Étude de faisabilité de l'estérification d'un diacide par distillation réactive

C. Steger¹, R. Thery¹, X. Meyer¹, M. Meyer¹, M. Brehelin² and D. Amoros²

¹ Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique CNRS/INPT/UPS, 5 rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse Cedex 1 - France

² Rhodia, Centre de Recherche et de Technologie de Lyon, 85 bd des frères Perret, BP62, 69192 Saint-Fons Cedex - France

e-mail : csaba.steger@ensiacet.fr - raphael.thery@ensiacet.fr - xuan.meyer@ensiacet.fr - michel.meyer@ensiacet.fr
mathias.brehelin@eu.rhodia.com - daniel.amoros@eu.rhodia.com

Résumé — Étude de faisabilité de l'estérification d'un diacide par distillation réactive — Cette étude propose une approche systématique de la conception d'une colonne à distiller réactive. Elle a été appliquée avec succès au cas peu étudié des réactions consécutives. L'estérification de l'acide 2-méthyl glutarique par le méthanol a été traitée. Les 3 premières étapes de la méthode montrent la faisabilité de la production dans une colonne hybride avec un taux de reflux faible et la nécessité de travailler avec un excès de méthanol. Ces résultats théoriques ont ensuite été consolidés par un pilotage sur une colonne de diamètre 75 mm. Dans tous les régimes pilotés, les résultats obtenus sont significativement supérieurs à un réacteur en lit fixe même avec des excès de réactif plus importants.

Abstract — Feasibility Study of Diacid Esterification by Reactive Distillation — A systematic methodology for the design of reactive distillation columns has been successfully applied to a mixture with consecutive chemical reactions, i.e. esterification of 2-methyl glutaric acid with methanol. The feasibility of production within a hybride reactive distillation column operated at a low reflux ratio with an excess of methanol has been validated by the first steps of this approach. These results have been experimentally confirmed within a lab-scale reactive distillation column (75 mm inner diameter). Performances are significantly improved for all investigated process conditions in comparison to corresponding fixed bed reactor.

GLOSSAIRE

Lettres et symboles

θ	Température	°C
τ	Taux de récupération	(-)
C	Concentration molaire	mol/L _{milieu réactionnel}
D	Débit de distillat	mol/h
E	Énergie d'activation	J/mol
F	Débit d'alimentation	mol/h
K	Constante d'équilibre réactionnelle	(-)
k	Facteur pré-exponentiel	(-)
MW	Masse molaire	kg/kmol
P	Pression	atm
Q	Puissance	kW
r	Vitesse de réaction	mol/h/L _{milieu réactionnel}
R	Taux de reflux	(-)
s	Taux de rebouillage	(-)
S	Sélectivité	(-)
T	Température absolue	K
U	Rétention	mol
V	Débit vapeur	mol/h
W	Débit de résidu	mol/h
χ	Taux de conversion	(-)
X	Composition réactive de la phase liquide	(-)
Y	Composition réactive de la phase vapeur	(-)

Indices et Exposants

o	État de référence (1 atm, 25 °C)
b	Ébullition
e	Équilibre
Int	Intermédiaire
Ep	Épuisement
En	Enrichissement
D	Distillat
F	Alimentation
W	Résidu

Acronymes

A36	Amberlyst 36
ELL	Équilibre Liquide-Liquide
ELLV	Équilibre Liquide-Liquide-Vapeur
ELV	Équilibre Liquide-Vapeur
HEPT	Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique
NET	Nombre d'Étage Théorique

NS	Nœud Stable
RCRr	Réseau de Courbes de Résidu réactif
TV	Tension de Vapeur

INTRODUCTION

La distillation réactive, par héritage du concept de séparation réactive, peut être définie comme étant la mise en œuvre simultanée, au sein d'un même appareil, de réactions chimiques et d'une distillation multi-étagée. Son principe de base repose sur la théorie des équilibres chimiques énoncée dès 1884 par Le Châtelier: «*lorsque les modifications extérieures à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet*». C'est précisément ce principe qui constitue le cœur de la distillation réactive: au fur et à mesure que se déroule la réaction, un constituant est séparé par distillation du reste du mélange de sorte que, partant d'un mélange stœchiométrique, les réactifs se trouvent complètement convertis en produit. Mais l'augmentation de la conversion n'est pas le seul avantage de la distillation réactive:

- **augmentation de la sélectivité**: le retrait rapide des produits de réaction de la zone réactive permet une augmentation de la sélectivité de la réaction;
- **intégration énergétique**: si la réaction est exothermique, la chaleur de réaction dégagée participe à la séparation du mélange;
- **qualité de production accrue**: les produits ne sont chauffés qu'une fois, donc réduction des risques de dégradation thermique;
- **économie d'échelle**: l'équipement du procédé (pompes, vannes, capteurs, etc.) pouvant représenter une part considérable du coût du procédé se trouve réduit;
- **catalyse**: la température en tout point est limitée par la température de bulle: le risque de dégradation du catalyseur est écarté en même temps que le risque de formation de points chauds.

