République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement



MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des **Procédés**

Option : Génie Chimique

Thème

SIMULATION D'UNE UNITE DE DISTILLATION REACTIVE A L'AIDE DE SIMULATEUR DE PROCEDE ASPEN PLUS

Présenté par :

HADJ AMEUR Malak Faiza

OULD CHAKMAKDJI Meriem

Dirigés par :

Dr. Chérif SI-MOUSSA

Promotion : 2020/2021

REMERCIMENT

*Au commencement, grâce à **ALLAH** Tout-Puissant, louez-le pour la force, la volonté, la patience et le succès grâce auxquels nous avons pu accomplir ce modeste travail, et les prières et la paix sur Son Messager, le fidèle envoyé.*

*Nos remerciements les plus profonds au **Dr. Chérif SIMOUSSA** pour sa suggestion et sa gestion, ainsi que pour ses efforts énormes et son soutien constant pour nous, appréciation et gratitude pour le grand confinement et la confiance accordés tout au long de notre projet de fin d'étude*

Nous aimerions témoigner notre gratitude aux professeurs et enseignants de la Faculté des Sciences et de technologie qui ont assuré notre formation universitaire

Nous adressons de même nos sincères remerciements auPrésident et aux membres du jury pour avoir consacré leur temps à l'étude de ce travail.

Nos remerciements spéciaux vont du fond du cœur à nos chers parents pour tout ce qui a été fait pour nous. Bien sûr, sans oublier de remercier en profondeur tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

MERCI

Dédicace

Je dédie d'abord ce modeste travail à mes parents

Ouldchakmakdji Mourad et N. Souhila

Pour leurs incessants encouragements, pour leur soutien durant cette période et les moyens quiils mettent a ma disposition

Leurs extrêmes exigences leur joie de vivre et leurs savoir-faire incommensurables je ferais mon maximum pour ne pas les décevoir à l'avenir

A Mon Frère : Younes

A ma sœur : Sabrina

A mon promoteur : Ms Chérif Si Moussa

A Mon Binôme : Malakfaiza Hadj Ameur

A tous Ceux Qui me sont proches et qui me sont chers.

Meriem

Dédicace

Je dédie d'abord ce modeste travail à mes parents,
HADJAMEUR MOHAMED et E. NESRINE

Pour leurs incessants encouragements, les moyens qu'ils mettent à ma disposition, leurs extrêmes exigences, leur joie de vivre et leurs savoir-faire incommensurables. Je ferais mon maximum pour ne pas les décevoir, à l'avenir.

Á mes sœurs: Wafa et Rahil

Á mon promoteur : M.Cherif Si Moussa

Á Mon Binome: OULD CHAKMAKDJI Meriem

À tous ceux qui me sont proches et qui me sont chers.

MALAK

ملخص

يتطلب صنع المواد الكيميائية مثل الإسترات والإيثرات وغيرهما مفاعلًا مزودًا بفاصل يعمل مثل وحدة التقطير لفصل المنتج المطلوب عن المكونات الأخرى بناءً على التقلب النسبي. وكثيرا ما يواجه هذا النوع من العلاج العديد من الصعوبات، خاصةً مضادات الأزيوتروبس. وبالتالي، من الصعب تجاوز التحويل المحدود للتفاعلات العكسية من أجل تحقيق أقصى قدر من النقاء: حيث أنه بمجرد الوصول إلى توازن النظام، لن يتم تحويل أي كاشف إلى منتج. وبالنظر إلى كل هذه الصعوبات، ظهر التقطير التفاعلي كتقنية تكثيف جديدة حيث يحدث التفاعل وفصل المنتج في وقت واحد وفي عمود واحد. في هذا المشروع، درسنا عمود التقطير التفاعلي المكون من 19 طابقًا ، لإنتاج أسيتات الإيثيل من الإيثانول وحمض الخليك تمت محاكاته بواسطة جهاز محاكاة عملية .Aspen Plus يتم حساب الخصائص الديناميكية الحرارية باستخدام طرازي WILSON-NTH و NRTL-HOC ، المتاحين في برنامج محاكاة Aspen Plus ، بما في ذلك تأثيرات درجة حرارة الكاشف وتحويل الإيثانول ونقاوة أسيتات الإيثيل. أظهرت النتائج أن أفضل الظروف هي: درجة حرارة تدفق تغذية حمض الأسيتيك 275.5 كلفن في الطابق الثاني ، ودرجة حرارة تدفق تغذية الإيثانول هي 357.1 كلفن في الطابق الثامن عشر. معدل الارتداد المولي هو 2 وطريقة WILSON-NTHالديناميكية الحرارية. تم دعم الدراسة بمحاكاة ناجحة مع Aspen Plus لأن النتائج قريبة من البيانات التجريبية في الأدبيات.

الكلمات المفتاحية: التقطير التفاعلي ، أسبن بلس ، الأسترة ، أسيتات الإيثيل ، تكثيف العملية، محاكاة

Résumé

La fabrication de divers produits chimiques tels que les esters, les éthers etc. nécessite un réacteur suivi d'un séparateur telle qu'une unité de distillation afin de séparer le produit requis des autres constituants en fonction de la volatilité relative. Il existe diverses contraintes sur ce type de traitement, spécifiquement des azéotropes. Ainsi les limites de conversion pour les réactions réversibles sont difficiles à dépasser pour atteindre la pureté maximale du produit car une fois l'équilibre atteint dans le système, aucun réactif ne sera converti en produit. Compte tenu de toutes ces contraintes, la distillation réactive est apparue comme une nouvelle technique d'intensification du procédé dans laquelle la réaction et la séparation du produit ont lieu simultanément dans une seule colonne, Dans ce projet nous avons étudié une colonne de distillation réactive qui de 19 étages, pour la production d'acétate d'éthyle à partir de l'éthanol et de l'acide acétique a été simulée par le simulateur de procédé Aspen Plus. Les propriétés thermodynamiques sont calculées avec les modèles WILSON-NTH et NRTL-HOC qui sont disponibles dans le programme de simulation Aspen Plus. Les effets de la température des réactifs et la conversion d'éthanol et la pureté de l'acétate d'éthyle. Les résultats ont montré que les meilleures conditions sont : température de flux d'alimentation de l'acide acétique est de275.5K dans le 2éme étage, la température de flux d'alimentation de l'éthanol est de 357.1K dans le 18éme étage. Le taux de reflux molaire est de 2 et la méthode thermodynamique WILSON-NTH. L'étude apporte la preuve d'une simulation réussie avec Aspen Plus car les résultats sont proches des données expérimentales de littérature

Mots clés : Distillation réactive, Aspen Plus, Estérification, Acétate d'éthyle, Intensification des procédés, simulation

Abstract

Making chemicals such as esters, ethers etc. requires a reactor provided with a separator serving like a distillation unit to separate the required product from other constituents based on relative volatility. Various constraints face this type of treatment, mainly zoetropes. Thus, limited conversion of reversible reactions is hard to exceed in order to achieve maximum purity: once the system equilibrium is reached, no reagent will be converted to product. Considering all these constraints, reactive distillation has emerged as a new intensification technique in which the reaction and the separation of the product take place simultaneously in a single column. In this project we have studied a reactive distillation column of 19 floors, for the production of ethyl acetate from ethanol and acetic acid was simulated by the Aspen Plus process simulator. Thermodynamic properties are calculated with the WILSON-NTH and NRTL-HOC models, available in the Aspen Plus simulation program, including the effects of reagent temperature and ethanol conversion and ethyl acetate purity. The results showed that the best conditions are: acetic acid feed flow temperature is 275.5K in the 2nd floor, ethanol feed flow temperature is 357.1K in the 18th floor. The molar reflux rate is 2 and the WILSON-NTH thermodynamic method. The study is supported with a successful simulation with Aspen Plus since the results are close to the experimental data in the literature.

Keywords: Reactive distillation, Aspen Plus, Esterification, Ethyl acetate, Process intensification, simulation.

SOMMAIRE

Sommaire ……..	I
Abréviation ……	III
Nomenclature……..	IV
Lettre Grecques……..……..	IV
Liste des figures ……..……..……	V
Liste des tableaux ……..……	VIII
Introduction générale……...……	**01**
Chapitre I : Notions de base sur la distillation réactive.	
I.1 Introduction ……..	04
I.2 Définition de la distillation réactive…….	04
I.3 L'Historique……..	05
I.4 Principe de la distillation réactive ……..	06
I.5 Applications Commerciales de la distillation réactive ……	07
I.6 Utilisation de la distillation réactive…….	08
I.7 Les avantages de la distillation réactive……	08
I.7.1 La limitation de l'équilibre chimique peut être surmontée……	08
I.7.2 Une sélectivité plus élevée peut être obtenue…….	09
I.7.3 La chaleur de réaction peut être utilisée dans la distillation…….	09
I.7.4 Dépassement des azéotropes……..	09
I.7.5 Séparation simplifiée des composants a point d'ébullition rapprochée…….	09
I.7.6 Economies en capital …….	10
I.8 Les Inconvénients de la distillation réactive …….....	10
I.8.1 Contraintes de volatilité…….	10
I.8.2 Exigences de temps de séjour …….....	10
I.8.3 Evoluez jusqu'à des flux importants……..	11
I.8.4 Non-concordance des conditions de processus……..	11
I.9 Conclusion ……	11
Chapitre II : Simulateurs de processus en génie chimique	
II.1 Introduction…….	13
II.2 Aspen Plus……...	13
II.2.1 Définition……..	14
II.3 Aspen Hysys……	14
II.3.1 Définition …….	15
II.4 Aspen one par rapport à d'autres logiciels concurrents……...	17
II.5 Objectifs des simulateurs…….	17
II.6 Types de simulation…….....	17
II.6.1 Simulation statique ……..	17
II.6.2 Simulation dynamique……..	17
II.7 Conclusion ……..	18
Chapitre III : Simulation d'unité de distillation réactive par Aspen plus	
III.1 Choix des modèles…….	20
III.2 Méthode appropriée…….	20
III.3 Choix de production……...	20
III.3.1 Acétate d'éthyle ……..	20
III.3.2 Synthèse d'acétate d'éthyle ……	21
III.3.3 Utilisation de l'acétate d'éthyle……...	22

III.3.4 L'acide acétique……..	23
III.3.5 Utilisation de l'acide acétique…….	23
III.4 Cinétique et paramètres de réaction……	24
III.5 Le module Rad Frac de Aspen Plus……..	25
III.5.1 Configuration de la simulation……	25
III.5.2 Spécification des réactions …….	36
III.6 Résultats et discussions……..	41
III.6.1 Les Diagrammes binaires ……...	41
III.6.2 Etude de sensibilité des paramètres ……..	44
III.6.2.1L'effet du taux de reflux sur la conversion globale de l'acide acétique…	51
III.6.2.2 L'effet de l'étage d'alimentation sur la conversion globale de l'acide acétique	53
III.6.2.3 l'effet de taux de reflux sur la puissance du rebouilleur…….	56
III.6.3 L'étude de profiles…….....	58
III.6.3.1 Profile de la température ……...	58
III.6.3.2 Profiles des compositions ……	58
III.6.3.3Profiles de débit molaire .. ...……	58
III.6.4 Effet de température …….....	59
III.6.4.1 L'effet de la température du flux d'alimentation de l'acide acétique……...	59
III.6.4.2 L'effet de la température de flux d'alimentation de l'éthanol…….	59
III.6.4.3 L'effet de température de l'acide acétique et l'éthanol……	60
III.6.5 Effet de Nombre d'étage sur la conversion…….....	60
III.6.6 Effet de nombre d'étages sur la pureté d'acétate d'éthyle …….	62
III.6.7 l'effet du modèle thermodynamique……...	63
III.7 Comparaison des résultats de simulation ……..	66
III.8 Conclusion …….	67
Conclusion générale …….	**69**
Références bibliographiques……	**73**
Annexe	

Liste des abréviations

AC : Acide acétique

ASOG :Directives opérationnelles spécifiques à l'activité

Conv : Conversion

E : Ethanol

EA : Acétate d'éthyle

EPI : équipement de protection individuelle

ETBE : éther éthyle tertio butyle

HPA :hétéro polyacides

IPC : industrie des procédés chimique

Mole RR : Le rapport de reflux molaire

MTBE :Méthyletert-butyle éther

NIST : «National institute of standards and Technology» Institut national des normes et de la technologie

NRTL-HOC : «non-randomtwo-liquid»deux-liquide non aléatoire

PCR :Réaction de polymérisation en chaîne

PET :Polyéthylène téréphtalate

PTSA :Para-toluène sulfonique

Rad Frac : Modèle de séparation du bloc dans Aspen plus

RD : Distillation réactive

REACT DIST : Réaction de distillation

SI : Système international d'unités

TR : Taux de reflux

UNIFAC:Coefficient d'activité fonctionnelle universel

VLLE : Equilibre phase vapeur-liquide-liquide

NOMENCLATURE ET SYMBOLES

Lecture	**Désignation**	**Unité**
AC	Débit molaire de l'acide acétique	kmole/h
C_{AC}	Concentration d'acide acétique	mole/m^3
C_E	Concentration d'éthanol	mole/m^3
C_{EA}	Concentration d'acétate d'éthyle	mole/m^3
C_{EAU}	Concentration d'eau	mole/m^3
EA, EA'	Energie d'activation des réactions 1 et 2	J/K mole
FA	Débit molaire partielle de l'acide acétique dans le distillat	kmole/h
FB	Débit molaire partielle de l'acide acétique dans le résidu	kmole/h
K1. K2	Constante de vitesse de la réaction1 et 2	(-)
P	Pression	N/sqm ou kPa
R	Constante des gaz parfait	J/mole / k
r	Vitesse de réaction	mole/m^3/s
T	Température	K
X	Fraction molaire de l'éthyle acétate	(-)

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 :Nombre de publications et de brevets sur la distillation réactive au cours des dernières décennies	**05**
Figure I-2 : Contributions majeurs par pays	**06**
Figure I-3 : Diagramme schématique d'une configuration de distillation réactive typique.	**07**
Figure I-4 : Séparation des composants réactifs et inertes avec des points d'ébullition proches, facilitée par la distillation réactive	**09**
Figure I-5 : Processus de synthèse d'acétate de d'éthyle conventionnel (à gauche) et intensifié (à droite).	**10**
Figure II-1 : Fenêtre de Aspen plus	**14**
Figure II-2 : Fenêtre Aspen HYSYS	**15**
Figure III-1 : La structure moléculaire de l'acétate d'éthyle	**21**
Figure III-2 : Simulation Aspen Plus	**25**
Figure III-3 : Fenêtre del'Aspen Plus	**26**
Figure III-4 : Spécification des unités	**26**
Figure III-5 : FenêtreSélection du composant de l'acide acétique	**27**
Figure III-6 : L'acide acétique (AC), l'acétate d'éthyle(EA) et l'Ethanol (E), eau sont ajoutés comme composants.	**27**
Figure III-7 : Sélection de la méthode thermodynamique	**28**
Figure III-8 : Assistant de sélection de méthode de propriété	**31**
Figure III-9 : Méthode WILSON-NTH choisie	**31**
Figure III-10 : Type des colonnes de distillation	**32**
Figure III-11 : Placer Rad Frac sur le schéma	**32**
Figure III-12 : Diagramme finale	**33**
Figure III-13 : Propriétés du flux d'alimentation d'acide acétique en termes de T, P et de débit de composition	**33**
Figure III-14 : Propriétés du flux d'entrée d'éthanol en termes de T, P et de débit de composition.	**34**
Figure III-15 : Spécification de la colonne «D1»	**35**
Figure III-16 : Spécification de courant d'alimentation de l'acide acétique et l'Ethanol	**35**
Figure III-17 : Spécification la pression de la colonne « D1 »	**36**
Figure III-18 : Configuration des réactions	**36**
Figure III-19 : Sélectionnées le type de réaction « réaction de distillation »	**37**
Figure III-20 : Spécification du type de réaction cinétique « kinetic »	**37**
Figure III-21 : Spécification des réactifs et des produits pour la première	**38**

réaction.	
Figure III-22 : Spécification du type de réaction équilibre « Equilibrium».	**38**
Figure III-23 : Spécification des réactifs et des produits pour la deuxième réaction	**39**
Figure III-24 : Spécification des paramètres cinétiques pour la réaction 1.	**39**
Figure III-25 : Spécification des étages	**40**
Figure III-26 : Spécifier des holdups pour les réactions contrôlées	**40**
Figure III-27 : Exécution de la simulation	**41**
Figure III-28 : Résultats de flux	**41**
Figure III-29 : Diagramme binaire d'Eau-acide acétique a une pression de 101.000kpa	**43**
Figure III-30 : Diagramme binaire Txy Eau-Acide acétique en utilisant la méthode de NRTL-HOC a une pression 101.000kpa	**43**
Figure III-31 : Diagramme binaire Txy Eau-Acide acétique en utilisant la méthode de WILSON-NTH a une pression 101.000kpa	**44**
Figure III-32 : Spécification d'une étude de sensibilité	**45**
Figure III-33 : Création de nouvelle étude de sensibilité	**45**
Figure III-34 : Spécification les variables «define»	**46**
Figure III-35 : Spécification de variable « FA »	**46**
Figure III-36 : Spécification de variable « FB »	**47**
Figure III-37 : Spécification de variable « AC »	**47**
Figure III-38 : Spécification de variable « X »	**48**
Figure III-39 : Spécification de la puissance de rebouilleur «RDUTY»	**48**
Figure III-40 :Les variables tabulés	**49**
Figure III-41 :Spécification de la conversion «Conv»	**49**
Figure III-42 :Spécification les Variables de « Vary»	**50**
Figure III-43 :Spécification la variable de taux de reflux de la colonne	**50**
Figure III-44 :Résultats de l'étude de la sensibilité sur la conversion globale d'AC	**51**
Figure III-45 :Sélectionne les donnés de l'axe X et Y de taux de reflux	**52**
Figure III-46 : La courbe de taux de reflux sur la conversion globale d'AC	**53**
Figure III-47 : Spécification la variable de l'étage d'alimentation de l'acide acétique	**53**
Figure III-48 : Résultats de l'effet d'étage d'alimentation sur la conversion	**52**

globale d'AC	
Figure III-49 : Sélectionne les données de l'axe X et Y de l'étage d'alimentation	**54**
Figure III-50 : La courbe de l'étage d'alimentation sur la conversion globale de l'acide acétique	**55**
Figure III-51 : Résultats du taux de reflux sur la puissance de rebouilleur	**57**
Figure III-52 : Sélection des donnés de l'axe X et Y de la puissance de rebouilleur	**57**
Figure III-53 : La courbe la puissance de rebouilleur sur le taux de reflux	**57**
Figure III-54 :La courbe de profile de la température	**58**
Figure III-55 :La courbe de profile des compositions des composés « AC, E, EA, Eau »	**58**
Figure III-56 :La courbe des profile de débit molaire	**58**
Figure III-57 :L'effet de la température de l'acide acétique en fonction de la conversion	**59**
Figure III-58 : L'effet de la température de l'éthanol en fonction de la conversion	**59**
Figure III-59 : L'effet de la température de l'éthanol et l'acide acétique en 3D	**60**
Figure III-60 :La courbe de conversion en fonction de nombre d'étage	**62**
Figure III-61 : La courbe de la pureté de l'acétate d'éthyle en fonction de nombre d'étage	**63**
Figure III-62 :Profile de la fraction molaire de l'acide acétique à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages	**64**
Figure III-63 : Profile de la fraction molaire de l'éthanol à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages	**64**
Figure III-64 : Profile de la fraction molaire de l'éthyle acétate à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages	**65**
Figure III-65 :Profile de la fraction molaire de l'eau à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages	**65**

.

Liste des Tableaux

Tableau II-1 : Aspen one et d'autres logiciels concurrents	**16**
Tableau III-1 : Les résultats expérimentaux de l'acide acétique avec l'eau d'après NIST (165)	**42**
Tableau III-2 :Résultats l'étude de sensibilité de taux de reflux	**51**
Tableau III-3 :Résultats de l'effet de l'étage d'alimentation sur la conversion globale de l'acide acétique	**54**
Tableau III-4 : Résultats du taux de reflux sur la puissance de rebouilleur	**56**
Tableau III-5 :Les résultats de la conversion en fonction de nombre d'étages	**61**
Tableau III.6 : les résultats de la pureté de l'acétate d'éthyle en fonction de nombre d'étages	**62**
Tableau III-7 : Résultats de flux pour la simulation avec taux de reflux égale 10	**66**
Tableau III-8:Résultats de flux pour la simulation avec taux de reflux égale 2	**67**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis longtemps, la production dans l'industrie chimique a été fondée principalement sur les expériences. Cependant, l'utilisation des méthodes de simulation est devenue indispensable, afin d'éviter ou de réduire le coût de ces expériences, vu que nous faisons souvent face à des conditions très difficiles de température et de pression, sans oublier les efforts et le temps fournit par les manipulateurs dans ce domaine. Le développement remarquable des outils informatiques est également aider beaucoup de chercheurs et des industrielles, de pensera travailler par les méthodes de simulation à travers des modèles mathématiques impliqué dans des logiciels sophistiqués, qui permettent de prédire le paramètre lie à la production sans faire des expériences, et aussi comprendre l'effet de changement de ces paramètres sur un ou plusieurs réponses à étudier [1].

La distillation réactive (RD) est un procédé efficace technique d'intensification qui intègre la réaction chimique et la séparation dans un seul appareil. La distillation réactive est idéale pour les réactions difficiles à mener à terme sans séparation de l'un des produits. De telles réactions sont appelées réactions « à équilibre limité » telles que l'estérification, l'hydrolyse d'ester. Les industries en génie des procédés sont obligées d'améliorer continuellement ses opérations et ses installations industrielles, ce qui à son tour d'affectées des améliorations sur la productivité et la rentabilité des différentes opérations de productions. Pour faire face à ces problématiques on fait appeler dans ce travail à la simulation de distillation réactive qui occupent une place très importante dans l'ingénierie et l'industrie pétrochimie.

L'objectif de ce travail est de simuler la distillation réactive de l'estérification de l'acide acétique et de l'éthanol à l'aide du simulateur de procédé Aspen Plus et Effectuer l'analyse de sensibilité pour déterminer les effets des variables de fonctionnement sur les performances de la colonne (la conversion, taux de reflux, la température de l'alimentation, nombre d'étages, la pureté. etc.)

Ce travail s'articule essentiellement autour de trois (03) chapitres où :

- Le premier chapitre comprend une étude sur la distillation réactive nous avons couvert des généralités et des notions de base liée a ce sujet, tel que les principes de RD, les applications commerciales et les avantages et les incontinents de RD.
- Le deuxième chapitre contient l'étude des simulateurs de processus en génie chimique, nous avons donné une définition sur Aspen plus et Aspen Hysys et ces objectifs et types.

- Le troisième chapitre comporte une simulation d'une unité de distillation réactive Rad Frac par Aspen plus pour étudier la production d'éthyle acétate avec un type de simulation « équilibre »ca synthèse puis leur utilisation.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale qui résume notre étude avec les résultats obtenues.

CHAPITRE I

NOTION DE BASE

SUR

LA DISTILLATION

RÉACTIVE

I.1 Introduction

La distillation réactive implique une réaction chimique et une distillation simultanées. La réaction chimique a généralement lieu en phase liquide ou à la surface d'un catalyseur solide en contact avec la phase liquide[2] L'application générale de la distillation réactive est la séparation d'un mélange à ébullition proche ou azéotropique décrite par Terril et al [3].

Et en plus la distillation réactive consiste à prendre en compte les réactions indésirables qui peuvent se produire lors de la distillation mais l'application la plus intéressante consiste à combiner réactions chimiques et séparation par distillation dans une seule unité de distillation, la distillation réactive peut être utilisée avec une grande variété de réactions chimiques, y compris les suivantes: éthérification, hydrolyse, estérification

Dans ce chapitre on présente les notions de base sur distillation réactive tel que définition, historique, principes etc.

I.2Définition de la distillation réactive

La distillation réactive (RD) est l'une des meilleures réussites de la technologie d'intensification de procédé. Récemment, elle est devenue un grand intérêt dans la recherche en génie chimique, bien que le concept de distillation réactive soit connu depuis longtemps.

La distillation réactive est développée depuis le début des années 1920 et par conséquent, les divers aspects de celui-ci sont étudiés dans le monde entier. La plupart des études de synthèse par distillation ont concerné des mélanges non idéaux à plusieurs composants. Les principaux avantages de ce procédé par rapport aux alternatives conventionnelles sont la possibilité de mener à terme des réactions chimiques limitées à l'équilibre et la séparation simultanée des produits de réaction en une seule unité. Cela réduit ou élimine les coûts de réacteur et de recyclage. Les procédés de distillation réactive ont gagné en importance dans la conception des procédés. Ils sont économiquement favorables dans de nombreux cas cela a eu un fort impact positif sur l'industrie des procédés chimiques (IPC). [4]

La RD permet réaction et séparation à avoir lieu simultanément à l'intérieur de la colonne fournissant ainsi une synergie précieuse effet qui surmonte les limitations d'équilibre de

nombreuses réactions, par exemple: estérification, éthérification, hydrolyse, (dés-) alkylation, (dés-) hydrogénation, isomérisation. La RD est également utilisé pour les réactions rapides où la concentration élevée de l'un des produits ou réactifs peut conduire à des réactions secondaires indésirables, d'où la nécessité de réduire leur concentration dans la phase de réaction à des niveaux minimaux pour empêcher la réaction indésirable. [5]

I.3 L'historique

La technique de distillation réactive a été appliquée pour la première fois pour la récupération de l'ammoniac dans le processus de dissolution classique au cours des années 1860.

Puis, dans les années 1920, le processus d'estérification utilisant un catalyseur en phase liquide homogène entre en scène.

Dans les années 1970, fabrication de MTBE à partir d'hétérogènes [6].

La figure I.1 montre l'évolution de nombre de publication par année

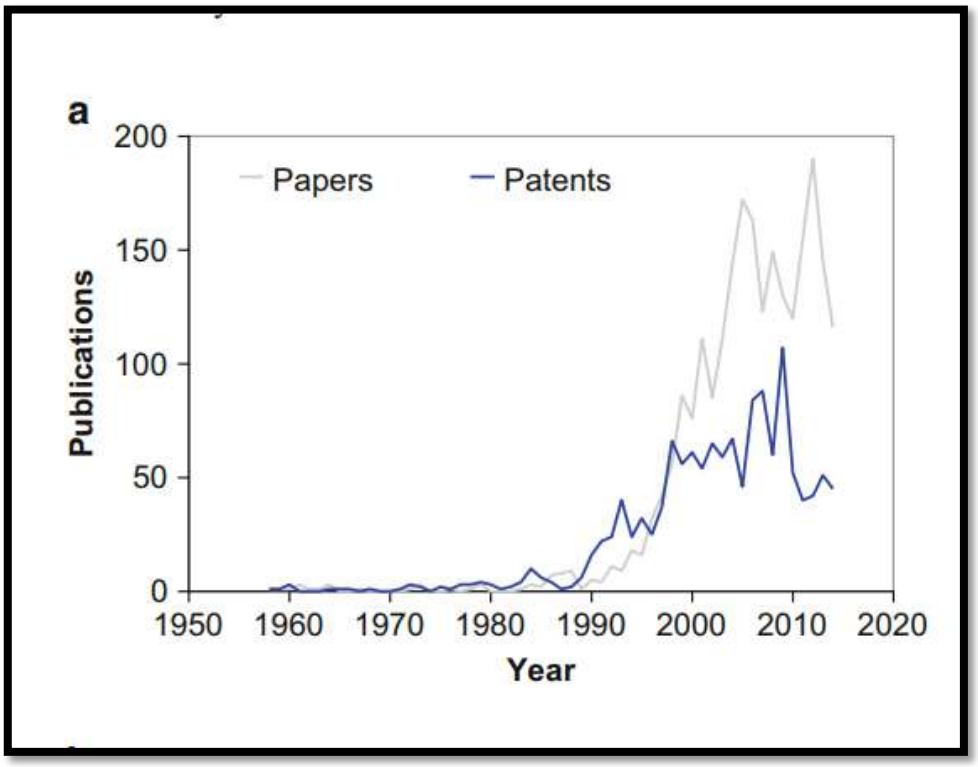


Figure I-1: Nombre de publications et de brevets sur la distillation réactive au cours des dernières décennies. [7]

La figure I-2 montre la contribution majeure des pays

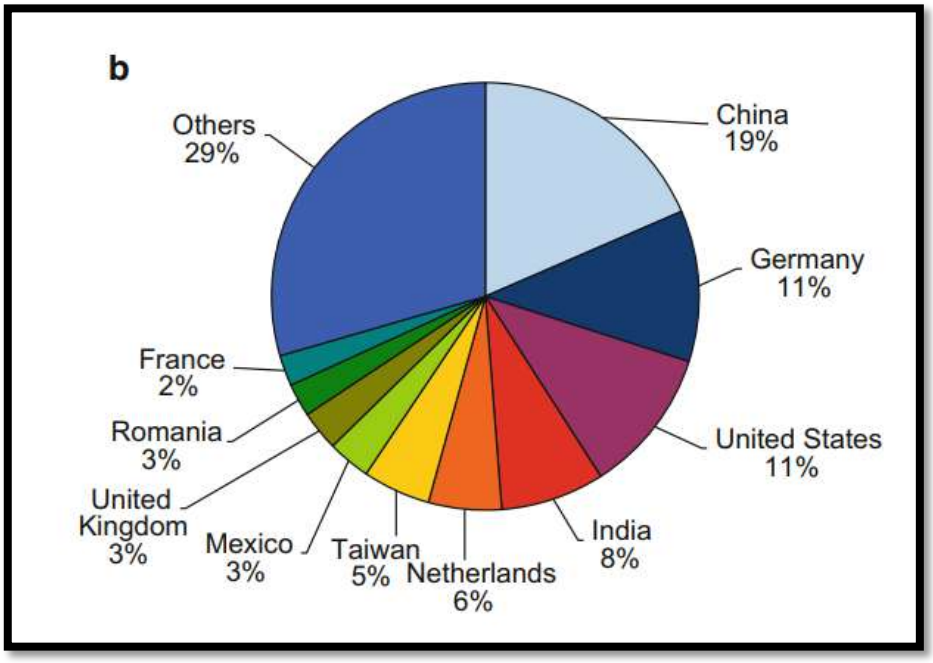


Figure I-2 : contributions majeures par pays (b). [7]

I.4 Principes de la distillation réactive

Typiquement, un équipement de colonne RD se compose d'une colonne réactive avec l'entrée d'alimentation (Figure I.3). La colonne de distillation réactive peut être divisée en trois zones différentes: rectification, réactive et d'épuisement (stripping). La section de rectification et la section d'épuisement servent à la récupération de réactif à partir du produit. Cependant, elles peuvent ne pas être nécessaires en fonction de la réaction et de la séparation souhaitée. Dans la zone réactive la réaction chimique et la distillation se produisent simultanément [8]. La zone réactive est également le lieu de conditionnement des catalyseurs, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes. L'entrée d'alimentation peut être simple ou double. Une double entrée d'alimentation peut améliorer le contact entre les réactifs, résultant en une réaction plus uniformément répartie dans la colonne [9]. La distillation réactive est appliquée chaque fois qu'une réaction en phase liquide est effectuée avec un grand excès d'un réactif, où le procédé conventionnel subit des coûts élevés en raison du recyclage du réactif en excès. Dans certains cas, la RD peut normalement être effectuée plus près des conditions d'alimentation stœchiométriques, éliminant ainsi le coût de recyclage.

