

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : **Génie des Procédés**

Option : Génie Chimique

***Modélisation et simulation d'une colonne
de distillation réactive***

Présenté par :
GOUZI Messaouda & KAHLOUL Hanane

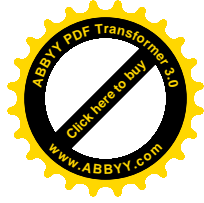
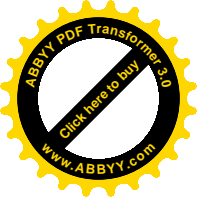
Devant le jury composé de :

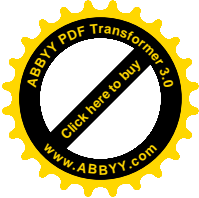
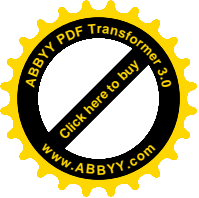
Président : MC.HASSEINE Abdelmalek

Encadreur : LAIADI Djemoui

Examineur : MERZOUGUI Abdelkrim

Promotion Juin 2013





Remerciement

*Tout d'abord remercions **Dieu** tout puissant qui nous a éclairé le chemin.*

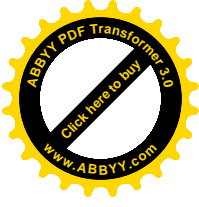
*Nous tenons à remercier tout particulièrement notre encadreur Monsieur « **LAIADI Djemoui** » pour nous avoir aidé, et pour la patience, les conseils, les suggestions qu'elle nous a prodigués, ainsi que pour le soin qu'elle a porté afin de faciliter la réalisation de ce travail.*

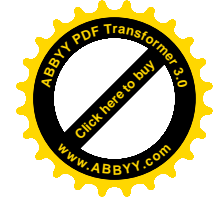
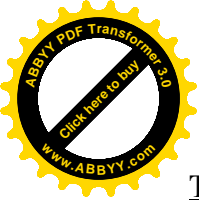
Nous voudrions tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir consacré un peu de leur temps à examiner notre travail.

*Nous tenons à témoigner nos profondes reconnaissances à MC « **HASSEINE Abd Elmalek** » pour nous avoir fait l'honneur de présenter ce jury.*

*Nous sommes également très gratitudes à Monsieur « **MERZOUGUI Abd Elkrim** » d'avoir accepté d'examiner ce mémoire, et pour leurs précieux critiques constructives.*

Nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés pour achever cette thèse.





Titre : Modélisation et Simulation d'une Colonne de Distillation Réactive.

Résumé :

A Cause des bénéfices qu'elle offre, La distillation réactive est considérée comme une voie de production prometteuse pour améliorer les procédés conventionnels.

Ce travail développe un modèle de non-équilibre, adapté au système multiconstituant réactif, au terme de la représentation d'une colonne de distillation réactive pour la production d'acétate de méthyle. Le modèle implique des modules pour représenter la thermodynamique, le transfert simultané de masse et de chaleur, et la réaction chimique. Les équations généralisées de Maxwell-Stefan sont utilisées. La séparation réactive en régime permanent est simulée avec une description rigoureuse du phénomène de réaction-diffusion dans le film diffusionnel. La simulation est effectuée en utilisant le logiciel MATLAB.

Mots-clés : Distillation réactive, équilibre liquide-vapeur, acétate de méthyle, modèle de non-équilibre.

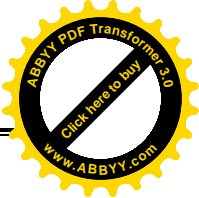
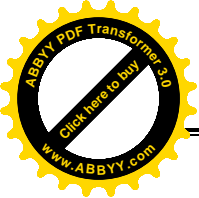
Title: Modelling and Simulation of a Reactive Distillation Column.

Abstract:

Because it's advantages, reactive distillation is considered as promising way to improve classical processes.

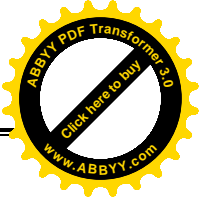
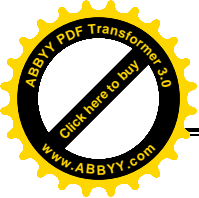
This thesis develops a non-equilibrium model, adapted to multicomponent reactive system, for the representation of reactive distillation column, in order to product the methyl acetate. The model includes modules to represent the thermodynamics, the simultaneous heat and mass transfer, and the chemical reaction. The generalized equations of Maxwell-Stefan are used. The reactive separation at steady-state conditions is simulated with a rigorous description of the reaction-diffusion phenomena in diffusional film. The simulation is realized using MATLAB.

Key words: Reactive distillation, liquid-vapor equilibrium, methyl acetate, non equilibrium model.