Quelques revues très exhaustives sur les réactions potentiellement applicables à la distillation réactive et présentant un intérêt industriel majeur ont été publiées ces dernières années (Hiwale *et al.*, 2004; Malone et Doherty, 2000; Sharma et Mahajani, 2003). Elles concernent près d'une centaine de réactions rassemblées au sein d'une quinzaine de classes différentes. Les réactions d'estérification constituent sans doute la famille de réaction la plus étudiée en distillation réactive (Bart *et al.*, 1996; Okasinski et Doherty, 2000; Brehelin, 2007; Steinigeweg et Gmehling, 2002; Grob et Hasse, 2005; Lee *et al.*, 2000; Tischmeyer et Arlt, 2004; Chen *et al.*, 1999; Omota *et al.*, 2003). Parmi les autres familles de réaction utilisables en distillation réactive, citons la transestérification (Bonet, 2006; Nishihira *et al.*, 2000;

Shaerfl *et al.*, 2000; Lyuben *et al.*, 2004) dont les applications augmentent dans le domaine des solvants verts et du biodiesel; les réactions d'éthérification constituent également un large vivier d'application pour la distillation réactive comme la synthèse du MTBE (Ryu et Gelbein, 2002), du TAME (Kolodziej *et al.*, 2004) ou de l'ETBE; les réactions d'hydratation comme l'hydratation de l'oxyde d'éthylène (Steyer *et al.*, 2002) ou la déhydratation du ter-butanol (Abella *et al.*, 1999). Dans leur ouvrage, Lyuben et Yu (2008) proposent un inventaire de plus de 200 réactions étudiées en distillation réactive. En analysant la liste des applications, il s'avère que les systèmes avec une seule réaction équilibrée ou des réactions parallèles sont largement prédominants. Peu d'études ont été menées sur des réactions consécutives, citons toutefois les travaux de Hung *et al.* (2008) qui abordent l'estérification d'un diacide.

Cet article présente donc l'application d'une méthodologie systématique de conception de colonne à distiller réactive aux systèmes à réactions consécutives avec une application concrète à l'estérification de l'acide 2 méthyl glutarique par le méthanol. Après ce propos introductif, une première partie décrit la méthodologie générale utilisée puis dans une seconde partie sont détaillées les différentes étapes menant au design de la colonne réactive et enfin une dernière partie traite de la validation expérimentale de cette démarche sur un procédé pilote.

1 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

Le principe général de l'approche que nous proposons, pour réaliser l'analyse de faisabilité, la synthèse et la conception des procédés de distillation réactive, est schématisé sur la figure 1. L'intérêt majeur d'une telle approche réside dans le fait que, grâce à une introduction progressive de la complexité des phénomènes, elle permet d'obtenir un grand nombre d'informations concernant le procédé connaissant :

- les propriétés thermodynamiques du système;
- les données relatives à la réaction chimique (stœchiométrie, valeur de la constante d'équilibre, etc.);
- les objectifs à atteindre en termes de pureté, de taux de récupération ou de taux de conversion.

Cette procédure décompose l'approche de conception en cinq grandes étapes.

L'analyse de faisabilité vise à s'assurer que les spécifications sont thermodynamiquement réalisables. Le cas échéant, cette étape permet aussi de déterminer un jeu de compositions accessibles au distillat et au résidu répondant à des spécifications en pureté, taux de récupération et taux de conversion. Dans le cas contraire, les objectifs du procédé sont corrigés sur la base des observations réalisées.

L'étape de synthèse repose sur une analyse plus fine des phénomènes mis en jeu. Cette analyse s'intéresse avant tout aux aspects structuraux du procédé. La synthèse permet

d'abord de confirmer (ou d'infirmer) les résultats obtenus à l'issue de la première étape, et le cas échéant, de déterminer une configuration de colonne permettant d'atteindre les objectifs fixés initialement.

L'étape de conception proprement dite permet de déterminer les paramètres opératoires du procédé.

À l'issue de ces trois étapes, nous disposons ainsi d'une configuration de colonne permettant d'atteindre les objectifs fixés initialement par le concepteur.

L'évaluation de la valeur du procédé en termes de coût (investissement et fonctionnement) et de protection de l'environnement (rejet d'effluents, consommation énergétique, etc.) constitue la quatrième étape. Pour mener à bien cette étape, on peut envisager de réaliser une analyse de sensibilité du procédé par rapport à divers paramètres de configuration et de fonctionnement du procédé, ou bien l'on peut mettre en œuvre des procédures d'optimisation :

- une optimisation "paramétrique" portant sur les variables opératoires du procédé;
- une optimisation "structurelle" portant sur la configuration de la colonne.

L'étape de validation expérimentale constitue la cinquième étape du processus. Précisons que, tout au long du processus, la méthodologie préconise des expériences sur un pilote afin de valider les résultats obtenus par les calculs notamment au niveau de l'étape 3 dite de « conception ».

Figure 1

Schéma de principe de la méthodologie proposée pour l'analyse de faisabilité, la synthèse et la conception.

Schematic diagram for feasibility analysis, synthesis and conception methodology.

Pour initier l'analyse de faisabilité, nous avons opté pour la génération et l'analyse des **courbes de résidu réactif**. Cette étape est essentielle dans le cadre de l'analyse de faisabilité d'un procédé de distillation réactive car elle offre un outil simple et fort illustratif, grâce à une visualisation graphique permettant d'analyser le couplage des phénomènes de réaction et de séparation. Cette approche permet :

- de localiser les points singuliers du système (azéotrope réactif et non réactif...);
- de déterminer la nature de ces points singuliers (nœud stable et instable, point de selle);
- de construire les frontières de distillation que ces points singuliers engendrent.

La visualisation de ces frontières de distillation réactive permet d'analyser les éventuels obstacles à la réalisation d'un objectif donné. Elle repose sur une transformation des compositions en «compositions réactives» qui conduit à tracer les courbes de résidus dans un domaine à l'intérieur duquel chaque point se trouve à l'équilibre chimique (Barbosa et Doherty, 1987). La forme du domaine dépend du nombre de constituants et de la stoechiométrie de la réaction.

À l'issue de cette analyse, on peut ainsi définir des conditions nécessaires à l'obtention du produit désiré. Ces conditions sont relatives à la composition de l'alimentation ou encore à la structure de la colonne (nécessité d'introduire des sections de séparation pure, nécessité d'une double alimentation, etc.).