La séparation continue des produits des réactifs qui se produit dans RD provoque le déroulement de la réaction en réaction directe selon le principe de Le Chatelier[10].

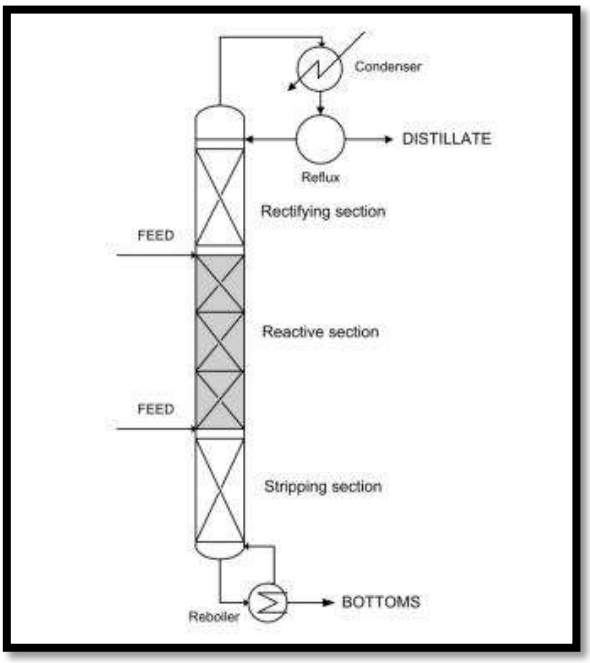


Figure I-3 : Diagramme schématique d'une configuration de distillation réactive typique[10]

I.5 Applications commerciales de la distillation réactive

L'utilisation d'une colonne de distillation pour effectuer la réaction d'estérification est envisagée depuis 1921. Plus récemment, une distillation réactive a été proposée pour la séparation de mélanges à point d'ébullition serrée et la production de méthyle-tert-butyle éther (MTBE), un important agent anti-cliquetis pour remplacer le plomb tétra-éthylique dans l'essence. La distillation réactive peut également être trouvée dans des processus tels que la production de polymères de condensation. Les applications commerciales des sociétés chimiques de distillation réactive s'efforcent de produire leurs produits à moindre coût grâce à une utilisation plus efficace de l'énergie, des réactifs et du matériel industriel (par exemple, la combinaison de séparateurs de réacteurs conventionnels) au processus intensifié.[11], la distillation réactive est utilisé pour :

• Fabrication d'acétate d'éthyle à partir d'éthanol.

• Fabrication d'acétate de méthyle à partir de méthanol.

• Fabrication de butyle acétate à partir de butanol.

• Fabrication de MTBE et ETBE.

• Fabrication de chlorure de benzyle à partir de toluène.

• Fabrication de propanoate d'éthyle à partir d'éthanol.

• Fabrication de résines aminées

• Hydrogénation sélective du butadiène du flux C4.

• Hydrogénation sélective de la penta diène du flux C5.

• Hydrogénation sélective de l'hexadiène du flux C6.[6]

I.6 Utilisation de la distillation réactive

La distillation réactive peut être utilisée pour éliminer l'acide acétique de l'eau. L'acide acétique est le sous-produit de plusieurs réactions et il est très utile en soi. Les dérivés de l'acide acétique sont utilisés dans les aliments, les produits pharmaceutiques, les explosifs, les médicaments et les solvants. On le trouve également dans de nombreuses maisons sous forme de vinaigre. Cependant, il est considéré comme un polluant dans les eaux usées provenant d'une réaction et doit être éliminé.

I.7Les Avantages de la distillation réactive

Les avantages de RD sont discutés par Gorak et al. [12]

I.7.1 La limitation de l'équilibre chimique peut être surmontée

Pour les réactions à équilibre chimique limité, élimination continue de l'un des produits Augmente la conversion en convertissant une réaction réversible en une réaction irréversible. Ainsi, un une conversion de réactif approchant 100% est réalisable.

I.7.2 Une sélectivité plus élevée peut être obtenue

Les réactions secondaires indésirables sont supprimées par le retrait du produit cible de la zone réactive de la colonne. Par rapport à la configuration conventionnelle, des réactions secondaires indésirables entraînent la formation de sous-produits et cela nécessitera plus qu'une seule colonne de distillation pour purifier le produit.

I.7.3 La chaleur de réaction peut être utilisée dans la distillation

Pour les réactions exothermiques, la chaleur de réaction peut être directement utilisée pour fournir la chaleur de vaporisation. Cela conduit à une réduction du service du rebouilleur et des points chauds sont évités en raison de la vaporisation de la phase liquide.

I.7.4 Dépassement des azéotropes

Les azéotropes du mélange de produits du réacteur peuvent être évités en faisant réagir le mélange dans des conditions spécifiques dans la colonne.

I.7.5 Séparation simplifiée des composants à point d'ébullition rapprochée

Un entraîneur réactif peut être utilisé pour réagir avec l'un des composants pour former un produit intermédiaire dont le point d'ébullition facilite la séparation. La réaction inverse du produit intermédiaire est effectuée dans une colonne de distillation réactive ultérieure.

Cette méthode est illustrée à la Figure I.4

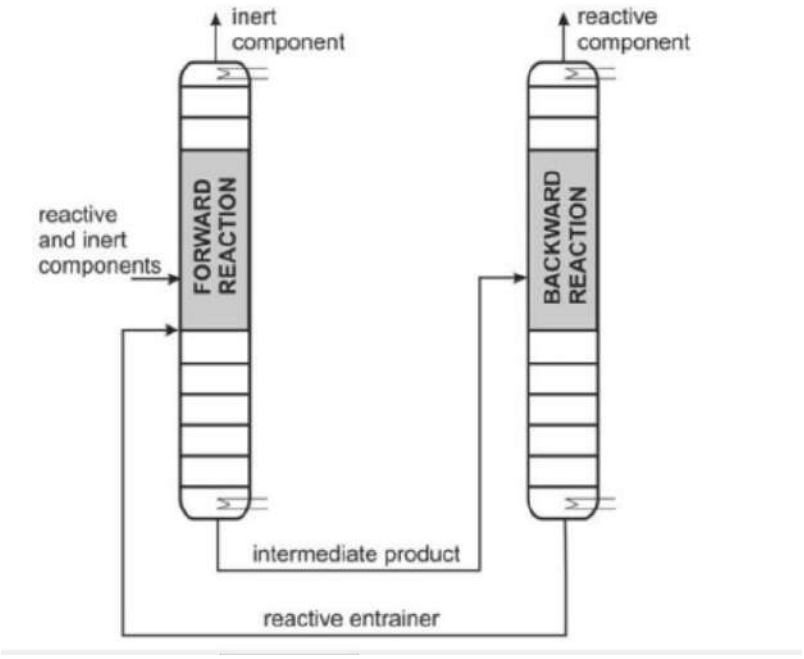


Figure I.4: Séparation des composants réactifs et inertes avec des points d'ébullition proches, facilitée par la distillation réactive [12]

I.7.6 Économies en capitale

La simplification ou l'élimination du système de séparation peut conduire à une réduction significative des coûts de l'installation. L'estérification de l'acétate de méthyle par Eastman (Figure I-6) présente un exemple industriel de telles économies d'énergie.

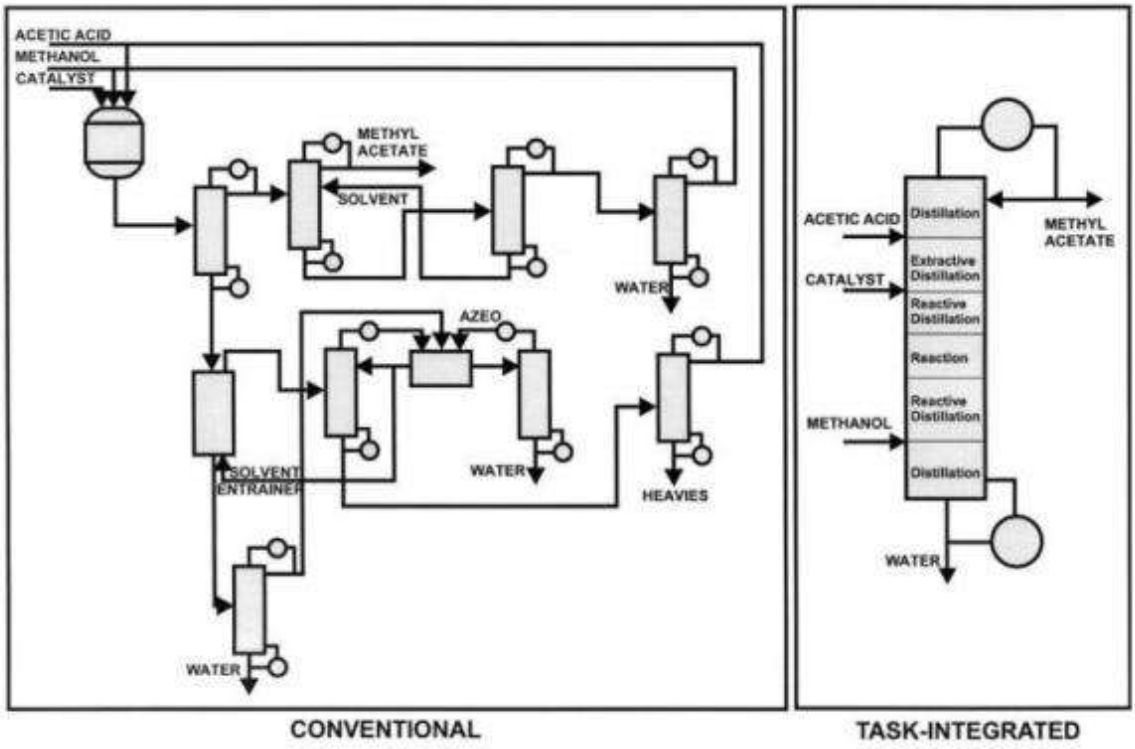


Figure I-5: Processus de synthèse d'acétate de méthyle conventionnel (à gauche) et intensifié (à droite). [13]

I.8Les inconvénients de la distillation réactive

I.8.1 Contraintes de volatilité

Les réactifs et produits doivent avoir une volatilité appropriée pour maintenir des concentrations élevées de réactives et faibles concentrations de produits dans la zone de réaction.[14]

I.8.2 Exigence de temps de séjour

Si le temps de séjour pour la réaction est long, une grande taille de colonne et de grandes retenues (holdups) de plateau être nécessaire et il peut être plus économique d'utiliser un agencement réacteur-séparateur.

I.8.3 Évoluez jusqu'à des flux importants

Il est difficile de concevoir des procédés RD pour des débits très importants en raison de la distribution de liquides problèmes dans les colonnes RD compactées.

I.8.4 Non-concordance des conditions de processus

Dans certains procédés, les conditions optimales de température et de pression pour la distillation peuvent être loin d'être optimales pour la réaction et inversement**.**

I.9 Conclusion

Ce chapitre constitue une étude bibliographique assez générale sur la distillation réactive. Différents applications commerciales sur la colonne ont été présentées ainsi que leur principe avec son historique et ensuite nous avons énuméré les principaux avantages et inconvénients.

Après avoir passé en revue les notions de base sur la distillation réactive dans ce chapitre, le chapitre suivant sera consacré au simulateur de processus en génie chimique, ainsi on présentera la simulation des deux logiciels Aspen Plus et Aspen Hysys.

CHAPITRE II

SIMULATEURS DE PROCESSUS EN GÉNIE CHIMIQUE

II.1 Introduction :

La simulation des processus est une présentation modèle de la production chimique, physique, d'autres processus techniques et des opérations de l'unité dans les logiciels .Les fondamentaux sont une précise des propriétés chimiques et physiques des pur composants et mélanges**,** la simulation logiciel est utilisé largement pour concevoir équipement pour que le produit final comme fermer pour concevoir des spécifications sans possible sans des autres dépenses en cours modification simulation logiciel donne utile formation expérience sans un résultat catastrophique La simulation des processus est utilisée conception, développement, analyse, et optimisation des processus techniques et est principalement appliquée aux plantes et procédés chimiques [15].

II.2Aspen plus

II.2.1Définition

Aspen Plus est un simulateur de schéma de processus en régime permanent convivial. Il est largement utilisé à la fois dans le domaine de l'éducation et dans l'industrie pour prédire le comportement d'un processus en utilisant des équations de bilan matière, des relations d'équilibre, des cinétiques de réaction, etc. Aspen Plus, qui fait partie du progiciel AspenOne, est utilisé pour simuler des processus de grandes tailles avec un haut degré de précision. Il dispose d'une bibliothèque de modèles qui comprend des mélangeurs, des séparateurs, des séparateurs de phase, des échangeurs de chaleur, des colonnes de distillation, des réacteurs, des changeurs de pression, des manipulateurs, etc. En interconnectant plusieurs opérations unitaires pour résoudre la structure du modèle d'une seule unité ou d'une usine chimique, Le simulateur Aspen Plus a été développé pour la simulation d'une grande variété de procédés, tels que les procédés chimiques et pétrochimiques, le raffinage du pétrole, les polymères et les procédés à base de charbon.

Aspen Plus-Cet outil de simulation de processus est principalement utilisé pour la performance surveillance, conception, optimisation et planification des activités. Auparavant, ce simulateur de schéma était utilisé avec des applications. De nos jours, différents packages Aspen sont disponibles pour des simulations avec des performances prometteuses.

Le package de simulation Aspen a une grande banque de données expérimentales pour paramètres thermodynamiques et physiques. Par conséquent, nous devons fournir des données d'entrée limitées pour résoudre même une installation de traitement ayant un grand nombre d'unités en évitant les erreurs humaines et passer un minimum de temps [16].

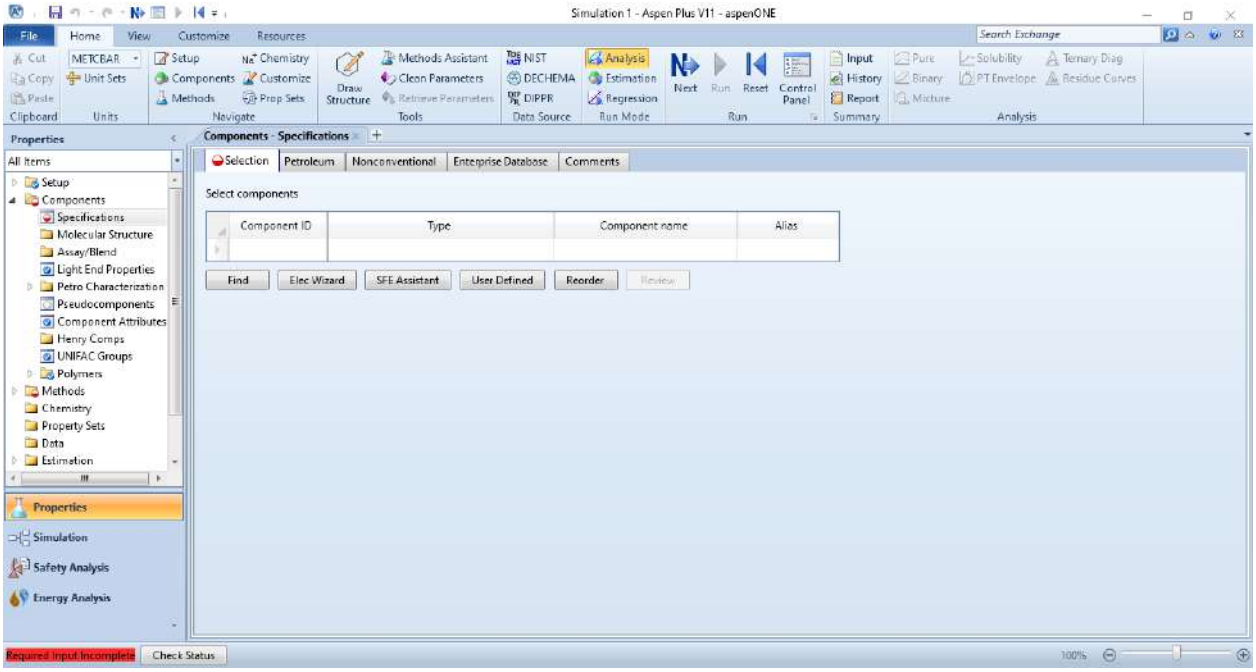


Figure II.1 Fenêtre Aspen Plus

II.3Aspen Hysys

II.3.1 Définition

La plupart des simulateurs de schéma de principe en état stationnaire, comme Aspen Plus®, Aspen Hysys® est largement utilisé dans les universités et les collèges dans les cours d'introduction et de perfectionnement, en particulier en génie chimique. Dans l'industrie, le logiciel est utilisé dans la recherche, le développement, L'avantage est la capacité à résoudre un problème sans initialisation et une conception de schéma simple. Cependant, un inconvénient majeur est donné dans le cas de plusieurs recyclages, dans lesquels une procédure itérative doit être appliquée, ce qui entraîne des évaluations de calcul coûteuses et une forte probabilité que le simulateur tombe en panne.[17]

Aspen HYSYS-Ce package de modélisation de processus est généralement utilisé pour des performances, conception, optimisation et planification commerciale pour raffinage du pétrole et industries du pétrole et du gaz. Par exemple, un utilisateur doit avoir une bonne idée du comportement de la colonne de distillation avant d'essayer d'utiliser Aspen pour simuler cette colonne[16], Les packages de propriétés intégrés dans HYSYS fournissent des prévisions précises des propriétés thermodynamiques, physiques et de transport pour les fluides hydrocarbonés, non hydrocarbonés, pétrochimiques et chimiques[17].

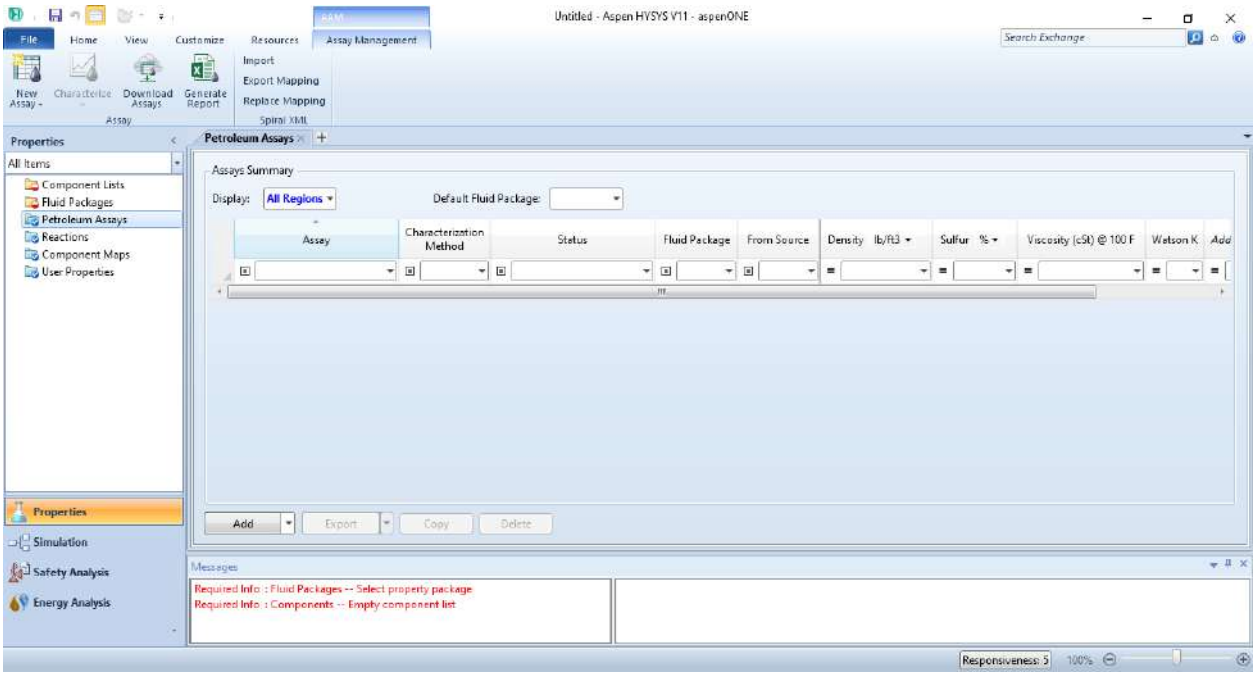


Figure II.2 FenêtreAspen Hysys

II.4Aspen one par rapport à d'autres logiciels concurrents

Le tableau montre une comparaison entre les principaux simulateurs :

Tableau II. 1 : Aspen One et d'autres logiciels concurrents [18]

Nos notes, selon le cas pour un cours de premier cycle	Aspen plus	Aspen hysys	Pro II	Pro Max	GProms	Coco
Coût des licences académiques	Gratuit	Gratuit	Gratuit	Gratuit	Payant	Gratuit
Installation sur les ordinateurs des étudiants	Non	Non	Non	?	?	Oui
Vaste base de données sur les propriétés / produits chimiques	Meilleure	meilleure	Bien	Ok	Ok	Pauvre
Modèles de fonctionnement d'unité étendus	Meilleure	Meilleure	Bien	Ok	Bien	Pauvre
Commercialement pertinent	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Limité
Facilité d'utilisation, facilité d'enseignement	Pas facile	Pas facile	Facile	Facile	Difficile	Ok
Connectivité avec Microsoft Excel	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Estimation du coût en capital	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
Optimisation du réseau d'échangeur de chaleur	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
Part de marché / popularité	Plupart	Bien	Bien	Quelque	Bien	Un peu

II.5 Objectifs des simulateurs

Les objectifs majeurs des simulateurs de procédés sont les suivants :

- ❖ Résoudre les équations des bilans de matière et d'énergie pour l'ensemble des appareils du procédé.
- ❖ Calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, Propriétés physiques) pour tous les fluides qui circulent entre les appareils.
- ❖ Fournir les éléments nécessaires au dimensionnement des équipements, tels que les quantités de chaleur échangées ou les débits internes d'une colonne.

À ces objectifs, s'ajoutent :

- ❖ L'estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement, dans un contexte de développement durable, de l'impact sur l'environnement et la sécurité.
- ❖ L'optimisation des conditions de fonctionnement du procédé [19].

II.6Types de simulation

On peut distinguer principalement deux types de simulation dans le cas des procédés chimiques ; la simulation statique (steady state) et la simulation dynamique (transient state).

II.6.1 Simulation statique

La simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée,...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en stabilisé, Le procédé est décomposé en blocs représentant les différentes opérations unitaires mises en œuvre. Les blocs sont liés entre eux par des flux de matière ou d'énergie.[20]

II.6.2 Simulation dynamique

La simulation dynamique d'un procédé vise à définir les propriétés des courants en fonction du temps, pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable [20].Il est utile pour concevoir la structure de contrôle du processus, étudier les performances des

contrôleurs en soumettant le système à diverses perturbations et optimiser les paramètres de contrôle en vue de développer un processus économique[21].

II.7 Conclusion

Les simulateurs permettent d'établir de manière efficace et rigoureuse les bilans de matière et de l'énergie sur les procédés, déchargeant ainsi l'ingénieur de calculs fastidieux et répétitifs. On comprend alors aisément pourquoi ils constituent les outils de base pour la conception des procédés [19]

Après avoir passé en revue les différents types de simulateurs de processus, on présentera la simulation d'une colonne de distillation du type de Rad Frac a l'aide de logiciel Aspen plus dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

SIMULATION D'UNITÉ DE DISTILLATION RÉACTIVE PAR ASPEN PLUS

III.1 Choix des modèles

Le modèle Rad Frac a été utilisé dans ce travail, car il donne des calcules plus rigoureux de la colonne par exemple « Composition, Débit et la température»

III.2 Méthode appropriée

Le système modèle de base contient de l'acétate d'éthyle (EA), de l'éthanol (E), de l'eau (Eau) et de l'acide acétique (AC). Ce système est fortement non idéal. Deux azéotropes binaires homogènes (E-EAU, E-EA), un azéotrope binaire hétérogène (EA-EAU) et un azéotrope ternaire homogène (EA-E-EAU) sont rapportés dans la littérature Bien que l'acide acétique ne forme pas de mélange azéotropique avec les autres composés, il est connu pour sa forte association en phase vapeur et la formation de dimères. Pour un tel système, le modèle thermodynamique NRTL-HOC est fortement recommandé par L'assistant de méthode d'Aspen Plus, tel qu'il sera décrit plus loin, propose également la méthode thermodynamique WILS-NTH pour ce système. Ces modèles sont capables de calculer correctement les VLLE (équilibres phase vapeur-liquide-liquide) incluant deux phases liquides, la composition des mélanges azéotropiques, et les points d'ébullition, la dimérisation en phase vapeur. De plus, des paramètres fiables pour les modèles NRTL-HOC et WILS-NTH peuvent être obtenus à partir des bases de données disponibles (DECHEMA, NIST incluse dans Aspen) [22].

III.3 Choix de production

III.3.1 L'acétate d'éthyle

L'acétate d'éthyle c'est un composé organique de formule ($CH_3COOCH_2CH_3$,) ayant un poids moléculaire de 88,10 g mol-1, L'acétate d'éthyle est un liquide incolore hautement inflammable qui dégage une odeur fruitée de poire. Sujet à l'hydrolyse et à la trans-estérification, l'acétate d'éthyle n'est pas un milieu de prédilection pour les réactions chimiques. En laboratoire, l'acétate d'éthyle est couramment utilisé comme solvant pour la chromatographie, les extractions liquide-liquide et la PCR en émulsion.

Dans le commerce, l'acétate d'éthyle est utilisé dans la fabrication d'adhésifs et de produits d'étanchéité, dans des formulations de revêtement (résines époxy, uréthanes, dérivés cellulosiques, acryliques et vinyles) pour décaféiner les grains de café et les feuilles de thé, et pour créer des essences de fruit artificielles dans des aliments, des boissons, des produits

cosmétiques et des cigarettes. Largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire et la parfumerie, c'est également l'ester le plus couramment utilisé dans les vins et autres boissons alcoolisées.

L'acétate d'éthyle est hautement inflammable sous forme liquide et de vapeur, et s'enflamme facilement au contact d'une source de chaleur, d'étincelles ou de flammes. Il convient d'utiliser un équipement de protection individuelle (EPI) lors de la manipulation de cet agent toxique aigu de catégorie 5, dangereux en cas d'inhalation, d'ingestion ou d'absorption par la peau ou les yeux. [23]

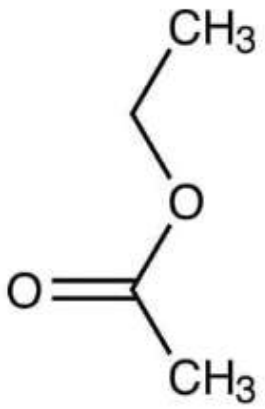


Figure III.1 la structure moléculaire de L'acétate d'éthyle [22]

III.3.2 Synthèse d'acétate d'éthyle

L'acétate d'éthyle peut être produit industriellement de trois manières:

- le procédé d'estérification Fischer
- Réaction de Tishchencko
- addition d'acide acétique à l'éthylène.

L'estérification de Fischer (équation (3.1)) est un procédé classique dans lequel l'acétate d'éthyle est formé par la réaction de l'éthanol et de l'acide acétique à l'aide de catalyseurs acides [24] tels que l'acide sulfurique et l'acide para-toluène sulfonique (PTSA) [25,26].

$$C2H5OH + CH3COOH \rightleftarrows CH3COOC2H5 + H2O \quad (3.1)$$

Cette réaction convertit l'acétate d'éthyle avec un rendement d'environ 65% à température ambiante [27]. Aux États-Unis, cette méthode est utilisée dans le commerce pour produire plus de 100 millions de livres d'acétate d'éthyle par an, principalement pour une utilisation comme solvant dans l'industrie de la peinture, mais aussi comme solvant pour le vernis à ongles et diverses colles [28].

La réaction de Tishchenko (équation (3.2)) entre deux aldéhydes similaires (acétaldéhyde) donne un ester (acétate d'éthyle) en ajoutant un catalyseur d'alcoxyde à l'acétaldéhyde

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOC_2H5 \quad (2.2)$$

La conversion exothermique de l'acétaldéhyde a lieu à 0 - 5 ° C (avec refroidissement) dans cette solution. Cette réaction donne une sélectivité d'environ 96% à une conversion de 95% (par rapport à l'acétaldéhyde) [24].

L'ajout d'acide acétique à l'éthylène (équation (3.3)) est nouvellement commercialisé. Il utilise de l'argile et de l'hétéro polyacide (HPA) comme catalyseur

$$CH2 = CH2 + CH3COOH \rightarrow CH3COOC2H5 \quad (2.3)$$

Cette nouvelle réaction présente des avantages considérables par rapport aux technologies conventionnelles puisqu'elle élimine l'étape intermédiaire de production d'éthanol et évite également les risques environnementaux liés à d'autres procédés en utilisant de l'hétéro polyacide supporté sur de la silice [29].

III.3.3 Utilisation de l'acétate d'éthyle

L'acétate d'éthyle est utilisé : [30, 31, 32]

- Comme solvant de la nitrocellulose;
- Dans l'industrie des vernis, des encres, des adhésifs, des peintures, des plastiques;
- Dans l'industrie cosmétique (vernis à ongles, parfums)
- Dans l'industrie photographique
- Dans l'industrie textile (cuir et soie)
- Dans l'industrie pharmaceutique

- Comme agent de saveur dans l'industrie alimentaire.

III.3.4 L'acide acétique

L'acide acétique ou acide éthanoïque est un acide organique. Sa formule chimique est CH3COOH. L'acide acétique pur est un liquide incolore et inflammable. L'acide acétique est utilisé comme additif alimentaire, en photographie, dans la fabrication de plastiques tel le polyéthylène téréphtalate (PET) ou l'acétate de cellulose, utile à la production d'acétate de vinyle (peintures, adhésifs), et de solvants organiques. Il est utilisé notamment comme fongicide [33].

III.3.5 Utilisation de l'acide acétique

L'acide acétique est une matière première pour la fabrication de plusieurs produits dont :

- des solvants tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate d'iso-propyle, ou l'acétate de butyle
- des matières plastiques telles que l'acétate de cellulose et les rayonnes
- des matières premières pour la fabrication de polymères dont l'acétate de vinyle, pour la fabrication d'émulsion de latex et de l'acide téréphtalique, pour la production de résine de téréphtalate de polyéthylène
- d'autres produits tels que l'anhydride acétique, l'acide chloro-acétique et les acétates organiques et inorganiques
- des produits pharmaceutiques, tels que l'acide acétylsalicylique (aspirine), la caféine synthétique, certaines vitamines et hormones.

