



Centre universitaire de formation en environnement
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

L'ESTÉRIFICATION DE FISHER : UNE ÉTAPE DANS LE PROCÉDÉ INDUSTRIEL D'ÉTHANOL CELLULOSIQUE

Mémoire de maîtrise en environnement

Spécialité : génie chimique

Alexis LEMIEUX PÉRINET

Jury : Jean-Michel LAVOIE (directeur)

Esteban CHORNET (codirecteur)

Jerzy JUREWICZ

Stéphane MARIE-ROSE



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-91716-9

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-91716-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

*À la vie, pour ses joies et ses peines
À mes parents, pour leur support*

RÉSUMÉ

L'estérification de Fisher est une étape importante pour développer un procédé produisant de l'éthanol à partir de biomasse gazéifiée. Cette réaction réversible permet de transformer l'acide acétique et l'alcool, produits à partir de gaz de synthèse, en acétate de méthyle ou d'éthyle. L'ester peut, par la suite, subir une hydrogénéolyse pour produire de l'éthanol. Le but de ce projet est de briser l'équilibre de réaction pour obtenir une plus grande conversion dans un procédé continu.

Un montage de distillation réactive a permis d'obtenir une conversion élevée pour la formation d'acétate de méthyle, c'est-à-dire de plus de 96 % avec un ratio molaire de méthanol sur acide acétique de 2. Il y avait 3 % d'acide sulfurique comme catalyseur dans l'acide acétique et le ratio de reflux était de 1,4. Lorsque ce ratio molaire était de 1, la conversion était de 89 %, mais la pureté du distillat était plus élevée, 93 % d'acétate de méthyle sur une base massique. En effet, lorsque le méthanol est utilisé en excès, il se retrouve en tête de colonne. Un bullage de gaz inerte au rebouilleur a été évalué dans le but d'emporter plus aisément l'acétate de méthyle au fur et à mesure de sa formation et ainsi obtenir un produit plus pur. Cette stratégie s'est vue inefficace, car le méthanol était emporté et ce dernier traversait plus rapidement la zone réactive, résultant en une conversion moindre. De plus, les meilleurs résultats pour la formation d'acétate d'éthyle avec la distillation réactive étaient de 77 % de conversion avec 3 % d'acide sulfurique dans l'acide acétique et un ratio de reflux de 1,45. Il y avait alors une fraction massique d'acétate d'éthyle de 0,71 dans le distillat.

Un réacteur en phase vapeur a été testé avec différents catalyseurs. La résine échangeuse d'ion cationique avait tendance à se désactiver en perdant son groupement sulfonique. De plus, certaines zéolithes présentaient une activité plus élevée comme la H-Mordenite avec un ratio Si/Al de 20 et la H-Y zéolithe avec un ratio Si/Al de 31. La H-Mordenite a présenté une activité constante sur un test de 72 heures avec une conversion d'environ 83 % et une fraction massique d'acétate d'éthyle de 0,67 au condensat. La température de réaction était alors de 140 °C, le GHSV était de 500 et le ratio molaire éthanol sur acide acétique de un. De plus, pour favoriser la réaction vers les produits selon le principe de Le Châtelier, la zéolithe LTA 3Å a été utilisée avec succès pour absorber l'eau produite. Deux lits catalytiques superposés par deux lits de dessiccant ont servi à l'expérience. Une conversion de 97 % a été atteinte avec cette zéolithe et le pourcentage d'eau dans le condensat était de 0,13%. Pour la même configuration du réacteur avec du carbure de silicium au lieu du dessiccant, la conversion était de 91 % avec 9 % d'eau dans les produits. Ces résultats ont été obtenus avec un GHSV de 250, une température de 140 °C et un ratio molaire éthanol sur acide acétique de 0,5.

MOTS CLÉS

Acétate d'éthyle, Acétate de méthyle, Acide acétique, Dessiccant, Distillation réactive, Éthanol, Estérification de Fisher, Méthanol, Zéolithe.

REMERCIEMENTS

Je remercie tout particulièrement le professeur Esteban Chornet, pour avoir partagé sa vision et son expertise avec moi.

Je suis extrêmement redevable au professeur Jean-Michel Lavoie pour sa disponibilité, ses conseils judicieux et son savoir.

Merci aux commanditaires de la chaire industrielle : Énerkem, CRB Innovations, Éthanol Greenfield et le ministère des Ressources naturelles et de la Faune du Québec. Je désire d'ailleurs exprimer ma gratitude à toute l'équipe technique et professionnelle de la compagnie Énerkem.

Je suis aussi très reconnaissant envers M. Henri Gauvin pour son aide lors de la construction du montage expérimental, pour son sens de l'humour et sa joie de vivre.

De plus, je tiens à souligner l'aide du technicien de laboratoire au département de chimie M. Michel Trottier pour la caractérisation des échantillons.

Merci aussi à M. Jean-François Comeau, directeur adjoint du Centre universitaire de formation en environnement.

Je remercie finalement le professeur Jurewicz et le Dr. Marie-Rose pour leur correction.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION.....	1
2	ÉTAT DE L'ART.....	5
2.1	Cadre théorique.....	5
2.1.1	Substitution nucléophile.....	5
2.1.2	L'estérification de Fisher.....	9
2.2	La distillation réactive.....	12
2.2.1	La distillation réactive homogène.....	12
2.2.2	La distillation réactive hétérogène.....	15
2.2.3	Configuration optimale pour la distillation réactive hétérogène.....	18
2.2.4	Disposition du catalyseur hétérogène.....	19
2.2.5	Contrôle de procédé.....	21
2.2.6	Utilisation d'un entraîneur.....	24
2.3	La réaction en phase vapeur.....	25
2.3.1	Les zéolithes.....	29
2.3.2	Les dessiccants.....	33
3	RÉACTION S _N 2.....	36
4	LA DISTILLATION RÉACTIVE.....	39
4.1	Cadre expérimental.....	39
4.2	Description du montage.....	41
4.3	Réactifs utilisés.....	43
4.4	Protocole expérimental.....	43
4.5	Méthode analytique.....	44
4.6	Présentation des résultats et analyse.....	46
4.6.1	Effet de la quantité de catalyseur sur la production de MeOAc.....	46
4.6.2	Effet d'un gaz porteur sur la production de MeOAc.....	50
4.6.3	Effet du ratio molaire MeOH/HOAc sur la production de MeOAc.....	53
4.6.4	Effet du ratio de reflux sur la production d'EtOAc.....	56
4.7	Améliorations du montage.....	59
4.8	Éléments préliminaires pour mise à l'échelle.....	65
5	LA RÉACTION EN PHASE VAPEUR.....	68
5.1	Cadre expérimental.....	68

5.2	Description du montage	69
5.3	Réactifs utilisés	71
5.4	Protocole expérimental	71
5.5	Méthode analytique.....	72
5.6	Présentation des résultats et analyse	72
5.6.1	Étude paramétrique sur la production de MeOAc	72
5.6.2	Étude paramétrique sur la production d'EtOAc	78
5.7	Éléments préliminaires pour mise à l'échelle	83
6	CONCLUSION	86
	RÉFÉRENCES	88

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1	Schéma de la production d'éthanol cellulosique	3
Figure 2. 1	Mécanisme de réaction S_N2	6
Figure 2. 2	Cycle catalytique de carbonylation du méthanol en acétate de méthyle	8
Figure 2. 3	Schéma de procédé couplant estérification et pervaporation.....	9
Figure 2. 4	Mécanisme de la réaction d'estérification catalysée par l'acide sulfurique	10
Figure 2. 5	Production d'ester avec bullage de gaz inerte.....	11
Figure 2. 6	Procédé de production de MeOAc utilisant la distillation réactive	13
Figure 2. 7	Conversion en fonction du temps pour différents catalyseurs	16
Figure 2. 8	Conversion en fonction du ratio de reflux	17
Figure 2. 9	Conversion en fonction du ratio de reflux pour la distillation réactive	17
Figure 2. 10	Diagramme d'écoulement pour distillation réactive hétérogène	19
Figure 2. 11	Vue tridimensionnelle et de côté du garnissage en balles.....	20
Figure 2. 12	Vue tridimensionnelle et de côté du garnissage structuré.....	20
Figure 2. 13	Caractéristiques des garnissages Multipack.....	20
Figure 2. 14	Plateaux de distillation réactive	21
Figure 2. 15	Première configuration de contrôle de procédé	22
Figure 2. 16	Deuxième configuration de contrôle de procédé	22
Figure 2. 17	Résultats de régulation sur la 1 ^{ère} configuration après un changement de 20% sur l'alimentation de HOAc.....	23
Figure 2. 18	Résultats de régulation sur la 2 ^{ème} configuration après un changement de 20% sur l'énergie du rebouilleur.....	24
Figure 2. 19	Conversion en fonction du temps de résidence avec gel de silice	26
Figure 2. 20	Changement de la forme cationique d'une zéolithe.....	30
Figure 2. 21	Déaluminisation de la zéolithe.....	30
Figure 2. 22	Structure de la Mordenite.....	31
Figure 2. 23	Structure de la zéolithe Y.....	31
Figure 2. 24	Structure de la ZSM-5.....	32
Figure 2. 25	Structure de la zéolithe beta.....	32
Figure 2. 26	Structure de la zéolithe LTA.....	33
Figure 2. 27	Adsorption et désorption de l'eau par la zéolithe 3A	34
Figure 2. 28	Capacité de rétention d'eau de différents dessiccants en fonction de la température	35
Figure 3. 1	Schéma du montage pour production de MeI	37

Figure 4. 1	Bilan de masse pour conception de la distillation réactive	40
Figure 4. 2	Schéma du montage	41
Figure 4. 3	Photographie du montage expérimental	42
Figure 4. 4	Conversion en fonction de la quantité de catalyseur	47
Figure 4. 5	x_d HOAc en fonction de la quantité de catalyseur	48
Figure 4. 6	x_r HOAc en fonction de la quantité de catalyseur	49
Figure 4. 7	x_r H ₂ O en fonction de la quantité de catalyseur	49
Figure 4. 8	Conversion en fonction du débit de gaz porteur	51
Figure 4. 9	x_d MeOAc en fonction du débit d'azote bullé	51
Figure 4. 10	x_d MeOH en fonction du débit d'azote bullé	52
Figure 4. 11	x_d H ₂ O en fonction du débit d'azote bullé	52
Figure 4. 12	x_d HOAc en fonction du débit d'azote bullé	53
Figure 4. 13	Conversion en fonction du ratio molaire MeOH/HOAc	54
Figure 4. 14	x_d MeOAc en fonction du ratio molaire MeOH/HOAc	55
Figure 4. 15	x_d MeOH en fonction du ratio molaire MeOH/HOAc	55
Figure 4. 16	x_d H ₂ O en fonction du ratio molaire	56
Figure 4. 17	Conversion en fonction du ratio de reflux	57
Figure 4. 18	x_d HOAc en fonction du ratio de reflux	58
Figure 4. 19	Température d'opération en fonction du temps	59
Figure 4. 20	Détermination du nombre de stages théoriques	61
Figure 4. 21	Perte de charge en fonction du débit de gaz pour un système eau-azote	62
Figure 4. 22	Perte de charge en fonction du débit de gaz pour la distillation réactive	63
Figure 4. 23	Cinétique de premier ordre	66
Figure 5. 1	Schéma du montage de la réaction en phase vapeur	69
Figure 5. 2	Conversion en fonction de la température, du GHSV et du ratio molaire	74
Figure 5. 3	Conversion en fonction de l'utilisation de dessiccant et du ratio molaire	75
Figure 5. 4	x H ₂ O en fonction de l'utilisation de dessiccant et du ratio molaire	76
Figure 5. 5	x MeOAc en fonction de l'utilisation de dessiccant et du ratio molaire	76
Figure 5. 6	Conversion en fonction du type de catalyseur et du ratio molaire	78
Figure 5. 7	Conversion en fonction de l'utilisation de dessiccant, du GHSV et du ratio molaire	79
Figure 5. 8	x H ₂ O en fonction de l'utilisation de dessiccant, du GHSV et du ratio molaire	80
Figure 5. 9	Conversion en fonction du type de catalyseur	82
Figure 5. 10	x EtOAc en fonction du type de catalyseur	82
Figure 5. 11	Test extensif avec la H-Mordenite	83
Figure 5. 12	Cinétique de premier ordre	85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Solvants aprotiques polaires pour réaction S_N2	7
Tableau 2.2	Points d'ébullition des composés et des azéotropes	14
Tableau 2.3	Caractéristiques des résines Amberlyst	15
Tableau 2.4	Performances de catalyseurs hétérogènes pour la distillation réactive du MeOAc.....	16
Tableau 2.5	Conversion et constante d'équilibre en fonction de la température avec oxyde de zirconium.....	25
Tableau 2.6	Conversion et sélectivité en fonction du ratio molaire	28
Tableau 2.7	Conversion, sélectivité et productivité en fonction du LHSV	28
Tableau 3.1	Caractéristique des composés nécessaire à la réaction S_N2	37
Tableau 4.1	Résultats obtenus selon la quantité de catalyseur	46
Tableau 4.2	Résultats obtenus selon le débit d'azote bullé au rebouilleur	50
Tableau 4.3	Résultats obtenus selon le ratio molaire.....	54
Tableau 4.4	Résultats obtenus selon le ratio de reflux	57
Tableau 4.5	Résultats après améliorations du montage	60
Tableau 4.6	Caractéristiques du garnissage.....	60
Tableau 4.7	Résultats avec excès de méthanol.....	64
Tableau 4.8	Résultats avec ratio molaire de 1	64
Tableau 4.9	Données expérimentales	66
Tableau 5.1	Caractéristiques des zéolithes utilisées comme catalyseurs.....	68
Tableau 5.2	Résultats obtenus selon la température, le GHSV et le ratio molaire pour la production de MeOAc.....	73
Tableau 5.3	Résultats obtenus selon l'utilisation de dessiccant et le ratio molaire pour la production de MeOAc.....	74
Tableau 5.4	Résultats obtenus en fonction du type de catalyseur et du ratio molaire pour la production de MeOAc.....	77
Tableau 5.5	Résultats obtenus selon l'utilisation de dessiccant, le GHSV et le ratio molaire pour la production d'EtOAc	78
Tableau 5.6	Résultats obtenus selon le type de catalyseur pour la production d'EtOAc	81
Tableau 5.7	Données expérimentales	84

LEXIQUE

DME : diméthyl éther ou oxyde de diméthyle

DMF : diméthylformamide

DMPU : 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone

DMSO : diméthylsulfoxyde

EtOAc : acétate d'éthyle

EtOH : éthanol

FAO : *Food and Agriculture Organization*

GHSV : *Gas Hourly Space Velocity* (vitesse volumétrique horaire)

HMPT : hexaméthylphosphoramide

HOAc : acide acétique

IFPRI : *International Food Policy Research Institute*

MeI : iodure de méthyle

MeOAc : acétate de méthyle

MeOH : méthanol

NaOAc : acétate de sodium

OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques

RSA : ratio Si/Al

S_N2 : substitution nucléophile bimoléculaire

X_d : fraction massique au distillat

X_r : fraction massique au rebouilleur

1 INTRODUCTION

Les États-Unis et le Brésil s'intéressent grandement à l'éthanol en tant que biocarburant depuis les chocs pétroliers de 1973 et de 1979, car il peut être produit à partir de ressources renouvelables. Cette crise énergétique a interpellé les gouvernements et le public à utiliser des alternatives énergétiques. Au milieu des années 1800, les États-Unis utilisaient la biomasse pour produire 85 % de leur énergie primaire. Au début des années 1970, cela avait diminué à seulement 2,5 % [Paisley, 2003].

La biomasse se définit comme un matériel organique dérivé de plantes ou d'animaux qui contient un potentiel énergétique chimique. Par exemple, il y a les résidus agricoles, les boues municipales et les boues de traitement des eaux provenant de l'industrie des pâtes et papiers.

Le Brésil a développé la production d'éthanol grâce à la canne à sucre qui produit directement du saccharose, un produit directement fermentescible. Les États-Unis et le Canada utilisent le maïs-grain qui est une céréale nécessitant une hydrolyse par l'amylase de l'amidon. Mentionnons que l'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses fait l'objet d'importantes recherches.

Le Brésil est le premier producteur et exportateur de sucre. En 2003, ce pays fournissait 16 % de la production mondiale. La teneur en sucre de la canne est environ de 14,5 %. Cette donnée s'applique sur la matière première humide des usines. En effet, le tiers de la plante, soit la matière lignocellulosique est brûlée au champ. En 2006, le pourcentage de sucre transformé en éthanol y était de 48 à 50 %. En 2002, 12,5 Mm³ de bioéthanol ont été produits, et 92 % ont servi de biocarburant, grâce à 300 sucreries-distilleries. En 2010, la prévision annuelle de production est de 18,5 Mm³. Il faut savoir qu'une tonne de canne à sucre produit 85 L d'éthanol, 280 kg de bagasse à 50 % de matières sèches et 280 kg de matières lignocellulosiques au même pourcentage de matières sèches. La bagasse est utilisée pour produire de l'énergie, mais la matière lignocellulosique devrait être récupérée et valorisée [Ballerini et Alazard-Toux, 2006].

L'éthanol a l'avantage d'augmenter l'indice d'octane des essences, ce qui en fait un remplacement de choix au tétra-éthyle de plomb et à l'éther méthyle-tertio-butyle.

Effectivement, 5 % d'éthanol, en volume, dans l'essence entraîne un changement d'indice octane moteur de 72,5 à 74,8. De plus, l'éthanol contient de l'oxygène, ce qui apporte une combustion plus complète du carburant. Par exemple, 5,7 % d'éthanol dans l'essence, de façon volumique, représente un apport de 2 % massique d'oxygène dans le mélange. Cependant, pour éviter l'apparition de deux phases distinctes entre l'alcool et l'essence, il faut que l'éthanol contienne moins de 3000 ppm d'eau [Poitrat, 2009].

Le désir de réduire les émissions de gaz à effet de serre, l'augmentation des prix de l'énergie et l'insécurité d'approvisionnement du pétrole sont tous des raisons qui favorisent présentement le développement des biocarburants. D'ailleurs, la stratégie énergétique du Québec 2006-2015 stipule que l'essence devra contenir 5 % d'éthanol en 2012. Cet objectif est déjà atteint à 30 % grâce à une usine établie à Varennes qui utilise le maïs-grain comme matière première. Toutefois, le gouvernement favorise la valorisation de la biomasse pour des raisons environnementales et économiques. En effet, il y a un conflit éthique entre production d'énergie et utilisation de ressources alimentaires. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles technologies pour produire de l'éthanol de deuxième génération. Présentement, il y a près du tiers de l'humanité qui souffre de carences nutritionnelles. La hausse des prix alimentaires enregistrés en 2007 et 2008 aurait fait augmenter de plus de 100 millions le nombre de sous-alimentés dans le monde [Rastoin, 2008]. La crise alimentaire a été causée par plusieurs facteurs : une offre trop faible résultant de sous-investissement chronique dans le secteur agricole et une forte spéculation sur les commodités agricoles. Toutefois, les experts internationaux, tels la Banque Mondiale, la FAO, l'OCDE et IFPRI, affirment que l'effet de la concurrence des agrocarburants sur les produits alimentaires est significatif. Il est impératif de trouver des solutions pour mettre fin à ce problème, car une multiplication des émeutes de la faim dans le monde pourrait survenir et entraîner de l'instabilité politique. Il ne faut pas oublier que d'ici 2050, il est primordial d'augmenter de 50 % la production alimentaire pour pouvoir nourrir décemment 9 milliards d'habitants [Rastoin, 2008].

Ce projet de recherche s'insère dans les travaux de la Chaire de recherche industrielle en éthanol cellulosique et en biocarburants de deuxième génération. Le but ultime de ce groupe est de transformer des résidus, tels que des déchets domestiques, forestiers et agricoles, en énergie. Un chemin possible pour la production d'éthanol cellulosique est le suivant : gazéification de la biomasse, synthèse catalytique du monoxyde de carbone en méthanol, carbonylation du méthanol en acide acétique, estérification de l'acide acétique

en acétate de méthyle ou d'éthyle et hydrogénolyse de l'acétate en éthanol. Voici un schéma illustrant cette méthode de synthèse, voir figure 1.1.

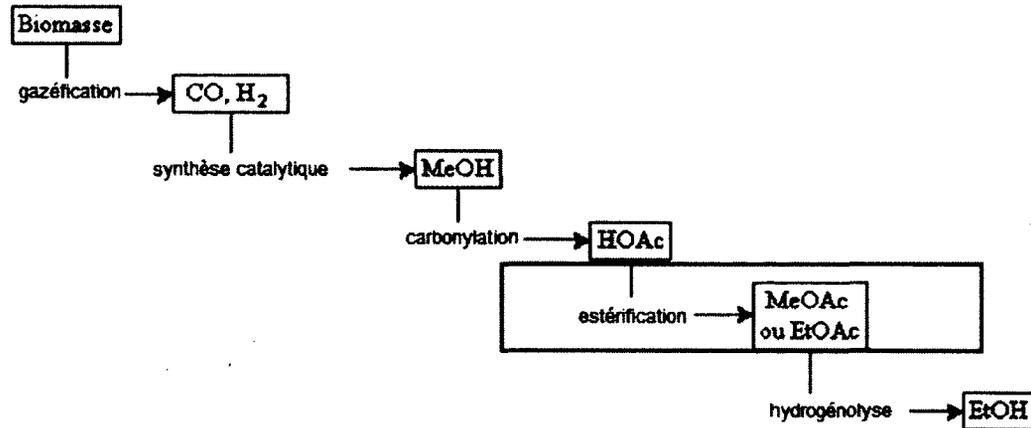


Figure 1.1 Schéma de la production d'éthanol cellulosique

La gazéification est la conversion d'un solide ou d'un liquide en gaz de synthèse. Ce procédé chimique est utilisé depuis déjà plusieurs années. En effet, la gazéification de la biomasse et du charbon était commercialement opérée en Allemagne au milieu des années 1800. Les efforts actuels de recherche dans ce domaine sont focalisés sur l'amélioration de l'efficacité et des performances environnementales. Les réactions primaires sont celles-ci :



De plus, les matières volatiles sont thermiquement décomposées en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques tels le méthane et le benzène. Ces deux derniers peuvent augmenter considérablement le pouvoir calorifique du gaz de synthèse. Les molécules à 12 carbones ou plus sont des goudrons, un sous-produit du procédé [Paisley, 2003].

Le sujet étudié pour cette maîtrise est la transformation de l'acide acétique en acétate de méthyle ou en acétate d'éthyle. Les buts étant d'analyser les différents moyens d'effectuer cette étape de façon à l'optimiser et d'acquérir de l'information pour une éventuelle mise à l'échelle au niveau industriel. La distillation réactive sera expérimentée avec un bullage d'azote au rebouilleur dans l'objectif d'entraîner plus aisément l'ester formé et ainsi obtenir une plus grande pureté. La réaction en phase vapeur sera testée avec l'utilisation d'une zéolithe pour absorber l'eau formée par la réaction et ainsi augmenter la conversion en déplaçant l'équilibre.

Le présent ouvrage débute avec un état de l'art constitué d'un cadre théorique et d'une synthèse de la littérature amenant à la justification du projet de recherche. Ensuite, le développement comprend une section sur la distillation réactive et sur la réaction en phase vapeur. Ces deux chapitres renferment la description du montage, le protocole expérimental, la description de la méthode d'analyse, la présentation des résultats et la discussion. Finalement, une conclusion effectue la synthèse de ce mémoire en présentant les travaux effectués et les résultats importants qui en sont découlés. Cette dernière inclut également les perspectives de recherche intéressantes à développer.

2 ÉTAT DE L'ART

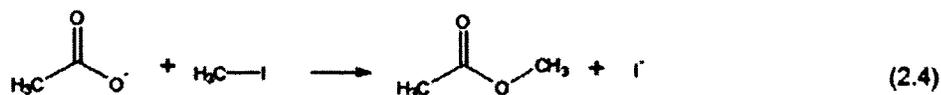
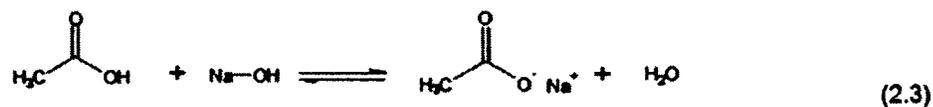
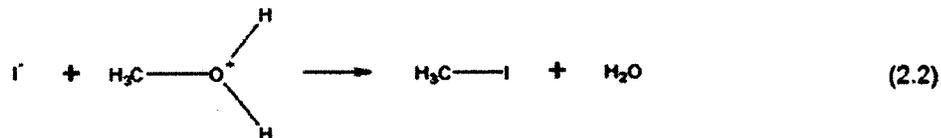
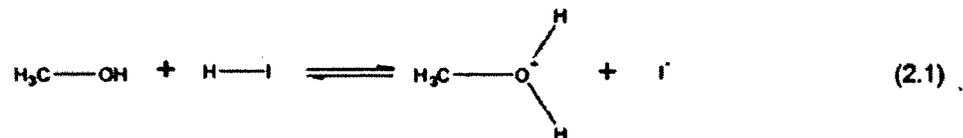
Cette section est une révision des principales études de la littérature reliée l'estérification de Fisher selon deux procédés : la distillation réactive et la réaction en phase vapeur.

2.1 Cadre théorique

Cette partie débute avec de la théorie sur la production d'acétate de méthyle. De plus, cette section comprend le mécanisme de réaction de la réaction d'estérification, de même que plusieurs éléments théoriques en lien avec la distillation réactive et la réaction en phase vapeur.

2.1.1 Substitution nucléophile

Pour produire de l'acétate de méthyle à partir de méthanol, l'utilisation de réactions irréversibles a été considérée. La série de réactions suivantes pourrait être utilisée :



Les réactions 2.1 et 2.2 mènent à la formation d'iodure de méthyle. Ce composé est le seul monohalométhane qui est liquide à température ambiante et à pression atmosphérique. La réaction 2.3 est seulement une neutralisation. La dernière réaction (2.4) est une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire. Ce qui veut dire que la cinétique globale est de second ordre. Généralement, si l'énergie libre d'activation est supérieure à 20 kcal/mol, la réaction nécessitera un apport de chaleur pour obtenir un taux de réaction acceptable. Rappelons aussi qu'une différence d'énergie libre négative signifie une réaction exergonique. On représente le mécanisme de ce type de réaction comme une attaque par derrière de l'iodure de méthyle par le nucléophile. Il en résulte un état transitoire, d'une brève existence (environ 10^{-12} secondes) traduisant la formation partielle entre l'atome de carbone et le nucléophile et la rupture partielle de la liaison entre le carbone et le groupe nucléofuge. Ensuite, le nucléofuge est éjecté et il se produit une inversion de Walden [Solomons, 1996]. Toutefois, dans un article paru dans le périodique Science en 2008 [Mikosch et al., 2008], un nouveau mécanisme est proposé pour la réaction S_N2 en phase gazeuse. Il est démontré que le nucléophile (Cl^- dans l'expérimentation) entre en collision avec le groupe CH_3 , causant ainsi une rotation complète de la molécule d'iodure de méthyle autour de son atome d'iode plus massif. Par la suite, le Cl^- attaque l'atome de carbone par derrière et le groupe partant (I^-) est rejeté. La figure 2.1 illustre ce nouveau modèle.

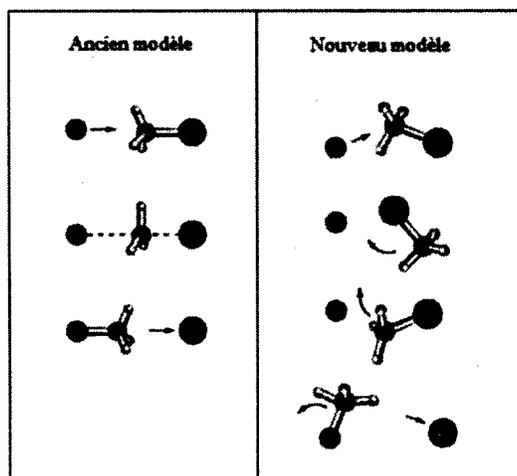


Figure 2.1 Mécanisme de réaction S_N2 [Mikosch et al., 2008]

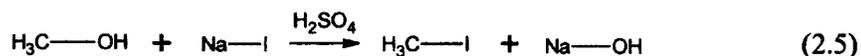
La réaction S_N2 est favorisée par un faible encombrement stérique, par le caractère polarisable du nucléophile et du nucléofuge et finalement par un solvant aprotique polaire [Solomons, 1996]. Ce type de solvant dissout les composés ioniques et solvate les cations, mais pas les anions. Ce qui fait en sorte que l'attaque nucléophile est plus efficace. Le tableau 2.1 indique les principaux solvants possibles :

Tableau 2.1 Solvants aprotiques polaires pour réaction S_N2

Solvant	formule chimique	Points d'ébullition
		°C
Acétone	CH_3COCH_3	56,3
DMF	$HCON(CH_3)_2$	153
DMSO	$(CH_3)_2SO$	189
HMPT	$[(CH_3)_2N]_3P=O$	235
DMPU	$C_6H_{12}N_2O$	246

Le DMPU (urée cyclique) semble un bon choix, car il est moins toxique que le HMPT et son point d'ébullition est élevé, ce qui facilite la séparation. L'acétone compliquerait beaucoup la séparation avec l'acétate de méthyle.

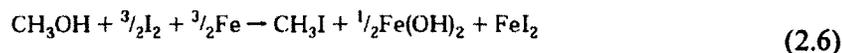
L'utilisation de l'iodure de sodium paraît aussi efficace et moins coûteuse pour former l'iodure de méthyle. L'avantage principal est la réutilisation du NaI formé lors de la réaction S_N2 impliquant l'iodure de méthyle et l'acétate de sodium, voir équation 2.4.



Il y aura alors neutralisation du milieu acide et formation de Na_2SO_4 . Le sulfate de sodium est employé dans l'industrie du papier, des détergents et du verre. Il est aussi utilisé dans les encres, les colorants et les mélanges réfrigérants. Effectivement, le procédé Kraft des pâtes et papier utilise du sulfate de sodium d'appoint pour obtenir du sulfure de sodium, l'agent de cuisson qui protège la cellulose de l'oxydation et qui a une action délignifiante. Le Na_2SO_4 se retrouve aussi dans les poudres pour le lavage des textiles dans une proportion de 10 à 40 %. Il est un fluidisant et un antimottant. Finalement, il facilite

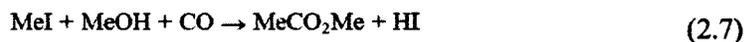
l'affinage du verre et réduit la formation de bulles de gaz dans le verre [Perrin et Scharff, 2002].

Une autre éventualité serait d'utiliser la réaction suivante [Garza-Suarez et al., 2001], quoi que le rendement est faible :



Le rendement de cette réaction est de 58 % lorsque le ratio Iode/MeOH est de 1,71, que le ratio Iode/Fer spongieux est de 1,705, que le taux d'agitation est de 1300 rpm et que la température du mélange est de 86 °C.