Les analyses proposées dans le cadre de l'analyse de faisabilité sont soumises à de nombreuses hypothèses qui sont loin d'être toujours vérifiées dans la réalité (reflux total dans le cas de l'analyse des courbes de résidu, débits des phases liquide et vapeur infinis dans le cas de l'analyse des régimes permanents, etc.). En ce sens, l'analyse de faisabilité proposée ici permet de répondre à la question de l'atteignabilité de l'objectif en ne considérant que les seules limites thermodynamiques.

Pour l'étape de synthèse, **la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières**, introduite par Barbosa et Doherty (1987) pour des colonnes entièrement réactives et étendue aux procédés hybrides par Espinosa *et al.* (1996), paraît la mieux appropriée. Bien que reposant, elle aussi, sur des hypothèses simplificatrices (elle néglige en effet tous les phénomènes thermiques et cinétiques susceptibles de se produire dans la colonne), cette approche permet, à l'aide d'un modèle plus rigoureux (débits liquides et vapeurs et taux de reflux finis), de confirmer ou d'infirmer les conclusions de la première étape. Puis, en exploitant les données obtenues à l'issue de l'analyse de faisabilité (compositions des produits accessibles au distillat et au résidu, proportions de réactifs favorables, etc.), elle fournit des informations plus précises concernant la

configuration du procédé qu'il soit entièrement réactif ou hybride avec des zones de séparation pure. Ces informations sont les taux de reflux minimum et maximum et, pour un taux de reflux donné, la position de la zone réactive, le nombre d'étages théoriques, la position du ou des plateaux d'alimentation. En ce sens, elle peut être comparée à une méthode ShortCut employée dans le cas de système multiconstituant en distillation classique.

Enfin, une étape de simulation permet de mener à bien l'étape de conception proprement dite. Connaissant la configuration de la colonne requise, cette étape permet de déterminer les paramètres opératoires nécessaires à la réalisation d'un objectif formulé en terme de pureté et (ou) de quantité de produit désiré. Contrairement à l'étape de conception qui ne repose que sur la résolution des équations de bilan matière et qui néglige ainsi tous les effets thermiques susceptibles de se produire dans la colonne (phénomènes dus à des chaleurs de vaporisation non constantes ou à une chaleur de réaction non nulle, etc.), la simulation proprement dite repose sur la résolution de la totalité des équations : bilans Matière, équations d'Equilibre liquide-vapeur et d'équilibre chimique, équations de Somme et bilans enthalpiques (MESH), les effets cinétiques sont introduits à ce niveau. Et si l'on désire introduire des données technologiques au niveau de la simulation, il faudra alors s'orienter vers des modèles plus fins dit «modèle de transfert» (*rate based approach, Non Equilibrium model*) qui permettent de prendre en compte les phénomènes de cinétiques de transfert sur ces mélanges multiconstituant en se basant sur les lois de diffusion de Maxwell Stefan (Rouzineau *et al.*, 2002).

À l'issue de cette dernière étape, nous disposons ainsi d'une configuration de colonne permettant d'atteindre les objectifs fixés tout au début de la procédure. Les deux dernières étapes mentionnées précédemment ont pour objet d'optimiser la configuration obtenue et la valider expérimentalement. Dans la suite de cet article, nous focaliserons notre attention sur l'application de cette méthodologie au cas particulier de l'estérification d'un diacide. Nous traiterons les étapes 1, 2, 3 et 5 étant donné que l'optimisation de la colonne relève de la phase du pilotage.

2 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET MODÈLE THERMODYNAMIQUE

2.1 Réaction étudiée

Dans cette publication, nous focalisons notre attention sur l'estérification de l'acide 2-méthyl glutarique par le méthanol. Les cinq constituants principaux participant à cette réaction sont récapitulés dans le tableau 1.

La réaction d'estérification de l'acide 2-méthyl glutarique (MGA) avec le méthanol (MeOH) se décompose en

TABLEAU 1
Réactifs et produits considérés dans l'étude
Reagents and products considered in the study

Nom	Formule chimique		MW	θ_b (°C)
	Brute	Développée		
MGA <i>Acide 2-methyl glutaric</i>	$C_6H_{10}O_4$		146,14	354,1
MGMM <i>Methyl-2-methyl glutarate</i>	$C_7H_{12}O_4$		160,17	289,7
MGDM <i>Dimethyl-2-methyl glutarate</i>	$C_8H_{14}O_4$		174,20	225,3
H ₂ O <i>Eau</i>	H ₂ O	H ₂ O	18,01	100,0
MeOH <i>Méthanol</i>	CH ₄ O	CH ₃ -OH	32,04	64,7

Figure 2

Montage expérimental pour la détermination de la loi cinétique.
Experimental setup for kinetic measurement.

réactions consécutives : formation du monoester – le methyl-2-methyl glutarate (MGMM) – puis du diester – dimethyl-2-methyl glutarate (MGDM) :

Un modèle cinétique de type pseudo-homogène a été établi sur la base d'expériences menées sur un lit fixe (fig. 2);

le catalyseur retenu est une résine échangeuse d'ion (Amberlyst 36, *Rohm and Haas*) :

$$r_1 \text{ (mol/h/L}_{\text{cat}}) = k_1(T) \cdot C_{MGA} \cdot C_{MeOH} - \frac{k_1(T)}{K_{e,1}(T)} \cdot C_{MGMM} \cdot C_{H_2O}$$

$$r_2 \text{ (mol/h/L}_{\text{cat}}) = k_2(T) \cdot C_{MGMM} \cdot C_{MeOH} - \frac{k_2(T)}{K_{e,2}(T)} \cdot C_{MGDM} \cdot C_{H_2O}$$

avec C en $\text{mol/L}_{\text{milieu réactionnel}}$ et :

$$k_i(T) = \exp\left(\ln k_i^0 - \frac{E_i}{R \cdot T(K)}\right)$$

$$K_{e,i}(T) = \exp\left(\ln K_{e,i}^0 - \frac{E_{e,i}}{R \cdot T(K)}\right)$$

La détermination de l'avancement des réactions se fait par titration de l'acidité résiduelle; une méthode CPG a été mise au point afin de doser la teneur en méthanol, en diester et un appareil Karl-Fischer est utilisé pour doser l'eau.

