

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

9/90

وزارة التعليم و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

1ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المركز الوطني للمطبعة والتقنيات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

SUJET

Evaluation Technique d'une

Unité de Production d'Acrylate

d'Ethyle

Proposé par :

M<sup>r</sup> W\_Yaici

Etudié par :

A.Derder

Dirigé par :

M<sup>r</sup> W\_Yaici

PROMOTION 1990



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

“ رَبَّنَا لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ

الْحَكِيمُ ”

“ اللَّهُ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا ، اللَّهُمَّ أَنْفَعْنَا

بِمَا عَلَّمْتَنَا وَعَلِّمْنَا مَا يَنْفَعُنَا وَزِدْنَا عِلْمًا وَثَقِّوْهُ ”

= DEDICACES =

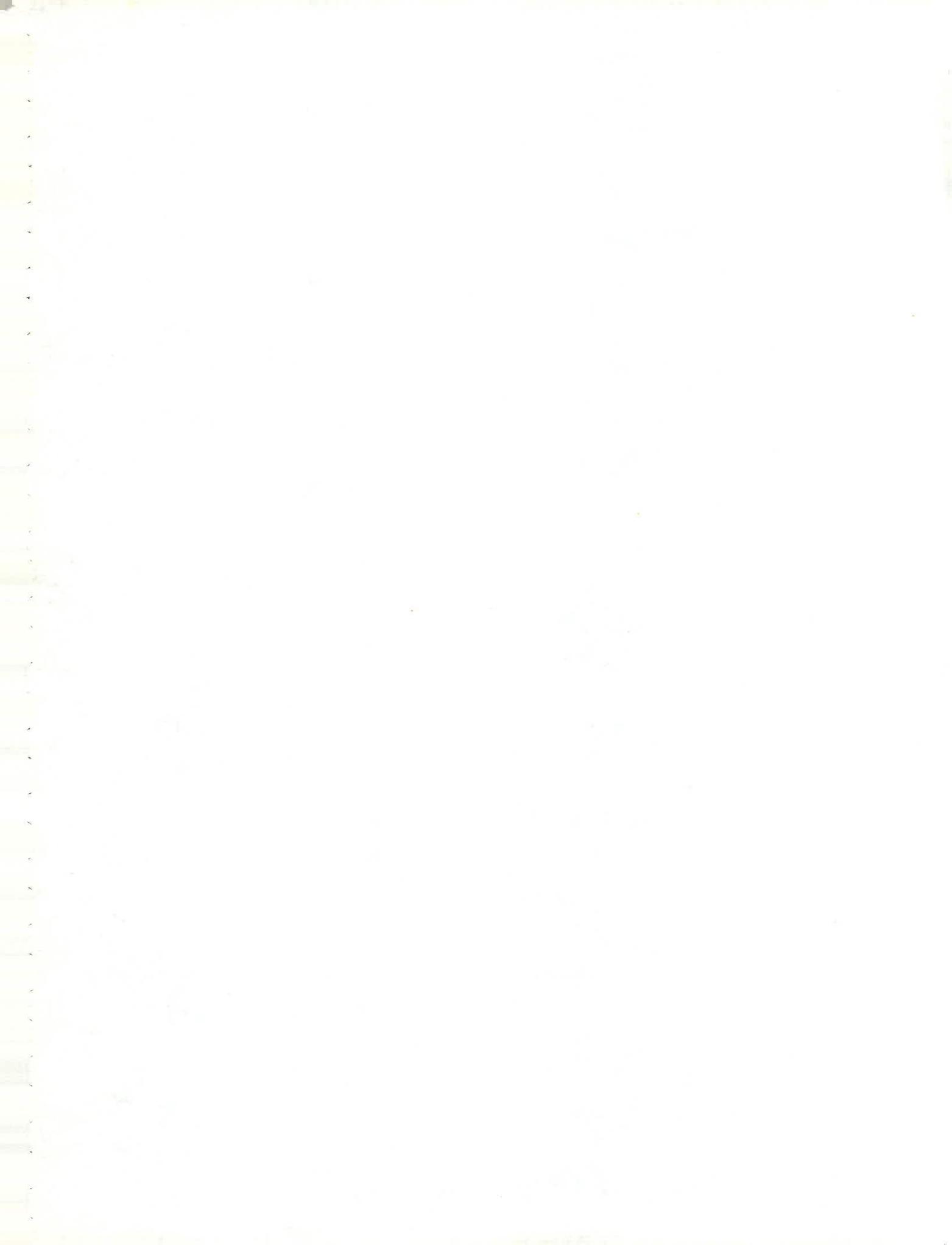
Je dédie ce modeste travail à :

- \* la mémoire de mon père ;
- \* ma très chère mère qui s'est sacrifiée pour moi ;
- \* mes très chers grand-parents ;
- \* mes frères Djamel et Ghennou ainsi que mes deux  
sœurs ;
- \* tous ceux qui me sont chers

= REMERCIEMENTS =

Je tiens à remercier chaleureusement  
Madame Wahiba YAICI qui m'a beaucoup aidé  
dans mon travail et n'a pas hésité à m'encour-  
ager à tout instant jusqu'à l'achèvement de  
ma modeste étude, sans jamais oublier mousi-  
eur BOURKIZA pour ses efficaces directives ainsi  
que tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de  
près moralement et matériellement.

Je tiens aussi à remercier et témoigner ici ma reconnaissance  
une seconde fois à Monsieur BOURKIZA maître de conférence qui a  
accepté d'être président du Jury ainsi que Monsieur le professeur  
CIESLAK et Madame ABBASTURKI qui ont accepté d'être parmi  
les membres du jury.



— TABLE DES MATIERES —

pages

PARTIE THEORIQUE

<b>I- INTRODUCTION</b>	1
I-1 Développement de l'industrie	1
I-2 Relation entre provision et demande	3
I-3 Caracteristiques générales et applications des esters acryliques	4
<b>II- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACRYLATE D'ETHYLE</b>	5
<b>III- PROCEDES D'OBTENTION DE L'ACRYLATE D'ETHYLE     ET CHOIX DU PROCEDE</b>	7
III-1 Hydrolyse et esterification de la cyanhydrine d'éthylène	8
III-2 Production à partir d'acétylène	8
III-2-1 La synthèse de REPPE	8
III-2-2 Le procédé ROHM & HAAS	8
III-2-3 Le procédé BASF	10
III-3 La production d'acrylate d'éthyle à partir du cetène et du formol	11
III-4 La production d'acrylate à partir d'acrylonitrile	12
III-5 La production d'acrylate par ésterification de l'acide acrylique	13
III-6 Choix du procédé à étudier	14
<b>IV- ETUDE CINETIQUE DE L'ESTERIFICATION</b>	15
IV-1 Introduction à l'étude cinétique	15
IV-2 Procédure expérimentale	17
IV-3 Initiation à la polymérisation	17



VIII- CALCUL DE LA COLONNE DE DESHYDRATATION <del>U34</del>	50
VIII-1 Détermination du diamètre et de la hauteur	51
IX- COLONNE DE PRODUIT U35	53
IX-1 Bilan matière	53
IX-2 Calcul de la colonne	54
X- INVESTISSEMENTS ET PRIX DE REVIENT	56
X-1 Notion sur le prix de revient	56
X-2 Investissements de l'installation	58
X-2-1 Investissements des réacteurs U31, U32, U38 et du condenseur C-35	(I) 58
X-2-2 Investissement des pompes	(II) 59
X-2-3 Investissement de la colonne U35, condenseur C32, rebouilleur RB32 ballon de reflux et pompe	(III) 60
X-2-4 Investissement du réacteur RIII, colonne U30, condenseur C30, séparateur S30 et pompe	(IV) 61
X-2-5 Investissement de U33, U34, C31, S31, RB31 et H1	(V) 62
X-2-6 Investissement de U36, C33, RB33 ballon de reflux et H2	(VI) 63
X-2-7 Investissement de (I), (II), (III), (IV), (V), (VI)	64
XI- FUTURES PERSPECTIVES	65
CONCLUSION	69
<u>PARTIE ANNEXES</u>	
BIBLIOGRAPHIE .	

NOTATIONS ET SYMBOLES

aa	acide acrylique .
$\alpha$	volatilité relative moyenne .
$\alpha_D$	volatilité relative en tête de colonne .
$\alpha_R$	volatilité relative en fond de colonne .
c	volatilité relative (mole/l ou mole/m <sup>3</sup> )
D	débit du distillat (mole/h).
D' m	diamètre de la colonne (m) .
d <sub>L</sub>	densité moyenne du liquide en tête de colonne (kg/m <sup>3</sup> ).
d <sub>v</sub>	densité de vapeur (kg/m <sup>3</sup> ).
$\Delta e$	espacements des plateaux (mm) ou (cm).
$\Delta t^{log}$	moyenne logarithmique de la différence de deux températures (°C).
E	efficacité globale (%) .
EtOH	ethanol .
ea	éthyl acrylate .
F <sub>j</sub>	flux massique horaire du courant j (Kg/h) .
f <sub>j</sub>	flux molaire horaire du courant j (mole/h) .
H <sub>2</sub> O	eau .
H	hauteur de la colonne (m) .
K	constante d'équilibre .
k <sub>1</sub>	constante de vitesse dans le sens direct .
k <sub>2</sub>	constante de vitesse dans le sens inverse .
M	masse molaire moyenne (g) .
$\mu$	viscosité (cps) ou (Pl).
N <sub>m</sub>	nombre de plateaux minimum dans la colonne à taux reflux infini .
N <sub>R</sub>	nombre de plateaux réels .
N <sub>t</sub>	nombre de plateaux théoriques à taux de reflux fini.
P	pression totale (mm Hg ou bar) .
P <sub>r</sub>	pression partielle de la phase légère (mm Hg).
P <sub>r r</sub>	pression partielle de la phase lourde (mm Hg).

Q	quantité de chaleur échangée (Kcal/h)
R	reflux total d'une colonne .
R <sub>min</sub>	reflux minimum .
R'	reflux organique .
R''	reflux aqueux .
R <sub>IIII</sub>	reacteur d'estérification .
r	vitesse de réaction (mole.l <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) .
S	surface d'échange (m <sup>2</sup> ) .
S <sub>n</sub>	séparation n° n .
T	température (°C ou K) .
T.E	température d'ébullition .
t=τ	temps de séjour ou du passage .
U	coefficient d'échange (Kcal/m <sup>2</sup> .h.°C) .
U <sub>n</sub>	colonne numéro n .
V	charge vapeur (m <sup>3</sup> /s) .
x	titre molaire d'un liquide .
y	titre molaire de la vapeur dans le liquide .
I(II)	phase légère (lourde) .

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

---

P A R T I E

T H E O R I Q U E

---

## = I INTRODUCTION =

### I-1- DEVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE :

Le développement industriel de la technologie de production de l'acide acrylique et ses esters a débuté avec les études du "REPPE GROUP OF DEFUNCT IG FARBEN" en RFA durant la seconde guerre mondiale. Les recherches du groupe reposèrent sur la synthèse de l'acide acrylique à partir d'acétylène, monoxyde de carbone et de l'eau à de hautes températures et sous basses pressions utilisant un catalyseur. Ce process se développa industriellement actuellement utilisé par BASF .

D'autre part, après la seconde guerre mondiale, ROHM & HAAS (US), Toagosei chemical Industry (Japan), et la Formerly Montecatini (Italy) développèrent et améliorèrent le process de Reppe en utilisant le nickel carbonyl, l'acétylène le monoxyde de carbone et l'alcool à pression atmosphérique .

Ces deux process ensemble constituèrent la base technique de l'industrie des esters acryliques qui a eu en cette période un développement rapide .

Les premières études des esters acryliques commençaient en 1952 avec une installation pilote basée sur le process de Reppe amélioré et par la suite il y'a eu mise en place une installation industrielle. Les applications des esters acryliques n'étaient pas aussi diverses qu'aujourd'hui .

Plus tard, le développement de l'industrie pétrochimique donnant lieu à d'importantes matières premières qui contribuèrent grandement au développement de l'industrie de l'ester acrylique .

A ce moment là le process d'oxydation du propylène se développait pour avoir l'acide acrylique par oxydation du propylène en une ou deux étapes en phase gazeuse à haute température et alors l'acide acrylique était prêt à réagir avec plusieurs alcools entre autres l'éthanol. Ce process devenait avantageux du point de vue économique et qualité de production .

Par la suite avec le développement remarquable des autres industries, le marché de l'ester acrylique à eu une large expansion pour couvrir les fibres synthétiques, les produits de peinture et les adhesifs .

En 1973, la demande en ester acrylique a connu sa plus grande pente mais durant cette même année, la première crise du pétrole qu'a subi le monde entier, a causé une stagnation dans la demande. [4]

## I-2 RELATION ENTRE PROVISION ET DEMANDE :

La première crise du pétrole exerçait une grande influence sur la demande en ester acrylique qui a eu pour conséquence le ralentissement de l'allure de production, avec le lent accroissement de l'économie mondiale .

Quoiqu' il en soit, il y'a eu des hausses et des chutes dans leur applications dépendant du développement et de la structure des échanges dans chaque type d'application, et le développement n'était pas régulier et égal pour chaque ester acrylique .

Le tableau (1) donne l'offre et la demande pour différents types d'ester de 1977 à 1980 .[4]

### I-3 CARACTERISTIQUES GENERALES ET APPLICATIONS DES ESTERS ACRYLIQUES :

Les esters acryliques en tant que matière première pour les synthèses organiques, et leurs polymères présentent les caractéristiques suivantes :

- \* à basse température, ils forment un caoutchouc et à température ambiante un film de peinture adhésif;
- \* s'adaptent par excellence avec le temps;
- \* hauts résistants pour les bases à la température ambiante;
- \* peuvent être copolymérisés avec plusieurs monomères vinyliques. Avec ces caractéristiques, les esters acryliques ne peuvent être des matières plastiques mais ils jouent le rôle de petits composants pour le reforming des autres plastiques .[1]

Toutefois les esters acryliques démontrent leur excellentes propriétés comme étant des matières de couche et d'adhésion .

Les applications sont classées comme suit :[1],[5].

- peintures ,
- adhésifs ,
- copolymérisation des fibres acryliques ,
- textiles,
- copolymérisation des plastiques,
- caoutchouc acrylique,
- cuirs,
- agents de polissage,
- agents de mixage,

Voir tableau (2) .

## II- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACRYLATE D'ETHYLE :

L'acrylate d'éthyle est un liquide incolore, transparent d'odeur désagréable. Il a une action irritante pour les yeux, la peau et les muqueuses respiratoires et digestives. La valeur limite de concentration admissible dans l'air fixées par l'INRS pour une exposition de 8h/j est de 20 mg/m<sup>3</sup> .

En raison de la toxicité et de la réactivité de l'acrylate d'éthyle, un certain nombre de précautions de manipulation seront observées, en particulier :

- port de gants, de masques et de bottes ;
- douches et fontaines oculaires à proximité ;
- aspiration des vapeurs, ventilation .

De là on dira que le stockage doit se faire, pour des produits stabilisés, dans les locaux séparés et aérés à une température ne dépassant pas 25°C; l'acier ordinaire convient .

L'acrylate d'éthyle est un produit inflammable et forme avec l'air un mélange explosible. Il est facilement polymérisable avec un fort dégagement thermique, en particulier la vitesse de polymérisation augmente très vite avec la température, et les polymérisations peuvent devenir explosives surtout si les masses en cours de polymérisations sont importantes . L'acrylate d'éthyle est généralement stabilisé après addition d'inhibiteur de polymérisation .[5],[6].

Les principales propriétés physico-chimiques de l'acrylate d'éthyle sont les suivantes : [5],[6]

Masse moléculaire	g	100
Température d'ébullition	°C	99,5
Température de fusion	°C	-72
Masse volumique à 25°C	g/cm <sup>3</sup>	0,915
Viscosité à 20°C	mPa.s (ou cP)	0,615
Pression de vapeur à 20 °C	mbar	22
Enthalpie de vaporisation	KJ/mol	34,7
Enthalpie de polymérisation	KJ/mol	77,8
Solubilité de l'ester dans l'eau	g/100g	1,83
Solubilité de l'eau dans l'ester	g/100g	1,56
Température d'autoinflammation	°C	497
Point d'éclair, en coupelle fermée	°C	-2
Point d'éclair en coupelle ouverte	°C	+9
Limites d'explosivité dans l'air		
inférieure	% vol	1,8
supérieure	% vol	14

### III- PROCÉDES D'OBTENTION DE L'ACRYLATE D'ÉTHYLE ET CHOIX DU PROCÉDE :

#### III-1- HYDROLYSE ET ESTERIFICATION DE LA CYANHYDRINE D'ÉTHYLENE :

Cette opération s'effectue en deux étapes selon un procédé développé à l'origine par Rohm et Haas, puis par Union Carbide et abandonné depuis 1971 .

- La cyanhydrine est tout d'abord obtenue à partir d'oxyde d'éthylène, selon la réaction suivante :



qui se déroule entre 55° et 65°C en présence d'un catalyseur alcalin constitué d'une solution aqueuse de soude et de diéthylamine .

Le produit brut est purifié par distillation sous vide .

- on procède ensuite à l'hydrolyse et à l'esterification en présence d'acide sulfurique et d'un alcool, selon les réactions:



Qui sont réalisées simultanément en phase liquide à pression atmosphérique vers 150°C, dans un réacteur revêtu intérieurement de plomb, avec un rapport molaire cylindrique /alcool/acide de 1/2/2 . Après refroidissement et lavage à l'eau chaude de l'effluent, l'ethanol non transformé est récupéré et recyclé; les autres constituants sont fractionnés et purifiés par distillation. Le rendement molaire en acrylate atteint 80% par rapport à la cyanhydrine . [3]

### III-2- PRODUCTION A PARTIR D'ACETYLENE :

Les procédés d'addition d'oxyde de carbone et d'alcool et d'acétylène, pour l'obtention d'acétylates, dérivent de la réaction de Reppe dans laquelle le nickel carbonyle, utilisé en quantités stochiométrique, fournit à lui seul le CO nécessaire. Dans ces variantes, le nickel carbonyle intervient en proportion semi catalytique (procédé Rohm & Haas) ou réellement catalytique (procédé BASF) .

