

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact: ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE LORRAINE ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES ECOLE DOCTORALE : RESSOURCES PROCEDES PRODUITS ENVIRONNEMENT LABORATOIRE REACTIONS ET GENIE DES PROCEDES

Intégration de la pervaporation dans un procédé d'estérification en vue de la réduction des coûts énergétiques

Thèse de doctorat en Génie des Procédés et des Produits

Doctorant : Hoang Thien TRUONG
Directeur de thèse : Sabine RODE
Co-directeur de thèse : Sophie MOUZON

Projet cofinancé par l'ADEME et l'ARKEMA

Composition de jury:

Xavier JOULIA (rapporteur)
Philippe MOULIN (rapporteur)
Sabine RODE
Sophie MOUZON
Denis ROIZARD
Serge TRETJAK

Christophe STAVAKAKIS (membre invité)

Date de soutenance : 14/12/2012

Table des matières

Inti	roduct	ion générale	11
1	Fabri	cation de l'acrylate d'ethyle : étude bibliographique	17
1.1	Elén	nents historiques de la fabrication de l''Acrylate d''éthyle en France	17
	1.1.1	Synthèse de l'acrylonitrile	17
	1.1.2	Synthèse de l'acrylate d'éthyle en partant de l'acrylonitrile	17
	1.1.3	Synthèse de l'acrylate d'éthyle par l'estérification de l'acide acrylique	17
1.2	Voie	es de synthèse de l''acrylate d''éthyle	18
1.3	Prin	cipales réactions de la synthèse par estérification	18
1.4	Prin	cipales caractéristiques des procédés d'esterification	19
	1.4.1	Catalyse homogène et catalyse hétérogène	19
	1.4.2	Complexité du mélange d'estérification	19
	1.4.3	Séparation des effluents du réacteur et recyclage	20
1.5	Cara	cteristiques des procédés à catalyse homogène et hétérogène	20
	1.5.1	Procédés de catalyse homogène	20
	1.5.2	Procédés de catalyse hétérogène	21
	1.5.3	Procédé de catalyse homogène en distillation réactive	21
	1.5.4	Récapitulatif et évolution des procédés	22
1.6	Ana	lyse des principaux brevets	23
	1.6.1	Procédé d'estérification avec catalyseur homogène	23
	1.6.2	Procédé d'estérification avec catalyseur hétérogène	24
1.7	Sché	ema du procédé exploité sur le site de Carling	27
	1.7.1	Section de réaction	27
	1.7.2	Section de séparation de l'acide acrylique	28
	1.7.3	Section de récupération de l'éthanol	29
	1.7.4	Résumé	30
1.8	Con	elusion	30
2	Simul	ation du procédé d'estérification	35
2.1	Vali	dation du modèle thermodynamique	35
	2.1.1	Coefficients d'activité binaires estimés par ProII et Aspen Plus	35
	2.1.2	Equilibre liquide-liquide du ternaire AE-EtOH-H ₂ O	37
	2.1.3	Constante d'équilibre de la réaction d'estérification	39
	2.1.4	Modèle thermodynamique retenu et remarques concluantes	41
2.2	Sepa	ration de mélanges azéotropiques	42

	2.2.1	Azéotrope AA-H ₂ O	42
	2.2.2	Azéotropes formés par le mélange ternaire AE-EtOH-H ₂ O	42
	2.2.3	Plan des courbes de résidu appliqué au mélange ternaire AE-EtOH-H ₂ O	43
	2.2.4	Relation entre plan de courbes de résidu et plan de lignes de distillation	45
	2.2.5	Distillation batch infiniment efficace de mélanges simple et complexes	45
2.3	Prop	osition d'un schéma de procédé	46
	2.3.1	Constituants considérés	46
	2.3.2	Schéma du procédé	47
	2.3.3	Description du procédé	47
2.4	Desc	ription detaillee des differentes zones	51
	2.4.1	Zone de réaction	51
	2.4.2	Zone de séparation de l'acide acrylique	53
	2.4.3	Lavage à l'eau et régénération de l'éthanol	56
	2.4.4	Eléments de comparaison entre le procédé simulé et le procédé de Carling	62
2.5	L"im	pact de pervaporation : réduction de la consommation d'énergie	64
	2.5.1	Déshydration du recyclage d'éthanol par la pervaporation	65
	2.5.2	Déshydration du recyclage d'éthanol par la perméation de vapeur	65
	2.5.3	Déshydration entre les deux réacteurs	66
	2.5.4	Comparaison des scénarios avec l'approche de l'équilibre du R2 de 0,8	66
	2.5.5	Comparaison des scénarios avec l'approche de l'équilibre du R2 de 0,5	68
2.6	L"im	pact de pervaporation : étude de dégoulottage	69
	2.6.1	Réacteurs	69
	2.6.2	Colonne C1	70
	2.6.3	Colonne C2	72
	2.6.4	Colonne C3	73
	2.6.5	Consommation d'énergie totale du procédé	74
	2.6.6	Eléments du procédé limitant le dégoulottage	75
2.7	Conc	lusion	76
3	Procé	dés de pervaporation : aspects théoriques	79
3.1	Défii	nitions et classification	79
	3.1.1	Généralités sur la pervaporation	79
	3.1.2	Pervaporation et perméation de vapeur	80
3.2	Mem	branes de pervaporation	81
	3.2.1	Flux de perméation, sélectivité et stabilité de membranes	81

	3.2.2	Structure générale d'une membrane de pervaporation	81
	3.2.3	Membranes polymère	82
	3.2.4	Membrane zéolite	88
	3.2.5	Membrane silice	90
	3.2.6	Membrane « mixed matrix »	91
3.3	Perfo	ormance des membranes commerciales	92
	3.3.1	Pervaporation de mélanges acide-eau :	92
	3.3.2	Pervaporation de mélanges d'estérification	94
	3.3.3	Conclusions	95
3.4	Aspe	ects technologiques : module de pervaporation	96
	3.4.1	Modules tubulaires	96
	3.4.2	Modules à plaques	97
	3.4.3	Modules spiralés	97
	3.4.4	Modules à fibres creuses	97
	3.4.5	Comparaisons	98
3.5	Intég	ration de la pervaporation dans un schéma de procédé	98
	3.5.1	Pervaporation et distillation.	99
	3.5.2	Pervaporation et réaction	101
3.6	Conc	elusions	105
4	Etude	expérimentale de la pervaporation	109
4.1	Disp	ositifs expérimentaux et procédures opératoires	109
	4.1.1	Produits chimiques et méthodes d'analyse	109
	4.1.2	Dispositifs expérimentaux	110
	4.1.3	Choix et caractéristiques des membranes étudiées	111
	4.1.4	Procédures expérimentales	112
4.2	Etud	e préliminaire : choix de la membrane	113
	4.2.1	Pervaporation du binaire acide acrylique – eau	113
	4.2.2	Pervaporation de mélanges quaternaires	114
	4.2.3	Conclusion et choix de la membrane de pervaporation	116
4.3	Etud	e Expérimentale de la membrane Pervap-1201	119
	4.3.1	Etude effectuée sur un échantillon membranaire donné	119
	4.3.2	Reproductibilité sur d'autres échantillons membranaires	123
	4.3.3	Etude effectuée à température élevée	127
	4.3.4	Estimation de l'énergie d'activation.	127

4.4	Mod	élisation des flux de perméation	128		
	4.4.1	Choix du modèle et fonction objective de la régression	128		
	4.4.2	Régressions effectuées et paramètre obtenus	129		
	4.4.3	Estimation des flux de perméation	129		
	4.4.4	Influence de la fraction en eau et de la température sur les flux de perméation	ı 131		
	4.4.5	Influence de la fraction en eau et de la température sur la composition du per	méat. 132		
4.5	Etud	e de stabilité de la membrane Pervap-1201	133		
	4.5.1	Essai sur la membrane neuve	133		
	4.5.1	Essai sur la membrane vieillie	134		
	4.5.2	Spectroscopie infrarouge des membranes testées	135		
4.6	Cond	elusions	139		
Coı	ıclusio	ns générales et perspectives	143		
Noı	mencla	ture et abréviations	147		
Anı	nexes		151		
A1	Histo	orique des Procédé de fabrication de l"AE	151		
	A1.1	Procédé d'Ugilor	151		
	A1.2	Fabrication à partir de la cyanhydrine d'éthylène	151		
	A1.3	Fabrication à partir de l'acétylène	151		
	A1.4	Estérification directe entre l'AA et l'EtOH.	152		
	A1.5	Fabrication à partir de l'éthylène	152		
	A1.6	Autres méthodes	153		
A2	Proc	édé d'estérification	155		
	A2.1	Distillation réactive à catalyse homogène	155		
	A2.2	Catalyse homogène : procédé développé par Celanese	156		
	A2.3	Catalyse homogène : procédé développé par The Distillers Company	157		
	A2.4	Catalyse homogène : procédé de Sumitomo	158		
	A2.5	Catalyse hétérogène : procédé de Mitsubishi Chemical	159		
A3	Coef	ficients binaires fournis par Aspen et ProII	160		
A4	Com	paraison des coefficients d''activité à 75 °C	161		
A5	Calc	ul de la constante d'équilibre de réaction à 25 °C	162		
A6	Com	position à l'équilibre à partir des données expérimentales	164		
A7	Sché	ma de procédé : scénarios de simulation	167		
A8	Perv	aporation du mélange ternaire ethanol-AE-eau	175		
A9	Schéma PID du pilote de Sulzer Chemtech 177				

Références	Références			
A10.3	Influence de mélange « synthétique » et mélange « réel »	. 180		
A10.2	Influence de température	. 179		
A10.1	Influence de la concentration d'AA	. 179		
A10 Chan	10 Changement chimique des membranes immergées			

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Industrie acrylique

L'acide acrylique (AA) et les esters acrylates sont des intermédiaires importants dans l'industrie chimique qui permettent la synthèse de nombreux produits, industriels et de grande consommation. La production mondiale de l'AA est d'environ 4500 kt /an. Les principaux producteurs sont les Etats-Unis, l'Europe de l'Ouest et le Japon (2500 kt/an). Arkema possède trois sites de production : Carling (275 kt/an), au nord-est de la France, Clear Lake (270 kt/an) et Bayport (130 kt/an), aux Etats Unis. La production totale de l'AA d'Arkema correspond à environ 15 % de la production mondiale, ce qui fait d'Arkema le quatrième producteur d'acide acrylique dans le monde, après BASF, Dow Chemical et Nippon Shokubai.

Les principales utilisations de l'acide acrylique sont présentées dans la Figure I-1. L'acide peut être transformé en esters acryliques (a) ou bien être polymérisé (b).

- a. Les principales applications des esters acryliques sont rassemblées à gauche de la Figure I.1. Ces esters sont utilisés pour des peintures, des adhésifs, des plastiques, des textiles, des revêtements de papier, des fibres synthétiques, des encres.
- b. Les principales applications de l'acide polyacrylique sont rassemblées à droite de la Figure I.1. L'acide polyacrylique est utilisé pour la production des polymères superabsorbants, pour le traitement de l'eau et pour la production de co-détergents.

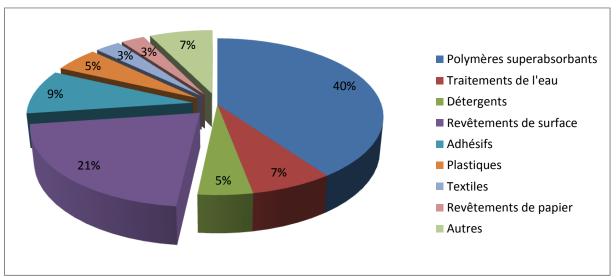


Figure I-1: L'utilisation principale de l'acide acrylique, 2006 [1]

L'amélioration du procédé de synthèse de l'acrylate d'éthyle et, en particulier, la réduction de coût énergétique associé sont les objectifs principaux de cette étude; l'acrylate d'éthyle se situe dans le premier groupe d'application de l'acide acrylique. La capacité de production de l'acrylate d'éthyle sur le site de Carling est de 50 kt par an (chiffre basé sur l'alimentation d'acide acrylique équivalent), ce qui représente environ 11% de la production mondiale.

Du point de vue industriel, l'amélioration de la chaîne de production et de purification pourrait permettre d'augmenter la productivité des installations tout en réduisant le coût opératoire global et, si possible, l'empreinte écologique du procédé.

Amélioration du procédé d'estérification par pervaporation

L'acrylate d'éthyle est produit à partir de l'AA via une réaction d'estérification en phase liquide : acide acrylique + éthanol = acrylate d'éthyle + eau. Cette réaction, catalysée en phase homogène ou hétérogène est, comme bon nombre d'estérifications, quasiment athermique et réversible. Il est souhaitable de déplacer au maximum l'équilibre vers l'ester, de façon à diminuer la quantité des flux à recycler, et diminuer la taille du train de séparation.

L'étape de séparation est très complexe, en raison de la présence de nombreux azéotropes (eau-éthanol-acrylate d'éthyle). Les séparations sont généralement réalisées par distillation, couplée à l'extraction liquide-liquide. Un procédé standard d'estérification type d'acrylate d'éthyle peut ainsi comporter jusqu'à sept colonnes de séparation, dont six de distillation.

Cette très brève description du procédé de production de l'acrylate d'éthyle fait ressortir les trois défis à relever pour pouvoir améliorer le procédé : d'une part la limitation intrinsèque de l'étape de synthèse liée à la réversibilité de l'estérification, d'autre part la purification du mélange de produits issus du réacteur et le recyclage des réactifs non consommés, et enfin la modélisation du procédé hybride nécessaire pour l'évaluation respective de l'évolution de la production et des coûts énergétiques. Une difficulté supplémentaire dans ce procédé est la très forte sensibilité du principal réactif, l'acide acrylique et du produit, l'acrylate d'éthyle, à la température, qui conduisent facilement à la formation d'oligomères. Pour cela, la présence d'inhibiteurs de polymérisation radicalaire doit être assurée tout au long de la chaîne de production.

Le contexte de ces objectifs correspond ainsi à deux aspects distincts :

- un aspect général lié à la thermodynamique de la réaction d'estérification et donc aux solutions envisageables pour déplacer l'équilibre réactionnel
- un aspect particulier lié à l'outil de production actuel Arkema qui assure plusieurs fonctions au sein de l'usine du site de Saint-Avold.

Depuis une vingtaine d'années, des technologies de séparation de mélanges liquides ou gazeux, telles que la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) se sont développées sur des principes très différents de la technologie de référence comme la distillation. Utilisant des membranes qualifiées de denses dans le cas des membranes polymères, c'est-à-dire dénuées de pores physiques, ces deux méthodes permettent des séparations à l'échelle moléculaire reposant sur les interactions molécules-membrane; dans une certaine mesure le principe de séparation est apparenté à celui de l'extraction liquide-liquide où les affinités physico-chimiques gouvernent pour l'essentiel la sélectivité de la séparation.

La PV et VP présentent de nombreux avantages par rapport à la distillation :

- la sélectivité de la séparation n'est pas limitée par les équilibres liquides-vapeurs
- la molécule extraite préférentiellement n'est pas forcément la plus volatile
- le coût énergétique est limité au composé qui est vaporisé à travers la membrane
- et le fractionnement des azéotropes formés avec de l'eau se réalise bien.

Enfin des études démontrent leur efficacité, que ce soit en termes de coût énergétique ou en terme environnemental (traitement des rejets).

Ainsi, même si l'application industrielle de ces méthodes reste limitée, la PV et VP sont commercialisés pour la déshydratation des alcools (éthanol-eau, isopropanol-eau). Elles sont

aussi étudiées dans les procédés d'estérification ou leur application devient possible, au vue des avancées récentes concernant des matériaux membranaires, notamment leur résistance aux acides organiques peu concentrés (<50% masse).

Ces technologies membranaires sont bien connues pour leur grande efficacité pour l'extraction sélective de l'eau. Ainsi, elles pourraient premièrement servir à déshydrater le mélange multi-constituant généré par la réaction d'estérification de l'AA, avec pour l'objectif le déplacement de l'équilibre de la réaction et donc une plus grande consommation des réactifs par passe. Elles pourraient également être intégrées dans le train de séparation afin de permettre un fractionnement plus facile et moins énergivore des mélanges azéotropiques formés.

Comme mentionné précédemment, le système d'estérification de l'acrylate d'éthyle présente des molécules susceptibles de polymériser comme l'acide acrylique et l'acrylate d'éthyle. Dans les procédés industriels classiques, ce risque d'encrassement est pallié par l'ajout de stabilisant. Cependant pour le cas d'un nouveau procédé incluant des séparations membranaires, il n'y a à ce jour aucune référence connue traitant de ce sujet, ni aucune publication qui mentionne la compatibilité ou l'incompatibilité de la pervaporation avec ce type de mélange. En effet lors de sa purification le mélange liquide est amené au contact direct de la membrane et une partie des molécules peut pénétrer dans la membrane indépendamment du stabilisant. Il existe donc a priori une suspicion quant à l'altération des propriétés de la membrane et de sa durée de vie.

Objectifs de la thèse et organisation du manuscrit

Face aux enjeux énergétiques et environnementaux, nous proposons de réaliser l'étude globale d'un procédé d'estérification acrylate d'éthyle avec deux objectifs.

Le premier objectif est d'étudier par simulation l'intégration d'un module membranaire (PV ou VP) dans le procédé d'estérification afin d,,en évaluer l'intérêt économique et environnemental. Cette intégration globale est novatrice, les études d'intégration de la pervaporation se limitant typiquement à la section réactionnelle.

Le deuxième objectif de la thèse est de démontrer la faisabilité de la séparation membranaire sur un mélange polymérisable et avec des membranes commerciales. A nouveau, une étude de ce type n'a, à notre connaissance, pas été réalisée auparavant.

Cette recherche a été financée d'une part par la société Arkema qui souhaitait améliorer la qualité du procédé implanté à Carling et d'autre part, par l'ADEME, plus intéressé par l'aspect d'économie d'énergie et de réduction de rejet à l'environnement accompagnant l'amélioration du procédé.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Les deux premiers chapitres abordent l'aspect procédé alors que les deux derniers chapitres abordent l'aspect pervaporation.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique de la production de l'AE permet d'avoir une vue globale sur l'évolution dans ce domaine. Les atouts des différents procédés discutés dans la littérature ont été comparés avec le procédé existant à Carling. Ceci permet de constituer un nouveau procédé par simulation dans le chapitre suivant.

Dans le deuxième chapitre, les aspects théoriques liés à la simulation sont décrits et discutés. Ceux-ci sont le modèle thermodynamique, la constante d'équilibre de la réaction,

l'équilibre liquide-liquide, la distillation des azéotropes et l'extraction liquide-liquide. Des analyses théoriques conduisent à l'établissement d'un schéma de procédé sur Aspen Plus. Ce schéma est ensuite modifié par l'ajout des modules de PV ou VP dans différents scénarii. La consommation d'énergie pour chaque scénario est comparée avec celle d'un cas de base. Ceci permet de chiffrer les gains énergétiques ou la capacité d'augmentation de la production en utilisant les modules de PV ou VP.

Dans le troisième chapitre, les aspects théoriques de la PV et VP sont présentés. Ceci comprend le fonctionnement de la PV ou VP, les caractéristiques des différents types de membrane et enfin l'aspect technologique de module membranaire. L'état de l'art de l'intégration de PV ou VP dans un schéma de séparation ou de réaction est présenté. Finalement la compatibilité de différentes membranes avec des milieux acides est analysée à travers une étude bibliographique. Ce travail a permis d'identifier les membranes utilisées dans l'étude expérimentale.

Le quatrième chapitre est dédié à l'évaluation de la performance de deux membranes commerciales dans les mélanges d'estérification par une étude expérimentale. Une étude préliminaire a permis de sélectionner la membrane la plus appropriée. La membrane sélectionnée a fait l'objet d'une étude de PV exhaustive, permettant la modélisation de ses caractéristiques de transfert (flux et sélectivité). Des tests de PV de longue durée dans les conditions de travail, suivis par une analyse de matériaux de membrane permettent de démontrer la stabilité de la membrane.

La conclusion du manuscrit récapitule les principales avancées effectuées lors de ce travail et propose quelques perspectives.

Chapitre 1

Fabrication de l'acrylate d'éthyle : étude bibliographie

1 FABRICATION DE L'ACRYLATE D'ETHYLE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Une étude bibliographique a été réalisée afin de comprendre les caractéristiques des procédés de fabrication de l'acrylate d'éthyle (AE). Dans un premier temps, l'historique de la fabrication de l'AE en France est décrit. Ensuite, une analyse des brevets est proposée, décrivant différentes voies de synthèse pour la fabrication de l'AE dans le monde, dont la voie de fabrication de l'AE par estérification de l'AA et de l'EtOH. Celle-ci est décrite de façon plus détaillée. Enfin, le procédé de fabrication de l'AE d'Arkema à Carling/Saint-Avold sera présenté.

1.1 ELEMENTS HISTORIQUES DE LA FABRICATION DE L'ACRYLATE D'ETHYLE EN FRANCE

1.1.1 Synthèse de l'acrylonitrile

En France, l'industrie acrylique est née de l'industrie de l'acrylonitrile [2]. Les pays ne disposant pas de caoutchouc naturel devaient en effet développer la synthèse du caoutchouc synthétique, dont l'acrylonitrile est une matière première. A la différence de l'Allemagne et des Etats-Unis, la France, qui disposait de ressources de caoutchouc naturel provenant des colonies, est entrée assez tard dans l'industrie de l'acrylonitrile, après la seconde guerre mondiale.

Pendant les années 1950, l'association entre les sociétés Ugine et des Houillères du Bassin de Lorraine (HBL) a apporté à Ugine une source de méthane provenant des gaz de cokeries. Cette association a donné naissance à la société Ugilor (Saint-Avold) et avait trois objectifs : transformation du méthane en acétylène, fabrication de l'acide cyanhydrique et fabrication de l'acrylonitrile. La production d'acide cyanhydrique et d'acrylonitrile a débuté en 1957, Saint-Avold étant alors le seul site de production de l'acrylonitrile en France.

1.1.2 Synthèse de l'acrylate d'éthyle en partant de l'acrylonitrile

Etant donné que les produits acryliques peuvent être synthétisés à partir de l'acrylonitrile, Ugilor a décidé de s'engager dans une politique de valorisation de la production de l'acrylonitrile. L'acrylate d'éthyle (AE) a été ainsi dans un premier temps produit à partir de l'acrylonitrile par un procédé unique à l'époque, détaillé en Annexe A1.1. Néanmoins, ce procédé était peu performant.

Le développement de la pétrochimie a donné accès à une nouvelle ressource peu onéreuse, le propylène, rendant plus efficace la synthèse de l'acrylonitrile. En 1965, l'accord entre Ugine et Distillers (Angleterre) permet ainsi de construire une unité de production de l'acrylonitrile à partir du propylène à Saint-Avold. Au début, le propylène est fourni par les camions citernes provenant de Hollande et après par le complexe pétrochimique de Carling.

1.1.3 Synthèse de l'acrylate d'éthyle par l'estérification de l'acide acrylique

Vers 1970, la demande en acroléine, intermédiaire pour synthétiser la méthionine, un acide aminé utilisé pour l'alimentation des volailles s'accroît. Au Japon, le groupe Nippon

Shokubai développe la synthèse directe de l'acroléine à partir de l'oxydation partielle du propylène. Or, l'oxydation du propylène est toujours accompagnée de la formation d'acide acrylique (AA). Dès lors, la production d'AA intéresse Ugilor. La fabrication d'AA par oxydation partielle du propylène est démarrée en 1980 après un accord entre Ugilor et Nippon Shokubai. Ugilor devient Norsolor (CDF-Chimie), Atofina, puis Arkema. Les esters acryliques sont synthétisés par réaction de l'acide acrylique avec un alcool. Le site de Carling est toujours le seul site de fabrication des produits acrylique en France. La production étant actuellement d'environ 300000 t/an d'acide acrylique. Le procédé de fabrication de l'acrylate d'éthyle sur ce site est présenté dans la section 1.7.

1.2 VOIES DE SYNTHESE DE L'ACRYLATE D'ETHYLE

Une trentaine de brevets d'invention concernant la fabrication de l'acrylate d'éthyle (AE) a été identifiée, le plus ancien étant daté de 1931. Dans le Tableau 1-1, les différentes voies de synthèse de l'AE sont présentées dont les quatre voies de synthèse principales qui ont donné lieu à des réalisations commerciales. Les entreprises ayant procédé à l'industrialisation sont mentionnées. D'autres voies de synthèse ont été proposées mais non industrialisées. Des précisions concernant les principales voies de synthèse sont présentées en Annexe A1. Par la suite, seule la voie de synthèse par estérification de l'acide acrylique est développée.

Réaction principale et références	Année de la première mention	Réactifs	Matières premières	Entreprise ou groupe
Déshydratation et estérification [3, 4]	1931	Cyanhydrine d'éthylène + Ethanol	Ethylène	Rohm and Haas Union Carbide
Carboxylation (Réactions de Reppe) [5, 6]	1952	Acétylène + Ni(CO) ₄ + Ethanol + HCl	Méthane	Rohm and Haas BASF
Estérification de l'AA [7-15]	1959	Acide acrylique + éthanol	Propylène	Celanese The Distillers Nippon Shokubai Rohm and Haas Sumitomo Mitsubishi
Sulfations [16-20]	1970	Ethylène + H ₂ SO ₄ + acide acrylique	Ethylène + Propylène	Montedison B.F. Goodrich Celanese

Réactifs utilisés dans d'autres voies de synthèse : Béta-hydroxypropionate d'éthyle (1932) [21-23], acide bétaéthoxypropionique (1944) [24, 25], béta-éthoxypropionate d'éthyle (1948) [26, 27], lactate d'éthyle (1958) [28], acide éthylènedicarboxylique (1966) [29], acétate d'éthyle (1969) [30], fermentation (1991) [31] et acrylonitrile

Tableau 1-1 : Voies principales de la synthèse de l'AE

1.3 PRINCIPALES REACTIONS DE LA SYNTHESE PAR ESTERIFICATION

Le mélange d'estérification de l'acrylate d'éthyle contient les molécules : AA, EtOH, AE et H₂O. Ces composés peuvent participer aux réactions de trois catégories : (a) estérification, (b) addition et (c) polymérisation.

a. Estérification:

$$CH_2=CH-COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_2=CH-COOC_2H_5 + H_2O$$

b. Addition:

$$CH_2=CH-COOC_2H_5 + C_2H_5OH \leftrightarrows C_2H_5O-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$
 (EPE*)
 $CH_2=CH-COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows C_2H_5O-CH_2-CH_2-COOH$ (AEP**)

c. Polymérisation:

$$nCH_2$$
=CH-COOH \rightarrow (CH₂-CH-COOH)_n
 nCH_2 =CH-COOC₂H₅ \rightarrow (CH₂-CH-COOC₂H₅)_n

EPE*: EthoxyPropionate d"Ethyle AEP**: Acide EthoxyPropionique

L'estérification est la réaction principale alors que les réactions d'addiction et de polymérisation sont les secondaires. Ces dernières sont non-souhaitées car elles consomment des réactifs et leurs produits demandent des étapes de séparation supplémentaires. En plus, la polymérisation pose un risque important à l'opération des équipements. En réalité, les inhibiteurs comme l'hydroquinone et la phénothiazine sont introduits au procédé afin de limiter la formation de ces produits secondaires.

1.4 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PROCEDES D'ESTERIFICATION

1.4.1 Catalyse homogène et catalyse hétérogène

La cinétique de l'estérification de l'acrylate d'éthyle est lente. Pour cette raison, la réaction est en général catalysée. Selon le type de catalyseurs utilisés, les procédés peuvent être classés en deux groupes : les procédés de catalyse hétérogène faisant appel à un catalyseur solide, en général une résine à propriétés acides et les procédés de catalyse homogène faisant appel à un catalyseur dissous, en général l'acide sulfurique. Dans le cas des procédés à catalyse hétérogène [9, 13, 14], les réacteurs sont constitués de lit fixe et le régime d'écoulement est piston. Dans le cas des procédés à catalyse homogène [8, 11, 12, 15], les réacteurs sont en général parfaitement agités, la synthèse est conduite à ébullition et les produits sont soutirés sous forme vapeur.

L'avantage principal des procédés hétérogènes est qu'ils ne nécessitent pas d'étape de traitement et de recyclage du catalyseur. Néanmoins, l'activité du catalyseur hétérogène est en général moins forte que celle du catalyseur homogène. En plus, l'utilisation d'un catalyseur hétérogène sous forme de lit fixe présente un inconvénient dans un milieu comportant des composés polymérisables. En effet, des particules formées par polymérisation sont susceptibles d'obturer les pores du lit.

1.4.2 Complexité du mélange d'estérification

L'estérification est une réaction réversible qui, dans les conditions typiques de synthèse industrielle, conduit à une conversion seulement partielle des réactifs. Le mélange sortant du réacteur, même s'il est en équilibre thermodynamique, est ainsi composé d'un mélange de réactifs et de produits : AA, EtOH, AE et H₂O. De plus, à cause des réactions

secondaires (addition et polymérisation), des molécules organiques plus lourdes y sont présents (EPE, AEP, etc.).

1.4.3 Séparation des effluents du réacteur et recyclage

La complexité du train de séparation vient du fait que l'acrylate d'éthyle forme des azéotropes avec l'eau et l'éthanol, difficiles à séparer par distillation. De plus, la présence de sous-produits conduit à des étapes de purification supplémentaires.

Le train de séparation peut être divisé en deux parties. La première partie permet l'obtention d'une coupe légère, comprenant l'AE, l'EtOH, l'H₂O et d'une coupe lourde, comprenant l'AA et d'autres composés lourds (EPE, AEP, etc.). La coupe lourde est traitée afin de récupérer des produits ainsi que des réactifs qui sont recyclés au réacteur. La coupe légère entre dans la deuxième partie du train de séparation qui permet de purifier l'AE et de recycler l'EtOH. Cette deuxième partie est peu abordée dans les brevets de procédé d'estérification.

1.5 CARACTERISTIQUES DES PROCEDES A CATALYSE HOMOGENE ET HETEROGENE

La Figure 1-1 présente des schémas de principe des deux procédés basés sur l'estérification entre l'acide acrylique et l'éthanol en faisant appel respectivement à la catalyse homogène et hétérogène. Ces schémas concernent seulement la zone de réaction et de séparation d'acide, qui sont spécifiques aux deux types de procédé.

1.5.1 Procédés de catalyse homogène

Dans les procédés de catalyse homogène (Figure 1-1a), le mélange d'alimentation est introduit dans un réacteur parfaitement agité qui est maintenu à l'état bouillant. Les produits formés sont soutirés en phase vapeur qui contient toujours l,,AE, EtOH, H₂O et généralement un entraineur permettant d'augmenter l'entrainement de l'eau. Les composés lourds comme l'AA et l'acide sulfurique restent dans la cuve.

L'accumulation de l'eau dans le réacteur est considérée comme le problème le plus important dans ces procédés. L'eau accumulée cause des problèmes au contrôle du niveau de liquide au sein du réacteur ainsi qu'un taux de conversion limité. Différentes stratégies ont été proposées permettant de surmonter cette accumulation. Dans le brevet de Celanese [7], la vaporisation de l'eau est favorisée par l'utilisation d'un taux molaire d'EtOH/AA élevé dans l'alimentation; l'éthanol en excès entraine davantage d'eau du réacteur. Dans le procédé de Distillers [8], ceci est fait par introduction d'un composé auxiliaire, l'acétate d'éthyle, dans le réacteur qui joue le rôle d'entraineur d'eau. Pour la même raison, dans le procédé de Sumitomo [11], d'autres hydrocarbures comme des aromatiques (benzène, toluène, xylène) sont utilisés. Enfin, dans les procédé de Rohm & Haas [12, 15], l'eau est entrainée grâce à un reflux riche en acrylate d'éthyle.

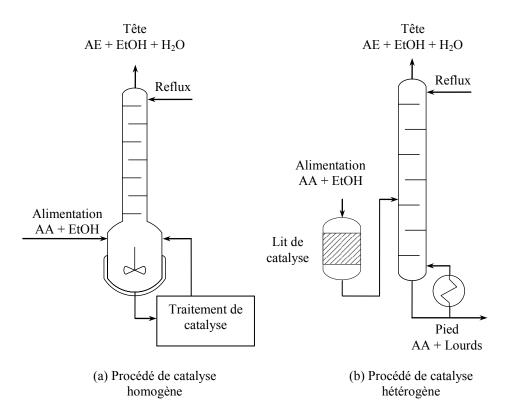


Figure 1-1 : Deux configurations de procédés d'estérification

1.5.2 Procédés de catalyse hétérogène

Les procédés à catalyse hétérogène (Figure 1-1b), ne donnent pas lieu à une accumulation d'eau car l'alimentation et le produit liquide traversent continuellement les réacteurs. En revanche, l'effluent du réacteur doit passer dans une colonne de distillation afin de le séparer en deux coupes. La coupe légère en tête de colonne contenant l'AE, l'EtOH, l'H₂O est envoyée au train de purification en aval. Cette coupe doit être exempte d'acide acrylique (<100 ppm massique). La coupe lourde soutirée en pied de cette colonne, contenant l'AA et les composés lourds (EPE, AEP, etc.) est recyclée au réacteur. Une partie de cette coupe est traitée afin d'éliminer les produits d'addition.

Dans le brevet de Nippon Shokubai en 1973, une colonne de séparation développant peu d'étages théoriques est proposée [9]. Ce brevet a présenté deux particularités afin de bien séparer l'acide acrylique dans ces conditions. D'une part, le rapport molaire d'EtOH/AA dans l'alimentation au réacteur est élevé afin de favoriser l'entrainement de l'eau. D'autre part, on accepte un entrainement partiel des composés légers dans la coupe lourde afin d'assurer l'absence d'AA dans la coupe légère. Dans le brevet de Nippon Shokubai en 1984, un reflux riche en AE est introduit dans la colonne de distillation placée en aval du réacteur afin de bien séparer l'AA de et de réduire le taux d'EtOH/AA [13].

1.5.3 Procédé de catalyse homogène en distillation réactive

Un troisième procédé envisageable est un procédé de distillation réactive. Le principe de ce procédé est le suivant : l'AA, l'EtOH et l'acide sulfurique alimentent une colonne de distillation. L'AA et l'acide sulfurique sont alimentés en tête alors que l'EtOH est alimenté en pied de colonne. L'AE formé par la réaction est soutiré en tête de la colonne dans un mélange

contenant de l'EtOH et de l'H₂O alors que l'acide sulfurique, accompagné éventuellement d'un excès d'AA et d'EtOH est soutiré en pied de colonne et recyclé. Un seul brevet de ce type a été trouvé dans la littérature [10]. Plus d'informations concernant ce procédé sont données en Annexe A2.

1.5.4 Récapitulatif et évolution des procédés

Le Tableau 1-2 présente un récapitulatif des brevets de procédé d'estérification décrits dans la littérature. En analysant les paramètres de ces brevets, les tendances actuelles sont les suivantes :

- a. Afin de réduire l'énergie consommée au recyclage de l'EtOH, le taux molaire d'EtOH/AA dans l'alimentation est de plus en plus faible.
- b. La pression au sein réacteur est réduite afin de travailler dans des conditions plus douces qui diminuent la formation de sous-produits et augmenter la conversion.
- c. Afin de réduire les étapes de séparations, les procédés récents utilisent un reflux riche en AE pour entrainer l'eau au lieu d'utiliser des composés auxiliaires.

Type de catalyse	Entreprise, ref. et année	Entraineur de l'eau	Taux EtOH/AA	T (°C)	P (bar)	Particularités
Hétérogène	Nippon Shokubai[9] 1973	EtOH	1,5 - 3	50-90	1	Peu d'étages théoriques dans la colonne de distillation de l'AA mais bonne séparation grâce à de faibles concentrations de l'AA au fond de la colonne (13 à 30 % massique)
	Nippon Shokubai[13] 1984	AE	0,5-1	60-90	1	Bonne séparation de l"AA grâce à un reflux riche en AE
	Mitsubishi[14] 2000	AE	0,5-0,75	70-90	0,27- 0,40	Haute conversion grâce au réacteur diphasique sous vide
	The Distillers[8] 1967	AcE	> 1	Non indiqu é	Non indiqu é	Utilisation de l'AcE comme entraineur de l'eau
	Sumitomo[11] 1975	Hydrocarbure	1,5 - 2,5	75-85	1	Résidu de polymérisation facile à filtrer grâce à l'effet de l'hydrocarbure
Homogène	Rohm & Haas[12] 1978	AE	1,1 - 1,35	50-150	0,27-1	Bonne séparation H ₂ O/AA grâce à un ajout de l'AE au réacteur pour satisfaire l'azéotrope AE-EtOH-H ₂ O
Homogene	Rohm & Haas[15] 2005	AE	1,1 - 1,2	85-105	0,29- 0,43	Un procédé complet pour l'AE, basé sur le brevet de 1978
	Rohm & Haas[10] 1975	EtOH	3 - 6	77-93	1	Vitesse de réaction augmentée grâce à l'élimination des produits (AE + H ₂ O) en continu par distillation réactive Méthode applicable avec l''AA non concentré.

Tableau 1-2 : Procédés de fabrication de l'acrylate d'éthyle par estérification

1.6 ANALYSE DES PRINCIPAUX BREVETS

Dans cette section une analyse détaillée des brevets qui sont le plus proche du procédé existant à Carling est présentée. D'autres brevets sont décrits en Annexe A2.

1.6.1 Procédé d'estérification avec catalyseur homogène

Le premier brevet déposé par Rohm et Haas en 1978 [12] concerne un réacteur agité bouillant avec catalyse homogène par l'acide sulfurique. Dans ce procédé, une partie de l'AE est recyclée au réacteur afin d'entrainer l'H₂O formée dans le réacteur sous forme de l'azéotrope ternaire d'AE-EtOH-H₂O. Le schéma de procédé est présenté dans la Figure 1-2.

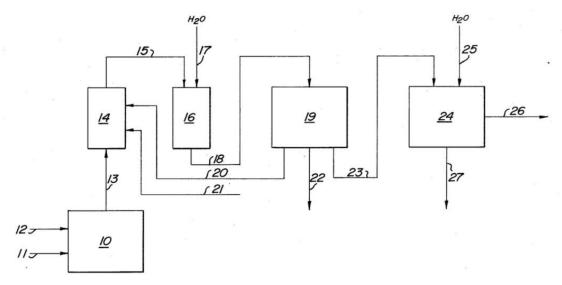


Figure 1-2 : Schéma du procédé de R&H, 1978

L'AA et l'EtOH sont alimentés au réacteur 10 via la ligne 11. Le catalyseur est alimenté au réacteur via la ligne 12. La phase vapeur du réacteur est envoyée à la colonne de séparation 14 via la ligne 13. En tête de cette colonne sort l'effluent 15 contenant l'EtOH, l'AE et l'H₂O. Ce mélange est lavé avec l'eau dans un équipement (16), puis décanté dans le bac 19. La phase organique riche en AE est recyclée partiellement vers la colonne 14 pour séparer efficacement l'acide acrylique. L'autre partie de ce liquide est lavée une deuxième fois par l'eau et décanté dans le bac 24 pour obtenir un flux plus riche en AE (26). Cet effluent est traité ultérieurement pour purifier l'AE.

La revendication du brevet est comme suit :

- Une partie de l'AE produit est recyclée vers la colonne de séparation d'AA afin permettre la formation de l,,azéotrope ternaire AE-EtOH-H₂O. En conséquence, on peut éliminer l'eau du réacteur sans entrainer beaucoup d'acide et donc, un lavage simple « polissage » est suffisant pour éliminer des traces d'acide.

Un deuxième brevet déposé par la société Rohm and Haas, 2005 [15] reprend le principe réactionnel mais détaille les différentes étapes de purification. Ce procédé est présenté schématiquement sur la Figure 1-3 et peut être décrit comme suit.

L'EtOH (101) et l'AA (102) frais sont introduits dans le réacteur parfaitement agité (1) où les réactions ont lieu. Le mélange d'estérification est à ébullition. La sortie vapeur du réacteur

(103) est envoyée vers la colonne de séparation d'AA (2). Cette colonne reçoit aussi en tête un reflux riche en AE (107). La sortie en fond (105) contenant essentiellement l'AA est renvoyée vers le réacteur alors que la sortie en tête (104) est condensée, puis séparée en deux phases liquides. La phase organique, riche en AE (107) est partiellement recyclée vers la colonne de séparation d'AA (2). L'autre partie (108) est envoyée vers la colonne de lavage contenant une solution aqueuse de soude diluée (5) permettant d'absorber l'EtOH et d'éliminer les dernières traces d'AA. La sortie de la colonne d'absorption (111) est introduite dans la colonne de séparation des légers où la vapeur en tête est condensée, puis séparée en deux phases liquides. La phase organique (115) est recyclée partiellement vers la colonne et purgée (116) alors que la phase aqueuse (117), combinée avec les flux (112) et (109), est envoyée vers la colonne de récupération d'EtOH (12). En tête de cette colonne, on obtient un flux riche en EtOH (126) qui est recyclé vers le réacteur.

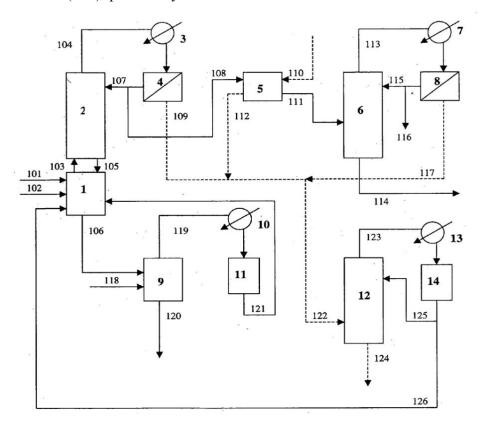


Figure 1-3 : Schéma du procédé de R&H, 2005

Afin de maintenir l'activité du catalyseur acide au réacteur, un soutirage au fond du réacteur (106) est envoyé vers l'évaporateur (9) où les composés légers sont vaporisés (119), récupérés et recyclés vers le réacteur. Le fond de la colonne, riche en acide sulfurique, est envoyé vers l'incinération.

Les revendications du brevet concernent les conditions de fonctionnement particulières des différents éléments du procédé.

1.6.2 Procédé d'estérification avec catalyseur hétérogène

Le brevet de Nippon Shokubai, 1973 [9] concerne la synthèse de l'AE dans un réacteur à lit fixe en catalyse hétérogène. Un dispositif simple, présenté schématiquement sur la Figure

1-4 est proposé. Le mélange d'EtOH et AA (1) est alimenté au réacteur (2) contenant du catalyseur sous forme de résine acide. La sortie (3) est conduite vers le séparateur (4). La sortie en pied de ce séparateur est recyclée vers le réacteur. La sortie en tête (6) étant substantiellement libre d'acide est purifiée ultérieurement pour obtenir l'AE pur.

Les revendications du brevet sont les suivantes :

- a. Production de l''AE par un procédé d''estérification en continu entre l''AA et l''EtOH (rapport molaire d''EtOH/AA dans l''alimentation = 1,5-3,0).
- b. Le réacteur (2) est maintenu à température entre 40 et 100 °C. Il contient du catalyseur sous forme de résine acide et peut être divisé en plusieurs étages. Le recyclage d'acide est fait de préférence entre des étages composant le réacteur (2).
- c. La sortie (5) au fond de l'évaporateur (4) est composée de 10 % à 40 % massique d'AA. Son débit massique est réglé entre 0,4 et 5,0 fois la somme des flux l'EtOH et de l'AA à l'entrée du réacteur.

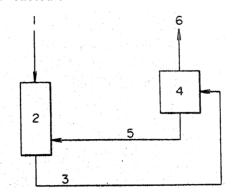


Figure 1-4 : Schéma du réacteur et séparateur d'acide de Nippon Shokubai, 1973

Afin de séparer l'AA efficacement, l'éffluent du réacteur est fractionné (par un flash ou une distillation avec quelques plateaux théoriques). Au fond de ce séparateur, la concentration d'AA est maintenue entre 10 et 40 % massique, ce qui assure un faible entrainement de l'AA en tête. En plus, la faible concentration d'AA permet de maintenir la température au fond de la colonne de séparation plus basse (82 comparé à 142°C en cas de l'AA pur). Dans ces conditions (faible température et teneur en AA modérée), la polymérisation de l'AA au bouilleur est limitée.

Le débit recyclé (3) est au moins 0,4 fois celui de la charge totale (AA et EtOH). Si le débit de recyclage est plus faible, la composition de l'entrée du deuxième réacteur n'est pas très différente du cas sans recyclage. Donc, l'effet d'augmentation de la vitesse de réaction par recyclage devient peu important. En revanche, si ce débit dépasse 5 fois la charge totale, cet effet ne sera plus en rapport avec le débit de recyclage et donc, le recyclage deviendra moins économique. L'AA est recyclé entre différents étages du réacteur, de sorte que son temps de séjour est minimisé afin d'éviter la formation des sous-produits (EPE et AEP).

Dans un deuxième brevet déposé par Nippon Shokubai en 1984 [13] les étapes de purification de l'effluent réactionnel sont détaillées et optimisées. Le procédé est représenté schématiquement sur la Figure 1-5 et la description ci-dessous reprend les numéros de ce schéma.

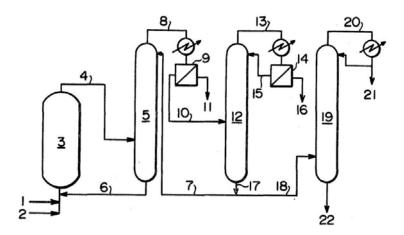


Figure 1-5 : Schéma du procédé de Nippon Shokubai, 1984

L'EtOH (1) et l'AA (2) frais sont introduits dans le réacteur à lit fixe (3). La sortie liquide du réacteur (4) est envoyée vers la colonne de séparation d'AA (5). Cette colonne reçoit aussi en tête un reflux riche en AE (7). La sortie en fond (6) contenant essentiellement de l'AA est recyclée vers le réacteur alors que la sortie en tête (8) est condensée, refroidie puis décantée afin de former deux phases liquides. La phase riche en AE (10) est envoyée vers la colonne de séparation des légers (12). La phase riche en H₂O (11) est envoyée vers la récupération d'EtOH.

En tête de la colonne de séparation des légers (12), la vapeur est condensée, puis séparée en deux phases liquides. La phase organique (15) est recyclée vers la colonne alors que la phase aqueuse (16) est envoyée vers la récupération d'alcool. En fond de la colonne de séparation des légers, on obtient un flux riche en AE (17). Une partie de ce flux (7) est recyclée vers la colonne de séparation d'acide, l'autre est envoyée vers la colonne de séparation des lourds (19). Dans cette colonne, l'AE est récupéré en tête (21) alors que les composés lourds sont concentrés en pied (22).

Les revendications du brevet sont comme suit :

- a. Introduction de l'AE dans la colonne de séparation d'AA afin d'obtenir un distillat pratiquement exempt d'AA. Le pourcentage d'H₂O dans le distillat est maintenu entre 8-13,5 % massique. Cette méthode permet de séparer efficacement l'AA sans utiliser un taux molaire élevée EtOH/AA dans l'alimentation, ce qui économise l'énergie consommée au recyclage de l'EtOH.
- b. Recyclage d'AA vers le réacteur avec un débit tel que le taux molaire AA/EtOH à l'entrée de réacteur soit compris entre 1 et 2. Ce faisant, la formation des impuretés, surtout, d'EPE est considérablement abaissée.

Dans les procédés préexistants de même type, il faut un taux d'EtOH/AA élevé, compris entre 3 et 5 dans les réacteurs afin de déplacer l'équilibre et de bien entrainer l'œau en aval sous peine d'extraire une quantité importante d'AA est entrainée dans le distillat de la colonne de séparation d'AA. Le grand excès d'EtOH implique une importante consommation d'énergie pour le recyclage ultérieur. Afin de résoudre ce problème, un reflux riche en AE est fait dans la colonne de séparation de l'AA. Ce reflux permet de séparer l'H₂O sans entrainer l'AA dans le distillat.

Ce procédé utilise un taux molaire EtOH/AA inférieur à 1 à l'entrée du réacteur alors que les autres brevets emploient plus souvent un excès d'EtOH. L'avantage de ce changement est une meilleure conversion (96-99 % basé sur l'AA par rapport à 91-94 % du cas d'excès d'EtOH).