2.2 Modèle thermodynamique

Les propriétés physiques de la base de données commerciale DIPPR ont été utilisées pour le méthanol et l'eau. Les données concernant le MGA, MGDM et MGMM ont été estimées par des méthodes de contribution de groupe, exceptée la tension de vapeur du MGDM qui a été mesurée expérimentalement.

Les Équilibres Liquide-Vapeur (ELV) présentés figure 3 ont été calculés à partir d'un modèle à coefficient d'activité NRTL pour la phase liquide alors que la phase gaz a été considérée comme étant idéale. Les paramètres nécessaires à la représentation de ces équilibres ont été régressés à partir de la méthode prédictive UNIFAC (excepté MeOH/H₂O).

Figure 3

Courbes d'équilibre VLE pour les binaires MeOH/Eau a), Eau/MGA b), Eau/MGMM c), MeOH/MGMM d), MGDM/MGMM e), MeOH/MGA f), MGMM/MGA g), MGDM/MGA h), Eau/MGDM i), MeOH/MGDM j).

Isobaric VLE for binaries MeOH/Eau a), Eau/MGA b), Eau/MGMM c), MeOH/MGMM d), MGDM/MGMM e), MeOH/MGA f), MGMM/MGA g), MGDM/MGA h), Eau/MGDM i), MeOH/MGDM j).

Figure 4

Diagramme ternaire MeOH/Eau/MGDM représentant le Réseau de Courbes de Résidu ainsi que l'enveloppe de démixion à 1 atm.

Ternary diagram MeOH/Water/MGDM exhibiting the residue curve map and the miscibility gap at 1 atm.

Il n'y a aucun écart notable à l'idéalité pour les binaires mis en jeux, excepté pour le binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MGDM}$ qui présente un hétéroazéotrope. Il est toutefois notable que l'important écart de volatilité entre les réactifs MeOH et MGA (*fig. 3f*) et MeOH et MGMM (*fig. 3d*) laisse présager d'une certaine difficulté à mettre en contact ces constituants en phase liquide, et l'impossibilité de la mise en œuvre d'une colonne réactive avec une alimentation en quantité stoechiométrique. L'excès minimal de méthanol est discuté dans la section 3.1.

La figure 4 représente l'enveloppe de démixion du ternaire susceptible de se retrouver en tête de la colonne réactive $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{MGDM}$; la zone d'immiscibilité est étendue et montre la possibilité de sortir de l'eau quasiment pure par décantation.

3 APPLICATION DE LA MÉTHODE DE DESIGN AU CAS TEST

3.1 Analyse de faisabilité

L'analyse de faisabilité repose sur le tracé du Réseau de Courbes de Résidu réactif (RCRr). Ce réseau RCRr a été obtenu en utilisant les outils développés au LGC (Thery *et al.*, 2005) et étendus aux cas de réactions multiples. Le réseau obtenu est présenté sur la figure 5.

L'analyse du RCRr permet d'obtenir les conclusions suivantes :

- il n'y a pas de frontière de distillation ;
- le nœud stable est le MGA, le réactif lourd ;
- le nœud instable est le réactif léger, le MeOH ;
- les deux produits (MGDM, H_2O) sont des points de selles.

Comme les deux produits (MGDM, H_2O) sont des points de selle et qu'il n'y a pas de courbe de résidu liant des deux points, la production des produits purs est impossible dans une colonne entièrement réactive avec une seule alimentation.

Pour atteindre une zone proche du corps pur H_2O et MGDM, il faut suivre des courbes de résidu proches du côté MGA- H_2O et MeOH-MGDM. Ajouter une alimentation supplémentaire permet d'envisager un profil de la zone intermédiaire qui fait une liaison entre les profils d'enrichissement et d'épuisement (*fig. 6*).

La figure 7a présente un réseau de profils intermédiaires calculé avec un rapport de F_{MGA}/V égal à 0,75. Ce réseau a un point stable, c'est-à-dire que toutes les courbes finissent en ce point. La figure 7b montre l'évolution de ce point stable en fonction du rapport F_{MGA}/V .

Pour étudier une colonne à deux alimentations il faut combiner le réseau de courbes de résidu avec les profils intermédiaires. Comme les profils intermédiaires possèdent toujours un seul Nœud Stable (NS), l'étude de la position du NS est suffisante pour répondre à la question de la faisabilité.

Figure 5

Réseau de courbes de résidu réactif (RCRr) à $P = 1$ atm.
Reactive residue curve map (rRCM) at 1 atm.

Figure 6

Schéma des profils de la zone intermédiaire qui rendent faisable la production des deux produits (MGDM, H_2O) purs.
Schematic profiles in the intermediate section which allow the production of two pure components (MGDM, H_2O).

En superposant la figure 7 sur le RCRr, une estimation du taux F_{MGA}/V peut être obtenue. Les profils d'enrichissement correspondants sont marqués en gras sur les réseaux de la figure 8.

La production du produit binaire au pied est possible avec un excès de MeOH. Le rapport F/V qui rend la séparation faisable dépend de l'excès de MeOH.

3.2 Synthèse

À cette fin, la méthode de dimensionnement à partir des valeurs aux frontières (*Boundary Value Design Method*) est

Figure 7

Réseau de profils intermédiaires a) réseau au rapport F_{MGA}/V égal à 0,75 b) évolution du nœud stable en fonction du rapport F_{MGA}/V .

