



HAL
open science

Analyse de faisabilité d'une distillation réactive par la méthode des courbes de résidus

M. Niang, P. Mikitenko

► **To cite this version:**

M. Niang, P. Mikitenko. Analyse de faisabilité d'une distillation réactive par la méthode des courbes de résidus. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1998, 53 (4), pp.439-462. 10.2516/ogst:1998037 . hal-02079013

HAL Id: hal-02079013

<https://ifp.hal.science/hal-02079013>

Submitted on 25 Mar 2019

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

ANALYSE DE FAISABILITÉ D'UNE DISTILLATION RÉACTIVE PAR LA MÉTHODE DES COURBES DE RÉSIDUS

M. NIANG et P. MIKITENKO

Institut français du pétrole¹

Cet article fait apparaître l'intérêt d'une approche graphique – la méthode des courbes de résidus – dans une étude préliminaire de faisabilité d'une distillation réactive.

Dans un premier temps, nous mettons au point un outil de calcul permettant de générer les courbes de résidus pour un système multicomposant, siège d'une ou plusieurs réactions chimiques. Ces courbes de résidus donnent une idée précise de l'existence de barrières de distillation et les caractéristiques limites de séparation par distillation.

Dans un deuxième temps, par analyse de ces courbes, nous établissons une méthode d'évaluation de la faisabilité d'une distillation réactive. Partant d'une alimentation (F) de composition fixée, nous définissons un domaine de composition dans lequel vont se situer les produits. Inversement, pour une pureté de produit définie, nous quantifions les valeurs limites de la composition de la charge permettant d'y parvenir.

Un exemple d'application est présenté pour la réaction d'éthérification de l'isobutène par le méthanol en présence d'un composant inerte.

FEASIBILITY STUDY OF A REACTIVE DISTILLATION PROCESS USING THE RESIDUE CURVE METHOD

This article demonstrates the usefulness of a graphical approach – the residue curve method – in a preliminary feasibility study of a reactive distillation process.

First, we refine a calculation for generating the residue curves for a multicomponent system in which one or more chemical reactions can occur. These residue curves give both a precise idea of whether there are distillation barriers and the limits to separation by distillation.

Then, analyzing the curves, we derive a method for evaluating the feasibility of reactive distillation. Starting with a fixed-composition feedstock (F), we define a range within which the products will be found. Conversely, to achieve a given product purity, we determine the limits within which the feedstock composition must fall.

A practical example, the conversion of isobutene into ether by methanol in the presence of inert material, is presented.

(1) 1 et 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France.

ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DE UNA DESTILACIÓN REACTIVA POR EL MÉTODO DE LAS CURVAS DE RESIDUOS

Se hace destacar en este artículo la importancia de un enfoque gráfico – el método de las curvas de residuos – en un estudio preliminar de factibilidad de una destilación reactiva.

En una primera etapa, se ha desarrollado una herramienta de cálculo que permite generar las curvas de residuos para un sistema de componentes múltiples, sede de una o más reacciones químicas. Estas curvas de residuos dan una idea precisa de la existencia de barreras de destilación y de las características límites de separación por destilación.

En una segunda etapa, y por análisis de estas curvas, se establece un método de evaluación de la factibilidad de una destilación reactiva. Tomando como punto de partida una alimentación (F) de composición determinada, se define un campo de composición en el cual se habrán de situar los productos. Inversamente, para una pureza de producto definida, se cuantifican los valores límites de la composición de la carga que permite llegar a semejante resultado.

Se presenta un ejemplo de aplicación para la reacción de eterificación del isobuteno por el metanol, en presencia de un elemento inerte.

INTRODUCTION

La distillation réactive est le procédé qui consiste à réaliser dans un même appareillage la réaction chimique et la séparation par distillation fractionnée des produits. Les principaux avantages d'une telle démarche résident d'une part, dans la possibilité d'améliorer le degré d'avancement de la réaction lorsque celui-ci est limité par un équilibre chimique, et d'autre part, dans l'économie sur le coût de l'investissement, notamment du fait de l'élimination des pompes de recyclage.

Dans les réactions limitées par un équilibre chimique, on a habituellement recours à un excès d'un des réactifs, soit pour favoriser la formation d'un produit désiré soit, dans une moindre mesure, pour éviter des réactions parasites dont sont sujets certains produits de réaction. Cela implique des coûts supplémentaires de recyclage et de séparation du réactif en excès. La distillation réactive offre la possibilité d'opérer avec des quantités stoechiométriques, car, du fait que les produits formés sont continuellement séparés du milieu réactionnel, la réaction évolue dans le sens de la consommation quasi totale des réactifs selon le principe de Le Chatelier.

Rappelons que la technique combinant la réaction et la séparation est connue depuis longtemps. Dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, on trouve des applications d'absorption réactive (traitement des gaz par les amines), d'extraction réactive (extraction de l'isobutène par l'acide sulfurique, séparation des xylènes par $\text{BF}_3\text{-HF}$, etc.) (Mikitenko, 1986). Pourtant, ce n'est que durant les quinze dernières années que la distillation réactive a été industrialisée et commercialisée à grande échelle.

En réalité, le développement de cette technique s'est heurté à la difficulté de mise en œuvre d'une procédure systématique établissant les conditions de faisabilité de l'opération et la séquence optimale des étapes à adopter. À l'instar de la distillation de mélanges complexes où le caractère fortement non idéal de la solution à séparer est un facteur déterminant pour la faisabilité de la séparation, la distillation réactive présente un degré de complexité supplémentaire dû à la présence des réactions chimiques. De la façon dont l'équilibre chimique va interférer avec l'équilibre de phase vont découler des changements de comportement notables de ces mélanges, soit à cause des réactions chimiques elles-mêmes, soit à cause de la présence éventuelle de produits indésirables provenant de réactions parasites

et qu'il faut séparer ultérieurement. Ceci affecte directement le degré d'avancement de la réaction et le choix des séquences de séparation et, par conséquent, une meilleure approche de ce phénomène est primordiale pour prétendre à une conception correcte.

Barbosa (1988b), Ung et Doherty (1995) ont mis au point une technique de synthèse systématique basée sur la théorie des courbes de résidus. Ces courbes de résidus renseignent de façon très détaillée sur l'existence de barrières de distillation et les caractéristiques limites de séparation par distillation : elles constituent un outil de prédiction efficace des champs de séparation théoriquement possibles.

Nous développerons cette méthode en l'étendant à une colonne comprenant une section réactive et des sections non réactives, de manière à l'appliquer ultérieurement (dans une étude de faisabilité théorique) à différents cas présentant un intérêt potentiel en pétrochimie.

Dans un premier temps, il s'agira de mettre au point un outil de calcul permettant de générer les courbes de résidus pour un système multicomposant siège d'une ou plusieurs réactions chimiques. Puis, par analyse de ces courbes, nous définirons une méthode d'évaluation de la faisabilité d'une séparation donnée.

Pour illustrer l'exposé, nous choisirons comme exemple la synthèse du MTBE (méthyl tertio butyl éther) en colonne réactive.

1 THÉORIE GÉNÉRALE DES COURBES DE RÉSIDUS RÉACTIFS

1.1 Équilibre de phase en présence de réactions : notion de variables de composition transformées

On considère un système de C constituants (comportant éventuellement I inertes) dans lequel se déroulent R réactions chimiques indépendantes. Les constituants inertes ne participent pas aux réactions mais peuvent modifier la nature de l'équilibre de phases. Les équations des réactions sont du type :

$$v_{1,r}A_1 + v_{2,r}A_2 + \dots + v_{c,r}A_c = 0 \quad r = 1, 2, \dots, R.$$

A_j ($j = 1, \dots, C$) sont les espèces en réaction et $v_{j,r}$ le coefficient stœchiométrique du constituant j dans la réaction r
 $v_{j,r} > 0$ si le constituant A_j est un produit dans la réaction r
 $v_{j,r} < 0$ si le constituant A_j est un réactif dans la réaction r
 $v_{j,r} = 0$ si le constituant A_j est un inerte dans la réaction r .

L'équilibre de phases et l'équilibre chimique sont définis par les équations :

équilibre de phases

$$\mu_j^l(T, P, x_j) = \mu_j^v(T, P, y_j) \quad j = 1, \dots, C$$

équilibre chimique

$$\sum_{j=1}^C v_{j,r} \mu_j^l(T, P, x_j) = 0 \quad r = 1, \dots, R \quad (1)$$

sommation sur les titres

$$\sum_1^C x_j = 1 \quad \text{et} \quad \sum_1^C y_j = 1$$

En général, il s'agit, pour une pression (ou une température) et une composition initiales fixées, de calculer la composition de chaque constituant dans chaque phase quand le système aura atteint l'équilibre de phases et l'équilibre chimique.

La règle des phases du système isobare en réaction (R réactions, équilibre entre 2 phases, pression fixée) fournit $F = (C - R - 1)$ degrés de liberté, c'est-à-dire le nombre de variables à choisir parmi les compositions molaires x_j, y_j et la température T pour résoudre le système d'équations (1). Contrairement aux systèmes sans réaction, toute spécification de $(C - R - 1)$ valeurs de compositions molaires ne convient pas forcément, car les compositions d'équilibre de phases sont contraintes par l'équilibre des réactions. De plus, initialement spécifiées, les $(C - R - 1)$ compositions molaires évoluent au cours de la réaction et sont pour cela inadéquates pour résoudre l'équilibre de phases en présence de réactions. Barbosa (1988) propose les variables de composition transformées pour s'affranchir du terme de changement de compositions molaires dû à la réaction lors de l'évolution du système vers l'équilibre : elles ont la même valeur avant et après réaction. Par analogie, elles jouent exactement le même rôle que les compositions molaires dans un équilibre liquide/vapeur en absence de réaction et sont par conséquent définies comme les coordonnées naturelles exprimant les compositions dans un système en équilibre thermodynamique et en présence de réactions chimiques.

Pour un système de C constituants et R réactions chimiques, on définit $(C - R)$ variables de composition transformées de la forme :

$$X_j = \frac{x_j - v_j^T \cdot (\vartheta_{ref}^T)^{-1} \cdot x_{ref}}{1 - v_{tot}^T \cdot (\vartheta_{ref}^T)^{-1} \cdot x_{ref}} \quad j = 1, \dots, C - R \quad (2)$$

avec :

- v_j vecteur colonne des coefficients stœchiométriques du constituant j dans chaque réaction r
- v_{tot} vecteur colonne des sommes des coefficients stœchiométriques de chaque réaction r
- $x_{réf}$ vecteur colonne des titres molaires de R constituants choisis comme référence
- $\vartheta_{réf}$ matrice des coefficients stœchiométriques des R constituants de référence.

$$v_j^T = (v_{j,1} \cdots v_{j,r} \cdots v_{j,R})$$

$$v_{tot}^T = \left(\sum_{j=1}^C v_{j,1} \cdots \sum_{i=1}^C v_{j,R} \right)$$

$$\vartheta_{réf} = \begin{pmatrix} v_{(C-R+1),1} & \cdots & v_{(C-R+1),R} \\ \vdots & & \vdots \\ \cdot & v_{j,r} & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ v_{C,1} & \cdots & v_{C,R} \end{pmatrix} \quad x_{réf} = \begin{pmatrix} x_{(C-R+1)} \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_{C1} \end{pmatrix}$$

Le choix des R constituants de référence est tel que la matrice $\vartheta_{réf}$ associée doit être inversible c'est-à-dire $\det(\vartheta_{réf}) \neq 0$. Puisque $\vartheta_{réf}$ est une matrice carrée d'ordre R (les constituants étant ordonnés en colonne et les réactions en lignes), une condition nécessaire pour respecter ce critère est qu'aucune des colonnes de la matrice ne doit être égale à 0 : toutes les réactions doivent concerner au moins un des constituants de référence et aucun inerte ne peut être choisi pour constituant de référence. Une autre condition nécessaire est que l'on ne doit pas avoir deux colonnes identiques, autrement dit deux constituants de référence ne peuvent avoir les mêmes coefficients stœchiométriques dans chaque réaction.

1.2. Propriétés des variables de composition transformées

- Les variables de composition transformées expriment l'idée de conservation de masse à chaque valeur d'avancement de la réaction chimique, car elles décrivent le système comme si aucune réaction n'intervenait. Elles vérifient les propriétés :

$$X_j(\xi = 0) = X_j(\xi) \quad \forall \xi, j = 1, \dots, C - R$$

$$\text{bien que } x_j(\xi = 0) \neq x_j(\xi)$$

(ξ est l'avancement de la réaction).

- Les $(C - R)$ variables de composition transformées ne sont pas indépendantes, car elles sont liées par la relation $\sum_1^{C-R} X_j = 1$. Le nombre de variables indépendantes se réduit à $(C - R - 1)$, exactement le nombre de degrés de liberté du système isobare en réaction. Donc la spécification des $(C - R - 1)$ variables de composition transformées suffira pour fixer l'équilibre.

- Azéotrope réactif :

dans un mélange multicomposant non réactif, l'existence d'un azéotrope est traduite par le fait que les titres molaires des phases liquide et vapeur pour chaque constituant sont identiques : $x_j = y_j$, $j = 1, \dots, C$. Dans un système réactif, les variables de composition transformées permettent de montrer la formation d'azéotropes réactifs sous une forme analogue. La condition nécessaire et suffisante est :

$$X_j = Y_j \quad j = 1, \dots, C - R \quad (3)$$

$$\text{avec } Y_j = \frac{y_j - v_j^T \cdot (\vartheta_{réf})^{-1} \cdot y_{réf}}{1 - v_{tot}^T \cdot (\vartheta_{réf})^{-1} \cdot y_{réf}} \quad (4)$$

Les azéotropes réactifs peuvent apparaître aussi bien dans les systèmes idéaux que non idéaux. Ils dépendent des valeurs des constantes d'équilibre des réactions et de la volatilité relative des composants et ont les mêmes caractéristiques fonctionnelles que les azéotropes non réactifs. Leur interprétation physique est que, en ce point, une température stationnaire est atteinte, à laquelle, pour chaque espèce, la variation du nombre de moles due à la vaporisation (ou condensation) et celle due à la réaction sont telles que la vaporisation (ou condensation) se passe sans changement de composition (transformées) dans chaque phase (Barbosa, 1988a).