#### III-2-1 La synthèse de Reppe :

La réaction mettant en jeu  $Ni(CO)_4$  en quantité stochiométrique se déroule selon un schéma radicalaire en chaîne; elle est auto-catalytique, rapide même à basse température, puisqu'elle a lieu normalement entre 25 et 70°C, à pression atmosphérique. La présence d'une faible teneur du milieu en oxyde de carbone empêche l'amorçage et fait donc office de poison.

La transformation globale s'écrit :



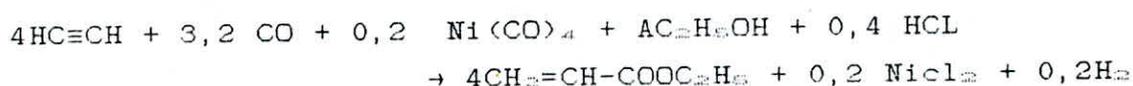
Elle est fortement exothermique:  $\Delta H_{298}^\circ \approx -250$  KJ/mol .

L'hydrogène formé n'apparaît pas, il est immédiatement consommé par des réactions secondaires conduisant en particulier à la production de propionate, d'alcools etc... [3]

#### III-2-2 Le procédé ROHM & HAAS :

Dans ce cas, les réactions stochiométriques et catalytiques se développent simultanément. La première assure le démarrage; la seconde domine par la suite, de sorte que l'oxyde de carbone consommé ne provient plus qu'à 20 ou 30% du nickel carbonyl, l'essentiel devant être apporté par un appoint de CO.

La transformation globale s'écrit alors:



Le déroulement de réaction se fait donc en deux temps; en regime permanent, elle s'effectue à pression atmospherique, vers 30- 50°C, avec un rapport molaire acétylène/oxyde de carbone de l'ordre de 1,1 , dans un réacteur agité muni d'une circulation de fluide colporteur destinée à assurer le contrôle de la température en évacuant les calories degagées .On utilise également un excès d'alcool (20%) afin de réduire la viscosité. Il est injecté après avoir servi à laver les gaz sortant de la zone réactionnelle .

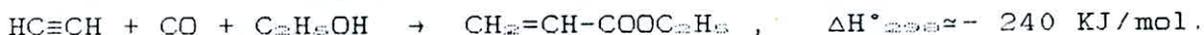
Le liquide soutiré du réacteur est refroidi, soumis à une extraction de l'alcool non transformé et des sels par une solution de chlorure de nickel. L'extrait est purifié; l'alcool récupéré est recyclé. Le raffinat est de son côté neutralisé par du carbonate de sodium afin d'éliminer les acides formés (acides chlorhydrique et acrylique notamment), puis fractionné dans une série de trois colonnes à distiller opérant sous vide en présence d'inhibiteur de polymérisation: La première élimine en tête l'eau et les légers, la seconde produit l'acrylate aux spécifications commerciales, la dernière récupère l'acrylate résiduel qui est recyclé à la séparation précédente .

Notons que l'unité Deer Park (Texas) employant la technologie Rohm & Haas a été fermée en 1977 .[2]

### II-2-3- Le procédé BASF :

Lorsque le nickel carbonyl est employé en proportions réellement catalytiques, la réaction doit se dérouler dans des conditions opératoires plus sévères, 150-290°C (225°C en moyenne), 3 à 20.10<sup>5</sup> Pa abs (de préférence 10.10<sup>5</sup> Pa abs), permettant de maintenir en phase liquide le milieu dont l'essentiel est constitué par un solvant, en général du tétrahydrofurane (THF) .

La réaction globale s'écrit :



En fait, sa mise en oeuvre industrielle s'effectue en deux étapes avec production tout d'abord d'acide acrylique, puis esterification en acrylate dans une installation séparée .

Le schéma de la section fabrication de l'acide comporte les principales opérations suivantes :

- La préparation du catalyseur à partir de bromure ou de chlorure de nickel et de cuivre et d'un recyclage d'acide acrylique, dans un réacteur agité à double tube .

- La dissolution de l'acétylène dans le tétrahydrofurane et sa pressurisation .

- La mise en oeuvre de la réaction elle même, par injection de l'oxyde de carbone d'appoint et de recyclage, préalablement recomprimé, dans la solution d'acétylène à laquelle on a joint le catalyseur, au sein d'un réacteur multitubulaire avec circulation de fluide colporteur côté calandre et production de vapeur basse pression .

La conversion par passe de l'acétylène est quasi totale; le rendement molaire par rapport à l'acétylène atteint 70-75 %.

- La séparation des gaz par détente et la récupération par lavage au THF de l'acide acrylique entraîné .

- Le traitement de la fraction liquide (solution d'acide acrylique à 18% poids dans le THF) comprenant l'entraînement à la vapeur du CO et le lavage à l'eau avant recyclage, la distillation sous vide du solvant, l'extraction de l'acide acrylique à l'aide d'un tiers solvant (methylethycétone), la récupération de ce nouveau solvant et la purification finale de l'acide acrylique par distillations sous vide en présence d'un inhibiteur de polymérisation (hydroquinone).

L'installation de BASF à freeport (TEXAS), utilisant cette synthèse de Reppe modifiée, a été arrêtée en 1982 et remplacé par une unité employant la technologie Nippon Shokubai d'oxydation du propilène .Celle de Ludwigshafen continuerait de fonctionner.[3]

### III-3 LA PRODUCTION D'ACRYLATES A PARTIR DU CETENE ET DU

#### FORMOL :

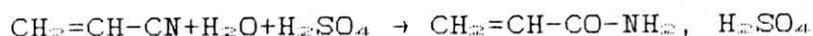
Cette voie, industrialisée par celarnèse, qui est un des principaux producteurs mondiaux du cétène, dans son unité de "Pompá" (texas) et par goodrich à calvert city (Alabama), est actuellement abandonnée, aussi bien pour la fabrication d'acrylates que pour celle d'acide acrylique .

Dans le cas de la production d'esters, la transformation globale s'ecrit :



### III-4 LA PRODUCTION D'ACRYLATE A PARTIR D'ACRYLONITRILE :

Ce procédé repose sur l'hydrolyse en milieu acide sulfurique de l'acrylonitrile en sulfate d'acrylamide, suivie de l'estérification en acrylate en présence d'un alcool selon les réactions suivantes :



Bien que la transformation de l'acrylonitrile en sulfate en sulfate d'acrylamide soit soigneusement contrôlée, en limitant la teneur en car du milieu et le temps de séjour (5 à 10 min) dans le réacteur, une faible fraction est hydrolysée en acide acrylique.

Cette réaction a lieu à pression atmosphérique, vers 145-155°C, en présence d'une solution d'acide sulfurique à 85% poids, dans un équipement agité à double enveloppe, avec une conversion par passe supérieure à 95-97%.

L'effluent obtenu en sortie est directement esterifié vers 160-180°C, conditions qui permettent également la transformation de l'acide acrylique sous-produit dans une colonne à garnissage opérant à pression atmosphérique. Au sommet, on récupère un mélange : acrylate/alcool en excès/eau, et au fond un autre constitué d'acide sulfurique, de bisulfate d'ammonium et de sous produits organiques lourds, tels les alkoxy - 3 propinates, que l'on peut décomposer thermiquement pour permettre la valorisation de sulfate ammonium comme engrais.

L'effluent de tête est fonctionné pour récupérer tout d'abord par distillation l'éther sous-produit, dont on limite la formation en ajustant la teneur en car et reajelant à l'estérification, afin d'établir un régime de concentration stationnaire.

L'alcool est ensuite séparé par distillation extractive, avec obtention en soutirage d'un mélange eau-alcool, purifié par distillation, azeotropique ou non, avant réglage et production en tête d'un heteroazeotopé acrylate-eau par décantation, il se forme deux phases:

la couche aqueuse inférieure sert de reflux, la fraction organique riche en acrylate et déshydraté puis purifiés dans une colonne de finition .

Ces distillations se font en présence d'un inhibiteur de polymérisations et dans des conditions de températures modérée . Le rendement global par rapport à l'acrylonitrile atteint 85-90% molaire . [3]

### III-5 LA PRODUCTION D'ACRYLATE PAR ESTERIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE :

L'acrylate d'éthyle est produit par esterification continue. Le système de réaction a été conçu de façon à convertir complètement l'acide en ester malgré l'existence d'un équilibre . Après avoir extrait les petites quantités d'acide acrylique encore présente ainsi que les lourds produits d'esterification, l'alcool qui n'a pas réagi est séparé par extraction, distillé et retourné au réacteur d'esterification. Une distillation finale permet d'obtenir l'ester acrylique à haute pureté (99,5 %).

Le rendement molaire de l'opération par rapport à l'acide acrylique atteint 95-97 % . [3],[5],[6].

### III-6- CHOIX DU PROCÉDE A ETUDIER :

Après avoir cité les divers procédés d'obtention et de production de l'acrylate d'éthyle on tire les conclusions suivantes :

Le procédé à l'estrification directe présente le rendement le plus élevé (en moyenne 95 %) .

Ce bon rendement est dû au catalyseur (acide sulfurique) qui est recyclé en continu donc présentant un bon rendement et longue durée de service .

De plus, ce procédé nécessite un complexe pétrochimique moins grand que les autres procédés, il y a d'ailleurs moins d'appareils ce qui entraîne de faibles frais et par la même les besoins en utilités naturellement faibles .

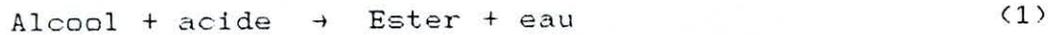
On conclue que le procédé à l'esterification directe est le meilleur puisque la plus part des autres procédés sont abandonnés. Ce procédé sera détaillé par la suite .

## IV- ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION :

### IV-1- INTRODUCTION A L'ETUDE CINETIQUE :

La réaction entre un alcool et un acide pour former un ester et de l'eau est d'une très grande considération industrielle . Cette réaction se passe généralement en présence d'un acide minéral. L'acide sulfurique est le plus commode du fait de sa plus grande efficacité .

La réaction est représentée par :



On a étudié la cinétique de la réaction, la plupart du temps avec un excès d'alcool et on a suggéré que la réaction était du second ordre pour l'acide :

$$r = k \cdot C_A^2 \quad (i)$$

La constante de vitesse a été corélée par une équation empirique:

$$k = [a + bw - c \left( \frac{C_{AO}}{C_{EO}} \right) w] e^{-E/RT} \quad (ii)$$

où :

a, b, c : constantes

$C_{AO}, C_{EO}$  respectivement les concentrations de l'acide et l'alcool .

w : concentration du catalyseur .

E : énergie d'activation kcal/mol .

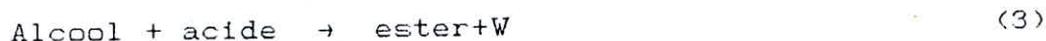
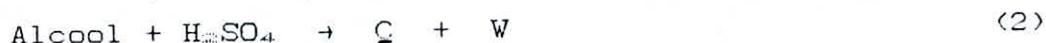
R : constante des gaz parfaits kcal/mol.K

T : température absolue K .

Les expressions (i) et (ii) ont été proposées par Lays et Othmer et par la suite adoptées par tout les auteurs qui ont étudié la réaction d'estérification .

Toutefois ces expressions sont limitées par le fait que la constante de vitesse n'est pas une fonction explicite de la concentration de l'acide. Pour des propositions variées d'alcool et d'acide, il a été observé que pour presque la même concentration de l'alcool et du catalyseur, la valeur de la constante de réaction variait suivant un facteur de 10 et ceci est difficile à expliquer .

En fait, la réaction se passe en deux étapes :



où : C : alkyl d'acide sulfurique .

w : eau .

Plusieurs expériences ont été effectuées utilisant comme produits de départ l'alcool, l'acide et le C; il a été trouvé que la réaction (3) suivait une loi cinétique élémentaire réversible :

$$r = k_1 (C_A C_B - \frac{1}{K} C_W C_E)$$

où :  $k_1$  : constante de vitesse .

$K$  : constante d'équilibre .

L'étude cinétique de la réaction globale d'estérification peut se faire d'avantage lorsque l'acide sulfurique est complètement converti en alkyl d'acide sulfurique [9],[10].

Quand l'acide sulfurique alkylé est formé avant que l'estérification ne soit terminée, il est possible d'éliminer les complications et les réactions accompagnant la cinétique élémentaire réversible .

En se basant sur les résultats trouvés, l'estérification de l'acide acrylique par l'éthanol a été achevée en utilisant l'alkyl sulfuric acid comme catalyseur. Les données sont utilisables dans la conception d'un process pour la production d'esters acryliques se basant sur l'acide acrylique comme matière première [11],[12],[13].

#### IV-2 PROCEDURE EXPERIMENTALE :

L'expérience qui a été faite consistait en un mélange de 250 ml. Deux colonnes de distillations munis d'un reflux, d'un condenseur et d'un thermomètre. L'assemblage est immergé dans un bac à eau pour maintenir constante la température désirée. Le contenu est remué par un barreau magnétique tournant à environ 1000 t/mn .

Les échantillons sont retirés du système réactionnel, refroidis et immédiatement titrés par une solution alcaline standard utilisant la phénolphthaléine comme indicateur .

La réaction entre l'acide sulfurique et l'alcool est laissée jusqu'à son achèvement par un reflux d'alcool avec la prédétermination de la quantité totale d'acide sulfurique pour 2 **hrs** à la température employée pour la réaction d'estérification .

#### IV-3 INHIBITION A LA POLYMERISATION :

Les esters acryliques sont très polymérisables. Dans le but de minimiser la polymérisation durant l'estérification et les étapes ultérieures particulièrement durant la distillation, il est nécessaire d'utiliser un inhibiteur convenable et adéquat .

Un grand nombre de composés entre autres l'hydroquinone et le p-tertiobutyl catechol ont été rapporté à cette proposition . Bien qu'une faible concentration soit généralement recommandée, une bonne inhibition de la polymérisation ne peut être achevée même à des hautes concentrations .

Ultérieurement, on a trouvé que l'utilisation de la triéthylamine gênait d'une manière très efficace la polymérisation et de là la triéthylamine s'emploie dans toutes les expériences .

La triéthylamine est une base forte. Quand l'alkyl d'acide sulfurique est employé comme catalyseur, la triéthylamine réagit préférentiellement avec le catalyseur qu'avec l'acide carboxylique. Et là une correction nécessaire est préconisée lorsque la concentration du catalyseur est calculée .

#### IV-4 ETUDE CINÉTIQUE :

Dans le but de rendre compte de la réaction non catalytique, une expérience a été faite sans catalyseur. Aucune conversion en ester n'a été observée pour une période de 5 heures. On a pu conclure alors que la réaction non catalytique est négligeable.

La valeur de la constante d'équilibre a été déterminée expérimentalement en laissant la réaction entre 28 et 48 heures à une température constante .

Les données cinétiques sont obtenues en utilisant l'alkyl sulfuric acid comme catalyseur .

Plusieurs modèles cinétiques ont été pris en considération et il a été trouvé que le plus satisfaisant modèle se représentait par l'équation :

$$r = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (1)$$

$[r] \equiv \text{mole/l.min}$  ,  $[k_1] = [k_2] = \text{l/mol.min}$  .

$C_A$  : cc de l'acide ;  $C_B$  : cc ester .

$C_C$  : cc de l'alcool ;  $C_D$  : cc eau .

Le temps de réaction est obtenu en le substituant dans l'expression intégrale de l'équation de réaction :



#### IV-4-1 EFFETS DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR :

En augmentant linéairement la concentration du catalyseur entre 0,014 et 0,022 mole/l, la constante de vitesse s'exprime comme :

$$k = \alpha C_c \quad (2)$$

où :  $\alpha$  est une constante;  $C_c$  [ ] du catalyseur .

A de hautes concentrations du catalyseur, la vitesse de réaction n'est pas linéaire. Pour cela la vitesse de réaction ne peut être corrélée avec la concentration du catalyseur par une équation dans tout le domaine de concentration .

#### IV-4-2 VITESSE DE REACTION AUX PROPORTIONS MOLAIRES INITIALES DES REACTIFS :

Si les données cinétiques sont corrélées par une expression standard de la vitesse, la valeur de la vitesse spécifique de réaction doit rester essentiellement constante aux différentes proportions molaires initiales de l'alcool et de l'acide. Ceci a été trouvé et justifié (tableau 4) .

Pour une large variation des proportions alcool/acide (6,25-19,65), la valeur de  $\alpha$  restait presque constante . La concentration du catalyseur a été maintenue dans le domaine où l'équation (2) était valable, pour que la valeur de  $\alpha$  pourrait être corrélée par l'équation (2) .

#### IV-5 CONCLUSION :

En conclusion on dira que si l'alcool réagit avec l'acide sulfurique pour un temps suffisant pour que l'alkyl d'acide sulfurique se forme, avant que l'acide est ajoutée pour mettre à exécution l'éstérification de l'acide acrylique avec l'éthanol peuvent être corrélées de manière satisfaisante par une expression élémentaire de vitesse réversible classique .

L'utilisation de la tri-éthylamine était effective pour gêner la polymérisation de l'acide acrylique et/ou ses esters . [11], [12], [13].

= REMARQUE =

Quand l'estérification est menée en présence d'autres catalyseurs que l'acide sulfurique, comme les acides hyperchloriques, perchloriques, para-toluène sulfoniques, etc , l'acide correspondant au sulfate d'éthyle n'est plus formé .

Sous certaines conditions, la formation des chlorures d'alkyles est invraisemblable durant la réaction d'estérification .

Il est même invraisemblable que l'acide perchlorique et l'acide para-toluène sulfonique puissent réagir sur l'alcool. Donc, de ce fait-ci, la cinétique de l'estérification en présence de ces acides comme catalyseurs suit très bien l'équation (1) et les difficultés d'interprétation de la cinétique de la réaction ne surgiront plus. Expérimentalement, on a vérifié que ces acides suivirent bien la loi (1) et se révèlent meilleurs que l'acide sulfurique qui crée des difficultés certaines d'ordre cinétique .

---

P A R T I E

C A L C U L S

---

## V- DESCRIPTION DE L'INSTALLATION = SECTION ESTERIFICATION =

### V-1 DONNEES UTILISEES POUR L'ELABORATION DU PROJET :

L'"Encyclopedia of chemical processing and design" donne un avant-projet d'une unité de production d'acrylate d'éthyle basée sur l'estérification de l'acide acrylique. La capacité prévue pour cette unité est de 20.830.000 lb/mois soit 109.000tonnes/an. On va donc se baser sur cet avant-projet pour calculer l'unité de production d'acrylate d'éthyle à raison de 28.000tonnes/an.