Nomenclature et symboles

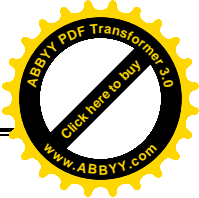
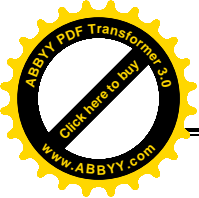
	Désignation	Unité
A	: Aire de la section de la colonne	m^2
a	: Aire l'inter faciale par unité de volume	m^2/m^3
a_p	: Zone d'emballage spécifique	mole/s
B	: débit de Botton	mole/s
C_A	: La concentration d'isobutene	mole/ l
C_B	: La concentration de méthanol	mole/ l
C_C	: La concentration de MTBE	mole/ l
C_p	: Chaleur spécifique	j/mole k
C_t	: La densité molaire totale	mole/ m^3
D	: Diffusivité, également le débit de distillat	m^2/s , mole/s
E	: Taux de transfert de chaleur, facteur de correction dans (II-16)	w/m^2
F	: Débit de Nourrir	mole/s
F_r	: Nombre de Froud	-----
G	: Accélération due à la gravité	$9.89m/s^2$
H	: enthalpie molaire	j/mole
H_0	: Liquide de holdup	m^3/m^3
H_R	: Chaleur de réaction	J/mole
H	: Coefficient de transfert de chaleur	w/m^2k
J	: Diffusive de flux	mole/ m^2s
K	: constante d'équilibre	-----
k	: Coefficient de transfert de masse	m/s
kr	: La constante de la vitesse de réaction	$m^3/mole.s$
L	: débit de liquide	mole/s
I	: Débit du liquide des composants	mole/s
M	: poids moléculaire	kg/mole
N	: le flux de diffusion	mole/ m^2s
P	: Pression total	atm
P^s	: Pression de saturation	atm
Pr	: Nombre de Prandtl	----



Q	: Le flux de chaleur	w/m ²
R	: constante de gaz parfait	JK ⁻¹ mol ⁻¹
Re	: Nombre de Reynolds	----
r _i	: Débit de réaction	mole/m ³ s
Sc	: Nombre de Schmidt	----
T	: Température	K, C
V	: Le débit de vapeur	mole/s
v	: Débit du vapeur des composants	mole/s
We	: Nombre de Weber	----
X	: Fraction molaire de liquide	----
Y	: Fraction molaire de vapeur	----

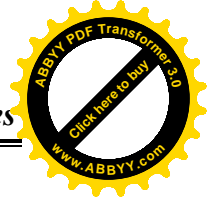
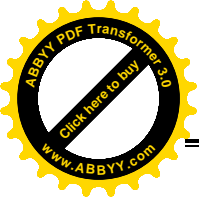
Notation grecque

ε	: Défini par l'équation (II-17)
δ	: facteur de pondération
Φ	: Défini par l'équation (II-65)
Λ	: Défini par l'équation (II-29), et (II-30)
φ	: Fraction du volume
Γ	: Facteur thermodynamique à partir de le modèle de coefficient l'activité
γ	: Coefficient d'activité
η	: Dipôle de moment
λ	: Conductivité thermique W / m.K
μ	: La viscosité du fluide, ou potentielle chimique
ν	: coefficient stœchiométrique d'un composant dans une réaction
Θ	: Défini par l'équation (II-64)
ρ	: Densité, La masse volumique Kg/m ³
σ	: La tension de surface, dyne/cm
ω	: facteur acentrique



Indices

- B : Se référant aux conditions de Botton
 - b : Etat d'ébullition
 - c : Etat critique
 - D : Se référant aux conditions de distillats
 - F : Se référant à nourrir
 - i : constituant i
 - j : constituant j
 - k : constituant k
 - m : Etat de mélange
 - n : Nombre de constituant n
 - t : Etat total
-



Liste des figures

Figure I-1 : Schéma d'une installation flash.....	05
Figure I-2 : Schéma de distillation simple.....	06
Figure I-3 : Garnissages en vrac.....	07
Figure I-4 : Anneaux ordonnés.....	08
Figure I-5 : Garnissages structurés.....	09
Figure I-6: Colonne à plateau.....	09
Figure I-7: Plateau à calottes.....	10
Figure I-8 : Plateau perforé.....	11
Figure I-9 : (a) Procédé conventionnel de production du méthyle acétate (b) Procédé de distillation réactive.....	15
Figure I-10 : Procédés de distillation réactive : (a) production du Méthyle <i>ter</i> -butyl éther MTBE (b) production du mono éthylène glycol (c) alkylation du benzène en Cumène.....	16
Figure II-1 : Un schéma représentant le modèle de non équilibre.....	19
Figure II-2 : Schéma conceptuel pour le procédé de distillation réactive de l'acétate de méthyle.....	20
Figure II-3: Schéma d'une section garnie dans une colonne à garnissage.....	21
Figure II-4 : Condenseur.....	25
Figure II-5 : Schéma de l'étage de l'alimentation.....	26
Figure II-6: Schéma de rebouilleur.....	27
Figure III-1: Algorithme pour le calcul des flux.....	39
Figure II-2 : Algorithme de la procédure de calcul.....	41
Figure III-3-Variation des concentrations en fonction de la distance vers le bas de la colonne.....	44
Figure III-4 : Variation de la pureté de l'ester dans le distillat En fonction du taux de reflux.....	46
Figure III-5 : Variation de la conversion en fonction du taux de reflux.....	46
Figures III-6 Variation de la conversion en fonction de la rétention.....	47
Figures III-7 : Variation de profil de concentration en fonction des coefficients de transfert de matière.....	48
Figure III-8 Variation de fraction molaire de l'acétate de méthyle en fonction de la matrice Γ	49
Figure III-9 : Profil de température en fonction de la longueur de la colonne.....	49