1.3 Détermination des courbes de résidus

1.3.1 Détermination expérimentale

Les courbes de résidus réactifs peuvent être obtenues expérimentalement à partir d'une opération simple d'évaporation : nous plaçons un mélange liquide réactif de composition connue dans un récipient assimilable à un étage de séparation *batch* et nous le chauffons

sans aucun reflux (fig. 1). Pendant la vaporisation à pression constante, nous analysons continuellement la composition du liquide dans le récipient et le résidu, jusqu'à ce que la dernière goutte disparaisse. Le profil de composition de ce résidu en fonction du temps est appelé courbe de résidus.

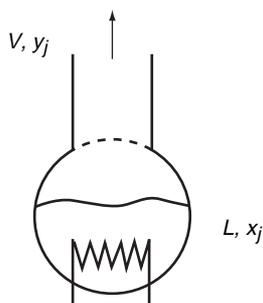


Figure 1
Distillation simple pour le calcul des courbes de résidus.
The simple distillation process for calculating the residue curve trajectories.

1.3.2 Calculs des courbes de résidus

Le formalisme mathématique de cette opération est traduit par les équations de bilan pour chaque constituant :

$$\frac{d(Lx_j)}{dt} = -Vy_j + \sum_{r=1}^R v_{j,r} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5)$$

avec :

- C nombre de constituants
- L volume de la phase liquide
- V débit de la phase vapeur
- t temps
- x_j, y_j titres molaires des phases liquide et vapeur
- ξ_r avancement de la réaction r .

Réécrit sous forme matricielle, le système devient :

$$\frac{d(Lx_j)}{dt} = -Vy_j + v_j^T \frac{d\bar{\xi}}{dt} \quad (5\text{-bis})$$

avec $\bar{\xi}^T = (\xi_1 \dots \xi_r \dots \xi_R)$

La présence du terme d'avancement de la réaction ξ_r dans le système d'équations différentielles (1) complique énormément la détermination du profil de composition en fonction du temps.

En choisissant R constituants de référence, on peut déterminer, à partir de leurs équations de bilan, les

R termes d'avancement de réaction en fonction des autres paramètres. Ensuite, en les remplaçant par leurs valeurs dans les $(C-R)$ équations de bilan restantes, le système d'équations différentielles (1) fait apparaître les variables de composition transformées et se résume à la forme simple¹ :

$$\frac{dX_j}{d\tau} = X_j - Y_j \quad j = 1, \dots, C \text{ et } j \neq k \quad (6)$$

$d\tau$, temps réduit, est relié à dt par :

$$d\tau = \left(\frac{V}{L} \right) \left(\frac{1 - v_{tot}^T (\vartheta_{réf})^{-1} y_{réf}}{1 - v_{tot}^T (\vartheta_{réf})^{-1} x_{réf}} \right) dt \quad 0 < \tau < \infty$$

Par souci de commodité dans les calculs, on désire que τ et t varient dans le même sens

$$\left(\frac{d\tau}{dt} = \left(\frac{V}{L} \right) \left(\frac{1 - v_{tot}^T (\vartheta_{réf})^{-1} y_{réf}}{1 - v_{tot}^T (\vartheta_{réf})^{-1} x_{réf}} \right) > 0 \right)$$

ce qui impose un deuxième critère sur le choix de la matrice $\vartheta_{réf}$:

- $\vartheta_{réf}$ inversible
- $v_{tot}^T (\vartheta_{réf})^{-1}$ est une colonne dont tous les termes sont négatifs ou nuls.

1.3.3 Organigramme de résolution du système d'équations

Chaque courbe de résidu est obtenue par la résolution des $(C-R-1)$ équations différentielles (6) comportant autant d'inconnues en X_j .

À partir de la spécification initiale de $(C-R-1)$ variables de composition transformées X_j^0 , on résout les équations d'équilibre de phases et d'équilibre chimique pour les $(C-R-1)$ valeurs spécifiées de X_j (algorithme de résolution d'un système d'équations non linéaires du type Newton-Raphson, Marquardt-Levenberg). La solution permet de calculer les titres molaires de la phase vapeur y_j , puis les variables de composition transformées Y_j (4) de façon à relier les variables X_j et Y_j . On résout ensuite le système d'équations différentielles (6) par un algorithme utilisant la méthode de Gear pour éviter d'éventuels problèmes de divergence dus à des systèmes raides (fig. 2).

Les azéotropes réactifs caractérisés par la relation (3) sont des points singuliers du système d'équations (6). Ils apparaîtront comme des points initiaux ou finaux du réseau de courbes de résidus.

(1) Pour un système non réactif, l'équation des courbes de résidus est donnée par : $\frac{dx_j}{d\tau} = x_j - y_j \quad j = 1, \dots, C$. Cette forme est analogue à celle obtenue avec les variables de composition transformées pour un système réactif.

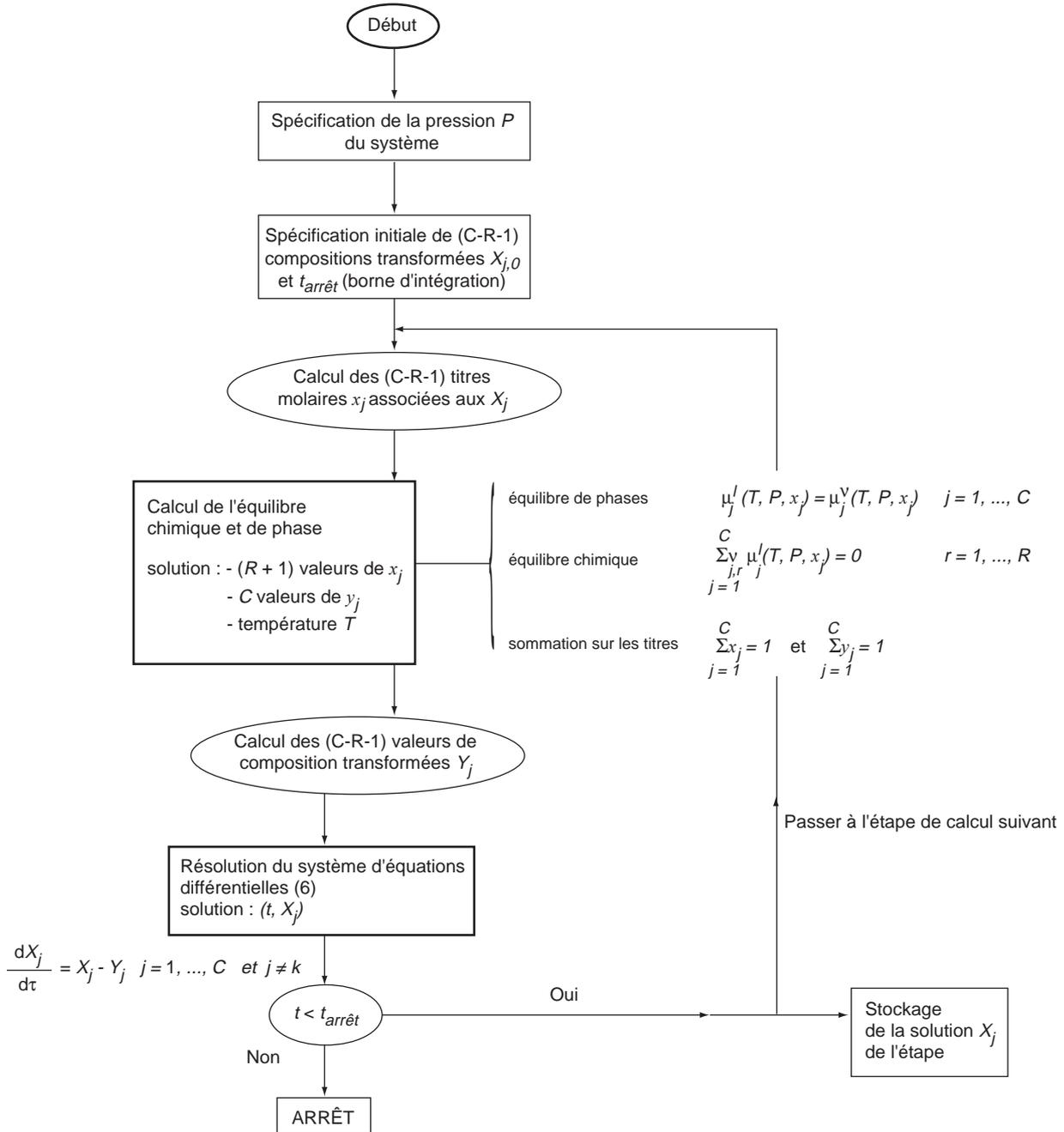


Figure 2

Organigramme pour le calcul des courbes de résidus.

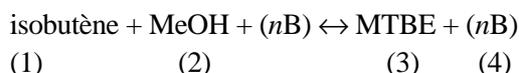
The flow chart for the calculation of the residue curve trajectories.

2 APPLICATION À LA SYNTHÈSE DU MTBE

Nous allons appliquer la méthode de calcul des courbes de résidus à la synthèse et la séparation du méthyl-tertio-butyl-éther (MTBE).

Le MTBE (3) est obtenu par réaction du MeOH (2) avec l'isobutène (1) en présence d'une coupe C_4 inerte (4) composée essentiellement de *n*-butane, d'isobutane et de butènes. DeGarmo (1992) a montré dans ses expériences que les propriétés thermodynamiques de cet inerte sont assimilables à celles du *n*-butane.

La réaction s'écrit :



Il y a alors quatre constituants ($C=4$) dont un inerte et une réaction ($R=1$). Les coefficients stœchiométriques sont : $v_{1,1} = -1$, $v_{2,1} = -1$, $v_{3,1} = 1$, $v_{4,1} = 0$ et $v_{tot} = -1$. Nous allons définir $(C-R) = 3$ variables de composition transformées. Pour cela, il faudra d'abord choisir un composé de référence k parmi les 3 réactants (car un inerte ne peut pas être choisi à cet effet). Suivant le critère défini précédemment sur la matrice $\vartheta_{réf}$ (le temps t et le temps réduit τ varient dans le même sens), le choix du MTBE (3) comme composé de référence est adéquat. Donc $x_{réf} = x_3$ et $\vartheta_{réf} = v_{3,1}$. Les variables de composition transformées s'expriment par :

$$X_1 = \frac{x_1 + x_3}{1 + x_3} \quad X_2 = \frac{x_2 + x_3}{1 + x_3} \quad X_4 = \frac{x_4}{1 + x_3}$$

En absence de réaction, le système MTBE/méthanol/isobutène/*n*-butane est fortement non idéal. On note l'existence d'azéotropes pour les binaires MTBE/MeOH, MeOH/*n*-butane, MeOH/isobutène (voir tableau 1).

TABLEAU 1

Pourcentages molaires de MeOH dans les divers azéotropes non réactifs

Molar fraction of MeOH (in %)
in the different non reactive azeotropic binary mixtures

	P = 1 atm	P = 11 atm
MeOH/MTBE	30	60
MeOH/ <i>n</i> -butane	2,5	12
MeOH/isobutène	2,5	9

Le modèle de coefficients d'activité de type Wilson représente bien la phase liquide, et la phase vapeur peut être assimilée à un système idéal (Espinosa, 1995 ; Ung, 1995). Les tensions de vapeur des corps purs sont données par l'équation d'Antoine et la constante

d'équilibre de la réaction par l'équation fournie par Colombo (1983). Ces données sont résumées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Propriétés thermodynamiques du système MTBE/MeOH/isobutène/*n*-butane
Thermodynamic properties of the mixture MTBE/MeOH/isobutene/n-butane

Composant	A	B	C	V_i^l (m ³ /mol)
Isobutène (1)	20,64559	-2125,74886	-33,160	93,33e-6
MeOH (2)	23,49989	-3643,31362	-33,434	44,44e-6
MTBE (3)	20,71616	-2571,58460	-48,406	118,8e-6
<i>n</i> -butane (4)	20,56490	-2151,97590	-34,420	100,39e-6

A, B, C coefficients d'Antoine ;

V_i^l volume molaire du liquide m³/mol ;

A_{ij} coefficients d'interaction (cal/mol) ;

$A_{ii} = 0$ $\Lambda_{ij} = 1$: le binaire ij est idéal.