### V-2 SCHEMA SUCCINT DE L'INSTALLATION-REFERNCE :

Voir annexe (II-1)

### V-3 BILAN DE MATIERE DE L'INSTALLATION-REFERNCE :

Voir tableaux de l'annexe ( IV )

### V-4 CALCUL DE LA PRODUCTION HORAIRE ET BILAN DE MATIERE:

Nous nous sommes fixés une production d'acrylate d'éthyle de 28.000 tonnes/an en continu, mais il faut prévoir quelques semaines d'arrêt de l'installation (deux ou trois semaines d'arrêt par an) pour des travaux d'entretien, de réparation et de contrôle.

L'installation de référence produit 14.190kg/h d'acrylate d'éthyle à la sortie de la colonne d'estérification .  
Pour notre installation on fixera un débit de 3600kg/h .  
On peut alors établir un bilan de matière provisoire pour cette installation .  
Nous voyons que le rapport entre les débits de l'installation-référence et de l'installation demandée est de 3,94.

On arrive ainsi à une production horaire finale d'acrylate d'éthyle (courant n°13 du schéma) de 3488,1 kg/h, soit alors :

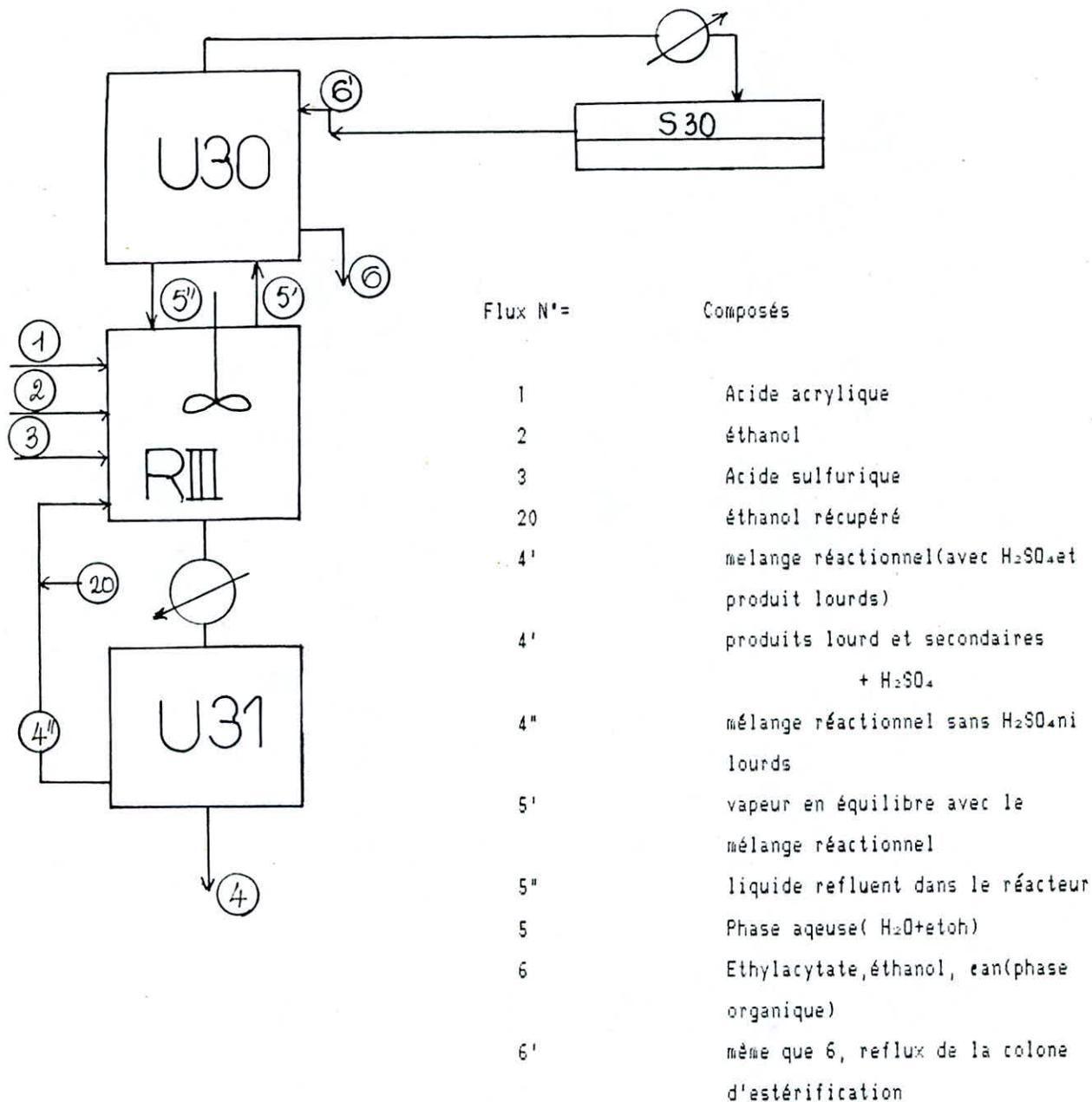
$28.10^6 / 3488,1 \approx 8027,3$  heures de production annuelle .  
ou encore près de 335 jours par an; soit donc 30 jours d'arrêt (1mois) de l'installation.

On récapitule le calcul précédent dans un tableau :[4]

Production annuelle	28.000 tonnes
Temps d'arrêt de l'installation	30 jours
Durée de production en continue	8027 heures
Débit de sortie de la colonne d'estérification	3600 kg/h
Production finale	3488 kg/h

**VI- CALCUL DE LA COLONNE U30  
D'ESTERIFICATION ET DU REACTEUR RIII :**

**VI-1 SCHEMA DE PRINCIPE :**



VI-2 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION  
(Section estérification) :

L'acide acrylique, l'éthanol, l'acide sulfurique et divers flux de recyclage sont pompés dans le réacteur qui est muni d'un agitateur .

Le réacteur R III joue le rôle d'un réservoir agité avec le bouilleur .

L'éthanol en excès ayant un point d'ébullition plus élevé sort par la colonne .

Une partie du mélange réactionnel est soutirée et passe par la colonne U31, les produits des réactions secondaires (voir annexe) qui ont un point d'ébullition peu élevé ainsi que l'acide sulfurique sortent en bas de la colonne U31. On évite ainsi une accumulation de produits à points d'ébullition bas dans le réacteur .

La vapeur sortant du réacteur 5' contient des substances à point d'ébullition élevé. Cette vapeur est composée de :

- l'acrylate d'éthyle ( $T_E = 99,8^\circ\text{C}$  à 760 mm Hg)
- l'eau formée ( $T_E = 100^\circ\text{C}$  à 760 mm Hg)
- l'éthanol ( $T_E = 78^\circ\text{C}$  à 760 mm Hg)
- Une partie de l'acide acrylique ( $T_E = 141,6^\circ\text{C}$  à 760 mm Hg).

Dans la colonne, l'acide acrylique ayant le point le plus élevé est séparé des autres substances ayant des points d'ébullitions peu proches, le reflux 5'' liquide contient beaucoup d'acide acrylique, un peu d'eau, d'acrylate d'éthyle et d'éthanol .

L'acide sulfurique de point d'ébullition de  $338^\circ\text{C}$  (à 98,3 %, 760 mm Hg) ne monte pas dans la colonne donc il n'y a pas de poursuite de réaction dans la colonne U30 vue l'absence du catalyseur .

En sortie de la colonne toute la vapeur est condensée, et le condensat passe dans séparateur. La phase aqueuse est alors acheminée vers une colonne de récupération d'éthanol puis recyclée.

Une partie de la phase organique est recyclée dans la colonne (reflux), l'autre partie est acheminée vers le complexe de séparation de l'acrylate d'éthyle .

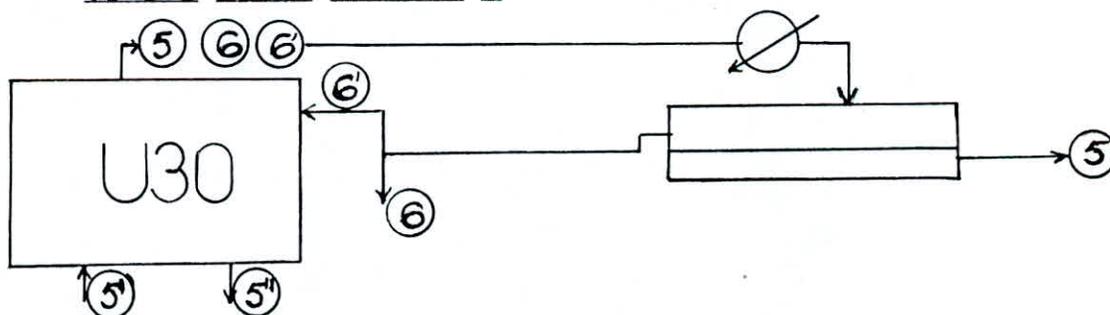
### VI-3 CALCUL DE LA COLONNE U 30 :

Une fois que les paramètres technologiques de base établis et choisis, les appareils dans lesquels vont avoir lieu les opérations physiques, on doit calculer les bilans matière afin d'établir le dimensionnement de chacun des appareils devant figurer dans chaque stade de fabrication .

Les bilans s'écrivent généralement par :

$$\boxed{\text{ce qui entre} = \text{ce qui sort}}$$

#### VI-3-1 BILAN MATIERE :



Bilan molaire global :  $f_{5'} + f_{6'} = f_5 + f_6 + f_{6''} + f_{6''}$  .

D'autre part, on a :  $f_{6''} = R' f_6$

$f_{6''} = f_{6''}$  (cf plus loin, hypothèses de Lewis)

d'où :  $f_{5'} = f_5 + f_6 + f_{6''} = f_5 + f_6 + R' f_6 = f_5 + f_6 (1 + R')$

Bilan sur l'acide acrylique (aa):

$$f_{5' \text{ aa}} + f_{6' \text{ aa}} = f_{5 \text{ aa}} + f_{6 \text{ aa}} + f_{6'' \text{ aa}} + f_{6'' \text{ aa}}$$

D'autre part, on a :

$$f_{S, \text{ac ac}} = R' f_{S, \text{ac ac}} \quad \text{mais} \quad f_{S, \text{ac ac}} \neq f_{S, \text{ac ac}}$$

Ce bilan s'écrira de la même manière pour l'éthanol, l'acrylate d'éthyle et l'eau en tenant compte de ce qui a été mentionné en (VI-1).

Notons que  $f_{S, \text{ac ac}} = f_{S, \text{ac ac}} = f_{S, \text{ac ac}} = 0$

### VI-3-2 CONDITIONS OPERATOIRES ET HYPOTHESES :

(a)- L'"Encyclopedia of chemical processing and design" nous fournit un certain nombre de données sur la colonne qui sont :

nombre de plateaux réels	15-20
taux de reflux phase organique	$R' = 1-2$
taux de reflux phase aqueuse	$R'' = 0$
pression en tête de colonne	150-300 mm Hg
température en tête de colonne	50-60° C
température en bas de colonne	80-100° C

(b) L'équation d'Antoine (voir tableau de constantes en annexe V.3) donne la pression de vapeur de l'acide acrylique, de l'acrylate d'éthyle, de l'eau et de l'éthanol en fonction de la température  $P_v = f(T)$  (voir l'annexe VI).

Les hypothèses de Lewis sont les suivantes :

(i) La référence citée ci-dessus donne un taux de reflux organique  $R' = 1-2$ . Supposons qu'il s'agisse du rapport des débits massiques de  $G'$  et de  $G$ .

$$R' = F'_{\text{ac}} / F_{\text{ac}}$$

Le taux de reflux réel serait alors :

$$R = \frac{F_{\text{R}}}{F_{\text{D}} + F_{\text{S}}} = \frac{L}{D} = \frac{F_{\text{R}} + F_{\text{S}}}{F_{\text{D}} + F_{\text{S}}} = R.$$

où L et D sont respectivement les débits du reflux et du distillat, donc d'après notre référence :

$$\boxed{R = 0,89 - 1,78}$$

(ii) Supposons que l'on puisse traiter le mélange d'acide acrylique, d'acrylate d'éthyle, d'eau et d'éthanol comme un "binaire" d'acide acrylique et d'éthyle acrylate pour qu'on puisse appliquer la méthode de McCABE & THIELE.

Dans la suite on appellera phase lourde "l'acide acrylique" et phase légère le mélange "d'acrylate d'éthyle", d'eau et d'éthanol", qui est supposé en plus se comporter comme de l'acrylate d'éthyle pur. Donc le binaire supposé est: acrylate d'éthyle-acide acrylique.

(iii) Supposons en plus que la colonne est adiabatique, que les chaleurs molaires de vaporisation des deux constituants du mélange binaire sont égales (voir tableau) et que la chaleur du mélange des deux liquides est nulle.

A ces hypothèses de LEWIS on ajoutera que le débit molaire descendant du liquide et le débit molaire ascendant de vapeur sont tous deux constants tout le long de la colonne.

De plus, on suppose que le bouilleur-réacteur est équivalent à un étage théorique, parfaitement mélangé; et on admet que le reflux 5'' refluant du dernier étage réel a la même teneur en acide acrylique que le liquide dans le réacteur.

N.B.:

Vu que les résultats varient très peu et pour des commodités de calculs, on fera le calcul en considérant que la phase légère se comporte comme si elle était constituée d'eau pure .

On confondra activité et concentration puisque cette hypothèse est applicable si la pression de la colonne est inférieure à 3 atmosphères ce qui est le cas ici puisqu'on travaille à pression réduite (150-300 mm Hg) .

VI-3-3 TRACE DE LA COURBE D'EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR :

I représente la phase légère .

II représente la phase lourde .

et soient :  $P_I; P_{II}$ : pressions partielles respectivement de la phase légère et lourde

$P^*_I; P^*_{II}$ : pressions de vapeurs saturante de I et II .

$P$  : pression totale .

$x_I$  et  $(1-x_I)$ : titre en phase légère et lourde du liquide .

$y_I$  et  $(1-y_I)$ : titre en phase légère et lourde de la vapeur.

La loi de RAOULT s'écrit :

$$P_I = x_I P^*_I$$

$$P_{II} = (1-x_I) P^*_{II}$$

La pression totale étant  $P = P_I + P_{II}$  , donc :

$$P = x_I P^*_I + (1-x_I) P^*_{II} = x_I (P^*_I - P^*_{II}) + P^*_{II} ,$$

d'où

$$x_I = \frac{P - P^*_{II}}{P^*_I - P^*_{II}}$$

En phase vapeur, la loi de DALTON s'écrit :

$$P_I = y_I P$$
$$P_{II} = (1-y_I) P$$

$$d'où \quad y_I = \frac{P_I}{P} = \frac{x_I P^*_I}{P}$$

En traçant  $y_1=f(x_1)$  pour différentes pressions variant entre 150 et 300 mm Hg, on remarque que les points sont très rapprochés, donc la courbe d'équilibre varie peu avec la pression [voir annexe III.2, III.3].

VI-3-4 TRACE DES GRADINS DE MCCABE ET THIELE :

a) Calcul du titre du condensat en phase lourde:  $x_{c.m.m}$

Soit  $f_c$  le flux du condensat, on peut alors écrire :

$$f_{c.m.m} = x_{c.m.m} \cdot f_c$$

ou  $f_{s.m.m} + f_{e.m.m} + f_{e'.m.m} = x_{c.m.m} (f_s + f_e + f_{e'})$

d'où les résultats suivants :

$R' = 1$   $x_{c.m.m} = 0,0051$  .

$R' = 2$   $x_{c.m.m} = 0,0051$  .

donc on a le titre du condensat en phase légère :

$x_r = 1 - x_{c.m.m}$  .

$x_r \approx 0,995$  .

b) Trace de la droite opératoire :

L'intersection de la droite opératoire avec la première diagonale est le point de coordonnées suivants :  $x_r = y_r = 0,99$

D'autre part, la **pente** de cette droite est égale à  $\rho = \frac{R}{R+1}$

donc :	$R'$	$\rho$
	1	$\frac{1}{2} = 0,5$
	2	$\frac{2}{3} \approx 0,67$ .

c) Détermination du "dernier gradin" :

D'après le tracé de la droite opératoire, on s'aperçoit qu'une difficulté apparaît: c'est le nombre d'étages théoriques de la colonne, car plusieurs solutions sont possibles vue l'imprécision de la méthode dans ce domaine .

Ces solutions sont 4,5 ou 6 étages théoriques, donc il faut savoir lequel de ces nombres est le plus valable ?.

\* Le liquide du réacteur est en équilibre avec la vapeur 5' qui monte dans la colonne. Le point correspondant se trouve donc sur la courbe d'équilibre .

\* De plus, il faut que le bilan global de la matière dans la colonne soit vérifié : c'est à dire :

$$f_{S'} + f_{E'} = f_S + f_E + f_{S''} + f_{E''}$$

et comme  $f_{S''} \approx f_{E''}$

Alors  $f_{S'} = f_S + (1+R)f_E$

d'où le résultat suivant :

R'	$f_{S'}$ en mole/h
1	158788,7
2	225244,9

Le bilan en acide acrylique s'écrit :

$$f_{S', \text{acm}} + f_{E', \text{acm}} = f_{S, \text{acm}} + f_{E, \text{acm}} + f_{S'', \text{acm}} + f_{E'', \text{acm}}$$

$$f_{S, \text{acm}} = 0$$

donc  $f_{S', \text{acm}} = f_{E, \text{acm}} + f_{S'', \text{acm}}$

$$y_{S', \text{acm}} f_{S'} = x_{S, \text{acm}} f_E + x_{S'', \text{acm}} f_{S''}$$

or  $f_{S''}$  est le liquide de l'étage réel le plus bas, donc son titre en acide acrylique est proche du titre en acrylate d'éthyle du liquide du réacteur. Supposons donc que :

$$x_{S, \text{acm}} \text{ réacteur} = x_{S'', \text{acm}}$$

1<sup>er</sup> cas: R'=1

ici on a  $f_{S'} = 158789$  moles/h

$$f_{S''} = f_E = 66456 \text{ moles/h}$$

$$f_{E, \text{acm}} = 475 \text{ moles/h}$$

Points possibles	coordonnées		$f_{S', \text{aa}}$	$f_{S'', \text{aa}}$	$f_{S', \text{aa}} - (f_{E, \text{aa}} + f_{S'', \text{aa}})$	Nc
	$x_i$	$y_i$				
1	0,31	0,67	52400	45855	6071	5
2	0,35	0,715	45255	43197	1584	4
3	0,44	0,785	34140	37216	- 3551	3

( voir courbes d'équilibre de l'annexe III)

Notons que :

$$f_{S'_{max}} = (1-y_1) f_{S'}$$

$$f_{S''_{max}} = (1-x_1) f_{S''}$$

d'après les résultats du tableau précédent, on dira que la colonne équivaut à près de quatre plateaux théoriques puisque la différence  $f_{S'_{max}} - (f_{S'_{max}} + f_{S''_{max}})$  est la plus proche du zéro .

