429	0,1426	0,3496	0,882	4,877	
	4	0,1553	0,3332	0,1522	0,3593	1,057	5,904	
	5†	0,1496	0,3276	0,1579	0,3649	1,176	6,608	
	6	1,50	0,1326	0,3106	0,1749	0,3819	1,622	9,285
	7	2,25	0,1209	0,2988	0,1866	0,3936	2,033	11,794
	8	3,25	0,1065	0,2845	0,2010	0,4080	2,707	15,971
	9	4,50	0,1029	0,2809	0,2046	0,4116	2,913	17,267
	10	6,00	0,0990	0,2770	0,2085	0,4155	3,159	18,812
	11	9,17	0,0816	0,2596	0,2259	0,4329	4,616	28,108
#10	1	0,08	0,3923	0,3923	0,1077	0,1077	0,08	0,32
	2	0,25	0,2429	0,2429	0,2571	0,2571	1,12	4,95
	3	0,52	0,1991	0,1991	0,3009	0,3009	2,28	10,14
	4	0,75	0,1805	0,1805	0,3195	0,3195	3,13	13,90
	5	1,00	0,1730	0,1730	0,3270	0,3270	3,57	15,86
	6	1,50	0,1647	0,1647	0,3353	0,3353	4,15	18,38
	7	2,25	0,1627	0,1627	0,3373	0,3373	4,30	19,05
	8	5,00	0,1614	0,1614	0,3386	0,3386	4,40	19,52
	9	6,00	0,1622	0,1622	0,3378	0,3378	4,34	19,23
	10	7,00	0,1595	0,1595	0,3405	0,3405	4,56	20,20
#11	1	0,08	0,2867	0,2867	0,2133	0,2133	0,55	2,42
	2	0,25	0,2143	0,2143	0,2857	0,2857	1,78	7,88
	3	0,50	0,1832	0,1832	0,3168	0,3168	2,99	13,26
	4	0,75	0,1682	0,1682	0,3318	0,3318	3,89	17,26
	5	1,00	0,1636	0,1636	0,3364	0,3364	4,23	18,74
	6	1,75	0,1592	0,1592	0,3408	0,3408	4,58	20,31
	7	2,00	0,1579	0,1579	0,3421	0,3421	4,69	20,79
#12	1	0,08	0,4369	0,4369	0,0631	0,0631	0,02	0,09
	2	0,33	0,3254	0,3254	0,1746	0,1746	0,29	1,28
	3	0,67	0,2381	0,2381	0,2619	0,2619	1,21	5,48
	4	1,00	0,2018	0,2018	0,2982	0,2982	2,18	9,88
	5	1,50	0,1906	0,1906	0,3094	0,3094	2,64	11,94
	6	2,17	0,1645	0,1645	0,3355	0,3355	4,16	18,75
	7	3,33	0,1559	0,1559	0,3441	0,3441	4,87	21,93
	8	5,25	0,1587	0,1587	0,3413	0,3413	4,63	20,84
	9	6,67	0,1619	0,1619	0,3381	0,3381	4,36	19,65

suite sur la page suivante

n°	t (h)	composition molaire réconciliée				constante d'équilibre		
		HOAc	PrOH	PrOAc	H2O	K_{eq}^x	K_{eq}^a	
10	8,50	0,1661	0,1661	0,3339	0,3339	4,04	18,22	
#13	1	0,3079	0,3079	0,1921	0,1921	0,39	1,68	
	2	0,2053	0,2053	0,2947	0,2947	2,06	9,06	
	3	0,1768	0,1768	0,3232	0,3232	3,34	14,71	
	4	0,1717	0,1717	0,3283	0,3283	3,66	16,11	
	5	1,00	0,1533	0,1533	0,3467	0,3467	5,12	22,53
	6	1,50	0,1570	0,1570	0,3430	0,3430	4,77	21,01
	7	2,00	0,1582	0,1582	0,3418	0,3418	4,67	20,57
	8	2,50	0,1678	0,1678	0,3322	0,3322	3,92	17,25
	9	3,00	0,1611	0,1611	0,3389	0,3389	4,42	19,48
#14	1	0,4715	0,4715	0,0285	0,0285	0,00	0,02	
	2	0,4163	0,4163	0,0837	0,0837	0,04	0,17	
	3	0,3499	0,3499	0,1501	0,1501	0,18	0,82	
	4	0,2823	0,2823	0,2177	0,2177	0,59	2,69	
	5	1,00	0,2596	0,2596	0,2404	0,2404	0,86	3,90
	6	1,50	0,2307	0,2307	0,2693	0,2693	1,36	6,22
	7	2,25	0,2016	0,2016	0,2984	0,2984	2,19	9,99
	8	3,00	0,1841	0,1841	0,3159	0,3159	2,95	13,40
	9	4,00	0,1647	0,1647	0,3353	0,3353	4,14	18,77

† échantillon rejeté par la procédure de réconciliation de données

6.6 Identification paramétrique

Disposant de points expérimentaux issus de nos essais cinétiques et de quelques données publiées dans la littérature susceptibles d'étayer nos travaux, l'identification paramétrique du modèle cinétique est découpée en deux étapes conformément aux explications fournies section 6.4 page 110 : détermination de la constante d'équilibre chimique sur la base des points expérimentaux d'équilibre et de données de la littérature, puis détermination de la constante d'estérification pour chaque catalyseur, sur la base de nos points expérimentaux et de la constante d'équilibre chimique.

6.6.1 Détermination de la constante d'équilibre chimique

6.6.1.1 Modélisation à partir de valeurs expérimentales

Nous avons précédemment constaté (*cf.* section 6.5) que la composition du mélange à l'équilibre chimique semblait peu dépendante de la température, ce qui est le comportement attendu des réactions d'estérification, connues pour être quasiment athermiques. Une comparaison de nos données avec les seules études trouvées dans la littérature permet de confronter nos résultats avec ceux de [Bart *et al.* \(1996\)](#), [Steinigeweg \(2003\)](#) et [Huang *et al.* \(2005\)](#) : la figure 6.9 porte le logarithme de la constante d'équilibre chimique exprimée à l'aide des activités en fonction de l'inverse de la température pour ces différentes sources.

Il apparaît clairement que nos résultats sont en parfait accord avec ceux de [Huang *et al.*](#) qui, chose intéressante, ont travaillé sur une gamme de température complémentaire à la notre (80-100°C) et on conclut à une valeur moyenne constante de la constante d'équilibre chimique exprimée en activité d'environ 20, contre une valeur moyenne de 20,5 issue de nos travaux.

[Steinigeweg](#) ne présente pas de donnée expérimentale mais uniquement les paramètres d'un modèle pseudo-homogène nous permettant de constater que, si un décalage entre nos valeurs de constante d'équilibre chimique existe (valeur moyenne d'environ 13), leur évolution en fonction de la température est semblable (diminution avec la température) ; si leurs données d'équilibres étaient disponibles, un calcul des valeurs de K_{eq}^a avec notre modèle thermodynamique ([Steinigeweg](#) a utilisé le modèle prédictif UNIFAC modifié Dortmund 1993) nous permettrait d'effectuer une réelle comparaison avec nos résultats.

Les résultats proposés par [Bart *et al.*](#) ne sont, quant à eux, corroborés ni par nos

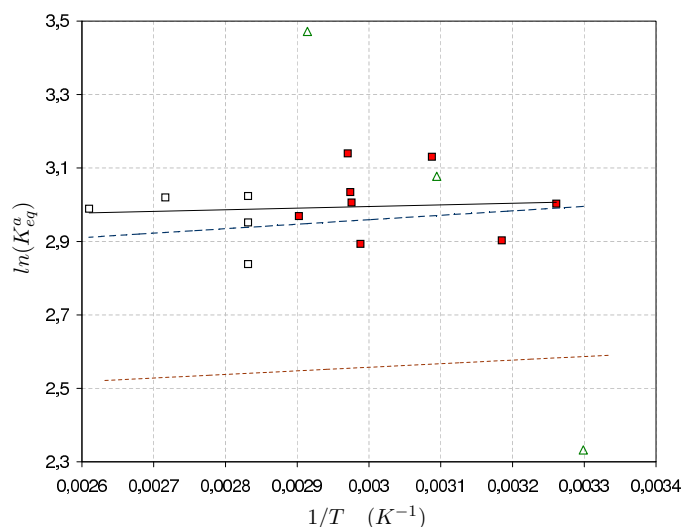


Figure 6.9 Évolution du logarithme de la constante d'équilibre chimique en fonction de l'inverse de la température — données issues de nos expériences (■) comparées à celles de [Huang *et al.*](#) (□), de [Bart *et al.*](#) (△), de [Steinigeweg](#) (· ·) et à l'estimation théorique à partir des enthalpies de formation (- -) — Données expérimentales retenues (□) pour la régression de l'évolution de K_{eq}^a en fonction de la température (—)

Tableau 6.5 Données expérimentales utilisées pour la régression de l'évolution de K_{eq}^a

source	θ (°C)	$\frac{xHOAc^o}{xPrOH^o}$	composition molaire				K_{eq}^x	K_{eq}^a
			HOAc	PrOH	PrOAc	H2O		
<i>Huang et al.</i>	80,0	0,5 /0,5	0,1617	0,1617	0,3383	0,3383	4,4	19,1
	80,0	0,2 /0,8	0,0186	0,6186	0,1814	0,1814	2,9	20,6
	80,0	0,8 /0,2	0,6105	0,0105	0,1895	0,1895	5,6	17,1
	95,0	0,5 /0,5	0,1573	0,1573	0,3427	0,3427	4,7	20,5
	110,0	0,5 /0,5	0,1582	0,1582	0,3418	0,3418	4,7	19,9
#2	50,7	0,5 /0,5	0,1550	0,1510	0,3470	0,3470	5,1	22,9
#5	62,9	0,5 /0,5	0,1487	0,1557	0,3477	0,3477	5,2	23,1
#6	33,5	0,5 /0,5	0,1594	0,1627	0,3390	0,3390	4,4	20,1
#8	62,5	0,5 /0,5	0,2576	0,0804	0,2401	0,4219	4,9	18,0
#10	62,9	0,5 /0,5	0,1595	0,1595	0,3405	0,3405	4,6	20,2
#11	63,1	0,5 /0,5	0,1579	0,1579	0,3421	0,3421	4,7	20,8
#12	40,8	0,5 /0,5	0,1662	0,1662	0,3338	0,3338	4,0	18,2
#13	71,4	0,5 /0,5	0,1609	0,1609	0,3391	0,3391	4,4	19,6

expérimentations, ni par les autres travaux précédemment présentés : une forte sensibilité à la température y est présentée avec un sens d'évolution opposé aux autres (augmentation avec la température).

Sur la base de cette analyse, nous avons régressé les paramètres d'une loi d'Arrhenius (eq 6.13). Le tableau 6.5 regroupe toutes les données utilisées pour la régression. Il est à noter que seuls huit de nos essais cinétiques ont été utilisés à cet effet : certains points ont été éliminés par la procédure de validation de données (#1,#3,#4), d'autres ne peuvent être considérés à l'équilibre (#7,#9,#14).

$$K_{eq}^a = 17,52 \exp\left(\frac{366}{R.T}\right) \quad (6.13)$$

Remarques :

- * Afin d'obtenir un jeu de données thermodynamiquement consistant, toutes les valeurs de K_{eq}^a utilisées doivent être calculées avec le même modèle thermodynamique. Les constantes d'équilibre chimique en activité attribuées à [Huang et al. \(2005\)](#) sont donc issues d'une correction (recalcul de K_{eq}^{γ}) ; les auteurs affichent une valeur moyenne de 20 avec les paramètres de leur modèle thermodynamique (*cf.* section 5.1), contre 19,5 avec nos calculs.
- * On pourrait être étonné par la dispersion des points à l'équilibre chimique présentés tableau 6.5. Différents travaux, présentant un nombre conséquent de points expérimentaux d'équilibre, peuvent servir de comparaison : [Grob et Hasse \(2005\)](#) affichent une incertitude expérimentale (obtenue sur un jeu de plus de 90 équilibres différents concernant la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-butyle) de 20% pour des mélanges dont tous les constituants sont en proportions comparables, et montant à plus de 100% pour des mélanges dont un des constituant au moins est fortement dilué ; cela montre la forte dépendance de la constante d'équilibre chimique (exprimée en composition) vis-à-vis de la composition du mélange. La répétabilité de ces mesures est comprise entre 2 et 8%.

* Lee, au travers de différentes publications sur la synthèse de l'acétate d'isopropyle (Lee et Kuo, 1996), de l'acétate de *n*-pentyle (Lee et Liang, 1998) et de l'acétate d'isopentyle (Lee et Lin, 1999), rapporte une déviation moyenne comprise entre 7 et 19% (déviation moyenne absolue respectives : 0,6213, 1,876 et 0,3740 ; valeur moyenne de la constante d'équilibre chimique exprimée en activité : de 8,724, 14,22 et 2,0255) ; les auteurs observent semblablement qu'une déviation importante est obtenue pour les mélanges dont l'un des constituants est fortement dilué. L'explication apportée diffère cependant de celle de Grob et Hasse car une limitation de la technique analytique utilisée (HPLC) est alors invoquée.

6.6.1.2 Estimation théorique

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite modélisant l'évolution du logarithme de la constante d'équilibre chimique en fonction de l'inverse de la température (ligne pleine sur la figure 6.9) sont reliées à l'enthalpie standard de réaction, ΔH_r , et à l'énergie libre de Gibbs de réaction, ΔG_r , par la loi de van't Hoff (*cf.* annexe F page 188) :

$$\ln(K_{eq}^a) = -\frac{\Delta G_r^o}{R.T^o} - \frac{\Delta H_r^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o} \right) \quad (6.14)$$

Les données nécessaires au calcul des termes ΔH_r et ΔG_r sont regroupées dans le tableau 6.6 ; il est à noter qu'une précaution particulière doit être apportée aux enthalpies et énergies libre de formation, car une légère erreur sur leur valeur peut entraîner une forte modification des enthalpies et énergie libre de réaction. À l'aide de ces valeurs, il est alors possible de porter sur la figure 6.9 (trait pointillé) l'évolution théorique de $\ln(K_{eq}^a)$: on constate l'excellent accord de cette prédiction avec les valeurs expérimentales retenues. De même, en partant de notre régression nous pouvons identifier les valeurs associées de l'enthalpie de réaction et de l'énergie libre de Gibbs de réaction et vérifier qu'elles s'accordent convenablement.

Tableau 6.6 Enthalpie standard et énergie libre de Gibbs (kJ.mol⁻¹)

	ΔH_f^o	ΔG_f^o
Acide Acétique Perry (1995)	-486,51	-391,08
<i>n</i> -Propanol Perry (1995)	-300,64	-166,80
Acétate de <i>n</i> -Propyle Domalski et Hearing (1993)	-502,14	-328,01
Eau Perry (1995)	-286,03	-237,35
	ΔH_r^o	ΔG_r^o
enthalpies de formation	-1,02	-7,48
régression linéaire (figure 6.9)	-0,83	-7,61
Données Bart <i>et al.</i> (1996)	24,79	-5,47
Données Steinigeweg (2003)	-0,81	-6,43

6.6.2 Détermination de la constante d'estérification

La constante d'équilibre chimique étant connue, il reste à identifier la constante d'estérification afin de décrire complètement le modèle, soit le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation d'une loi d'Arrhenius. Ceci est effectué en minimisant un critère de comparaison entre valeurs expérimentales et calculées à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Afin d'initialiser correctement cette identification, une estimation graphique des paramètres à identifier est préalablement mise en œuvre.

6.6.2.1 Initialisation

Cette initialisation repose sur la détermination, au temps initial t_0 , de la constante d'estérification. En effet, la vitesse d'apparition ou de disparition d'un constituant s'écrit :

$$r_i = v_i n_{H^+} k_1 \left(a_{HOAc} a_{PrOH} - \frac{a_{PrOAc} a_{H_2O}}{K_{eq}^a} \right) \quad (6.15)$$

Si l'on écrit le bilan matière sur l'enceinte du réacteur batch fermé, il vient :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Entrée} & + & \text{Sortie} & \pm & \text{Réaction} & \rightleftharpoons & \text{Accumulation} \\ 0 & + & 0 & \pm & r_i & \rightleftharpoons & \frac{dn_i}{dt} \end{array} \quad (6.16)$$

On peut ainsi relier la constante d'estérification à la quantité de matière du constituant i comme il suit :

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} = v_i n_{H^+} k_1 \left(a_{HOAc} a_{PrOH} - \frac{a_{PrOAc} a_{H_2O}}{K_{eq}^a} \right) \quad (6.17)$$

Au temps initial, la vitesse de réaction dans le sens inverse étant nulle, on peut écrire pour l'acide acétique :

$$\left(\frac{dn_{HOAc}}{dt} \right)_{t_0} = -n_{H^+} k_1 (a_{HOAc})_{t_0} (a_{PrOH})_{t_0} \quad (6.18)$$

soit, pour un nombre total de moles n_{tot} constant,

$$k_1 = - \left(\frac{dx_{HOAc}}{dt} \right)_{t_0} \frac{n_{tot}/n_{H^+}}{(a_{HOAc} a_{PrOH})_{t_0}} \quad \text{en } mol.s^{-1}.mol_{H^+}^{-1} \quad (6.19)$$

Tracer les tangentes au profil de disparition de l'acide acétique au point initial permet de déterminer $(dx_{HOAc}/dt)_{t_0}$: la valeur de la constante d'estérification k_1 est alors accessible pour chaque essai cinétique ; en traçant l'évolution de son logarithme en fonction de l'inverse de la température, on peut identifier le facteur pré-exponentiel (exponentiel de l'ordonnée à l'origine) et l'énergie d'activation (pente multipliée par la constante des gaz parfaits) d'une loi d'Arrhenius (*cf.* figure 6.10) :

6.6.2.2 Identification

Le modèle cinétique est discrétisé (*cf.* tableau 6.7) afin de minimiser sous contraintes (eq 6.20) un critère de comparaison entre les compositions expérimentales et calculées sur l'acide acétique. Les paramètres à identifier sont le facteur pré-exponentiel $k_{1,0}$ et l'énergie d'activation $E_{1,0}$ de la réaction d'estérification. Les compositions calculées (cal) correspondent aux points expérimentaux (exp), sélectionnés à l'aide de la procédure de validation de données et présentés dans le tableau 6.4 de la page 111. Les compositions à l'équilibre

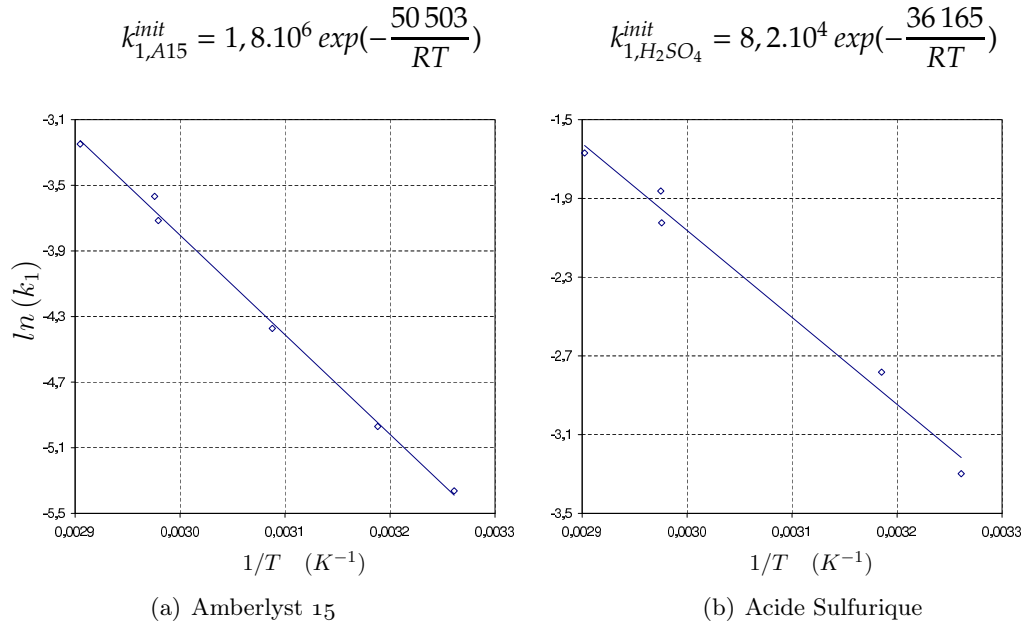


Figure 6.10 Initialisation de la constante d'équilibre chimique par la méthode des tangentes au point initial

ne sont pas pris en compte afin de s'assurer une relative indépendance entre la régression des deux constantes.

$$P = \begin{cases} crit = \text{Min} \sum (x_{HOAc}^{exp} - x_{HOAc}^{cal})^2 \\ \frac{dn_i}{dt} = \nu_i n_{H^+} k_1 \left(a_{HOAc} a_{PrOH} - \frac{a_{PrOAc} a_{H_2O}}{K_{eq}^a} \right) \\ k_1 = k_{1,o} \exp\left(-\frac{E_{1,o}}{RT}\right) \\ K_{eq}^a = 17,52 \exp\left(\frac{366}{RT}\right) \end{cases} \quad (6.20)$$

Au total, pour l'identification de la constante d'estérification catalysée par l'Amber-

Tableau 6.7 Discrétisation du modèle cinétique

t (s)	nombre de moles				activité				r (mol.s ⁻¹)
	HOAc	PrOH	PrOAc	H2O	HOAc	PrOH	PrOAc	H2O	
t_0	$n_i^{t_0} = n_i^0 / n_{tot}$				$a_i^{t_0} = n_i^{t_0} / n_{tot} \cdot \gamma_i^{t_0}$				r^{t_0}
t_1	$n_i^{t_1} = n_i^{t_0} + \nu_i \cdot r^{t_0} \cdot (t_1 - t_0)$				$a_i^{t_1} = n_i^{t_1} / n_{tot} \cdot \gamma_i^{t_1}$				r^{t_1}
\vdots									
t_j	$n_i^{t_j} = n_i^{t_{j-1}} + \nu_i \cdot r^{t_{j-1}} \cdot (t_j - t_{j-1})$				$a_i^{t_j} = n_i^{t_j} / n_{tot} \cdot \gamma_i^{t_j}$				r^{t_j}
\vdots									

Tableau 6.8 Résultats de l'identification des paramètres cinétiques pour chaque catalyseur

	$k_{0,1}$ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{mol}_{\text{H}^+}^{-1}$)	$E_{a,1}$ (J.mol^{-1})	$k_{0,-1}$ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{mol}_{\text{H}^+}^{-1}$)	$E_{a,-1}$ (J.mol^{-1})	Erreur rel. (%)
A15	$2,576 \times 10^6$	51 540	1.470×10^5	51 906	2,9
H ₂ SO ₄	7.699×10^4	37 084	4.394×10^3	37 450	2,7

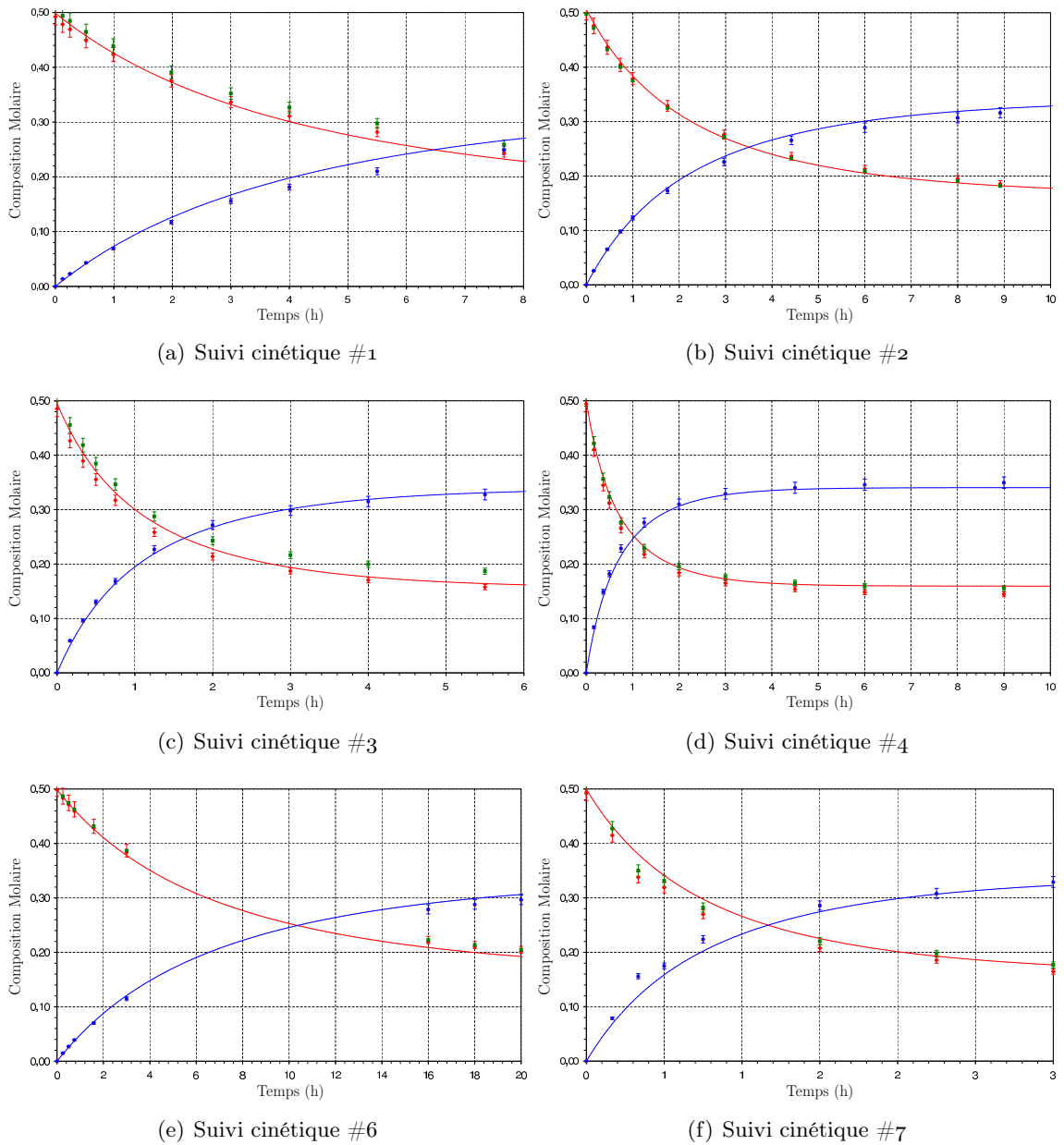


Figure 6.11 Suivis cinétiques #1 à #7 de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle catalysée par l'Amberlyst 15 — comparaison des points expérimentaux, HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle), H₂O (\circ) avec le modèle identifié (—)

lyst 15, 48 points expérimentaux participent à cette identification sur les 71 analysés (6 points d'équilibre, 5 mesures pour le suivi d'hydrolyse, 12 mesures jugées hors de l'intervalle de confiance). Pour la réaction catalysée par l'acide sulfurique, 50 points sur 54 (4 points d'équilibre) ont été utilisés. Les paramètres ainsi identifiés du modèle cinétique (*cf.* tableau 6.8) permettent l'estimation des compositions avec une erreur relative moyenne de 4,0% pour l'Amberlyst 15 et 2,7% pour l'acide sulfurique. Les figures 6.11 et 6.12, comparant les points expérimentaux aux compositions calculées à l'aide de ces modèles, illustrent la bonne qualité de cette modélisation.

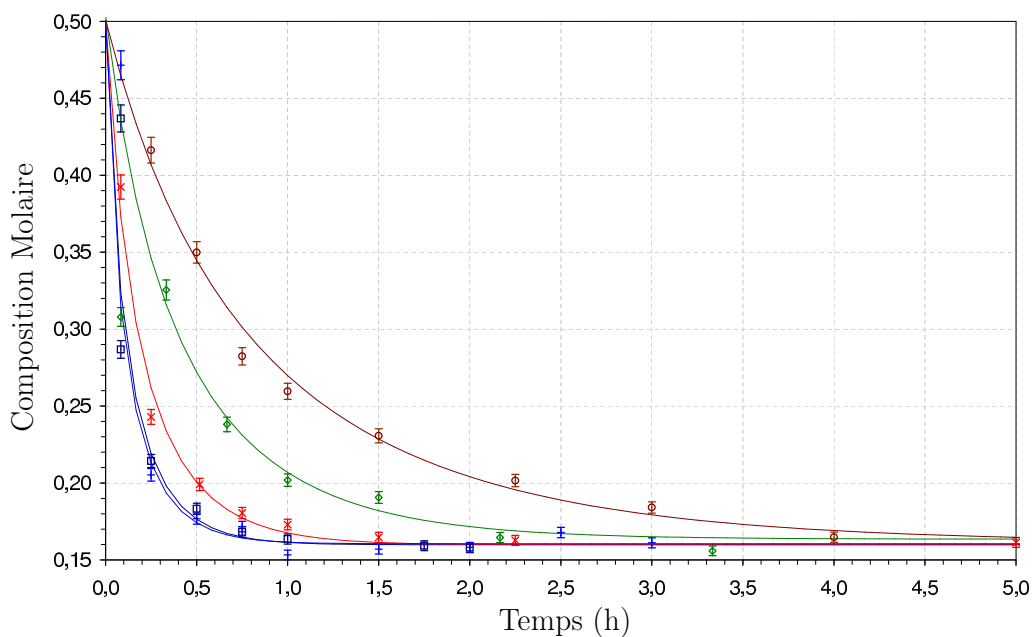


Figure 6.12 Suivis cinétiques #10 à #14 de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle catalysée par l'acide sulfurique — comparaison des points expérimentaux avec le modèle identifié, #10 (×), #11 (□), #12 (◇), #13 (+), #14 (o)

6.7 Discussion sur le modèle cinétique

6.7.1 Validation du modèle cinétique

Afin de valider totalement le travail de modélisation cinétique et de vérifier les hypothèses posées lors de l'étape de planification expérimentale (cf. section 6.4 page 109), différents suivis cinétiques ont été menés indépendamment de la procédure d'identification :

Structure du modèle - la qualité de l'estimation des compositions appliquée aux essais pris en considération pour l'identification montre que le modèle pseudo-homogène est adapté à ce type de réaction et à sa catalyse par voie tant homogène qu'hétérogène

Équilibre entre phases - le modèle n'est valide que pour des systèmes dont la phase liquide est homogène et parfaitement agité (cf. essai #5)

catalyseur - l'essai #7 permet de vérifier la relation de proportionnalité entre la vitesse de réaction et la masse de catalyseur (cf. figure 6.13 page 122)

Ordres partiels - les essais #8 et #9 (cf. figure 6.14) permettent de constater la bonne prédiction du modèle pour des essais hors de la gamme opératoire utilisée jusqu'alors (mélange non-équimolaire, quantité de catalyseur différente)

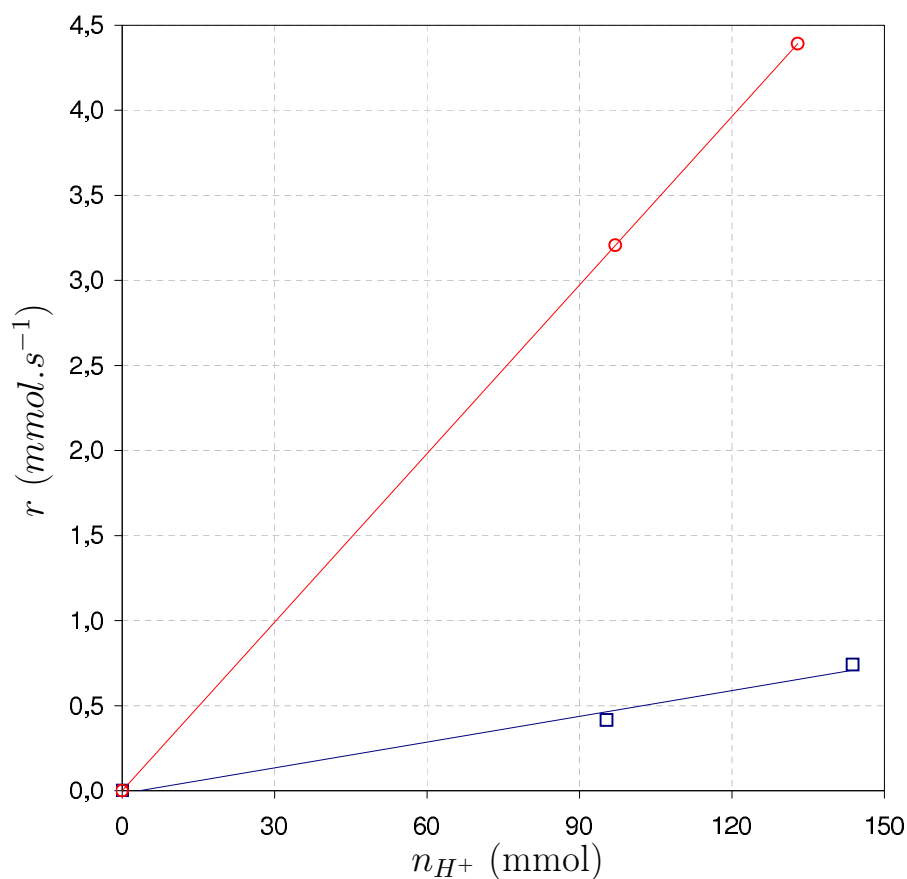
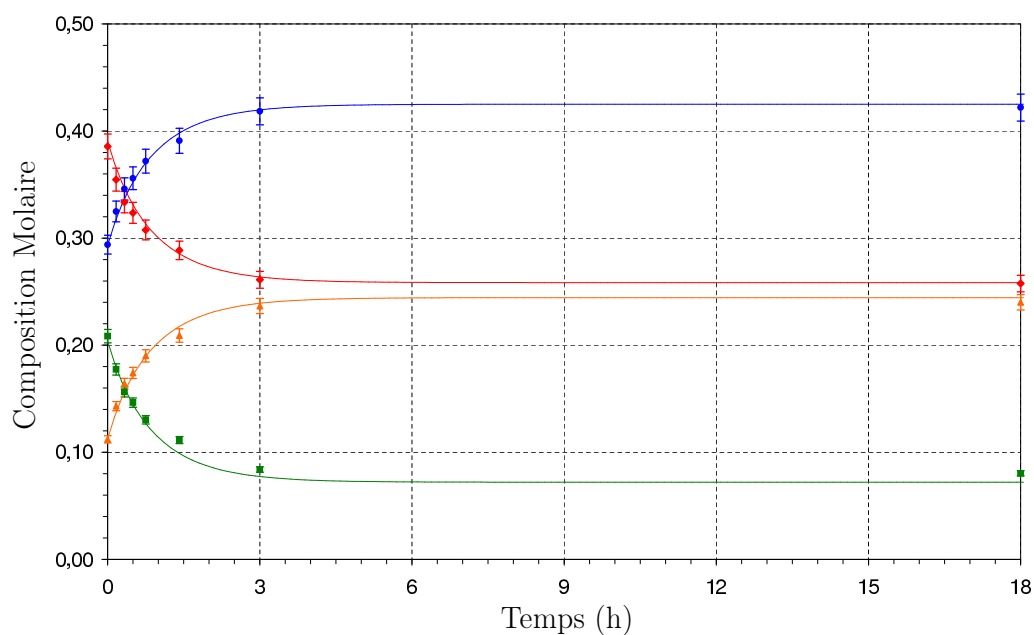
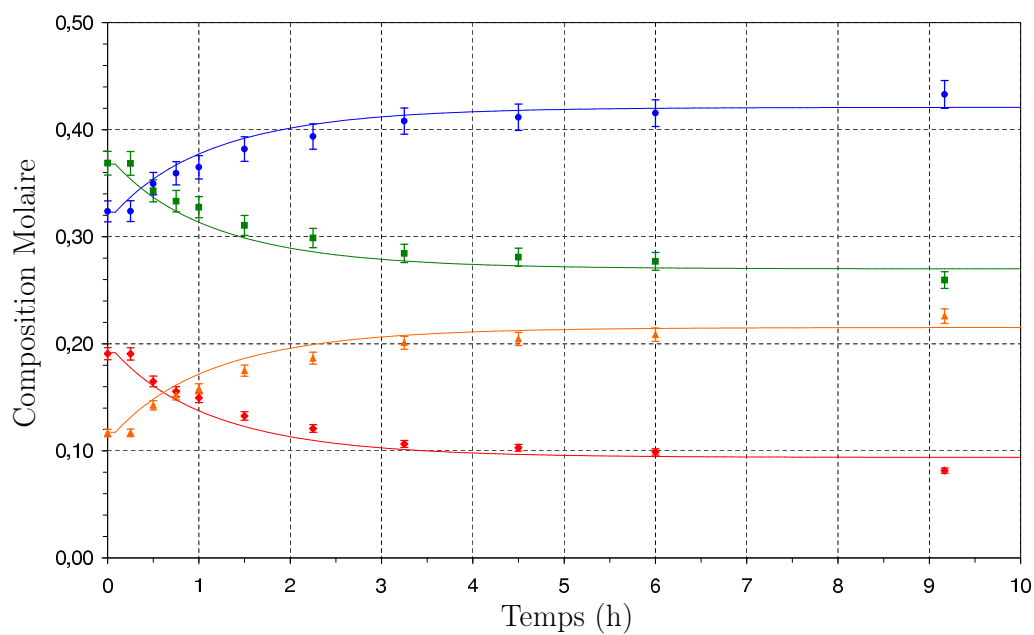


Figure 6.13 Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse de réaction pour deux essais à même température — essais #3 et #7 pour l'Amberlyst 15 (\square), essais #10 et #11 pour l'acide sulfurique (\circ)



(a) Suivi cinétique #8



(b) Suivi cinétique #9

Figure 6.14 Validation de l'identification paramétrique du modèle cinétique — comparaison des points expérimentaux, HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle), H₂O (\circ) avec le modèle cinétique identifié (—)

6.7.2 Limitations du modèle cinétique

Ce modèle cinétique, tout en représentant correctement nos expérimentations, présente nécessairement des limitations ; bien que de nature différente, elles se situent pour les deux types de catalyses au niveau de l'activité catalytique.