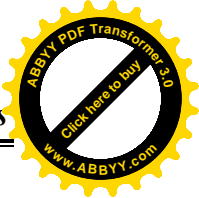
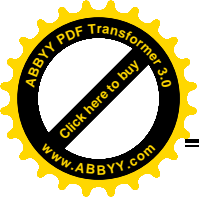


Figure III-10 : Effet de non idéalité de la phase vapeur sur les fractions molaires de l'ester et de méthanol.....50

Figure III-11 : Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la longueur de la colonne (rapport=1.1).....51

Figure III-12 : Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la longueur de la colonne (rapport=1)51

Figure III-13: Variation de la fraction molaire de l'ester en fonction des débits de l'alimentation de l'acide à taux de reflux=252

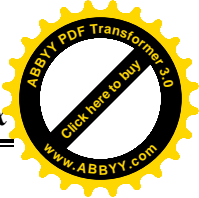
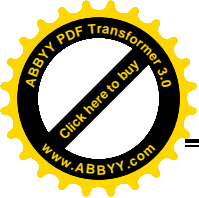
Figure III-14: Variation de taux de conversion en fonction des débits de l'alimentation de l'acide à taux de reflux=252

Figure III-15 : Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la longueur de la colonne (débit de l'acide= $4.116 \cdot 10^{-3}$, de le catalyseur= $2.52 \cdot 10^{-5}$, de le distillat= $2.5 \cdot 10^{-3}$).....53

Figure III-16 : Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la longueur de la colonne (débit de l'acide= $1.029 \cdot 10^{-3}$, de le catalyseur= $063 \cdot 10^{-5}$, de le distillat= $0.935 \cdot 10^{-3}$).....53

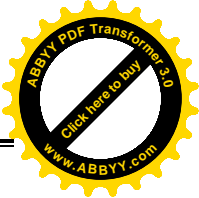
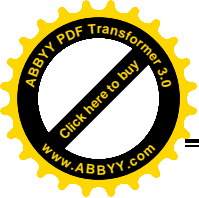
Figure III-17: : Variation de taux de conversion en fonction de débit de l'alimentation de l'acide à taux de reflux=2..... 54

Figure III-18: Variation de taux de conversion en fonction de débit de l'alimentation de le catalyseur à taux de reflux=2.....54



Liste des tableaux

Tableau II-1: Paramètres de l'interaction binaire pour l'équation de Wilson (système-A-)	28
Tableau III-1- Caractéristiques de la colonne	43
Tableau III-2 : Résultats obtenues pour les conditions opératoires présidents	45
Tableau III-1: la conversion et le pourcentage de l'acétate de méthyle dans des valeurs différentes du taux de reflux	45



Résumé

Sommaire général i
Liste des figures..... vii
Liste des tableaux.....x
Nomenclature et symboles:.....xii
INTRDUCTION GENERALE01

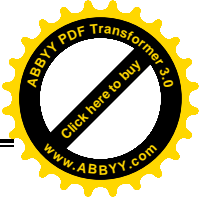
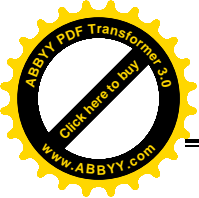
CHAPITRE.I : Analyse bibliographique

I-1-Introduction :.....03
I-2-Généralités sur la distillation :.....03
I-2-1-Définition :.....03
I-2-2-Principe de la distillation :.....03
I-2-3.Mode opératoire de la distillation :.....04
I-2-4-Méthodes de distillation :.....04
I-2-5-Colonne de distillation :.....06
I-3-Distillation réactive :11
I-3-1-Définition :.....11
I-3-2-Rôle de la distillation réactive :.....11
I-3-3-Avantage :.....12
I-3-4-Inconvénients :.....12
I-3-5-complexité de la distillation réactive :.....13
I.3.6-Séparation au service de la réaction :.....13
I.3.6-1-Réaction d'estérification :.....13
I.3.6-2- Réaction d'éthérification :.....15
I-4.Conclusion :.....17

CHAPITRE.II : Modélisation et simulation

II-1-Introduction :.....18
II-2-Le modèle mathématique :.....18
II.2.1 Modèle d'équilibre :.....18
II.2.1 Modèle de non équilibre :.....19