**N.B:** La référence indique 15-20 plateaux réels pour la colonne. Comme l'efficacité d'un plateau réel est de 0,3 à 0,5; le nombre de plateaux théoriques serait alors compris entre 4,5 et 10.

2<sup>ème</sup> cas :  $R'=2$  :

ici on a :

$$f_{S'} = 225245 \text{ moles/h}$$

$$f_S = 66456 \text{ moles/h}$$

$$f_{S_{min}} = 475 \text{ moles/h}$$

$$f_{S''} = 2f_S = 132912 \text{ moles/h}$$

Points possibles	coordonnées		$f_{S'_{aa}}$	$f_{S''_{aa}}$	$f_{S'_{aa}} - (f_{S'_{aa}} + f_{S''_{aa}})$	$N_t$
	$x_1$	$y_1$				
1	0,175	0,480	117127	109653	6999	5
2	0,215	0,550	101360	104366	-3481	4
3	0,315	0,675	73204	91045	-18315	3

( voir courbes d'équilibre de l'annexe III)

Dans ce cas, on trouve aussi que la colonne équivaut quatre plateaux théoriques .

d) Calcul de la volatilité relative :

La volatilité relative  $\alpha$  est définie comme étant le rapport des pressions de vapeur de la phase légère et la phase lourde c'est à dire :

$$\alpha = P_{11}^* / P_{22}^*$$

On a à calculer la volatilité relative en tête et en fond de colonne d'où le tableau suivant .

T° C	P° I mm Hg	P° II mm Hg	$\alpha_R$	$\alpha_D$
50	115,6	17,3	/	6,68
60	200	30	/	6,67
80	403	81,5	4,95	/
100	773	190,6	4,06	/

Donc  $\alpha$  sera compris entre :

$$\alpha_1 = (6,68 \cdot 4,06)^{1/2} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = (6,67 \cdot 4,95)^{1/2}$$

donc  $\alpha = 5,21-5,75$

\* Calcul de  $S_m$  :

1<sup>er</sup> cas  $R'=1$

$$S_m \text{ est défini par la relation } S_m = \frac{\ln \frac{x_1 x_2}{x_3 x_4}}{\ln \alpha}$$

$x_1$  est le titre en phase légère à la sortie  $x_1 = 0,99$

$x_2$  est le titre en phase lourde du soutirage  $x_2 = 0,65$

$x_3$  est le titre en phase légère du bobinage  $x_3 = 0,35$

$x_4$  est le titre en phase lourde à la sortie  $x_4 = 0,01$

Voir tableau ci après qui va être retenu par la suite.

$$R'=1 \quad \begin{cases} x_{II} = x_{S' \text{ max}} = x_{\text{max}} \text{ réacteur} = 0,65 \\ y_{II} = y_{S' \text{ max}} = y_{\text{max}} \text{ réacteur} = 0,285 \end{cases}$$

$$R'=2 \quad \begin{cases} x_{II} = x_{S' \text{ max}} = x_{\text{max}} \text{ réacteur} = 0,785 \\ y_{II} = y_{S' \text{ max}} = y_{\text{max}} \text{ réacteur} = 0,450 \end{cases}$$

d'où  $S_m$  variera entre :

$$S_{m1} = \frac{\ln \frac{0,99 \cdot 0,65}{0,35 \cdot 0,01}}{\ln 5,21} = 3,16$$

et

$$S_{m2} = \frac{\ln \frac{0,99 \cdot 0,65}{0,35 \cdot 0,01}}{\ln 5,75} = 2,98$$

donc  $S_m = \underline{\underline{2,98-3,16}}$

\* Calcul de  $N_m$  :

$$N_m = S_m - 1 \text{ pour un condenseur total .}$$

donc  $N_m = 1,98-2,16$

\* Calcul de  $N_t$  :

$$N_t = 2N_m \quad \text{donc} \quad N_t = 3,96-4,32$$

On trouve près de quatre plateaux théoriques, ce qui vérifie la méthode de McCabe et Thiele.

\* Efficacité globale des plateaux :

Elle est exprimée par  $E=63(\alpha\mu)^{0,212}$

où :  $\mu$  est la viscosité de la charge à la température moyenne de la colonne qui varie entre 65-80° C.

On note que  $\lg(\mu) = \text{vis}(B) \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{\text{vis}(A)} \right]$

où vis(B) et vis(A) sont deux constantes dépendant du composé lui même. (voir tableau de constantes, annexe v).

Le calcul nous donne :

$\mu$ (cp)	$E_a$	aa	$E_{\text{ton}}$	H <sub>2</sub> O
T= 65°C	0,38	0,61	0,56	0,42
T= 80°C	0,34	0,49	0,45	0,35

d'où l'efficacité :

T° C	$\mu$ (cps)	E (%)
65	0,38	53,40
	0,56	49,17
80	0,34	55,80
	0,49	51,90

donc en moyenne on prendra  $E \approx 50\%$

Nous constatons qu'avec cette efficacité on aura un nombre de plateaux réels trop grand par rapport à la référence qui vaut 15-20. En prenant  $E=25\%$  on obtient 16 à 20 plateaux réels pour 4 à 5 plateaux théoriques.

On refait les memes calculs pour  $R'=2$  et on recapitule les resultats dans le tableau ci-apres :

$R'$	T(°C)	$\mu$ (cps)	$\alpha$	$S_m$	$N_m$	$N_c$	E(%)
1	65	0,38					53,40
		0,56					49,17
	80	0,34	5,7	2,98	1,98	3,96	55,80
		0,49					51,90
	100		5,21	3,16	2,16	4,32	
	2	65	0,38				
0,56							53,00
80		0,34	5,75	3,37	2,37	4,47	52,00
		0,49					56,00
100			5,21	3,57	2,57	5,14	

On trouve donc une efficacité de l'ordre de 50% dans les deux cas pour des raisons économique , on prendra  $E=25%$  , et on aura donc :

$$N_{Rr} = 16 \text{ à } 20 \text{ plateaux réels.}$$

\* Calcul du reflux minimum  $R_m$  d'après CALLAGHER .

$$R_m = 1/[X_r(\alpha-1)]$$

où  $x_r$  est la fraction molaire du constituant léger dans l'alimentation, c'est donc le titre  $(1-x_{E_{\text{min}}})$  d'où le tableau suivant:

T(°C)	R'	$\alpha$	$X_r$	$R_m$
80	1	5,75	0,35	0,60
100	1	5,21	0,35	0,68
80	2	5,75	0,215	0,98
100	2	5,21	0,215	1,10

\* Calcul du reflux réel R :

CALLAGHER choisit une valeur de R comprise entre  $1,2 R_m$  et  $1,5 R_m$  ce qui ce qui donne untaux de reflux réel entre 0,72 et 1,02 pour  $R'=1$  et entre 1,2 et 1,65 pour  $R'=2$  .

En comparant avec ce qui a été donné par la référence , on voit une bonne concordance .

\* Calcul de la charge vapeur V :

L'équation des gaz parfait s'ecrit ici:

$$V \text{ (m}^3\text{/s)} = D (1+R) \cdot \frac{22,4}{3600} \frac{T}{273} \frac{1}{P}$$

où: D est le débit du distillat  $D=f_{E_s}+f_{E_e}$  soit  $D=92,332\text{kmoles/h}$

R est le taux de reflux variant entre 0,89 et 1,78 .

T est la température en tête de colonne (K)entre 323 et 333K

P la pression en tête de colonne (bar)entre 150 et 300 mmHg

V est la charge vapeur minimale dans les conditions en tête.

\* Masse molaire

Soit  $\bar{M}$  la masse molaire moyenne de la vapeur. On peut écrire alors

$$\begin{aligned} \bar{M} = & (f_{S_1} + f_{S_2} + f_{S_3}) M_{S_1} + (f_{S_4} + f_{S_5} + f_{S_6}) M_{S_2} \\ & + (f_{S_7} + f_{S_8} + f_{S_9}) M_{EtOH} + (f_{S_{10}} + f_{S_{11}} + f_{S_{12}}) M_{H_2O} \end{aligned}$$

ce qui donne après calculs :

pour  $R' = 1$                        $M = 60g$

pour  $R' = 2$                        $M = 62,3g$

La relation suivante donne la densité de vapeur maximale dans les conditions de la colonne :

$$d_v = \frac{12,19 MP}{T}$$

P en bar  
T en K  
M en g et d en g/l

\* densité moyenne du liquide en tête de colonne  $d_L$  :

En utilisant les flux massiques, on peut écrire que :

$$\frac{F_{S_1} + F_{S_2} + F_{S_3}}{d_L} = \frac{F_{S_4} + F_{S_5} + F_{S_6}}{d_{S_2}} + \frac{F_{S_7} + F_{S_8} + F_{S_9}}{d_{EtOH}} + \frac{F_{S_{10}} + F_{S_{11}} + F_{S_{12}}}{d_{H_2O}}$$

Ce qui donne après les calculs :

pour  $R' = 1$                        $d_L = 0,910 \text{ g/l}$

pour  $R' = 2$                        $d_L = 0,909 \text{ g/l}$

\* Diamètre de la colonne :

Le diamètre de la colonne est estimé par :

$$D'_{m} = \left[ 4V / \left[ \pi c' \frac{d_L}{d_v} - 1 \right]^{1/2} \right]^{1/2}$$

- où :
- V : charge vapeur maximum      ( $m^3/s$ )
  - $d_L$  : densité du liquide              ( $kg/m^3$ )
  - $d_v$  : densité de la vapeur          ( $kg/m^3$ )
  - $c'$  : constante d'espacement que l'on fixera à 0,0537.

\* Espacement des plateaux  $\Delta e$  :

Si $\Delta e = 30$ cm	$c' = 0,0229$
$\Delta e = 45$ cm	$c' = 0,0427$
$\Delta e = 60$ cm	$c' = 0,0537$

L'espacement de 45 cm est adopté pour un diamètre de colonne inférieure à 1,5 m et celui de 60 cm pour un diamètre compris entre 1,5 et 6 m.

D'où le tableau suivant donne les différentes caractéristiques de la colonne .

C'		0,0537							
T (K)		323				333			
P (mm Hg)		150		300		150		300	
R'	1	2	1	2	1	2	1	2	
$d_v$ (Kg/m <sup>3</sup> )	0,45	0,46	0,89	0,93	0,87	0,90	0,92	0,95	
$d_L$ (Kg/m <sup>3</sup> )	910	909	910	909	910	909	910	909	
V (m <sup>3</sup> /s)	6,50	9,60	3,30	4,80	6,71	9,86	3,35	4,90	
$D'_m$ (m)	1,85	2,26	1,56	1,90	2,16	2,70	1,58	1,92	

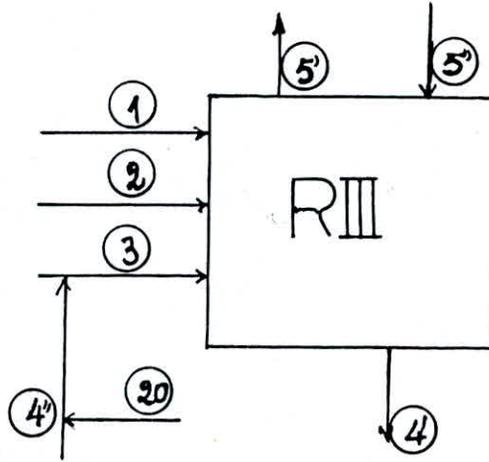
\* Hauteur de la colonne :

Soit H la distance entre la tête de la colonne et premier plateau (=1m) plus + la distance entre le fond et dernier plateau plus (+) l'espace occupé par les plateaux ( $0,6 \times N_{FR}$ ) et plus les trous d'homme (tous les 10 plateaux) .

d'où :	$H_{tm} = 10,6$ m	si	$N_{FR} = 15$ plateaux
	$H_{tm} = 13,6$ m	si	$N_{FR} = 20$ plateaux .

VI-4- CALCUL DU REACTEUR :

VI-0-1- BILAN MATIERE :



Supposons que les réactions secondaires (voir annexe) sont négligeables dans un premier temps. La réaction principale étant du type  $A + B \rightarrow C + D$ , le débit molaire ne varie pas entre l'entrée et la sortie.

- Bilan molaire global :

$$f_1 + f_2 + f_3 + f_{4''} + f_{20} + f_{5''} = f_{4'} + f_{5'}$$

De plus :  $f_{5'} = R' f_{5''}$

$$f_{4'} = f_{4''} + f_{4}$$

calculons  $f_{5'}$  à partir de ce bilan.

si  $R'=1$   $f_{5'} = f_{5''} = 163272,9$  moles/h

Cette valeur de  $f_{5'}$ , comparée à celle obtenue à partir de la colonne donne une erreur relative de 3% donc une incertitude acceptable.

si  $R'=2$   $f_{5'} = 229729,1$  moles/h on a ici  $\Delta \frac{f_{5'}}{f_{5'}} = 1,5\%$

- Bilan en acide acrylique (aa)

$$(f_1 + f_2 + f_3 + f_{4''} + f_{20} + f_{5''})_{\text{ent}} - \int r dV = (f_{5'} + f_{4'})_{\text{ext}}$$

$$f_{4'}_{\text{ext}} = f_{4''_{\text{ext}}} + f_{4_{\text{ext}}}$$

On trouve :  $\int_V r dV = 38674,7$  moles/h d'acide acrylique disparu au cours de la réaction. Or 35760 moles d'acrylate d'éthyle sont produits par heure, donc 2914,7 moles/h d'acide acrylique disparaissant dans les réactions secondaires. De plus, le réacteur utilisé est parfaitement agité dans le volume occupé par le liquide et appelé V, donc on peut écrire :

$$rV = \int_V r dV = 35760 \text{ moles/h}$$

Or d'après l'étude cinétique la vitesse s'exprime par :

$$r = k_1 (C_{\text{CH}_2\text{O}} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \frac{1}{K} C_{\text{CH}_3\text{CO}} C_{\text{CH}_3\text{CO}_2})$$

avec :  $k_1 = 6.10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

$K = 1,97$  à  $82^\circ \text{C}$

Comme l'évacuation des produits réactionnels se fait par évaporation, on ne peut pas raisonner comme pour un réacteur parfaitement agité. On va donc supposer que le mélange réactionnel a la même composition que le liquide refluant dans le réacteur 5" (vu que ce liquide est en équilibre avec la vapeur du premier plateau réel et peu différent de la vapeur 5' , on doit s'approcher ainsi des conditions réelles). On obtient donc :

R'	$C_{\text{CH}_3\text{CO}}$ (mole/l)	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$	$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$C_{\text{CH}_3\text{CO}_2}$
1	10,3	1,5	0,9	3,0
2	12,5	0,9	0,6	1,7

ce qui donne les résultats suivants :

R'	r (mole/lh)	V ( $\text{m}^3$ )	$V_R$ ( $\text{m}^3$ )
1	0,42	85,14	102,2
2	0,40	88,65	106,4

avec  $V_R = 1,2V$  volume réel du réacteur, soit 20% comme marge de sécurité .

VI-4-2 CHAUFFAGE DU REACTEUR :

\* QUANTITE DE CHALEUR A FOURNIR AU REACTEUR :

Il faut amener les flux  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  et  $f_{20}$  à 80°C et évaporer le liquide du flux  $f_{50}$ . On suppose qu'à l'entrée les flux cités sont à 25°C.

La chaleur à apporter au flux est de la forme :

$$Q = F C_p \Delta T \text{ avec } \Delta T = 55^\circ \text{ K}$$

De plus, on a vérifié par le calcul que  $C_p$  est constant dans le domaine des températures utilisées (25-80°C), le calcul devient donc facile et on peut avoir le tableau suivant :

( $f_1 + f_2 + f_3 + f_{20}$ ) <sub>i</sub> moles/h	$C_p$ (cal/mole.K)	Q (cal/h)
aa	0,416	886028
EtOH	2,153	6254917
H <sub>2</sub> O	7,701	3040193
ea	4,015	216364

d'où Q échauffement =  $\Sigma Q_i$

$$\underline{Q_{\text{échauffement}} = 10397,5 \text{ Kcal/h}}$$

1<sup>er</sup> cas R=1 :

\* Evaporation:

Le bilan établi donne:  $f_{50} + f_{40} = f_2 + f_3 + f_1 + f_{20}$

$$f_{50, \text{eau}} = 46550 \text{ mole/h} \quad ; \quad f_{50, \text{EtOH}} = 48362 \text{ mole/h}$$

$$f_{50, \text{EtOH}} = 48616 \text{ mole/h} \quad ; \quad f_{50, \text{EtOH}} = 18139,3 \text{ mole/h}$$

$$\text{Or } Q_{\text{vaporisation}} = f_{50} \cdot \Delta H_{\text{vapeur}}$$

donc d'après les différentes valeurs de  $\Delta H_i$  recueillies dans le tableau des constantes on aura :

$$Q_{\text{vap}} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

On voit donc que  $Q_{\text{ech}}$  est négligeable devant  $Q_{\text{vap}}$

$$Q_{\text{totale}} = Q_{\text{vap}} + Q_{\text{echauf}} \approx Q_{\text{vap}}$$

$$Q_{\text{totale}} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

\* débit de vapeur nécessaire D:

$$Q = D \cdot \Delta H = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

or  $\Delta H$  à 110°C et 1,5 bar vaut 528,87 Kcal/kg

$$\text{d'où } D = 2836 \text{ Kg/h}$$

mais à 130°C  $\Delta H = 511,81$  et donc  $D = 2931 \text{ kg/h}$

On prend comme valeur de D

$$D \approx 2900 \text{ kg/h}$$

2<sup>ème</sup> cas R'=2 :

$Q = f_{S \cdot \text{mme}} \cdot \Delta H_{\text{moy}}$  avec  $f_{S \cdot \text{mme}} = 103405 \text{ mole/h}$ ;  $f_{S \cdot \text{mme}} = 50610 \text{ mole/h}$

$f_{S \cdot \text{H}_2\text{O}} = 49691 \text{ mole/h}$ ;  $f_{S \cdot \text{EtOH}} = 19468,4 \text{ mole/h}$

d'où :

$$Q = 2,2 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

Le débit de vapeur nécessaire est:

$\Delta H$  (125°C; 2,4 bar) = 518,44 Kcal/kg d'où  $D = 4244 \text{ Kg/h}$

$\Delta H$  (145°C; 4,3 bar) = 504,08 Kcal/kg d'où  $D = 4364 \text{ Kg/h}$

On prend  $D \approx 4300 \text{ Kg/h}$

### VI-4-3 AGITATION DU REACTEUR :

L'agitation dans la réacteur doit surmonter les problèmes suivants :[7]

- si le moteur est placé au dessus de la colonne, l'arbre de l'agitateur va avoir quelques 20 m de longueur !!!