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{C+T} \quad \text{avec } P^{sat} \text{ (Pa) et } T \text{ (K)}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{E_1}{T} - E_2 - E_3 \ln T \quad T \text{ (K)}$$

$$E_1 = -4254,05 \quad E_2 = 10,0982 \quad E_3 = -0,2667$$

$$A_{12} = 169,9953 \quad A_{13} = -30,2477 \quad \Lambda_{14} = 1$$

$$A_{21} = 2576,8532 \quad A_{23} = 1483,2478 \quad A_{24} = 2283,8726$$

$$A_{31} = 271,5669 \quad A_{32} = -406,3902 \quad \Lambda_{34} = 1$$

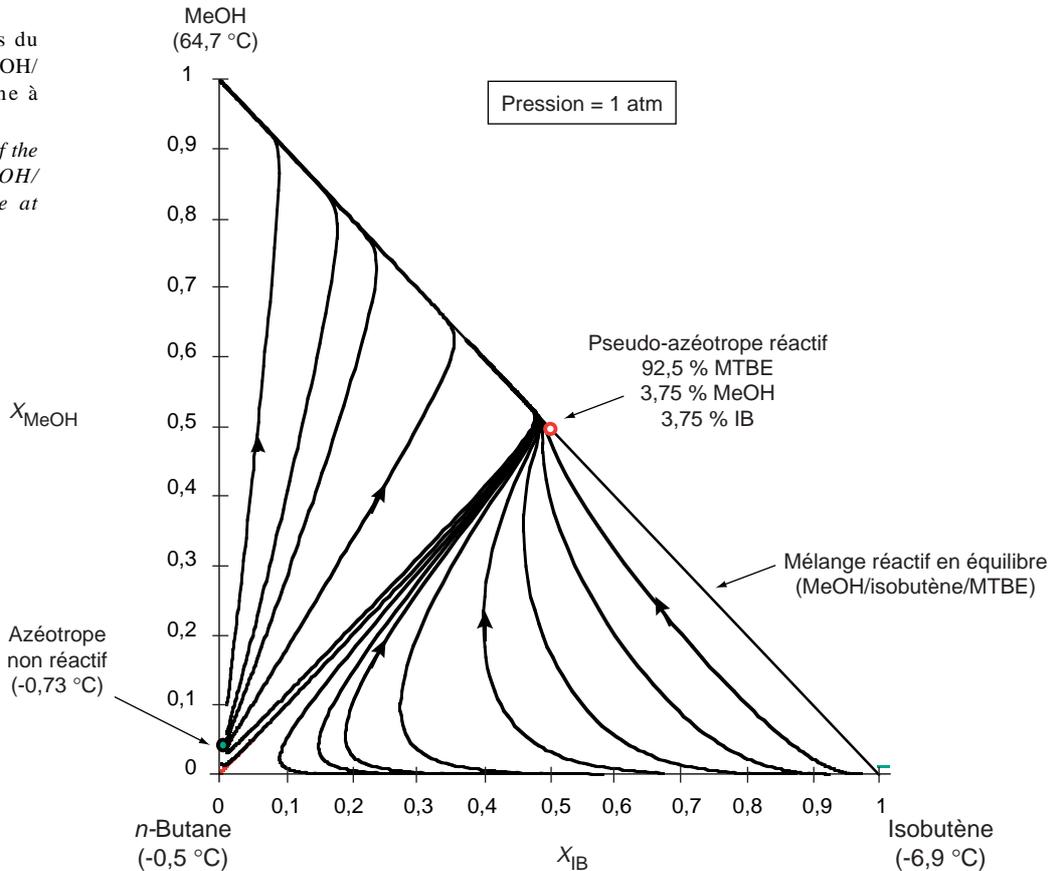
$$\Lambda_{41} = 1 \quad A_{42} = 382,3429 \quad \Lambda_{43} = 1$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^C x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^C \left(\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^C x_j \Lambda_{kj}} \right) \quad \Lambda_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp \left(\frac{A_{ij}}{RT} \right)$$

Pour une pression fixée, le nombre de degrés de liberté restant est $F = (C-R-1) = 2$. En choisissant $X_{IB} = X_1$ et $X_{MeOH} = X_2$ comme variables indépendantes, nous résolvons le système de $(C-R-1) = 2$ équations différentielles (6), pour différents points initiaux (X_1^0, X_2^0), et nous générons un réseau de courbes de résidus que l'on peut visualiser sur un diagramme à deux dimensions (fig. 3).

On remarque sur la figure 3 que chaque sommet du triangle représente un constituant pur du mélange (MeOH, isobutène, ou *n*-butane). L'axe des ordonnées est un mélange binaire non réactif MeOH/*n*-butane et l'axe des abscisses un mélange binaire non réactif *n*-butane/isobutène. Chaque point de l'hypoténuse du

Figure 3
Courbes de résidus du mélange MTBE/MeOH/
isobutène/*n*-butane à
 $P = 1 \text{ atm}$.
*Residue curve map of the
mixture MTBE/MeOH/
isobutene/n-butane at
 $P = 1 \text{ atm}$.*



triangle ($X_4 = 0$) est un mélange réactif MTBE/MeOH/isobutène à une température d'équilibre, tandis que l'intérieur du triangle représente le mélange réactif des quatre composants en équilibre de phases et équilibre chimique. La position du MTBE pur sur le diagramme est donnée par les coordonnées $X_{IB} = X_{MeOH} = 0,5$ (car $x_1 = x_2 = x_4 = 0$ et $x_3 = 1$). On arrive à représenter, sans perte d'informations, un système de quatre constituants dans un plan (diagramme à deux dimensions).

D'une part, on peut visualiser les azéotropes qui ont survécu à la réaction et ceux qui apparaissent du fait de la réaction. L'azéotrope non réactif entre le MeOH et le *n*-butane existe toujours malgré la réaction. C'est un point singulier du système d'équations (6) qui correspond à un point de départ de courbes de résidus. Par contre, les azéotropes entre le MeOH et le MTBE et entre le MeOH et l'isobutène ont disparu et ne sont pas des points singuliers. Ceci vient de l'hypothèse que la réaction est toujours à l'équilibre : le MTBE va réagir immédiatement pour donner du MeOH et de l'isobutène, ce qui empêche d'avoir un mélange de MeOH et de MTBE seuls. Pour cette raison, aucune courbe de

résidu ne passe par le MTBE pur. De même, l'isobutène va réagir avec le MeOH pour donner le MTBE ce qui exclut l'existence d'un mélange binaire de MeOH et d'isobutène.

D'autre part, on remarque la présence d'un point de pincement sensiblement au milieu de l'hypoténuse, vers lequel les courbes de résidus s'infléchissent sans pour autant s'y arrêter. C'est un mélange des trois constituants MTBE/MeOH/isobutène qui correspond à la composition maximale en MTBE (92,5 % MTBE, 3,75 % isobutène, 3,75 % MeOH) que l'on peut obtenir dans un équilibre chimique à 1 atm. Au voisinage de ce point, une température d'équilibre stationnaire est atteinte avec un titre X_j très proche de Y_j , comme le montre le diagramme de phase en absence d'inerte (fig. 4 et 5). Ce n'est ni un azéotrope à maximum, ni un azéotrope à minimum mais son comportement se rapproche de celui que présentent des azéotropes non réactifs lors d'une distillation (pincement avec accumulation du nombre d'étages) ; c'est pourquoi nous l'appellerons « pseudo-azéotrope » réactif.

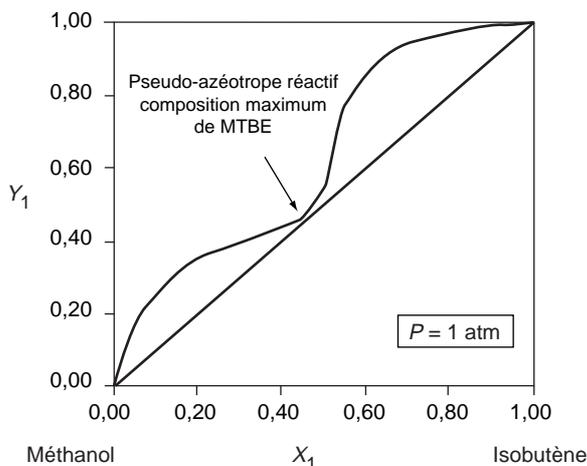


Figure 4
Diagramme X-Y pour le mélange réactif à $P = 1$ atm.
X-Y diagram for the reactive mixture at $P = 1$ atm.

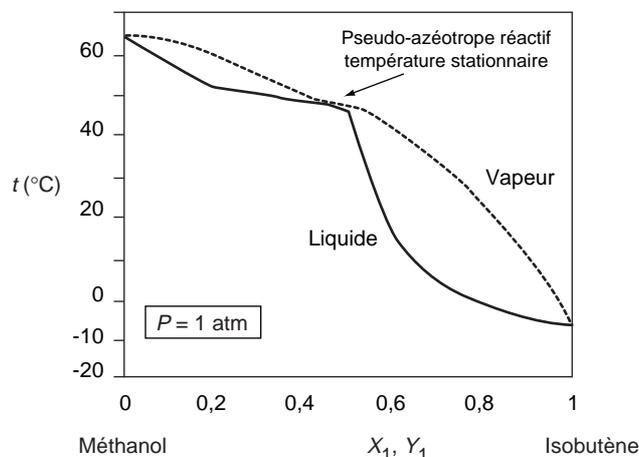


Figure 5
Diagramme T-X-Y pour le mélange réactif à $P = 1$ atm.
T-X-Y diagram for the reactive mixture at $P = 1$ atm.

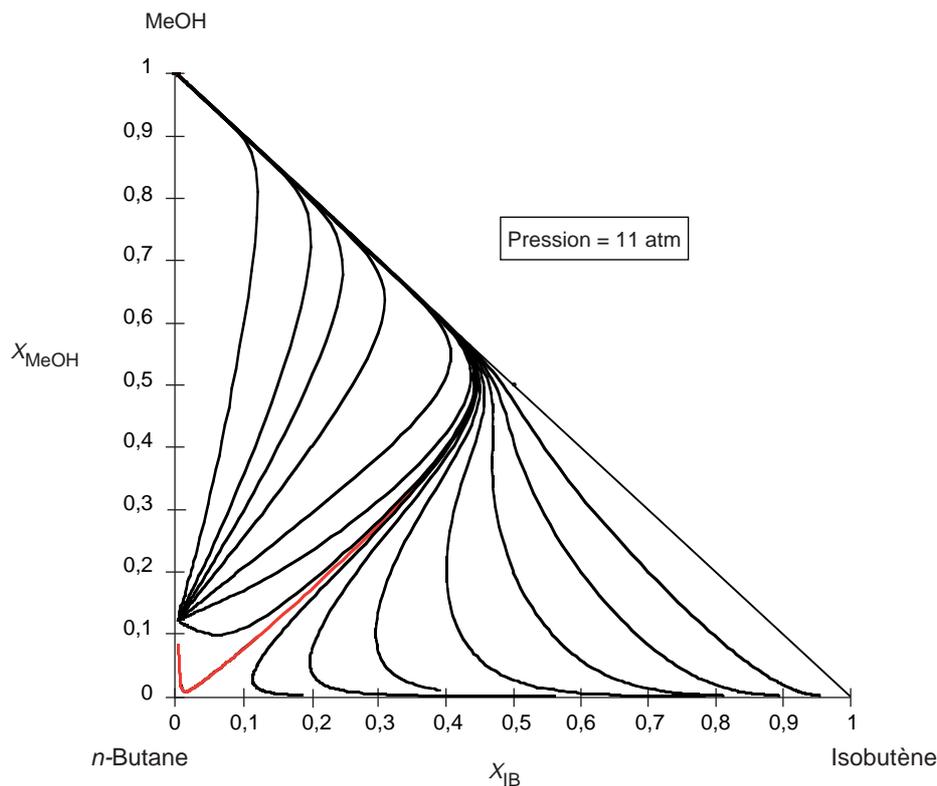


Figure 6
Courbes de résidus du mélange MTBE/MeOH/isobutène/n-butane à $P = 11$ atm.
Residue curve map of the mixture MTBE/MeOH/isobutene/n-butane at $P = 11$ atm.

La nature de ce pincement change avec la pression, car, à 11 atm, les courbes de résidus s'écartent plus de l'hypoténuse. Le diagramme X-Y s'écarte de la première bissectrice et la séparation ne présenterait plus la même difficulté au passage de ce point (fig. 6 et 7). La composition molaire de MTBE maximale que l'on

peut obtenir dans un équilibre à 11 atm devient 71 % MTBE (14,5 % MeOH et 14,5 % d'isobutène). Par commodité, on continuera à appeler « pseudo-azéotrope » le point qui correspond au maximum de MTBE que l'on peut obtenir dans un équilibre à une pression donnée.

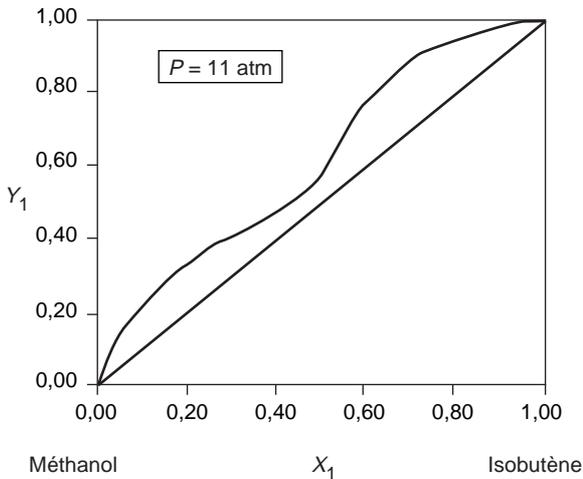


Figure 7
Diagramme X-Y pour le mélange réactif à $P = 11$ atm.
X-Y diagram for the reactive mixture at $P = 11$ atm.

Sur la figure 3, les courbes de résidus présentent deux tendances selon qu'on se trouve au-dessus ou en dessous d'une limite qui est représentée ici grossièrement par la première bissectrice. Les courbes de la partie inférieure du diagramme émanent de l'isobutène pur tandis que celles de la partie supérieure commencent par l'azéotrope minimum MeOH/*n*-butane. Elles finissent toutes sur le MeOH. Étant donné que la courbe de résidus traduit le profil de composition dans une colonne de distillation fonctionnant à très grand taux de reflux, les deux types de trajectoire de la figure 3 donnent lieu à deux champs de distillation différents qui induisent des séquences de séparation différentes selon que l'alimentation se trouve dans l'un ou l'autre de ces champs. Dans le paragraphe qui suit, nous nous focaliserons sur l'influence de la position (composition) de l'alimentation sur les domaines des produits potentiellement accessibles par distillation réactive.

3 LOCALISATION DES PRODUITS POUR UNE DISTILLATION RÉACTIVE À REFLUX INFINI

3.1 Relation entre profil de composition à reflux infini et courbe de résidus

Dans chaque section d'une colonne à reflux total, la composition du liquide qui descend d'un plateau est égale à celle de la vapeur qui y entre. De plus, à chaque étage, le liquide et la vapeur sortants sont supposés en

équilibre de phases et équilibre chimique. Ainsi, le profil de composition de la colonne multi-étagée à reflux total est représenté par les segments de droites reliant les compositions transformées du liquide à chaque plateau. Stichlmair (1989) utilise la courbe de tendance passant par ces points d'équilibre qu'il appelle « courbe de distillation ». Cette courbe n'a pas qu'un sens thermodynamique, car elle dépend de l'efficacité de plateau (Vogelpohl, 1964), qui est supposée ici égale à 1, ce qui n'est pas le cas de la courbe de résidus, définie par le système d'équations (6). Vogelpohl (1964) a montré que le jeu d'équations différentielles (6) décrivant le réseau des courbes de résidus est identique à celui définissant le profil de composition dans une colonne à garnissage fonctionnant à reflux total et dont l'efficacité du transfert de masse est égale à 1.