À l'état pur ou sous forme de solutions à différentes concentrations, on l'utilise dans divers secteurs industriels, tels que :

- l'industrie textile, pour les opérations de teinture et d'impression
- la tannerie, dans les solutions de pré traitement des peaux (piclage)
- la photographie, dans les procédés de développement
- l'imprimerie, dans les solutions de fixation et les solutions de nettoyage
- l'électronique, comme solution de nettoyage lors de la fabrication de semi-conducteurs
- l'industrie alimentaire, comme ingrédient et agent de conservation des aliments
- dans les secteurs médical et vétérinaire, comme solution bactéricide ou bactériostatique

- la parfumerie, comme ingrédient ou matière première.[34]

III.4 Cinétique et paramètres de réaction

Parmi ces trois processus, nous nous concentrerons sur l'estérification de Fischer comme processus à simuler.

La réaction d'estérification réversible est illustrée ci-dessous:

$$C2H5OH + CH3COOH \rightleftarrows CH3COOC2H5 + H2O \quad (3,4)$$

Où k1 et k2 sont des constantes de vitesse avant et arrière

Le modèle cinétique est:

$$r = K_1 \exp(-\frac{E_a}{RT}) C_{AC}\, C_E - K_2 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) C_{EAU}\, C_{EA} \quad (3,5)$$

Les constantes de vitesse k1 et k2 peuvent être présentées par l'équation d'Arrhenius:

$$k_1 = Aexp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$k_2 = Aexp\left(\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (3,6)$$

Où A est le facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation. Plusieurs auteurs ont calculé le paramètre cinétique en menant l'expérience comme Calvar et al. [35] et Erol[36].Calvar et coll. [35] ont étudié la réaction homogène (estérification de l'hydrolyse) catalysée par l'acétique acide en tenant compte du coefficient d'activité. Les paramètres cinétiques ont été calculés en utilisant les méthodes ASOG [37] et UNIFAC [36].Erol[36] a réalisé une expérience d'estérification avec un catalyseur polymère acide et a constaté que le catalyseur hétérogène est très efficace du point de vue de l'activité, de la sélectivité, de la réutilisation et non corrosivité par rapport au catalyseur homogène.

III.5 Le module Rad Frac de Aspen Plus

III.5.1 Configuration de la simulation

Nous cliquons sur démarrer et sélectionnons le programmes, Aspen Tech, Aspen Plus V 11. La figure III.2 illustre l`interface du programme Aspen. A Blank Simulation vierge est sélectionnée et un clic sur « Create » permis l`ouverture d`une feuille de calcul vierge illustrée à la figure III.2

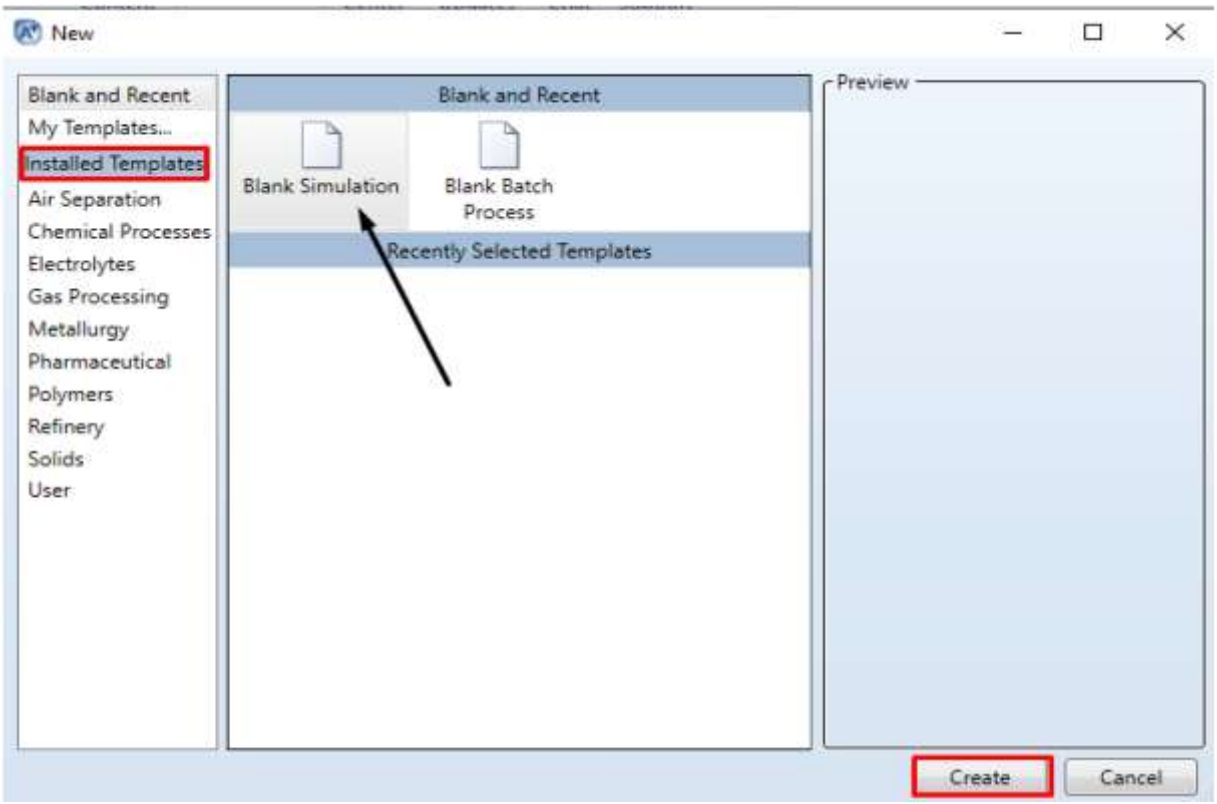


Figure III.2 : Simulation Aspen Plus.

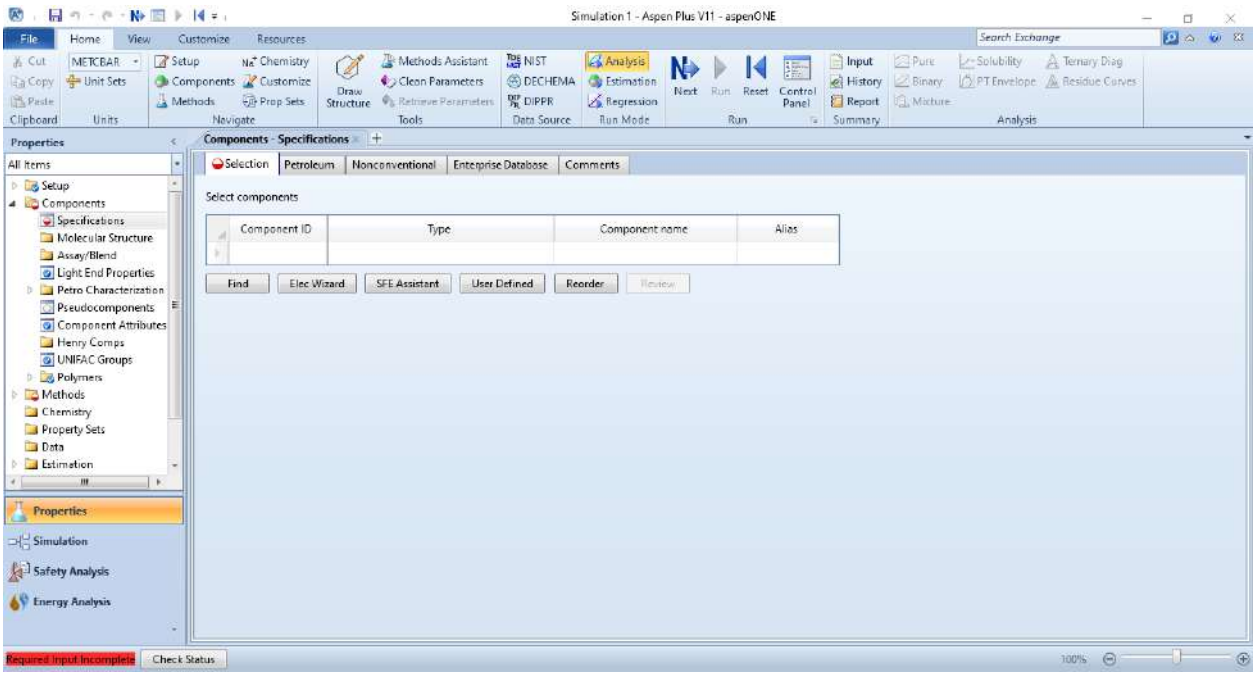


Figure III-3 : Fenêtre de l'Aspen Plus

À l'aide d'Aspen Plus, sélectionnez le formulaire : simulez "Chemicals With Metric Units", nous modifions les unités en «SI ». Comme le montre sur la figure III.4

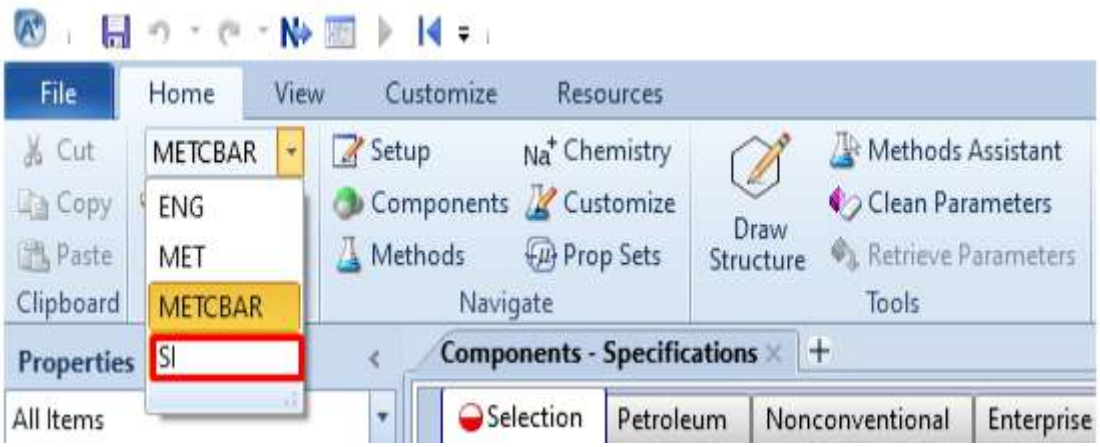


Figure III-4 : Spécification des unités.

Les composants chimiques qui seront utilisés dans la simulation sont déterminés en cliquant sur Components, Spécifications, et Find. La fenêtre illustrée à la figure III.5 s'ouvre. Nous écrivons le nom du composant ou de la formule et cliquons sur " Find now ". Par exemple, si vous avez écrit «acide acétique », la boîte sous la figure III.5 s'ouvre. Cliquez sur "acide acétique " et cliquez sur « Add ». Répétez la procédure pour "Ethanol", "L'acétate d'éthyle" et " Eau"

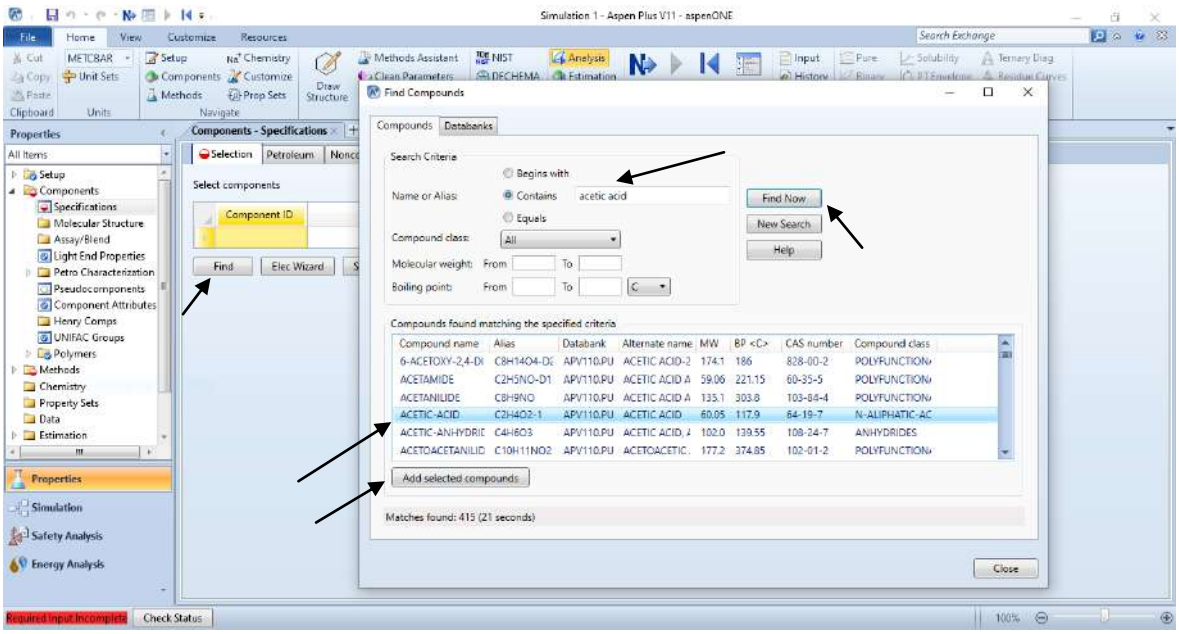


Figure III-5 : Fenêtre sélection du composant de l'acide acétique

Les noms des composants dans Component ID de composants peuvent être modifiés en quelque chose plus pratique en surlignant. La liste des composants renommés apparaît de la figure III.6.

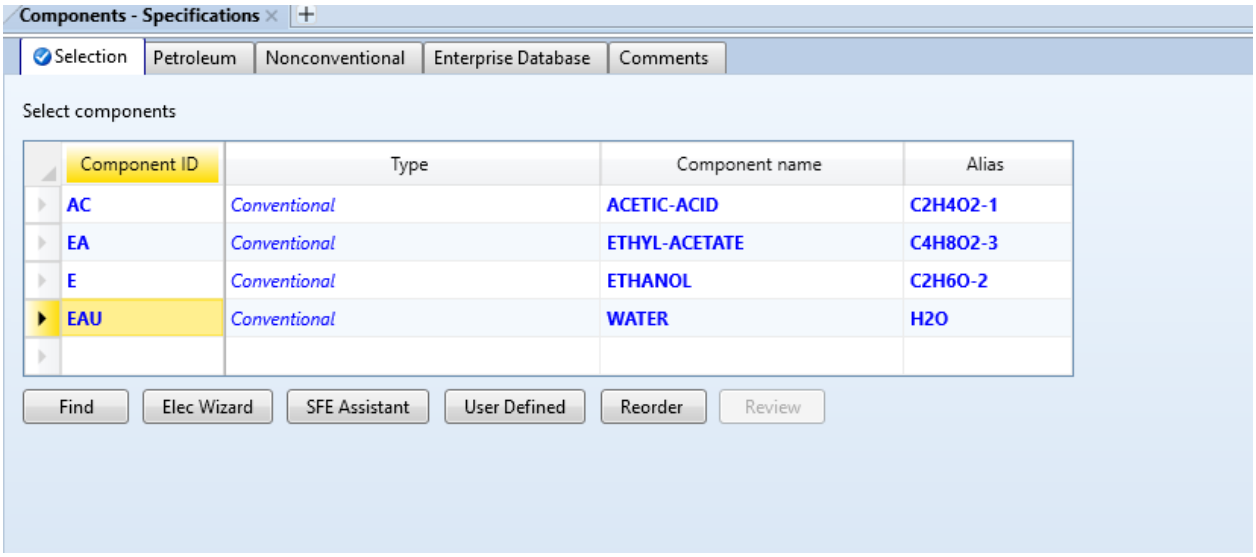


Figure III-6 : L'acide acétique (AC), l'acétate d'éthyle(EA) et l'Ethanol (E), eau sont ajoutés comme composants.

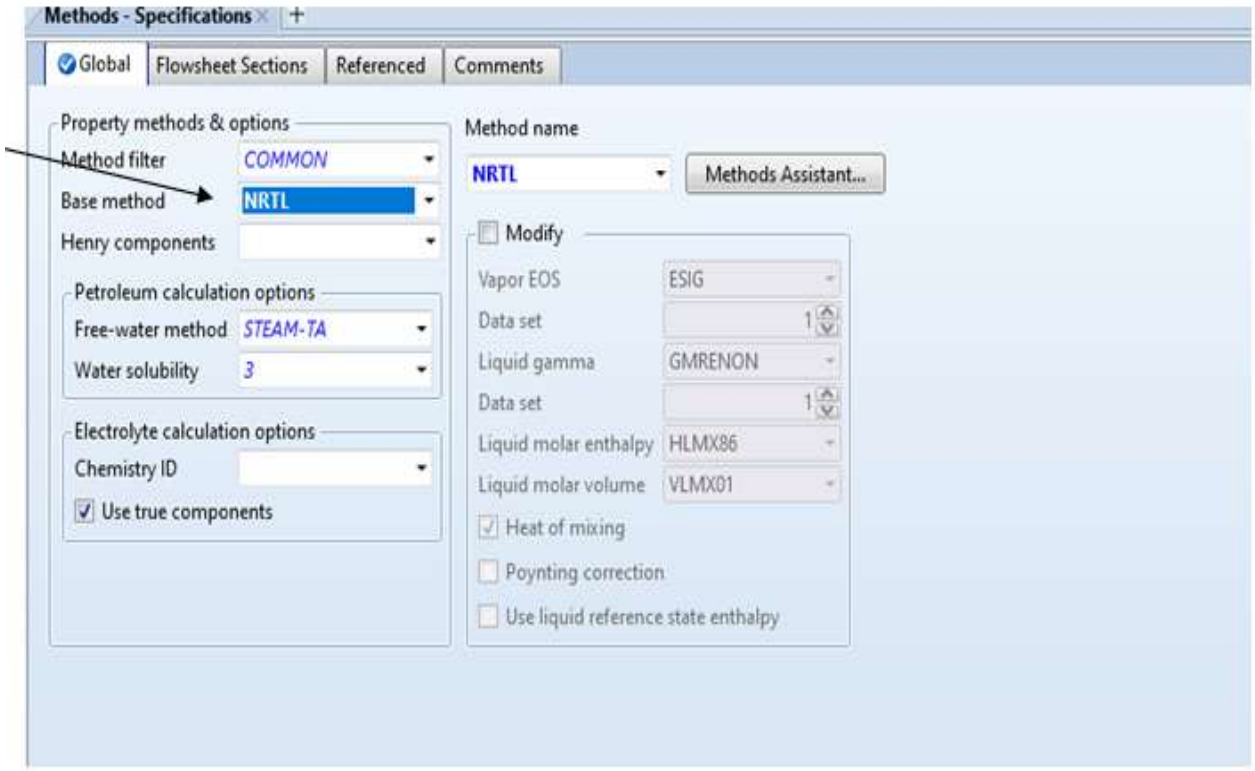
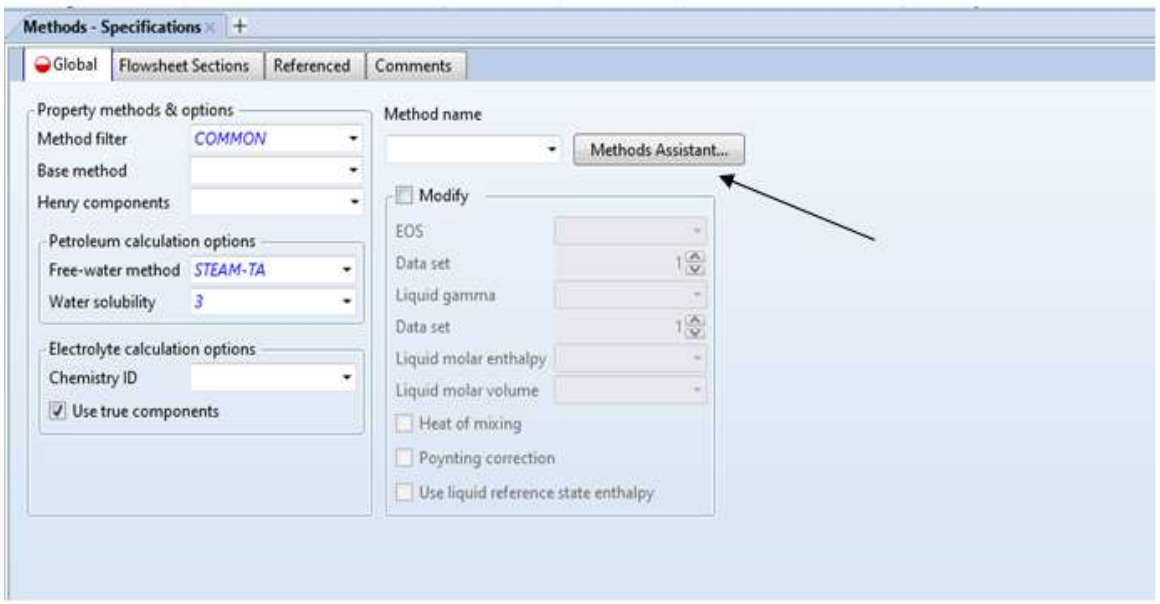


Figure III.7: Sélection de la méthode thermodynamique

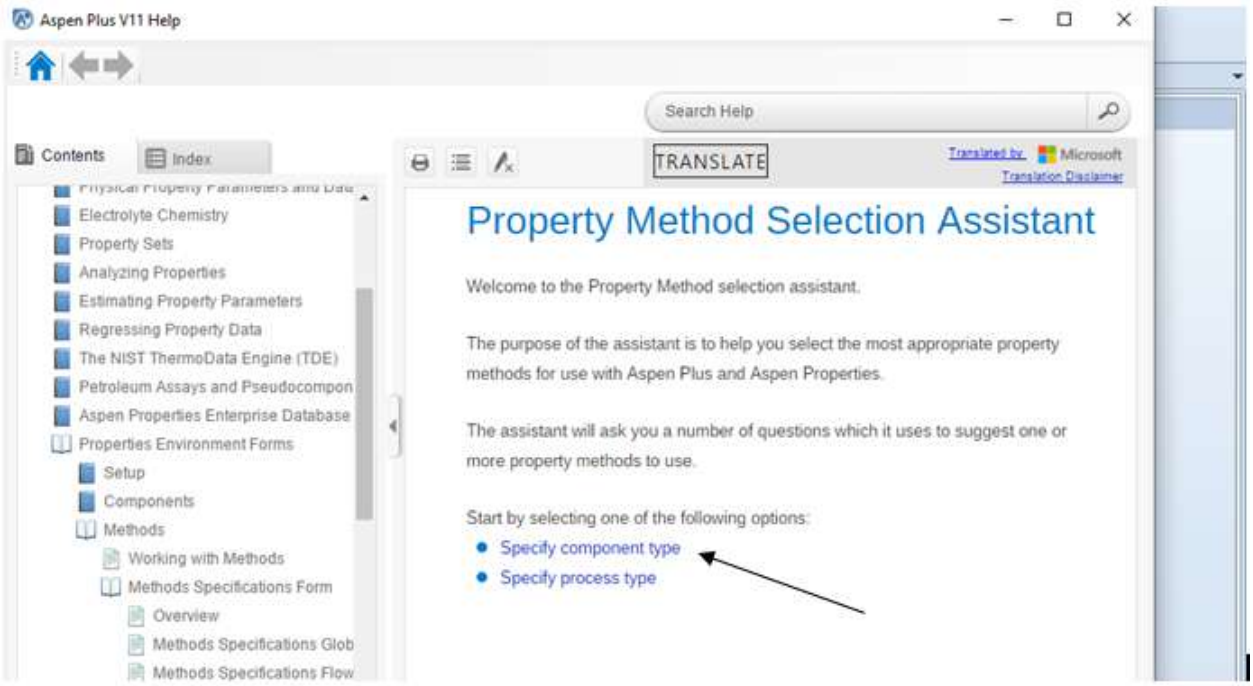


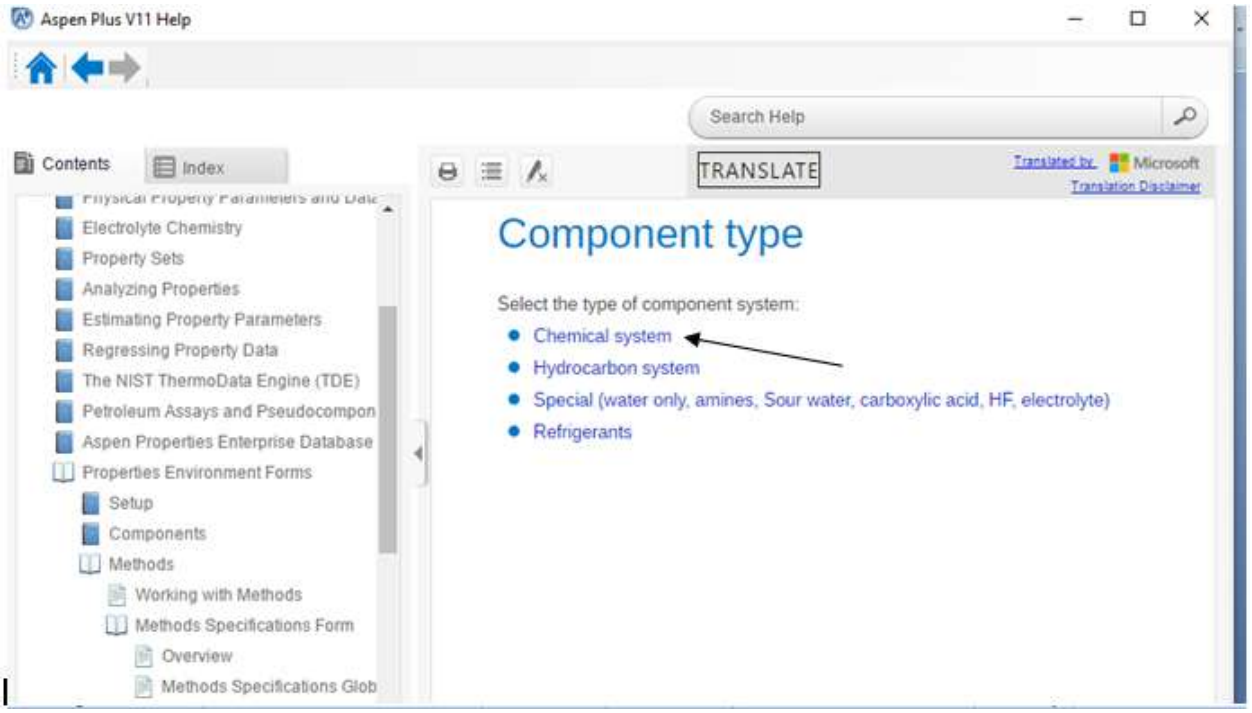
Aspen Plus offre un assistant pour le choix de la méthode thermodynamique appropriée à travers le volet « Methods Assistant» comme indiqué sur la figure III-9. La procédure de choix de modèle thermodynamique comprend :

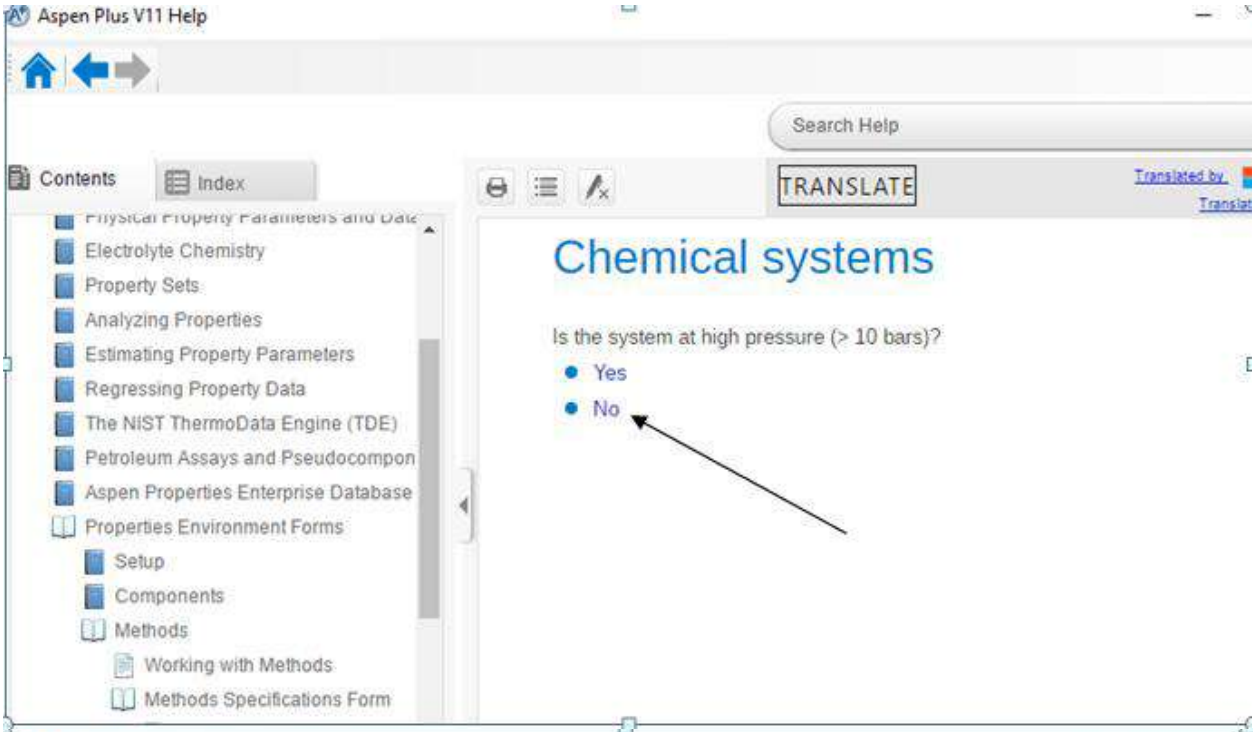
- le choix par type de composants ou de processus