6.7.2.1 Cas de la catalyse hétérogène

Outre la relation de linéarité entre la quantité de catalyseur et la vitesse de réaction, une information supplémentaire est apportée par la figure 6.13 : pour une même quantité de protons amenés par chacun des catalyseurs, on constate une forte différence sur la vitesse de réaction — un ratio de près de 8 en faveur de l'acide sulfurique. L'hypothèse assimilant la résine échangeuse d'ions à des protons solvatés, via une équivalence avec le nombre de sites acides (*cf.* section 6.4 page 109), est donc invalide. Deux explications semblent pouvoir être données : les résistances interne et/ou externe au transfert de matière sont telles que l'on se situe en régime diffusionnel ; la nature du milieu réactionnel, au travers de phénomènes d'adsorption sélective du catalyseur, influence la vitesse de réaction.

6.7.2.1.1 Résistances au transfert de matière La résistance externe au transfert de matière est systématiquement étudiée dans tous les travaux utilisant un catalyseur solide : elle est négligeable si la vitesse d'agitation est suffisante (Gangadwala *et al.*, 2003, Lee *et al.*, 2000b, Steinigeweg et Gmehling, 2002). La nature macroporeuse de la résine Amberlyst 15 peut également entraîner une résistance à la diffusion des constituants dans les pores des particules⁸. L'effet de la résistance interne à la diffusion de matière peut être estimée au travers du critère de Weisz et Hicks (1962) ; elle est négligeable si,

$$\left(\frac{dn_i}{dt} \frac{r_o^2}{n_i \mathcal{D}_{\text{eff}}} \right) < 1 \quad (6.21)$$

où r_o le diamètre moyen des particules de catalyseur et \mathcal{D}_{eff} la diffusivité effective de l'acide dans l'alcool. La diffusivité effective relative à une particule de catalyseur est reliée par la relation 6.22 à la diffusivité moléculaire \mathcal{D}_m , à la porosité ϵ_p et à la tortuosité τ_p (Houzelot, 2000) ; cette relation illustre la forte dépendance de la résistance interne à différentes grandeurs, dont les propriétés caractéristiques des particules. La diffusivité moléculaire peut quant à elle être calculée, dans le cas de la diffusion d'un soluté A dans un solvant B, par la relation empirique de Wilke et Chang (1955) :

$$\mathcal{D}_{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} \mathcal{D}_m \quad (6.22)$$

$$\mathcal{D}_m = 1,173 \cdot 10^{-16} \frac{\sqrt{\chi M_B T}}{\eta_B V_{mA}^{0,6}} \quad (6.23)$$

où χ est un paramètre d'association rendant compte de la polarité du solvant (1,2 pour le *n*-propanol), M_B est la masse molaire du solvant, η_B sa viscosité et V_{mA} le volume molaire du soluté à sa température de bulle. La porosité d'une particule d'Amberlyst est de 0,4 (donnée manufacturier) alors que la tortuosité de la plupart des catalyseurs solides varie entre 2 et 8 (Zoulalian, 2006).

⁸ 5% seulement des sites actifs se trouvent en surface des particules

Tableau 6.9 Critère de [Weisz et Hicks \(1962\)](#) pour les essais cinétiques #1 à #9 (condition la plus défavorable)

essai n°	T (K)	n_{HOAc} (mol)	r ($mol.s^{-1}$)	D_{eff} ($\times 10^9 m^2.s^{-1}$)	critère
#1	313,65	3,34	1,59	7,14	0,0043
#2	323,85	3,41	3,00	8,53	0,0066
#3	336,05	3,31	5,93	7,65	0,0150
#4	344,25	3,36	1,38	7,84	0,0335
#6	306,65	3,34	9,91	6,98	0,0027
#7	335,65	3,35	8,75	7,64	0,0219
#8	335,65	2,60	2,76	7,64	0,0089
#9	328,15	1,33	1,70	7,47	0,0109

Le tableau 6.9 présente le résumé des calculs pour la situation la plus défavorable de chaque essai cinétique : le critère de [Weisz et Hicks \(1962\)](#) conduisant à des valeurs largement inférieures à l'unité, on s'assure donc que l'on se situe en régime chimique et non diffusionnel, et qu'ainsi les mesures effectuées correspondent aux cinétiques intrinsèques⁹.

Remarque : [Xu et Chuang](#) ont par ailleurs vérifié expérimentalement que la capacité des particules d'Amberlyst 15 était conforme à la valeur contractuelle ([Pitochelli, 1980](#)) et constante quelle que soit la taille de ces particules : l'utilisation d'une charge commerciale d'Amberlyst 15, dont la granulométrie s'étend de 0,2 à environ 1,2 mm de diamètre (moyenne estimée à 0,8 mm), n'entraîne donc pas de résistance interne au transfert de matière.

6.7.2.1.2 Influence de la nature du milieu réactionnel Un paramètre primordial influant la performance d'une résine échangeuse d'ions macroporeuse est la nature du solvant ([Delmas, 1980](#)) : aqueux, organique ou hydro-organique. Le comportement catalytique de la résine va dépendre essentiellement de l'ionisation et de la solvation des groupes fonctionnels d'une part, et de la facilité de diffusion des réactifs dans le réseau polymérique d'autre part. Ces deux facteurs sont largement influencés par la présence d'eau car placée dans celle-ci, la résine s'hydrate et l'eau est retenue de trois manières différentes ([Richard et al., 1980](#)) : eau de gonflement (ou eau libre), eau d'hydratation des cations, eau d'hydratation des anions. Du fait de la formation d'une sphère d'hydratation autour de chaque groupe fonctionnel SO_3H , pouvant théoriquement fixer six molécules d'eau à saturation, la présence d'eau, même en petite quantité, modifie donc complètement le comportement de la résine : au fur et à mesure que les molécules d'eau satureront le catalyseur, la vitesse de réaction diminue jusqu'à ce que tous les sites soient occupés. De même la sélectivité est modifiée, et l'équilibre chimique pourrait l'être ([Mazzotti et al., 1997](#)) ; on peut toutefois constater que sur nos propres expérimentations aucune différence sensible ne peut être observée entre les points d'équilibre obtenus avec ou sans Amberlyst 15 (*cf.* figure 6.9 page 115).

⁹ de nombreuses études menées sur l'estérification d'alcools par l'acide acétique catalysée par l'Amberlyst 15 aboutissent aux mêmes conclusions : [Pöpken et al. \(2000\)](#) ou [Xu et Chuang \(1997\)](#) pour l'acétate de méthyle, [Kirbaşlar et al. \(2001\)](#) pour l'acétate d'éthyle, [Ali et Merchant \(2006\)](#) pour l'acétate d'isopropyle, [Steinigeweg et Gmehling \(2002\)](#) pour l'acétate de *n*-butyle, [González et Fair \(1997\)](#) pour l'acétate de *n*-pentyle...

Darge et Thyryon (1993) ont montré¹⁰ l'effet inhibiteur de l'eau sur la réaction d'estérification de l'acide acrylique avec le *n*-butanol et l'expliquent également par l'association préférentielle de l'eau avec les protons de la résine (coefficient d'adsorption de l'eau dix fois supérieur à celui de l'alcool). Afin de prendre en compte cet effet inhibiteur, Darge et Thyryon proposent une expression de la vitesse de réaction tenant compte de la quantité d'eau initialement présente et de sa constante d'adsorption.

Remarque : deux paramètres favorisant la désorption jouent sur le taux d'hydratation du catalyseur : la température et la concentration d'acide ; ils ne suffisent pas à éviter la première sphère d'hydratation mais peuvent permettre d'éviter la saturation de la résine.

6.7.2.2 Cas de la catalyse homogène

Goldschmitt a sans doute été l'un des premiers, après Berthelot et Péan de Saint Gilles, à étudier une réaction d'estérification (acétate de méthyle) catalysée par un acide minéral (Goldschmitt et Melbeye, 1929a,b, Goldschmitt et Theusen, 1912, Goldschmitt et Ubdy, 1907) : au cours de ces études, la forte influence de l'eau sur la vitesse de réaction a été mise en avant au travers du mécanisme réactionnel. Tout comme dans le cas de la catalyse hétérogène, l'étape limitante du mécanisme se situe lors de l'attaque nucléophile de l'alcool (*cf.* annexe C) ; il se forme alors un complexe, ROH_2^+ , entre cet alcool et les protons issus du catalyseur. Une fois la réaction amorcée, les molécules d'eau formées entrent en compétition avec l'alcool pour former le complexe H_3O^+ . La vitesse de réaction diminue donc en même temps que le nombre de complexes ROH_2^+ formés.

Malgré la connaissance de ce phénomène, la limitation de l'activité catalytique dans le cas de la catalyse homogène est rarement évoquée. Grob et Hasse (2006) l'ont récemment traité dans une étude cinétique sur la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le *n*-butanol catalysée par l'acide sulfurique. Plus d'une dizaine de travaux ont été publiés ces dernières années sur cette réaction d'estérification (Cardona *et al.*, 2004, Gangadwala *et al.*, 2003, Hanika *et al.*, 1999, Löning *et al.*, 2000, Singh *et al.*, 2005, Steinigeweg et Gmehling, 2002, Venimadhavan *et al.*, 1999b), souvent en vue d'une application à la distillation réactive, sans qu'aucun n'ait affiché le même objectif que Grob et Hasse : étudier l'influence de la composition du milieu réactionnel, au travers de l'activité catalytique, sur la vitesse de réaction. Sur la base de plusieurs centaines de mesures réparties en une quarantaine de suivis cinétiques, les auteurs ont vérifié — en comparant deux essais équivalents : même température, même quantité de catalyseur, même quantité d'acide et alcool, mais proportions inverses d'eau et d'ester — le caractère inhibiteur de l'eau sur la vitesse de réaction (Grob, 2004). Grob et Hasse proposent alors de remplacer, dans le modèle cinétique pseudo-homogène (semblable à celui présenté section 6.3 page 108), le terme tenant compte de la quantité de catalyseur par un terme d'activité des protons afin d'obtenir une expression uniquement dépendante de la température et de la concentration en catalyseur. Si l'expression de l'activité des réactifs est bien connue, celle dédiée au catalyseur reste à définir ; afin d'allier simplicité et précision, les auteurs en proposent une forme empirique (eq 6.26). Le modèle pseudo-homogène modifié s'écrit ainsi (avec les paramètres p_i à

¹⁰ Davis et Owen (1956) et Tejero et Manzano (1988) l'ont précédemment souligné pour d'autres réactions

identifier) :

$$r = a_{H^+} k_a^o(T) \left(a_{HOAc} a_{PrOH} - \frac{a_{PrOAc} a_{H_2O}}{K_a(T)} \right) \quad (6.24)$$

$$k_a^o(T) = p_1 \exp\left(\frac{p_2}{T(K)}\right) \quad (6.25)$$

$$a_{H^+} = (1 - x_{H_2O}) (x_{H_2SO_4} + p_3 x_{HOAc})^\alpha \quad (6.26)$$

$$\alpha = p_4 \exp\left(\frac{p_5}{T(K)}\right) \quad (6.27)$$

Un lien évident peut être fait avec le modèle pseudo-homogène classique en posant $a_{H^+} = x_{H^+}$; on retrouve alors quasiment le modèle que nous avons utilisé dans notre étude. Il est intéressant de noter que **Grob et Hasse** analysent les résultats de leur modélisation à l'aide de l'essai précédemment cité (deux essais identiques, sauf la proportion respective d'ester et d'eau qui est inversée) : leur modèle prédit correctement, mais avec une large erreur, la différence de vitesse de réaction entre les deux expériences ; le modèle classique, quant à lui, échoue à différencier ces deux essais et propose donc une prédiction totalement faussée. Cela prouve qu'un modèle utilisant seulement l'activité des réactifs et produits n'est pas suffisant pour prédire la dépendance à la composition de la vitesse de réaction ; la solution d'introduire un terme d'activité du catalyseur n'est quant à elle pas totalement satisfaisante car elle ne repose que sur une loi empirique, sans que son fondement théorique ne soit encore développé.

6.8 Conclusions

Une étude expérimentale sur la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle catalysée par une résine échangeuse d'ions (l'Amberlyst-15) et un acide donnant lieu à une phase homogène (H₂SO₄) a permis d'établir les paramètres d'un modèle cinétique pseudo-homogène.

Des expérimentations isothermes ont pour cela été menées dans un réacteur batch d'un demi-litre afin d'étudier l'influence de la température, de la quantité de catalyseur et de la composition du mélange initial sur la vitesse de réaction. Les compositions des échantillons prélevés au cours de ces suivis cinétiques ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse doublée d'une procédure de réconciliation de données pour la catalyse hétérogène, et par titration de l'acide acétique résiduel pour la catalyse homogène. Une précision de l'ordre de 3% sur l'estimation des compositions molaires des échantillons a été obtenue.

Sur la base de ces données et en exploitant les résultats de Huang *et al.* (2005) menés sur une gamme de température complémentaire à la notre, l'évolution de la constante d'équilibre chimique a été modélisée. L'étude théorique permettant de relier la constante d'équilibre chimique avec l'enthalpie standard de réaction et l'énergie libre de Gibbs standard de réaction s'accorde très bien avec les résultats expérimentaux ; il a ainsi été montré que la valeur de la constante d'équilibre chimique n'est que peu sensible à la température.

$$K_{eq}^a = 17,52 \exp\left(\frac{366}{RT}\right)$$

Les paramètres de la loi d'Arrhenius décrivant l'évolution de la constante d'estérification ont ensuite été identifiés. Une précision de l'ordre de 3% sur l'estimation des compositions molaires du mélange à l'aide du modèle cinétique pseudo-homogène peut ainsi être obtenue.

$$k_1^{\text{Amberlyst 15}} = 2,576 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{51540}{RT}\right)$$

$$k_1^{\text{acide sulfurique}} = 7,699 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{37084}{RT}\right)$$

Une importante différence sur la vitesse de réaction est observée entre les deux catalyseurs (ratio de 8 en faveur de l'acide sulfurique) ; elle semble pouvoir être expliquée, quelque soit par le type de catalyse, par le caractère inhibiteur de l'eau sur la réaction ; ce phénomène prend toute son importance en catalyse hétérogène du fait de l'adsorption préférentielle de l'eau sur la résine affectant la vitesse et la sélectivité de la réaction.

CONCEPTION DU PROCÉDÉ

Ce dernier chapitre a pour objet la conception du procédé de production d'acétate de n -propyle pur par distillation réactive. Les précédentes sections de cette partie ont permis de disposer de données de bases fiables et consistantes (modèles thermodynamique et cinétique). Elles sont ici utilisées en trois étapes présentées dans les sections 7.1 à 7.3 :

- * l'analyse des configurations de colonnes faisable pour une telle production est tout d'abord menée sur la base de travaux publiés dans la littérature et des rRCM développés dans la partie II ;
- * un outil de simulation, validé sur des expérimentations pilotes, est ensuite proposé ;
- * cet outil est enfin exploité afin de développer, à partir de simulations, un procédé permettant d'atteindre une production répondant aux spécifications de pureté commerciale.

7.1 Analyse des configurations faisables

Il a été souligné précédemment que les méthodes de conception de procédés de distillation réactive était peu ou mal adapté au cas des systèmes dont la phase liquide peut potentiellement démixter.

La détermination des rRCM (chapitre 4) ne pouvant, à elle seule, apporter suffisamment d'informations pour mener à bien une telle tâche, le recours à une démarche de classification spécifique est une alternative adéquate. Ainsi, les travaux de Tang *et al.* (2005) portant sur les procédés de production par distillation réactive des acétates en C₁-C₅ offrent une base solide à notre propre étude : trois configurations, dépendantes de l'ordre des volatilités relatives des constituants, sont proposées¹. *Toutes ces configurations ont pour point commun la présence d'une zone réactive, d'une zone d'épuisement non-réactif et d'une zone d'enrichissement non-réactif.* En dehors de paramètres structuraux (nombre de plateaux, localisation des alimentations...) ou opératoires (taux de reflux, puissance de chauffe...), seule diffère la localisation des ces trois zones, et donc la gestion des courants internes au procédé. La figure 7.1 présente cette classification.

Si le cas de l'acétate de n -propyle n'est pas abordé dans cette étude, il est tentant d'associer son procédé à celui de la production d'acétate d'isopropyle car *la structure de leur rRCM respectif est identique* (cf. figure 4.7 page figure 4.7 et figure 4.8 page 75) : les nœuds stables² et instable³ sont les mêmes et l'espace de compositions transformées est coupé en deux régions de distillation distinctes par des azéotropes binaires survivants à la réaction⁴.

¹ dans les travaux de Tang *et al.* (2005), la procédure de conception repose sur l'optimisation d'un critère économique, le TAC (Total Annual Cost), permettant de proposer ces configurations avec pour variables le nombre d'étage dans chaque section, la localisation des alimentations, taux de reflux, utilités... ² acide et alcool ³ azéotrope réactif quaternaire ⁴ alcool/eau et alcool/ester

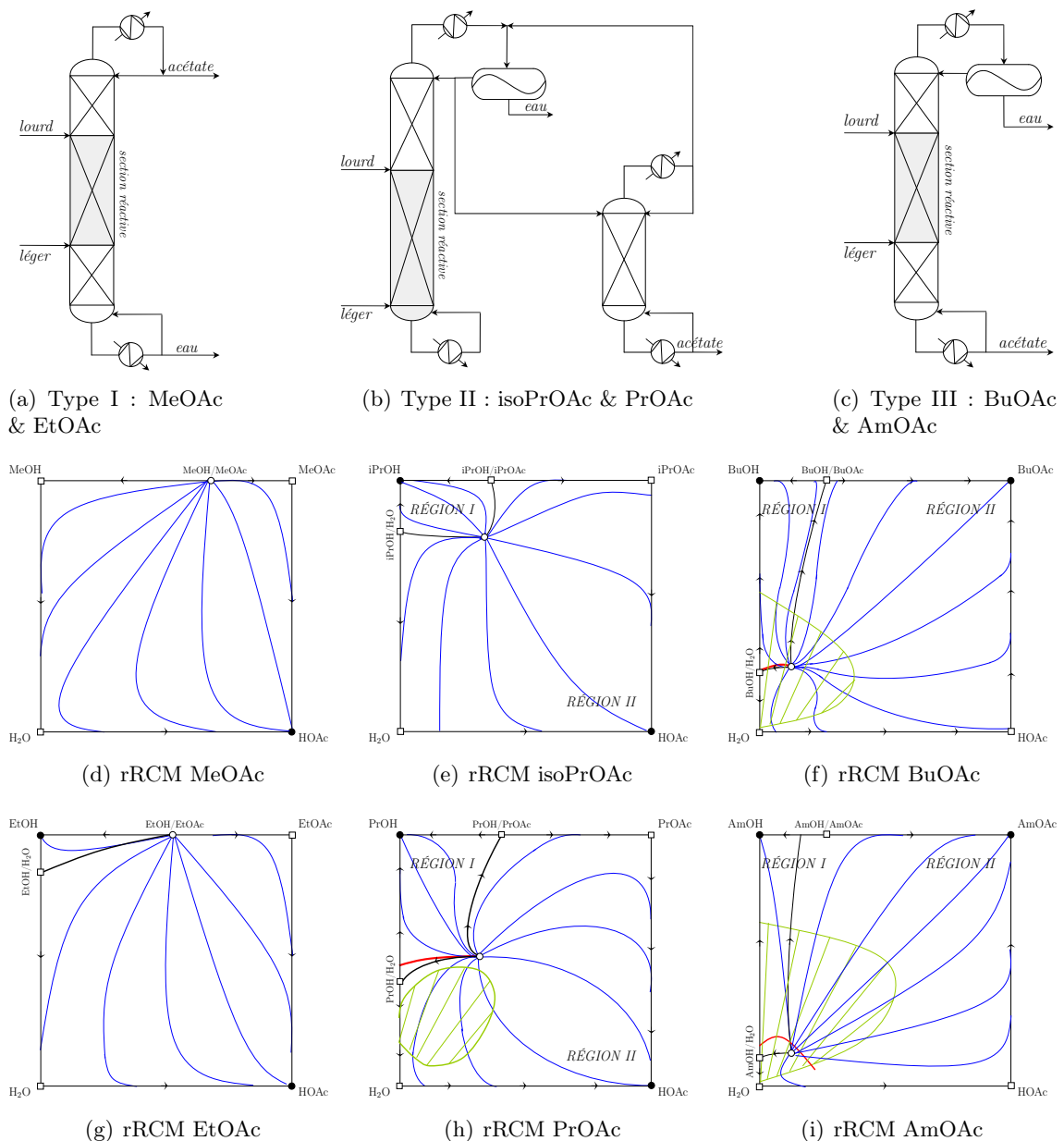
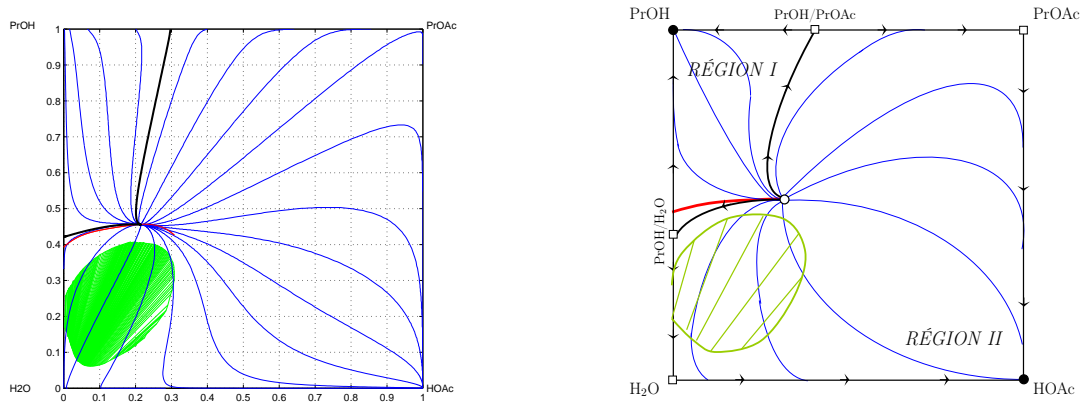


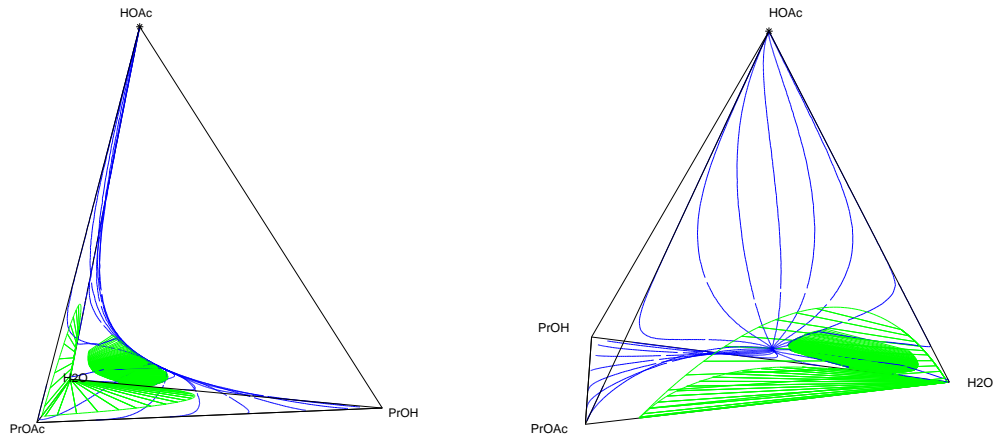
Figure 7.1 Classification des procédés de production d'acétate en trois types par *Tang et al.* (2005) — cette classification peut être liée à la structure des rRCM généré à l'aide de l'outil présenté chapitre 4

Remarques :

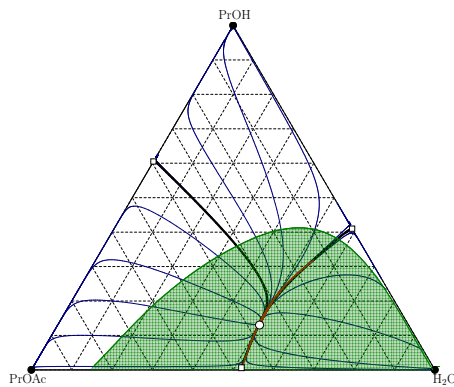
- * il est à noter que pour chaque acétate est associé un type de procédé ; il est toutefois très courant de trouver dans la littérature plusieurs configurations possibles pour un même produit ; c'est le cas notamment pour l'acétate de *n*-butyle avec les travaux de *Hanika et al.* (1999), *Schwarzer et Hoffmann* (2002) ou *Gangadwala et al.* (2004)...
- * le cas de l'acétate d'éthyle est en fait particulier : si l'ordre de volatilité relative de ses constituants fait penser que son procédé est de type I, on voit que le rRCM de l'EtOAc est sensiblement différent de celui du MeOAc. De nombreuses études ont effectivement montré qu'il était impossible de produire de l'acétate d'éthyle pur par le procédé de type I (*Komatsu et Holland*, 1977, *Vora et Daoutidis*, 2001).



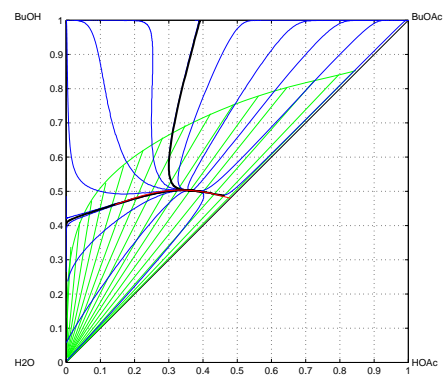
(a) rRCM dans l'espace des compositions transformées



(b) rRCM dans l'espace des compositions molaires



(c) RCM espace des compositions molaires



(d) RCM espace des compositions transformées

Figure 7.2 rRCM de la synthèse de l'acétate de *n*-propyle présentant l'ensemble des zones de démixtion, réactive et non-réactive (a & b). RCM non-réactif du ternaire PrOH/PrOAc/H₂O (c & d) — courbe de résidu (—), droite d'équilibre réactif liquide-liquide et enveloppe de démixtion (---), ligne vapeur (—), frontière de distillation (—), nœud stable(●), nœud instable (○), point de selle (□)

* Dans une première étape, les réseaux de courbes de résidu réactif et non-réactif sont générés afin de mettre en évidence leurs points singuliers ainsi que les éventuelles frontières de distillation associées. La figure 7.2 illustre, en plus des courbes de résidus et de la zone LLV réactive, la complexité du mélange dans son ensemble à l'aide différentes vues d'un rRCM, représentés dans l'espace de compositions molaires, auquel ont été ajoutées les zones de démixtion non-réactives des ternaires concernés (7.2(b) et 7.2(b)). La prédiction des points singuliers des ces réseaux s'avère être en cohérence avec les données expérimentales dont nous disposons (tableau 7.1).

* Une spécificité de la configuration de type II proposée par Tang *et al.* (2005) est d'utiliser le décanteur placé en tête afin de séparer, et retirer du procédé, la phase aqueuse présente au distillat du mélange organique exempt d'acide (la zone de séparation pure en tête de colonne à distiller réactive assure cette fonction). Le RCM du ternaire PrOH/PrOAc/H₂O (figure 2.6(a) et tableau 7.1(b)) permet de confirmer que la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle est propice pour cette configuration car une large enveloppe de démixtion existe au sein de laquelle se trouve un hétéroazéotrope ; de plus, les droites d'équilibre liquide-liquide pointent toutes vers une composition en eau presque pure, ce qui semble pouvoir assurer un bon taux de récupération en eau.

Tableau 7.1 Caractéristiques des points singuliers des rRCM de la synthèse de l'acétate de *n*-propyle (a) et des RCM du ternaire non-réactif PrOH/PrOAc/H₂O(b)

(a)				
système	θ (°C)	stabilité		composition molaire
		phys.	topol.	
HOAc	117,9		NS	
PrOAc	101,5		PS	
H ₂ O	100,0		PS	
PrOH	97,2		NS	
PrOH/PrOAc	94,7	hom.	PS	0,605 / 0,395
PrOH/H ₂ O	87,8	hom.	PS	0,411 / 0,589
HOAc/PrOH/PrOAc/H ₂ O	85,4	hom.	NI	0,069 / 0,309 / 0,146 / 0,476

(b)					
système	θ (°C)	stabilité		composition molaire	
		phys.	topol.	exp. ^a	calc.
PrOAc	101,5		NS		
H ₂ O	100,0		NS		
PrOH	97,2		NS		
PrOH/PrOAc	94,7	hom.	PS	0,619-0,630	0,605
PrOH/H ₂ O	87,8	hom.	PS	0,431-0,433	0,411
PrOAc/H ₂ O	82,9	hét.	PS	0,463-0,480	0,478
PrOH/PrOAc/H ₂ O	82,3	hét.	NI	0,091-0,157	0,136
				0,281-0,392	0,366

^a Gmehling *et al.* (1994)

Il est également important de noter que la configuration de type II ne présente pas de courant de sortie au bouilleur de la colonne de distillation réactive ; cela s'explique par le fait que le constituant le plus lourd étant l'acide acétique (un réactif), l'existence de ce courant serait globalement pénalisant en terme de conversion.

* Le recours aux réseaux de courbes de résidus peut enfin permettre de visualiser, sinon de valider, la configuration de base retenue (type II). Si l'on se place, dans la section réactive, à la limite thermodynamique (équilibre chimique), les courbes de résidu réactif peuvent être utilisées afin de raisonner en termes de bilan matière⁵ (figure 7.2) ; un RCM du ternaire PrOH/PrOAc/H₂O est de plus nécessaire afin de déterminer les séquences de séparation dans les parties non-réactives (figure 7.2(c)). Il s'en suit la séquence illustrée par la figure 7.3 page 134 :

(a) & (b) partant d'une alimentation stœchiométrique^{6,7}, les courbes de résidu se déplacent vers le sens d'accumulation de l'acide acétique : les produits lourds habituellement soutirés au bouilleur sont ici totalement évaporés ce qui explique que l'on se dirige vers le sens des températures croissantes (figure 7.3(b)). Cela se traduit par un éloignement de la composition de la phase liquide de la zone de démixtion et de l'azéotrope réactif.

(c) au dessus de la zone réactive se trouve une section de séparation pure ayant pour fonction l'élimination de toute acidité dans le distillat : cela se traduit sur la figure 7.3(c) par un déplacement dans la direction opposée au point représentatif de l'acide acétique pur. Cette zone implique donc un mélange quaternaire non-réactif, dont les équilibres ne correspondent pas aux courbes de résidu de la figure 7.3(c) : cette visualisation concerne uniquement une opération de bilan.

(d) l'objectif étant d'obtenir le ternaire PrOH/PrOAc/H₂O en tête de la colonne principale, on peut basculer la représentation sur le RCM de ce système (figure 7.2(c)). Le point issu de l'étape précédente n'étant pas à l'équilibre chimique, il est impossible d'en déterminer la composition réelle ; il est donc nécessaire de continuer la représentation dans l'espace de compositions transformées (figure 7.3(d)).

(e) la composition du distillat se situe au sein de la zone de démixtion (figure 7.3(d)). Deux courants sortent donc du décanteur : la phase aqueuse, contenant de l'eau presque pure, en est la phase lourde, et un mélange ternaire PrOH/PrOAc/H₂O constitue la phase légère (figure 7.3(e)).

(f) la phase légère sortant du décanteur est purifiée dans la *colonne additionnelle*, correspondant à la section d'épuisement retrouvée en bas des colonnes de type I et III. Les courbes de résidu représentées figure 7.3(f) correspondent aux équilibres non-réactif du ternaire PrOH/PrOAc/H₂O : le nœud stable de ce réseau étant l'acétate de *n*-propyle, il est possible de le récupérer en bas de colonne.

⁵ ces trajectoires sont simplifiées car on ne prend en compte les bilans matières que sur l'enceinte globale de l'installation en négligeant les courants internes ⁶ nous choisissons de travailler avec une alimentation quasiment stœchiométrique afin de ne pas annihiler les avantages intrinsèques de la distillation réactive permettant l'élimination des courants de réactifs résiduels ⁷ dans le cas où plusieurs alimentations existent, le point global représentatif de l'alimentation globale se trouve sur la droite reliant ces deux points ; le raisonnement est donc identique

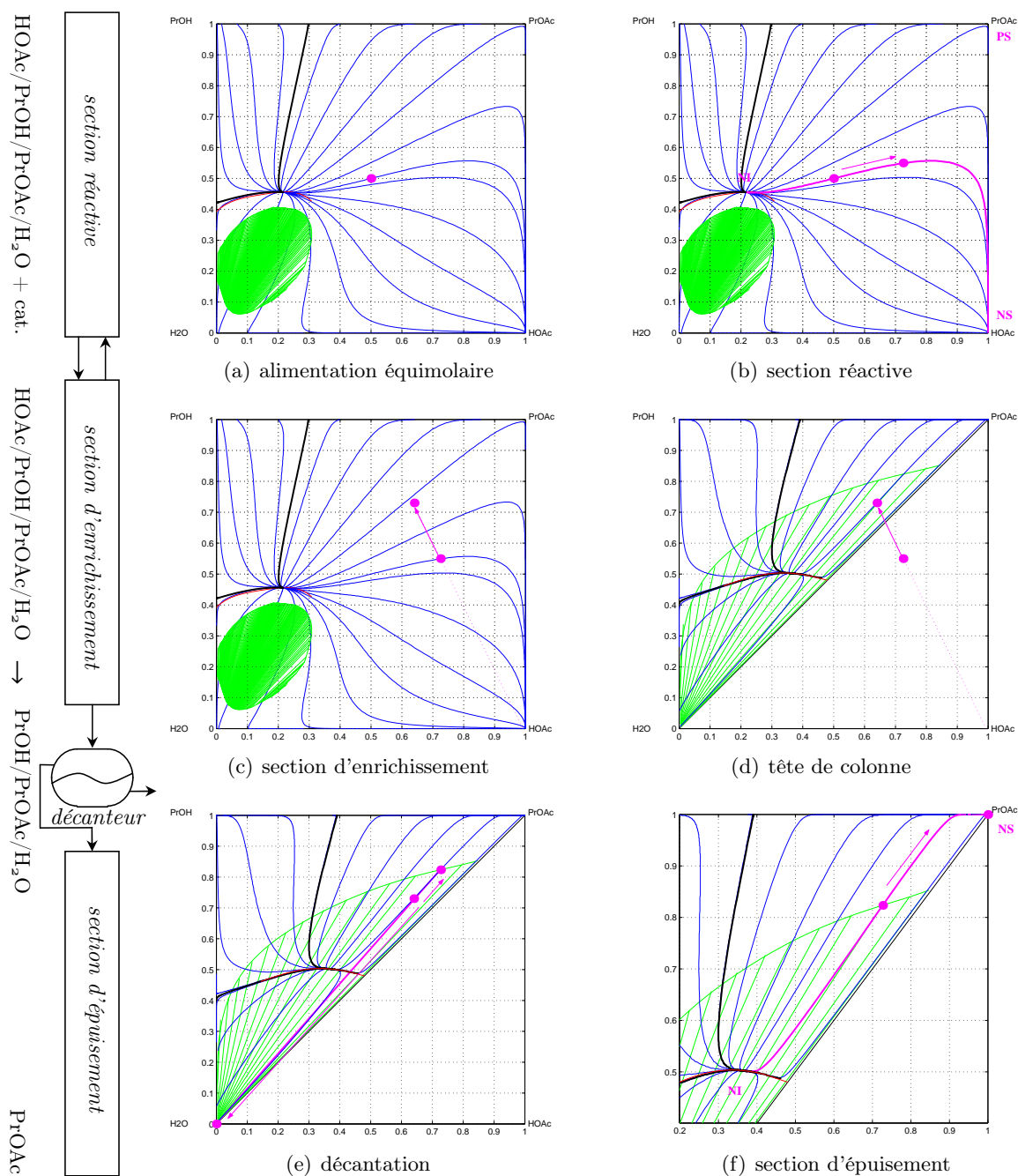


Figure 7.3 Trajectoire de la composition de la phase liquide du procédé de type II en considérant l'équilibre chimique — cas de l'acétate de *n*-propyle

Remarque : pour le cas de l'acétate de *n*-propyle, la zone liquide-liquide-vapeur n'est pas utilisée, et ainsi la localisation des frontières de distillation n'est pas affectée. Cela constitue cependant un cas sans doute assez peu répandu ou l'azéotrope réactif n'est pas hétérogène. Le procédé de production de l'acétate de *n*-butyle par la configuration de type III permet d'illustrer l'importance d'une détermination précise de l'enveloppe de démixtion (figure 7.4) : partant d'un mélange initial équilibré, on peut suivre les courbes de résidus dans les deux sens car le BuOAc est un nœud stable du réseau alors que l'hétéroazéotrope

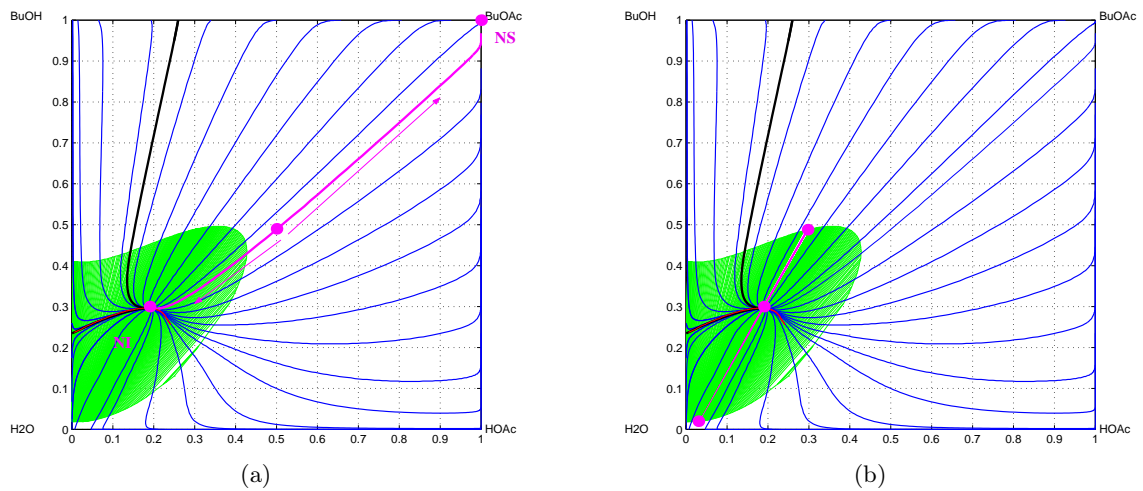


Figure 7.4 Trajectoire de la composition de la phase liquide du procédé de type III en considérant l'équilibre chimique — cas de l'acétate de *n*-butyle

réactive en est le nœud instable ; en tête de colonne, le décanteur vient séparer les deux phases de cet hétéroazéotrope.