Par ailleurs, grâce à un formalisme identique à celui du modèle d'équations différentielles, Van Dongen (1985) a montré que le profil de composition, discret, dans une colonne à plateaux ne diffère pas de façon significative de celui, continu, dans une colonne à garnissage. Pour des mélanges réactifs, Barbosa (1988c) utilise les variables de composition transformées pour aboutir aux mêmes conclusions : une courbe de résidus réactifs correspond exactement au profil de composition du liquide dans une colonne à garnissage à reflux total (l'efficacité est égale à 1) et par approximation à celui dans une colonne à plateaux à reflux total. Pour la suite, il est cohérent d'assimiler le profil de composition d'une colonne à nombre d'étages fini à reflux total à une portion de courbe de résidus (Wahnschafft, 1992).

3.2 Faisabilité d'une séparation à reflux infini - domaines d'existence de produits

L'étude d'une séparation à reflux infini est très utile, car le taux de reflux infini est une limite qui peut être approchée par les opérations à très grand taux de reflux et, par conséquent, la faisabilité à taux de reflux infini implique la faisabilité à reflux fini (Laroche, 1992). L'autre avantage du reflux total, c'est la simplicité, car le profil de composition dans la colonne peut être déduit par la simple connaissance des propriétés thermodynamiques du mélange (Stichlmair, 1989 ; Van Dongen, 1985) : ni le nombre de points d'alimentation, ni leur position respective dans la colonne n'ont d'incidence sur ce profil ; seule intervient la somme globale des alimentations individuelles (F) dans le calcul du bilan matière global.

Afin de pouvoir visualiser les profils sur un diagramme à deux dimensions, nous nous limiterons aux cas où $F = (C - R - 1) = 2$ degrés de liberté. Dans ce cas, la représentation du profil de composition dans une colonne de distillation réactive est possible sur un diagramme triangulaire en coordonnées transformées, de la même façon qu'on le ferait pour la distillation classique d'un mélange ternaire sans réaction avec les compositions molaires. De la sorte, le respect du bilan de masse à chaque section se traduit par l'alignement sur une droite des compositions transformées des courants entrants et sortants dans l'espace défini par les courbes de résidus : la règle des leviers est vérifiée pour une distillation réactive à condition d'utiliser les compositions transformées (Barbosa, 1988c ; Ung, 1995b).

Une condition nécessaire de faisabilité d'une séparation par distillation réactive à reflux infini est l'existence d'une même courbe de résidus connectant le distillat D et le résidu B (appartenance à un même profil de composition). Compte tenu du bilan global de masse, une droite de bilan relie la charge F , le distillat D et le résidu B . *A priori*, tous produits B et D situés sur une droite passant par F et vérifiant l'appartenance à une même courbe de résidus sont des produits potentiels de la distillation réactive de la charge F . On vérifie que, dans le cas où les courbes de résidus ne présentent pas de points d'inflexion, il est impossible d'obtenir des produits situés dans la partie concave de la courbe de résidus passant par la charge F (Stichlmair, 1989).

En appliquant ce critère de faisabilité, il est possible de déterminer le domaine d'existence de produits B et D à reflux infini pour la distillation réactive d'une charge F donnée. À titre d'illustration, nous utilisons le diagramme des courbes de résidus du mélange (isobutène/MeOH/MTBE/*n*-butane) à 11 atm (fig. 8). À noter que les deux champs de distillation ne sont pas disjoints, car toutes les courbes de résidus du champ inférieur finissent dans le champ supérieur mais en restant toujours sur l'hypoténuse. Néanmoins, la courbe de résidus limite (en rouge) qui sépare ces deux champs n'étant traversée par aucune courbe de résidus, elle peut être assimilée à une barrière de distillation à forte concavité (fig. 6).

Sur la figure 8, pour une charge F_1 située dans le champ inférieur, le domaine d'existence de produits B_1 et D_1 est compris entre :

- la courbe de résidus passant par F_1 (en rose) ;
- une partie de la barrière de distillation (en rouge) ;

- les deux droites de bilan limites passant par F_1 et respectivement par le MeOH et l'isobutène (en vert pointillé) ;

- et une bordure supplémentaire (en bleu).

Cette bordure est déterminée par la méthode des tangentes parce qu'on est en présence d'une barrière de distillation concave (Wahnschafft, 1992). Cette méthode consiste à considérer d'abord les tangentes aux courbes de résidus qui pointent sur l'alimentation F_1 et à trouver ensuite le deuxième point d'intersection de chacune de ces tangentes avec la courbe de résidus correspondante du côté opposé par rapport à l'alimentation F_1 .

Les deux droites de bilan passant par F_1 et par le MeOH et l'isobutène définissent les séparations limites où respectivement le résidu est du MeOH pur (composant ayant la température d'ébullition la plus élevée du champ de distillation considéré) et où le distillat est de l'isobutène pur (température la plus basse du champ).

On vérifie que dans la partie concave de la courbe de résidus passant par F_1 , on peut obtenir des produits (distillat D) du fait de la présence de points d'inflexion. Toute droite de bilan passant par F_1 et un de ces distillats D parvient à couper une deuxième fois la courbe de résidus passant par D au niveau de l'hypoténuse.

On notera que les barrières de distillation sont les limites des courbes de résidus qui partagent le diagramme en champs de distillation. Étant donné que toutes les courbes de résidus d'un même champ évoluent sans percer la barrière, le profil de composition dans une colonne à reflux infini, et par conséquent le distillat et le résidu, doivent être entièrement compris dans un même champ de distillation (Laroche, 1992). Lorsque la barrière de distillation présente une forte concavité, il est possible de la franchir à reflux infini à condition que la charge se situe dans la partie concave de cette barrière² (Stichlmair, 1991). Dans ce cas, la charge ne se situe pas nécessairement dans le même champ de distillation que les produits (attention, le fait de franchir la barrière par une droite de bilan n'empêche pas que les produits restent dans le même champ de distillation).

(2) Les barrières de distillation ne coïncident pas exactement avec les lignes de plus grande pente sur le diagramme de surface température d'ébullition-composition. L'idée que ces lignes sont des frontières qui limiteraient les possibilités de séparation en distillation tient du fait que la température diminuerait inévitablement si le profil de la colonne venait à franchir ces lignes. En réalité, les profils de composition dans la colonne n'approchent pas ces barrières perpendiculairement, si bien que certaines parties peuvent être franchies de « façon continue » sans diminution de la température (Vogelpohl, 1964 ; Van Dongen, 1984).

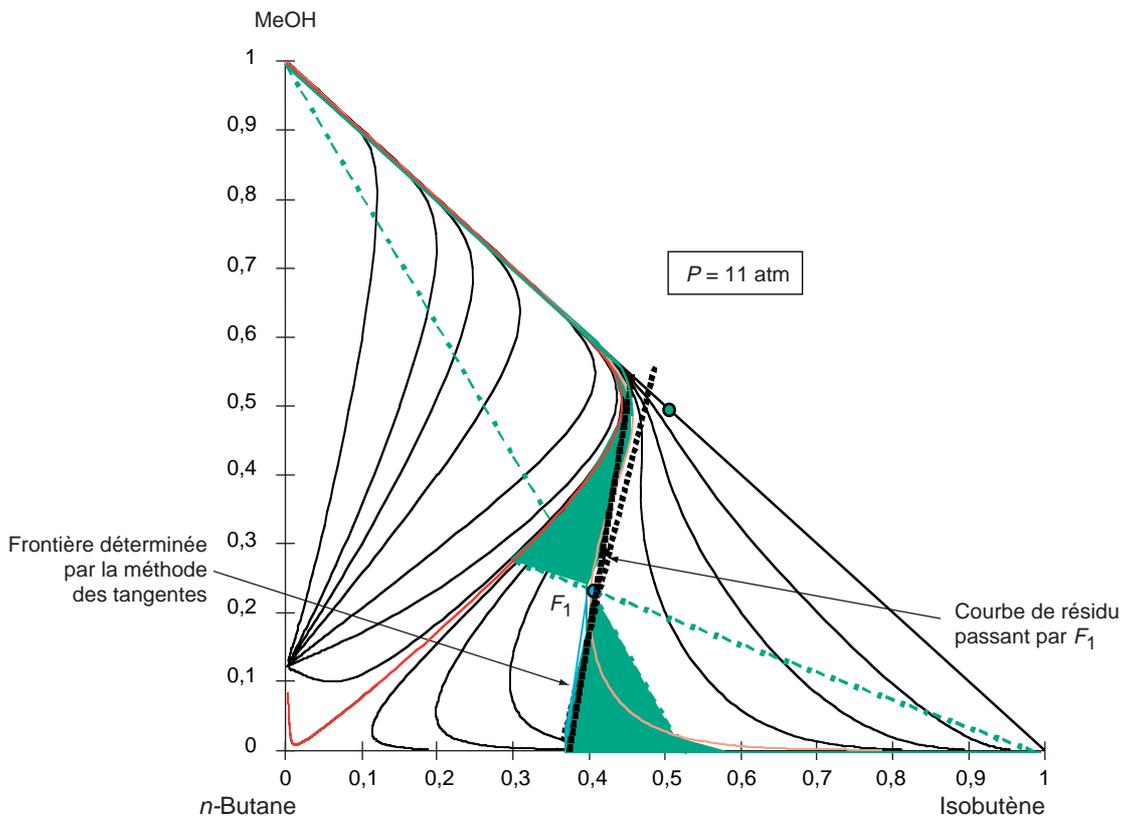


Figure 8

Domaine de faisabilité à $P = 11$ atm pour une alimentation dans le champ inférieur.

Feasible products concentration regions at $P = 11$ atm for the distillation of a feed mixture located in the inferior zone.

Pour le cas d'une alimentation F_2 se situant dans le champ de distillation supérieur (fig. 9), la procédure pour obtenir le domaine d'existence des produits B_2 et D_2 reste la même. Cette fois-ci, les deux droites de bilan limites passent par le MeOH et l'azéotrope MeOH/n-butane car ils correspondent à la température d'ébullition la plus élevée et la plus basse du champ de distillation où se trouve la charge. La barrière de distillation peut être franchie à cause de l'inflexion des courbes de résidus. Les droites de bilan passant par F et un distillat D situé dans le champ inférieur peuvent recouper la courbe de résidus passant par D dans le champ supérieur (au niveau de l'hypoténuse).

En résumé, l'exemple de la synthèse du MTBE montre que, selon que la charge est située dans le champ inférieur (F_1) ou dans le champ supérieur (F_2),

les compositions des produits accessibles diffèrent. Nous sommes amenés à répondre à la question suivante : partant d'une charge F donnée, est-il possible d'obtenir un résidu très riche en MTBE ou, inversement, un distillat pauvre en isobutène ?

Dans le cas où la charge se situe dans le champ inférieur, il existe une multitude de positions du point d'alimentation (F_1) dont le domaine d'existence de produits comprend des compositions proches de celle du pseudo-azéotrope réactif. Pour chacune de ces charges F_1 , si on choisit un résidu B de composition proche de celle du pseudo-azéotrope, on peut déterminer la composition du distillat correspondant. Elle est donnée par l'intersection de la droite de bilan matière passant par les points B et F_1 avec la courbe de résidus passant par le résidu B . Pour une colonne opérant à 1 atm, on pourrait obtenir

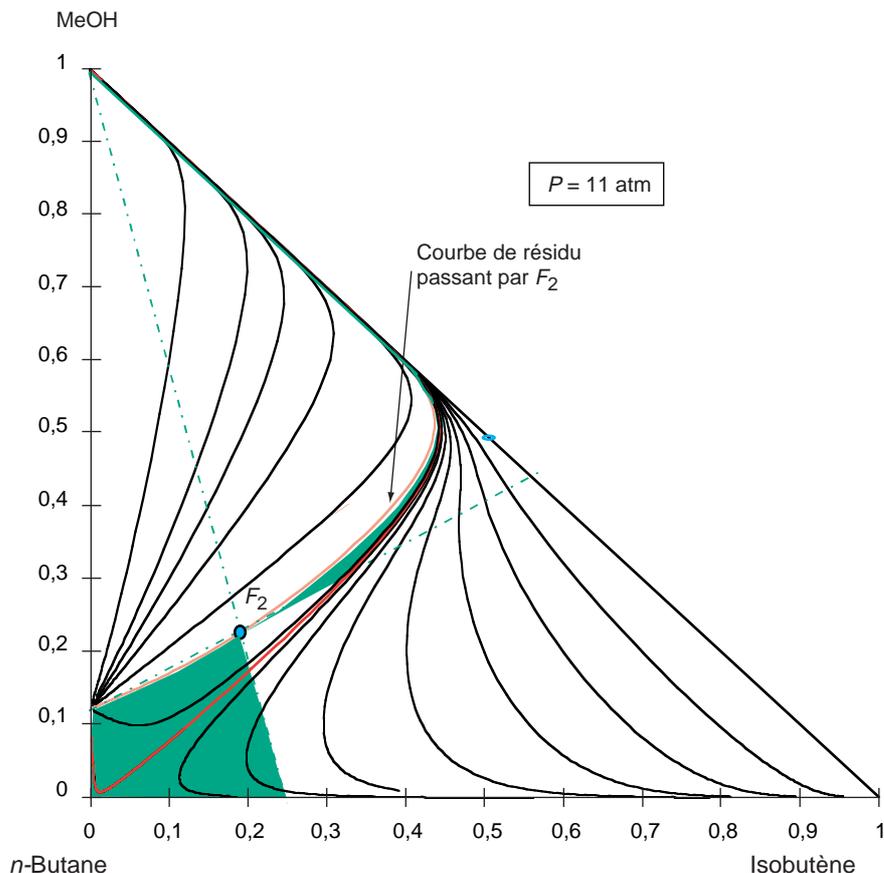


Figure 9

Domaine de faisabilité à $P = 11$ atm pour une alimentation dans le champ supérieur.

Feasible products concentration regions at $P = 11$ atm for the distillation of a feed mixture located in the superior zone.

en bas de colonne un résidu de titre en MTBE égal au maximum à 92,5 % MTBE (3,75 % MeOH et 3,75 % d'isobutène) et, pour une pression de 11 atm, un titre maximal de 71 % en MTBE (14,5 % MeOH et 14,5 % d'isobutène). Le distillat pourrait par exemple être composé de *n*-butane et d'isobutène (fig. 8).