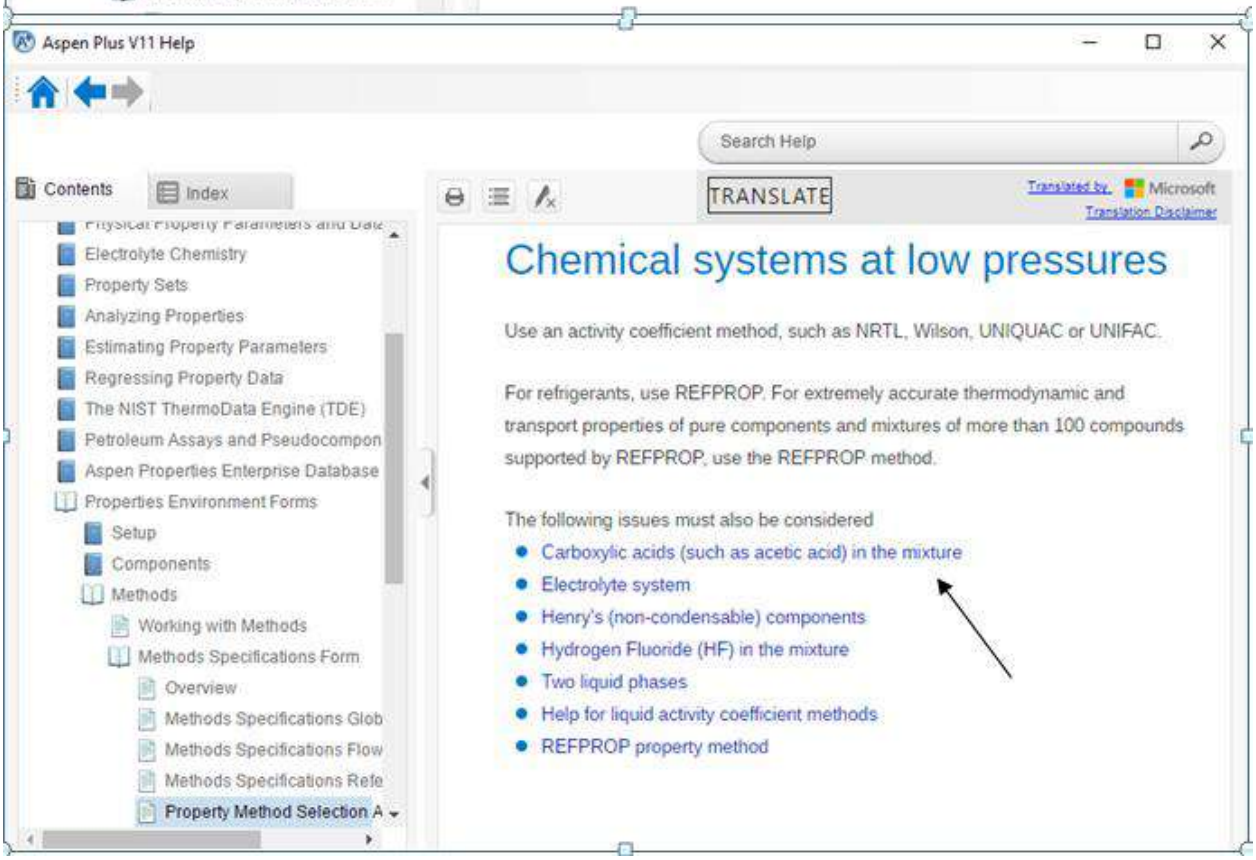
- le choix du système de composant
- le choix de la pression opératoire
- considération de détails supplémentaires liés au système de composants

Pour le système considéré ces étapes sont illustrées sur les figures suivantes :






Aspen Plus V11 Help
Search Help
Contents
Index
TRANSLATE
Translated by
Electrolyte Chemistry
Property Sets
Analyzing Properties
Estimating Property Parameters
Regressing Property Data
The NIST ThermoData Engine (TDE)
Petroleum Assays and Pseudocompon
Aspen Properties Enterprise Database
Properties Environment Forms
Setup
Components
Methods
Working with Methods
Methods Specifications Form
Chemical systems
Is the system at high pressure (> 10 bars)?
Yes
No


Aspen Plus V11 Help
Search Help
Contents
Index
TRANSLATE
Translated by Microsoft
Translation Disclaimer
Electrolyte Chemistry
Property Sets
Analyzing Properties
Estimating Property Parameters
Regressing Property Data
The NIST ThermoData Engine (TDE)
Petroleum Assays and Pseudocompon
Aspen Properties Enterprise Database
Properties Environment Forms
Setup
Components
Methods
Working with Methods
Methods Specifications Form
Overview
Methods Specifications Glob
Methods Specifications Flow
Methods Specifications Refe
Property Method Selection A
Chemical systems at low pressures
Use an activity coefficient method, such as NRTL, Wilson, UNIQUAC or UNIFAC.
For refrigerants, use REFPROP. For extremely accurate thermodynamic and transport properties of pure components and mixtures of more than 100 compounds supported by REFPROP, use the REFPROP method.
The following issues must also be considered
Carboxylic acids (such as acetic acid) in the mixture
Electrolyte system
Henry's (non-condensable) components
Hydrogen Fluoride (HF) in the mixture
Two liquid phases
Help for liquid activity coefficient methods
REFPROP property method

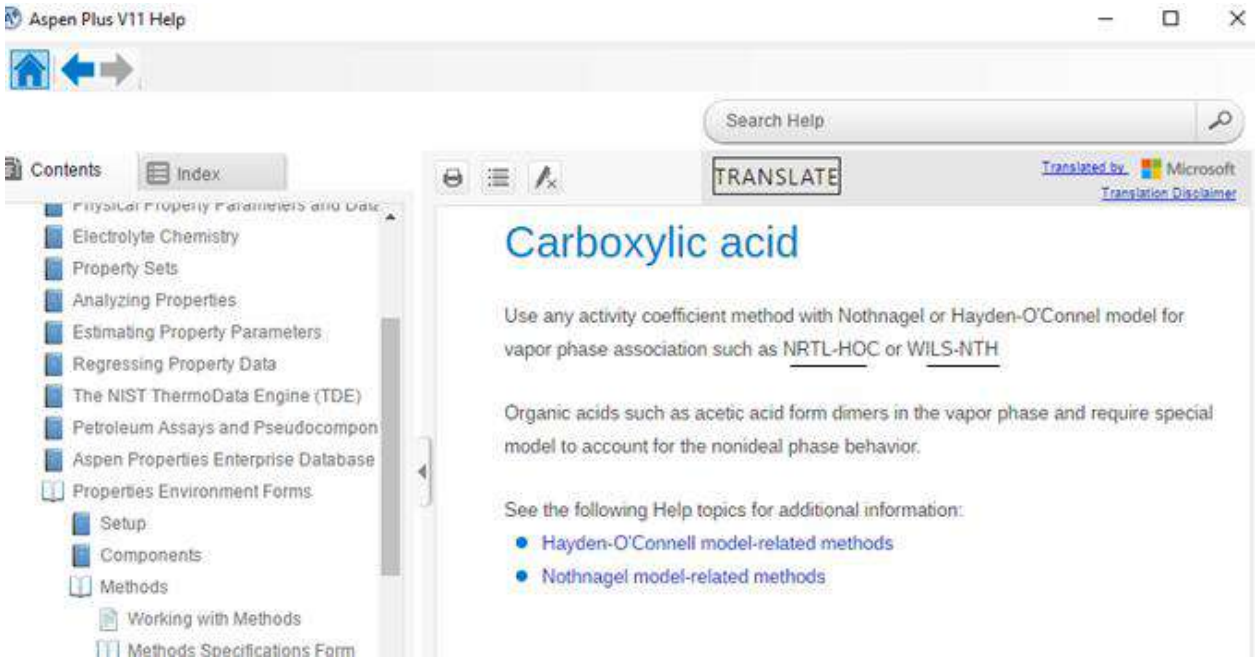


Figure III.8 : Assistant de sélection de méthode de propriété

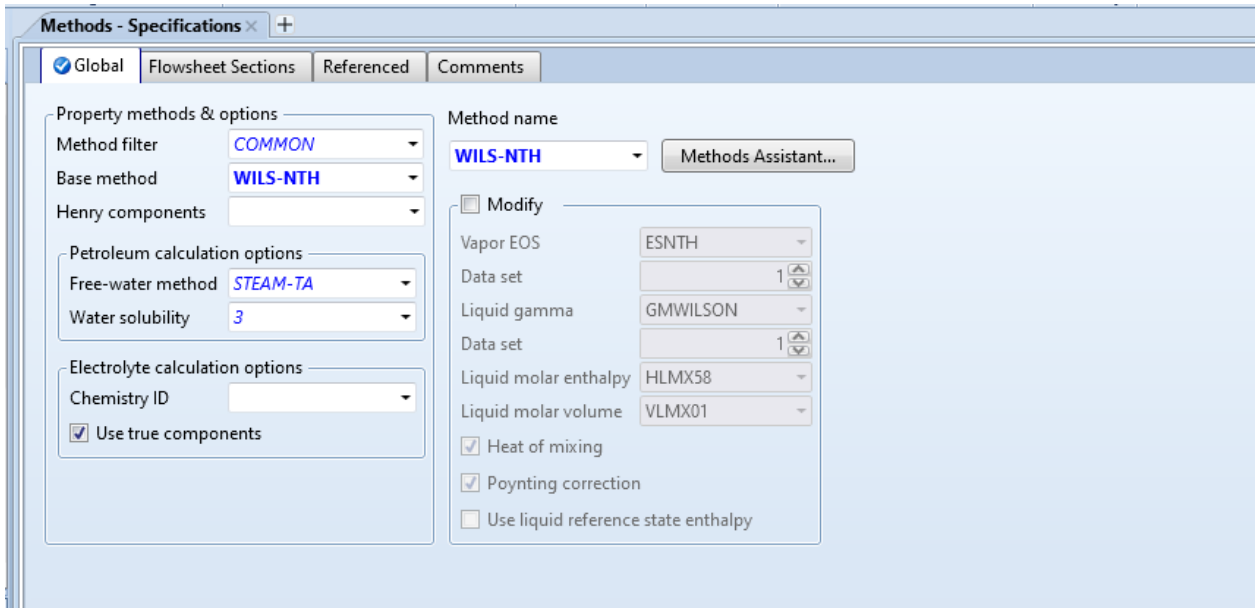


Figure III-9 : Méthode WLS-NTH choisie

Au bas de la fenêtre se trouvent des onglets de page pour différentes unités et opérations. Vous cliquez sur l'onglet de la page colonne « Columns » pour l`affichage des types de colonnes de distillations (Figure III.10)

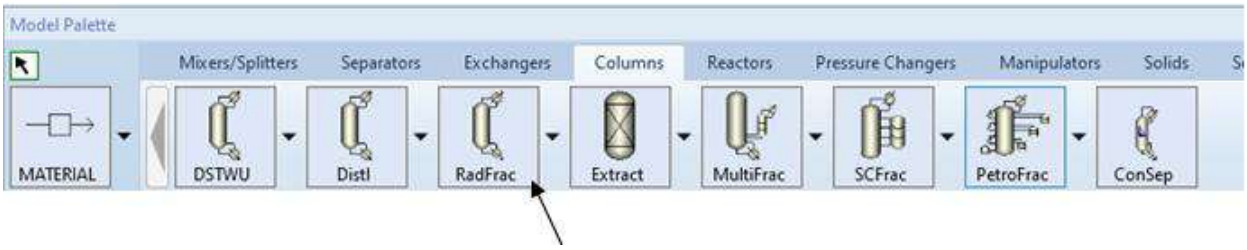


Figure III.10 : Types des colonnes de distillation

Cliquons sur la flèche à droite du type Rad Frac, ensuit, nous définissons l'un des symboles et nous déplaçons le pointeur sur la feuille de flux vierge. Cliquez sur insert du schéma de flux RadFrac (Figure III.11). De nombreux Rad Frac peuvent être installés en continuant à cliquer sur le schéma de fonctionnement. Pour arrêter d'ajouter des unités, cliquez sur la flèche à gauche au bas de la fenêtre, cela annule le mode d'entrée. La colonne de distillation peut être renommée en cliquant sur l'icône Organigramme, cliquez sur le bouton droit et sélectionnez « Rename » [38].

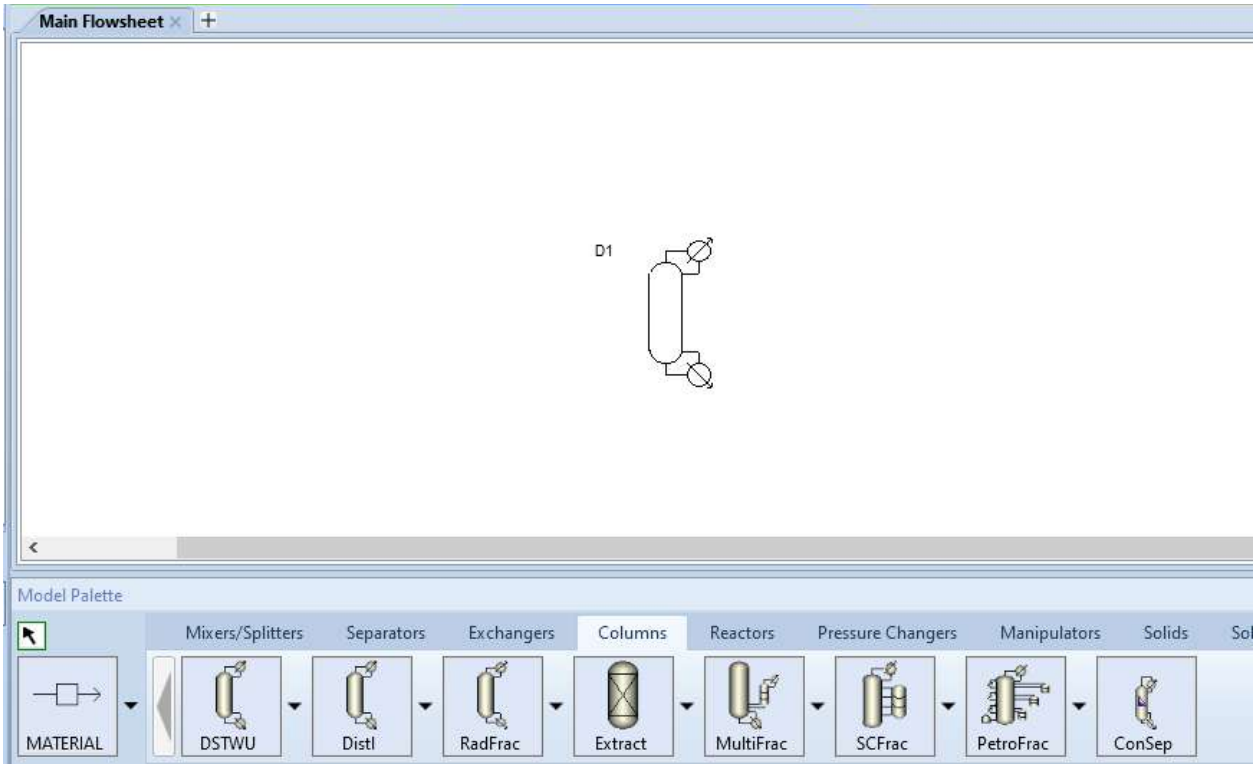


Figure III.11: Placer RadFrac sur le schéma.

Pour installer des flux de matière, les produits et les connexions intermédiaires, cliquez sur la flèche de la zone « Material Streams » en bas à gauche de la fenêtre et sélectionnez Material. Déplacer le curseur sur le schéma produit un certain nombre de flèches sur les entrées et les sorties de la colonne.

Un flux est installé en cliquant d'abord sur le schéma RadFrac, puis en cliquant sur la flèche pointant vers le condenseur et le bouilleur, La figure III.12 montre le schéma final avec toutes les lignes installées et les flux renommés. Ensuite, enregistrez le fichier dans un répertoire approprié.

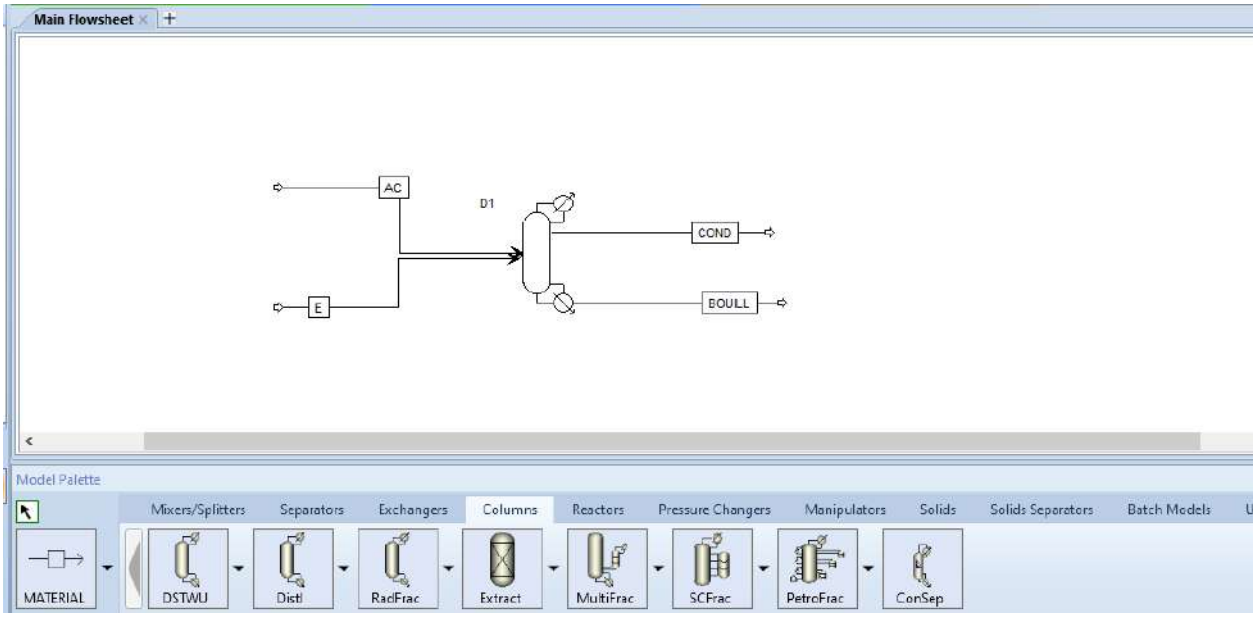


Figure III.12 : Diagramme finale

La figure III.13 montre les propriétés du flux d'entrée d'acide acétique.

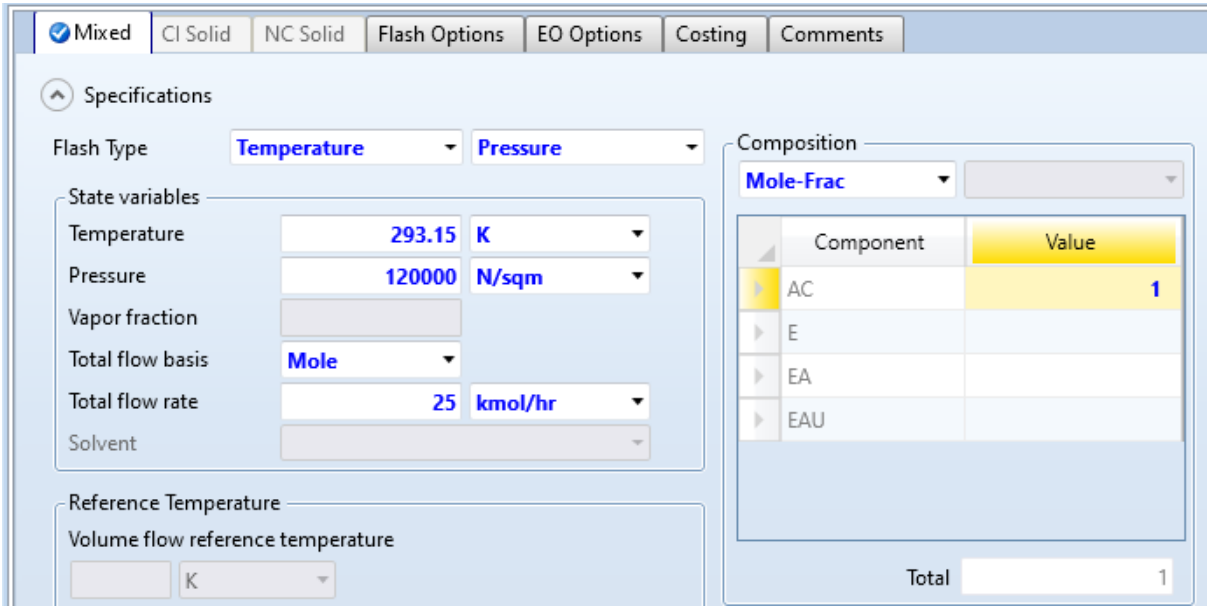


Figure III.13 : Propriétés du flux d'alimentation d'acide acétique en termes de T, P et de débit de composition.

La figure III.14 montre les propriétés du courant d'entrée de l'éthanol

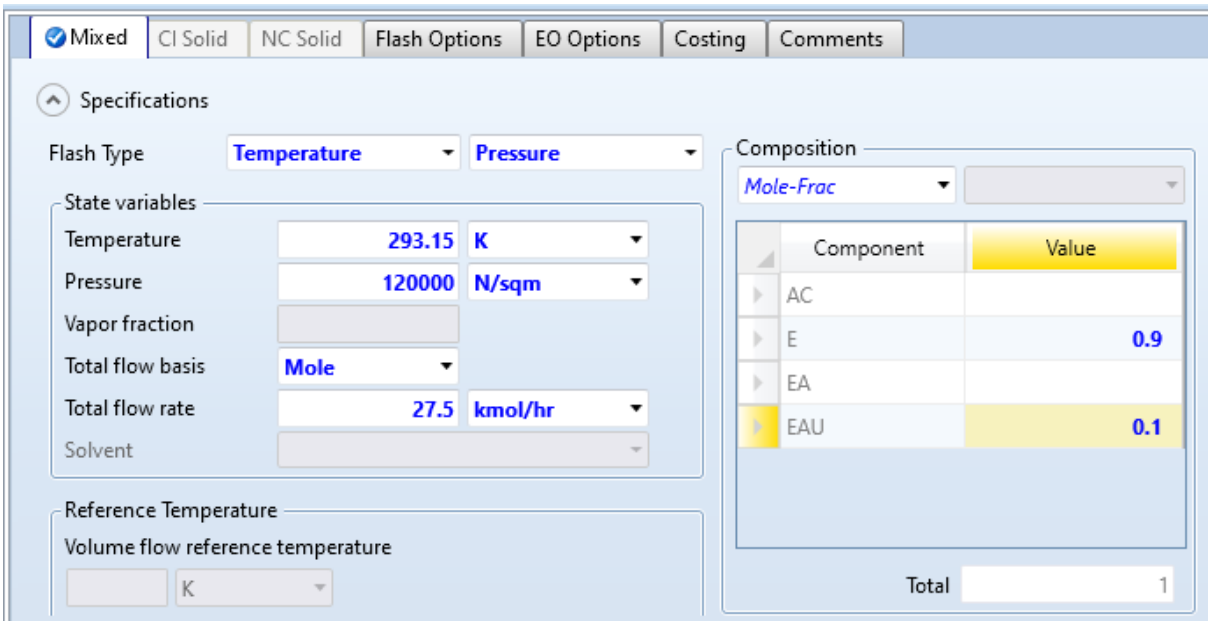


Figure III-14 : Propriétés du flux d'entrée de l'éthanol en termes de T, P et de débit de composition.

La figure III.15 montre les spécifications du bloc « D1 » la colonne contient 19 étage avec un taux de reflux «Reflux ratio » égal à 10 et débit du distillat « Distillate rate »égale a 28Kmol/h, condenseur total et la convergence est liquide fortement non idéal

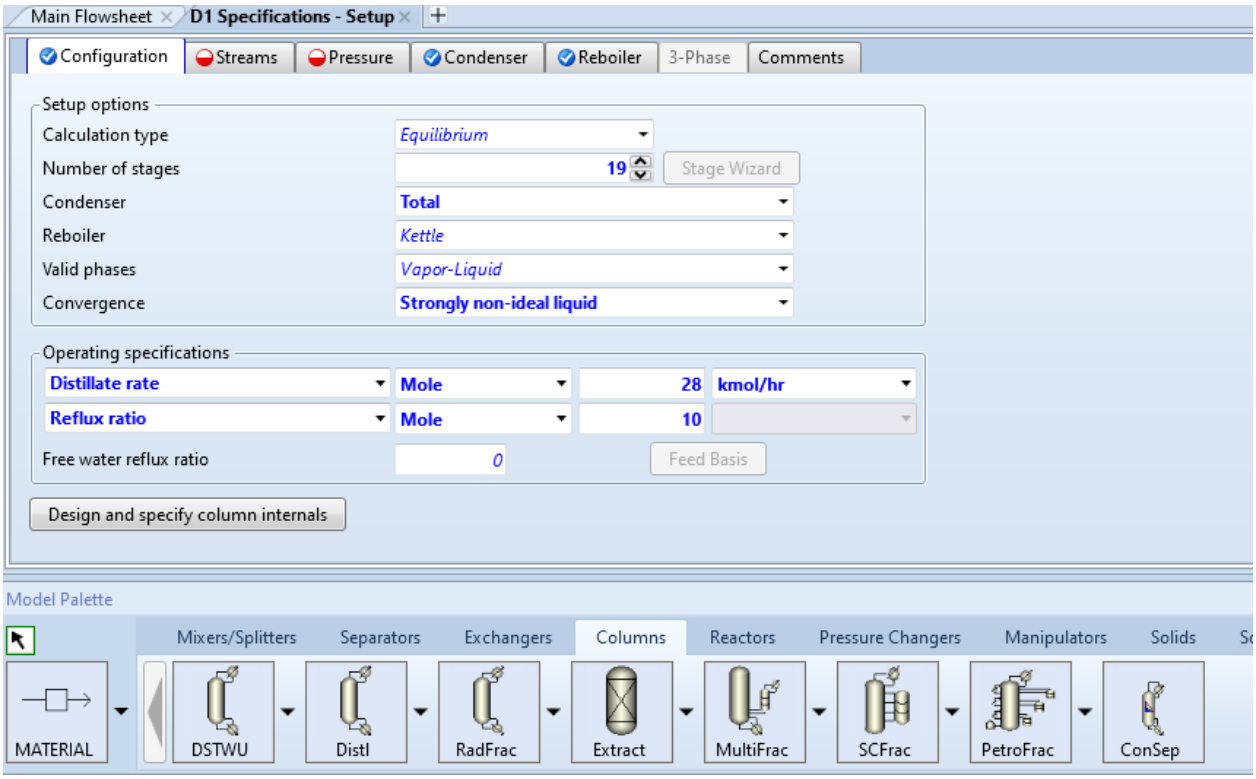


Figure III.15 : Spécification de la colonne « D1 »

Le débit d'alimentation de l'acide acétique entre dans le 2ème étage, et l'Ethanol dans le 18ème étage, Figure III.16

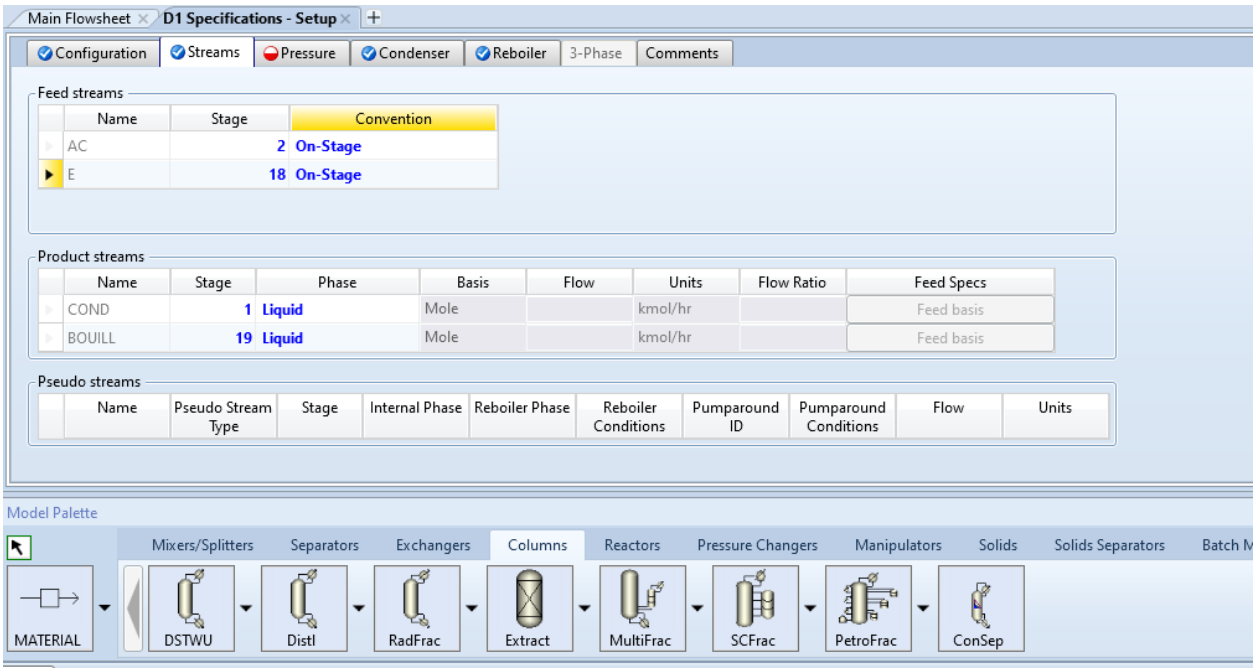


Figure III.16 : Spécification de courant d'alimentation de l'acide acétique et l'Ethanol

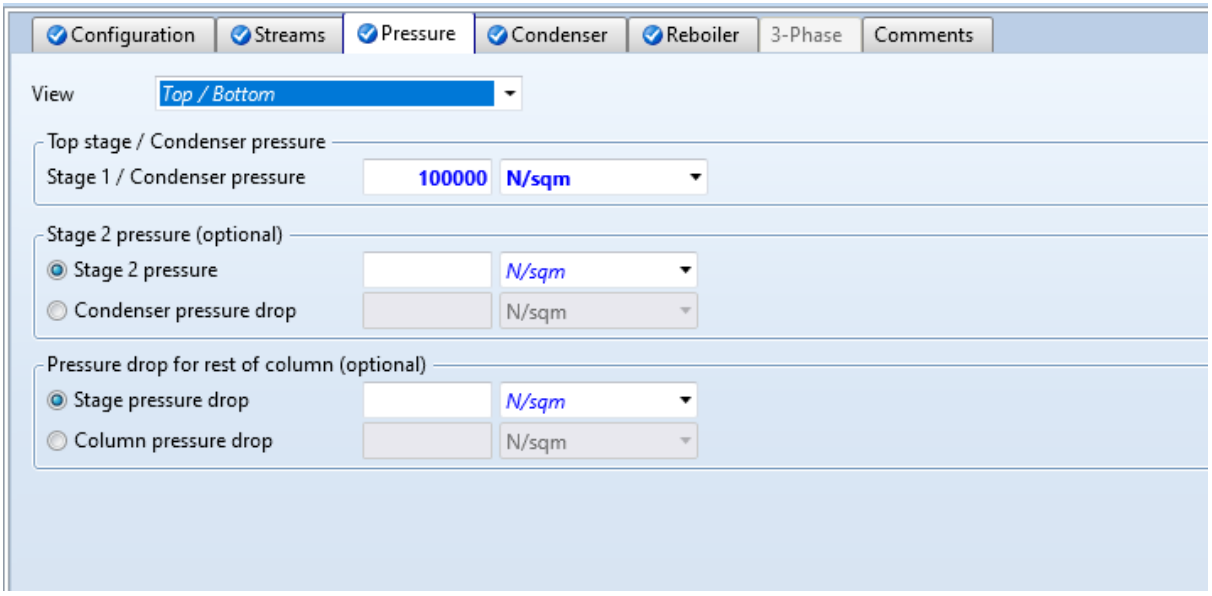


Figure III.17 : Spécification la pression de la colonne « D1 »

III.5.2 Spécification des réactions

Cliquez sur « Reactions » dans la colonne à gauche de la fenêtre du Data Browser, puis cliquez à nouveau sur « Reactions », figure III.18. Pour configurer une nouvelle réaction, cliquez sur New.