II-3-Description de la colonne :.....19

II-4-Les hypothèses :.....20

II-5-Description du modèle :.....21

II-5-1-Bilan de matière totale :.....21

II-5-2-Bilan de matière partielle :.....22

II-5-3-Bilan thermique :.....23

II-5-4-Relation d'équilibre :.....24

II-5-5- Equations des flux de transfert de matière et de chaleur:.....24

II-5-6-Flux d'alimentation :.....26

II-5-7- Bilan de matière au rébouilleur:.....26

II-6-Equilibre liquide vapeur :.....27

II-6-1-Le modèle thermodynamique de WILSON :.....27

II-6-2-Équations d'état de thermodynamique :.....28

II-6-2-1-Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG :.....28

II-6-2-2-Equation d'état de PENG-ROBINSON :.....29

II-7-Coefficient de diffusion multi-constituant pour la phase liquide :.....30

II-7-1-Diffusion moléculaire dans les fluides :.....30

II-7-2-Coefficient de diffusion dans les mélanges liquides concentrés :.....31

II-8- Les coefficients de transfert et liquide hold-up :.....32

II-8-1. Calcul des coefficients de transfert de matière :.....32

II-8-2.Calcul des coefficients de transfert de chaleur:.....35

II-8-3.Rétention liquide (hold-up) :.....35

II-8-Conclusion :.....36

CHAPITRE.III. : Résultats et discussions

III-1-Introduction :.....37

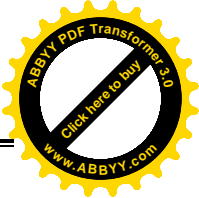
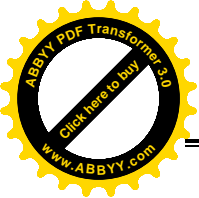
III-2-Calcul des flux :.....37

III-3- Procédure de calcul :.....40

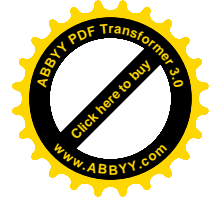
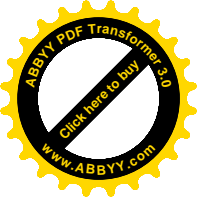
III-4-Stratégie de résolution :.....42

III-5-Résultats et discussion :.....43

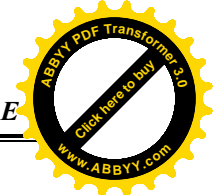
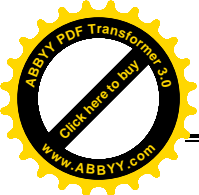
III-5-1-L'effet du taux de reflux:.....45



III-5-2-L'effet de la rétention liquide (hold-up) sur la conversion :.....	47
III-5-3-L'effet des coefficients de transfert de matière :.....	48
III-5-4-L'effet de la matrice des facteurs thermodynamiques Γ :.....	48
III-5-5-Description du profil de la température :.....	49
III-5-6-L'effet de le non idéalité de la phase vapeur :.....	50
III-5-7-L'effet du rapport des débits d'alimentation :.....	50
III-5-8 -L'effet des débits de l'alimentation de l'acide acétique:.....	53
III-6-Conclusion :.....	55
CONCLUSION GENERALE	56
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXES	



INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

La distillation réactive présente un intérêt particulier. Par rapport à un procédé classique basé sur une succession d'étapes de réaction et de séparation, les apports d'un procédé de distillation réactive sont nombreux : réduction de l'investissement par économie d'un ou de plusieurs appareils, réduction des frais de fonctionnement par la limitation des débits de recyclage et par l'intégration énergétique dans le cas de réactions exothermiques, augmentation du taux de conversion par le déplacement de l'équilibre chimique (loi de Le Chatelier), préservation de l'environnement par la limitation des réactions parasites, séparation de mélanges azéotropiques ou de systèmes dont les constituants ont des températures d'ébullition proches. Tous les bénéfices potentiels du procédé de distillation réactive s'accompagnent d'une complexité significative dans le développement et la conception des procédés due au couplage de la réaction, des phénomènes de transfert et des équilibres entre phases.

La réponse apportée par la distillation réactive à ces exigences nouvelles, s'accompagne nécessairement d'une complexification significative des procédés la mettant en œuvre. Bien que connue depuis plus d'un siècle, l'étude systématique de son développement n'est que bien plus récente. Quelques réactions, telles les synthèses d'acétate de méthyle et de MTBE (méthyle tert-butyle éther), en sont même devenues le porte drapeau.

Le champ d'application de la distillation réactive est cependant beaucoup plus vaste, car près d'une centaine de systèmes répartis en une quinzaine de classes de réactions y sont potentiellement candidats ; l'application de la distillation réactive aux systèmes dont la phase liquide est hétérogène, ou systèmes liquide-liquide-vapeur (LLV).