- si le moteur est placé au dessus du réacteur, il v y avoir des problèmes d'étanchéité .

- une agitation rapide à hélice ou une turbine convient pour une bonne agitation dans ce réacteur, mais on se rapproche du volume limite que peut agiter un tel réacteur il faut consulter le constructeur .

- puissance de l'agitateur  $\geq 80 \text{ W}$ .

### VI-5. CALCUL DU CONDENSEUR C30 :

1<sup>er</sup> cas  $R'=1$ :

Soit le tableau récapitulatif suivant :

Fluide	Chaud	Froid	Chaud	froid
Nature	Ea+EtOH+H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	ea+EtOH+H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Debit	5'=5+6+6' = 158789 mole/h	140 m <sup>3</sup> /h	5'=5+6+6' = 158789 mole/h	140 m <sup>3</sup> /h
T° entrée °C	T <sub>1</sub> = 50	t <sub>1</sub> = 25	T <sub>1</sub> = 60	t <sub>1</sub> = 25
T° sortie °C	T <sub>2</sub> = 40	t <sub>2</sub> = 35	T <sub>2</sub> = 50	t <sub>2</sub> = 35
différence °C	ΔT <sub>c</sub> = 10	Δt <sub>f</sub> = 10	ΔT <sub>c</sub> = 10	Δt <sub>f</sub> = 10
ΔT <sub>1</sub> =T <sub>1</sub> -t <sub>2</sub> (°C)	15		25	
ΔT <sub>2</sub> =T <sub>2</sub> -t <sub>1</sub> (°C)	15		25	
ΔT (°C)	15		15	
E=Δt <sub>f</sub> /(T <sub>1</sub> -t <sub>1</sub> )	0,4		0,29	
R= ΔT <sub>c</sub> /Δt <sub>f</sub>	1		1	
f	0,92		0,97	
ΔT <sub>m</sub> corrigé = f×ΔT	13,8		24,3	
Nombre de passes côté tube	2		2	
quantité de chaleur dégagée Q (10 <sup>6</sup> Kcal/h)	1,4		1,4	
coéf d'échange U (Kcal/m <sup>2</sup> h°C)	450		450	
surface totale S=Q/UΔT <sub>m</sub> (m <sup>2</sup> )	225		128	

Les remarques suivantes ont servi pour l'établissement du tableau précédent :

Quantité de chaleur échangée :

produit	$f_s = f_{s1} + f_{s2} + f_{s3}$ (mole/h)	$\Delta H$ (cal/mol)	Q (Kcal/h)
aa	949	11000	10439
ea	71749	7950	570405
EtOH	26024	9260	250351
H <sub>2</sub> O	60067	9717	583671

$\Delta H$  étant la chaleur latente de vaporisation .

On tire donc  $Q$  échangée = 1414866 Kcal/h

Débit d'eau :

$$C_{p_{H_2O}} = 1 \text{ cal/gK}$$

$$D_{H_2O} = \frac{Q \text{ échangée}}{C_p(t_2 - t_1)} \quad \text{avec} \quad t_2 - t_1 = 10^\circ\text{C}$$

$$\text{ce qui donne :} \quad D_{H_2O} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Kg/h} \equiv 140 \text{ m}^3/\text{h}$$

Coefficient d'échange U (Kcal/m<sup>2</sup>h°C)

Une détermination expérimentale du coefficient de transfert U s'impose, le coefficient ne figure pas en littérature .

On va supposer en première approximation que  $U=450 \text{ Kcal/hm}^2\text{°C}$  car pour un hydrocarbure léger, condensé par échange de chaleur avec de l'eau  $U=530 \text{ Kcal/hm}^2\text{°C}$  et pour un hydrocarbure moyen refroidi par échange de chaleur avec l'eau ( $U=290 \text{ Kcal/hm}^2\text{°C}$ ), ici dans ce 2<sup>ème</sup> cas pas de changement de phase alors que dans le premier il y a changement de phase .

2<sup>me</sup> cas  $R'=2$ :

Fluide	Chaud	Froid	Chaud	froid
Nature	Ea+EtOH+H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	ea+EtOH+H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Debit	225245 mole/h	200 m <sup>3</sup> /h	225245 mole/h	200 m <sup>3</sup> /h
T° entrée °C	T <sub>1</sub> = 50	t <sub>1</sub> = 25	T <sub>1</sub> = 60	t <sub>1</sub> = 25
T° sortie °C	T <sub>2</sub> = 40	t <sub>2</sub> = 35	T <sub>2</sub> = 50	t <sub>2</sub> = 35
différence °C	$\Delta T_c = 10$	$\Delta t_f = 10$	$\Delta T_c = 10$	$\Delta t_f = 10$
$\Delta T_1 = T_1 - t_2$ (°C)	15		25	
$\Delta T_2 = T_2 - t_1$ (°C)	15		25	
$\Delta T$ (°C)	15		15	
$E = \Delta t_f / (T_1 - t_1)$	0,4		0,3	
$R = \Delta T_c / \Delta t_f$	1		1	
f	0,92		0,97	
$\Delta T_m$ corrigé = $f \times \Delta T$	13,8		24,24	
Nombre de passe côté tube	2		2	
quantité de cha- leur dégagée Q (10 <sup>6</sup> Kcal/h)	2		2	
coéf d'échange U (Kcal/m <sup>2</sup> h°C)	450		450	
surface totale S = Q / U $\Delta T_m$ (m <sup>2</sup> )	322		183	

Quantité de chaleur échangée :

La quantité de chaleur nécessaire au refroidissement de 10°C des condensats est négligeable par rapport à celle nécessaire à la condensation .

produit	$f_s = f_{s1} + f_{s2} + f_{s3}$ (mole/h)	$\Delta H$ (cal/mol)	Q (Kcal/h)
aa	1424	11000	15664
ea	107508	7950	854693
EtOH	37986	9260	350916
H <sub>2</sub> O	78417	9717	761975

$$Q_{\text{échangée}} = 2 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$\text{or } C_{p\text{-H}_2\text{O}} = 1 \text{ cal/gK} \quad , \quad t_2 - t_1 = 10 \text{ K}$$

$$\text{on tire } D_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ m}^3/\text{h}$$

## VI-5 SEPARATEUR DE LA COLONNE U30 :

\* Vitesse de décantation :

$$V_{\text{cm/mn}} = 53 \frac{\Delta\rho}{\mu}$$

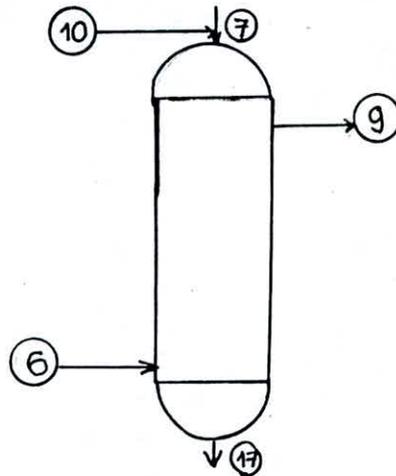
où  $\Delta\rho = 38 \text{ Kg/m}^3$  ,  $\mu = 0,5 \cdot 10^{-3}$

Le calcul de la vitesse de décantation montre qu'on n'a pas besoin d'envisager un décanteur liquide-liquide car  $V > 25 \text{ cm/mm}$ .

\* Ballon de reflux avec décantation d'eau :

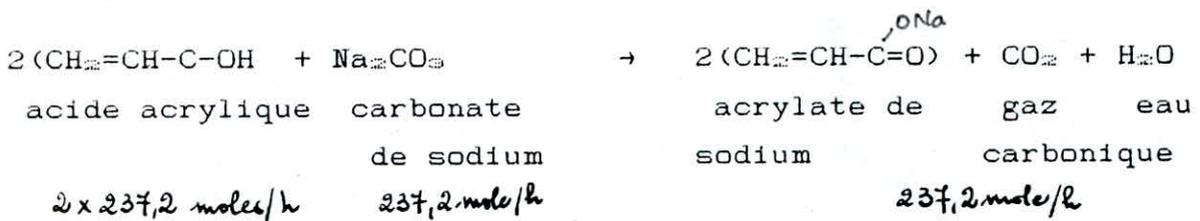
	1	2
taux de reflux organique		
débit de soutirage $F_e$ pendant	1123 KG	1123 KG
15 mm avec densité 0,91	soit 1234l	soit 1234l
débit total $F_s + F_e + F_e$ pendant	794,5 Kg	1168,8 Kg
5mm avec densité 0,93	ou 854,3 l	ou 1256,8 l
volume total $v_t$	2,01 m <sup>3</sup>	2,49 m <sup>3</sup>
volume de décanteur (1,15 $v_t$ )	2,31 m <sup>3</sup>	2,86 m <sup>3</sup>
diamètre du décanteur $\phi$ (m)	1	1,2
longueur L (m)	3	2,6
température maximale (°C)	60	60
pression maximale (bar)	1	1

VII- CALCUL DE LA COLONNE DE LA COLONNE DE LAVAGE U33 :



Bilan global (mol/h)	Entrée $f_6 + f_7 + f_{10}$	Sortie $f_9 + f_{11}$	Remarque
H <sub>2</sub> O	151455,6	151461,6	→ apparition d'eau
ea	35794,5	35794,4	
EtOH	12021,7	12021,7	
aa	474,4	0	→ disparu par réaction
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	263,6	26,4	→ disparition de 237,2 moles par réaction
Autres	0	297	→ crée par réaction

On en déduit qu'il se produit la réaction suivante :



Les produits dits "autres" sont formés de  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}^-\text{Na}}{\text{C}}=\text{O}$  (acrylate de sodium) et de gaz carbonique, de masse molaire égale à 232 g, donc le flux de ces produits est égal à 237,2 moles/h.

La référence donne pour U-33 les caractéristiques suivantes :  
à température ambiante .  
à pression atmosphérique .

type \* réacteur liquide-liquide à contre courants .

\* liquide descendant: phase aqueuse .

\* liquide ascendant: phase organique .

\* la totalité de l'acide acrylique est éliminée au cours de cette réaction ainsi que la plupart de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , il y'a formation d'un peu d'eau et d'une quantité importante de l'acrylate de sodium.

\* A la sortie du flux organique, il reste un peu d'eau et un peu d'éthanol mais beaucoup d'acrylate d'éthyle qui se sépare du reste dans la colonne de déshydratation .

Le problème est que l'on n'a pas de données sur la manière dont est réalisé le contact des phases et la décantation. De plus le coefficient de partage entre ces deux phases n'est pas connu .

\* Diamètre de la colonne U33:

Le volume de la colonne est donné par  $V = \pi D^2 h / 4$  .

Le temps de séjour  $\tau$  est tel que  $\tau = V/Q$

On va supposer que le temps de séjour est le même pour l'installation référence d'indice  $\alpha$  (indice  $\beta$  pour l'installation réelle) .

$$\tau = \tau_\alpha = \tau_\beta$$

$$\pi \frac{D_\alpha^2}{4} h_\alpha \frac{1}{Q_\alpha} = \pi \frac{D_\beta^2}{4} h_\beta \frac{1}{Q_\beta}$$

Si  $h_\alpha = h_\beta$  alors on écrira :

$$\frac{D_\alpha}{D_\beta} = \frac{(Q_\alpha)^{1/2}}{Q_\beta} = \frac{(Q'_\alpha)^{1/2}}{Q'_\beta} \quad Q' \text{ débits massiques .}$$

$$Q'_{\alpha} = (F_{\alpha} + F_{\gamma} + F_{10})_{\alpha} = 28562,6 \text{ Kg/h}$$

$$Q'_{\beta} = (F_{\alpha} + F_{\gamma} + F_{10})_{\beta} = 6926,6 \text{ Kg/h}$$

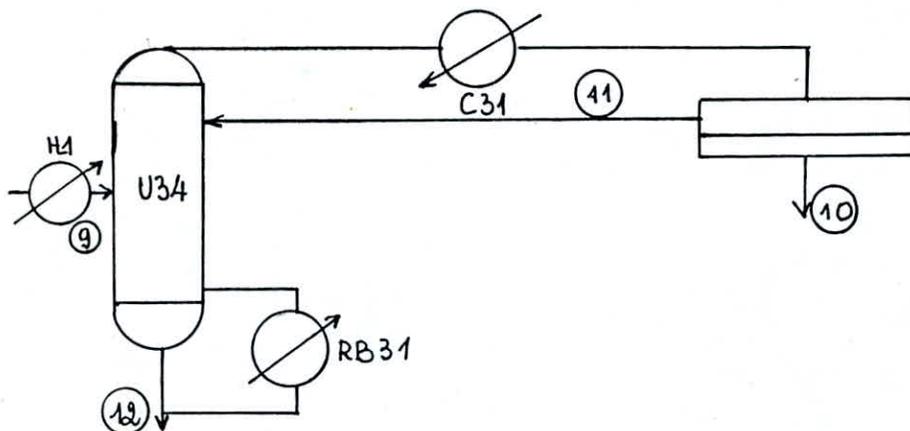
d'où  $\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} \cong \underline{2,03}$  or  $D_{\alpha} = 2,1 \text{ à } 3\text{m}$  donc

$$D_{\beta} = 1,03 \text{ à } 1,48 \text{ m}$$

\* Dimensionnement approximatif :

- Nombres d'étages	5
- Hauteur d'un lit de garnissage (m)	3
- Espacement entre lits (m)	1,5
- Hauteur de la colonne (m)	24
- Nombre de plateaux supports	5
- Plateau de distribution pour le lit du haut	1
- Nombre de plateaux (équivalent à des plateaux de 5mm )	6
- Garnissage	anneaux Raschig

## VIII- CALCUL DE LA COLONNE DE DESHYDRATATION U34



Le bilan de cette colonne révèle que  $f_9 \approx f_{10} + f_{12}$  (à 87 mole/h près). De plus le taux de reflux est ici très élevé: on fait refluer en 11, toute la phase organique dans la colonne et on ne soutire que la phase aqueuse.

### Caractéristiques d'après la référence [2]:

Type de distillation : azeotropique .  
Nombre de plateaux : 25-35  
taux de reflux organique : inconnu  
taux de reflux aqueux : 0  
Pression de tête (mm Hg) : 100-300  
Température de tête (°C) : 50-55  
Température de fond (°C) : 70-75  
Diamètre de la colonne : 2,4-3 m

VIII-1 DETERMINATION DU DIAMETRE DE LA COLONNE :

$$D = \left[ \frac{4 V}{\pi c' \left[ \frac{d_1}{d_v} - 1 \right]^{1/2}} \right]^{1/2} \quad \text{avec } c' = 0,0537$$

$$V = 2,279 \cdot 10^{-5} f(1+R) \frac{T}{P}$$

On peut écrire pour la colonne-référence  $D_{FR} = K f_{FR}^{1/2}$  et pour cela la colonne étudiée  $D = K f^{1/2}$  avec la même constante K

Dressons le tableau suivant :

Composé	$F_{10}$ (Kg/h)	M(Kg/mole)	$f_{10} = \frac{F_{10}}{M}$ (kmole/h)
H <sub>2</sub> O	230	18	12,8
EtOH	28,6	46	0,68
ea	14,5	100	0,15
aa	0	72	0
total	273,1	/	13,6

Calcul de K

$$K = \frac{D_{FR}}{f_{FR}^{1/2}} = \frac{2,4 \text{ à } 3}{13,6} = 0,65 \text{ à } 0,81$$

1<sup>er</sup> calcul de D (étudié) :

$$f = 3,2846 \text{ kmole/h} \rightarrow D_1 = K f^{1/2} = 1,18 \text{ à } 1,47 \text{ m}$$

on en conclut que :

$c' \neq 0,0537$  car  $D < 1,5$  m (espacement 60 cm)

On prendra  $c' = 0,0427$  (espacement 45 cm)

2<sup>ème</sup> calcul de D :

$$D_{\text{min}} = \frac{D_1 \cdot 0,0537}{0,0427} \quad D_{\text{max}} = 1,32 \text{ à } 1,65 \text{ m}$$

On retiendra donc :  $D = 1,65$  m avec 45 cm d'espacement .

\* Hauteur de la colonne U34 :

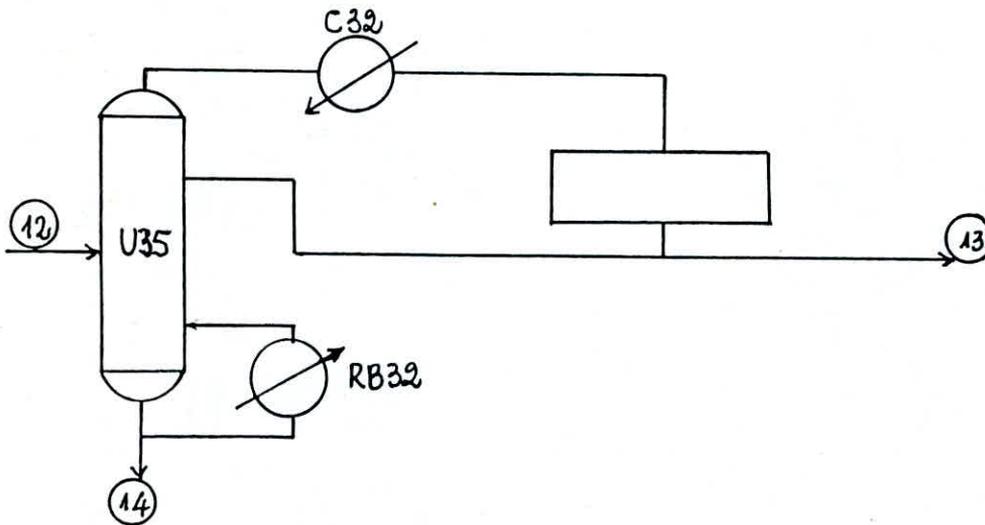
Si on prend un trou d'homme tous les dix plateaux ,

On aura :

Si  $N_{FR} = 25$  alors  $H_m = 12,5$  m .