*Cette section a permis de proposer une configuration adéquate pour la production d'acétate de *n*-propyle par distillation réactive. Sur la base de la classification de Tang et al. (2005) et de l'utilisation des réseaux de courbes de résidu réactif et non-réactif, il est possible d'en connaître la structure globale ; cela constitue le cas de base de la démarche de conception par simulation présentée par la suite.*

De plus, même si la zone LLV réactive n'est pas directement utilisée dans le procédé conçu, on comprend l'importance de sa détermination précise en termes de localisation des frontières de distillation ; rappelons par ailleurs que l'on cherche souvent à éviter la présence de démixtion au sein de la colonne⁸ ; un tel outil de visualisation permet de pouvoir situer les courbes opératoires par rapport à cette zone.

⁸ il a souvent été rapporté que cela entraînait une baisse d'efficacité (Davies et al., 1987, Keil et al., 1994)

7.2 Mise en place d'un outil de simulation

En vue d'effectuer la conception par simulation d'un procédé de production d'acétate de *n*-propyle pur par distillation réactive, il est indispensable de préalablement valider l'outil de simulation utilisé. On dispose pour cela d'un pilote de distillation réactive et de logiciels de simulation ; le pilote du LGC nous a permis d'obtenir des données expérimentales de régimes permanents et de démarrage qui ont ensuite été reproduites par simulation (Pro-Sim Plus pour les régimes permanents et une modélisation gPROMS^{9,10} pour les régimes transitoires correspondant au démarrage).

7.2.1 Expérimentations pilotes

7.2.1.1 Description du pilote expérimental

Le tableau 7.2 ainsi que la figure 7.5 (pages 137-138) détaillent les caractéristiques du pilote de distillation du LGC : spécifications de la colonne, systèmes de mesure et de commande, possibilités d'alimentations et de soutirages. Idéalement, ce pilote devrait permettre de travailler avec la configuration de type II ; une seconde colonne de distillation et du garnissage catalytique, nécessaire à sa mise en œuvre, ne sont toutefois pas disponibles au LGC.

7.2.1.1.1 Détermination de la puissance de chauffe. La puissance de chauffe a été estimée à partir de bilans enthalpiques effectués sur des expériences simples de distillation d'un corps pur (eau) suivant deux protocoles¹¹ :

- * à reflux nul, le débit d'entrée en eau est réglée de manière à compenser le débit de distillat ; la mesure de la masse de distillat recueillie permet d'établir le bilan suivant :

$$Q_{\text{bouilleur}} = Q_{m,\text{distillat}}\Delta H^{\text{vap}} + Q_{\text{pertes}} + Q_{m,\text{alim}}C_{p,\text{alim}}\Delta T \quad (7.1)$$

- * à reflux et alimentation nuls, l'évolution du niveau d'eau dans le bouilleur est négligée (aire d'échange constante) ; la mesure de la masse de distillat recueillie permet d'établir le bilan suivant :

$$Q_{\text{bouilleur}} = Q_{m,\text{distillat}}\Delta H^{\text{vap}} + Q_{\text{pertes}} \quad (7.2)$$

Ces deux protocoles conduisent à l'estimation d'une puissance maximale échangée $Q_{\text{bouilleur}} - Q_{\text{pertes}}$ d'environ 2500 Watts. *La puissance maximale théorique de la chaudière étant de 3000 W, les pertes thermiques peuvent être évaluées à 500 W sur l'ensemble de l'installation.*

7.2.1.1.2 Détermination de la rétention. La détermination de la valeur de la rétention de la zone réactive de la colonne est très importante car elle est directement utilisée pour calculer la vitesse de réaction. La méthode de Engel *et al.* (2001), prenant en compte la rétention statique¹² (eq 7.3) et la rétention dynamique¹³ (eq 7.4), est utilisée à cet effet. *Une valeur de rétention totale d'environ 1 litre est retenue pour la simulation.*

⁹ general PROcess Modelling System ¹⁰ issue d'une collaboration avec la TUB dans le cadre d'un projet d'échange européen PROCOPE, cf. section 7.2.3 page 146 ¹¹ le bouilleur est calorifugé et la colonne est munie de manteaux chauffants (<100°C) ¹² fonction de la capillarité et des forces d'adhésions, donc de la nature des internes et des propriétés physico-chimiques des liquides ¹³ sa détermination repose sur l'utilisation de nombres adimensionnels caractéristiques de la géométrie des internes

Tableau 7.2 Caractéristiques du pilote de distillation réactive du LGC

<i>Bouilleur</i>	volume nominal : 12 l niveau régulé par sonde optique chauffe par serpentin (fluide caloporteur) immergé	
<i>Colonne</i>	diamètre : 80 mm hauteur utile : 4 m (4 sections de 1 m) 3 sections réactives garnies d'anneaux de Raschig verre 8×8 mm ($a_s = 623 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ et $\epsilon = 0,73$) 1 section de séparation pure garnie de Sulzer CY piquage d'alimentation et sonde de température à chaque section calorifuge par manteaux chauffants ($\leq 100^\circ\text{C}$)	
<i>Tête de colonne</i>	pointeau de reflux commandé par électro-aimant condenseur à eau distillat sous-refroidi par échangeur à eau arrivée du reflux (phase légère du décanteur)	
<i>Chaudière</i>	puissance électrique délivrée : 4 kW	
<i>Contrôle</i>	pilotage par SNCC ou manuel	
<i>Mesures</i>	températures	alimentations bouilleur bas de section condenseur reflux
	compositions	bouilleur (phases liquide et vapeur) décanteur (phases aqueuse et organique)
<i>Alimentations</i>	acide acétique	pompe volumétrique 0-20 l.h ⁻¹ préchauffe par bougie électrique
	<i>n</i> -propanol	pompe volumétrique 0-20 l.h ⁻¹ préchauffe par bain thermostaté
	reflux	pompe volumétrique 0-20 l.h ⁻¹ alimentation liquide refroidi
<i>Sorties</i>	distillat phase légère	gravité
	distillat phase lourde	gravité
	résidu	pompe volumétrique 0-20 l.h ⁻¹ sous-refroidie par échangeur à eau

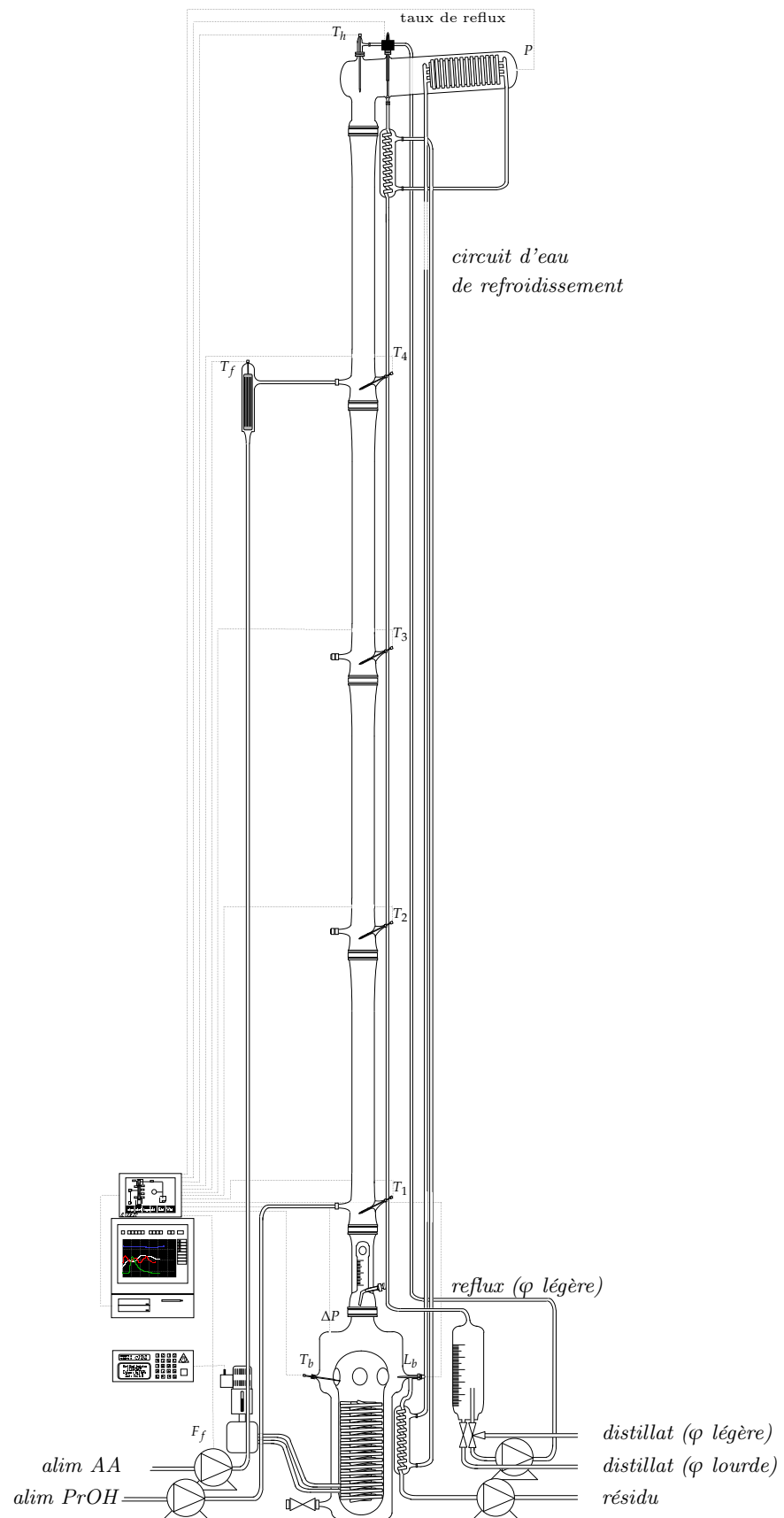


Figure 7.5 Schéma du pilote de Distillation Réactive du LGC

$$h^{stat} = 0,033 \exp\left(-0,22 \frac{g\rho_L}{\sigma_L a_s^2}\right) \quad (7.3)$$

$$h^{dyn} = 3,6 \text{ Froude}^{0,33} \text{ Galileo}^{0,125} \text{ Bond}^{0,1} \quad (7.4)$$

$$(7.5)$$

$$\text{avec} \quad (7.6)$$

$$\text{Froude} = \frac{u_L^2 a_s}{g} \quad (7.7)$$

$$\text{Galileo} = \frac{\eta_L^2 a_s^3}{\rho_L^2 g} \quad (7.8)$$

$$\text{Bond} = \frac{\sigma a_s^2}{\rho_L g} \quad (7.9)$$

$$(7.10)$$

7.2.1.1.3 Détermination du nombre d'étages théoriques (NET). Le NET moyen du garnissage Sulzer CY a été estimé à partir de corrélations et d'abaques fournies par le constructeur, prenant en compte l'hydrodynamique de la colonne au travers du facteur d'écoulement, du facteur de charge (corrigé pour chaque type de garnissage), et du diamètre de colonne. La HEPT moyenne de ce garnissage a ainsi été estimée à environ 5 étages/m. Ces résultats sont validés par la mise en œuvre expérimentale, dans le pilote¹⁴, de la séparation du binaire éthanol/isopropanol ayant servi de base à la détermination du NET par la méthode Sulzer, puis à sa simulation sous ProSim Plus.

Les résultats obtenus pour le garnissage Sulzer CY sont comparables à ceux présentés par Rouzineau (2002), dans des conditions hydrodynamiques comparables¹⁵, pour une section de colonne de même diamètre garnie d'anneaux de Raschig identiques aux nôtres. Le fait que le garnissage structuré Sulzer, réputé pour présenter un fort pouvoir de séparation (jusqu'à 15 étages théoriques par mètre), n'est pas meilleur que le garnissage vrac s'explique certainement par les faibles débits engagés dans la colonne (limitation de la puissance de chauffe, cf. section 7.2.1.1.4) plaçant le point opératoire loin de son optimum.

7.2.1.1.4 Limitations intrinsèques de l'installation. La conception et la nature de la colonne ne nous permettent pas d'étudier de manière étendue les paramètres habituellement sensibles en distillation réactive :

- * *Puissance de chauffe* — la chauffe au bouilleur se fait par échange entre le milieu réactionnel et un fluide caloporteur, lui-même chauffé par une chaudière électrique, au travers d'un serpentin immergé en verre : cette puissance est relativement limitée (maximum 3 kW) par rapport à la charge du bouilleur (12 l) et la mesure de la chaleur échangée n'est pas accessible ;
- * *Localisation des alimentations* — la position des alimentations est usuellement dictée par la volatilité relative des réactifs, ce qui conduit à alimenter le constituant le plus lourd (acide acétique) au-dessus du plus léger (*n*-propanol) ; la faible modularité de la colonne (4 sections) n'autorise à envisager que deux positions : colonne entièrement réactive ou hybride (section d'enrichissement pure), mais jamais de section d'épuisement pur ;

¹⁴ totalement garni de garnissage Sulzer CY, avec une alimentation unique à mi-hauteur ¹⁵ débits liquides de 6 à 8 kg/h

- * *Localisation de la zone réactive* — en conséquence, et du fait de l'utilisation d'un catalyseur homogène, la réaction est obligatoirement localisée sous l'alimentation en acides (acétique et sulfurique) ;
- * *Démixtion* — la nécessaire présence d'un décanteur en tête de colonne complexifie énormément la gestion du courant de reflux : au lieu d'être classiquement réglé à l'aide d'une tête de reflux munie d'une vanne pointeau électro-magnétique, le reflux est piloté par une pompe renvoyant tout ou partie de la phase organique dans la colonne.

Le but de nos expérimentations a donc été d'obtenir des points représentatifs de régimes permanents, quels qu'ils soient, même ceux conduisant à de faibles performances en terme de conversion et de taux de récupération. La colonne, schématisée figure 7.6, est divisée en deux parties distinctes :

la section réactive est constituée du bouilleur et de la section de colonne comprise entre les deux alimentations, où le catalyseur homogène est physiquement présent. Elle est constituée de trois éléments de colonne de un mètre chacun et garnie d'anneaux de Raschig en verre ;

la section séparative située au-dessus de l'alimentation en acides, que l'on considère n'être le siège d'aucune réaction. Elle est constituée d'un élément de colonne à garnissage structuré Sulzer CY d'un mètre.

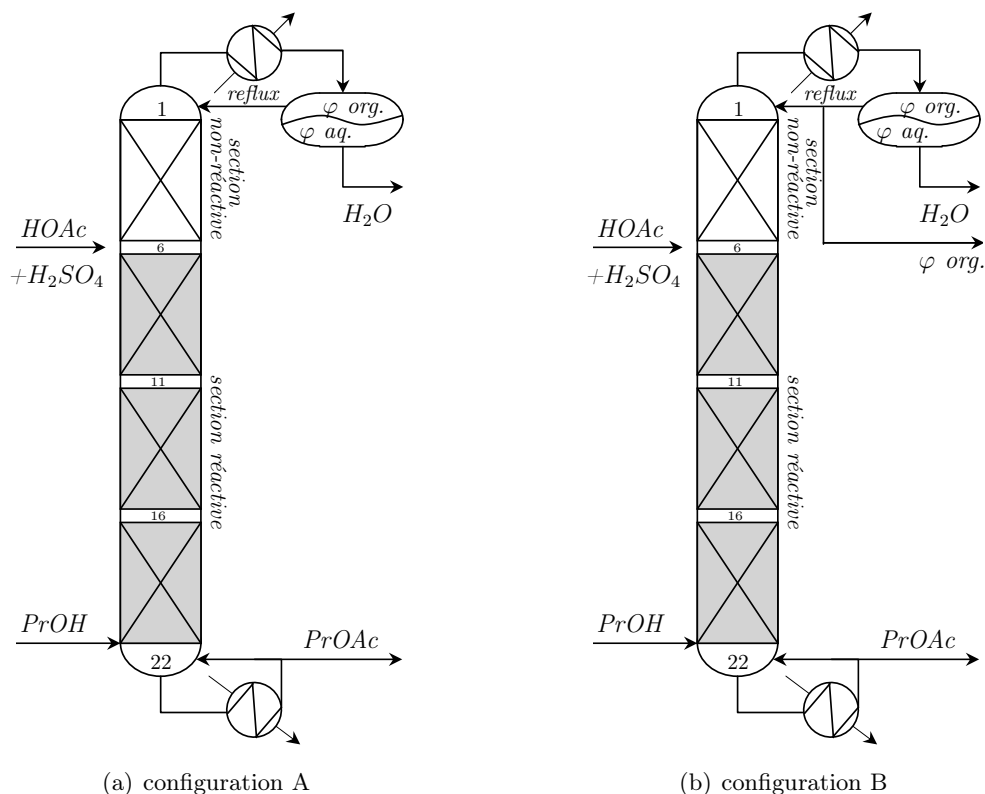


Figure 7.6 Vue conceptuelle de la configuration du pilote de distillation réactive du LGC pour les deux points de fonctionnement possibles

7.2.1.2 Analyse des points de fonctionnements viables

Une fois les entrées et la conception de la colonne figées, le degré de liberté est classiquement de deux : taux de reflux et puissance de chauffe. La puissance de chauffe au bouilleur étant limité, nous avons opéré proche de sa valeur nominale¹⁶ ; avec le taux de reflux comme seul paramètre de pilotage de la colonne, deux types de fonctionnement sont alors viable pour la mise en œuvre de la réaction d'estérification de l'acide acétique et du *n*-propanol dans cette installation :

- * *reflux total de la phase légère du décanteur (A)* : cela correspond au cas d'une colonne suffisamment performante pour parvenir à obtenir l'acétate de *n*-propyle en pied avec une pureté élevée (configuration de type III de la figure 7.1(c) page 130) ;
- * *reflux partiel de la phase légère du décanteur (B)* : la séparation n'étant pas suffisamment performante, la phase légère du décanteur, dans laquelle l'acétate de *n*-propyle est relativement pur (équilibre liquide-liquide), est soutirée afin, idéalement, d'être purifiée (configuration de type II de la figure 7.1(b) page 130).

Pratiquement ces points de fonctionnement, et particulièrement le deuxième, sont délicats à mettre en œuvre car l'obtention d'un régime permanent n'est rendu possible que par un réglage fin du taux de reflux. Lorsque coexistent trois sorties de procédés (bouilleur, décanteur léger et décanteur lourd) et un courant de reflux, ce réglage devient difficilement contrôlable :

- ☞ le taux de reflux maximal correspond à un débit de sortie de la phase légère du décanteur nul (*point de fonctionnement 1*) ;
- ☞ le taux de reflux minimal correspond à un débit de sortie au bouilleur nul ; ce fonctionnement est impossible dans notre configuration de colonne car le catalyseur s'accumulerait dans le bouilleur ;
- ☞ un taux de reflux supérieur au maximum conduirait à l'épuisement du décanteur ;
- ☞ un taux de reflux inférieur au minimum conduirait à l'épuisement du bouilleur ;
- ☞ un taux de reflux compris en bornes inférieure et supérieure permet de soutirer un courant de sortie riche en acétate de *n*-propyle (*point de fonctionnement 2*).

|| Seuls le point de fonctionnement consistant à refluer entièrement la phase légère du décanteur en tête de colonne est envisageable, ce qui réduit le nombre de régime permanent atteignable aux seules valeurs des débits et compositions d'alimentation.

7.2.1.3 Analyse des échantillons

Les méthodes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par titration Karl-Fischer mises au point chapitre 6 (section 6.2 page 98) sont utilisées afin de déterminer la composition des échantillons prélevés du pilote de distillation réactive.

Seuls les échantillons prélevés au bouilleur, contenant de l'H₂SO₄ concentré, ne sont pas analysés directement : cela risquerait d'entraîner une détérioration rapide de la colonne de chromatographie, ce qui se traduit par la nécessité de changer et/ou re-étalonner périodiquement la colonne capillaire, ce qui s'avère très coûteux en temps de travail. Afin de pallier à ce problème, il a donc été choisi de prélever la phase vapeur, exempte d'H₂SO₄ (température d'ébullition supérieure à 300°C), de l'analyser puis de remonter par un calcul d'équilibre liquide-vapeur à la composition de la phase liquide. Cette procédure ne présente comme limitation que la qualité du modèle thermodynamique permettant le calcul du flash LV, car l'hypothèse *étage d'équilibre* est parfaitement valable pour le bouilleur.

¹⁶ en fait à $\Delta\theta$ (environ 50°C) constant entre la température d'ébullition du mélange et la température de l'huile circulant dans le serpentin

7.2.1.4 Résultats expérimentaux

Les expérimentations ont été conduites suffisamment longtemps afin de s'assurer que le régime permanent était atteint. L'analyse des échantillons prélevés ne pouvant être effectuée en temps réel, deux types de grandeurs indiquent qu'un régime permanent est atteint : stabilité des températures et des débits des courants de sortie.

La figure 7.7 illustre les profils de températures le long de la colonne au cours du temps ; le tableau 7.3 synthétise les bilans matières des expérimentations exploitées¹⁷ afin de valider l'outil de simulation et permet de constater que le régime permanent est correctement atteint pour les trois essais considérés ; le bilan matière global massique sur ces trois expériences boucle en effet à moins de 5%, tout comme le bilan global molaire. Ce dernier témoigne d'une estimation correcte des compositions molaires de chaque courant.

Le bilan en terme de disparition/apparition d'espèce (Δn) est un autre indicateur de la cohérence de nos résultats car les deux réactifs (resp. produits) sont toujours consommés (resp. créés) dans des proportions très proches.

Enfin, l'analyse de la composition dans les deux phases du décanteur permet de situer, et de valider, la qualité de l'équilibre liquide-liquide sur un diagramme d'équilibre adéquate (figure 7.8).

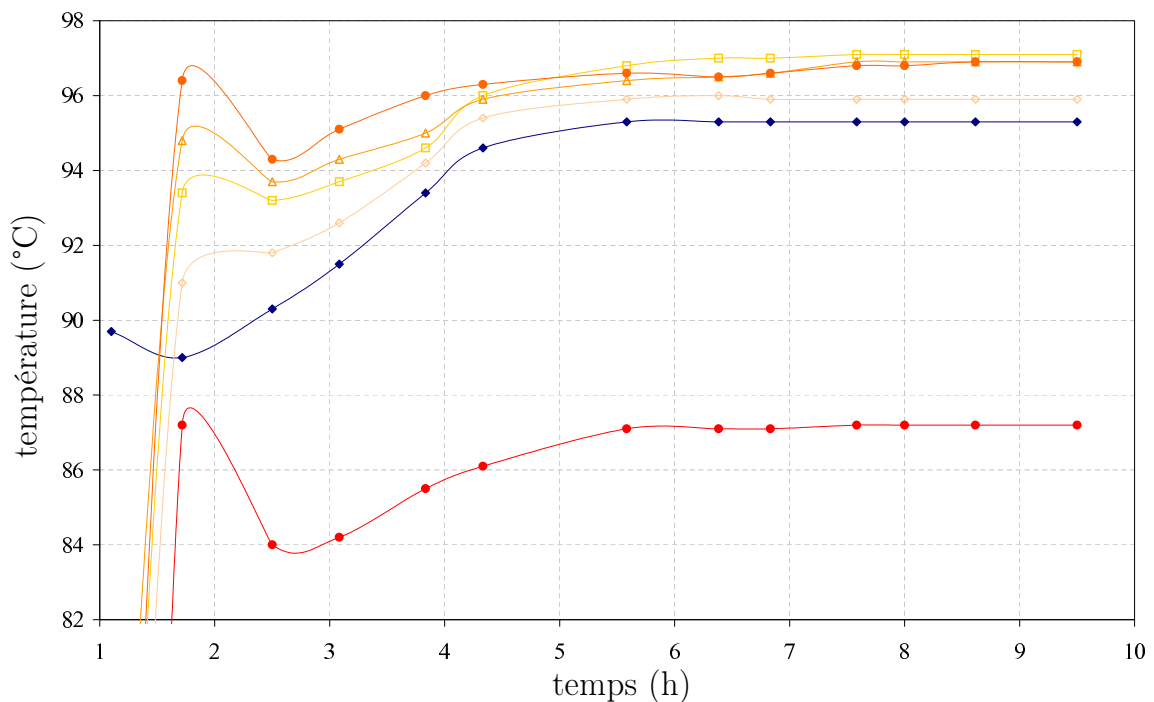


Figure 7.7 Profils de températures le long de la colonne pilote de distillation réactive (#2)

¹⁷ à titre indicatif, une expérimentation dure environ 10 heures, dont plus de la moitié est occupé par la phase de démarrage puis de mise en régime. L'exploitation des échantillons est extrêmement lourde en terme de temps d'analyse (environ 48 h). Les débits de sortie étant compris entre 4,5 et 6 kg/h, le volume de déchets générés est d'environ 60 litres par opération. La mise en œuvre d'un tel essai est donc long et coûteuse, ce qui a nécessairement conduit à limiter le volume de cette campagne expérimentale (6 essais)

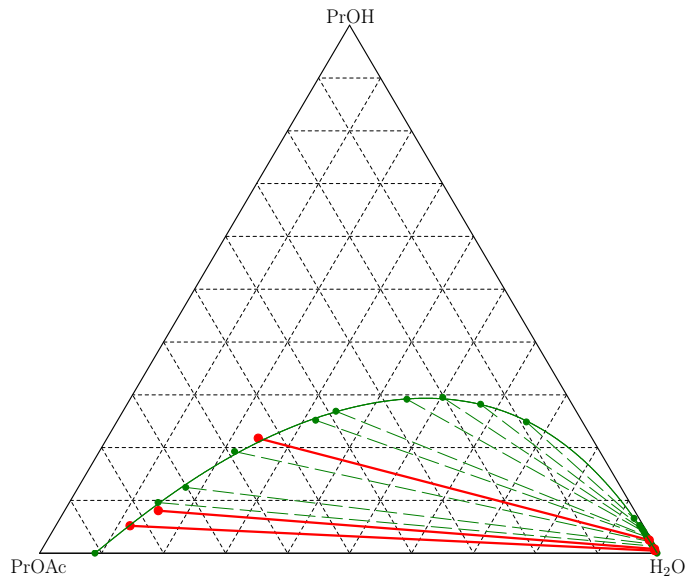


Figure 7.8 Composition des courants sortant du décanteur pour les essais pilotes retenus (—) par rapport à la zone de démixtion de référence (—) à 293 K

Tableau 7.3 Bilans matières des expérimentations exploitées pour valider la simulation

		flux		compositions molaires				
		(kg.h ⁻¹)	(mol.h ⁻¹)	HOAc	PrOH	PrOAc	H ₂ O	
<i>essai #1</i>	<i>entrée</i>	HOAc	1,86	31,0	1	0	0	0
		PrOH	2,66	44,3	0	1	0	0
	<i>sortie</i>	décanteur	0,47	23,2	0,000	0,025	0,004	0,971
		bouilleur	4,26	53,4	0,118	0,308	0,498	0,077
	bilan (%) et Δn (mol)		4,6	1,6	-24,6	-26,9	+27,4	+27,7
<i>essai #2</i>	<i>entrée</i>	HOAc	2,80	46,7	1	0	0	0
		PrOH	2,46	41,0	0	1	0	0
	<i>sortie</i>	décanteur	0,75	38,6	0,018	0,008	0,004	0,970
		bouilleur	4,51	53,4	0,173	0,131	0,638	0,058
	bilan (%) et Δn (mol)		0,0	4,9	-36,7	-33,7	+34,3	+40,6
<i>essai #3</i>	<i>entrée</i>	HOAc	4,07	54,3	0,8	0	0	0,2
		PrOH	2,76	46,0	0	1	0	0
	<i>sortie</i>	décanteur	1,38	65,3	0,000	0,006	0,004	0,990
		bouilleur	5,50	83,0	0,235	0,184	0,365	0,216
	bilan (%) et Δn (mol)		0,7	1,9	-34,8	-30,3	+32,6	+35,4

7.2.2 Simulation du régime permanent

Les régimes permanents expérimentaux précédemment obtenus sont simulés à l'aide du logiciel ProSim Plus (figure 7.9). Les principaux modules utilisés, issus d'une version commerciale du logiciel, sont une colonne de distillation diphasique avec condenseur total et prise en compte de la réaction sur certains étages, et un décanteur; ils reposent sur l'utilisation de modèles d'équilibre. Le tableau 7.4 résume la configuration utilisée pour les simulations continues et dynamiques (*cf.* section 7.2.3).

Tableau 7.4 Spécifications des simulations dynamiques et continues des expérimentations pilote de distillation réactive

données	simulations		valeur
	<i>dynamiques</i>	<i>continues</i>	
nombre d'étages théoriques ^a		✓	22
hauteur totale de garnissage (m)	✓		4
hauteur de garnissage par section (m)	✓		1
HEPT Raschig (m ⁻¹)	✓		5
n° alimentation en acide acétique	✓	✓	6
n° alimentation en <i>n</i> -propanol	✓	✓	21
puissance de chauffe ^b (kW)	✓	✓	2
rétenion liquide (m ³ .m ⁻¹)	✓		4×10 ⁻⁴
V _{H₂SO₄} au bouilleur ^{c d} (ml)	✓	✓	≈ 40
θ décanteur (°C)	✓	✓	20
diamètre de colonne (mm)	✓		80
a _{Raschig} (m ² /m ⁻³)	✓		623
e _{Raschig} (m ³ .m ⁻³)	✓		0,73
modèle thermodynamique VLE	✓	✓	tableau 5.1(a)
modèle thermodynamique LLE	✓	✓	tableau 5.3
modèle cinétique	✓	✓	tableau 6.8

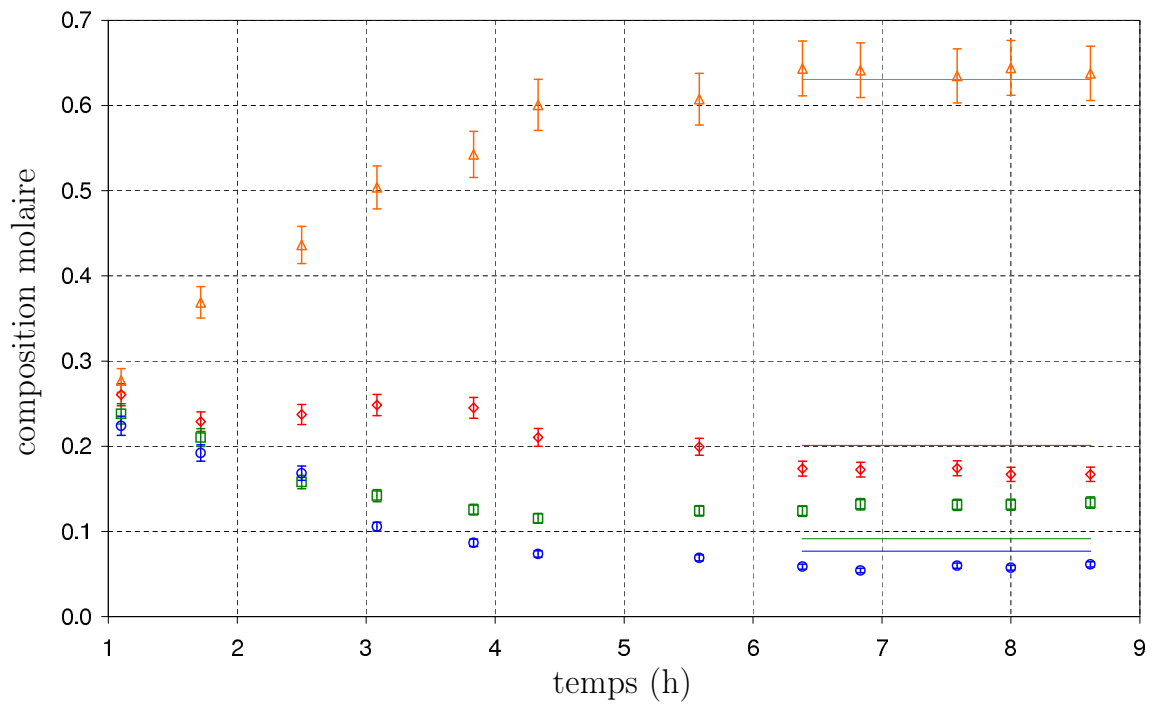
^a le NET est de 22 car un étage est ajouté pour le bouilleur et un autre l'est pour le condenseur

^b la puissance de chauffe est estimée à partir de la valeur de la puissance nominale de la chaudière et de l'affichage de sa puissance instantanée affichée en %

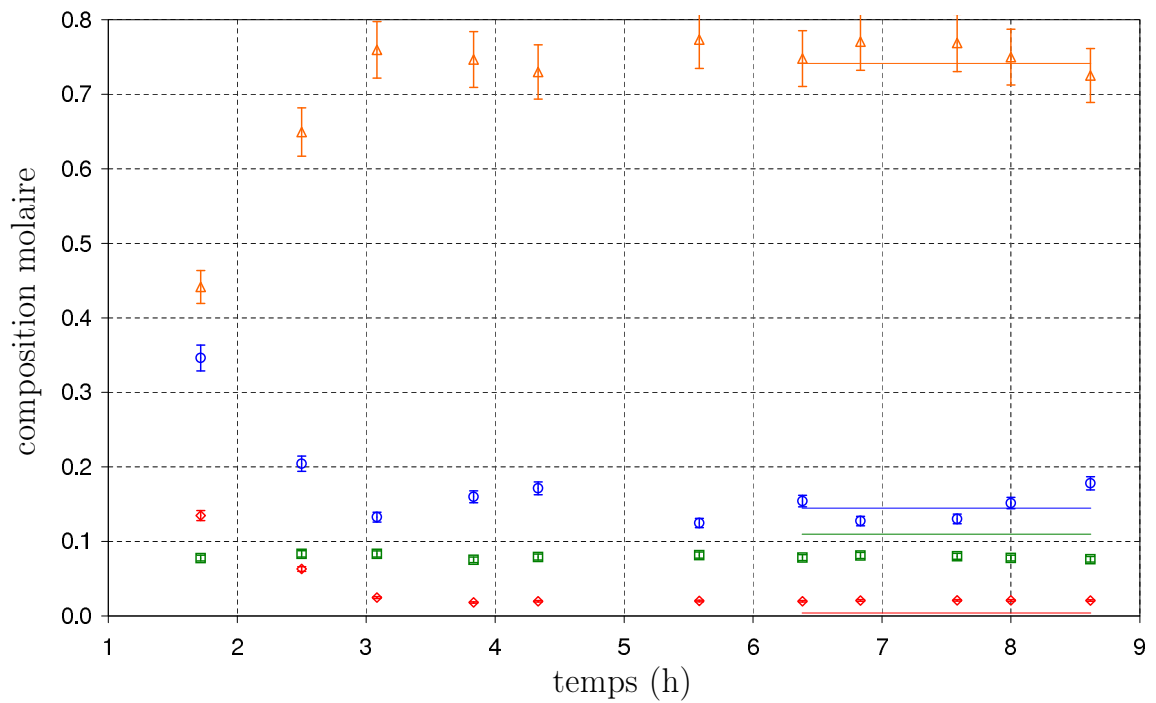
^c la concentration en catalyseur dans le bouilleur peut être estimée par bilans lors du régime permanent; afin d'en posséder une estimation plus précise, des analyses à l'aide d'une torche plasma Jobin Yvon - ULTIMA 2R ont été menées; cet équipement permet de déterminer la quantité de soufre d'un échantillon, qui, dans ces expérimentations, provient uniquement de l'H₂SO₄

^d la concentration utilisée en H₂SO₄ est d'environ 1,3% massique de l'alimentation en acide acétique : typiquement, 400 grammes de catalyseur sont introduits dans un bidon de 30 kg d'acide acétique

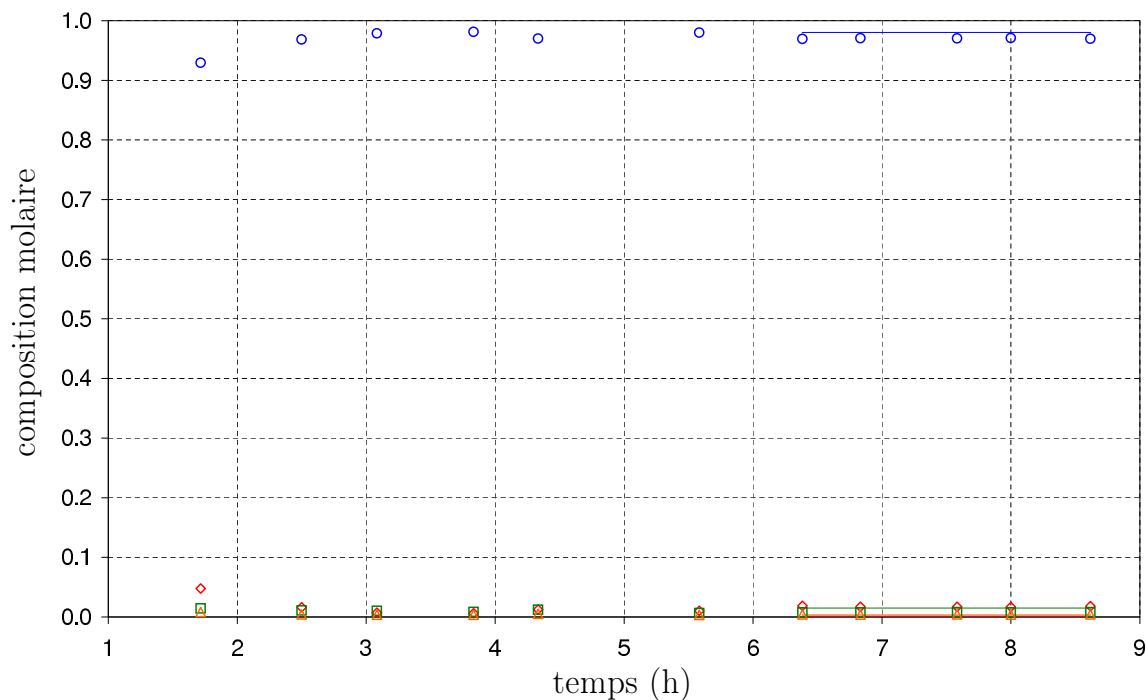
*La simulation des données expérimentales au régime permanent s'avère être globalement très satisfaisante. La prédiction de la composition en acétate de *n*-propyle est particulièrement pertinente, comme l'illustre la figure 7.9; une incertitude plus grande existe sur l'estimation de la composition des autres espèces, mais ces dernières restent toutefois correctement prédites. L'outil de simulation mis en place est ainsi jugé représentatif du procédé réel, et sa configuration valable pour le développement d'un procédé plus adapté à la production d'acétate de *n*-propyle pur.*



(a) bouilleur



(b) décanteur (phase organique)



(c) décanteur (phase aqueuse)

Figure 7.9 Profils de compositions du bouilleur et du décanteur pour l'essai #2 — comparaison des résultats de simulation (—) et des données expérimentales au régime permanent — HOAc (◇), PrOH (□), PrOAc (△), H₂O (○)

7.2.3 Simulation du démarrage

Le démarrage d'une colonne de distillation réactive est une opération complexe et très coûteuse en temps et en énergie. Le comportement dynamique du procédé devient encore plus compliqué lorsque deux phases liquides sont présentes en tête de colonne. Afin d'obtenir le plus rapidement possible les conditions conduisant à la démixtion, le comportement du décanteur durant la phase de démarrage d'une telle installation doit être étudiée avec attention. Ainsi, *cette section présente les résultats d'un travail de collaboration effectué dans le cadre d'un programme d'échange avec l'université de Berlin (Procope) visant à modéliser et simuler le démarrage des colonnes de distillation réactive avec décanteur.*

L'analyse du démarrage d'une colonne réactive à plateaux de [Reepmeyer et al. \(2004\)](#) a montré qu'un gain de temps significatif pouvait être obtenu par le remplissage préalable des plateaux par le mélange réactionnel correspondant au régime permanent. Par ailleurs, [Tran \(2005\)](#) a étudié la distillation LLV non-réactive dans une colonne à plateaux avec décanteur ; il a montré, expérimentalement et par simulation, que le temps de démarrage était fortement corrélé à la composition de la charge initiale du décanteur. Ce problème n'est pas trivial et nécessite une étude approfondie ; [Tran \(2005\)](#) rapporte par exemple le cas surprenant de la distillation du ternaire EtOH/H₂O/Cyclohexane : , pour laquelle une charge initiale au décanteur constituée d'éthanol permet de réduire le temps de démarrage de près de 60%, alors que le démarrage à partir du mélange biphasique correspondant à la composition du décanteur au régime permanent augmente le temps de démarrage.