L'autre alternative serait de considérer une charge dans le champ supérieur (fig. 9). En choisissant une charge F_2 qui n'est pas trop éloignée de la barrière de distillation (léger excès de MeOH par rapport à l'isobutène), il est possible d'obtenir en bas de colonne réactive un résidu proche du pseudo-azéotrope réactif et en tête de colonne un distillat constitué par l'azéotrope *n*-butane/MeOH. Cela, en phase avec les expériences de DeGarmo (1992), nous permet d'expliquer le fait que le MeOH sort en tête de colonne réactive alors que c'est le constituant le plus

lourd. Ceci est dû tout simplement à la présence du constituant inerte qui forme un azéotrope avec le MeOH (environ 2 % MeOH à 1 atm et 12 % MeOH à 11 atm).

Bien qu'il n'intervienne pas dans la réaction, le composant inerte joue un rôle fondamental dans la séparation des produits de la réaction : il permet d'entraîner le MeOH vers le haut en formant avec celui-ci un azéotrope non réactif à température d'ébullition minimale. Dans la mesure où l'excès de MeOH dans la charge n'est pas trop important, cet azéotrope suffit à entraîner la majeure partie du MeOH vers le haut, ce qui donne un résidu riche en MTBE. À partir de la forme des courbes de résidus dans le champ supérieur, on voit que si l'on désire obtenir une même qualité de distillat, la teneur en MTBE du résidu est d'autant plus faible que la charge est riche en MeOH. Nous allons illustrer cela par un exemple.

Exemple d'analyse d'un problème

Nous nous proposons d'étudier l'influence de l'excès de MeOH par rapport à l'isobutène dans la charge sur la teneur en MTBE du résidu. On considère l'exemple d'une colonne réactive complète opérant à une pression de 11 atm avec une charge composée de MeOH et d'une coupe C_4 (isobutène + n -butane). Le rapport de débits molaires du n -butane sur l'isobutène est constant et égal à $F_4/F_1 = 60/40$. Le débit molaire de MeOH (F_2) varie de telle sorte que la valeur du rapport F_2/F_1 se situe entre 1 et 2. Cela correspond à un excès de MeOH par rapport à l'isobutène, $100*(F_2/F_1 - 1)$, de 0 à 100 %.

Pour tous les cas, on fixe la composition molaire du distillat à une valeur très proche de celle de l'azéotrope entre le MeOH et le n -butane, c'est-à-dire ($x_{IB} = 1,4 \cdot 10^{-4}$; $x_{MeOH} = 0,115$, $x_{MTBE} = 3,8 \cdot 10^{-3}$). Le point D est placé sur le diagramme de courbes de résidus en termes de coordonnées transformées ($X_{IB} = 0,004$; $X_{MeOH} = 0,1188$). En faisant varier la valeur du rapport de débits molaires entre le MeOH et l'isobutène (F_2/F_1), on place pour chaque rapport le point F représentant l'alimentation (somme globale). On cherche alors le point B qui est l'intersection entre la courbe de résidus passant par D et la droite de bilan passant par F et D . En convertissant les coordonnées transformées en titres molaires, on peut tracer la courbe représentant les teneurs en MTBE, en MeOH et en isobutène dans le résidu en fonction de l'excès de MeOH par rapport à l'isobutène.

Sur la figure 10, le titre de MTBE dans le résidu passe par un maximum (60 % MTBE) pour un excès dans la charge de 35 % de MeOH par rapport à l'isobutène. Le titre maximal de MTBE théoriquement accessible pour une colonne réactive complète opérant à 11 atm est, rappelons-le, celui de l'azéotrope réactif à cette pression : 71 % MTBE (14,5 % MeOH et 14,5 % d'isobutène).

Le titre de MeOH dans le résidu, quant à lui, croît avec le rapport (F_2/F_1) tandis que, dans le même temps, la composition de l'isobutène dans le résidu diminue.

Nota : Un autre avantage du composant inerte est que sa présence implique la possibilité d'obtenir du MTBE en bas de colonne quel que soit le champ dans lequel se situe la charge. Cela tient en partie à l'existence du pseudo-azéotrope réactif qui fait apparaître une barrière de séparation favorable à l'obtention du MTBE en bas de colonne. Par contre, en l'absence du composant inerte (nous nous situons sur l'hypoténuse), une charge située dans le champ inférieur donne de l'isobutène en haut et du MTBE en bas de colonne réactive tandis que, pour une charge dans le champ supérieur, le MTBE sort en tête et le MeOH en bas.

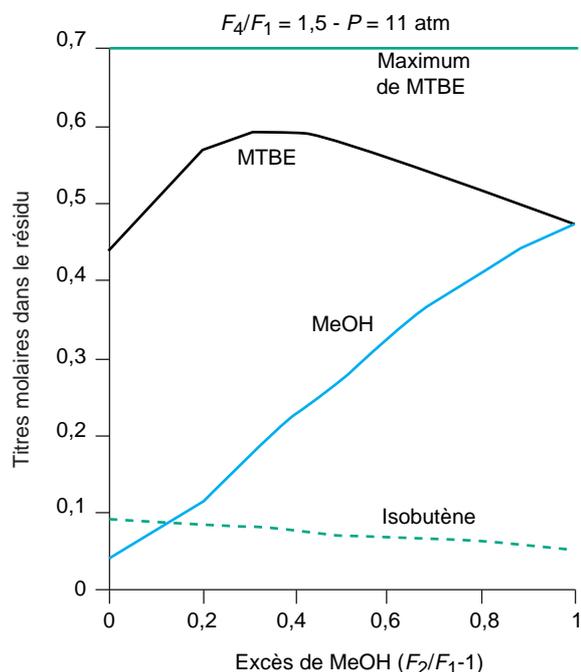


Figure 10
Influence de l'excès de MeOH par rapport à l'isobutène dans la charge sur la pureté du résidu.
Influence of the excess MeOH over isobutene (in the feed mixture) on the purity of the bottom product.

3.3 Couplage d'une section réactive et d'une section non réactive

L'analyse de faisabilité que nous venons de réaliser concerne une colonne de distillation réactive complète ne comportant ni section non réactive d'enrichissement, ni d'épuisement. On remarque que, même dans les cas les plus favorables, le mélange sortant à l'équilibre en bas de section réactive, composé quasiment de MTBE, d'isobutène et de MeOH, n'est pas suffisamment riche en MTBE pour pouvoir être utilisé comme tel (maximum = 92,5 % de MTBE à 1 atm). En général, la pureté désirée du MTBE est de l'ordre de 99 % (titre maximal en MeOH = 1000 ppm). Une séparation supplémentaire est alors nécessaire pour obtenir du MTBE quasi pur. Cette séparation est réalisée dans une colonne non réactive dont le mélange sortant du bas de section réactive en constitue l'alimentation (fig. 11).

La représentation géométrique de cette séquence de séparation dans une colonne comportant une section réactive et une section non réactive est fastidieuse. Elle demande de passer des courbes de résidus réactifs aux

courbes de résidus non réactifs, passage qui implique une augmentation du nombre de degrés de liberté égale au nombre de réactions pour pouvoir visualiser les courbes de résidus non réactifs dans un diagramme à deux dimensions sans perte d'informations. Par exemple, dans le cas d'un reflux infini, les deux coordonnées transformées (X_1, X_2) de chaque liquide B_1 et D_1 sortant et entrant respectivement du bas et dans le haut de la section réactive (fig. 11) sont localisées dans le plan si on les considère dans la section réactive. Ces points étant aussi l'entrée et la sortie d'une section non réactive, leurs compositions transformées doivent être converties en coordonnées molaires (x_1, x_2, x_3) afin d'être localisées sur les courbes de résidus non réactifs dont la représentation se fait dans l'espace. Pour éviter cet aller-retour comportant une étape intermédiaire de conversion de coordonnées, nous proposons d'associer dans un même diagramme les courbes de résidus réactifs et non réactifs. Les courbes de résidus non réactifs exprimées en titres molaires dans l'espace sont converties en termes de compositions transformées représentables dans le plan.

Bien que ce type de coordonnées n'ait pas un sens physique véritable pour le système non réactif (du fait de la perte d'information due à la réduction de variables), son utilisation permet de visualiser la trajectoire d'un point (B_1 par exemple) de sa sortie de section

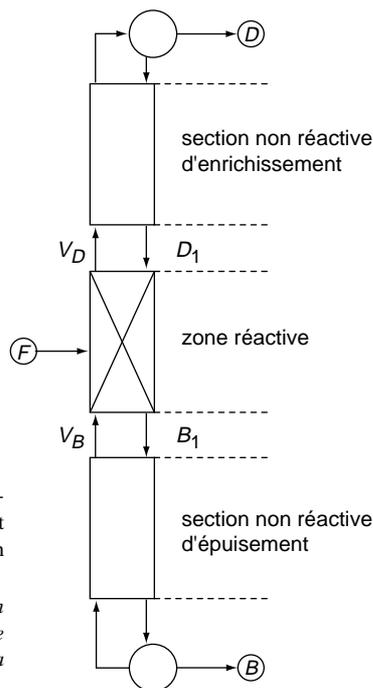


Figure 11
Couplage des sections non réactive et réactive dans un même ensemble.
Coupling of the non reactive and the reactive sections in a single column.

réactive à sa sortie de section non réactive (point de départ et point final). De plus, cela permet de traduire géométriquement les relations de bilan entre les entrées et les sorties, en appliquant la règle des leviers.

En effet, en utilisant les compositions transformées, les bilans de matière dans la section réactive s'expriment :

$$F^*X_{Fj} = (V_D^*Y_{VDj} - D_1^*X_{D1,j}) + (B_1^*X_{B1,j} - V_B^*Y_{VB,j})$$

$$j = 1, C-1 \quad j \neq k$$

avec :

k , composé de référence

$$F^* = F(1 + x_{F,k})$$

$$V_D^* = V_D(1 + y_{VD,k})$$

$$V_B^* = V_B(1 + y_{VB,k})$$

$$D_1^* = D_1(1 + x_{D1,k})$$

$$B_1^* = B_1(1 + x_{B1,k})$$

Dans les sections non réactives, nous utilisons les titres molaires :

section non réactive d'enrichissement

$$V_D y_{VD,j} = D_1 x_{D1,j} + D x_{D,j}$$

section non réactive d'épuisement

$$B_1 x_{B1,j} = B x_{B,j} + V_B y_{VB,j}$$

avec : $D^* = D(1 + x_{D,k})$ et $B^* = B(1 + x_{B,k})$

Exprimés pour les différents composants j ($j \neq k$), les bilans se ramènent à :

$$V_D^* Y_{VD,j} - D_1^* X_{D1,j} = D^* X_{D,j}$$

$$B_1^* X_{B1,j} - V_B^* Y_{VB,j} = B^* X_{B,j} \quad j = 1, C-1 \quad j \neq k$$

$$\text{d'où : } F^* X_{Fj} = D^* X_{D,j} + B^* X_{B,j} \quad j = 1, C-1 \quad j \neq k$$

Ainsi, bien qu'ils n'appartiennent pas aux mêmes sections, les points F , D et B sont alignés dans un diagramme dont les coordonnées sont exprimées en compositions transformées. De plus, la règle des leviers est applicable (avec les poids F^* , D^* et B^*).

Sur la figure 12, on a représenté le réseau de courbes de résidus décrivant les sections réactive et non réactives.

À partir de chaque point appartenant à une courbe de résidus réactifs, donc une sortie potentielle de la section réactive, on calcule la courbe de résidus non réactifs y passant et qui décrit le profil de composition dans la section non réactive associée. Dans le champ inférieur, toutes les courbes de résidus non réactifs démarrent de l'azéotrope non réactif entre le méthanol et l'isobutène et finissent sur le MTBE (en rouge). Par contre, pour des points situés dans le champ supérieur, les courbes de résidus non réactifs démarrent toujours de l'azéotrope non réactif entre le méthanol et l'isobutène mais finissent soit sur le MTBE (en vert), soit sur le méthanol (en bleu).

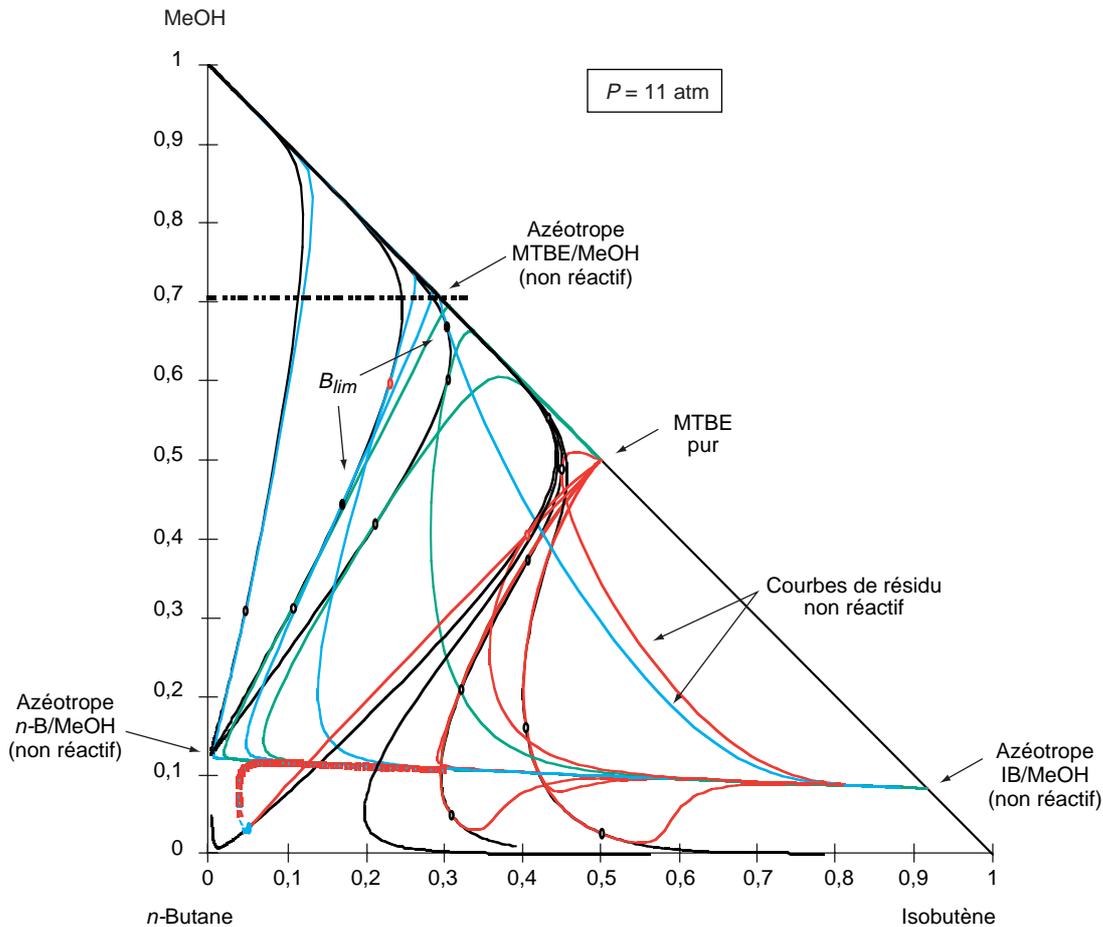


Figure 12
Diagramme combiné des courbes de résidus réactifs et non réactifs.
Combined diagram of the reactive and the non reactive residue curve trajectories.