1.7 SCHEMA DU PROCEDE EXPLOITE SUR LE SITE DE CARLING

Cette section présente une vue globale du procédé d'estérification à Carling que l'on peut diviser en huit sections : réaction, séparation de l'acide acrylique, récupération de l'éthanol, purification de l'acrylate d'éthyle, traitement des lourds, craquage des lourds, préparation des stabilisants et inertage des évents. Les équipements principaux comprennent quatre réacteurs, sept colonnes de séparation et plusieurs échangeurs thermiques et bacs de stockage. L'ensemble est construit en acier inoxydable.

Comme discuté dans la bibliographie des procédés, les différences entre procédés sont souvent situées dans les trois sections suivantes : réaction, séparation de l'acide acrylique et récupération de l'éthanol. C'est la raison pour laquelle, cette étude se concentre sur ces trois sections alors que les autres ne seront pas présentées.

1.7.1 Section de réaction

Cette section, représentée schématiquement sur la Figure 1-6 est constituée de deux réacteurs chimiques de type lit fixe, divisés en deux étages et comportant des échangeurs thermiques intermédiaires.

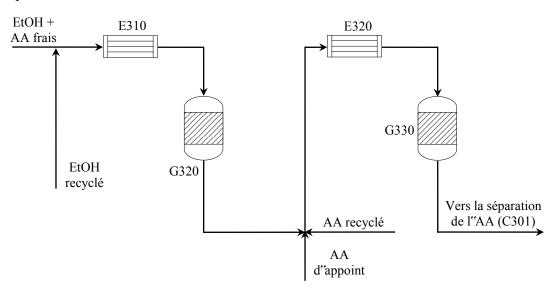


Figure 1-6 : Schéma de la section de réaction du procédé d'Arkema - Carling

Le 1^{er} réacteur (G320) comporte un lit de résine d'un volume d'environ 20 m³ de résine. Le 2^{ème} réacteur, qui constitue le deuxième étage, (G330) est de géométrie identique mais à diamètre plus élevé.

La température de réaction est régulée à une valeur de 75 à 80 °C. Pour éviter toute vaporisation du mélange à cette température, la pression est maintenue à une valeur supérieure à 1 bar effectif dans toute la section réactionnelle.

Les échangeurs tubulaires horizontaux E310 et E320 permettent soit de réchauffer, soit de refroidir les flux arrivant sur les réacteurs. La température est régulée entre 68 et 78 °C.

1.7.2 Section de séparation de l'acide acrylique

Cette section, représentée schématiquement sur la Figure 1-7, se compose de 2 colonnes : C301 et C303. La colonne C301 sépare le mélange contenant l'AE, H₂O, EtOH et les impuretés légères de l'AA non converti et impuretés lourds. Le résidu soutiré en pied de colonne est renvoyé vers la section de réaction, après la séparation des impuretés lourdes. Le soutirage de tête, comportant l'AE, H₂O, EtOH et les impuretés légères, est dirigé vers la C303. Le rôle de la colonne C303 est d'éliminer une partie de l'H₂O, ainsi que les traces éventuelles d'AA et de lourds. La composition du mélange soutiré en tête de la C303 est très proche de l'azéotrope AE-EtOH-H₂O qui n'est pas possible de traiter par distillation.

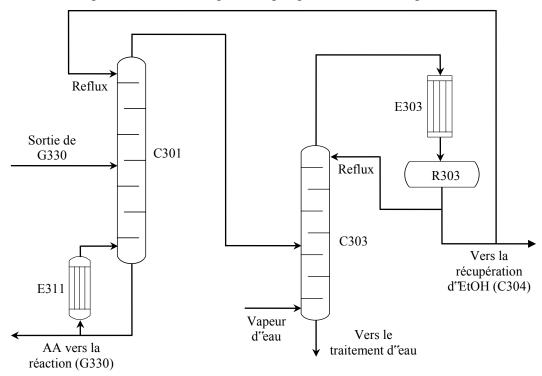


Figure 1-7 : Schéma de la section de séparation de l'acide du procédé d'Arkema - Carling

La C301 est une colonne de distillation calorifugée, fonctionnant à pression atmosphérique. Cette colonne ne comporte pas de condenseur ; les vapeurs en tête alimentent directement la colonne C303. Le chauffage de la C301 est assuré par deux rebouilleurs à thermosiphon, E311. Le débit de reflux, en provenance du bac R303, est régulé de façon à assurer une séparation correcte entre les légers (AE, H₂O, EtOH) et les lourds (AA, EPE, AEP) au sein de la colonne.

Deux mesures de précaution ont été prises pour éviter les phénomènes de polymérisation :

- a. Du stabilisant (hydroquinone en solution) est injecté dans le reflux.
- b. Le dôme supérieur de la colonne, ainsi que la liaison gaz C301-C303 sont réchauffés par de la vapeur 2,5 bar dans une double-enveloppe. Ceci permet d'éviter la

condensation de produits gazeux non stabilisés sur les parois, ces derniers étant susceptibles d'entrainer la formation de polymère.

La C303 est une colonne de distillation qui fonctionne à pression atmosphérique. La colonne ne possède pas de rebouilleur mais de la vapeur est injectée en fond. Comme pour la C301, le reflux de la C303 provient du bac R303. Le débit de reflux est régulé de façon à ce que les vapeurs en tête ne contiennent que de très faibles quantité d'AA (<100ppm massique).

Trois mesures de précaution ont été prises pour éviter les phénomènes de polymérisation :

- a. Du stabilisant est injecté dans le reflux.
- b. Du condensat provenant de R303 est pulvérisé sur la plaque tubulaire se trouvant en entrée du condenseur E303, ainsi que sur le dôme supérieur de C303 afin de mouiller les parois avec du stabilisant.
- c. Afin d'activer le stabilisant, de l'air est injecté en fond de colonne.

1.7.3 Section de récupération de l'éthanol

Cette section, représentée schématiquement sur la Figure 1-8 est composée de 2 colonnes : C304 et C305. La colonne C304 est une colonne d'extraction liquide-liquide qui permet d'éliminer l'EtOH non réagi entrainé dans les produits de la réaction. Le flux en provenance de R303 est introduit en pied de la colonne C304 où il croise un flux descendant d'eau, permettant l'extraction de l'EtOH. Le mélange H₂O-EtOH récupéré en fond de C304, qui contient également un peu d'AE, est envoyé vers la colonne de distillation C305. En tête de la C305, un mélange d'AE-EtOH-H₂O est recyclé à l'estérification. L'eau en pied de la C305 est réutilisée en partie comme solvant d'extraction dans la C304 ; l'autre partie rejoint le pied de la colonne C303 pour être envoyée au traitement biologique.

L'alimentation en AE brute de C304 provient du R303. Elle est refroidie à environ 25°C par l'échangeur tubulaire horizontal E354. L'alimentation en H₂O de lavage de C304 provient du réservoir R345. Le débit d'H₂O de lavage est régulé en fonction des débits en provenance de R303. L'AE lavé sort en tête de colonne, alors que l'H₂O et l'EtOH sortent en pied de colonne. La pression en fond de la colonne est de 2,5 bars effectifs environ.

La C305 est une colonne comportant des plateaux à clapets. Le chauffage est assuré par le rebouilleur à thermosiphon E315. La puissance de réchauffage est régulée en fonction de l'épuisement en alcool en fond de colonne. Les vapeurs de tête sont constituées d'un mélange voisin de l'azéotrope AE-EtOH-H₂O. Elles sont condensées dans le condenseur tubulaire vertical E305 puis recueillies dans le réservoir R305. L'effluent aqueux en fond de C305 est refroidi par les échangeurs E355 et E345 puis dirigé vers le réservoir R345. Le débit de reflux de la colonne C305 est régulé de façon à enrichir au mieux le produit de tête en alcool.

Quatre mesures de précaution ont été prises pour éviter les phénomènes de polymérisation :

- a. Du stabilisant est injecté dans le reflux.
- b. Du condensat provenant de R305 est pulvérisé sur la plaque tubulaire se trouvant en entrée du condenseur E305 afin de mouiller les parois avec du stabilisant (HQ en solution).

- c. Le dôme supérieur de la colonne, ainsi que la liaison gaz C305-E305, sont réchauffés par de la vapeur qui circule dans une double-enveloppe, pour éviter les condensations sur les parois de produits gazeux donc non stabilisés susceptibles de former des polymères.
- d. Afin d'activer le stabilisant, de l'air est injecté en fond de colonne.

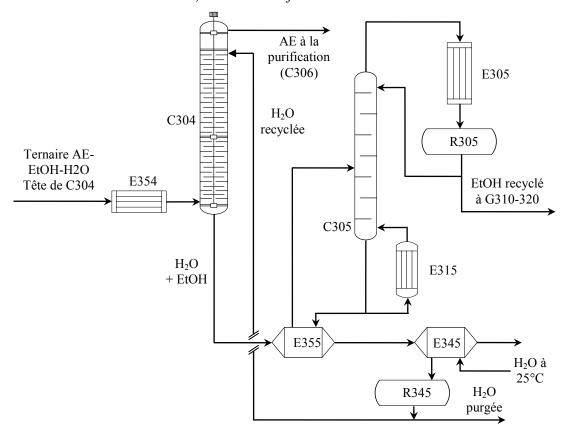


Figure 1-8 : Schéma de la section de récupération de l'alcool du procédé d'Arkema -Carling

1.7.4 Résumé

Dans le procédé de la fabrication de l'AE à l'usine d'Arkema, la transformation et la séparation préliminaire de l'AE sont réalisées dans trois étapes décrites ci-dessus. Ces étapes sont semblables aux procédés décrits dans les brevets de Nippon Shokubai et Rohm&Haas [12, 13, 15]. Toutefois, le procédé exploité à Saint-Avold ne dispose pas de décanteur en sortie de la colonne de séparation de l'AA. D'ailleurs, pour des raisons liées au site, la séparation de l'AA est réalisée dans deux colonnes.

1.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, les aspects concernant le procédé d'estérification ont été abordés. L'histoire de la fabrication de l'AE a été explorée par une étude bibliographique, en partant des années 1930s. Les méthodes de fabrication de l'AE ont évolué avec la disponibilité des matières premières (acétylène, propylène, éthylène) ainsi qu'avec l'évolution des technologies, surtout l'apparition de catalyseurs hétérogènes performants. En comparant des

procédés actuels comme l'estérification et la sulfation aux procédés anciens comme la déshydratation ou la réaction de Reppe, le taux de conversion est plus élevé et la pureté est améliorée.

Dans la voie de fabrication par estérification, les procédés ont évolués vers une réduction du rapport d'EtOH/AA dans l'alimentation permettant d'abaisser le recyclage d'EtOH qui consomme de l'énergie. La pression du réacteur et des colonnes de séparation est réduite afin d'augmenter le taux de conversion et d'éviter des réactions secondaires. Enfin, les nouveaux procédés ont tendance à utiliser la catalyse hétérogène et d'utiliser un reflux de l'AE dans la colonne de séparation de l'acide au lieu d'ajouter des composés auxiliaires. Ces moyens permettent de simplifier les étapes de séparation.

La polymérisation est un problème important qui demande plusieurs mesures de prévention dans le procédé d'Arkema. Or, les moyens de prévention ne sont pas souvent mentionnés dans les brevets.

Le procédé Arkema est très semblable à celui dans le brevet de Nippon Shokubai. Néanmoins, quelques modifications ont été apportées dans ce procédé comme l'ajout de la colonne C302 et le manque du décanteur à la colonne C301.

En considérant l'état de l'art, un procédé nouveau a été conçu dont la simulation est décrite dans le Chapitre 2.

Chapitre 2

Simulation du procédé d'estérification

2 SIMULATION DU PROCEDE D'ESTERIFICATION

Le procédé de fabrication de l'AE est complexe, du fait de la conversion seulement partielle des réactifs lors de leur passage dans le réacteur conduisant à un mélange qui présente de nombreux azéotropes. Afin de simuler le procédé de fabrication de l'AE, il est impératif de bien représenter les équilibres thermodynamiques caractérisant les mélanges à séparer.

2.1 VALIDATION DU MODELE THERMODYNAMIQUE

Le mélange d'estérification contient des molécules de différentes natures (hydrophile et hydrophobe) et donne lieu à une solution liquide non idéale dont la description thermodynamique nécessite l'utilisation d'un modèle à coefficient d'activité. Ainsi, dans le calcul des constantes d'équilibre, il convient de remplacer les fractions molaires (x_i) des constituants dans le mélange par leur activité (a_i) selon :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$
 (Equation 2-1)

 γ_i est le coefficient d'activité du constituant i.

Afin de déterminer ces coefficients d'activité, le modèle NRTL est utilisé. En effet ce modèle convient au mélange étudié et les coefficients d'interaction binaire permettant d'estimer les coefficients d'activité sont disponibles dans la littérature et dans les bases de données des logiciels de simulation.

Les coefficients d'interaction binaire sont validés par comparaison entre modèle et mesures expérimentales d'équilibre liquide-liquide d'une part et d'équilibre chimique de la réaction d'estérification d'autre part.

2.1.1 Coefficients d'activité binaires estimés par ProII et Aspen Plus

2.1.1.1 Modèle de NRTL sur ProII

L'expression du coefficient d'activité est la suivante :

$$ln\gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$$
 (Equation 2-2)

Ou:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2}$$
 (Equation 2-3)

$$G_{ji} = exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$$
 (Equation 2-4)

Les paramètres a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , $a_{ij}=a_{ji}$ sont disponibles dans une banque de coefficients d'interaction binaire spécifique au simulateur ProII (Annexe A3).

2.1.1.2 Modèle de NRTL sur Aspen Plus

$$ln\gamma_{i} = \frac{\sum_{j} \tau_{ji} G_{ji} x_{j}}{\sum_{k} G_{ki} x_{k}} + \sum_{j} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{k} G_{kj} x_{k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k} x_{k} \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k} G_{kj} x_{k}} \right)$$
 (Equation 2-5)

Ou:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij}lnT + f_{ij}T \qquad (Equation 2-6)$$

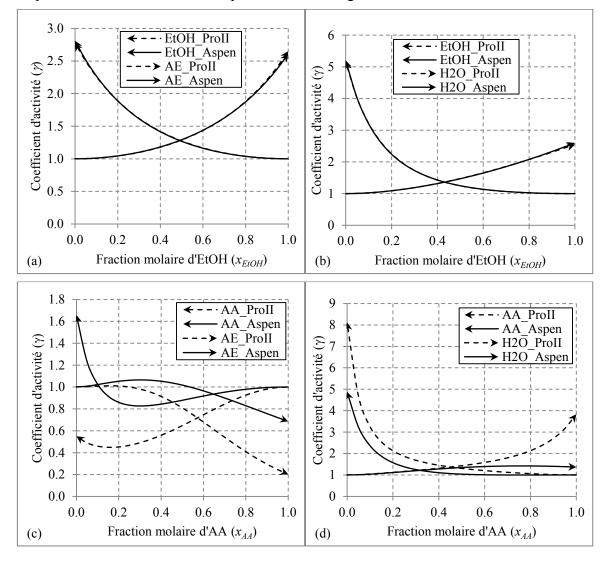
$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15)$$
 (Equation 2-7)

$$G_{ii} = exp(-\alpha_{ii}\tau_{ii})$$
 (Equation 2-8)

Les paramètres a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , f_{ij} sont disponibles dans une banque de coefficients d'interaction binaire spécifique au simulateur Aspen Plus (Annexe A3).

2.1.1.3 Comparaison des coefficients d'activité binaires estimés par Aspen Plus et ProII

A partir des coefficients d'interaction proposés dans les banques de données d'Aspen Plus et de ProII, nous avons réalisé un programme en VBA sur Excel afin de calculer les coefficients d'activité des différents binaires (EtOH-AE, EtOH-H₂O, AA-AE, AA-H₂O, AE-H₂O et AA-EtOH). Le binaire AA-EtOH est considéré comme idéal alors que les résultats de calcul pour les autres binaires sont représentés sur la Figure 2-1.



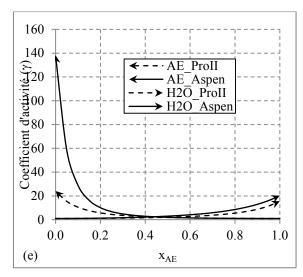


Figure 2-1: Coefficients d'activité en fonction de la composition des binaires (a) EtOH – AE, (b) EtOH – H₂O, (c) AA – AE, (d) AA-H₂O et (e) AE-H₂O; T=65 °C, modèle NRTL avec les paramètres de ProII et d'Aspen Plus

Les Figure 2-1a et b montrent que les coefficients d'activité des mélanges binaires EtOH-AE et EtOH-H₂O, estimés en utilisant les paramètres d'interaction binaire de ProII et de Aspen Plus à 65 °C sont similaires. Toutefois, les coefficients d'activité caractérisant les mélanges binaires AA-AE, AA-H₂O et AE-H2O estimés à cette même température et présentés sur les Figure 2-1c, d et e divergent. A ce stade, il est impossible de conclure sur la validité d'un jeu de paramètres d'interaction binaire par rapport à l'autre. Une même comparaison effectuée à 75 °C et présentée en Annexe A4 conduit aux mêmes conclusions.

2.1.2 Equilibre liquide-liquide du ternaire AE-EtOH-H₂O

2.1.2.1 Courbe d'équilibre liquide-liquide

Lorsqu'on mélange des composés de nature différente, polaire et apolaire, l'interaction entre les composés conduit à une séparation spontanée du mélange en deux phases liquides. La Figure 2-2 présente le diagramme ternaire AE-EtOH-H₂O simulé par Aspen. La courbe sépare le diagramme en deux régions : celle en bas où l'on observe deux phases liquides et celle au-dessus avec une seule phase liquide. Tout mélange situé dans la région diphasique se sépare spontanément en deux phases, une phase organique et une phase aqueuse.

Dans le ternaire étudié, l'EtOH se partage entre les deux phases. A partir d'un point quelconque dans cette région, on peut trouver la composition des deux phases en équilibre en traçant une droite de conjugaison. La proportion relative des deux phases respecte la règle du levier.

2.1.2.2 Validation de l'équilibre L-L par données expérimentales

Des documents du Centre de Recherches et Développement de l'Est (CRDE) d'Arkema concernant des mesures expérimentales de partage se sont avérés cohérentes avec les simulations (Figure 2-3). Ce fait permet de valider l'utilisation des coefficients binaires fournis par Aspen Plus dans le calcul de l'équilibre liquide-liquide.

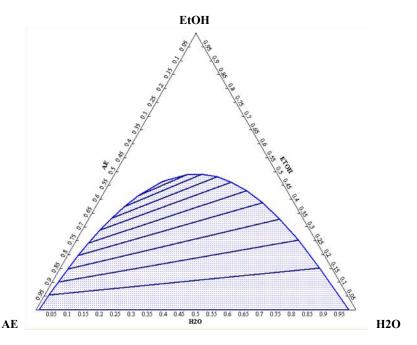


Figure 2-2 : Courbe d'équilibre Liquide-Liquide de mélange AE-EtOH- H_2O sur le diagramme ternaire, P=1 bar, T=25 °C ; modèle thermodynamique NRTL ; coefficients d'interaction binaire de la banque de données Aspen

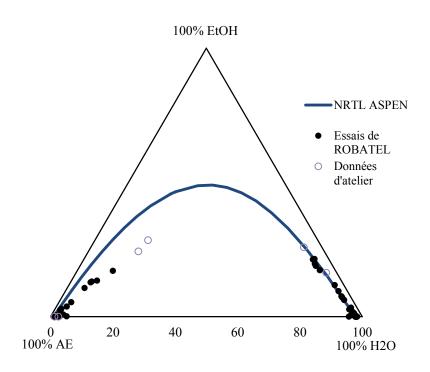


Figure 2-3 : L'équilibre liquide-liquide par données expérimentales et simulation, P=1 bar ; T=25 °C

2.1.3 Constante d'équilibre de la réaction d'estérification

Généralement, les paramètres d'interaction binaire figurant dans les banques de données d'Aspen Plus et de ProII sont déterminés par régression de données expérimentales d'équilibre liquide-liquide ou d'équilibre liquide-vapeur. Il convient dès lors de vérifier qu'ils permettent de prédire correctement l'équilibre chimique de la réaction.

$$CH_2$$
= $CHCOOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_2$ = $CHCOOC_2H_5 + H_2O$

La constante d'équilibre de la réaction d'estérification entre l'AA et l'EtOH à trois températures (65, 75, 85 °C) et à pression atmosphérique est estimée par deux méthodes différentes :

- a. A partir de la connaissance de l'enthalpie libre de réaction (calculée connaissant les enthalpies libres de formation)
- b. A partir de données expérimentales d'équilibre et d'un modèle thermodynamique permettant d'estimer les activités des différents composants dans le mélange.

2.1.3.1 Calcul des constantes d'équilibre par des enthalpies libres de réaction

La relation entre l'enthalpie libre de réaction, ΔG_r et la constante d'équilibre théorique, $K_{r,th}$ à température T est donnée par l'expression ci-dessous :

$$K_{r,th} = exp^{\frac{-\Delta G_r}{RT}}$$
 (Equation 2-9)

L'enthalpie libre de réaction, ΔG_r , est calculée à partir des enthalpies libres de formation des produits et réactifs.

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f,produits} - \sum \Delta G_{f,r\'eactifs}$$
 (Equation 2-10)

En concordance avec le milieu réactionnel, les enthalpies libres de formation en phase liquide sont utilisées. Ces valeurs peuvent être estimées dans le logiciel Aspen Plus. Afin de vérifier la qualité des données Aspen Plus, nous avons décidé de déterminer des enthalpies libres pour quelques composées en utilisant d'autres sources, la démarche est décrite en Annexe A5. Cette démarche conduit à des valeurs d'enthalpie libre en accord avec les données d'Aspen. Le Tableau 2-1 présente les enthalpies libres de formation en phase liquide obtenus à partir des données fournis par le logiciel Aspen Plus, les enthalpies de réaction correspondantes, ainsi que les constantes d'équilibre théoriques calculées à partir de ces valeurs à différentes températures.

T	En	thalpie libre (J.1	de formation nol ⁻¹)	Enthalpie libre de	Constante d'équilibre de		
(°C)	AA	AE	EtOH	H ₂ O	réaction, $arDelta G_r$ $(\mathrm{J.mol}^{\text{-1}})$	réaction, $K_{r,th}$ (-)	
65	-288690	-226740	-160560	-230830	-8320	19,29	
75	-286010	-222440	-157250	-229300	-8480	18,72	
85	-283360	-218190	-153970	-227790	-8650	18,26	

Tableau 2-1 : Enthalpies libres et constantes d'équilibre de réaction d'estérification à 65, 75 et 85 °C, calculées à partir des enthalpies libres de formation

2.1.3.2 Calcul des constantes d'équilibre par des données expérimentales

Au CRDE, des mesures de composition de mélange d'estérification par rapport au temps de réaction dans un réacteur agité, en batch à trois température de 65, 75, 85 °C ont été réalisées. A 75 °C, les mesures ont été répétées deux fois (75 et 75bis). Dans certaines séries, l'équilibre ne semblait pas atteint car la composition du mélange n'était pas complètement stabilisée. Afin d'estimer des compositions d'équilibre, des équations de tendance ont été déterminées par régression des données expérimentales. La composition à l'équilibre a été calculée pour un temps de réaction infini. La Figure 2-4 montre, à titre d'exemple, les valeurs expérimentales et les courbes de tendances régressées à 85 °C. Les courbes établies pour les autres températures figurent en Annexe A6.

Les constantes d'équilibre ont été calculées à partir des compositions à l'équilibre ainsi estimées. Pour ce faire, il convenait de tenir compte de l'activité des solutions. Cette dernière a été calculée par le modèle NRTL avec les coefficients binaires fournis par Aspen Plus. Les constantes d'équilibre expérimentales déterminées par l'équation suivante :

$$K_{r,exp} = (a_{AE}a_{H2O}/a_{AA}a_{EtOH})_{exp}$$

Les $K_{r,exp}$ sont présentées dans le Tableau 2-2. Une comparaison est faite entre les $K_{r,exp}$ et les constantes d'équilibre théoriques calculées en partant de l'enthalpie de formation, $K_{r,th}$.

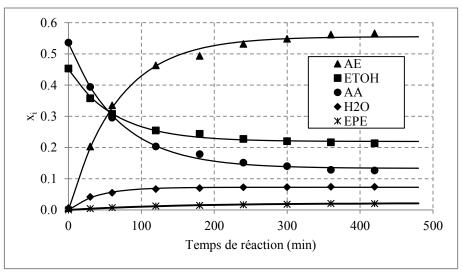


Figure 2-4 : Régression à partir des mesures expérimentales de l'estérification entre EtOH et AA dans un réacteur agité en batch à 85 °C

On constate que les constantes d'équilibre obtenues à partir des données expérimentales sont légèrement plus grandes que celles obtenues par l'approche thermodynamique, sauf pour l'expérience à 85 °C. Ceci pourrait être lié à l'imprécision attachée à l'estimation des coefficients d'interaction binaires et donc des coefficients d'activité, mais également à une imprécision sur la détermination des compositions à l'équilibre.

Dans une autre approche, une simulation de réacteur de Gibbs sur Aspen en utilisant le modèle NRTL a été réalisée afin d'estimer la composition à l'équilibre théorique. En utilisant la composition du mélange d'équilibre expérimental $(x_{i,exp})$ comme composition entrante dans le réacteur de Gibbs, le simulateur estime la composition du mélange à l'équilibre théorique $(x_{i,th})$. Les résultats figurent dans le Tableau 2-2. On constate que les titres molaires théoriques

 $(x_{i,th})$ sont, dans la plupart des cas, proches des titres molaires expérimentaux, l'écart relatif moyen étant inférieur à 1,5 %. A 85 °C, bien qu''il y ait un grand écart entre $K_{r,exp}$ et $K_{r,th}$, la différence entre $K_{i,exp}$ et $K_{i,th}$ reste modérée. L'écart important entre les différentes estimations de la constante d'équilibre peut être lié à la grande variabilité des coefficients d'activité avec la composition (voir Figure 2-1). On peut ainsi conclure que le modèle NRTL avec des paramètres d'Aspen prédit correctement l'équilibre chimique.

T (°C)	Constituant	X _{i,exp}	Υį	$a_{i,exp} \ (x_{i,exp} \times \gamma_i)$	$K_{r,exp}$	$K_{r,th}$	$x_{i,th}$	$(x_{i,th} - x_{i,exp})/x_{i,exp}$	
	EtOH	0,2976	1,1631	0,3461			0,2999	-0,8%	
65	AA	0,1078	0,6050	0,0652	20,4	19,3	0,1101	-2,1%	
0.5	AE	0,3620	1,7127	0,6199	20,4	19,3	0,3597	0,6%	
	H_2O	0,2240	3,3131	0,7422			0,2217	1,0%	
	EtOH	0,3014	1,1671	0,3517				0,3031	-0,6%
75	AA	0,1041	0,6191	0,0644	19,5	18,7	0,1058	-1,6%	
73	AE	0,3792	1,6279	0,6173		10,7	0,3775	0,4%	
	H_2O	0,2076	3,4532	0,7168			0,2059	0,8%	
	EtOH	0,2968	1,1309	0,3356			0,3029	-2,1%	
75bis	AA	0,1071	0,6057	0,0649	21.6	21,6 18,7	0,1133	-5,7%	
73018	AE	0,3147	1,9218	0,6047	21,0		0,3085	1,9%	
	H_2O	0,2716	2,8591	0,7766			0,2655	2,3%	
	EtOH	0,2918	1,2457	0,3635			0,2932	-0,5%	
85	AA	0,1140	0,7413	0,0845	12,6	10.2	0,1155	-1,3%	
63	AE	0,3388	1,4671	0,4970	12,0	18,3	0,3373	0,4%	
	H ₂ O	0,2469	3,1669	0,7818			0,2454	0,6%	

Tableau 2-2 : Calcul de la constante d'équilibre expérimentale $(K_{r,exp})$ à 65, 75, 85 °C en tenant compte de l'activité des composés dans le mélange à l'équilibre ; comparaison avec la constante d'équilibre théorique $(K_{r,th})$

Les constantes calculées théoriquement étant plus faibles que les constantes déterminées expérimentalement, l'avancement de la réaction calculé en utilisant les constantes théorique est moindre que l'avancement obtenu par les constantes mesurées. Dès lors l'utilisation des constantes théoriques conduit à un calcul « prudent » de l'équilibre de la réaction. Nous avons donc retenu les constantes théoriques pour les simulations.

2.1.4 Modèle thermodynamique retenu et remarques concluantes

L'étude de l'équilibre liquide-liquide et des constantes d'équilibre de réaction conduit aux conclusions suivantes : (a) Les coefficients d'interaction binaire d'Aspen Plus permettent de décrire l'équilibre liquide-liquide du ternaire AE-EtOH-H₂O ; (b) La constante d'équilibre de la réaction calculée par ces coefficients binaires est proche de celle déduite des données expérimentales. L'utilisation de ces constantes conduit à un calcul « prudent » de l'équilibre de la réaction.

Par conséquent, nous avons décidé d'utiliser le modèle NRTL associé aux coefficients d'interaction binaire fournis par la banque de coefficients d'interaction d'Aspen.

Toutefois, pour la simulation de la colonne de distillation de l'AA, le modèle thermodynamique NRTL-HOC (Hayden-O'Connell) a été choisi. Ce modèle est en effet nécessaire afin de décrire l'association de l'AA en phase vapeur [32].

2.2 SEPARATION DE MELANGES AZEOTROPIQUES

2.2.1 Azéotrope AA-H₂O

En distillation, la séparation est faite grâce à la différence de volatilité des constituants. Les constituants les plus volatils sont enrichis en phase vapeur en tête alors que les constituants les plus lourds sont enrichis dans la phase liquide en fond. Dans le cas de la distillation azéotropique, il y a un point de composition où les volatilités des constituants sont identiques. La Figure 2-5 montre la courbe TXY du mélange AA-H₂O. Normalement, le mélange AA-H₂O est facile à séparer par distillation. Néanmoins, à $X_{H2O} = 0.985$, il y a une égalité de composition des phases liquide et vapeur. La distillation s'arrête au point azéotropique, avec un distillat avec une teneur maximale de $X_{H2O} = 0.985$.

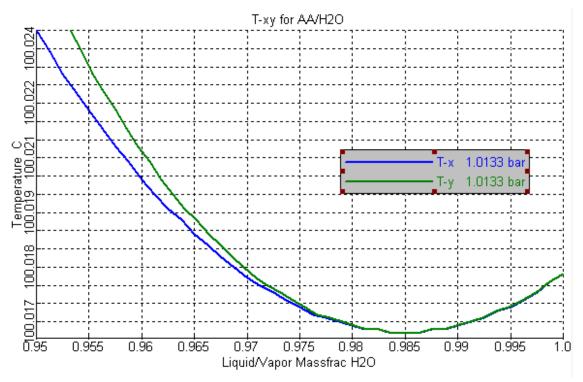


Figure 2-5 : Courbe TXY du mélange d'AA-H₂O (Aspen Plus-NRTL)

2.2.2 Azéotropes formés par le mélange ternaire AE-EtOH-H₂O

Le mélange d'estérification issu du réacteur d'estérification comporte quatre composés. L'acide acrylique est assez facilement séparé de ce mélange par distillation alors que le mélange des trois composés restants AE-EtOH-H₂O est difficile à séparer du fait de son comportement azéotropique.

Le Tableau 2-3 et la Figure 2-6 présentent les compositions azéotropiques caractérisant le mélange ternaire AE-EtOH-H₂O à pression atmosphérique. Chaque composition azéotropique

représente un nœud dans le plan des courbes de résidus, dont la signification est explicitée dans le Paragraphe 2.2.3.

T	Classification	Temo	Fraction massique (X_i)			
(°C)	Ciassification	Туре	EtOH	AE	H ₂ O	
75,4	Nœud instable	Hétérogène	0,3060	0,5787	0,1153	
77,9	Point de selle	Homogène	0,7587	0,2413	0	
78,1	Point de selle	Homogène	0,9530	0	0,047	
81,0	Point de selle	Hétérogène	0	0,8563	0,1437	

Tableau 2-3 : Azéotropes formés de mélange AE-EtOH-H₂O (valeurs d'Aspen Plus)

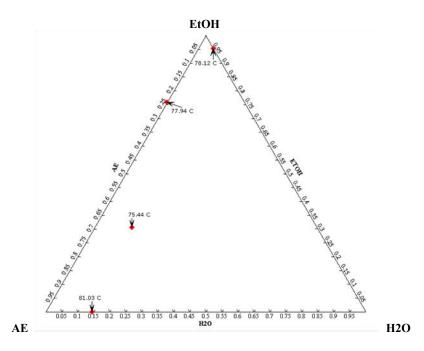


Figure 2-6: Diagramme ternaire et composition des points azéotropiques du mélange AE-EtOH-H₂O à pression atmosphérique (Aspen Plus)

2.2.3 Plan des courbes de résidu appliqué au mélange ternaire AE-EtOH-H₂O

Le plan des courbes de résidu (PCR) est utilisé pour prévoir les champs de produits possibles de la distillation azéotropique d'un mélange ternaire. Une courbe de résidu représente l'évolution de la composition de liquide résiduel (au bouilleur) au cours d'une distillation batch. Selon différentes compositions de l'essai, les courbes obtenues sont différentes. L'ensemble de toutes ces courbes, tracées sur un diagramme ternaire établi à pression constante et à ébullition est appelée plan de courbe de résidu [33]. Le PCR du mélange ternaire AE-EtOH-H₂O est présenté sur la Figure 2-7.

Les PCR présentent les caractéristiques suivantes :

- a. Toutes les courbes de résidu commencent et se terminent par des nœuds. Un nœud peut être connecté à d'autres nœuds, mais n'est pas connecté à tous les nœuds.
- c. Les liaisons entre nœuds forment les frontières de distillation que les courbes de résidu ne peuvent traverser. Ces frontières de distillation divisent le plan de courbes de

résidus en zones de distillation. Deux corps purs se situant dans deux zones différentes ne peuvent être séparés par une distillation conventionnelle.

- d. Le constituant pur ou le mélange azéotropique qui a la température d'ébullition la plus élevée dans une zone de distillation donnée représente un nœud stable. Toutes les courbes de résidu situées dans cette région convergent vers ce point, dont la composition représente la composition en pied de colonne d'une distillation débutant dans la zone.
- e. Le constituant pur ou le mélange azéotropique qui a la température d'ébullition la plus faible dans une région donnée représente un nœud instable. Toutes les courbes de résidu situées dans une zone de distillation divergent à ce point dont la composition représente la composition en tête de colonne d'une distillation débutant dans la région.
- f. Le constituant pur ou le mélange azéotropique ayant une température d'ébullition entre les nœuds stables et instables est représenté par un point de selle. Les courbes de résidu convergent vers des points de selle puis divergent.
- g. Les flèches sont dirigées du nœud instable vers le nœud stable.

Dans la Figure 2-7, les courbes de résidu commencent au centre par le point représentant l'azéotrope ternaire AE-EtOH-H₂O et se terminent par les points représentant les constituants purs aux trois sommets. Les zones de distillation sont calculées par Aspen Plus. On observe un nœud instable à 75,6 °C; trois nœuds stables aux trois sommets et trois nœuds médians à 77,9; 78,1; 81,1 °C, respectivement. Le diagramme est divisé en trois zones de distillation. Selon la composition d'alimentation, soit en zone 1, zone 2 ou zone 3, le résidu obtenu en pied par distillation est EtOH, AE ou H₂O, respectivement. Dans tous les cas, la composition du distillat obtenu en tête par distillation est proche de celle du mélange azéotropique AE-EtOH-H₂O.

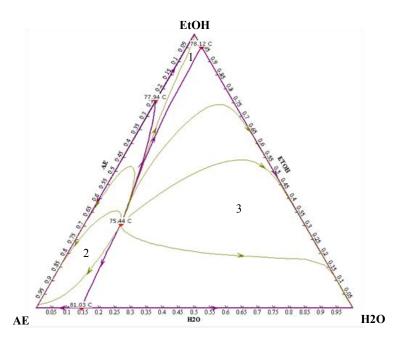


Figure 2-7 : Plan des courbes de résidu et frontières et zones de distillation du mélange ternaire AE-EtOH-H₂O (Aspen Plus)

2.2.4 Relation entre plan de courbes de résidu et plan de lignes de distillation

Le plan de lignes de distillation (PLD) est un diagramme qui représente l'évolution de la composition de la phase liquide en fonction de l'étage dans une colonne de distillation continue avec un taux de reflux infini.

Le plan de courbe de résidu n'est pas identique au plan de ligne de distillation mais les deux sont similaires. L'estimation d'une ligne de distillation à partir d'une courbe de résidu est ainsi exacte pour un mélange non-azéotropique et qualitativement correcte pour un mélange azéotropique. Cette similarité a été discuté dans l'article [34]; elle est illustrée dans la Figure 2-8 sur l'exemple du ternaire Méthanol-Ethanol-Eau.

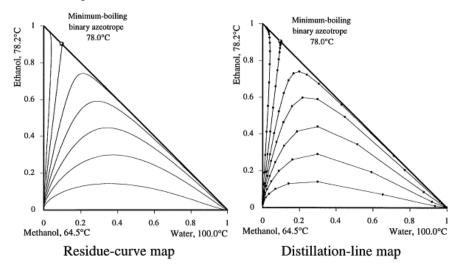


Figure 2-8 : Plan de courbes de résidu et plan de ligne de distillation pour le système éthanol- méthanol-eau à 1 bar [34]

2.2.5 Distillation batch infiniment efficace de mélanges simple et complexes

La séparation de deux constituants d'un mélange binaire, A et B, est présentée schématiquement sur la Figure 2-9. La ligne en pointillée représente la séparation idéale alors que la ligne continue présente la courbe de séparation réelle. La ligne en pointillée sépare le mélange en deux surfaces, correspondant à la quantité de A et de B dans le mélange.

En pratique, lors d'une séparation par distillation, les deux corps ne sont pas séparés parfaitement mais il y a une quantité résiduelle de A dans le produit B et inversement une quantité résiduelle de B dans A. Ces quantités sont représentées par les surfaces A' et B' respectivement. La séparation peut être améliorée par augmentation du nombre de plateaux ou encore du taux de reflux et du taux de rebouillage. Si ces paramètres sont élevés, on peut atteindre un fractionnement maximal et donc, une courbe de séparation proche de la ligne de bilan matière.

Dans une distillation batch infiniment efficace avec multi-constituant, les composés sortent en tête de colonne selon l'ordre croissant de leur température d'ébullition. Ceci est illustré sur la Figure 2-10a, la sortie en tête de colonne est consécutivement corps pur 1, 2, 3, 4 en ordre croissant de leur température d'ébullition $(T_{cp1} < T_{cp2} < T_{cp3} < T_{cp4} <)$. Lors d'une distillation batch d'un système azéotropique, ce sont non pas les corps purs, mais les corps purs ou leurs mélanges azéotropiques qui sortent en ordre croissant de leur température d'ébullition Ceci

est illustré dans la Figure 2-10b, la sortie en tête de colonne est consécutivement azéotrope 1, 2, corps pure 1, azéotrope 3 ($T_{az1} < T_{az2} < T_{cp1} < T_{az3} <$). Comme le corps pur, le mélange azéotropique sort jusqu'à l'épuisement d'un de ses constituants.

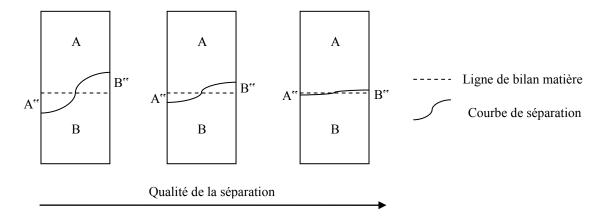


Figure 2-9 : Evolution de la qualité de séparation en fonction de taux de reflux

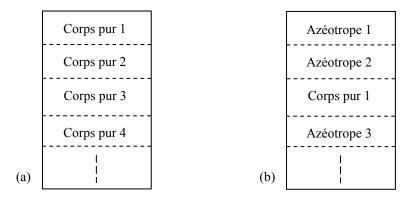


Figure 2-10 : Exemple d'une distillation batch infiniment efficace : (a) mélange simple ; (b) mélange formant multi-azéotrope

La connaissance de l'ordre de sortie de mélanges, est ainsi utile dans la compréhension du comportement d'une colonne à distiller continue séparant des mélanges complexes, surtout, des mélanges azéotropiques.

2.3 PROPOSITION D'UN SCHEMA DE PROCEDE

2.3.1 Constituants considérés

Les constituants entrant dans la simulation étaient les suivants : AA, EtOH, H₂O, AE, EPE et AcE. L'ensemble de leurs propriétés a été pris dans la Banque de Données APV71 disponible sur Aspen Plus.

L'EPE et l'AcE sont les impuretés principales de la réaction. Ils ont été introduits afin de correctement calculer le train de séparation. Dans la simulation des réacteurs, ils sont considérés comme des inertes.

2.3.2 Schéma du procédé

A partir de l'étude bibliographique et de l'analyse des données thermodynamiques nous avons construit un nouveau schéma de procédé pour la réaction d'estérification de l'AE.

Le schéma PFD du procédé est présenté sur la Figure 2-11. Dans un premier temps le schéma a été construit sans module de séparation membranaire.

Dans la zone de réaction, il y a deux réacteurs en série. Le premier (R1) est plus riche en EtOH (rapport molaire EtOH/AA = 2). Le deuxième (R2) est plus riche en AA (rapport molaire AA/EtOH = 1,4).

Dans la zone de séparation, une colonne est dédiée à la séparation d"AA (C1). En fait, l"AA est facilement séparé du mélange car il ne forme pas d'azéotrope avec d'autres composés (sauf l'azéotrope AA-H2O qui contient essentiellement de l"AA). L'AA récupéré au pied est recyclé à la réaction. La sortie en tête de cette colonne est condensée, puis décantée (D1) en deux phases liquides : une phase riche en AE (phase organique) et une phase riche en H₂O (phase aqueuse). La phase organique alimente la colonne de lavage à l'eau (C2) alors que la phase aqueuse alimente directement la colonne de régénération d'EtOH (C3). Ce choix de procédé (une seule colonne de séparation d'acide, suivie d'un décanteur) a été fait en s'inspirant des brevets de Nippon Shokubai [13] et Rohm&Haas [12].

La suite de la simulation respecte le procédé installé sur le site Arkema de Carling, comprenant une colonne de lavage à eau (C2) permettant d'extraire l'EtOH de la phase organique, et une colonne de distillation (C3) permettant de récupérer l'EtOH pour recycler. Concernant les colonnes de finition (séparation des légers, séparation des lourds), elles n'ont pas été modélisées car elles sont similaires à celles de Carling et elles n'influencent pas les boucles de recyclage.

2.3.3 Description du procédé

Les alimentations sont mélangées et chauffées à 73 °C, puis introduites au R1 où l'EtOH et l'AA sont convertis en AE et H₂O. L'effluent de R1 est mélangé avec l'appoint d'AA et le recyclage d'AA, puis chauffé jusqu''à 77,5 °C pour entrer dans R2.

La sortie du réacteur (R2) alimente la colonne de séparation d'acide (C1). En pied de colonne, on récupère l'AA et l'EPE qui sont recyclés vers le deuxième réacteur (R2). En tête de cette colonne, après avoir été condensé totalement, le liquide est séparé en deux phases dans le décanteur D1. La phase aqueuse est envoyée vers la colonne de régénération d'EtOH (C2). Une partie de la phase organique est utilisée comme reflux pour C1. L'autre partie est introduite en pied de colonne de lavage à eau (C2).

Dans la colonne de lavage à eau, l'EtOH contenu dans la phase organique est transféré à la phase aqueuse circulant à contre-courant. La sortie en tête de cette colonne contenant plus de 95 % d'AE est transférée aux autres étapes de purification. La sortie en pied contient essentiellement de l'H₂O mais aussi de l'EtOH et de l'AE. Ce flux est mélangé avec la phase aqueuse venant de décanteur D1. Le mélange est chauffé jusqu''à 78 °C, puis introduit dans la colonne de régénération d'EtOH (C3).

En tête de la C3, on obtient un mélange ternaire composé d'EtOH, d'H₂O et d'AE qui est recyclé vers le premier réacteur. En pied de colonne, on obtient de l'eau pure dont une partie

est réutilisée dans (C2); l'autre partie est purgée. Le débit de purge correspond au débit d'éau produite dans la réaction d'éstérification.

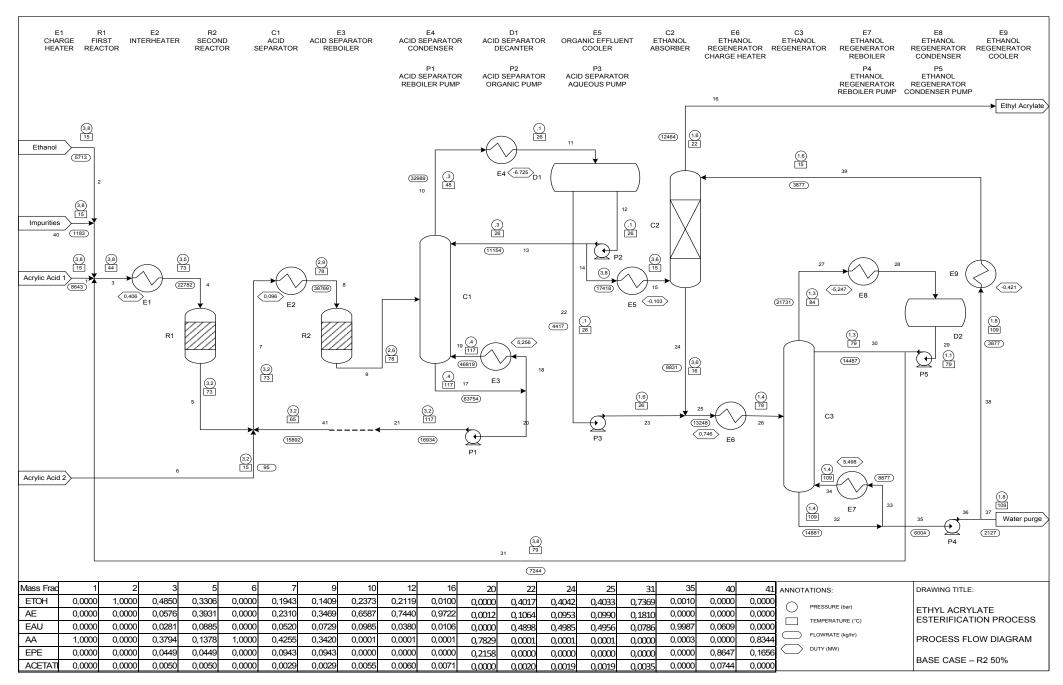


Figure 2-11 : Schéma PFD du procédé simulé

2.4 DESCRIPTION DETAILLEE DES DIFFERENTES ZONES

2.4.1 Zone de réaction

La Figure 2-12 présente la section de réaction du procédé. Elle se compose de deux réacteurs en série et de deux échangeurs permettant de chauffer l'alimentation à l'entrée de chaque réacteur. L'alimentation du premier réacteur comprend de l'EtOH et de l'AA frais, ainsi qu'un flux de recyclage d'EtOH. L'alimentation du deuxième réacteur comprend la sortie du premier réacteur, le recyclage de l'AA et un appoint d'AA frais. La sortie du deuxième réacteur est dirigée vers la colonne de séparation d'AA.