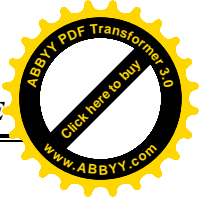
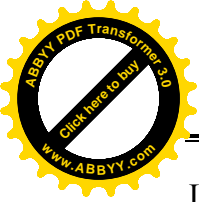
L'objectif de ce travail est la modélisation et simulation d'une colonne de distillation à garnissage d'un système réactif multi constituants. La sortie du modèle pour une réaction spécifique comme la réaction d'estérification du méthanol et de l'acide acétique sera vérifiée dans cette étude.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante :

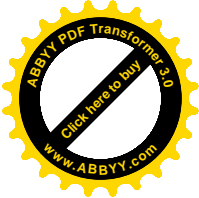
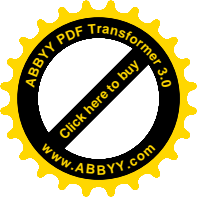
Une Introduction générale qui donne une idée générale sur l'importance et l'intérêt , l'objectif du ce travail.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la distillation et la distillation réactive,

Le second chapitre traite la méthodologie de modélisation et simulation d'une colonne de distillation réactive à garnissage.

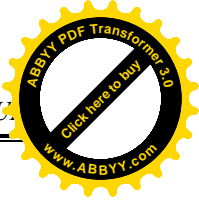
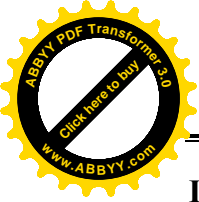


Le dernier chapitre comporte les résultats et leurs discussions de ce travail.
En fin, on termine par une conclusion générale.



CHAPITRE I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE



I-1-INTRODUCTION

La distillation est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la séparation et la purification des mélanges de constituants chimiques. Les plus grands utilisateurs de ce procédé sont les industries du pétrole, agroalimentaire et pharmaceutique.

Ce procédé est connu depuis plus de 2000 ans et semble-t-il mis en pratique industriellement depuis au moins 500 [01].

Aujourd'hui la distillation réactive est devenue un axe de recherche plus important en génie chimique, bien que le concept de la distillation réactive est connu depuis longtemps. Dans les années 1920 la technique de la distillation réactive a été appliquée à des procédés d'estérification en utilisant des catalyseurs homogènes [02].

Ce chapitre de manuscrit est dédié aux notions théoriques et à l'analyse bibliographique des travaux sur la distillation et la distillation réactive.

I-2-Généralités sur la distillation

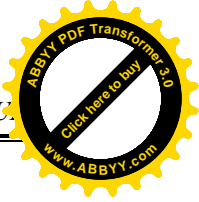
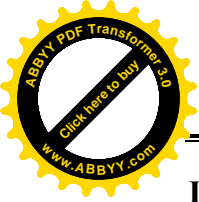
I-2-1-Définition

La distillation est la méthode de séparation par excellence, ancienne, bien établie, bien comprise, avec un large champ d'application. En tant que grande opération industrielle, elle possède des qualités intrinsèques qu'aucune autre méthode ne peut lui disputer :

- Sa capacité à traiter de très grands flux ;
- Sa flexibilité qui lui permet de répondre à des modifications de composition de charge; de spécifications, de produits, de débit traité ;
- Sa fiabilité qui s'appuie sur une bonne reproductibilité des résultats, des possibilités importantes de prévision a priori, et une technologie simple et robuste ; [03].

I-2-2-Principe de la distillation

Le principe de la distillation, comme méthode de séparation, est basé sur la différence de volatilité des constituants du mélange à purifier. Dans un mélange binaire non azéotropique (ex. eau – méthanol), le constituant le plus volatil aura la température d'ébullition la plus basse (qualifié de 'léger' ; méthanol : $T_{\text{ébu}}=64,3^{\circ}\text{C}$ à 1 atm) et le constituant le moins volatil aura la température d'ébullition la plus haute (qualifié de 'lourd' ; eau, $T_{\text{ébu}}=100,0^{\circ}\text{C}$ à 1atm). La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative α_{ij} est assez élevée ($\alpha_{ij}>1,2$). [01].



I-2-3-Mode opératoire de la distillation

La séparation avec une colonne à plateaux ou à garnissage peut être réalisée de manière continue ou discontinue [04].

A/Distillation en mode continu

En distillation continue, un mélange alimente à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être de préférence la plus riche en produit le moins volatil. On récupère en tête de colonne, après condensation, un condensat dont une partie constitue le distillat (de composition faible en produit le moins volatil).

L'élimination du distillat et du résidu s'effectue en continu et l'ensemble des paramètres reste constant (de composition du distillat et du résidu, températures, débits de résidu et de distillat). La plupart des distillations sont conduites en mode opératoire continu, adapté pour les forts tonnages des industries de la chimie lourde et pétrochimie, et fonctionnent en régime permanent [04].

B/Distillation en mode discontinue

La distillation discontinue ou (distillation batch) est utilisée pour les produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, régénération de solvant et fonctionne en régime transitoire.

Un inconvénient de la distillation discontinue est que, pour un débit de production donné, l'équipement nécessite un bouilleur plus grand. Il demande aussi plus d'attention de la part des opérateurs. Parce que c'est un procédé dynamique, il est plus difficile contrôler et à modéliser [04].