Si  $N_{FR} = 35$  alors  $H_m = 17,5$  m .

**IX- COLONNE DE PRODUIT U35 :**



**IX-1- BILAN MATIERE :**

$$f_{12} = f_{13} + f_{14}$$

débit (mole/h)	$f_{12}$	$f_{13}$	$f_{14}$	M (g)
ea	35009,5	34835,7	173,8	100
autres	87	0	87	200

où M est la masse molaire .

Cette colonne sert donc à débarasser l'éthyl-acrylate des dernières impuretés, qui ont un point d'ébullition supérieure à l'éthyl-acrylate, ce qui permet leur séparation par distillation.

La référence [ 4 ] donne pour la colonne U35 les caractéristiques suivantes :

Nombre de plateaux	15-25
R	1-2,5
pression en tête (mm Hg)	100-300
température en tête (°C)	45- 50
température du fond(°C)	60- 65

On suppose que les produits dits "autres" à température d'ébullition élevée, se comportent comme une seule phase, ce sera donc la phase lourde de la colonne désignée par II. L'acrylate d'éthyle est la phase légère I.

$$x_I = y_I = 0,995 \quad \text{titre du distillat .}$$
$$x_I = 0,66 \quad \text{titre de soutirage}$$

#### IX-2- CALCUL DE LA COLONNE :

Le calcul des différents paramètres de la colonne se fait grâce aux équations utilisées pour le calcul de la colonne d'estérification qui resteront valables (voir chapitre VI).

Les différents calculs donnent :

taux de reflux (R)	1				2,5			
D distillat (K mole/h)	34,8				34,8			
température (°C)	45	50	60	65	45	50	60	65
pression (bar)	0,14	0,17	0,32	0,40	0,14	0,17	0,32	0,40
V (m <sup>3</sup> /s)	3,6	3,02	1,6	1,34	6,3	5,3	2,8	2,34
M (g)	100	100	133	133	100	100	133	133
d <sub>v</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	0,54	0,64	1,6	2	0,54	0,64	1,6	2
d <sub>L</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	920	920	1000	1000	920	920	1000	1000
c'	0,0427	0,0427	0,0427	0,0427	0,0537	0,0537	0,0537	0,0537
D' <sub>m</sub>	1,61	1,51	1,38	1,34				
D' <sub>m</sub> maximal à R fixé	1,61				1,90			
espacement	45				60			

\* Hauteur de la colonne

Si l'on prend le nombre de plateaux réel maximum donné par la référence qui est de  $N_{R}=25$  et si l'on prend comme trou d'homme (0,9m) et la distance entre la tête de colonne et le premier plateau 1m et entre le fond et le dernier plateau 3m on aura :

$$\Delta e = 0,45m$$

$$H = 25 \times 0,45 + 0,9 + 3 + 1 = 16,15 \text{ m}$$

$$\Delta e = 0,60m$$

$$H = 25 \times 0,60 + 0,9 + 3 + 1 = 19,90 \text{ m}$$

## X- INVESTISSEMENTS ET PRIX DE REVIENT:

### X-1 NOTION SUR LE PRIX DE REVIENT :

Comme toute entreprise de fabrication, une unité est soumise a certain nombre d'obligations administratives, parmi lesquelles il convient de citer la comptabilisation des dépenses et recettes.

Cependant, ce qui intéresse plus spécialement l'ingénieur sont les relevés détaillés des dépenses avec mise en évidence des productions correspondantes c'est à dire le prix de revient de fabrication et délai de récupération, but de la comptabilité industrielle .

L'établissement du prix de revient se fait sous présentations diverses, propres aux habitudes et aux caractères de chaque société .

Les éléments économiques de base sont essentiellement :

#### - coûts de main d'oeuvre :

Ce poste du prix de revient correspond aux salaires versés aux ouvriers des ateliers de fabrication, contremaîtres et ingénieurs responsables directement de ces ateliers, aux charges sociales correspondants .

#### - coûts de matières premières :

Cette section de la comptabilité industrielle est celle qui s'occupe du suivi et du regroupement de tous les mouvements quantitatifs de produits, consommations de matières, etc ...

- coûts d'utilites :

Le terme utilités est emprunté à la terminologie anglaise et il faut comprendre par là, le combustible, la vapeur, l'électricité, l'air comprimé, la réfrigération et l'eau de procédé.

X-2 INVESTISSEMENTS DE L'INSTALLATION : [14]

X-2-1 Investissements des réacteurs U31, U32, U38  
et du condenseur C-35: (1)

Equipement	acier ordinaire	supplément acier inox	total (KF)
U31	300	400	700
U32	74	86	160
U38	105	95	200
C35	28,4	8,8	37,2
total (KF) (1982)	989,5	1150,2	2139,7
total (KF) 1975	507,4	589,8	1097,2

X-2-2 Investissement des pompes:(11)

Equipement des pompes de		acier ordinaire	supplément inox	total (KF)
Reacteur RIII		23,2	15,3	38,5
des isolomes et autres réacteurs		85,4	56,1	141,5
des échangeurs de l'installation		88	57,1	145,1
total (KF)	1975	196,6	128,5	325,1
	1982	383,4	250,6	634

X-2-3 Investissement de la colonne U35.  
condenseur C32, rebouilleur RB32  
ballon de reflux et pompe : (III)

Equipement	acier ordinaire	supplément inox	total (KF)
Colonne U35	148,4	243,9	392,3
Rebouilleur RB32	31,2	48,3	79,5
Condenseur C32	65,6	162,4	228
ballon de reflux	32,5	64,2	96,7
pompe	22,7	5,9	28,6
Total (KF) 1975	300,4	524,7	825,1
Total (KF) 1982	585,8	1023,2	1609

X-2-4 Investissement du réacteur RIII,  
colonne U30, condenseur C30,  
séparateur S30 et pompe (IV)

Equipement	acier ordinaire	supplément inox	total (KF)
Réacteur RIII et colonne U30	507,4	619	1126,4
condenseur C30	100	240	340
Séparateur S30	24,7	48	72,7
Pompe	8,2	5	13,3
Total (KF) 1975	640,3	912	1553
total (KF) 1982	1248,6	1778,4	3027

X-2-5 Investissement de U33, U34, C31, S31,

RB31 et H1: (v)

Equipement	acier ordinaire	supplement inox	total (KF)
Colonne U33	321,7	140,1	461,8
Colonne U34	206	335,5	541,5
Condenseur C31	238	476	714
Ballon S31	97	52	149
Rebouilleur RB31	82,3	15,3	97,6
Préchauffeur H-1	51,4	15,8	67,2
total (KF) 1975	996,4	1034,7	2031,1
total (KF) 1982	1943	2017,7	3960,7

X-2-6 Investissement de U36, C33, RB33  
ballon de reflux et H2 : (vi)

Equipement		acier ordinaire	supplement inox	Total (KF)
Colonne U36		260	81	341
Ballon de reflux		9,4	4	13,4
Condenseur C33		54,8	10,2	65
Rebouilleur RB33		73,4	13,7	87,1
Prechauffeur H2		87,4	26,9	114,3
Total (KF)	1975	485	135,8	620,8
	1982	945,8	264,8	1210,6

X-2-7 Investissement de (I), (II), (III), (IV), (V), (VI)

Equipement (année 1982)	acier ordinaire	supplement inox	total (KF)
Ensemble (I)	989,5	1150,2	2139,7
Ensemble (II)	383,4	250,6	634
Ensemble (III)	585,8	1023,2	1609
Ensemble (IV)	1248,6	1778,4	3027
Ensemble (V)	1943	2017,7	3960,7
Ensemble (VI)	945,8	264,8	1210,6
Prix Total de l'installation enKF	6096,1	6484,9	12581

## XI- FUTURES PERSPECTIVES DE L'INDUSTRIE DE L'ESTER ACRYLIQUE

Une variété de nouveaux développements sera considéré dans les domaines utilisant (consommant) l'acide acrylique et l'acrylate d'ethyle .

Ces développements seront partagés en deux groupes : développement de produits ayant une autre performance dans les domaines d'application conventionnelles (correspondants) ou de produit pas cher avec la même performance que les premiers d'un côté et pouvant développer de leur côté des dérivés autres que les quatres types d'ester principaux, par ailleurs .

Dans le domaine concernant les quatres esters, les adhésifs pourraient être le plus en vue, ils deviennent de plus en plus divers, de telle manière que le type d'adhésifs variera surement selon la performance requise. Les adhésifs acryliques sont largement utilisés, après les rubanes adhésifs, ils ont une excellente résistance à la température, à la lumière et à l'eau, de plus, ils sont transparents ce qui promet une grosse demande dans le futur. Particulièrement, il y a eu récemment une augmentation de la demande en adhésifs et en agents liants pour souder les matériaux utilisés pour les véhicules et dans les équipements électriques des maisons .

Dans les deux cas, l'emulsion sera modifiée à cause de l'inflammabilité du type de solvants, et leurs prix élevées .

On travaillera pour une économie d'énergie et une amélioration de la vitesse de recouvrement, tout en améliorant la force de clouage, l'intensité d'adhésion et l'énergie de cohésion. Le travail de développement sera promu sur les émulsions ayant une grande concentration de solide et une haute performance.

Ulterieurement, pour satisfaire le besoin de l'opération de recouvrement, des essais seront menés pour développer le type de liquide unisolution .

Plus tard, le type de fondu chaud (pas solvant) et en train d'être développé. Prochainement la demande en peintures est prévue pour suivre la direction des autres industries utilisant les peintures. Les peintures solvants seront affectées à l'industrie automobile, tout comme pour les peintures à eau, celles pour la forme utilisant les émulsions styrène-acrylique a augmenté dans les dernières années contribuant à une hausse de la demande en acrylate d'éthyle. Cependant, ils sont actuellement pressurisés par des matériaux très chers et les prix sans bornes des huiles brutes, s'ajoutant à cela l'effet défavorable de la conception avec l'éthylène-vinyl-acétate et autres émulsions .

D'une façon générale dans le domaine de la peinture pour matériaux de construction les, produits copolymérisés avec d'autres monomères seraient développés pour des prix moindres, pendant que les qualités de résistance aux intempéries, à l'au de l'ester sont utilisées .

Bien sûr le passage du solvant au type basé sur l'eau est une initiative importante. Ainsi, une croissance modérée peut être envisagée dans le domaine de la peinture, mais la conception sera axée sur la technologie et le prix de la résine acrylique d'une part et entre l'éthylène-vinyl et les résines polyesters d'autre part .

Dans le domaine des plastiques, l'ester acrylique est utilisé pour la modification de polyéthylène, de la résine méthacrylique et l'ABS. AUX USA, l'acrylate d'éthyle est utilisé en large quantité pour améliorer l'impact de la résistance du chlorure de vinyle fort, qui est utilisé (en résine) pour économiser l'énergie des matériaux de construction et est excellent dans l'impact de la résistance et sa résistance aux intempéries peut être développée pour hybrider les esters acryliques .

Il y a un autre secteur prometteur, c'est celui du renforcement du ciment avec les fibres de verres mélangées avec du mortier de résine .

Prochainement, d'autres dérivées synthétisés à la base d'acide acrylique seront brièvement discutés .

Le plus évident développement est observé dans les polymères solubles dans l'eau, produits avec les sels d'ammonium et les sels d'acide acrylique .

Les domaines d'application de ces polymères ont déjà été établis; ce sont des agents épaississants, des dispersants de pigments et finissants féculants .

De nouveaux marchés sont envisagés pour le futur.

Une des applications qui récemment rapidement est celle de chlorage, qui est utilisé comme inhibiteur pour les bouilleurs. On ajoutera à cela un agent empêchant l'amorcellement basé sur le polymère soluble dans l'eau, grâce à sa granulation .

Le recyclage d'huile qui a été mis en application récemment aux USA et en URSS est désigné pour extraire l'huile brute qui demeure dans les roches huileuses situées dans les vieux champs d'huiles. Les principales techniques concernées sont le flux de polymères et des émulsions. Un polymère Water-soluble est pressé dans l'eau contenant les roches poreuses, pour pousser en dehors l'huile brute .

Une autre application des acides acryliques et des esters retient maintenant l'attention et la résine hautement hydrophyle.

Elle est insoluble dans l'eau, mais le solide absorbe plusieurs centaines de fois d'eau plus que son poids. Ce type de polymères a été utilisé comme un agent retenant l'eau dans les plantes. L'application au domaine des marchandises sanitaires est sous bonne considération. Les monoacrylates comme l'hydroéthyle, méthoxyéthyle et isoentyle et divers diacrylates monomères sont produits en plus des quatre esters (méthyl, éthyl, butyl, ethylhexyl) comme ils sont moins stables que les méthacrylates du même genre .

Leur demande est moins grande. Cependant leur réactivité est utilisée dans les polymères acryliques. Ceci dit, ils sont utilisés comme non solvant (résines) qui se guérissent rapidement par U.V et irradiation .

De hautes destinées sont pour cette résine comme elle va contribuer à une économie d'énergie et croissance de la vitesse de recouvrement, d'adhésion et de précision .

Ces produits sont utilisés pratiquement dans la fabrication d'encre d'imprimerie comme aussi de couches protectrices pour plastiques et cuirs, la lamination des films de plastique et de métal, recouvrement des meubles et le pré-recouvrement de plateaux métalliques .[1]

## - CONCLUSION -

Au début de notre travail, nous nous sommes fixés comme objectifs l'étude technique de l'unité de production de l'acrylate d'éthyle c'est à dire en le dimensionnement de tous les appareils de génie chimique à savoir les colonnes de distillation, d'extraction, de lavage, de finition; les réacteurs, les rebouilleurs, les préchauffeurs, les condenseurs et les pompes etc. mais le manque de données pour tous les calculs nous amené à limiter les calculs pour les principaux appareillages à savoir la colonne d'esterification de lavage de déshydratation et de finition, ainsi que le réacteur RIII, le condenseur C30 et le séparateur S30 .

Nous avons ainsi pu mettre en oeuvre nos connaissances acquises les années précédentes surtout en ce qui concerne les opérations unitaires de génie chimique .

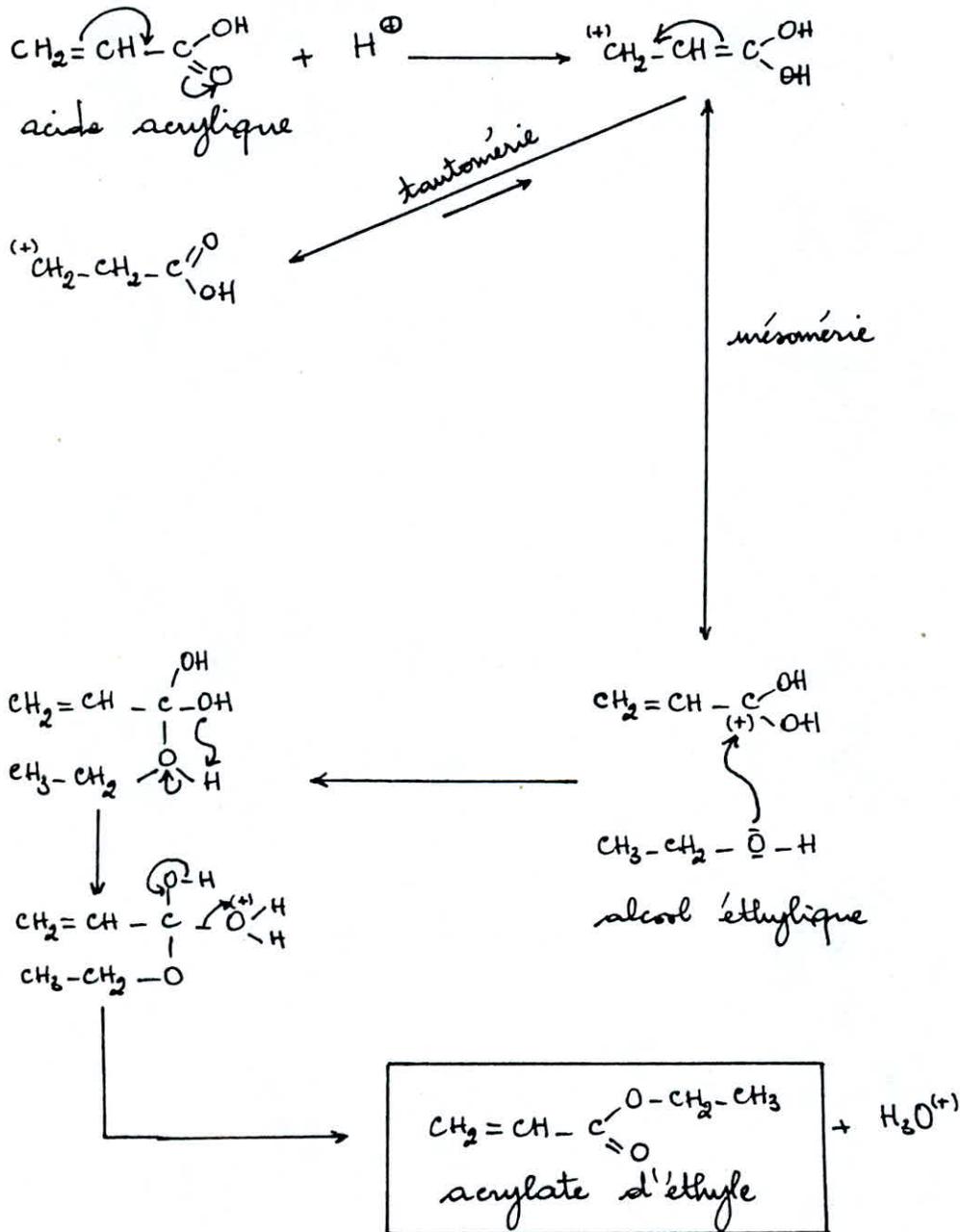
Enfin, on dira qu'une évaluation économique complexe pétrochimique complètera le projet et pourra par la suite être adopté par un pays en voie de développement ayant des ressources naturelles considérables .