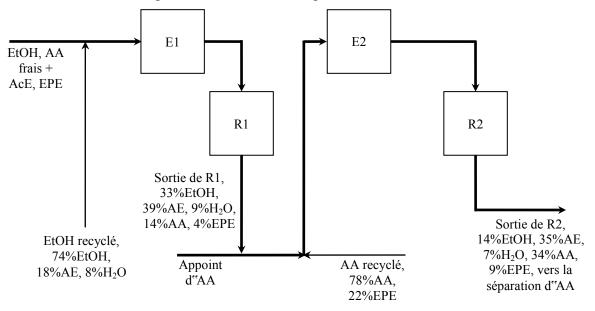


Figure 2-12 : Schéma de simulation - Zone de réaction

2.4.1.1 Provenance, caractéristiques et lieu d'introduction des flux

- La totalité de l'EtOH frais est introduit au 1^{er} réacteur. L'AA frais est introduit au 1^{er} réacteur et un autre appoint au 2^{ème} réacteur. Une petite quantité d'AcE et d'EPE est introduite au 1^{er} réacteur pour simuler l'apparition des impuretés.
- Le flux de recyclage d'EtOH est en provenance de la colonne de régénération d'EtOH (C3).
- Le flux de recyclage d''AA contenant essentiellement de l''AA et l'EPE est en provenance de la colonne de séparation d''AA (C1).

2.4.1.2 Description des équipements de la zone de réaction

- Les réacteurs R1 et R2 sont des réacteurs de Gibbs ; la température et la pression sont fixées à respectivement 73 °C, 3,5 bar pour le réacteur R1 et 77,5 °C, 2,9 bar pour le réacteur R2. La perte de charge est de 0,3 bar par réacteur. La réaction unique dans ces réacteurs est l'estérification entre l'EtOH et l'AA. Dans un premier temps, nous avons simulé des réacteurs équilibrés. Ensuite, nous avons ajouté une approche de l'équilibre afin de modéliser des réacteurs réels.

- E1 et E2 sont les échangeurs de réchauffage de l'alimentation de R1 et R2, respectivement. Leurs températures de sortie sont de 73 °C et 77,5 °C respectivement. La perte de charge est de 0,3 bar pour chacun.

2.4.1.3 Simulation du fonctionnement des réacteurs par approche de l'équilibre

Dans un premier temps, le procédé a été modélisé avec des réacteurs de Gibbs qui laissent les réactions aller jusqu''à l'équilibre. Toutefois les réacteurs réels présentent toujours une certaine approche de l'équilibre. Cet approche est caractérisé par le rapport entre la quantité d'acrylate d'éthyle produite et celle qui serait produite dans un réacteur équilibré.

$$ApEq = \frac{(F_{AE,sortie} - F_{AE,entr\acute{e}})_{r\acute{e}alit\acute{e}}}{(F_{AE,sortie} - F_{AE,entr\acute{e}})_{\acute{e}quilibre\ thermodynamique}}$$
(Equation 2-11)

Afin d'évaluer l'approche de l'équilibre pour les réacteurs existants à l'usine de Carling, les entrées et sorties des réacteurs réels, spécifiées dans les documents de « test-run » du CRDE sont utilisées. La différence entre le débit d'AE à la sortie et à l'entrée de réacteur dans le « test-run » permet de calculer le débit d'AE produit en réalité (valeurs mesurés).

Une simulation a été réalisée en utilisant les entrées des réacteurs réels comme les paramètres d'entrées du réacteur de Gibbs. Ce réacteur calcule la composition à l'équilibre thermodynamique à partir de la composition de l'entrée. La quantité d'AE produit, à l'équilibre thermodynamique, est calculée par la différence entre le débit d'AE à la sortie et l'entrée de réacteur Gibbs (valeurs théoriques).

La quantité d'AE produite à l'équilibre thermodynamique est comparée avec celle produite dans la réalité. Les approches de l'équilibre du 1^{er} et du 2^{ème} réacteur sont trouvées de 82% et de 59% respectivement. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 2-4.

	Unité	Valeurs mesurés (CRDE)	Valeurs théoriques (Réacteur Gibbs)				
1 ^{er} étage de réaction							
Débit d'AE à l'entrée kg.h ⁻¹ 2711							
Débit d"AE à la sortie de G310&G320	kg.h ⁻¹	9397	10869				
Différence	kg.h ⁻¹	6686	8158				
Approche de l'équilibre du 1er étage	-		0,82				
2 ^{èn}	^{ne} étage de réacti	on					
Débit d'AE à l'entrée	kg.h ⁻¹		12622				
Débit d'AE à la sortie	kg.h ⁻¹	18372	22303				
Différence	kg.h ⁻¹	5750	9681				
Approche de l'équilibre du 2ème étage	-	0,59					

Tableau 2-4 : Calcul de l'approche de l'équilibre pour les deux étages de réaction

A partir de ces approches de l'équilibre, nous avons simulé le 1^{er} étage de réaction avec une approche de l'équilibre de 0,9. Le 2^{ème} étage de réaction est simulé avec des approches de l'équilibre de 0,8 (cas de ApEq_{R2}=0,8) et 0,5 (cas de ApEq_{R2}=0,5). Le premier cas présente la conversion d'un nouveau réacteur alors que le deuxième est plus proche du réacteur existant à Arkema.

Le logiciel Aspen Plus dispose d'une option « approche de température » permettant de simuler des approches de l'équilibre dans le module « réacteur de Gibbs ». Si l'on utilise cette option, la constante d'équilibre de la réaction n'est pas calculée à la température du réacteur, mais à une température autre, ce qui permet de faire varier « artificiellement » la constante d'équilibre de la réaction. Ainsi, pour l'estérification entre l'EtOH et l'AA, lorsqu'on impose une température plus élevée dans l'option « approche de température », la constante d'équilibre thermodynamique sera plus faible, car la réaction est légèrement exothermique.

Afin d'atteindre une approche de l'équilibre de 0,9 au 1 er réacteur, l'écart de température est $\Delta T = 65$ °C. De la même façon, afin d'atteindre une approche de l'équilibre de 0,8 et 0,5 au 2 em réacteur, l'écart de température est $\Delta T = 75$ et 300 °C, respectivement. Les écarts de température résultants dans ce cas sont très élevés car la réaction d'estérification est pratiquement athermique et la constante d'équilibre ne dépend que très peu de la température. L'écart de température imposé est purement fictif et n'influence nullement le bilan thermique de la simulation.

2.4.2 Zone de séparation de l'acide acrylique

2.4.2.1 Aspects théoriques

La colonne de séparation de l'AA se situe en aval de la section réactionnelle. L'alimentation de cette colonne contient les produits principaux (AE, H₂O) et secondaires de l'estérification ainsi que les réactifs non convertis (EtOH, AA). Un exemple de flux des principaux constituants de ce mélange est présenté dans le Tableau 2-5. Dans cette colonne, deux spécifications sont à respecter : la concentration d'AA dans le distillat (<100 ppm massique) et la concentration d'eau ou d'AE dans le résidu (<0,1 % massique).

Constituants	Flux (kg.h ⁻¹)
EtOH	1723
AE	8737
H ₂ O	1764
AA	4900
Total	17124

Tableau 2-5 : Flux typiques de l'alimentation à la colonne de séparation d'acide

Les quatre composés sont susceptibles de former des mélanges azéotropiques. Les différents azéotropes (1, 2, 3, 5, 7) et les constituant purs (4, 6, 8, 9) sont classés par ordre de température d'ébullition croissante dans le Tableau 2-6. L'objectif de la colonne de séparation d'acide est d'obtenir en pied l'AA sans entrainer les autres composés et en tête un distillat exempt d'acide (<100ppm). Cet objectif impose la position de la ligne de séparation (en gras). Le distillat doit comprendre l'ensemble des constituants ou azéotropes situés au-dessus de la ligne de séparation alors que le résidu comporte uniquement l'AA.

Dans une distillation batch infiniment efficace, les corps purs ou azéotropes vont sortir un par un en ordre de température d'ébullition. Premièrement, c'est l'azéotrope d'AE-EtOH-H₂O à 75,61 °C. Une fois EtOH est épuisé, le deuxième qui sort est AE-H₂O à 81,19 °C. Une fois AE est épuisé, le troisième qui sort est H₂O-AA à 100,016 °C et en fin acide pur. Le résultat est récapitulé dans le Tableau 2-7. Ce calcul permet de diviser le mélange d'alimentation en

quatre « pseudo-constituants » listé dans le Tableau 2-8. Ce sont les azéotropes AE-EtOH-H₂O, AE-H₂O, H₂O-AA et le corps pur d'AA. La ligne de séparation (en gras) se situe entre l'azéotrope d'H2O-AA et le corps pur d'AA. Le distillat doit comprendre les azéotropes d'AE-EtOH-H₂O, AE-H₂O, H₂O-AA alors que le résidu comporte uniquement l'AA.

N° -		Température			
	H_2O	EtOH	AE	AA	(°C)
1	0,1153	0,3085	0,5762		75,6
2		0,7604	0,2396		77,9
3	0,0438	0,9562			78,2
4		1			78,3
5	0,1454		0,8546		81,2
6			1		99,4
7	0,9849			0,0151	100,016
8	1				100,018
9				1	141,2

Tableau 2-6 : Classification des azéotropes et corps purs en ordre de température d'ébullition (Aspen Plus)

Etape de fractionnement	Température (°C)	Débi	Débit total			
		EtOH	AE	H ₂ O	AA	(kg.h ⁻¹)
Mélange initial		1723	8737	1764	4900	17124
1 ^{er} azéotrope sorti	75,6	1723	3218	644		5585
Mélange restant après 1 ^{er} azéotrope		0	5519	1120	4900	11539
2 ^{ème} azéotrope sorti	81,2		5519	939		6458
Mélange restant après 2 ^{ème} azéotrope			0	181	4900	5081
3 ^{ème} azéotrope sorti	100,016			181	3	184
Mélange restant après 3 ^{ème} azéotrope				0	4897	4897

Tableau 2-7 : Distillation batch infiniment efficace avec l'alimentation à la colonne C1 - Bilan matière des étapes de fractionnement

Fraction	Température (°C)	Débit (kg.h ⁻¹)
Azéotrope d"AE-EtOH-H ₂ O	75,6	5584
Azéotrope d''AE-H ₂ O	81,2	6458
Azéotrope d'H ₂ O-AA	100,016	184
AA pur	141,2	4897
Total		17124

Tableau 2-8 : Distillation batch infiniment efficace avec l'alimentation à la colonne C1-Fractions obtenues

Le calcul dans le Tableau 2-7 montre qu'il y a un entrainement minimum de 3 kg.h⁻¹ d'AA en tête de colonne. Il faut remarquer aussi que c'est le cas d'une distillation batch infiniment efficace. A ce moment-là, le distillat est la somme de trois azéotropes, soit 5584+6458+184 = 12226 kg.h⁻¹. La teneur en AA est égale à 3/12226=245ppm, plus grand que la spécification

de 100ppm. Donc, même dans une séparation idéale, la spécification de 100 ppm d'AA dans le distillat est impossible à atteindre.

L'azéotrope H₂O-AA a été discuté par Berg dans son brevet d'invention « Dehydration of acrylic acid by extractive distillation » [35]. Selon Berg, la température d'ébullition de l'azéotrope H₂O-AA est à 99,8 °C avec 99 % d'eau.

Dans une distillation classique, la séparation n'est pas parfaite et l'AA dans le distillat dépasse largement la spécification de 100 ppm. Si l'on veut assurer une séparation à 100 ppm d'acide acrylique, l'utilisation d'un reflux externe riche en AE pour entrainer l'eau dans l'azéotrope AE-H₂O est conseillée. Cette méthode propose deux avantages :

- a. Séparation efficace de l'eau sans entrainer l'acide.
- b. La ligne de séparation nouvelle (ligne pointillée dans le Tableau 2-8) sera au-dessous de l'azéotrope d'AE-H₂O, à 81,2 °C au lieu de 100 °C. Donc, la température en tête de colonne sera plus faible ce qui est avantageux car ceci limite la polymérisation.

2.4.2.2 Schéma de la section de séparation d'AA

A partir de l'analyse d'une séparation idéale ci-dessus, le schéma de la section de séparation d'AA est proposé dans la Figure 2-13. La vapeur en tête de colonne de séparation d'AA est condensée et décantée. On observe l'apparition de deux phases liquides. La phase riche en AE est utilisée partiellement comme reflux externe dans l'objectif décrit ci-dessus. La phase riche en H₂O est dirigée vers la colonne de régénération d'EtOH.

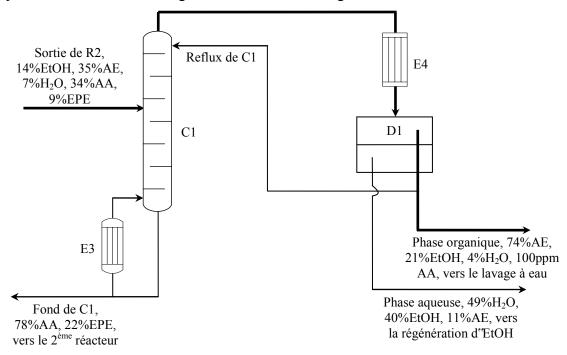


Figure 2-13 : Schéma de simulation - Zone de séparation de l'AA

2.4.2.3 Provenance, caractéristiques et lieu d'introduction des flux

- La sortie de R2 contient les produits d'estérification (AE, H₂O), les réactifs (AA, EtOH) et les impuretés (EPE, AcE).

- Le soutirage en pied de C1 contient essentiellement l'AA et l'EPE qui est recyclé ensuite vers le deuxième réacteur.
- La phase organique riche en AE (74 % massique) en provenance du décanteur D1, contient environ 21 % massique d'EtOH. Le reflux de C1 est en provenance de la phase organique du décanteur D1.
- La phase aqueuse riche en H₂O (49 % massique) en provenance du décanteur D1, contient environ 40 % massique d'EtOH.

2.4.2.4 Description des équipements de la section de séparation d'AA

- C1 est une colonne de distillation comportant 15 plateaux théoriques, alimentée au plateau 8. Les simulations permettent de prendre en compte des équilibres liquide-liquide-vapeur. La colonne fonctionne sous vide modéré avec des pressions en tête et en fond de 0,3 bar absolu et 0,4 bar absolu respectivement. Le modèle thermodynamique appliqué est NRTL-HOC car il y a une forte interaction entre les molécules acides dans la phase vapeur. Les deux variables ajustés sont le débit de soutirage au bouilleur et le débit de reflux.
- E4 est un échangeur qui sert à condenser totalement la vapeur sortie en tête de C1. E3 est un rebouilleur qui sert à évaporer partiellement le liquide en fond de C1. Leurs pertes de charge est de 0,2 bar par chacun.
- D1 est un décanteur sert à séparer le condensat en deux phases : une phase organique et une phase aqueuse. La pression dans ce décanteur est de 0,1 bar absolu (sous vide).

2.4.3 Lavage à l'eau et régénération de l'éthanol

Dans cette section sont décrites deux colonnes, la colonne de lavage de la phase organique qui est une colonne d'extraction liquide-liquide et la colonne de récupération d'EtOH qui est une colonne de distillation conventionnelle.

2.4.3.1 Aspects théoriques concernant la colonne de lavage

La colonne de lavage se situe après la colonne de séparation d'AA. L'alimentation en pied de cette colonne est la phase organique provenant de C1 dont la composition est présentée dans le Tableau 2-9.

Constituants	Fraction massique
EtOH	0,2118
AE	0,7440
H ₂ O	0,0380

Tableau 2-9 : Composition typique de l'alimentation de la colonne de lavage

L'objectif de la colonne de lavage est d'extraire l'EtOH de la phase organique pour obtenir une phase qui contient essentiellement de l'AE. Ceci est réalisé par un lavage avec un flux d'eau à contre-courant. L'EtOH contenu dans la phase organique est transféré vers la phase aqueuse. En sortant de la colonne, la teneur en EtOH de la phase organique est ainsi réduite.

Le principe est basé sur l'équilibre liquide-liquide du mélange ternaire AE-EtOH-H₂O qui est discuté ci-dessous. La colonne de lavage permet de réaliser plusieurs équilibres L-L sur des plateaux adjacents. Un équilibre L-L typique est présenté sur la Figure 2-14. Deux entrées : la phase organique (Lo21) et la phase aqueuse (La0) se mélangent et la composition moyenne de ces deux entrées est le point M. Comme ce point est à l'intérieur de la zone diphasique, le mélange correspondant se sépare spontanément en deux phases liquides : une organique (Lo) riche en AE et une aqueuse (La). La composition de ces deux phases est déterminée en traçant une droite de conjugaison passant par le point M.

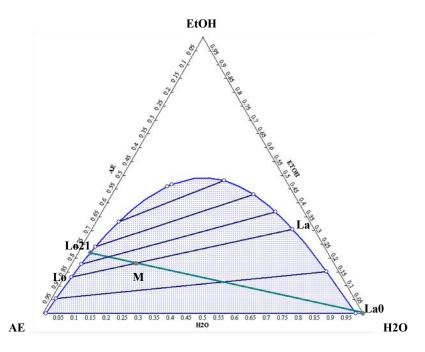


Figure 2-14 : Composition des alimentations et des phases en équilibre dans une séparation par décantation à 15°C

La composition du mélange M dépend de la quantité d'eau utilisée dans le lavage. Plus le débit de phase aqueuse est important, plus ce point se déplace vers la droite. Dans ce cas, la séparation en deux phases va créer une phase organique plus riche en AE et une phase aqueuse plus riche en H₂O. Néanmoins, la quantité d'AE entrainée dans la phase aqueuse augmente car le débit de la phase aqueuse augmente. L'AE entrainé est séparé dans la colonne de récupération d'éthanol et recyclé au réacteur dans l'azéotrope avec l'éthanol. Or, le recyclage d'AE, un produit, au réacteur n'est pas souhaité. En plus, la circulation de l'AE dans le système augmente le risque de polymérisation. En conséquence, le débit d'eau de lavage est un paramètre à optimiser entre une minimisation de la teneur d'EtOH dans la phase organique en tête et une minimisation de la quantité d'AE dans la phase aqueuse en pied.

A côté du débit d'œu de lavage, la température des alimentations est aussi un paramètre qui influence la qualité de la séparation. Plus la température est élevée, plus la zone liquide-liquide est réduite et les lignes d'interconnexion deviennent moins pentues. Ceci est illustré sur la Figure 2-15, la zone de deux phases liquides à 15 °C est plus large que celle à 75 °C. En plus, les droites de conjugaison à 15 °C sont plus pentues. La température des alimentations est un paramètre important, de faibles températures améliorant la qualité de la séparation.

Pour résumer, dans une colonne de lavage avec un nombre de plateaux fixé, la qualité de la séparation dépend de la température des alimentations et du débit d'eau de lavage. La température des alimentations est fixée dans la simulation du procédé à des valeurs typiquement rencontrés. Le seul paramètre ajusté est le débit d'eau de lavage. Dans notre simulation, ce paramètre est réglé pour satisfaire la teneur en EtOH dans la sortie de la phase organique. Cette valeur est fixée à 1% massique.

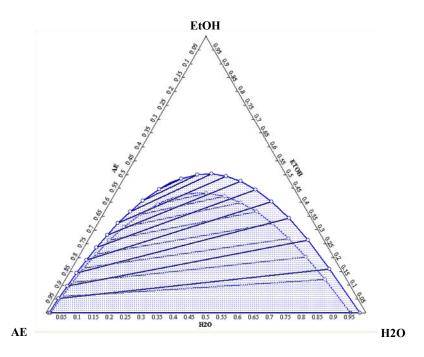


Figure 2-15 : Courbe d'équilibre liquide-liquide et les lignes d'interconnexion dans le plan ternaire d'AE-EtOH-H2O à 15 °C (extérieur) et 75 °C (intérieur)

2.4.3.2 Aspects théoriques ou séparation idéale dans la colonne de récupération d'éthanol

La colonne de récupération de l'EtOH se situe après la colonne de lavage. L'alimentation de cette colonne, présentée dans le Tableau 2-10, contient essentiellement trois composés : EtOH, AE, H₂O.

Constituants	Débit (kg.h ⁻¹)
EtOH	1721
AE	343
H ₂ O	4922
Total	6986

Tableau 2-10 : Composition typique de l'alimentation de la colonne de récupération de l'EtOH

La courbe de résidu de cette distillation est illustrée à la Figure 2-16. L'alimentation est décrite par le point A. La distillation permet d'obtenir de l'eau pure au pied de colonne. Néanmoins, en tête de la colonne, le mélange obtenu est un ternaire EtOH-AE-H2O.

L'objectif de cette colonne est de récupérer l'EtOH en tête de colonne pour le recycler vers les réacteurs. En fond de colonne on récupère l'eau qui est partiellement recyclée à la colonne de lavage et partiellement soutirée et orientée vers la station d'épuration du site.

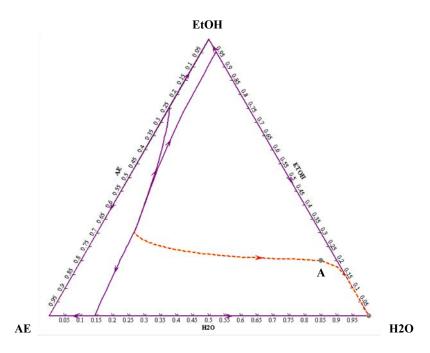


Figure 2-16 : Courbe de résidu de la colonne de distillation C2

Le Tableau 2-11 présente la classification des azéotropes susceptibles d'être observés dans la colonne de récupération d'EtOH. On constate que le distillat contient toujours une partie considérable d'H₂O et d'AE, du fait de la présence des azéotropes AE-EtOH-H₂O, EtOH-AE et EtOH-H₂O.

N°]	Température		
	H ₂ O	EtOH	AE	(°C)
1	0,1153	0,3085	0,5762	75,6
2		0,7604	0,2396	77,9
3	0,0438	0,9562		78,2
4		1		78,3
5	0,1454		0,8546	81,2
6			1	99,4
7	1			100,0

Tableau 2-11 : Classification des azéotropes et corps purs à la colonne de récupération d'alcool en ordre de température d'ébullition – Estimation par Aspen Plus

L'objectif de la séparation est de maximiser la récupération de l'EtOH en tête en minimisant l'entrainement d'AE et H₂O afin de ne pas les recycler au réacteur. La distillation batch avec taux de reflux infini permet de déterminer la somme de distillat minimum pour satisfaire cet objectif.

Dans une distillation batch avec taux de reflux infini, les corps purs ou azéotropes vont sortir selon l'ordre de température d'ébullition. Premièrement, c'est l'azéotrope d'AE-EtOH-

H₂O à 75,6 °C. Une fois l'AE est épuisé, le deuxième azéotrope qui sort est celui d'EtOH-H₂O à 78,2 °C et enfin l'eau pure. Le résultat est récapitulé dans le Tableau 2-12. Ce calcul permet de diviser le mélange d'alimentation en trois « pseudo-constituants » listés dans le Tableau 2-13. Ce sont les azéotropes AE-EtOH-H₂O, EtOH-H₂O et H₂O pure. La ligne de séparation (en gras) se situe entre l'azéotrope d'EtOH-H₂O et l'H₂O pure. Le distillat doit comprendre les azéotropes d'AE-EtOH-H₂O, EtOH-H₂O alors que le résidu comporte uniquement l'eau.

Etape de fractionnement	Température	Débit _l	Débit total		
•	(°C)	AE	EtOH	H_2O	(kg.h ⁻¹)
Mélange initial		343	1721	4922	6986
1 ^{er} azéotrope sorti	75,6	343	184	69	596
Mélange restant après 1 ^{er} azéotrope		0	1537	4853	6390
2 ^{ème} azéotrope sorti	78,2		1537	70	1607
Mélange restant après 2 ^{ème} azéotrope			0	4783	4783

Tableau 2-12 : Distillation batch infiniment efficace avec l'alimentation à la colonne C3 - Bilan matière des étapes de fractionnement

Fraction	Température (°C)	Débit (kg.h ⁻¹)	
Azéotrope d"AE-EtOH-H ₂ O	75,6	596	
Azéotrope d'EtOH-H ₂ O	78,2	1607	
H ₂ O pur	100,0	4783	
Total		6986	

Tableau 2-13 : Distillation batch infiniment efficace avec l'alimentation à la colonne C3-Fractions obtenues

Afin de maximiser la récupération de l'EtOH, il faut un distillat équivalent à la somme des azéotropes AE-EtOH-H₂O et EtOH-H₂O (596+1607 = 2203 kg.h⁻¹). Cette valeur donne une idée d'un minimum de distillat soutiré afin d'éliminer totalement l'EtOH sans entrainement d'eau en excès. Dans ce cas, la concentration maximum d'EtOH est (184+1537)/2203 = 78 % massique. En réalité, la séparation n'est pas parfaite, donc il y a un entrainement supplémentaire d'eau dans le distillat. Le débit de soutirage doit être plus grand que 2203 kg.h⁻¹ et la concentration d'EtOH au distillat est plus basse que 78 % massique.

2.4.3.3 Schéma de la section de séparation d'éthanol

Le schéma de la section de récupération d'EtOH est présenté dans la Figure 2-17. La phase organique de la C1 est refroidie par E5, puis alimentée en pied de la colonne d'extraction liquide-liquide C2. Ce flux s'écoule en contre-courant d'une phase aqueuse qui est introduite en tête de C2. La plupart de l'EtOH et une faible quantité d'AE de la phase organique sont transférés vers la phase aqueuse. La sortie en tête de C2 contient peu d'EtOH et de H₂O. Elle est dirigée vers d'autres étapes de purification pour obtenir AE pur. Au fond de la colonne C2, la phase aqueuse contenant H₂O, EtOH et une faible quantité d'AE est retirée. Cette phase alimente la colonne de récupération d'éthanol, C3 après avoir été préchauffée par l'échangeur E6.

En tête de la colonne C3, on obtient un flux riche en EtOH qui est recyclé au réacteur R1. En pied de cette colonne, on obtient un flux d'eau. Une partie de ce flux d'eau est refroidie (E9) puis recyclée à la colonne C2. L'autre partie est purgée.

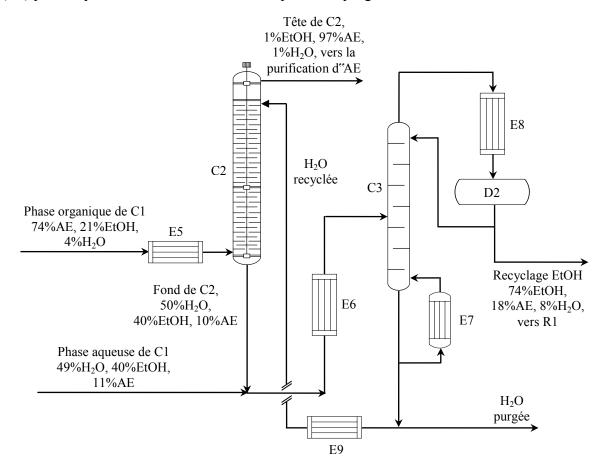


Figure 2-17 : Schéma de simulation : Zone de lavage à eau et régénération de l'EtOH

2.4.3.4 Provenance, caractéristiques et lieu d'introduction des flux

- La phase organique de C1 riche en AE (74 % massique) est en provenance du décanteur D1, et contient environ 21 % massique d'EtOH.
- La phase aqueuse de C1 riche en H₂O (49 % massique) est en provenance du décanteur D1, et contient environ 40 % massique d'EtOH.
- Le flux en tête de C2 contient essentiellement de l'AE (> 97 % massique).
- Le flux en pied de C2 est constitué d'une phase aqueuse contenant environ 50 % d'H2O, 40 % d'EtOH et 10 % d'AE.
- Le flux de recyclage d'EtOH contient 74 % d'EtOH, 18 % d'AE et 8 % d'H₂O. Il est recyclé vers le 1^{er} réacteur.
- Le flux d''H₂O recyclée essentiellement constitué d''eau, est en provenance de la colonne C3. Le flux d''H₂O purgée correspond à l''eau produite par la réaction d''estérification.

2.4.3.5 Description des équipements présentés de la section de récupération d'EtOH

- C2 est une colonne d"extraction liquide-liquide comportant 20 plateaux théoriques. Cette colonne est adiabatique, la pression en tête est de 1,6 bar alors que la pression en pied est de 3,6 bar. La phase organique est introduite en pied de colonne, alors que la phase aqueuse est introduite en tête. La température des alimentations est fixée à 15 °C. La teneur d'EtOH dans le produit de tête est choisie comme spécification de séparation (<1 % massique). Le variable d'ajustement est le débit d'alimentation de la phase aqueuse.</p>
- E5 et E9 sont des échangeurs qui permettent de refroidir l'entrée en pied et en tête de la colonne C2 à 15 °C; leur perte de charge est de 0,2 bar chacun.
- C3 est une colonne à distiller dont l'objectif est la récupération de l'EtOH. La colonne a 25 plateaux théoriques et un taux de reflux de 2. Elle est alimentée au plateau 12. La pression en tête est de 1,3 bar, la perte de charge au condenseur de 0,2 bar et la perte de charge dans la colonne de 0,2 bar. La spécification de cette colonne est la concentration d'EtOH en pied (0,1 %massique). La variable ajustée est le débit de distillat.
- E6 est un échangeur sert à réchauffer l'alimentation de C3 jusqu''à 78 °C; sa perte de charge est de 0,2 bar. E7 et E8 sont, respectivement, le rebouilleur et le condenseur de la colonne C3.

2.4.4 Eléments de comparaison entre le procédé simulé et le procédé de Carling

La plus grande différence entre le procédé simulé et celui à Carling concerne la séparation d'AA. Dans le procédé simulé, l'acide est séparé dans la colonne C1, fonctionnant sous vide modéré (0,3 bar) et équipée d'un décanteur du condensat (Figure 2-18). Dans le procédé de Carling, l'AA est séparé dans deux colonnes de distillation fonctionnant sous pression atmosphérique et dépourvues de décanteur (Figure 2-19).

L'intérêt de l'ajout du décanteur à la colonne C1 est de recycler uniquement la phase organique à la colonne C1 ce qui permet de séparer efficacement l'AA et évite son entrainement dans le distillat. Le deuxième intérêt de la décantation est lié au fait qu'elle permet de traiter différemment les phases aqueuses et organiques. La phase organique est envoyée vers la colonne d'extraction liquide-liquide, C2, alors que la phase aqueuse rejoint directement la colonne de régénération de l'éthanol, C3. Dans le procédé actuellement mis en œuvre sur Carling, l'ensemble des distillats de la colonne C303 rejoint la colonne d'extraction liquide-liquide, augmentant inutilement ses trafics. Cette observation est importante car la colonne C2 constitue la contrainte majeure dans le dégoulottage de l'installation (voir la section 3.2).

Par ailleurs, un fonctionnement sous vide modéré (0,3 bar) de la colonne C1 devrait permettre d'abaisser la température au bouilleur de C1, évitant dès lors des problèmes de polymérisation en pied de colonne. De plus, la faible pression abaisserait la température de condensation en tête de C1 et améliorerait ainsi les puretés de phases issues du décanteur.

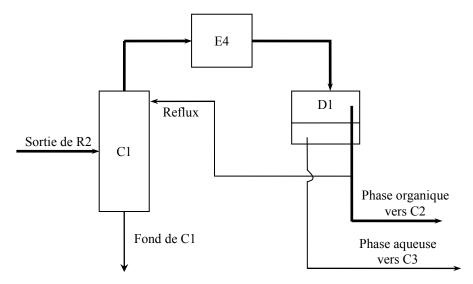


Figure 2-18 : Section de séparation d'acide – Procédé simulé

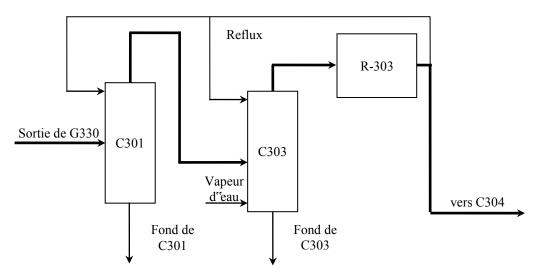


Figure 2-19 : Section de séparation d'acide - Usine à Carling

2.5 L'IMPACT DE PERVAPORATION: REDUCTION DE LA CONSOMMATION D'ENERGIE

Le procédé que nous avons conçu dispose d'un train de séparation simplifié, notamment grâce à l'installation d'un bac de décantation qui permet de séparer le ternaire AE-EtOH-H₂O en remplacement d'une colonne de strippage. Pour aller plus loin dans la démarche d'optimisation, les modules de pervaporation (PV) ou de perméation de vapeur (VP) sont ajoutés dans le procédé.

La technique de pervaporation ou la perméation de vapeur et leurs aspects sont présentés dans le Chapitre 3. Dans le contexte du procédé actuel, le module de PV ou de VP (Figure 2-20) permet de retirer la plupart de l'eau du flux d'alimentation à travers une membrane sélective. La sortie du module, appauvrie en eau, est appelée rétentat. Le flux de perméation, riche en eau est appelé perméat. Cette séparation est trouvé hautement sélective. Elle peut déshydrater un flux d'alimentation, de 10% à 1% massique en eau, en produisant un flux de perméat contenant plus de 99% massique en eau. Dans tous les scénarios envisagés par la suite, les modules de PV ou VP sont supposés conduire à un passage de 95 % d'H₂O de l'eau de l'alimentation et d'1 % de l'EtOH de l'alimentation du côté perméat. Les autres composés ne passent pas à travers la membrane. Cette hypothèse est confirmée ultérieurement par les expériences dans le Chapitre 4.

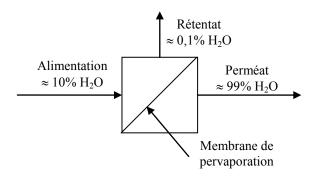


Figure 2-20 : Schéma simplifié d'un module de pervaporation ou perméation de vapeur

Trois scénarios de modification sont étudiés :

- a. Ajout d'un module de PV pour déshydrater le distillat de C3 (flux d'EtOH recyclé), Section 2.5.1.1, Figure 2-21.
- b. Ajout d'un module de VP pour déshydrater la vapeur de C3 (flux d'EtOH recyclé), Section 2.5.1.2, Figure 2-22.
- c. Ajout d'un module de PV pour déshydrater la sortie de R1 (élimination de l'H₂O à la réaction), Section 2.5.1.3, Figure 2-23.

Chaque scénario ci-dessus est simulé dans deux cas : l'approche de l'équilibre du deuxième réacteur de 0,8 (ApEq_{R2}=0,8) et 0,5 (ApEq_{R2}=0,5). Pour le cas ApEq_{R2}=0,5, les PFDs sont présentés dans l'Annexe A7. La quantification des économies d'énergie réalisables par ces scénarios est présentée dans les sections 2.5.4 et 2.5.5. Pour ces simulations, la consommation d'énergie des modules de PV et VP a été prise en compte (évaporation et condensation) et la production d'AE a été maintenue constante.

2.5.1 Déshydration du recyclage d'éthanol par la pervaporation

La Figure 2-21 présente le schéma dans le scénario d'ajout d'un module de PV pour déshydrater le distillat de C3. A partir de la simulation de base, un module de PV est ajouté sur le recyclage d'EtOH afin d'éliminer l'eau.

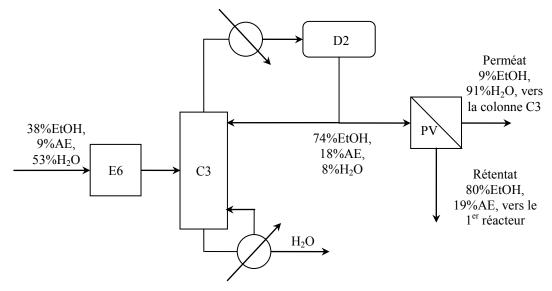


Figure 2-21 : Schéma de la colonne de régénération d'EtOH intégrant un module de pervaporation

2.5.2 Déshydration du recyclage d'éthanol par la perméation de vapeur

La Figure 2-22 présente le schéma dans le scénario d'ajout d'un module de VP en tête de la colonne C3. L'objectif est de gagner en énergie puisqu'il n'est plus nécessaire de condenser le flux en tête de colonne C3.

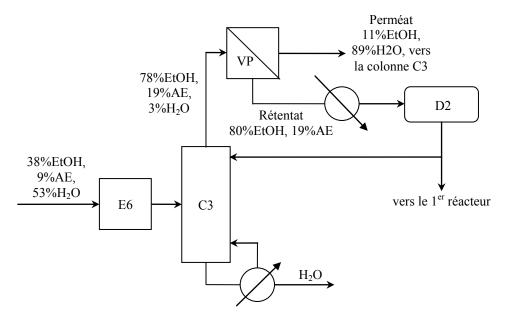


Figure 2-22 : Schéma de la colonne de régénération d'EtOH avec un module de perméation de vapeur

2.5.3 Déshydration entre les deux réacteurs

Dans une 3^{ème} approche, nous avons inséré un module de PV afin d'éliminer l'œu à la sortie du 1^{er} réacteur (Figure 2-23). Ce scénario est plus difficile à réaliser car il nécessite l'utilisation d'une membrane acido-résistante. Néanmoins, c'est le scénario qui réduit le plus la consommation d'énergie du procédé car il augmente fortement la conversion du 2^{ème} réacteur.

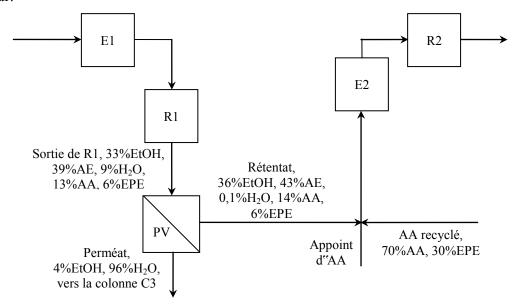


Figure 2-23 : Schéma de la zone de réaction intégré un module de pervaporation

2.5.4 Comparaison des scénarios avec l'approche de l'équilibre du R2 de 0,8

Dans un premier temps, les scénarios ont été simulés sur la base du procédé ayant le 2^{ème} réacteur avec une forte conversion (ApEq_{R2}=0,8). En effet, on peut penser, qu'une section réactionnelle bien conçu permettrait d'atteindre cette approche. Ce calcul permet d'estimer les gains potentiels d'une pervaporation, lors de la conception d'une nouvelle installation.

La consommation d'énergie (pour le réchauffement et le refroidissement) caractérisant les différents scénarios est présentée dans la Figure 2-24. Les débits volumiques de certains flux aux positions de pompage ont été comparés sur la Figure 2-25. Lorsque les pressions sont fixées pour tous les scénarios, le débit volumique est directement proportionnel à la puissance de pompage.

Le Tableau 2-14 présente la comparaison d'énergie pour le réchauffement, le refroidissement et le pompage (via la somme des débits soumis à pompage) en valeur absolue (kcal.h⁻¹ ou m³.h⁻¹) ainsi qu'en valeur relatif (%) par rapport au cas sans modification. La PV à la sortie du 1^{er} réacteur donne le plus grand effet sur l'économie d'énergie de procédé. Dans ce cas, les chaleurs de réchauffement, refroidissement et la puissance de pompage sont de 84%, 82% et 83%, respectivement comparé au cas sans modification. Toutefois, le flux d'eau retiré du côté de perméat est plus grand dans ce scénario, de 1300 kg.h⁻¹, ce qui nécessite une plus grande surface de membrane. D'ailleurs, la membrane utilisée doit être acido-résistante du fait que le milieu de travail est riche en AA.

Entre les deux autres scénarios, la VP à la colonne C3 est plus avantageuse que la PV. Il faut condenser la vapeur en tête de C3, puis évaporer le perméat à travers la membrane dans le cas de la PV. En revanche, la VP évite ces deux consommations en traitant directement la vapeur en tête de C3.

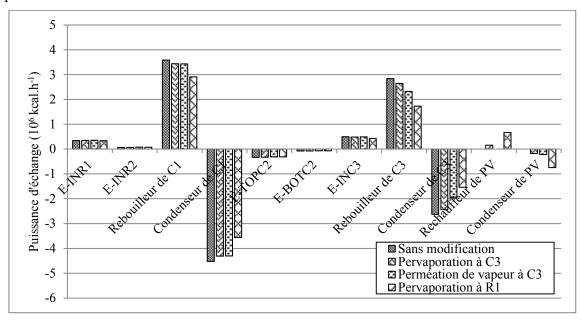


Figure 2-24 : Réchauffement et refroidissement dans différents cas de simulation avec $ApEq_{R2} = 0.8$

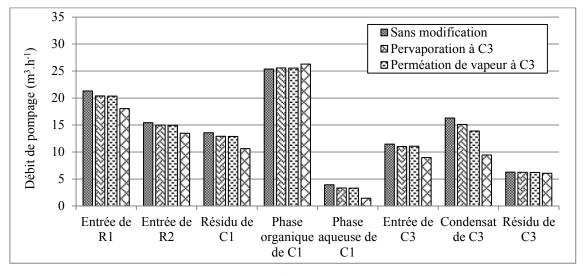


Figure 2-25 : Débit des flux dans différents cas de simulation avec $ApEq_{R2} = 0.8$

Scénario	réchau	rgie de ıffement, kcal.h ⁻¹	refroidi	gie de ssement, cal.h ⁻¹	Somme o		Débit de perméat, kg.h ⁻¹
Sans modification	7,33	100%	-7,56	100%	113,5	100%	0
Pervaporation à C3	7,14	97%	-7,34	97%	109,5	96%	321
Perméation de vapeur à C3	6,68	91%	-6,87	91%	108,2	95%	393
Pervaporation à R1	6,14	84%	-6,23	82%	94,3	83%	1303

Tableau 2-14 : Comparaison de la consommation d'énergie et du débit de perméat dans différents cas de simulation avec $ApEq_{R2} = 0.8$

2.5.5 Comparaison des scénarios avec l'approche de l'équilibre du R2 de 0,5

Dans une autre comparaison, les scénarios ont été simulés sur la base du procédé ayant le $2^{\text{ème}}$ réacteur de faible conversion (approche de l'équilibre, $ApEq_{R2} = 0,5$). Ceci représente le cas d'un ancien réacteur comme celui du procédé à Carling. La conversion du 1^{er} réacteur reste inchangée. Les trois cas de déshydratation sont simulés à nouveau, puis comparés au cas sans modification dans la Figure 2-26, Figure 2-27 et le Tableau 2-15.

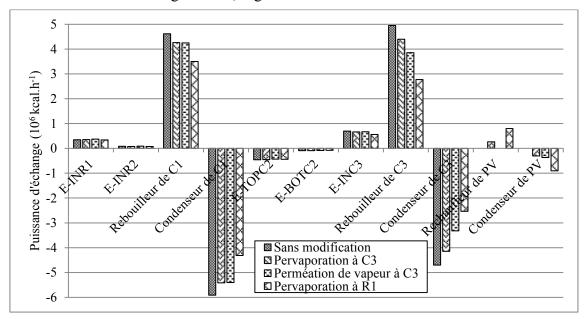


Figure 2-26 : Réchauffement et refroidissement dans différents cas de simulation avec $ApEq_{R2} = 0.5$

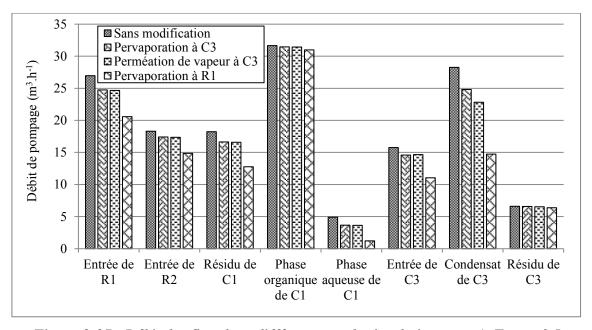


Figure 2-27 : Débit des flux dans différents cas de simulation avec $ApEq_{R2} = 0.5$

Cette comparaison confirme que la PV entre les réacteurs engendre le plus grand effet sur l'économie d'énergie de procédé (75 % de chaleur de réchauffement, 73 % de chaleur de

refroidissement et 75 % de puissance de pompage). Ce scénario demande toujours une membrane acido-résistante ainsi qu'une grande surface de membrane.

Si l'on compare les résultats dans les Tableau 2-14 et Tableau 2-15, on trouve que le gain en énergie des scénarios en ajoutant le module membranaire augmente lorsque la performance du 2^{ème} réacteur diminue.

Scénario		gie de fement, cal.h ⁻¹	motmoidiccomont			de débit ıt, m³.h ⁻¹	Débit de perméat, kg.h ⁻¹
Sans modification	10,32	100%	-10,75	100%	150,9	100%	0
Pervaporation à C3	9,67	94%	-10,01	93%	139,9	93%	523
Perméation de vapeur à C3	8,93	87%	-9,25	86%	137,7	91%	636
Pervaporation à R1	7,71	75%	-7,89	73%	112,6	75%	1525

Tableau 2-15 : Comparaison de la consommation d'énergie et du débit de perméat dans différents cas de simulation avec $ApEq_{R2} = 0.5$

2.6 L'IMPACT DE PERVAPORATION : ETUDE DE DEGOULOTTAGE

Dans une unité existante, l'ensemble des appareillages (réacteurs, pompes, colonnes, bouilleurs, condenseurs) a été conçu pour des charges matérielles ou thermiques données. L'introduction d'un module de séparation membranaire permet de rendre plus efficace la conversion des réactifs et décharge de ce fait les équipements, qui ne fonctionnent alors plus à leurs capacités optimales. Dès lors, au lieu de sous-utiliser les appareillages existants, il paraît souvent plus pertinent d'augmenter la production de l'installation. L'étude des capacités d'une installation visant à augmenter sa production est appelée dégoulottage.

Cette section présente l'étude de dégoulottage de l'unité de fabrication d'AE présentée à la section 2.4 avec le cas de l'approche de l'équilibre du $2^{\text{ème}}$ réacteur de 0,5 (ApEq_{R2} = 0,5). En partant d'une unité dimensionnée pour un fonctionnement sans module de séparation membranaire (cas de base), nous avons estimé les débits circulant dans l'unité modifiée (ajout d'un module de séparation membranaire) en fonction du débit de production d'AE. Ce travail a été réalisé pour deux cas

- a. Ajout d'un module de perméation de vapeur pour déshydrater la vapeur de C3(Cas A).
- b. Ajout d'un module de pervaporation pour déshydrater la sortie de R1(Cas B).

Les changements de trafic liquide-vapeur à l'intérieur des réacteurs et des colonnes de séparation, ainsi que les changements de puissance des échangeurs, et de débit de pompage ont été tracés en fonction de l'augmentation de la production par rapport au cas de base.

Deux schémas de procédé sont présentés en Annexe A7. Ils correspondent à une augmentation de 9% de la production dans le cas A (Figure A7.3) et une augmentation de 21% de la production dans le cas B (Figure A7.4).

2.6.1 Réacteurs

En l'absence d'un module de séparation membranaire, les débits circulant dans les réacteurs sont proportionnels aux débits d'alimentation. Cette relation est représentée par la première bissectrice de la Figure 2-28. Toutefois, en présence de modules membranaire

permettant la déshydratation des différents endroits, les débits circulant dans les réacteurs sont diminués par rapport à la première bissectrice (92% et 75% dans le cas A et B, respectivement).

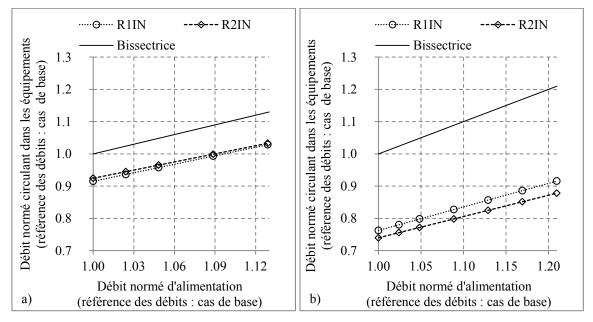


Figure 2-28 : Trafic au sein des réacteurs en fonction du débit de production ; a : perméation de vapeur à C3 ; b : pervaporation à R1

Lorsqu''on augmente le débit de production, les débits circulant dans les réacteurs augmentent jusqu''à croiser la ligne y=1 pour laquelle le débit de circulation correspond au débit de circulation du cas de base (sans modification). Cette intersection représente la limite de dégoulottage. Dans le cas A (Figure 2-28a), on peut augmenter la production jusqu''à 9% alors que l'augmentation possible de production atteint plus de 20% dans le cas B (Figure 2-28b).