7.2.3.1 Éléments de modélisation

La procédure de démarrage présentée dans cette section débute dès lors que les courants d'alimentation entrent dans une colonne froide et vide. Le garnissage situé sous l'alimentation est progressivement mouillé et la chauffe au bouilleur, une fois ce dernier suffisamment rempli, est démarrée. Les premières vapeurs commencent alors à monter dans la colonne et se condensent partiellement sur les internes et contre les parois de la colonne. Les premières vapeurs atteignant le condenseur, une fois condensée, remplissent le décanteur puis sont refluées dans la colonne (phase lourde, légère ou mélange des deux) ; la colonne continue de s'équilibrer jusqu'à se stabiliser autour d'un régime permanent pour lequel les spécifications sur les productions (puretés, taux de récupération) sont atteintes.

Durant ces étapes, les variables hydrauliques et thermodynamiques connaissent de larges variations : la rétention dans la colonne et les débits partent d'une valeur nulle et évoluent jusqu'à atteindre leur état d'équilibre ; les températures voient leur valeur comprise entre la température ambiante et celles d'ébullition. *Du fait des ces fortes variations, le démarrage d'une colonne ne peut pas être modélisé par les équations classiques MESH, uniquement valables lorsque chaque section de colonne peut être assimilée à un étage d'équilibre.* Différents jeux d'équations sont donc nécessaires afin de distinguer les diverses phases du démarrage, ce qui requiert une procédure capable de détecter et de gérer ces discontinuités.

Cette procédure de démarrage est décrite selon les hypothèses suivantes :

- * au cours des simulations, la continuité sur les débits liquides et vapeurs est assurée à l'aide de corrélations hydrauliques (contrainte sur la rétention sur un étage ou une section) ou de pression (corrélations de pertes de charges). Un courant liquide sort de la section j uniquement si la rétention liquide totale h_j^{tot} est supérieure à la rétention statique h^{stat} ; les corrélations permettant de calculer la rétention totale et la rétention statiques sont issues des travaux de [Engel et al. \(2001\)](#)

$$\text{SI } h_j^{tot} > h_j^{stat} \text{ ALORS} \quad (7.11)$$

$$Q_{m,L,j} > 0 \quad (7.12)$$

$$Q_{m,L,j} = Q_{m,L} h_j^{tot} \quad (7.13)$$

$$\text{SINON} \quad (7.14)$$

$$Q_{m,L,j} = 0 \quad (7.15)$$

- * à basses températures, les phases liquide et vapeur ne sont pas à l'équilibre, donc la température T_j n'est pas issue d'un calcul d'équilibre liquide-vapeur (la phase vapeur n'existe pas). Durant la chauffe, quand la température atteint la valeur de la température de bulle T_j^{LV} , alors la phase vapeur est incluse dans la modélisation et les températures et pressions sont calculées par un calcul VLE (eq 7.21).

$$\text{SI } T_j > T_j^{LV} \text{ ALORS} \quad (7.16)$$

$$P_j = \sum_i \left(a_{ij} P_{ij}^{o,LV} \frac{\varphi_{ij}^{o,LV}}{\varphi_{ij}} \right)_{T_j} \quad (7.17)$$

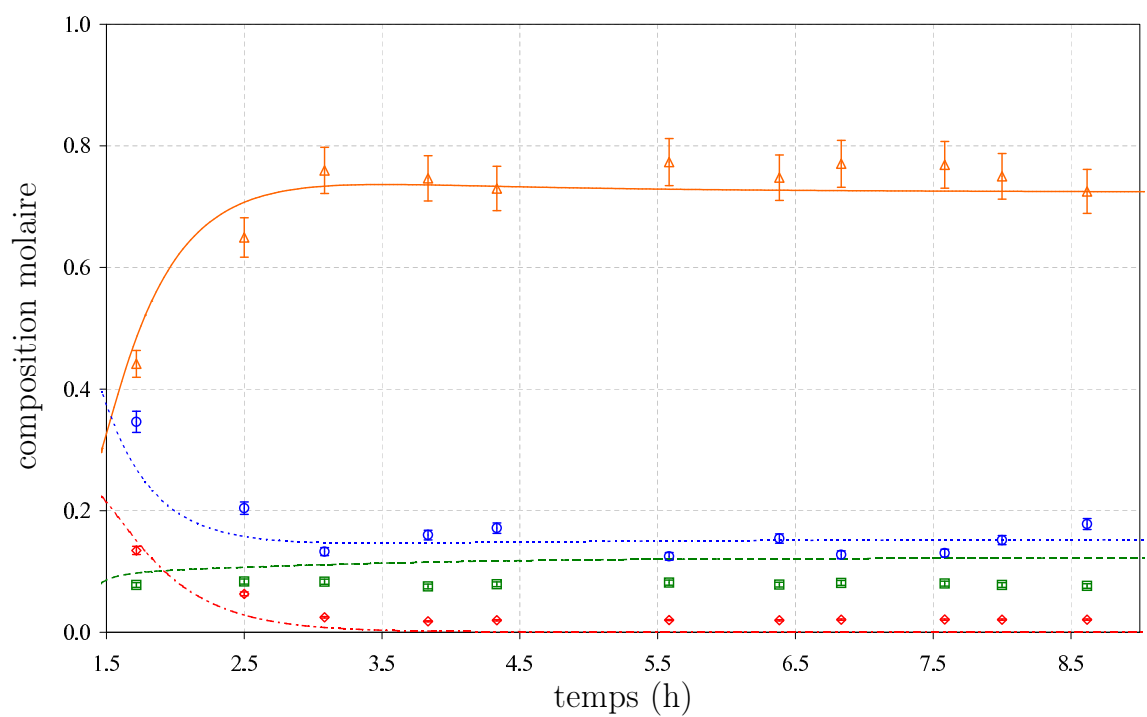
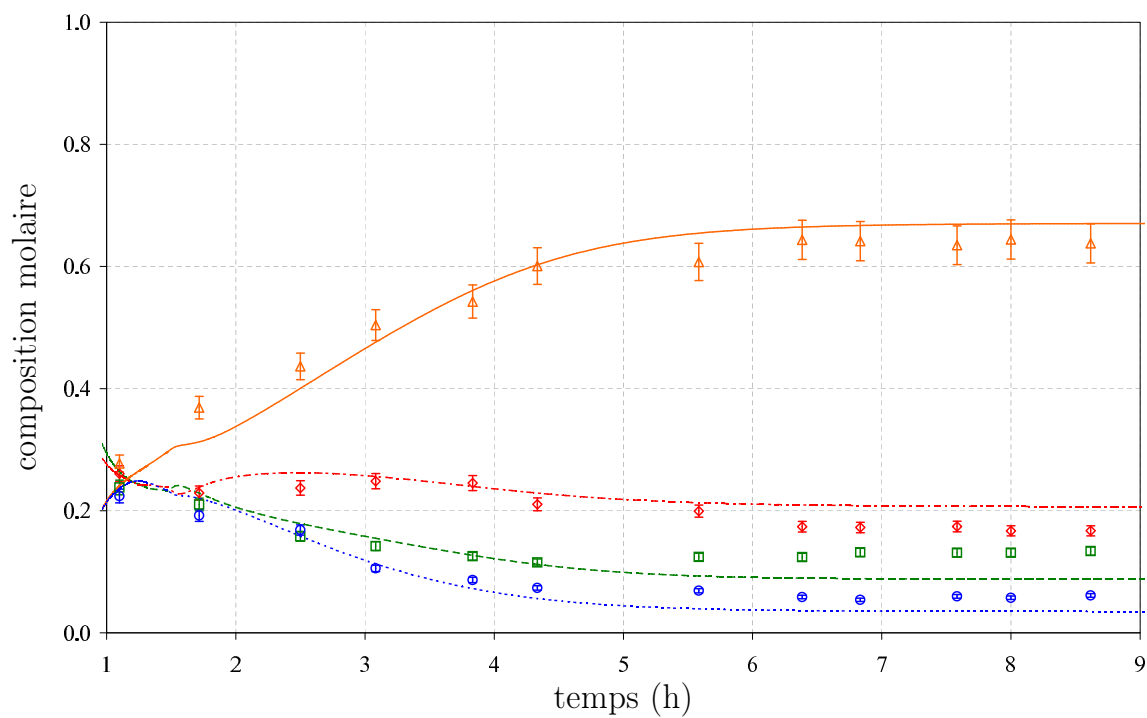


Figure 7.10 Composition au cours du temps du bouilleur (a) et de la phase organique du décanteur (b) — comparaison des données pilotes expérimentales et de la simulation : HOAc (\diamond , -.-), PrOH (\square , -.-), PrOAc (\triangle , —), H₂O (\circ , ...)

$$\text{SINON} \quad (7.18)$$

$$T_j \approx T_j^{LV} \quad (7.19)$$

$$P_j = \text{const.} \quad (7.20)$$

$$V_j = 0 \quad (7.21)$$

* cette procédure conduit éventuellement à un modèle final, correspondant au régime permanent, constitué des équations MESH, des contraintes sur la cinétique de réaction et des contraintes hydrodynamiques (corrélations du type Engel *et al.* (2001) pour les sections de colonne, équations du type Torricelli pour la rétention dans le bouilleur et le décanteur)

L'outil de simulation développé au TUB¹⁸ a été validé à partir des données expérimentales présentées précédemment. La figure 7.10, présentant la comparaison de ces résultats (pour le bouilleur et la phase organique du décanteur¹⁹) avec la simulation au cours du démarrage, montre que la prédiction du comportement de la colonne est très correctement prédit.

7.2.3.2 Optimisation du protocole de démarrage

Sur la base de cet outil de simulation dynamique, différentes stratégies de démarrage sont envisagées et comparées. Pour toutes les simulations, le bouilleur est initialement vide et n'est rempli qu'à l'aide des alimentations ; quand le niveau est suffisamment élevé dans le bouilleur, la chauffe est mise en route puis augmenté progressivement jusqu'à sa valeur finale. Pour le cas d'un démarrage avec un décanteur initialement rempli, le reflux est démarré dès que les premières vapeurs condensent ; le décanteur est sinon rempli avec le distillat et le reflux n'est démarré qu'une fois le décanteur plein (cas 0). Étant donnée que lors des expérimentations pilote, la phase organique sortant du décanteur a totalement été refluée dans la colonne, la phase aqueuse est constamment

La figure 7.11 compare les différentes trajectoires de la fonction MX calculée pour la phase organique du décanteur, représentant l'écart entre la composition au temps t et la composition au régime permanent. La forte influence de la composition de la charge initiale du décanteur est ainsi illustrée : la charge initiale de composition proche de celle attendue au régime permanent (cas 3) permet la mise en régime du décanteur la plus rapide et réduit fortement le temps de démarrage par rapport au cas 0. La composition de la phase organique ne s'écarte ainsi que sensiblement et sur un court laps de temps de la valeur au régime permanent.

Le tableau 7.5 compare les temps simulés de démarrage du pilote de distillation réactive du LGC selon la charge initiale du bouilleur et du décanteur ; les deux points de fonctionnement (reflux total (A) ou partiel (B) de la phase organique sortant du décanteur) sont envisagées.

¹⁸ Technische Universität Berlin, Institut für Prozess und Anlagentechnik ¹⁹ la phase aqueuse est pratiquement pure en eau dès lors qu'une quelconque démixtion survient

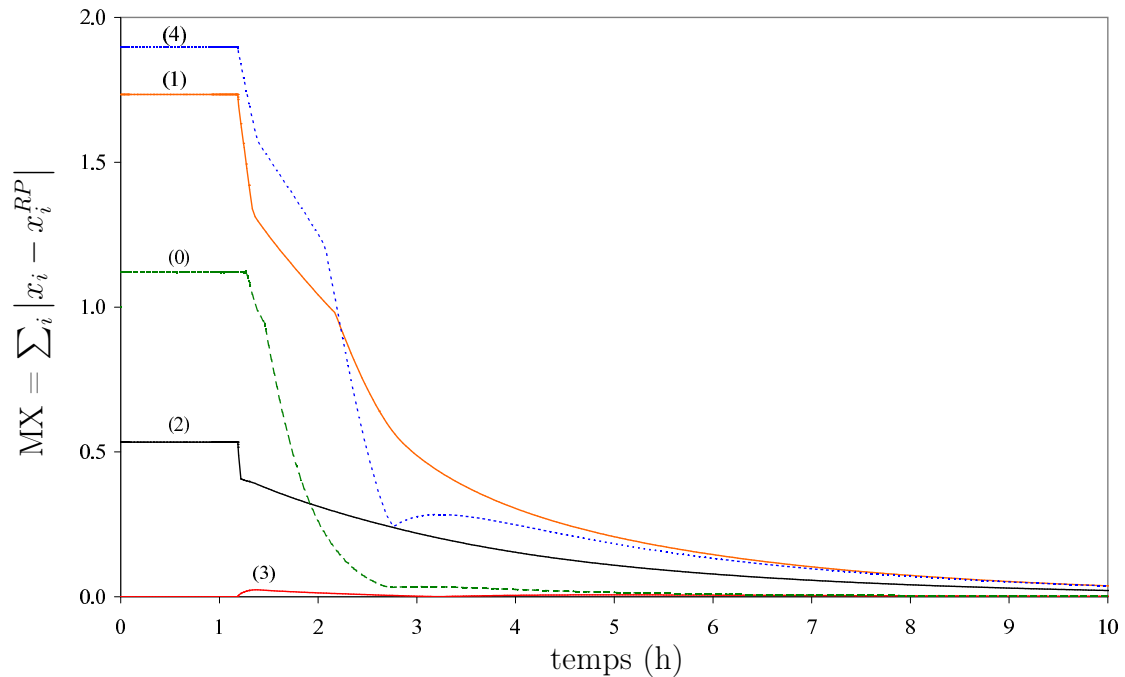


Figure 7.11 Trajectoires de la fonction MX pour la phase organique du décanteur au cours du temps — décanteur initialement vide (cas 0), décanteur initialement chargé en n -propanol (cas 1), décanteur initialement chargé en acétate de n -propyle (cas 2), décanteur initialement chargé avec un mélange de composition proche de celle attendue au régime permanent (cas 3), décanteur initialement chargé en acide acétique (cas 4)

Ce tableau montre la grande influence de la composition de la charge initiale au bouilleur et au décanteur. Pour la configuration A, une charge initiale d'acétate de n -propyle pur permet un gain de temps au démarrage de 88%, ce qui n'est pas seulement du au gain de temps de chargement. Pour la configuration B, des temps de démarrage plus long ont été estimés ; cela peut être expliqué par le fait que l'acide acétique n'ayant pas réagit doit être sorti du procédé par le courant de résidu. Démarrer avec une charge initiale d'acide acétique permet de considérablement accélérer l'obtention du régime permanent.

Tableau 7.5 Temps de démarrage simulés du pilote de distillation réactive du LGC ; le régime permanent (RP) est atteint si $MX < 0,01$

		$x_{bouilleur}^0$	$x_{décanteur}^0$	RP résidu (mn)	RP distillat (mn)
config. A	1	vide	vide	582	448
	2	régime permanent	régime permanent	208	155
	3	vide	HOAc	768	620
	4	PrOAc	régime permanent	70	123
config. B	1	vide	vide	7 580	6 980
	2	régime permanent	régime permanent	2 030	1 430
	3	HOAc	régime permanent	540	530
	4	HOAc	HOAc	540	550

7.3 Conception par simulation

Nous considérons dans cette dernière section la conception à proprement parlé du procédé de production d'acétate de *n*-propyle pur par distillation catalytique²⁰. Pour ce faire, nous initions l'étude par la simulation d'un procédé de type II inspiré des travaux de [Tang et al. \(2005\)](#) (cf. figure 7.1 page 130). Le principe de cette configuration peut être résumé comme il suit : quand la totalité de l'acide acétique est consommée dans la section réactive, la composition en tête de colonne est proche de l'hétéroazéotrope ternaire PrOH/PrOAc/H₂O (cf. figure 7.2 page 131) ; un décanteur est alors placé en tête de colonne afin de retirer la phase aqueuse²¹ du procédé alors que la phase organique est partiellement traitée dans une colonne additionnelle afin de produire de l'acétate de *n*-propyle pur.

Configurations (a) & (b)

Les résultats des simulations correspondant à la configuration (a) de la figure 7.13 sont présentés dans la colonne (a) du tableau 7.6. *Des spécifications sur la pureté en acétate de n-propyle dans le courant de pureté (98% molaire minimum) et sur le taux de récupération (99% molaire minimum) sont fixées afin de d'analyser la sensibilité des divers paramètres étudiés.* Le courant de phase organique sortant du décanteur est reflué en partie vers la colonne de distillation réactive (colonne DR), et vers la colonne d'épuisement (stripper). La valeur de ce taux de reflux est d'une grande importance car elle détermine la politique de chauffe de la colonne DR ; en effet, le courant de résidu visant à être annulé, la puissance au bouilleur dans cette colonne est adaptée de manière à totalement vaporiser alimentation et reflux.

On s'aperçoit que le courant de résidu ne peut pas toujours être négligé, car l'acide acétique n'ayant pas réagi ne peut être soutiré que par ce biais ; son importance quantitative reste toutefois très faible par rapport aux autres courants, de sortie ou de reflux interne (environ 2%). De plus, *l'existence d'acide acétique n'ayant pas réagi est constatée*

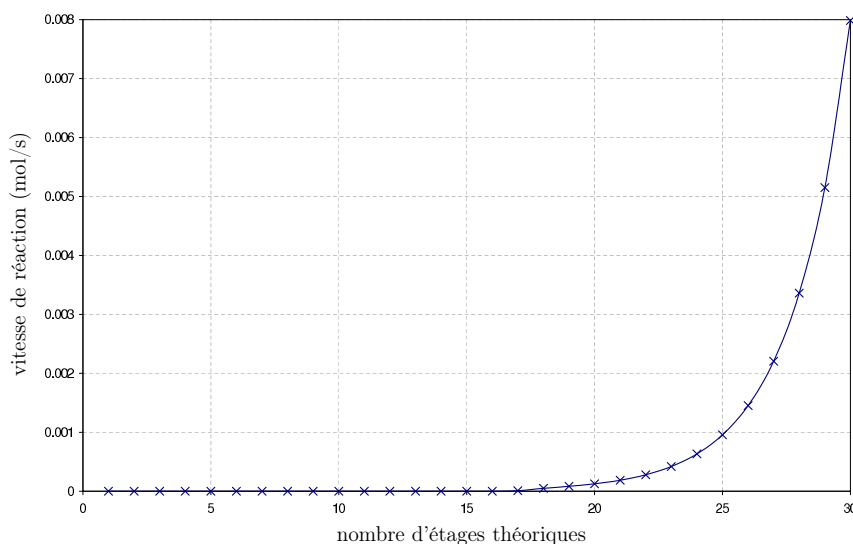


Figure 7.12 Profil de réaction le long de la colonne de distillation réactive (b)

²⁰ le terme *catalytique* est ici préféré au terme *réactive*, plus général, car nous verrons pourquoi l'utilisation d'un garnissage catalytique est nécessaire pour les configurations proposées ²¹ de l'eau presque pur car toutes les droites d'équilibre liquide-liquide sont dirigées vers le point représentatif de l'eau

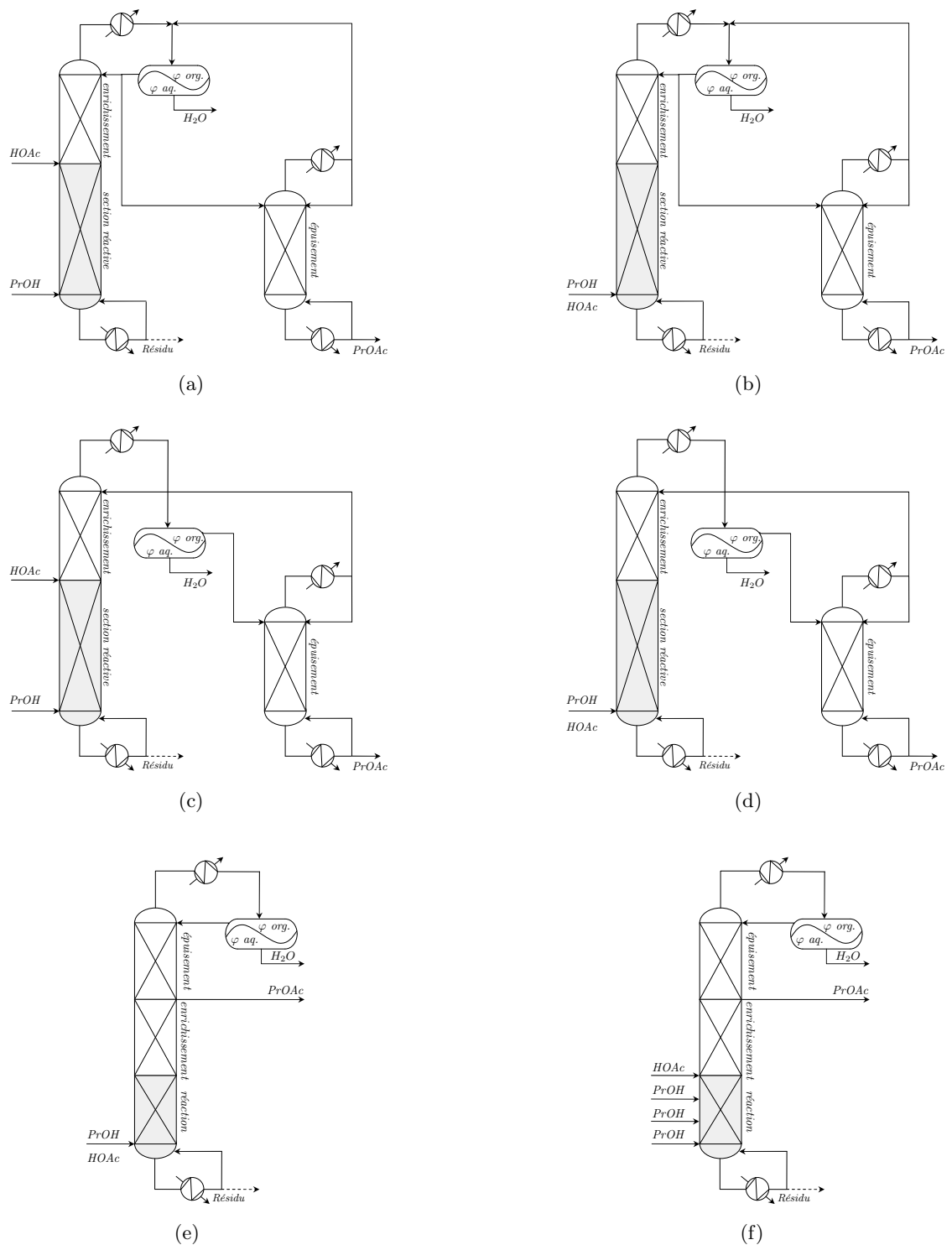


Figure 7.13 Configurations faisables pour la production d'acétate de *n*-propyle par distillation catalytique obtenues par la procédure de conception par simulation — (a) & (b) configurations à une ou deux alimentations présentant le reflux *partiel* de la phase organique sortant du décanteur en tête de colonne réactive; (c) & (d) configurations à une ou deux alimentations présentant le reflux *total* de la phase organique sortant du décanteur vers une colonne de purification additionnelle; (e) & (f) configurations à une ou deux alimentations présentant le reflux total de la phase organique en tête d'une colonne réactive avec soutirage intermédiaire

Tableau 7.6 Spécifications et résultats des trois configurations à alimentation unique pour l'objectif de production $x_{PrOAc} = 0,98$ (a,c,e) et $x_{PrOAc} = 0,999$ (d')

	(b)	(d)	(e)	(d')
<i>Variables de conception</i>				
NET de la section réactive	15	15	16	15
NET de la section d'enrichissement	15	15	10+14	15
NET de la section d'épuisement	15	10	-	20
<i>Variables opératoires</i>				
température du décanteur (°C)	20	20	20	20
taux de reflux organique	0,923	0	∞	0
puissance de chauffe RD (kW)	4,468	5,025	6,220	6,205
puissance de chauffe Stripper(kW)	1,819	1,115	-	2,000
taux de reflux Stripper	4,985	1,000	-	1,000
<i>Alimentations</i>				
F_{HOAc} (mol.h ⁻¹)	83,26	83,26	83,26	83,26
F_{PrOH} (mol.h ⁻¹)	84,03	84,03	84,03	84,03
<i>Reflux organique RD</i>				
$F_{reflux\ org.}$ (mol.h ⁻¹)	121,09	152,4	317,16	261,06
x_{HOAc}	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
x_{PrOH}	0,0388	0,0488	0,0755	0,1088
x_{PrOAc}	0,8634	0,7449	0,8027	0,7238
x_{H_2O}	0,0977	0,2061	0,1218	0,1673
<i>Productions</i>				
F_{PrOAc} (mol.h ⁻¹)	82,82	83,22	84,61	82,83
x_{HOAc}	0,0018	0,0003	0,0002	0,0005
x_{PrOH}	0,0182	0,0197	0,0023	0,0005
x_{PrOAc}	0,9800	0,9800	0,9773	0,9990
x_{H_2O}	0,0000	0,0000	0,0202	0,0000
F_{H_2O} (mol.h ⁻¹)	82,24	82,11	82,33	84,22
x_{HOAc}	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000
x_{PrOH}	0,0055	0,0023	0,0099	0,0109
x_{PrOAc}	0,0029	0,0015	0,0031	0,0032
x_{H_2O}	0,9912	0,9961	0,9870	0,9859
$F_{résidu}$ (mol.h ⁻¹)	2,22	1,97	0,35	0,24
x_{HOAc}	0,6551	0,6937	0,7402	0,7397
x_{PrOH}	0,1918	0,1702	0,1463	0,1466
x_{PrOAc}	0,1084	0,0972	0,0816	0,0817
x_{H_2O}	0,0447	0,0389	0,0319	0,0320
<i>Indices de performance</i>				
conversion molaire (%)	98,0	98,3	99,7	99,7
taux de récupération (%)	99,4	99,6	99,7	99,7
rendement = $\dot{n}_{PrOAc}/\dot{n}_{HOAc}$ (%)	97,4	98,0	99,3	99,4

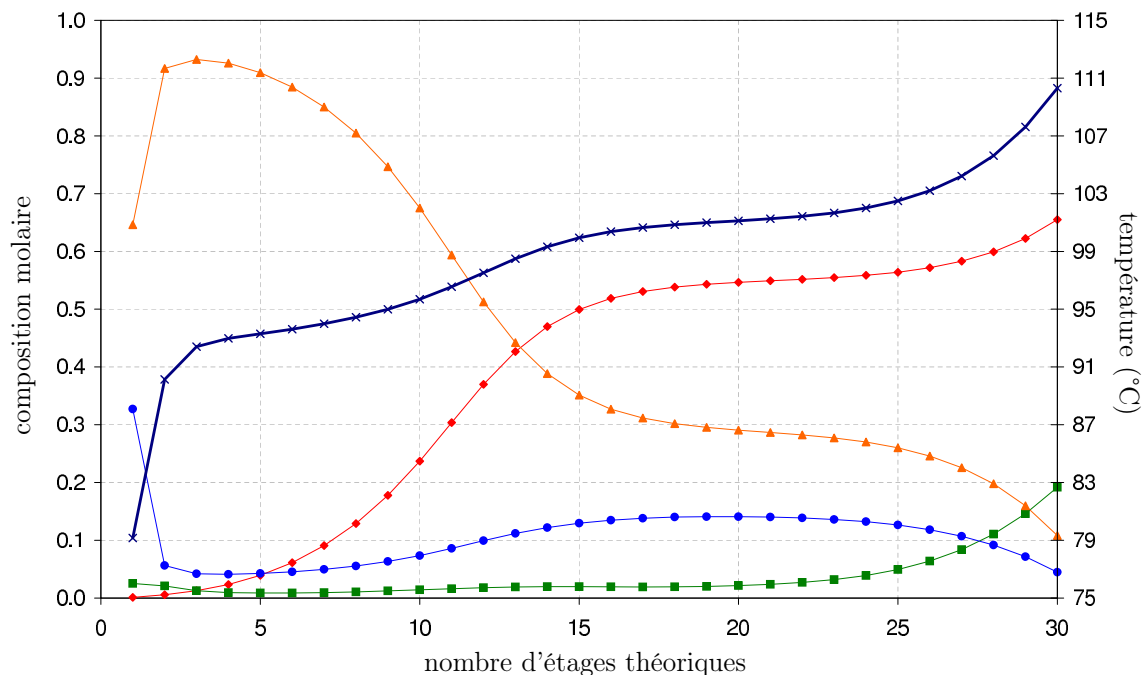


Figure 7.14 Profils de composition de la phase liquide le long de la colonne de distillation réactive pour la configuration (b) — HOAc (◇), PrOH (□), PrOAc (△), H₂O (○), température (—)

quelque soit la structure de la colonne : en effet, si la zone d'enrichissement est nécessaire afin d'éliminer la présence d'acide acétique dans le distillat, la quantité d'acide acétique dans le courant de pied n'est contrainte que par la conversion chimique : *c'est pourquoi un léger excès d'alcool dans l'alimentation est favorable au procédé (environ 1% molaire)*. Pour aller plus loin dans cette démarche, des essais consistant à fractionner l'alimentation en alcool le long de la zone réactive ont été envisagés : cela devrait avoir pour conséquence d'offrir une plus grande conversion en acide, mais aucune amélioration sensible n'a pu être constatée.

Par ailleurs, la configuration optimale²² du procédé de production d'acétate d'isopropyle (type II) proposé par Tang *et al.* (2005) ne présente qu'une alimentation ; en faisant de même dans notre étude on améliore également légèrement la conversion (ce qui se traduit notamment par une réduction du courant de résidu) ; ceci correspond à la configuration (b) de la figure 7.13 (colonne (b) du tableau 7.6). La figure 7.12 apporte une explication à ce fait : la plus grande partie de la réaction à lieu dans le pied de colonne (étages 25 à 30), et notamment dans le bouilleur, qui offre à la phase liquide une rétention aussi importante que la colonne. *Il est donc compréhensible qu'en alimentant directement au bouilleur, la conversion soit augmentée.*

²² le critère de comparaison est le TAC (Total Annual Cost), cf. note 1 page 129

Configurations (c) & (d)

La simulation du procédé (b), et pratiquement sa contrôlabilité, sont cependant rendues très difficiles par le réglage du taux de reflux de la phase organique sortant du décanteur défini comme étant le rapport entre la valeur du débit reflué dans la colonne et celle du débit envoyé à la colonne de purification. En effet, la variation de ce paramètre entraîne l'ajustement à la fois de la puissance de chauffe au bouilleur de la colonne DR et des paramètres du stripper (puissance de chauffe et taux de reflux) ; ces derniers déterminent entièrement le débit et la composition du courant de distillat du stripper, et donc partiellement le courant de reflux de la colonne DR, l'influence du taux de reflux organique est donc de tout premier ordre.

Afin de s'affranchir de cette contrainte, la configuration (d)²³ propose de traiter la totalité de la phase organique sortant du décanteur dans le stripper. Par rapport à la configuration (b), pour les mêmes spécifications, la puissance de chauffe totale et le nombre d'étages se trouvent diminués. De plus, le courant de reflux dans la colonne DR est moins riche en acétate de *n*-propyle, ce qui offre un potentiel plus important en vue du durcissement des spécifications de production. Ainsi, la colonne (d') du tableau 7.6 présente les caractéristiques de l'installation avoir une spécification sur la pureté élevée à 99,9%, ce qui nécessite une augmentation du nombre d'étages théoriques dans le stripper (+100%) et de la puissance globale dépensée (+35%) ; Le rendement (flux molaire d'acétate sortant divisé par le flux molaire d'acide (réactif limitant) entrant) d'une telle configuration s'approche alors des 100%. Les profils de composition de la phase liquide dans la colonne d'épuisement sont illustrés figure 7.15.

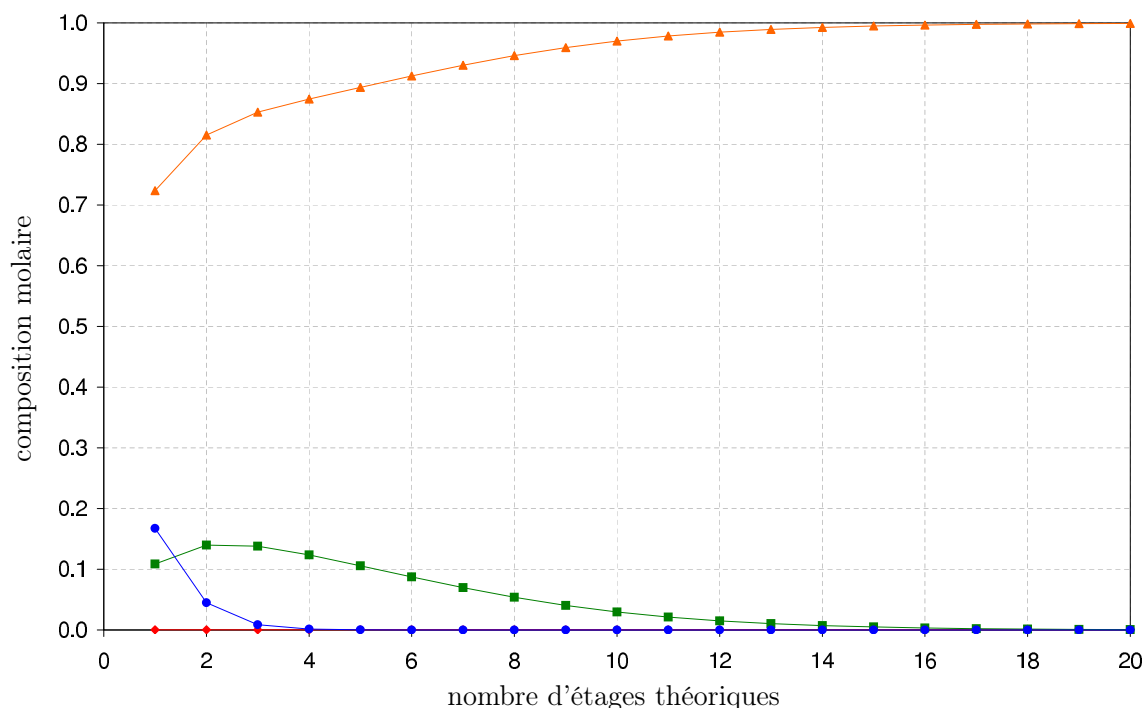


Figure 7.15 Profils de composition de la phase liquide le long de la colonne de stripping pour la configuration (d') — HOAc (◇), PrOH (□), PrOAc (△), H₂O (○)

²³ le raisonnement n'est effectué que pour une configuration à une alimentation ; pour les mêmes raisons que dans le cas précédent, cette configuration s'avère être meilleure

Configurations (e) & (f)

Les configurations précédentes entraînent le reflux d'un courant relativement riche en acétate de *n*-propyle, ce qui est défavorable en terme de conversion (limitation de l'équilibre) ; cela est clairement illustré par les profils de composition de la figure 7.14. Un nouveau type de configuration (e & f) est alors développé pour essayer d'exploiter ce phénomène, en mettant en place un soutirage intermédiaire au point de la colonne où la teneur en acétate de *n*-propyle est maximale.