Figure III-18 : Configuration des réactions.

La petite fenêtre illustrée à la figure III.19 s'ouvre sur laquelle un nom de réaction R-1 est spécifié et le type de réaction est sélectionné« Réaction de distillation »

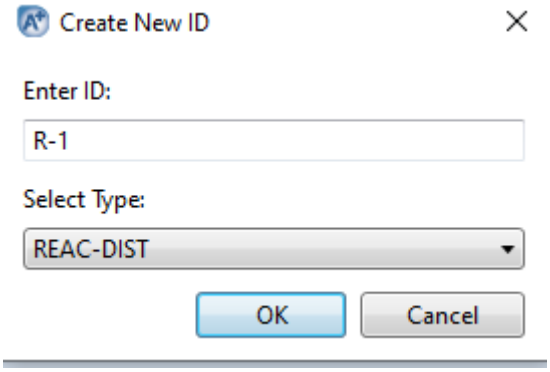


Figure III.19 : Sélectionnées le type de réaction « réaction de distillation »

La fenêtre illustrée à la figure III.20 s'ouvre. Dans la case de « Reaction type », sélectionnez « Kinetic ». Notez qu'il s'agit de la réaction N°1, comme indiqué dans la case « reaction No ». L'ensemble de réaction R-1 Contient les deux réactions (N°1. Et 2)

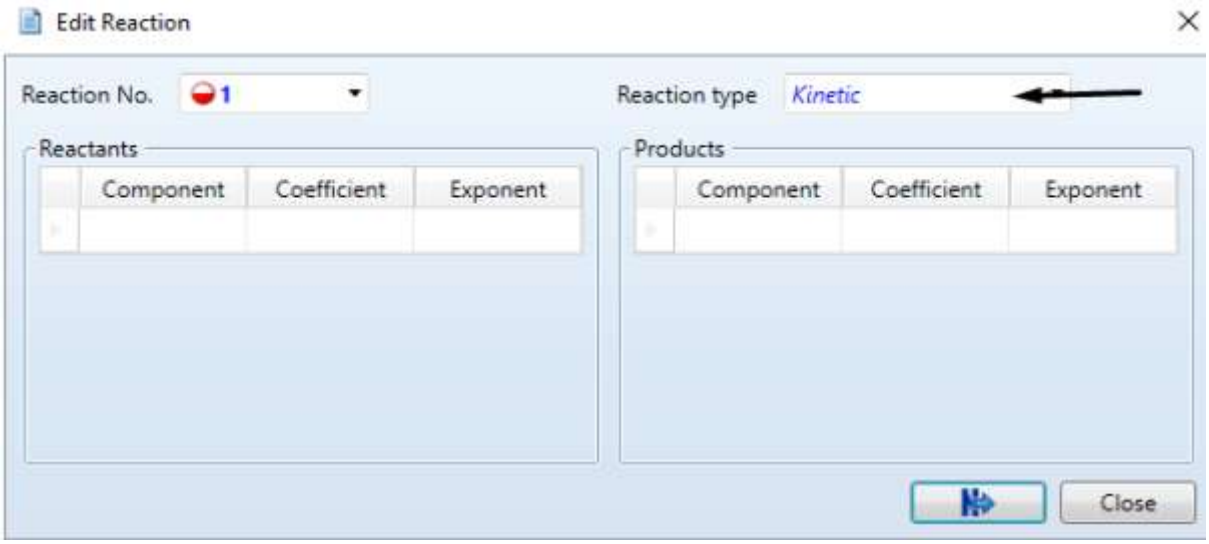


Figure III.20 : Spécification du type de réaction cinétique « kinetic »

Cliquez sur la case « Reactant Components » et utilisez le menu déroulant pour sélectionner le composant "AC" (acide acétique). Réglez le coefficient stœchiométrique sur « -1 » (le réactif est consommé) et « Exponent » sur «1» (réaction du premier ordre) (voir Fig. III.21). Répétez l'opération pour l'autre réactif "E" (Ethanol). De la même manière, définissez-le produit comme «EA» avec un coefficient de 1 (produit dans la réaction). Et l'eau. Cliquez sur Close.

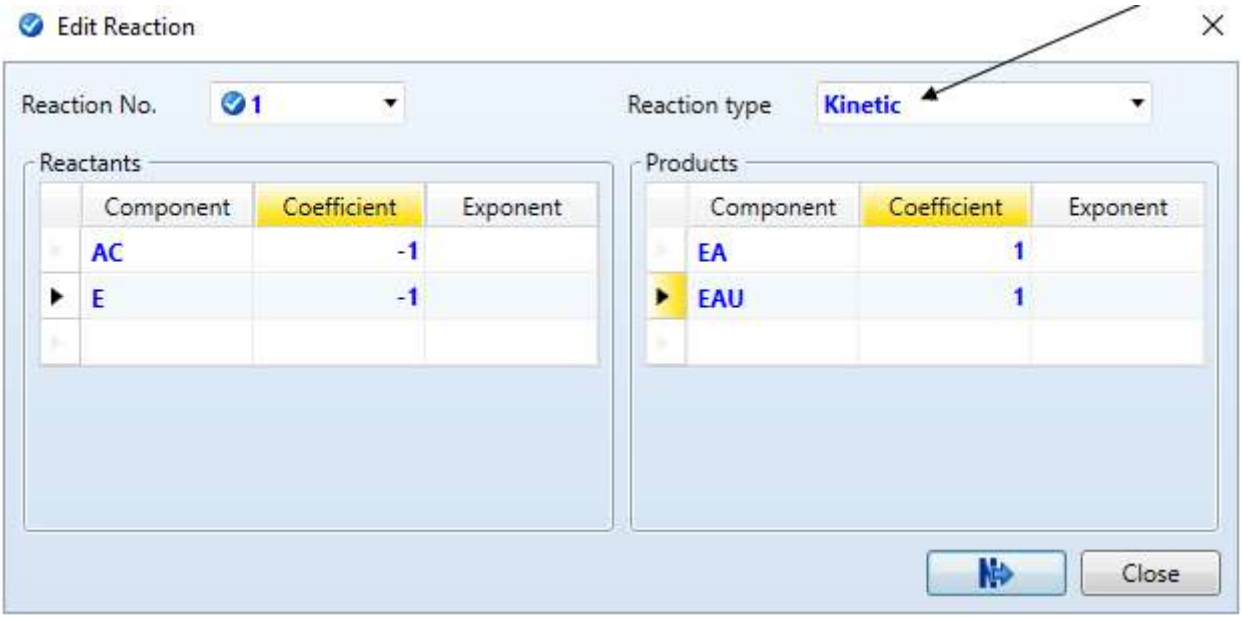


Figure III-21: Spécification des réactifs et des produits pour la première réaction.

La fenêtre illustrée à la figure III.22 s'ouvre. Dans la case de « Reaction type », sélectionnez« Equilibrium ». Notez qu'il s'agit de la réaction N°2, comme indiqué dans la « case Reaction No » (2).

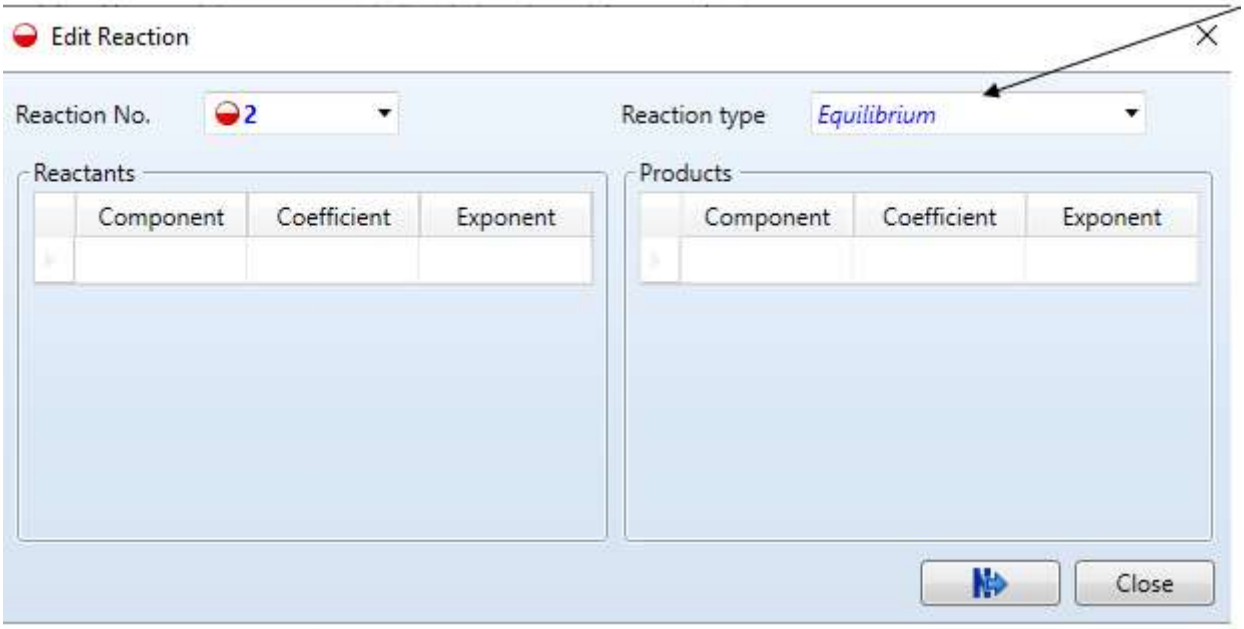


Figure III.22 : Spécification du type de réaction équilibre « Equilibrium»

La deuxième réaction est configurée de la même manière (voir Fig. III.23).

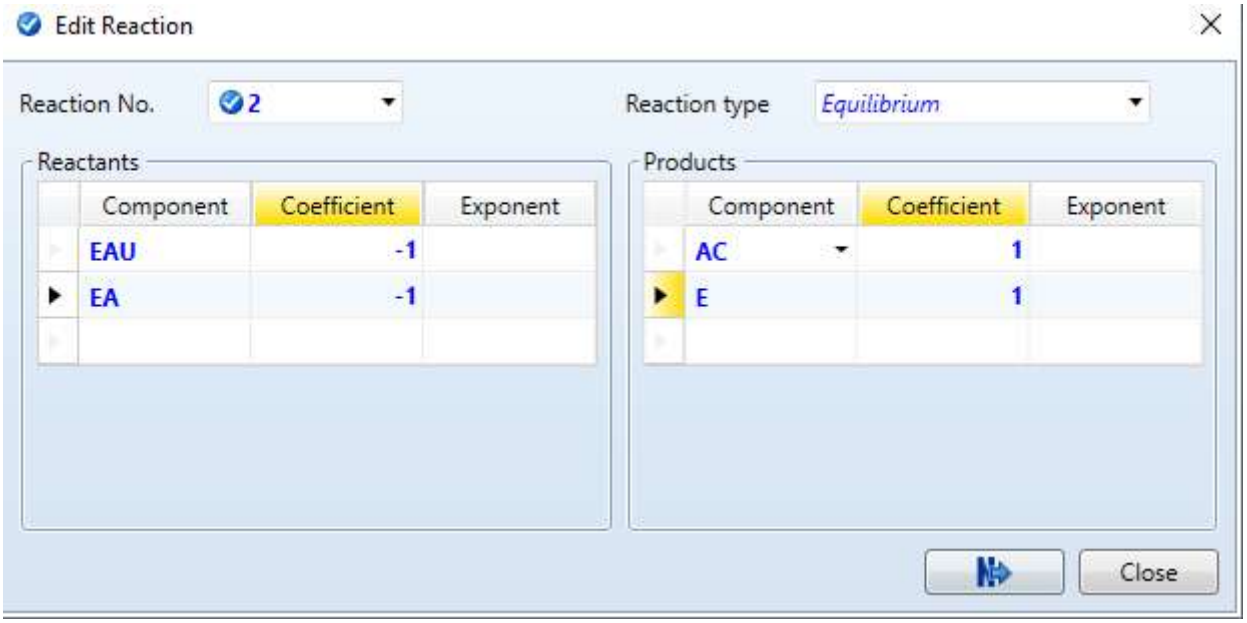


Figure III.23 : Spécification des réactifs et des produits pour la deuxième réaction

Cliquez sur l'onglet de la page « Kinetics » pour ouvrir la fenêtre illustrée sur la figure III.24. La flèche déroulante sur la première ligne vous permet de sélectionner l'une des deux réactions. Les paramètres cinétiques de la réaction «1» sont illustrés à la figure III.24. La phase de réaction est sélectionnée comme liquide. La concentration basique [Ci]basis est sélectionnée comme « Molarity ». Les valeurs de k et E sont considérer comme des entrées. L'énergie d'activation peut être spécifiée dans plusieurs types d'unités différentes

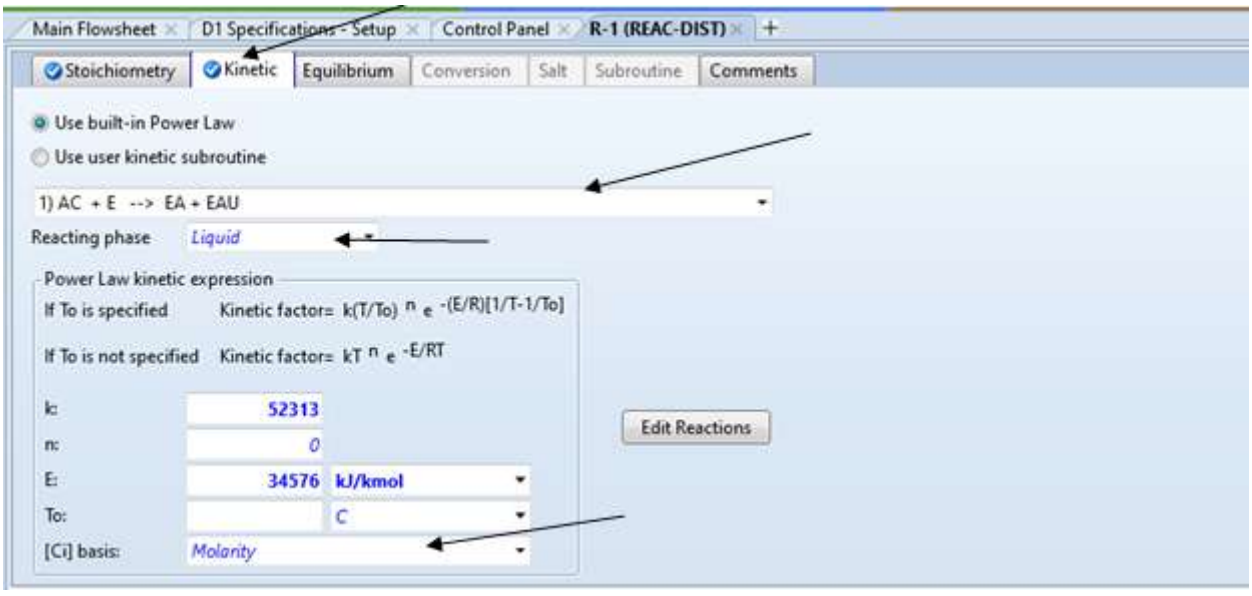


Figure III-24 : Spécification des paramètres cinétiques pour la réaction 1.

Pour spécifier l'alimentation de l'étage on clique sur la case de réaction Figure III.26,le flux d'alimentation de l'acide acétique entre dans l'étage 2 et le flux d'alimentation de l'éthanol entre dans l'étage 18.



Figure III.25 : Spécification des étages



Figure III.26 : Spécifier des Holdups pour les réactions contrôlées

La simulation est maintenant complètement et prête au fonctionnement. Cliquez sur le bouton bleu N pour ouvrir la fenêtre illustrée à la figure III.27. Ensuite, cliquez sur le bouton OK et la simulation s'exécute.

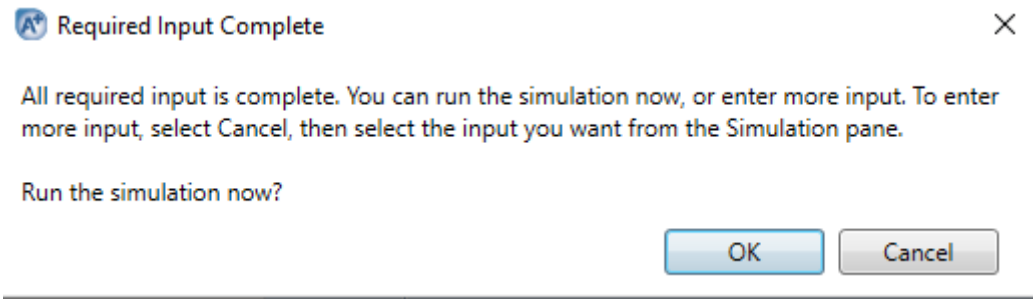


Figure III.27 : Exécution de la simulation

Les flux d'entrée et de sortie de ladistillation réactive peuvent être vérifiés en cliquant sur « StreamResults », figure III.28

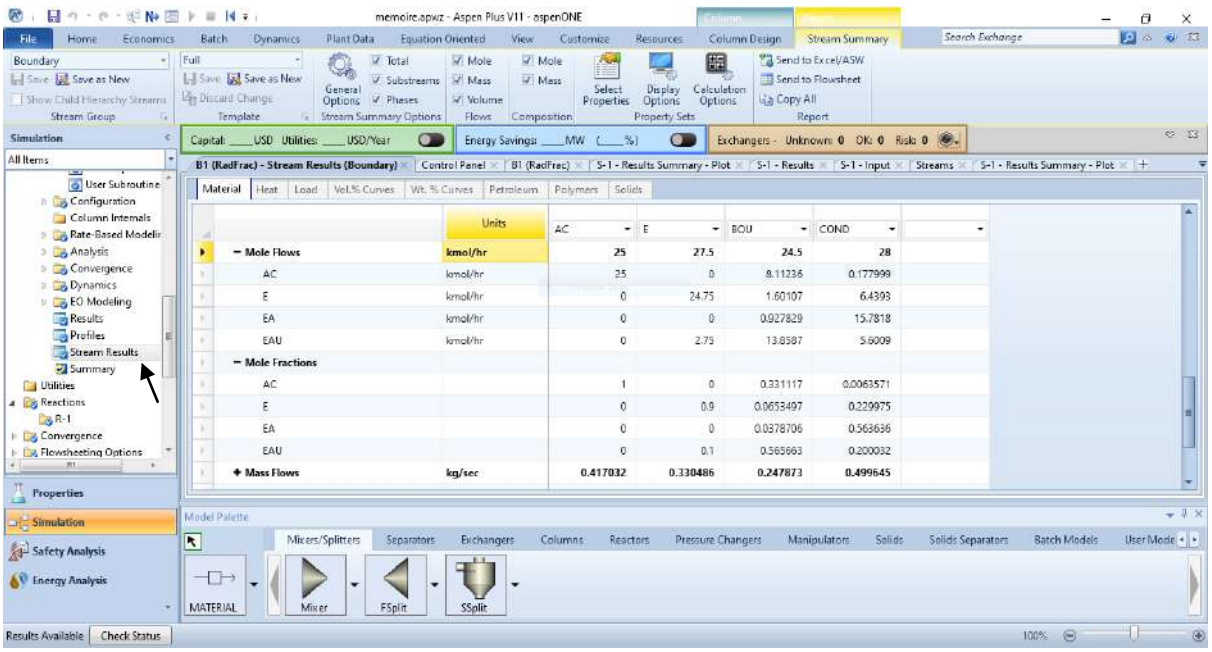


Figure III.28 : Résultats de flux

III.6 Résultats et discussions

III.6.1 Les diagrammes binaires

Il excite 6 courbes binaires sont :

• AC avec E.

• AC avec EA.

• AC avec EAU.

• E avec EA.

• E avec EAU.

• EA avec EAU.

D'après les résultats expérimentaux obtenus par NIST (165) on a choisi l'exemple d'Eau-acide acétique. Pour tracer le diagramme binaire a pression P=101.000 KPa. Les résultats obtenus sont présenter sous forme de tableau «tableau III.1.

Tableau III-1 : Les résultats expérimentaux de l'acide acétique avec l'eau d'après NIST (165)

N	La fraction molaire de liquide (EAU)	Température (K)	La fraction molaire de vapeur (EAU)	Press ion Total (N/sqm)
1	0	391,03	0	101000
2	0,025	389,87	0,053	101000
3	0,075	387,81	0,123	101000
4	0,105	386,19	0,184	101000
5	0,133	385,01	0,236	101000
6	0,172	383,94	0,3	101000
7	0,212	382,86	0,346	101000
8	0,26	381,9	0,391	101000
9	0,301	381,03	0,427	101000
10	0,35	380,09	0,479	101000
11	0,443	378,63	0,573	101000
12	0,524	377,39	0,657	101000
13	0,6	376,56	0,717	101000
14	0,653	375,91	0,767	101000
15	0,78	374,76	0,852	101000
16	0,812	374,47	0,874	101000
17	0,836	374,29	0,888	101000
18	0,883	374,01	0,917	101000
19	0,898	373,92	0,928	101000
20	0,917	373,75	0,941	101000
21	0,962	373,47	0,973	101000
22	0,973	373,39	0,98	101000
23	0,989	373,27	0,992	101000
24	1	373,23	1	101000

Diagramme T-xy pour les données Binaire, NIST (165) d'Eau-Acide acétique

P = 101.000 kPa.

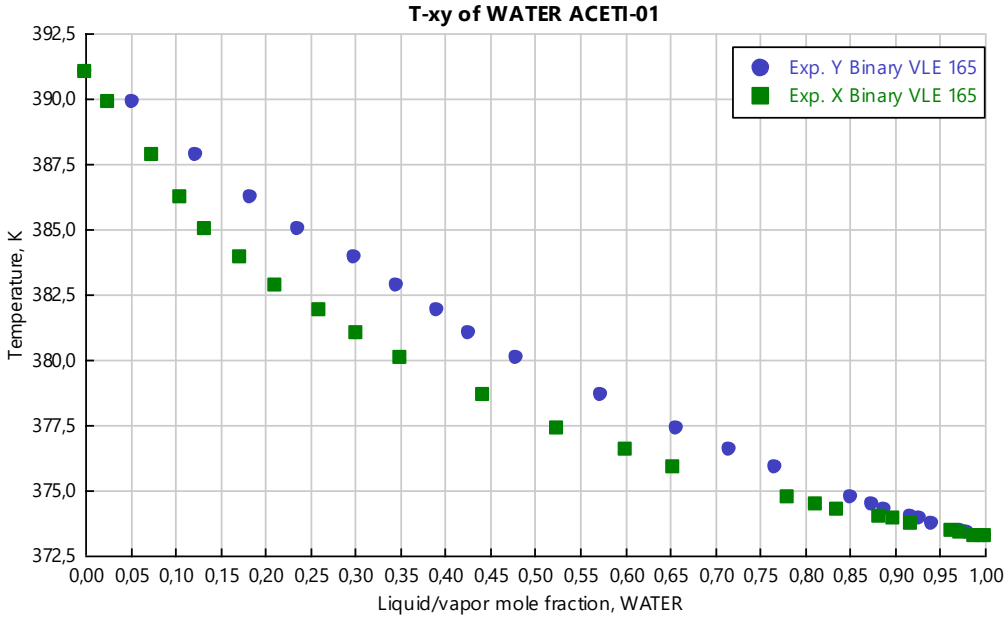


Figure III.29 : Diagramme binaire d'Eau-acide acétique a une pression de 101.000kPa

D'après les résultats tabulés de NIST(165), on tracer les deux diagrammes binaire par 2 méthodes : NRTL-HOC et WILSON-NTH

Diagramme binaire T-xyEau- Acide acétique a P = 101.000 kPa en utilisant NRTL-HOC (Aspen Plus), montré par la figure III.30

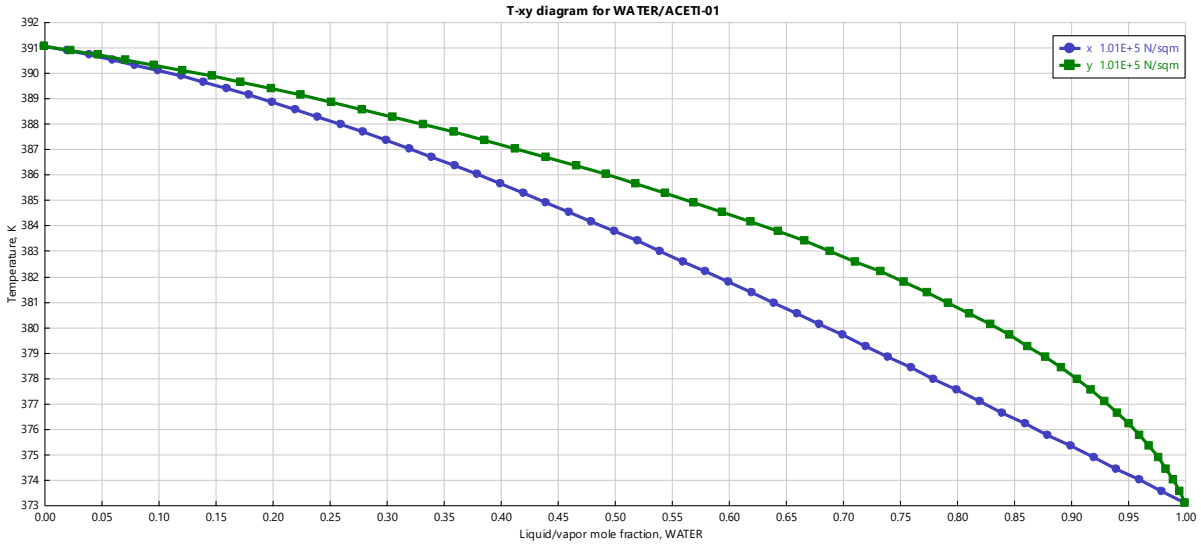


Figure III.30 : Diagramme binaire Txy Eau-Acide acétique en utilisant la méthode de NRTL-HOC a une pression 101.000kp

Diagramme binaireTxyEau- Acide acétique a P = 101.000 kPa en utilisant WIlSON-NTH (Aspen Plus), montré par la figure III.31

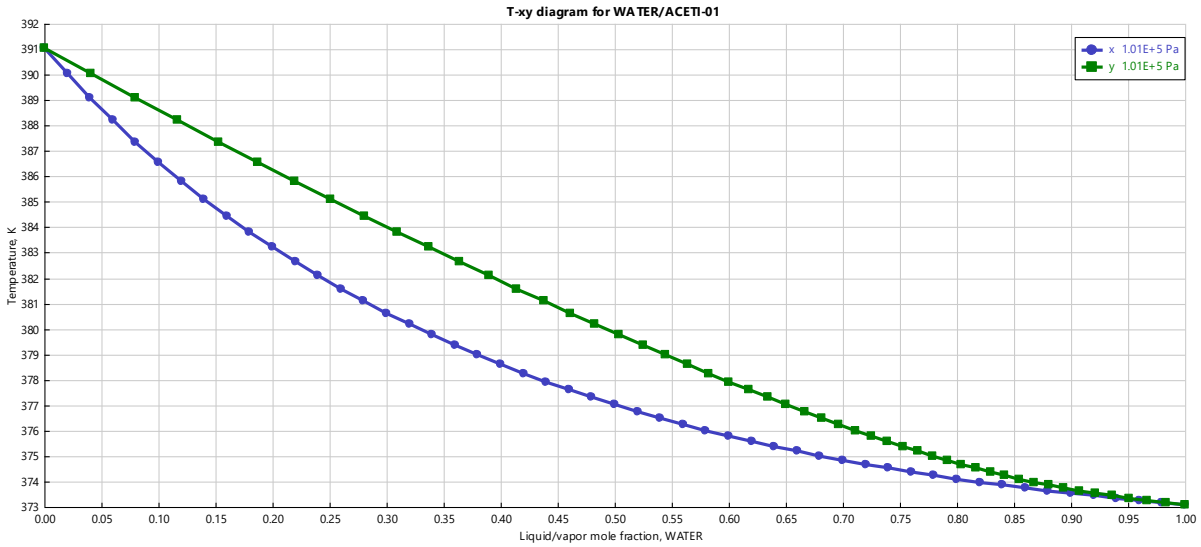


Figure III.31 : Diagramme binaire Txy Eau-Acide acétique en utilisant la méthode de WILSON-NTHa une pression 101.000kpa

Pour les autres mélanges binaires, les résultats tabulés et les diagrammes réalisés de la même manière sont illustrés dans l'annexe.

III.6.2 Etude de sensibilité des paramètres

L'objectif de l'étude de sensibilité est de déterminer l'influence du taux de reflux, de l'étage d'alimentation de la colonne sur la conversion globale de l'acide acétique et de la puissance de rebouilleur sur le taux de reflux.

Pour réaliser une étude de sensibilité, on clique sur « Model Analysis Tools »dans la barre à gauche de la fenêtre. (Figure III.32).