Pour former le MeOAc, il existe une autre manière [Yang et al., 1999]. Celle-ci consiste à faire réagir l'iodure de méthyle avec le méthanol sous une pression de 5 atm de monoxyde de carbone, à une température de 140 °C et avec un sel de palladium ou de platine comme catalyseur.



En fait, c'est un cycle catalytique mieux représenté comme suit à la figure 2.2.

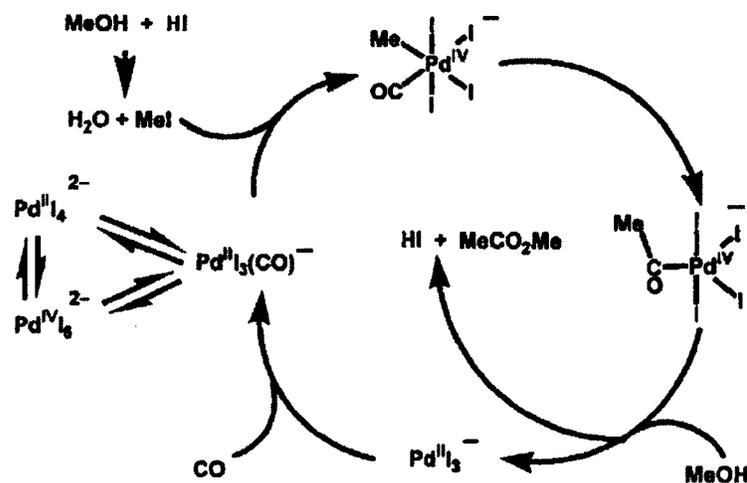


Figure 2.2 Cycle catalytique de carbonylation du méthanol en acétate de méthyle [Yang et al., 1999]

2.1.2 L'estérification de Fisher

L'estérification de Fisher utilisant le méthanol est exprimée par cette réaction :



Pour un mélange équimolaire de réactifs, la conversion est limitée à approximativement 67 % en phase liquide, lorsqu'un alcool primaire est utilisé. Cela correspond à une constante d'équilibre de 3,79 [Aslam et al., 2000]. Pour un alcool secondaire, la conversion est limitée à environ 60 %. Pour déplacer l'équilibre de cette réaction réversible vers la formation des produits, il y a plusieurs possibilités :

- Ajouter un excès d'un des réactifs
- Distiller l'ester s'il est très volatil
- Retirer l'eau soit par distillation azéotropique, par déshydratation ou bien par pervaporation. Cette dernière technique de séparation (voir figure 2.3) présente l'avantage de simplifier le procédé [Lamartine et Sharff, 1998]. Sur la figure suivante, le méthanol et l'acide acétique sont alimentés en continu jusqu'au réacteur d'estérification. Ensuite, dans l'unité de pervaporation, une membrane dense non poreuse permet le passage sélectif de l'eau et retient les composés organiques.

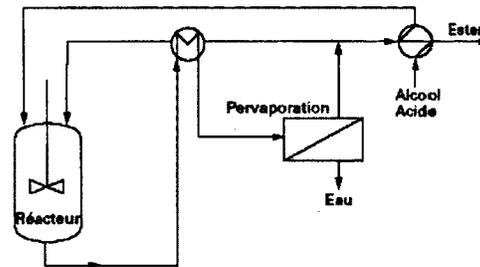


Figure 2. 3 Schéma de procédé couplant estérification et pervaporation [Lamartine et Sharff, 1998]

La vitesse de la réaction est contrôlée par les facteurs suivants :

- Le type d'alcool. Effectivement, un alcool primaire est préférable à un alcool secondaire ou bien tertiaire. Cela est dû à l'encombrement stérique.
- L'élévation de la température
- La présence de catalyseur

- Catalyseurs acides homogènes : le H_3PO_4 est moins rapide que le H_2SO_4 . Par contre, l'industrie utilise aussi des acides sulfoniques (tel l'acide benzène-sulfonique), car ceux-ci sont moins corrosifs pour les équipements.
- Catalyseurs acides hétérogènes comme les membranes échangeuses d'ions cationiques (résine Nafion, Amberlyst-15) et les zéolithes. Ces derniers sont intéressants pour un procédé continu, car ils offrent la possibilité d'opérer dans un lit fixe [Lamartine et Sharff, 1998].

La figure 2.4 suivante illustre le mécanisme de réaction avec l'acide sulfurique comme catalyseur.

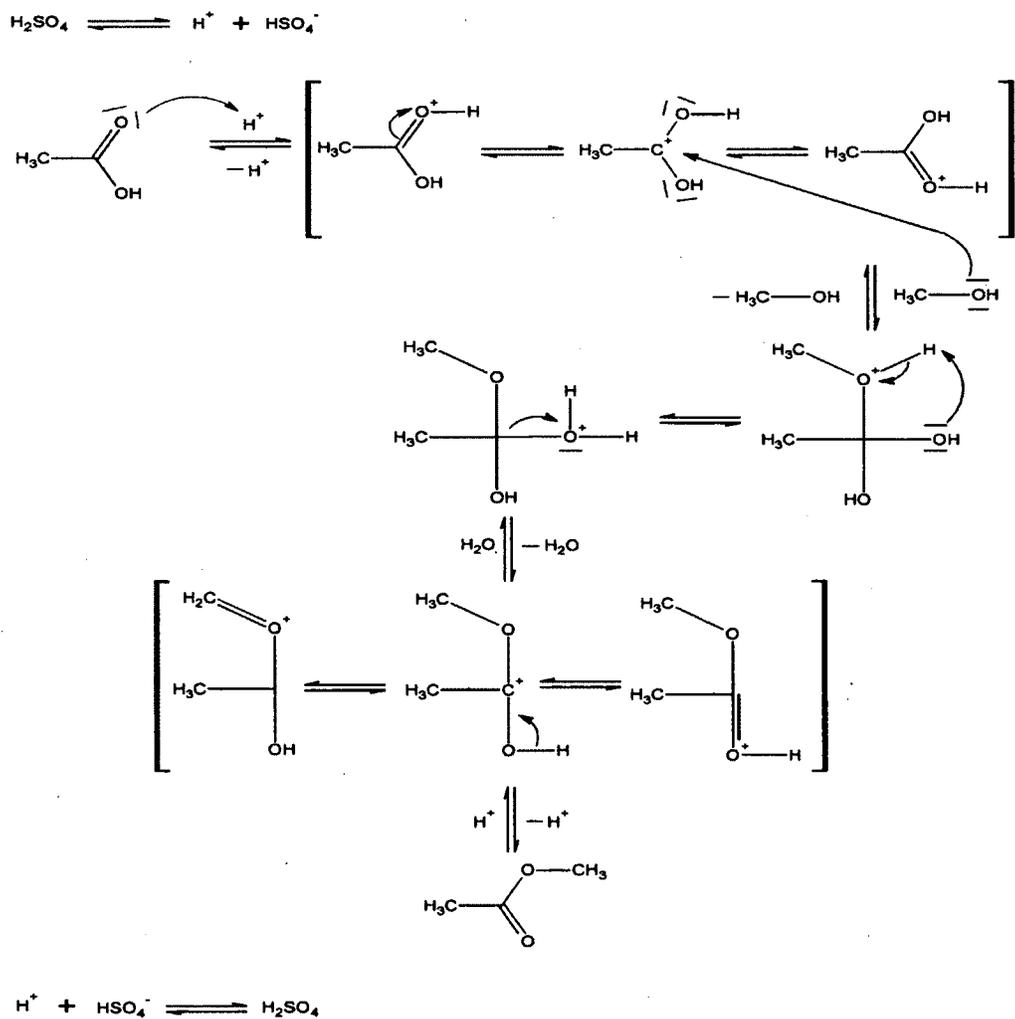


Figure 2.4 Mécanisme de la réaction d'estérification catalysée par l'acide sulfurique

Toutes les étapes du processus sont réversibles. Premièrement, l'acide acétique accepte un proton du catalyseur acide. Ensuite, le méthanol attaque le groupe carbonyle protoné pour donner un intermédiaire tétraédrique. Une molécule d'eau est libérée et l'ion formé possède trois formes mésomères. Finalement, l'acétate de méthyle est formé grâce à un transfert d'un proton à une base, ce qui régénère le catalyseur.

Un brevet, intitulé *Process for the manufacture of esters*, fait mention d'une méthode et d'un appareillage pour effectuer la production d'esters sans catalyseur en mode batch [Nelson et Ekanayake., 1994]. En fait, un gaz inerte est bullé dans le milieu réactionnel pour emporter l'ester à mesure qu'il est formé. La température de ce milieu doit être à proximité du point d'ébullition de l'alcool, mais inférieur à celui de l'acide carboxylique. De plus, le débit de gaz ne doit pas être trop élevé, car cela pourrait empêcher la condensation de l'ester par le condenseur. Le brevet fait aussi mention que l'efficacité de la réaction augmente en diminuant la taille des bulles de gaz. Un dispositif de filtration en acier inoxydable comme ceux utilisés pour les HPLC emportait plus d'esters, car des bulles de 0,5 μm ont été produites avec ce type de bulleur, voir numéro 40 sur la figure 2.5

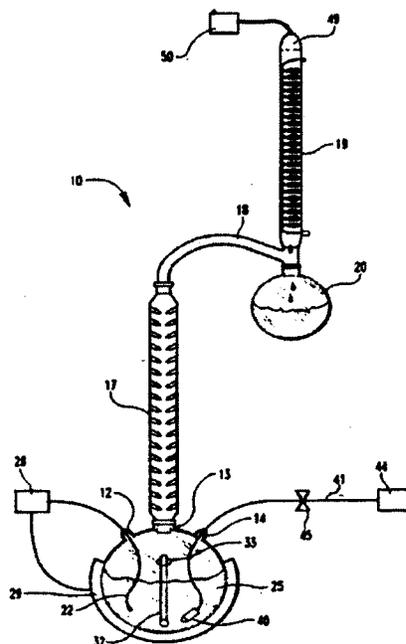


Figure 2. 5 Production d'ester avec bullage de gaz inerte [Nelson et Ekanayake., 1994].

2.2 La distillation réactive

2.2.1 La distillation réactive homogène

Le procédé traditionnel de production d'acétate de méthyle exigeait deux réacteurs et huit colonnes de distillation [Agreda et al., 1990]. La distillation réactive développée et implantée par la compagnie Eastman Chemical Co. au début des années 1980, présente l'avantage de nécessiter qu'un seul équipement, ce qui diminue les coûts d'investissement et d'opération. De plus, l'acétate de méthyle se vaporise lorsqu'il est formé, ce qui déplace l'équilibre de réaction vers les produits selon le principe de Le Chatelier et améliore donc le taux de conversion. L'acide sulfurique est utilisé par le procédé Eastman comme catalyseur en raison de son faible coût et son efficacité. L'acide benzène-sulfonique et l'acide phosphorique auraient pu être utilisés, mais un réacteur plus volumineux aurait été nécessaire pour atteindre la même conversion puisque leur acidité est moins élevée. Les catalyseurs homogènes ont l'avantage de ne pas nécessiter d'arrêt d'opération pour remplacer le catalyseur, mais sont corrosifs pour les équipements. Leur emploi nécessite donc l'utilisation de matériaux plus dispendieux tel le Carpenter 20 CB-3, un acier inoxydable contenant jusqu'à 38 % de nickel et 21% de chrome. Pour fin de comparaison, l'acier inoxydable 316 comporte jusqu'à 14 % de nickel et 18 % de chrome. Le zirconium est utilisé comme matériel au rebouilleur lorsque le catalyseur est l'acide sulfurique. Cependant, un enduit de verre ou de téflon sur de l'acier inoxydable serait efficace pour cette opération. Voici le procédé continu d'acétate de méthyle utilisant une colonne de distillation réactive et l'acide sulfurique comme catalyseur à la figure 2.6.

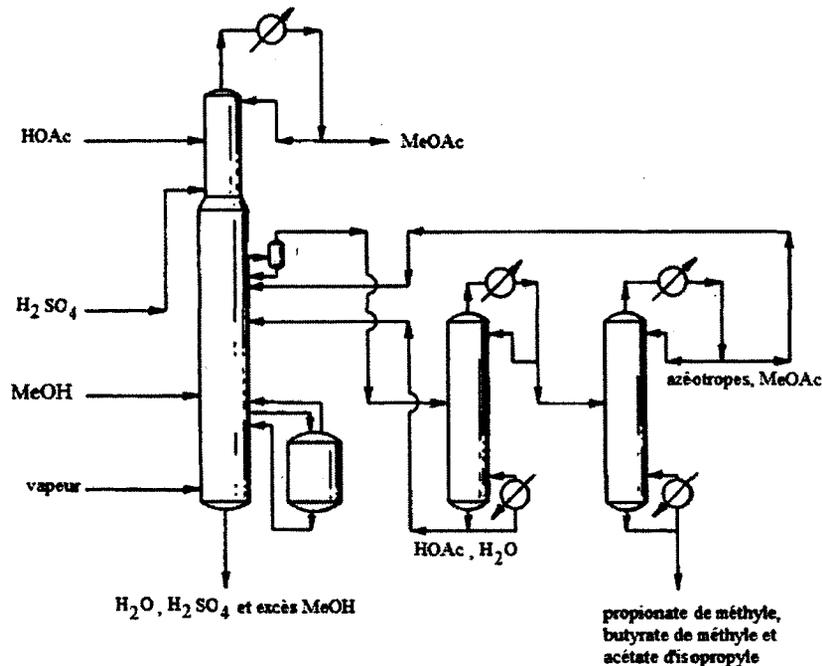


Figure 2.6 Procédé de production de MeOAc utilisant la distillation réactive [Agreda et al., 1984]

La réaction d'estérification a lieu au centre de la colonne de distillation à une température de 65 à 85 °C. La colonne opère à une pression de 1 à 2 atm. La conversion obtenue est supérieure à 99,5 %. L'acide acétique, contenant moins de 0,5 % massique d'eau, est alimenté en haut de la colonne et le méthanol est injecté par le bas. Le ratio méthanol/acide acétique est compris entre 1/1 et 2/1. L'acide sulfurique 95-98 % entre dans une proportion d'environ 1 kg par 100 kg d'acide acétique. Les écoulements sont alors à contre-courant et le temps de résidence dans la colonne est préférablement de 2,4 heures. L'acétate de méthyle est recouvré avec une pureté de plus de 99,5 % massique en haut de colonne, le reste étant composé de 0,33 % d'eau, 0,15 % de méthanol et de 0,02 % de propionate de méthyle. Le ratio du reflux se situe entre 1,5 et 1,85. Lorsque ce ratio devient supérieur à 2, la conversion chute radicalement [Agreda et al., 1984].

La grande pureté de l'acétate de méthyle produit est due à la configuration de la colonne qui favorise le contact avec l'acide acétique. Effectivement, ce dernier fractionne les azéotropes. L'enlèvement du méthanol dans le deuxième azéotrope est principalement causé par la réaction d'estérification avec l'acide acétique. La colonne possède de 30 à 45

plateaux pour la zone de réaction et approximativement 10 plateaux pour chacune des trois autres zones : la zone d'épuisement, la zone d'extraction et la zone d'enrichissement. Pour éviter l'accumulation d'impuretés dans la colonne, comme le propionate de méthyle, le butyrate de méthyle et l'acétate isopropylique, un soutirage est effectué sur le côté de la colonne. Les vapeurs passent premièrement à travers un éliminateur, *wire mesh separator*, pour retourner l'acide sulfurique dans la colonne. Le reste des vapeurs entrent dans une autre colonne de distillation. De l'acide acétique et de l'eau sont collectés au rebouilleur pour être renvoyés dans la colonne principale. Le distillat comprenant les impuretés et les azéotropes sont acheminés dans une troisième colonne. Les impuretés sont écartées du procédé par le bas tandis que les azéotropes sont réexpédiés dans la colonne principale. Le procédé inclut aussi une cuve de rétention située préférablement entre la section réactionnelle et la zone d'épuisement. Le temps de résidence y est d'approximativement une heure. Mentionnons que le méthanol pourrait être alimenté par cette cuve [Agreda et al., 1984].

Voici les azéotropes possibles et les points d'ébullition des différents composés présents pour la production d'acétate de méthyle et d'acétate d'éthyle, voir tableau 2.2. Il est à noter que les compositions sont des fractions massiques.

Tableau 2.2 Points d'ébullition des composés et des azéotropes [Tang et al., 2005]

Composés purs	Point d'ébullition °C	Azéotropes			Point d'ébullition °C
		Fraction massiques des composés			
Acétate de méthyle	57,1	Acétate de méthyle	Méthanol	Eau	
Méthanol	64,7	0,81	0,19		53,9
Acétate d'éthyle	77,1	0,95		0,05	56,1
Éthanol	78,4				
Eau	100	Acétate d'éthyle	Éthanol	Eau	
Acide acétique	118,1	0,81	0,12	0,07	70,1
		0,92		0,08	70,6
		0,70	0,30		71,8

Il est donc difficile de séparer efficacement l'éthanol et l'acétate d'éthyle, car il y a seulement 1,3 °C de différence entre ces deux composés.

2.2.2 La distillation réactive hétérogène

L'utilisation d'un catalyseur hétérogène, comme une résine échangeuse d'ions cationiques ou une zéolithe, prévient les problèmes de corrosion des équipements et la zone réactive de la colonne est opérée comme un lit fixe pouvant être régénéré.

La zéolithe acide ZSM-5 et la zéolithe acide bêta peuvent être employées pour la distillation réactive [Dirkzwager et al., 2007]. Des anneaux de Raschig en céramique ont d'ailleurs été enduits de zéolithe acide ZSM-5 et ce catalyseur présentait une efficacité supérieure à la résine Amberlyst 15 dans un réacteur batch malgré une concentration de sites acides moins élevée [Holmes et al., 2006].

Les résines échangeuses d'ions peuvent être l'Amberlyst 15, 36 ou 70. Voici certaines de leurs caractéristiques au tableau 2.3.

Tableau 2.3 Caractéristiques des résines Amberlyst [Rohm and Haas Company, 2005]

Catalyseur	Surface de contact	Diamètre des pores	Capacité	Humidité	Température max.
	m ² /g	Å	min. eq/L	%	°C
Amberlyst 15	53	300	1,7	52-57	120
Amberlyst 36	33	240	1,9	53-59	150
Amberlyst 70	36	220	0,95	53-59	190

La résine Nafion SAC-13 est aussi intéressante, car son activité est comparable à l'acide sulfurique en se basant sur les sites acides [Liu et al., 2006]. La figure 2.7 présente une comparaison entre la résine SAC-13 et l'acide sulfurique pour l'estérification dans un réacteur batch à 60 °C et dans un ratio molaire MeOH sur HOAc de 2.

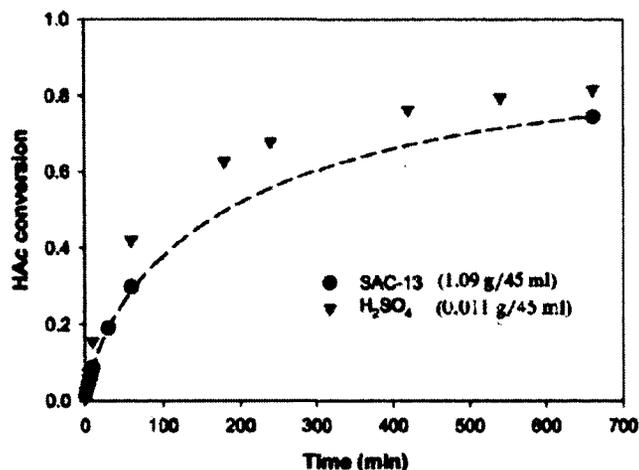


Figure 2.7 Conversion en fonction du temps pour différents catalyseurs [Liu et al., 2006]

Le tableau suivant reporte les expériences effectuées dans la littérature avec un plant pilote de distillation réactive en continu. Les meilleurs résultats, c'est-à-dire une conversion de 97 % et une pureté de 99 %, ont été obtenus avec le catalyseur Amberlyst 15 et du garnissage structuré de type Katapack S en utilisant un excès de 56 % d'acide acétique.

Tableau 2.4 Performances de catalyseurs hétérogènes pour la distillation réactive du MeOAc

Catalyseur	Garnissage	Conversion		ratio de reflux	Diamètre	Hauteur	Débit HOAc	Débit MeOH	Référence
		%	%w						
Amberlyst 15	Katapack-S	90	95	1,5					[Chandrakar et al, 2007]
Amberlyst 15	Katapack-S	97	99	2,2	50	2	24	38	[Pöpken et al, 2001]
Amberlyst 15	Katapack-S	92	98	2,1	50	2	11	10	[Pöpken et al, 2001]
Lewatit K2621	Multipack-I	83	95	2	50	2	33	44	[Hoffman et al, 2003]
Résine ICVT	Anneaux de Rashig	97	95	2,2	55	1,85			[Bessling et al, 1998]

Pöpken et al. [2001] ont obtenu une conversion de 92 % avec la résine cationique Amberlyst 15 et du garnissage structuré Katapack-S avec un ratio molaire d'acide acétique sur méthanol de 1,08 et un ratio de reflux de 2,1. Ils ont aussi observé un maximum pour la conversion lorsque le ratio de reflux était de 1,8, tel que vu à la figure 2.8. Ils soutiennent qu'à un ratio inférieur à l'optimum, la séparation est inadéquate, car les réactifs sont soutirés de la colonne, ce qui limite la conversion. On retrouve donc de l'acide acétique et du méthanol en grande quantité dans le distillat. Ils allèguent aussi qu'un ratio trop élevé

fait en sorte que le méthanol quitte la colonne avec le distillat et la conversion diminue aussi, car l'azéotrope acétate de méthyle-méthanol est enrichi dans le haut de la colonne.

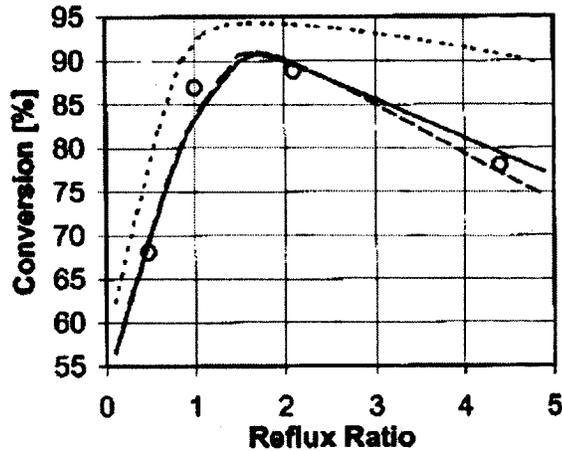


Figure 2. 8 Conversion en fonction du ratio de reflux [Pöpken et al. 2001]

Hoffman et al. [2003] ont utilisé la résine Lewatit K2621 avec du garnissage structuré Multipack-1. Ils ont réalisé une conversion de 83 % avec un ratio de reflux de 2 et un ratio molaire de 1. La pureté de l'acétate de méthyle dans le distillat était de 95 %.

Bessling et al. [1998] ont aussi observé un maximum de conversion pour un ratio de reflux de 2,2 tel que démontré sur la figure 2.9.

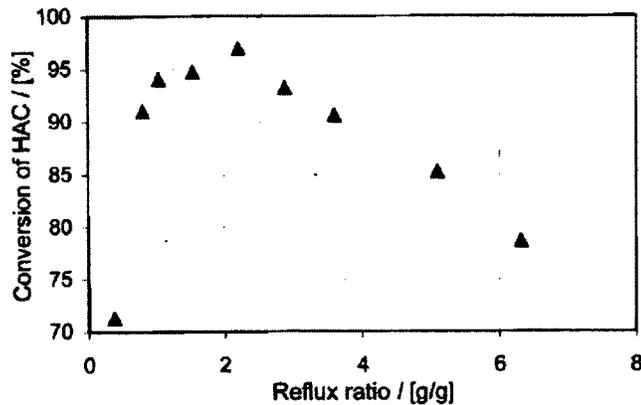


Figure 2. 9 Conversion en fonction du ratio de reflux pour la distillation réactive [Bessling et al. 1998]

La distillation réactive avec l'éthanol a été reportée comme étant moins efficace. Calvar et al. [2007] ont obtenu 59,1 % de conversion et la fraction massique du distillat était de 0,552. Leur expérimentation a eu lieu dans une colonne de verre avec un diamètre interne de 0,05 m comportant 3 sections garnies de 0,15 ; 0,6 et 0,15 m de hauteur respective. La section du milieu comprenait de l'Amberlyst 15 supporté par du garnissage structuré Katapak-S. Ils ont utilisé un excès d'acide acétique dans un ratio molaire de 1,7 puisqu'il permet aussi de catalyser la réaction. Le ratio de reflux était de 9. D'ailleurs, un ratio de reflux de 19 dans les mêmes conditions a donné une conversion de 43,2 % et un ratio de 4 a donné seulement 10 % de conversion. Ils affirment qu'un faible ratio de reflux retire l'éthanol du système avant qu'il ait pu réagir. Kirbaşlar et al. [2000] ont trouvé que la conversion diminuait et que la quantité d'acétate d'éthyle dans le distillat augmentait avec l'accroissement du ratio de reflux. Effectivement, en passant d'un ratio de reflux de 1 à 4, en conservant le ratio molaire à 1, la conversion a chuté de 58,9 à 45,5 % et la fraction massique de l'ester a augmenté de 68,6 à 78,99 %. Leur montage était une colonne de verre de 45 mm de diamètre. La partie inférieure de la colonne, d'une hauteur de 400 mm, était garnie avec 50 g d'Amberlyst 15 et d'anneaux de Raschig en céramique de 6 mm par 6 mm. La partie supérieure de 400 mm était remplie uniquement d'anneaux de Raschig.

2.2.3 Configuration optimale pour la distillation réactive hétérogène

Puisque le catalyseur hétérogène utilisé pour la distillation réactive sera, avec le temps, désactivé par des éléments nocifs contenus dans les réactifs ou bien encrassé par des produits parasites, il est impératif de trouver une manière de le régénérer ou de le remplacer à moindres frais. Le diagramme d'écoulement suivant propose d'alterner l'opération entre deux réacteurs externes pouvant supporter les conditions nécessaires à la régénération. Ainsi, il est possible de produire de l'acétate en continu [Abazajian, 2006]. La régénération des résines échangeuses d'ions cationiques, telle l'Amberlyst, s'effectue avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique.

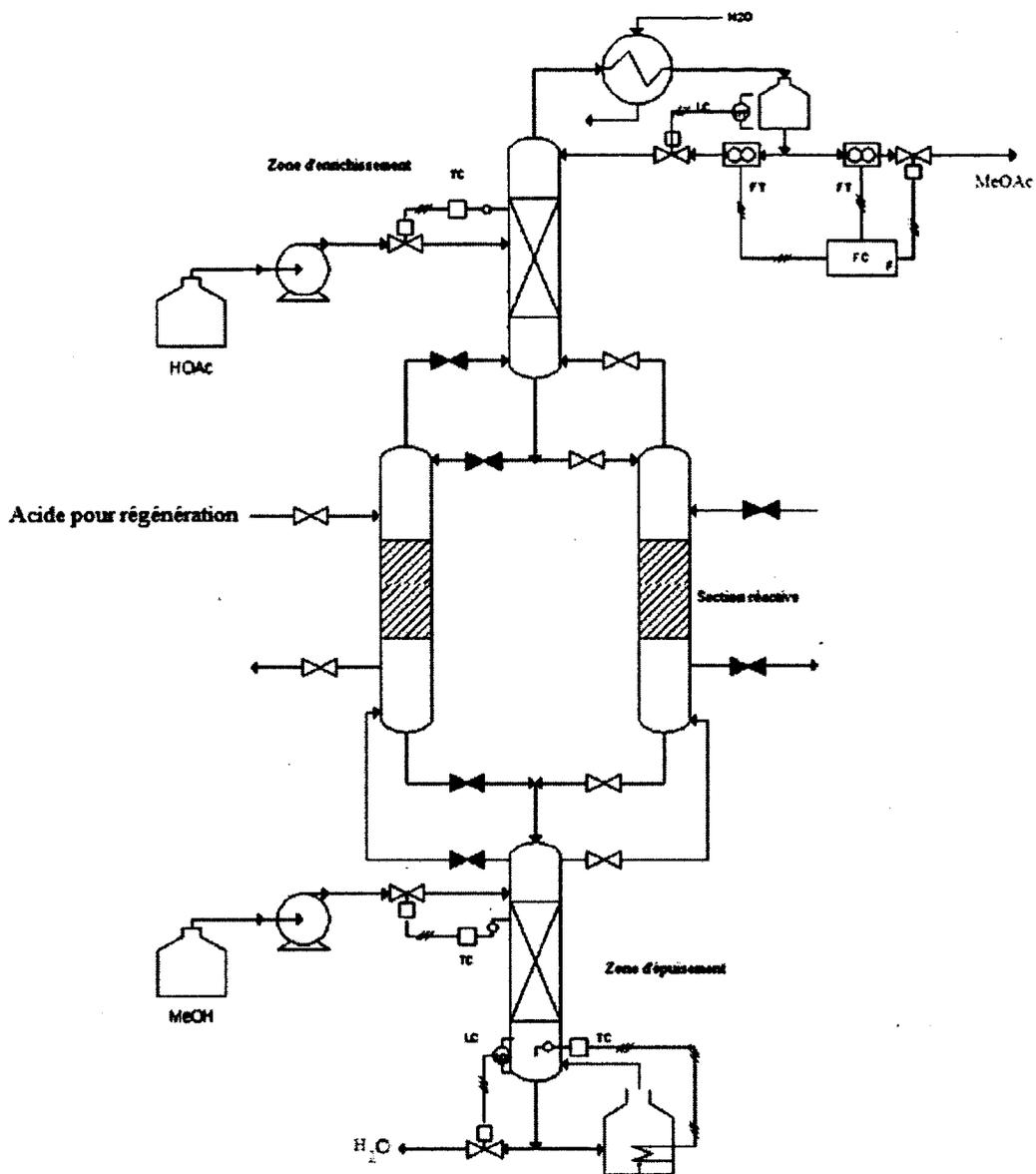


Figure 2. 10 Diagramme d'écoulement pour distillation réactive hétérogène

2.2.4 Disposition du catalyseur hétérogène

Le catalyseur hétérogène ne peut être disposé directement comme garnissage, car cela constituera une masse trop compacte pour les écoulements liquide et gazeux. Il est possible d'utiliser du garnissage en balle tel que représenté sur la figure 2.11. Le catalyseur est installé dans des pochettes d'une courroie. La perte de charge et les chemins préférentiels sont alors minimisés [Harmsen, 2007].