Cependant, ces configurations ne satisfont pas la spécification sur la pureté minimale qui a été fixée (98 % molaire) car une quantité résiduelle d'eau (environ 2% molaire) ne peut être retirée de la colonne et ce quelque soit le nombre d'étages de séparation ; par exemple, l'ajout de 10 étages ne conduit qu'à l'amélioration de la pureté en acétate de *n*-propyle de 0,1% : cela est illustré par le pallier (étages 5 à 15 environ) de la figure 7.17. Si la comparaison avec les autres configurations s'en trouve légèrement faussée, il est toutefois intéressant de noter que *l'utilisation d'une seule colonne réactive est potentiellement très intéressante en termes de conversion et de taux de récupération.*

Remarque : la configuration (f) diffère de la (e) par le nombre d'alimentations : tout comme pour les autres cas, les tentatives de fractionnement de l'alimentation en *n*-propanol restent infructueuses.

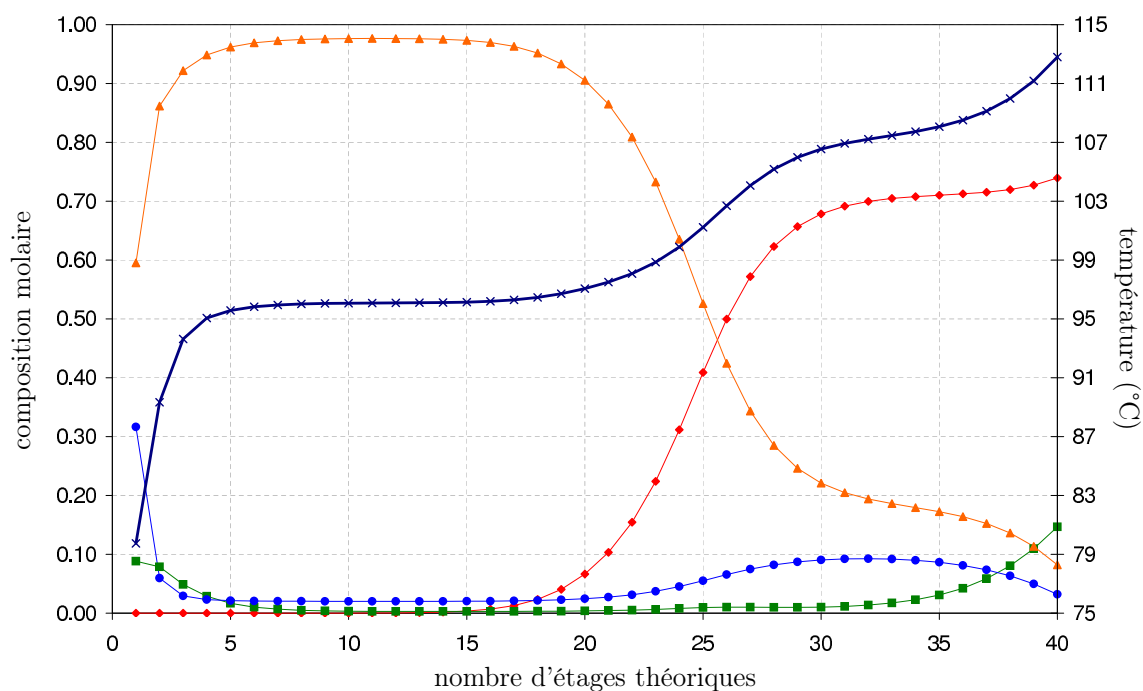


Figure 7.17 Profils de composition de la phase liquide le long de la colonne de distillation réactive pour la configuration (e) — HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle), H₂O (\circ), température (—)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de thèse apportent une contribution à la problématique de la conception de procédés de distillation réactive pour les systèmes liquide-liquide-vapeur réactifs. Ce type de systèmes, bien que présentant un vaste nombre d'applications potentielles, reste très peu étudié. Le champ d'investigation s'y rapportant demeure encore très large et aucune méthode systématique de conception ne leur a été dédiée.

* Les méthodologies développées pour les procédés de distillation réactive liquide-vapeur, considérées dans la première partie de cette étude, reposent toutes sur une architecture clairement établie : analyse de faisabilité, conception, validation. Le contenu et les frontières de chacune de ces étapes dépendent des techniques (méthodes graphiques, analytiques. . .) et des hypothèses (équilibre chimique, bilan enthalpiques. . .) utilisées.

Cependant, l'évaluation de la faisabilité des procédés de distillation réactive repose le plus souvent sur une première étape de génération et d'analyse de réseaux de courbes de résidu ; ces courbes de résidu réactif sont calculées en supposant que l'équilibre chimique est instantanément atteint et que la colonne considérée, supposée constituée d'un nombre infini d'étage, est opérée à reflux infini : *cette faisabilité est purement thermodynamique* et ne prend en compte aucune contrainte physico-chimique (cinétique, résistance au transfert) ou technologique (rétention, catalyseur). Parce que de telles courbes sont assimilées au profil de composition de la phase liquide le long d'une colonne à distiller réactive, il est primordial d'en déterminer précisément la trajectoire, les points de départ (nœud instable) et d'arrivée (nœud stable), les domaines d'existence (régions de distillation) et, dans notre cas, la zone d'immiscibilité.

L'analyse des systèmes réactifs présentant une zone de démixtion et potentiellement applicable à la distillation réactive nous a conduit à choisir pour cas d'étude une réaction d'estérification, la synthèse de l'acétate de *n*-propyle.

* Le calcul simultané d'équilibres chimiques et entre phases consistants est l'enjeu du premier chapitre de la deuxième partie. Deux formalismes sont classiquement utilisés afin d'exprimer ce problème, auxquels différentes méthodes de résolution peuvent être associés : la minimisation globale ou séquentielle de l'énergie libre de Gibbs est la plus élégante et la plus rigoureuse, mais son implémentation et son utilisation sont complexes et coûteuses en temps calcul ; les approches orientées équations sont quant à elles plus modulables et bien adaptées à une implémentation dans un environnement de simulation où les calculs doivent être répétés un grand nombre de fois. Elles présentent toutefois de fortes limitations intrinsèques réduisant leur performance : l'écriture d'autant de jeux différents d'équations que de combinaisons de phases possibles²⁴ est en effet requise, entraînant des problèmes de discontinuité et d'initialisation.

²⁴ soit 7 dans le cas de systèmes LLV

Un troisième formalisme est alors utilisé afin de calculer les équilibres chimiques et entre phases : les approches orientées équations spécifiques, ou polyvalentes. Tout comme les approches orientées équations, elles reposent sur l'écriture des équations de bilans matières, d'équilibres entre phases, d'équilibres chimiques. . . Le principe de la méthode τ , que nous avons utilisé et modifié afin de prendre en compte les termes d'équilibres chimiques, repose sur la modification des équations de contraintes sur la sommation des titres afin d'y introduire des variables de stabilité de phases : ce principe repose sur le fait que la sommation des fractions molaires d'une phase inexistante est inférieure à l'unité. Le modèle τ est ainsi écrit sous la forme d'un problème de minimisation dans lequel la fonction objectif est la somme de ces variables de phases, de sorte qu'à la solution on puisse déterminer, par analyse de la valeur de chacune de ces variables, quelles phases sont physiquement existantes ($\tau = 0$) ou inexistantes ($\tau > 1$).

Un tel modèle de calcul des équilibres chimiques et entre phases peut ensuite être exploité afin de générer les réseaux de courbes de résidu réactif tenant rigoureusement compte de la démixtion de la phase liquide. Le modèle classique de représentation d'une distillation batch ouverte mono-étagée, pour lequel la trajectoire de la composition de la phase liquide correspond à une courbe de résidu, peut être découplé en deux sous-systèmes : un modèle dynamique dans lequel seuls les équations représentatives des bilans matières sont pris en compte, et un modèle d'équilibre calculant les équilibres chimiques et entre phases à l'aide de la méthode τ .

Cet outil est utilisé afin de générer des rRCM de systèmes LV et LLV, dont plusieurs exemples sont présentés dans le chapitre 4. Des perspectives d'applications à la simulation sont également directement envisageables.

* Dans la troisième et dernière partie ont enfin été présentés nos travaux visant à la conception d'un procédé de production d'acétate de *n*-propyle par distillation réactive. Du fait du manque de méthode systématique dédiée au développement de procédés pour les systèmes présentant une zone de démixtion, la classification de [Tang et al. \(2005\)](#) des procédés de production d'acétates a été utilisée afin d'initier notre étude.

Cette étude a été menée sur la base de simulations continues, à l'aide du logiciel ProSim Plus. Un préalable indispensable à leur utilisation consiste à valider la configuration de cet outil. Cela a été fait en deux temps : acquisition de données fondamentales et modélisation des équilibres chimiques et entre phases (modèles cinétique et thermodynamique). Cela est particulièrement délicat du fait des nombreuses singularités que présente les équilibres entre phases : trois azéotropes binaires, un ternaire et un quaternaire (réactif) ; la température d'ébullition de trois des quatre constituants est très proche ($\Delta\theta < 3^\circ\text{C}$) ; de plus, la phase vapeur ne peut pas être considérée comme idéale du fait de la possible dimérisation de l'acide acétique ; la phase liquide présente quant à elle une large zone d'immiscibilité. La production d'acétate de *n*-propyle est ensuite mise en œuvre expérimentalement dans un pilote de distillation réactive : la concordance des régimes permanents expérimentalement obtenus avec les simulations correspondant à ces essais nous a permis d'utiliser ces dernières comme outil de conception.

Différentes configurations d'installations ont ainsi été étudiées. En posant des objectifs en terme de pureté des productions et de taux de récupération, il est possible de comparer ces procédés. Il s'avère que la configuration inspirée par [Tang et al. \(2005\)](#) peut fortement être améliorée dans le cas de la production d'acétate de *n*-propyle par le traitement de la totalité de la phase organique sortant du décanteur dans une colonne additionnelle. De l'acétate de *n*-propyle pratiquement pur ($>99,9\%$) peut ainsi être obtenu, avec un

rendement proche de 100%. Par ailleurs, une configuration ne présentant qu'une seule colonne réactive avec un soutirage intermédiaire d'acétate de *n*-propyle a pu être dégagée, bien que limitée en terme de pureté de production.

Les aspects dynamiques liés au démarrage ont également été étudiés, modélisés et simulés afin de proposer un protocole de démarrage optimisé. Ces travaux ont été menés dans le cadre d'une coopération avec l'Université Technique de Berlin, au travers d'un programme d'échange PROCOPE.

* En perspective de cette étude, il semblerait naturel de s'attacher à continuer le développement d'une méthodologie générale de conception de procédés de distillation réactive pour les systèmes LLV. De solides bases existent sur lesquelles il est certainement judicieux de s'appuyer ; le principe de certaines étapes d'une telle méthodologie est cependant à reconsidérer, telle la décomposition des phénomènes de réaction et de séparation de l'étape de synthèse, incompatible avec la présence d'un azéotrope réactif rencontré dans le cas de systèmes LLV.

La dernière partie de ce travail présente également des perspectives intéressantes de développement. Il est ainsi souhaitable, afin de boucler le processus de conception du procédé de production d'acétate de *n*-propyle, d'effectuer la *validation expérimentale* d'une configuration permettant la production d'acétate de *n*-propyle pur ; cela nécessite l'utilisation d'un pilote possédant un interne catalytique. Il est d'autre part envisageable, en complément de ces travaux, de pousser plus loin la finesse de cette démarche de conception en procédant à l'*optimisation paramétrique* du procédé. Des équipes de recherche, notamment le LaTEP (Gomez *et al.*, 2005), ont développé ces compétences : sur la base d'une configuration faisable, un problème MINLP est résolu, en prenant pour paramètres des variables structurelles et opératoires, et pour fonction objectif un critère économique.

Quatrième partie

ANNEXES

GRANDEURS TRANSFORMÉES

A.1 Introduction pratique aux compositions transformées

A.1.1 Définition et propriétés

La définition d'un jeu de compositions transformées repose sur la diminution du degré de liberté du système par le nombre de réactions instantanément équilibrées se déroulant dans la phase liquide du système (section A.2.1). *Le nombre de variables de compositions transformées indépendantes est ainsi égal au nombre de variables nécessaire pour caractériser un mélange à l'équilibre chimique (Barbosa et Doherty, 1987c)*, ce qui leur confère de nombreuses propriétés de représentation de ces mélanges.

Le changement de variable repose sur le choix d'un jeu de constituants de références, notés k , suivant des règles dépendantes de la nature du système (section A.2.2). L'expression de ces compositions ainsi que de leurs principales propriétés sont résumées tableau 2.3 page 26.

A.1.2 Conversions entre compositions molaires et transformées

A.1.2.1 Compositions molaires \rightarrow compositions transformées

La conversion de compositions molaires en compositions transformées est unique ; elle se fait, suivant le type de système étudié, selon la définition même des compositions transformées :

- * dans le cas général, avec ϕ la matrice des coefficients stœchiométriques des nc constituants dans les n_{re} réactions indépendantes

$$X_i = \frac{x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.1})$$

$$Y_i = \frac{y_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.2})$$

- * dans le cas de réactions avec variation nulle du nombre total de moles¹ ($\nu_t = 0$)

$$X_i = x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.3})$$

- * dans le cas d'une réaction unique instantanément équilibrée¹

$$X_i = \frac{\nu_k x_i - \nu_i x_k}{\nu_k - \nu_i x_k} \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad (\text{A.4})$$

- * dans le cas d'une réaction unique instantanément équilibrée sans création de matière¹ ($\nu_t = 0$), une estérification par exemple

$$X_i = x_i - \frac{\nu_i}{\nu_k} x_k \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad (\text{A.5})$$

A.1.2.2 Compositions transformées → compositions molaires

Le passage de la composition transformée d'un mélange vers une composition molaire prend autant de chemins que de valeurs possibles de la constante d'équilibre chimique. Il faut pour cela résoudre le système d'équations suivant, comprenant l'équilibre chimique et la définition des compositions transformées :

$$\begin{cases} X_i = \frac{x_i - \mathbf{v}_i^T \boldsymbol{\phi}_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \mathbf{v}_i^T \boldsymbol{\phi}_k^{-1} \mathbf{x}_k} & i = 1, \dots, nc - n_{re} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{cases} \prod_{i=1}^{nc} [x_i \gamma_i(T, P, x)]^{v_{i,r}} = K_{eq,r}^a & r = 1, \dots, n_{re} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

A.2 Développement détaillé des grandeurs transformées

A.2.1 Définition des compositions transformées

Considérons un système de nc constituants soumis à n_{re} réactions instantanément équilibrées indépendantes :



où A_i sont les constituants réactifs et $v_{i,r}$ est le coefficient stœchiométrique du constituant i de la réaction r . Exprimons le changement du nombre de moles au cours des réactions :

$$n_i = n_i^o + \mathbf{v}_i^T \boldsymbol{\xi} \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{A.9})$$

où $\mathbf{v}_i^T = (v_{i1}, \dots, v_{in_{re}})$ est le vecteur ligne des coefficients stœchiométriques dans les n_{re} réactions, et $\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \dots, \xi_{n_{re}})$ est le vecteur colonne des n_{re} avancements de réaction.

En définissant $\boldsymbol{\phi}$ — matrice des coefficients stœchiométriques des nc constituants dans les n_{re} réactions — et $n_{nc} = (n_1, \dots, n_{nc})^T$ — vecteur colonne contenant le nombre de moles de chaque constituant — on peut écrire la relation A.9 comme il suit :

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^o + \boldsymbol{\phi} \boldsymbol{\xi} \quad (\text{A.10})$$

où

$$\boldsymbol{\phi} = \begin{pmatrix} v_{11} & \dots & v_{1n_{re}} \\ \vdots & v_{ir} & \vdots \\ v_{nc1} & \dots & v_{ncn_{re}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

Choisissons, afin d'éliminer les n_{re} avancements de réactions de la relation A.10, un sous-système de n_{re} équations ; les n_{re} constituants correspondant aux équations de ce sous système A.12 sont appelées constituants de référence.

$$\mathbf{n}_k = \mathbf{n}_k^o + \boldsymbol{\phi}_k \boldsymbol{\xi} \quad (\text{A.12})$$

où

$$\boldsymbol{\phi}_k = \begin{pmatrix} v_{(nc-n_{re}+1)1} & \dots & v_{(nc-n_{re}+1)n_{re}} \\ \vdots & v_{ir} & \vdots \\ v_{nc1} & \dots & v_{ncn_{re}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

¹ l'expression correspondant aux compositions transformées de la phase vapeur est totalement analogue

Ainsi, A.12 peut être écrit sous la forme suivante :

$$\xi = \phi_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{n}_{\mathbf{k}} - \mathbf{n}_{\mathbf{k}}^{\circ}) \quad (\text{A.14})$$

En substituant A.14 dans A.9, il vient :

$$n_i = n_i^{\circ} + \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{n}_{\mathbf{k}} - \mathbf{n}_{\mathbf{k}}^{\circ}) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.15})$$

ou

$$n_i - \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}} = n_i^{\circ} + \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}^{\circ} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.16})$$

On peut ainsi définir une nouvelle grandeur, appelée nombre de moles transformées, définie eq A.17. Notons que le membre de droite de l'équation A.16 est constant car il ne dépend que du nombre initial de moles ; *le nombre de moles transformées d'un constituant est donc invariant au cours des n_{re} réactions.*

$$\hat{n}_i = n_i - \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.17})$$

Définissons le nombre total de moles transformées, \hat{n}_t :

$$\hat{n}_t = \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} (n_i - \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}) \quad (\text{A.18})$$

soit,

$$\hat{n}_t = \sum_{i=1}^{nc} (n_i - \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}) - \sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} (n_i - \nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}) \quad (\text{A.19})$$

$$\hat{n}_t = n_t - \nu_t^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}} - \sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc} n_i + \sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} (\nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}) \quad (\text{A.20})$$

où n_t et ν_t sont respectivement le nombre de moles total et le vecteur des sommes des coefficients stœchiométriques des n_{re} réactions. Montrons que les deux derniers termes de l'équation A.20 s'annulent ; définissons pour cela le vecteur unité de dimension n_{re} , $\mathbf{u} = (1, \dots, 1)$, et réécrivons A.20 sous forme vectorielle :

$$\sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc} n_i = \mathbf{u}^{\text{T}} \mathbf{n}_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.21})$$

$$\sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} (\nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}) = \left(\sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} \nu_i^{\text{T}} \right) \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.22})$$

$$\left(\sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} \nu_i^{\text{T}} \right) = \left(\sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} \nu_i \right)^{\text{T}} = \mathbf{u}^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.23})$$

$$\sum_{i=nc-n_{re}+1}^{nc-n_{re}} (\nu_i^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}}) = \mathbf{u}^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}} (\phi_{\mathbf{k}}^{-1}) \mathbf{n}_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.24})$$

Si l'on substitue finalement A.21 et A.24 dans A.20, on obtient :

$$\hat{n}_t = n_t - \nu_t^{\text{T}} \phi_{\mathbf{k}}^{-1} \mathbf{n}_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.25})$$

Enfin, divisons le nombre de moles réactives du constituant i par le nombre total de moles réactives, nous retrouvons la définition des compositions transformées :

$$X_i = \frac{\hat{n}_i}{\hat{n}_t} = \frac{x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.26})$$

A.2.2 Choix des constituants de référence

Les n_{re} constituants de référence peuvent être choisis parmi les nc constituants réactifs en respectant toutefois la condition suivante : la matrice ϕ doit être inversible ($\det(\phi)$ non nul) ; un inerte ou tout autre constituant ayant le même coefficient stœchiométrique dans toutes les réactions ne peut donc être constituant de référence et toutes les réactions chimiques doivent mettre en jeu au moins un constituant de référence (Gadewar *et al.*, 2005).

De plus, afin que la variable temporelle modifiée, ϑ , varie dans le même sens que t , il est nécessaire que le rapport $(\nu_k - \nu_t \mathbf{y}_k) / (\nu_k - \nu_t \mathbf{x}_k)$ soit positif. On peut donc dresser les « règles » suivantes à respecter lors du choix du constituant de référence :

- * ϕ doit être non singulière et telle que $(1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k) \neq 0$ et $(1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k) \neq 0$;
- * chaque réaction chimique doit mettre en jeu au moins un constituant de référence. Un inerte ne peut donc pas être retenu ;
- * un constituant de référence ne doit pas avoir les mêmes coefficients stœchiométriques dans chaque réaction.

Dans le cas d'une réaction unique, afin que les dénominateurs ne soient pas nuls, il vient les contraintes suivantes :

- * si $n_t < 0$ alors le constituant de référence doit être un réactif ;
- * si $n_t > 0$ alors le constituant de référence doit être un produit ;
- * si $n_t = 0$ alors le constituant de référence peut être un réactif ou un produit.

Plusieurs jeux de constituants de référence peuvent convenir, conduisant tous à des diagrammes de phases équivalents ; il s'agit donc souvent d'un choix arbitraire, obéissant parfois à des usages informels : par exemple, pour les réactions d'estérification, l'ester est souvent choisi comme constituant de référence.

A.2.3 Propriétés des compositions transformées

Invariances par rapport aux avancements de réaction — nous avons vu précédemment que les grandeurs \hat{n}_i et \hat{n}_t étaient invariantes quelque soit l'avancement des réactions chimiques ; cela induit cette propriété remarquable des compositions transformées,

$$X_{\xi=0} = X_{\xi>0} \quad (\text{A.27})$$

que l'on peut simplement démontrer *pour une réaction*, par exemple, en utilisant la définition des compositions transformées (eq A.4) :

$$X_i^o = \frac{\nu_k x_i^o - \nu_i x_k^o}{\nu_k - \nu_t x_k^o} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.28})$$

Après réaction, la composition x du constituant i s'écrit :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{n_i^o + v_i \xi}{n_t^o + v_t \xi} = \frac{x_i^o + v_i \xi / n_t^o}{1 + v_t \xi / n_t^o} \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{A.29})$$

d'où, pour le constituant i ,

$$x_i^o = x_i \left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) - \frac{v_i \xi}{n_t^o} \quad i = 1, \dots, nc \quad i \neq k \quad (\text{A.30})$$

et pour le constituant de référence k ,

$$x_k^o = x_k \left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) - \frac{v_k \xi}{n_t^o} \quad (\text{A.31})$$

En substituant eq A.30 et eq A.31 dans eq A.28, il vient :

$$X_i^o = \frac{v_k \left[x_i \left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) - \frac{v_i \xi}{n_t^o} \right] - v_i \left[x_k \left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) - \frac{v_k \xi}{n_t^o} \right]}{v_k - v_t \left[x_k \left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) - \frac{v_k \xi}{n_t^o} \right]} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.32})$$

$$X_i^o = \frac{\left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) (v_k x_i - v_i x_k)}{\left(1 + \frac{v_t \xi}{n_t^o} \right) (v_k - v_t x_k)} \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.33})$$

$$X_i^o = X_i \quad (\text{A.27})$$

Somme des compositions transformées constante — par définition (eq A.26), les $nc - n_{re}$ compositions transformées ne sont pas indépendantes; elles sont liées par la relation suivante :

$$\boxed{\sum_{i=1}^{nc-n_{re}} X_i = 1} \quad (\text{A.34})$$

Règles des leviers — la règle des leviers entre phases liquides et vapeur est applicable dans l'espace de composition transformée (Ung et Doherty, 1995b). En définissant β le taux de vaporisation de la phase liquide, cela s'écrit :

$$\boxed{Z_i = (1 - \beta) X_i + \beta Y_i \quad i = 1, \dots, nc - n_{re}} \quad (\text{A.35})$$

Expression des points singuliers — les points singuliers, autres que les corps purs, que l'on peut rencontrer dans un système réactif sont les azéotropes réactifs, pouvant apparaître aussi bien dans les systèmes idéaux que non idéaux. Ils dépendent des valeurs des constantes d'équilibre des réactions et de la volatilité relative des constituants; leur interprétation physique est qu'une température stationnaire est atteinte pour laquelle, pour chaque constituant, la variation du nombre de moles due à la séparation (vaporisation ou condensation) et celle due à la réaction sont telles que la séparation se passe sans changement de composition transformée dans chaque phase (Barbosa et Doherty, 1988); autrement dit, il y a compensation entre les phénomènes de réaction et de séparation.

- * *homoazéotropes réactifs* — la condition proposée par [Barbosa et Doherty \(1987d\)](#) pour caractériser la formation d'un azéotrope réactif dans un système liquide-vapeur à l'équilibre chimique où les volatilités relatives sont constantes s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{y_k - x_k}{v_k - v_t x_k} = \frac{y_i - x_i}{v_i - v_t x_i} \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.36}) \\ y_i = \frac{x_i \alpha_{in}}{\sum_{j=1}^{nc} x_j \alpha_{jn}} \quad j = 1, \dots, nc \quad (\text{A.37}) \\ K_{eq}^a = \prod_{i=1}^{nc} a_i^{v_i} \quad (\text{A.38}) \end{array} \right.$$

où eq A.37 et eq A.38 caractérisent les équilibres chimique et entre phases (α_{in} est la volatilité relative du constituant i par rapport au constituant n). En utilisant ces informations, des conditions simples sur l'existence d'un azéotrope réactif peuvent être posées ; cela repose sur la démonstration que les équations A.36 et A.37 ne sont consistantes que si les volatilités relatives prennent des valeurs particulières. [Barbosa et Doherty](#) montrent ainsi qu'un azéotrope réactif ne peut exister que si les réactifs sont les constituants les plus lourds ou les plus légers.

De plus, l'utilisation des compositions transformées X et Y permet de réécrire ([Ung et Doherty, 1995b](#)) cette condition sous une forme analogue au cas non réactif :

$$\boxed{X_i = Y_i \quad i = 1, \dots, nc - n_{re}} \quad (\text{A.39})$$

- * *hétéroazéotropes réactifs* — considérons un mélange de deux phases liquides contenant nc espèces chimiques participant à une réaction équilibrée unique, en équilibre avec une phase vapeur ; une approche semblable à celle développée par [Ung et Doherty \(1995e\)](#) permet de formuler la condition d'existence d'un azéotrope réactif hétérogène ([Okasinski et Doherty, 2000](#)). Ecrivons le bilan matière global, et partiel pour un constituant i :

$$\frac{dU_L^I}{dt} + \frac{dU_L^{II}}{dt} + \frac{dV}{dt} = v_i \xi = \frac{dL}{dt} + \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{d(x_i^I U_L^I)}{dt} + \frac{d(x_i^{II} U_L^{II})}{dt} + \frac{d(y_i V)}{dt} = v_i \xi \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.41})$$

de même, pour un constituant de référence k ,

$$\frac{d(x_k^I U_L^I)}{dt} + \frac{d(x_k^{II} U_L^{II})}{dt} + \frac{d(y_k V)}{dt} = v_k \xi \quad (\text{A.42})$$

En développant les expressions A.41 et A.42, il vient :

$$x_i^I \frac{dU_L^I}{dt} + U_L^I \frac{dx_i^I}{dt} + x_i^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + U_L^{II} \frac{dx_i^{II}}{dt} + y_i \frac{dV}{dt} + V \frac{dy_i}{dt} = v_i \xi \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.43})$$

et

$$x_k^I \frac{dU_L^I}{dt} + U_L^I \frac{dx_k^I}{dt} + x_k^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + U_L^{II} \frac{dx_k^{II}}{dt} + y_k \frac{dV}{dt} + V \frac{dy_k}{dt} = v_k \xi \quad (\text{A.44})$$

En substituant A.44 dans A.40 et A.43 afin d'éliminer le terme ξ , il vient :

$$\left(\frac{v_k}{v_t}\right)\left(\frac{dU_L^I}{dt} + \frac{dU_L^{II}}{dt} + \frac{dV}{dt}\right) = x_i^I \frac{dU_L^I}{dt} + x_i^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + y_i \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.45})$$

soit,

$$\begin{aligned} x_i^I \frac{dU_L^I}{dt} + U_L^I \frac{dx_i^I}{dt} + x_i^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + U_L^{II} \frac{dx_i^{II}}{dt} + y_i \frac{dV}{dt} + V \frac{dy_i}{dt} \\ = \frac{v_k}{v_t} \left(x_k^I \frac{dU_L^I}{dt} + U_L^I \frac{dx_k^I}{dt} + x_k^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + U_L^{II} \frac{dx_k^{II}}{dt} + y_k \frac{dV}{dt} + V \frac{dy_k}{dt} \right) \\ i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.46}) \end{aligned}$$

Pour un mélange azéotropique, la composition de chaque phase est constante donc :

$$\frac{dx_i^I}{dt} = \frac{dx_i^{II}}{dt} = \frac{dy_k}{dt} = 0 \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{A.47})$$

On peut donc simplifier l'expression A.46 :

$$\left(\frac{v_k}{v_t}\right)\left(x_k^I \frac{dU_L^I}{dt} + x_k^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + y_k \frac{dV}{dt}\right) = x_i^I \frac{dU_L^I}{dt} + x_i^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + y_i \frac{dV}{dt} \\ i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.48})$$

et

$$\left(\frac{v_k}{v_t}\right)\left(\frac{dU_L^I}{dt} + \frac{dU_L^{II}}{dt} + \frac{dV}{dt}\right) = x_k^I \frac{dU_L^I}{dt} + x_k^{II} \frac{dU_L^{II}}{dt} + y_k \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.49})$$

soit encore,

$$\left(v_k x_i^I - v_t x_k^I\right) \frac{dU_L^I}{dt} + \left(v_k x_i^{II} - v_t x_k^{II}\right) \frac{dU_L^{II}}{dt} + \left(v_k y_i - v_t y_k\right) \frac{dV}{dt} = 0 \\ i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.50})$$

$$\left(v_k - v_t x_k^I\right) \frac{dU_L^I}{dt} + \left(v_k - v_t x_k^{II}\right) \frac{dU_L^{II}}{dt} + \left(v_k - v_t y_k\right) \frac{dV}{dt} = 0 \quad (\text{A.51})$$

On peut alors exprimer A.51 ainsi :

$$\frac{dV}{dt} = - \left(\frac{v_k - v_t x_k^I}{v_k - v_t y_k} \right) \frac{dU_L^I}{dt} - \left(\frac{v_k - v_t x_k^{II}}{v_k - v_t y_k} \right) \frac{dU_L^{II}}{dt} \quad (\text{A.52})$$

En substituant A.52 dans A.50 afin d'éliminer dV/dt , et en simplifiant sont expression, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{dU_L^I}{dt} \left(v_k - v_t x_k^I \right) \left(\frac{v_k x_i^I - v_t x_k^I}{v_k - v_t x_k^I} - \frac{v_k y_i - v_t y_k}{v_k - v_t y_k} \right) \\ + \frac{dU_L^{II}}{dt} \left(\frac{v_k x_i^{II} - v_t x_k^{II}}{v_k - v_t x_k^{II}} - \frac{v_k y_i - v_t y_k}{v_k - v_t y_k} \right) = 0 \\ i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.53}) \end{aligned}$$

que l'on peut simplifier en utilisant le taux de partage liquide-liquide¹, reliant la rétention des deux phases liquides à celle d'une pseudo-phase liquide homogène :

$$(1 - \alpha) \left(v_k - v_t x_k^I \right) \left(\frac{v_k x_i^I - v_i x_k^I}{v_k - v_t x_k^I} - \frac{v_k y_i - v_i y_k}{v_k - v_t y_k} \right) + \alpha \left(\frac{v_k x_i^{II} - v_i x_k^{II}}{v_k - v_t x_k^{II}} - \frac{v_k y_i - v_i y_k}{v_k - v_t y_k} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.54})$$

On retrouve alors la forme des compositions transformées définies par [Ung et Doherty \(1995e\)](#), ce qui permet d'écrire [A.54](#) sous la forme suivante :

$$(1 - \alpha) \left(v_k - v_t x_k^I \right) X_i^I + \alpha \left(v_k - v_t x_k^{II} \right) X_i^{II} = (v_k - v_t x_k) Y_i \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k \quad (\text{A.55})$$

que l'on peut finalement réarranger afin d'exprimer la composition transformée de la phase vapeur en fonction de la composition transformée des deux phases liquides et du taux de partage :

$$Y_i = (1 - \alpha) \left(\frac{v_k - v_t x_k^I}{v_k - v_t x_k} \right) X_i^I + \alpha \left(\frac{v_k - v_t x_k^{II}}{v_k - v_t x_k} \right) X_i^{II} \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad (\text{A.56})$$

Exprimons d'autre part la composition transformée de la pseudo-phase liquide homogène (eq [A.57](#)) en fonction des compositions transformées de chaque phase liquide (eq [A.59](#)) en utilisant l'expression de la composition molaire de la pseudo-phase liquide homogène (eq [A.58](#)) :

$$X_i = (v_k \cdot x_i - v_i \cdot x_k) / (v_k - v_t \cdot x_k) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.57})$$

$$x = (1 - \alpha) x^I + \alpha x^{II} \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{A.58})$$

$$X_i = (1 - \alpha) \left(\frac{v_k - v_t x_k^I}{v_k - v_t x_k} \right) X_i^I + \alpha \left(\frac{v_k - v_t x_k^{II}}{v_k - v_t x_k} \right) X_i^{II} \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad (\text{A.59})$$

On trouve donc finalement, d'après les équations [A.56](#) et [A.59](#), qu'un azéotrope réactif hétérogène existe semblablement au cas homogène si :

$$\boxed{X_i = Y_i \quad i = 1, \dots, nc - 1 \quad i \neq k} \quad (\text{A.39})$$

¹ soit $L = U_L^I + U_L^{II}$, $\alpha = U_L^{II} / L$

A.2.4 Propriétés induites et grandeurs thermodynamiques transformées

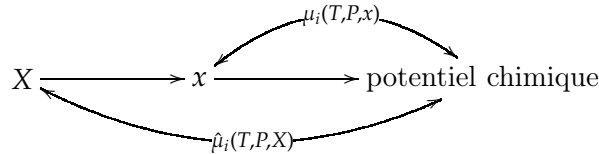
Invariance du nombre de moles transformées — montrée eq A.16 page 164 par la définition même du nombre de moles transformées :

$$\hat{n}_i = n_i - \mathbf{v}_i^T \boldsymbol{\phi}_k^{-1} \mathbf{n}_k \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} \quad (\text{A.17})$$

Potentiel chimique transformé — il est possible d'exprimer le potentiel chimique en fonction des compositions transformées. Aucune expression générale ne peut cependant être avancée car elle est différente pour chaque type de réaction. Par exemple, dans le cas simple de la réaction $A + B \rightleftharpoons C$ cette expression s'écrit, pour le constituant A (Ung et Doherty, 1995d) :

$$\hat{\mu}_A(T, P, X_A) = \mu_A^o(T, P) + RT \ln \left(\frac{2KX_A - (K + 1) + \sqrt{(2KX_A - (K + 1))^2 + 4KX_A^2}}{2KX_A} \right)$$

L'expression du potentiel chimique en fonction des compositions transformées n'est donc pas aisée à écrire, mais son calcul peut toujours être effectué en suivant la procédure schématisée ci-dessous ; pour toute valeur de composition transformée, le potentiel chimique transformé prend la même valeur, tout comme le potentiel chimique évalué pour des compositions molaires satisfaisant l'équilibre chimique :



Énergie libre de Gibbs exprimée en fonction des grandeurs transformées — elle prend la même forme que pour le cas d'équilibres non-réactifs exprimés en compositions molaires. En effet, les équilibres chimiques et entre phases d'un système multiphasique siègent de plusieurs réaction peuvent être décrit à l'aide des relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} G = \sum_{i=1}^{nc} n_i \mu_i \end{array} \right. \quad (\text{A.60})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{nc} \nu_{i,r} \mu_i \quad r = 1, \dots, n_{re} \end{array} \right. \quad (\text{A.61})$$

En notation vectorielle (cf. page 163), ce système s'écrit,

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{G} = \boldsymbol{\mu}_{nc}^T \mathbf{n}_{nc} \end{array} \right. \quad (\text{A.62})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{\mu}_{nc}^T \boldsymbol{\phi} = \mathbf{0}^T \end{array} \right. \quad (\text{A.63})$$

que l'on peut scinder en deux parties afin de faire apparaître les constituants de référence,

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{G} = \boldsymbol{\mu}_{nc-n_{re}}^T \mathbf{n}_{nc-n_{re}} + \boldsymbol{\mu}_k^T \mathbf{n}_k \end{array} \right. \quad (\text{A.64})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{\mu}_{nc-n_{re}}^T \boldsymbol{\phi}_{nc-n_{re}}^{-1} + \boldsymbol{\mu}_k^T \boldsymbol{\phi}_k \end{array} \right. \quad (\text{A.65})$$

En utilisant la relation A.65 dans eq A.64 afin d'éliminer le terme de potentiel chimique des constituants de référence, $\boldsymbol{\mu}_k^T$, il vient :

$$\mathbf{G} = \boldsymbol{\mu}_{nc-n_{re}}^T \left(\mathbf{n}_{nc-n_{re}} - \boldsymbol{\phi}_{nc-n_{re}}^{-1} \boldsymbol{\phi}_k^{-1} \mathbf{n}_k \right) \boldsymbol{\mu}_i \quad (\text{A.66})$$

que l'on peut réarranger en utilisant la définition du nombre de moles transformées [A.17](#) pour finalement écrire l'énergie libre de Gibbs exprimée en fonction des grandeurs transformées :

$$\boxed{G = \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} \hat{n}_i \mu_i(T, P, x)} \quad \text{ou} \quad \boxed{G = \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} \hat{n}_i \hat{\mu}_i(T, P, X)} \quad (\text{A.67})$$

Énergie libre de Gibbs molaire transformée — elle est définie par [Ung et Doherty \(1995d\)](#) comme étant le rapport entre l'énergie libre de Gibbs et le nombre de moles transformées, $\hat{g} = G/\hat{n}$. En utilisant la relation de eq [A.67](#), il vient :

$$\boxed{\hat{g} = \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} X_i \mu_i(T, P, x)} \quad \text{ou} \quad \boxed{\hat{g} = \sum_{i=1}^{nc-n_{re}} X_i \hat{\mu}_i(T, P, X)} \quad (\text{A.68})$$

ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUATION DE RAYLEIGH RÉACTIVE

B.1 Équation de Rayleigh exprimée en composition transformées

Soit l'expression d'un système ouvert dont la phase liquide, de rétention U_L , est le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques, et la phase vapeur est de rétention V :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU_L}{dt} = -V + \nu_t \xi \end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(U_L x_i)}{dt} = -V y_i + \nu_i^T \xi \quad i = 1, \dots, nc - 1 \end{array} \right. \quad (\text{B.2})$$

En définissant un jeu de n_{re} constituants de référence, on peut réécrire ce système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU_L}{dt} = -V + \nu_t \xi \end{array} \right. \quad (\text{B.3})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(U_L x_i)}{dt} = -V y_i + \nu_i^T \xi \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \end{array} \right. \quad (\text{B.4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(U_L \mathbf{x}_k)}{dt} = -V \mathbf{y}_k + \phi_k \xi \end{array} \right. \quad (\text{B.5})$$

En s'assurant que la matrice ϕ_k est inversible (*cf.* annexe A page 165), on peut exprimer l'avancement de réaction, ξ , en fonction des constituants de référence :

$$\xi = \phi_k^{-1} \left(\frac{d(U_L \mathbf{x}_k)}{dt} + V \mathbf{y}_k \right) \quad (\text{B.6})$$

On peut substituer cette expression dans B.3 et B.4 :

$$\frac{dU_L}{dt} = -V + \nu_t^T \phi_k^{-1} \left(U_L \frac{d\mathbf{x}_k}{dt} + \mathbf{x}_k \frac{dU_L}{dt} + V \mathbf{y}_k \right) \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{dU_L}{dt} (1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k) = -V (1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k) + U_L \nu_t^T \phi_k^{-1} \frac{d\mathbf{x}_k}{dt} \quad (\text{B.8})$$

et

$$U_L \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dU_L}{dt} = -V y_i + \nu_i^T \phi_k^{-1} \left(U_L \frac{d\mathbf{x}_k}{dt} + \mathbf{x}_k \frac{dU_L}{dt} + V \mathbf{y}_k \right) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \quad (\text{B.9})$$

$$U_L \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dU_L}{dt} (x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k) = -V y_i + \nu_i^T \phi_k^{-1} \left(U_L \frac{d\mathbf{x}_k}{dt} + V \mathbf{y}_k \right) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \quad (\text{B.10})$$

$$U_L \frac{d(x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k)}{dt} + \frac{dU_L}{dt} (x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k) = -V y_i (y_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k) \quad i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \quad (\text{B.11})$$

La substitution de B.8 dans B.11 vérifie que

$$1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k \neq 0 \quad (\text{B.12})$$

ce qui est lié au choix approprié des constituants de références. On trouve alors :

$$U_L \frac{d(x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k)}{dt} + \frac{x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} \left(-V (1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k) + U_L \nu_t^T \phi_k^{-1} \frac{d\mathbf{x}_k}{dt} \right) = -V (y_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k) \quad (\text{B.13})$$

or,

$$\begin{aligned} \left(\frac{U_L}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k} \right) \left(\frac{d(x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k)}{dt} \right) + \frac{x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} (-V) \\ + \frac{(x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k) \left(U_L \nu_t^T \phi_k^{-1} \frac{d\mathbf{x}_k}{dt} \right)}{(1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k) (1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k)} \\ = -V \frac{(y_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k)}{(1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k)} \quad (\text{B.14}) \end{aligned}$$

et,

$$\left(\frac{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k} \right) \left(U_L \frac{d}{dt} \left(\frac{x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} \right) \right) = V \left(\frac{x_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} - \frac{y_i - \nu_i^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k} \right) \quad (\text{B.15})$$

En simplifiant cette équation par l'introduction des compositions transformées, il vient finalement :

$$\left(\frac{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k} \right) U_L \frac{dX_i}{dt} = V Y_i - X_i \quad (\text{B.16})$$

soit,

$$\boxed{\begin{cases} \frac{dX_i}{d\vartheta} = X_i - Y_i & i = 1, \dots, nc - n_{re} - 1 \\ d\vartheta = \frac{V}{U_L} \frac{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{y}_k}{1 - \nu_t^T \phi_k^{-1} \mathbf{x}_k} dt \end{cases}} \quad (\text{B.17})$$

B.2 Équation de Rayleigh pour une réaction contrôlée par la cinétique

Considérons un système formé des deux phases liquides en équilibre entre elles et avec leur phase vapeur ; ce système est le siège d'une réaction chimique équilibrée unique ayant lieu simultanément dans les deux phases liquides.

$$\sum_{i=1}^{nc_r} \nu_i A_i \stackrel{1}{\rightleftharpoons} \sum_{i=1}^{nc_p} \nu_i A_i \quad (\text{B.18})$$

En définissant nc_r et nc_p les nombres, respectivement, de réactifs et produits de la réaction, la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$r = k_1 \left(\prod_{i=1}^{nc_r} a_i^{\nu_i} - \frac{\prod_{i=1}^{nc_p} a_i^{\nu_i}}{K_{eq}^a} \right) \quad (\text{B.19})$$

$$K_{eq}^a = \prod_{i=1}^{nc} a_i^{\nu_i} \quad (\text{B.20})$$

Semblablement à l'établissement de l'équation de Rayleigh réactive en compositions molaire fait 2.1.2 (page 21), on peut combiner les bilans matières global et partiels afin modéliser une distillation ouverte mono-étagée (Venimadhavan *et al.*, 1994) :

$$\frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i + \frac{L}{V} (v_i + \nu_t x_i) k_1 \left(\prod_{i=1}^{nc_r} a_i^{\nu_i} - \frac{\prod_{i=1}^{nc_p} a_i^{\nu_i}}{K_{eq}^a} \right) \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{B.21})$$

En définissant le nombre adimensionnel de Damköhler (eq B.23) et de la vitesse de réaction adimensionnelle (eq B.24), ainsi qu'en choisissant une politique de chauffe présentant les mêmes caractéristiques que de l'ensemble des autres politiques (Venimadhavan *et al.*, 1994),

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{V}{V_o} = \frac{L}{L_o} \end{array} \right. \quad (\text{B.22})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{D}a = \frac{L_o/V_o}{1/k_{1,ref}} \end{array} \right. \quad (\text{B.23})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R} = \frac{r}{k_1} = \prod_{i=1}^{nc_r} a_i^{\nu_i} - \frac{1}{K_{eq}^a} \prod_{i=1}^{nc_p} a_i^{\nu_i} \end{array} \right. \quad (\text{B.24})$$

il est possible de reformuler la relation B.21 en une expression valable pour les mélanges à phase liquide homogène et hétérogène,

$$\frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i + \frac{L}{L_o} \frac{V_o}{V} \frac{k_1}{k_{1,ref}} (v_i + \nu_t x_i) \mathcal{D}a \mathcal{R} \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{B.25})$$

que l'on peut finalement simplifier eq B.26 ; l'intégration de cette équation différentielle nécessitant la prise en compte de relations d'équilibres entre phases et donc la détermination des phases réellement en présence, est effectuée selon deux jeux d'équations.

$$\boxed{\frac{dx_i}{d\vartheta} = x_i - y_i + \frac{k_1}{k_{1,ref}} (v_i + \nu_t x_i) \mathcal{D}a \mathcal{R} \quad i = 1, \dots, nc} \quad (\text{B.26})$$

Remarques :

- * les deux phases liquides étant en équilibre, l'activité des constituants la composant sont donc identiques ; si l'on considère que la constante de vitesse de réaction est la même, l'expression de la vitesse de réaction est identique pour les deux phases liquides ;
- * $k_{1,ref}$ est calculé à une température de référence : la température de bulle du constituant, ou mélange azéotropique, le plus léger est souvent choisi ;
- * r est exprimée en $mol.s^{-1}.mol^{-1}$; k_1 , constante de réaction dans le sens direct, l'est en s^{-1} ;
- * dans la zone d'immiscibilité, tout comme pour le terme de composition pseudo-homogène, la vitesse de réaction adimensionnelle est une combinaison linéaire de la vitesse de réaction adimensionnelle des deux phases liquides. La différentiation des vitesses de réaction dans chacune des phases liquides peut être importante si le type de réaction ou de catalyse fait que la réaction n'a lieu que dans une seule phase.

$$\mathcal{R} = (1 - \alpha)\mathcal{R}^I + \alpha\mathcal{R}^{II} \quad (B.27)$$

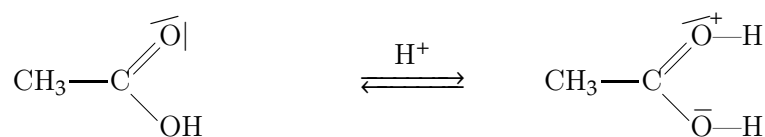
- * les systèmes modélisant les d'équilibre entre phases utilisés sont constitués des équations suivantes :

$$VLE = \begin{cases} \frac{dx_i}{d\mathcal{D}} = x_i - y_i + \frac{k_1}{k_{1,ref}} (v_i + v_t x_i) Da\mathcal{R} & i = 1, \dots, nc \\ y_i = K_i^{LV}(T, P, x) x_i & i = 1, \dots, nc \\ \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{cases} \quad (B.28)$$

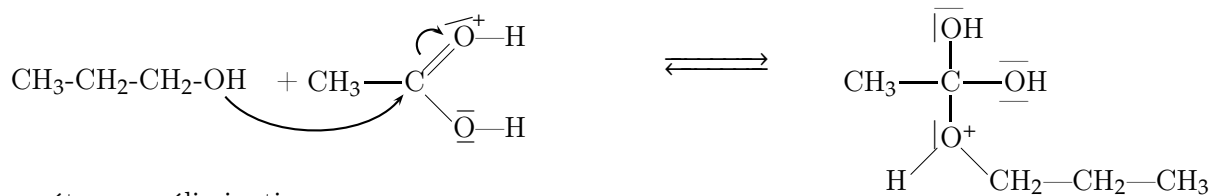
$$VLLE = \begin{cases} \frac{dx_i}{d\mathcal{D}} = x_i - y_i + \frac{k_1}{k_{1,ref}} (v_i + v_t x_i) Da\mathcal{R} & i = 1, \dots, nc \\ x_i = (1 - \alpha)x_i^I + \alpha x_i^{II} & i = 1, \dots, nc \\ y_i = K_i^{LV}(T, P, x) x_i^I & i = 1, \dots, nc \\ a_i^I = a_i^{II} & i = 1, \dots, nc \\ \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \end{cases} \quad (B.29)$$

SCHÉMA RÉACTIONNEL DE LA SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE *n*-PROPYLE

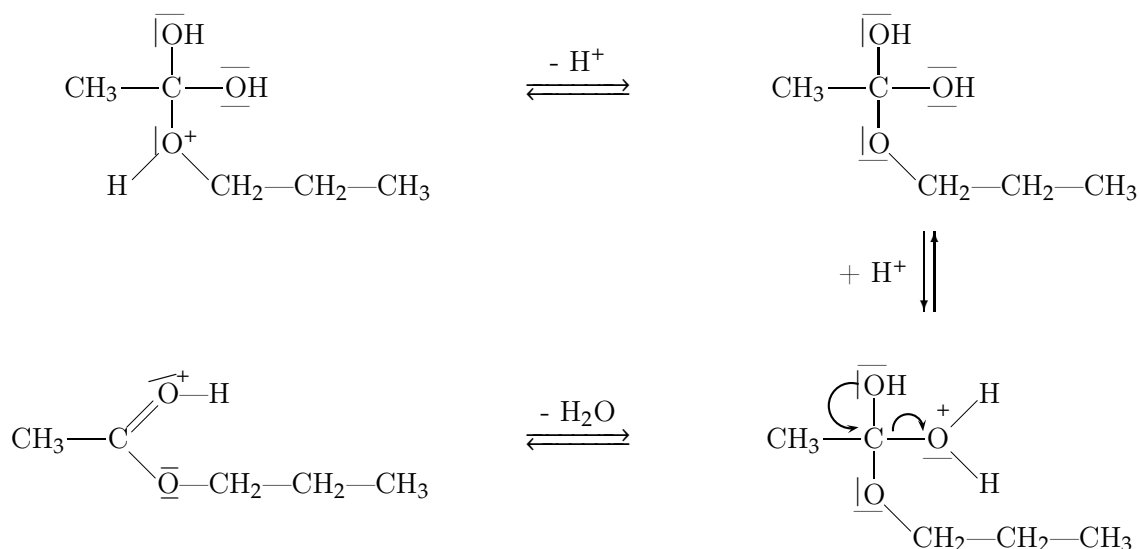
étape 1 : protonation de l'acide



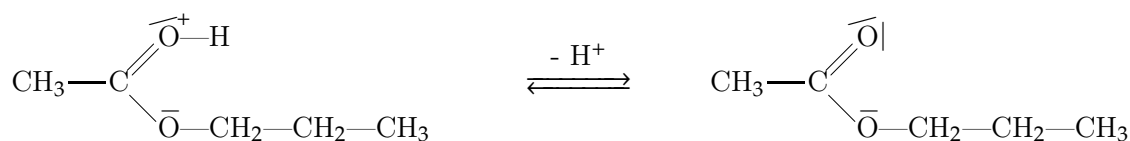
étape 2 : attaque nucléophile de l'alcool (addition)



étape 3 : élimination



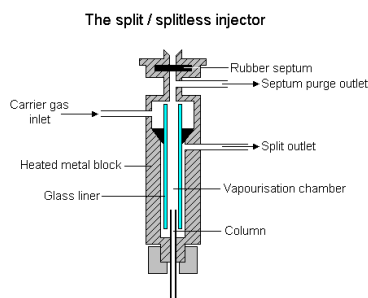
étape 4 : déprotonation



ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

D.1 Matériel

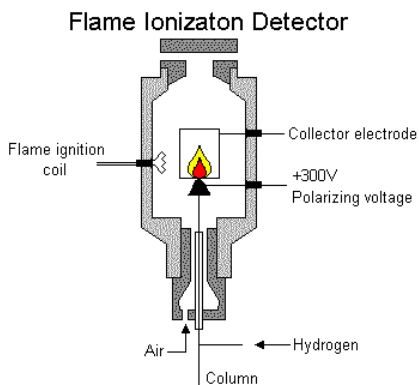
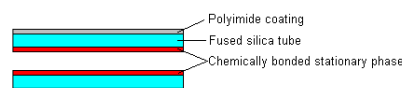
Chromatographe Varian 3800
 Passeur d'échantillon CP8400
 WorkStation Star
 Colonne capillaire CP-WAX 52 CB 0,32*30



Pour la chromatographie gaz capillaire, un ratio de split lors de l'injection est utilisé (cf. schéma); cela permet de diminuer la quantité d'échantillon introduit dans la colonne et ainsi d'améliorer la précision de sa détection. L'injecteur contient une chambre de vaporisation dans laquelle l'échantillon est injecté par le septum. Le gaz porteur pénétrant dans la chambre peut prendre trois itinéraires : la colonne, le sortie split ou la purge empêchant le passage de vapeurs par le septum.

Les colonnes capillaires sont plus efficaces que les colonnes remplies et parmi elle, les colonnes "fused silica", aux parois beaucoup plus minces que les colonnes capillaires de verre sont recommandées; elles offrent une faible réactivité et sont renforcées par un revêtement polyamide, ce qui les rend flexibles tout en gardant une haute résistance physique à l'usure.

Cross section of a Fused Silica Open Tubular Column



Le détecteur utilisé est un FID (Flame Ionization Detector) dans lequel l'effluent gazeux sortant de la colonne est mélangé avec de l'hydrogène et de l'air, puis brûlé. La combustion des composés organiques produit un signal électrique capté par une électrode placée au dessus de la flamme. Les détecteurs FID sont sensibles à la quantité de matière plutôt qu'à la concentration : ceci donne l'avantage d'être invariant aux variations de débit de gaz vecteur. Les FID ont une sensibilité élevée, une large gamme de détection linéaire et peu de bruit. Ils sont également robustes et faciles à utiliser mais présentent le désavantage d'être destructifs et de ne pas détecter l'eau (produit de la combustion).

D.2 Méthode d'analyse

CP 8400 Autosampler

Syringe Size	: 5 μ l
Injection Mode	: Std
Solvent Penetration Depth	: 90%
Sample Penetration Depth	: 90%
	:
Default Clean Vial	: I
Default Clean Volume	: 4 μ l
Default Clean Strokes	: 1
Default Clean Drawup Speed	: 4.1 μ l/s
	:
Clean Mode Pre-Inj Solvent Flushes	: 3
Clean Mode Post-Inj Solvent Flushes	: 3
Clean Mode Pre-Inj Sample Flushes	: 3
Clean Mode Solvent Source	: I

Middle Injector type 1177

Oven Power	: On
Temperature	: 200 °C
Split State	: On
Split Ratio	: 210

Output Ports

Attenuation Middle A	: 1
Attenuation Middle B	: 1
Attenuation Middle C	: 1

Middle Injector EFC type 1

Constant Column Flow	: 2.0 ml/min		
Pressure Pulse	: none		
Coolant	: off		
Enable Coolant at	: 50 °C		
Coolant Timeout	: 20.00 min		
Stabilization Time	: 1.00 min		
Temp	Rate	Hold	Total
(°C)	(C/min)	(min)	(min)
50	0.0	2.00	2.00
130	20.0	2.00	15.00

Middle FID Detector

Oven Power	: On
Temperature	: 280 °C
Electronics	: On
Time Constant	: Fast
Range	: 12
Autozero	: yes

Data Acquisition

Detector Bunch Rate	: 4 (10.0 Hz)
Monitor Length	: 64 (6.4 sec)
Front FID/TSD Scale	: 1 Volts
Middle FID/TSD Scale	: 1 Volts
Rear FID/TSD Scale	: 1 Volts

D.3 Étalonnage

Nous sommes confrontés à deux problèmes en vue de l'analyse des échantillons issus de l'estérification de l'acétate de *n*-propyle (cinétique ou distillation réactive) nécessitant l'utilisation d'un **diluant** et d'un **étalon interne** :

- le diluant est nécessité par la possibilité d'obtenir des échantillons dont la phase liquide est hétérogène et permet d'utiliser une forte sensibilité du détecteur tout en s'assurant d'être placé dans la zone de linéarité
- l'étalon interne est requis par l'utilisation du FID qui ne permet pas de détecter l'eau, interdisant ainsi le recours à un étalonnage par normalisation interne. L'utilisation d'un étalon interne est également le meilleur moyen de s'affranchir de la quantité d'échantillon injecté, et donc d'obtenir des résultats les plus fiables possibles.

D.3.1 Principe de l'étalonnage interne

Il consiste en l'ajout à l'échantillon à analyser d'une quantité connue d'étalon, noté *e*, afin de pouvoir comparer individuellement son aire à celle de chaque pic :

$$m_i = m_e \cdot K_{i/e} \cdot \frac{A_i}{A_e} \quad (\text{D.1})$$

Le coefficient de proportionnalité $K_{i/e}$ (en considérant K_e égal à 1) est déterminé par la procédure d'étalonnage consistant en l'analyse d'un nombre suffisant d'échantillons de

composition connue dans la zone de linéarité du détecteur :

$$K_{i/e} = \frac{m_i}{m_e} \cdot \frac{A_e}{A_i} \quad (\text{D.2})$$

L'étalon interne doit en outre avoir un pic ne chevauchant pas celui des autres constituants, être chimiquement inerte, ne pas modifier la stabilité thermodynamique de la phase liquide et donner un pic de valeur de rétention proche des constituants à mesurer ; cela écarte l'eau (par ailleurs peu adapté à la colonne chromatographique utilisée) et les constituants totalement apolaires comme les alcanes. Une solution simple et de mise en œuvre aisée consiste à choisir un alcool plus léger que le *n*-propanol comme diluant (temps de rétention plus petit) et un alcool plus lourd comme étalon interne (temps de rétention plus grand) : le méthanol, l'éthanol et le *n*-butanol sont ainsi testés.

Le seul inconvénient de ces choix est que l'on ne pourra pas s'affranchir totalement de réactions chimiques entre le diluant et l'étalon d'une part et l'acide acétique et l'acide sulfurique (lorsqu'il est utilisé comme catalyseur de l'estérification) d'autre part donnant respectivement un ester et un monosulfate ; ces réactions, dans les conditions de conservation des échantillons (réfrigérateur), restent à étudier au cours du temps.

D.3.2 Choix du diluant et de l'étalon interne

La figure D.1, superposant les chromatogrammes des deux alcools susceptibles d'être choisis ainsi que l'acétate correspondant, montrent que le méthanol, aussi bien que l'éthanol, peuvent être choisis comme diluant, et le *n*-butanol peut l'être comme étalon interne car leurs pics ne se chevauchent pas.

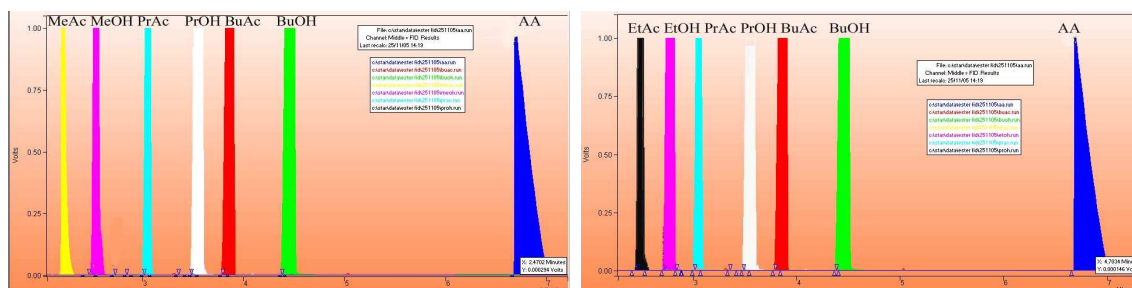


Figure D.1 Utilisation du méthanol et de l'éthanol comme diluant¹

D.3.3 Étalonnage du détecteur

Un jeu d'échantillons est préparé pour chaque constituant à étalonner, chaque échantillon contenant le constituant étudié et l'étalon dans des proportions données et connues. Les échantillons sont préparés de telle sorte que la gamme de ratio m_i/m_e balayée est suffisamment étendue pour une détermination robuste des coefficients de proportionnalité (*cf.* tableau D.1 à tableau D.3 pour les données complètes). Le protocole utilisé est le suivant :

- * pesée des solutions mères (constituants à analyser et étalon interne) d'un volume total de l'ordre de 3 ml afin d'assurer une bonne précision
- * scellement d'un vial contenant échantillon et diluant avec un rapport de 8 environ
- * conservation à -20°C de la solution mère

¹ le signal de chaque pic dépasse la sensibilité de détection de 1V car les constituant ont été injectés purs (excepté pour l'acide acétique qui présente un coefficient de réponse beaucoup plus faible que les alcools et acétates)

* analyse par chromatographie gaz du contenu du vial.

Les données obtenues permettent de vérifier la linéarité de la réponse du détecteur sur la gamme opératoire choisie (*cf.* figure D.3). Les coefficients de proportionnalités ainsi déterminés sont consignés ci-dessous :

Constituant	$K_{i/e}$
Acide Acétique	2,6929
<i>n</i> -Propanol	1,0756
Acétate de <i>n</i> -propyle	1,3297

D.3.4 Protocole d'analyse d'un échantillon

Chaque prélèvement est séparé en deux flacons : à partir de chaque flacon est préparé un échantillon constitué d'une masse pesée exactement de milieu réactionnel et d'étalon (environ 1 g de chaque) ; un vial constitué de cet échantillon et de diluant (environ 1 ml) est alors préparé en respectant un facteur de dilution de l'ordre de 8 ; le contenu de chaque vial est ensuite analysé cinq fois consécutivement par CPG.

La figure D.2 est un exemple représentatif des chromatogrammes obtenus : le diluant sort en premier (saturation du détecteur), suivi du *n*-propanol, de l'étalon interne puis de l'acide acétique ; on peut noter que l'analyse est relativement courte (moins de 8 minutes) et que la « largeur » du pic de chaque constituant est comprise entre 0,5 et 2 secondes ce qui assure une bonne intégration.

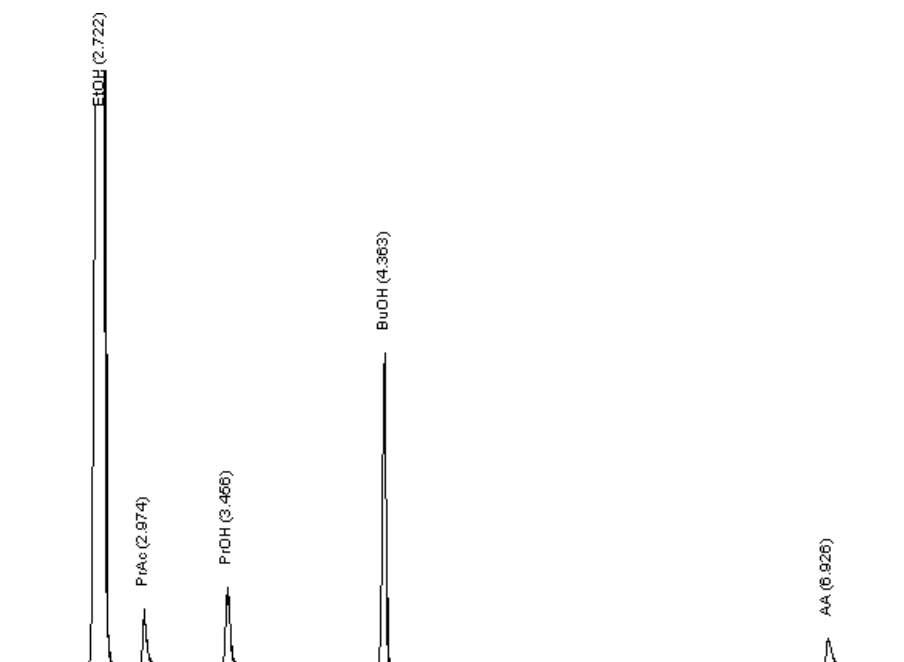
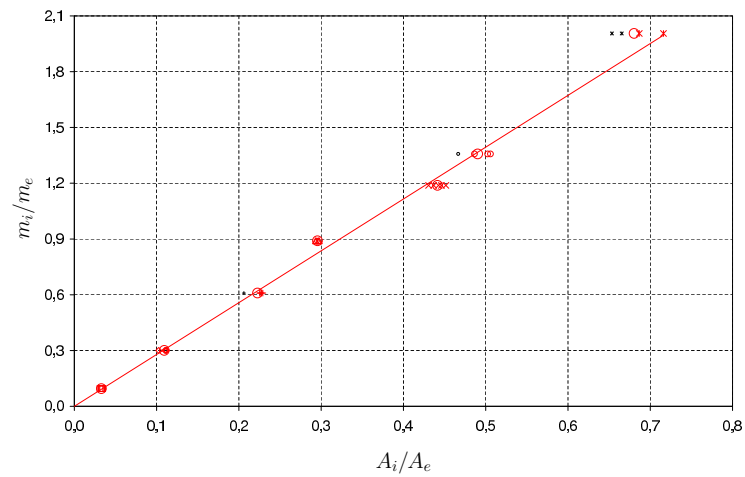


Figure D.2 Chromatogramme type d'un échantillon issu du suivi cinétique de la réaction de synthèse de l'acétate de *n*-propyle



(a) Acide Acétique

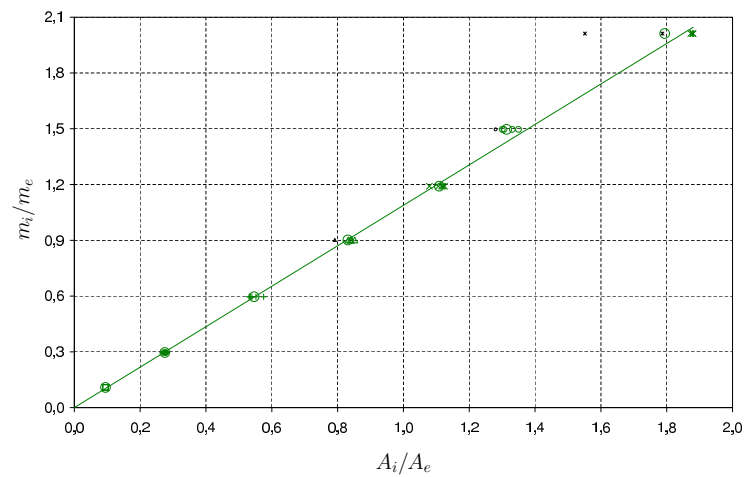
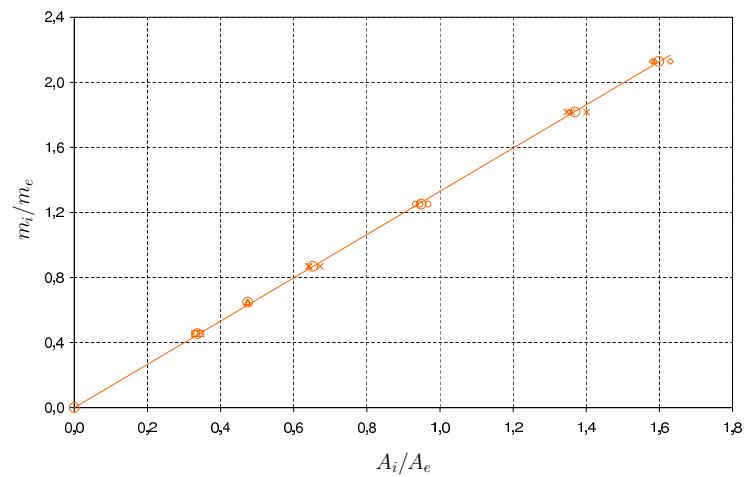
(b) *n*-Propanol(c) Acétate de *n*-propyle

Figure D.3 Détermination des coefficients de proportionnalité des constituants détectables au FID — point 1 (◇), point 2 (+), point 3 (△), point 4 (×), point 5 (○), point 6 (*) — moyennes (O), points rejetés (petits symboles)

Tableau D.1 Données d'étalonnage complètes utilisées pour la détermination du coefficient de proportionnalité de l'acide acétique

éch.	inj.	Aire			masse (g)		m_i/m_e	$K_{i/e}$
		BuOH	HOAc	A_i/A_e	HOAc	BuOH	(-)	(-)
0	1	1 680 469	56 282	0,0335	0,0975	1,0261	0,0950	2,83711
	2	1 551 817	53 492	0,0345	0,0975	1,0261	0,0950	2,75655
	3	1 496 220	49 494	0,0331	0,0975	1,0261	0,0950	2,87249
	4	1 088 126	35 566	0,0327	0,0975	1,0261	0,0950	2,90709
	5	1 183 282	37 022	0,0313	0,0975	1,0261	0,0950	3,03699
1	1	1 403 190	154 182	0,1099	0,3000	0,999	0,3003	2,73299
	2	1 322 191	147 484	0,1115	0,3000	0,999	0,3003	2,69219
	3	1 361 422	151 342	0,1112	0,3000	0,999	0,3003	2,70140
	4	1 253 676	128 549	0,1025	0,3000	0,999	0,3003	2,92868
	5	1 332 910	149 140	0,1119	0,3000	0,999	0,3003	2,68388
2	1	1 492 315	341 914	0,2291	0,5979	0,9817	0,6090	2,65824
	2	1 529 473	345 189	0,2257	0,5979	0,9817	0,6090	2,69858
	3 ^a	1 793 928	369 633	0,2060	0,5979	0,9817	0,6090	2,95586
	4	1 514 941	344 805	0,2276	0,5979	0,9817	0,6090	2,67591
	5	1 543 546	348 019	0,2255	0,5979	0,9817	0,6090	2,70126
3	1	936 148	278 526	0,2975	0,8946	1,0049	0,8902	2,99216
	2	841 658	250 239	0,2973	0,8946	1,0049	0,8902	2,99424
	3	1 068 098	313 969	0,2940	0,8946	1,0049	0,8902	3,02852
	4	893 966	264 753	0,2962	0,8946	1,0049	0,8902	3,00598
	5	755 347	221 405	0,2931	0,8946	1,0049	0,8902	3,03714
4	1	937 621	418 305	0,4461	1,2013	1,0108	1,1885	2,66392
	2	952 100	421 463	0,4427	1,2013	1,0108	1,1885	2,68478
	3	993 746	434 009	0,4367	1,2013	1,0108	1,1885	2,72122
	4	929 285	419 669	0,4516	1,2013	1,0108	1,1885	2,63165
	5	1 014 749	436 903	0,4306	1,2013	1,0108	1,1885	2,76032
5 ^b	1	881 324	442 794	0,5024	1,5014	1,106	1,3575	2,70194
	2				pb seringue			
	3	908 960	459 724	0,5058	1,5014	1,106	1,3575	2,68404
	4	1 013 089	492 676	0,4863	1,5014	1,106	1,3575	2,79143
	5	1 039 899	485 309	0,4667	1,5014	1,106	1,3575	2,90880
6 ^b	1	951 858	653 629	0,6867	2,2455	1,1197	2,0054	2,92047
	2	901 174	645 310	0,7161	2,2455	1,1197	2,0054	2,80060
	3	734 378	479 812	0,6534	2,2455	1,1197	2,0054	3,06945
	4	1 069 420	711 527	0,6653	2,2455	1,1197	2,0054	3,01417

^a injection non prise en compte dans la régression^b point non pris en compte dans la régression : masse d'étalon trop faible

Tableau D.2 Données d'étalonnage complètes utilisées pour la détermination du coefficient de proportionnalité du *n*-propanol

éch.	inj.	Aire		A_i/A_e	masse (g)		m_i/m_e	$K_{i/e}$
		PrOH	BuOH	(-)	PrOH	BuOH	(-)	(-)
0	1	193906	2045907	0,0948	0,1088	1,0039	0,10838	1,14349187
	2	202789	2135459	0,0950	0,1088	1,0039	0,10838	1,14126181
	3	197054	2072029	0,0951	0,1088	1,0039	0,10838	1,13959101
	4	202391	2129645	0,0950	0,1088	1,0039	0,10838	1,14039278
	5	178512	1888409	0,0945	0,1088	1,0039	0,10838	1,14648159
1	1	612882	2221450	0,2759	0,2987	1,0086	0,29615	1,07343545
	2	598287	2155151	0,2776	0,2987	1,0086	0,29615	1,06680341
	3	599023	2218682	0,2700	0,2987	1,0086	0,29615	1,09690198
	4	615701	2256922	0,2728	0,2987	1,0086	0,29615	1,08558279
	5	577903	2063878	0,2800	0,2987	1,0086	0,29615	1,05765818
2	1	892369	1681243	0,5308	0,5988	1,0046	0,59606	1,12298675
	2	851652	1592148	0,5349	0,5988	1,0046	0,59606	1,11431989
	3	882956	1635893	0,5397	0,5988	1,0046	0,59606	1,10434419
	4	725931	1262128	0,5752	0,5988	1,0046	0,59606	1,03632667
	5	822139	1489921	0,5518	0,5988	1,0046	0,59606	1,08020606
3	1	1270973	1526779	0,8325	0,9032	1,0015	0,90185	1,08336008
	2 ^a	1723063	2177012	0,7915	0,9032	1,0015	0,90185	1,1394431
	3	1202588	1434259	0,8385	0,9032	1,0015	0,90185	1,07558241
	4	1185115	1391381	0,8518	0,9032	1,0015	0,90185	1,05881125
	5	1183667	1405615	0,8421	0,9032	1,0015	0,90185	1,07095154
4	1	1 268 814	1 127 763	1,1251	1,2007	1,0083	1,19082	1,05843605
	2	1 481 942	1 373 637	1,0788	1,2007	1,0083	1,19082	1,10378762
	3	1 455 306	1 315 561	1,1062	1,2007	1,0083	1,19082	1,07646872
	4	1 397 990	1 252 880	1,1158	1,2007	1,0083	1,19082	1,06721066
	5	1 484 149	1 325 203	1,1199	1,2007	1,0083	1,19082	1,06328491
5	1	1 560 298	1 155 977	1,3498	1,4992	1,0017	1,49666	1,10882636
	2	1 649 672	1 268 596	1,3004	1,4992	1,0017	1,49666	1,15092662
	3 ^a	1 714 122	1 339 022	1,2801	1,4992	1,0017	1,49666	1,16914367
	4	1 601 308	1 226 338	1,3058	1,4992	1,0017	1,49666	1,14619158
	5	1 623 753	1 219 948	1,3310	1,4992	1,0017	1,49666	1,12445804
6	1 ^a	1 656 877	927 139	1,7871	1,9981	0,9930	2,01219	1,12595894
	2	1 542 940	820 536	1,8804	1,9981	0,9930	2,01219	1,0700808
	3	1 562 303	834 062	1,8731	1,9981	0,9930	2,01219	1,07423931
	4	1 778 318	946 839	1,8782	1,9981	0,9930	2,01219	1,07135817
	5 ^a	1 978 331	1 275 111	1,5515	1,9981	0,9930	2,01219	1,29693141

^a injection non prise en compte dans la régression

Tableau D.3 Données d'étalonnage complètes utilisées pour la détermination du coefficient de proportionnalité de l'acétate de *n*-propyle

éch.	inj.	Aire		A_i/A_e	masse (g)		m_i/m_e	$K_{i/e}$
		PrOAc	BuOH	(-)	PrOAc	BuOH	(-)	(-)
1	1	314 837	957 041	0,3290	0,3488	0,7668	0,455	1,383
	2	264 349	788 991	0,3350	0,3488	0,7668	0,455	1,358
	3	284 718	822 750	0,3461	0,3488	0,7668	0,455	1,314
2	1	214 200	450 695	0,4753	0,2015	0,3108	0,648	1,364
	2	190 527	401 198	0,4749	0,2015	0,3108	0,648	1,365
	3	194 550	411 619	0,4726	0,2015	0,3108	0,648	1,372
3	1	650 219	1 012 301	0,6423	0,6841	0,7875	0,869	1,352
	2	531 423	829 111	0,6410	0,6841	0,7875	0,869	1,355
	3	589 086	875 917	0,6725	0,6841	0,7875	0,869	1,292
4	1	782 956	839 112	0,9331	1,0073	0,8053	1,251	1,341
	2	767 180	811 636	0,9452	1,0073	0,8053	1,251	1,323
	3	869 174	898 448	0,9674	1,0073	0,8053	1,251	1,293
5	1	1 313 923	975 488	1,3469	1,3564	0,7464	1,817	1,349
	2	1 126 598	804 229	1,4008	1,3564	0,7464	1,817	1,297
	3	1 116 165	820 949	1,3596	1,3564	0,7464	1,817	1,337
6	1	920 696	564 789	1,6302	1,3994	0,6575	2,128	1,306
	2	1 016 010	640 718	1,5857	1,3994	0,6575	2,128	1,342
	3	946 716	599 313	1,5797	1,3994	0,6575	2,128	1,347

LE MÉMOIRE DE BERTHELOT ET PÉAN DE SAINT GILLES, 1862

« ... Les esters sont formés par l'union des acides et des alcools ; ils peuvent reproduire en se décomposant les acides et les alcools (...) Les expériences consistent en général à introduire les substances que l'on fait réagir dans des vases scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse (...) Dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose des mêmes corps (...) Mais ces corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées.