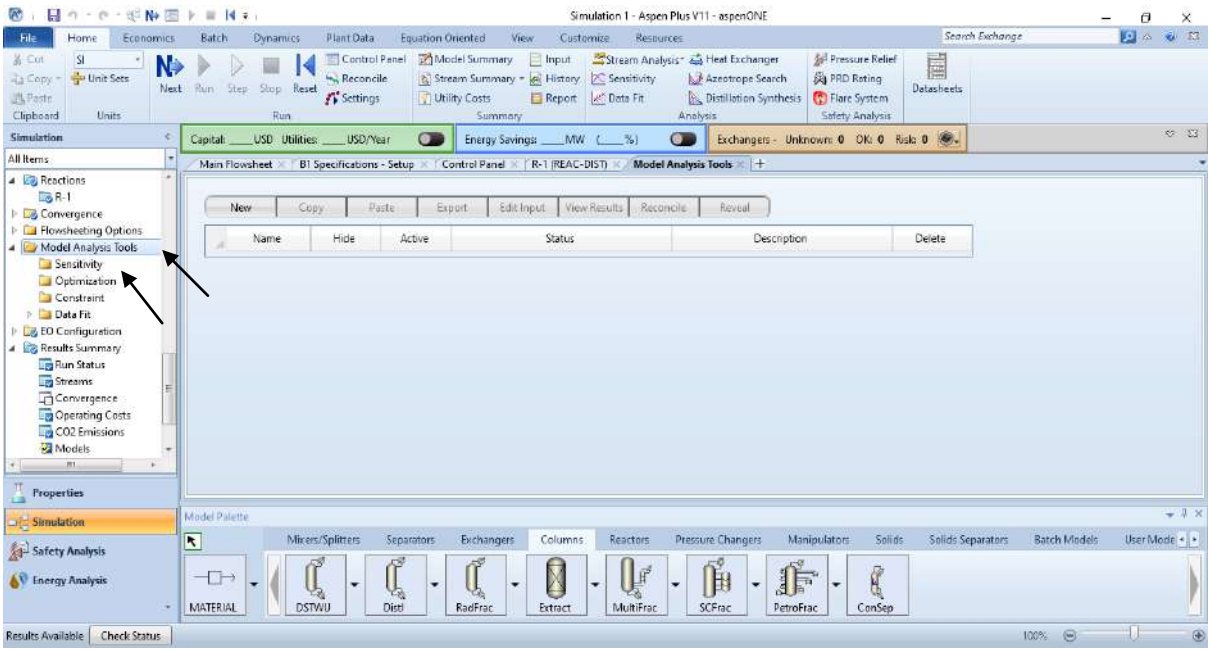


Figure III. 32: Spécification d'une étude de sensibilité

Pour configurer une nouvelleétude de sensibilité, cliquezsur New, La petite fenêtre illustrée à la figure III.33S'ouvre sur laquelle un nom de sensibilité S-1est spécifié

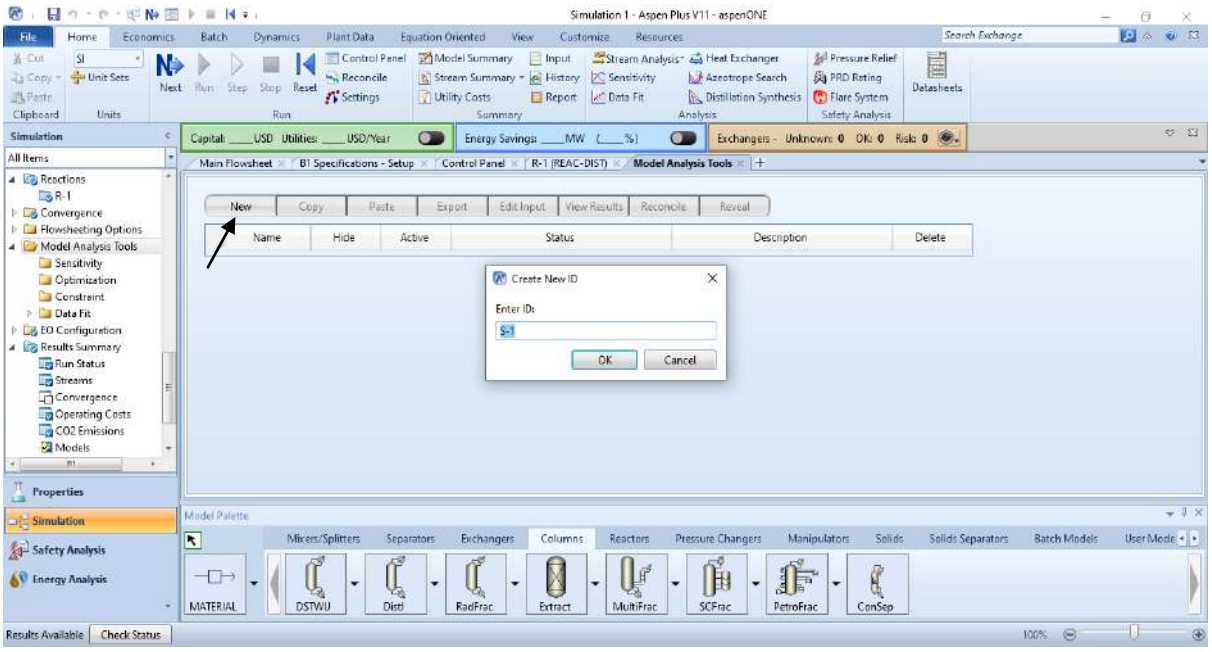


Figure III.33 : Création de nouvelle étude de sensibilité

La fenêtre illustrée à la figure III.34 s'ouvre. Dans la case de « Define » sélectionnez variables

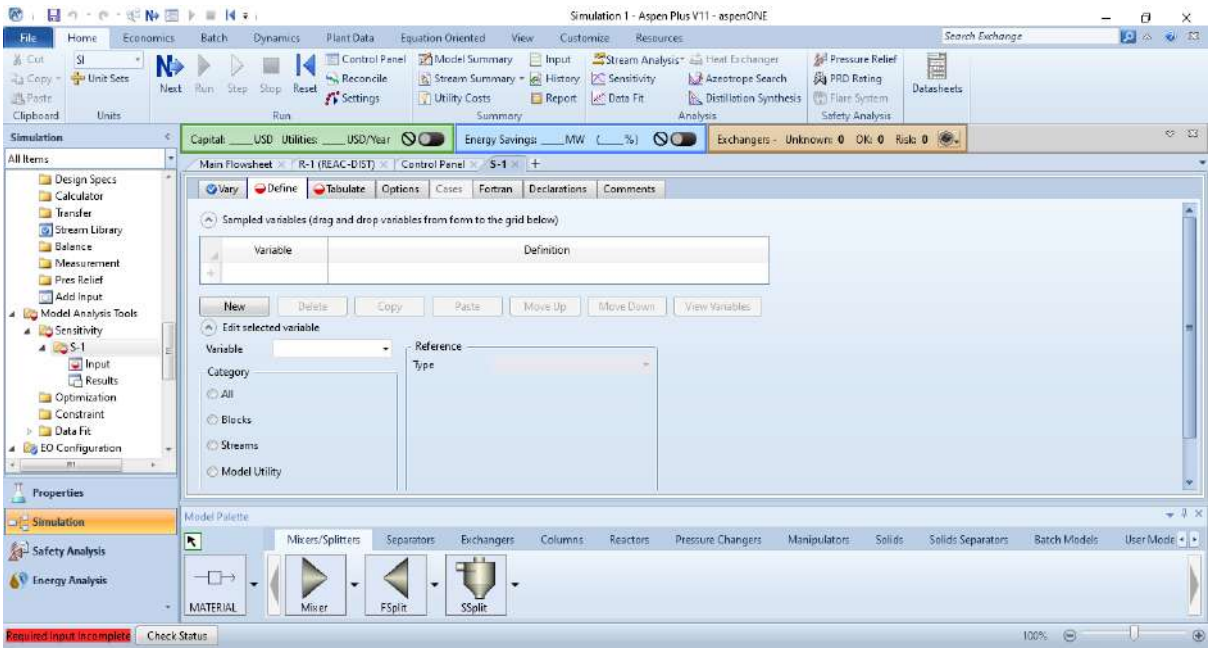


Figure III.34 : Spécification les variables «define»

Cliquez sur la case New, poursélectionner la variable « FA », FA c'est le débit molaire partiel de l'acide acétique dans le distillat.

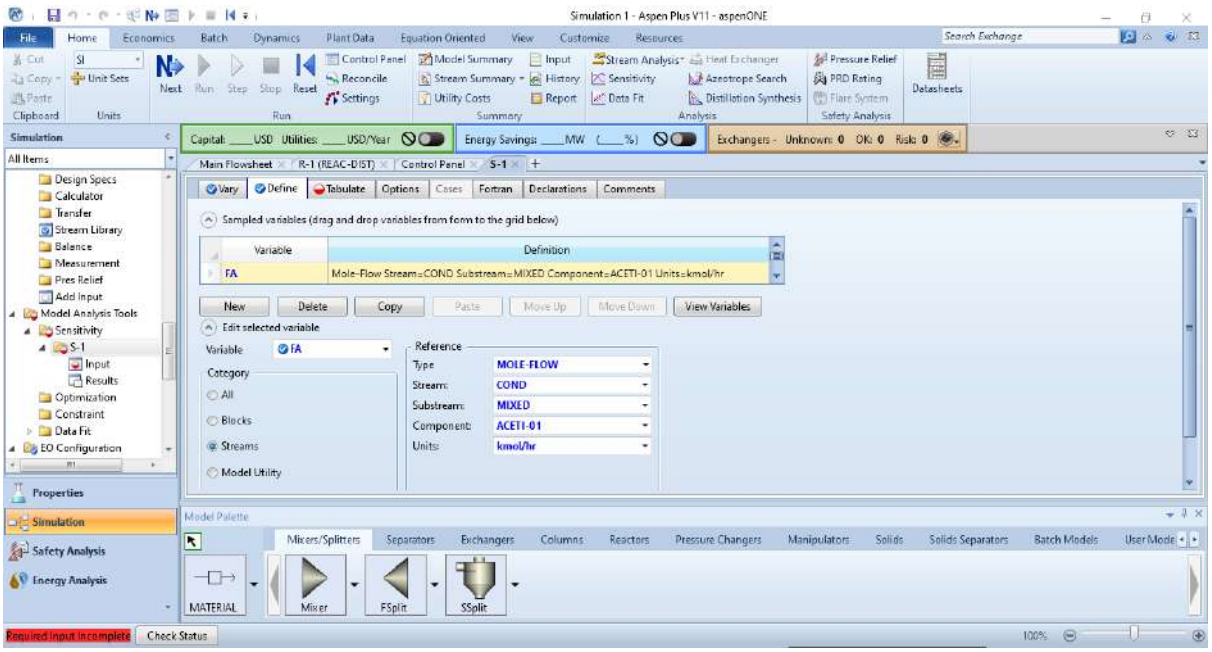


Figure III-35 : Spécification de variable «FA»

De même manière, on ajoute la 2éme variable « FB », FB c'est le débit molaire partiel de l'acide acétique dans le résidu.

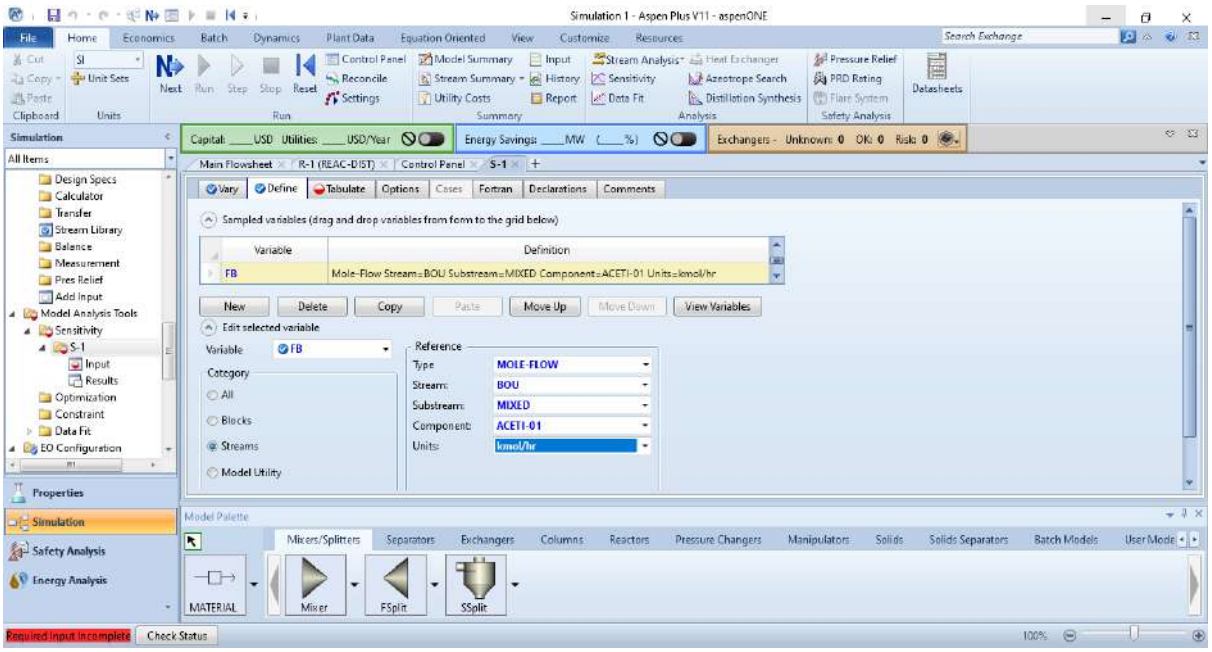


Figure III.36 : Spécification de variable « FB »

On clique sur New, on ajoute la variable AC, AC c'est le débit molaire d'alimentation de l'acide acétique.

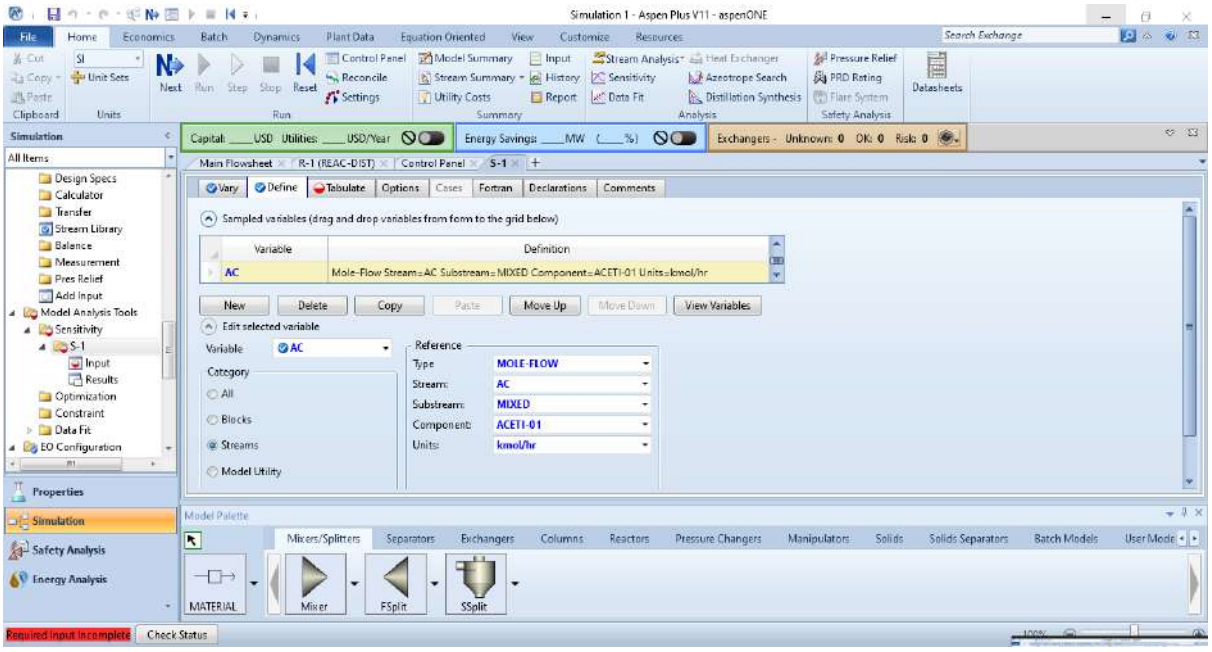


Figure III-37 : Spécification de variable « AC »

De même manière on ajoute la variable X, «X » c'est la fraction molaire de l'éthyle acétate dans la phase liquide dans l'étage 2

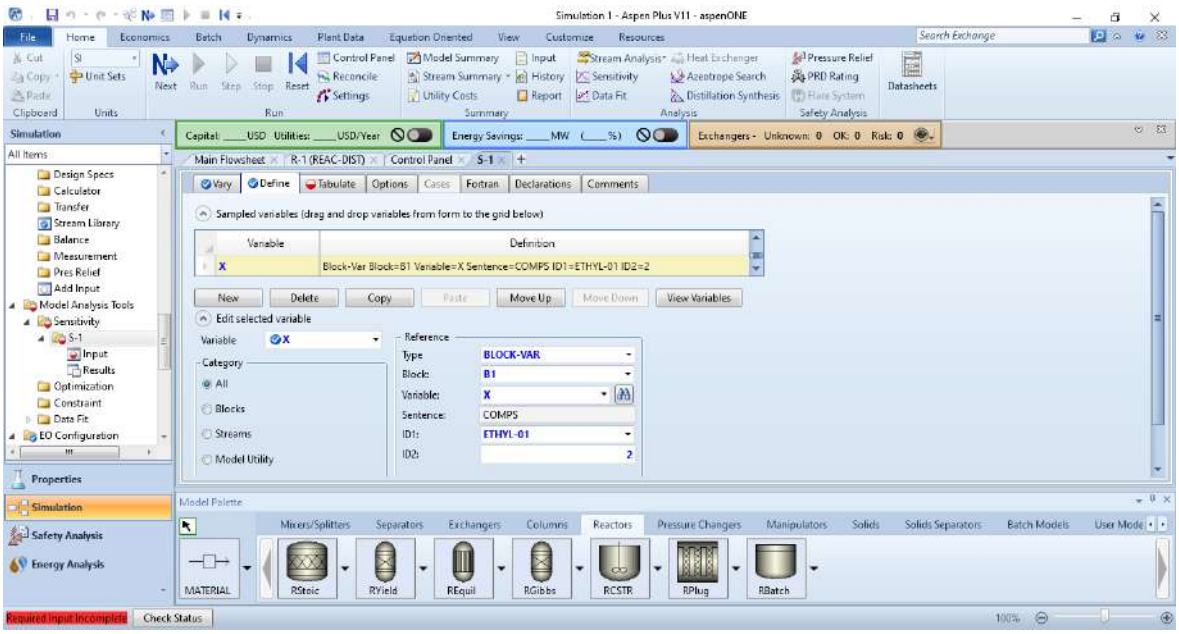


Figure III.38 : Spécification de variable « X »

On ajouter le 5éme variable, la puissance derebouilleur « RDUTY ».

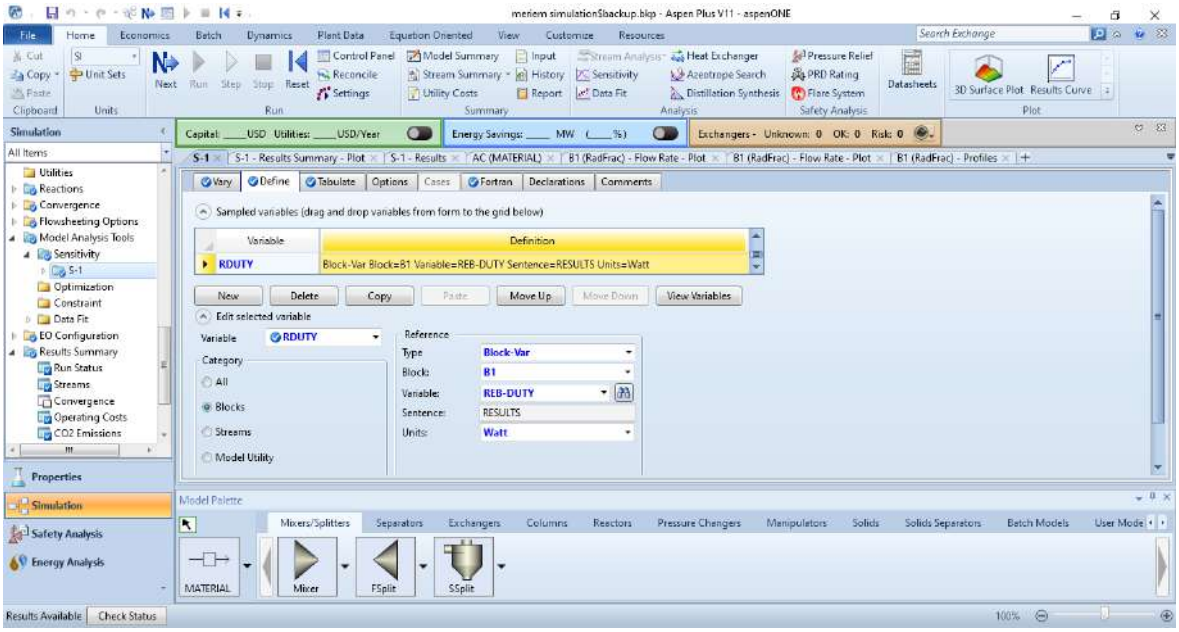


Figure III.39 : Spécification de la puissance de rebouilleur « RDUTY »

On clique « next », pour que les variables sont mettent dans un tableau, puis on ajoute la 6émé variable c'est la conversion

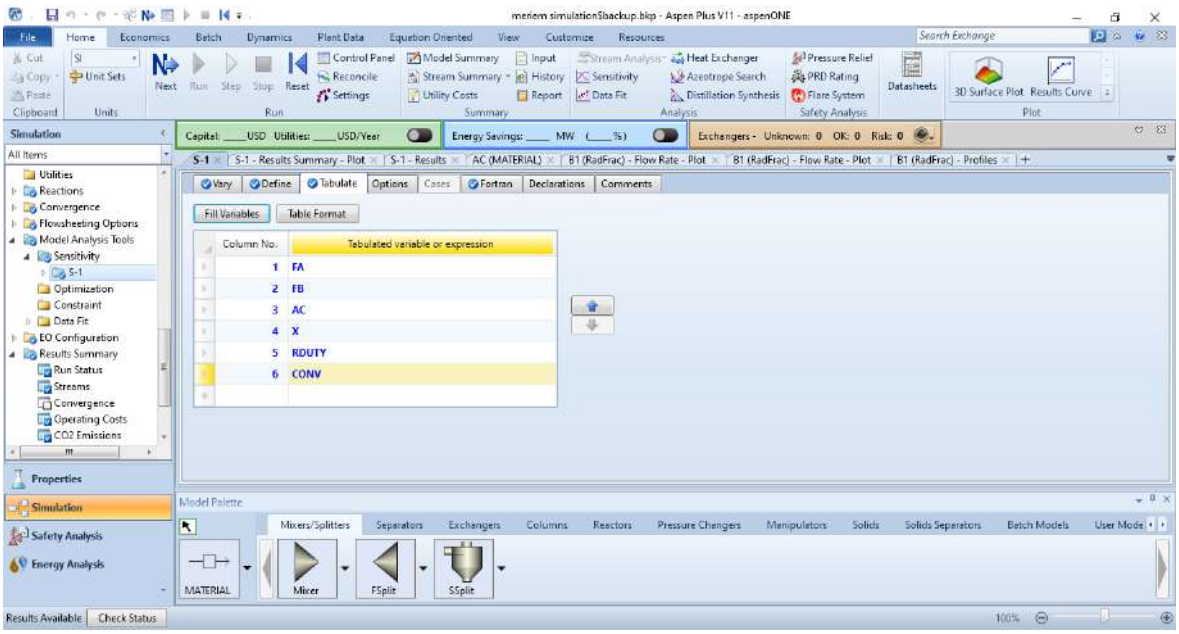


Figure III.40 : Les variables tabulés

D'après la case « Fortran » on spécifie la variable de conversion « CONV »

$$CONV = \frac{AC - FA - FB}{AC}$$

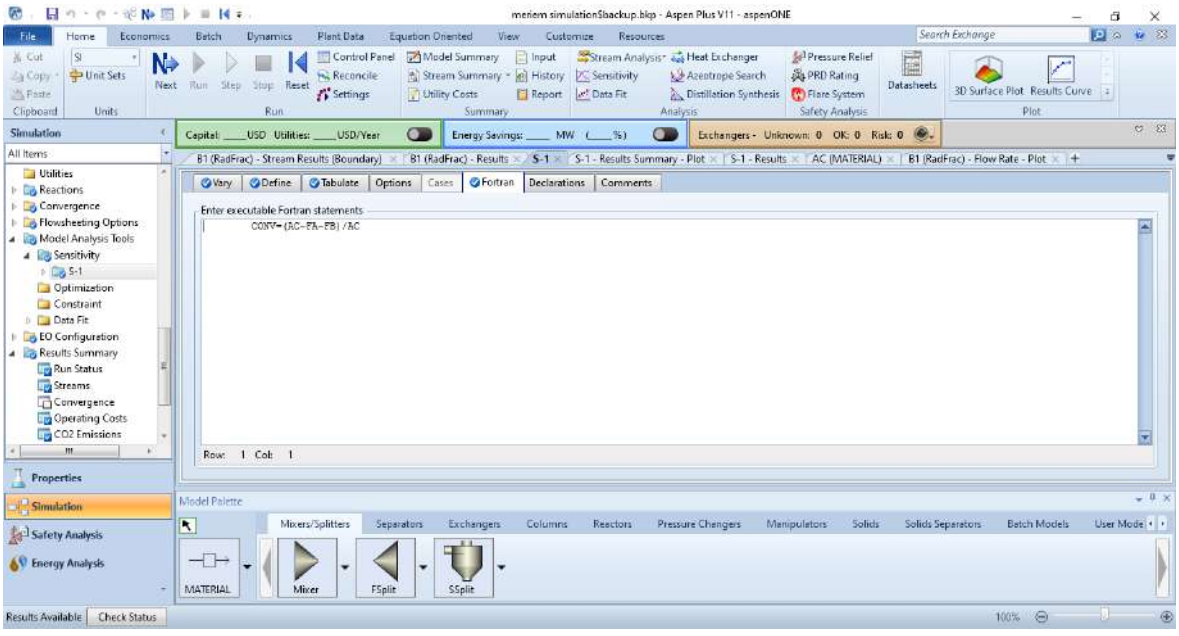


Figure III.41 : Spécification de la conversion « CONV »

Puis on clique sur « Next »,la fenêtre illustrée à la figure III.42 s'ouvre.

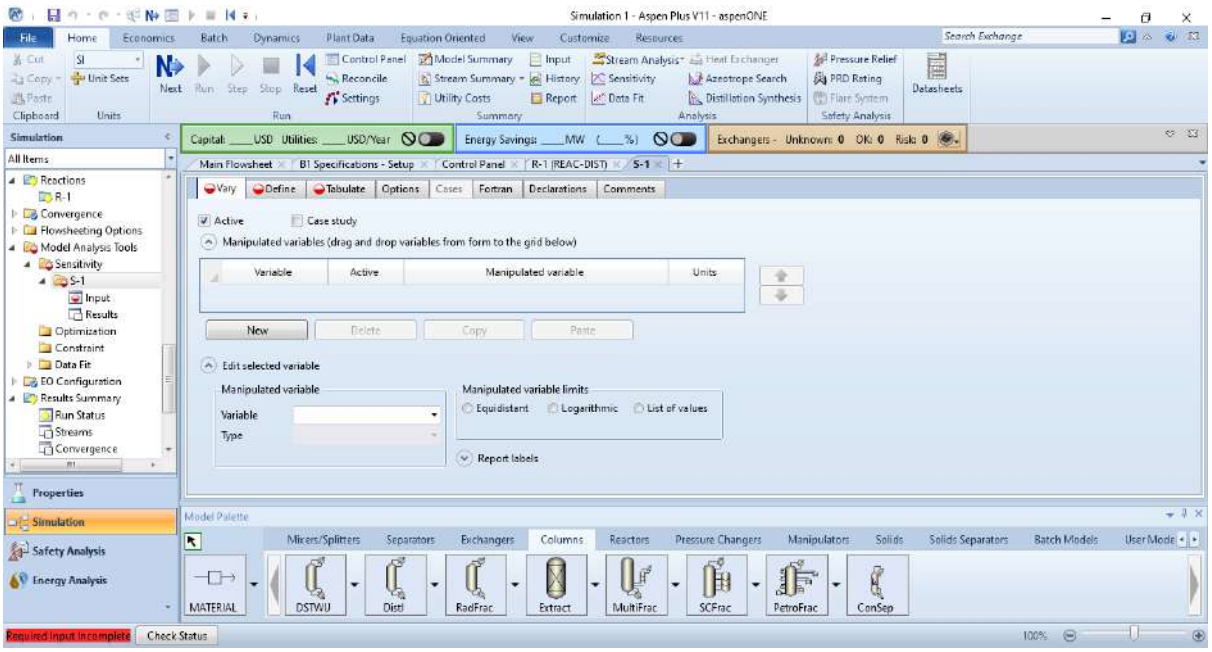


Figure III-42 : Spécification les Variables de « Vary »

Maintenant on clique sur la case de «New » pour ajouté les variables indépendante à faire varié, lapremière variable c'est le taux de reflux.

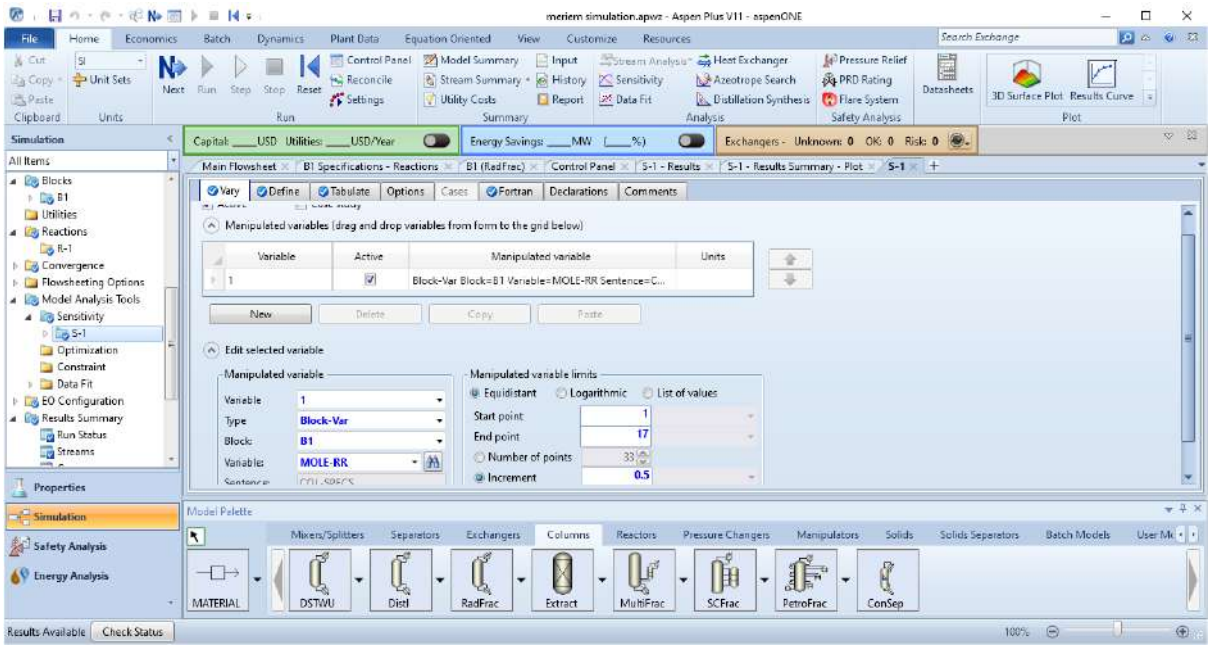


Figure III.43: Spécification dela variable de taux de reflux de la colonne

III.6.2.1 L'effet du taux de reflux sur la conversion globale de l'acide acétique

Par cette étape on aura complété la spécification de l'étude de sensibilité de la conversion globale de l'acide acétique. L'exécution de la simulation donne les résultats suivants :

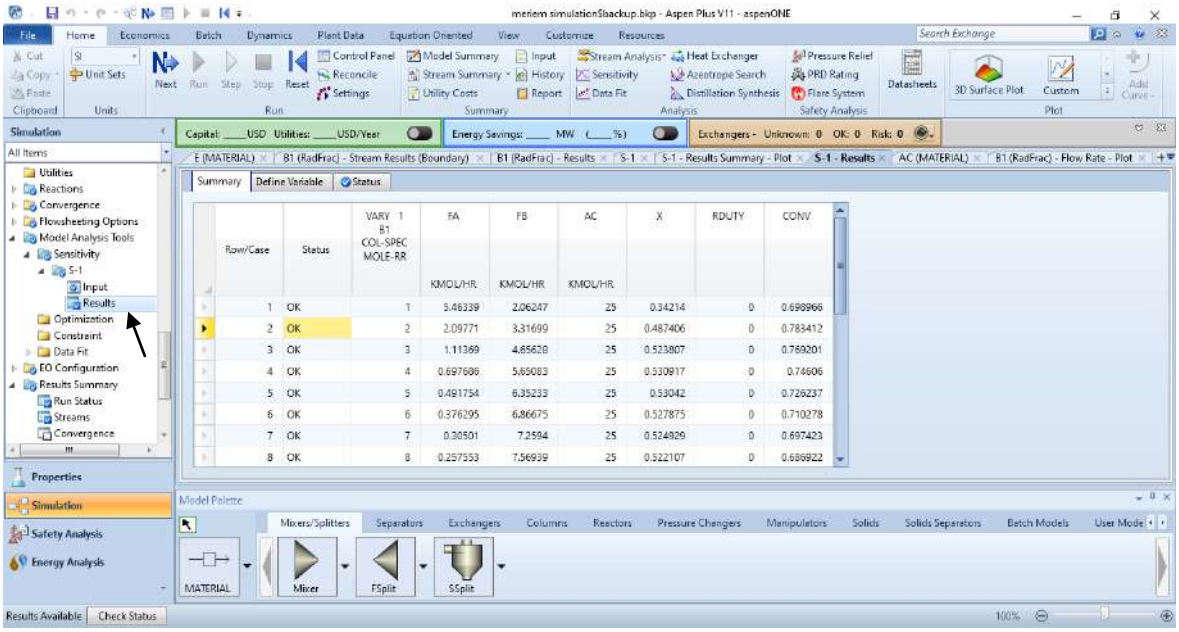


Figure III.44 : Résultats de l'étude de sensibilité de la conversion globale sur l'AC

Les résultats obtenus sont illustrés se forme de tableau suivant :

Tableau-III.2 : Résultats de l'étude de sensibilité de taux de reflux

Lignes	Statut	Var 1 B1 Taux de reflux	Conversion
1	Ok	1	0.69896128
2	Ok	1.5	0.76789783
3	Ok	2	0.78341639
4	Ok	2.5	0.77953293
5	Ok	3	0.76920333
6	Ok	3.5	0.75743422
7	Ok	4	0.74605966
8	Ok	4.5	0.73562814
9	Ok	5	0.72623195
10	Ok	5.5	0.71781049
11	Ok	6	0.71027418
12	Ok	6.5	0.70351063
13	Ok	7	0.69741972
14	Ok	7.5	0.69191567
15	Ok	8	0.68689742
16	Ok	8.5	0.68235472
17	Ok	9	0.67820100
18	Ok	9.5	0.67438764
19	Ok	10	0.67087469

20	Ok	10.5	0.66762888
21	Ok	11	0.66461703
22	Ok	11.5	0.66181691
23	Ok	12	0.65920533
24	Ok	12.5	0.65676325
25	Ok	13	0.65447390
26	Ok	13.5	0.65232300
27	Ok	14	0.65029696
28	Ok	14.5	0.64838552
29	Ok	15	0.64656316
30	Ok	15.5	0.64485172
31	Ok	16	0.64322699
32	Ok	16.5	0.64168301
33	Ok	17	0.64021331

Pour visualiser les résultats de l'étude de sensibilité, on clique sur « Custom » pour tracer le taux du reflux sur la conversion globale de l'acide acétique.