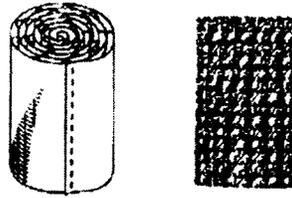


Figure 2.11 Vue tridimensionnelle et de côté du garnissage en balles [Harmsen, 2007]

Le garnissage structuré alterne les particules de catalyseur et les toiles métalliques. Ce type de garnissage permet un bon transfert de masse entre la phase liquide et la phase gazeuse et un bon mélange radial [Harmsen, 2007]. On compte le garnissage Katapack, le Katamax et le Multipack parmi ce type de garnissage. La figure 2.13 présente quelques caractéristiques du garnissage Multipack comme la surface spécifique et la fraction de vide [Hoffman, 2003].

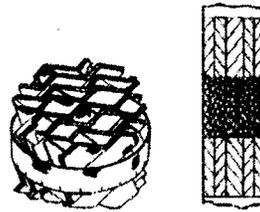


Figure 2.12 Vue tridimensionnelle et de côté du garnissage structuré [Harmsen, 2007]

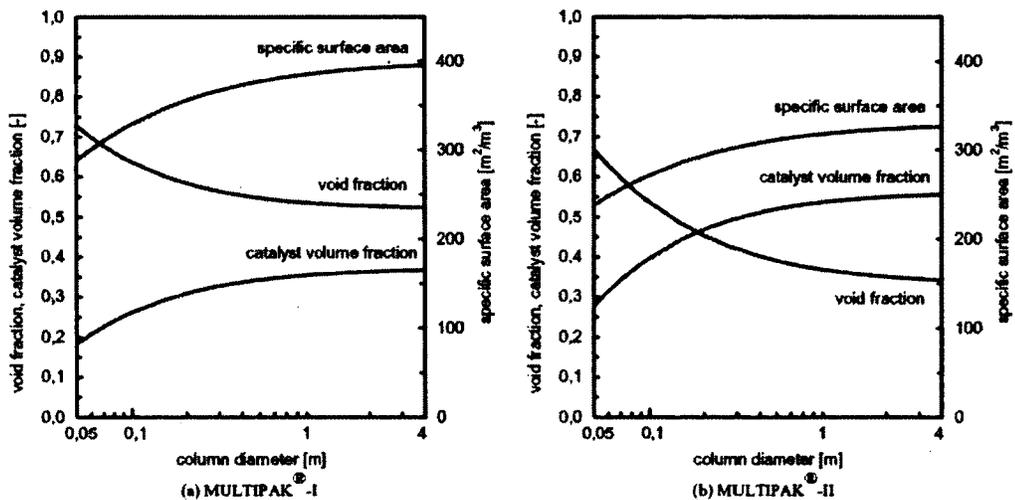


Figure 2.13 Caractéristiques des garnissages Multipack [Hoffman, 2003]

Une autre option est d'utiliser des plateaux de distillation à calottes ou à clapet et des lits catalytiques [Asselineau, 1993]. La disposition des plateaux se retrouve à la figure 2.14

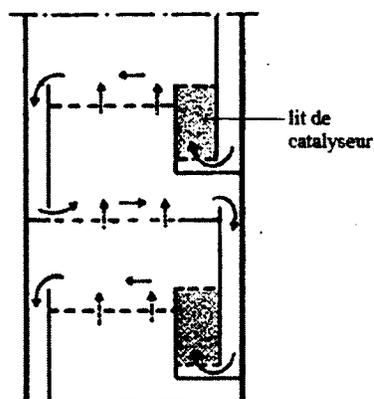


Figure 2.14 Plateaux de distillation réactive [Asselineau, 1993]

2.2.5 Contrôle de procédé

Deux façons de contrôler le procédé de production de MeOAc se sont montrées efficaces avec des contrôleurs de type PI et seulement de type P pour les contrôleurs de niveau [Al-Arfaj et Luyben, 2002].

La première configuration, illustrée à la figure 2.15, utilise un contrôleur mesurant la composition dans la zone de réaction de la colonne et en manipulant l'alimentation de MeOH pour permettre un ratio stœchiométrique exact des réactifs. Effectivement, le fait d'ajuster les débits des deux entrées dans un ratio stœchiométrique, en pratique, ne permet pas de tenir compte des imprécisions de la mesure des écoulements et du changement de la composition des entrées. Un contrôleur de température est aussi employé dans la zone d'épuisement pour maintenir la composition en ajustant la quantité d'énergie au rebouilleur. Un contrôleur de ratio de reflux est aussi essentiel pour garantir la pureté du distillat. Le débit de l'écoulement d'eau au bas de la colonne est déterminé par le niveau. Finalement, le débit d'acide acétique est déterminé par une consigne.

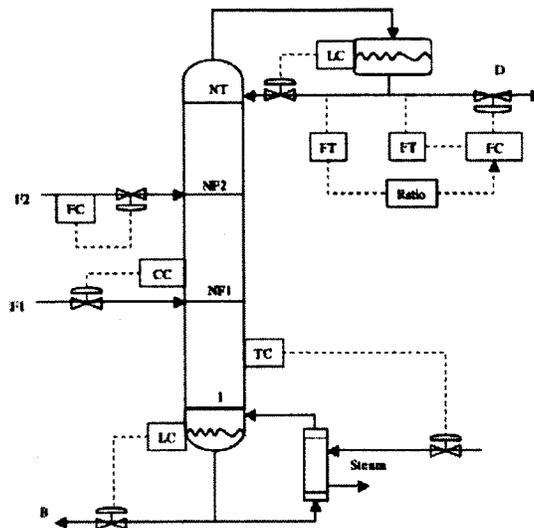


Figure 2. 15 Première configuration de contrôle de procédé [Al-Arfaj et Luyben, 2002]

La deuxième configuration, voir figure 2.16, utilise deux contrôleurs de température pour ajuster les débits d'entrées. La manière de maintenir le ratio du reflux est identique à la première configuration. Le débit de l'écoulement d'eau au bas de la colonne est aussi déterminé par le niveau. En ce qui concerne l'énergie apportée au rebouilleur, elle est spécifiée par une consigne.

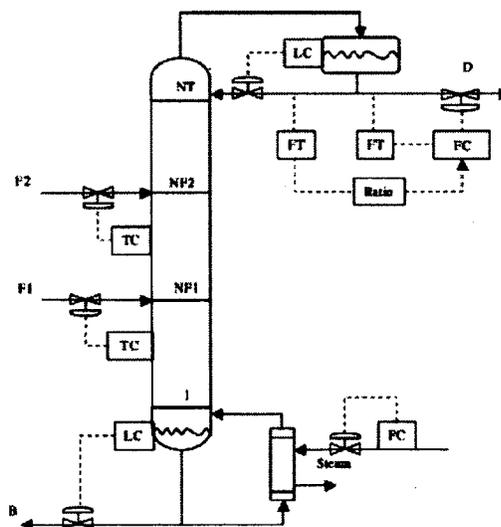


Figure 2. 16 Deuxième configuration de contrôle de procédé [Al-Arfaj et Luyben, 2002]

Ces deux configurations permettent de réguler efficacement le système à une conversion de 99,2 %, à une pureté de 96 % molaire de MeOAc dans le distillat et de 98,8 % d'eau dans la sortie du rebouilleur. Il est important de spécifier que le montage est constitué de 35 plateaux, que la pression est de 125 kPa et que l'alimentation de MeOH est égale à celle de HOAc, soit de 300 kmol/h. Après avoir effectué un changement de consigne de 20 % sur le débit d'alimentation de l'acide acétique pour la première configuration, le système s'est stabilisé après environ 4 heures. Les résultats de l'expérience se retrouvent à la figure 2.17.

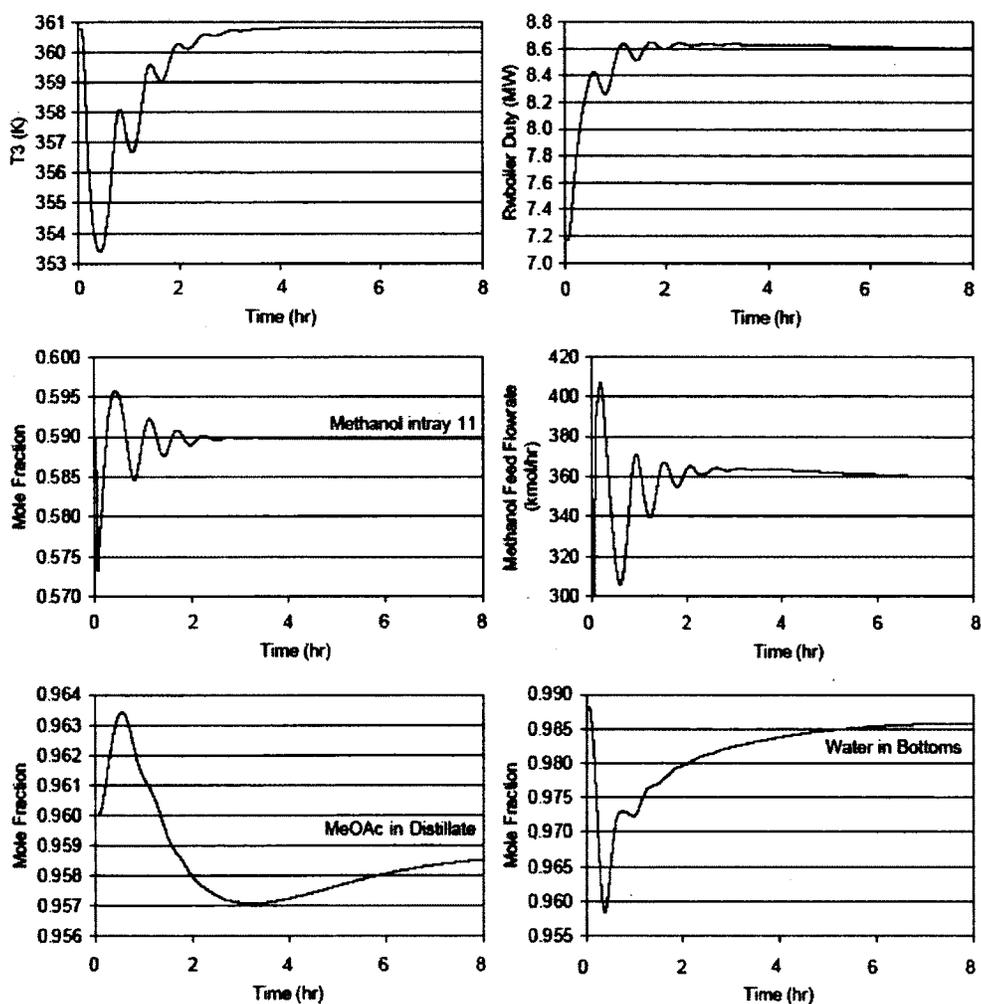


Figure 2. 17 Résultats de régulation sur la 1^{ère} configuration après un changement de 20% sur l'alimentation de HOAc [Al-Arfaj et Luyben, 2002]

Pour la deuxième configuration, un changement de 20 % de la consigne d'énergie apportée au rebouilleur a été bien géré par le système avec un temps de réponse d'environ 4 heures aussi. Les observations d'Al-Arfaj et Luyben [2002] sont illustrés à la figure 2.18.

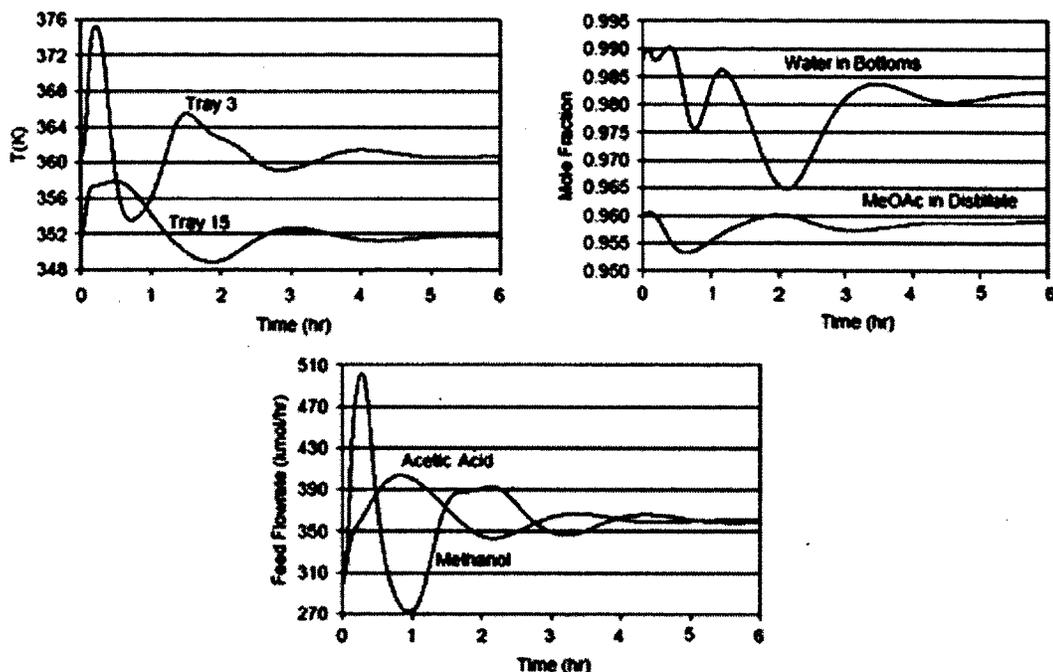


Figure 2. 18 Résultats de régulation sur la 2^{ème} configuration après un changement de 20% sur l'énergie du rebouilleur [Al-Arfaj et Luyben, 2002]

2.2.6 Utilisation d'un entraîneur

Dans le but de dépasser les limites fixées par les azéotropes, il est possible d'utiliser un entraîneur dans la distillation réactive pour l'estérification d'un acide carboxylique et d'un alcool en ester. Cet entraîneur doit être inerte sous les conditions du procédé. Il doit aussi être récupéré en haut de colonne et séparé facilement du distillat. La décantation est un bon exemple de séparation aisée. L'entraîneur est préférablement alimenté par le bas de la colonne. Cet agent de séparation peut être un hydrocarbure tels le benzène, le toluène, l'hexane ou le cyclohexane [Dirkzwager, H. et al., 2007].

2.3 La réaction en phase vapeur

L'estérification de Fisher peut s'effectuer en phase vapeur en utilisant plusieurs catalyseurs tels le dioxyde de zirconium, le gel de silice, le charbon actif, le phosphate de calcium, le pentoxyde de vanadium et les résines échangeuses d'ions. Ces dernières sont avantageuses, car elles augmentent le rendement, elles conservent leur activité longtemps et elles peuvent être aisément séparées du milieu réactionnel ainsi qu'être régénérées. Par contre, elles sont moins résistantes à la température et prennent plus d'expansion.

La conversion est plus élevée en phase vapeur qu'en phase liquide. L'étape limitante est l'adsorption de l'acide acétique. Ensuite, l'alcool réagit en phase vapeur avec l'acide acétique. Plusieurs études concernant la production d'acétate d'éthyle seront résumées dans ce chapitre.

Un article datant de 1930 [Frolich et al., 1930] présente ces résultats au tableau 2.5 :

Tableau 2.5 Conversion et constantes d'équilibre en fonction de la température avec oxyde de zirconium [Frolich et al., 1930]

Température	Débit	Conversion	K
°C	cc/h (liquide)	%	
280	3,7	87,5	49
300	4,7	88,8	63

La pression était de 1 atm, le ratio molaire des réactifs était de 1/1 et la quantité de catalyseur était de 50 cc, contenant 5 g d'oxyde de zirconium supporté sur de la ponce granulée. À une température supérieure à 300 °C, la déshydratation de l'éthanol était notable [Frolich et al., 1930]. Cette réaction de production de diéthyl éther, présenté à l'équation 2.10, est favorisée par la présence d'un proton H⁺.



Noter que la déshydratation du méthanol (produisant du DME comme démontré à l'équation 2,11) est aussi une réaction parasitaire à éviter lors de la production d'acétate de méthyle à partir de méthanol.



Cette dernière réaction s'effectue industriellement entre 200 et 500 °C (préférentiellement entre 275 et 420 °C et à une pression située entre 1 et 35 atm (préférentiellement de 11 à 18 atm) [Brake, 1986].

Il y a eu une autre investigation portant sur l'oxyde de zirconium comme catalyseur. Le ratio molaire des réactifs était de 1/1 et 5 g d'oxyde de zirconium était supporté sur de la ponce granulée. Les données d'équilibre suivantes ont été obtenues. À 125 °C, la conversion est de 85,77 % et la constante d'équilibre de 45,7. À 150 °C, la conversion est de 84,51 %, ce qui correspond à une constante d'équilibre de 33,3. Finalement, à 200 °C, 81,77 % de conversion et une constante d'équilibre de 19,8 [Knox et Burbridge, 1943].

Un autre article [Tidwell et Reid, 1931] expose les données suivantes (voir figure 2.19) en régime permanent, avec 66 g de gel de silice dans un ratio molaire des réactifs de 1/1 à pression atmosphérique.

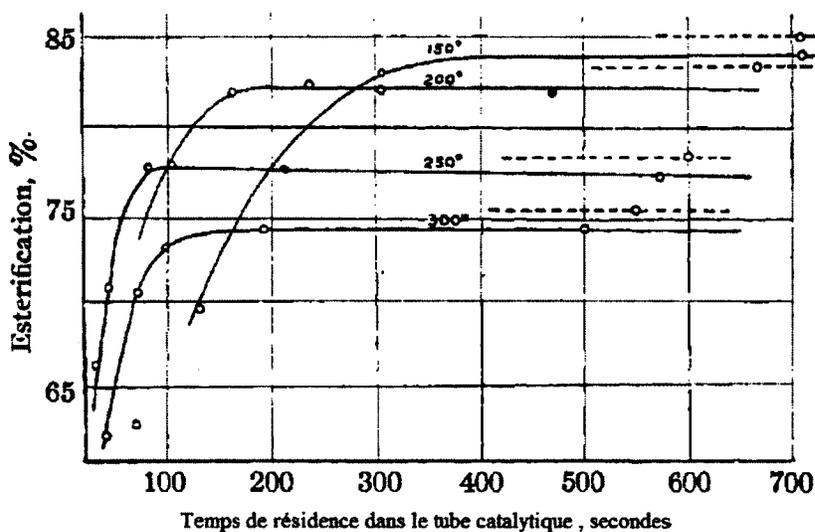


Figure 2.19 Conversion en fonction du temps de résidence avec gel de silice [Tidwell et Reid, 1931]

Le tube catalytique possédait les dimensions suivantes : 22 mm de diamètre par 285 mm de longueur. À la lueur des observations sur le graphique précédent, la température de 150 °C est plus appropriée avec ce catalyseur. En effet, à cette température, la constante d'équilibre est de 30,9, tandis qu'à 300 °C, elle est de 8,9. Voici un exemple de résultats plus détaillés : à 150 °C, la conversion a été de 83,7 % pendant 5 jours, avec un débit de 17 cc de vapeur par minute et un temps de résidence de 302 s [Tidwell et Reid, 1931].

Un mémoire de maîtrise réalisée à l'Université d'Alberta en 1977 rapporte que l'estérification de l'acide acétique et de l'éthanol a été effectuée avec une conversion de 76,49 %. Le produit comprenait les proportions massiques suivantes : 45 % acétate d'éthyle, 34 % d'éthanol, 11 % d'acide acétique et 10 % d'eau. Le débit d'alimentation était de 0,02526 ml/min, soit de 0,02218 g/min. La fraction massique d'éthanol était de 0,593, celle de l'acide acétique de 0,406 et celle de l'eau de 0,001. Par conséquent, le ratio molaire EtOH/HOAc était de 1,9. Le catalyseur utilisé était une résine échangeuse d'ions de marque Dowex HGR-W et la masse était de 0,2485 g. La grosseur des particules était de 20 à 50 mesh (840 à 297 μm) et la capacité d'échange était de 4,8 milliéquivalents/g de résine sèche. La température était de 125 °C et la pression de 0,92 atm [Schech, 1977].

Dans un autre rapport scientifique, l'Amberlyst 15 a été utilisé dans un tube en pyrex de 67 cm de long par 2 cm de diamètre. La pression était de 1 atm. Il a été vérifié qu'un ratio de hauteur sur diamètre du lit entre 0,2 et 3 n'influence pas le taux de réaction, qu'un ratio d'inerte/catalyseur de moins de 25 n'influence pas le procédé et que la diffusion interne pour des particules de moins de 0,8 mm n'est pas l'étape limitante du procédé. De plus, il a été prouvé que le taux de réaction était contrôlé par l'étape de réaction de surface, et non pas l'adsorption des réactifs et la désorption des produits, et que la cinétique du procédé est une réaction de premier ordre selon l'équation 2.12 [Giménez et al, 1987].

$$k' \left(\frac{Q}{w_{1E}} \right) = \frac{1}{x_{1E} P_E (1-f)} \ln \left(\frac{1-fX_1}{1-X_1} \right) \quad (2.12)$$

Où :

Q = Équivalent d'acide du catalyseur (equiv)

w_{1E} = Débit molaire d'entrée de l'éthanol (mol/h)

x_{1E} = Fraction molaire d'éthanol à l'entrée

P_E = Pression totale à l'entrée (mm Hg)

f = Facteur adimensionnel reliant la pression à n'importe quel point du réacteur avec la pression d'entrée et la conversion.

X_1 = Conversion de l'éthanol

k' = Constante globale de cinétique mol/(equiv*h*mm Hg). Celle-ci suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 4 000 cal/mol et un facteur préexponentiel de 100 :

$$k' = 100e^{\frac{4000}{RT}} \quad (2.13)$$

Un nouveau procédé d'estérification a été désigné en phase liquide-vapeur pour trouver un compromis entre la grosseur du réacteur exigé en phase vapeur et le faible rendement à l'équilibre de la phase liquide [Wu et Chen, 2003]. L'avantage de ce procédé utilisant un lit fixe est qu'il réduit la consommation de vapeur de 1/3 et diminue de moitié la génération d'eau de procédé par rapport au procédé de distillation réactive utilisant l'acide sulfurique. La température doit donc se situer entre 80 et 120 °C à 1 atm pour être en phase liquide-vapeur. Le catalyseur est une zéolithe HZSM-5 modifiée à l'aide d'acide tartrique pour augmenter le volume des pores secondaires d'une grosseur de 10 nm, passant ainsi de 0,001 mL/g à 0,012 mL/g et élever l'acidité de surface de 30 %, soit de 1,24 à 1,63 mmol/g. Ce catalyseur, de 30 à 40 mesh, a conservé son activité pendant 2 200 h d'opération lors des tests en régime permanent. Le réacteur utilisé pour l'étude était en acier inoxydable d'un diamètre de 9,53 mm et 7 ml de catalyseur y étaient disposés.

En premier lieu, la variation du ratio molaire EtOH/HOAc a été analysée en conservant le LHSV à 1 h⁻¹ :

Tableau 2.6 Conversion et sélectivité en fonction du ratio molaire

ratio molaire EtOH/HOAc	LHSV	Conversion	Sélectivité
	h ⁻¹	%	%
1	1	85,2	99,7
1,5	1	95,8	100
3	1	97,2	99,9

Plus le ratio molaire augmente, plus la conversion est grande, car le fait d'ajouter de l'EtOH en excès diminue la pression de vapeur de l'HOAc, ce qui favorise la réaction en phase vapeur à une même température de réaction. Ainsi, la constante d'équilibre est plus élevée.

Ensuite, la variation du LHSV a été étudiée en maintenant le ratio molaire à 1,5 :

Tableau 2.7 Conversion, sélectivité et productivité en fonction du LHSV

LHSV	ratio molaire EtOH/HOAc	Temps de résidence	Conversion	Sélectivité	Productivité
h ⁻¹		h	%	%	mol/L*h
0,5	1,5	2	96,7	100	3,34
1	1,5	1	95,8	100	6,62
2	1,5	0,5	90,4	100	12,66

Le LHSV est donc optimisé à 1 h^{-1} pour avoir le meilleur compromis entre la productivité et la conversion [Wu et Chen, 2003].

2.3.1 Les zéolithes

Les zéolithes ont l'avantage de ne causer aucun préjudice à l'environnement. Ces aluminosilicates cristallins existent à l'état naturel ou peuvent être synthétiques.

Dans les zéolithes, la catalyse a lieu préférentiellement à l'intérieur de la structure cristalline. Les facteurs importants sont la taille des ouvertures et le système de canaux où a lieu la diffusion. Le rapport Si/Al est très important. Plus il est bas, plus l'abondance d'aluminium entraînera une acidité de Lewis. Plus il est haut, plus la zéolithe sera résistante aux températures élevées. Cependant, ce rapport a aussi une influence sur la déposition de coke. Lorsque le RSA est situé entre 30 et 80, le dépôt est négligeable à des températures de l'ordre de 300 à 600 °C. Par contre, le dépôt devient notoire à des températures supérieures. Lorsque la RSA est entre 140 et 200, le dépôt de coke est considérable entre 300 à 600 °C, mais minime à des températures supérieures. Cela s'explique par le fait que plus le RSA est grand, plus l'acidité est faible et plus les sites acides responsables du craquage diminuent et donc le dépôt de coke est réduit [Xiang, 1988]. Il est possible de régénérer une zéolithe chargée en coke en purgeant le lit catalytique avec de l'azote pour retirer les hydrocarbures résiduels. Ensuite, il faut chauffer à une température de 200 à 250 °C toujours sous un débit d'azote. De l'air sec doit ensuite être injecté avec le débit d'azote pour obtenir une concentration d'oxygène d'environ 1 % volumique. La température doit alors être augmentée doucement à 400 °C et alors le coke commencera à brûler. La concentration d'oxygène peut alors être élevée à 5 % et ensuite la température à 500 °C.

L'introduction de ponts Si(OH)Al procure un acide de Bronsted. Ce lien est possible grâce à l'échange de l'ion ammonium, suivi par une déammonification thermique. Le proton non-solvaté forme alors un groupe OH avec l'oxygène [Kresge et Dhingra, 2004]. La figure 2.20 illustre ce processus.

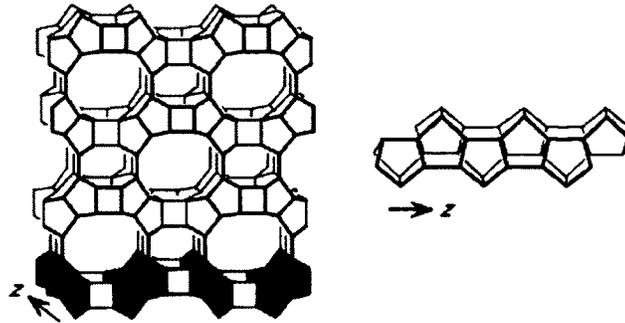


Figure 2. 22 Structure de la Mordenite [Čejka et al., 2007]

Une illustration de la structure de la zéolithe Y est présentée à la figure 2.23. Cette dernière est aussi formée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- reliés par leurs atomes d'oxygène. Elle possède le même arrangement que les atomes de carbone dans le diamant. Une grande cavité polyédrique à 26 faces nommée supercage α définit la structure de cette zéolithe. Elle est caractérisée par une sphère de 13 Å de diamètre et un volume de 850 \AA^3 . Ces cages sont reliées entre elles par des ouvertures à 12 atomes d'oxygène avec un diamètre de 7,4 Å. Il y a aussi des cages β de 7 Å et d'un volume de 160 \AA^3 qui sont connectés à la supercage par des canaux à 6 atomes d'oxygène de 3 Å. La maille élémentaire compte 8 cages β . Au niveau de l'acidité de Bronsted, des groupements hydroxyles pointent vers l'intérieur de la supercage et aussi vers l'intérieur des cages β . L'ouverture des pores et des canaux tridimensionnels fait en sorte que cette zéolithe possède de grandes applications catalytiques [Čejka et al., 2007].

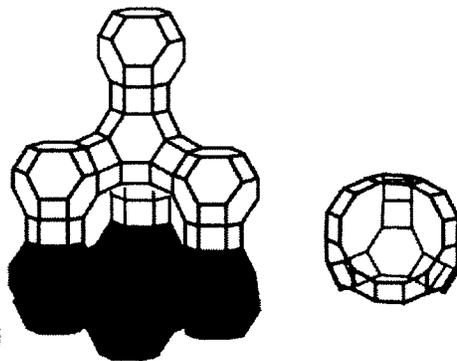


Figure 2. 23 Structure de la zéolithe Y [Čejka et al., 2007]

La figure 2.24 présente la structure de la zéolithe ZSM-5. La configuration de ces tétraèdres liés consiste en 8 chaînons de 5 atomes d'oxygène (5^8) pour former des unités pentasil. Ces chaînons sont interconnectés par des ponts oxygènes et une plaque ondulée en résulte. Les plaques sont reliées pour former une structure cristalline tridimensionnelle. Puisque l'ouverture des pores est un chaînon à 10 atomes d'oxygène au lieu d'un chaînon à 12 atomes d'oxygène, comme la zéolithe Y, la sélectivité du catalyseur sera différente [Čejka et al., 2007].

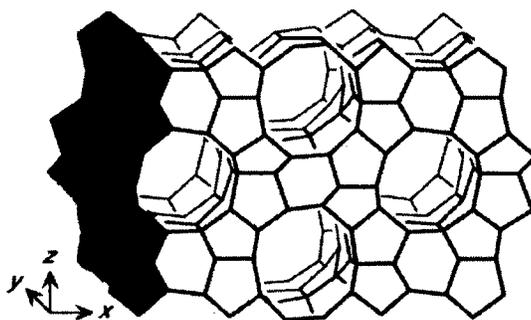


Figure 2. 24 Structure de la ZSM-5 [Čejka et al., 2007]

La figure 2.25 présente la zéolithe beta. La structure cristalline tétragonale possède des canaux avec 12 chaînons (7,6 à 6,4 Å) traversés de canaux à 5 chaînons (5,5 à 6,5 Å). La structure ne possède pas d'ordre précis et c'est pourquoi la figure 2.25 présente une structure idéalisée. En effet, l'agencement des tétraèdres élémentaires peut s'effectuer avec une rotation horaire ou antihoraire de 90° [Čejka et al., 2007].

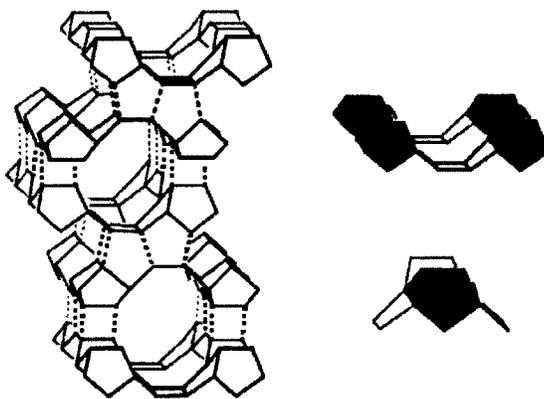


Figure 2. 25 Structure de la zéolithe beta [Čejka et al., 2007]

2.2.2 Les dessiccants

La stratégie pour obtenir une meilleure conversion est d'ajouter un dessiccant dans le réacteur pour adsorber l'eau et ainsi déplacer l'équilibre de réaction vers la droite.