2.6.2 **Colonne C1**

Grâce à la déshydratation, le débit d'alimentation de cette colonne est réduit et l'alimentation est plus riche en AE. L'évolution du trafic est différente dans les deux sections de la colonne, représentées schématiquement sur la Figure 2-29. La section d'enrichissement (en tête) comprend les plateaux de 1 à 7. La section d'appauvrissement (en pied) comprend les plateaux de 8 à 14. Les plateaux 7 et 8 sont choisis pour représenter la section d'enrichissement et d'appauvrissement, respectivement car le changement des trafics est le plus important à ces plateaux. Les débits normés circulant sont présentés sur la Figure 2-30 en fonction du débit de production normé.

Le trafic de vapeur est réduit dans les deux sections. Quant au trafic de liquide, la section de pied est moins chargée alors que la section de tête est d'avantage chargée. Cette augmentation de trafic liquide dans la section d'enrichissement est liée à l'augmentation de la masse molaire moyenne des flux circulant dans la colonne. L'alimentation de la colonne C1 comportant moins d'H2O, d'EtOH et plus d'AE dans les cas avec modification ce qui est montré dans le Tableau 2-16.

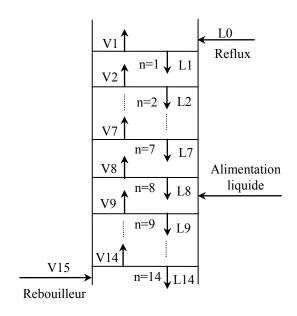


Figure 2-29 : Schéma de trafic liquide-vapeur de C1

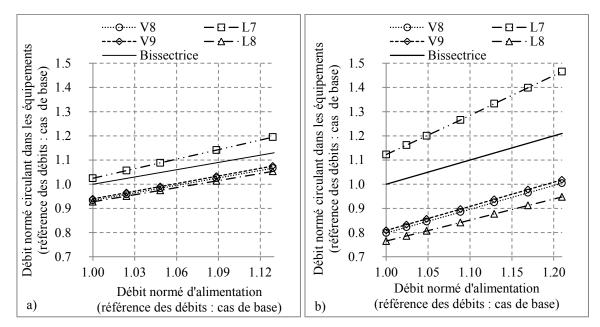


Figure 2-30 : Trafic au sein de la C1 en fonction du débit de production ; a : perméation de vapeur à C3 ; b : pervaporation à R1

Constituant	Fraction molaire					
	Sans modification	Cas A	Cas B			
EtOH	0,19	0,19	0,16			
AE	0,22	0,24	0,33			
H ₂ O	0,25	0,23	0,15			
AA	0,30	0,30	0,29			
EPE	0,04	0,04	0,06			

Tableau 2-16 : Composition de l'alimentation à la colonne C1 dans différent cas

Dans le cas B, la température en tête de C1 est de 53 °C par rapport à 48 °C dans le cas de base, alors que la température en pied de colonne est 116,7 et 118,5, respectivement. Cette augmentation de température dans l'ensemble de la colonne conduit à un entrainement de l'AA dans la section d'enrichissement. Dès lors, le taux de reflux est augmenté pour maintenir la même qualité de séparation de l'AA. Ceci explique l'augmentation du trafic dans la section d'enrichissement de la colonne C1.

Si l'on considère que c'est le débit de la phase vapeur qui conduit à la limitation de fonctionnement des colonnes (évitement des phénomènes d'engorgement), On peut conclure que dans le cas A (Figure 2-30a), on peut augmenter la production jusqu''à 6% alors que l'augmentation possible de production atteint environ 20% dans le cas B (Figure 2-30b).

2.6.3 **Colonne C2**

La colonne C2 est représentée schématiquement sur la Figure 2-31. Il s'agit d'une colonne d'extraction liquide-liquide n'ayant ni condenseur ni rebouilleur. Les débits de la phase organique sont notés Lo, alors que les débits de la phase aqueuse sont notés La. L'évolution des débits normés avec le débit normé de production est représentée sur la Figure 2-32. Les débits normés des phases organiques et aqueuses diminuent de façon monotone entre la tête et le pied de la colonne. Cet effet est particulièrement visible pour le cas B. Il est lié au fait que l'alimentation en phase organique de la colonne contient moins d'EtOH, ce qui diminue les débits d'alimentation.

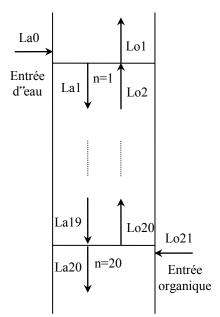


Figure 2-31 : Schéma de trafic Liquide-Liquide de C2

On trouve en tête de colonne le produit final de l'unité (Lo1), dont le débit est proportionnel au débit de production. La courbe représentant l'évolution de ce débit est alors confondue avec la première bissectrice (voir Figure 2-32). Une augmentation du débit de production induit dans tous les cas de figure une augmentation du trafic en tête de colonne C2, et cette augmentation de trafic limite clairement le dégoulottage de la colonne, mais aussi de l'unité.

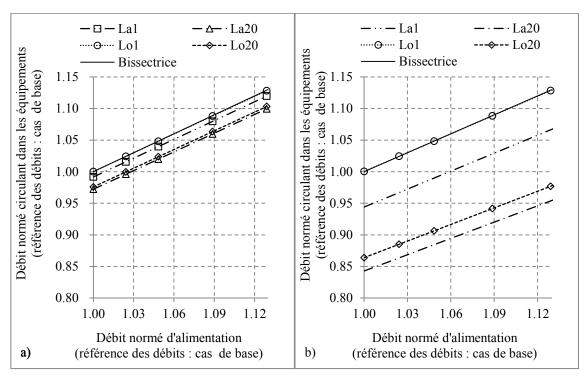


Figure 2-32 : Trafic au sein de C2 en fonction du débit de production ; (a) perméation de vapeur après C3 ; (b) pervaporation après R1

2.6.4 **Colonne C3**

La déshydratation réduit efficacement tous les trafics dans la colonne C3. Toutefois, l'effet de réduction n'est pas le même dans les deux sections de colonne, représentées schématiquement sur la Figure 2-33.

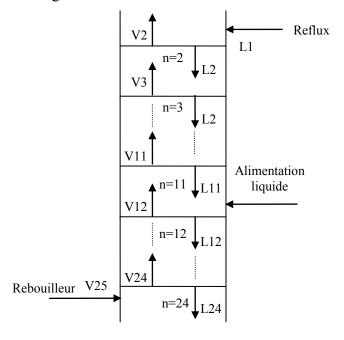


Figure 2-33 : Schéma de trafic Liquide-Vapeur de C3

La Figure 2-34 présenté l'évolution des débits normés dans la colonne C3 en fonction de la production normée. Les sections de tête (juste en dessous du condenseur) et de pied (juste au-

dessus du bouilleur) ont été choisies pour évaluer le changement de trafic, car elles représentent les variations maximales de débit. L'ensemble des débits circulant normés est inférieur à l'unité, indiquant que cette colonne ne sera pas limitante dans une démarche de dégoulottage.

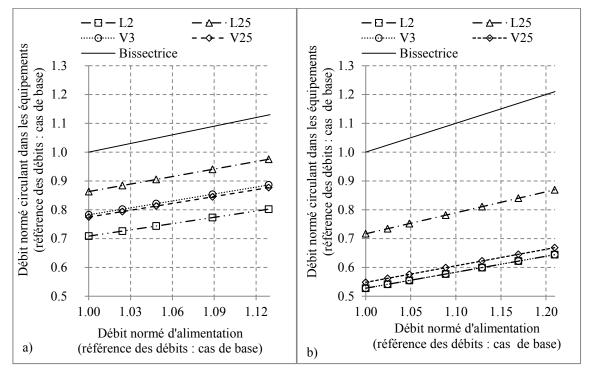


Figure 2-34 : Trafic au sein de la C3 en fonction du débit de production ; (a) perméation de vapeur à C3 ; (b) pervaporation à R1

2.6.5 Consommation d'énergie totale du procédé

La chaleur de réchauffement et de refroidissement ainsi que la puissance de pompage caractérisant les différents scénarios sont présentées dans la Figure 2-35 et Figure 2-36, respectivement. Grâce à la déshydratation, les chaleurs consommées sont réduites. Dans le cas A (perméation de vapeur en tête de C3), si la production est augmentée de 12%, la chaleur consommée reste plus faible que celle consommée dans le cas de base. Dans le cas B (pervaporation entre les réacteurs), pour une augmentation de production supérieure à 20%, la chaleur consommée reste également inférieure au cas de base. Dans les deux cas A et B, les réchauffeurs de R1 et R2 sont les contraintes locales.

Pour le pompage, la puissance totale est également réduite grâce au module de pervaporation. Leur variation en fonction du débit de production est illustrée dans la Figure 2-36. La production peut être augmentée de respectivement 9% (cas A) et 20% (cas B) sans dépasser la puissance de pompage par rapport au cas de base. Dans les deux cas A et B, les contraintes locales sont les débits de la phase organique du décanteur et le débit du flux d'eau au pied de la colonne C3. Les augmentations de ces débits sont inévitables à cause de l'augmentation du débit de production. L'augmentation du débit de la phase organique correspond à l'augmentation de la production d'ester. De même l'augmentation du débit d'eau correspond à l'augmentation de la production d'eau par la réaction.

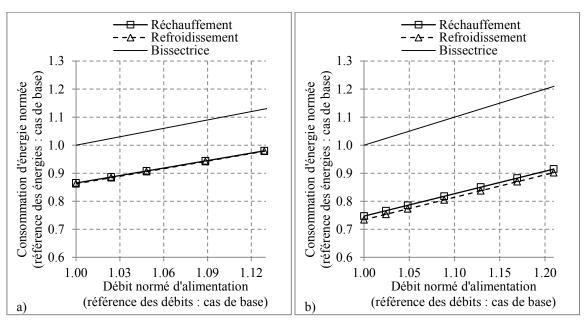


Figure 2-35 : Chaleur d'échange du procédé en fonction du débit de production ; (a) perméation de vapeur à C3 ; (b) pervaporation à R1

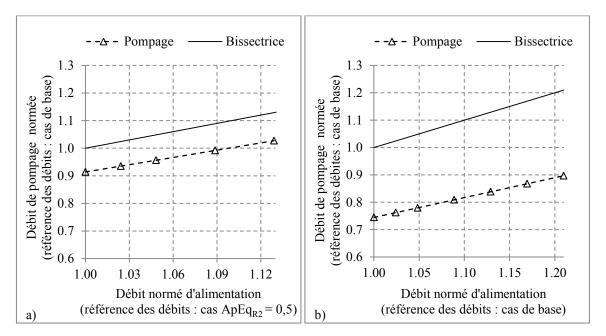


Figure 2-36 : Débit de pompage en fonction du débit de production ; (a) perméation de vapeur à C3 ; (b) pervaporation à R1

2.6.6 Eléments du procédé limitant le dégoulottage

Le trafic dans les réacteurs R1 et R2 et dans les colonnes C1 et C3 est réduit efficacement par la déshydratation, particulièrement dans le cas B, mise à part le débit liquide dans la section d'enrichissement de C1, qui ne devrait pas conduire à une limitation de fonctionnement de cette colonne. Nous pouvons donc conclure, que ces équipements supporteraient une augmentation de la production, d'environ 20 % dans le cas B, qui est clairement le cas le plus favorable.

Toutefois, en tête de la colonne C2, le trafic de phase organique est proportionnel au débit de production et ce quel que soit le cas étudié (A ou B). L'augmentation possible des débits de production dépend ainsi de la faculté de la colonne C2 à supporter cette augmentation des trafics en tête.

Des études analogues ont été faites pour la variation des puissances des échangeurs et des pompes avec l'augmentation de la production. D'un point de vue global, la pervaporation permet de réduire l'énergie consommée tout en augmentant de plus de 20% la production (cas B). Les échangeurs de l'alimentation du R1 et R2 sont les contraintes thermiques alors que le débit de la phase organique du décanteur et le débit d'eau au pied de la colonne C3 sont les contraintes de pompage.

2.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, un procédé d'estérification a été simulé sur Aspen Plus. Le modèle thermodynamique retenu a été validé en se basant sur des données d'équilibre liquide-liquide d'une part et d'équilibre chimique d'autre part. Le schéma de procédé a été divisé en quatre parties : réaction, séparation d'AA, lavage à l'eau et récupération d'EtOH. Dans chaque partie, une analyse théorique permet de mieux cerner les éléments qui influencent le fonctionnement.

L'influence de l'ajout d'un module de pervaporation dans le procédé a été simulé à différents endroits, afin d'étudier les améliorations possibles. Deux configurations semblent intéressantes : l'ajout d'un module de perméation de vapeur pour traiter la vapeur sortie en tête de la colonne C3 d'une part et l'ajout d'un module de pervaporation pour traiter l'effluent liquide du réacteur R1 d'autre part. Pour un même niveau de production, l'ajout du module de pervaporation permet d'économiser respectivement 9 et 21% de la consommation énergétique. En consommant une même quantité d'énergie, l'ajout du module de pervaporation permet d'augmenter de respectivement 9 et 25 % la capacité de production. Toutefois, la simulation a montré les limites de dégoulottage, notamment au niveau du trafic au sein de la colonne de lavage C2.

L'étude de la faisabilité de l'opération de pervaporation dans ce procédé fait l'objet du chapitre 4 de ce mémoire.

Chapitre 3

Procédés de pervaporation : aspects théoriques

3 PROCEDES DE PERVAPORATION : ASPECTS THEORIQUES

3.1 DEFINITIONS ET CLASSIFICATION

3.1.1 Généralités sur la pervaporation

La pervaporation, illustrée à la Figure 3-1, est une technique de séparation par membrane qui permet de fractionner un mélange liquide en le vaporisant partiellement à travers une barrière permsélective. La charge à traiter circule en phase liquide au-dessus de la membrane. Les différents composés diffusent dans la membrane dont la face aval est maintenue sous basse pression par pompage continu, ou est balayée par un courant de gaz vecteur inerte. Les composés ayant traversé la membrane (perméat) sont vaporisés sous l'effet de la faible pression aval, ils forment le perméat. Ce perméat est condensé sur une paroi froide, puis recueilli sous forme liquide [36].

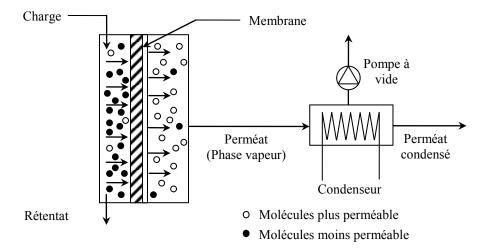


Figure 3-1. Schéma de principe du procédé pervaporation

La pervaporation se distingue des autres techniques de séparation de mélanges liquides par les points suivants :

- La pervaporation est très efficace dans le cas où l'on veut retirer un constituant minoritaire (moins de 10% massique) du mélange d'alimentation. L'énergie consommée dans cette séparation correspond essentiellement à l'énergie nécessaire pour évaporer le perméat. Si le flux de perméat est faible, l'énergie consommée est faible aussi.
- La pervaporation utilise des membranes hautement sélectives ce qui permet d'obtenir des perméats très purs. A titre d'exemple, dans la pervaporation d'un mélange d'éthanol-eau contenant 10% massique d'éau, le perméat peut atteindre une pureté de 99,9 % massique d'éau.

La pervaporation présente un intérêt particulier dans la séparation de mélanges azéotropiques. En effet, le point azéotropique est impossible à franchir par une distillation conventionnelle. Afin de dépasser ce point, il faut utiliser d'autres techniques comme la distillation sous vide, l'absorption liquide, l'entrainement par un tiers corps ou l'adsorption sur tamis moléculaire. Ces méthodes ont des inconvénients comme la consommation

d'énergie élevée ou l'utilisation d'un constituant tiers qui entraine des traitements supplémentaires et des rejets dans l'environnement. Dans ce cas, la pervaporation est intéressante car elle est caractérisée par une consommation d'énergie faible tout en permettant d'atteindre de grandes puretés, minimisant les rejets dans l'environnement.

La pervaporation est ainsi une technique de séparation liquide performante en termes de rapport coût sur efficacité. La performance est particulièrement élevée lorsque le composé à séparer est minoritaire. Il est donc souvent intéressant de combiner la pervaporation avec d'autres techniques de séparation comme la distillation pour profiter des avantages de chaque technique.

Actuellement, trois domaines d'étude de la pervaporation sont :

- La déshydratation des solvants organiques (alcool-eau, acide-eau, mélange d'estérification, etc.)
- L'élimination des composés organiques dilués dans les flux aqueux (désalcoolisation du vin, élimination de bio fuel dans les jus de fermentation, élimination de composés organiques volatiles dans l'éair)
- Séparation organique-organique (Méthyle tert-butyle éther (MTBE)-méthanol, Diméthyle carbonate (DMC)-méthanol)

Parmi eux, seule la déshydratation des solvants organiques (alcool-eau) a trouvé une application industrielle.

3.1.2 Pervaporation et perméation de vapeur

Par différence avec la pervaporation qui traite une alimentation en phase liquide, la perméation de vapeur traite une alimentation en phase vapeur. Dans ce cas, l'alimentation doit être vaporisée et surchauffée. L'opération s'effectue ainsi à température plus élevée que la pervaporation et de ce fait, nécessite des membranes ainsi que des alimentations thermiquement plus stables (non polymérisable, dégradable, etc.).

La perméation de vapeur offre toutefois des avantages :

- Dans les procédés présentant des particules solides dans l'alimentation liquide, la vaporisation permet d'éliminer les particules et de protéger ainsi la membrane.
- Dans le couplage d'estérification-pervaporation, la vaporisation partielle de l'alimentation permet d'obtenir une phase vapeur pratiquement exempt d'acide. Ceci permet l'utilisation de membranes moins acido-résistantes.
- Dans le cas où l'alimentation est initialement en phase vapeur comme en sortie d'une colonne de distillation, l'utilisation de la perméation de vapeur évite une condensation suivie d'une ré-évaporation partielle, minimisant ainsi l'énergie nécessaire au procédé.

Bolto et al. [37] ont résumé d'autres différences entre la pervaporation et la perméation de vapeur dans les procédés de déshydratation. L'opération en phase vapeur dans la perméation de vapeur élimine la polarisation de concentration. La durée de vie de la membrane polymère en perméation de vapeur devrait être plus longue, en raison de l'absence de particules.

3.2 MEMBRANES DE PERVAPORATION

L'élément le plus important du procédé de pervaporation est la membrane. Dans ce manuscrit, seuls les membranes hydrophiles, permettant la déshydratation sont considérées. Dans un premier temps (sections 3.2.1 et 3.2.2), les caractéristiques principales des membranes sont définies. Ensuite, (sections 3.2.3 à 3.2.6) la nature et le comportement de différents types de membrane sont présentés.

3.2.1 Flux de perméation, sélectivité et stabilité de membranes

Deux propriétés importantes de la membrane de pervaporation qui affectent la qualité de séparation sont le flux de perméation et la sélectivité. Le flux de perméation du composant i, J_i (kg.m⁻².h⁻¹), est défini comme la quantité de perméat (Δm_i , kg) qui passe à travers une aire de membrane donnée (A, m²) pendant une durée de temps ((Δt , h).

$$J_i = \frac{\Delta m_i}{A\Delta t}$$
 (Equation 3-1)

La sélectivité de la membrane peut être évaluée par la composition du perméat, ou encore par le facteur de séparation (α). Dans le présent travail, des membranes hydrophiles sont utilisées et le composé majoritaire du perméat est de l'eau. Le facteur de séparation est, dans ce cas, défini comme la capacité à séparer l'eau des autres composants.

$$\alpha_{H2O/R} = \frac{Y_{H2O}/Y_R}{X_{H2O}/X_R}$$
 (Equation 3-2)

Où:

- Y_{H2O} désigne la fraction massique de l'eau dans le perméat et $Y_R = 1$ Y_{H2O} .
- X_{H2O} désigne la fraction massique de l'eau dans l'alimentation et $X_R = 1$ X_{H2O} .

A côté de ces deux éléments, la stabilité chimique des membranes de pervaporation est un élément crucial à considérer pour une application industrielle. Il n'y a à ce jour pas de méthode uniforme pour évaluer la stabilité chimique d'une membrane. Les membranes sont souvent immergées pendant des durées assez longues dans le milieu de travail. Ensuite, leurs performances sont évaluées dans des expériences de pervaporation afin de quantifier d'éventuelles modifications de leur performance.

Actuellement on dispose de plusieurs types de membrane qui sont stables vis-à-vis d'un mélange alcool-eau. Néanmoins, très peu de membranes est compatible avec le milieu acide caractérisant les mélanges d'estérification.

3.2.2 Structure générale d'une membrane de pervaporation

Une membrane de pervaporation est toujours constituée de plusieurs couches qui assurent trois tâches : la séparation, l'évacuation du perméat et la résistance mécanique.

La couche de séparation, encore désignée par le terme « couche active », joue le rôle le plus important. Cette couche, toujours placée côté alimentation, est très fine, de 0,1 à 10 µm. En effet, plus cette couche est fine, plus le flux de perméation est grand. La couche active décide de la sélectivité de la membrane : selon sa nature hydrophile ou hydrophobe, la

membrane favorise le passage des molécules hydrophiles ou hydrophobes. Les membranes hydrophiles sont utilisées en déshydratation, et seulement ce type de membrane est traité ici.

Adjacent à la couche active, on trouve une ou plusieurs couches de support qui assurent l'évacuation du perméat ainsi que la tenue mécanique de la membrane. L'adhésion entre les différentes couches doit être forte afin d'assurer la stabilité thermique et mécanique de la membrane

Quatre familles de membrane sont principalement étudiées : les membranes polymère, les membranes zéolite, les membranes silice et les membranes « mixed-matrix ». Les trois premières familles sont commercialisées alors que la dernière est encore en développement. Leurs principales caractéristiques sont détaillées ci-dessous.

3.2.3 Membranes polymère

Les membranes polymère sont les premières à avoir été développées en pervaporation. Ce sont des membranes comportant une couche active dense (dénuée de pores) qui est constituée souvent d'un polymère réticulé. Pour traverser cette couche active, les composés chimiques se dissolvent dans le polymère puis diffusent. Cette famille de membrane, peu coûteuse, offre de bonnes sélectivités, mais ses flux de perméat sont souvent faibles. La stabilité dépend de la nature de la membrane et de son degré de réticulation.

3.2.3.1 Structure des membranes polymère

Les membranes polymère actuelles ont une structure composite, asymétrique. Afin de maximiser le flux de perméat, la couche dense très fine est greffée sur une couche de support poreux puis sur une couche de support mécanique. L'épaisseur totale de la membrane est d'environ 200 µm alors que la couche dense a une épaisseur de seulement de 2 µm. Une image obtenue par microscopie électronique à balayage est présentée sur la Figure 3-2 on y distingue bien les différentes couches.

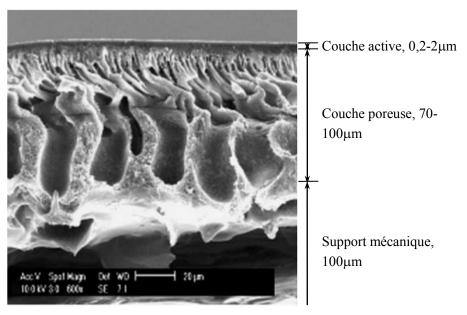


Figure 3-2 : Image de la microscopie électronique à balayage d'une membrane polymère (couche active de PVA sur support poreuse de polyethersulfone [38])

3.2.3.2 Caractéristiques et nature chimique de la couche active

La couche active des membranes polymère est constituée des chaînes de polymère. Les deux caractéristiques importantes de cette couche sont la nature du groupement fonctionnel, d'une part et le taux de cristallinité du polymère, d'autre part.

En effet, le polymère dans la couche active est constitué de deux phases dont une cristalline et l'autre amorphe (illustré sur la Figure 3-3). Alors que la phase cristalline est rigide et bien structurée, la phase amorphe est flexible et désordonnée. Le taux de cristallinité est défini comme le rapport entre la masse de la phase cristalline à la masse totale de polymère. Lorsque le taux de cristallinité est compris entre 0,2 et 0,8, on parle d'un polymère semi-cristallin.

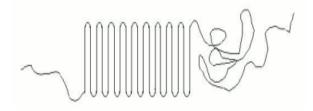


Figure 3-3: Illustration des phases cristalline et amorphe d'un polymère semi-cristallin

Les perméants se dissolvent et diffusent uniquement dans la phase amorphe [39]. Plus le polymère est amorphe, plus il absorbe facilement des molécules et gonfle. Ceci résulte en un flux de perméation plus élevé et une sélective plus faible. La phase cristalline, pour sa part, empêche le gonflement excessif du polymère par réticulation physique. Plus le polymère est cristallin, plus le flux de perméation est faible mais plus la sélectivité et la stabilité sont élevées. Il faut donc, un taux de cristallinité adéquate en considérant entre le flux de perméation, la sélectivité et la stabilité. Cette dernière est discutée de façon plus détaillée dans la section 3.2.3.3.

Dans la déshydratation, des groupements fonctionnels hydrophiles sont utilisés. Ces groupements interagissent avec l'eau via des liaisons hydrogène ou encore des interactions dipôle-dipôle. Des exemples de polymères à groupement hydrophile sont les polymères ioniques, les polyvinylalcools (PVA), les polyacideacryliques, ou encore les polyvinylpyrrolidones. Parmi eux, les PVA, illustrés dans la Figure 3-4, sont les plus étudiés. Le groupement fonctionnel dans ce polymère est le groupe –OH.

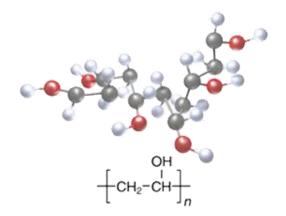


Figure 3-4 : Structure chimique de PVA

3.2.3.3 Gonflement et réticulation

Lors du contact avec la charge liquide, la membrane gonfle. Le degré de gonflement est défini par : $(M_m - M_s)/M_s$ où M_m et M_s sont les masses de membrane mouillée (m) et sèche (s), respectivement. L'amplitude du gonflement dépend de la nature de la membrane ainsi que de la composition de l'alimentation.

Le gonflement change les caractéristiques de la membrane à savoir le flux de perméation, la sélectivité et la stabilité. En effet, dans une membrane gonflée, le volume libre devient plus grand. Ceci facilite le passage de tous les perméants et augmente donc le flux de perméation, entrainant une baisse de la sélectivité de membrane et de la stabilité chimique.

Afin de limiter le gonflement d'une membrane, la réticulation (crosslinking) entre les chaînes polymériques est renforcée, ce qui accroit le taux de cristallinité. Ceci augmente la sélectivité et la stabilité de la membrane, mais réduit le flux de perméation.

La réticulation est également utilisée afin de renforcer la cohésion entre les différentes couches d'une membrane composite. La différence de gonflement entre deux couches (couche active et couche de support) peut en effet créer des contraintes mécaniques qui endommagent la membrane.

Le phénomène de gonflement des membranes hydrophiles est particulièrement important lorsque la membrane est en contact avec des composés fortement polaires comme des acides. Dans ce cas, la couche active doit être fortement réticulée pour renforcer sa stabilité. En conséquence, le flux de perméation des membranes acido-résistants est souvent plus faible que celui des autres membranes de déshydratation, mais la sélectivité des membranes de ce type est plus élevée.

3.2.3.4 Mécanisme de transport dans les membranes polymère

Sachant que la couche active de la membrane est dense, le mécanisme de transport de matière généralement accepté est celui de la solution-diffusion, illustré sur la Figure 3-5.

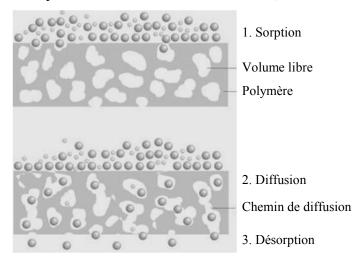


Figure 3-5 : Les étapes de transport des molécules à traverse la membrane de pervaporation

Selon le mécanisme de solution-diffusion, les perméants se dissolvent dans le polymère et diffusent ensuite grâce aux gradients de concentration. La séparation entre des perméants est faite d'une part grâce à leur différence de solubilité dans le polymère et d'autre part, grâce à la différence de leur vitesse de diffusion. En aval de la membrane, les molécules sont vaporisées étant donnée la faible pression. Cette étape de désorption, rapide, est généralement négligée dans la description de la cinétique de transport.

Shimidzu et Yoshikawa [39] ont décrit le mécanisme de transport intra-membranaire par une théorie, appelée transporteurs fixés. Selon cette théorie, le chemin suivi par les molécules, lors de la traversée de la membrane, est en fonction de leur polarité (illustré dans la Figure 3-6). L'eau interagit avec les groupements polaires sur lesquels elle s'adsorbe et qui agissent alors comme des transporteurs fixés. Contrairement, les espèces moins polaires (molécules organiques) interagissent avec les chaines polymère.

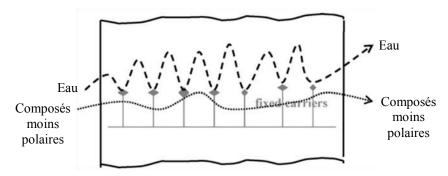


Figure 3-6 : Les chemins de diffusion de l'eau et des composés moins polaires dans la couche active d'une membrane de pervaporation [40]

3.2.3.5 Couplages observés dans le transport

La modification de la vitesse de transfert d'une espèce par la présence des autres est un phénomène couramment observé en pervaporation. On en tient compte en introduisant des termes de couplage dans l'établissement des lois de transfert. On observe des couplages thermodynamiques ainsi que des couplage cinétiques [41].

- a. Le couplage thermodynamique résulte de l'interaction entre les espèces dissoutes dans la membrane. L'énergie libre de Gibbs d'une espèce peut en effet être modifiée par la présence des autres espèces. Les changements de l'énergie libre peuvent apporter des changements dans les comportements de partition et sorption de l'espèce dans la membrane.
- b. Le couplage cinétique peut être décrit de la manière suivante. La présence de molécules dissoutes conduit au gonflement de la membrane et à une modification du volume libre du polymère. Ce phénomène est souvent référé par le terme de plastification. La plastification conduit à une modification des coefficients de diffusion des espèces transportées.

Basé sur la théorie de Shimidzu et Yoshikawa [39], Huang et Shao [42] ont proposé un mécanisme de couplage cinétique, permettant de décrire le transport couplé de l'eau et de l'isopropanol dans des membranes de polyétheréthercétone sulfoné (SPEEK). Dans ce polymère, l'eau et l'isopropanol sont adsorbés préférentiellement par le groupement sulfonique comme présenté schématiquement sur la Figure 3-7.

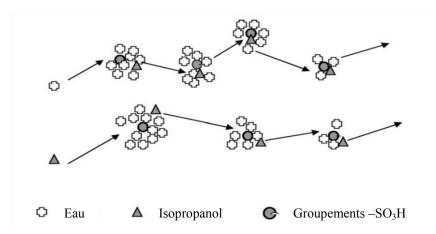


Figure 3-7 : Phénomène de couplage dans le transport des espèces à travers d'une membrane SPEEK [40]

Huang et Shao [42] décrivent la membrane par deux environnements : un environnement hydrophile (A) représentant les groupements polaires sulfoniques et un environnement hydrophobe (B) représentant le reste de la membrane. L'eau ne se dissout que dans l'environnement A alors que l'isopropanol se dissout dans les deux environnements. Toutefois, la concentration de l'isopropanol de l'environnement B peut être négligée par rapport à celle de l'environnement A.

Le transport des molécules d'eau et d'isopropanol à travers la membrane est fait en sautant d'un cluster à l'autre. Quand une molécule d'eau saute d'un cluster à l'autre, le poste laissé vacant peut être occupé soit par une molécule d'eau soit par une molécule d'isopropanol en provenance d'un cluster voisin. L'occupation du site est non-sélective et le transport des molécules d'eau et d'isopropanol est conduit par une même force, à savoir la différence de concentration totale entre les clusters. Ce transport de couplage est non-sélectif et donc, la concentration d'isopropanol est proportionnelle à celle d'eau dans chaque cluster d'après les calculs de probabilité. Néanmoins, comme l'eau est absorbée préférentiellement par les groupes polaires sulfoniques, son flux de perméation est toujours plus grand que celui de l'isopropanol.

3.2.3.6 Modélisation du transport à travers la membrane

Le modèle de solution-diffusion est souvent utilisé pour modéliser les flux de perméation dans les membranes polymère. Selon ce modèle, les perméants se dissolvent et diffusent à travers la membrane sous l'éffet des gradients de concentration. Les différentes espèces se distinguent par leur solubilité et leur coefficient de diffusion dans la membrane.

Deux hypothèses sont faites pour définir le modèle de perméation :

- La première est que les vitesses de sorption et de désorption sont largement plus élevées que celles de diffusion. Cela signifie que la diffusion est l'étape clé qui domine le mécanisme de transport.
- La seconde hypothèse est que la fraction massique de chaque composant à l'interface de la membrane du côté d'alimentation est proportionnelle à celle de l'alimentation $(X_i^{m,f} = kX_i)$, tandis que la fraction des composants à l'interface de la membrane du côté perméat est considérée nulle $(X_i^{m,p} = 0)$.

Une fois le régime permanent atteint, le flux de perméation est limité par l'étape de diffusion et peut être décrit par la loi de Fick :

$$J_i = -\rho D_i \frac{dX_i^m}{dz}$$
 (Equation 3-3)

où:

- *J_i* est le flux de perméation du composant *i*
- ρ est la masse volumique du fluide
- D_i est le coefficient de diffusion du composant i
- X_i^m est la fraction massique du composant i dans le milieu de la membrane
- z est une coordonnée spatiale orienté dans l'épaisseur de membrane
- dX_i^m/dz est le gradient de fraction massique au sein de la membrane.

La dépendance du coefficient de diffusion, D_i , de la composition et de la température de l'alimentation a été discutée par Huang et al. [39] dans le cas de la pervaporation d'un binaire. A une composition d'alimentation donnée, D_i est lié à la température par une loi exponentielle de type Arrhenius. A une température donnée, D_i est influencé par la composition de l'alimentation en raison des couplages. Cette dépendance n'est pas linéaire, comme dans d'autres systèmes de diffusion, mais de type exponentiel.

Sanz et al. [43] proposent l'expression générique suivante pour le coefficient de diffusion dans les systèmes multi-composants d'estérification :

$$D_{i} = D_{i,0} exp\left(\frac{-E_{i}}{RT}\right) exp\left(\tau_{i,i}X_{i}^{m} + \sum_{j \neq i} \tau_{j,i}X_{j}^{m}\right)$$
 (Equation 3-4)

où:

- $D_{i,\theta}$ est une constante.
- E_i est l'énergie d'activation apparente qui permet de tenir compte de l'évolution du coefficient de diffusion avec la température.
- $\tau_{i,i}$ est le coefficient de plastification du composant i.
- $\tau_{j,i}$ est le coefficient de plastification représentant l'effet de couplage du composant j sur la perméation du composant i.

Les flux de perméation sont estimés en intégrant l'Equation (3) sur l'épaisseur de la membrane (entre z=0, $X_i^m=kX_i$ et z=l, $X_i^m=0$) en utilisant l'Equation (4) dans l'estimation des coefficients de diffusion.

Pour la perméation de l'eau (composant majeur de perméat), les effets de couplage des composants organiques sont négligés ($\tau_{i,H2O} = 0$). L'expression du flux de perméation est la suivante :

$$J_{H2O} = J_{H2O,0} exp\left(\frac{-E_{H2O}}{RT}\right) \left[exp(\tau_{H2O,H2O}X_{H2O}) - 1\right] \qquad (Equation 3-5)$$

où:

- $J_{H2O,0}$ (kg.m⁻².h⁻¹) est un paramètre pré-exponentiel.
- X_{H2O} est la fraction massique de l'eau dans l'alimentation.

Pour la perméation des composants organiques, l'effet de couplage de l'eau $(\tau_{H2O,i})$ est pris en compte. En posant que X_i^m est proportionnel à X_{H2O}^m , comme suggéré par l'analyse du

transfert couplé proposé par Huang et Shao discuté ci-dessus, la résolution du système conduit à l'expression suivante pour les flux de perméation :

$$J_{i} = J_{i,0} exp\left(\frac{-E_{i}}{RT}\right) \left[exp\left(\tau_{H2O,i} X_{H2O}\right) exp\left(\tau_{i,i} X_{i}\right) - 1\right] \qquad (Equation 3-6)$$

où:

- $J_{i,0}$ (kg.m⁻².h⁻¹) est un paramètre pré-exponentiel
- X_{H2O} et X_i sont des fractions massiques de l'eau et du composant i respectivement dans l'éalimentation.

Enfin, si le coefficient de plastification $\tau_{i,i}$ est négligée ($\tau_{i,i} = 0$), car les composants organiques sont supposés diffuser essentiellement via des groupements polaires, l'équation suivante pour les flux de perméation des composés organiques est obtenue :

$$J_{i} = J_{i,0} exp\left(\frac{-E_{i}}{RT}\right) \left[exp\left(\tau_{H2O,i}X_{H2O}\right) - 1\right]$$
 (Equation 3-7)

3.2.4 Membrane zéolite

Les membranes zéolite sont des membranes inorganiques, présentant une structure nanoporeuse, soit des diamètres de pores très faibles, compris entre 0,2 et 2 nm. Les perméants traversent la membrane par des étapes d'adsorption et de désorption dans les pores.

Les membranes zéolite résistent bien aux solvants organiques et à des températures élevées. Leur flux de perméation et leur sélectivité sont fréquemment élevées. Néanmoins, elles ne sont pas très résistantes aux mélanges acides.

3.2.4.1 Structure de la membrane

L'image d'une membrane zéolite est illustrée dans la Figure 3-8. Une membrane zéolite est composée d'une couche de zéolite greffée sur un support poreux. L'épaisseur de la couche zéolite active est de 10 à 30 µm. Le support macroporeux est, en général, l'acier inoxydable ou l'alumine, mais des céramiques sont également utilisées.

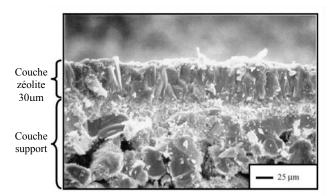


Figure 3-8 : Image de la microscopie électronique à balayage d'une membrane zéolite (couche active de β -ZSM-5 sur support poreux α -Al₂O₃ [44])

3.2.4.2 Nature de la couche active des membranes zéolite

La couche active des membranes zéolite est constituée de zéolite. Les zéolites sont des structures cristallines formant des pores de taille uniformes. Ils sont constitués de motifs tétraédriques SiO₄ ou AlO₄, qui sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène, comme présenté schématiquement sur la Figure 3-9. Ces tétraèdres forment un réseau à une, deux ou trois dimensions. Le cadre présente une charge négative lorsque l'aluminium est incorporé dans la structure. Cette charge négative est compensée par un ion positif (Na⁺, K⁺, H⁺). Ces charges électrostatiques font des zéolites des matériaux hydrophiles qui peuvent être utilisés comme les membranes de déshydratation.

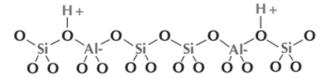


Figure 3-9 : Structure chimique de zéolite et sa nature hydrophile

Les pores structurés des zéolites sont formés à partir des unités de base, appelées cages, comme illustré sur la Figure 3-10. Ces cages permettent de loger les molécules du perméant. Le diamètre de pore est déterminé par le nombre d'atomes d'oxygène qui forment l'anneau, généralement 6, 8, 10 ou 12.

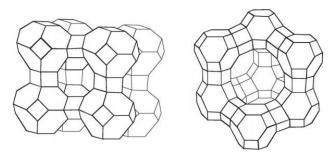


Figure 3-10 : Cages de zéolite à petit pore (LTA, 8 atomes d'oxygène, gauche) et à grand pore (FAU, 12 atomes d'oxygène, droit)

3.2.4.3 Mécanisme de transport

Par différence avec le mécanisme de solution-diffusion, adopté pour les membranes polymère, le mécanisme de transport pour les membranes zéolite est généralement décrit par le modèle d'adsorption-diffusion. Selon ce modèle, les perméants sont adsorbés à la surface de la membrane et se déplacent dans les pores par des étapes d'adsorption-désorption consécutives.

En raison de la faible distance entre les molécules et la paroi des pores, le mécanisme de transfert est comparable à la diffusion de surface. La vitesse de diffusion dépend fortement du diamètre des pores, de la structure géométrique de la zéolite, des interactions entre des atomes de la zéolite et des molécules diffusant, et finalement de la taille et de la forme des molécules diffusant [45]. Ainsi la sélectivité d'une membrane zéolite est influencée par l'effet de tamis moléculaire : les molécules de petite taille diffusent plus facilement que les molécules de grande taille.

Le débit de perméation est souvent plus élevé dans les membranes zéolite que dans les membranes polymère. Les membranes zéolite ne sont pas soumises au gonflement et leurs sélectivités, de ce fait, dépendent peu de la composition de l'alimentation et de la température de travail pour des constituants donnés.

Toutefois un phénomène d'inhibition est observé dans le transport multi-constituant [44]. Les molécules lentes empêchent, par leur présence, les molécules rapides d'avancer dans les pores. Pour cette raison, la sélectivité des membranes zéolite dépend fortement de la nature des constituants du mélange à traiter et est difficile à prévoir a priori.

A côté des nano-pores, on observe généralement l'existence de pores non-zéolites. Ces pores se forment lors de la préparation de la membrane et sont considérés comme des défauts de la membrane. Ils sont plus ouverts que les pores zéolite et conduisent à un flux de passage non-sélectif, contribuant à l'augmentation du flux de perméation mais à la réduction de sélectivité de membrane [44].

3.2.4.4 Acido-résistance : le taux molaire de Si/Al

Les membranes zéolites ne subissent pas de gonflement, ce qui les rend stable vis-à-vis de beaucoup de composés organiques. Toutefois, leur structure les rend sensibles aux acides.

Comme discuté dans la section 3.2.4.2, la couche active d'une membrane zéolite est constituée des cages structurées de silice-aluminium qui sont établies par des liaisons Si-O et Al-O. Selon le taux de Si/Al, la structure de la zéolite varie. Comme illustré sur Figure 3-9, la zéolite est un acide de Bronsted. Plus le taux d'aluminium est élevé, plus la zéolite contient des sites acides et donc plus elle est hydrophile. Mais l'aluminium peut être attaqué facilement par un acide qui l'arrache de la structure. Une fois l'aluminium perdu, la structure de la zéolite se corrompt et la membrane perd sa sélectivité.

En présence d'acide, les zéolites doivent être caractérisées par un taux molaire de Si/Al élevé afin d'assurer leur stabilité. Les membranes correspondantes sont moins hydrophiles. Leur sélectivité est moins élevée, comparée aux membranes utilisées dans la déshydratation de mélanges organiques exempts d'acide.

3.2.5 Membrane silice

Une membrane microporeuse à base de silice pour la déshydratation de solvants organiques a été développée par ECN (Pays Bas) [46]. Par rapport aux membranes polymère et zéolite, des membranes silice offrent une résistance thermique et chimique supérieure. Elles peuvent être utilisées au-dessus de 100 °C, voire jusqu'à 300 °C et sont stables dans les solvants testés, même en présence d'acide. Toutefois, leur sélectivité est plus faible que celle des autres types de membranes.

Les premières membranes silice ont été préparées par l'hydrolyse de Si(OEt)₄. Le réseau de silice est formé par la liaison Si-O-Si et porte éventuellement des groupements fonctionnels –OH. Comme les membranes zéolite, les membranes silice sont poreuses, ce qui conduit à des flux de perméation élevés. Leur nature hydrophile est liée aux groupements – OH comme dans le cas des membranes polymère PVA.

Les liaisons siloxanes étaient susceptibles d'être hydrolysées en milieu acide, ce qui libérait des amas de molécules siloxanes à taille microscopiques. Ces amas mobiles

bouchaient les micropores de la membrane, conduisant à une diminution du flux de perméation. L'acido-résistance des membranes a été améliorée en ajoutant des molécules MTES (Figure 3-11) comme co-précurseur. Ces molécules apportent des groupements hydrophobes, -CH₃, dans la structure de membrane, réduisant le caractère hydrophile des siloxanes et rendant la membrane plus stable [47].

Si les molécules BTESE ou BTESM (Figure 3-11) sont utilisées au lieu de Si(OEt)₄, la stabilité de la membrane augmente encore. La stratégie consiste à remplacer les liaisons Si-O-Si par Si-C-Si ou Si-C-C-Si (des ponts organiques), ce qui augmentent la stabilité de membrane. Plus ces ponts organiques sont longs, plus la membrane est stable [47].

Figure 3-11 : Précurseurs des membranes silice d'ECN

Grâce à la nature hydrophile et aux micropores, les membranes à base de silice sont utilisées pour la déshydratation. A titre d'exemple, dans la pervaporation du mélange éthanoleau contenant 4,5 % d'eau à 71 °C, le flux de perméation est 1,2 kg.m⁻¹.h⁻¹ avec 94,2 % massique d'eau dans le perméat [46]. Ce flux de perméation est plus élevé que ceux caractérisant les membranes zéolite et polymère, mais la sélectivité est bien plus faible.

Les membranes silice sont asymétriques et sont constituées d'une couche active fine greffée sur des couches support qui assurent la stabilité mécanique. En Europe, deux fournisseurs de membrane silice sont Sulzer Chemtech (Pervap-SMS) et Pervatech BV (Hybsi) [48]. La membrane la plus performante disponible actuellement est la membrane Hybsi développée par ECN et commercialisée par Pervatech [49].

3.2.6 Membrane « mixed matrix »

Les membranes "mixed matrix" (MMM) sont des membranes polymère comportant des nanoparticules inorganiques dispersées au sein de la couche polymère active (PVA, polyimide) illustré dans la Figure 3-12.

Les nanoparticules peuvent être des zéolites, des tamis moléculaires de carbone. Ces membranes permettent d'atteindre un flux de perméation plus grand que les membranes polymère classiques, tout en assurant une grande sélectivité. La qualité principale des membranes inorganiques (grand flux et bonne sélectivité) est obtenue mais la fragilité inhérente aux membranes inorganiques (risque de cassure) est évitée en utilisant un polymère [50]. Néanmoins, ce type de membrane n'est pas encore commercialisé.

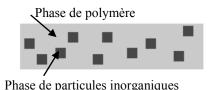


Figure 3-12 : Distribution des particules inorganiques dans la phase polymère d'une membrane « mixed matrix »

3.3 PERFORMANCE DES MEMBRANES COMMERCIALES

La performance des membranes de pervaporation est largement reportée dans la littérature scientifique ouverte. Dans cette section, une étude bibliographique est présentée, permettant de sélectionner des membranes de pervaporation performantes qui sont utilisées pour l'étude expérimentale dans le chapitre IV.

Dans notre système d'estérification, quatre composés importants sont l'éthanol (EtOH), l'acide acrylique (AA), l'acrylate d'éthyle (AE) et l'eau (H₂O). Alors que les données de la pervaporation du mélange d'EtOH-H₂O sont disponibles dans les publications, il n'existe pas de données mentionnant l'AA ou l'AE. Pourtant, ces deux composés sont très importants : AA est un acide organique qui attaque les membranes alors que l'AA et l'AE sont les molécules polymérisables, susceptibles de réagir au sein de la membrane.

L'étude bibliographique présentée concerne la déshydratation de mélanges à caractère acide. Des mélanges binaires acide-eau et des mélanges d'estérification sont reportés. Dans chaque cas, le flux de perméation, la sélectivité et la stabilité sont montrés avec la teneur en eau et la température de l'alimentation.

3.3.1 Pervaporation de mélanges acide-eau :

3.3.1.1 Acide acétique

Les performances de différentes membranes dans la déshydratation du mélange acide acétique-eau est résumée dans le Tableau 3-1. Elles varient avec la nature de la membrane, la teneur en eau, et la température.

La membrane silice (ECN) offre un flux élevé, $J_T = 1.9 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ avec un facteur de séparation correct, $\alpha_{H20/R} = 60$. La stabilité de cette membrane a été confirmée dans une recherche de van Veen [51].

Les membranes polymère comme CF23, VP43, Pervap-1005, 2205, 2201 offrent de bons flux et de bons facteurs de séparation. Parmi eux, les membranes Sulzer (Pervap-1005, Pervap-2205, Pervap-2201) sont les plus étudiées.

Enfin la membrane Zéolite-T offre de bonnes performances mais elle n'est pas stable car sa sélectivité diminue dans le temps [52].