Il est important de signaler que pour une courbe de résidus non réactifs considérée, un point et un seul vérifie simultanément l'équilibre chimique et de phases. Autrement dit, une courbe de résidus non réactifs ne présente qu'un unique point d'intersection avec une unique courbe de résidus réactifs. De plus, on vérifie en ce point d'intersection que les deux courbes de résidus réactifs et non réactifs sont tangentes.

Un exemple de représentation du couplage des sections non réactive et réactive est illustré sur la figure 13. Partant d'un point B , par exemple proche du MTBE pur, nous suivons la courbe de résidus non réactifs qui y passe jusqu'à atteindre le point B_1 sur une courbe de résidus réactifs. À ce point, nous sommes dans la section réactive. Nous suivons alors cette courbe de résidus réactifs jusqu'au point D_1 (fin de la section réactive),

duquel nous basculons sur une courbe de résidus non réactifs qui y passe. On suit cette nouvelle trajectoire jusqu'à un point D vérifiant l'alignement entre F , D et B . On montre que si les compositions de D et B sont spécifiées, les positions de B_1 et D_1 et, par conséquent, le profil de composition de la colonne, sont uniques.

Sur la figure 12, pour les courbes de résidus réactifs situées au-dessus de la première bissectrice (excès de MeOH par rapport à l'isobutène), il existe des points limites ($B_{1,lim}$) au-delà desquels les courbes de résidus non réactifs y passant conduisent toutes au MeOH. Il convient alors, si nous voulons obtenir du MTBE pur en bas de colonne, que l'alimentation de la colonne non réactive (B_1) se situe en deçà du lieu des points $B_{1,lim}$.

Pour obtenir un résidu B de composition spécifiée (par exemple moins de 1000 ppm de MeOH), on peut

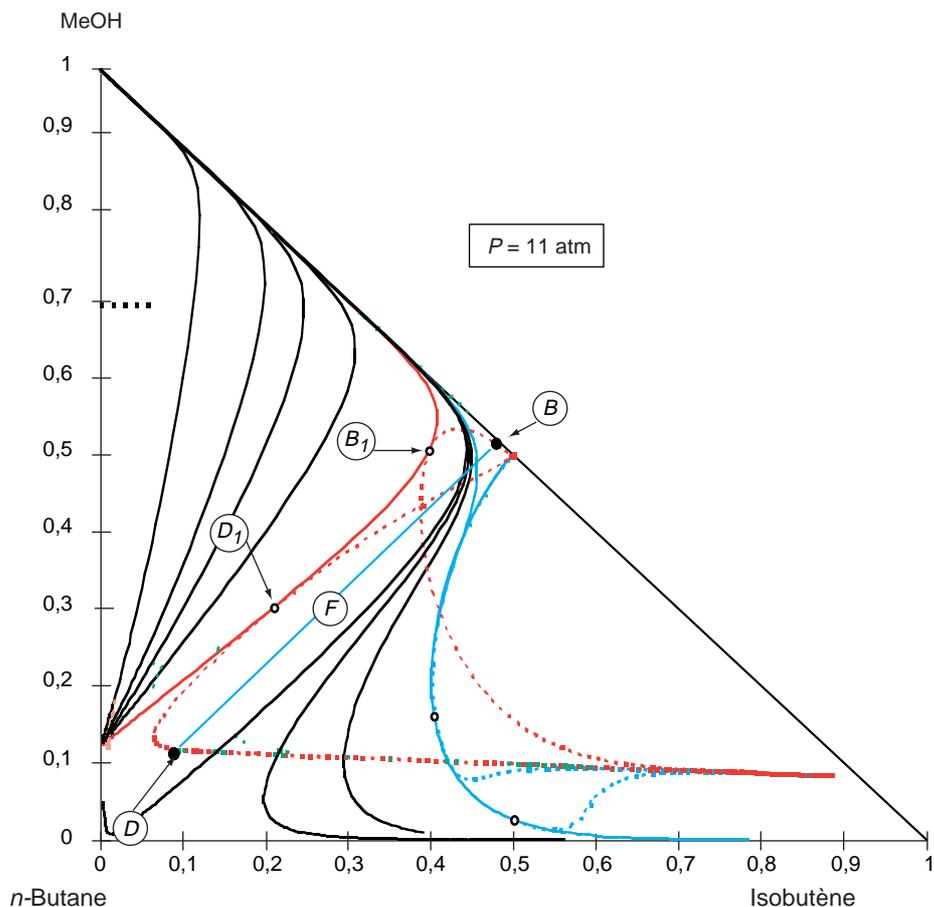


Figure 13
Représentation des profils de composition dans les sections réactive et non réactive.
Composition profile representation in the reactive and the non reactive sections.

définir un domaine limite en dessous duquel doit se situer l'alimentation F . Il est délimité par la portion de droite allant de B à B_1 et la courbe de résidus réactifs passant par B_1 et prise entre B_1 et l'azéotrope entre le MeOH et le n -butane.

Exemple d'analyse d'un problème

Nous allons étudier l'influence de la composition de la coupe C_4 de la charge (rapport de débits molaires F_4/F_1) sur l'excès maximum de MeOH par rapport à l'isobutène (F_2/F_1) à respecter dans cette charge pour des compositions du distillat et du résidu imposées (une pureté en MTBE du résidu et du distillat). L'influence de cet excès sur le taux de conversion en isobutène sera aussi étudiée. On considère une colonne composée d'une section réactive couplée avec deux sections non

réactives (fig. 11) opérant à une pression de 11 atm. Les compositions du distillat et du résidu sont données dans le tableau 3.

TABEAU 3

Exemple de spécification des produits d'une distillation réactive
(couplage d'une section réactive avec une section non réactive)

*A reactive distillation products composition specification
in the case of a coupling of a reactive and a non reactive section*

		DISTILLAT	RÉSIDU
Titres molaires	x_{IB}	$7,58 \cdot 10^{-4}$	$9,674 \cdot 10^{-6}$
	x_{MeOH}	0,121052	$8,336 \cdot 10^{-4}$
	x_{MTBE}	$2,05457 \cdot 10^{-3}$	0,9986
Compositions transformées	$X_1 = X_{IB}$	0,002126	0,4996
	$X_2 = X_{MeOH}$	0,122854	0,5

À reflux infini, on vérifie que la distillation réactive dans une colonne comportant une section réactive et deux sections non réactives est réalisable puisqu'il existe un profil de composition passant par B et D (jonction $B-B_1-D_1-D$).

On place les points B et D en coordonnées transformées comme expliqué sur la figure 13. Pour un rapport de débits molaires F_4/F_1 donné, on suppose une position du point F sur le segment de droite $D-B$ et on calcule par la règle des leviers les rapports de débit B/F et D/F . Cela permet de calculer une nouvelle valeur de x_{F_4} (titre molaire du n -butane dans la charge) par un bilan matière sur le n -butane (composé inerte). Cette valeur est ensuite comparée avec celle supposée initialement dans la charge. En cas d'égalité, le point F supposé correspond à la solution, sinon on reprend l'itération avec un autre point F jusqu'à convergence.

Sur la figure 14, on a représenté la valeur de l'excès de méthanol par rapport à l'isobutène dans la charge

($F_2/F_1 - 1$), le taux de conversion en isobutène et le titre de l'isobutène dans la charge en fonction du rapport F_4/F_1 . Le taux de conversion est toujours proche de l'unité et l'excès tolérable de méthanol par rapport à l'isobutène est une fonction croissante du rapport F_4/F_1 .

4 DOMAINES DE PRODUITS POUR UNE DISTILLATION RÉACTIVE À REFLUX FINI

4.1 Faisabilité d'une séparation à reflux fini

Contrairement au cas des mélanges idéaux et quasi idéaux dont la distillation à reflux infini implique le maximum de fractionnement qu'on peut obtenir avec un nombre d'étages donné, la séparation de mélanges fortement non idéaux et/ou réactifs n'est pas un cas limite à reflux infini. Il arrive que des séparations soient « meilleures » à taux de reflux fini (Laroche, 1992). En particulier, des séparations qui n'étaient pas réalisables à reflux total peuvent le devenir à reflux fini. Aussi, le domaine d'existence de produits à reflux fini peut différer de façon significative de celui obtenu à reflux infini.

Supposons que l'on désire obtenir un distillat D et un résidu B à partir d'une charge F donnée et essayons de déduire le profil de composition de la colonne à reflux fini en tenant compte des contraintes d'équilibre et de bilans de matière.

Le bilan matière dans chaque section d'enrichissement, par exemple, s'écrit $V_{n+1} = L_n + D$ (fig. 15).

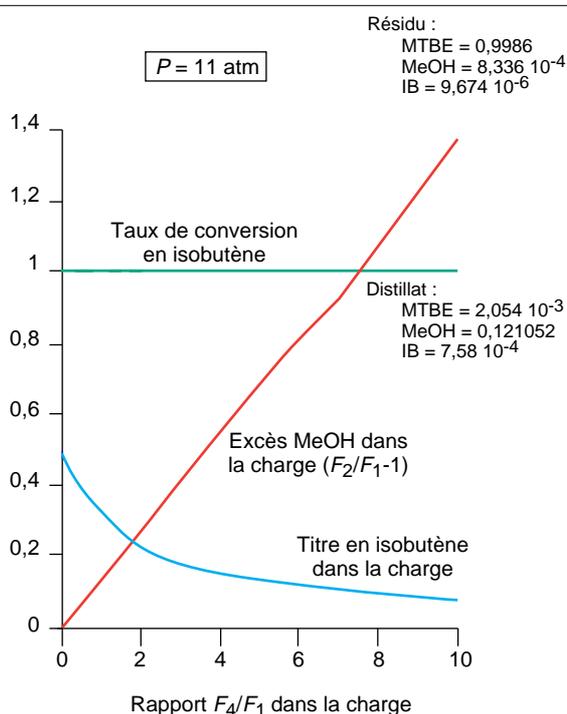


Figure 14
Influence du rapport (F_4/F_1) de la coupe C_4 sur l'excès de MeOH par rapport à l'isobutène et le taux de conversion pour un résidu et un distillat fixés.

Influence of the quality of the C_4 cut (ratio F_4/F_1) on the excess of MeOH over isobutene in the feed mixture and on the conversion of isobutene for given top and bottom products compositions.

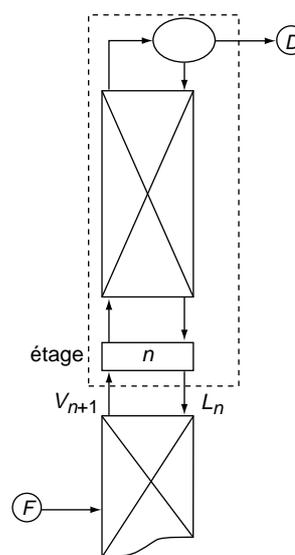


Figure 15

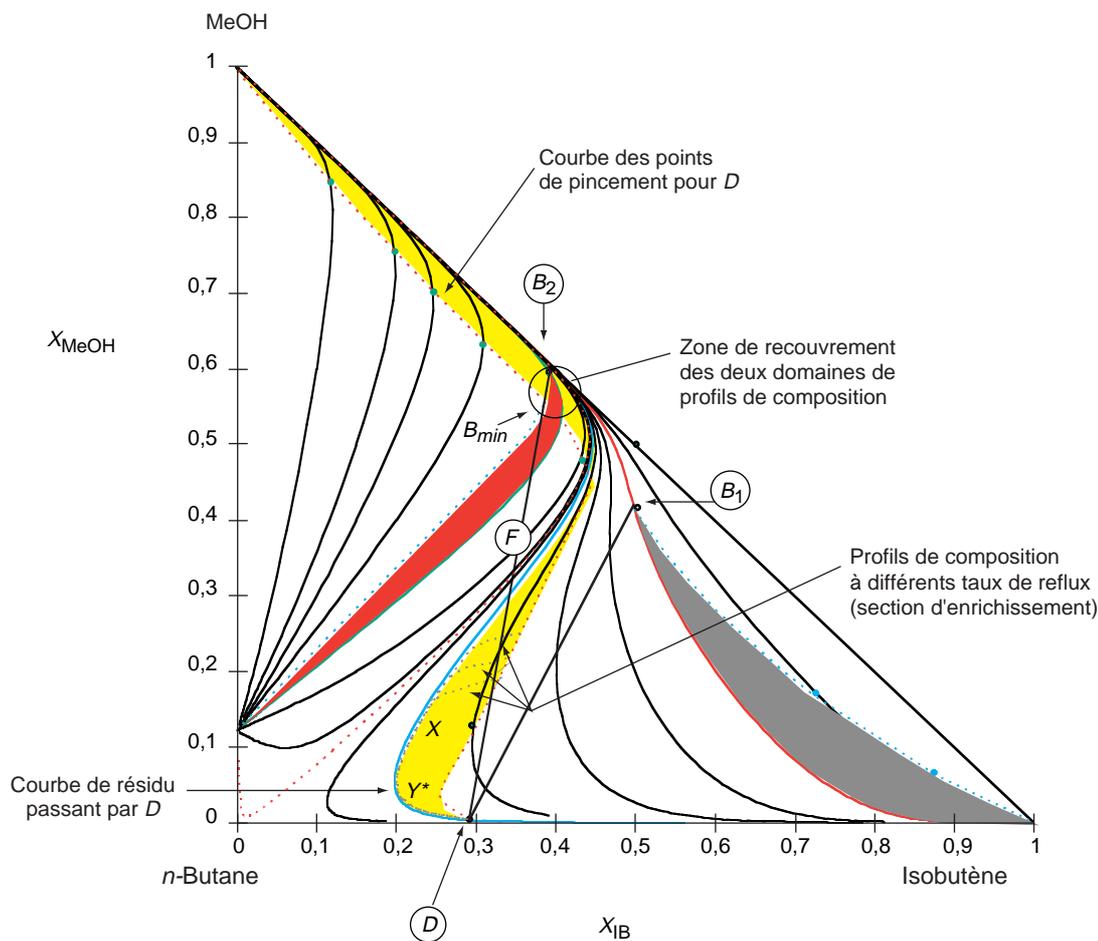


Figure 16
Faisabilité à reflux fini : domaines de produits du distillat et du résidu.
Separation feasibility at a finite reflux ratio: limiting regions of the composition profiles leading to the specified top and bottom products.