Le meilleur dessiccant, à des températures de 150 à 160 °C et pouvant être régénéré est la zéolithe 3A ($0,6 K_2O : 0,40 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 2 SiO_2 : x H_2O$). Le diamètre des pores est de 3 Å (300 pm), ce qui permet l'adsorption sélective de l'eau de 1,6 Å. Effectivement, l'acide acétique possède une longueur de 4,03 Å, l'éthanol est 4,116 Å, l'acétate d'éthyle est 6,591 Å et l'acétate de méthyle est de 5,39 Å. Cependant, une attention particulière devra être apportée au test de production d'acétate de méthyle, car la longueur du méthanol est de 2,843 Å. Le DME, provenant de la déshydratation du MeOH, ne devrait pas être adsorbé non plus avec sa longueur de 4,088 Å. Les gaz porteurs peuvent toutefois être adsorbés vu leurs faibles longueurs caractéristiques : 1,385 Å pour le H_2 et 2,845 Å pour le CO_2 . Toutes ces longueurs ont été trouvées grâce au logiciel ACD/ChemSketch 11.0. La zéolithe 3A possède l'avantage d'avoir une structure cristalline ordonnée, ce qui procure une grandeur constante des pores. Les pores de l'alumine activée ou du gel de silice sont non-uniformes quant à eux. Ils sont respectivement de 1 à 7,5 et de 1 à 40 nm. Effectivement, les pores de l'alumine activée sont formés par le vide entre les cristaux agglomérés de façon aléatoire sans oublier que le gel de silice est un matériel sans structure.

La zéolithe LTA présente une cavité avec un arrangement cubique élémentaire de deux chaînons à 4 atomes d'oxygène. La structure tridimensionnelle est l'une des plus ouverte des zéolithes [Čejka et al., 2007]. Voici une représentation à la figure 2.26.

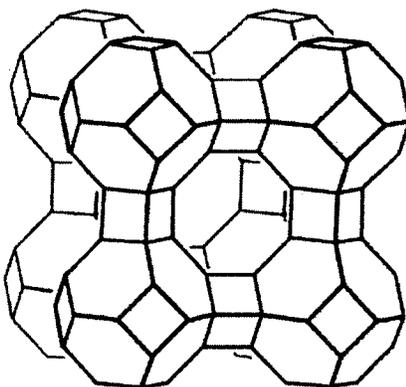


Figure 2. 26 Structure de la zéolithe LTA [Čejka et al., 2007]

Pour une application industrielle, des plateaux alternant catalyseur et dessiccant pourraient se superposer. La régénération de la zéolithe s'effectuerait à l'aide d'une modulation de la pression (*PSA*) ou d'une modulation de la température (*TSA*). Le catalyseur ne serait donc pas chauffé pour rien. De plus, certains catalyseurs se désactivent à de fortes températures.

De surcroît, une étude a prouvé que la séparation de l'éthanol et de l'eau grâce à la zéolithe 3A était efficace [Lalik et al., 2006]. En effet, un azéotrope notoire formé de 4,4 % d'eau à 78,15 °C et 1,013 bar est impossible à briser par une simple distillation. La distillation azéotropique incluant un troisième constituant se trouve à consommer beaucoup d'énergie. L'utilisation de la zéolithe 3A et d'une régénération de type *PSA* présente les avantages suivants : un haut degré de déshydratation, une faible consommation d'énergie, une longévité du lit et l'absence d'émissions nocives à l'environnement. L'enthalpie d'adsorption de l'eau par la zéolithe 3A est 72,5 kJ/mol à 107,6 °C et l'enthalpie de désorption de l'eau est de 71,9 kJ/mol. Il a aussi été trouvé que la capacité de sorption de l'eau pour la zéolithe 3A à 107,6 °C est de 4,9 mol/kg tandis que la sorption de l'éthanol est de 0,044 mol/kg. Ce qui indique un indice de sélectivité de 111,4 (quantité d'eau adsorbée sur la quantité d'éthanol adsorbée). Si l'on compare à la zéolithe 5A, l'indice de sélectivité est de 1,8 à 108,8 °C, c'est-à-dire que la sorption de l'eau est de 3 mol/kg et la sorption de l'éthanol est de 1,7 mol/kg. La figure 2.27 permet de visualiser l'absorption et la désorption de l'eau à 107,6 °C.

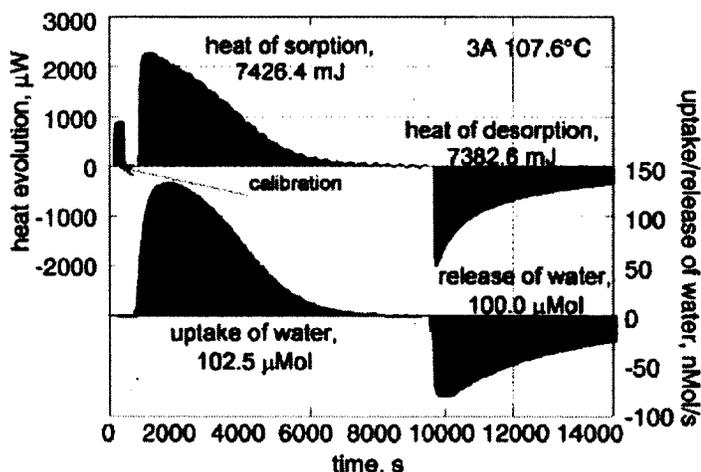


Figure 2. 27 Adsorption et désorption de l'eau par la zéolithe 3A [Lalik et al., 2006]

Le CaO, appelé « Quicklime », serait peut-être une possibilité de dessiccant à haute température, mais il n'est pas régénérable [Cohen, 2003]. Le CaO réagit avec l'eau pour donner du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et peut traiter jusqu'à 30 % de son poids à TPS. Selon la figure 2.28, la zéolithe 4A adsorbe approximativement de 10 à 5 % de sa masse entre 150 et 160 °C. Toujours selon la même figure, le gel de silice et l'alumine activée présentent une adsorption médiocre entre 100 et 150 °C [Cohen, 2003]. Nous avons vu précédemment que le gel de silice peut être employé comme catalyseur en phase vapeur, mais il n'est d'aucune utilité comme dessiccant à ces températures.

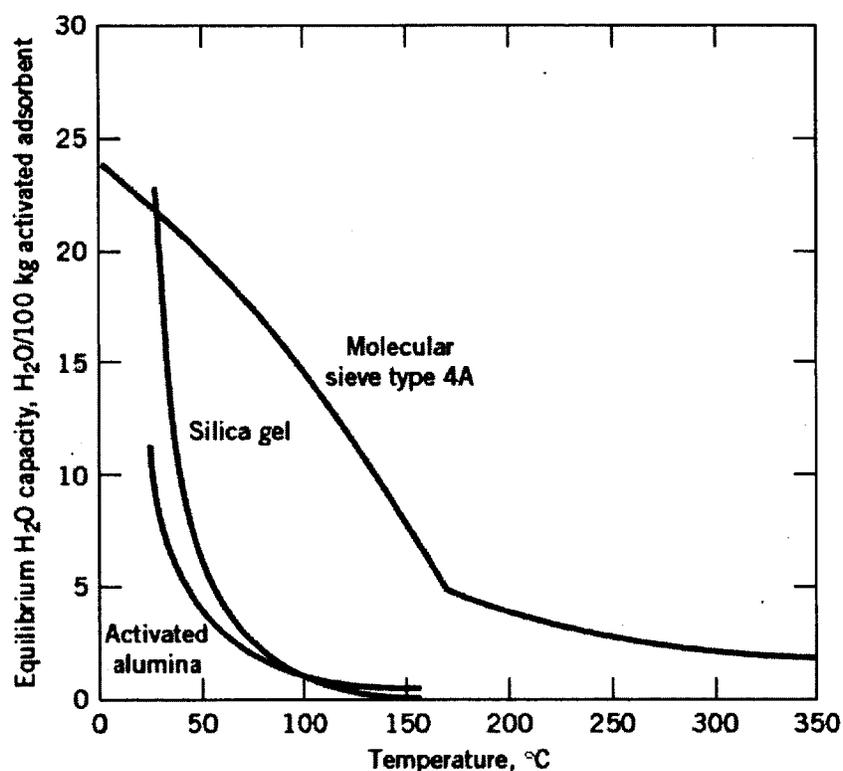


Figure 2.28 Capacité de rétention d'eau de différents dessiccants en fonction de la température [Cohen, 2003]

Si l'on considère que le comportement de la zéolithe 3A est similaire à la 4A, les mêmes résultats sont espérés.

3 RÉACTION S_N2

Cette voie a été écartée rapidement au début de cette maîtrise pour plusieurs raisons de faisabilité industrielle. Premièrement, l'utilisation d'iodure de méthyle est à limiter le plus possible, car elle entraîne des problèmes de corrosion sévère pour les équipements. De plus, son coût est très élevé et c'est une substance toxique en cas d'émissions ou de déversements. Par ailleurs, cette voie nécessite 3 étapes au lieu d'une, ce qui augmente les coûts d'investissement et d'opération. Il y a aussi un problème avec la solubilité de l'acétate de sodium qui est très faible dans les solvants aprotiques polaires, par exemple, elle est de 0,12 g / 100 ml dans le DMSO à 25 °C. Cela fait en sorte que l'opération industrielle comprendra un réacteur de dimensions excessives en comparaison à la production. Les coûts d'investissement seraient alors non justifiés. La réaction 2.4, qui consiste en la production d'acétate de méthyle à partir de NaOAc et de MeI a été testé avec d'autres solvants ne favorisant pas la réaction S_N2, mais où la solubilité de l'acétate de sodium était plus élevée. Il n'y a eu aucune formation d'acétate de méthyle avec : le MeOH, solubilité de 10g de NaOAc par 100 ml à 25 °C ; l'acide acétique, solubilité de 1 g / 100 ml ; l'EtOH, solubilité de 2,1 g / 100 ml et avec l'eau, solubilité de 46,5 g / 100 ml.

La réaction 2.3, où il y a formation du NaOAc par la neutralisation du HOAc par le NaOH s'est effectué avec un rendement de 91 %. 1 mol d'acide acétique glacial et 250 ml de NaOH 5M ont été utilisés. La solution résultante a été totalement évaporée. Le solide, c'est-à-dire le NaOAc a été séché à 105 °C pour 12 heures pour s'assurer que les cristaux soient bien anhydres et non trihydratés et par méthode gravimétrique, le rendement a été déterminé.

Les réactions 2.1 et 2.2 se produisent dans le même réacteur pour la formation d'iodure de méthyle à partir de HI et de MeOH. Une simulation à l'aide du logiciel Hysys et d'un réacteur d'équilibre donne 100 % de conversion et une récupération d'un produit contenant 99 % massique de MeI après distillation. Le HI utilisé lors de cette simulation était sous forme liquide HI·H₂O. Voici les caractéristiques de toutes les espèces nécessaires à cette voie au tableau 3.1.

Tableau 3.1 Caractéristique des composés nécessaire à la réaction S_N2

Substances	Point d'ébullition	Poids moléculaire	Masse volumique
	°C	g / mol	g / cm ³ à 20 °C
MeOH	64,7	32,04	0,792
HI (g)	-35,5	127,93	4,4 ^{0°C}
HI*H ₂ O	127	145,94	1,7 ^{15°C}
MeI	42,4	141,95	2,279
H ₂ O	100	18,016	1
HOAc	118,1	60,05	1,049
NaOH	1390	40	2,13
NaOAc		82,04	1,528
MeOAc	57,1	74,08	0,924
NaI	1300	149,92	3,667 ^{0°C}

Un appareil de distillation batch de laboratoire simple a été utilisé, voir figure 3.1.

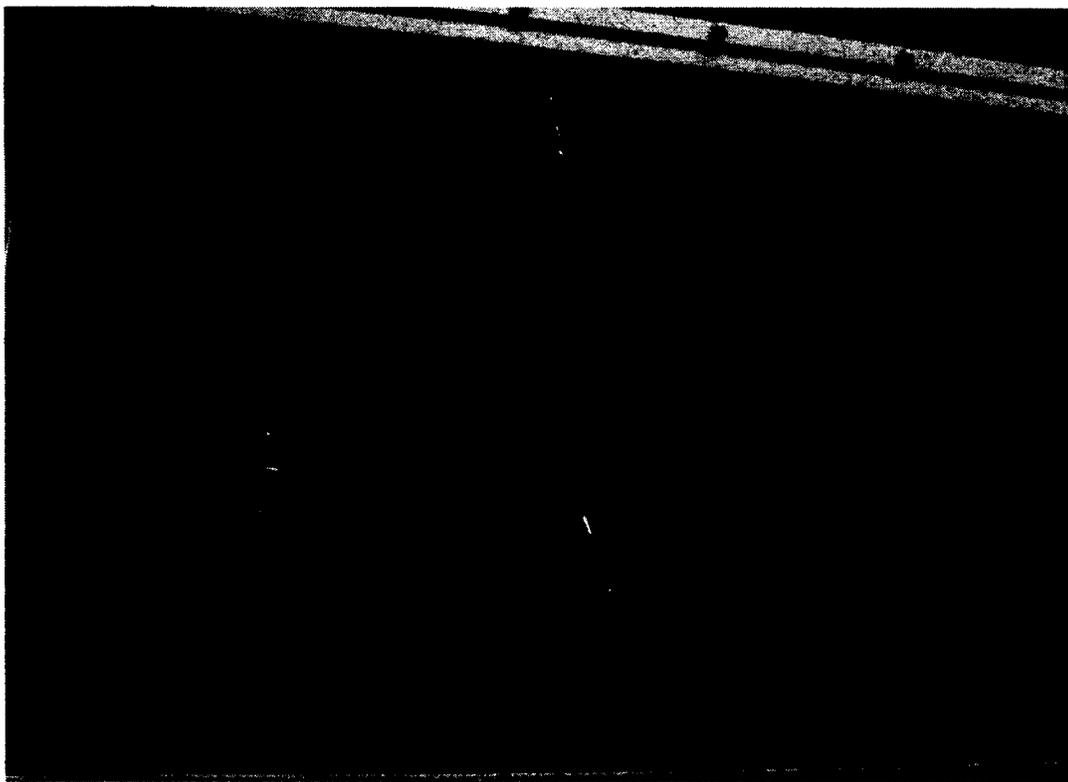


Figure 3.1 Schéma du montage pour production de MeI

Voici la liste du matériel utilisé :

- Tricol 250 ml
- Colonne de Vigreux de 30 cm de hauteur et de 2,54 cm de diamètre interne
- Réfrigérant 20 cm
- Thermocouple type J relié à un contrôleur PID
- Mante chauffante
- Agitateur magnétique
- Ballon 250 ml
- Bain de glace
- Thermomètre gradué jusqu'à 110 °C

Les réactifs utilisés, tous certifiés A.C.S, étaient : du méthanol provenant des produits chimiques ACP Inc. de 99,8 % de pureté minimale ; de l'acide iodhydrique de 55 % de pureté de la compagnie Anachemia Chemicals Inc. ; de l'hydroxyde de sodium de 97 % de pureté de EM Science. ; de l'acide acétique glacial à 99,7 % de Fisher Scientific Canada.

Les tests ont été réalisés en insérant dans le tricol 75 ml de HI et 25 ml de MeOH. C'est-à-dire 0,55 mol de HI et 0,62 mol de MeOH. Le milieu réactionnel a par la suite été agité et chauffé dans le but de distiller le MeI formé. Le chauffage était ajusté pour obtenir une température en haut de colonne de 42,4 °C, soit le point d'ébullition du MeI. Le distillat a été ensuite analysé par GC/MS. Les mesures non pas été exhaustives, car ce produit endommage la colonne. Après 4 heures de réactions, la réaction a été arrêtée, car le distillat précédemment incolore présentait une couleur jaunâtre, indiquant l'empatement d'iode. Le distillat recouvré contenait alors 96 % massique de MeI et la conversion était de 55 % par rapport au réactif limitant. Il est présumé que l'eau en présence dans le milieu réactionnel limite l'avancement de la réaction et que pour améliorer les résultats, il faudrait injecter du HI gazeux en mode semi-batch dans un bain de MeOH en excès au lieu d'utiliser du HI liquide pur à 55 %.

4 LA DISTILLATION RÉACTIVE

4.1 Cadre expérimental

L'objectif initial était d'effectuer une distillation réactive hétérogène avec une résine échangeuse d'ions cationique comme catalyseur. Il a aussi été décidé d'injecter de fines bulles de gaz inerte au rebouilleur dans le but d'emporter l'ester au fur et à mesure de sa formation. En effet, le point d'ébullition de ce composé est toujours le plus faible de tous ceux en présence pour cette expérimentation. Pour se faire, un filtre de HPLC en acier inoxydable avec une porosité de 10 μm a été employé. Il n'a pas été prévu d'utiliser un garnissage structuré comme support du catalyseur pour simplifier le tout. Il a été suggéré de faire un garnissage en balle à l'aide de laine de verre ou de mélanger des billes de verre avec le catalyseur. Plusieurs configurations ont été testées, mais toujours il y avait un problème d'engorgement dans la colonne. Il est arrivé que l'échange gaz-liquide soit efficace, mais après un certain temps d'opération, une décantation du catalyseur s'effectuait ou bien la laine de verre se compactait, ce qui provoquait un engorgement et des chemins préférentiels notoire. Pour limiter la perte de pression, le support de verre fritté a aussi été percé avec une fine lime au diamant à cinq endroits, un trou au centre et 4 trous à équidistance autour de ce point central. Une fine couche de laine de verre était alors déposée sur le disque poreux pour retenir le catalyseur. Cela n'a pas réglé la situation pour autant. Pour remédier à ce problème définitivement, de l'acide sulfurique a finalement été sélectionné comme catalyseur.

Pour la production d'acétate de méthyle, la quantité de catalyseur a été analysée sur trois niveaux : 1 ; 2 et 3 % d'acide sulfurique dans l'acide acétique. Le bullage d'azote a été analysé avec 0 ; 100 ; 200 et 300 sml/min. Finalement, le ratio molaire MeOH/HOAc a été étudié avec 3 valeurs de 0,67 ; 1 et 1,5.

Pour la production d'acétate d'éthyle, le paramètre évalué est le ratio de reflux avec trois niveaux : 1 ; 1,8 et 2,6.

Il a été demandé de faire la conception d'un petit équipement en production continue avec la verrerie du laboratoire. Pour limiter la consommation de réactifs lors des expériences, le

débit d'acide acétique a été limité à 200 ml/h et celui du méthanol à 141 ml/h. Les hypothèses utilisées ont été les suivantes pour réaliser le bilan de masse :

- La conversion et les fractions massiques du produit en tête de colonne sont les même que celles obtenues dans l'article intitulé : « Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings » [Pöpken, T., 2001].
- Il n'y a pas d'acétate de méthyle à la sortie en bas de colonne.

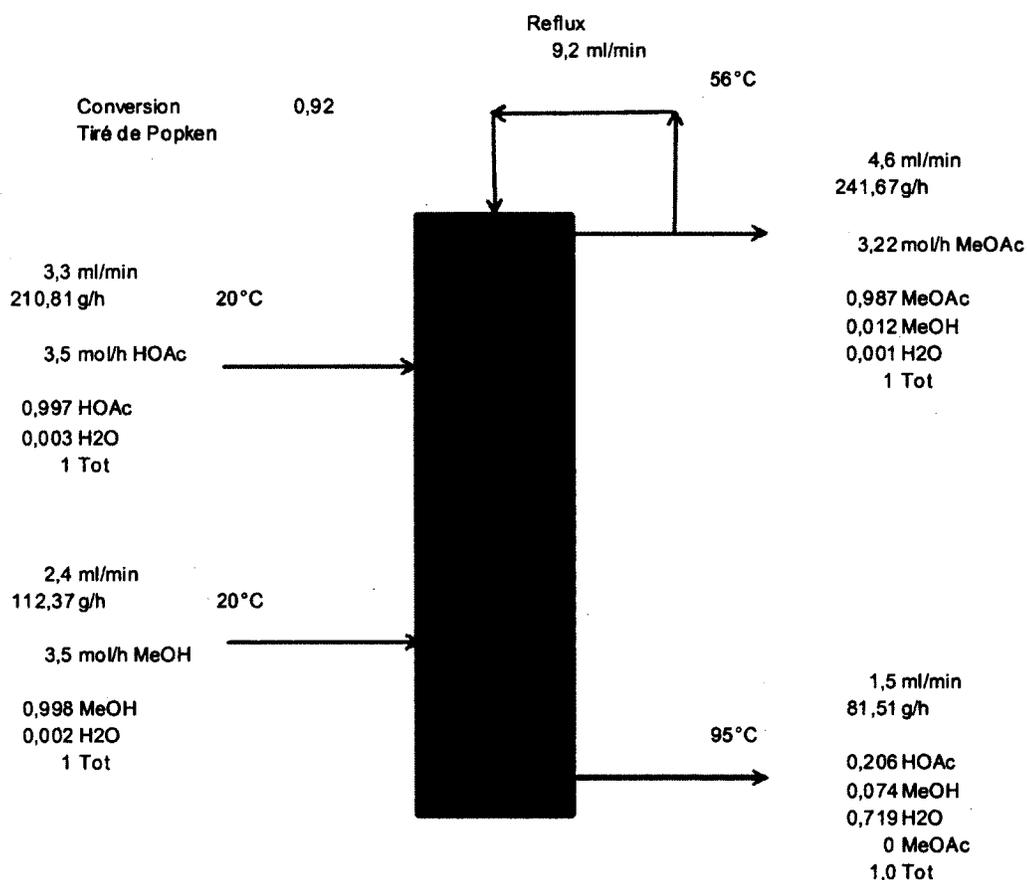


Figure 4. 1 Bilan de masse pour conception de la distillation réactive

4.2 Description du montage

Le schéma du montage est présenté à la figure 4.2 et une photographie du montage est illustrée à la figure 4.3.

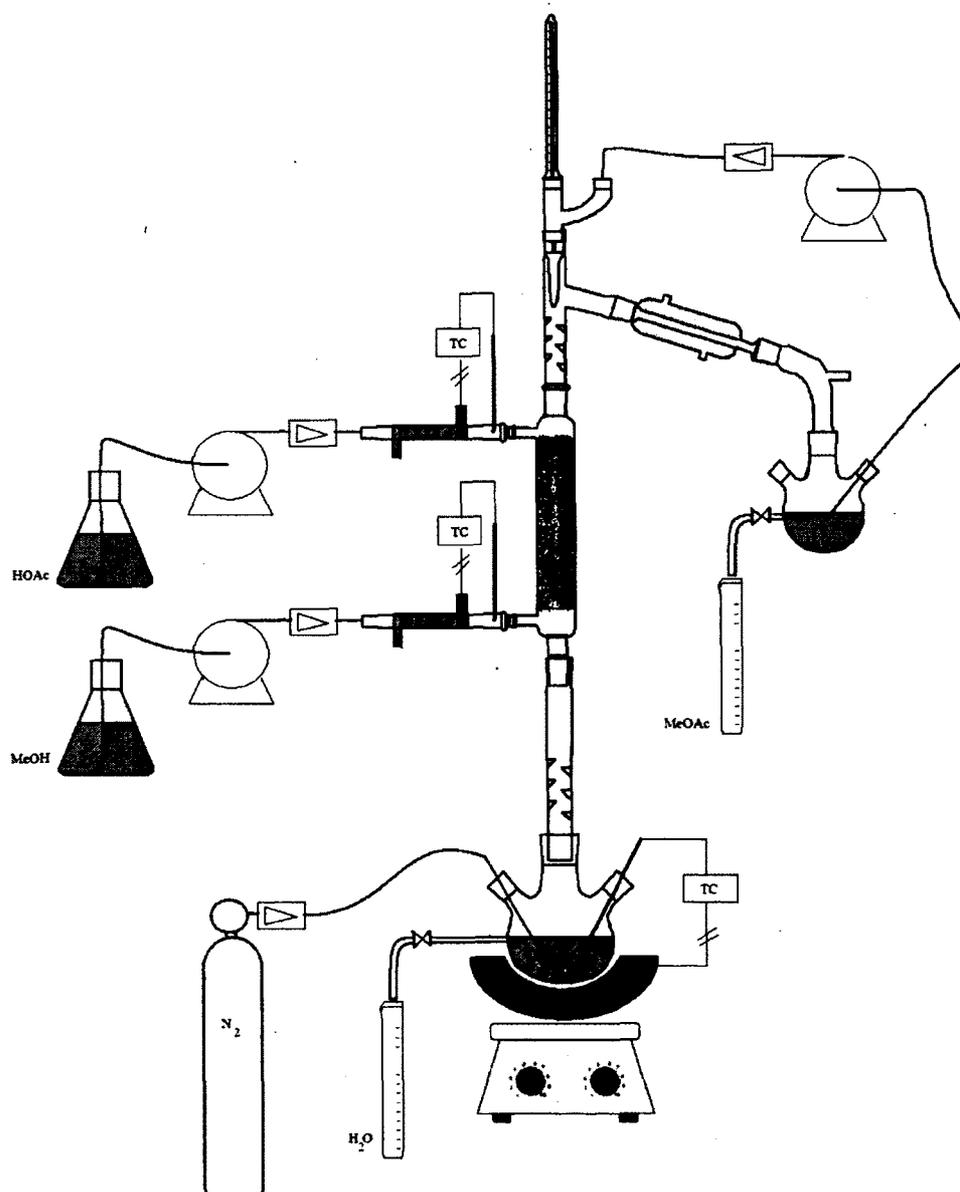


Figure 4. 2 Schéma du montage



Figure 4. 3 Photographie du montage expérimental

La colonne est faite de verre d'environ 2,54 cm de diamètre interne. Quatre sections la composent. Le rebouilleur est un tricol de 500 ml électriquement chauffé à la température désirée par une mante. Ainsi, cette dernière et un thermocouple de type J sont reliés à un contrôleur de température. La zone d'épuisement est une colonne de Vigreux de 30 cm. La

section réactive est d'une hauteur de 60 cm et elle est garnie de 235 ml d'anneaux de raschig de 6mm par 6mm supportés par un disque de verre fritté *extra coarse*. La zone d'enrichissement est aussi une colonne de Vigreux de 30 cm. Le condenseur est un réfrigérant de Liébig de 20 cm alimenté par de l'éthylène glycol refroidi à 0°C. Le distillat est récupéré dans un tricol de 250 ml. De plus, le ratio longueur de la section réactive sur longueur de la section distillation est le même que celui utilisé par les expériences de Pöpken [2001], c'est-à-dire que la zone réactive possède la même hauteur que la somme de la zone d'épuisement et de la zone d'enrichissement. Une partie du distillat est pompé dans le haut de la colonne et une partie est acheminée par gravité dans un erlenmeyer d'un litre selon le reflux de ratio désiré. L'acide acétique et l'acide sulfurique sont alimentés dans le haut de la section réactive à l'aide d'une pompe péristaltique. L'alcool et le reflux sont acheminés à l'aide de pompes à diaphragme HPLC. Les réactifs sont aussi préchauffés avant de pénétrer dans le système grâce à un ruban électrique chauffant relié à un contrôleur et un thermocouple de type J. La température en haut de colonne est mesurée par un thermocouple de type K et tous les thermocouples envoient un signal aux deux secondes à un ordinateur pour fin d'acquisition de données à l'aide du logiciel Labview. Il est à noter que les trois contrôleurs de température de marque Omron E5CN sont en mode PID et que les paramètres ont été déterminés par la fonction auto-ajustement.

4.3 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés, tous certifiés A.C.S, étaient : du méthanol provenant des produits chimiques ACP Inc. de 99,8 % de pureté minimale ; de l'acide acétique glacial à 99,7 % de Fisher Scientific Canada ; de l'acide sulfurique à 98 % de marque Anachemia Chemicals Inc, de l'éthanol anhydre des Alcools de commerce et de l'eau déionisée.

4.4 Protocole expérimental

Premièrement, le refroidisseur pour le condenseur est mis en marche et amené à 0 °C. De l'eau distillée est ajoutée dans le rebouilleur et amenée à ébullition. L'agitateur mécanique est aussi mis en marche. Ensuite, les pompes pour le transport des réactifs sont mises en fonction. La température d'entrée du méthanol est fixée à 63 °C par le contrôleur de température pour que ce dernier passe rapidement en phase vapeur en entrant dans la

colonne. La température de l'acide acétique est de 80 °C pour ne pas faire condenser les vapeurs d'acétate formées. Lorsqu'une quantité suffisante de distillat est disponible dans le tricol du condenseur, la pompe de reflux est mise en marche et le ratio est ajusté. L'acquisition de données débute alors et le système est maintenu dans des conditions stables pour atteindre le régime permanent. Après 4 heures d'opération, il y a prise d'échantillons au rebouilleur et au distillat. Ceux-ci sont immédiatement placés au congélateur pour éviter que la réaction continue. Les débits de sorties sont minutieusement mesurés à l'aide d'un cylindre gradué, d'une balance et d'un chronomètre. Ensuite, des échantillons sont pris de la même manière à toutes les heures pour s'assurer que le système est bien en régime permanent.

4.5 Méthode analytique

Premièrement, la teneur en eau des échantillons est mesurée grâce à un titrateur Karl-Fisher de marque Mettler Toledo utilisant de l'éthanol anhydre comme solvant et le réactif Karl-Fisher appelé Hydronal-Composite 2 de la compagnie Riedel-de-Haen. 1 ml de ce réactif titre approximativement 2 mg d'eau.

Par la suite, pour connaître la teneur en acide sulfurique, une partie des échantillons du rebouilleur sont neutralisés par du $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Il y a alors formation d'acétate de baryum et de sulfate de baryum. Le sulfate de baryum précipite, puisque sa solubilité est presque nulle dans l'eau et le liquide prend un aspect laiteux. La valeur de cette solubilité est de 0,00031g dans 100 g H_2O à 20 °C [Lide, 2001]. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre et de papiers pH. La solution résultante est ensuite filtrée sous-vide par un entonnoir büchner en verre avec un disque de verre fritté fin. La quantité de sulfate de baryum est déterminée par gravimétrie en mesurant la masse du filtrat une fois séché pendant plus de 24 heures dans un four à 110 °C.

Une autre partie des échantillons du rebouilleur est soumise à un traitement pour éliminer l'acide sulfurique dans le but de pouvoir passer l'échantillon dans le GC/FID sans endommager la colonne. L'échantillon est donc passé sur une résine échangeuse d'ions anionique Amberlyst A26 OH. Cette résine est d'une grosseur de 0,56 à 0,70 mm et possède une concentration de sites actifs d'environ 0,80 équivalents/L. Cette résine retire les acides provenant d'hydrocarbures et d'autres solvants non polaires. Une petite quantité d'hydroxyde de baryum est ajoutée à un aliquot de l'échantillon après un passage sur la

résine. Si l'aspect devient laiteux, l'échantillon est à nouveau passé sur la résine. Ce processus est répété jusqu'à ce que l'aspect de l'aliquot ne change pas après addition de base forte. Il a été vérifié avec des échantillons standards que la résine n'absorbe pas l'acide acétique.