Membrane	X_{H2O}	<i>T</i> (∘C)	J_T (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	$a_{H20/R}$
CF23 (Celfa) [53]	0,1	80	1,76	61
VP43 (Celfa) [53]	0,1	80	2,33	43
Pervap-1005 (Sulzer) [53]	0,1	80	0,80	48
Pervap-2205 (Sulzer) [54]	0,1	30	0,33	60
Pervap-2201 (Sulzer) [55]	0,4	60	1,00	12
Zéolite-T [56]	0,5	75	1,80	37-86
Silice (ECN) [57]	0,1	80	1,91	60

Tableau 3-1 : Flux de perméation et sélectivité des membranes commerciales, déshydratation du mélange acide acétique-eau

3.3.1.2 Acide lactique

Deux études ont été recensées. Dans la recherche de Delgado et al. [58], la membrane Pervap-2201 (Sulzer) a été testée avec des mélanges acide lactique-eau contenant de 32 à 61 % massique d'acide lactique et à 75 °C. La membrane n'était pas stable. En effet, au-delà de 150 h de contact, l'apparition des bulles sur la membrane a été observée puis l'augmentation de la concentration en acide côté perméat. Dans la recherche de Pereira et al. [59], la membrane silice de Pervatech BV a été testée avec le mélange acide lactique-eau contenant 60 % massique d'acide lactique et à 75°C. Le perméat obtenu ne contenait pas d'acide. Toutefois, la stabilité de la membrane n'a pas été discutée.

3.3.1.3 Acide méthacrylique

Une membrane polymère en PVA a été préparée et testée avec le mélange acide méthacrylique-eau. A 10% massique d'œau et à 80 °C, le flux de perméat était de 2,5 kg.m⁻².h⁻¹ avec un facteur de séparation de 900. La stabilité de la membrane n'a pas été discutée [38].

3.3.1.4 Acides inorganiques

Les membranes polymère Nafion® 90209, 112, 117 (Du Pont) ont été testées pour la déshydratation des solutions aqueuses d'acide nitrique, d'acide sulfurique, d'acide iodique [60-63]. La teneur en acide variait de 10 à 80 % massique, la température de travail de 25 à 63 °C. Les flux de perméation variaient de 0,1 à 4 kg.m⁻².h⁻¹ alors que la sélectivité était comprise entre 48 à 1000. Toutefois, ces membranes ne sont pas commercialisées.

3.3.1.5 Résumé du comportement des mélanges acide-eau

Il existe des membranes polymère, zéolite et silice qui sont capables de déshydrater des solutions acide-eau. Leurs sélectivités est bonne. Parmi eux, les membranes silice présentent des flux élevés et une stabilité confirmée. Les membranes polymère comme les Pervap de Sulzer, CF23 et VP43 de Celfa ont de bons flux. Néanmoins, leur stabilité n'est pas souvent discutée. La membrane Pervap-2201 a été trouvée instable au-delà de 150 h de travail dans le mélange acide lactique-eau. La membrane Zéolite-T offre de flux élevée mais sa résistance à l'acide est soupçonnée.

La structure et le pK des acides testés et de l'acide acrylique sont présentés dans le Tableau 3-2. On constate que l'acide acrylique a une structure moléculaire et un pK compris dans la gamme des acides testés.

I	Nom	Acide acrylique	Acide lactique	Acide acétique	Acide méthacrylique
	ructure eloppée	OH OH OH	OH OH	o=(OH OH
	Masse olaire	72	90	60	86
	pK	4,3	3,9	4,8	4,7

Tableau 3-2 : Caractéristiques des différents acides

3.3.2 Pervaporation de mélanges d'estérification

3.3.2.1 Performance des membranes étudiées

Le Tableau 3-3 présente des résultats extraits de la littérature concernant la sélectivité et le flux de perméation de différentes membranes utilisées dans les systèmes d'estérification. Ces membranes sont très sélectives envers l'eau. La fraction massique d'eau dans le perméat est toujours supérieure à 0,96. Le flux de perméation total est compris entre 0,5 et 3,5 kg.m⁻².h⁻¹. Il est fonction de la nature de la membrane, de la fraction massique d'eau dans l'éalimentation (variant entre 0,01 à 0,2) ainsi que de la température (variant entre 70 à 95 °C).

Type de membrane et référence	Mélange d'estérification étudié	Performance de membrane (Flux de perméation et sélectivité)
Sodalite, [64]	Acide acétique-éthanol	$-J_T$ =0,5 kg.m ⁻² .h ⁻¹ à 90 °C et X _{H2O} =0,05 - $\alpha_{H2O/R}$ > 1000000
Zéolite-T, [52]	Acide acétique-éthanol	$-J_T$ =0,8 kg.m ⁻² .h ⁻¹ à 70 °C et X _{H2O} =0,10 - $\alpha_{H2O/R}$ > 200, X _{H2O} > 0,96
Silice, (Pervatech), [65]	Acide acétique-butanol	$-J_T$ =1,2 kg.m ⁻² .h ⁻¹ à 85 °C et X _{H2O} =0,10 - $\alpha_{H2O/R}$ > 110, X _{H2O} > 0,92
Pervap-1005, (GFT), [66]	Acide acétique-alcool benzylique	$-J_T$ =0,5 kg.m ⁻² .h ⁻¹ à 80 °C et X _{H2O} =0,10 - $\alpha_{H2O/R}$ > 210, X _{H2O} > 0,96
GFT-1005, (DC AG), [67]	Acide lactique-éthanol	$-J_T$ =3,5 kg.m ⁻² .h ⁻¹ à 95 °C et X _{H2O} =0,10 - $\alpha_{H2O/R}$ > 440, X _{H2O} > 0,98
Pervap-2201, (Sulzer), [43]	Acide acétique-isopropanol	$-J_T$ =0,3 kg.m ⁻² .h ⁻¹ à 80 °C et X _{H2O} =0,10 - $\alpha_{H2O/R}$ > 210, X _{H2O} > 0,96

Tableau 3-3 : Flux de perméation et sélectivité des membranes étudiées, déshydratation des mélanges d'estérification

3.3.2.2 Stabilité des membranes étudiées

Il y a très peu de recherches publiées concernant la stabilité des membranes de pervaporation exposées à des mélanges d'estérification. Il n'existe pas de méthode uniforme pour l'évaluer la stabilité des membranes. Le Tableau 3-4 résume des différentes remarques et affirmations trouvées dans la littérature.

Dans l'étude de Benedict et al. [67], la membrane a été immergée dans le mélange d'estérification à température élevée afin d'évaluer sa résistance chimique. Dans les études de Khajavi et al., de la Iglesia et al. et van Veen et al., la stabilité chimique de la membrane est examinée par sa variation en performance lors d'expériences de pervaporation de longue durée (de 3 à 350 jours) [51, 64, 68]. Dans l'étude de Tanaka et al. [52], la membrane a été immergée dans une solution acide, puis testée par des pervaporations de longue durée.

Il se trouve que parmi les membranes polymère commercialisées, seule la GFT-1005 est stable. Ce type de membrane est actuellement représenté par la membrane Pervap-1201 de Sulzer Chemtech. Parmi les membranes zéolite, la sodalite et la mordenite semblent stables dans les milieux d'estérification. Néanmoins, elles ne sont pas encore commercialisées. La membrane Zéolite-T n'est pas stable dans la solution acide acétique-eau [52] mais il n'existe

pas d'étude concernant sa stabilité dans les mélanges d'estérification. Enfin, la membrane silice HybSi de Pervatech semble stable dans les milieux d'estérification.

Membrane et référence	Procédure expérimentale	Observations sur stabilité
Sodalite *, [64]	Pervaporation du mélange	Le flux de perméation reste stable jusqu'à 80 h.
	acide acétique (0,20-0,45) et	Aucune trace d''AA n''est détectée au côté perméat.
	eau à 200 °C	
Mordenite**, [68]	Pervaporation et estérification	Le facteur de séparation de la membrane
Zeolite-A, [68]	entre acide acétique (0,53) et	modernite augmente avec le temps. Par analyse de
	éthanol à 85 °C	XRD, la structure de la membrane reste cristalline
		après 120h de pervaporation.
		Le facteur de séparation de la membrane Zeolite-A
		diminue en fonction de temps.
HybSi, silice (ECN),	Pervaporation du mélange	Le flux de perméation initial est élevé. Il diminue
[51]	acide acétique (0,0015-0,15),	fortement au cours de la première journée, puis
	eau (0,05) et éthanol à 70 °C	progressivement au fil du temps. La composition
		du perméat contient environ 85 % massique d'eau
		et reste stable pendant 350 jours de l'essai.
T-1b (Texaco Research),	Membrane immergée dans le	En contact avec le mélange d'estérification de
GFT-1005 (Deutsche	mélange acide lactique (0,3),	l'acide lactique, des bulles ont été générées sur le
Carbone AG), [67]	éthanol (0,4), lactate d'éthyle	film PVA de la membrane T-1b après environ 96
	(0,2) et eau (0,1)	heures. En contact avec le mélange d'estérification
	ou le mélange acide succinique	de l'acide succinique à 92 ° C, la couche active de
	(0,05), éthanol (0,24),	cette membrane est séparée du support en moins de
	succinate d'éthyle (0,69) et eau	4 h.
	(0,02)	La membrane GFT-1005 reste inchangée après 150
		heures d'exposition des mélanges d'estérification
		de l'acide lactique ainsi que l'acide succinique à
		température de 80 à 95 °C.

^{*} Sodalite est un matériau de type zéolite, composée des cages de six anneaux, diamètre de 0,27 nm.

Tableau 3-4 : Stabilité des membranes étudiées, déshydratation des mélanges d'estérification

3.3.3 Conclusions

Cette étude bibliographique résume la performance de différentes membranes dans la pervaporation de mélanges acide-eau et de mélanges d'estérification. Dans chaque cas, le flux de perméation, la sélectivité ainsi que la stabilité sont présentés avec la teneur en eau et la température.

Les membranes sont souvent plus stables dans les mélanges d'estérification par rapport aux mélanges acide-eau. Ceci peut être lié à la concentration plus élevée d'acide dans les mélanges acide-eau. Seules les membranes commerciales et quelques autres membranes très prometteuses ont été discutées ici car l'objectif de la recherche est l'application industrielle.

La membrane Pervap-1201 est la plus performante parmi les membranes polymère commercialisées. Elle est caractérisée par un flux de perméation moyen et une sélectivité

^{**} Mordenite est un matériau de zéolite siliceuse [69].

élevée. Sa stabilité semble bonne en mélange d'estérification [67]. Néanmoins, sa résistances aux mélanges acide-eau n'est pas clairement établie [58].

Parmi les membranes zéolite commercialisées, la Zéolite-T peut être utilisée dans des mélanges acide-eau, mais sa stabilité diminue progressivement [52]. La stabilité de membrane Zéolite-T n'a pas été étudiée dans le mélange d'estérification. La Zéolite-T offre de bonnes sélectivités et de flux de perméation élevés. Cette membrane a été commercialisée par l'entreprise Mitsui (Japon), un partenaire de Sulzer Chemtech.

Enfin, la membrane silice Hybsi de Pervatech a une bonne stabilité et un flux de perméation très élevé. Néanmoins, sa sélectivité est plus faible que celle des membranes polymère et zéolite.

Brièvement, les performances des membranes Pervap-1201, Zéolite-T et Hybsi peuvent être résumées :

Sélectivité : Pervap-1201 > Zéolite-T > Hybsi

- Flux de perméation : Hybsi > Zéolite-T > Pervap-1201

- Stabilité: Hybsi > Pervap-1201 > Zéolite-T

3.4 ASPECTS TECHNOLOGIQUES: MODULE DE PERVAPORATION

Dans l''industrie, les membranes sont utilisées sous forme de modules de différentes géométries : tubulaire, à plaques, spiralé ou encore à fibres creuses. Selon le type de module, la surface effective d'un module peut atteindre jusqu''à 10.000 m².m³. Les modules membranaires sont compacts, faciles à installer et à remplacer. La capacité de séparation peut être augmentée facilement en ajoutant des modules. Toutefois, la maintenance des modules est délicate et le prix d''investissement et d''exploitation des modules ne diminue pas avec l''augmentation de la capacité globale du procédé.

3.4.1 Modules tubulaires

Un module tubulaire est illustré dans la Figure 3-13. L'alimentation est généralement introduite côté tube alors que le perméat est retiré côté calendre. Ce type de module est approprié pour les membranes zéolite ou silice. Son avantage est un régime d'écoulement fortement turbulent dans les tubes qui permet de limiter l'encrassement. Néanmoins, sa surface spécifique est souvent faible, de 100 à 200 m².m⁻³.

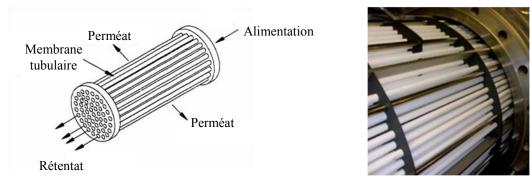


Figure 3-13 : Schéma de principe et photo d'un module tubulaire [70]

3.4.2 Modules à plaques

Les modules à plaques, illustrées sur la Figure 3-14, présentent des membranes planes montées sur des cadres. Ce type de module est approprié pour les membranes polymère. Un problème récurrent de cette technologie est posé par les fuites entre les compartiments, travaillant à des pressions très différentes. La surface spécifique maximale de ce type de module reste modeste, de 200 à 500 m².m⁻³.

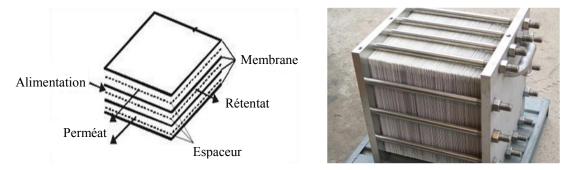


Figure 3-14 : Schéma de principe et photo d'un module à plaques [70]

3.4.3 Modules spiralés

Dans le module spiralé (illustré dans la Figure 3-15), les enveloppes de membranes planes, séparées par espaceur, sont enroulées sur elles-mêmes autour d'un tube de collection central. Ce tube, connecté avec les bouts des enveloppes permet de recueillir le perméat sous le vide. L'ensemble de tube et enveloppes entourés est placé à l'intérieur d'un récipient dans lequel l'alimentation circule axialement. Les perméants passent à l'intérieur de l'enveloppe membranaire et ressort par le tube central. Ce type de module est approprié pour les membranes polymère. Son avantage est de grandes surfaces spécifiques, de 500 à 3000 m².m³. L'inconvénient majeur est la perte de charge importante côté perméat, en particulier avec des membranes ayant des flux de perméation élevés.

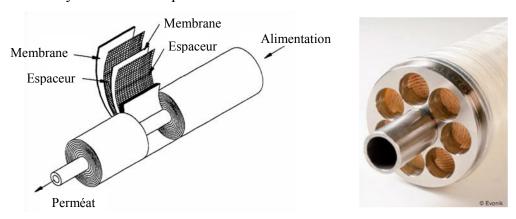


Figure 3-15 Schéma de principe et photo d'un module spiralé [70]

3.4.4 Modules à fibres creuses

Les modules à fibres creuses sont classés en deux types. Le premier (non illustré) utilise des fibres bouchées à une extrémité (closed-end) qui sont contenues dans un récipient. L'alimentation liquide est introduite côté calandre. Le perméat passe à travers la paroi des

fibres et sort par l'extrémité ouverte des fibres. Comme la paroi des fibres doit supporter une différence de pression considérable, ces fibres ont habituellement de petits diamètres, de l'ordre de 100 µm de diamètre intérieur et de 150 à 200 µm de diamètre extérieur.

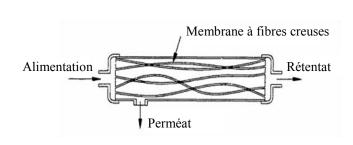




Figure 3-16 : Schéma de principe et photo d'un module à fibres creuses [70]

Le deuxième type de module est illustré dans la Figure 3-16. Les fibres sont ouvertes aux deux extrémités. L'alimentation est distribuée à l'intérieur des fibres. Le perméat passe à travers la paroi des fibres et sort côté calandre. Les fibres ont souvent des diamètres plus grands que les fibres utilisées dans les systèmes en boucle fermée.

Les modules à fibres creuses sont prometteurs car ses surfaces spécifiques sont particulièrement élevées, entre 1500 et 10.000 m².m⁻³. Néanmoins, la stabilité et le colmatage des fibres constituent des points faibles de ce type de module.

3.4.5 Comparaisons

Quatre types de module membranaire ont été développés pour les applications de la pervaporation dans l'industrie. Leurs propriétés sont résumées dans le Tableau 3-5. Parmi eux, les modules à plaques, tubulaire et spiralé sont les plus utilisés.

	Tubulaire	Plaques et Cadres	Spiralé	Fibres Creuses
Densité (m ² .m ⁻³)	100-200	200-500	500-3000	1500-10000
Membrane convenable	Zéolite, Silice	Polymère	Polymère	Toutes
Résistance à l'encrassement	Très bien	Bien	Moyen	Mauvais
Facile à laver	Excellent	Bien	Moyen	Mauvais

Tableau 3-5: La comparaison des types de module membranaire

Actuellement, deux grands acteurs dans la technologie de déshydratation par pervaporation sont Sulzer Chemtech (Allemagne) et Pervatech (Pays Bas). Sulzer Chemtech fournit les quatre types de modules utilisant trois types de membrane : membranes polymère (Pervap-1201, 4101, 1210 et 1510), membranes zéolite (Mitsui-A et Mitsui-T), membrane silice (Pervap-SMS). Pervatech fournit le module tubulaire qui utilise membrane silice Hybsi.

3.5 INTEGRATION DE LA PERVAPORATION DANS UN SCHEMA DE PROCEDE

Comme mentionné dans la Section 3.1.1, la pervaporation est essentiellement utilisée dans la déshydratation de mélanges comportant majoritairement des composés organiques. Nous détaillons ci-dessous deux applications traitées dans la littérature : le couplage distillation-

pervaporation en vue de la séparation alcool-eau, et le couplage estérification-pervaporation en vue du déplacement de la réaction équilibrée.

3.5.1 Pervaporation et distillation

Une difficulté rencontrée dans la distillation des mélanges alcool-eau est le point azéotropique. Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre afin d'aboutir à une séparation complète : distillation dans plusieurs colonnes, adsorption de l'œau résiduelle sur tamis moléculaire ou distillation avec tiers-corps. Toutefois, ces méthodes sont soit énergivores, soit polluantes. Elles peuvent être remplacées par le couplage distillation-pervaporation.

3.5.1.1 Production de l'Ethanol

Tusel et Ballweg [71] ont breveté un système pour la déshydratation du mélange éthanoleau. L'éthanol (EtOH) est concentré, de 8,8% massique en alimentation à 99,8 % en produit. Le schéma de procédé simplifié est illustré dans la Figure 3-17. Le produit en tête de la colonne de distillation contient 80% massique d'EtOH, ce qui est proche de la composition azéotropique. Ce flux est concentré à 99,8% massique d'EtOH à l'aide de deux unités de pervaporation (PV). La première unité comporte une membrane à haut flux - base sélectivité. Elle est utilisée pour fractionner l'azéotrope. Dans la deuxième unité, une membrane à bas flux-haute sélectivité est utilisée afin de réaliser une étape de polissage. Les perméats des unités de PV sont recyclés vers la colonne de distillation. Ce procédé hybride peut remplacer les colonnes de distillation couramment utilisés dans le procédé de distillation azéotropique conventionnel. Selon Tusel et Ballweg, ce procédé est moins cher que le procédé classique grâce à la réduction du coût énergétique.

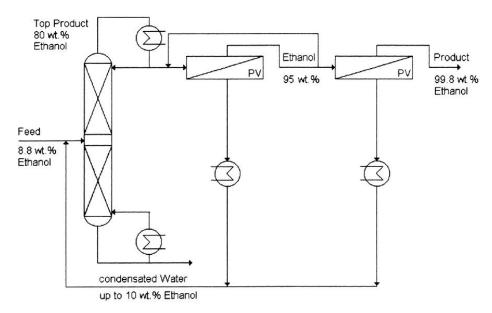


Figure 3-17 : Schéma d'un procédé de déshydratation de l'éthanol [72]

Dans son revue, Kujawski [73] a comparé les coûts de la déshydratation de l'éthanol, de 94% à 99,9% volumique par différentes technologies : la perméation de vapeur, la pervaporation, la distillation avec tiers-corps et l'adsorption sur tamis moléculaires. La comparaison montre que la pervaporation ou la perméation de vapeur permet de réduire plus de 50% les coûts (voir Tableau 3-6).

Utilité	Perméation de vapeur (DM/t)	Pervaporation (DM/t)	Distillation avec tiers-corps (DM/t)	Adsorption sur tamis moléculaires (DM/t)
Vapeur	II.	6,4	60,0	40,0
Electricité	20,0	8,8	4,0	2,6
Eau de refroidissement	2,0	2,0	7,5	5,0
Remplacement de membranes	9,5	15,3	-	-
Entraineur	=	-	4,8	-
Remplacement de tamis moléculaires	-	-	-	25,0
Coût total	31,5	32,5	76,3	72,6

Tableau 3-6 : Coût (en D-Mark) de la déshydratation de l'éthanol de 94 à 99,9 % volumique par différentes technologies pour une durée de 2 ans ; estimation basée sur les conditions en Allemagne en 1986

3.5.1.2 Production de l'Isopropanol

Un procédé hybride distillation-pervaporation a été proposé pour déshydrater le mélange isopropanol-eau [74]. L'isopropanol (IPA) est concentré, de 50% massique à l'ialimentation à 99,5 % massique au produit. Dans ce procédé, illustré dans la Figure 3-18, l'IPA est concentré au point azéotropique (environ 86% en poids) par une colonne de distillation. Une déshydratation supplémentaire est réalisée par PV en utilisant des membranes hydrophiles.

Une analyse économique du système hybride montre que le coût d'investissement du procédé hybride est de 10 % ou 20 % plus faible que celui de la colonne de distillation seule, pour un débit d'alimentation de respectivement 500 et 2000 kg.h⁻¹. Les coûts d'exploitation sont réduits d'environ 25 à 45%, respectivement.

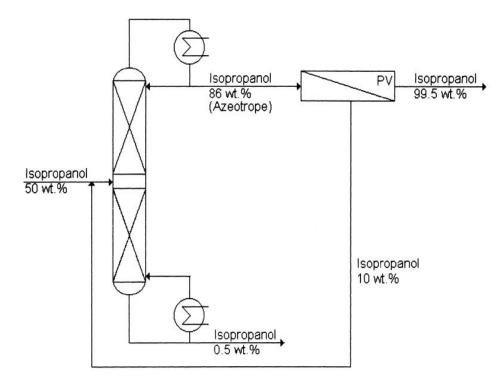


Figure 3-18 : Schéma d'un procédé de déshydratation de l'isopropanol [72]

3.5.1.3 Développement industriel des procédés

La déshydratation des mélanges alcool-eau est mise en œuvre industriellement. Ainsi, 24 usines de déshydratation de l'éthanol (de 500 à 150000 litres par jour) et 11 usines de déshydratation de l'isopropanol (de 5000 à 15000 litres par jour) ont été construites [73] avant l'année 2000, rien que par la société Sulzer Chemtech.

3.5.2 Pervaporation et réaction

A côté de la déshydratation des mélanges d'alcool-eau, la pervaporation est étudiée pour le couplage avec la réaction d'estérification. Plusieurs configurations de couplage ont été étudiées en combinant des éléments différents : réacteur piston ou parfaitement agité, opération batch ou continue, avec ou sans recyclage, réacteur intégrant une membrane ou réacteur couplé avec un module membranaire, etc. Dans un premier temps, cette étude présente la configuration batch. Ensuite, les procédés continus (sans recyclage et avec recyclage) sont présentés.

3.5.2.1 Couplage dans une opération batch

Ce type de couplage est discuté dans de nombreuses publications [52, 64-67, 75-85]. Les deux schémas de principe sont présentés dans la Figure 3-19. Une membrane est intégrée à l'intérieur du réacteur (a) ou un module de membrane est disposé dans une boucle de recirculation externe (b). La déshydratation est effectuée en même temps que la réaction et permet de déplacer la réaction jusqu''à conversion pratiquement complète des réactifs. A la fin du cycle, le mélange d'estérification contient essentiellement de l'ester et ne contient que des faibles teneurs en acide, alcool et eau. Une étape de purification simple est suffisante pour obtenir de l'ester pur.

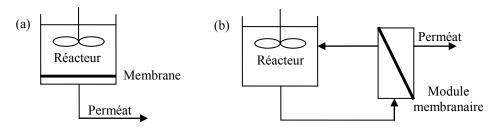


Figure 3-19 : Schéma du réacteur d'estérification en batch intégré pervaporation (a) ou couplé pervaporation (b)

L'avantage de cette configuration est la simplicité de l'installation. Son inconvénient majeur est lié au caractère discontinu de l'opération. Un autre inconvénient à considérer est le temps de séjour élevé des composés chimiques qui favorise les réactions secondaires.

Plusieurs études ont montré un même type de profil de concentration dans ce type de couplage. La Figure 3-20 présente ce profil pour le cas de la synthèse de l'acétate d'éthyle couplée à la pervaporation [64] avec un mélange d'alimentation initial équimolaire. Le graphe montre que la teneur en ester augmente alors que la teneur en acide diminue graduellement. La courbe d'éthanol est identique à celle de l'acide acétique, car leurs concentrations sont équivalentes. Le profil de concentration d'eau est différent. La teneur en eau augmente jusqu'un point maximum et puis diminue graduellement [52, 64, 65, 67, 75, 77-82, 84, 85].

Ce profil de concentration d'eau est expliqué par deux mécanismes. Au début, la teneur en eau est faible. Le flux de perméation est donc faible, car il est proportionnel à la teneur en eau. En revanche, la vitesse de réaction est élevée car les concentrations de réactifs sont élevées. La formation d'eau par réaction est plus rapide que la déshydratation par pervaporation et donc la teneur en eau augmente. Une fois la teneur en eau est suffisamment élevée, le flux de perméation augmente. En revanche, la vitesse de réaction diminue à cause de la diminution des concentrations des réactifs. Dès lors, le flux de déshydratation est supérieur au flux d'eau généré par réaction. La teneur en eau diminue donc graduellement.

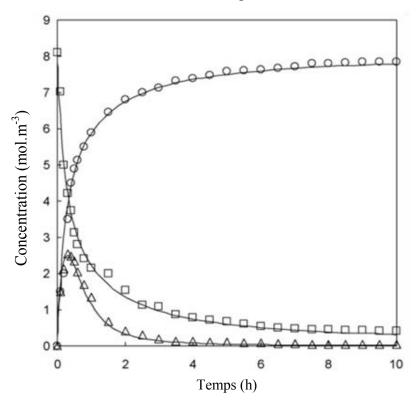


Figure 3-20 : Profils des concentrations dans un réacteur en batch couplé pervaporation [64]. Acide acétique : \square ; acétate d'éthyle : O; eau : Δ L'alimentation initial équimolaire, T=90 °C. Les courbes continues sont résultats du model cinétique.

La courbe d'évolution de la teneur en eau est caractérisée par deux grandeurs : la valeur maximale de la teneur en eau (X_m) et le temps nécessaire à l'atteinte de cette valeur (t_m) . Ces deux grandeurs dépendent de quatre paramètres : le rapport molaire des réactifs (alcool/acide), le rapport entre l'surface de membrane et le volume du mélange d'estérification (A/V), la température (T) et la concentration de catalyseur (C_c) . Le changement du t_m et X_m en augmentant quatre paramètres T, C_c , A/V et alcool/acide est résumé dans le Tableau 3-7.

Paramètre	t_m	X_m
T	\downarrow	↑
C _c	1	↑
A/V	1	↓
alcool/acide	Non-varié	

Tableau 3-7 : L'influence de différents paramètres sur le profil de concentration de l'eau dans un réacteur couplé pervaporation en batch

3.5.2.2 Réacteur continu sans recyclage

Dans cette catégorie, la configuration la plus étudiée est un réacteur piston dans lequel est intégré une membrane de pervaporation [59, 68, 86] comme illustré sur la Figure 3-21. Les réactifs sont progressivement transformés en ester et en eau et l'eau est retirée tout au long du réacteur par pervaporation. En sortie du réacteur, l'effluent ne contient que l'ester et de faibles quantités d'acide, d'alcool et d'eau. Cette configuration peut simplifier le procédé en supprimant les colonnes de séparation en aval. Néanmoins, si la réaction est catalysée par un acide dissous (catalyse homogène) une étape de séparation d'acide est requise. En cas de catalyse hétérogène, la membrane doit résister à la présence des particules solides. Des études récentes, proposent d'intégrer le catalyseur dans la membrane de pervaporation [87, 88]. Toutefois les membranes résultantes ne sont pas commercialisées.

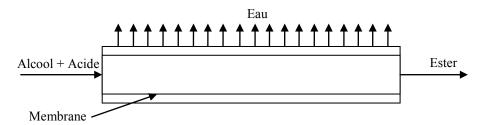


Figure 3-21 : Schéma du réacteur piston intégré pervaporation en continue

Lim et al. [89] ont simulé cette configuration. Ils ont trouvé que la conversion du réacteur dépend de la sélectivité de la membrane et du rapport V_p/V_r , entre la vitesse de pervaporation et la vitesse de réaction. A sélectivité donnée, si V_p/V_r augmente, le taux de conversion augmente et atteint une valeur maximale, puis diminue à cause de la perte de réactifs à traversant la membrane.

Une difficulté de cette configuration est liée à la chute de température au sein du réacteur due à la pervaporation. Afin de pallier à cet inconvénient, les réacteurs membranaires peuvent être arrangés en cascade, avec des échangeurs thermiques intermédiaires [59, 90].

Au lieu d'intégrer des membranes, des réacteurs en série couplés à des unités de pervaporation peuvent être utilisés (Figure 3-22). Les réacteurs peuvent être de type piston ou parfaitement agité. Ce schéma sépare la section de réaction de la section de pervaporation qui permet de contrôler et maintenir ces deux sections plus facilement.

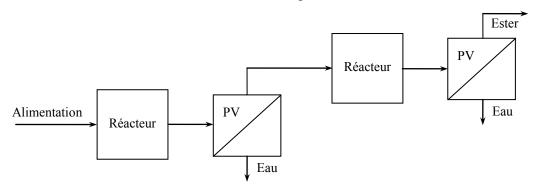


Figure 3-22 : Schéma des réacteurs parfaitement agités en continue, couplés pervaporations intermédiaires

3.5.2.3 Réacteur continu avec recyclage

Afin d'obtenir un taux de conversion plus élevé, le flux de rétentat peut être recyclé au réacteur. Cette configuration est présentée dans la Figure 3-23.

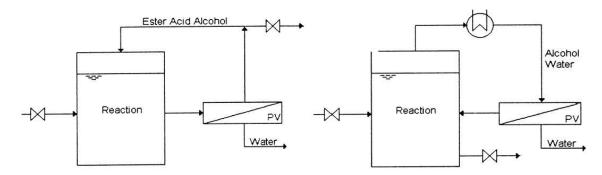


Figure 3-23 : Schéma des réacteurs couplés pervaporation en mode continue, (a) en traitant la phase liquide, (b) en traitant la phase vapeur

Dans la Figure 3-23a, le soutirage liquide du réacteur est traité par pervaporation. Une partie du rétentat est recyclée au réacteur alors que l'autre partie est dirigée vers des étapes de purification. Comme le soutirage contient de l'acide, la membrane utilisée dans ce couplage doit être acido-résistante. Afin d'obtenir de fortes conversions, la concentration en eau dans le réacteur, fonctionnant en régime permanent, doit être faible. Ceci est défavorable à l'étape de pervaporation car l'on obtient de faible flux de perméation dans le module de pervaporation.

Dans la Figure 3-23b, le mélange vapeur du réacteur est traité par un module de perméation de vapeur. Cette vapeur contient peu d'acide car ce composé est moins volatil que l'ester, l'alcool et l'eau. Par conséquent, ce couplage ne demande pas de membrane acidorésistante. De plus, la teneur en eau est plus élevée dans la phase vapeur, donc le flux de perméation est plus élevé.

Lim et al. [89] ont simulé ces systèmes. Ils ont trouvé que la conversion du réacteur est proportionnelle à la sélectivité de la membrane, au taux de recyclage et au rapport V_p/V_r .

Bruschke et al. [91] ont comparé différentes configurations de couplage. Ils concluent que la configuration comportant un réacteur batch et la configuration comportant des réacteurs continus en cascade avec recyclage présentent des coûts élevés. Ils proposent un schéma de procédé continu hybride, présenté sur la Figure 3-24, qui comporte deux réacteurs en cascade.

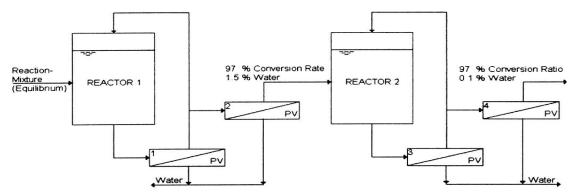


Figure 3-24 : Schéma mixe des réacteurs couplés pervaporation en mode continue avec plusieurs réacteurs en cascade

Dans le schéma, le premier réacteur chimique permet une conversion partielle. Le produit de la réaction est dirigé à la première unité de PV afin de réduire les teneurs en eau. La seconde unité de PV est utilisée pour déshydrater complètement un soutirage de la première unité de PV. Ce flux est ensuite transformé dans le second réacteur. Ce réacteur est aussi combiné avec deux unités PV pour recirculation et déshydratation. Il est possible d'atteindre un taux de conversion de 97% et la concentration finale en eau est inférieure à 0,5% massique.

3.5.2.4 Intégration de la pervaporation dans un procédé d'estérification continu

La déshydratation des mélanges d'estérification est actuellement au stade de recherche. Comme discuté ci-dessus, plusieurs configurations de couplage ont été proposées, la plus étudiée étant la configuration discontinue (batch), configuration qui ne convient pas aux productions à tonnage élevé. Par ailleurs, l'ensemble des publications se limite à l'étude de la section réactionnelle, sans tenir compte de la section de séparation et des recyclages.

Ainsi le travail de cette thèse, est le premier qui propose l'étude de l'intégration de la pervaporation dans un procédé d'estérification complet, fonctionnant en continu et à fort tonnage. Le procédé, comprenant les sections de réaction et de séparation, est simulé sur le logiciel Aspen Plus. Deux implantations de l'opération de pervaporation ont été comparées (entre les deux réacteurs d'estérification et dans le flux de recyclage de l'alcool). Pour cette dernière option, la perméation de vapeur, a été étudiée comme variante du procédé, évitant une étape vaporisation-condensation. Les gains énergétiques respectifs ont été estimés dans les sections 2.5.4 et 2.5.5.

3.6 CONCLUSIONS

La pervaporation est une technique de séparation qui se distingue par des sélectivités élevées pouvant être obtenues avec des consommations d'énergie faibles. La pervaporation est particulièrement efficace dans la déshydratation d'un mélange contenant une faible teneur en eau ou d'un mélange azéotropique. Elle a été appliquée à l'échelle commerciale pour la déshydratation des mélanges alcool-eau.

L'élément le plus important d'une pervaporation est la membrane. Le mécanisme de transport à travers la membrane dépend de sa nature chimique qui influence trois propriétés : le flux de perméation, la sélectivité et la stabilité. On trouve quatre types de membrane : polymère, zéolite, silice et mixed-matrix. L'étude bibliographique a montré trois membranes potentiellement utilisables pour la déshydratation de mélanges contenant un acide : la membrane polymère Pervap-1201 de Sulzer Chemtech, la membrane Zéolite-T de Mitsui et la membrane silice Hybsi de Pervatech. Les deux premières ont été utilisées dans l'étude expérimentale présentées dans le Chapitre 4, afin d'étudier la faisabilité de l'opération de séparation.

Plusieurs études de couplage ont montré l'intérêt du couplage pervaporation-distillation et pervaporation-estérification. Dans le couplage pervaporation-estérification, les études publiées à ce jour ne concernent jamais un procédé complet mais uniquement la partie réactionnelle. Dans ce sens, le travail présenté au Chapitre 2, utilisant des outils de simulation globaux pour évaluer les gains de la pervaporation est original. Il a d'ailleurs permis de démontrer l'intérêt potentiel de la pervaporation dans la synthèse de l'acrylate d'éthyle.

Chapitre 4

Etude expérimentale de la pervaporation

4 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERVAPORATION

A partir de l'étude bibliographique dans la section 3.3, deux membranes de pervaporation ont été sélectionnées. Ce sont la membrane polymère Pervap-1201 de Sulzer Chemtech et la membrane Zéolite-T de Mitsui. Ces deux membranes font l'objet des tests dans les conditions correspondantes aux trois scénarios développés dans la section 2.5. Deux études expérimentales ont été réalisées indépendamment. La première concerne la déshydratation du recyclage en tête de la colonne C3 par pervaporation et par perméation de vapeur. Ce travail, réalisé par un étudiant dans le cadre d'un stage de l'TFP-School, est présenté en Annexe A8A8. La deuxième étude concerne la déshydratation de l'effluent du 1er réacteur par pervaporation. Ce travail a été réalisé dans le cadre de ce doctorat et fait l'objet de ce chapitre.

Dans un premier temps, les dispositifs d'expérience (appareillages, membranes et produits chimiques) et les procédures opératoires (démarrage des unités pilote et de laboratoire, échantillonnages et analyses) sont présentés. Ensuite, sont abordés successivement les sujets suivants : la pervaporation avec des solutions aqueuses de l'acide acrylique, la pervaporation avec des mélanges d'estérification de deux membranes (Zéolite-T et Pervap-1201) dans des conditions comparables, l'étude approfondie de la pervaporation du mélange utilisant la membrane Pervap-1201 et la modélisation des flux de transfert. Enfin, la stabilité de la membrane Pervap-1201 est évaluée via des pervaporations de longues durées et une étude de spectroscopie infrarouge (IR).

4.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PROCEDURES OPERATOIRES

4.1.1 Produits chimiques et méthodes d'analyse

Dans ce travail, les composés chimiques à étudier sont l'éthanol (EtOH), l'acide acrylique (AA), l'acrylate d'éthyle (AE) et l'eau (H₂O). L'AA (> 99 % massique) et l'AE (> 99 % massique) ont été fournis par Arkema - Carling. L'EtOH (> 99,5 % massique) a été acquis chez Sigma Aldrich. Les mélanges d'alimentation préparés contiennent de petites quantités d'inhibiteurs de radicaux libres (50ppm), en accord avec l'habitude industrielle pour l'AA et l'AE.

Pour les séries d'expérience dans la Section 4.2 et la Section 4.3, chaque point d'expérience a été répété au moins trois fois. Les composés organiques ont été analysés par l'instrument GC-FID avec une méthode d'étalonnage interne. Chaque échantillon a été analysé une fois avec l'erreur-type relative de $\pm 1,4\%$.

Pour les études de stabilité longue durée, présentée dans la Section 4.5, comme les expériences ont été réalisées en temps réel, un seul échantillon a été prélevé à chaque point d'expérience. Les composés organiques dans les échantillons ont été analysés par la chromatographie GC-FID avec une méthode d'étalonnage externe. Chaque échantillon a été analysé au moins 10 fois avec une erreur-type relative de \pm 10%.

Dans la Section 4.2.1, la teneur en acide a été déterminée par la méthode potentiométrique. Chaque échantillon a été analysé au moins 3 fois avec l'erreur-type relative de \pm 1%.

Dans toutes les expériences, la teneur en eau dans l'alimentation (X_{H2O}) a été déterminée par la méthode Karl Fischer. Chaque échantillon a été analysé au moins 3 fois avec l'erreurtype relative de \pm 1%.

Dans l'étude de spectroscopie IR, l'appareil « ATR platinum Diamond 1 Refl » de Bruker est utilisé. Chaque échantillon a été analysé au moins trois fois et un seul résultat est présenté.

4.1.2 Dispositifs expérimentaux

Deux installations de pervaporation ont été utilisées dans ce travail : une unité pilote de Sulzer et un dispositif à l'échelle laboratoire.

4.1.2.1 Unité pilote

Le schéma du pilote de Sulzer (ref. : LZV 06 F/V 17) est présenté dans la Figure 4-1. L'alimentation est introduite dans un bac de volume de 2 L muni d'une double enveloppe. La température du bac est régulée par le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe, en provenance d'un bain thermostaté. L'alimentation est circulée du bac au module membranaire par une pompe centrifuge, puis reconduite au bac après la traversée du module. Le débit volumique dans l'installation peut être modulé dans une gamme variant de 0 à 140 L.h⁻¹. Toutes les expériences sont réalisées au débit de 120 L.h⁻¹.

Ce pilote est équipé de deux modules membranaires : une cellule rectangulaire permettant de tester les membranes polymères (surface effective de 170 cm²) et une cellule cylindrique permettant de tester les membranes céramiques (surface effective externe de 58 cm²). Les modules membranaires sont installés en parallèle et un seul est alimenté dans nos essais. L'alimentation circule dans la membrane avec une vitesse locale de 0,05 m.s⁻¹.

Le côté perméat du module membranaire est maintenu sous une faible pression (1-2 mbar) par l'intermédiaire d'une pompe à vide. Deux pièges à froid sont installés entre le module membranaire et la pompe à vide. Le premier (représentée sur Figure 4-1) est utilisé pour condenser le perméat alors que le deuxième (non représenté) est installée juste avant la pompe à vide pour sa protection. Ces pièges sont immergés dans un liquide froid à -77 °C qui est un mélange d'acétone et de carboglace.

Différentes sondes ou instruments de mesure sont installées sur ce pilote : une sonde de pression et de température sur le bac de stockage, un débitmètre en aval de la pompe de circulation, une sonde de pression côté perméat et deux sondes de températures situées respectivement en entrée et en sortie du module membranaire. Un schéma PID de ce pilote est présenté à l'Annexe A9A9.

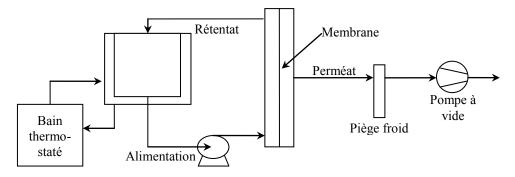


Figure 4-1: Schéma de l'unité pilote de Sulzer Chemtech

En fonction de la température d'alimentation et la teneur en eau, le temps nécessaire pour recueillir un échantillon de perméat à analyser (environ deux grammes) est compris entre 15 et 90 minutes, ce qui est rapide. Pour cette raison, l'unité pilote de Sulzer est appropriée pour étudier les caractéristiques de membranes dans des conditions différentes.

4.1.2.2 Dispositif de laboratoire

Un schéma de principe de l'installation à l'échelle laboratoire est présenté sur la Figure 4-2. Pour cet équipement, le réservoir d'alimentation de pervaporation a un volume d'environ 100 mL. La membrane de pervaporation, caractérisée par une surface de 7,1 cm², est placée dans le fond du réservoir. Afin de minimiser la polarisation de concentration au voisinage de la membrane, une barre d'agitation magnétique suspendue est utilisée. Sa vitesse de rotation optimale a été trouvée à 100 tours par minute. La température de fonctionnement est maintenue par un bain calorifuge externe. Le côté perméat de l'appareil a une configuration similaire à l'unité pilote, à l'exception du vide plus poussé (0,2 - 0,4 mbar) et de la source froide, dans ce cas constitué par l'azote liquide à -196 °C.

Ce dispositif a été utilisé dans l'étude de stabilité de membranes polymère. En raison de la petite surface de la membrane (24 fois plus faible que celle de l'unité de pilote), le temps d'échantillonnage est plus long, compris entre 6 et 36 heures. Ceci est approprié pour les tests de pervaporation de longue durée où les échantillons sont pris seulement une ou deux fois par jour.

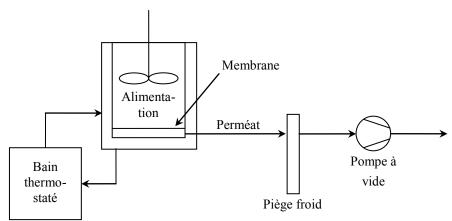


Figure 4-2: Schéma du dispositif de laboratoire

4.1.3 Choix et caractéristiques des membranes étudiées

L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 3, surtout dans la Section 3.3 conduit à utiliser deux membranes commerciales : la membrane Pervap-1201 (Sulzer Chemtech) et la membrane Zéolite-T (Mitsui). En effet, ces membranes ont montré de bonnes performances dans la pervaporation des mélanges d'estérification. La membrane silice n'a pas été étudiée car les études s'y afférant sont très récentes.

La Zéolite-T se présente sous une forme cylindrique d'un diamètre externe de 1 cm et d'une longueur de 20 cm. La partie intérieure correspond au côté perméat du système qui est maintenu sous vide partiel. La membrane est insérée horizontalement dans le module membranaire du pilote Sulzer consistant en un cylindre creux d'environ 2 cm de diamètre interne. Le liquide d'alimentation circule dans l'espace entre la surface externe de la

membrane et le cylindre (la calandre), tangentiellement à la surface membranaire. La surface active de la membrane donnée par le fabricant est de 58 cm².

La membrane polymère Pervap-1201 se présente sous forme plane. Dans le pilote de Sulzer, cette feuille est placée sur un support métallique (290 cm x 8 cm) disposé verticalement. Le liquide circule tangentiellement à la membrane (du bas vers le haut) dans le module membranaire de forme rectangulaire. La surface active de membrane utilisée est de 170 cm². Dans le dispositif de laboratoire, la membrane est découpée pour former un rond d'un diamètre de 3 cm. La surface effective de membrane utilisée est de 7,1 cm². Dans tous les cas, des joints Kalrez résistant à l'acide sont utilisés pour maintenir le vide dans les modules.

4.1.4 Procédures expérimentales

4.1.4.1 Unité pilote

L'unité pilote est démarrée en mettant en marche la pompe à vide du côté aval du module membranaire. Une fois la membrane est correctement installée, le mélange d'alimentation (2 L) est introduit dans le réservoir. A ce moment de la procédure de démarrage, le côté aval du module est sous vide, tandis que le côté amont est isolé du circuit d'alimentation par une vanne. Le bain caloporteur et la pompe d'alimentation sont ensuite actionnés pour faire circuler le liquide dans le système, sauf dans le module membranaire. Une fois que la température d'alimentation a atteint la valeur de consigne, la vanne de raccordement du module membranaire est ouverte. Le perméant traverse la membrane et est condensé dans le circuit aval. En règle générale, 30 minutes sont nécessaires pour stabiliser la température de l'alimentation et le flux de perméation.

Lorsque le régime permanent est atteint, la procédure d'échantillonnage est effectuée. Au début de chaque échantillonnage, un échantillon de l'alimentation est pris dans le réservoir. L'unité pilote est opérée assez longtemps pour recueillir environ 2 mL de perméat. Quand la quantité de perméat est suffisante, la vanne de perméat est fermée et le piège est démonté. Il est remplacé par un autre piège pour un nouveau cycle d'échantillonnage. Le piège contenant l'échantillon de perméat est réchauffé par l'environnement jusqu'à 0 °C, puis est pesé. Comme le volume du bac d'alimentation (2 L) est grand par rapport au volume de l'échantillon de perméat (2 mL), la variation de composition de l'alimentation au cours de la procédure d'échantillonnage est dans tous les cas inférieure à 5% environ.

4.1.4.2 Dispositif de laboratoire

La procédure de démarrage pour le dispositif de laboratoire est différente de celle appliquée au pilote. Une fois la membrane mise en place et le côté aval mis sous vide, le réservoir d'alimentation est rempli avec le mélange d'alimentation. Le bain thermostaté et le système d'agitation sont activés. Le flux de perméation est condensé. Environ 30 minutes sont nécessaires pour stabiliser le flux de perméation.

Comme le volume de l'échantillon de perméat (2 mL) est important par rapport au volume du réservoir (100 mL), les changements de la composition de l'alimentation sont importants au cours de la pervaporation. Par conséquent, la composition de l'alimentation considérée dans l'interprétation des données est la composition moyenne entre les compositions déterminées en début et en fin de chaque expérience.