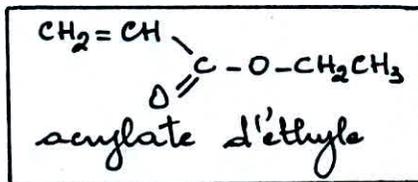
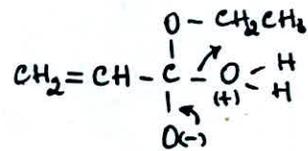
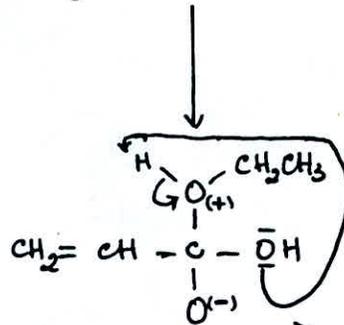
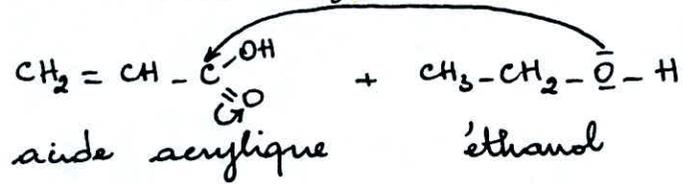
---

PARTIE

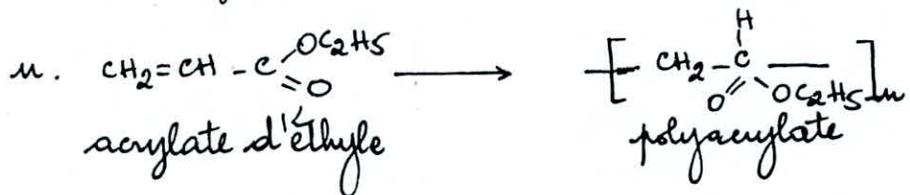
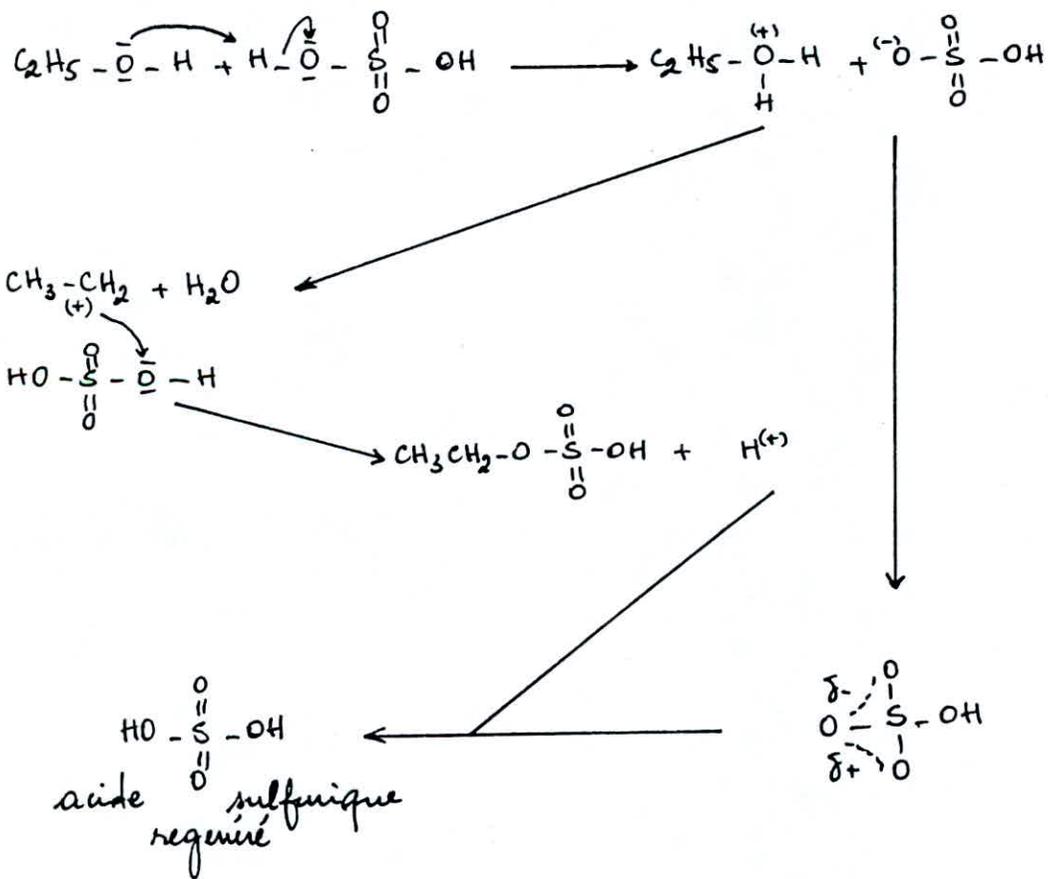
ANNEXES

---

I. MECANISMEI.1. avec catalyse acide:

I.2. Sans catalyse

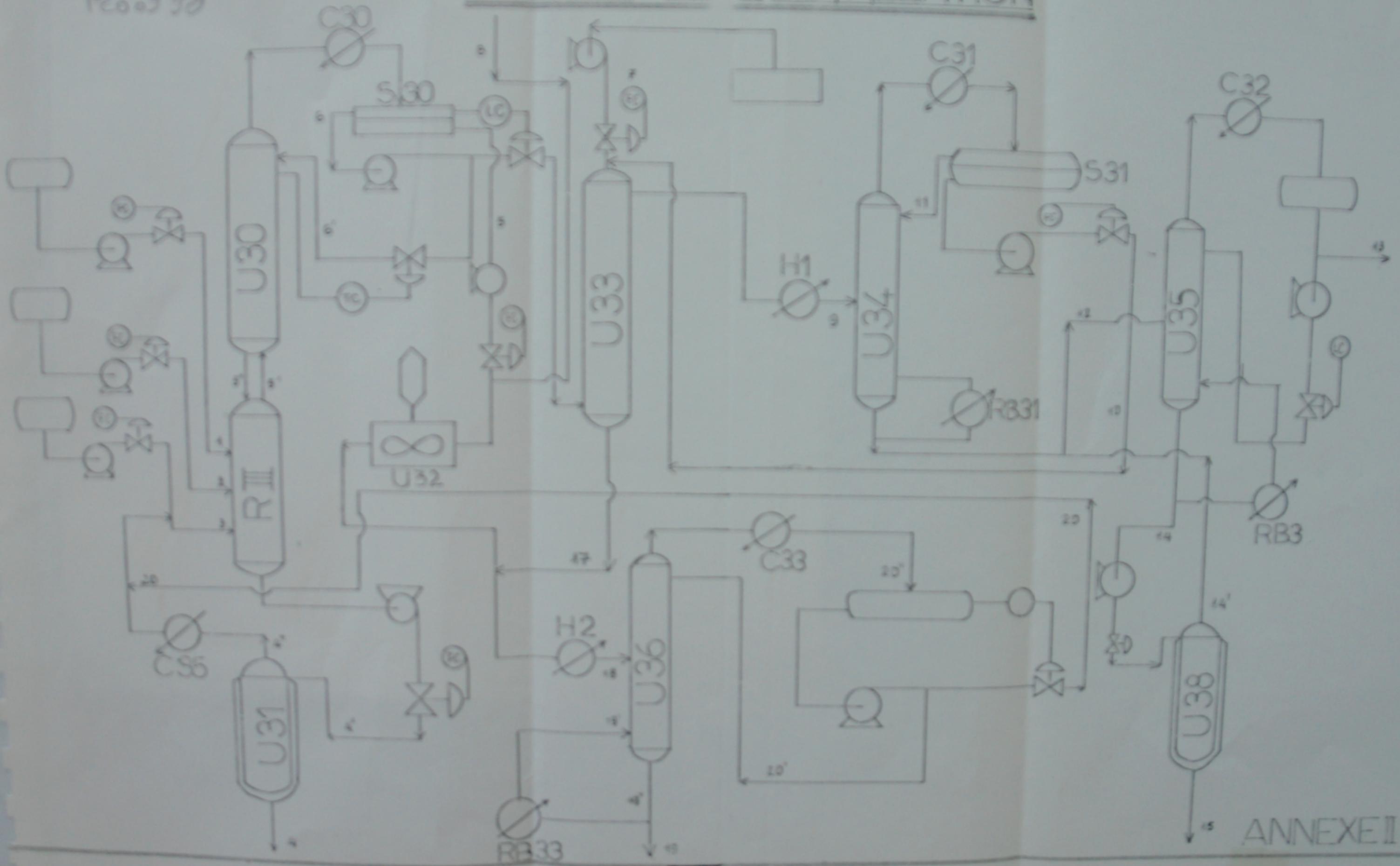
## II - REACTIONS SECONDAIRES

II-1 - PolymérisationII-2 - Réactions avec les acides minérauxII-2-1 - Réaction secondaire I



Pc00990

# SCHEMA DE L'INSTALLATION



ANNEXE 11-9

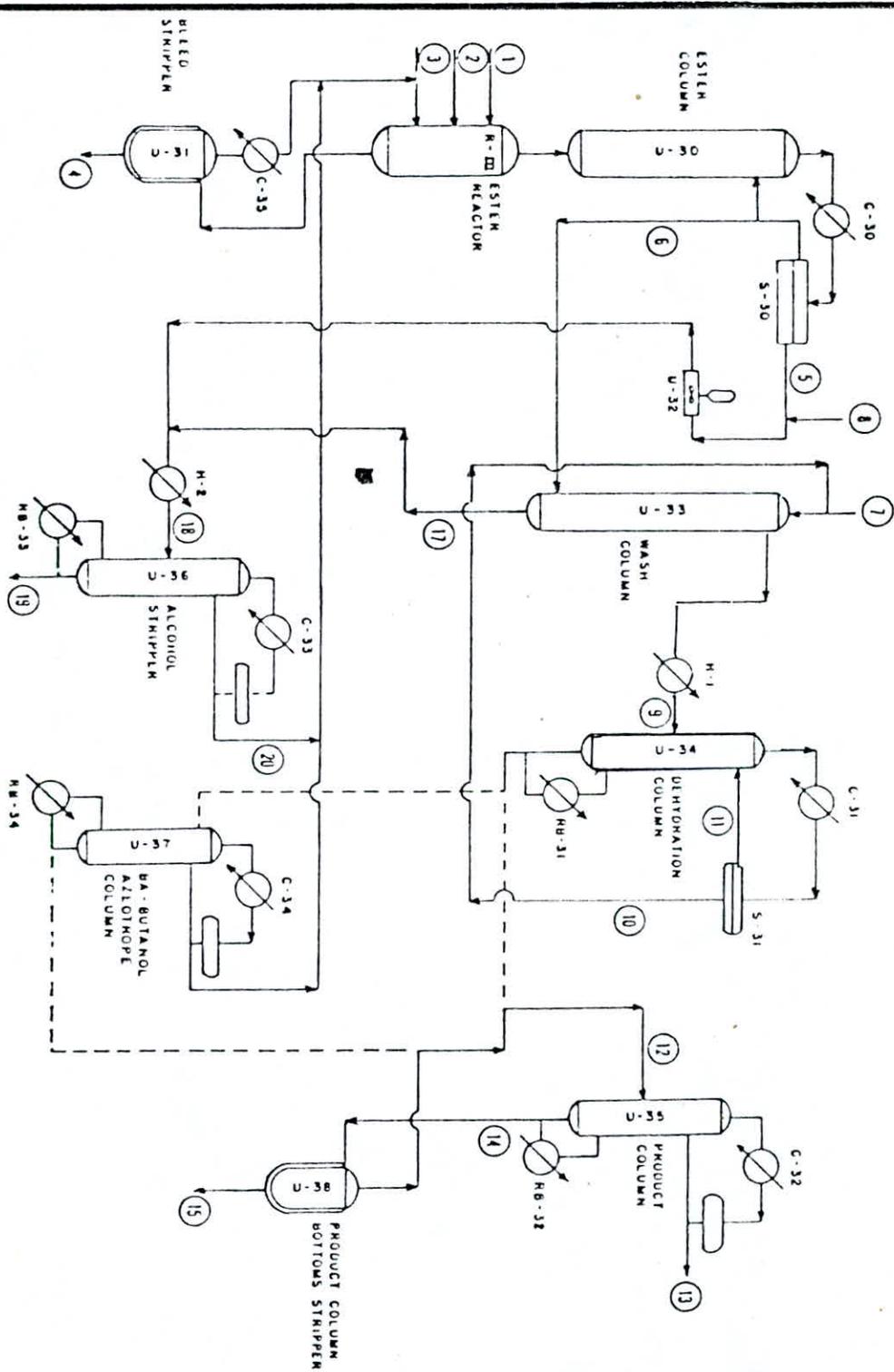
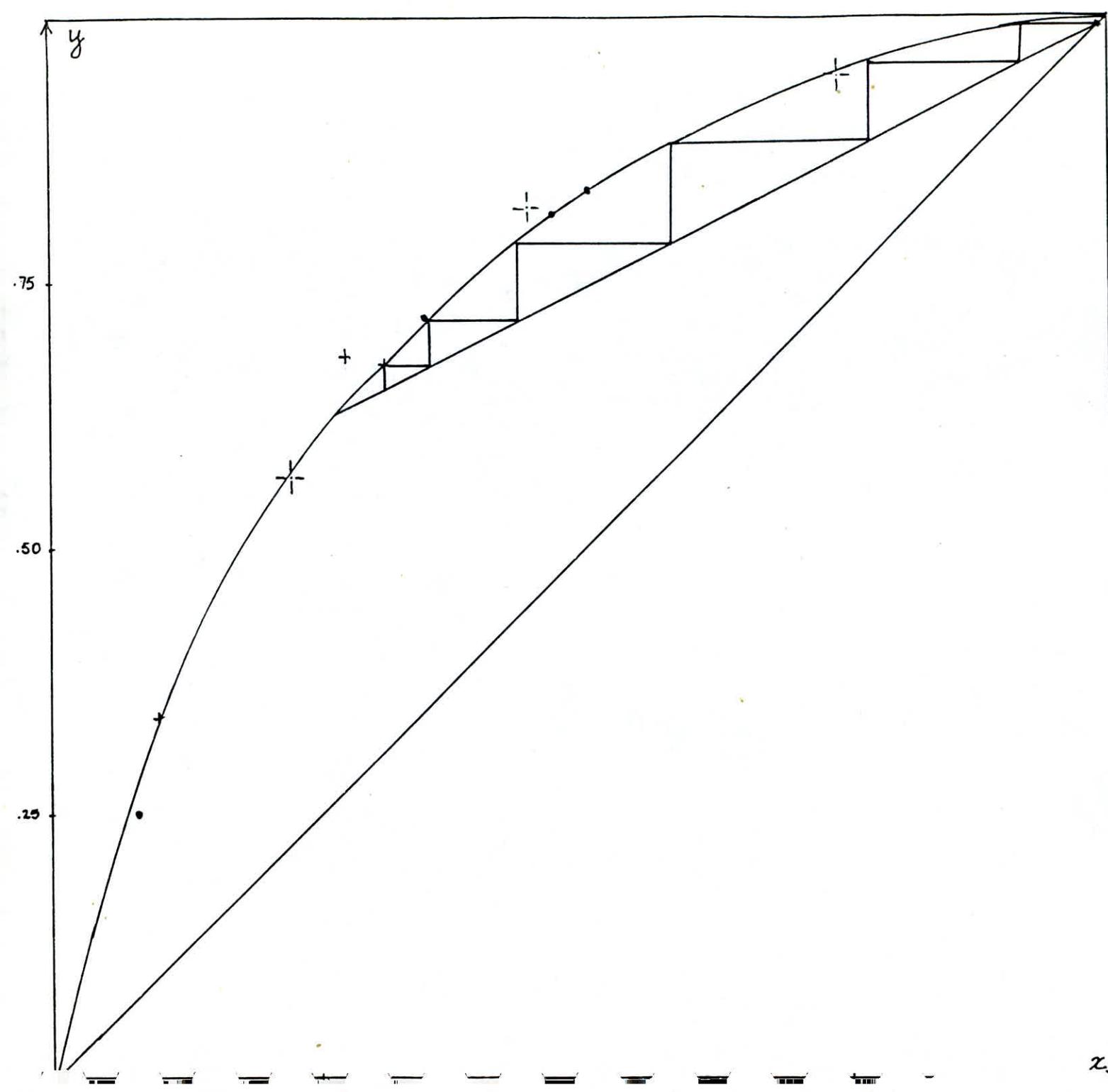


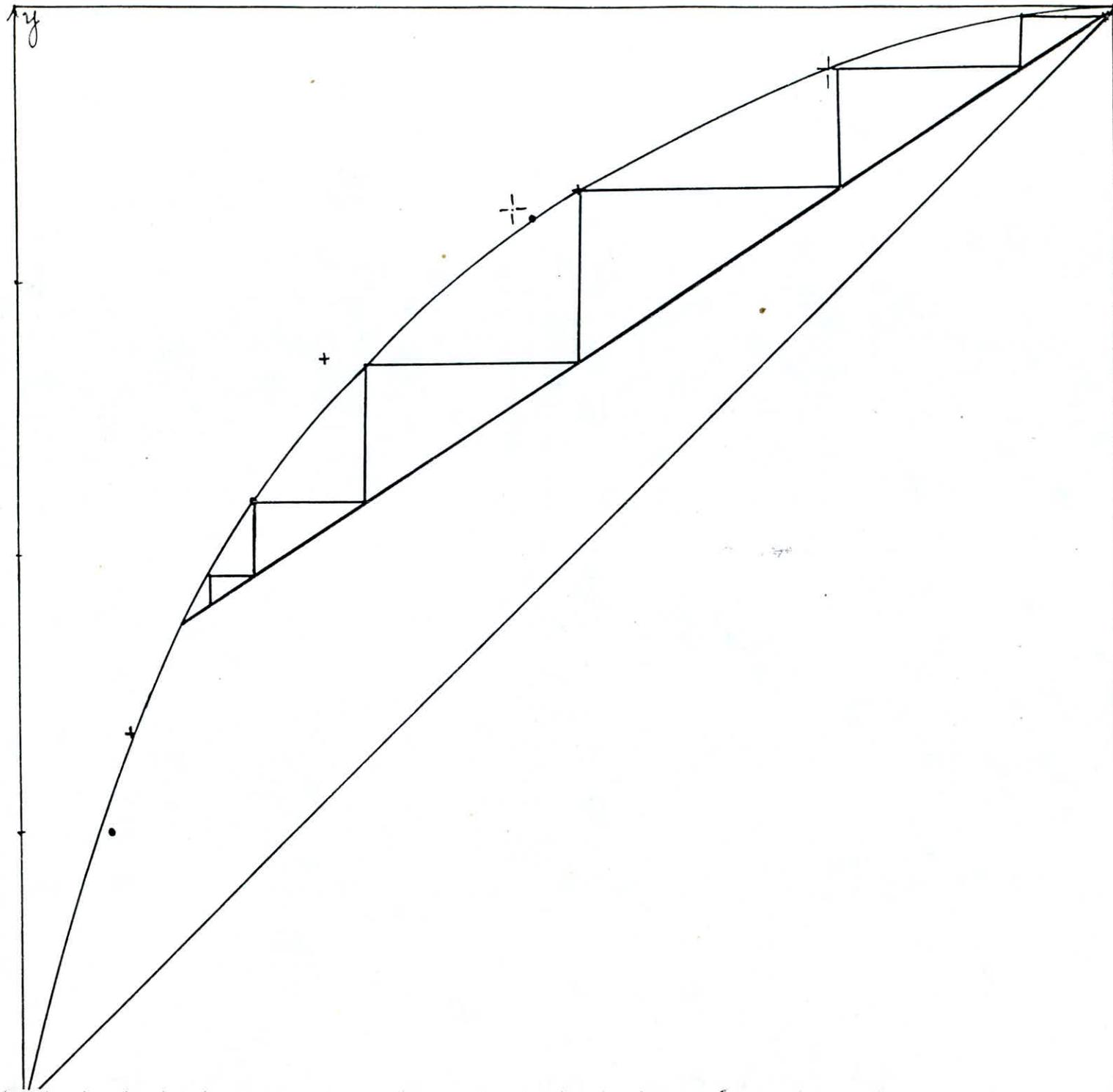
FIG. 3. Esterification section flow sheet.