L'étape suivante est l'analyse des échantillons du distillat et du rebouilleur par GC/FID. Le chromatographe est un HP 5890 A. La colonne est de marque J&W et le modèle est HP-INNOWAX 19091N-133E. La longueur de la colonne est de 30 m, le diamètre interne de 0,250 mm et l'épaisseur du film de 0,25 µm. Le gaz vecteur est de l'hélium injecté à un débit de 1,10 ml/min et le ratio de séparation est de 65 pour 1. La méthode utilisée pour obtenir une séparation claire des pics sur le chromatogramme est la suivante : Pour les échantillons d'acétate de méthyle, l'injecteur et le détecteur sont à 250 °C, la colonne à 60 °C pour 2 min, ensuite il y a augmentation de température de 15 °C/min jusqu'à 120 °C. Pour les échantillons d'acétate d'éthyle, le four est maintenu à 50 °C pour 4 minutes et ensuite cette température s'élève de 15 °C/min jusqu'à 120 °C. La méthode d'analyse utilise un standard interne, soit le 1-propanol. Des courbes de calibration ont été effectuées pour chaque produit et ces dernières ont été vérifiées régulièrement à l'aide d'échantillons standards.

4.6 Présentation des résultats et analyse

4.6.1 Effet de la quantité de catalyseur sur la production de MeOAc

Les premiers tests réalisés ont été sur la quantité de catalyseur utilisé pour la production d'acétate de méthyle. Un pourcentage massique d'un, deux et trois pourcent d'acide sulfurique dans l'acide acétique a été utilisé. En premier lieu, huit mol/h de HOAc et de MeOH ont été testé, mais il y avait de l'engorgement dans la colonne. Par conséquent, six mol/h de réactifs dans un ratio molaire de un pour un ont été alimenté dans la colonne de distillation réactive et l'échange fonctionnait bien. Le tableau 4.1 montre les résultats obtenus en changeant la quantité d'acide sulfurique utilisée.

Tableau 4.1 Résultats obtenus selon la quantité de catalyseur

Réponses	Pourcentage massique de catalyseur					
	1	1	2	2	3	3
Conversion (%)	80,9	79,6	82,5	82,0	86,4	87,1
X _d MeOAc	0,8552	0,8490	0,8552	0,8382	0,8387	0,8326
X _d MeOH	0,1285	0,1341	0,1317	0,1478	0,1481	0,1591
X _d HOAc	0,0064	0,0073	0,0040	0,0051	0,0033	0,0015
X _d H ₂ O	0,0099	0,0096	0,0091	0,0089	0,0099	0,0068
X _r MeOAc	0,0429	0,0471	0,0196	0,0186	0,0106	0,0184
X _r MeOH	0,0061	0,0068	0	0	0	0,0063
X _r HOAc	0,4619	0,5071	0,2967	0,2476	0,2655	0,3310
X _r H ₂ O	0,4681	0,415	0,6383	0,6905	0,6367	0,5579

Les prochains tableaux présentés ont tous des résultats significatifs par rapport au pourcentage de catalyseur selon l'analyse statistique réalisée à l'aide du logiciel Design Expert 7. On remarque à la figure 4.4 que la conversion augmente considérablement avec un pourcentage plus élevé d'acide. En effet, plus il y a d'acide sulfurique, plus il y a

présence de protons H^+ et plus l'avancement de la réaction est grand. Cependant, la pureté du distillat n'augmente pas, c'est la quantité de produit récupéré qui augmente, comme s'il y avait présence d'un azéotrope ou que la colonne de distillation n'était pas assez longue pour effectuer une séparation plus poussée. Par contre, la corrosion des équipements est un facteur à considérer avec l'augmentation de la présence d'acide, c'est pourquoi il n'y a pas eu d'expérimentation avec une concentration en acide sulfurique plus élevée que 3 % massique.

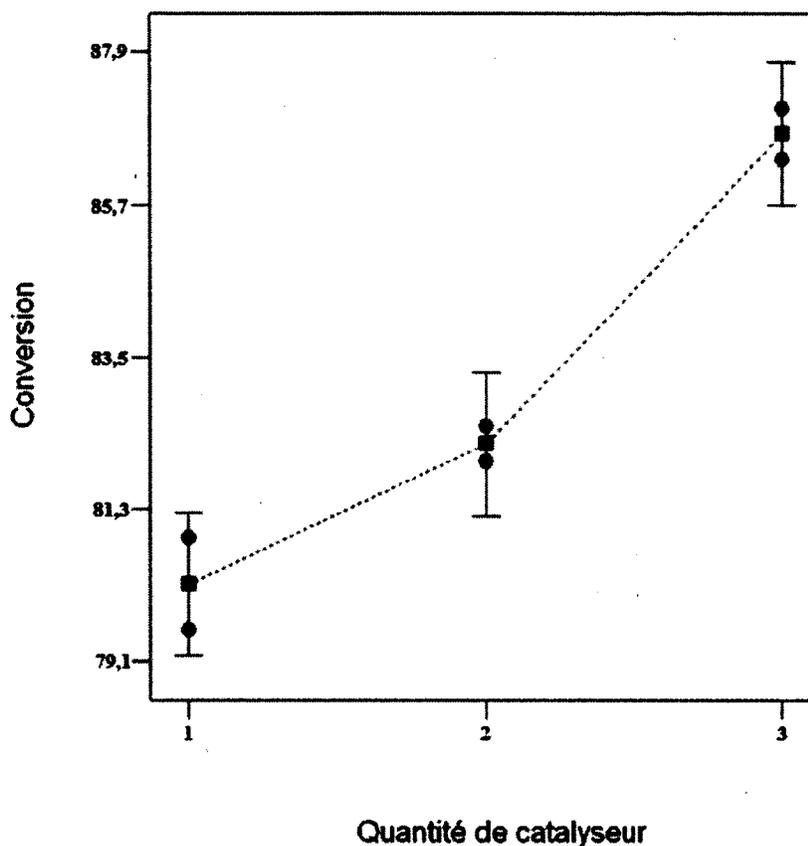


Figure 4. 4 Conversion en fonction de la quantité de catalyseur

Au niveau des fractions massiques, les paramètres significatifs sont la teneur en acide acétique dans le distillat, la teneur en acide acétique dans le rebouilleur et la teneur en eau dans le rebouilleur. La figure 4.5 indique que l'acide acétique réagit davantage et donc qu'on en retrouve moins au distillat, c'est-à-dire qu'il y a 2,85 fois moins de HOAc lorsque l'on passe de 1 à 3% d'acide sulfurique.

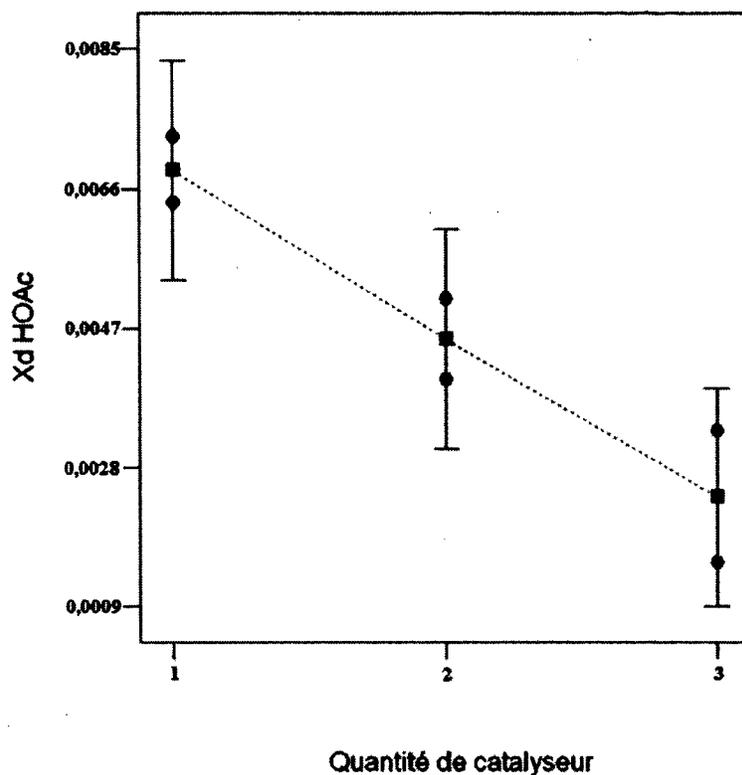


Figure 4. 5 x_d HOAc en fonction de la quantité de catalyseur

En ce qui concerne la figure 4.6, il y a une tendance à avoir moins d'acide acétique au rebouilleur lorsque le pourcentage de catalyseur augmente. Entre 2 et 3 % de catalyseur, cette tendance semble être non considérable. Cela est peut-être dû à l'erreur de la méthode d'analyse ou bien au système en lui-même qui a quelques variations opérationnelles. Toutefois, il est logique que l'on retrouve moins d'acide acétique non réagit lorsque la conversion est plus grande. La teneur en acétate de méthyle diminue également au rebouilleur avec une concentration de catalyseur plus élevée.

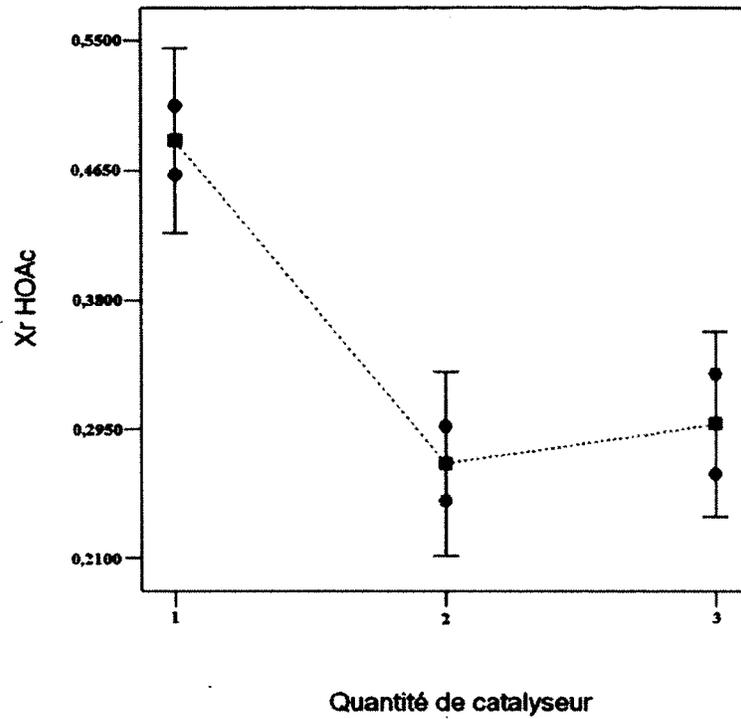


Figure 4.6 x_r HOAc en fonction de la quantité de catalyseur

La figure 4.7 confirme que lorsque la conversion est plus grande, il y a davantage d'eau et moins d'acide acétique au rebouilleur. Il y a aussi cette contradiction entre les valeurs de 2 et 3 % de catalyseur.

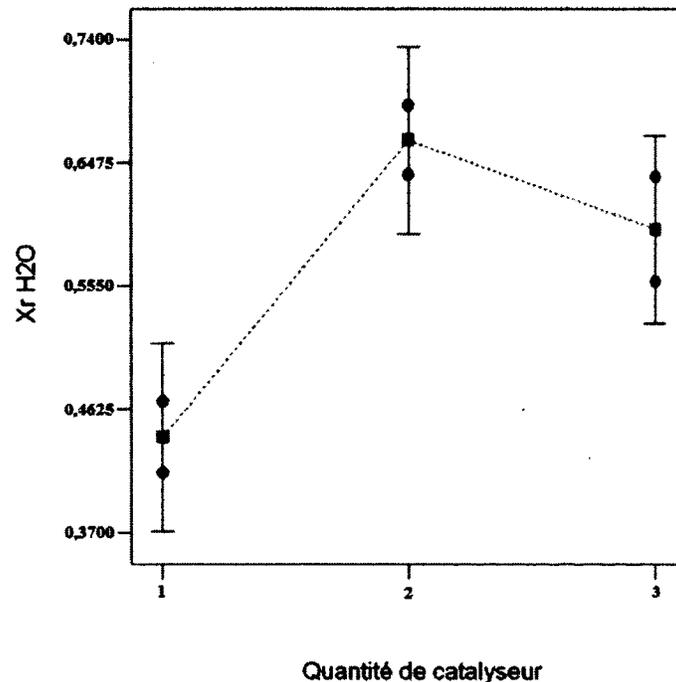


Figure 4.7 x_r H₂O en fonction de la quantité de catalyseur

4.6.2 Effet d'un gaz porteur sur la production de MeOAc

L'autre série de tests réalisés concerne le bullage d'azote. Il était suspecté que la conversion chute légèrement avec le bullage puisque le volume d'azote injecté limite l'espace dans le réacteur pour que la réaction s'effectue. Cependant, il était attendu que l'ester soit plus facilement séparé et qu'il se récupère avec une plus grande pureté au condenseur. Il était intéressant de vérifier si l'entraînement de l'ester aiderait à pousser la réaction vers les produits par le principe de Le Châtelier. Les résultats expérimentaux se retrouvent au tableau 4.2.

Tableau 4.2 Résultats obtenus selon le débit d'azote bullé au rebouilleur

Réponses	Bullage d'azote (sml/min)							
	0	0	100	100	200	200	300	300
Conversion (%)	80,9	79,6	67,3	65,7	68,6	68,5	69,9	69,6
X _d MeOAc	0,8552	0,849	0,8075	0,7726	0,8025	0,8244	0,777	0,7796
X _d MeOH	0,1285	0,1341	0,1783	0,2124	0,1784	0,158	0,2031	0,1998
X _d HOAc	0,0064	0,0073	0,0033	0,0037	0,0053	0,0051	0,0052	0,0045
X _d H ₂ O	0,0099	0,0096	0,0109	0,0113	0,0138	0,0125	0,0147	0,0161
X _r HOAc	0,4619	0,5071	0,4793	0,4918	0,5486	0,5627	0,4605	0,4596

Il est constaté à la figure 4.8 que la conversion chute avec l'utilisation d'azote, mais qu'à 300 sml/min, la conversion est plus grande qu'avec 100 sml/min. Toutefois, entre aucun bullage et 300 sml/min, il y a une réduction de 10 % de la conversion. Cela confirme que le volume qu'occupe le gaz porteur diminue le volume disponible pour la réaction.

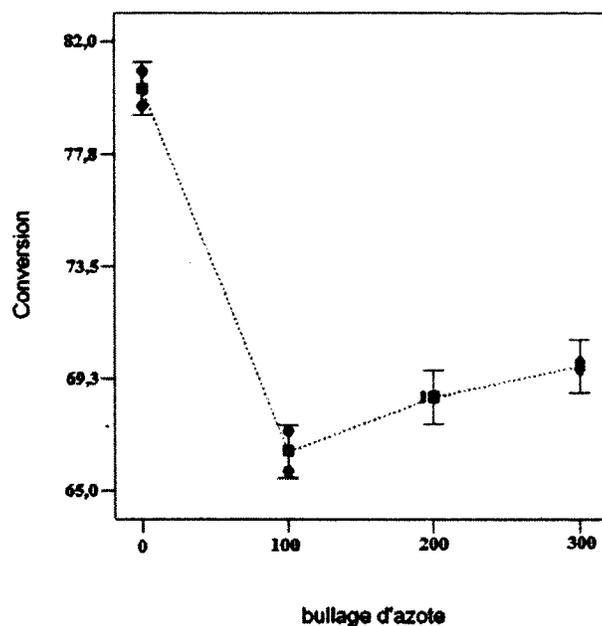


Figure 4.8 Conversion en fonction du débit de gaz porteur

Comme observé à la figure 4.9, l'échantillon du distillat comprend moins d'acétate de méthyle lorsqu'il y a un bullage de gaz inerte. Par conséquent, le méthanol est emporté par l'azote et passe plus rapidement la zone réactive, ce qui limite la conversion. On retrouve donc davantage de MeOH dans le condensat, voir figure 4.10, et moins de MeOAc.

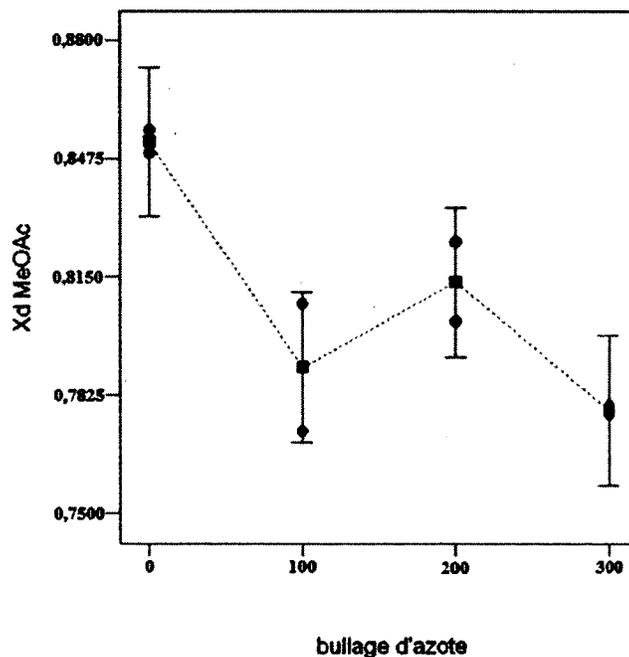


Figure 4.9 x_d MeOAc en fonction du débit d'azote bullé

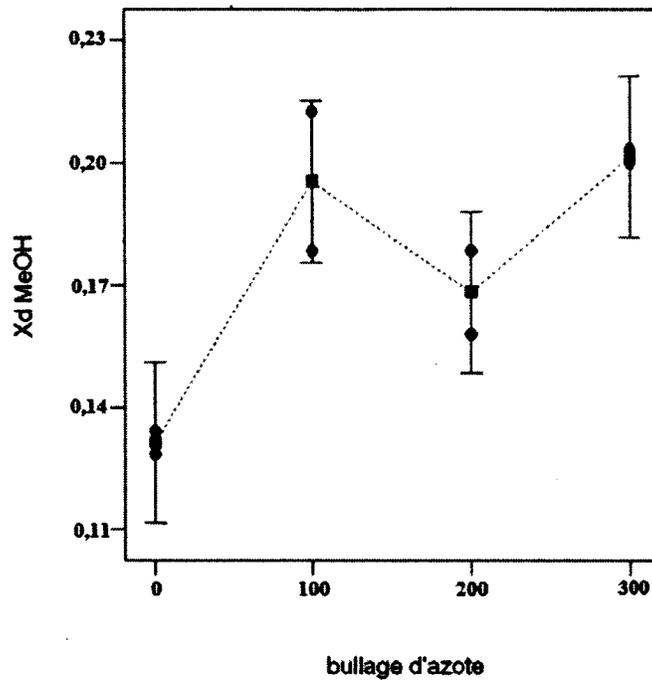


Figure 4. 10 $x_d \text{ MeOH}$ en fonction du débit d'azote bullé

La figure 4.11 démontre également que l'eau est emportée par le gaz porteur, ce qui est un point très négatif. En effet, le pourcentage d'eau en tête de colonne augmente de 1,57 % lorsque le débit d'azote passe de 0 à 300 sml/min.

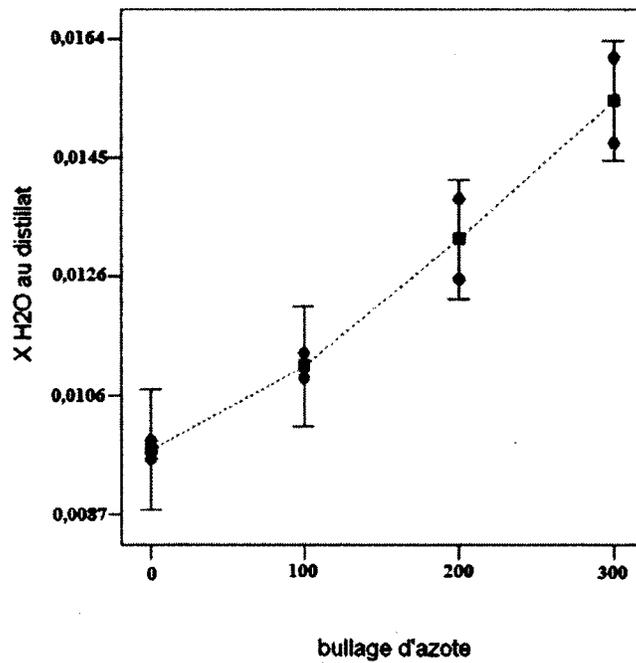


Figure 4. 11 $x_d \text{ H}_2\text{O}$ en fonction du débit d'azote bullé

Par contre, l'acide acétique n'est pas entraîné et le produit au condenseur en est moins riche comme la figure 4.12 l'indique. Le bullage d'azote permet donc d'effectuer une séparation plus aisée entre l'acide acétique et les autres composés qui sont l'eau, le méthanol et l'acétate de méthyle.

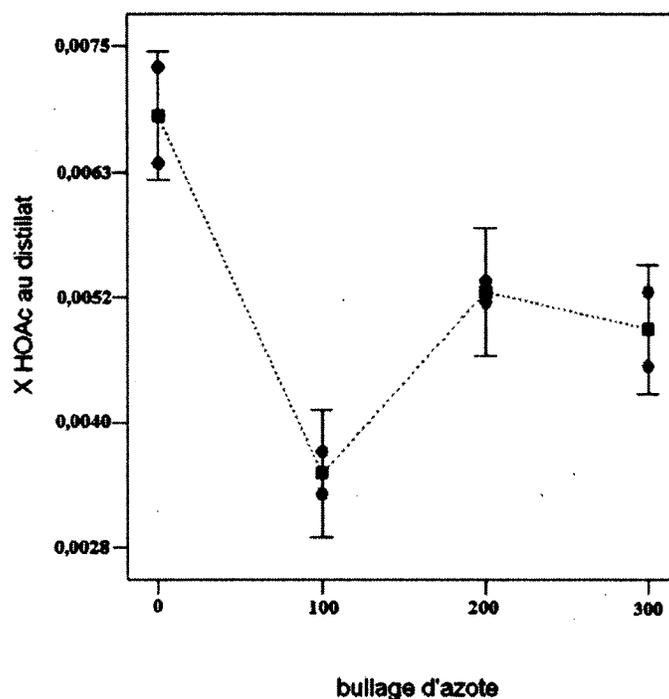


Figure 4. 12 x_d HOAc en fonction du débit d'azote bullé

4.6.3 Effet du ratio molaire MeOH/HOAc sur la production de MeOAc

Cette série de tests a servi à vérifier l'influence du ratio molaire MeOH/HOAc. La conversion est logiquement plus élevée lorsqu'un excès d'un réactif est employé, en respect avec le principe de Le Châtelier. Il était intéressant de vérifier qu'un excès d'un ou l'autre des réactifs entraînait les mêmes résultats. Ceux-ci sont détaillés au tableau 4.3.

Tableau 4.3 Résultats obtenus selon le ratio molaire

Réponses	Ratio molaire MeOH/HOAc								
	0,67	0,67	0,67	1	1	1	1,5	1,5	1,5
Conversion (%)	90,2	87,4	93,7	80,9	79,6	78,9	89,6	87,6	88,0
X _d MeOAc	0,915	0,915	0,908	0,855	0,849	0,848	0,740	0,738	0,723
X _d MeOH	0,065	0,064	0,068	0,129	0,134	0,134	0,239	0,242	0,257
X _d HOAc	0,006	0,007	0,010	0,006	0,007	0,008	0,006	0,005	0,006
X _d H ₂ O	0,015	0,015	0,014	0,010	0,010	0,010	0,015	0,014	0,015
X _r MeOAc	0,028	0,028	0,026	0,043	0,047	0,044	0,033	0,028	0,030
X _r MeOH	0,000	0,000	0,000	0,006	0,007	0,006	0,041	0,034	0,037
X _r HOAc	0,399	0,395	0,360	0,462	0,507	0,474	0,215	0,178	0,194
X _r H ₂ O	0,502	0,507	0,534	0,468	0,415	0,455	0,607	0,638	0,638

La conversion est sensiblement la même avec un excès de MeOH ou de HOAc. Il est vrai que l'excès de HOAc engendre une conversion légèrement plus grande, mais cela est probablement dû à l'erreur d'expérimentation. La figure 4.13 indique une augmentation d'environ 10 % de la conversion lorsqu'un excès est utilisé. Ce moyen de faire pour obtenir de meilleurs résultats est donc efficace, toutefois une séparation et une recirculation du réactif en excès sont nécessaires.

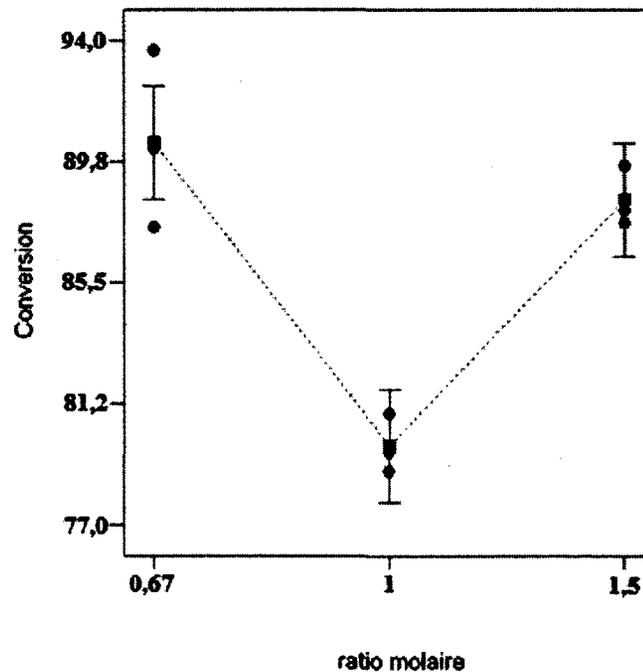


Figure 4.13 Conversion en fonction du ratio molaire MeOH/HOAc

La fraction massique de MeOAc est aussi un résultat significatif selon l'analyse statistique. Bien entendu, lorsqu'un excès d'acide acétique est présent, le distillat contiendra très peu de MeOH, car il a davantage réagi. Au contraire, lorsqu'il y a un excès de MeOH, la pureté du distillat en MeOAc est plus faible. Voir figure 4.14 et 4.15.

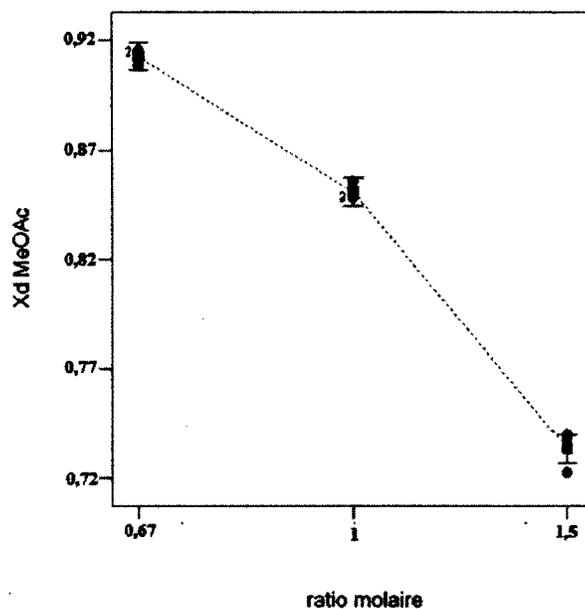


Figure 4. 14 x_d MeOAc en fonction du ratio molaire MeOH/HOAc

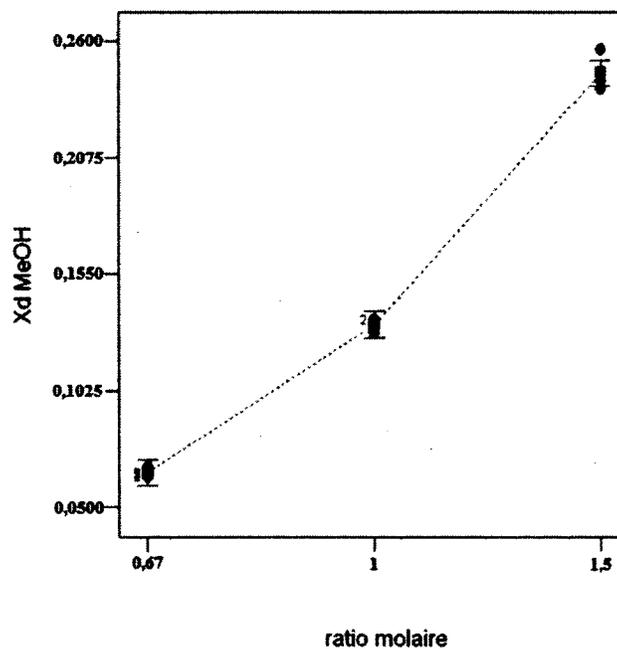


Figure 4. 15 x_d MeOH en fonction du ratio molaire MeOH/HOAc

La teneur en eau au distillat est augmentée aussi avec une conversion plus grande, c'est-à-dire lorsqu'un excès est employé comme démontré à la figure 4.16.

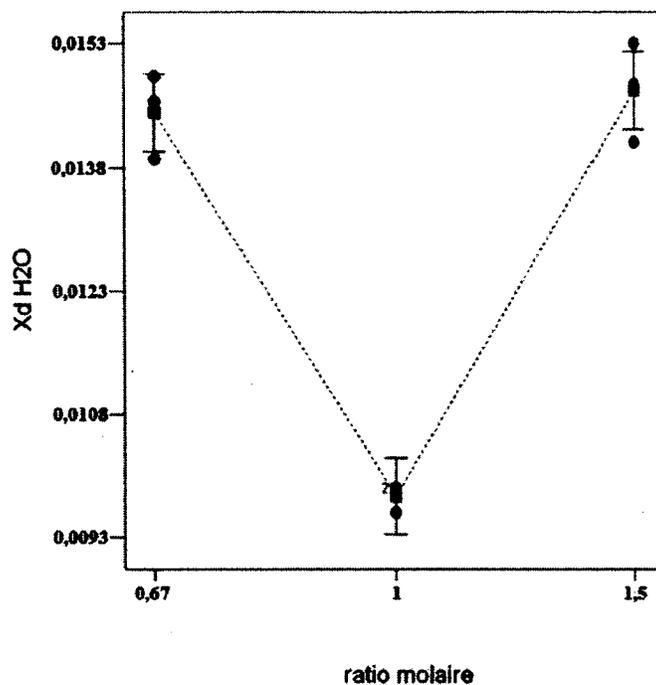


Figure 4. 16 $x_d \text{ H}_2\text{O}$ en fonction du ratio molaire

4.6.4 Effet du ratio de reflux sur la production d'EtOAc

L'effet du ratio du reflux a été vérifié pour la production d'acétate d'éthyle. Pour ceci, un ratio molaire EtOH/HOAc de 1 et une concentration d'acide sulfurique de 1 % ont été utilisés. 3 mol/h d'EtOH et 3 mol/h de HOAc étaient donc alimentés dans la tour de distillation. Le ratio de reflux maximal expérimenté a été de 2,60. Il aurait été souhaité que ce ratio soit supérieur, mais la pompe n'était pas capable de fournir davantage. Le tableau 4.4 exprime les résultats.