4.2 ETUDE PRELIMINAIRE : CHOIX DE LA MEMBRANE

4.2.1 Pervaporation du binaire acide acrylique – eau

L'acido-résistance est un point délicat pour toutes les membranes de pervaporation. Comme discuté dans la Section 3.3.3, les membranes sont souvent moins résistantes dans le mélange acide-eau par rapport au mélange d'estérification. Pour cette raison, des pervaporations du mélange acide acrylique - eau (AA-H₂O) ont été faites sur les membranes pour étudier leur compatibilité avec l'acide acrylique.

L'étude de pervaporation du binaire éthanol - eau n'est pas nécessaire car de nombreuses données sont disponibles dans la littérature. Quant au binaire acrylate d'éthyle - eau, la solubilité de l'eau dans l'acrylate d'éthyle est très faible (1,5 g d'eau dans 100 g d'acrylate d'éthyle) rendant l'étude du mélange binaire impossible.

4.2.1.1 Membrane Zéolite-T

Dans un premier temps, six expériences de pervaporation ont été réalisées sur la membrane Zéolite-T en faisant varier la composition du mélange ($X_{AA} = 0.5$ et $X_{AA} = 0.7$) et la température (57, 64 et 72 °C). Les résultats dans le Tableau 4-1 montrent que la sélectivité et le flux de perméation de la membrane Zéolite-T sont très élevés.

Pour les expériences à 64 et 72 °C, la fraction de l''AA dans le perméat diminue lorsque sa fraction dans l''alimentation augmente. Ceci peut être dû à un transport couplage de l''AA avec l''eau. Cependant, à 57 °C, la tendance est inverse, la teneur en AA du premier essai est 0,0107 alors que celle du quatrième est de 0,0112. Ceci peut résulter du changement de propriété de membrane lors du premier essai. La membrane, en état tout neuf, démontre une sélectivité plus élevée que normal. Ce phénomène est observé aussi dans les autres expériences, présentées dans le Tableau 4-5 et 4-6.

T	-	d'alimentation X)	Composition (Y×	du perméat 10 ⁴)	J _T	α _{H2O/R}
(°C)	AA	H_2O	AA	H_2O	(kg.m ⁻² .h ⁻¹)	(-)
58	0,50	0,50	107	9893	1,53	94
65	0,52	0,48	97	9903	2,20	112
71	0,51	0,49	87	9913	2,66	118
56	0,72	0,28	112	9888	1,27	222
63	0,71	0,29	52	9948	1,63	460
73	0,71	0,29	50	9950	2,23	492

Tableau 4-1 : Performance de la membrane Zéolite-T neuve, mélange AA-H₂O, pilote de Sulzer

La même membrane a été réutilisée un mois après pour la pervaporation du mélange AA- H_2O avec $X_{AA} = 0,67$. Comme montré dans le Tableau 4-2, la sélectivité a fortement chuté alors que le flux de perméation a augmenté. Un test de pervaporation du mélange EtOH- H_2O (Tableau 4-3) avec $X_{H2O} = 0,2$ sur cette même membrane a montré une faible sélectivité par rapport aux données trouvées dans la littérature [57]. Cela signifie que la membrane Zéolite-T a été probablement dégradée par l'acide.

T	Composition	d'alimentation (X)		n du perméat <10 ⁴)	J _T	α _{H2O/R}	
(°C)	AA	H_2O	AA	H_2O	(kg.m ⁻² .h ⁻¹)	(-)	
55	0,67	0,33	1042	8958	1,51	17	
65	0,67	0,33	0880	9120	2,35	21	
75	0,67	0,33	1909	8091	4,22	8	

Tableau 4-2 : Performance de la membrane Zéolite-T usagée, mélange AA-H₂O, pilote de Sulzer

T	Composition	d'alimentation (X)		n du perméat <10 ⁴)	J_T	α _{H2O/R}	
(°C)	EtOH	H_2O	EtOH	H_2O	$(kg.m^{-2}.h^{-1})$	(–)	
65	0,76	0,24	782	9218	1,07	38	
75	0,81	0,19	635	9365	1,26	65	

Tableau 4-3 : Performance de la membrane Zéolite-T usagée, mélange EtOH-H₂O, pilote de Sulzer

4.2.1.2 *Membrane Pervap-1201*

La membrane Pervap-1201 a été testée pour la pervaporation du mélange AA- H_2O avec $X_{AA} = 0,72$, à 50 et 60 °C. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-4. La sélectivité de la membrane est très élevée.

T	Composition d'a	limentation	Composition (Y×	du perméat 10 ⁴)	J_{T}	α _{H2O/R}	
(°C)	AA	H_2O	AA	H_2O	$(kg.m^{-2}.h^{-1})$	(–)	
51	0,72	0,28	19	9981	0,21	1365	
60	0,73	0,27	22	9978	0,41	1229	

Tableau 4-4 : Performance de la membrane Pervap-1201, mélange AA-H₂O, pilote de Sulzer

4.2.2 Pervaporation de mélanges quaternaires

Après le test des membranes avec le binaire AA-H₂O, une série d'essais a été effectuée avec différents mélanges réactionnels et à différentes températures. Ceci d'une part afin d'évaluer l'influence de la composition de l'alimentation sur la performance de la séparation membranaire, et d'autre part afin de comparer la performance des deux membranes.

Une membrane Pervap-1201 (désigné P1 pour la distinguer des échantillons de membrane utilisés ultérieurement) et une membrane Zéolite-T ont été testées.

4.2.2.1 Expériences effectués

Quatre mélanges quaternaires (A, B, C, D) ont été étudiés à deux températures (65 et 75 °C). La fraction massique d'eau à l'alimentation a variée entre 0,09 et 0,15, la fraction massique d'EtOH entre 0,30 et 0,37, la fraction massique d'AE entre 0,30 et 0,46 et la fraction massique d'AA entre 0,09 et 0,24. Ces fourchettes permettent de représenter la composition de l'effluent entre les deux étages de réaction.

Les Tableau 4-5 et Tableau 4-6 résument les conditions d'expérience ainsi que les résultats de pervaporation obtenus pour les deux membranes. Pour la membrane Zéolite-T, deux expériences avec les mélanges A et C sont répétées.

4.2.2.2 Evolution du débit de perméat

La Figure 4-3 présente l'évolution du débit de perméation (J_T) en fonction de la fraction d'éau dans l'alimentation (X_{H2O}) . On observe que, à une température donnée, J_T semble varier en fonction de la X_{H2O} . A une teneur en eau donnée, J_T augmente avec la température. Pour les composés organiques, l'influence de leurs fractions dans l'alimentation sur le flux de perméation total n'est pas claire.

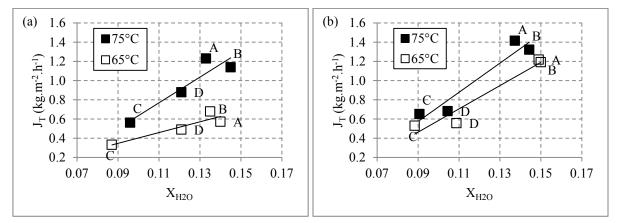


Figure 4-3 : Variation du flux de perméation avec la teneur en eau dans l'alimentation ; (a) : membrane Pervap-1201, (b) : membrane Zéolite-T

A 65 °C, le flux obtenu avec la membrane Zéolite-T est nettement plus élevé que celui caractérisant la membrane Pervap-1201. Toutefois, cette différence est considérablement réduite à 75 °C. Pour les deux membranes, les flux sont compris entre 0,4 et 1,4 kg.m⁻².h⁻¹, valeurs usuelles de la pervaporation.

La dispersion des points, observées sur la Figure 4-3 pourrait être due à l'influence de la composition du mélange dans son ensemble, mais également à l'incertitude expérimentale constatée lorsque l'on répète une même expérience.

Dans les expériences de répétition avec la membrane Zéolite-T (test 9, 10, 11 et 12, Tableau 4-5) on constate que les flux de perméation sont plus faibles que ceux mesurés auparavant dans des conditions comparables (tests 1, 2, 5 et 6, Tableau 4-5). Ceci peut être dû à une modification de la structure de zéolite, probablement un effondrement des pores.

4.2.2.3 Evolution de la teneur en eau du perméat

La Figure 4-4 présente l'évolution des fractions en composés organiques dans le perméat, en fonction de la fraction d'éau dans l'alimentation et de la température. La précision de la méthode d'analyse est plus faible dans cette série sachant que ce sont les premières expériences avec mélange d'estérification.

On observe que pour les deux membranes, la fraction en composé organique la plus importante est celle de l'EtOH. Les fractions de l'AA et l'AE sont très faibles et de même l'ordre de grandeur. Etant donné que la fraction de l'EtOH dans l'alimentation n'est pas

beaucoup différente à celle de l'AE et de l'AA d'une part, et l'AA est plus polaire que l'EtOH, d'autre part, la quantité élevée de l'EtOH peut être expliquée par sa faible taille de molécule par rapport à celle de l'AE et l'AA.

Pour la membrane Pervap-1201, la fraction d'EtOH est pratiquement constante et toujours inférieure à 0,01. Pour la membrane Zéolite-T, les mesures sont davantage dispersées et la teneur moyenne en EtOH est de l'ordre de 0,015 à 0,03. Un même ordre de grandeur est constaté dans les tests de répétition sur la membrane Zéolite-T (tests 9, 10, 11, 12, Tableau 4-5).

Vu la dispersion des points, on ne peut pas conclure à ce stade sur une évolution de la teneur en impureté dans le perméat en fonction de la température de travail ou de la teneur en eau dans l'alimentation.

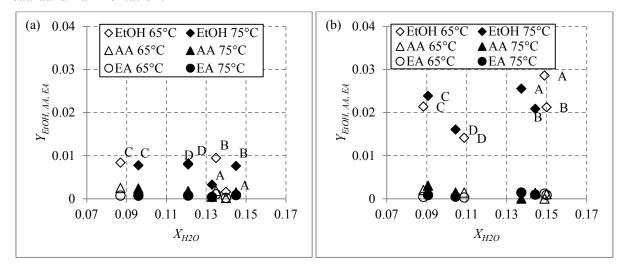


Figure 4-4: Variation de la teneur en organique dans le perméat avec la teneur en eau dans l'alimentation ; (a) : membrane Pervap-1201, (b) : membrane Zéolite-T

4.2.3 Conclusion et choix de la membrane de pervaporation

Les conclusions suivantes peuvent être déduites à partir de la pervaporation des mélanges quaternaires :

- Le flux de perméation dépend fortement de la teneur en eau et de la température d'alimentation alors que la composition du perméat semble indépendante de ces deux paramètres.
- L''influence de la fraction des composés organiques dans l''alimentation sur le flux et sur la composition du perméat n''est pas claire.

En considérant la perméabilité et la sélectivité dans différentes conditions de travail, la membrane Pervap-1201 semble être le meilleur choix pour la pervaporation du mélange d'estérification. Dans la pervaporation du mélange d'estérification, elle a une perméabilité comparable avec la membrane Zéolite-T à 75 °C alors que sa sélectivité est nettement plus élevée. De plus la membrane Pervap-1201 est moins onéreuse et la membrane Zéolite-T a montré une sensibilité à la présence d'acide.

Pour toutes ces raisons, la membrane Pervap-1201 a été retenue pour les études ultérieures de faisabilité du procédé.

Test N°	Mélange	T (°C)	Com		de l'Alimo (X)	entation	C		n du Permé 10 ⁴)	at	<i>J_T</i> (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	α _{H2O/R}
17		(C)	EtOH	AΕ	H ₂ O	AA	EtOH	AE	H ₂ O	AA	(kg.m .n)	(-)
1	A	65	0,29	0,46	0,15	0,09	286	12	9702	0	1,22	186
2	A	75	0,30	0,47	0,14	0,09	255	14	973	0	1,42	227
3	В	65	0,33	0,38	0,15	0,14	212	8	9768	10	1,19	240
4	В	75	0,33	0,38	0,14	0,14	208	9	9767	13	1,32	250
5	С	65	0,37	0,30	0,09	0,23	213	4	9762	20	0,53	425
6		75	0,37	0,30	0,09	0,23	239	8	9722	30	0,65	352
7	D	65	0,37	0,33	0,11	0,19	141	3	9841	14	0,56	511
8	D	75	0,38	0,33	0,10	0,19	160	5	9820	14	0,68	469
9	Abis	65	0,28	0,46	0,16	0,10	160	14	9818	7	1,02	274
10	Adis	75	0,28	0,45	0,17	0,10	142	14	9837	9	1,27	298
11	Cbis	65	0,38	0,28	0,09	0,24	294	15	9669	20	0,33	286
12	COIS	75	0,39	0,29	0,09	0,24	304	14	9651	29	0,43	286

Tableau 4-5 : Flux de perméation et sélectivité de la membrane Zéolite-T, pilote de Sulzer

Test N°	Mélange	T	Com	position	de l'Alimo (X)	entation	Co	omposition (Y×1	du Perméa 10 ⁴)	ıt	Jr (1:0 m-2 h-1)	αH2O/R
IN	(°C)		EtOH	A Ε	H ₂ O	AA	EtOH	AE	H ₂ O	AA	(kg.m ⁻² .h ⁻¹)	(-)
13	^	65	0,29	0,47	0,14	0,09	16	2	9981	2	0,57	3816
14	A	75	0,29	0,48	0,13	0,10	32	4	9960	4	1,23	1916
15	В	65	0,34	0,38	0,14	0,15	94	10	9878	18	0,68	612
16	В	75	0,33	0,38	0,15	0,14	76	8	9903	14	1,14	700
17	С	65	0,38	0,29	0,09	0,24	83	7	9886	25	0,33	1172
18		75	0,38	0,29	0,10	0,24	77	7	9893	23	0,56	1110
19	D	65	0,37	0,32	0,12	0,19	82	7	9891	17	0,49	812
20	ע	75	0,37	0,32	0,12	0,19	79	7	9898	16	0,88	854

Tableau 4-6 : Flux de perméation et sélectivité de la membrane Pervap-1201, pilote de Sulzer

4.3 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MEMBRANE PERVAP-1201

4.3.1 Etude effectuée sur un échantillon membranaire donné

Un nouvel échantillon de membrane Pervap-1201 (désigné par P2) a été testé avec douze conditions expérimentales différentes (4 mélanges et 3 températures).

4.3.1.1 Caractéristiques des mélanges et résultats expérimentaux

Les quatre mélanges utilisés étaient trois mélanges « synthétiques » et un mélange « réel ». Leurs compositions sont présentées dans le Tableau 4-7. Les trois premiers mélanges, désignés par E, F et G ont été préparés à partir de l'EtOH, l'AE, l' H_2O et l'AA. En allant du mélange E au mélange G, la fraction massique en eau (X_{H2O}) diminue de 0,10 à 0,02 alors que celles en composés organiques (X_{EtOH} , X_{AA} , X_{AE}) augmentent.

Le mélange « réel », désigné par H, était en provenance du premier réacteur (G310) de l'usine à Carling. A côté des quatre composés principaux (AA, AE, EtOH et H₂O), ce mélange contenait des impuretés comme EPE, AEP et des lourds. Malgré leur couleur foncé dû au stabilisant, le mélange « réel » était transparent et ne contenait pas de particules détectables visuellement. Par conséquent, la préfiltration n'était pas nécessaire.

Málanga		Composition (X)									
Mélange	EtOH	AE	H ₂ O	AA	EPE	AEP	Lourds				
Е	0,26	0,42	0,10	0,22	0	0	0				
F	0,27	0,44	0,05	0,24	0	0	0				
G	0,28	0,46	0,02	0,24	0	0	0				
Н	0,29	0,36	0,10	0,18	0,04	0,01	0,03				

Tableau 4-7: Composition des mélanges E, F, G et H

Les résultats expérimentaux bruts sont récapitulés dans le Tableau 4-8. Les fractions en composés EPE, AEP et lourds ne sont pas listées dans la composition du perméat car elles étaient négligeables d'après les résultats d'analyse.

Les flux de perméation (J_T) mesurés étaient proches de ceux obtenus sur une membrane de même type par d'autres groupes de recherche [43, 66]. Les fractions des composés organiques $(Y_{EtOH}, Y_{AA}, Y_{AE})$ étaient très faibles comme observées dans la section 4.2.2.

La pervaporation du mélange industriel (test 30-32, Tableau 4-8) a montré un bon accord avec celle du mélange quaternaire ayant la même X_{H2O} (test 21-23, Tableau 4-8). En effet, les J_T étaient similaires à ceux de la pervaporation des mélanges quaternaires, la fraction d'eau dans le perméat (Y_{H2O}) étant même un peu plus élevée, atteignant 0,999.

4.3.1.2 Débits de perméation en fonction de la fraction d'eau dans l'alimentation et de la température

La Figure 4-5 montre la variation du débit de perméation (J_T) en fonction de la fraction en eau dans l'alimentation (X_{H2O}) à différentes températures. A une température donnée, la relation entre J_T et X_{H2O} est clairement linéaire ce qui a été observée dans la Section 4.2.2.2. On observe par ailleurs un bon alignement des mesures effectuées sur le mélange « réel »

avec celles effectuées sur les mélanges synthétiques. Ceci confirme l'influence dominante de X_{H2O} sur J_T alors que l'influence des autres composés organiques est négligeable.

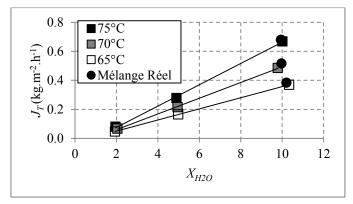


Figure 4-5 : Evolution du débit de perméat en fonction du taux d'eau dans l'alimentation à 65, 70 et 75°C

A une fraction d'éau dans le perméat donnée, la température influence aussi fortement J_T . Cette influence est souvent représentée par une relation de type Arrhenius :

$$J = J_0 e^{-E_a/RT}$$
 (Equation 4-1)

Où J_O (kg.m⁻².h⁻¹) est une constante, E_a (kJ.mol⁻¹) est «l"énergie d"activation», R est la constante de gaz parfait (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), J est le débit de perméat (kg.m⁻².h⁻¹), T est la température de pervaporation (°K).

Le logarithme népérien de deux côtés de l'équation conduit à :

$$lnJ = lnJ_0 - \frac{E_a}{RT}$$
 (Equation 4-2)

La représentation de lnJ en fonction de 1/T à X_{H2O} constante conduit à des droites, comme illustré sur la Figure 4-6. La pente des droites donne accès à la valeur du rapport $-E_a/R$. Les « énergies d'activation apparentes », E_a , déduites des tests de 22-32 sont de 53,1 kJ.mol⁻¹ à $X_{H2O} = 0,02$; 50,5 kJ.mol⁻¹ à $X_{H2O} = 0,05$; 58,2 kJ.mol⁻¹ à $X_{H2O} = 0,10$ et 56,0 kJ.mol⁻¹ pour le mélange « réel » ($X_{H2O} = 0,10$). Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Sanz et al. [43], à savoir 48,1 kJ.mol⁻¹. Ces auteurs ont étudié la pervaporation du mélange acide acétique/isopropanol/acétate d'isopropyle/eau avec des membranes de même nature entre 48 et 75 °C.

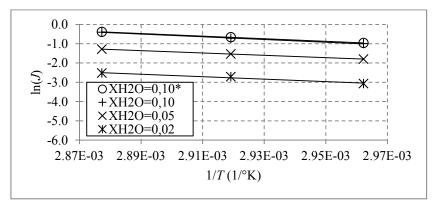


Figure 4-6 : Ln(J) en fonction de 1/T sur membrane P2 (tests 21-32, Tableau 4-8) ; * : mélange réel

Test N°	Mélange									Composition du perméat (Y×10 ⁴)				<i>J_T</i> (kg.m ⁻² .h ⁻¹⁾	α <i>H20/R</i>
IN -		('C)	EtOH	ΑE	H_2O	AA	EPE	EPA	Lourds	EtOH	ΑE	H_2O	AA	(kg.m .n	(-)
21		65	0,27	0,41	0,10	0,23	0	0	0	5,9	1,1	9989	3,55	0,37	6386
22	Е	70	0,27	0,41	0,10	0,23	0	0	0	6,5	1,1	9989	3,62	0,48	8266
23		75	0,27	0,41	0,10	0,23	0	0	0	8,8	1,0	9986	3,87	0,67	6532
24		65	0,28	0,43	0,05	0,24	0	0	0	3,5	0,3	9995	1,52	0,17	35772
25	F	70	0,28	0,43	0,05	0,24	0	0	0	4,6	0,4	9993	1,68	0,21	28621
26		75	0,28	0,43	0,05	0,24	0	0	0	5,3	0,5	9992	1,72	0,28	31265
27		65	0,29	0,45	0,02	0,24	0	0	0	3,6	0,2	9995	0,84	0,05	108053
28	G	70	0,29	0,45	0,02	0,24	0	0	0	4,1	0,3	9994	1,20	0,07	83547
29		75	0,29	0,45	0,02	0,24	0	0	0	4,7	0,3	9993	2,00	0,08	72419
30		65	0,29	0,36	0,10	0,18	0,04	0,01	0,03	3,5	0,3	9996	0,48	0,38	20649
31	Н	70	0,29	0,36	0,10	0,18	0,04	0,01	0,03	4,0	0,4	9995	0,81	0,52	17585
32		75	0,29	0,36	0,10	0,18	0,04	0,01	0,03	5,1	0,5	9994	0,69	0,68	14337

Tableau 4-8 : Conditions expérimentales et résultats pour la pervaporation avec une membrane Pervap-1201, pilote de Sulzer

4.3.1.3 Composition de perméat en fonction de l'alimentation et de la température

Dans toutes les expériences (tests 21-32, Tableau 4-8), les perméats obtenus étaient presque purs en eau ($Y_{H2O} > 0.998$). La Figure 4-7 présente les fractions de composés organiques dans le perméat (Y_{EtOH} , Y_{AA} , Y_{AE}) en fonction de la fraction d'eau dans l'alimentation (X_{H2O}).

La fraction en composés organiques dans le perméat augmente avec l'augmentation de la température et de X_{H2O} , même si leurs fractions dans l'alimentation diminuent. Ce phénomène est lié au transport couplé des composés organiques avec l'eau. Ce sujet est présenté plus en détail dans les Section 4.4.4 et 4.4.5

Pour des tests avec le mélange « réel » (tests 30-32, Tableau 4-8), dont les compositions ne sont pas représentées sur la Figure 4-7, les perméats contenaient moins de composés organiques par rapport aux tests avec le mélange quaternaire équivalent (tests 21-23, Tableau 4-8). Ceci peut être dû à la présence d'EPE, d"AEP et des composés lourds qui réduiraient la perméation de composés organiques à travers la membrane.

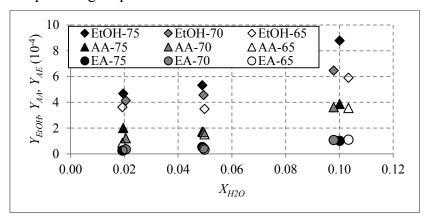


Figure 4-7: Composition du perméat en fonction de X_{H2O} (tests 21-29, Tableau 4-8)

4.3.2 Reproductibilité sur d'autres échantillons membranaires

D'autres séries de mesures, visant à tester la reproductibilité des résultats acquis précédemment pour différents échantillons membranaires, ont été réalisées. Des essais de pervaporation ont été effectués sur quatre échantillons membranaires dont celui qui a servi aux expériences présentées dans la Section 4.3.1 (désignée par P2bis) et trois échantillons neufs (désignées par P3, P4, P5). Les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 4-9. Les débits et les compositions du perméat sont présentés dans la Figure 4-8. Ont été rajoutés à ce graphe les résultats précédemment acquis sur la membrane P2 discutés dans la Section 4.3.1.

Le débit de perméation (J_T) et la fraction d'eau dans le perméat (Y_{H2O}) étaient comparables pour les échantillons de membrane neuve (P2, P3, P4 et P5). En comparant les essais effectués sur la membrane usagée (P2bis) avec des essais effectués sur des membranes neuves dans des conditions comparables ($X_{H2O} = 0.05$ et T = 65, 70 et 75 °C), on constate que, pour la membrane usagée, J_T était plus élevé (Figure 4-8a) alors que Y_{H2O} était plus faible (Figure 4-8b).

Cette variation est illustrée autrement sur la Figure 4-9 en comparant les tests réalisés sur l'échantillon de membrane P2 neuf (P2) et usagé (P2bis). Les flux mesurés sur la membrane usagée, ne sont pas alignés avec les flux mesurés sur la membrane neuve.

Les différences entre le comportement d'une membrane neuve et usagée pourraient être liées à un changement de propriétés chimiques de la membrane, mais aussi à une dégradation mécanique provoquée par les manipulations de membrane.

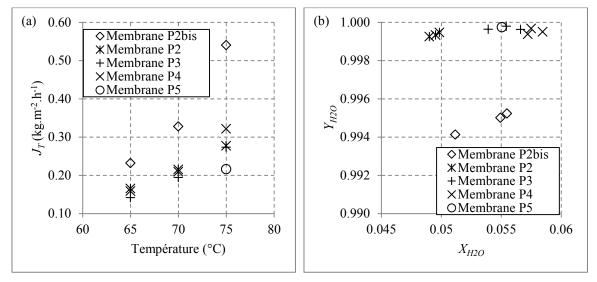


Figure 4-8: Comparaison de débit de perméation (a) et de pureté de perméat (b) entre les membranes neuves (P2, P3, P4, P5) et la membrane utilisée (P2bis), pervaporation du mélange F (Tableau 4-7), T=65-75 °C

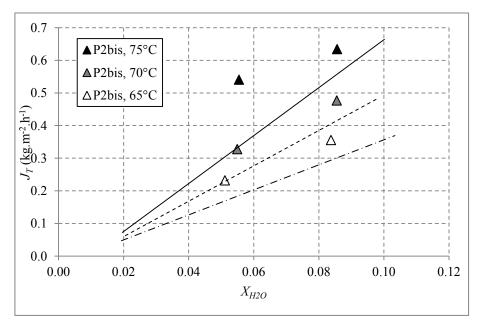


Figure 4-9 : Changement en débit de perméation entre une membrane usagée (P2bis, symboles) et une membrane neuve (P2, lignes de régression ; ligne continue : 75 °C, ligne discontinue : 70 °C, ligne pointillée : 65 °C)

Test		240	T		Comp	ositio	n de l' (X)	alime	ntatio	n	Comp		on du Pe *10 ⁻⁴)	rméat	Ιτ	α _{H20/R}
N°	Membrane	Mélange	(°C)	EtOH	AE	H ₂ O	AA	EPE	AEP	Lourds	EtOH	AE	H ₂ O	AA	$J_T (kg.m^{-2}.h^{-1})$	(-)
33	M 1		65	0,29	0,37	0,08	0,18	0,04	0,01	0,02	8,0	1,3	9989	1,3	0,36	9888
34	Membrane P2bis	Н	70	0,29	0,37	0,08	0,18	0,04	0,01	0,03	9,2	1,2	9988	1,4	0,48	9109
35	1 2018		75	0,29	0,37	0,09	0,18	0,04	0,01	0,03	9,0	1,3	9987	2,9	0,63	8116
36	Mambrana		65	0,28	0,44	0,05	0,24	0,0	0,0	0	36,6	8,1	9941	14,1	0,23	3142
37	Membrane P2bis	F	70	0,28	0,44	0,06	0,24	0,0	0,0	0	31,3	5,3	9950	13,3	0,33	3532
38	1 2015		75	0,28	0,43	0,06	0,24	0,0	0,0	0	31,2	4,3	9952	12,2	0,54	3590
39	Mambrana		65	0,27	0,44	0,05	0,24	0,0	0,0	0	1,6	2,1	9996	0,0	0,14	48220
40	Membrane P3	F	70	0,27	0,44	0,06	0,24	0,0	0,0	0	2,1	0,0	9998	0,0	0,19	83208
41	13		75	0,27	0,43	0,06	0,24	0,0	0,0	0	2,8	0,0	9996	1,0	0,27	44366
42	Mambrana		65	0,27	0,43	0,06	0,24	0,0	0,0	0	1,5	0,2	9994	4,6	0,16	26389
43	Membrane P4	F	70	0,27	0,43	0,06	0,24	0,0	0,0	0	2,1	0,2	9997	0,9	0,21	50574
44	1 4		75	0,27	0,43	0,06	0,24	0,0	0,0	0	3,4	0,3	9995	1,2	0,32	31952
45	Mambrana		75	0,27	0,44	0,06	0,24	0,0	0,0	0	1,6	0,1	9997	0,9	0,22	67468
46	Membrane P5	F	85	0,27	0,44	0,06	0,25	0,0	0,0	0	5,6	0,3	9992	1,7	0,42	22551
47	P5 1	95	0,26	0,44	0,05	0,25	0,0	0,0	0	46,2	6,2	9931	16,9	0,78	2709	

Tableau 4-9 : Débit de perméat et sélectivité de membrane 1201 pour différentes membranes neuve ou usagée, pilote de Sulzer

4.3.3 Etude effectuée à température élevée

Comme discuté dans la Section 4.3.1.2, le débit de perméation dépend fortement de la température. Il est donc intéressant de tester la membrane Pervap-1201 à des températures plus élevées. Ceci est possible lorsque l'on met l'alimentation sous pression (environ 1,5 bars). Dans ce but, des essais de pervaporation avec le mélange F ont été effectués sur la membrane P5, à 75, 85 et 95 °C. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4-9 (tests 45-47).

Les débits de perméation (J_T) effectués avec différents échantillons membranaires neufs (P2-P5) sont présentés sur la Figure 4-10. On constate que les J_T de la membrane P5 (75-95 °C) sont proches aux courbes de tendance de ceux des autres membranes (65-75°C). En allant de 65 à 95 °C, le débit de perméation augmente rapidement de 0,15 kg.m⁻².h⁻¹ à 0,78 kg.m⁻².h⁻¹. En même temps, la sélectivité de membrane est très peu affectée, Y_{H2O} diminue de 0,999 à 0,993 ce qui montre l'intérêt de travail à température élevée.

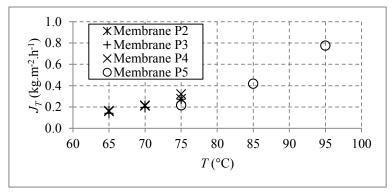


Figure 4-10 : Pervaporation à des températures élevées (85 et 95 °C)

4.3.4 Estimation de l'énergie d'activation

Afin d'estimer une valeur moyenne de « l'énergie d'activation », toutes les valeurs lnJ des essais présentés dans le Tableau 4-8 et le Tableau 4-9 (test 21-47) sont représentées sur la Figure 4-11 en fonction de 1/T. On distingue trois groupes de lignes : celui avec $X_{H2O} = 0,10$ est placé en haut, celui avec $X_{H2O} = 0,05$ -0,06 est placé au milieu et celui avec $X_{H2O} = 0,02$ est placé en bas. Ceci résulte de la relation entre J_T et X_{H2O} , discutée dans la Section 4.3.1.2.

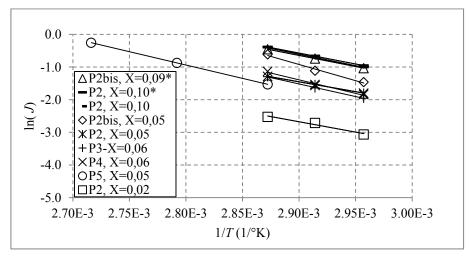


Figure 4-11 : Ln(J) en fonction de $1/\Gamma$ pour toutes expériences sur les membranes P2-P5 (tests 21-47); *: mélange d'estérification

Le Tableau 4-10 présente les valeurs E_a déduites dans chaque cas. Elles varient entre 50,5 à 82,6 kJ.mol⁻¹ la valeur moyenne étant de 62,1 kJ.mol⁻¹.

Membrane, X_{H2O}	Test	E_a (kJ.mol ⁻¹)
P2bis, $X_{H2O} = 0.09*$	33-35	56,6
$P2, X_{H2O} = 0.10*$	30-32	56,0
$P2, X_{H2O} = 0.10$	21-23	58,1
P2bis, $X_{H2O} = 0.05$	36-38	82,6
$P2, X_{H2O} = 0.05$	24-26	50,5
$P3, X_{H2O} = 0.06$	39-41	64,5
$P4, X_{H2O} = 0.06$	42-44	69,0
P5, X _{H2O} = 0,05	45-47	68,1
$P2, X_{H2O} = 0.02$	27-29	53,1
E_a moyenne		62,1

Tableau 4-10 : « Energie d'activation apparente » déterminée avec différentes expériences sur différents échantillons membranaires

4.4 MODELISATION DES FLUX DE PERMEATION

4.4.1 Choix du modèle et fonction objective de la régression

En se basant sur le modèle de perméation exposé dans la Section 3.2.3.6, des régressions des paramètres de l'Equation 3-5 pour l'eau et des Equations 3-6, 3-7 pour les composés organiques ont été réalisées. Ces équations sont rappelées ci-dessous.

- Flux de perméation d'eau :

$$J_{H2O} = J_{H2O,0} exp\left(\frac{-E_{H2O}}{RT}\right) \left[exp(\tau_{H2O,H2O}X_{H2O}) - 1\right]$$
 (Equation 4-3)

- Flux de perméation de l'éthanol, l'acide acrylique et l'acrylate d'éthyle :

$$J_{i} = J_{i,0} exp\left(\frac{-E_{i}}{RT}\right) \left[exp\left(\tau_{H2O,i} X_{H2O}\right) exp\left(\tau_{i,i} X_{i}\right) - 1\right] \qquad (Equation 4-4)$$

$$J_{i} = J_{i,0} exp\left(\frac{-E_{i}}{RT}\right) \left[exp\left(\tau_{H2O,i} X_{H2O}\right) - 1\right]$$
 (Equation 4-5)

Comme les erreurs des mesures expérimentales de flux de perméation sont absolues, la fonction objective (Equation 4-3) est choisie comme étant la somme des carrées des différences entre les valeurs expérimentales et calculées.

$$OF = \sum_{n} (J_{i,calc} - J_{i,exp})^{2}$$
 (Equation 4-6)

La minimisation des écarts est effectuée en utilisant le logiciel « What"sBest! 11.0 for Excel » (LINDO Systems Inc.). La déviation moyenne relative (*DMR*) est estimée comme suit :

$$DMR = \frac{\sum_{n} \left| \frac{J_{i,calc} - J_{i,exp}}{J_{i,exp}} \right|}{n}$$
 (Equation 4-7)

Pour la régression des flux de perméation des composés organiques (J_{ElOH} , J_{AA} , J_{AE}), on constate que, même si l'Equation 3-7 comporte moins de paramètres que l'Equation 3-6, elle convient mieux aux données expérimentales. Par conséquent, seuls les paramètres régressés à partir de l'Equations 3-5 pour l'eau et de l'Equation 3-7, pour les composés organiques sont présentés par la suite.

4.4.2 Régressions effectuées et paramètre obtenus

Il s''est avéré que, alors que les flux en eaux étaient relativement reproductibles d'un échantillon membranaire à l''autre, les flux en composé organiques ne l''étaient pas. Pour cette raison, deux jeux de paramètres ont été régressés.

- Un jeu de paramètre basé sur neuf expériences effectuées sur l'échantillon membranaire P2 (test 21-29, Tableau 4-8). Ce jeu de paramètre est désigné par le terme régression « une membrane ». Dans ces expériences, X_{H2O} varie entre 0,02 et 0,10 et la température est comprise entre 65 et 75 °C.
- Un jeu de paramètre basé sur vingt-six expériences effectuées sur cinq échantillons membranaires neuves (P1-P5). L'ensemble des mesures décrite ci-dessus a été utilisé, en excluant toutefois les mesures effectuées sur la membrane usagée (P2bis) d'une part et sur le mélange réel d'autre part. Soit les tests 13-20 sur P1 (Tableau 4-6), tests 21-29 sur P2 (Tableau 4-8) et tests 39-47 sur P3-P5 (Tableau 4-9). Ce jeu de paramètre est désigné par le terme régression « cinq membranes ». Dans ces expériences, X_{H2O} est compris entre 0,02 0,15 et la température est comprise entre 65 à 95 °C.

T . 1		, ,	, , , 1	1 00 11 4 11
Les ieux de p	arametres ainsi	régressés soni	t présentés dar	is le Tableau 4-11.

Constituant	Nombre d'expériences exploitées	Nombre d'échantillons membranaire	J _{to} (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	E_i (kJ.mol ⁻¹)	т _{Н2О,і} (-)	<i>DMR</i> (%)
H_2O			$3,99.10^8$	57,9	6,0	9%
EtOH	9	1	4,22.10 ¹¹	104,7	20,9	6%
AE			$4,50.10^6$	75,8	26,7	12%
AA			$3,46.10^3$	59,8	29,7	14%
H_2O			2,88.108	58,8	9,0	8%
EtOH	26	5	2,44.10 ¹⁵	132,2	37,9	123%
AE		5	9,41.10 ¹²	123,7	40,6	96%
AA			1,55.10 ¹⁸	152,5	30,5	91%

Tableau 4-11 : Paramètres déduits des régressions de flux de perméation

4.4.3 Estimation des flux de perméation

4.4.3.1 Estimation des flux de perméation de l'eau

La régression « une membrane », ainsi que la régression « cinq membranes » conduisent à des DMR inférieurs à 10% pour les flux de perméation de l'eau. Les diagrammes de parité entre les valeurs de J_{H2O} expérimentales et celles calculées avec les paramètres de la régression sont montrés dans la Figure 4-12. La faible valeur de la DMR (8%) montre l'adéquation de ce modèle, même si les mesures ont été effectuées sur cinq échantillons

membranaires (Figure 4-12b). Dès lors, la reproductibilité du flux de perméation de l'eau pour la membrane Pervap-1201 est confirmée.

"L'énergie d'activation apparente", (E_a) obtenue à partir de la régression « cinq membranes » est de 58,8 kJ.mol⁻¹ pour l'eau. Cette valeur est proche de la valeur moyenne déterminée dans la Section 4.3.3 (62,1 kJ.mol⁻¹), ce qui confirme la signification physique de la valeur régressée. Elle est aussi proche de celles rapportées par d'autres équipes sur le même type de membrane mais en utilisant différents systèmes d'estérification : lactate d'éthyle (53 ± 5 kJ.mol⁻¹) [58] et l'acétate d'isopropyle (48,1 kJ.mol⁻¹) [43].

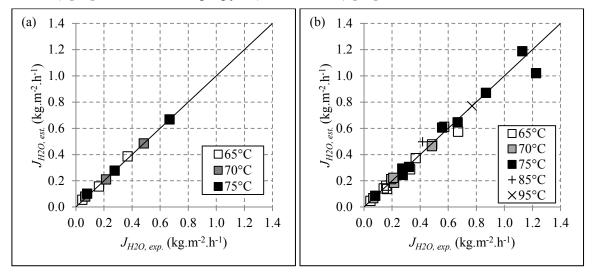


Figure 4-12: Flux de perméation de l'eau ; valeurs expérimentales et estimées avec la régression « une membrane » (a) et la régression « cinq membranes » (b)

4.4.3.2 Estimation des flux de perméation des composés organiques

La régression « une membrane » des flux de perméation des composés organiques (J_{EtOH} , J_{AA} , J_{AE}) conduit à des modèles satisfaisants avec une DMR comprise entre 6% et 14%. Le graphe de parité correspondant est représenté dans la Figure 4-13a.

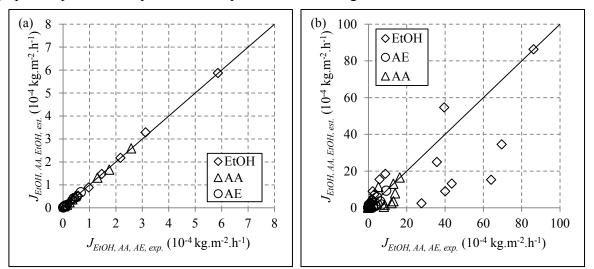


Figure 4-13 : Flux de perméation des composés organiques ; valeurs expérimentales et estimées avec la régression « une membrane » (a) et la régression « cinq membranes »

Par différence avec le flux de perméation de l'eau (J_{H2O}), les flux de perméation des composés organiques (J_{EtOH} , J_{AA} et J_{AE}) varient fortement d'une membrane à l'autre. De ce fait, la régression « cinq membranes » conduit à une DMR de l'ordre de 100% (voir Tableau 4-11 et Figure 4-13b). Dans tous les cas, la teneur en composés organiques dans le perméat était très faible ($\Sigma(Y_{EtOH}, Y_{AA}, Y_{AE}) < 0.012$).

4.4.4 Influence de la fraction en eau et de la température sur les flux de perméation

La Figure 4-14a et Figure 4-14b illustrent la variation des flux de perméation de l'éau et de l'éthanol avec la fraction en eau dans l'alimentation, à différentes températures. Les points représentent les valeurs expérimentales des essais 21-29 (membrane P2, Tableau 4-8), les traits continues représentent les valeurs estimées par la régression « une membrane » et les traits pointillées représentent les valeurs estimées parc la régression « cinq membranes ».

Pour l'éau, l'accord est excellent avec la régression « une membrane » et encore acceptable avec la régression « cinq membranes ».

Pour l'éthanol, l'accord est excellent avec la régression « une membrane » mais mauvais avec la régression « cinq membranes ». Dans le cas de l'AA et l'AE, on a des conclusions similaires.

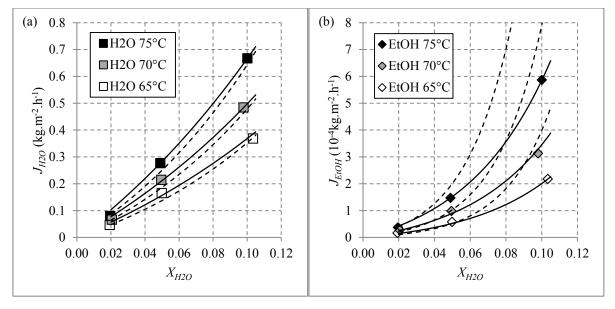


Figure 4-14: Flux de perméation de l'eau (a) et de l'éthanol (b) en fonction de X_{H2O} ; symboles : valeurs expérimentales ; courbes continues : régression « une-membrane » ; courbes discontinues : régression cinq-membranes

Les flux de tous les composés augmentent en augmentant X_{H2O} et T.

La dépendance en température des flux est conforme à la relation d'Arrhenius.

L'augmentation de J_{H2O} avec X_{H2O} est liée à l'augmentation du gradient de concentration de l'eau et n'est donc pas surprenante. Toutefois les flux des composés organiques, J_{AA} , J_{AE} et J_{EtOH} augmentent avec X_{H2O} , bien que X_{EtOH} , X_{AA} et X_{AE} diminuent dans ce cas, qui est davantage surprenant.

Le comportement en flux des composés organiques peut être expliqué par le transport couplé de l'eau et des composés organiques comme décrit par Huang et Shao [42] et discuté dans la Section 3.2.3.5. Tout se passe comme si les composés organiques traversaient la membrane par les mêmes cheminements que l'eau. Lorsque X_{H2O} augmente, J_{H2O} augmente et favorise la perméation des composés organiques par entrainement.

Mathématiquement, le mécanisme de transport par couplage se traduit par le fait que le coefficient de diffusion des composés organiques (D_{EtOH} , D_{AA} , D_{AE}) dépend essentiellement de la plastification de la membrane par l'eau et très peu de celles par les composés organiques. Les coefficients $\tau_{i,i}$ sont statistiquement nuls et l'Equation 3-7 convient davantage que l'Equation 3-6.

4.4.5 Influence de la fraction en eau et de la température sur la composition du perméat

La variation de la teneur en eau du perméat, Y_{H2O} , avec X_{H2O} à des températures différentes est illustrée sur la Figure 4-15. L'augmentation de la température et de la teneur en eau conduit à une diminution de la teneur en eau du perméat. Ceci est lié aux deux effets décrits ci-dessous :

- Selon la relation d'Arrhenius, l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de tous les J_i . Cette augmentation est plus rapide pour les composés organiques que pour l'eau car les «énergies d'activation apparentes" des composés organiques sont plus élevés que celle de l'eau (E_{EtOH} , E_{EA} , $E_{AA} > E_{H2O}$). Autrement dit, la perméation des composés organiques est plus sensible à la température que celle de l'eau.
- Selon le mécanisme de transport couplé, la diffusion des composés organiques est dominée par la plastification de la membrane par l'eau (X_{H2O}.τ_{H2O,i}). Les résultats de régression montrent que les τ_{H2O,i} sont supérieurs au τ_{H2O,H2O}. Cela signifie que les flux de perméation des composés organiques augmentent plus rapidement que le flux de perméation de l'eau lorsque la fraction massique en eau augmente dans l'alimentation. Dès lors, Y_{EtOH}, Y_{AA} et Y_{AE} augmentent lorsque X_{H2O} augmente.

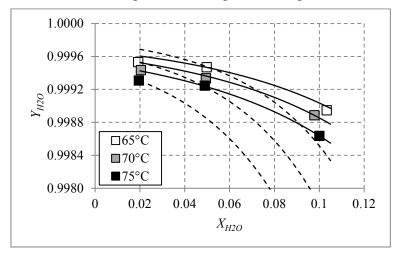


Figure 4-15 : Fraction de l'eau dans le perméat en fonction de la fraction de l'eau dans l'alimentation ; symboles : valeurs expérimentales ; courbes continues : régression « unembrane » ; courbes discontinues : régression « cinq membranes »

4.5 ETUDE DE STABILITE DE LA MEMBRANE PERVAP-1201

Des études de stabilité de la membrane Pervap-1201 ont été réalisées. Des tests de pervaporation continue de longue durée ont été effectués sur deux échantillons membranaires : un échantillon de membrane neuf et un échantillon de membrane vieilli artificiellement.

Les pervaporations ont été effectuées en utilisant le dispositif de laboratoire. La température de l'alimentation a été maintenue constante à 75 °C, alors que sa composition était dans la gamme du mélange F, rapporté dans le Tableau 4-7. La composition de l'alimentation est ajustée régulièrement afin de maintenir des conditions de fonctionnement stables. Néanmoins, la fraction massique de l'eau a varié au cours des essais de pervaporation entre 0,04 et 0,06. Afin de tenir compte de cet effet, un flux de perméation relatif (le rapport entre le flux de perméation total et la fraction massique de l'eau dans l'alimentation), J_T/X_{H2O} , est représenté à la place du flux de perméation totale.

4.5.1 Essai sur la membrane neuve

Pour le test de stabilité sur l'échantillon de membrane neuf, les conditions et les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 4-12. La variation du flux de perméation relatif et des fractions organiques dans le perméat (Y_{EtOH} , Y_{AA} , Y_{EA}) au cours de la pervaporation sont illustrées dans la Figure 4-16 et la Figure 4-17, respectivement. Les symboles pleins représentent les valeurs expérimentales alors que les symboles vides représentent les valeurs estimées en utilisant les paramètres de la régression « cinq membranes » (voir la Section 4.4.2). Les données expérimentales montrent que les valeurs de J_T/X_{H2O} et Y_{EtOH} , Y_{AA} , Y_{EA} ont augmenté clairement durant le premier jour, ce qui peut être lié à la modification des propriétés chimiques de la membrane.

Pour le flux relatif, J_T/X_{H2O} (Figure 4-16), les valeurs expérimentales sont comparables aux valeurs estimées par le modèle lors des 10 premiers jours de l'essai. Peu à peu, les valeurs expérimentales de J_T/X_{H2O} augmentent et deviennent stable à partir du $20^{\text{ème}}$ jour.

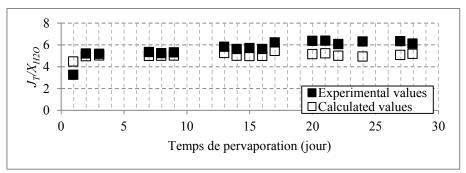


Figure 4-16: Variation du flux relatif en fonction du temps de pervaporation ; symboles pleines : valeurs expérimentales ; symboles vides : valeurs estimées avec la régression « cinq-membranes »

Pour les fractions massiques des composés organiques, (Y_{EtOH} , Y_{AA} , Y_{EA}) (Figure 4-17), les valeurs expérimentales sont plus élevées que les valeurs estimées, en moyenne. Après avoir atteint un maximum ($\Sigma(Y_{EtOH}, Y_{AA}, Y_{EA}) = 0,0032$ au 9^{ème} jour), la fraction totale des composés organiques dans le perméat diminue progressivement avec le temps de pervaporation.