Map of the intermediate profiles a) map for F_{MGA}/V ratio = 0.75 b) evolution of the stable node with regard to F_{MGA}/V ratio.

Figure 8

Étude de la colonne réactive avec deux alimentations produisant un mélange binaire en pied.

Study of the reactive column with two feeds producing a binary mixture in the bottom stream.

préconisée (Barbosa et Doherty, 1987). La méthode proposée repose sur les hypothèses suivantes :

- la colonne est alimentée par du liquide bouillant ;
- la colonne est adiabatique ;
- les chaleurs de mélange et de réaction sont négligées ;
- les chaleurs de vaporisation des constituants sont quasi égales.

Hypothèses classiques de la méthode de McCabe-Thiele
=> Débits molaires vapeur constants

Ceci nous permet de découpler bilan matière et bilan énergie et de considérer, d'une part, que les débits molaires vapeur sont constants dans la colonne et que, d'autre part, la variation des débits molaires liquides est exclusivement due à la réaction chimique. Par ailleurs,

- la réaction chimique est supposée instantanément équilibrée ;
- l'équilibre liquide-vapeur est atteint sur chacun des plateaux.

Plateaux théoriques

Sous ces hypothèses, le principe de la méthode est le suivant : connaissant les compositions des produits désirés et accessibles au distillat et au résidu, il s'agit d'effectuer des bilans entre le haut de colonne et un étage d'enrichissement d'une part, et le bas de colonne et un étage d'épuisement d'autre part ; on obtient ainsi deux profils (enrichissement et épuisement) dont l'allure varie en fonction du taux de reflux ; une séparation faisable est décelée lorsque ces deux profils se coupent, et un calcul de point de bulle réactif sur chaque plateau permet de localiser les zones réactives.

Compte tenu du degré de liberté du système, l'utilisateur a besoin de fournir :

- la composition du courant d'alimentation ;
- la pression opératoire ;
- les compositions des produits de tête et de pied : en fait, pour un mélange de quatre constituants, seules trois compositions transformées indépendantes sont nécessaires, les autres se déduisant de ces dernières au moyen d'un bilan matière sur la colonne ;
- le taux de reflux : c'est ce dernier paramètre sur lequel il va falloir agir pour obtenir l'intersection des deux profils d'épuisement et d'enrichissement (fig. 9).

La pression opératoire et la composition de l'alimentation sont des données souvent très bien connues du concepteur. La composition des produits obtenus en tête et en pied de colonne est, quant à elle, issue des résultats de la première étape d'analyse de faisabilité.

Ainsi à l'issue de cette procédure, le concepteur dispose des résultats suivants :

- la confirmation (ou non) de la faisabilité d'une séparation donnée,

Et, le cas échéant,

- la valeur du taux de reflux minimum, il s'agit de la valeur du reflux pour lequel un des deux profils atteint son point stationnaire (point au-delà duquel les compositions liquide et vapeur n'évoluent plus) au niveau du point d'intersection avec l'autre profil.

Enfin, pour un taux de reflux supérieur au reflux minimum :

- le nombre d'étages théoriques nécessaires : en effet, les profils de compositions étant générés étage par étage, il suffit de compter le nombre d'étages nécessaires ;
- la localisation de la zone réactive ;
- la position du plateau d'alimentation.

Cette méthode a été appliquée pour plusieurs valeurs d'excès de MeOH, un exemple est donné sur la figure 10. Dans le cas d'un ratio MeOH/MGA de 3, la figure 10a montre le cas d'un reflux inférieur au reflux minimum alors que la figure 10b montre un reflux égal au reflux minimum.

Les résultats obtenus dans cette étape dépendent du choix du ratio MeOH/MGA. Le tableau 2 résume les configurations que nous avons retenues dans cette phase. Ces résultats vont servir de point initial pour la simulation rigoureuse du procédé.

TABLEAU 2

Paramètres opératoires rendant la production faisable
Operating parameters for feasible production

	min.	max.
MeOH : MGA	3	
R	0,1	0,65
F_{MGA}/V	0,2	0,3
NET_{Int}	7	~ 200
NET_{En}	2	3
NET_{Ep}	11	12

3.3 Simulation

3.3.1 Indicateurs de performance

Afin de quantifier les performances de la colonne, nous allons utiliser les 3 indicateurs suivants rendant à la fois compte de la séparation et de l'aspect réactif :

- conversion de l'acide

$$X_{MGA} = 1 - \frac{D \cdot x_{D,MGA} + W \cdot x_{W,MGA}}{\sum_{i=1}^2 (F_i \cdot x_{F_i,MGA})} \quad (3)$$

sélectivité des deux réactions par rapport au produit principal

$$S_{MGDM} = \frac{D \cdot x_{D,MGDM} + W \cdot x_{W,MGDM}}{D \cdot (x_{D,MGDM} + x_{D,MGMM}) + W \cdot (x_{W,MGDM} + x_{W,MGMM})} \quad (4)$$

- taux de récupération du produit principal

$$\tau_{MGDM} = \frac{W \cdot x_{W,MGDM}}{D \cdot x_{D,MGDM} + W \cdot x_{W,MGDM}} \quad (5)$$

Figure 9
Influence du taux de reflux sur les profils de compositions.
Influence of reflux ratio on the composition profiles.

Figure 10
Profils de concentrations avec un léger excès de MeOH.
Concentration profiles with a slight MeOH excess.

3.3.2 Effet de la cinétique de réaction

Dans une première phase de simulation, nous allons considérer les réactions instantanément équilibrées. Les paramètres utilisés pour les simulations sont présentés dans le tableau 3, tandis que les résultats sont donnés dans les tableaux 4 et 5.