Tableau 4. 4 Résultats obtenus selon le ratio de reflux

Réponses	Ratio de reflux								
	0,98	0,98	1,78	1,78	1,78	2,60	2,60	2,60	
Conversion (%)	62,7	63,8	64,6	65,1	64,7	70,6	69,0	69,7	
X _d EtOAc	0,6917	0,6834	0,6898	0,6947	0,6861	0,6965	0,6906	0,6744	
X _d EtOH	0,2356	0,2421	0,2451	0,2351	0,242	0,243	0,2477	0,2645	
X _d HOAc	0,0176	0,0198	0,0139	0,0135	0,0153	0,0096	0,0104	0,0108	
X _d H ₂ O	0,0551	0,0547	0,0512	0,0567	0,0566	0,0509	0,0513	0,0503	
X _r EtOAc	0,0116	0,0116	0,0091	0,0091	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	
X _r EtOH	0,0649	0,0649	0,0624	0,0621	0,0592	0,0563	0,0549	0,0553	
X _r HOAc	0,6112	0,6106	0,6083	0,6055	0,5778	0,6748	0,6581	0,6626	
X _r H ₂ O	0,2916	0,293	0,3039	0,3063	0,3395	0,2462	0,266	0,2637	

La figure 4.17 illustre le fait que l'élévation du ratio de reflux augmente la conversion, car le temps de résidence de l'éthanol est augmenté. Un ratio de reflux plus élevé signifie des coûts d'opération en conséquence, car il faut refroidir et pomper davantage de produits au final.

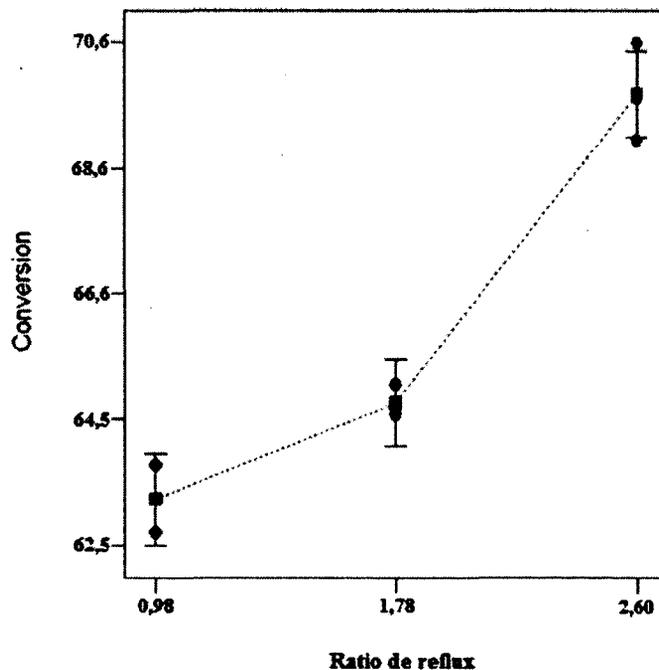


Figure 4. 17 Conversion en fonction du ratio de reflux

Il est observé à la figure 4.18 que la fraction massique d'acide acétique décroît lorsque le ratio de reflux augmente, car la séparation est plus efficace par un plus fort gradient de température en tête de colonne. Cependant, la concentration en EtOAc dans le distillat reste stable à environ 68 %. Il est supposé que l'azéotrope de 70 % EtOAc et 30 % EtOH n'est pas brisé par l'effet extractif de l'acide acétique glacial. La conversion augmente donc seulement car il y a plus de produit récupéré. L'EtOH et l'EtOAc semblent être davantage recouverts au distillat, ce qui explique l'accroissement de la masse de produit. En effet, la composition de ces deux espèces chimiques diminue au rebouilleur quand le ratio de reflux augmente.

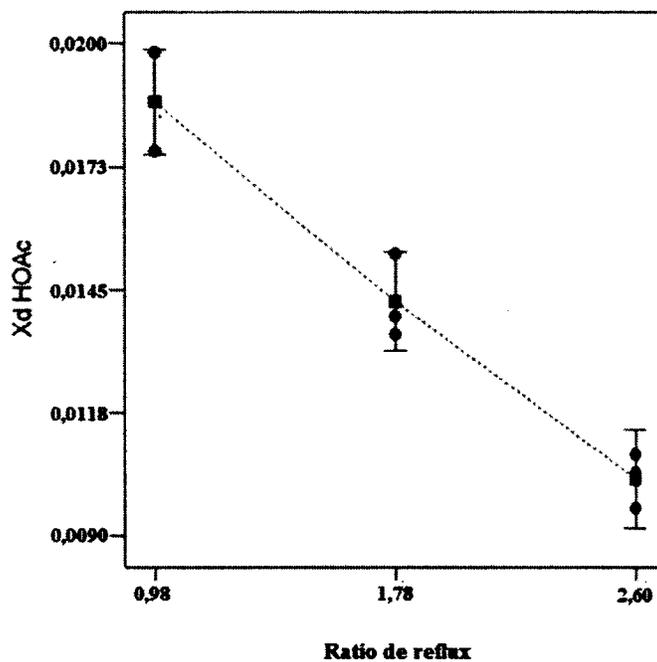


Figure 4. 18 x_d HOAc en fonction du ratio de reflux

D'autres tests ont été effectués pour la distillation réactive de l'acétate d'éthyle. Une concentration de 3 % de H_2SO_4 a été essayée, toujours avec un ratio molaire de 1. Lorsque le débit molaire total de réactif était de 6 mol/h et le ratio de reflux de 1,5, la conversion était de 73 % et il y avait 70 % d'EtOAc au distillat. Lorsque le débit molaire était de 4 mol/h, la conversion était de 59 % avec la même pureté d'EtOAc. L'azéotrope n'est donc pas brisé lorsque le débit est moindre. Cette conversion plus grande s'explique par le fait que l'échange n'était pas favorable avec des débits plus faibles. Il y a moins de turbulence et le contact entre le gaz et le liquide n'est pas assez soutenu.

4.7 Améliorations du montage

Pour obtenir une meilleure conversion, le volume de garnissage de la colonne dans la zone réactive a été augmenté de 235 ml à 315 ml. De plus, dans la zone d'enrichissement, une colonne de distillation de 3 plateaux à calottes de barbotage a été ajoutée. Par conséquent, la composition en eau dans le condensat a diminué considérablement, de 1 % à 0,5 %, et il n'y avait plus aucune trace d'acide acétique. La conversion a aussi augmenté de 86 à 90 % avec un ratio molaire de 1. Pour les meilleurs résultats, le ratio molaire MeOH/HOAc était alors de 2, il y avait 3 % d'acide sulfurique dans l'acide acétique et le ratio de reflux était de 1,5. La figure 4.19 présente d'abord la stabilisation des températures, les 3 barres noires verticales représentent la prise d'échantillon. Le tableau 4.5 expose ces résultats.

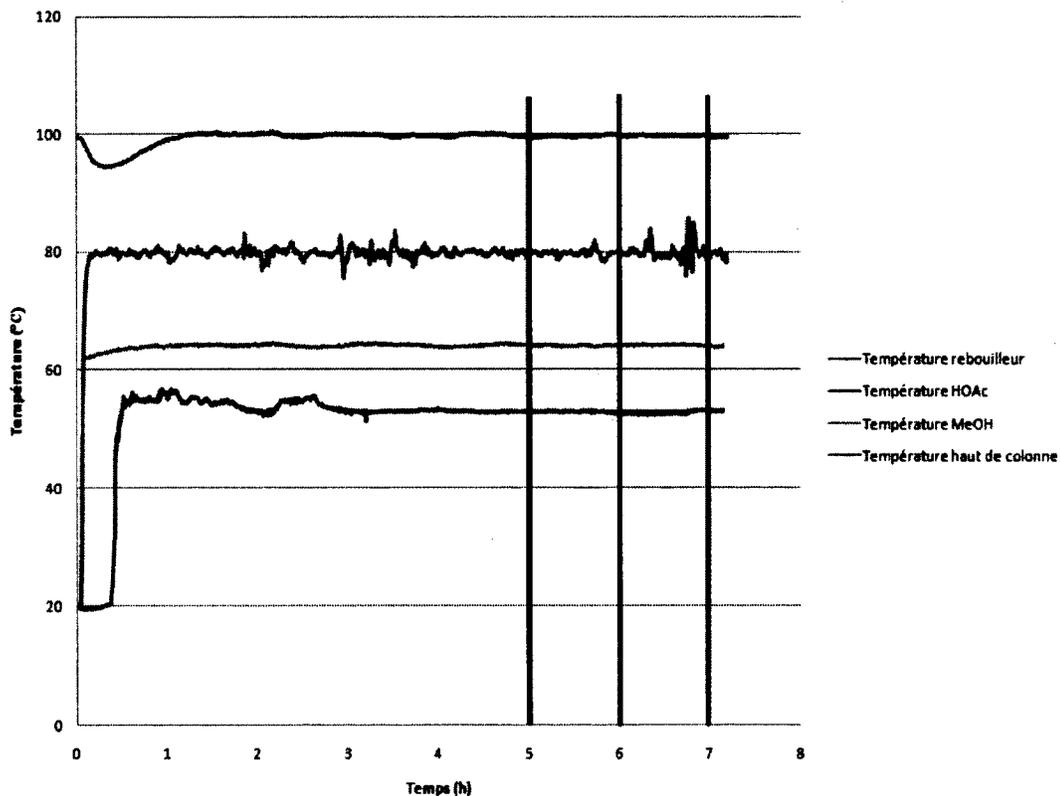


Figure 4. 19 Température d'opération en fonction du temps

Tableau 4. 5 Résultats après améliorations du montage

	Entrées		Sorties	
	MeOH	HOAc	Condensat	rebouilleur
Débit (g/min)	3,21	3,11	5,42	0,93
Fraction massique				
MeOH	0,998		0,3454	0,0357
MeOAc			0,6471	0,0056
HOAc		0,9666		0,0456
H ₂ O	0,002	0,0029	0,0075	0,8128
H ₂ SO ₄		0,03		0,1003
Total	1,00	1,000	1,0000	1,0000
Ratio molaire	3 pour 6			
Ratio de reflux	1,45			
Conversion	94,72			
Bilan de masse global	-0,03			
Bilan de masse partiel MeOH	-0,1878			
Bilan de masse partiel HOAc	0,1163			
Bilan de masse partiel H ₂ O	0,0721			

À la suite de ces expérimentations, il a été décidé de remplacer les colonnes de Vigreux par des colonnes garnies dans le but d'obtenir des données pertinentes pour une éventuelle mise à l'échelle au niveau industrielle. Voici les caractéristiques du garnissage utilisé au tableau 4.6.

Tableau 4. 6 Caractéristiques du garnissage

Type	Anneaux de Raschig
matériel	verre
Diamètre externe (mm)	6
Diamètre interne (mm)	4
Épaisseur (mm)	1
Hauteur (mm)	6
Porosité	0,67
Surface spécifique (m ² /m ³)	1204
Facteur de garnissage	1600

Ainsi, la zone d'épuisement et la zone d'enrichissement de la colonne de distillation ont été remplacées par 2 sections de 30 cm de hauteur contenant chacune 250 ml de garnissage. Le diamètre interne était d'environ 3,5 cm. Des distributeurs ont été fabriqués

pour que l'écoulement liquide soit dirigé vers le centre du garnissage, et ainsi éviter les chemins préférentiels par les parois. Le nombre de stages idéaux a ensuite été déterminé pour ces 2 sections. Pour ce faire, une distillation d'un système eau-éthanol a été opérée avec un reflux total à une pression de un atmosphère. Un mélange de 50 % EtOH et 50 % H₂O, référence massique, a été introduit dans le rebouilleur. La distillation a été opérée pendant 7 heures pour obtenir une stabilisation. Le distillat contenait alors 11,77 % H₂O et le rebouilleur 94,93 % H₂O, toujours sous référence massique. La méthode de McCabe-Thiele a donc été utilisée avec un diagramme d'équilibre eau-éthanol, voir figure 4.20.

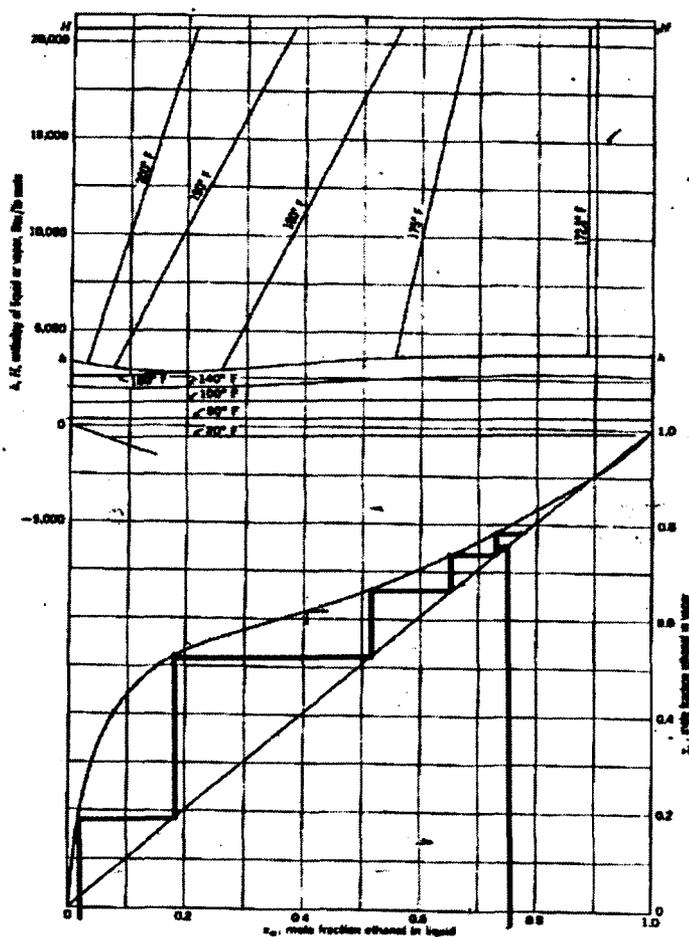


Figure 3A. Enthalpy-composition diagram for ethanol-water mixtures at 1 atm pressure (3). Reference state: liquid water at 32°F, liquid ethanol at 32°. (By permission of John Wiley; copyright © 1980.)

Figure 4. 20 Détermination du nombre de stages théoriques [Foust, 1980]

Le nombre de stages est donc de 4,4. Cependant, il faut soustraire un stage pour éliminer l'effet du rebouilleur. Ce qui donne un nombre théorique de stages par mètre de 5,6.

Des tests ont ensuite été effectués pour déterminer le point d'engorgement pour les 2 sections de séparation physique. Le débit d'eau s'écoulant par le haut était fixé, tandis que le débit de gaz introduit par le bas était sujet à variation. Cela a permis de tracer les courbes à la figure 4.21, chaque courbe correspond à un débit d'eau (voir légende du graphique).

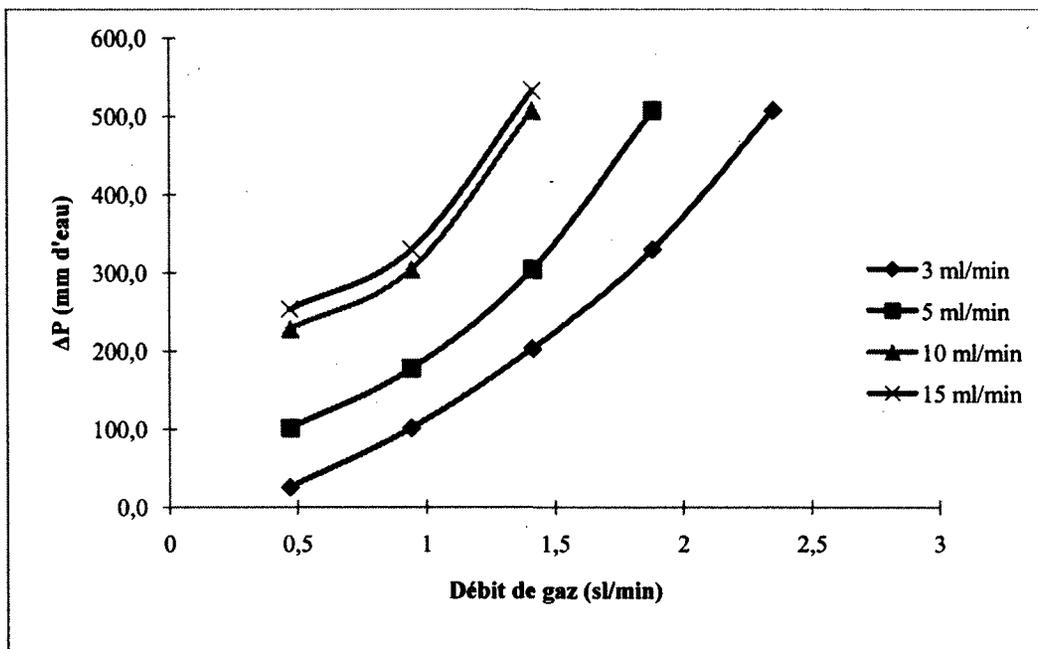


Figure 4. 21 Perte de charge en fonction du débit de gaz pour un système eau-azote

Il est à noter que visuellement, un engorgement apparaissait à partir de 380 mm d'eau (1.037 atm de pression absolue).

Puisque le système est plus complexe qu'un système eau-azote avec l'effet de formation de produit et la vaporisation du reflux, il a été décidé de vérifier la perte de charge pour la distillation réactive en opération. La figure 4.22 présente donc les résultats du changement du débit de MeOH, la phase gazeuse, tandis que le reflux et le débit d'acide acétique sont maintenus constants. Le point d'engorgement est situé à un débit de 4.25 sl/min, un point d'inflexion y est observé. Les colonnes garnies sont habituellement opérées entre 50 et 75 % du point d'engorgement. 50 % est plus prudent, tandis que 75 % est considéré comme une opération plus agressive. Lorsqu'un ratio molaire MeOH/HOAc de 2 est utilisé, cette plage d'opération est respectée. En effet, le débit de MeOH correspond alors à 2,36 l/min, c'est-à-dire de 6 mol/h ou bien 4 ml/min sous forme liquide à 20 °C. Lorsque l'opération

est effectuée avec un ratio molaire MeOH/HOAc de 1, on se retrouve plutôt à 30 % du point d'engorgement avec un débit gazeux de 1,18 l/min ou bien de 3 mol/h de MeOH.

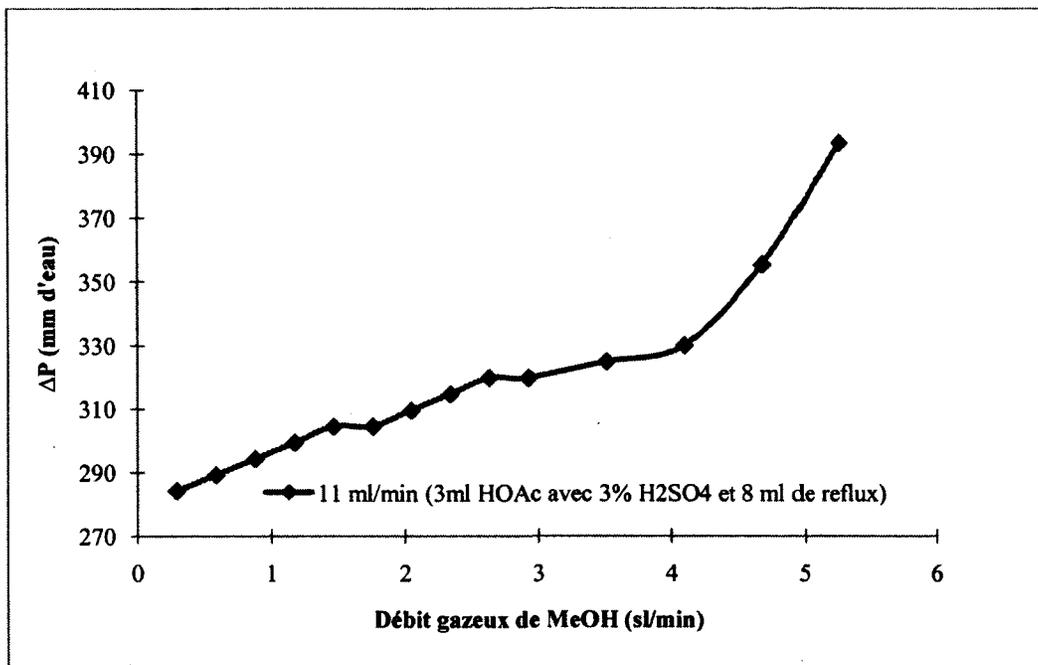


Figure 4. 22 Perte de charge en fonction du débit de gaz pour la distillation réactive

Voici les résultats acquis avec les colonnes garnies au lieu de colonnes de vigreux. Il a été prouvé qu'une stratégie pour obtenir une conversion plus élevée lorsque la zone réactive n'est pas assez longue est d'utiliser un excès de réactif. Le Tableau 4.7 démontre qu'un excès de MeOH génère une conversion de 96,3 % avec ce système. Le point intéressant avec cette manœuvre est que le rebouilleur ne contient plus d'acide acétique. Bien entendu, le méthanol se récupère alors avec l'acétate au distillat, mais il demande moins d'énergie de séparer l'alcool et l'ester que l'acide acétique et l'eau, de par leurs températures d'ébullition moins élevée. De surcroît, l'hydrogénolyse qui est l'étape suivante dans la production d'éthanol peut tolérer le méthanol mais pas l'acide acétique. Le tableau 4.8 comprend jusqu'à 33 % d'HOAc au rebouilleur lorsqu'aucun excès de réactif est utilisé. La conversion est aussi plus faible avec 89 %. La pureté du distillat est cependant plus élevée avec 93,45 %.

Tableau 4.7 Résultats avec excès de méthanol

	Entrées		Sorties	
	MeOH	HOAc	Condensat	rebouilleur
Débit (g/min)	3,21	3,11	5,49	0,63
Fraction massique				
MeOH	0,998		0,3121	0,0613
MeOAc			0,6471	0,0282
HOAc		0,9666	0,0012	
H ₂ O	0,002	0,0029	0,0396	0,7628
H ₂ SO ₄		0,03		0,1477
Total	1,00	1,000	1,0000	1,0000
Ratio molaire	3 pour 6			
Ratio de reflux	1,43			
Conversion	96,28			
Bilan de masse global	0,20			
Bilan de masse partiel MeOH	-0,0542			
Bilan de masse partiel HOAc	0,1052			
Bilan de masse partiel H ₂ O	0,1834			

Tableau 4.8 Résultats avec ratio molaire de 1

	Entrées		Sorties	
	MeOH	HOAc	Condensat	rebouilleur
Débit (g/min)	1,61	3,11	3,508	1,77
Fraction massique				
MeOH	0,998		0,0397	0,0044
MeOAc			0,9345	0,0154
HOAc		0,9666	0,0001	0,332
H ₂ O	0,002	0,0029	0,0257	0,5955
H ₂ SO ₄		0,03		0,0527
Total	1,00	1,000	1,0000	1,0000
Ratio molaire	3 pour 3			
Ratio de reflux	2,00			
Conversion	89,14			
Bilan de masse global	-0,56			
Bilan de masse partiel MeOH	0,0378			
Bilan de masse partiel HOAc	-0,2621			
Bilan de masse partiel H ₂ O	-0,3302			

4.8 Éléments préliminaires pour mise à l'échelle

Cette section est basée sur les résultats de l'expérience et sur la revue de littérature effectuée pour la production d'acétate de méthyle.

Premièrement, le matériel de la colonne de distillation serait de l'acier inoxydable avec un recouvrement de verre ou de polytétrafluoroéthylène. Ce matériel peut résister à 260 °C pour une opération continue. Les enduits de Teflon sont dégradés uniquement par des métaux alcalins fondus et des agents fluorés très réactifs [Dupont, 2009].

Le ratio molaire MeOH/HOAc serait idéalement de 1 à 2. Préféablement le design serait effectué pour un ratio de 1 et si les conversions désirées ne sont pas atteintes, il y a possibilité d'opérer avec un excès de méthanol. La pression se situerait entre 1 à 2 atm, préféablement 1 atm. La température d'opération serait de 65 à 85 °C dans la zone réactive et de 100 °C au rebouilleur. Le ratio de reflux serait de 1,5 à 2. La quantité d'acide sulfurique dans l'acide acétique sera de 1 à 3 % massique, mais de préférence de 3 % pour limiter les dimensions de la colonne.

Le temps de résidence, calculé comme le volume disponible de la zone réactive divisé par la somme des débits volumiques de l'acide acétique et du méthanol sous forme liquide, est préféablement de 2 h avec 1 % d'acide sulfurique [Agrega et al., 1984]. Le temps de résidence calculé selon ces standards est de 42,3 minutes dans ce rapport.

Le nombre de plateaux réels suggéré par la compagnie Eastman Chemicals est de 30 pour la zone réactive et de 10 pour chacune des zones d'enrichissement et d'épuisement [Agrega et al., 1984]. La littérature indiquait plutôt 8 plateaux théoriques pour la zone réactive et 10 plateaux pour la séparation physique [Pöpken, 2001]. Sur le montage utilisé pour la présente recherche, il y avait 3,4 plateaux théoriques pour la zone réactive et 3,4 plateaux pour la distillation.

Le ratio L/D de la zone réactive était de 23,6 pour le montage expérimental utilisé lors de la présente recherche et de 80 selon Pöpken [2001].

Si une colonne garnie est utilisée, unité moins dispendieuse qu'une colonne ayant des plateaux à calottes ou clapets, il est important de prévoir des redistributeurs tous les 3 à 4 mètres pour éviter les chemins préférentiels aux parois.

La cinétique de réaction sera approximée avec les conditions favorables précédemment déterminées. Il est posé comme hypothèses que la réaction est d'ordre 1, que la section réactive de la colonne est de type réacteur piston pour l'écoulement de l'acide acétique, que ce dernier composé reste sous forme liquide et que la vitesse est constante. Ainsi, le développement mathématique suivant peut être considéré :

$$\frac{\partial F_A}{\partial V} = -k C_A \quad (4.1)$$

$$F_{A0} \frac{\partial X}{\partial V} = \frac{k F_{A0} (1-X)}{u} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{(1-X)} \partial X = \frac{k \partial V}{u} \quad (4.3)$$

$$-\ln(1 - X) = k\tau \quad (4.4)$$

Les données expérimentales sont présentées au tableau 4.9. Le ratio molaire est de 1 et il y a 3% d'HOAc.

Tableau 4. 9 Données expérimentales

V	L	v _o	u _o	τ	X	-Ln(1-X)
ml	cm	ml/min	cm/min	min		
0	0	0	0	0	0	0,0
235	46,4	2,96	0,58	79,4	0,86	1,97
315	62,2	2,96	0,58	106,4	0,9	2,30

Le graphique de la figure 4.23 peut donc être tracé et le facteur k est de 0,0228.

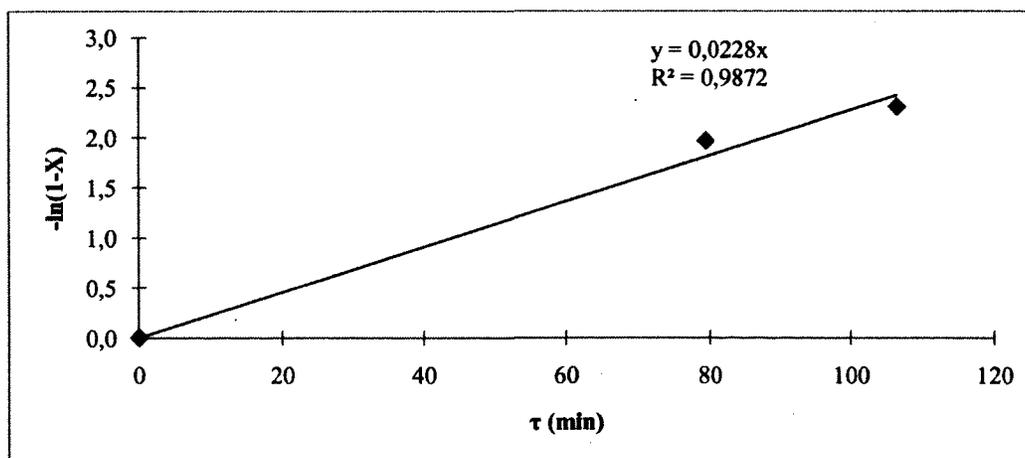


Figure 4. 23 Cinétique de premier ordre

Si la conversion désirée est spécifiée à 0,98, le temps de résidence pour l'acide acétique doit être de 172 minutes. Lorsque le temps de résidence est calculé comme spécifié dans le brevet de la compagnie Eastman chemicals, c'est-à-dire en tenant aussi compte du débit de MeOH liquide, celui-ci est de 1,7 heure. Ce qui corrobore avec leur temps de résidence préférentiel de 2 h [Agreda et al., 1984]. Si le débit industriel d'EtOH produit voulu est de 10 000 000 gallons/an ($37\,854\text{ m}^3/\text{an}$) et que la conversion de l'hydrogénolyse est de 90 %, le débit d'acide acétique sera alors de $5,157\text{ m}^3/\text{h}$. Lorsque le paramètre de vitesse est maintenu constant, le diamètre de la colonne doit être de 4,32 m, ce qui est jugé trop large pour une colonne garnie. La stratégie serait donc de conserver le paramètre L/D de 23,6. Le volume nécessaire pour obtenir cette conversion est alors de $14,74\text{ m}^3$. Le diamètre nécessaire est alors de 0,94 m et la hauteur de 21,25 m. Cependant, la vitesse augmente à 12,4 cm/min.

5 LA RÉACTION EN PHASE VAPEUR

5.1 Cadre expérimental

La résine échangeuse d'ions cationiques Amberlyst 70 de la compagnie Rohm and Haas a été retenue comme catalyseur, car elle est peut être régénérée et elle possède une résistance à des températures pouvant atteindre 190°C.

La mordenite, la ZSM-5, la beta zeolite et la zeolite Y ont été testés pour fin de comparaison. Le tableau 5.1 présente les caractéristiques principales de ces zéolithes.