I-2-4-Méthodes de distillation

La vaporisation partielle d'un mélange liquide (non azéotropique) produisant une vapeur plus riche en constituant le plus volatil (ou léger), on distingue trois modes principaux, plus ou moins efficaces, de séparation des constituants par distillation :

1-distillation à l'équilibre en continu sur un étage théorique, appelée distillation éclair (flash) ;

2-distillation progressive simple (ou différentielle) en discontinu sur un étage théorique ;

3-rectification continue ou discontinue sur une cascade d'étages théoriques à contre –courant (la plus efficace donc plus employée pour les séparations requérant bonne efficacité) [05].

A/Distillation éclair(ou distillation flash)

La distillation simple ne permettant que la séparation partielle du constituant le plus volatil contenu dans un mélange, elle ne peut donc s'appliquer qu'à une alimentation de composition constante susceptible d'être introduite avec un débit constant dans un bouilleur [06].

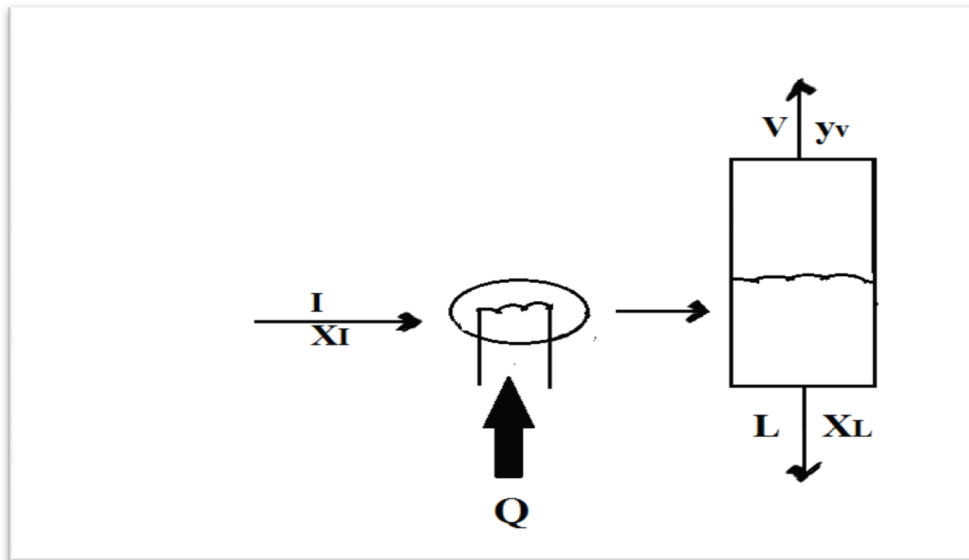


Figure I-1 : Schéma d'une installation flash

B/Distillation simple

La distillation simple était autrefois appelée simplement distillation.

C'est l'évaporation partielle d'un liquide qui permet au mieux d'obtenir une vapeur en équilibre avec le liquide résiduel.

L'opération peut être menée dans un appareil tel que celui de la figure 1-2. L'alimentation liquide I passe dans un échangeur W où elle est partiellement évaporée. Le mélange biphasique entre dans un séparateur S qui assure une bonne séparation du liquide et de la vapeur. La phase vapeur est condensée dans un condenseur C et constitue le distillat D. La phase liquide est recueillie au fond du ballon séparateur et constitue le résidu E.

La distillation simple est le plus souvent appelée évaporation quand elle se fait avec échange de chaleur, et détente (ou flash) dans le cas contraire. Dans la suite, nous utiliserons le terme de distillation (sans adjectif) pour désigner les séparations comportant plusieurs étages d'équilibre liquide-vapeur et que l'on appelait autrefois distillations fractionnées [07].

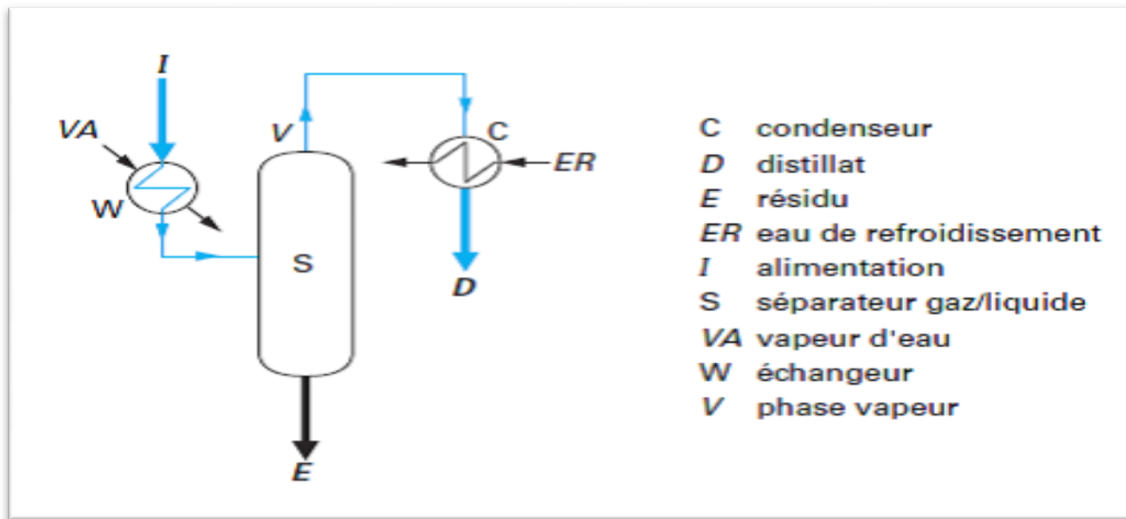


Figure I-2 : Schéma de distillation simple

C/Rectification (distillation avec reflux)