C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer, car l'acide se prête à des dosages plus rapides et plus précis qu'aucun autre composant (...) On transvase le produit final dans un vase à fond plat, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse l'eau de baryte¹ avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose ou violacée du tournesol ait viré au bleu franc (...)

Si l'on élimine l'eau, la réaction d'un acide sur un alcool, à quantités de matière égales, peut atteindre un rendement de 100 % ».

Tableau E.1 Reproduction partielle des résultats de BERTHELOT concernant l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol

Température ambiante		Température de 100°C	
Durée de l'expérience	% ester	Durée de l'expérience	% ester
15 jours	10,0	4 h	25,8
22 jours	14,0	5 h	31,0
70 jours	37,3	9 h	41,2
72 jours	38,3	15 h	47,4
128 jours	46,8	32 h	55,7
154 jours	48,1	60 h	59,0
277 jours	53,7	83 h	60,6
368 jours	55,0	150 h	65,0

¹ solution d'hydroxyde de baryum : $Ba^{2+} + 2OH^-$

ENTHALPIES DE RÉACTION, DE FORMATION ET DE GIBBS & CONSTANTE D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE. ÉTUDE THÉORIQUE

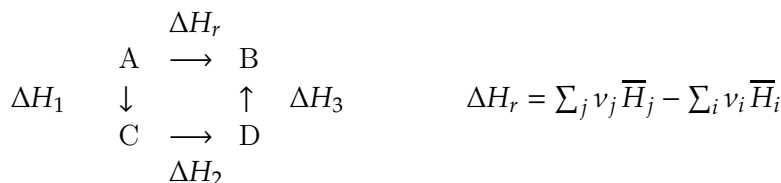
F.1 Chaleur de réaction

La chaleur de réaction, comme l'enthalpie de formation, est généralement exprimée à la température de 298,15 K (conditions «standards»). L'enthalpie de réaction molaire ΔH_r pour un système à pression constante est souvent appelée chaleur de réaction et est égale à la somme des enthalpies molaires partielles des produits j diminuée de la somme des enthalpies molaires partielles des réactifs i à la température considérée :

$$v_i A_i \rightleftharpoons v_j A_j$$

$$\Delta H_r = \sum_j v_j \bar{H}_j - \sum_i v_i \bar{H}_i$$

La **loi de Hess**, qui apparaît comme une illustration du premier principe de la thermodynamique, stipule que l'enthalpie de réaction ne dépend pas du nombre ni de la nature des états intermédiaires. Il est ainsi possible de calculer indirectement des chaleurs de réaction non déterminables expérimentalement.



La **loi de Kirchoff** permet de calculer la variation d'une enthalpie de réaction avec la température, comme dans le cas de l'enthalpie de formation d'un composé : pour une réaction se déroulant à pression constante, la variation d'enthalpie est liée à la variation de température par :

$$d(\Delta H) = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} .dT \quad \text{soit} \quad d(\Delta H_2) = d(\Delta H_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} .dT$$

Le terme $\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}$ peut être exprimé en fonction des capacités thermiques molaires partielles des réactifs et des produits :

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \sum_j v_j \cdot \bar{C}p_j - \sum_i v_i \cdot \bar{C}p_i = \Delta \bar{C}p \quad \text{d'où} \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}p .dT$$

Remarque : si, entre les températures T_1 et T_2 , intervient à la température T_{CE} un changement d'état, il faut tenir compte des enthalpies molaires H_{CE} de changement d'état :
 $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_{CE}} \Delta \bar{C}p .dT + \int_{T_{CE}}^{T_2} \Delta \bar{C}p' .dT$

F.2 Enthalpies standards de formation et de Gibbs

Si elles ne peuvent pas être trouvées dans la littérature, les enthalpies standards de formation et de Gibbs peuvent être obtenues à l'aide d'une méthode de contribution de groupes (l'enthalpie d'un composé chimique est un incrément de l'enthalpie de réaction permettant sa formation); la méthode de contribution de groupes de Joback (Perry, 1995) offre un bon compromis entre précision et complexité; elle se résume à la formulation suivante :

$$\Delta H_{f,298}^{o,g} = 68,29 + \sum_{i=1}^n N_i \cdot \Delta_{Hi} \qquad \Delta G_{f,298}^{o,g} = 53,88 + \sum_{i=1}^n N_i \cdot \Delta_{Gi}$$

avec

$\Delta H_{f,298}^{o,g}$	enthalpie de formation à 298,15 K en kJ/mol
$\Delta G_{f,298}^{o,g}$	enthalpie libre de Gibbs à 298,15 K en kJ/mol
n	nombre de groupes atomiques différents contenus dans la molécule
N_i	nombre de groupes atomiques i contenus dans la molécule
Δ_{Hi}	contribution du groupe atomique i obtenue à l'aide du tableau F.1

On peut ensuite retrouver l'état standard liquide de référence pour l'enthalpie de formation en ajoutant la valeur de l'enthalpie de vaporisation. Domalski et Hearing (1993) proposent également la compilation de données enthalpiques sur la phase liquide pour plus d'un millier de constituants.

Tableau F.1 Contribution de groupes pour l'estimation de $\Delta H_{f,298}^o$ et $\Delta G_{f,298}^o$ (Perry, 1995)

	Δ_H	Δ_G		Δ_H	Δ_G
— CH3	-76,45	-43,96	— OH	(alcool)	-208,04 -189,20
— CH2 —	-20,64	8,42	— OH	(phénol)	-221,65 -197,37
			— COO —	(ester)	-337,92 -301,95
— CH	29,89	58,36	— COOH	(acide)	-426,72 -387,87
			— O —	non cyclique	-132,22 -105,00
— C —	82,23	116,02			
			— C = O	non cyclique	-133,22 -120,50
= CH2	-9,63	3,77	= O		-247,61 -250,83
= CH	37,97	48,53			
= C —	83,99	92,36			
= CH=	142,14	136,7			
≡ CH	79,3	77,71			
≡ C —	115,51	109,82			

F.3 Établissement de la loi de van't Hoff

Il est possible d'exprimer la constante d'équilibre chimique à partir de la définition d'un système siège d'une réaction chimique à l'équilibre (chapitre 3 page 48) :

$$\sum_i^{nc} \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{F.1})$$

où μ_i est le potentiel chimique du constituant i , défini par l'énergie libre de Gibbs

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{F.2})$$

En combinant ces deux équations afin d'éliminer le terme de potentiel chimique, il vient

$$\sum_i^{nc} \nu_i (G_i^o + RT \ln a_i) = 0 \quad (\text{F.3})$$

soit,

$$\sum_i^{nc} \nu_i G_i^o + RT \ln a_i^{\nu_i} = 0 \quad (\text{F.4})$$

ou,

$$\ln \prod_i^{nc} a_i^{\nu_i} = -\frac{\sum \nu_i G_i^o}{RT} \quad (\text{F.5})$$

En notant $\ln K_{eq}^a$ le terme de droite de eq F.5, on définit la constante d'équilibre chimique. Cette expression est uniquement valable dans les conditions standard de température et de pression, pour une réaction donnée :

$$K_{eq}^a = \prod_i^{nc} a_i^{\nu_i} \quad (\text{F.6})$$

et à partir de eq F.5 et F.6, il vient

$$\ln K_{eq}^{a,o} = -\frac{\Delta G_r^o}{RT^o} \quad (\text{F.7})$$

À partir de la définition de l'énergie libre de Gibbs standard de réaction (eq F.8) et de celle de l'entropie standard de réaction (eq F.9) appliquée à une température constante de référence, il est possible d'exprimer la dépendance à la température de l'enthalpie standard de réaction eq F.10

$$\begin{cases} \Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \Delta S_r^o & (\text{F.8}) \\ \Delta S_r^o = -\frac{d(\Delta G_r^o)}{dT} & (\text{F.9}) \end{cases}$$

$$\frac{\Delta H_r^o}{RT^2} = -\frac{\Delta G_r^o/RT}{dT} \quad (\text{F.10})$$

En combinant eq F.7 et eq F.10, on trouve l'expression différentielle de l'équation de van't Hoff (eq F.11) que l'on peut intégrer à partir de l'état de référence (eq F.12).

$$\frac{d \ln(K_{eq}^{a,o})}{dT} = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2} \quad (\text{F.11})$$

$$\boxed{\ln(K_{eq}^a) = \ln(K_{eq}^{a,o}) - \frac{\Delta H_r^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o} \right)} \quad (\text{F.12})$$

DONNÉES RELATIVES AUX EXEMPLES UTILISÉS

Les données suivantes ont été utilisées afin d'illustrer le chapitre 5 :

- * zone de démixtion : section 1.2.5.1 page 12 ;
- * rRCM : section 4.3 page 73

G.1 Données d'équilibre chimique

système	source	$k_{eq}^{a,o}$	E_a (J.mol ⁻¹)
MeOAc	Song <i>et al.</i> (1998)	2,3159	6 514
isoPrOAc	Venimadhavan <i>et al.</i> (1999b)	8,7	0
BuOAc	Wazykiewicz et Ung (2000)	2,2255	3 744
	Steinigeweg et Gmehling (2002)	0,6207	10 990
AmOAc	Chiang <i>et al.</i> (2002)	15	0

Tableau G.1 Données d'équilibre chimique : $K_{eq}^a = k_{eq}^{a,o} \exp(-\frac{E_a}{RT})$

G.2 Modèles thermodynamiques

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji} (cal/mol)	α
HOAc	MeOH	-217,13	16,647	0,3051
HOAc	MeOAc	-635,89	1218,9	0,36
HOAc	H ₂ O	-120,0	600,0	0,3067
MeOH	MeOAc	298,22	402,97	0,297
MeOH	H ₂ O	-253,88	845,21	0,2994
MeOAc	H ₂ O	895,65	1400,0	0,4056

Tableau G.2 Modèle NRTL de la synthèse du MeOAc (Gmehling *et al.*, 1982)

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji} (cal/mol)	α
HOAc	iPrOH	-281,4482	81,3926	0,3048
HOAc	iPrOAc	141,0082	154,7885	0,3014
HOAc	H ₂ O	-219,7238	842,6081	0,2997
iPrOH	iPrOAc	269,9609	140,0972	0,3009
iPrOH	H ₂ O	39,8541	1655,255	0,3255
iPrOAc	H ₂ O	1165,709	1270,2036	0,33

Tableau G.3 Réaction de synthèse de l'isoPrOAc (*Gadewar et al., 2002*)

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji} (cal/mol)	α
HOAc	BuOH	529,722	-485,544	0,304
HOAc	BuOAc	-13,813	602,592	0,3001
HOAc	H ₂ O	412,478	801,87	1,4905
BuOH	BuOAc	964,245	-319,338	0,3024
BuOH	H ₂ O	504,038	2633,695	0,4447
BuOAc	H ₂ O	918,242	3805,004	0,2951

Tableau G.4 Modèle NRTL de la synthèse du BuOAc (*Gmehling et al., 1982*)

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji} (cal/mol)
HOAc	BuOH	-131,7686	148,2833
HOAc	BuOAc	-298,4344	712,2349
HOAc	H ₂ O	-343,593	527,9269
BuOH	BuOAc	82,5336	24,6386
BuOH	H ₂ O	68,0083	581,1471
BuOAc	H ₂ O	756,4163	394,2396

Tableau G.5 Modèle UNIQUAC de la réaction du BuOAc (*Wazytkiewicz et Ung, 2000*)

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji} (cal/mol)	α
HOAc	AmOH	-633,6	356,6	0,1695
HOAc	AmOAc	-75,886	429,1	0,2
HOAc	H ₂ O	-221,14	848,036	0,2987
AmOH	AmOAc	-289,6	641,3042	0,3009
AmOH	H ₂ O	200,2	2895,0	0,298
AmOAc	H ₂ O	508,94	4443,0	0,2

Tableau G.6 Réaction de synthèse de l'AmOAc (*Chiang et al., 2002*)

DONNÉES EXPÉRIMENTALES SUR LES AZÉOTROPES DU SYSTÈME PROAC

ϑ (°C)	P (kPa)	x_1	y_1	ϑ (°C)	P (kPa)	x_1	y_1
<i>PrOH/PrOAc</i>							
59,96	26,66	0,4380	0,5620	77,06	53,33	0,5230	0,4770
88,04	79,99	0,5800	0,4200	94,20	101,32	0,6300	0,3700
94,55	101,32	0,6100	0,3900	94,70	101,32	0,6100	0,3900
94,70	101,32	0,6200	0,3800	94,70	101,32	0,6295	0,3705
94,73	101,32	0,6190	0,3810	94,85	101,32	0,6230	0,3770
<i>PrOH/H₂O</i>							
25,00	4,67	0,3770	0,6230	30,00	6,43	0,4060	0,5940
30,35	6,27	0,3910	0,6090	40,00	11,28	0,3950	0,6050
40,00	11,56	0,4000	0,6000		13,33	0,4000	0,6000
45,00	14,89	0,4130	0,5870	49,92	18,76	0,4080	0,5920
56,68	26,66	0,4160	0,5840	60,00	30,80	0,4100	0,5900
60,00	31,20	0,4200	0,5800	60,00	31,20	0,4250	0,5750
60,00	31,21	0,4220	0,5780	65,94	40,36	0,4230	0,5770
67,53	44,24	0,4210	0,5790	71,81	53,14	0,4230	0,5770
71,92	53,33	0,4230	0,5770	74,04	57,38	0,4250	0,5750
	66,66	0,4450	0,5550	79,64	74,10	0,4280	0,5720
79,80	73,41	0,4270	0,5730	80,57	77,13	0,4290	0,5710
81,86	79,99	0,4290	0,5710	84,73	90,74	0,4310	0,5690
87,00	98,66	0,4317	0,5683	87,25	102,66	0,4353	0,5647
87,26	101,06	0,4240	0,5760	87,55	101,32	0,4350	0,5650
87,59	101,32	0,4314	0,5686	87,65	101,32	0,4320	0,5680
87,66	101,32	0,4320	0,5680	87,70	101,32		
87,70	101,32	0,4320	0,5680	87,71	101,32	0,4330	0,5670
87,71	101,32	0,4317	0,5683	87,72	101,32	0,4317	0,5683
87,75	101,32	0,4316	0,5684	87,75	101,32	0,4317	0,5683
	101,32	0,4250	0,5750		101,32	0,4305	0,5695
87,76	101,32	0,4221	0,5779	87,79	101,32	0,4180	0,5820
87,80	101,32	0,4200	0,5800	87,80	101,32	0,4300	0,5700
87,80	101,32	0,4320	0,5680	87,80	101,32	0,4320	0,5680
88,00	101,32	0,4316	0,5684	88,10	101,32	0,4329	0,5671
90,00	109,52	0,4200	0,5800	110,00	238,65	0,4378	0,5622
124,00	377,30	0,4415	0,5585	135,00	514,62	0,4452	0,5548
151,00	790,60	0,4515	0,5485				
<i>PrOAc/H₂O</i>							
40,00	16,03	0,4500	0,5500	50,00	26,13	0,4520	0,5480

ϑ (°C)	P (kPa)	x_1	y_1	ϑ (°C)	P (kPa)	x_1	y_1
50,45	26,66	0,4520	0,5480	65,00	50,53	0,4800	0,5200
66,30	53,33	0,4750	0,5250	76,50	79,99	0,5040	0,4960
80,00	91,46	0,5140	0,4860	81,67	101,32	0,4736	0,5264
82,20	101,32	0,4629	0,5371	82,40	101,32	0,4799	0,5201
82,40	101,32	0,4799	0,5201	82,40	101,32	0,4799	0,5201
82,76	101,32	0,5228	0,4772				
<i>PrOH/H₂O/PrOAc</i>							
50,23	26,66	0,0480	0,4560	66,07	53,33	0,0630	0,4870
76,26	79,99	0,0800	0,5020	82,20	101,32	0,1566	0,5623
82,20	101,32	0,1566	0,5623	82,20	101,32	0,1566	0,5623
82,45	101,32	0,0910	0,5170				

Tableau H.1 Données azéotropiques pour les mélanges PrOH/PrOAc, PrOH/H₂O, PrOAc/H₂O et PrOH/PrOAc/H₂O (Gmehling *et al.*, 1994)

Cinquième partie

RÉFÉRENCES

NOMENCLATURE

Symboles

a	activité de la phase liquide = $\gamma_i \cdot x_i$
a_s	aire spécifique ($m^2 \cdot m^{-3}$)
A	aire d'intégration (CPG), espèce chimique réactive
C	concentration molaire liquide ($mol \cdot l^{-1}$)
C_p	capacité calorifique massique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
$\overline{C_p}$	capacité calorifique molaire ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
D_{eff}	diffusivité effective ($m \cdot s^{-1}$)
D_m	diffusivité moléculaire ($m \cdot s^{-1}$)
ΔG_f^o	enthalpie standard libre de Gibbs ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔG_r^o	enthalpie standard libre de Gibbs de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔH_f^o	enthalpie standard de formation ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔH_r^o	enthalpie standard de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔS_r^o	entropie standard de réaction ($kJ \cdot mol^{-1}$)
E_a	énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$)
F	débit molaire ($mol \cdot h^{-1}$)
F	rétention de l'alimentation lors d'un flash LV (mol)
F	degré de liberté = $(nc - \varphi - n_{re} + 2)$
g	gravité = $9,81 m \cdot s^{-2}$
\overline{H}_i	enthalpie molaire partielle ($J \cdot mol^{-1}$)
h	relations de contraintes du problème d'optimisation 3.56
h^{stat}	rétention statique du garnissage ($m^3 \cdot m^{-3}$)
h^{dyn}	rétention dynamique du garnissage ($m^3 \cdot m^{-3}$)
k^o	facteur préexponentiel ($mol \cdot s^{-1} \cdot mol_{H^+}^{-1}$)
k	constante de réaction ($mol \cdot s^{-1} \cdot mol_{H^+}^{-1}$)
K_{eq}^a	constante d'équilibre chimique exprimée en activités
K_{eq}^x	constante d'équilibre chimique exprimée en compositions
K_{eq}^γ	constante d'équilibre chimique exprimée en coefficients d'activité
$K_{i/e}$	coefficient de proportionnalité (CPG)
K^{LV}	constante d'équilibre entre les phases liquide et vapeur
$K^{L^I V}$	constante d'équilibre entre les phases liquide I et vapeur
$K^{L^{II} V}$	constante d'équilibre entre les phases liquide II et vapeur
K_r	constante d'équilibre réduite
L	débit du courant phase liquide ($mol \cdot s^{-1}$)
L^I	rétention de la phase liquide I (mol)
L^{II}	rétention de la phase liquide II (mol)
m	masse (g)
M	masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)
n	quantité de matière (mol)

suite sur la page suivante

\hat{n}	quantité de matière transformée
\dot{n}	flux molaire ($mol.h^{-1}$)
nc	nombre total de constituants
nc_p	nombre de constituants produits d'une réaction
nc_r	nombre de constituants réactifs d'une réaction
n_{re}	nombre total de réactions instantanément équilibrées
P	pression (atm)
Q	puissance échangée (W)
Q_m	débit massique ($kg.s^{-1}$)
r	vitesse de réaction ($mol.s^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits ($= 8,328 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r_o	diamètre moyen de particule (m)
t	temps
T	température absolue (K)
u	vitesse superficielle ($m^2.s^{-1}$)
U_L	rétention de la phase liquide globale (mol)
V	volume (l)
V	débit du courant phase vapeur ($mol.s^{-1}$)
w	composition massique liquide
w	variables du problème d'optimisation 3.56
x, \mathbf{x}	composition molaire de la phase liquide globale ($mol.mol^{-1}$)
x^I	composition molaire de la phase liquide I ($mol.mol^{-1}$)
x^{II}	composition molaire de la phase liquide II ($mol.mol^{-1}$)
x'	composition molaire liquide réduite organique ($mol.mol^{-1}$)
x''	composition molaire liquide globale corrigée ($mol.mol^{-1}$)
y, \mathbf{y}	composition molaire de la phase vapeur ($mol.mol^{-1}$)
X	composition transformée de la phase liquide globale
X^I	composition transformée de la phase liquide I
X^{II}	composition transformée de la phase liquide II
Y	composition transformée de la phase vapeur
z	composition molaire de l'alimentation lors d'un flash LV ($mol.mol^{-1}$)
Z	composition transformée de l'alimentation lors d'un flash LV

Lettres grecques

α	taux de partage liquide-liquide = $L^{II}/(L^I + L^{II})$
β	taux de vaporisation = V/F
ϵ	taux de vide
ϵ_p	porosité d'une particule
η	facteur de diffusivité
η	viscosité cinématique ($Pa.s$)
γ	coefficient d'activité
μ	potentiel chimique
$\nu, \mathbf{\nu}$	coefficient stœchiométrique
ω	facteur de pondération du problème de minimisation 3.56
Φ	matrice des coefficients stœchiométriques
σ	tension de surface ($N.m^{-1}$)
φ	phase (abréviation)
τ_p	tortuosité d'une particule

suite sur la page suivante

τ^I	variable de phase liquide I de la méthode τ
τ^{II}	variable de phase liquide II de la méthode τ
τ^V	variable de phase liquide V de la méthode τ
θ	température (°C)
ϑ	variable de temps adimensionnel
ξ, ξ	avancement de réaction

Indices et exposants

1	estérification
-1	hydrolyse
aq	aqueux
cal	calculé
cat	catalyseur
eq	équilibre
exp	expérimental
i,j	constituant
k	constituant de référence
KF	Karl-Fischer
o	standard, initial
org	organique
p	phase
r	réaction
t	total
T	transposé

Abréviations

A15	Amberlyst 15
AmOH	<i>n</i> -pentanol
AmOAc	acétate de <i>n</i> -pentyle
BuOH	<i>n</i> -butanol
BuOAc	acétate de <i>n</i> -butyle
CPG	chromatographie en phase gazeuse
ECP	Équilibres Chimiques et entre Phases
ECH	Équilibres Chimiques Hétérogène
ECpH	Équilibres Chimiques pseudo-Homogène
EtOH	éthanol
EtOAc	acétate d'éthyle
FID	Flame Ionization Detector
H ₂ O	eau
H ₂ SO ₄	acide sulfurique
het.	hétérogène
hom.	homogène
HEPT	Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique (m^{-1})
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HOAc	acide acétique
isoPrOH	isopropanol
isoPrOAc	acétate d'isopropyle
KF	Karl-Fischer

suite sur la page suivante

LL	liquide-liquide
LV	liquide-vapeur
LLV	liquide-liquide-vapeur
LLV	liquide-liquide-vapeur réactif
LLE	équilibre liquide-liquide
MeOH	méthanol
MeOAc	acétate de méthyle
NaOH	soude
NET	Nombre d'Étages Théoriques
NI	nœud instable
NS	nœud stable
PrOAc	acétate de <i>n</i> -propyle
PrOH	<i>n</i> -propanol
PS	point de selle
RCM	Réseau de Courbes de Résidus
rRCM	Réseau de Courbes de Résidus réactifs
VLE	équilibre liquide-vapeur
VLLE	équilibre liquide-liquide-vapeur

LISTE DES FIGURES

I. État de l'art	2
1.1 Procédé conventionnel (b) et intensifié (b) de production d'acétate de méthyle. Le réacteur et les neuf colonnes de séparations associées (plus tous les organes de distribution et d'échange de chaleur inhérents) sont remplacés par une seule colonne de distillation réactive	4
1.2 Classification de l'intensification des procédés suivant méthodes et équipements par Stankiewicz et Moulin (2000)	4
1.3 Schématisation de l'approche conventionnelle de conception de procédé (a) dissociant réaction et séparation, et conception intensifiée (b) couplant les deux phénomènes	5
1.4 Phénomènes et phases mis en jeu au sein de réacteurs multifonctionnels	5
1.5 Régimes d'écoulements selon le type d'opération effectuée (Krishna, 2000)	10
1.6 Localisation de la zone de réaction dans le cas d'un catalyseur homogène (a) et hétérogène (b) ; schématisation d'une technologie de catalyse hétérogène sur plateaux (c)	11
1.7 Différents types de garnissages catalytiques	11
1.8 (a) « Panier » catalytique développé par l'IFP permettant une forte rétention tout en limitant les pertes de charge ; (b), (c) et (d) Garnissages structurés catalytiques	11
1.9 Zone de démixtion associée à la réaction de synthèse de divers acétates	12
1.10 Zone de démixtion du mélange formé lors de la synthèse du propionate de <i>n</i> -butyle (Huang et al., 2004) — représentation en compositions transformées	14
1.11 rRCM (VLE et LLE) de la réaction de synthèse d'esters d'acides gras	15
1.12 Conception d'un procédé de distillation réactive pour la production d'isobutène par déshydratation de l'acool <i>tert</i> -butyle	16
1.13 Procédé de distillation réactive pour la production de polymères	17
2.1 Schématisation de la méthodologie de conception de Thery (2002)	19
2.2 Schéma d'une distillation sans reflux de Rayleigh	21
2.3 Réseau de courbes de résidu réactif (rRCM) représentés dans l'espace de compositions molaires (a) et dans l'espace de compositions transformées (b) de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle (la phase liquide est supposée pseudo-homogène dans les deux cas)	23
2.4 Stabilité des courbes de résidu à l'approche d'un point singulier	28
2.5 Schématisation de réseaux de courbes de résidu pour différents mélanges ternaires — (a) Mélange sans azéotrope ; (b) Mélange avec deux azéotropes binaires ; (c) Mélange avec trois azéotropes binaire et un azéotrope ternaire — frontières de distillation (—), courbes de résidu (—), nœud stable (●), nœud instable (○) et point de selle (□)	30

2.6	Réseaux de courbes avec ou sans prise en compte de la démixtion pour le ternaire non-réactif PrOH/PrOAc/H ₂ O — courbe de résidu (—), frontière de distillation (—), enveloppe liquide-liquide (■), nœud stable (●), nœud instable (○) et point de selle (□)	32
2.7	Courbe de résidu et courbe de composition de la phase vapeur avec ou sans prise en compte de la démixtion pour le ternaire non-réactif ProH/PrOAc/H ₂ O — courbe de résidu hétérogène (—), courbe de résidu pseudo-homogène (- - -), composition vapeur hétérogène (Δ), composition vapeur pseudo-homogène (- - -), frontière de distillation (—), enveloppe liquide-liquide (—)	33
2.8	Courbes d'Équilibres chimiques pseudo-Homogènes (a) et Hétérogène (b) pour la réaction $A + B \rightleftharpoons C$ à pression atmosphérique	35
2.9	Réseau de courbes de résidu réactif LV ($K_{eq} = 3,5$) pour la réaction $A + B \rightleftharpoons C$ à pression atmosphérique pour différentes valeurs du nombre de Damköhler — courbe de résidu réactif (—), nœud stable (●), point de selle (■)	36
2.10	Schématisation de la procédure d'analyse des régimes permanents — courbe de distillation (—), frontière de distillation (—), courbe d'équilibre chimique et entre phases (—)	38
2.11	Décomposition du procédé de distillation réactive pour l'analyse des régimes permanents (Thery, 2002)	39
2.12	Configurations possibles pour la conception de colonnes de distillation réactive (Thery, 2002) — zone réactive (■), zone de séparation pure (□)	40
2.13	classification des principaux modèles LLV non-réactifs publiés dans la littérature (Repke et Wozny, 2002) — la prise en compte du transfert de matière est indiquée par une flèche bidirectionnelle dans les modèles de transfert (MT), les autres phases sont considérées à l'équilibre (LLE, VLE, VLLE) — détail de ces modèles tableau 2.4	42
2.14	Modèles de l'hydrodynamique d'un plateau et d'une section de garnissage d'une colonne à distiller LLV (Repke et Wozny, 2002)	44

II. Génération des Réseaux de Courbes de Résidus Liquide-Liquide-Vapeur

47

3.1	Énergie libre de Gibbs en fonction de l'avancement de réaction	48
3.2	Arbre représentant toutes les combinaisons possibles d'un système comportant au maximum quatre phases (Castillo et Grossmann, 1981)	50
3.3	Énergie libre de Gibbs de mélange pour un mélange binaire	51
3.4	Algorithme de résolution du système d'équation du modèle τ	62
4.1	Découplage du modèle global écrit en compositions transformées	65
4.2	Résolution du modèle dynamique	69
4.3	Génération complète d'une courbe de résidu réactif	70
4.4	Résolution du modèle d'équilibre τ LLVR	71
4.5	Classification des équilibres liquide-liquide (Sørensen et Arlt, 1982)	73
4.6	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de méthyle	74
4.7	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de méthyle	74
4.8	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de n -propyle ($K_{eq}^a = 20$)	75
4.9	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de n -propyle ($K_{eq}^a = 48,8$)	76

4.10	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -butyle Steinigeweg et Gmehling (2002)	77
4.11	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -butyle Wazykiewicz et Ung (2000)	78
4.12	rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -pentyle	79
4.13	Validations expérimentales de quelques rRCM issues de la littérature	80
4.14	Diagramme ECP de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle	81
4.15	Frontières de distillation et ligne vapeur d'un rRCM LLV	82
4.16	Comparaison des courbes de résidus calculées avec un modèle d'équilibre VLE et VLLE réactif (modèle τ) — courbes de résidu VLE (—), courbe de résidu VLLE (—), enveloppe de la zone de démixtion (—)	83
4.17	Influence des équilibre LLV sur les rRCM de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle ($K_{eq}^a = 48$) représentés dans l'espace de composition molaire — courbes de résidu réactif (—), droite d'équilibre réactif liquide-liquide (—)	83
4.18	Variation des valeurs de la constante d'équilibre chimique pour la réaction de de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -butyle — Grob et Hasse (2005) (\square), Steinigeweg et Gmehling (2002) (\diamond), Löning <i>et al.</i> (2000) (\triangle), Venimadhavan <i>et al.</i> (1999b) (\times), Gangadwala <i>et al.</i> (2003) (\circ), Wazykiewicz et Ung (2000) (+)	84
4.19	Effet du modèle thermodynamique sur les rRCM correspondant à la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -butyle — variation de la valeur de constante d'équilibre issu de (Steinigeweg et Gmehling, 2002) — courbes de résidu (—), enveloppe de démixtion liquide-liquide (—), ligne vapeur (—)	85
4.20	Effets de la valeur de la constante d'équilibre chimique sur les rRCM correspondant à la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -butyle — modèle thermodynamique (tableau G.4) issu de la DECHEMA — courbes de résidu (—), enveloppe de démixtion liquide-liquide (—)	85

III. Production de PrOAc par distillation réactive 89

5.1	Isobares de bulle et de rosée et diagrammes d'équilibre des six mélanges binaires formant le système {acide acétique — <i>n</i> -propanol — acétate de <i>n</i> -propyle — eau} à la pression atmosphérique	91
5.2	Illustration de prédictions d'équilibres liquide-vapeur erronées dues à la non prise en compte du phénomène de dimérisation de l'acide acétique en phase vapeur	94
5.3	Équilibres liquide-liquide des quatre mélanges ternaires du système {acide acétique — <i>n</i> -propanol — acétate de <i>n</i> -propyle — eau}. Comparaison des estimations effectuées à l'aide des modèle NRTL LL et NRTL LV avec des données publiées dans la littérature	96
6.1	Schéma de principe du réacteur utilisé pour les essais cinétiques	98
6.2	Calcul de la teneur en eau dans un échantillon cinétique hétérogène	99
6.3	Compositions réduites organiques obtenues par analyse CPG en fonction des compositions de référence	99
6.4	Comparaison des compositions globales corrigées et de référence	102
6.5	Schématisation de la procédure d'analyse d'un échantillon quelconque	104
6.6	Courbes types de suivi pHmétrique du dosage d'un acide faible par une base forte et d'un mélange d'acide fort et faible par une base forte	106

6.7	Niveaux énergétiques en fonction de l'évolution de la réaction	109
6.8	Diagramme de Maxwell-Boltzmann représentant le nombre de molécules participant ou non à la réaction en fonction des niveaux énergétiques	109
6.9	Évolution du logarithme de la constante d'équilibre chimique en fonction de l'inverse de la température	115
6.10	Initialisation de la constante d'équilibre chimique par la méthode des tangentes au point initial	119
6.11	Suivis cinétiques #1 à #7 de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle catalysée par l'Amberlyst 15	120
6.12	Suivis cinétiques #10 à #14 de la réaction de synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle catalysée par l'acide sulfurique	121
6.13	Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse de réaction pour deux essais à même température	122
6.14	Validation de l'identification paramétrique du modèle cinétique	123
7.1	Classification des procédés de production d'acétate en trois types par Tang et al. (2005) — cette classification peut être liée à la structure des rRCM généré à l'aide de l'outil présenté chapitre 4	130
7.2	rRCM de la synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle présentant l'ensemble des zones de démixtion, réactive et non-réactive (a & b). RCM non-réactif du ternaire PrOH/PrOAc/H ₂ O (c & d) — courbe de résidu (—), droite d'équilibre réactif liquide-liquide et enveloppe de démixtion (—), ligne vapeur (—), frontière de distillation (—), nœud stable(●), nœud instable (○), point de selle (□)	131
7.3	Trajectoire de la composition de la phase liquide du procédé de type II en considérant l'équilibre chimique — cas de l'acétate de <i>n</i> -propyle	134
7.4	Trajectoire de la composition de la phase liquide du procédé de type III en considérant l'équilibre chimique — cas de l'acétate de <i>n</i> -butyle	135
7.5	Schéma du pilote de Distillation Réactive du LGC	138
7.6	Vue conceptuelle de la configuration du pilote de distillation réactive du LGC pour les deux points de fonctionnement possibles	140
7.7	Profils de températures le long de la colonne pilote de distillation réactive (#2)	142
7.8	Composition des courants sortant du décanteur pour les essais pilotes retenus (—) par rapport à la zone de démixtion de référence (—) à 293 K	143
7.9	Profils de compositions du bouilleur et du décanteur pour l'essai #2 — comparaison des résultats de simulation (—) et des données expérimentales au régime permanent — HOAc (◇), PrOH (□), PrOAc (△), H ₂ O (○)	146
7.10	Composition au cours du temps du bouilleur (a) et de la phase organique du décanteur (b) — comparaison des données pilotes expérimentales et de la simulation : HOAc (◇,--), PrOH (□,--), PrOAc (△,--), H ₂ O (○,---)	148
7.11	Trajectoires de la fonction <i>MX</i> pour la phase organique du décanteur au cours du temps — décanteur initialement vide (cas 0), décanteur initialement chargé en <i>n</i> -propanol (cas 1), décanteur initialement chargé en acétate de <i>n</i> -propyle (cas 2), décanteur initialement chargé avec un mélange de composition proche de celle attendue au régime permanent (cas 3), décanteur initialement chargé en acide acétique (cas 4)	150
7.12	Profil de réaction le long de la colonne de distillation réactive (b)	151

7.13	Configurations faisables pour la production d'acétate de <i>n</i> -propyle par distillation catalytique obtenues par la procédure de conception par simulation — (a) & (b) configurations à une ou deux alimentations présentant le reflux <i>partiel</i> de la phase organique sortant du décanteur en tête de colonne réactive; (c) & (d) configurations à une ou deux alimentations présentant le reflux <i>total</i> de la phase organique sortant du décanteur vers une colonne de purification additionnelle; (e) & (f) configurations à une ou deux alimentations présentant le reflux total de la phase organique en tête d'une colonne réactive avec soutirage intermédiaire	152
7.14	Profils de composition de la phase liquide le long de la colonne de distillation réactive pour la configuration (b) — HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle), H ₂ O (\circ), température (—)	154
7.15	Profils de composition de la phase liquide le long de la colonne de stripping pour la configuration (d') — HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle), H ₂ O (\circ)	155
7.16	Trajectoire de la composition de la phase liquide de la configuration (d') représentée dans l'espace des compositions transformées	156
7.17	Profils de composition de la phase liquide le long de la colonne de distillation réactive pour la configuration (e) — HOAc (\diamond), PrOH (\square), PrOAc (\triangle), H ₂ O (\circ), température (—)	157

IV. Annexes

162

D.1	Utilisation du méthanol et de l'éthanol comme diluant	179
D.2	Chromatogramme type d'un échantillon issu du suivi cinétique	180
D.3	Détermination des coefficients de proportionnalité	181

LISTE DES TABLEAUX

I. État de l'art	2
1.1 Aspects positifs et négatifs de la distillation réactive (Malone <i>et al.</i> , 2003) selon les critères de Anastas et Zimmerman (2003) définissant la conception d'un procédé propre (<i>Design through the 12 principles of green engineering</i>)	8
1.2 Références bibliographiques concernant les publications relatives aux réactions de synthèse d'esters	13
2.1 Degré de liberté et forme des espaces de quelques systèmes réactifs	24
2.2 Degré de liberté et forme des espaces de compositions de quelques systèmes	25
2.3 Propriétés des compositions transformées et analogies avec les compositions molaires	26
2.4 Description et références des principaux modèles LLV publiés dans la littérature	43
II. Génération des Réseaux de Courbes de Résidus Liquide-Liquide-Vapeur	47
3.1 Différents résultats du problème de minimisation (3.56)	59
III. Production de PrOAc par distillation réactive	89
5.1 Paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL et erreurs de prédictions des équilibres liquide-vapeur pour le système {acide acétique — <i>n</i> -propanol — acétate de <i>n</i> -propyle — eau}	92
5.2 Erreurs sur les calculs d'équilibres liquide-vapeur	93
5.3 Modèle NRTL pour les équilibre LLE des ternaires HOAc/PrOAc/H ₂ O et PrOH/PrOAc/H ₂ O	95
6.1 Effet de la procédure de réconciliation de données sur le suivi #1	104
6.2 Caractéristiques de différents indicateurs colorés	106
6.3 Résumé des conditions opératoires des suivis cinétiques isothermes	110
6.4 Suivi des compositions et de la constante d'équilibre au cours du temps pour chaque essai cinétique	111
6.5 Données expérimentales utilisées pour la régression de l'évolution de K_{eq}^a	116
6.6 Enthalpie standard et énergie libre de Gibbs	117
6.7 Discrétisation du modèle cinétique	119
6.8 Résultats de l'identification des paramètres cinétiques	120
6.9 Critère de Weisz et Hicks pour les essais cinétiques #1 à #9	125