Si l'on intègre les cinétiques de réaction et que l'on supprime l'hypothèse de réactions instantanément équilibrées, les performances de la colonne sont sensiblement modifiées

TABEAU 3

Paramètres opératoires pour les configurations avec réactions instantanées
Operating parameters for configurations with instantaneous chemical reactions

NET_{Int}	15
NET_{Ep}	10
NET_{En}	5
R	0,2

(tab. 5 colonne de droite). En effet, la seconde réaction étant significativement plus lente que la première, le MGA n'est pas seulement converti en MGDM mais aussi en MGMM.

TABLEAU 4

Compositions des produits des configurations avec réactions instantanées
Product compositions for configurations with instantaneous chemical reactions

	MGA	MGMM	MGDM	H ₂ O	MeOH
x_D	0,0015	0,0288	0,0389	0,5682	0,3626
x_W	0,0002	0,1203	0,8153	0,0001	0,0641

TABLEAU 5

Performances des configurations avec réactions instantanées
Performances of configurations with instantaneous chemical reactions

Hypothèse sur les réactions	Instantanément équilibrées	Contrôlées par la cinétique
X_{MGA}	99,5 %	99,0 %
S_{MGDM}	81 %	45 %
τ_{MGDM}	85 %	88 %

4 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR UN PILOTE

Le diacide utilisé a été produit à l'aide d'une étape réactionnelle amont; il s'agit d'un mélange d'acide 2-méthyl glutarique, d'acide ethyl succinique et d'acide adipique dont la pureté en acide est supérieure à 96 %. Le méthanol est de qualité

Rectapur et a une pureté de minimale de 99,5 %.

4.1 Description du pilote

Le montage utilisé lors des essais expérimentaux est présenté figures 11 et 12a. Le pilote comprend une colonne de diamètre 75 mm d'une hauteur totale de 7 m avec section réactive en son milieu, une section non réactive d'enrichissement et une section non réactive d'appauvrissement. Le fût de la colonne est calorifugé à l'aide de manteaux chauffants; les pertes thermiques au bouilleur et pour l'ensemble de la colonne sont estimées et prises en compte dans les calculs et représentent environ 30 % de la puissance totale de chauffe.

Les sections non réactives sont garnies avec un tronçon de garnissage structuré Sulzer CY (8 étages théoriques chacune); la section réactive est garnie avec cinq tronçons de garnissage réactif Sulzer Katapak SP-Labo (environ 10 étages théoriques) contenant la résine A36 wet (fig. 12b).

La HEPT de chaque tronçon a été déterminée à l'aide du binaire test Heptane/Methylcyclohexane selon les recommandations de Onken et Arlt (1990) pour la caractérisation de l'efficacité séparative des colonnes à distiller sous pression atmosphérique.

La mesure du profil de température le long de la colonne est assurée à l'aide de thermocouples situés sous le recentreur placé entre deux tronçons (fig. 11); la température du bouilleur ainsi que la température des vapeurs de tête sont également mesurées. Les vapeurs condensées sont totalement soutirées et une partie est refluxée vers la tête de colonne à l'aide d'une pompe; un bilan thermique sur le fluide caloporteur du condenseur – permettant de calculer précisément le taux de reflux appliqué – est accessible grâce à la mesure

a)

b)

Figure 12

a) Photo de la colonne pilote et b) Photo du garnissage catalytique installé.

a) Picture of the reactive distillation column; b) Picture of the catalytic packing used.

Figure 11

Pilote laboratoire de distillation réactive.

Lab-scale pilot of reactive distillation.

précise du débit (débitmètre massique) et des températures d'entrée/sortie par Pt-100.

L'acide est stocké dans une recette agitée et double-enveloppée; la ligne d'alimentation en acide est tracée électriquement afin d'éviter la prise en masse du produit ($\theta_{\text{fus}} \sim 80^\circ\text{C}$).

Les fûts des deux alimentations et du soutirage de pied sont montés sur peson afin d'effectuer le bilan matière; un débitmètre massique est installé sur la ligne de distillat. Le bouilleur a une capacité minimale d'environ deux litres; quatre bougies en inox 316L dans lesquelles circule une huile silicone chauffée par un bain thermostaté assurent la chauffe (max. 230°C).

Sur chaque redistributeur se trouve une vanne rendant possible la prise d'échantillon; l'ensemble de l'installation et des recettes respirent sur des soupapes hydrauliques équilibrées par l'azote du réseau; la pression est régulée à 1013 mbar; l'ensemble du pilote est commandé à l'aide d'un système numérique installé en salle de contrôle, au travers d'une interface graphique (fig. 13).

4.2 Résultats expérimentaux

Les sept essais menés sur le pilote ont permis d'étudier l'influence de quatre paramètres opératoires différents : ratio molaire d'alimentation, puissance au bouilleur, taux de reflux en tête de colonne, débit spécifique liquide. Le taux de transformation (X_{MGA}) calculé sur la base de la mesure d'acidité résiduelle en pied de colonne ainsi que la composition du pied et du distillat sont reportés dans le tableau 6. La figure 14 représente le profil de composition de la phase liquide et le

profil de température le long de la colonne pour l'essai n° 5.

L'influence du ratio molaire d'alimentation acide/alcool sur le taux de transformation en MGA est évidente (fig. 15); pour un ratio de 3 le X_{MGA} est de 85 % alors que ce dernier atteint 95 % pour un ratio de 5 et 97 % pour un ratio de 6.

Si on compare les valeurs obtenues par rapport aux performances du lit fixe, on constate un gain de 25 % sur l'ensemble de la gamme de ratio. Le gain de performance est donc évident entre les deux technologies.