La rectification est assimilée à une distillation répétée et concerne les mélanges à séparer dont les différences de volatilité sont faibles. par comparaison à une simple distillation, dans la rectification on ne prélève pas la totalité du distillat, car après condensation, une partie retourne dans l'appareil effectuant l'opération.

Du point de vue de sa méthode d'exécution, la rectification peut être réalisée en continu ou en discontinu [06].

I-2-5-Colonne de distillation

L'appareil dans la quel la distillation se développe est une tour appelée colonne de distillation.

A/Colonne à garnissage

Le garnissage doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Produire une grande surface de contact ente le liquide et le gaz ;
- Possède de bonnes propriétés pour l'écoulement des fluides, (la fraction de vide ϵ doit être grande) ;
- Etre inerte vis-à-vis des réactifs ;
- Etre facile à manipuler et à installer ;
- Etre bon marché ; [08].

❖ Garnissages en vrac

Si l'on prévoit d'utiliser une colonne garnie, les essais seront effectués sur une colonne équipée d'un garnissage similaire et du même matériau. S'il s'agit de garnissage en vrac, il sera d'une dimension inférieure ou égale à 1/12 du diamètre de la colonne qui aura elle-même un

diamètre minimal de 200 mm ; d'autre part la hauteur d'un lit ne dépassera pas 80 fois la dimension du garnissage. Ces mesures permettent de s'affranchir de l'influence des parois et de la hauteur du lit sur l'efficacité [09].

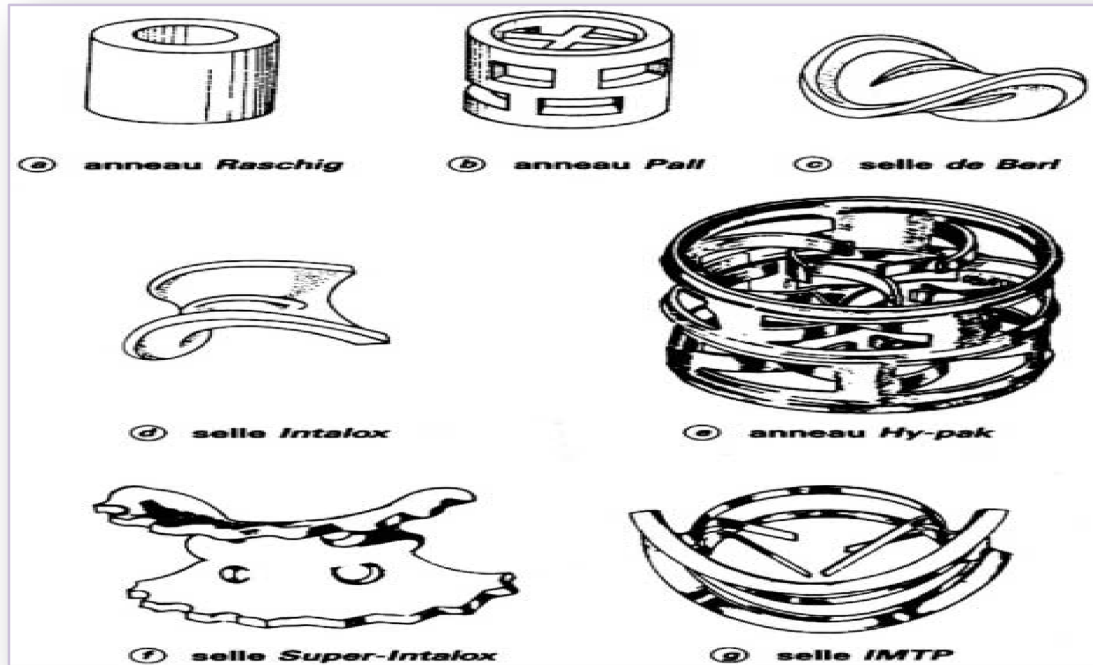


Figure I-3 : Garnissages en vrac

❖ Garnissages systématiques

Par opposition aux garnissages vrac, les garnissages systématiques ne sont pas disposés de manière aléatoire. On distingue les garnissages ordonnés, les garnissages de type “matelas” et les garnissages structurés [05].