7.1	Caractéristiques des points singuliers des rRCM de la synthèse de l'acétate de <i>n</i> -propyle (a) et des RCM du ternaire non-réactif PrOH/PrOAc/H ₂ O(b)	132
7.2	Caractéristiques du pilote de distillation réactive du LGC	137
7.3	Bilans matières des expérimentations exploitées pour valider la simulation	143
7.4	Spécifications des simulations dynamiques et continues des expérimentations pilote de distillation réactive	144
7.5	Temps de démarrage simulés du pilote de distillation réactive du LGC; le régime permanent (RP) est atteint si $MX < 0,01$	150
7.6	Spécifications et résultats des trois configurations à alimentation unique pour l'objectif de production $x_{PrOAc} = 0,98$ (a,c,e) et $x_{PrOAc} = 0,999$ (d')	153

IV. Annexes

162

D.1	Données d'étalonnage utilisées pour la détermination de $K_{HOAc/e}$	182
D.2	Données d'étalonnage utilisées pour la détermination de $K_{PrOH/e}$	183
D.3	Données d'étalonnage utilisées pour la détermination de $K_{PrOAc/e}$	184
E.1	Reproduction partielles des résultats de BERTHELOT	185
F.1	Contribution de groupes pour l'estimation de $\Delta H_{f,298}^o$ et $\Delta G_{f,298}^o$ (Perry, 1995)	187
G.1	Données d'équilibre chimique	189
G.2	Modèle NRTL de la synthèse du MeOAc (Gmehling <i>et al.</i> , 1982)	189
G.3	Réaction de synthèse de l'isoPrOAc (Gadewar <i>et al.</i> , 2002)	190
G.4	Modèle NRTL de la synthèse du BuOAc (Gmehling <i>et al.</i> , 1982)	190
G.5	Modèle UNIQUAC de la réaction du BuOAc (Wazykiewicz <i>et Ung</i> , 2000)	190
G.6	Réaction de synthèse de l'AmOAc (Chiang <i>et al.</i> , 2002)	190
H.1	Données azéotropiques pour les mélanges PrOH/PrOAc, PrOH/H ₂ O, PrOAc/H ₂ O et PrOH/PrOAc/H ₂ O (Gmehling <i>et al.</i> , 1994)	192

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- ABELLA L.C., GASPILLO P.D., ITOH H. et GOTO S. Dehydration of *tert*-butyl alcohol in reactive distillation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 32:742–746, 1999. 16
- AGAR D.W. Multifunctional reactors: old preconceptions and new dimensions. *Chemical Engineering Science*, 54:1299–1305, 1999. 5
- AGREDA V.H., PARTIN L.R. et HEISE W.H. High-purity methyl acetate via reactive distillation. *Chemical Engineering Progress*, February:40–46, 1990. 7
- ALI S.H. et MERCHANT S.Q. Kinetics of the esterification of acetic acid with 2-propanol: Impact of different acidic cation exchange resins on reaction mechanism. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28:593–612, 2006. 125
- ANASTAS P.T. et ZIMMERMAN J.B. Design through the 12 principles of green engineering. *Environmental Science & Technology*, 37(5):94–101, 2003. 7, 8, 203

B

- BACKHAUS A.A. *Continuous process for the manufacture of esters*. US Patent no. 1400849, 1921. 6
- BACKHAUS A.A. *Process of esterification*. US Patent no. 1454625, 1923. 6
- BAKER L.E., PIERCE A.C. et LUKS K.D. Gibbs energy analysis of phase equilibria. SPE/DOE Second Joint Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 1981. 50
- BARBOSA D. et DOHERTY M.F. Design and minimum reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chemical Engineering Science*, 43(9):2377–2389, 1987a. 40
- BARBOSA D. et DOHERTY M.F. Design and minimum reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chemical Engineering Science*, 43(7):1523–1537, 1987b. 40
- BARBOSA D. et DOHERTY M.F. A new set of composition variables for the representation of reactive-phase diagrams. *Proceedings of the Royal Society of London*, A413:459–464, 1987c. 23, 162
- BARBOSA D. et DOHERTY M.F. Theory of phase diagrams and azeotropic conditions for two phase reactive systems. *Proceedings of the Royal Society of London*, A413:443–458, 1987d. 167

- BARBOSA D. et DOHERTY M.F. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. *Chemical Engineering Science*, 43(3):529–540, 1988. 166, 167
- BART H.J., KALTENBRUNNER W. et LANDSCHÜTZER H. Kinetics of esterification of acetic acid with propyl acetate by heterogeneous catalysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28:649–656, 1996. 13, 84, 115, 117
- BAUSA J. et MARQUARDT W. Quick and reliable phase stability test in VLE flash calculations by homotopy continuation. *Computers & Chemical Engineering*, 24:2447–2456, 2000. 55
- BELAISSAOUI B. *Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : application à la production d'hydrogène par le cycle thermochimique I-S*. Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2006. 18
- BERTHELOT M. et PÉAN DE SAINT GILLES L. *Recherche sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers*. Paris, Mallet-Bachelier, 1862. 105, 126
- BESSLING B., LÖNING J.M., OHLIGSCHLÄGER A., SCHEMBECKER G. et SUNDMACHER K. Design of processes with reactive distillation line diagrams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36:3032–3042, 1997. 37, 88
- BULLARD L.G. et BIEGLER L.T. Iterated linear programming strategies for non-smooth simulation: A penalty based method for vapor–liquid equilibrium applications. *Computers & Chemical Engineering*, 17(1):95–109, 1993. 56, 61

C

- CARDONA C.A., MARULANDA V.F. et YOUNG D. Analysis of the environmental impact of butylacetate process through the war algorithm. *Chemical Engineering Science*, 59: 5839–5845, 2004. 13, 126
- CASTILLO J. et GROSSMANN I. Computation of phase and chemical equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, 5:99–108, 1981. 47, 49, 50, 53, 199
- ÇEHRELI S., ÖZMEN D. et DRAMUR U. (liquid + liquid) equilibria of (water + 1-propanol + solvent) at $t = 298.2\text{K}$. *Fluid Phase Equilibria*, 239:156–160, 2006. 95, 96
- CHEN X., XU Z. et OKUHARA T. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalysed by solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 180:261–269, 1999. 13
- CHIANG S.F., KUO C.L., YU C.C. et WONG D.S.H. Design alternatives for the amyl acetate process: Coupled reactor/column and reactive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:3233–3246, 2002. 13, 79, 88, 189, 190, 204
- CHIPLUNKAR M., HONG M., MALONE M.F. et DOHERTY M.F. Experimental study of feasibility in kinetically-controlled reactive distillation. *AIChE Journal*, 51(2):464–479, 2005. 13
- CIRIC A.R. et DEYAO G. Synthesis of non equilibrium reactive distillation processes by minlp optimization. *AIChE Journal*, 40(9):1479–1487, 1994. 45
- COHEN J.D., FERGUSSON S.B., MARCHILDON E.K., MARKS D.N. et MUTEL A.T. Process for the production of nylon 6. *US Patent 6 437 089*, 2002. 17

D

- DAKSHINAMURTY P., RAMARAO M.V.S. et RAMACHANDRAMURTY C.V. Kinetics of catalytic esterification of propan-1-ol with propanoic acid using cation-exchange resin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 34A:257–261, 1984. 105
- DARGE O. et THYRION F.C. Kinetics of the liquid phase esterification of acrylic acid with butanol catalysed by cation exchange resin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 58:351–355, 1993. 13, 125, 126
- DAVIES B., ALI Z. et PORTER K.E. Distillation of systems containing two liquid phases. *AIChE Journal*, 33(1):161–163, 1987. 135
- DAVIS C.M. et OWEN B.D.R. The adsorption of organic acid molecules and their chromatographic separation on ion-exchange resins. *Journal of the Chemical Society*, pages 1681–1685, 1956. 126
- DELMAS M. *Syntheses de dioxa-1,3 cyclohexanes catalysées par des résines échangeuses d'ions. Applications à des substances naturelles*. Thèse de docteur d'état, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1980. 125
- DIMIAN A.C., OMOTA F. et BLIEK A. Entrainer-enhanced reactive distillation. *Chemical Engineering Process*, 43:411–420, 2004. 14, 15
- DOHERTY M.F. A topological theory of phase diagrams for multiphase reacting mixtures. *Proceedings of the Royal Society of London*, 430:669, 1990. 30
- DOHERTY M.F. et CALDAROLA G.A. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations iii. the sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 24:474–485, 1985. 29, 31
- DOHERTY M.F. et PERKINS J.D. On the dynamics of distillation processes: I. the simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 33:281, 1978a. 20, 31
- DOHERTY M.F. et PERKINS J.D. On the dynamics of distillation processes: Ii. the simple distillation of model solutions. *Chemical Engineering Science*, 33:569, 1978b. 20
- DOHERTY M.F. et PERKINS J.D. On the dynamics of distillation processes: Iii. the topological structure of ternary residue curve maps. *Chemical Engineering Science*, 34:1401, 1979. 20, 29, 31, 69
- DOMALSKI E.S. et HEARING E.D. Estimation of the thermodynamic properties of c-h-n-o-s-halogen compounds at 298.15 k. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22:805, 1993. 117, 187

E

- ECKERT E. et VANĚK T. Some aspects of rate-based modelling and simulation of three phase distillation columns. *Computers & Chemical Engineering*, 25:603–612, 2001. 43
- ENGEL V., STICHLMAIR J. et GEIPEL W. Fluid dynamics of packings for gas-liquid contactors. *Chemical Engineering & Technology*, 24(5):459–462, 2001. 136, 147, 149

ESPINOSA J., AGUIRRE P. et PÉREZ G. Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns with a reacting core: Mixtures containing inerts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35:4537–4549, 1996. 40

F

FERRARIS G. Buzzi et MORBIDELLI M. Distillation models for two partially immiscible liquids. *AIChE Journal*, 27:881–888, 1981. 47, 55

FIEN G.-J.A.F. et LIU Y.A. Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33: 2505–2522, 1994. 29

FILLON M., MEYER M., PINGAUD H. et JOULIA X. Data reconciliation based on elemental balances applied to batch experiments. *Computers & Chemical Engineering*, 19S:293–299, 1995. 101

FREY T. et STICHLMAIR J. Thermodynamic fundamentals of reactive distillation. *Chemical Engineering & Technology*, 22(1):11–18, 1999. 24, 33

G

GADEWAR S.B., M.F. G. Malone et DOHERTY M.F. Feasible region for a countercurrent cascade of vapor-liquid cstrs. *AIChE Journal*, 48:800, 2002. 190, 204

GADEWAR S.B., SCHEMBERCKER G. et DOHERTY M.F. Selection of reference components in reaction invariants. *Chemical Engineering Science*, 60:7168–7171, 2005. 165

GANGADWALA J., MANKAR S. et MAHAJANI S. Esterification of acetic acid with butanol in presence of ion-exchange resins as catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:2146–2155, 2003. 13, 84, 85, 88, 124, 126, 200

GANGADWALA J., MANKAR S. et MAHAJANI S. Production of butyl acetate by catalytic distillation: Process design studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43: 136–143, 2004. 13, 130

GEAR C.W. Simultaneous numerical solution of differential equations. *IEE Trans. Circ. Theory*, CT-18:1031–1035, 1971. 68

GIBBS J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Conn. Acad.*, 3: 108–248, 1875. 48, 49, 52

GISSLER S., DANILOV R.Y., PISARENKO R.Y., SERAFIMOV L.A., HASEBE S. et HASHIMOTO I. Feasibility study of reactive distillation using the analysis of statics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37:4375–4382, 1998. 37

GISSLER S., DANILOV R.Y., PISARENKO R.Y., SERAFIMOV L.A., HASEBE S. et HASHIMOTO I. Design and synthesis of feasible reactive distillation processes. *Computers & Chemical Engineering*, suppl. S:811–814, 1999a. 37

GISSLER S., DANILOV R.Y., PISARENKO R.Y., SERAFIMOV L.A., HASEBE S. et HASHIMOTO I. Feasible separation modes for various reactive distillation systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38:4060–4067, 1999b. 37

- GISSLER S., DANILOV R.Y., PISARENKO R.Y., SERAFIMOV L.A., HASEBE S. et HASHIMOTO I. Systematic structure generation for reactive distillation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 25:49–60, 2001. 37
- GMEHLING J., MENKE J., KRAFCZYK J. et FISCHER K. *Azeotropic Data*. VCH Publishers, Inc, New York, 1994. 89, 91, 132, 192, 204
- GMEHLING J., ONKEN U. et WEIDLICH U. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Chemistry Data Series, DECHEMA, 1982. 89, 91, 92, 189, 190, 204
- GOLDSCHMITT H. et MELBEYE R.S. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 143:139, 1929a. 126
- GOLDSCHMITT H. et MELBEYE R.S. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 143:278, 1929b. 126
- GOLDSCHMITT H. et THEUSEN. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 81:30, 1912. 126
- GOLDSCHMITT H. et UBDY. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 60:728, 1907. 126
- GOMEZ J.M., RENEAUME J.M., ROQUES M. et MEYER M. A MINLP formulation for optimal design of a catalytic distillation column based on a generic non-equilibrium model. 2005. 45, 160
- GONZÁLEZ J. C. et FAIR J. R. Preparation of tertiary amyl alcohol in a reactive distillation column. 1. reaction kinetics, chemical equilibrium, and mass-transfer issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36:3833–3844, 1997. 125
- GOTZE L., BAILER O., MORITZ P. et VON S. Reactive distillation with katapak. *Catalysis Today*, 69:201–208, 2001. 16
- GROB S. *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht am Beispiel des Stoffsystems n-Butanol-Essigsäure-n-Butylacetat-Wasser*. University of Stuttgart, Germany, 2004. 126
- GROB S. et HASSE H. Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in a strongly nonideal esterification system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50:92–101, 2005. 13, 80, 84, 85, 89, 116, 200
- GROB S. et HASSE H. Reaction kinetics of the homogeneously catalyzed esterification of 1-butanol with acetic acid in a wide range of initial composition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45:1869–1874, 2006. 117, 126, 127
- GUMUS Z.H. et CIRIC A.R. Reactive distillation column design with vapor/liquid/liquid equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, 21:S983–S988, 1997. 45
- GUPTA A.K., BISHNOI P.R. et KALOGERAKIS N. A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems. *Fluid Phase Equilibria*, 63:65–89, 1991. 56

H

- HAN G. et RANGAIAH G.P. A method for calculation of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, 21(8):905–913, 1997. 56
- HAN G. et RANGAIAH G.P. A method for multiphase equilibrium calculations. *Computers & Chemical Engineering*, 22(7-8):879–911, 1998. 47, 56, 60, 61, 62, 64

- HANIKA J., KOLENA J. et SMEJKAL Q. Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment. *Chemical Engineering Science*, 54:5205–5209, 1999. 13, 88, 126, 130
- HANIKA J., SMEJKAL Q. et KOLENA J. 2-methylpropylacetate synthesis via catalytic distillation. *Catalysis Today*, 66:219–223, 2001. 13
- HIWALE E.S., BHATE N.V., MAHAJAN Y.S. et MAHAJANI S.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2, 2004. 6, 7, 12
- HOUZELOT J.L. *Réacteurs chimiques polyphasés. Couplage réaction/diffusion*. 2000. 124
- HOYME C.A. Reactive distillation process for hydrolysis of esters. *US Patent 200 200 775 01*, 2002. 16
- HUANG S.G., KUO C.L., HUNG S.B., CHEN Y.W. et YU C.C. Temperature control of heterogeneous reactive distillation. *AIChE Journal*, 50(9):2203–2216, 2004. 13, 14, 198
- HUANG S.G. et YU C.C. Sensitivity of thermodynamic parameter to the design of heterogeneous reactive distillation: Amyl acetate esterification. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 34: 345, 2003. 88
- HUANG Y.S., SUNDMACHER K., TULASHIE S. et SCHLÜNDER E.U. Theoretical and experimental study in residue curve maps of propyl acetate synthesis reaction. *Chemical Engineering Science*, 60:3363–3371, 2005. 13, 75, 80, 81, 84, 88, 89, 91, 92, 93, 115, 116, 128
- HUSS R.S., CHEN Fengrong, MALONE Michael F. et DOHERTY Michael F. Computer aided tools for the design of reactive distillation systems. *Computers & Chemical Engineering*, pages S955–S962, 1999. 18

I

- IWAKABE K. et KOSUGE H. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with a newly developed still. *Fluid Phase Equilibria*, 192:171–186, 2001. 80

J

- JALALI-FARAHANI F. et SEADER J.D. Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multiphase, reacting systems. *Computers & Chemical Engineering*, 24:1997–2008, 2000. 47, 50, 53
- JIMENEZ L. et COSTA-LOPEZ J. 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, 2002. 15

K

- KEIL B., PAUL H.-I., PFENNIF A. et GAUBE J. Investigation of the separation of ternary mixtures forming two liquid phases by distillation. *International Chemical Engineering*, 34(3):315–319, 1994. 135
- KIRBAŞLAR S.I., U. Z.B. Baykal et DRAMUR. Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchange resin. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 25:569–577, 2001. 125
- KLÖKER M., KENIG E.Y., SCHMITT M., ALTHAUS K., OENMAKERS H., MARKUSSE A.P. et KWANT G. Influence of operating conditions and column configuration on the performance of reactive distillation columns with liquid-liquid separators. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81:725–732, 2003. 13
- KOMATSU H. et HOLLAND C.D. A new method of convergence for solving reacting distillation problems. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 10:292, 1977. 130
- KREUL L.U., GORAK A. et BARTON P.I. Dynamic rate-based model for multicomponent batch distillation. *AIChE Journal*, 45:1953, 1999. 43
- KRISHNA R. Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chemical Engineering Science*, 57:1491–1504, 2000. 10, 198
- KRISHNA R. et WESSELINGH J.A. The maxwell-stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6):861–911, 1997. 41

L

- LAO M., KINGSLEY J.P., KRISHNAMURTHY R. et LAO ET TAYLOR (1994) R. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. vi: simulation of liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Communications*, 86:73–89, 1989. 41
- LAO M. et TAYLOR R. Modeling mass transfer in three-phase distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33:2637–2650, 1994. 41, 43, 44, 211
- LEE K. Catalysts lower activation energy by offering alternate route. <http://www.ccmr.cornell.edu>, 2005. 108
- LEE L.S. et KUO M.Z. Phase and reaction equilibria of the acetic acid-isopropanol-isopropyl acetate-water system at 760 mmhg. *Fluid Phase Equilibria*, 123:147–165, 1996. 13, 89, 117
- LEE L.S. et LIANG S.J. Phase and reaction equilibria of acetic acid- 1-pentanol-water-n-amyl acetate system at 760 mmhg. *Fluid Phase Equilibria*, 49:57–74, 1998. 13, 117
- LEE L.S. et LIN R.G. Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mmhg. *Fluid Phase Equilibria*, 165:261–278, 1999. 13, 117
- LEE M.J., CHEN S.L., KANG C.H. et LIN H.M. Simultaneous chemical and phase equilibria for mixtures of acetic acid, amyl alcohol, amyl acetate, and water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39:4383–4391, 2000a. 13, 80

- LEE M.J., CHIU J.Y. et LIN H.M. Kinetics of catalytic esterification of propionic acid and n-butanol over amberlyst 35. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41: 2882–2887, 2002. 13
- LEE M.J., WU H.T. et LIN H.M. Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over dowex. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39:4094–4099, 2000b. 13, 124
- LEYES C. et OTHMER D.F. Continuous esterification of butanol and acetic acid, kinetic and distillation considerations. American Institute of Chemical Engineering, presented at the Philadelphia-Wilmington Section Meeting, April, 1945a. 13
- LEYES C. et OTHMER D.F. Esterification of butanol and acetic acid. *Industrial and Engineering Chemistry*, 37(10):968–977, 1945b. 13, 105
- LIU Q., ZHANG Z. et CHEN H. Study on the coupling of esterification with pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 182:173–181, 2001. 13
- LLOVELL F. et GERBAUD V. Outils logiciels pour l'analyse et la conception des procédés de distillation, 2003. 63
- LONGTIN B. et RANDALL M. Simultaneous chemical reaction and fractional distillation. isomerization. *Industrial and Engineering Chemistry*, 34:292–295, 1942. 6
- LÖNING S., HORST C. et HOFFMANN U. Therorical investigations on the quaternary system n-butanol, butyl acetate, acetic acid and water. *Chemical Engineering & Technology*, 9: 789–794, 2000. 13, 84, 85, 126, 200

M

- MALONE M.F., , HUSS R.S. et DOHERTY M.F. Green chemical engineering aspects of reactive distillation. *Environmental Science & Technology*, 37(3):5325–5329, 2003. 7, 8, 203
- MALONE M.F. et DOHERTY M.F. Reactive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11):3953–3957, 2000. 6, 12, 87
- MAREK J. et STANDARD G. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. ii. binary mixtures of acetic acid at atmospheric pressure. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 19:1074–1084, 1954. 93
- MATSUYAMA H. Restrictions on patterns of residue curves around heterogeneous azeotropes. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 11(6):427, 1978. 27
- MATSUYAMA H. et NISHIMURA H. Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquid equilibria. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 10:181–187, 1977. 29
- MAZZOTTI M., NERI B., GELOSA D., KRUGLOV A. et MORBIDELLI M. Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36:3–10, 1997. 125
- MCDONALD C.M. et FLOUDAS C.A. Global optimization for the phase stability problem. *AIChE Journal*, 41:1798–1814, 1995. 49

- MICHELSEN M.L. The isothermal flash problem. part i. stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9:1–19, 1982a. 50, 52
- MICHELSEN M.L. The isothermal flash problem. part ii. phase split calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 9:21–40, 1982b. 53
- MORTAHEB H.R., KOSUGE H. et ASANO K. Hydrodynamics and mass transfer in heterogeneous distillation with sieve tray column. *Chemical Engineering Journal*, 88:59–69, 2002. 43
- MÜLLER D., MARQUARDT W., HAUSCHILD T. et STEUDE G. Ronge H. *Experimental validation of an equilibrium stage model for three-phase distillation*. Maastricht, The Netherlands, 1997. 43
- MURPHREE B. et OZER R. Preparation of pentenoic acid. *US Patent 5 536 873*, 1996. 16

N

- NELSON P.A. Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations. *Computers & Chemical Engineering*, 11(6):581–591, 1987. 59
- NISHIHIRA K., TANAKA S. et NISHIHIDA Y. *US Patent 6 018 072*, 2000. 15

O

- OKASINSKI M.J. et DOHERTY M.F. Prediction of heterogenous reactive azeotropes in esterification systems. *Chemical Engineering Science*, 55:5263–5271, 2000. 13, 76, 80, 84, 89, 91, 92, 93, 167
- OMOTA F., DIMIAN A.C. et BLIEK A. Fatty acid esterification by reactive distillation. part 1: equilibrium-based design. *Chemical Engineering Science*, 58:3159–3174, 2003a. 14, 15
- OMOTA F., DIMIAN A.C. et BLIEK A. Fatty acid esterification by reactive distillation. part 2: Kinetic based design for sulfated zirconia catalyst. *Chemical Engineering Science*, 58:3175–3185, 2003b. 14, 15
- OSWALD W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Engelmann, Leipzig, 1900. 20

P

- PEED E.E., PETERSON M.L. et WAY J.W. *Unit Processes in Organic Chemistry*. Mc Graw Hill, 1958. 111
- PERRY John H. *Chemical Engineering Handbook*, 4th ed. Mc Graw Hills, 1995. 117, 187, 204
- PHAM H.N. et DOHERTY M.F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - i. heterogeneous phase diagrams. *Chemical Engineering Science*, 45(7):1823–1836, 1990a. 20, 31

- PHAM H.N. et DOHERTY M.F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - ii. residue curve maps. *Chemical Engineering Science*, 45(7):1837-1843, 1990b. 20, 27, 31
- PITOCHELLI A. R. *Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects*. Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA, 1980. 125
- PÖPKEN T., GÖTZE L. et GMEHLING J. Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalysed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39:2601-2611, 2000. 97, 125
- PRAUSNITZ J.M., ANDERSON T.F., GRENS E., ECKERT C., HSIEN P. et O'CONNELL F.P. *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1980. 71

Q

- QI Z., KOLAH A. et SUNDMACHER K. Residue curve maps for reactive distillation systems with liquid-phase splitting. *Chemical Engineering Science*, 57:163-178, 2002. 34, 35

R

- RAMSHAW C. The incentive for process intensification. page 1. 1st International Conference on Process Intensification for Chemical Industry, BHR Group, London, 1995. 2
- REEPMAYER F., REPKE J.-U. et WOZNY G. Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns. *Chemical Engineering Science*, 59(20):4339-4347, 2004. 146
- RENEAUME J.M. A global MINLP approach for phase equilibrium calculations. *Computers & Chemical Engineering*, S20:303-308, 1996. 49
- REPKE J.-U. et WOZNY G. Experimental investigations of three-phase distillation in a packed column. *Chemical Engineering & Technology*, 25(5):513-519, 2002. 41, 42, 43, 44, 199
- RHIM J.K., BAE S.Y. et LEE H.T. Isothermal vapor-liquid equilibrium accompanied by esterification. ethanol-formic acid system. *International Chemical Engineering*, 25(3): 551-557, 1985. 13
- RICHARD J.C., JANIER-DUBRY J.L. et DEVIN C. Emploi d'une résine échangeuse d'ion déshydratée pour l'étude de quelques ions complexes. i. - méthodologie et application à la mise en évidence du cation pentaquonitrosyl fer (i). *Analisis*, 8(2):69-75, 1980. 125
- ROSS B. et SEIDER W.D. of three phase distillation towers. *Computers & Chemical Engineering*, 5:7-20, 1990. 41, 42, 43
- ROUZINEAU D. *Simulation des techniques séparatives biphasiques multi-constituants réactives : modèle de transfert et validation expérimentale. Application à la distillation réactive*. Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2002. 41, 139

ROY R. et BHATIA S. Kinetics of esterification of benzyl alcohol with acetic acid catalyzed by cation-exchange ion resin (amberlyst-15). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37:1–10, 1987. 109

RÉV E. Reactive distillation and kinetic azeotropy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33:2174–179, 1994. 34

S

SAHA B., ALQAHTNI A. et TEO H.T.R. Production of iso-amyl acetate: Heterogeneous kinetics and techno-feasibility evaluation for catalytic distillation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, 2005. 80

SAHA B. et SHARMA M.M. Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: ion-exchange resins as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 28:253–278, 1996. 13

SAHA S., CHOPADE S.P. et MAHAJANI S.M. Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Catalysis Today*, 60:147–157, 2000. 13

SAMANT K. et NG K.M. Synthesis of extractive reaction processes. *AIChE Journal*, 44 (6):1363–1381, 1998. 27

SARGOUSSE A., LE LANN J.M., JOULIA X. et JOURDA L. Disco : un nouvel environnement de simulation orienté objet. pages 61–69. MOSIM 99, Annecy, France, 1999. 64, 68

SCHAERFL R.A., DAY M.J., PIECUCH S.P. et TELLIER R.R. Preparation of substituted hydroxyhydrocinnamate esters by continuous transesterification using reactive distillation. *US Patent 6 291 703*, 2000. 15

SCHMITT M., HASSE H., ALTHAUS K., SCHOENMAKERS H., GÖTZE L. et MORITZ P. Synthesis of n-hexyl acetate by reactive distillation. *Chemical Engineering Process*, 43: 397–409, 2004. 13

SCHMITT M., VON SCALA C., MORITZ P. et HASSE H. n-hexyl acetate pilot plant reactive distillation with modified internals. *Chemical Engineering Process*, 44:677–685, 2005. 13

SCHREINEMAKERS F.A.H. Dampfdrucke im system: Wasser, aceton und phenol. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 39:440, 1901. 20

SCHREINEMAKERS F.A.H. Dampfdrucke im system: Benzol, tetrachlorkostoff und athylalkohol. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 47:257, 1903. 20

SCHWARZER S. et HOFFMANN U. Experimental reaction equilibrium and kinetics of the liquid-phase butyl acrylate synthesis applied to reactive distillation simulations. *Chemical Engineering & Technology*, 25(10):975–980, 2002. 13, 130

SELYAKOVA V.A., VYTNOV G.F. et SINEOKOV A.P. The esterification of acrylic acid by butyl alcohol. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 50(11):1692–1694, 1976. 13, 105

SENET P. *Simulation en régime permanent de procédés de séparation multiétagés de systèmes di-et tri-phasiques*. Thèse de Doctorat, INP Toulouse, 1987. 55

- SEQUEIRA S. et GERBAUD V. Programme pour la détermination de courbes de résidu (Ilv), 2004. 61, 63
- SHARMA M.M. et MAHAJANI S.M. *Industrial applications of reactive distillation, in "Reactive Distillation" by K. Sundmacher and A. Kienle.* Wiley VCH, Germany, 2003. 12
- SIROLA J.J. *An Industrial Perspective on Process Synthesis in "Foundations of Computer-Aided Process Design" L.T. Biegler and M.F. Doherty.* AIChE Symposium Series, New York, 1995. 2
- SINGH A., HIWALE R., MAHAJANI S.M. et GUDI R.D. Production of butyl acetate by catalytic distillation. theoretical and experimental studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:3042–3052, 2005. 13, 126
- SMEJKAL Q., HANIKA J. et KOLENA J. 2-methylpropylacetate synthesis in a system of equilibrium reactor and reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, 56: 365–370, 2001. 13
- SMITH H.A. Kinetics of the catalyzed esterification of normal aliphatic acids in methyl alcohol. *Journal of the American Chemical Society*, 61:254–260, 1939. 105
- SMITH J.M. et NESS H.C. Van. *Introduction to chemical engineering thermodynamics.* McGraw-Hill, New-York, third ed., 1975. 49, 57
- SONG W., HUSS R.S., DOHERTY M.F. et MALONE M.F. Discovery of a reactive azeotrope. *Nature*, 388:561–563, 1997. 80
- SONG Wei, VENIMADHAVAN Ganesh, MANNING Jason M., MALONE Michael F. et DOHERTY Michael F. Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37:1917–1928, 1998. 80, 189
- SØRENSEN J.M. et ARLT W. *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection.* Chemistry Data Series, DECHEMA, 1982. 73, 89, 96, 199
- SPRINGER P.A.M., BAUR R. et KRISHNA R. Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 81:413–426, 2003. 43
- SPRINGER P.A.M., BUTTINGER B., BAUR R. et KRISHNA R. Crossing of the distillation boundary in homogeneous azeotropic distillation: Influence of interphase mass transfer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:1621–1631, 2002. 43
- STANKIEWICZ A.I. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering Process*, 42:137–144, 2003. 2
- STANKIEWICZ A.I. et MOULIN J.A. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, january:22–34, 2000. 2, 3, 4, 198
- STEINIGEWEG S. *Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen.* Thèse de doctorat de l'université d'Oldenburg, Allemagne, 2003. 89, 93, 115, 117

- STEINIGEWEG S. et GMEHLING J. n-butyl acetate synthesis via reactive distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:5483–5490, 2002. 13, 77, 84, 85, 88, 124, 125, 126, 189, 200
- STEINIGEWEG S. et GMEHLING J. Esterification of fatty acid by reactive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:3612–3619, 2003. 14
- STEYER F., QI Z. et SUNDMACHER K. Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation: influence of kinetics on phase equilibria. *Chemical Engineering Science*, 57:1511–1520, 2002. 16
- STICHLMAIR J.G, FAIR J.R. et BRAVO J.L. Separation of azeotropic mixtures via enhanced distillation. *Chemical Engineering Progress*, 85:63, 1989. 31

T

- TANG Y.T., CHEN Y.W., HUANG H.P., YU C.C., HUNG S.B. et LEE M.J. Design of reactive distillation for acetic acid esterification. *AIChE Journal*, 51(6):1683–1699, 2005. 88, 129, 130, 132, 135, 151, 154, 159, 201
- TAYLOR R. et KRISHNA R. *Multicomponent mass transfer*. John Wiley & Sons, Inc, 1993. 41
- TEJERO J.C.F. et MANZANO S. Influence of water on the gas-phase decomposition of methyl tert-butyl ether catalysed by a macroporous ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*, 38:327–340, 1988. 126
- THERY R. *Analyse de faisabilité, synthèse et conception de procédés de distillation réactive*. Thèse de Doctorat, INP Toulouse, 2002. 18, 19, 39, 40, 45, 74, 82, 88, 198, 199
- THERY R., LLOVELL F., MEYER X., VINCENT G. et JOULIA X. Modelling of a dynamic multiphase flash: the positive flash. application to the calculation of ternary diagrams. *Computers & Chemical Engineering*, 28(12):2469–2480, 2004. 63
- THIEL C., SUNDMACHER K. et HOFFMANN U. Residue curve maps for heterogeneously catalysed reactive distillation of fuel ethers mtbe and tame. *Chemical Engineering Science*, 52:993–1005, 1997. 34
- TISCHMEYER M. et ARLT W. Determination of binary vapor-liquid equilibria (vle) of three fast reacting esterification systems. *Chemical Engineering Process*, 43:357–367, 2004. 13
- TOUKONITTY B., MIKKOLA J.P., ERÄNEN K., SALMI T. et MURZIN D.Y. Esterification of propionic acid under microwave irradiation over an ion-exchange resin. *Catalysis Today*, 100:431–435, 2005. 13
- TRAN T.K. *Analyse des Anfahrens von Dreiphasenkolonnen*. Shaker Verlag. Aachen, ISBN 3-8322-2623-6, 2005. 146
- TUCHLENSKI A., BECKMANN A., DÜSSEL R., WEIDLICH U. et JANOWSKY R. Reactive distillation — industrial applications, process design & scale-up. *Chemical Engineering Science*, 56:387–394, 2001. 17, 18

U

-
- UNG S. et DOHERTY M.F. Calculations of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34:3195–3202, 1995a. 24, 67
- UNG S. et DOHERTY M.F. Necessary and sufficient conditions for reactive azeotropes in multireaction mixtures. *AIChE Journal*, 41(11):2383–2392, 1995b. 27, 30, 166, 167
- UNG S. et DOHERTY M.F. Synthesis of reactive distillation system with multiple equilibrium chemical reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34:2555–2565, 1995c. 37
- UNG S. et DOHERTY M.F. Theory of phase equilibria in multireaction systems. *Chemical Engineering Science*, 50(20):3201–3216, 1995d. 35, 52, 170, 171
- UNG S. et DOHERTY M.F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chemical Engineering Science*, 50(1):23–48, 1995e. 28, 167, 169

V

-
- VAN DONGEN D.B, DOHERTY M.F. et HAIGHT J.R. Material stability of multicomponent mixtures and the multiplicity of solutions to phase-equilibrium equations i. nonreacting mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 22:472–485, 1983. 32
- VAN NESS H.C. et ABBOTT M.M. *Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions with applications to phase equilibrium*. McGraw-Hill, New York, 1982. 56
- VENIMADHAVAN G., BUZAD G., DOHERTY M.F. et MALONE M.F. Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation. *AIChE Journal*, 40:1814–1824, 1994. 34, 174
- VENIMADHAVAN G., MALONE M.F. et DOHERTY M.F. Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation. *AIChE Journal*, 45(3):546–556, 1999a. 13, 74
- VENIMADHAVAN G., MALONE M.F. et DOHERTY M.F. A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38:714–722, 1999b. 13, 84, 85, 126, 189, 200
- VORA N. et DAOUTIDIS P. Dynamic and control of an ethyl acetate reactive distillation column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:803, 2001. 130

W

-
- WAHNSCHAFFT O.M., KOEHLER J.W., BLASS E. et WESTERBERG A. The product composition regions of single-feed azeotropic distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31:2345–2362, 1992. 34
- WANG S.J., WONG D.S.H. et LEE E.K. Control of a reactive distillation column in the kinetic regime for the synthesis of n-butyl acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:5182–5194, 2003. 13

- WAZYLKIEWICZ S. et UNG S. Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35:1395-408, 1996. 54
- WAZYLKIEWICZ S. et UNG S. Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculations of reactive liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 175:253-272, 2000. 13, 47, 50, 53, 54, 78, 84, 85, 189, 190, 200, 204
- WEISZ P.B. et HICKS J.S. The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. *Chemical Engineering Science*, 17:265-275, 1962. 124, 125
- WHITSON C.H. et MICHELSEN M.L. The negative flash. *Fluid Phase Equilibria*, 53:51-71, 1989. 56
- WIDAGDO S. et SEIDER W.D. Azeotropic distillation. *AIChE Journal*, 42(1):96-130, 1996. 29, 33, 43
- WILKE C. R. et CHANG P. Correlation of diffusion coefficient in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1:264, 1955. 124

X

- XIAO X., WANG L., DING G. et LI Xi. Liquid-liquid equilibria for the ternary system water + acetic acid + propyl acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(2): 582-583, 2006. 95, 96
- XU Z.P. et CHUANG K.T. Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. *Chemical Engineering Science*, 52(17):3011-3017, 1997. 125

Z

- ZHANG C.M. et ADESINA A.A. Isobutene hydration over amberlyst-15 in a slurry reactor. *Chemical Engineering Process*, 42:985-991, 2003. 16
- ZHAROV V.T. Free evaporation of homogeneous multicomponent solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 41:1539, 1967. 20
- ZHICAI Y., XIANBAO C. et JING G. Esterification-distillation of butanol and acetic acid. *Chemical Engineering Science*, 53(11):2081-2088, 1998. 13
- ZOULALIAN A. *Particules poreuses interactives. Morphologie et caractérisation*. Techniques de l'Ingénieur, 2006. 124