Figure 15

Influence du ratio acide/alcool sur le taux de transformation.

Influence of the acid/alcohol ratio on the conversion rate.

TABLEAU 6

Paramètres opératoires des essais de pilotage
Operating parameters of the experimental trials

Essai	0	1	2	3	4	5	6
X_{MGA} (%)	96,7	95,0	85,0	82,0	94,8	92,0	89,3
Taux de reflux (-)	0,1	0,35	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ratio molaire MeOH/MGA	6,3	5,7	3,0	2,9	5,0	5,1	4,9
Température pied ($^\circ\text{C}$)	158,7	157,0	166,8	163,7	162,3	181,8	177,8
Fraction massique pied	1,69	1,95	1,57	1,92	1,61	1,60	1,56
w_{MGMM}	0,076	0,111	0,325	0,381	0,111	0,158	0,206
w_{MGDM}	0,918	0,881	0,668	0,612	0,883	0,838	0,791
w_{MeOH}	0,005	0,005	0,002	0,003	0,004	0,002	0,002
$w_{\text{H}_2\text{O}}$	0,002	0,003	0,005	0,005	0,002	0,001	0,002
Fraction massique tête	1,52	1,49	0,81	1,03	1,26	1,36	1,31
w_{MGDM}	0,002	0,002	0,008	0,006	0,003	0,003	0,001
w_{MeOH}	0,760	0,776	0,603	0,585	0,758	0,775	0,736
$w_{\text{H}_2\text{O}}$	0,238	0,222	0,388	0,410	0,239	0,223	0,263

Figure 13

Synoptiques du système de contrôle-commande.

Synoptic of the control command system.

Figure 14

Profil de composition de la phase liquide et profil de température le long de la colonne.

Liquid phase composition profil and temperature profil along the column.

Les performances atteintes dans tous les régimes pilotés sont supérieures à celles obtenues par lit fixe; un X_{MGA} de l'ordre de 85 % est ainsi atteignable en divisant l'excès de méthanol par plus de 3 (resp. 3 contre 10 en lit fixe), et un X_{MGA} de 95 % est atteint en divisant cet excès par 4 (resp. 5 contre 20 en lit fixe).

Le X_{MGA} maximal piloté a été de 97 % en mettant en œuvre un ratio d'alimentation alcool/acide de 6. Étant donné l'énorme écart de volatilité relative entre l'alcool et l'acide, un tel excès est nécessaire afin de conserver une quantité suffisante d'alcool en phase liquide dans la section réactive de la colonne.

Les essais 2 et 3 ont eu pour but d'essayer d'appréhender l'influence du débit spécifique liquide sur les performances de la distillation réactive : l'augmentation des débits d'ali-

mentations (+30 %) a conduit à une diminution des performances de la distillation réactive (82 % contre 85 % de X_{MGA}). Cependant, les débits liquides engagés restent faibles, ce qui ne permet pas de conclure sur les limitations hydrodynamiques rencontrés lors de ce pilotage.

L'influence de la puissance de chauffe au bouilleur a été étudiée à l'aide des essais 4, 5 et 6.

Cette puissance n'étant pas directement mesurable sur notre pilote, on utilise la température au bouilleur comme indicateur; la température est en effet un excellent marqueur de la teneur en léger (eau et/ou méthanol) dans le pied de la colonne (160 °C avec 1 wt% de légers; 170 °C pour 0,9 wt%; 200 °C pour 0,2 wt%, etc.); idéalement, le pied est exempt de légers et se trouve à la température de bulle du diester pur (ou du mélange mono-diester).

Figure 16

Profils de composition liquide mesurés (symboles pleins) et simulés (symboles creux et trait pointillé).

Liquid phase composition profile measured (filled symbol) and computed (open symbol and dashed line).

Le but de ces essais est d'évaluer les différences de performances en faisant varier la puissance de chauffe, et donc la température du pied. On constate que l'évolution des performances diminue sensiblement, mais – à l'incertitude de mesure près – on peut considérer qu'elles sont quasiment constantes; de plus, les niveaux de températures sont tels que l'écart de puissance apportée n'est pas nécessairement significatif.

4.3 Comparaison des résultats expérimentaux et simulés

Afin de réaliser une comparaison entre expérience et simulation, nous avons choisi de prendre l'expérience n°6 qui correspond à un ratio MeOH/MGA de 5 et qui, au vu du bilan matière, boucle à moins de 5%.

TABLEAU 7

Indicateurs de production mesurés et simulés
Production indicators measured and computed

$\theta_{\text{bouilleur}}$ (°C)	X_{MGA}	X_{MGDM}		T_{MGDM}	
		exp.	calc.	exp.	calc.
177,8	96,6 %	74,6 %	70,3 %	99,6 %	99,8 %

Le bon accord entre simulations et résultats expérimentaux, tant sur les indicateurs de performance (*tab. 7*) que sur les profils de compositions liquide le long de la colonne (*fig. 16*), montre la qualité du modèle et renforce la confiance accordée aux propositions procédé dont il est à l'origine.

CONCLUSIONS

Cette étude propose une approche systématique de la conception d'une colonne à distiller réactive. Elle a été appliquée avec succès au cas peu étudié des réactions consécutives. L'estérification de l'acide 2 methyl glutarique par le méthanol a été traité. Les données thermodynamiques proviennent de la base de données DIPPR, de données expérimentales et d'estimation réalisées par la méthode UNIFAC. Les 3 premières étapes de la méthode montrent la faisabilité de la production dans une colonne hybride avec un taux de reflux faible et la nécessité de travailler avec un excès de méthanol. Ces résultats théoriques ont ensuite été consolidés par un pilotage sur une colonne de diamètre 75 mm. À la vue des résultats, on peut conclure qu'une colonne réactive hybride (zone réactive encadrée par des sections de séparation pure) opérée avec un très faible taux de reflux et un ratio molaire d'alimentation alcool/acide de l'ordre de 5 conduit à des performances nettement supérieures à un réacteur en lit fixe ($TT = 95\%$, soit une augmentation de 25%). Dans tous les régimes pilotés, le courant de pied, dans lequel on récupère le MGDM, contenait moins de 1 wt% d'eau et/ou méthanol.