A partir de ces observations, la membrane Pervap-1201 peut être considérée stable chimiquement lors d'une pervaporation continue d'une durée de 28 jours.

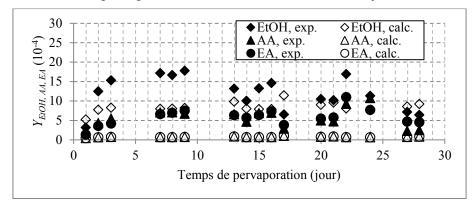


Figure 4-17: Variation des fractions de composés organiques dans le perméat en fonction du temps de pervaporation ; symboles pleines : valeurs expérimentales ; symboles vides : valeurs estimées avec la régression « cinq-membranes »

Jour	Fraction d'eau dans l'alimentation	Comp	osition (<i>Y</i> *	1 du pe 10 ⁴)		<i>J_T</i> (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J _T /X _{H20} (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	α _{H2O/R} (-)
	X_{H2O}	EtOH	AE	AA	H ₂ O	(kg.m .n)	(kg.m .n)	
1	0,027	3,2	1,3	1,8	9993,7	0,09	3,3	56970
2	0,048	12,5	3,6	4,3	9979,7	0,25	5,2	9771
3	0,052	15,3	4,2	5,5	9975,1	0,27	5,2	7373
7	0,050	17,2	6,6	7,0	9969,2	0,27	5,3	6201
8	0,050	16,7	7,0	7,1	9969,3	0,26	5,2	6187
9	0,051	17,8	7,5	6,7	9968,1	0,27	5,3	5825
13	0,060	13,2	6,3	6,6	9974,0	0,35	5,8	5990
14	0,050	10,0	5,7	4,6	9979,7	0,28	5,6	9337
15	0,049	13,3	6,4	6,9	9973,5	0,28	5,7	7289
16	0,049	14,6	7,3	7,0	9971,1	0,28	5,6	6677
17	0,067	6,5	3,8	2,9	9986,8	0,42	6,2	10496
20	0,056	10,5	5,4	4,9	9979,1	0,36	6,4	8095
21	0,059	10,2	5,7	4,7	9979,3	0,38	6,4	7729
22	0,050	16,9	11,0	9,3	9962,9	0,31	6,1	5070
24	0,047	11,3	7,7	10,7	9970,3	0,30	6,3	6752
27	0,053	7,1	4,7	2,3	9985,9	0,34	6,4	12625
28	0,057	6,4	4,5	2,5	9986,6	0,35	6,1	12343

Tableau 4-12 : Conditions expérimentales et résultats pour la pervaporation de longue durée avec un échantillon de membrane neuve, dispositif de laboratoire

4.5.1 Essai sur la membrane vieillie

Dans un second test de stabilité, un échantillon de membrane Pervap-1201 a été immergé dans un mélange liquide comprenant de l'acide acrylique ($X_{AA} = 0.55$), de l'eau ($X_{H2O} = 0.15$), et de l'éthanol ($X_{EtOH} = 0.35$). L'ensemble a été enfermé dans un récipient et maintenu à 50 °C pendant 6 mois. Certaines réactions d'estérification et d'addition ont eu lieu (voir la Section

1.3). Après 6 mois, le mélange liquide contenait 0,20 d'AA, 0,24 d'EA, 0,27 d'EtOH, 0,21 d'H₂O, 0,01 d'EPE, 0,01 d'AEP et d'autres composés lourds inconnus (0,06). Après avoir été rincé et séché, la membrane a été pesée. Son poids n'avait pas changé après cette période d'immersion. Cela signifie que, il n'y avait pas apparemment de polymérisation ou d'adsorption irréversibles qui s'étaient produites à l'intérieur de la couche active ou dans le support poreux.

L'échantillon de membrane "vieillie" a été testé par une pervaporation de longue durée (12 jours). Quelques résultats de flux de perméation et de sélectivité sont présentés dans le Tableau 4-13.

Temps	Composition d'Alimentation X					Composition du Perméat Y×10 ⁴			J _T /X _{H20} (-)		α _{H2O/R} (-)			
Jour	EtOH	AE	Н2О	AA	EPE	AEP	Lourds	EtOH	AE	Н2О	AA	exp	est	
2	0,27	0,44	0,070	0,22	0,000	0,000	0,002	27,1	6,2	9960,9	5,8	2,43	5,57	3368
6	0,26	0,46	0,060	0,21	0,000	0,000	0,007	24,3	6,4	9962,3	6,9	7,20	5,33	4107
12	0,24	0,49	0,046	0,21	0,001	0,001	0,015	17,9	6,6	9969,9	5,5	6,52	5,00	6960

Tableau 4-13 : Résultats de la pervaporation du mélange F sur une membrane ayant subi le vieillissement, dispositif de laboratoire

Après 12 jours de pervaporation continue, la membrane « vieillie » a maintenu toujours une grande sélectivité vis-à-vis de l'eau. La fraction d'eau dans le perméat était supérieure à 0,996. Le flux relatif (J_T/X_{H2O}) était faible au début, puis augmentait avec le temps de pervaporation, phénomène qui avait également été observé dans le test de longue durée de l'échantillon neuf de membrane. Les valeurs expérimentales de J_T/X_{H2O} étaient entre 6,5 et 7,2, ce qui est proche de la valeur observée dans le test de stabilité sur l'échantillon de membrane neuf. Dès lors, on peut conclure que la performance de la membrane Pervap-1201 n'a pas changée considérablement après six mois de vieillissement artificiel.

4.5.2 Spectroscopie infrarouge des membranes testées

4.5.2.1 Identification des pics du spectre infrarouge de la membrane Pervap-1201

La Figure 4-18 montre le spectre infrarouge d'une membrane Pervap-1201 neuve. Selon Sulzer Chemtech, Pervap-1201 est une membrane à base de polyvinylalcool (PVA) qui a été fortement réticulée pour augmenter son acido-résistance. La nature chimique des composés utilisés pour la réticulation n'est pas spécifiée.

Une comparaison entre le spectre de la membrane Pervap-1201 avec ceux de PVA dans d'autres études permet d'identifier les pics importants de Pervap-1201, présentés dans le Tableau 4-14.

Parmi eux, deux pics les plus importants sont celui à 3290 cm⁻¹ qui représente le groupement (-OH) responsable de la nature hydrophile de la membrane et celui à 1141 cm⁻¹ qui est proportionnel au taux de cristallinité de la membrane.

Des analyses infrarouges ont permis de montrer des changements chimiques dans les membranes. Deux échantillons membranaires ont été comparées avec la membrane neuve : une membrane vieillie artificiellement pendant 6 mois (voir la Section 4.5.1) et une membrane utilisée pendant 1 mois (voir la Section 4.5.1). Afin d'édiminer des traces d'AA ou d'AE

absorbés, ces échantillons membranaires ont été lavés attentivement avec l'éthanol, séchés sous vide, puis laissé plus de 6 mois dans l'air ambiant.

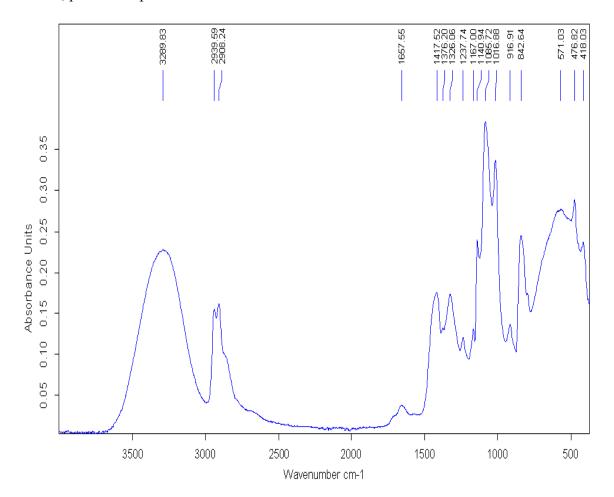


Figure 4-18: Spectre IR d'une membrane Pervap-1201 neuve

Pics de Pervap-1201 (Nombre d'onde)	Vibration	Pics de référence				
3290	ν(Ο-Η)	3340 [92], 3280 [93]				
2940	ν _a (C-H)	2942 [92], 2940 [93]				
2908	ν _s (C-H)	2910 [92], 2903 [93]				
1658	v(C=C)	1660 [94]				
1417	δ(CH2)	1430 [92], 1429 [94]				
1376	δ(CH + OH)	1376 [92]				
1326	δ(CH + OH)	1326 [92]				
1141	Cristallinité	1141[92], 1136 [93], 1141 [95], 1141 [96]				
1086	v(CO)	1081 [93]				
1017	v(CO)	1025 [93]				
917	v(C-C)	917 [94], 915 [92]				
843	$\gamma_{\rm w}({ m CH_2})$	852 [94], 850 [92]				
477	δ(CO)	480 [92]				
418	$\gamma_{\rm w}({ m CO})$	410 [92]				

Tableau 4-14 : La liste des piques identifiable de la membrane Pervap-1201

4.5.2.2 Changement dans la membrane vieillie artificiellement

Le spectre IR dans la Figure 4-19 montre qu''il y peu de différence entre une membrane neuve et une membrane vieillie artificiellement. La localisation et le niveau des pics sont pratiquement identiques. Il y a une baisses légère des groupements –OH (3290 cm⁻¹) et –CO (477 cm⁻¹, 418cm⁻¹).D'ailleurs, l'apparition d'un pic à 1710 cm⁻¹ est remarquée sur la membrane immergée qui correspond au groupement C=O. Cela signifie que la membrane contient de faibles quantités d'acide acrylique ou d'acrylate d'éthyle.

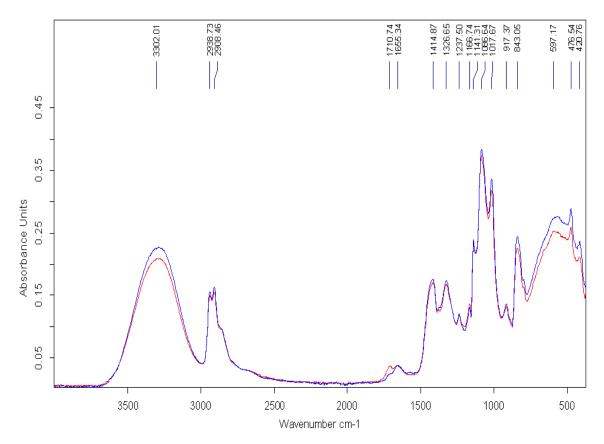


Figure 4-19 : Spectre IR d'une membrane Pervap-1201 neuve (bleu) et d'une membrane immergée 6 mois dans le mélange d'estérification (rouge)

4.5.2.3 Comparaison entre membrane neuve et membrane utilisée

Entre la membrane neuve et la membrane utilisée dans la pervaporation d'un mois, la différence est plus forte. Le groupement OH baisse considérablement. Le groupement C=O à 1711 cm⁻¹ est nettement plus élevé et on observe l'augmentation du pic C=C à 1600 cm⁻¹. D'ailleurs, le pic CH₂ est décalé de 1417 à 1440 cm⁻¹, qui correspond au groupement CH₂ de l'AA. Ces changements permettent de supposer que l'AA a été intégré dans la membrane via une estérification entre l'AA et le groupement OH au sein de la membrane. Ceci qui a introduit les groupements C=O, C=C et a abaissé le groupement –OH dans la membrane.

$$(CH_2\text{-}CH\text{-}COH)_n + CH_2\text{=}CH\text{-}COOH \rightarrow (CH_2\text{-}CH\text{-}COOC\text{-}CH\text{=}CH_2)_n$$

D'autres analyses de spectre IR sont présentées dans l'Annexe A10. Il se trouve que les changements de pics d'une membrane immergée dépendent de la concentration d'AA, de la température et de la présence des composés lourds dans le mélange « réel ».

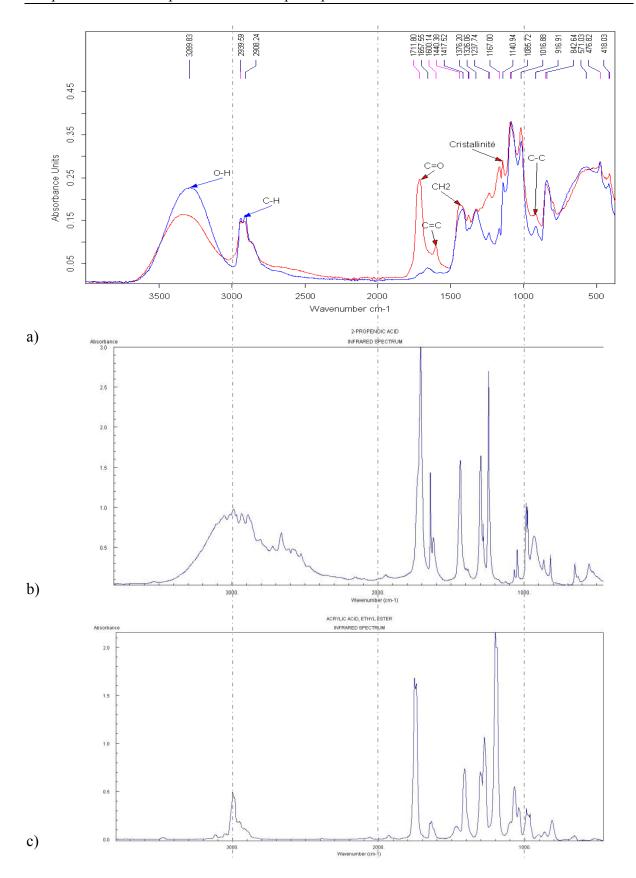


Figure 4-20 : (a) Spectre IR d'une membrane Pervap-1201 neuve (bleu) et d'une membrane utilisée dans une pervaporation d'un mois (rouge) ; (b) Spectre IR de l'acide acrylique, (c) Spectre IR de l'acrylate d'éthyle (source de NIST)

4.6 CONCLUSIONS

Dans ce travail, la pervaporation du mélange d'estérification de l'acrylate d'éthyle a été étudiée. Deux membranes commercialisées ont été comparés. La membrane polymère Pervap-1201 (Sulzer) est plus performante que la membrane Zéolite-T (Mitsui), en particulier à des températures élevées.

Une étude détaillée de pervaporation avec la membrane Pervap-1201 a montré que sa performance est essentiellement affectée par la teneur en eau et la température opératoire. L'augmentation de ces paramètres augmente fortement le flux de perméation, alors que la teneur en eau du perméat diminue légèrement. Cet effet a été expliqué par la théorie du transport couplé des espèces.

Des tests avec des mélanges industriels ont été également réalisés. Les flux de perméation étaient similaires alors que la sélectivité était meilleure que dans le cas de la pervaporation du mélange quaternaire équivalent.

Les flux de perméation ont été modélisés à l'aide d'un modèle de solution-diffusion. Des régressions ont été effectuées en utilisant les mesures effectuées sur un échantillon membranaire ainsi que les mesures effectuées sur cinq échantillons membranaires. Dans tous les cas, les régressions conduisent à des estimations satisfaisantes du flux de perméation de l'eau. Cependant, les flux de perméation des composés organiques varient considérablement d'un échantillon de membrane à l'autre et ne pouvaient donc pas être estimés de façon fiable par un seul jeu de paramètres de régression.

La stabilité chimique des membranes Pervap-1201 a été testée par deux pervaporations de longue durée : une sur un échantillon membranaire neuf et une sur un échantillon artificiellement vieilli. Le flux de perméation et la sélectivité ont été trouvés stables au cours de ces tests et en accord avec les performances des membranes neuves.

La spectroscopie infrarouge a montré qu'il y un changement dans la couche active de membrane Pervap-1201 après un mois de pervaporation en continue. Il y a une diminution du groupement OH et une présence importance du groupement C=O. Cela est probablement dû à une réaction entre le groupement OH de membrane avec l'acide acrylique.

Conclusions générales et perspectives

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Intérêt potentiel de la pervaporation

Dans ce travail, les impacts de la pervaporation (PV) et de la perméation de vapeur (VP) ont été évalués sur un procédé d'estérification à l'échelle industrielle. C'est la première fois, à notre connaissance, que les gains énergétiques obtenus en intégrant la PV ou VP dans un procédé d'estérification complet, qui couvre les sections de réaction, de séparation et de recyclage, ont été chiffrés par simulation. Le dégoulottage du procédé par pervaporation a également été envisagé. Les résultats principaux sont résumés ci-dessous :

- a. Un nouveau procédé d'estérification a été proposé et simulé sur Aspen Plus. Ce procédé, particulièrement performant, contient une colonne de moins par rapport au procédé de Carling et un décanteur de plus, ce qui permet de traiter des flux plus efficacement.
- b. Lorsqu''on ajoute au procédé simulé auparavant un module de PV ou VP pour déshydrater le flux de recyclage d'éthanol, les économies d'énergie sont de 6 % et 13%, respectivement. Lorsqu''on ajoute un module de PV pour déshydrater l''effluent du 1^{er} réacteur, l''économie d'énergie est de 25%. Ces économies sont calculées en se basant sur le cas où le deuxième réacteur a une approche de l''équilibre de 50%, correspondant au fonctionnement actuel de l''usine de Carling. Si le deuxième réacteur est plus performant (approche de l''équilibre de 80%), les gains obtenus sont plus faibles, de 3%, 9% et 16% dans les cas cités ci-dessus.
- c. L'étude du dégoulottage du procédé a montré une baisse des flux circulant au sein du procédé grâce à l'ajout des modules de PV ou VP. Ceci peut permettre d'augmenter la production. Toutefois, l'étude a montré que les débits circulant dans les colonnes de lavage et de purification finale de l'ester sont proportionnels à la production. De ce fait, l'augmentation de production est limitée par leurs dimensions.

Ce travail a ainsi permis d'affirmer, par simulation d'un procédé complet, l'intérêt de l'intégration de la pervaporation ou la perméation de vapeur.

Faisabilité de la pervaporation

L'étude expérimentale présentée est la première qui aborde la pervaporation d'un mélange d'estérification contenant des molécules polymérisables. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous :

- a. On dispose actuellement de plusieurs types de membranes potentiellement résistant aux milieux acides. Trois membranes commerciales ont été identifiées : Pervap-1201 (Sulzer Chemtech), Zéolite-T (Mitsui) et Hybsi (Pervatech).
- b. Les expériences de pervaporation du mélange quaternaire AA, AE, EtOH, H2O réalisées sur deux membranes Pervap-1201 et Zéolite-T montrent que la membrane Zéolite-T est moins sélective et qu'élle n'est pas stable. La membrane Pervap-1201 est plus sélective alors que son flux de perméation est, à température élevée, similaire à celui de membrane Zéolite-T. Les performances de la membrane Pervap-1201 ont été étudiées en faisant varier la température et la composition du mélange d'alimentation. Ses performances sont compatibles avec une utilisation commerciale.

- c. Une modélisation des flux de perméation de la membrane Pervap-1201 a été réalisée en se basant sur un mécanisme de solution-diffusion. Le modèle établi permet de rendre correctement compte de la variation des flux de perméation avec la composition et avec la température de l'alimentation. Les résultats sont même excellents pour un échantillon membranaire donné. Toutefois les mesures réalisées sur différents échantillons membranaires sont divergents, surtout en ce qui concerne le flux transmembranaire des composés organiques, néanmoins largement minoritaires.
- d. Des études de pervaporation longue durée, précédées ou non par un vieillissement artificiel de la membrane Pervap-1201, ont permis de démontrer la stabilité de ses performances. Toutefois, sa nature chimique, observée via la spectroscopie infrarouge, a été changée considérablement.

Ainsi, la faisabilité de la pervaporation d'un mélange d'estérification dans le milieu polymérisable avec la membrane Pervap-1201 a été démontrée.

Perspectives

A la suite de cette recherche, les perspectives suivantes sont proposées :

- a. Il serait intéressant d'appliquer les démarches développées en simulation à d'autres procédés d'estérification, dans lesquels l'ajout d'un module membranaire pourrait s'avérer pertinent d'un point de vue énergétique. En effet, la modélisation d'un procédé dans son ensemble permet de mieux apprécier son intérêt potentiel et devrait de ce fait être la référence des études de faisabilité.
- b. Le modèle de perméation des flux régressé avec les données expérimentales peut servir à la modélisation du module de pervaporation. L'intégration de ce module à la simulation du procédé permettrait de calculer de façon plus rigoureuse la consommation d'énergie de la pervaporation mais aussi la relation entre les spécifications de séparation, la chute de température à l'intérieur du module et la surface de la membrane.
- c. La membrane Hybsi a été identifiée comme une membrane stable à l'acide. Toutefois, elle n'a pas été testée dans cette recherche car les publications la concernant sont récentes. Son application à la déshydratation du mélange d'estérification pourrait être étudiée.
- d. Les expériences à 85 et 95 °C ont démontré l'intérêt de travailler à températures élevées avec la membrane Pervap-1201. Il serait donc intéressant d'étudier la stabilité de la membrane dans le mélange d'estérification à ces températures.
- e. La spectroscopie infrarouge de la membrane Pervap-1201 a montré des changements considérables de la composition chimique de la couche active. Jusqu''à ce jour, il n'y a pas de recherche qui aborde cet aspect. L''interaction de l''acide acrylique, un composé à la fois acide et polymérisable avec le matériau PVA de membrane est encore très mal compris. Son influence sur la performance des membranes n''est pas établie et pourrait faire l''objet d'études spécifiques.

Nomenclature et abréviations

NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS

a: activité

DMR: déviation moyenne relative

Ei : énergie d'activation de la pervaporation pour le composant i

est : estimé éql : équilibre exp : expérimental

J: flux de perméation, $kg.m^{-2}.h^{-1}$

 $J_{i,o}$: paramètre pré-exponentiel pour le flux de perméation du composant i

l : liquide v : vapeur

P: pression, bar

r : réaction

t: temps, h

T: température, °K ou °C

th: théorique

 x_i : fraction molaire en phase liquide

 X_i : fraction massique en phase liquide

 y_i : fraction molaire en phase vapeur

 Y_i : fraction massique en phase vapeur

Schéma de procédé:

C : colonne D : décanteur

E : échangeur thermique

PV : pervaporation G, R : réacteur

VP : perméation de vapeur

Composé chimique :

AA : Acide Acrylique AcE : Acétate d'Ethyle AE : Acrylate d'Ethyle

EtOH: Ethanol

 H_2O : Eau

EPE: 3-Ethoxypropionate d'éthyle AEP: Acide 3-Ethoxypropionique

Lettre latine:

γ : coefficient d'activité

α : facteur de séparation

 $\tau_{i,j}$: coefficient de plastification représentant l'effet de couplage du composant j sur la perméation du composant i

Annexes

ANNEXES

A1 HISTORIQUE DES PROCEDE DE FABRICATION DE L'AE

A1.1 Procédé d'Ugilor

La réaction entre l'acrylonitrile et l'acide sulfurique conduit au sulfate d'acrylamide (Réaction 1). Le sulfate d'acrylamide réagit avec l'EtOH pour former l'AE (Réaction 2). Ce procédé a une capacité initiale de 1500 t/an. Néanmoins, ce procédé est considéré comme très lourd, car le prix des matières premières est élevé. De plus on observe des pertes en acide sulfurique dues à la formation de sulfate d'ammonium.

Réaction 1:

$$CH_2=CH-CN + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CH_2=CH-CONH_2.NH_4SO_4H$$

Réaction 2:

$$CH_2=CH-CONH_2.NH_4SO_4H + C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-COOC_2H_5 + (NH_4)_2SO_4$$

A1.2 Fabrication à partir de la cyanhydrine d'éthylène

L'histoire de la fabrication de l'AE a commencé à partir des années 1930s par Bauer. Dans son brevet de 1931 [3], il a trouvé que l'AE peut être synthétisé par l'estérification et la déshydratation simultanée du cyanhydrine d'éthylène et de l'EtOH à 160 °C (Réaction 3). Dans ce système, l'acide sulfurique est employé à la fois comme un catalyseur et un agent déshydratant. En 1935, Reppe et al. [4] ont proposé un brevet dans lequel figure le schéma d'un procédé basé sur cette méthode.

Réaction 3:

$$HO-CH_2-CH_2-C\equiv N + C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-COO-C_2H_5 + NH_3$$

La cyanhydrine d'éthylène est préparée à partir de l'éthylène, une matière première beaucoup utilisée à l'époque. Cette technologie est rapidement devenue caduque et a été remplacée par d'autres procédés plus économiques, basés sur l'acétylène ou le propylène (selon Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Acrylic Acid and Derivatives [97]).

A1.3 Fabrication à partir de l'acétylène

Dans son brevet en 1952, Neher et al. [5] ont proposé une voie permettant de synthétiser directement l'AE à partir de l'acétylène (Réaction 4). L'acétylène est préparé à partir du méthane. Cette méthode a été ensuite améliorée par Reppe et al. [6] en 1959 et commercialisée par Rohm and Haas et BASF.

Réaction 4:

$$4C_2H_2 + 4C_2H_5OH + Ni(CO)_4 + 2HC1 \rightarrow 4CH_2 = CHCOOC_2H_5 + H_2 + NiCl_2$$

L''inconvénient de cette méthode est un taux élevé de sous-produits, surtout le propionate d''éthyle qui est difficile à séparer de l''AE. En plus, le Ni(CO)₄ est volatil et extrêmement

toxique. Cette technologie a été remplacée par le procédé d'estérification basée sur l'AA. [97].

A1.4 Estérification directe entre l'AA et l'EtOH

L'AA est préparé en partant du propylène (via l'acroléine), une source de matière première qui devient accessible à partir des années 50 grâce au vapocraqueur. La fabrication de l'AE par cette méthode (Réaction 5) est simple par rapport aux autres procédés.

Réaction 5:

$$C_2H_5OH + CH_2=CH-COOH \leftrightarrow CH_2=CH-COOC_2H_5 + H_2O$$

Cette voie de synthèse a été développée par Rohm and Haas [10, 12, 15], Nippon Shokubai [9, 13], Mitsubishi [14], Sumitomo [11], Distillers Company [8]. Actuellement, c'est la voie la plus couramment employée pour fabriquer l'AE dans le monde.

Dans une autre version de la même voie de synthèse, l''AE est produit par la réaction en phase vapeur de l'EtOH et de l''AA sur des catalyseurs solides [98, 99]. Toutefois, il n''existe pas de procédé industrialisé utilisant cette voie.

A1.5 Fabrication à partir de l'éthylène

A partir des années 1970s, il y a eu un progrès dans la fabrication de l'AE. Cipollone et al. (1970) [16] et Di Liddo et al. (1972) [17] ont trouvé la méthode de synthèse de l'AE à partir de l'éthylène. Selon ces méthodes, l'éthylène est premièrement absorbé dans la solution de l'acide sulfurique et sulfate d'éthyle (Réaction 6) à haute température et pression (80-100°C, 15-40 bar pour Cipolonne et al.; 125-160°C, 34-68 bar pour Di Liddo et al.). Ensuite, le produit d'éthyle sulfate réagit avec l'AA avec sous vide, à température modérée (Réaction 7). D'après Di Liddo et al. (1972), le mécanisme de réaction est en réalité plus complexe.

Réaction 6:

$$CH_2 = CH_2 + C_2H_5HSO_4 \rightarrow (C_2H_5)_2SO_4$$

Réaction 7:

$$(C_2H_5)_2SO_4 + CH_2=CH-COOH \rightarrow CH_2=CH-COOC_2H_5 + C_2H_5HSO_4$$

Celanese est le groupe industriel qui possède le plus de brevets pour ce procédé [18-20]. Cette méthode, avec l'estérification sont les deux voies de fabrication de l'AE appliquées dans l'industrie aujourd'hui.

A côté de cette méthode, la fabrication de l'AE à partir de l'éthylène a été étudiée par d'autres inventeurs. Dans le brevet de Sogal [100], l'auteur a trouvé que l'éthylène peut réagir avec l'acide sulfurique pour donner du sulfate d'éthylène. L'acrylonitrile peut réagir avec l'acide sulfurique pour donner du sulfate acrylamide. La réaction entre ces deux produits donne l'AE. Dans le brevet de Nelson [101], l'auteur a trouvé une méthode pour fabriquer l'AE comprenant deux étapes qui donnent l'AE à partir d'éthylène, de CO, d'O₂ et d'EtOH. Toutefois, il n'existe pas de procédé industrialisé pour les méthodes précitées.

A1.6 Autres méthodes

A1.6.1 A partir du béta-hydroxypropionate d'éthyle

Dans un autre brevet en 1932 [21], Bauer a proposé une voie de synthèse de l''AE à partir du beta-hydroxypropionate d''éthyle par une déshydrations à 200°C (Réaction 8). L''acide sulfurique ou acide phosphorique sont utilisés à la fois comme catalyseur et comme agent déshydratant. Kirk et al. [22] ont trouvé que la réaction entre le beta-hydroxypropionate d''éthyle et un sel chlorosulfonate peut donner à la suite l''AE avec un sel sulfate et l''hydrochlorure (Réaction 9). Par le même principe, Redmon et al. [23] ont amélioré cette méthode en déshydratant et estérifiant simultanément l''acide béta-hydroxypropionique et l'EtOH pour produire l''AE (Réaction 10). Toutefois, il n''existe pas de schéma de procédé complet pour ces méthodes de fabrication de l''AE.

Réaction 8:

$$HO-CH_2-CH_2-COO-C_2H_5 \rightarrow CH_2=CH-COO-C_2H_5 + H_2O$$

Réaction 9:

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaSO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{-CH-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$$

Réaction 10:

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{-CH-COO-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$$

A1.6.2 A partir de l'acide béta-éthoxypropionique

Dans un brevet en 1944, Schulz [24] a trouvé la méthode de fabrication de l'AE à partir de l'acide beta-éthoxypropionique. En chauffant un mélange de l'acide béta-éthoxypropionique (réactif), l'acide toluolsulfonic (catalyseur) et l'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation), l'AA et l'AE sont formés simultanément par les Réactions 11 et 12, respectivement.

Réaction 11:

$$C_2H_5$$
-O-CH₂-CH₂-COOH \rightarrow CH₂=CH-COOH + C_2H_5 OH

Réaction 12:

$$C_2H_5$$
-O-CH₂-CH₂-COOH \rightarrow CH₂=CH-COO-C₂H₅ + H₂O

En 1953, Bellringer et al. [25] ont développé un procédé similaire pour l'acrylate de méthyle (Réaction 13) et proposé un schéma de séparation des produits. Leur procédé peut fonctionner en continu grâce à l'ajout du méthanol et l'utilisation en excès de bétaméthoxypropionate. En fait, le mélange de méthanol, acrylate de méthyle et l'eau sort en tête de la colonne de séparation alors que le béta-méthoxypropionate forme un azéotrope binaire avec l'eau à 95°C qui sort en pied de colonne.

Réaction 13:

$$CH_3$$
-O- CH_2 -COOH \rightarrow CH_2 = CH -COO- CH_3 + H_2 O

A1.6.3 *A partir du béta-éthoxypropionate d'éthyle*

Dans son invention en 1948 [26], Gresham a trouvé une méthode de fabrication de l"AE à partir du béta-éthoxypropionate d"éthyle (Réaction 14). En 1961, Dobson [27] a proposé un

schéma de procédé en utilisant cette méthode qui traite aussi la séparation des produits. La matière première est introduite dans le réacteur avec l'EtOH et l'œau. L'AE formé est évaporé dans l'œnsemble de l'azéotrope AE-EtOH-H₂O à 78°C. L'AE est séparé de ce ternaire grâce au benzène, qui entraine l'EtOH et l'œau.

Réaction 14:

$$C_2H_5$$
- CH_2 - COO - $C_2H_5 \rightarrow CH_2$ = CH - COO - $C_2H_5 + C_2H_5OH$

A1.6.4 Autres chemins

A côté des procédés industriels ou des voies publiées, il y a d'autres recherches sur la fabrication de l'AE, moins connues. Selon ces études, l'AE peut être synthétisé à partir d'autres matières premières comme le lactate d'éthyle [28], l'acétate d'éthyle [30], dérivé de l'acide éthylènedicarboxylique [29], ou en partant de la fermentation des matières carbohydrates [31].

A2 PROCEDE D'ESTERIFICATION

Sont décrits dans cette annexe, les procédés analysés mais non retenues et non décrits dans le texte principal du manuscrit.

A2.1 Distillation réactive à catalyse homogène

Le procédé d'estérification de Rohm and Haas (1975) a beaucoup d'avantages grâce à la distillation réactive [10]. Il permet de réaliser la réaction et la séparation des produits à la fois dans une même colonne de distillation. Toutefois, ce procédé, présenté dans Figure A2-1, n'est pas encore industrialisé.

L'estérification et la distillation sont réalisées dans la colonne (1) qui est alimentée par l'AA et l'acide sulfurique en tête (3,4) et l'EtOH en pied (14). L'AA réagit avec l'EtOH circulant à contre-courant pour donner l'AE, qui est soutiré en tête de colonne. Cet effluent est condensé, puis recyclé partiellement. L'inhibiteur de polymérisation est apporté par le flux (9). En pied de colonne, le mélange contenant l'acide sulfurique, les composés lourds, l'EtOH et l'eau est strippé par la vapeur d'eau (11) dans la colonne (2) pour récupérer l'EtOH.

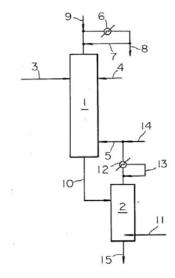


Figure A2-1 : Schéma de procédé d'estérification de type réactive distillation de R&H

Revendications du brevet :

Dans ce procédé, l'estérification et la séparation des produits sont réalisées dans une colonne de distillation réactive (1) comportant entre 5 et 25 plateaux théoriques et fonctionnant à un taux de reflux inférieur à 1. L'EtOH est introduit au fond de la colonne (14) alors que l'AA et l'acide sulfurique sont introduits en tête (3,4). En conséquence, la température en tête est plus élevée que celle au fond de colonne, condition très atypique d'une colonne à distiller. La concentration en catalyseur acide est de 2-5 % massique à son point d'entrée. Le débit molaire de charge d'EtOH est de 3 à 6 fois celui d'AA).

En tête de colonne, on obtient un effluent qui contient l'AE, de l'alcool et de l'eau. En fond de colonne, on obtient l'acide sulfurique, de l'alcool, de l'eau et des composés lourds. L'AA a

été entièrement transformé dans la colonne. L'alcool sortant en fond de colonne (1) est récupéré dans la colonne (2) par stripage à la vapeur d'éau.

L'avantage de ce procédé est un court temps de séjour (70 minutes pour 99 % de conversion de l'AA, dont 96 % en AE), une conception compacte et une séparation en continue entre l'AE et les composés lourds.

A2.2 Catalyse homogène : procédé développé par Celanese

Le brevet déposé par Celanese, 1959 [7] concerne l'estérification de l'acrylate de méthyle par catalyse homogène (i.e., acide sulfurique). Bien que l'acrylate de méthyle ne forme pas d'azéotrope ternaire avec le méthanol et l'eau comme le cas de l'AE, les problématiques de ce procédé sont analogues à celui de l,AE. D'ailleurs, c'est le premier procédé d'estérification en continu qui discute du problème d'accumulation de l'eau au réacteur.

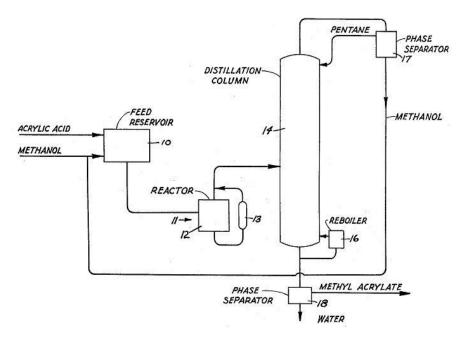


Figure A2-2 : Schéma de procédé de Celanese

Les numéros cités dans la description du procédé ci-dessous se réfèrent à la Figure A2-2, qui représente schématiquement les étapes les plus importantes. Le réservoir d'alimentation (10) reçoit l'AA, le méthanol frais et le méthanol de recyclage du séparateur de phase (17). Ces composés sont mélangés avant d'être introduits au réacteur (11) qui est constitué d'un bac (12) et d'un échangeur thermosiphon (13). Le mélange liquide au fond du bac est passé au thermosiphon où il est vaporisé partiellement. La vapeur qui contient de l'acrylate de méthyle, du méthanol et de l'eau est envoyée à la colonne de distillation (14) alors que le liquide qui contient essentiellement de l'AA et le catalyseur est recyclé au réacteur. Dans la colonne de distillation, le pentane est ajouté en tête pour former un azéotrope avec le méthanol. Cet azéotrope est séparé ensuite dans un séparateur de phase (17) ou deux phases liquides sont séparés. Une phase riche en pentane est recyclée vers la colonne alors qu'une phase riche en méthanol est recyclée vers le réservoir d'alimentation. Au fond de la colonne de distillation (14), le mélange d'acrylate de méthyle et d'eau est séparé dans un autre séparateur de phase (18) en deux phases : une phase riche en ester et une phase riche en eau.

Revendication du brevet:

- a. Production de l'acrylate de méthyle par alimenter un mélange méthanol/AA ayant rapport molaire d'alcool/acide supérieur à 3, à température de 75 à 90 °C.
- b. La récupération de l'acrylate de méthyle est réalisée à l'aide de pentane qui forme un azéotrope avec le méthanol.

Dans ce brevet, l'importance de l'accumulation de l'eau dans le réacteur a été soulignée. En bouillant le mélange d'estérification, le constituant le plus volatil est l'azéotrope de l'acrylate de méthyle/méthanol à 62,5°C. En conséquence, l'ester et l'alcool vont sortir et l'eau s'accumule au fond du réacteur. C'est la raison pour laquelle, dans ce brevet le taux molaire d'alcool/acide est supérieur à 3. C'est l'alcool en excès va entrainer l'eau du réacteur.

A2.3 Catalyse homogène : procédé développé par The Distillers Company

Ce brevet de The Distillers Company [8] décrit un train complet pour la fabrication de l'AE. Dans ce procédé, l'acétate d'éthyle est utilisé comme un entraineur pour éliminer l'eau du réacteur.

Les numéros cités dans la description du procédé ci-dessous se réfèrent à la Figure A2-3. L'EtOH, l''AA, l''acide sulfurique (2,3) et l''acétate d''éthyle (7) sont alimentés au réacteur (1) où l'EtOH réagit avec l''AA pour donner l''AE et l''eau. Le mélange d''estérification est chauffé en continue pour recueillir en tête de la colonne (4) un mélange d''AE-H₂O-EtOH. Cet effluent est ensuite introduit dans la colonne de lavage à l''eau (5) pour séparer l'EtOH du mélange. La sortie riche en AE de la colonne (5) alimente la colonne (6) pour séparer les composés légers en haut (EtOH résiduel, eau, l''acétate d''éthyle, éther, etc.). Ces composés légers sont séparés une deuxième fois dans la colonne (6) pour séparer l''acétate d''éthyle qui est recyclé vers le réacteur (1). L''AE sortie en pied de la colonne (6) est purifié dans la colonne (9) pour éliminer les composés lourds. On obtient en tête de la colonne (9) l''AE produit.

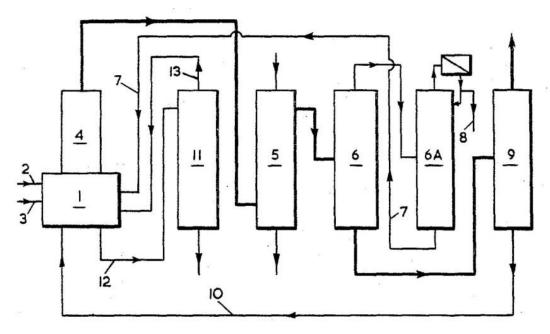


Figure A2-3 : Schéma de procédé de « The Distillers Company Limited »

Revendications du brevet :

- a. Production de l'AE par un procédé d'estérification en continu. L'AA et l'EtOH (rapport molaire d'EtOH/AA>1) réagissent dans un réacteur maintenu à température élevée, contenant du catalyseur acide.
- b. L'eau est séparée du réacteur grâce à l'acétate d'éthyle qui forme un azéotrope avec l'eau et l'EtOH. La concentration d'eau est maintenue de 8 % à 12 % massique (de préférence à 10 %) dans le réacteur.

Afin de faire fonctionner le procédé d'estérification en continu, les produits (eau, ester) doivent être séparés du mélange d'estérification. Un des problèmes les plus contraignants est l'accumulation de l'eau dans le réacteur. Ce brevet propose une solution par l'utilisation de l'acétate d'éthyle pour former un azéotrope avec eau et EtOH qui est vaporisé facilement à basse température. L'EtOH et l'acétate d'éthyle sont récupérés et recyclés ultérieurement dans le train de séparation.

Les auteurs ont trouvé qu'une concentration d'eau entre 8 et 12% au sein du réacteur est optimale. Si la concentration d'eau est en dehors de cet intervalle, il faut une température plus élevée pour vaporiser le mélange d'estérification ce qui n'est pas souhaitable car elle favorise la polymérisation. La concentration en eau dans le réacteur est régulée par la quantité d'acétate d'éthyle utilisée. Plus on ajoute de l'acétate d'éthyle, plus la concentration en eau est abaissée.

A2.4 Catalyse homogène : procédé de Sumitomo

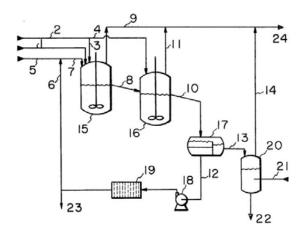


Figure A2-4 : Schéma de procédé de Sumitomo

La particularité du procédé de Sumitomo [11] est l'utilisation d'un hydrocarbure pour entrainer l'eau dans l'azéotrope avec l'AE et eau. Grâce à cet hydrocarbure, le taux molaire de l'alcool/acide dans l'alimentation est réduit. D'ailleurs, l'hydrocarbure transforme les particules de polymères en forme non-collante ce qui facilite le traitement et le recyclage de l'acide.

Les numéros cités dans la description du procédé ci-dessous se réfèrent à la Figure A2-4. Le mélange (1) de l'AA et un solvant, l'acide sulfurique (5) et l'EtOH (2) alimentent le réacteur (15) agité et chauffé. L'effluent liquide de ce réacteur (8) alimente le réacteur (16) ou l'on apporte de l'EtOH (4). La sortie en phase vapeur contenant l'ester, l'EtOH, l'eau et le solvant est recueillie en tête des réacteurs (15, 16). Par déversoir, la solution réactionnelle (10)

sortant du réacteur (16) alimente le décanteur (17). Dans le décanteur, la phase aqueuse contenant l'acide est retirée et recyclée au réacteur (15) après avoir été filtrée. La phase organique alimente une colonne de stripage (20) pour récupérer l'AE et l'EtOH résiduel. Les sorties (9), (11), (14) sont introduites dans le train de séparation pour purifier l'AE et récupérer l'EtOH et le solvant.

Revendications du brevet:

- a. Estérification de l'EtOH et de l'AA avec la présence d'un hydrocarbure dans un réacteur agité et chauffé. L'eau formée de la réaction est entrainée dans son azéotrope avec l'hydrocarbure et l'AE.
- b. D'autre part, l'hydrocarbure fait que les produits de la polymérisation des acrylates se présentent sous forme de particules granulaires, qui sont plus faciles à filtrer que leur forme goudronneuse observée sinon. En conséquence, le traitement du catalyseur acide utilisé est beaucoup plus facile.

A2.5 Catalyse hétérogène : procédé de Mitsubishi Chemical

Ce procédé [14], présenté sur la Figure A2-5 est principalement consacré à l'estérification de l'acrylate de méthyle, mais traite également de l'AE. Le mélange AA - alcool est partiellement vaporisé puis maintenu sous vide en traversant le réacteur (2) rempli par un catalyseur solide, constitué d'une résine acide.

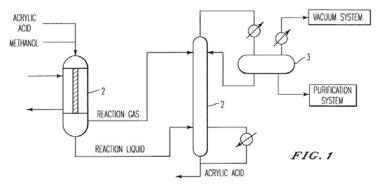


Figure A2-5 : Schéma de procédé de Mitsubishi

Revendications du brevet:

- a. Estérification de l'AA et de l'EtOH (ou Méthanol) sous vide (0,27-0,40 bar) ce qui permet d'avoir une conversion plus élevée.
- b. Le rapport alcool / acide est inférieur à 1, ce qui permet de diminuer la synthèse d'éthoxypropionate (méthoxypropionate). Par contre, dans ces conditions, la teneur en acide éthoxypropionique (méthoxypropionique), autre composé secondaire, augmente. Cette solution est surtout utile pour l'esterification du méthanol, dans laquelle le méthoxypropionate n'est pas souhaité, car il a une température d'ébullition similaire à celle de l'AA ce qui rend difficile la séparation ultérieure de l'acide.

Les procédés préexistants fonctionnant avec un catalyseur hétérogène comme celui de Nippon Shokubai, 1984, [13] fonctionnaient en phase liquide seule. Ce procédé fonctionnant avec un mélange liquide-vapeur a montré qu'un réacteur utilisant un catalyseur hétérogène fonctionnant sous vide offre un meilleur taux de conversion.

A3 COEFFICIENTS BINAIRES FOURNIS PAR ASPEN ET PROII

Les coefficients binaires exploités dans la base de données d'Aspen et ProII sont présentés dans les Tableau A3-1 et Tableau A3-2.

Component i	EtOH	EtOH	H ₂ O	H ₂ O	AA
Component j	H2O	AE	AA	AE	AE
Temperature units	K	K	K	K	F
Source	APV71	APV71	APV71	APV71	APV71 VLE-
Source	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	LLE-ASPEN	HOC
aij	-0,8009	0	0	0	0.0
aji	3,4578	0	0	0	0.0
bij	246,1800	139,113	931,2616	1345,3217	-974.217
bji	-586,0809	226,4281	-301,9981	409,2438	1882.538
cij	0,3	0,3	0,3	0,2	.3
dij	0	0	0	0	0
eij	0	0	0	0	0
eji	0	0	0	0	0
fij	0	0	0	0	0
fji	0	0	0	0	0
Tlower	298,14	351,15	373,55	293,15	220.64
Tupper	373,15	368,25	393,65	293,15	281.12

Tableau A3-1: Coefficients binaires fournis par Aspen

Component i	EtOH	EtOH	H ₂ O	H ₂ O	AA
Component j	H2O	AE	AA	AE	AE
Temperature units	K	K	K	K	K
Source	SIMSCI VLEBANK	SIMSCI VLEBANK	SIMSCI VLEBANK	SIMSCI AZEOTROPE	SIMSCI VLEBANK
aij	0,498538	0	563,7850	0	-4823,1500
aji	1,015340	0	314,2820	0	6258,7900
bij	-456,0020	154,7530	931,2616	742,5605	0
bji	536,2640	210,3810	-301,9981	536,1179	0
cij	0	0	0	0	0
cji	0	0	0	0	0
αij	0,1448	0,2975	0,8368	0,3000	0,0205

Tableau A3-2: Coefficients binaires fournis par ProII

A4 COMPARAISON DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A 75 °C

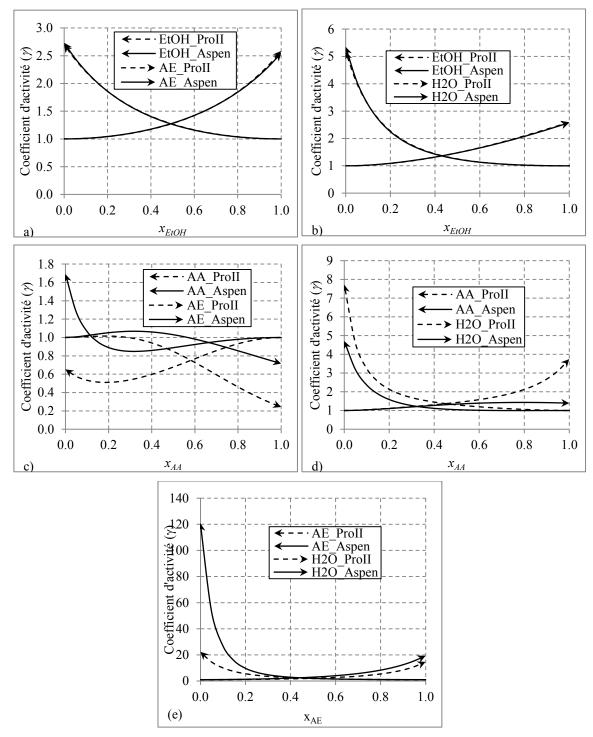


Figure A4-1: Coefficients d'activité en fonction de la composition des binaires (a) EtOH – AE, (b) EtOH – H₂O, (c) AA – AE et (d) AA-H₂O; T=75 °C, modèle NRTL avec les paramètres de ProII et d'Aspen Plus

Les coefficients d'activité des mélanges binaires EtOH-AE et EtOH-H₂O, estimés en utilisant les paramètres d'interaction binaire de ProII et d'Aspen Plus à 75°C sont similaires. Toutefois, les coefficients d'activité caractérisant les mélanges binaires AA-AE, AA-H₂O et AE-H₂O estimés à cette même température divergent.