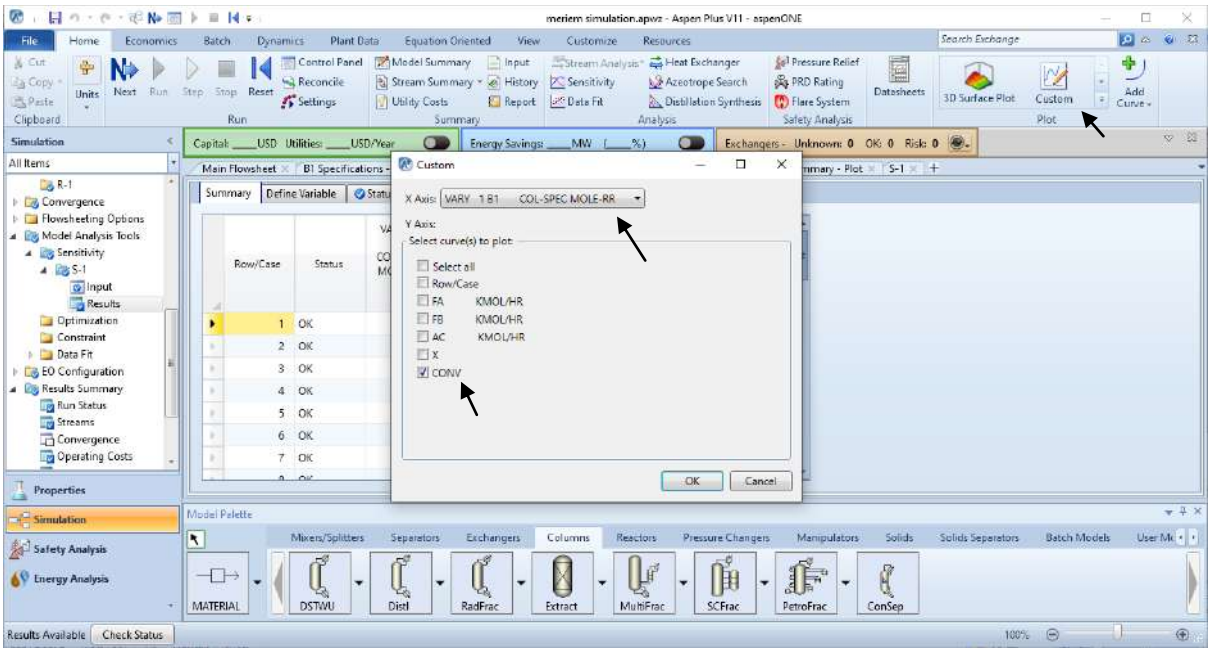


Figure III.45 : Sélectionne les donnés de l'axe X et Y de taux de reflux

D'après les résultats, lorsque on trace la courbe on obtient une conversion maximale égale à 78% ataux de reflux égale 2.Pour des taux de reflux supérieur à 2 la conversion diminue pour atteindre une conversion de 64% dans le 17émé étages.

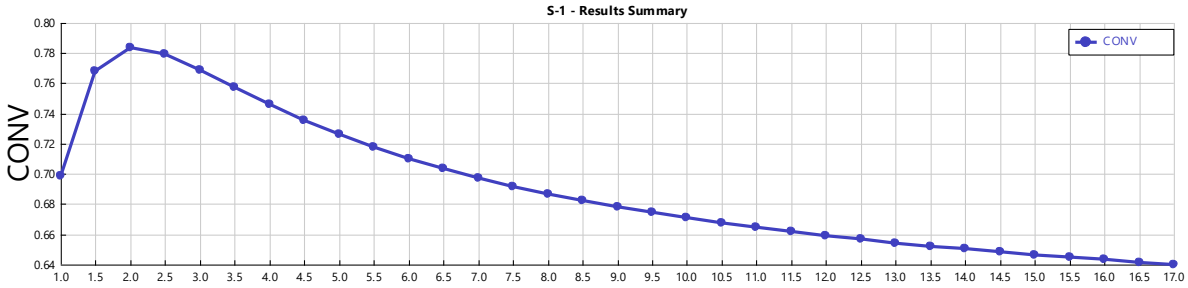


Figure III. 46 : La courbede la conversion en fonction du taux de reflux

III.6.2.2 L'effet de l'étage d'alimentation de l'acide acétique sur la conversion globale de l'acide acétique

Pour ajouter la variable indépendante « étage d'alimentation » de AC « Feed Stage », on clique sur New et on fixe les différents champs de la figure III.47.

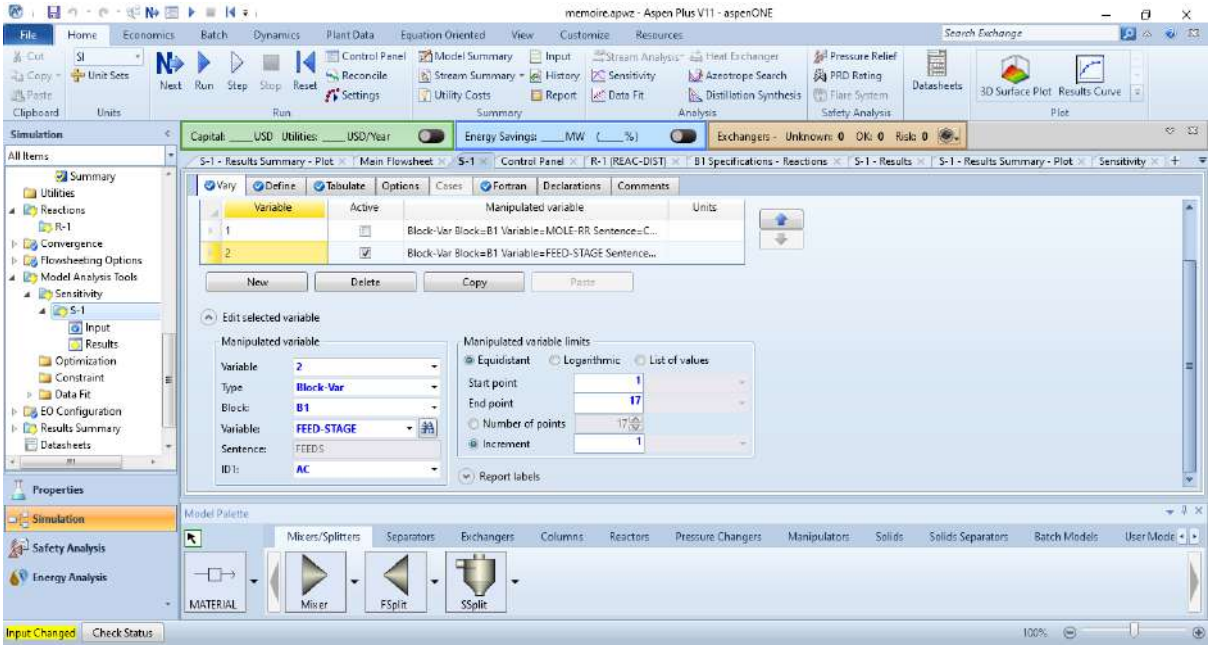


Figure III-47 : Spécification la variable de l'étage d'alimentation de l'acide acétique

Pour visualiser les résultats de l'étude de sensibilité, lorsque on simulé on obtient les résultats sur la figure III.48

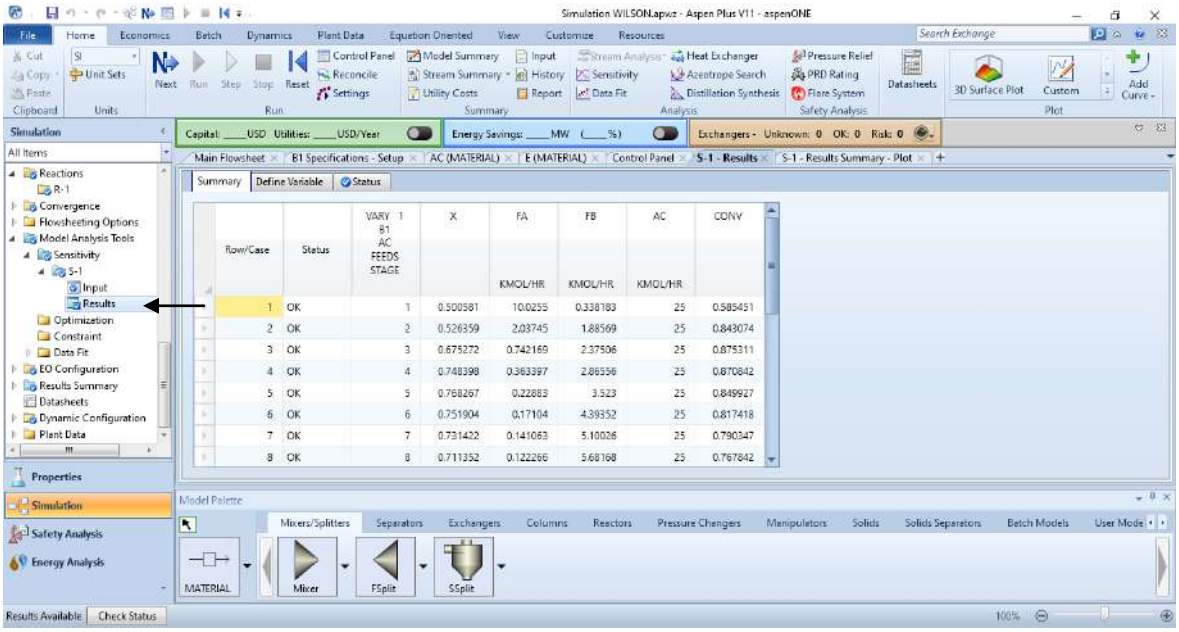


Figure III.48 : Résultats de l'effet de l'étage d'alimentation sur la conversion globale de l'acide acétique

Tableau III.3 : Résultats de l'effet de l'étage d'alimentation sur la conversion globale de l'acide acétique

Lignes	Statut	Var1 Etage d'alimentation d'AC	Conversion
1	OK	1	0.58545074
2	OK	2	0.84307438
3	OK	3	0.87531087
4	OK	4	0.8708418
5	OK	5	0.84992699
6	OK	6	0.81741775
7	OK	7	0.79034727
8	OK	8	0.76784235
9	OK	9	0.74787346
10	OK	10	0.72923896
11	OK	11	0.71106121
12	OK	12	0.69299065
13	OK	13	0.67521472
14	OK	14	0.65878631

15	OK	15	0.64592879
16	OK	16	0.63740864
17	OK	17	0.63087119

Pour tracer la courbe de l'étage d'alimentation de l'acide sur la conversion globale, on clique sur «Custom» et on choisir l'étage d'alimentation «Feed stage» sur la conversion e L'AC comme montré la figure III.49.

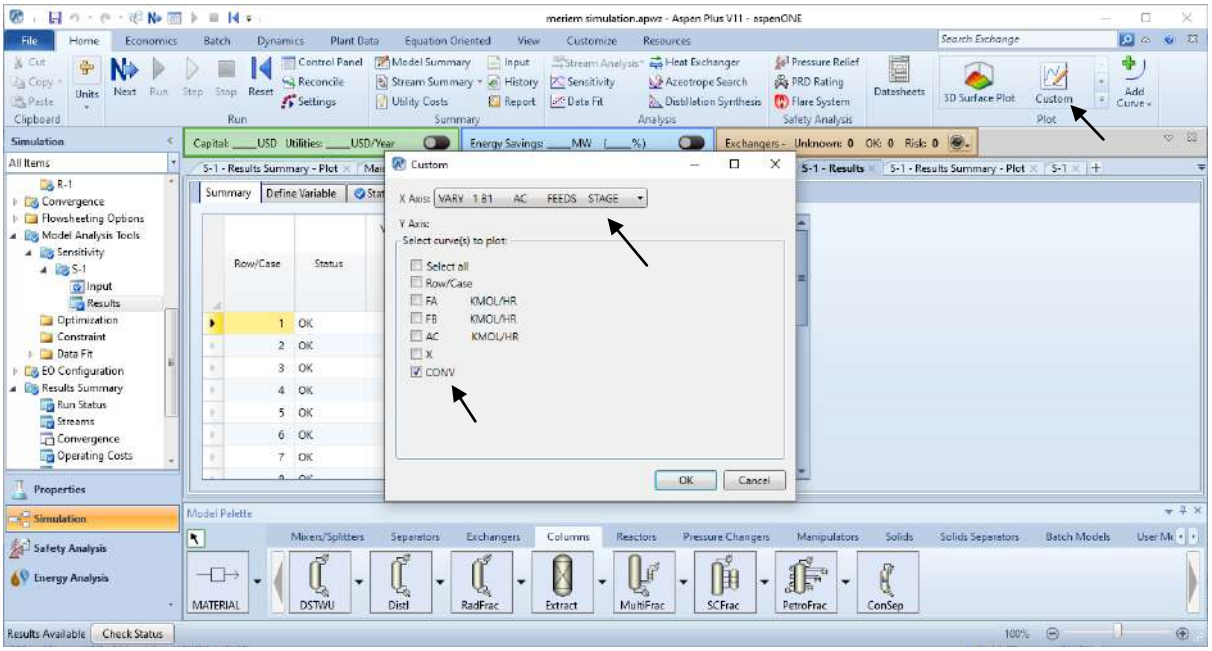


Figure III.49 : sélectionne les donnés de l'axe X et Y de l'étage d'alimentation

On trace la courbe de l'étage d'alimentation de l'acide acétique sur la conversion globale on Voici la courbe, Dans l'étage 2 on remarque que la conversion égale a 67% de l'acide acétique.



Figure III-50 : La courbe de l'étage d'alimentation sur la conversion globale de l'AC

III.6.2.3 L'effet du taux de reflux sur la puissance du rebouilleur

Par cette étape on aura complété la spécification de l'étude de sensibilité de la puissance de rebouilleur de l'acide acétique et pour l'éthanol reste dans le 18 éme étage. L'exécution de la simulation donne les résultats suivants :

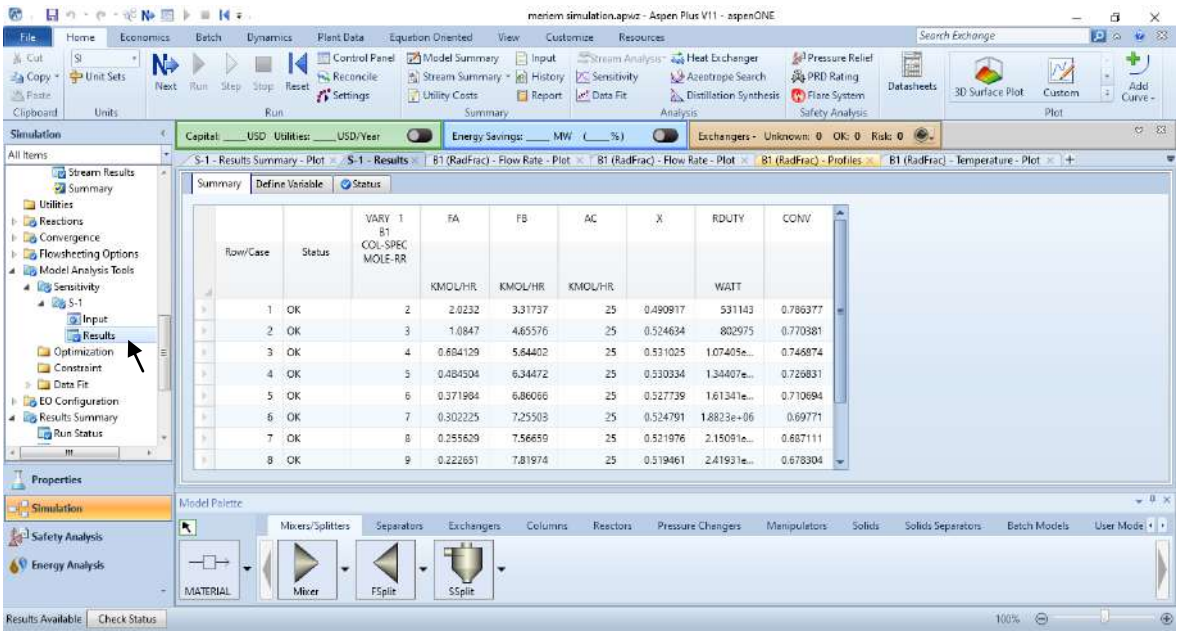


Figure III-51 : Résultats du taux de reflux sur la puissance de rebouilleur

Tableau III- 4: Résultats du taux de reflux sur la puissance de rebouilleur

Lignes	Statut	Var 1 B1 taux de reflux de l'AC	La puissance « RDUTY »
1	OK	2	531143.294
2	Ok	3	802974.938
3	Ok	4	1074047.88
4	Ok	5	1344069.81
5	Ok	6	1613406.19
6	OK	7	1882300.47
7	Ok	8	2150913.59
8	OK	9	2419313.37
9	Ok	10	2687554.32

Pour visualiser les résultats de l'étude de sensibilité, on tracer la courbe de la puissance de rebouilleur sur la conversion globale. On clique sur « Custom » pour le tracer.



Figure III.52 : Sélectionne les donnés de l'axe X et Y de la puissance de rebouilleur

La puissance de rebouilleur augment avec le taux de reflux qui attendre une meilleure valeur pour une étude d'optimisation.

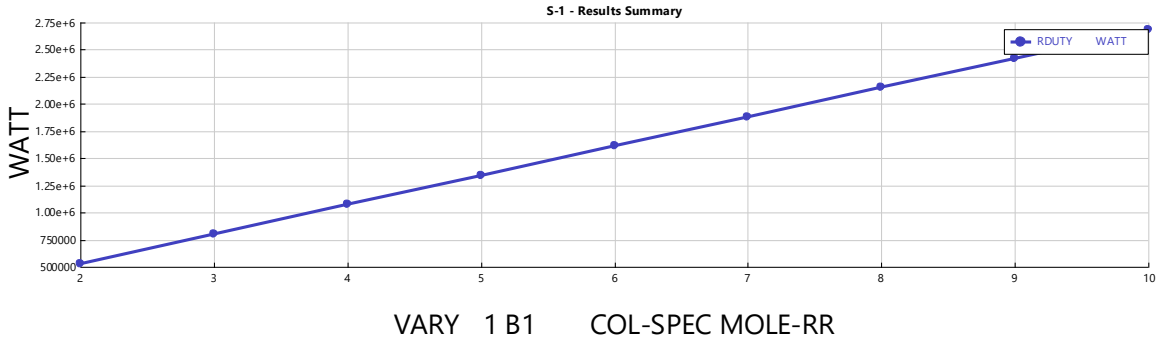


Figure III.53 : La courbe de la puissance de rebouilleur sur le taux de reflux

III.6.3 L'étude de Profiles

III.6.3.1 Profile de la Température

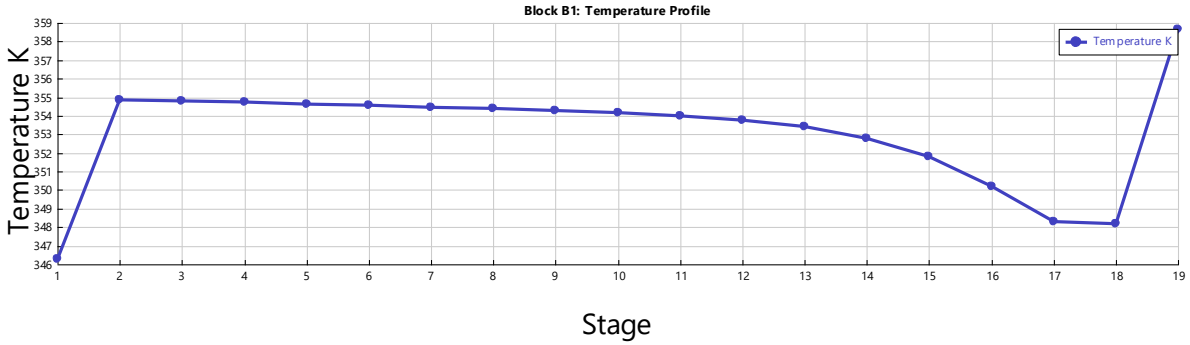


Figure III-54 : La courbe de profile de la température

III.6.3.2 Profile des Compositions

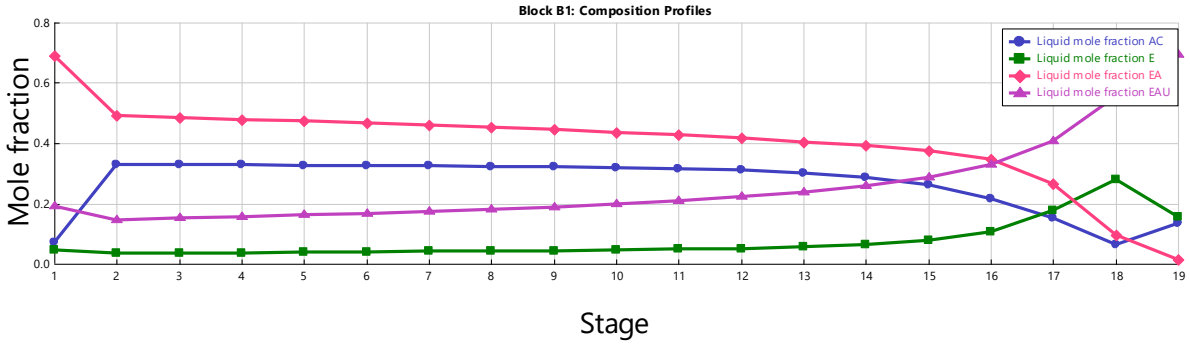


Figure III-55 : La courbe de profile des compositions des composés « AC, E, EA, Eau »

III.6.3.3 Profile de débit molaire

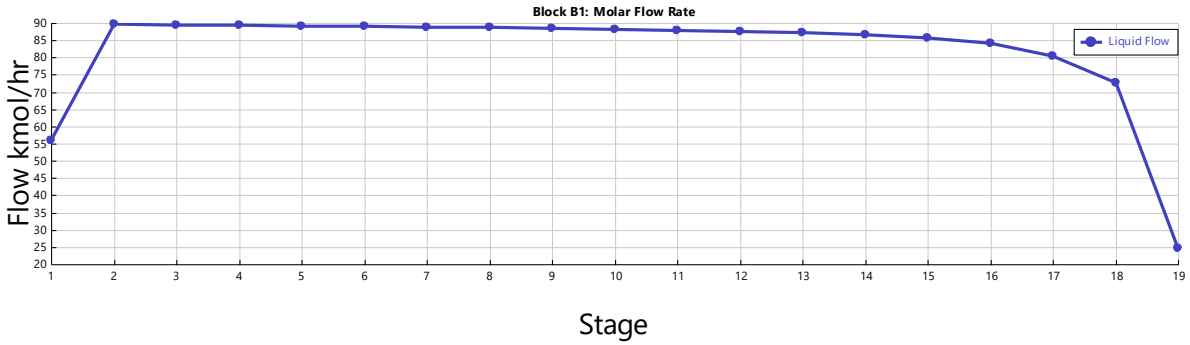


Figure III.56 : La courbe de profile de débit molaire

III.6.4 Effet de température

III.6.4.1 L'effet de la température de l'acide acétique

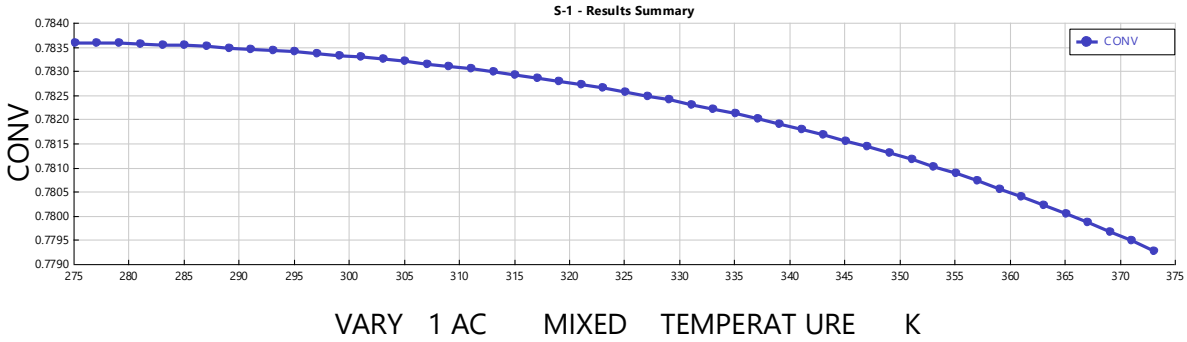


Figure III-57: L'effet de la température de l'acide acétique en fonction de la conversion

III.6.4.2 L'effet de la température de l'éthanol

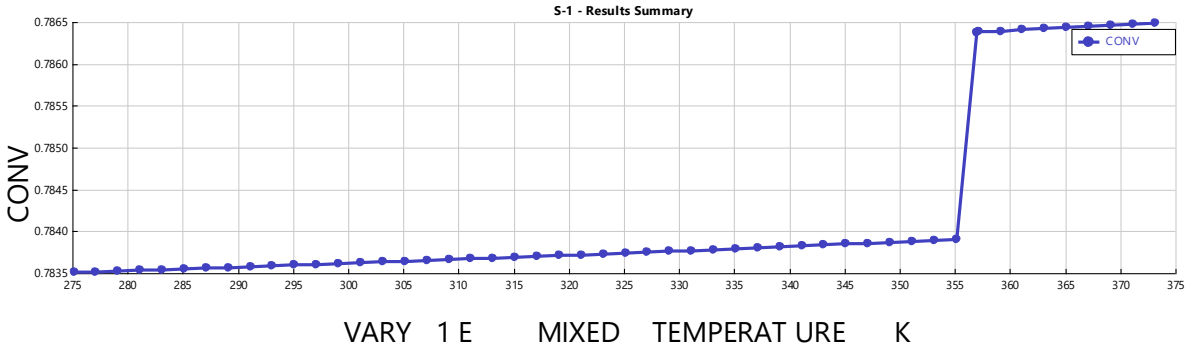


Figure III.58 : L'effet de la température de l'éthanol en fonction de la conversion

III.6.4.3 L'effet de la température de l'acide acétique et l'éthanol

Lorsque on a tracé l'effet de température de l'éthanol et l'acide acétique après l'égalité de températures de ces deux composés on obtient deux nouveaux température tel que :

T° AC= 275.5k

T° E=357.1k

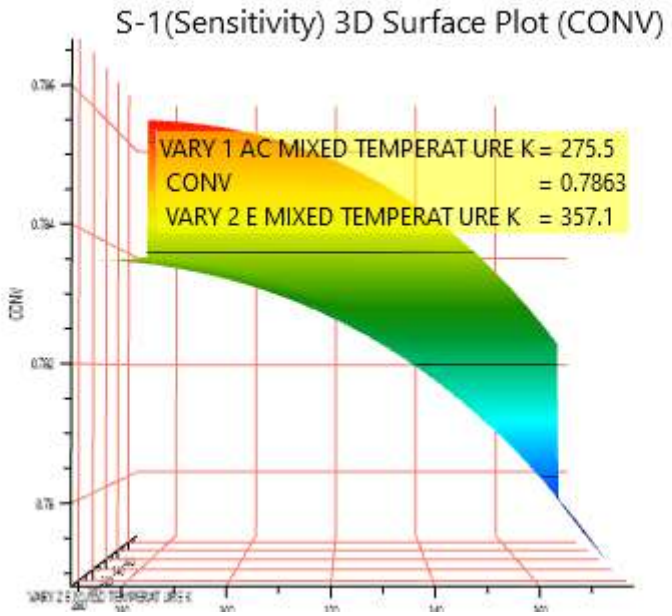


Figure III-59 : L'effet de la température de l'éthanol et l'acide acétique en 3D

En général, l'augmentation de la température d'alimentation diminuera la conversion des réactifs et la pureté du produit. La température dans la colonne est d'environ 353K. Si nous alimentons le réactif avec de la température proche de la température de la colonne, l'équilibre entre les phases sera affecté. À une température plus élevée, l'équilibre de phase se déplacera vers la formation de vapeur. Ainsi, la composition de vapeur à l'intérieur du plateau augmentera. Comme nous supposons que la réaction ne se produira qu'en phase liquide, cela réduira la conversion de l'éthanol et le rendement en acétate d'éthyle. D'autre part, l'introduction de la charge à une température plus basse affectera moins l'équilibre de phase à l'intérieur de la colonne. Ce point de vue montre un bon accord avec Taylor et al et Gorak et al. On conclue que lorsque la température de l'acide acétique diminue la conversion augmente.