[I]  
 + P = 150 mmHg  
 -| - P = 200 mmHg  
 • P = 300 mmHg  
 R = 1 f = 1/2  
 Réacteur = étage  
 théorique

Courbe d'équilibre  
 liquide - vapeur  
 $y = f(x)$

ANNEXE III-1



[II]

+ P = 150 mmHg

- P = 200 mmHg

• P = 300 mmHg

R = 2     $\rho = 2/3$

Réacteur = 1 étage  
théorique

Courbe d'équilibre  
liquide - vapeur

$$y = f(x)$$

ANNEXE III - 2

N° flux	H <sub>2</sub> O	EtOH	ea	aa	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Autres	Total
1				10995,0			27,2	11022,2
2	368,8	7025						
3	5,5					217		222,5
4	50,0	5415	68,4	14,2		217	1333	1738,1
4'								
4''								
5	1657,2	414	90,5					2161,7
5''								
6	1301,4	2256,4	14107,6	13418				17700,2
6'								
7	9220				110			9330
8	129,7				214			132,1

Nº flux	H <sub>2</sub> O	EtOH	ea	a-a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Autres	Total
9	220	27,2	13825,5					14027,7
10	220	27,2	1318					261
11								
12			13811,7				68,6	13880,3
13			13743					13743
14			6816				68,6	137,2
15							68,6	68,6
16								
17	10522	2156,4	296		11,0		234	13219,4
18	12308,5	2570	386,5		13,0		234	15512
19	12174				13,0		234	12421
20	13417	2570	386,5					3091,2

N° flux	H <sub>2</sub> O	EtOH	ea	a.a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Autres	Total
9	55,8	6,9	3509,0					3571,7
10	55,8	6,9	3,5					66,2
11								
12			3505,5				17,4	3522,9
13			3488,1					3488,1
14			17,4				17,4	34,8
15							17,4	17,4
16								
17	2670,5	547,3	75,1		2,8		59,4	3355,1
18	3124,0	652,3	98,1		3,3		59,4	3937,1
19	3089,8				3,3		59,4	3152,5
20	34,2	652,3	98,1					784,6

ANNEXE IV-3

N° flux	H <sub>2</sub> O	EtOH	ea	aa	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Autres	Total
1				2790,5			6,9	2797,4
2	93,6	1782,8						1876,4
3	1,4					55,1		56,4
4	12,7	13,8	17,6	3,6		55,1	338,3	441,1
4'								
4''								
5	420,6	105,1	23,0					548,7
5''								
6	330,3	547,3	3580,6	34,2				4492,4
6'								
7	2340,1					27,9		2368,0
8	32,9					0,6		33,50



N <sup>o</sup> flux	H <sub>2</sub> O	EtOH	ea	a a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Autres	Total
9	3100,0	149,7	35044,4					38294,1
10	3100,0	149,7	34,9					3284,6
11								
12			35009,5				87	35096,5
13			34835,7					34835,7
14			173,8				87	260,8
15							87	87
16								
17	148361,1	11872,0	750		26,4		297	161306,5
18	173555,6	14149,7	979,8		31,2		297	189013,3
19	171655,6	14149,7*			31,2		297	171983,8
20	1900	14149,7	979,8					17029,5

Propriétés [2]	eau H <sub>2</sub> O	acide acrylique CH <sub>2</sub> =CH-COOH	l'éthanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	acrylate d'éthyle CH <sub>2</sub> =CH-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	carbonate de sodium Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Température critique T <sub>c</sub> (K)	647,3	615	516,2	552	—	—
Pression critique (P <sub>c</sub> ) (atm)	217,6	56	63	37	—	—
Volume critique V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /g mol)	56	210	167	320	—	—
Z <sub>c</sub>	0,229	0,230	0,248	0,261	—	—
ω (Pitzer)	0,334	0,560	0,635	0,400	—	—
Sensibilité à TDEN	0,998	1,051	0,789	0,921	—	—
T DEN (K)	293	293	293	293	—	—
Moment dipolaire (debyes)	1,8	—	1,7	—	—	—
C <sub>p</sub> (vap B) (cal/mole.K)	4,595 10 <sup>-4</sup>	7,621 10 <sup>-2</sup>	5,113 10 <sup>-2</sup>	8,813 10 <sup>-1</sup>	—	—
C <sub>p</sub> (vap A) (cal/mole.K)	7,701	0,416	2,153	4,015	—	—
C <sub>p</sub> (vap C) (cal/mole.K)	2,521 10 <sup>-6</sup>	-5,618 10 <sup>-5</sup>	-2. 10 <sup>-5</sup>	-3,3 10 <sup>-5</sup>	—	—
C <sub>p</sub> (vap D) (cal/mole.K)	-0,859 10 <sup>-9</sup>	1,66 10 <sup>-8</sup>	0,329 10 <sup>-9</sup>	-1,37 10 <sup>-9</sup>	—	—
vis (B) (centipoises)	858,25	733	686,64	438,04	—	—

Propriétés [2]	eau $H_2O$	éthanol $C_2H_5OH$	acide acrylique $CH_2=CH-COOH$	acrylate d'éthyle $CH_2=CH-COO_2C_2H_5$	acide sulfurique $H_2SO_4$	carbonate de sodium $Na_2CO_3$
$\nu_{10}(T_0)$ (Cp)	283,16	300,88	307,15	256,84	/	/
$\Delta H_f_{298}$ (Kcal/mole)	-57,8	-56,12	-80,36	/	/	/
$\Delta G_{298}$ (Kcal/mole)	-54,64	-40,22	-68,37	/	/	/
ANT (A)	18,3036	18,9100	16,5617	16,0890	/	/
ANT (B)	3816,44	3803,38	3319,18	2974,94	/	/
ANT (C)	-46,13	-41,68	-80,15	-58,15	/	/
$T_{max}$ d'Antoine (K)	441	369	450	409	/	/
$T_{min}$ d'Antoine (K)	284	270	315	274	/	/
HAR (A)	55,336	83,319	/	/	/	/
HAR (B)	-6869,5	-7994,9	/	/	/	/
HAR (C)	-5,115	-9,201	/	/	/	/
HAR (D)	1,05	2,35	/	/	/	/
$H_{tr}$ chaleur latente (cal/mole)	9717	9266	11000	7950	/	/

ANNEXE V-2

## Quelques équations fondamentales

- En cal/mol.K :  $C_p = C_p(\text{vap A}) + C_p(\text{vap B}) \cdot T + C_p(\text{vap C}) \cdot T^2 + C_p(\text{vap D}) \cdot T^3$
- En centipoise :  $\lg(\text{viscosité}) = (\text{vis B}) \cdot [1/T - 1/\text{vis(A)}]$
- P en mmHg :  $\ln(\text{pression vapeur}) = \text{ANT(A)} - \text{ANT(B)} / (T + \text{ANT(C)})$
- P<sub>s</sub> en mmHg :  $\ln(P_s) = \text{HAR(A)} + \text{HAR(B)} / T + \text{HAR(C)} \cdot \ln(T) + \text{HAR(D)} \cdot P_0 / T$

TABEAU "1" . VENTE DE DIFFÉRENTES VARIÉTÉS D'ESTERS ACRYLIQUES

(en milliers de tonnes, %)

		1977		1978		1979		1980	
Ester		Quantité	vitese d'accroissement	Quantité	vitese d'accroissement	Quantité	vitese d'accroissement	Quantité	vitese d'accroissement
Demande domestique	methyle	16,8	-3	17,1	2	17,6	3	17,7	0
	ethyle	11,1	-7	13,1	18	14,4	10	14,6	2
	butyle	18,2	2	22,0	21	26,2	19	26,0	-1
	2-ethyl hexyl	10,2	17	13,1	27	17,1	30	18,1	6
	Total	56,4	1	65,4	16	75,3	15	76,4	1
Exportation	methyle	5,4	1	7,6	40	12,4	64	12,0	-4
	ethyle	2,7	-13	0,6	-79	0,4	-57	0,1	-58
	butyle	5,5	15	6,0	10	3,3	-46	4,4	33
	2-ethyl hexyl	4,7	30	6,2	31	5,1	-18	3,9	-23
	Total	18,2	10	20,3	12	21,0	3	20,4	-3

ANNEXE VI-1

TABLEAU "2" DEMANDES EN ESTERS ACRYLIQUES CLASSÉS SELON L'UTILISATION  
(1980, en tonnes, %)

UTILISATIONS	DEMANDE	VITESSE DE COMPOSITION
- Transformation de fibres	13,050	17
- Contribution aux textiles	12,370	16
Adhésifs	14,020	19
Caoutchoucs	2,610	3
Peintures base - solvant	10,360	13
base - eau	17,360	22
Resines plastiques	4,160	5
Autres	4,110	7
TOTAL	78,040	100

ANNEXE VI-2

TABLEAU "3"

DONNÉES CINÉTIQUES DE L'ESTERIFICATION DE L'ACIDE  
ACRYLIQUE PAR L'ETHANOL

$C_{A0}$ mol/l		1,855	3,154	1,849	1,476
$C_{B0}$ mol/l		13,385	11,440	13,360	13,850
Inhibiteur $C \times 10^2$ mol l <sup>-1</sup>		3,080	5,520	2,406	2,785
concentration du catalyseur $10^2$ mol l <sup>-1</sup>		1,130	1,945	5,030	11,920
$k \times 10^4$ l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	moyenne	2,835	3,376	6,148	10,380
	déviat standard	0,0248	0,0334	0,0387	0,117

Température  $T = 355$  K

constante d'équilibre  $K = 1,97$

ANNEXE VII-1

TABLEAU "4"

EFFETS DES PROPORTIONS MOLAIRES SUR LA VITESSE  
DE REACTION D'ESTERIFICATION

proportion molaire	19,65	10,55	6,25
concentration du catalyseur $10^2$ mol.l <sup>-1</sup>	2,27	1,76	1,475
$k \times 10^4$ l.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	4,44	3,01	2,445
$\alpha \times 10^2$ l <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .min <sup>-2</sup>	1,95	1,71	1,66

ANNEXE VII\_2

ANNEXE VII-3

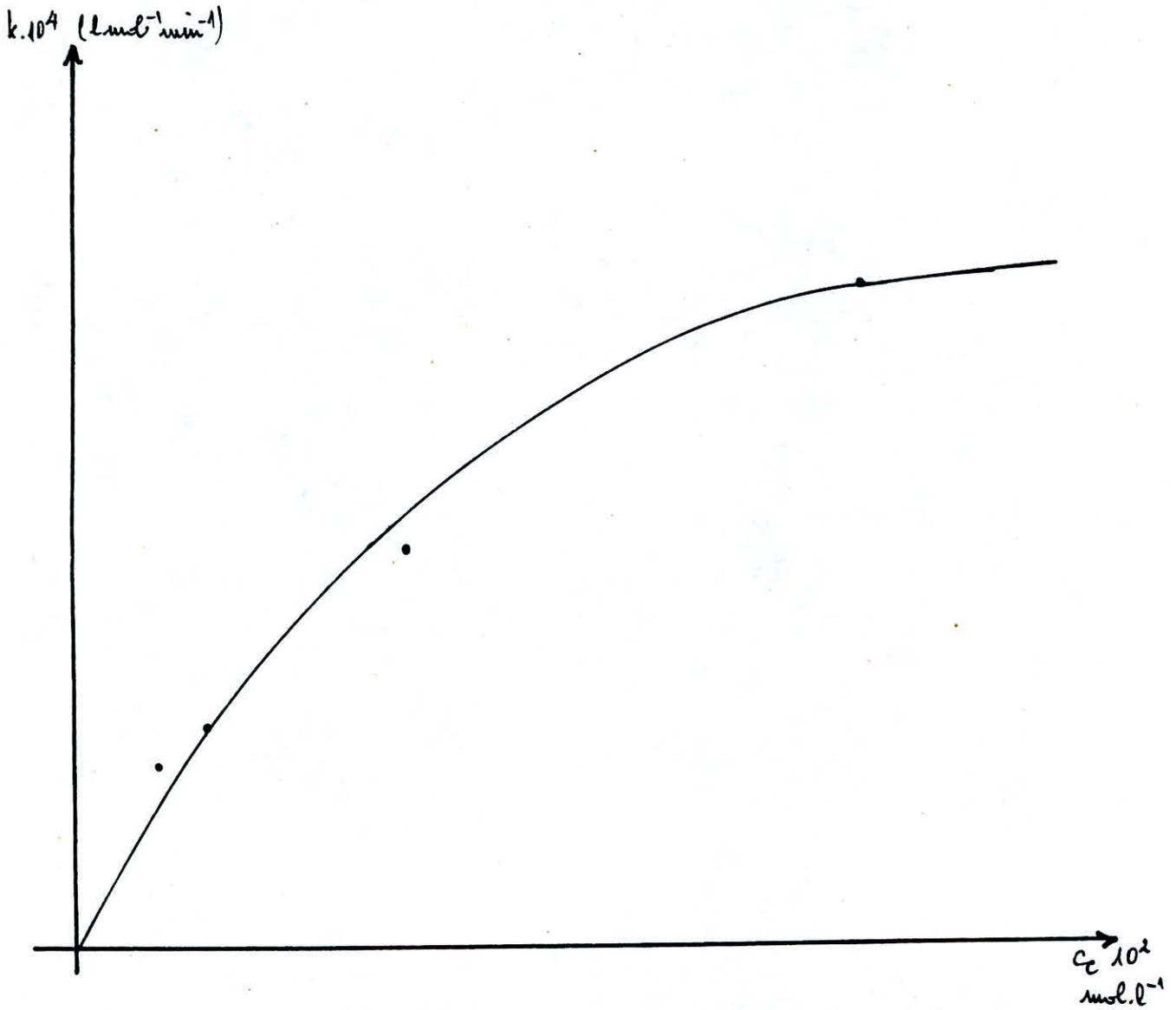


figure (1) : Effet de la concentration du catalyseur sur la constante de vitesse de réaction d'esterification

= BIBLIOGRAPHIE =

- [1] ITAKURA (J). Chem. Economy and engng, 1981, 13, 19-24
- [2] PRAUSNITZ (JM). The properties of gases and liquids, 1977, McGraw Hill, NY.
- [3] CHAUVEL (A). Manuel d'évaluation économique des procédés, 1986, Ed technip IFP.
- [4] McKetta (JJ). Encyclopedia of chemical processing design, 1977, Ed Marcel Dekker, T1.
- [5] DARCAS (C). Techniques de l'ingénieur, J6020-106
- [6] SCHAAL (G) - Techniques de l'ingénieur, J6020-103
- [7] - Techniques de l'ingénieur, A5900+
- [8] - Techniques de l'ingénieur, J1072
- [9] DHANUKA (V.R), MAISHI (V.C) and CHANDALIA (S.B) - Chem. Engng sci, 1977, 32, 551.
- [10] REHBERG (CE) and FISHER (CH) - Am. Chem. Soc, 1944, 66, 1203
- [11] DHANUKA (V.R) - Chem. Engng - Sci, 1977, 32, 1530.
- [12] LEYS and OTHER (D.F). Ind. Eng. Chem, 1945, 37, 968.
- [13] BERMAN (S) - Ind. Engng. chem. 1948, 40, 1312
- [14] NORSOLOR - Union des industries chimiques, 1982.
- [15] SMITH, Design of equilibrium stage process, McGraw Hill.
- [16] SMITH, chemical engineering kinetics, 3<sup>rd</sup> Ed, McGraw Hill.
- [17] TREYBAL, Mass transfer operations, 2<sup>nd</sup> Ed, McGraw Hill.
- [18] PERRY, CHILTON, Perry's chemical engineer's handbook, McGraw Hill.
- [19] GIVAUDON, MASSOT, BENSIMON, Précis de génie chimique, T I & T II, 1969, Ed Gicper.
- [20] P. WUTHIER, Raffinage et Génie chimique T I et T II, 1965, Ed Technip.

- [21] Fascicule 7.3 de la série rouge des techniques de l'ingénieur  
Ed 1965.
- [22] KREITH , Transmission de chaleur et thermodynamique , 1967,  
Ed Masson et cie.
- [23] Eckert, Drake , Analysis of heat and mass transfer, McGraw Hill, 1972.
- [24] Kays W et London A.L , Compact heat exchangers, McGraw Hill, 1964,
- [25] Le Goff. P , Performances energetiques des échangeurs de chaleur et  
de matière , The chemical Engng Journal , 20(1980), 197-209.