Type de zéolithes	forme cationique	Surface spécifique	Diamètre des pores (Å)	Ratio Si/Al
Mordenite (MOR)	H	416	7,0	20
Beta (BEA)	H	620	6,7	300
ZSM-5 (MFI)	H	>360	5,6	30
Y (FAU)	H	>660	7,4	12
Y (FAU)	H	>680	7,4	31

Tableau 5.1 Caractéristiques des zéolithes utilisées comme catalyseurs

Le dessiccant sélectionné est la zéolithe 3A pour obtenir une absorption intéressante à 140 et 160 °C.

Les paramètres évalués sont donc le GHSV, la température, le ratio molaire, l'utilisation de dessiccant et le type de catalyseur.

5.2 Description du montage

Le schéma du montage est présenté à la figure 5.1.

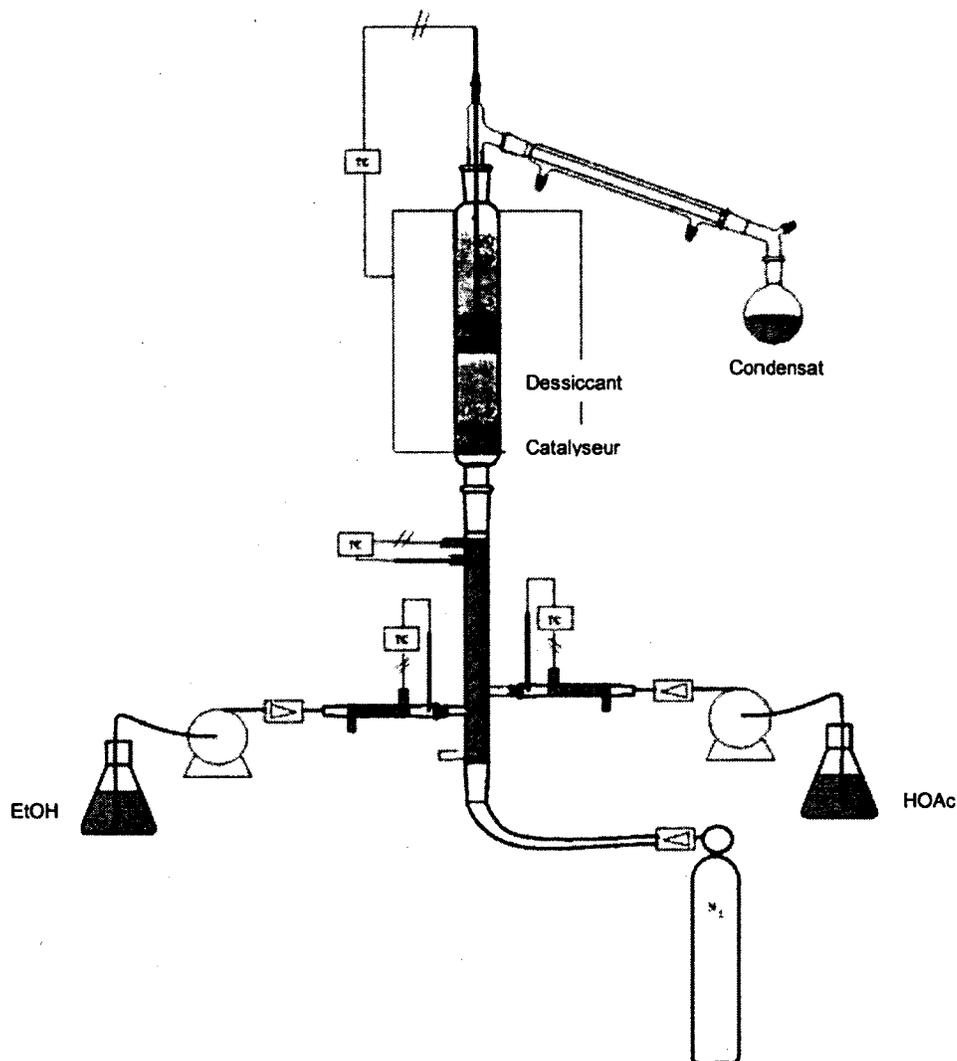


Figure 5.1 Schéma du montage de la réaction en phase vapeur

L'alcool et l'acide acétique sont pompés séparément par des pompes à diaphragme HPLC de marque LabAlliance de Scientific Systems Inc. en Polyéther-éther-cétone d'une capacité de 0,1 à 40,0 ml/min avec 1 % de précision. Des rubans électriques chauffants recouvrent alors des tubes de verre pour faire vaporiser et injecter les réactifs dans le

système. De l'azote est aussi injecté, en tant que gaz porteur, par le bas dans une proportion de 10 % volumique du total des réactifs. Un rotamètre permet de contrôler le débit d'azote. Un autre ruban chauffant permet d'amener la température des réactifs à la température désirée avant le lit catalytique grâce à un contrôleur. Un verre frité supporte le lit comprenant un mélange d'inerte (carbure de silicium ou dessiccant) et de catalyseur dans un ratio de 1,11. Le premier lit est de 7 cm de haut. Du dessiccant ou du carbure de silicium recouvre le tout sur une hauteur de 21,5 cm. Un deuxième lit catalytique identique au premier s'ajoute et du dessiccant ou du carbure de silicium est ajouté. De la laine de verre recouvre le tout pour éviter l'emportement de catalyseur. Ainsi, les réactifs réagissent sur le premier lit catalytique, un enlèvement de l'eau s'effectue et un deuxième lit permet à la réaction de s'effectuer plus efficacement. Finalement, une séparation de l'eau par le dessiccant permet d'obtenir un produit d'une plus grande pureté. La température du réacteur est contrôlée par un thermocouple situé au centre du deuxième lit catalytique.

Le réacteur est de 60 cm de haut par 3 cm de diamètre. Le condenseur de Liébig de 40 cm est alimenté par de l'éthylène glycol refroidi à un minimum de 0 °C. Tout le réacteur est bien isolé pour éviter les pertes de chaleur.

Pour un GHSV de 500 h⁻¹, 1 mol/h de réactifs correspond à un débit de 0,024 sm³/h, ce qui représente 47,3 ml de catalyseur (correspondant à 36,41 g pour l'Amberlyst 70). Avec 10 % volumique d'azote, le temps de résidence dans le réacteur est de 59 s. Toutefois, si l'on considère seulement les deux lits catalytiques, d'un volume de 50 ml chacun, le temps de résidence est de 13,85 s. Ce qui correspond à un temps de résidence de 1,7 h lorsque la base de calcul est le débit d'entrée liquide d'EtOH et d'HOAc dans un ratio molaire de 1. Un GHSV de 1000 h⁻¹, correspond à un débit de réactifs de 0,047 sm³/h et à un temps de résidence de 6,93 s.

Lorsque le dessiccant est utilisé au lieu du carbure de silicium, il y a 400 ml de zéolithe 3 Å, ce qui correspond à 288,36 g. Si l'absorption de l'eau est de 10 % massique et que la conversion est de 100 %, il est théoriquement possible d'opérer pendant 3,2 h. lorsque le débit de réactifs est de 1 mol/h.

Une simulation à l'aide du logiciel Hysys pour l'estérification de l'éthanol dans un ratio molaire de 1 à 140 °C, utilisant 3 réacteurs d'équilibre en série, divisés par des séparateurs de composés pour simuler l'enlèvement d'eau, permet de recouvrer l'acétate d'éthyle avec

une pureté de 93,16 % et de briser l'équilibre de réaction. En effet, le premier réacteur a une conversion de 78,8 %, le deuxième augmente cette conversion à 91,03 % et le dernier à 94,87 %.

5.3 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés, tous certifié A.C.S, étaient : du méthanol provenant des produits chimiques ACP Inc. de 99,8 % de pureté minimale ; de l'acide acétique glacial à 99,7 % de Fisher Scientific Canada ; de l'éthanol anhydre des Alcools de commerce et de l'eau déionisée.

Le carbure de silicium, provenant de la compagnie Washington Mills (Carborex RA, 8 Grit) contient 97,80 % de SiC, 0,60 % de SiO₂, 0,80 % de Si, 0,20 % de Fe, 0,30 % d'Al et 0,30 % de C. Un lavage à l'acide chlorhydrique, un rinçage à l'eau déionisé et un séchage ont permis de retirer les métaux. La taille des particules est de 3 à 4 mm.

Le dessiccant utilisé est un tamis moléculaire 3Å sous forme de billes de 3 à 5 mm provenant de la compagnie Alfa Aesar.

5.4 Protocole expérimental

Premièrement, le refroidisseur est mis en marche et apporté à une température en dessous de 0 °C. Le débit d'azote est ajusté et les pompes sont activées. La consigne des contrôleurs de température est fixée à 140 ou 160 °C. L'acquisition de donnée débute et le système est maintenu dans des conditions stables pour atteindre le régime permanent. Il y a prise d'échantillon de condensat à toutes les heures. Ceux-ci sont immédiatement placés au congélateur pour éviter que la réaction continue. Le débit de sortie est minutieusement mesuré à l'aide d'un cylindre gradué, d'une balance et d'un chronomètre.

5.5 Méthode analytique

Tout d'abord, la teneur en eau des échantillons est mesurée grâce à un titrateur Karl-Fisher de marque Mettler Toledo utilisant de l'éthanol anhydre comme solvant et le réactif Karl-Fisher appelé Hydronal-Composite 2 de la compagnie Riedel-de-Haen. Un ml de ce réactif titre approximativement 2 mg d'eau.

Les échantillons sont ensuite analysés par GC/FID. Le chromatographe est un HP 5890 A. La colonne est de marque J&W et le modèle est HP-INNOWAX 19091N-133E. La longueur de la colonne est de 30 m, le diamètre interne de 0,250 mm et l'épaisseur du film de 0,25 μm . Le gaz vecteur est de l'hélium injecté à un débit de 1,10 ml/min et le ratio de séparation est de 65 pour 1. La méthode utilisée pour obtenir une séparation claire des pics sur le chromatogramme est la suivante : L'injecteur et le détecteur sont à 250 °C. Pour les échantillons d'acétate de méthyle, la température de la colonne est maintenue à 60 °C pour 2 minutes, ensuite il y a une augmentation de température de 15 °C/min jusqu'à 120 °C. Pour les échantillons d'acétate d'éthyle, le four est maintenu à 50 °C pour 4 minutes et ensuite cette température s'élève de 15° C/min jusqu'à 120 °C. Ce la permet une séparation des pics efficiente. La méthode d'analyse utilise un standard interne, soit le 1-propanol. Des courbes de calibration ont été effectuées pour chaque produit et ces dernières ont été vérifiées régulièrement à l'aide d'échantillons standards.

5.6 Présentation des résultats et analyse

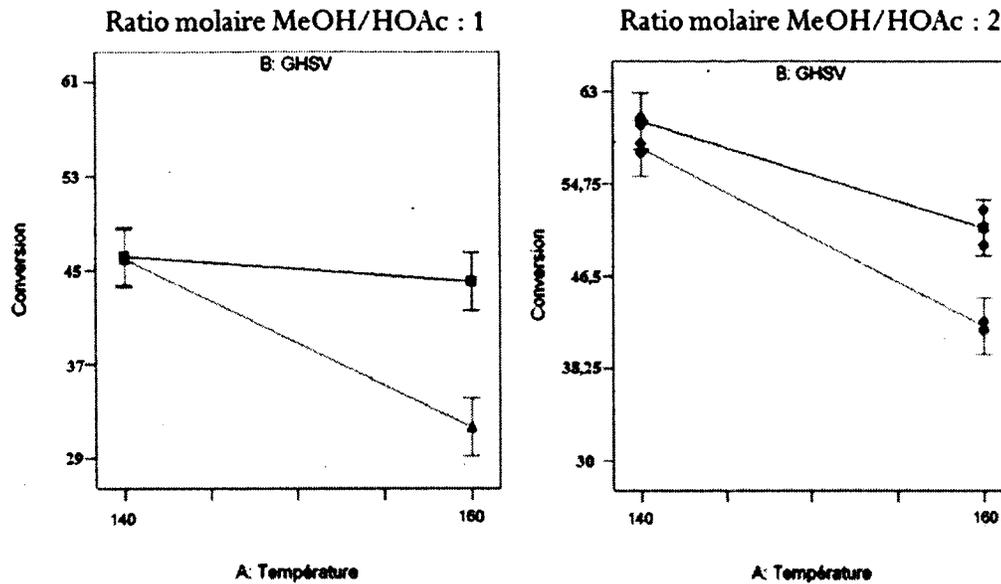
5.6.1 Étude paramétrique sur la production de MeOAc

Le tableau 5.2 expose les résultats obtenus à l'aide d'une étude paramétrique de 3 facteurs à 2 niveaux. Ces facteurs sont la température, le GHSV et le ratio molaire. Les températures utilisées sont 140 et 160 °C. Il était souhaité au départ de tester à 130 et 150 °C, mais à 130 °C, l'acide acétique n'était pas totalement vaporisé, ce qui faussait les données. Les GHSV expérimentés ont été de 500 et 1000 h⁻¹. Un GHSV de 2200 h⁻¹ a d'abord été utilisé, mais la conversion était trop faible (21 %). Le ratio molaire de MeOH/HOAc est de 1 et de 2.

Tableau 5.2 Résultats obtenus selon la température, le GHSV et le ratio molaire pour la production de MeOAc

Température	GHSV	Ratio molaire	Conversion (%)	X MeOAc	X MeOH	X HOAc	X H ₂ O
140	500	1	49,5	0,40490	0,19590	0,32080	0,07840
140	500	1	42,4	0,37160	0,21220	0,33420	0,08200
160	500	1	45,5	0,34780	0,19190	0,38320	0,07710
160	500	1	42,4	0,33650	0,19560	0,39850	0,06960
140	1000	1	45,8	0,32940	0,20740	0,39350	0,06970
140	1000	1	45,8	0,33580	0,20470	0,39100	0,06850
160	1000	1	32,6	0,24560	0,23580	0,46790	0,05170
160	1000	1	30,4	0,23090	0,23840	0,47970	0,05160
140	500	2	60,6	0,34740	0,34940	0,23430	0,06890
140	500	2	60,0	0,34490	0,31650	0,25960	0,07900
160	500	2	52,4	0,30360	0,34470	0,28540	0,06630
160	500	2	49,2	0,28540	0,34880	0,29780	0,06800
140	1000	2	57,5	0,32460	0,37180	0,23180	0,07180
140	1000	2	58,3	0,32400	0,37290	0,23600	0,06710
160	1000	2	42,3	0,24160	0,40910	0,29480	0,05450
160	1000	2	41,6	0,22880	0,42010	0,30180	0,04930

La figure 5.2 démontre que la conversion est plus grande lorsqu'il y a un excès de MeOH et lorsque la température est de 140 °C. Cette dernière observation découle probablement du fait qu'il y a une désactivation du catalyseur (Amberlyst 70) à 160 °C du à la perte du groupement sulfonique. En effet, cette désactivation non régénérable de la résine a été constatée à quelques reprises à une température inférieure à celle de désactivation spécifiée par le fournisseur, qui est de 190 °C. Il y avait alors une forte odeur de soufre et des tubes de détection de gaz indiquaient la présence de SO₂. Parfois, l'odeur était telle qu'il était nécessaire de mettre fin à l'expérience immédiatement. Dans tous les cas, la résine échangeuses d'ions présente une plus grande activité à une température plus modérée. Ensuite, un GHSV plus faible entraîne également une augmentation de la conversion, car le temps de contact avec le catalyseur est plus élevé. Tous ces constats sont valables aussi pour la fraction massique d'acétate de méthyle. En effet, lorsque la conversion est plus grande, la composition en MeOAc au condensat l'est aussi.



- Température : 140 et 160°C
- GHSV : 500 (■) et 1000 (▲)
- Ratio molaire MeOH/HOAc : 1 et 2

Figure 5. 2 Conversion en fonction de la température, du GHSV et du ratio molaire

Le tableau 5.3 expose les résultats obtenus avec l'utilisation de dessiccant et avec un changement du ratio molaire. Un GHSV de 500 h⁻¹ a alors été utilisé.

Dessiccant	Ratio molaire	Conversion (%)	X MeOAc	X MeOH	X HOAc	X H ₂ O
Avec	1	71,3	0,89040	0,0350	0,07290	0,00170
Avec	1	71,5	0,83490	0,0865	0,07550	0,00310
Sans	1	51,9	0,40490	0,1959	0,32080	0,07840
Sans	1	47,8	0,34780	0,19190	0,38320	0,07710
Avec	2	99,2	0,82330	0,17210	0,00140	0,00320
Avec	2	99,4	0,78490	0,20470	0,00360	0,00360
Sans	2	60,6	0,34740	0,34940	0,23430	0,06890
Sans	2	60,0	0,34490	0,31650	0,25960	0,07900

Tableau 5. 3 Résultats obtenus selon l'utilisation de dessiccant et le ratio molaire pour la production de MeOAc

La conversion est plus élevée lorsqu'il y a ajout de dessiccant, voir figure 5.3. En effet, l'eau est retirée du système après un premier passage sur un lit catalytique. Ensuite, le second lit catalytique est plus efficace, car il n'y a pas d'eau, ce qui brise l'équilibre et favorise la réaction vers les produits. Il a été calculé que la zéolithe 3A adsorbe 4 g d'eau par 100 g à une température de 140 °C en présence de MeOH. Lorsque l'expérience s'effectue avec de l'EtOH, l'adsorption augmente à 7 à 8 g d'eau par 100 g à une température de 140 °C. Cela pourrait s'expliquer par le fait que du MeOH est également adsorbé par la zéolithe vu sa longueur caractéristique de 2,843 Å. Les bilans de masse indiquent qu'il y a une perte de 16 % de MeOH causé par cette absorption. Il n'y a pas de formation de DME, car les bilans de masse concordent lorsqu'il n'y a pas de dessiccant utilisé. De surcroît, l'utilisation d'un ratio molaire MeOH/HOAc de 2 entraîne une conversion beaucoup plus importante. Cela s'explique par le principe de Le Châtelier.

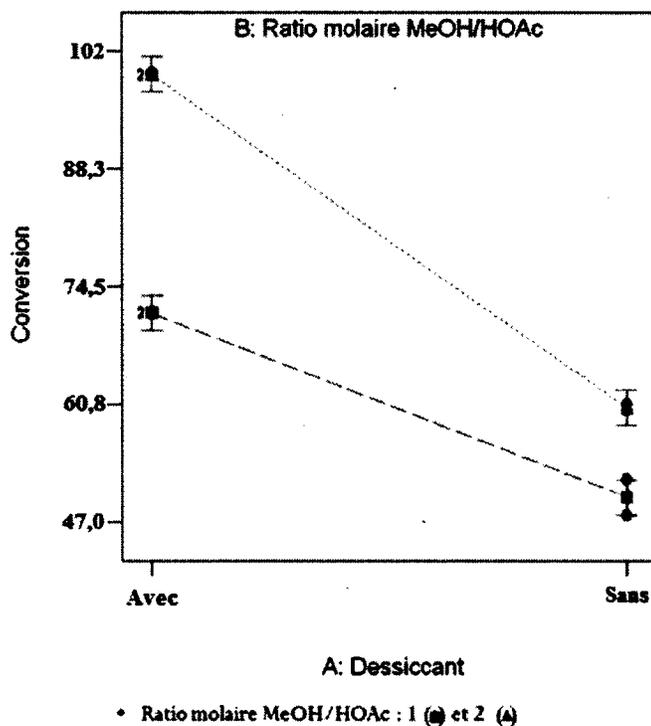


Figure 5.3 Conversion en fonction de l'utilisation de dessiccant et du ratio molaire

La figure 5.4 correspond à la teneur en eau dans le condensat. Il ne reste qu'environ 0,3 % d'eau sous base massique dans les produits lorsque le dessiccant est présent. Cela prouve que l'absorption de l'eau est fonctionnelle.

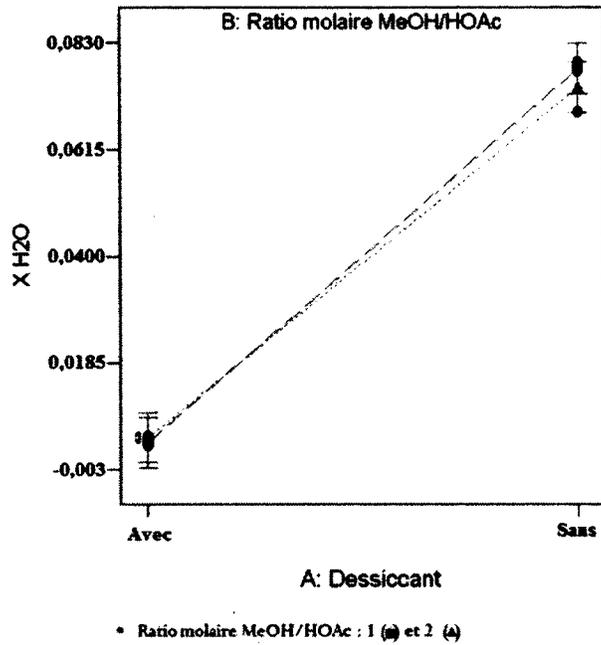


Figure 5. 4 x H₂O en fonction de l'utilisation de dessiccant et du ratio molaire

La figure 5.5 confirme que l'absorption de l'eau permet d'obtenir une plus grande pureté de produit désiré, ce qui est totalement désirable pour une opération industrielle.

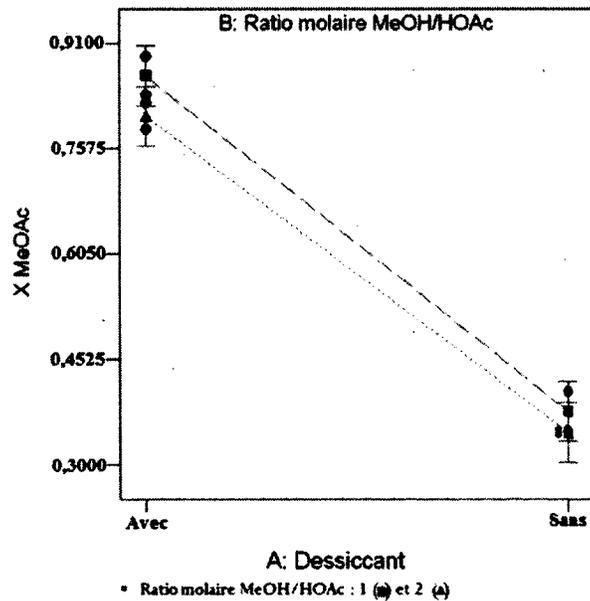


Figure 5. 5 x MeOAc en fonction de l'utilisation de dessiccant et du ratio molaire

D'autres essais ont été accomplis pour déterminer si le type de catalyseur avait un effet significatif. Ainsi, l'Amberlyst 70 a été comparé à la zéolithe H-Mordenite avec un GHSV de 500 h⁻¹. Les résultats sont identifiés au tableau 5.4.

Tableau 5. 4 Résultats obtenus en fonction du type de catalyseur et du ratio molaire pour la production de MeOAc

Catalyseur	Ratio molaire	Conversion (%)	X MeOAc	X MeOH	X HOAc	X H ₂ O
Amberlyst 70	1	51,9	0,4049	0,1959	0,3208	0,0784
Amberlyst 70	1	47,7	0,3478	0,1919	0,3832	0,0771
H-Mordenite	1	52,6	0,5310	0,0083	0,3208	0,1399
H-Mordenite	1	56,2	0,5737	0,0069	0,2917	0,1277
Amberlyst 70	2	60,6	0,3474	0,3494	0,2343	0,0689
Amberlyst 70	2	60,0	0,3449	0,3165	.2596	0,0790
H-Mordenite	2	93,6	0,7262	0,0841	0,0313	0,1583
H-Mordenite	2	92,1	0,7308	0,0861	0,0145	0,1686

L'Amberlyst 70 donne de moins bons résultats pour la production d'acétate de méthyle que la H-mordenite, comme représenté à la figure 5.6. La H-Mordenite est donc plus active que la résine échangeuse d'ions dans ces conditions expérimentales. Un autre aspect à tenir en compte est la compétition avec la réaction parasite de formation de DME. Un excès de MeOH permet de limiter la compétition, car la majorité de l'acide acétique peut réagir. C'est pourquoi des conversions de 93,6 % ont été atteintes avec la H-Mordenite. Des tubes de détection de marque Kitagawa ont été utilisés pour vérifier la présence de DME. La plage de détection de ces tubes d'analyse est de 0,01 à 1,2 %. Il était impossible de quantifier précisément la composition de DME dans l'azote à la sortie du condenseur avec cette technique. Effectivement, chaque lecture était totalement différente, il faut savoir qu'il y a une interférence avec les vapeurs organiques. Deux lectures à une minute d'intervalle pouvaient donner 0,01 % et 0,8 % volumique. Les bilans de masse ne bouclent pas avec la H-Mordenite. Les bilans partiels sur le MeOH indiquent qu'il y a une effectivement une perte. Pour le ratio molaire de 1, la perte de MeOH est de 44 % et lorsque le ratio molaire est de 2, la perte est de 38 %. Il est déduit que l'acidité de la zéolithe doit être plus élevée que la résine et donc, la déshydratation et l'estérification sont effectuées plus aisément.

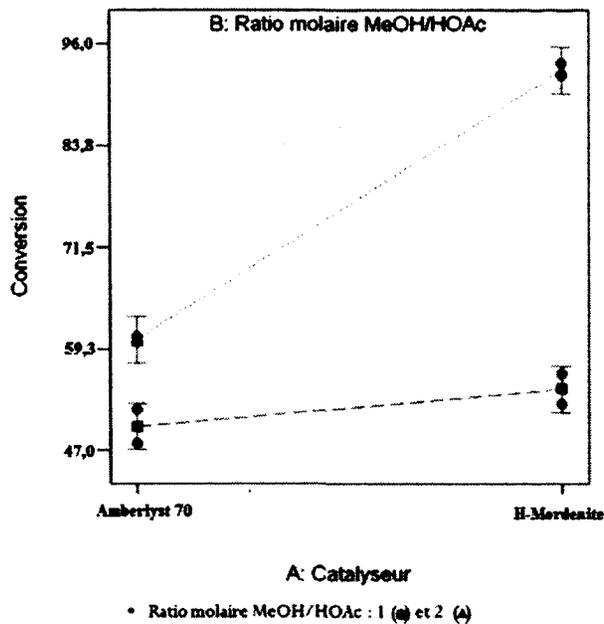


Figure 5.6 Conversion en fonction du type de catalyseur et du ratio molaire

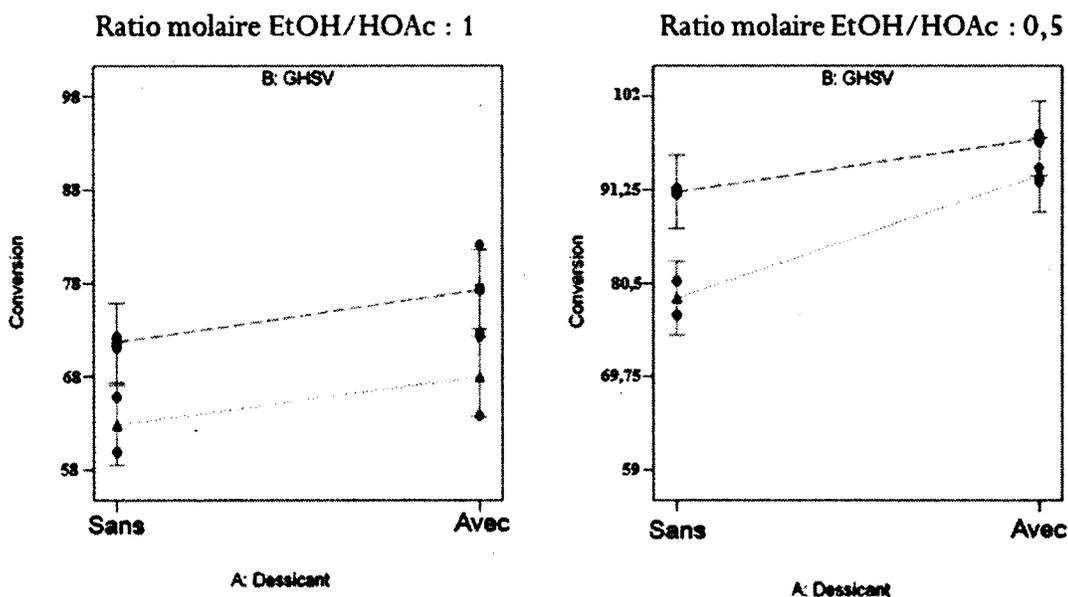
5.6.2 Étude paramétrique sur la production d'EtOAc

Le tableau 5.5 rapporte une étude paramétrique à 3 facteurs sur 2 niveaux. L'emploi de dessiccant est le premier facteur, suivi du GHSV (250 ou 500 h⁻¹). Le dernier facteur est le ratio molaire EtOH/HOAc (1 ou 0,5). La température de réaction est de 140 °C.

Tableau 5.5 Résultats obtenus selon l'utilisation de dessiccant, le GHSV et le ratio molaire pour la production d'EtOAc

Dessiccant	GHSV	Ratio molaire	Conversion (%)	X EtOAc	X EtOH	X HOAc	X H ₂ O
sans	250	1	72,3	0,6569	0,0888	0,0936	0,1607
sans	250	1	71,0	0,6592	0,0687	0,1191	0,1530
avec	250	1	82,1	0,8634	0,1270	0,0068	0,0028
avec	250	1	72,6	0,8328	0,1507	0,0142	0,0023
sans	500	1	59,8	0,5713	0,1143	0,1941	0,1203
sans	500	1	65,8	0,5772	0,1131	0,1944	0,1153
avec	500	1	72,3	0,6674	0,1507	0,1782	0,0037
avec	500	0,5	63,7	0,6635	0,1485	0,1854	0,0026
sans	250	0,5	91,3	0,4790	0,0111	0,4111	0,0988
sans	250	0,5	90,7	0,5195	0,0119	0,3801	0,0885
avec	250	0,5	97,6	0,7393	0,0044	0,2549	0,0014
avec	250	0,5	96,7	0,6591	0,0066	0,3332	0,0011
sans	500	0,5	80,7	0,4572	0,0261	0,4258	0,0909
sans	500	0,5	76,8	0,4572	0,0282	0,4238	0,0908
avec	500	0,5	93,7	0,7395	0,0311	0,2281	0,0013
avec	500	0,5	92,2	0,6323	0,0447	0,3204	0,0026

Tout d'abord, la conversion est plus élevée lorsqu'il y a un excès d'acide acétique. Il est intéressant d'observer que l'éthanol utilisé comme réactif limitant permet tout de même une conversion de l'ordre de 97 %. Les tubes de détection ne démontraient aucune présence de di-éthyle éther. Il a été choisi d'expérimenter avec un excès de HOAc, même s'il nécessite davantage d'énergie pour vaporiser ce produit, car la séparation subséquente est plus aisée que de séparer de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle. Ensuite, plus le GHSV est faible, plus la conversion est grande, car le temps de résidence varie en conséquence. Finalement, l'utilisation de dessiccant fonctionne pour obtenir une conversion plus élevée, voir figure 5.8.