À chaque plateau (n), la vapeur (V_{n+1}) entrante, le liquide (L_n) sortant et le distillat (D) doivent être sur une même droite. De plus, l'équation caractéristique des courbes de résidus (6) révèle que pour toute phase liquide L_n , la vapeur V_n en équilibre se situe sur la tangente à la courbe de résidus passant par ce liquide L_n . La droite (L_n, V_n) est appelée droite d'équilibre passant par L_n .

À reflux fini (fig. 16), les profils de composition dans la section d'enrichissement (ou d'épuisement) ne suivent pas la courbe de résidus passant par la composition du distillat (ou du résidu) mais s'en écartent suivant la valeur du taux de reflux. Ils évoluent dans une direction telle qu'ils perceraient les autres courbes de résidus par le côté convexe jusqu'à un point où les droites de bilan et d'équilibre coïncident. En ce point, le liquide L_n

descendant et la vapeur montante V_{n+1} sont en équilibre. La force motrice du transfert de masse devient nulle et un nombre d'étages infini est requis pour «faire évoluer» le profil de composition : c'est un point stationnaire ou *pinch point* qu'on ne peut dépasser (King, 1980). Pour changer le profil de composition de la colonne, il est nécessaire d'augmenter la quantité d'énergie fournie ou, de façon équivalente, le taux de reflux. Dans ce cas, le nouveau profil de composition, partant toujours du point D , suit une trajectoire différente et finit sur un autre point stationnaire où la direction du vecteur d'équilibre (tangente à la courbe de résidus en ce point) et celle de la droite de bilan coïncident. Le domaine des profils de composition réalisables dans la section d'enrichissement est alors délimité par deux courbes : la courbe de résidus passant par D (représentant le cas

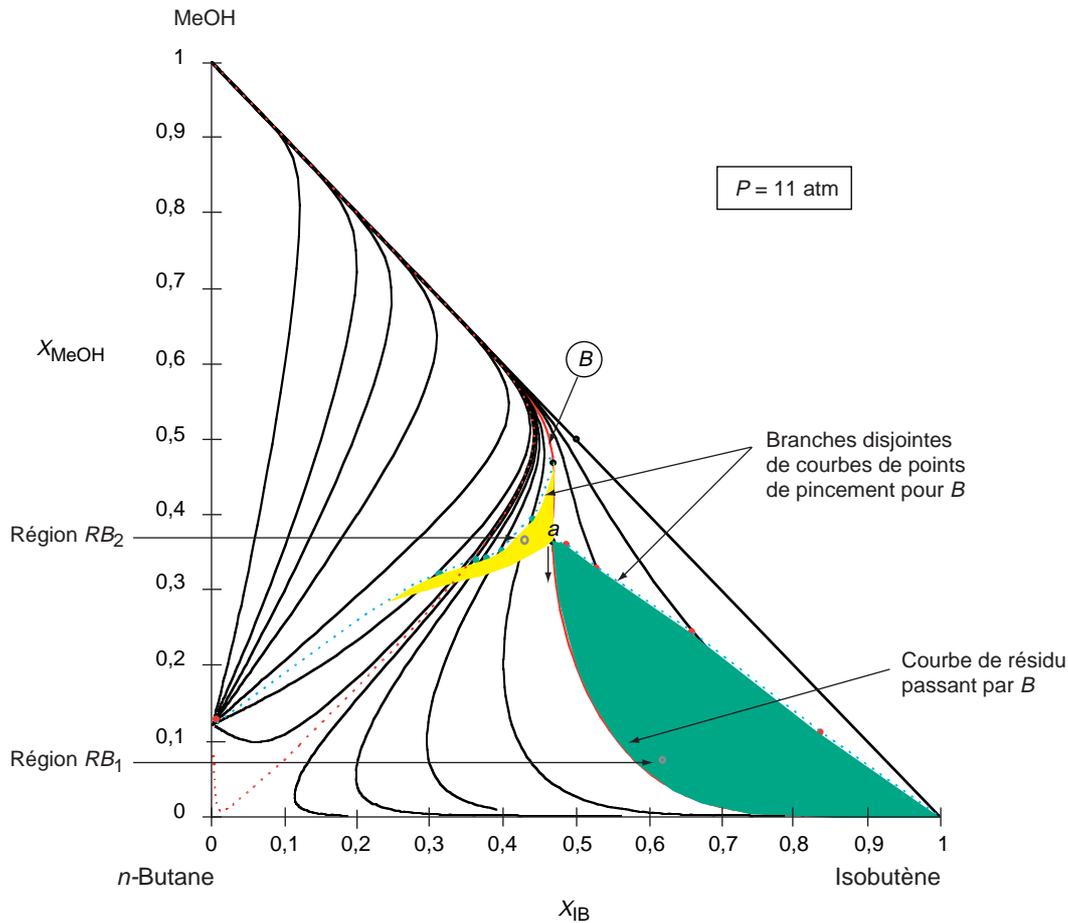


Figure 17

Séparation à reflux fini : présence de points d'inflexion : domaines de produits disjointes pour le résidu B .

Separation feasibility at a finite reflux ratio. In the case of the presence of inflexion points, the limiting region of the composition profiles leading to the specified product is composed by two branched parts.

limite du reflux infini) et la *pinch point curve*³ pour D (Wahnschafft, 1992). La *pinch point curve*, la courbe des points de pincement, relie les points de tangence aux courbes de résidus des tangentes qui passent le point D . De façon analogue nous construisons le domaine des profils de composition réalisables dans la section d'épuisement produisant le résidu B . Il est délimité par la courbe de résidus passant par B et la courbe des points de pincement relative à B .

On sait que lors d'une distillation à reflux fini le profil de composition du liquide dans la section

d'enrichissement (construit partant de D) doit coïncider avec celui dans la section d'épuisement (construit partant de B). Le critère nécessaire de faisabilité à reflux fini se définit comme pour le cas d'une distillation sans réaction (Wahnschafft *et al.*, 1992) : la séparation conduisant aux produits D et B est possible si et seulement si les zones de profils de composition réalisables dans les sections d'épuisement et d'enrichissement se recouvrent. Il existe dans ce cas un taux de reflux qui permet d'assurer la jonction des profils de composition dans les sections d'épuisement et d'enrichissement.

D'après la figure 16, il est possible d'obtenir les produits D et B_2 , car les deux domaines de profils de composition de D (en jaune) et du résidu B_2 (en rouge) se recouvrent. Par contre, les domaines de profils de composition établis à partir de D (en jaune) et B_1

(3) La *pinch point curve* correspond au profil de composition de la séparation optimale du point de vue thermodynamique. Elle est théoriquement réalisable, pour une section d'enrichissement (ou d'épuisement) d'une colonne produisant un distillat D (ou résidu B), avec un nombre d'étages infini grâce à un ajustement continu des débits internes de liquide et de vapeur par des condenseurs (ou rebouilleurs) intégrés à chaque étage (Köhler, 1991 ; Petlyuk, 1965 ; Wahnschafft, 1992).

(en gris) ne se recouvrent pas. Ce qui signifie que, quel que soit le taux de reflux, la séparation conduisant à ces deux produits est impossible.

Lorsque les courbes de résidus présentent des points d'inflexion, les courbes des points de pincement pour les produits peuvent comporter, du fait du changement de direction des tangentes, des branches disjointes se trouvant parfois de part et d'autre d'une barrière de séparation. Ceci implique deux directions différentes d'évolution des profils de composition pour atteindre un même produit. Sur la figure 17, la section d'épuisement produisant le résidu B comporte deux zones de profils de composition différents présentant un point de jonction a . Ce point a est tel que la tangente au point d'inflexion de la courbe de résidus passant par B pointe vers ce même point B . Le point a permet de définir une limite de part et d'autre de laquelle le profil de composition évolue dans deux directions différentes suivant la valeur du taux de rebouillage. Par un bilan matière entre les points B et a (et en admettant que les débits molaires du liquide et de la vapeur sont constants

dans la section d'épuisement : hypothèses de Lewis vérifiées), on peut estimer le taux de rebouillage limite correspondant au profil de composition associé au point a à :

$$r_{b,lim} \approx \frac{Va}{B} = \frac{X_{a,j} - X_{B,j}}{Y_{Va,j}^* - X_{a,j}} \left(\frac{1 + x_{B,k}}{1 + y_{Va,k}} \right)$$

B est le débit du résidu et V_a le débit de la vapeur en équilibre avec le liquide a ; $x_{B,k}$ et $y_{Va,k}$ sont les compositions du corps de référence (ici MTBE) respectivement dans le résidu B et dans la vapeur V_a . Pour un taux de rebouillage inférieur à $r_{b,lim}$ le profil de composition s'étale dans la zone en jaune (RB_2) et évolue vers le champ supérieur.

Dans ce cas, il est possible d'obtenir un distillat (D_2) dans le champ supérieur (fig. 18). Par contre, pour un taux de rebouillage supérieur à $r_{b,lim}$ le profil de composition se situe dans la zone en vert (RB_1) et reste dans le champ inférieur (profil de composition limite à reflux infini = courbe de résidus passant par B). Dans ce cas, on peut obtenir un distillat D_1 situé dans le champ inférieur.

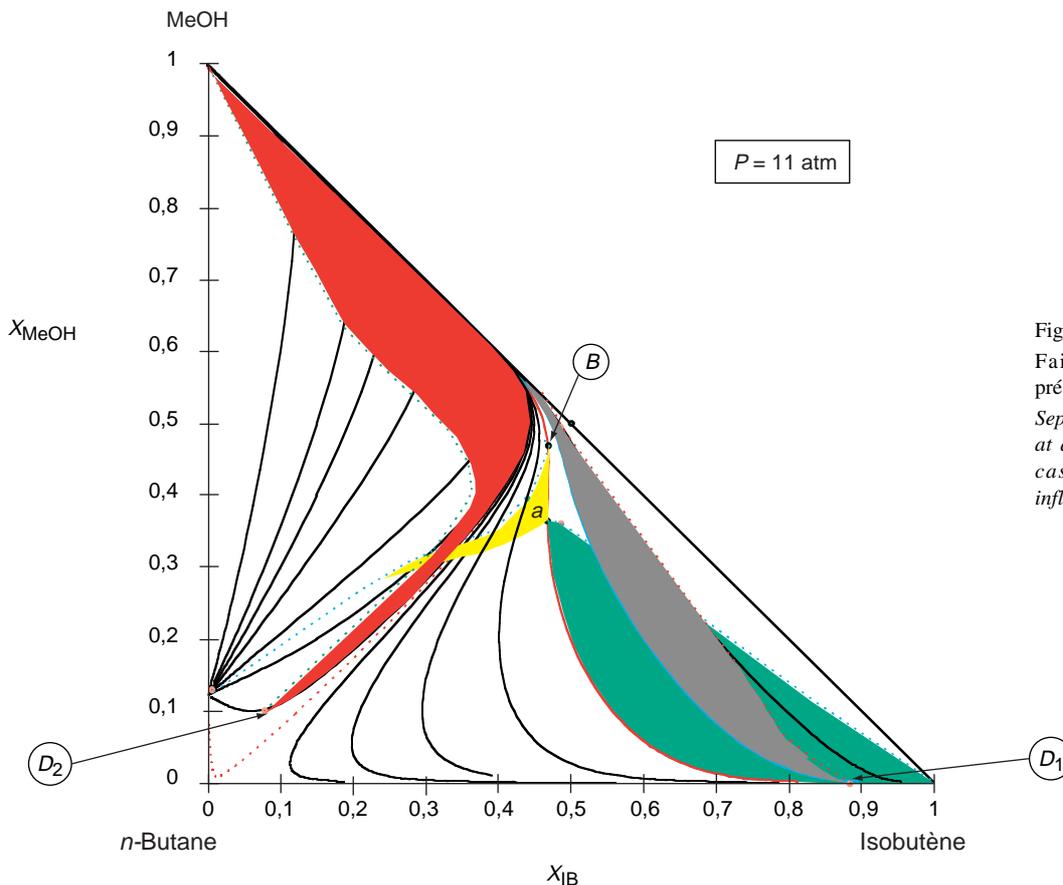


Figure 18
Faisabilité à reflux fini :
présence de points d'inflexion.
*Separation feasibility criterion
at a finite reflux ratio in the
case of the presence of
inflexion points.*

De façon analogue, un taux de reflux limite $R_{f,lim}$ peut être défini pour le cas d'un distillat présentant deux branches de courbes de points de pincement disjointes.

À titre d'exemple, on considère le cas d'une colonne réactive complète fonctionnant à 11 atm. Pour un résidu B de composition transformée $X_1 = 0,46938$ et $X_2 = 0,47698$ ($x_{IB} = 0,1209$, $x_{MeOH} = 0,13349$, $x_{MTBE} = 0,65675$), les coordonnées molaires du point L_a sont $x_{IB} = 0,17739$, $x_{MeOH} = 0,034428$, $x_{MTBE} = 0,53847$ ($X_1 = 0,465306$ et $X_2 = 0,37238$) et celles de V_a sont $y_{IB} = 0,3543$, $y_{MeOH} = 0,06915$, $y_{MTBE} = 0,2011$. On obtient $r_{b,lim} = 1,9$.