III.6.5 Effet de Nombre d'étage sur la conversion

Pour tracer la courbe de la conversion en fonction de nombre d'étage, on a calculé la conversion d'éthanol dans chaque étage (15-30) par la loi suivant :

$$\text{Conversion} = \frac{(\,débitentrant\,\,) - (Débitsort\,ant\,)}{Débitentrant}$$

$$\text{Conversion} = \frac{(D_E - F_A - F_B)}{D_E}$$

Voici les résultats obtenus :

Tableau III.5 : les résultats de la conversion en fonction de nombre d'étages

Etages	Conversion d'Ethanol
15	0.62569455
16	0.62574909
17	0.62578182
18	0.62580242
19	0.62581495
20	0.62582263
21	0.62582774
22	0.62583232
23	0.62583232
24	0.62583313
25	0.62583434
26	0.62583434
27	0.62583475
28	0.62583515
29	0.62583515
30	0.62583556

La figure III-60représente l'effet du nombre d'étages sur la conversion de l'éthanol Comme mentionné précédemment, tous les étages de la colonne sont considérés comme des étages réactifs. Par conséquent, une augmentation du nombre d'étages améliore la conversion. On constate qu'à partir de 15 à 30 étages, la conversion de « l'E » passe de 62.57% à 62.58%.La conversion « E » ne changent pas trop, donnent plus ou moins la même valeur. En effet, l'augmentation des étages augmentera la taille de la colonne RD et donc un temps de séjour plus long. Par conséquent, le nombre optimal d'étages pour ce cas est de 30.

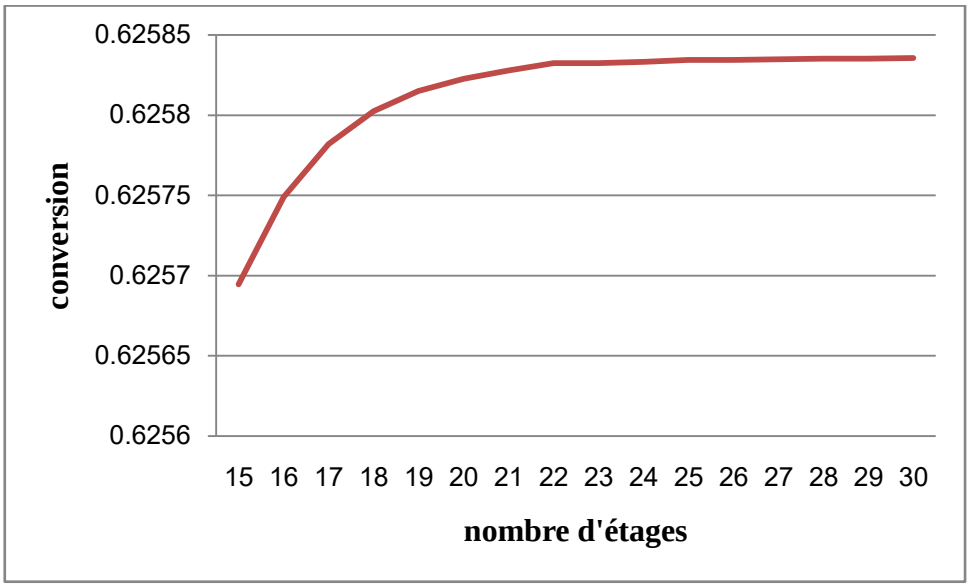


Figure III.60 : La courbe de conversion en fonction de nombre d'étages

III.6.6 Effet de nombre d'étages sur la pureté de l'acétate d'éthyle

Tableau III.6 : Les résultats de la pureté de l'acétate d'éthyle en fonction de nombre d'étages

Nombre d'étages	Pureté de l'éthyle acétate (%)
15	0.517465
16	0.51735
17	0.517578
18	0.517605
19	0.517621
20	0.517632
21	0.517638
22	0.517642
23	0.517642
24	0.517645
25	0.517649
26	0.517653
27	0.517654
28	0.517610
29	0.517610
30	0.517610

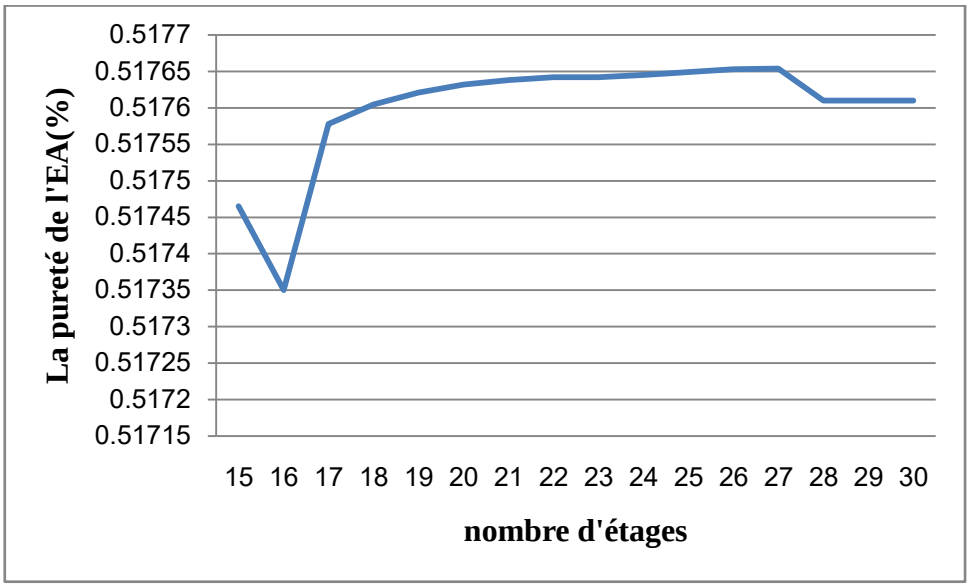


Figure III-61 : La courbe de la pureté de l'acétate d'éthyle en fonction de nombres d'étages.

La figure III-61 représente l'effet des nombres d'étages sur la pureté de l'acétate d'éthyle. Comme mentionné précédemment la pureté de EA de 51% à 51,7 %.Cependant, le passage de 15 à 30 étages n'est pas vraiment efficace.

III.6.7 Effet du modèle thermodynamique

Les Figure III-62, 63,64 et 65 montrent la fraction molaire de chaque composant en utilisant différents modèles thermodynamique. Dans cette partie, chaque modèle thermodynamique (Wilson-NTH, et NRTL-HOC) est modifié et leur effet.

Pour ce cas, nous avons décidé d'étendre jusqu'à 30 étages pour voir un meilleur comportement de ces modèles d'activité. Les étages 1 et 30 correspondent respectivement au condenseur et au bouilleur. En général, chaque modèle thermodynamique se comporte de manière presque similaire aux 15 premières étages et après cela, il démarre s'écarter. Dans cette région, NRTL montre plus de déviation par rapport aux autres modèles. Lorsque la phase vapeur et l'équilibre entre phases sont très importants, le modèle thermodynamique qui discrimine la vapeur et le liquide est affecté et s'écarte d'avantage par rapport aux modèles génériques tels que Wilson-NTH et NRTL-HOC.

À partir du graphique de la fraction molaire d'acide acétique sur la figure III-62, nous pouvons voir que NRTL-HOC est le meilleur modèle thermodynamique car il donne une composition plus élevée d'AC dans le produit.

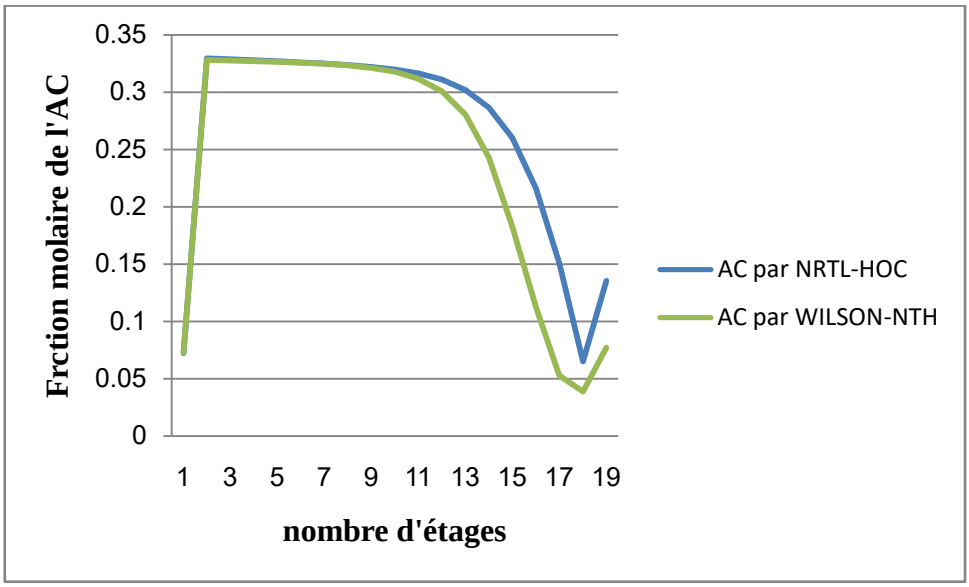


Figure III-62 : Profile de la fraction molaire de l'acide acétique à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages.

Et pour le graphe de la fraction molaire de l'éthanol sur la figure III-63, nous pouvons voir que WILSON-NTH est le meilleur modèle thermodynamique car il donne une fraction molaire plus élevée d'E dans le produit.

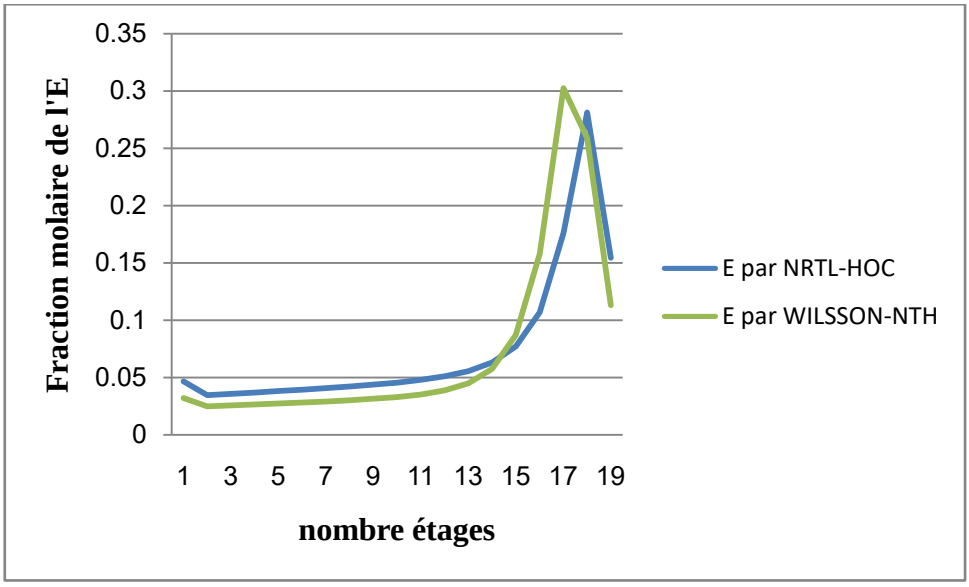


Figure III-63 : Profile de la fraction molaire de l'éthanol à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages

Et pour le graphe de la fraction molaire d'éthyle acétate sur la figure III-64, nous pouvons voir que WILSON-NTH est le meilleur modèle thermodynamique car il donne une fraction molaire plus élevée d'EA dansle produit.

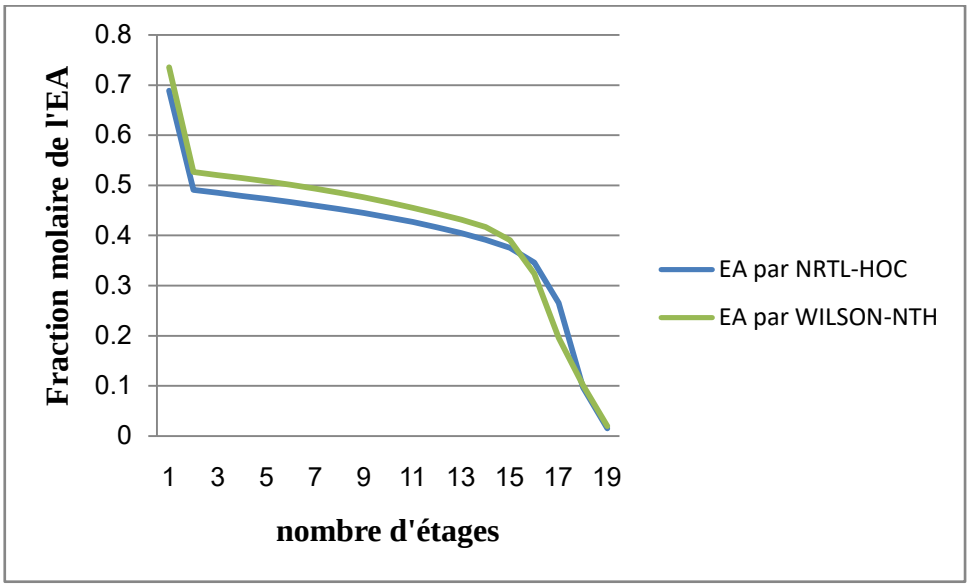


Figure III-64 : Profil de la fraction molaire de l'éthyle acétate à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étage

Et pour le graphe de la fraction molaire d'éthyle acétate sur la figure III-65, nous pouvons voir que WILSON-NTH est le meilleur modèle thermodynamique car il donne une fraction molaire plus élevée d'EAU dansle produit.

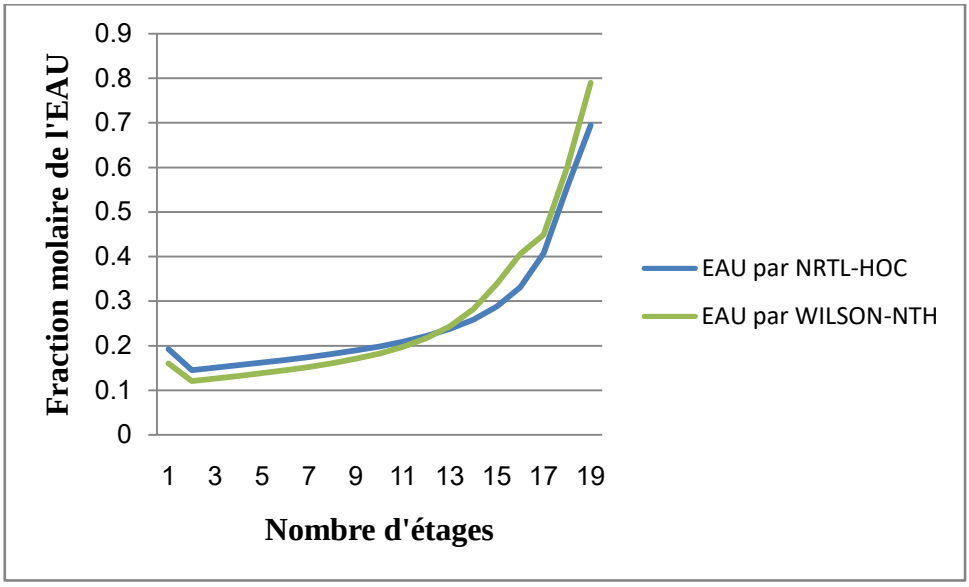


Figure III-65 : Profile de la fraction molaire de l'eau à l'aide de la méthode de NRTL-HOC et WILSON-NTH en fonction de nombre d'étages

III.7 Comparaison des résultats de simulation

À partir de ci-dessus, nous aurons les valeurs optimales pour la température, la pression de la colonne de distillation les débits molaire et les fractions molaires. Mettre ces valeurs optimales dans le Aspen plus et exécuter la simulation et obtenir le tableau qui est montré ci-dessous.

Ces Résultats sont obtenus avec taux de reflux 10 et la température de «AC et E» égales à 293.

Tableau III.7 : Résultats de flux pour la simulation avec taux de reflux égale 10.

Courant	Unité	AC	E	BOU	COND
Température	K	293.15	293.15	365.522	343.472
Pression	N/sqm	120000	120000	100000	100000
Fraction de vapeur		0	0	0	0
Débit Molaire	KMole/hr	25	27.5	24.5	28
AC	K Mole/hr	25	0	8.029	0.199
E	K Mole/hr	0	24.75	1.88	6.096
EA	K Mole/hr	0	0	0.813	15.957
EAU	K Mole/hr	0	2.75	13.773	5.747
Fraction molaire					
AC		1	0	0.327	0.007
E		0	0.9	0.076	0.217
EA		0	0	0.033	0.569
EAU		0	0.1	0.562	0.205

D'après l'étude de taux de reflux on a trouve une conversion max lorsque le taux de reflux est diminué a 2.

Tableau III.8 : Résultats de flux pour la simulation avec taux de reflux égale 2

Courant	Unité	AC	E	BOU	COND
Température	K	275.5	357.1	358.651	3.46.276
Pression	N/sqm	120000	120000	100000	100000
Fraction de vapeur		0	1	0	0
Débit molaire	K Mole/hr	25	27.5	24.5	28
AC	K Mole/hr	25	0	3.319	2.021
E	K Mole/ hr	0	24.75	3.785	1.305
EA	K Mole/hr	0	0	0.379	19.279
EAU	K Mole/hr	0	2.75	17.015	5.393
Fraction molaire					
AC		1	0	0.135	0.072
E		0	0.9	0.154	0.046
EA		0	0	0.154	0.688
EAU		0	0.1	0.694	0.192

III.8 Conclusion

Une simulation de distillation réactive de synthèse d'acétate d'éthyle a été réalisée à l'aide du simulateur de procédé Aspen Plus. Nous avons étudié les effets de différentes variables de fonctionnement en effectuant une analyse sensibilité. En conclusion, la configuration optimale de la colonne RD est atteinte : la température de flux d'alimentation d'acide acétique est 275.5k dans l'étage 2 et la température de flux d'alimentation d'éthanol dans l'étage 18 est a357.1k, la colonne contient 19 étages, le taux de reflux égale a2, le meilleur modèle thermodynamique est WILSON-NTH.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'apprécier d'une part l'intensification des procédés comme outil de conception pour améliorer la performance économique des procédés et d'autre part la simulation a travers l'utilisation des simulateurs de procédés comme outils efficaces pour l'analyse des procédés. Ces deux aspects ont été mis en pratique, dans ce travail, a travers la simulation du procédé de fabrication de l'acétate d'éthyle par la réaction d'estérification de l'acide acétique et de l'éthanol à l'aide du simulateur de procédé Aspen Plus.

La distillation réactive est une méthode d'intensification des procédés car elle combine le procédé de la réaction et la séparation en une seule unité. La littérature montre que la distillation réactive est plus souvent utilisée dans le procédé d'estérification. Les études de simulation de ce type de procédé sont nécessaires, les simulateurs de procédé comme Aspen Plus donnent la possibilité de simuler ce type de procédé. L'étude de simulation réaliser de Aspen plus permet d'obtenir des paramètres opératoires optimales.

Dans ce travail nous avons étudié des effets du taux de reflux, l'étage des flux d'alimentation, la température des flux d'alimentation, le nombre d'étages de la colonne sur la conversion globale de l'acide acétique et la puissance du rebouilleur.

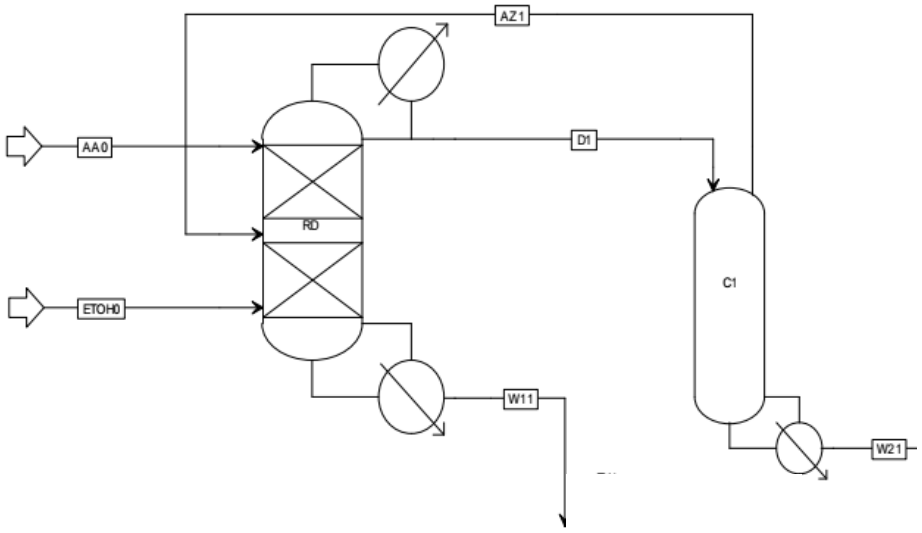
Les résultats montrent que la conversion optimale est obtenue pour un taux de reflux égal à 2, l'étage et la température du flux de l'acide acétique sont respectivement 2 et 275.5 K, l'étage et la température du flux de l'éthanol sont respectivement 18 et 357.1 K. Avec ces paramètres la conversion optimale de l'acide acétique est de 78.64% et le débit molaire de l'acétate d'éthyle dans le distillat et 19.27 kmol/h avec une pureté de 68.8%.

Les résultats montrent que l'augmentation du nombre d'étage de la colonne n'a pas d'effet sur la pureté de l'acétate d'éthyle dans le distillat, en raison de l'azéotrope.

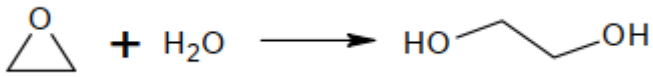
Apres l'étude de modèle thermodynamique sur les réactifs et les produits de la réaction d'estérification on constate que le meilleur modèle choisie est «WILSON-NTH» car il donne une fraction molaire un peu élevée que «NRTL-HOC».

En perspective le travail qui peut être envisagé dans des projets futurs, repose sur deux idées principales ayant pour but l'obtention de l'acétate d'éthyle avec une pureté très élevée. La première consiste à ajouter une deuxième colonne de distillation simple (stripper), dont l'alimentation est le distillat de la colonne de distillation réactive en haut de la colonne et sert ainsi comme reflux liquide, pour récupérer l'acétate d'éthyle pur en bas

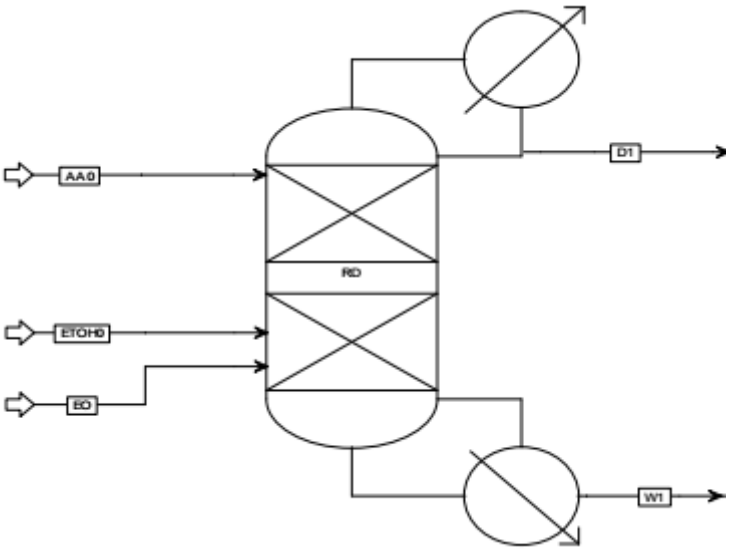
de colonne et recycler la vapeur du sommet de la colonne sous forme d'azéotrope ternaire (Eau-Acétate d'éthyle-Ethanol) à la première colonne (comme indiqué sur la figure ci-dessous)



La deuxième alternative est d'utiliser une seule colonne de distillation réactive et d'ajouter une réaction d'hydratation auxiliaire qui a pour but de consommer l'eau produite par la réaction d'estérification. Une des réactions qui peut être envisagée est l'hydratation de l'oxyde d'éthylène (C_2H_4O) pour produire un produit secondaire de valeur à savoir le mono-éthylène glycol ($C_2H_6O_2$) selon la réaction :



Comme la montre la figure ci-dessous, la colonne de distillation a donc trois flux d'alimentation, le flux d'acide acétique, le flux d'éthanol et le flux d'oxyde d'éthylène. Le but est d'obtenir l'acétate d'éthyle pur au sommet de la colonne et mono-éthylène glycol pur en bas de la colonne.



Toujours en perspective ces deux alternatives peuvent être étudiées en simulation dynamiques en utilisant Aspen Dynamics

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Références Bibliographique

[1] Redjdal, M., H. Houd, and L. Lemouari., Simulation d'un réacteur parfaitement agitecontinu non isotherme.2017. Mémoire de master. Université Abderrahmane Mira–Bejaia,Algérie

[2]Seader J.D. and Henley E. J (2006). Separation process principle, Wiley John Wiley &Sons,Inc.

[3] Terril, D.L., L.F.Sylvestre, and M.F.Doherty, (1985) Ind. Eng. Chem.Proc. Des. Develop.,24,1062-1071

[4] Kiss A.A., 2013, Advanced distillation technologies - Design, control and applications, Wiley-Blackwell, Chichester, UK : VOL 69,2018 :p. 1

[5]https://www.researchgate.net/figure/Hybrid-reactive-distillation-column-for-ether-synthesis_fig1_257985635consulté le 25/05/2021

[6] (https://fr.slideshare.net/karnavrana007/reactive-distillation-166250265) (consulté le 18/04/2021)

[7] Alvaro Orjuela, Miguel A. Santaella, and Paola A. Molano, Chapter 6 Process Intensification by Reactive Distillation, Page 133

[8] Hoyme, C. A., "A Parametric Reactive Distillation Study: Economic Feasibility and Design Heuristics" 2004.

[9] Dragomir, M. J. R. M "Conceptual Design of Reactive Distillation Columns with Non-reactive Sections," Manchester.

[10] Coker, A. K. Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants, Gulf Professional Publishing, 2007

[11] Perry, R. H., and Green, D. w. , "Perry's Chemical Engineering Hand Book " Six edition , McGraw-HillBook Co. 1996

[12] AndrzejGorak, Z. O. Distillation: Equipment and Processes, Elsevier, 2014.

[13]Stankiewicz J. A. M. A, Re-engineering The Chemical Processing Plant: Process Intensification, Marcel Dekker, 2004 (figure I.6) book bachelor

[14]. Towler, S. J. F. G. P "Reactive Distillation," in Reaction Separation Processes. S. Kulprathipanja, London, Tayor and Francis, 2002, p. Chapter 2

[15] Ghasem, N., Computer methods in chemical engineering 2011: CRC Press.

[16] AmiyaK.jana.process simulation and control using aspen.Eastern Economy Edition 2009.p 11-12

[17] Kamaruddin, A. H. M. HYSYS: An Introduction to Chemical Engineering Simulation, LAP Lambert Publishing, 2013

[18] Adams, T.A., Learn Aspen plus in 24 Hours 2017: McGraw-Hill Education.

[19] Joulia, X., Simulateurs de procédés 2008: Ed. Techniques Ingénieur.

[20] BOUDJEMAA, É.p.M.Y., Polycopie du TP simulation des procédés industriels conformément au programme officiel (L3 GP). 2016/2017.

[21] Kumar Bommineni, S.a.and D., Dynamic Analysis of a CSTR using Aspen Dynamics.(ICCEBS'2012)

[22]BranislavŠulgan, JurajLabovský and ZuzanaLabovská, Multi-Aspect Comparison of Ethyl Acetate Production Pathways: Reactive Distillation Process Integration and Intensification via Mechanical and Chemical Approach, 8 December 2020

[23]https://www.fishersci.fr/fr/fr/products/I9C8K47E/ethyl-acetate.html (consulter le 19/05/2021)

[24] Weissermel, H.J.A.K, Industrial Organic Chemistry, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997

[25] Dutia P, "Ethyl Acetate: A Techno-Commercial Profile," Chemical Weekly, pp. 179-186, 10 August 2004

[26] Damandeep Singh, R. K. G. V. K "Simulation of a Plant Scale Reactive Distillation Column for Esterification of Acetic Acid," Computers and Chemical Engineering, no. 73, pp. 70-81, 2015

[27] Bijay H. C. M Pattanik,.N. "Ethyl Acetate: Properties, Production Processes and Applications- A Review," International Journal of Current Research and Review Vol. 3, pp. 23-40, 2011

[28] David C. M. H. L. E. C. H. H Hart,. J. Organic Chemistry: A Short Course, 13th Edition, Belmont: Brooks Cole, 2012

[29]. Sowa, J. R. Catalysis of Organic Reactions, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005

[30] Vincoli,. J.WRisk management for hazardous chemicals : A-F. Vol. 1. Boca Raton : Lewis Publishers. (1997)

[31] Budavari, S. et O'Neil, M., The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 12ème éd. Rahway (N.J.) : Merck. (1996)

[32] Royal Society of Chemistry (Grande-Bretagne), Chemical safety data sheets. Volume 1: Solvents. Nottingham, Angleterre : The Royal Society of Chemistry. (1988).

[33]https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/acide_acetique.php4 (consulter le 19/05/2021).

[34] Kroschwitz, J.I., Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology : Abrasives to Air Pollution and Control, Indor. Vol. 1, 5ème éd. Hoboken (N.J.) : John Wiley & Sons. (2004-)

[35] Calvar. B.G.A.D.N "Esterification of Acetic Acid with Ethanol: Reaction Kinetics and Operation in a Packed Bed Reactive Distillation Column," Chemical Engineering and Processing,no. 46, pp. 1317-1323, 2007

[36] Ince. E "Kinetic of Esterification of Ethyl Alcohol by Acetic Acid on a Catalytic Resin," Journal ofEngineering Sciences, vol. 8, no. 1, pp. 109-113, 2002

[37]. Kojima, K.T.K, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method vol. 3, vol. III, Tokyo: Elsevier, 1979.

[38] Nada S. Ahmed Zeki -Maha H. Al-Hassani -Haider A. Al-Jendeel , Kinetic Study of Esterification Reaction, **Al-Khwarizmi Engineering Journal, Vol. 6, No. 2, PP 33-42 (2010)** (Received 14 September 2009: accepted 7 January 2010)