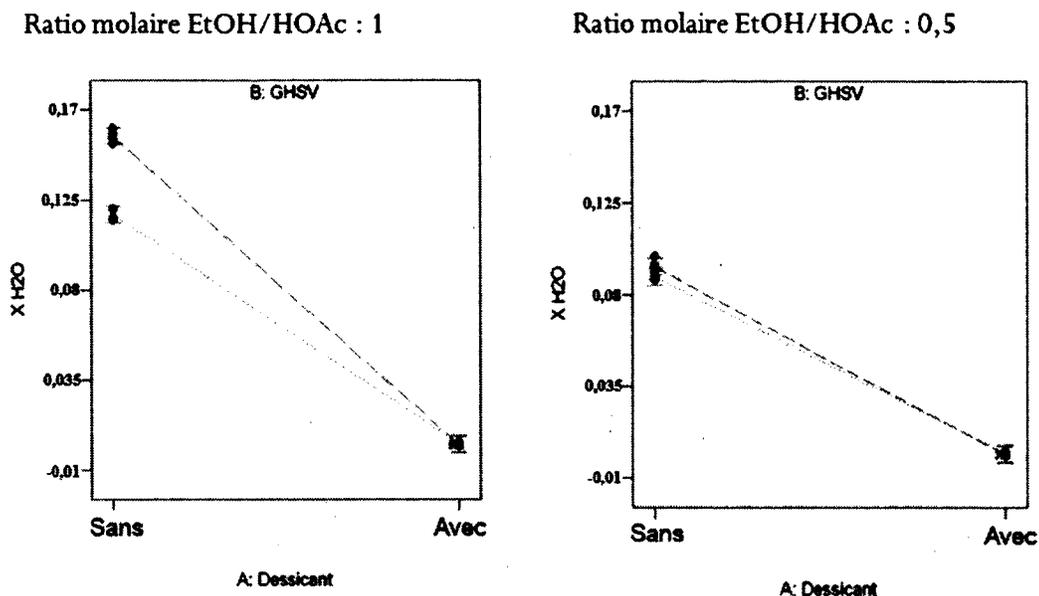


- Dessiccant : Avec et Sans
- GHSV : 250 (■) et 500 (▲)
- Ratio molaire MeOH/HOAc : 1 et 0,5

Figure 5.7 Conversion en fonction de l'utilisation de dessiccant, du GHSV et du ratio molaire

L'absorption de l'eau est de 7 à 8 g d'eau par 100 g de zéolithe 3A. Comme observé à la figure 5.9, lorsque le GHSV est de 500 et le ratio molaire de 0,5, la conversion augmente de 13 % avec l'ajout de dessiccant. La teneur en eau diminue également de 9 à 0,13 %

lorsque la zéolithe n'est pas saturée. La pureté du produit final augmente par conséquent de 45 à 73 % d'acétate d'éthyle.



- Dessicant : Avec et Sans
- GHSV : 250 (■) et 500 (▲)
- Ratio molaire MeOH/HOAc : 1 et 0,5

Figure 5. 8 x_{H_2O} en fonction de l'utilisation de dessicant, du GHSV et du ratio molaire

Plusieurs catalyseurs disponibles industriellement ont été analysés pour savoir lequel serait préférable. Les résultats sont présentés au tableau 5.6. Les conditions étaient une température de 140 °C, un ratio molaire de 1 et un GHSV de 500 h⁻¹.

Tableau 5. 6 Résultats obtenus selon le type de catalyseur pour la production d'EtOAc

Catalyseur	Conversion (%)	X EtOAc	X EtOH	X HOAc	X H ₂ O
Amberlyst 70	59,8	0,5713	0,1143	0,1941	0,1203
Amberlyst 70	65,8	0,5772	0,1131	0,1944	0,1153
H-beta zeolite	43,3	0,3558	0,2347	0,3298	0,0797
H-beta zeolite	43,8	0,3494	0,2476	0,3288	0,0741
H-ZSM5	77,0	0,6550	0,0576	0,1251	0,1623
H-ZSM5	77,2	0,6670	0,0702	0,1071	0,1557
H-Mordenite	85,9	0,6873	0,0630	0,1112	0,1385
H-Mordenite	85,3	0,6668	0,0596	0,1163	0,1573
H-Y SAR 31	75,3	0,6683	0,0619	0,1100	0,1598
H-Y SAR 31	75,0	0,6612	0,0623	0,1179	0,1586
H-Y SAR 12	64,9	0,5830	0,1116	0,1642	0,1411
H-Y SAR 12	62,1	0,5443	0,2689	0,0413	0,1455

La figure 5.9 permet d'identifier que la H-Mordenite est le catalyseur le plus actif pour la formation d'EtOAc. La zéolithe H-ZSM5 et la H-Y avec un SAR de 31 suivent de très près. Il est à noter que ces zéolithes n'ont pas subi de traitement d'activation, mais qu'elles ont été utilisées telles que reçues du fournisseur. Il se peut qu'une calcination ait entraîné de meilleurs résultats, car la dé-ammonification n'est peut-être pas complète et le nombre de sites actifs n'est pas maximal. Le SAR est un paramètre important. Effectivement, l'activité de la zéolithe Y avec un SAR de 12 est moindre que celle avec un SAR de 31. Il a été demandé au fournisseur de fournir d'autre zéolithe Y avec un SAR supérieur à 31 et entre 12 et 31 pour trouver l'optimum. Le SAR explique possiblement les faibles rendements de la H-beta, car son ratio est très élevé, c'est-à-dire de 300. De surcroît, les 3 zéolithes avec un SAR situé entre 20 et 31 ont démontré une plus grande activité. L'Amberlyst 70 s'avère donc un choix non judicieux pour la production d'EtOAc, car sa conversion est plus faible.

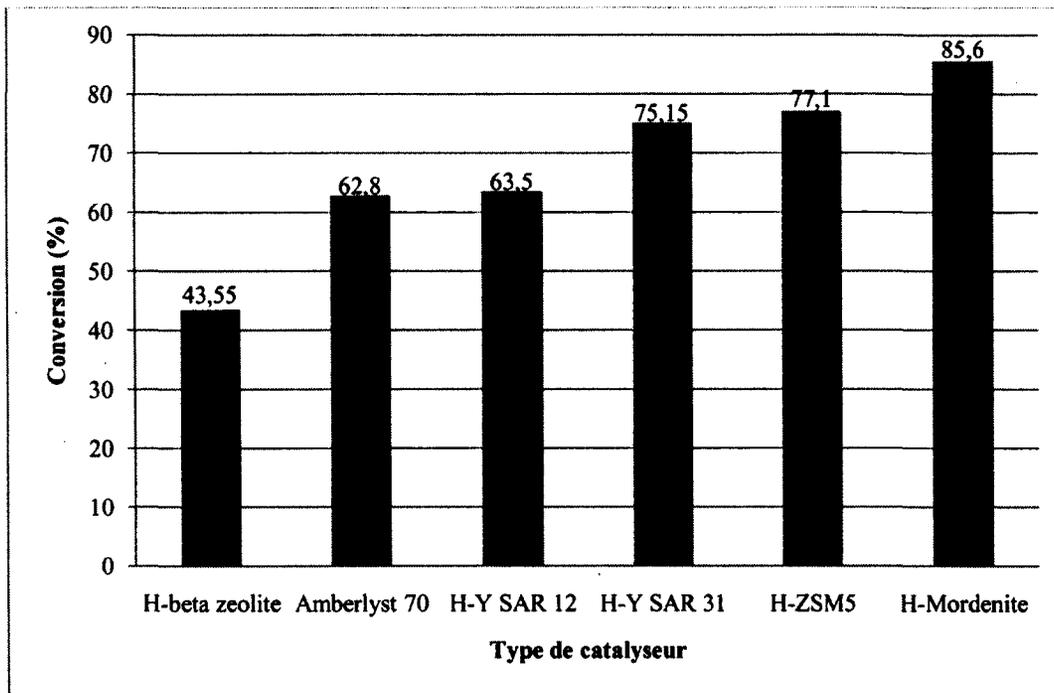


Figure 5. 9 Conversion en fonction du type de catalyseur

La figure 5.10 expose la pureté d'acétate d'éthyle dans le condensat. La H-Mordenite est aussi la plus favorable à ce niveau.

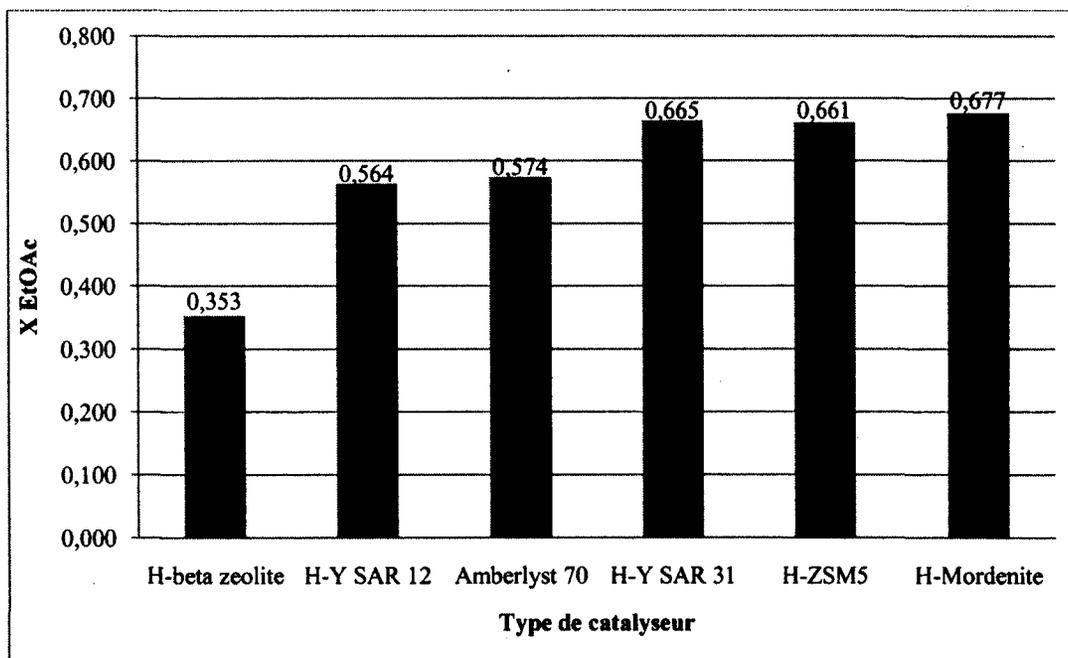


Figure 5. 10 x EtOAc en fonction du type de catalyseur

La H-Mordenite a donc été employée pour un essai extensif sur une période de 72 heures en continu. Le GHSV était alors de 500 h^{-1} , la température de 140 °C et le ratio molaire EtOH/HOAc de 1. Comme présenté à la figure 5.11, il n'y a aucune désactivation notable après 72 heures et tous les résultats sont assez constants. La zéolithe Y serait cependant un meilleur choix en raison de sa structure plus ouverte moins sujette à l'obstruction des pores par le coke.

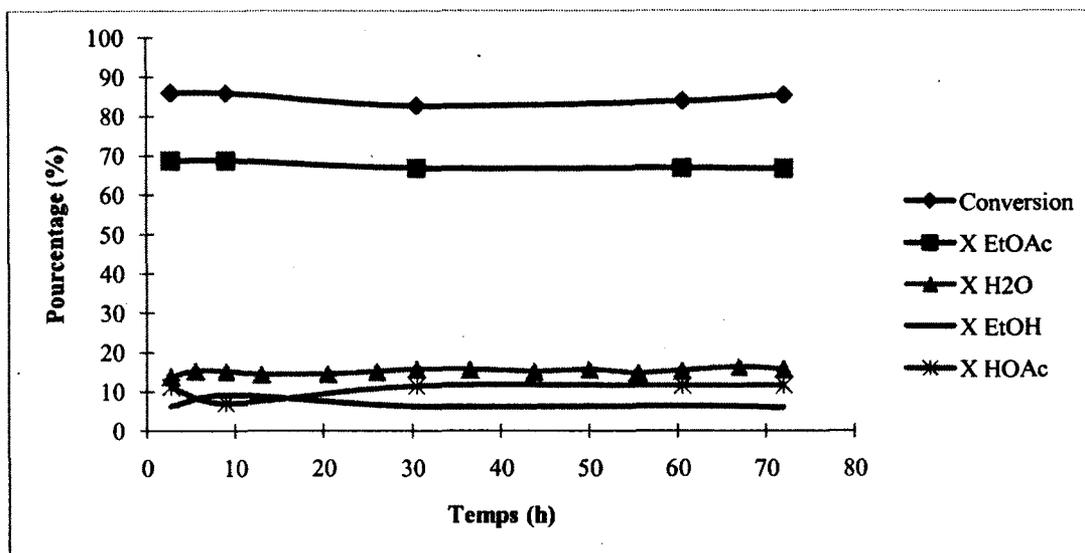


Figure 5.11 Test extensif avec la H-Mordenite

5.7 Éléments préliminaires pour mise à l'échelle

Cette section est basée sur les résultats de l'expérience et sur la revue de littérature effectuée sur le sujet. De plus, cette dernière est focalisée sur la production d'acétate d'éthyle puisqu'il n'y a pas de produit parasite observé.

Le matériel de construction du système serait vraisemblablement de l'acier inoxydable 316. Le ratio molaire EtOH/HOAc serait de 0,5 à 2. Le design serait effectué préférentiellement pour un ratio de 0,5 compte tenu des résultats obtenus qui se sont avérés beaucoup plus intéressants. La pression se situerait à 1 atm et la température d'opération serait de 140 °C . Le ratio L/D du lit catalytique pour l'expérience était de 4,7.

À l'équilibre et avec un ratio molaire de 1, la conversion à 140 °C pour un seul lit catalytique est limitée à 78,8 %, avec une fraction massique d'EtOAc de 0,62, selon les résultats de la simulation par le logiciel Hysys. Cela correspond à une constante d'équilibre de 13,8. Il est à noter que des résultats supérieurs ont été trouvés avec la H-Mordenite. Si l'eau est adsorbée du système et qu'un deuxième lit catalytique est utilisé, l'équilibre sera brisé et la conversion sera de 91,03 %. La fraction massique d'EtOAc dans les produits sera de 0,82, ce qui coïncide avec la même constante d'équilibre.

Toujours à l'équilibre, selon une simulation avec le logiciel Hysys, lorsque le ratio molaire EtOH/HOAc est de 0,5 à 140 °C, la conversion plafonne à 94,11 % et le produit contient 46,75 % massique d'EtOAc. La constante d'équilibre est toujours de 13,8. Après séparation de l'eau, le deuxième réacteur d'équilibre entraîne une conversion totale de 99,62 % avec 54,72 % d'EtOAc.

Pour le design d'un réacteur, les dimensions du lit catalytique seront déterminées pour atteindre la conversion d'équilibre avec un excès d'acide acétique.

La cinétique de réaction sera approximée avec les conditions favorables précédemment déterminées dans ce rapport. Il est posé comme hypothèses que la réaction est d'ordre 1, que le réacteur est de type piston et que la vitesse est constante, ce qui n'est pas le cas, car le régime est laminaire.

Les données expérimentales au tableau 5.7.

Tableau 5.7 Données expérimentales

V	L	v_o	u_o	τ	X	$-\ln(1-X)$
m^3	cm	Sm^3/h	m/h	s		
0	0	0	0	0	0	0,0
0,0001	7,1	2,60E-02	36,80	13,8	0,7875	1,55
0,0002	14,1	2,60E-02	36,80	27,7	0,91	2,41

Le graphique de la figure 5.12 peut donc être tracé et le facteur k est de 0,092.

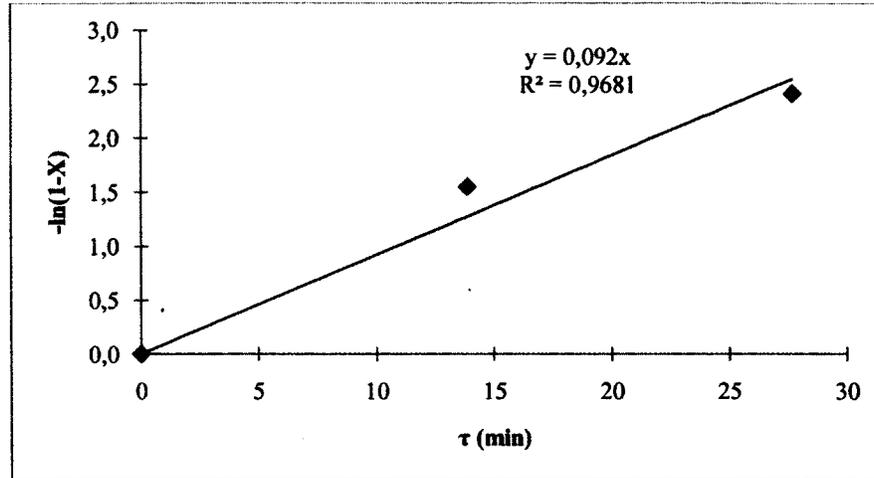


Figure 5. 12 Cinétique de premier ordre

Si la conversion désirée est celle de l'équilibre, le temps de résidence doit être de 30,78 s. Si le débit industriel d'EtOH produit voulu est de 10 000 000 gallons/an (37 854 m³/an), le débit d'acétate d'éthyle produit doit être de 90 078 mol/h, ce qui fait un débit total de HOAc et d'EtOAc de 243 210 mol/h. Le volume du réacteur est d'alors de 49 m³. Ce qui correspond à un GHSV de 247 h⁻¹. Pour réduire ces dimensions, il serait possible de réduire le ratio carbure de silicium sur catalyseur de 1,11. Il serait intéressant de vérifier si un lit composé uniquement de catalyseur fournit les mêmes rendements. Le réacteur ne requerrait alors que 23,3 m³. Si le réacteur ne dépasse par 20 m de haut, le diamètre est alors de 1,2 m et le régime est turbulent. La stratégie est de fractionner le réacteur pour ajouter des lits d'adsorptions d'eau, briser l'équilibre et ainsi obtenir une conversion plus grande pour une même quantité de catalyseur.

6 CONCLUSION

Ce travail de maîtrise a focalisé sur l'estérification de Fisher. Un montage de distillation réactive a permis de réaliser que l'injection d'un gaz porteur au rebouilleur n'améliorait en rien le procédé original. En effet, le méthanol était entraîné au lieu de l'ester, ce qui faisait en sorte que le temps de résidence et le volume disponible pour la réaction étaient moindres, résultant en une conversion et une pureté de distillat plus faible. La distillation réactive était aussi plus favorable à la production d'acétate de méthyle. En effet, 89 % de conversion a été atteint avec une pureté de distillat de 93 % dans un ratio équimolaire d'alimentation des réactifs. Le catalyseur, soit l'acide sulfurique, a alors été employé à 3 % massique dans l'acide acétique.

Des essais en phase vapeur ont également été analysés selon plusieurs paramètres. Il a été observé que la production d'acétate d'éthyle est plus appropriée en phase vapeur, car il n'y a pas de réaction secondaire. En effet, dans certaines conditions, le méthanol peut produire du diméthyle éther, de même que de l'acétate de méthyle. Il a aussi été prouvé que l'adsorption de l'eau par un dessiccant, soit la zéolithe LTA 3A, permettait de déplacer l'équilibre de réaction en favorisant la formation de produit. Effectivement, la conversion a été augmentée de 10 %, c'est-à-dire jusqu'à 93 %, lorsque du dessiccant a été utilisé pour la production d'acétate d'éthyle avec un GHSV de 500 h^{-1} , une température de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ et un ratio molaire éthanol sur acide acétique de 0,5. La H-Mordenite avec un RSA de 20 s'est avéré le catalyseur le plus efficace parmi ceux testés : résine échangeuse d'ions, zéolithes beta, Y et ZSM-5. 72 heures d'opération continue n'ont pas réduit l'activité de cette Mordenite.

Pour des travaux futurs, il serait intéressant de réaliser une colonne de distillation réactive avec un catalyseur hétérogène et un garnissage structuré et de vérifier l'activité du catalyseur sur une période extensive.

De plus, il serait important de mettre au point une méthode d'analyse des gaz pour déterminer plus exactement la formation de diméthyle éther.

Un autre point serait de tester la phase vapeur avec le dessiccant, mais d'utiliser des unités de régénération en ligne. Il serait alors intéressant d'effectuer une mise à l'échelle intermédiaire, exemple d'un facteur dix. L'utilisation d'acier inoxydable au lieu du verre

serait alors nécessaire si la régénération s'effectue à l'aide d'une variation de pression. La pression serait aussi un paramètre pertinent à tester pour la phase vapeur.

À la lueur des tests réalisés, un montage différent pourrait être comparé. Ce montage serait constitué d'une zéolithe en suspension dans un bain d'acide acétique et de l'alcool y serait bullé. La température et la pression seraient telles que l'eau, l'alcool et l'ester seraient emportés, tandis que l'acide acétique resterait sous forme liquide. Une unité d'absorption de l'eau avec un dessiccant serait utilisée à la suite du réacteur. Puisque l'acide acétique serait en fort excès, il serait peut-être possible d'atteindre de très haut rendement et une faible proportion d'alcool dans les produits.

De plus, il serait intéressant d'évaluer et d'expérimenter d'autres voies catalytiques pour passer du méthanol à l'éthanol. Par exemple, la déshydratation du méthanol en diméthyle-éther, la carbonylation du diméthyle éther en acétate de méthyle et l'hydrogénolyse de l'acétate de méthyle en éthanol. Il serait aussi intéressant d'effectuer différemment la carbonylation du méthanol. C'est-à-dire en employant un catalyseur ne nécessitant pas de promoteur, en l'occurrence l'iodure de méthyle. Cela éviterait les problèmes de corrosion et de séparation dus à ce produit chimique. Pour se faire, il faudrait développer un catalyseur à base de molybdène sulfuré.

RÉFÉRENCES

- Abazajian, A. (2006). *Apparatus and Method for Continuous Catalytic Reactive Distillation and On-Line Regeneration of Catalyst*. Houston, TX, US, Patent n°US20060260927A1, <http://www.freepatentsonline.com/20060260927.html>
- Agreda, V. H. et Partin, L. R. (1984). *Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate*. Eastman Kodak Co, Rochester, N.Y., US, Patent n°US 4435595, <http://www.freepatentsonline.com/4435595.htm>
- Agreda, V., Partin, L. et Heise, W. (1990). High-Purity Methyl Acetate Via Reactive Distillation. *Chemical Engineering Progress*, Vol. 86, No. 2, p. 40-46.
- Al-Arfaj, M.A. and Luyben, W.L. (2002). Comparative control study of ideal and methyl acetate reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, No 24, p. 5039-5050.
- Aslam, M. et al. (décembre 2000) Esterification. Dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience John Wiley & Sons Inc. <http://mrw.interscience.wiley.com.ezproxy.usherbrooke.ca/emrw/9780471238966/kirk/article/esteasla.a01/current/html?hd%3DAll%2Cesterification>, page consultée le 13 juin 2008.
- Asselineau, L. et al. (1993). *Procédé de distillation réactive et appareillage pour sa mise en œuvre*. Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, FR, Patent n°EP0547939, <http://www.freepatentsonline.com/EP0547939A1.html>
- Ballerini, D et Alazard-Toux, N. (2006) *Les biocarburants: état des lieux, perspectives et enjeux du développement*, Éditions Technip, Paris, 348 p.
- Bessling, B et al. (1998). Investigations on the Synthesis of Methyl Acetate in a Heterogeneous Reactive Distillation Process. *Chem.Eng.Technol.*, Vol. 21, No 5, p. 393-400.
- Brake, L. D. (1986). *Preparation of dimethyl ether by catalytic dehydration of methanol*. Wilmington, DE, US, Patent n°US4595785, <http://www.freepatentsonline.com/4595785.html>
- Calvar, N., Gonzalez, B. et Dominguez, A. (2007). Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 46, p. 1317-1323
- Čejka, Jiří et al. (2007) *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3^{ième} édition. Elsevier, Amsterdam, Hollande, 1058 p.
- Chandrakar, A.K et al. (2007). Modeling and Simulation of Catalytic Distillation Column for Esterification of Acetic Acid with Methanol. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 5, No 1, p. 1404.

- Cohen, A. P. (2003). Desiccants. Dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience John Wiley & Sons Inc.
<http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/desicohe.a01/current/html?hd=All,Desiccant>, page consultée le 18 juin 2008
- Dirkzwager, H. et al. (2007). *Process For Reactive Distillation Of A Carboxylic Acid*. Shell Oil Company, Houston, TX, US, Patent n°US20070203358A1,
<http://www.freepatentsonline.com/20070203358.html>
- Dupont (2009). *Products & Services*. Dans Dupont The Miracles of Science.
http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/selection_guides/properties.html, page consultée le 5 novembre 2009
- Foust, A. S. (1980) *Principles of unit operations*, 2ième édition, John Wiley & sons, 768 p.
- Frolich, K., Carpenter, G. B. et Knox, W. J. (1930). Vapor Phase Esterification of Acetic Acid by Ethyl Alcohol. *Am. Chem. Soc.*, Vol. 52, No 4, p. 1565-1570.
- Garza-Suarez, M.-M. et al. (2001) Optimization of the Synthesis of Methyl Iodide Using Sponge Iron, *Industrial & Engineering Chemical Research*, Vol. 40, No. 24, p. 5675-5679.
- Giménez, J, Costa, J et Cervera, S. (1987). Vapor-Phase Esterification of Acetic Acid with Ethanol Catalyzed by Macroporous Sulfonated Styrene-Divinylbenzene (20%) Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, No 2, p. 198-202.
- Harmsen, G.J. (2007). Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 46, p. 774-780.
- Hoffmann, A. et al. (2003). Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings. *Chem.Eng.Process*, Vol. 43, No 3, p. 383-395.
- Holmes, S.M et al. (2006). Synthesis and Evaluation of a Low Pressure Drop Structured Catalyst for Use in the Reactive Distillation Process. *Ind.Eng.Chem.Res.*, vol. 45, n° 15, p. 5268-5273.
- Kirbaşlar, S., Baykal, B. et Dramur, U (2000). Esterification of Acetic Acid with Ethanol Catalysed by an Acidic Ion-Exchange Resin, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, Vol. 25, p. 569-577.
- Knox, W et Burbridge, T. N. (1943). Vapor Phase Esterification Over Zirconium Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 65, No 6, p. 999-1001.

- Kresge, C. T. et Dhingra, S. S. (novembre 2004) Molecular Sieves. Dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience John Wiley & Sons Inc
<http://mrw.interscience.wiley.com.ezproxy.usherbrooke.ca/emrw/9780471238966/kirk/article/molekuhl.a01/current/html?hd=All,Molecular&hd=All,sieve>, page consultée le 13 juin 2009.
- Lalik, E et al. (2006) Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A, *Catalyst Today*, Vol. 114, p. 242-247
- Lamartine, R. et Sharff, J.-P. (1998). Estérification. Dans de Techniques de l'ingénieur.
<http://www.techniques-ingenieur.fr.ezproxy.usherbrooke.ca/book/j5800/esterification.html>, page consulté le 18 juin 2008.
- Lide, R. D. (2001) *Handbook of Chemistry and Physics*, 82^{ième} édition. Chapman & Hall/CRC, Florida, USA, 2664 p.
- Liu, Y., Lotero, E. et Goodwin, J.G. (2006). A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *J.Catal.*, vol. 242, n° 2, p. 278-286.
- Mikosch, J. et al. (Janvier 2008), Imaging Nucleophilic Substitution Dynamics, *Science*, Vol. 319, p. 183-186.
- Nelson, P. E. et Ekanayake, A. (1994). *Process for the manufacture of esters*. West Lafayette, IN, US, Patent n°US 5302747,
<http://www.freepatentsonline.com/5302747.html>
- Paisley, Mark A. (août 2003) Biomass Energy. Dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience John Wiley & Sons Inc.
<http://mrw.interscience.wiley.com.ezproxy.usherbrooke.ca/emrw/9780471238966/kirk/article/fuelklas.a01/current/html?hd=All,biomass&hd=All,energy>, page consultée le 13 juin 2009.
- Perrin, Robert et Scharff, J.-P. (2002) *Chimie industrielle*, 2^{ième} édition. éditions Dunod, Paris, 1136 p.
- Poitrat, E (juin 2009) Les biocarburants. Dans Techniques de l'ingénieur.
<http://www.techniques-ingenieur.fr.ezproxy.usherbrooke.ca/res/pdf/encyclopedia/TI-be8550.pdf>, page consultée le 13 juin 2009.
- Pöpken, T., Steinigeweg, S. et Gmehling, J. (2001). Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, No 6, p. 1566-1574.
- Rastoin, J.-L. (décembre 2008) Agrocarburants et sécurité alimentaire : l'alliance impossible. Dans Techniques de l'ingénieur. http://www.techniques-ingenieur.fr.ezproxy.usherbrooke.ca/article/article_4626/agrocarburants-et-securite-alimentaire---l-alliance-impossible.html, page consultée le 13 juin 2009.

- Rohm and Haas Company (2005). AmberlystTM Polymeric Catalyst. Dans Rohm and Haas. <http://www.rohmhaas.com>, page consultée le 20 mai 2008.
- Solomons, T. W. Graham (1996) *Organic Chemistry*, 6^{ième} édition. John Wiley & Sons Inc, South Florida, USA, 1328 p.
- Schech, Roland (1977). *The Catalytic Dehydration and Esterification of Ethanol*. Mémoire de maîtrise, University of Alberta, Edmonton, Alberta, 237 p.
- Song Dan, L. (1985). Effect of water vapor treatment on the acidity and structure of zeolite. *Journal of Chemistry and Catalysis*, Vol. 6, No 5, p.389
- Tang, Y.-T. et al. (2005) Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification, *AIChE journal*, Vol. 51, No. 6, p. 1683-1699
- Tidwell, H. C. et Reid, E. E. (1931). Vapor Phase Esterification in Presence of Silica Gel. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 53, No 12, p. 4353-4358.
- Wu, K.-C. et Chen, Y.-W. (2003). An efficient two-phase reaction of ethyl acetate production in modified ZSM-5 zeolites. *Applied Catalyst A: General*, Vol. 251, No 1, p. 33-42.
- Xiang, L. J. (1988) Effect of Si/Al ratio on formation of coke, *Journal of Catalysis*, Vol. 9, No. 2.
- Xu, R. et al. (2007) *Chemistry of zeolites and related porous materials : synthesis and structure*, Wiley-Interscience, Singapore, 616 p.
- Yang, Jun et al.(1999), The carbonylation of methyl iodide and methanol to methyl acetate catalysed by palladium and platinum iodides, *Chemical Communications*, p. 179-180.