L'efficacité de la méthode de conception développée au LGC de Toulouse a été prouvée sur des réactions équilibrées et consécutives. Une extension de cette approche à des systèmes non représentables graphiquement dans un plan (NC-NRE-1>2) est en cours de développement. À moyen terme, l'opérabilité des colonnes sera également traitée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions les différents acteurs du pôle de compétitivité AXELERA qui nous ont soutenus dans cette étude et l'ensemble des supports techniques de la société RHODIA qui ont contribué à la réalisation du pilote expérimental et à son exploitation.

RÉFÉRENCES

- Abella L.C., Gaspillo P.D., Itoh H., Goto S. (1999) Dehydration of ter-butyl alcohol in reactive distillation, *J. Chem. Eng. Jpn* **32**, 742-746.
- Barbosa D., Doherty M.F. (1987) Design and minimum reflux calculation for single feed multicomponent reactive distillation columns, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 7, 1523-1537.
- Bart H.J., Kaltenbrunner W., Landschutzer H. (1996) Kinetics of esterification of acetic acid with propyl acetate by heterogeneous catalysis, *Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 649-656.
- Bonet J. (2006) Contribution à l'étude de la transestérification de l'acétate de méthyle par distillation réactive, *PhD INPT*.
- Brehelin M., Rouzineau D., Meyer X., Forner F., Repke J.U., Meyer M. (2007) Production of n-propyl acetate by reactive distillation: Experimental and theoretical study, *Chem. Eng. Res. Des.* **85A**, 109-117.
- Chen X., Xu Z., Okuhara T. (1999) Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalysed by solid acid catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.* **180**, 261-269.
- Espinosa J., Aguirre P., Pérez G. (1996) Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns with a reactive core: mixtures containing inerts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 4537-4549.
- Grob S., Hasse H. (2005) Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in a strongly nonideal esterification system, *J. Chem. Eng. Data* **50**, 92-101.
- Hiwale E.S., Bhate N.V., Mahajan Y.S., Mahajani S.M. (2004) Industrial applications of reactive distillation: recent trends, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2**.
- Kolodziej A., Jaroszynski M., Salacki W., Orlikowski W., Fraczek K., Klokier M., Kenig E.Y., Gorak A. (2004) Catalytic distillation for TAME synthesis with structured catalytic packings, *Chem. Eng. Res. Des.* **82**, 175-184.
- Lee M.J., Wu H.T., Lin H.M. (2000) Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Domex, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4094-4099.
- Lyuben W.L., Pszalgoeski K.M., Schaefer R.M., Siddons C. (2004) Design and control of conventional and reactive distillation processes for the production of butyl acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 8014-8025.
- Lyuben W.L., Yu C.C. (2008) *Reactive distillation design and control*, Wiley.
- Malone M.F., Doherty M.F. (2000) Reactive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 11, 3953-3957.

- Nishihira K., Tanaka S., Nishihida Y., Fujitsu S. (2000) Process for producing a diaryl oxalate, *U.S. Patent* 6,018,072.
- Okasinski M.J., Doherty M.F. (2000) Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems, *Chem. Eng. Sci.* **55**, 5263-5271.
- Omota F., Dimian A.C., Blik A. (2003) Fatty Acid esterification by reactive distillation. Part 1: Equilibrium-based design, *Chem. Eng. Sci.* **58**, 3159-3174.
- Onken U., Arlt W. (1990) Recommended Test Mixtures for Distillation Columns, *The Institution of Chemical Engineers*, Warwickshire, U.K.
- Ryu J.Y., Gelbein A.P. (2002) Process and catalyst for making dialkyl carbonates, *U.S. Patent* 6,392,078.
- Rouzineau D., Druart F., Reneaume J.M., Meyer M. (2002) Catalytic distillation modeling, *Comput. Aided Chem. Eng.* **10**, 181-186.
- Shaerfl R.A., Day M.J., Piecuch S.P., Tellier R.R. (2000) Preparation of substituted hydroxyhydrocinnamate esters by continuous transesterification using reactive distillation, *US Patent* 6,291,703.
- Sharma M.M., Mahajani S.M. (2003) Industrial applications of reactive distillation, in *Reactive distillation*, Sundmacher K., Kienle A. (eds), Wiley VCH Germany.
- Hung S.B., Lai I.K., Huang H.P., Lee M.J., Yu C.C. (2008) Reactive Distillation for Two-Stage Reaction Systems: Adipic Acid and Glutaric Acid Esterifications, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 9, 3076-3087.
- Steinigeweg S., Gmehling J. (2002) n-Butyl Acetate synthesis via reactive distillation: thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments and simulation studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 5483-5490.
- Steyer F., Qi Z., Sundmacher K. (2002) Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation: influence of kinetics on phase equilibria, *Chem. Eng. Sci.* **57**, 1511-1520.
- Thery R., Meyer X., Joulia J., Meyer M. (2005) Preliminary design of reactive distillation columns, *Trans IChemE, Part A; Chemical Engineering Research and Design* **83**(A4), 379-400.
- Tischmeyer M., Arlt W. (2004) Determination of binary Vapor Liquid Equilibria (VLE) of three fast reacting esterification systems, *Chem. Eng. Process.* **43**, 357-367.

Manuscrit final reçu en juillet 2009

Publié en ligne en septembre 2010