Avec un taux de rebouillage $r_b < r_{b,lim}$, une alimentation F_2 située dans le champ supérieur (contenant un excès de MeOH par rapport à l'isobutène) conduit à un distillat D_2 qui pourrait être par exemple l'azéotrope entre le MeOH et le n -butane. Par contre, si $r_b > r_{b,lim}$, une alimentation F_1 située dans le champ inférieur (déficit de

MeOH) conduit à un distillat D_1 ayant une composition qui peut aller jusqu'à celle de l'isobutène pur.

4.2 Domaine de produits pour une distillation à reflux fini

D'après le critère de faisabilité défini précédemment, il est possible de prévoir les domaines d'existence de produits lors de la distillation réactive à reflux fini d'une charge F donnée. Si l'on désire obtenir un résidu B à partir d'une charge F fixée, le point représentatif du distillat D se situe sur la droite de bilan passant par les points F et B . Par ailleurs, on définit la courbe des points de pincement pour F comme étant l'ensemble des points de tangence aux courbes de résidus tels que ces tangentes pointent vers la charge F . On montre que si la séparation d'une charge F en D et B est possible, les domaines de

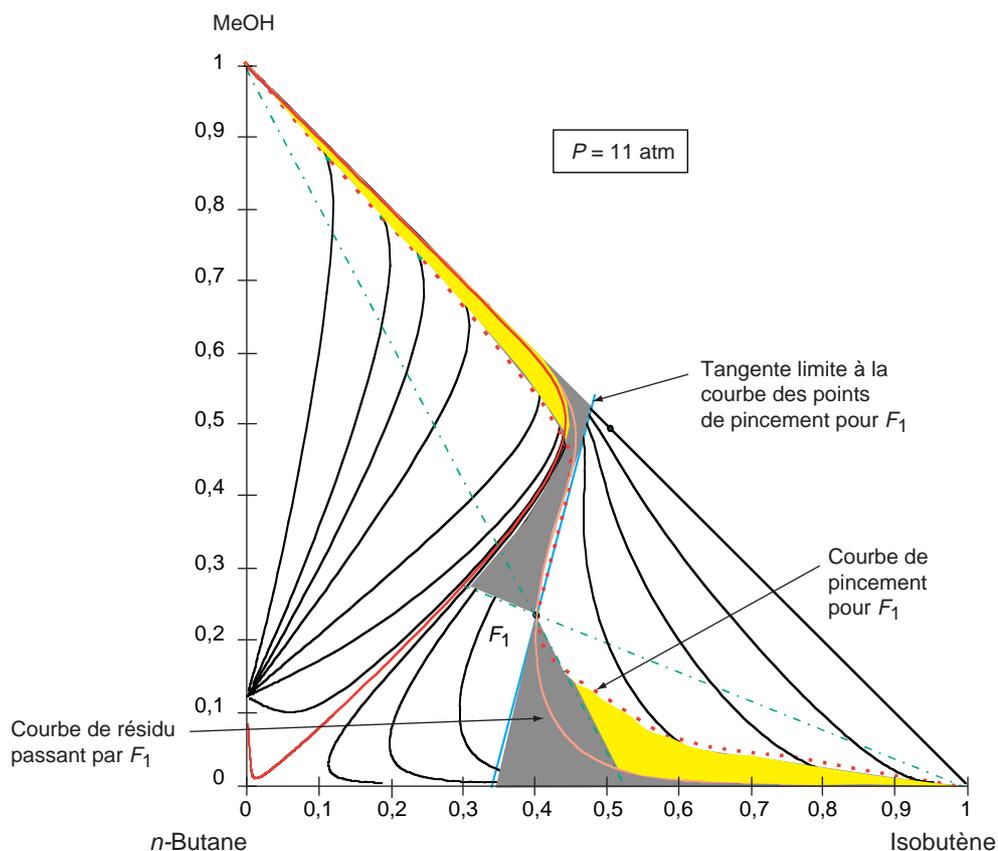


Figure 19

Faisabilité à reflux fini: domaines de produits pour une alimentation dans le champ inférieur.

Feasible products concentration regions for a finite reflux ratio distillation of a feed mixture located in the inferior zone.

profils de composition établis à partir de B et de D se chevauchent au moins au point B_{min} (fig. 16) d'intersection de la droite de bilan et de la courbe des points de pincement pour F (B_{min} est en réalité le point d'intersection de la courbe des points de pincement pour D et de celle relative à B).

Ainsi, le critère nécessaire de faisabilité d'une distillation à reflux fini d'une charge F en produits D et B est qu'il doit exister une droite de bilan passant par F , D et B et admettant au moins deux points d'intersection (F et B_{min}) avec la courbe des points de pincement pour F .

On note que, à reflux fini, dans le cas où la courbe des points de pincement pour F ne présente pas de points d'inflexion, il est impossible d'obtenir des produits dans la partie concave de cette courbe.

Sur la figure 19, on considère une charge F_1 dans le champ inférieur. La nouvelle limite du domaine

d'existence de produits est la courbe des points de pincement au lieu de la courbe de résidus passant par F_1 . Ceci implique un domaine supplémentaire de produits (en jaune). Le domaine d'existence de produits est plus grand à reflux fini qu'à reflux infini.

La figure 20 montre le cas où la charge se situe dans le champ supérieur. On remarque qu'il existe un domaine de points B du champ inférieur (au voisinage de l'azéotrope réactif) par lesquels les droites de bilan qui passent coupent la courbe des points de pincement relative à F au moins à deux endroits. *A priori* ces produits vérifient le critère de faisabilité. Pour un distillat D situé dans le champ supérieur, on parvient à traverser la barrière si l'on considère un de ces points B . Ceci tient du fait qu'au voisinage de ces points, les courbes de résidus présentent des points d'inflexion. Comme expliqué sur la figure 17, il existe alors deux zones de profils

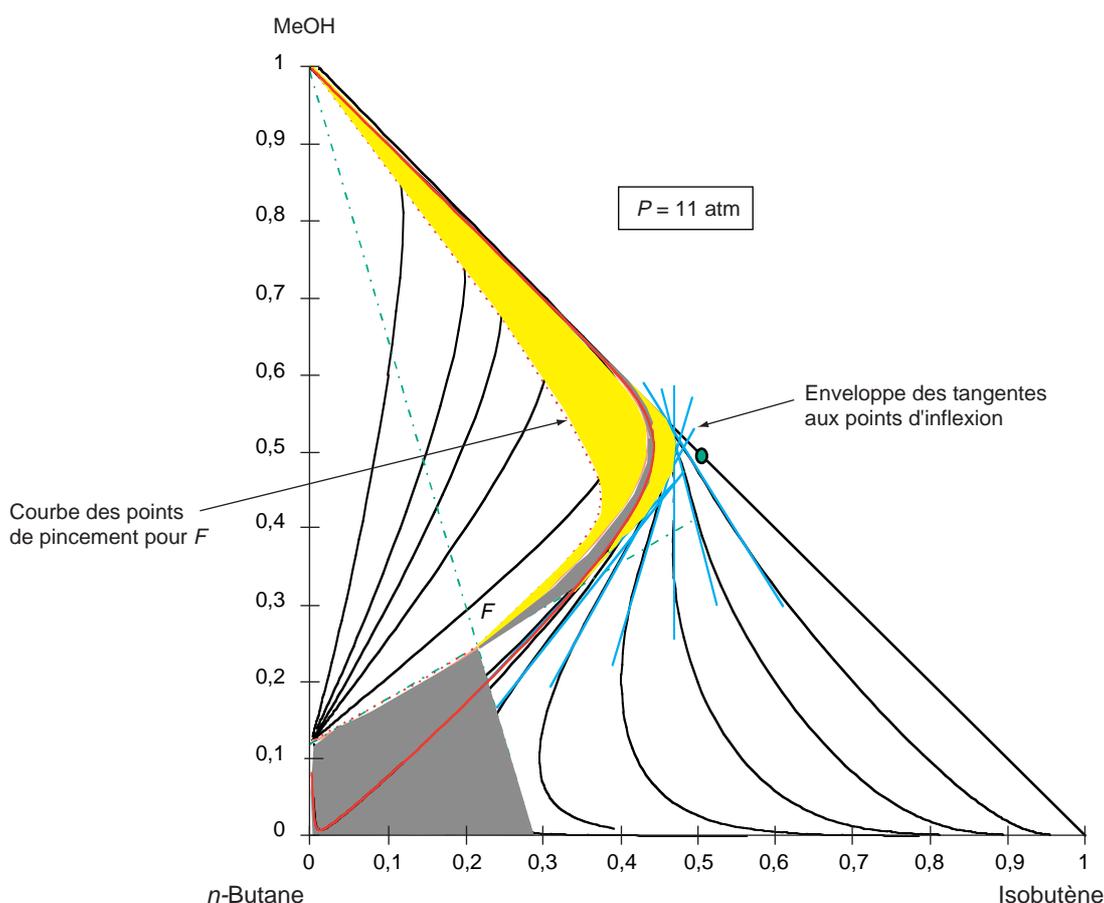


Figure 20
Faisabilité à reflux fini : domaines de produits pour une alimentation dans le champ supérieur (dépassement de la barrière de distillation).
Feasible products concentration regions for a finite reflux ratio distillation of a feed mixture located in the superior zone.

de composition relative à B dont l'une reste dans le champ inférieur et l'autre, qui nous intéresse, évolue vers le champ supérieur en traversant la barrière. Il est alors tout à fait possible de remplir le critère nécessaire de faisabilité (chevauchement des zones de profils de composition) pour ce distillat D dans le champ supérieur et un résidu B dans le champ inférieur. Sur la figure 20, une des limites du domaine d'existence de produits qui était une portion de barrière de distillation est remplacée par la courbe enveloppe des tangentes aux courbes de résidus aux points d'inflexion. Par conséquent, la séparation à reflux fini admet un domaine d'existence de produits supplémentaire (domaine en jaune) : une plus large gamme de produits ayant des compositions plus riches en MTBE peut être obtenue en bas de colonne.

CONCLUSION

En introduisant la notion de coordonnées de compositions transformées, nous avons vu que dans les systèmes réactifs où le nombre de degrés de liberté $F = (C - R - 1)$ est inférieur ou égal à 2, quel que soit le nombre de constituants C ou de réactions R , le tracé des courbes de résidus nous renseigne sur les limites de séparation par distillation réactive, par la mise en évidence sur un diagramme à deux dimensions de la position des azéotropes réactifs et non réactifs, et de celle des barrières et champs de distillation.

À la question : quelles compositions de distillat (D) et de résidu (B) peuvent être potentiellement obtenues lors de la distillation réactive d'une alimentation (F) de composition fixée ? une méthodologie simple permet de répondre en définissant un critère de faisabilité qui élimine tous les domaines de composition où il est impossible d'obtenir des produits. Inversement, pour une pureté de produit définie, il est possible de quantifier les valeurs limites de la composition de la charge permettant d'y parvenir.

En résumé, bien que la méthode des courbes de résidus comporte l'inconvénient de ne pas pouvoir donner des informations quantitatives (nombre d'étages théoriques, flux thermiques) ou rendre compte de la position de l'alimentation dans la colonne (niveau), elle constitue néanmoins un excellent outil pour une étude préliminaire de faisabilité. Dans une étude plus approfondie par simulation, elle permet de définir le domaine du théoriquement possible et ainsi d'éviter d'entreprendre des calculs dans les domaines de non-convergence.

RÉFÉRENCES

- Barbosa D. et Doherty M.F. (1988a) The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 529-540.
- Barbosa D. et Doherty M.F. (1988b) The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 541-550.
- Barbosa D. et Doherty M.F. (1988c) Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 7, 1523-1537.
- Colombo F., Corl L., Dalloro L. et Delogu P. (1983) Equilibrium constant for the methyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis by use of UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 2, 219-223.
- DeGarmo J.L., Parulekar V.N. et Pinjala V. (1992) Consider reactive distillation. *Chem. Eng. Prog.*, 88, 3, 43-50.
- Doherty M.F. et Cadarola G.A. (1985) Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 474-485.
- Doherty M.F. et Buzad G. (1992) Reactive distillation by design. *Trans. IChemE, Part A*, 70, 448-458.
- Espinosa J., Aguirre P.A. et Pérez G.A. (1995) Product composition regions of single-feed reactive distillation columns : mixtures containing inerts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 853-861.
- Fien Gert-Jan A. F. et Liu Y.A. (1994) Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps : a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2505-2522.
- King C.J. (1980) *Separation Processes*, 2^e éd., McGraw-Hill, New York.
- Köchler J., Aguirre P. et Blass E. (1991) Minimum reflux calculations for non ideal mixtures using the reversible distillation model. *Chem. Eng. Sci.*, 46, 12, 3007.
- Laroche L., Bekiaris N., Andersen H. W. et Morari M. (1992) Homogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2190-2209.
- Mikitenko P. (1986) La distillation réactive : principe, applications et perspectives. *Pétrole et Technique*, 329, 34-38.
- Petlyuk F. B., Platonov V. M. et Girsanov I.V. (1965) The design of optimal rectification cascades. *Intern. Chem. Eng.*, 5, 2, 309-317.
- Stichlmair J., Fair J.R. et Bravo J.L. (1989) Separation of azeotropic mixtures via enhanced distillation. *Chem. Eng. Prog.*, 85, 63-69.
- Stichlmair J. (1991) Separation of ternary mixtures by rectification. *Int. Chem. Eng.*, 31, 423.
- Ung S. et Doherty M.F. (1995a) Calculation of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3195-3202.
- Ung S. et Doherty M.F. (1995b) Synthesis of reactive distillation systems with multiple equilibrium chemical reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2555-2565.
- Ung S. et Doherty M.F. (1995c) Vapor/liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 50, 1, 23-48.
- Van Dongen D.B. et Doherty M.F. (1985) Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation. 1. Problem formulation for a single column. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 454-463.
- Venkataraman S., Willie K. Chan et Boston Joseph F. (1990) Reactive distillation using Aspen Plus. *Chem. Eng. Prog.*, 86, 8, 45-54.
- Wahnschafft O.M., Koehler J.W., Blass E. et Westerberg A.W. (1992) The product composition regions of single-feed azeotropic distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 10, 2345-2362.

Manuscrit définitif reçu en avril 1998