A5 CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE DE REACTION A 25 °C

La relation entre l'enthalpie libre de réaction ΔG_r et la constante d'équilibre $K_{r,th}$ à température T est donnée par les expressions ci-dessous.

$$K_{r,th} = exp^{\frac{-\Delta G_r}{RT}}$$
 (Equation A5-1)

L'enthalpie libre de réaction, ΔG_r , est calculée à partir des enthalpies libres de formation des produits et réactifs.

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f,produits} - \sum \Delta G_{f,r\'eactifs}$$
 (Equation A5-2)

En concordance avec le milieu réactionnel, les enthalpies libres de formation en phase liquide sont utilisées.

Les enthalpies libres de formation, ΔG_f , de l'EtOH et de l'H₂O en phase liquide sont disponibles dans les bases de données. Les ΔG_f en phase vapeur de l'AA et de l'AE sont trouvés dans la base de données de ProII. Les ΔG_f en phase liquide correspondants sont calculés grâce à l'équilibre L-V :

$$X(l) \leftrightarrow X(g)$$

La constante d'équilibre K est exprimée ci-dessous :

$$K_{l-v} = \frac{f_{X,gaz/P}}{a_l} = \frac{\rho_{X}P^s/P}{a_l}$$
 (Equation A5-3)

avec:

f: fugacité de la phase vapeur

P: pression totale de la phase vapeur

 a_l : activité de la phase liquide

 ρ_x : coefficient de fugacité de la phase vapeur

 P^s : pression de la vapeur saturé.

Aux conditions standard P = 1 atm (≈ 1 bar) et ρ_X peut être considéré égale à 1 ; $a_l = 1$ pour un corps pur. Donc, la relation ci-dessus est réduite en :

$$K_{l-n} = P^s$$
 (Equation A5-4)

La constante d'équilibre liquide-vapeur, permet de relier l'enthalpie libre de la phase liquide à celle de la phase vapeur :

$$K_{l-v} = exp^{\frac{-(\Delta G_{f,g} - \Delta G_{f,l})}{RT}}$$

 $\rightarrow \Delta G_{f,l} - \Delta G_{f,g} = ln\left(\frac{K_{l-v}}{RT}\right) = ln\left(\frac{P^{s}}{RT}\right)$

Donc:

$$\Delta G_{f,l} = \Delta G_{f,g} + ln\left(\frac{P^s}{RT}\right)$$
 (Equation A5-5)

Où ΔG est en J.mol⁻¹ et $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Les valeurs de pression saturante sont calculées par l'équation d'Antoine (les paramètres sont trouvés dans les Techniques de l'Ingénieur).

Les enthalpies libres de formation en phase liquide de l'AE sont donc calculées grâce aux enthalpies libres de formation en phase vapeur et aux pressions de vapeur saturante. Leurs valeurs sont montrées dans le Tableau A5-1.

Constituant	Etat	Pression saturée (bar)	$\Delta G_{f,298.15}^{o}$ (J.mol ⁻¹)
EtOH	liquide		-174430 ⁽¹⁾
H ₂ O	liquide		-237531 ⁽²⁾
AA	liquide	0,00507 (5)	-300218 ⁽⁴⁾
	gaz		-287120 ⁽³⁾
AE	liquide	0,05357 (5)	-244434 ⁽⁴⁾
	gaz		-237179 ⁽³⁾

Tableau A5-1: Enthalpies libres de formation aux conditions standards (25°C, 1atm) en deux phases (liquide et gazeuse) d'EtOH, H2O, AA et AE, ⁽¹⁾: Dean's handbook of organic chemistry, ⁽²⁾: Perry's handbook of chemical engineering, ⁽³⁾: Pro II, ⁽⁴⁾: calculé à partir de la valeur de la phase vapeur, ⁽⁵⁾: Techniques de l'Ingénieur

L'enthalpie libre de réaction à 25 °C est calculée à partir des enthalpies libres de formation en phase liquide avec l'expression (2) :

$$\Delta G_r = (-244434) + (-237531) - (-300218) - (-174430) = -7317 (J. mol^{-1})$$

La constante d'équilibre à 25 °C est calculée avec l'expression (1) :

$$K_{r,th} = \exp{\frac{-\Delta G_{\rm r}}{RT}} = \exp{\frac{7317}{8.314*298,15}} = 19,14$$

Parallèlement, le logiciel Aspen Plus a été utilisé pour exploiter les enthalpies libres de formation en phase liquide. Les valeurs d'Aspen sont cohérentes avec celles calculées (à 25 °C). Le Tableau A5-2 compare les enthalpies libres de formation en phase liquide, les enthalpies de réaction, ainsi que les constantes d'équilibre calculées obtenus par calcule cidessus et par des données fournis par le logiciel Aspen Plus.

Source	AA (J.mol ⁻¹)	AE (J.mol ⁻¹)	EtOH (J.mol ⁻¹)	H₂O (J.mol ⁻¹)	ΔG_r^o (J.mol ⁻¹)	$K_{r,th}$ (-)
Calcule	-300218	-244434	-174430	-237531	-7317	19,1
Aspen Plus	-299740	-244460	-174170	-237180	-7730	22,6

Tableau A5-2 : Enthalpies libres et constantes d'équilibre de réaction d'estérification à 25 °C calculées à partir des enthalpies libres de formation

A6 COMPOSITION A L'EQUILIBRE A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES

Au CRDE, des mesures de composition de mélange d'estérification par rapport au temps de réaction dans un réacteur agité, en batch à trois températures de 65, 75, 85 °C ont été réalisées. A 75 °C, les mesures ont été répétées (75 et 75bis). Les données sont présentées dans le Tableau A6-1

T	t	1 \ 7					
(°C)	(min)	AA	ЕТОН	AE	H ₂ O	EPE	
	0	0,5299	0,4342	0,0250	0,0090	0,0000	
	120	0,3665	0,3436	0,2490	0,0358	0,0054	
65	180	0,3166	0,3159	0,3142	0,0432	0,0099	
03	330	0,2414	0,2773	0,4172	0,0540	0,0097	
	420	0,2104	0,2597	0,4639	0,0580	0,0115	
	1440	0,1176	0,2129	0,5836	0,0665	0,0191	
	0	0,5451	0,4491	0,0036	0,0023	0,0000	
	30	0,4424	0,3807	0,1544	0,0198	0,0025	
	60	0,3521	0,3318	0,2772	0,0336	0,0050	
75	90	0,2951	0,3014	0,3559	0,0405	0,0080	
/3	120	0,2536	0,2803	0,4099	0,0477	0,0085	
	180	0,1980	0,2513	0,4865	0,0529	0,0112	
	280	0,1502	0,2250	0,5546	0,0560	0,0142	
	420	0,1187	0,2164	0,5888	0,0592	0,0169	
	0	0,5262	0,4527	0,0019	0,0189	0,0000	
	60	0,4054	0,3749	0,1660	0,0482	0,0049	
75bis	180	0,2763	0,3072	0,3382	0,0688	0,0088	
73018	300	0,2154	0,2743	0,4207	0,0774	0,0120	
	420	0,1854	0,2533	0,4657	0,0810	0,0143	
	1440	0,1205	0,2237	0,5439	0,0877	0,0240	
	0	0,5358	0,4530	0,0057	0,0055	0,0000	
	30	0,3938	0,3577	0,2030	0,0414	0,0039	
	60	0,2953	0,3070	0,3351	0,0549	0,0073	
	90	0,2033	0,2544	0,4629	0,0666	0,0124	
85	120	0,1784	0,2437	0,4934	0,0697	0,0146	
	180	0,1514	0,2274	0,5319	0,0723	0,0166	
	240	0,1400	0,2198	0,5485	0,0729	0,0181	
	360	0,1284	0,2164	0,5615	0,0738	0,0206	
	420	0,1262	0,2134	0,5658	0,0741	0,0202	

Tableau A6-1 : Données expérimentales concernant la cinétique de la réaction d'estérification fournies par CRDE

Dans certaines séries, l'équilibre ne semblait pas atteint car la composition du mélange n'était pas complètement stabilisée. Afin d'estimer des compositions d'équilibre, des équations de tendance à partir ont été déterminées par régression des données expérimentales.

Pour les produits, l'expression cinétique suivante est utilisée :

$$X_i = m\left(1 - exp^{-\frac{t}{q}}\right)$$

Pour les réactifs, l'expression cinétique suivante est utilisée :

$$X_i = q - m\left(1 - exp^{-\frac{t}{q}}\right)$$

Ou i, m et q sont des paramètres, t est temps de réaction.

Une régression a été réalisée en minimisant la fonction d'objectif suivant :

$$FO = \sum_{j=1..n} \left[\frac{\sum_{i=1..5} (X_{i,j,exp} - X_{i,j,cal})^2 + (1 - \sum_{i=1..5} X_{i,j,cal})^2}{6 * n} \right]$$

Ou j et n s'agit le nombre d'expérience alors que i signifie les composés EtOH, AA, AE, H_2O et EPE.

Le groupe $\sum_{i=1..5} (X_{j,exp} - X_{j,cal})^2$ assure que chaque valeur calculée est proche de valeur expérimentale alors que le groupe $(1 - \sum_{j=1..5} X_{j,cal})^2$ assure que la somme de fraction massique des constituants est proche à 1. Les valeurs des paramètres, de la fonction d'objectif et la composition à l'équilibre sont présentées dans le Tableau A6-2.

T	Constituants	P	aramètr	es	FO	X _{i, exp}
(°C)	Constituants	m	p	q	(-)	(-)
	EtOH	0,2285	225,45	0,4460		0,2175
	AA	0,4157	247,01	0,5389		0,1233
65	AE	0,5749	236,93	1	7,9E-05	0,5749
	H2O	0,0640	159,21	-		0,0640
	EPE	0,0200	440,71	1		0,0200
	EtOH	0,2336	89,15	0,4499		0,2163
	AA	0,4305	103,79	0,5474		0,1169
75	AE	0,5914	99,30	-	9,4E-06	0,5914
	H2O	0,0583	72,68	-		0,0583
	EPE	0,0176	166,09	-		0,0176
	EtOH	0,2264	162,36	0,4577		0,2314
	AA	0,3985	185,14	0,5292		0,1307
75b	AE	0,5332	183,37	-	6,1E-05	0,5332
	H2O	0,0828	84,26	1		0,0828
	EPE	0,0243	419,09	-		0,0243
	EtOH	0,2351	60,88	0,4549		0,2198
	AA	0,4052	66,39	0,5396		0,1344
85	AE	0,5546	66,31	-	1,7E-05	0,5546
	H2O	0,0727	39,08	-		0,0727
	EPE	0,0204	127,55	-		0,0204

Tableau A6-2 : Paramètres des expressions cinétiques, fonctions objectifs et compositions à l'équilibre régressés à partir des données expérimentales

Les valeurs expérimentales et calculées sont tracées dans la Figure A6-1. La composition à l'équilibre $(X_{i, exp})$ est calculée pour un temps de réaction infini : pour les produits, $X_{i, exp} = m$ alors que pour les réactifs, $X_{i, exp} = q$ -m.

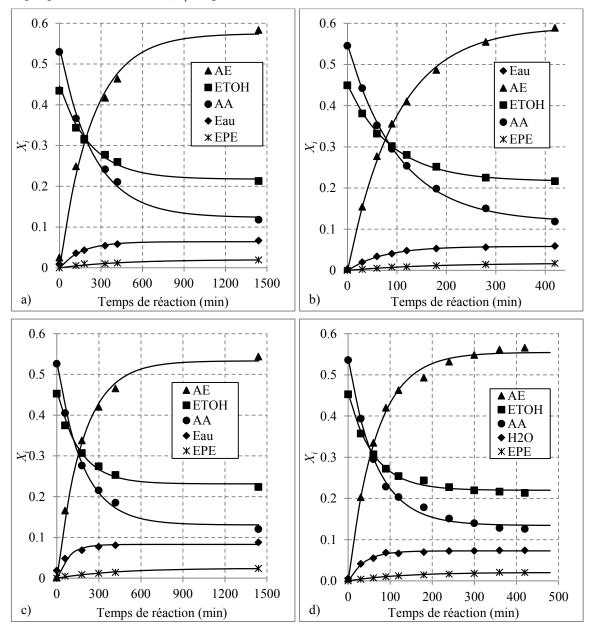


Figure A6-1: Variation de la composition du mélange d'estérification en fonction de temps de réaction : (a) à 65 °C; (b) et (c) à 75 °C; (d) à 85 °C

A7 SCHEMA DE PROCEDE: SCENARIOS DE SIMULATION

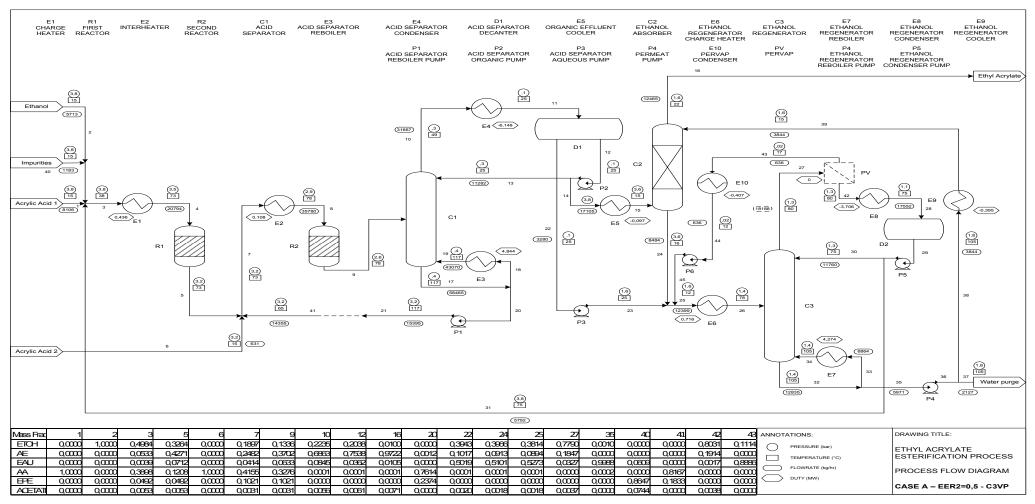


Figure A7-1: Ajout d'un module de perméation de vapeur en tête de la colonne de récupération d'EtOH; l'approche de l'équilibre du 2^{ème} réacteur de 0,5; débit d'Ethanol = 5713 kg.h⁻¹ (débit de production normal)

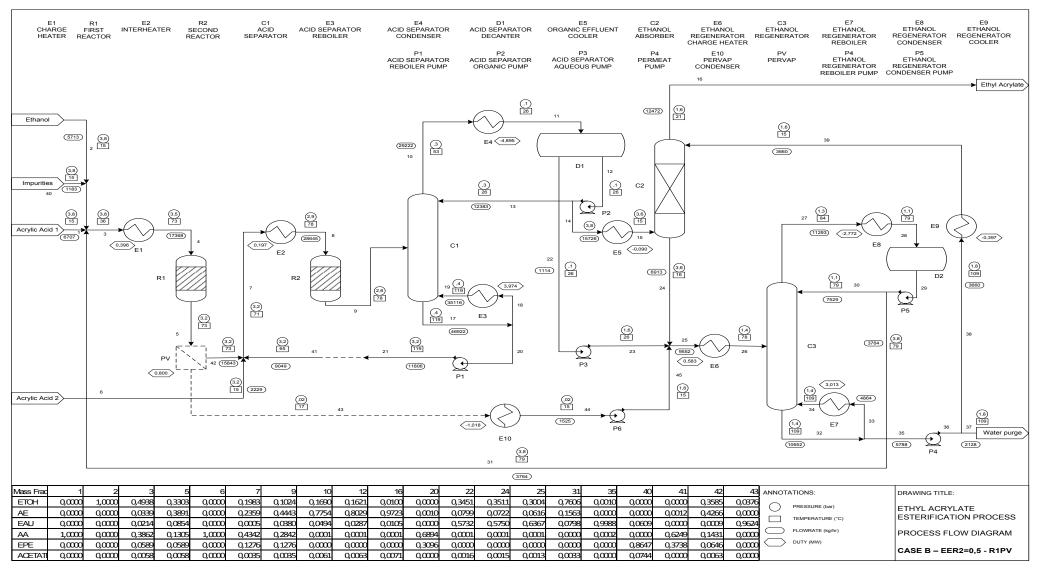


Figure A7-2 : Ajout d'un module de pervaporation à la sortie du 1^{er} réacteur ; l'approche de l'équilibre du 2^{ème} réacteur de 0,5 ; débit d'Ethanol = 5713 kg.h⁻¹ (débit de production normal)

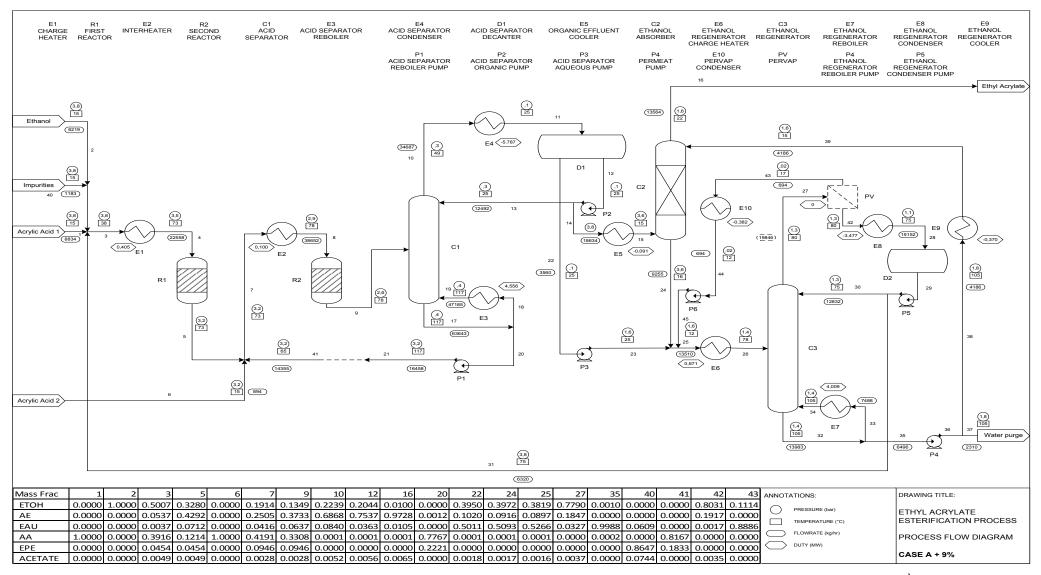


Figure A7-3: Ajout d'un module de perméation de vapeur en tête de la colonne de récupération d'EtOH; l'approche de l'équilibre du 2^{ème} réacteur de 0,5; débit d'Ethanol = 6219 kg.h⁻¹ (augmentation de production de 9%)

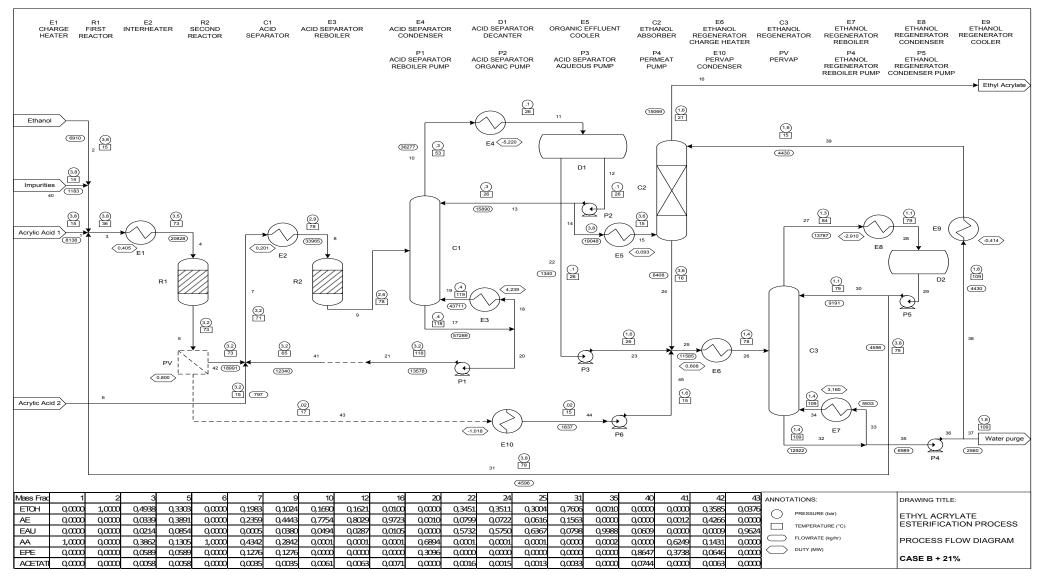


Figure A7-4 : Ajout d'un module de pervaporation à la sortie du 1^{er} réacteur ; l'approche de l'équilibre du 2^{ème} réacteur de 0,5 ; débit d'Ethanol = 6910 kg.h⁻¹ (augmentation de production de 21%)

A8 PERVAPORATION DU MELANGE TERNAIRE ETHANOL-AE-EAU

Un travail de pervaporation du mélange ternaire EtOH-AE-H₂O a été réalisé au CRDE par une stagiaire IFP. Ce travail comprend la pervaporation et la perméation de vapeur des mélanges « synthétiques » et « réels ». Les mélanges synthétiques sont préparés à partir de constituants alors que les mélanges réels sont en provenance de la tête de la colonne C305 de l'usine à Carling. La composition des mélanges synthétiques et réels sont similaires sauf que le mélange réel contient d'autres impuretés inconnues.

Les résultats de flux et les sélectivités sont proches à ceux de la pervaporation des mélanges quaternaires. Les résultats de la pervaporation et la perméation de vapeur du mélange réel sont similaires à ceux du mélange synthétiques.

T	Composition d'alimentation - X			Composition du perméat - Y×10 ⁴			J _T	α _{H2O/R}
(°C)	EtOH	AE	H ₂ O	EtOH	AE	H_2O	(kg.m ⁻² .h ⁻¹)	(-)
64	0,69	0,21	0,09	87	4	9748	0,27	399
69	0,69	0,21	0,08	93	5	9789	0,29	555
62	0,65	0,19	0,13	129	5	9794	0,47	324
72	0,66	0,19	0,11	117	5	9693	0,80	246

Tableau A8-1 : Pervaporation du mélange synthétique avec la membrane Pervap-1201, pilote de Sulzer

T	ď,	Composit alimentati			omposition erméat - <i>Y</i> ×1	.04	J_{T}	α _{H2O/R}
(°C)	EtOH	AE	H ₂ O	EtOH	AE	H ₂ O	(kg.m ⁻² .h ⁻¹)	(-)
63	0,66	0,20	0,11	31	1	9910	0,24	894
71	0,67	0,20	0,09	31	1	9967	0,32	2960

Tableau A8-2 : Pervaporation du mélange réel avec la membrane Pervap-1201, pilote de Sulzer

T		mposition nentation	position entation - X		Compositio erméat - <i>Y</i>		J_{T_2}	α _{H2O/R}
(°C)	EtOH	AE	H ₂ O	EtOH	AE	H ₂ O	$(kg.m^{-2}.h^{-1})$	(-)
82	0,69	0,21	0,07	67	3	9913	0,56	1417

Tableau A8-3 : Perméation de vapeur du mélange réel avec la membrane Pervap-1201, pilote de Sulzer

A9 SCHEMA PID DU PILOTE DE SULZER CHEMTECH

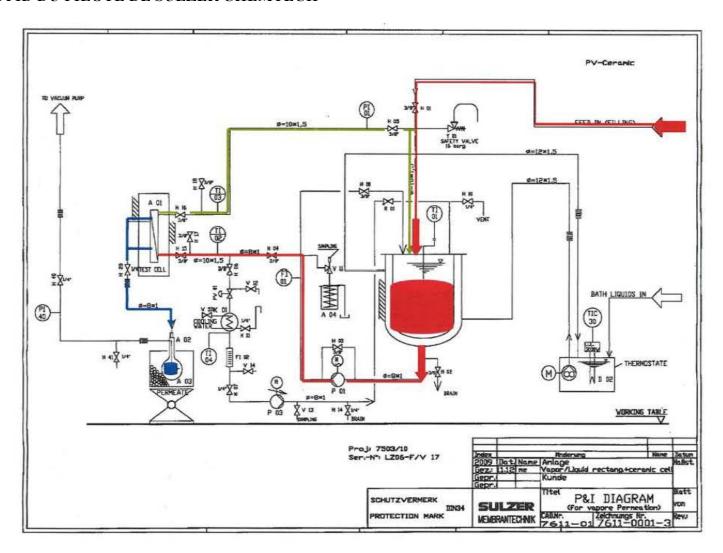


Figure A9-1 : Schéma PID du pilote de Sulzer Chemtech

A10 CHANGEMENT CHIMIQUE DES MEMBRANES IMMERGEES

A10.1 Influence de la concentration d'AA

Deux membranes identiques ont été immergées dans la solution 50% d''AA (membrane A) et 35% d''AA (membrane B) pendant 6 mois. La spectroscopie IR sur la Figure A11-1 montre que les spectres sont similaires sauf que le pic 1712 de la membrane A est légèrement plus élevé. Donc, l''intégration de l''AA dans la membrane dépend légèrement de la teneur en AA dans la solution.

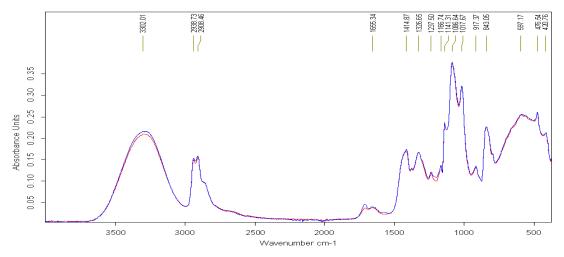


Figure A10-1: Comparaison des spectres IR de la membrane A (bleu) et B (rouge)

A10.2 Influence de température

Deux membranes identiques, la membrane B est immergée dans la solution 35 % d'AA à 50 °C pendant 6 mois. La membrane C a été immergée dans la solution d'estérification ayant 22% d'AA (mélange E, Tableau 4-7) à 75 °C pendant 6 mois. Les spectres sur la Figure A11-2 montre que le pic OH de la membrane C est plus faible et son pic 1711 cm⁻¹ est nettement plus élevé par rapport à ceux de la membrane B. Donc, l'intégration de l'AA dans la membrane dépend fortement de la température.

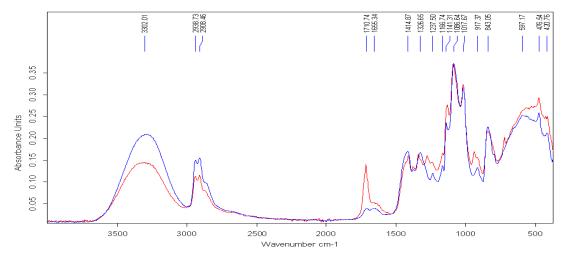


Figure A10-2: Comparaison des spectres IR de la membrane B (bleu) et C (rouge)

A10.3 Influence de mélange « synthétique » et mélange « réel »

Deux membranes identiques, la membrane C ont été immergées dans mélange d'estérification « synthétique » (mélange E, Tableau 4-7) et la membrane D a été immergée dans le mélange d'estérification « réel » (mélange H, Tableau 4-7). Sur la Figure A11-3, on constate une hausse du pic 1086 cm⁻¹ dans le cas de mélange « réel ». Ce pic ne correspond ni à l'AA, ni à l'AE, et se trouve inchangé dans des autres comparaisons. Ceci est peut-être du à l'absorption des composés autres qui présentent dans le mélange « réel ».

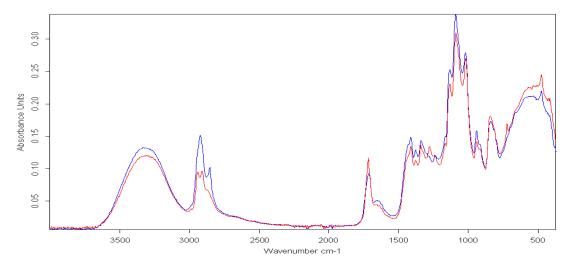


Figure A10-3: Comparaison des spectres IR de la membrane C (rouge) et D (bleu)

Références

RÉFÉRENCES

- [1] J. Glauser, M. Blagoev, K. Fujita, CEH Marketing Research Report ACRYLIC ACID AND ESTERS, (2007).
- [2] J.M. Michel, Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France Les monomères acryliques, (2010).
- [3] W. Bauer, Processes of producing acrylic acid esters, in, ROHM & HAAS AG, United States, 1931.
- [4] W. Reppe, U. Hoffmann, Process of producing unsaturated esters, in, IG FARBENINDUSTRIE AG, United States, 1935.
- [5] H.T. Neher, E.H. Specht, A. Neuman, Preparation of acrylic esters, in, Rohm & Haas Company, United States, 1952.
- [6] W. Reppe, R. Stadler, Acrylic acid esters production, in, Badische Anilin-Soda-Fabrik, United States, 1959.
- [7] G.J. Fisher, A.F. MacLean, Esterification of acrylic acid with methanol, in, Celanese Corporation of America, United States, 1959.
- [8] S.K. Lachowicz, C.J. Brown, E.V.B. Bertram, F.C. Newman, Production of ethyl acrylate, in, DISTILLERS CO YEAST LTD, United States, 1967.
- [9] I. Noboru Shimizu, Sadao Yoshida, Suita, Kunihiro Kubota, Takatsuki, Daizo Kobayaslii, Osaka-fu, and TakasbJ Ohara, Continuous esterification process, in, Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, Japan, Japan, 1973.
- [10] S. Otsuki, I. Miyanohara, Process for esterifying acrylic acid, in, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa, Japan, 1975.
- [11] N. Tetsuya Ohrui, S. Yasuhito Sakakibara, Y. Aono, M. Kato, H. Takao, N. Tsunejiro Kawaguchi, Process for continuously synthesizing acrylic acid esters, in, Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka, Japan, Japan, 1975.
- [12] T.A. Stewart, PA), F.W.H. Landau, PA), Process for manufacture of alkyl esters of aliphatic carboxylic acids, in, Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA), United States, 1978.
- [13] T.H. Sato, JP), S.H. Nakashima, JP), M.H. Baba, JP), Process for producing acrylic or methacrylic esters, in, Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd. (Osaka, JP), United States, 1984.
- [14] Y.Y. Suzuki, JP), M.Y. Yamagishi, JP), C.Y. Sugimoto, JP), N.Y. Mine, JP) Method for preparing (meth)acrylic acid ester, in, Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, JP) United States, 2000.
- [15] B.L.B. Hershberger, IL, US), L.J.H. Kammerzell, TX, US), W.E.S. Vanarsdale, TX, US) Method for producing ethyl acrylate, in, Rohm and Haas Company, United States, 2005.
- [16] R. Cipollone, A. De Micheli, P. Ercole, G. Muratore, Preparation of ethyl esters of unsaturated monocarboxylic acids from ethylene, in, Montedison, Spa, United States, 1970.
- [17] B.A. Di Liddo, Preparation of esters of unsaturated monocarboxylic acids, in, B.F. GOODRICH CO.:THE, United States, 1972.
- [18] R.L. Van Duyne, A. Aguilo, D.J. Mccracken, Production of alkyl esters of unsaturated monocarboxylic acids, in, Celanese Corporation (New York, NY), United States, 1975.
- [19] J.D. Chase, W.W. Wilkison, Process for production of ethyl acrylate, in, Celanese Corporation (New York, NY), United States, 1984.
- [20] E.F. Dougherty, M.O. Scates, J.L. Paul, Process for production of ethyl acrylate, in, Celanese Corporation (New York, NY), United States, 1985.
- [21] W. Bauer, Process of producing acrylic acid esters, in, ROHM & HAAS AG, United States, 1932.
- [22] P.M. Kirk, L.C. Jones, Process for producing unsaturated aliphatic compounds, in, AMERICAN CYANAMID CO, United States, 1942.
- [23] B.C. Redmon, G.R. Griffin, Preparation of esters of acrylic acid, in, AMERICAN CYANAMID CO, United States, 1949.
- [24] H. Schulz, Process for the production of unsaturated acids and esters, in, United States, 1944.
- [25] F.J. Bellringer, T. Bewley, R.C. Snell, K.H.W. Turck, Process for the manufacture of methyl acrylate, in, DISTILLERS CO YEAST LTD, United States, 1953.

- [26] W.F. Gresham, Preparation of acrylates, in, Pont DU., United States, 1948.
- [27] K.R. Dobson, Production of ethyl acrylate, in, DISTILLERS CO YEAST LTD, United States, 1961.
- [28] R.E. Holmen, Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates, in, MINNESOTA MINING & MFG, United States, 1958.
- [29] W. Schweckendiek, W. Schliesser, Production of acrylic acid esters and amides, in, BASF AG, United States, 1966.
- [30] C.N. Wolf, J.F. Mcmahon, Process for preparing acrylic esters, in, COMMERCIAL SOLVENTS CORP, United States, 1969.
- [31] P.C. Walkup, C.A. Rohrmann, R.T. Hallen, D.E. Eakin, Production of esters of lactic acid, esters of acrylic acid, lactic acid, and acrylic acid, in, Battelle, Memorial Institute (Richland, WA), United States, 1991.
- [32] I.L. Chien, K. Chen, C.-L. Kuo, Overall control strategy of a coupled reactor/columns process for the production of ethyl acrylate, Journal of Process Control, 18 (2008) 215-231.
- [33] A.C. Dimian, C.S. Bildea, Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies, Wiley-VCH, 2008.
- [34] D.Y.C. Thong, F.J.L. Castillo, G.P. Towler, Distillation design and retrofit using stage-composition lines, Chemical Engineering Science, 55 (2000) 625-640.
- [35] L. Berg, Dehydration of acrylic acid by extractive distillation, in, United States, 1992.
- [36] J. Néel, Pervaporation, Tec & Doc Lavoisier, 1997.
- [37] B. Bolto, M. Hoang, Z. Xie, A review of water recovery by vapour permeation through membranes, Water Research, 46 (2012) 259-266.
- [38] S.-M. Ahn, J.-W. Ha, J.-H. Kim, Y.-T. Lee, S.-B. Lee, Pervaporation of fluoroethanol/water and methacrylic acid/water mixtures through PVA composite membranes, Journal of Membrane Science, 247 (2005) 51-57.
- [39] R.Y.M. Huang, Pervaporation membrane separation processes, Elsevier, 1991.
- [40] P. Shao, R.Y.M. Huang, Polymeric membrane pervaporation, Journal of Membrane Science, 287 (2007) 162-179.
- [41] M.H.V. Mulder, J. Oude Hendrickman, H. Hegeman, C.A. Smolders, Ethanol-water separation by pervaporation, Journal of Membrane Science, 16 (1983) 269-284.
- [42] R.Y.M. Huang, P. Shao, X. Feng, C.M. Burns, Pervaporation separation of water/isopropanol mixture using sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes: transport mechanism and separation performance, Journal of Membrane Science, 192 (2001) 115-127.
- [43] M.T. Sanz, J. Gmehling, Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation: Part I: Kinetics and pervaporation studies, Chemical Engineering Journal, 123 (2006) 1-8.
- [44] T.C. Bowen, R.D. Noble, J.L. Falconer, Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes, Journal of Membrane Science, 245 (2004) 1-33.
- [45] D. Schuring, Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic Understanding, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- [46] H.M. Van Veen, Y.C. Van Delft, C.W.R. Engelen, P.P.A.C. Pex, Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes, Separation and Purification Technology, 22-23 (2001) 361-366.
- [47] H.M. van Veen, Hydrothermal stable pervaporation membranes, (2008).
- [48] Sulzer buys silica membrane technology, in, 2000.
- [49] ECN grants Pervatech licence on HybSi® membrane technology, in, 2010.
- [50] T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, Progress in Polymer Science, 32 (2007) 483-507.
- [51] H.M. van Veen, M.D.A. Rietkerk, D.P. Shanahan, M.M.A. van Tuel, R. Kreiter, H.L. Castricum, J.E. ten Elshof, J.F. Vente, Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes, Journal of Membrane Science, 380 (2011) 124-131.
- [52] K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, K.I. Okamoto, Application of zeolite membranes to esterification reactions, Catalysis Today, 67 (2001) 121-125.

- [53] D. Gorri, A. Urtiaga, I. Ortiz, Pervaporative recovery of acetic acid from an acetylation industrial effluent using commercial membranes, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (2005) 977-985.
- [54] P.S. Rao, A. Krishnaiah, B. Smitha, S. Sridhar, Separation of Acetic Acid/Water Mixtures by Pervaporation through Poly(Vinyl Alcohol)—Sodium Alginate Blend Membranes, Separation Science and Technology, 41 (2006) 979 999.
- [55] D. Van Baelen, B. Van Der Bruggen, K. Van Den Dungen, J. Degreve, C. Vandecasteele, Pervaporation of water-alcohol mixtures and acetic acid-water mixtures, Chemical Engineering Science, 60 (2005) 1583-1590.
- [56] P.D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li, Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation, Journal of Membrane Science, 318 (2008) 5-37.
- [57] S. Sommer, T. Melin, Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 44 (2005) 1138-1156.
- [58] P. Delgado, M.T. Sanz, S. Beltrán, Pervaporation study for different binary mixtures in the esterification system of lactic acid with ethanol, Separation and Purification Technology, 64 (2008) 78-87.
- [59] C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, S.P. Pinho, A.E. Rodrigues, Batch and continuous studies for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor, Journal of Membrane Science, 361 (2010) 43-55.
- [60] K.S. Sportsman, J.D. Way, W.-J. Chen, G.P. Pez, D.V. Laciak, The dehydration of nitric acid using pervaporation and a nafion perfluorosulfonate/perfluorocarboxylate bilayer membrane, Journal of Membrane Science, 203 (2002) 155-166.
- [61] R.L. Ames, J.D. Way, E.A. Bluhm, Dehydration of nitric acid using perfluoro carboxylate ionomer membranes, Journal of Membrane Science, 249 (2005) 65-73.
- [62] C.J. Orme, M.G. Jones, F.F. Stewart, Pervaporation of water from aqueous HI using Nafion®-117 membranes for the sulfur-iodine thermochemical water splitting process, Journal of Membrane Science, 252 (2005) 245-252.
- [63] C.J. Orme, F.F. Stewart, Pervaporation of water from aqueous sulfuric acid at elevated temperatures using Nafion® membranes, Journal of Membrane Science, 326 (2009) 507-513.
- [64] S. Khajavi, J.C. Jansen, F. Kapteijn, Application of a sodalite membrane reactor in esterification—Coupling reaction and separation, Catalysis Today, 156 (2010) 132-139.
- [65] D. Nemec, R. Van Gemert, Performing esterification reactions by combining heterogeneous catalysis and pervaporation in a batch process, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (2005) 9718-9726.
- [66] L. Domingues, F. Recasens, M. Larrayoz, Studies of a pervaporation reactor: Kinetics and equilibrium shift in benzyl alcohol acetylation, Chemical Engineering Science, 54 (1999) 1461-1465.
- [67] D.J. Benedict, S.J. Parulekar, S.-P. Tsai, Pervaporation-assisted esterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery, Journal of Membrane Science, 281 (2006) 435-445.
- [68] Ó. de la Iglesia, R. Mallada, M. Menéndez, J. Coronas, Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid, Chemical Engineering Journal, 131 (2007) 35-39.
- [69] X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, Preparation of mordenite membranes on [small alpha]-alumina tubular supports for pervaporation of water-isopropyl alcohol mixtures, Chemical Communications, (2000) 957-958.
- [70] Membrane Technology, in: S. Chemtech (Ed.).
- [71] G. Tusel, A. Ballweg, Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water, in, United States, 1983.
- [72] F. Lipnizki, R.W. Field, P.-K. Ten, Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, Journal of Membrane Science, 153 (1999) 183-210.
- [73] W. Kujawski, Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection, Polish Journal of Environmental Studies, 9 (2000) 13-26.

- [74] H. Bruschke, Industrial application of membrane separation processes Pure and Applied Chemistry, 67 (1995) 993-1002.
- [75] F. Xianshe, R.Y.M. Huang, Studies of a membrane reactor: Esterification facilitated by pervaporation, Chemical Engineering Science, 51 (1996) 4673-4679.
- [76] S.J. Parulekar, Analysis of pervaporation-aided esterification of organic acids, Industrial and Engineering Chemistry Research, 46 (2007) 8490-8504.
- [77] D.J. Benedict, S.J. Parulekar, S.P. Tsai, Esterification of lactic acid and ethanol with/without pervaporation, Industrial and Engineering Chemistry Research, 42 (2003) 2282-2291.
- [78] M.T. Sanz, J. Gmehling, Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation: Part II. Study of a pervaporation reactor, Chemical Engineering Journal, 123 (2006) 9-14.
- [79] K. Wasewar, S. Patidar, V.K. Agarwal, Esterification of lactic acid with ethanol in a pervaporation reactor: modeling and performance study, Desalination, 243 (2009) 305-313.
- [80] P. Delgado, M.T. Sanz, S. Beltrán, L.A. Núñez, Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation, Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 693-700.
- [81] Q. Liu, Z. Zhang, H. Chen, Study on the coupling of esterification with pervaporation, Journal of Membrane Science, 182 (2001) 173-181.
- [82] E. Ameri, A. Moheb, S. Roodpeyma, Vapor-permeation-aided esterification of isopropanol/propionic acid using NaA and PERVAP® 2201 membranes, Chemical Engineering Journal, 162 (2010) 355-363.
- [83] S.D. Bhat, T.M. Aminabhavi, Pervaporation-aided dehydration and esterification of acetic acid with ethanol using 4A zeolite-filled cross-linked sodium alginate-mixed matrix membranes, Journal of Applied Polymer Science, 113 (2009) 157-168.
- [84] Q.L. Liu, H.F. Chen, Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of Zr(SO4)2·4H2O coupled pervaporation, Journal of Membrane Science, 196 (2002) 171-178.
- [85] Z. Yushan, C. Hongfang, Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using crosslinked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate, Journal of Membrane Science, 138 (1998) 123-134.
- [86] Y. Zhu, R.G. Minet, T.T. Tsotsis, A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane, Chemical Engineering Science, 51 (1996) 4103-4113.
- [87] M.O. David, Q.T. Nguyen, J. Néel, Pervaporation membranes endowed with catalytic properties, based on polymer blends, Journal of Membrane Science, 73 (1992) 129-141.
- [88] T.A. Peters, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, Preparation of Amberlyst-coated pervaporation membranes and their application in the esterification of acetic acid and butanol, Applied Catalysis A: General, 317 (2007) 113-119.
- [89] S. Y. Lim, B. Park, F. Hung, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification, Chemical Engineering Science, 57 (2002) 4933-4946.
- [90] R. Waldburger, F. Widmer, W. Heinzelmann, Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor, (1993).
- [91] H.E.A. Brüschke, Optimization of a coupled reaction pervaporation process, Proceedings of the Seventh International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, (1995) 310-320.
- [92] S. Krimm, Infrared Spectra of High Polymers, 1960.
- [93] R. Seoudi, A.B.E.-. Bailly, W. Eisa, A.A. Shabaka, S.I. Soliman, R.K.A.E.H.R.A. Ramadan, Synthesis, Optical and Dielectric Properties of (PVA/ CdS) Nanocomposites Journal of Applied Sciences Research, 8 (2012) 658-667.
- [94] C. Raju, J. Rao, B. Reddy, K. Veera Brahmam, Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol, Bulletin of Materials Science, 30 (2007) 215-218.
- [95] C.M. Hassan, N.A. Peppas, Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods, Advances in Polymer Science, 153 (2000).

- [96] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, Materials Science and Engineering: C, 28 (2008) 539-548.
- [97] W. Bauer, Acrylic Acid and Derivatives, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [98] J.D. Idol, R.W. Foreman, F. Veatch, Process for the Esterification of Unsaturated Acids, in, The Standard Oil Company, United States, 1960.
- [99] G.R. Ensor, J.D. While, Preparation of Acrylic Acid Esters, in, Monsanto Chemicals Limited, United States, 1968.
- [100] S. Sogal, Method for preparing ethyl acrylate, in, B. F. Goodrich Company, United States, 1969. [101] E.C. Nelson, Method of preparing alkyl acrylates, in, Texaco Inc. (White Plains, NY), United States, 1989.

ETUDE D'UN PROCEDE HYDRIDE POUR L'AMELIORATION DE LA SYNTHESE DE L'ACRYLATE D'ETHYLE PAR PERVAPORATION

Mots-clés: acrylate d'éthyle, pervaporation, estérification, déshydratation, membrane

L'acrylate d'éthyle est synthétisé par l'estérification catalytique de l'acide acrylique et de l'éthanol. La réaction s'écrit :

$$CH_2=CH-COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_2=CH-COOC_2H_5 + H_2O$$

Comme cette réaction est équilibrée, l'élimination de l'éau produit par la réaction permet de déplacer la réaction, donc d'augmenter le taux de conversion de l'acide acrylique et la productivité en acrylate d'éthyle.

La pervaporation est une technique de séparation membranaire, qui est potentiellement intéressante pour la déshydratation de mélanges organiques. Dans ce travail, nous avons étudié le procédé industriel de l'estérification de l'acrylate d'éthyle qui est continu. C'est la première fois que la pervaporation d'un mélange complexe contenant des dérivés acryliques polymérisables est étudiée.

Tout d'abord le procédé continu d'estérification a été simulé sur Aspen Plus. Une analyse du schéma de procédé a permis d'identifier deux scénarii d'amélioration des performances énergétiques par pervaporation. Dans le scénario le plus favorable, la pervaporation permet de réduire de 25% la consommation d'énergie ou d'augmenter de 25% la production. Dans la deuxième partie de notre étude, des membranes commerciales ont été testées pour déshydrater des mélanges représentatifs du milieu d'estérification. Les membranes testées ont montrées de bonnes performances de séparation (flux et sélectivité élevées) et de bonnes résistances chimiques. La faisabilité de l'intégration de la pervaporation au procédé est donc prouvée.

INTEGRATION OF PERVAPORATION IN THE ESTERIFICATION PROCESS FOR THE REDUCTION OF ENERGY COSTS

Keywords: ethyl acrylate, pervaporation, esterification, dehydration, membrane

Ethyl acrylate is synthesized by the catalytic esterification of acrylic acid and ethanol. The reaction can be described as:

$$CH_2=CH-COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_2=CH-COOC_2H_5 + H_2O$$

Since this reaction is reversible, the removal of the water helps shifting the reaction to the right side, thus increasing the conversion of acrylic acid to ethyl acrylate.

Pervaporation is a membrane separation technique which is helpful for the dehydration of organic mixtures. In this work, we studied the industrial process for the esterification of ethyl acrylate which is continuous. To our knowledge this is the first time that the pervaporation of a mixture containing polymerizable acrylic derivatives is studied.

Firstly, the continuous esterification process was simulated on Aspen Plus. An analysis of the flowsheet diagram has identified two scenarios for improving energy performance through implementing dehydration pervaporation. In the most favorable scenario, the pervaporation can reduce 25% energy consumption or increase 25% ethyl acrylate production.

In the second part of our study, commercial membranes were tested for dehydrating mixtures which are representative of esterification reaction. The tested membranes offered good separation performance (high flux and selectivity) and high chemical resistance. The feasibility of the hybrid process is thus proven.