❖ Anneaux ordonnés

Les empilages d'anneaux ordonnés sont souvent utilisés comme premières couches interposées entre une grille formée de poutres et le garnissage en vrac (figure 2). Cette disposition est particulièrement recommandée pour les colonnes de grand diamètre lorsque la charge de garnissage est importante ou lorsque les problèmes de corrosion requièrent une grille briquetée. L'emploi d'anneaux ordonnés comportant un cloisonnement simple ou multiple se révèle alors intéressant pour augmenter la surface d'appui :

- du garnissage en vrac sur les anneaux ordonnés ;
- des couches d'anneaux ordonnées les unes sur les autres ;
- des anneaux ordonnés sur la grille support briquetée.

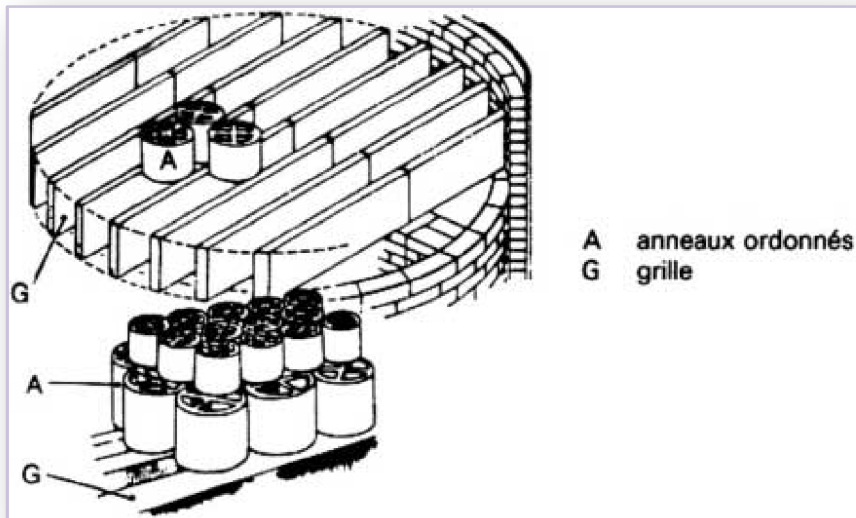


Figure I-4 : Anneaux ordonnés

❖ **Matelas**

Ils sont obtenus par juxtaposition de bandes de tissus métalliques ou plastiques gaufrées. Les ondes de gaufrage forment des canaux inclinés à 45° parfois simples, plus souvent en chevrons. Les éléments, de 0,1 à 0,15 m (4 à 6 in) de hauteur, sont cylindriques, d'une seule pièce pour un diamètre inférieur ou égal à 0,3 m (1 ft), en plusieurs pièces pour des diamètres supérieurs [05].

❖ **Garnissages structurés**

Ce sont des éléments autoporteurs formés de canaux inclinés à 30 ou 45° sur la verticale, le diamètre hydraulique de ces canaux est variable depuis environ 0,01 m suivant les produits ; ces canaux peuvent être éventuellement munis de perforations. Ces éléments sont fournis en acier, en plastique ou en céramique. Ces garnissages, conçus initialement pour des distillations sous vide poussé, jusqu'à communément 2 500 Pa (soit 19 mm Hg), pour lesquelles ils semblent avoir conquis le marché, progressent également dans le domaine des distillations et des absorptions à pression atmosphérique [10].



Figure I-5 : Garnissages structurés

B/Colonnes à plateaux

Le premier moyen de favoriser le contact gaz-liquide est de faire « buller » le gaz dans un liquide retenu dans une capacité : le plateau. Les plateaux doivent être conçus comme des lieux de rencontre optimale du liquide et de la vapeur [08].

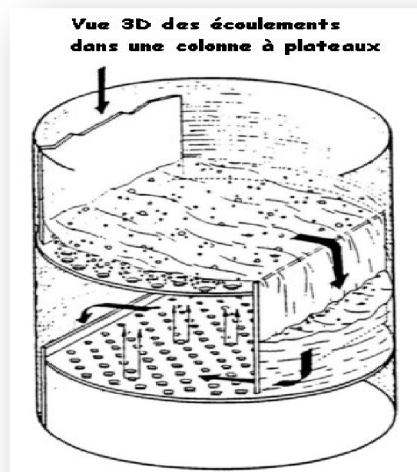


Figure I-6: Colonne à plateau

Le plateau, qui est la partie active de la colonne et sur lequel sont disposés les éléments de barbotage, les barrages et les trop-pleins, a pour le rôle la mise en contact de deux phases en mouvement, de manière à les rapprocher le plus possible de l'état d'équilibre [06].

Le mouvement des phases peut se faire de deux façons :

- À contre courant : sur un plateau constitué exclusivement par des trous ou des fontes et où le liquide et le vapeur s'écoulent par des orifices;
- À courant croisés : sur un plateau où la phase vapeur traverse une couche de liquide (déterminée par un barrage) se déplaçant horizontalement avant de déboucher par le trop-plein sur le plateau inférieur.

Il existe trois types principaux de plateaux aux multiples variantes de détail suivant les constructeurs ainsi que la disposition des éléments de barbotage :

❖ Plateau à calottes

Un plateau à calottes à une seule passe en fonctionnement est schématisé figure I-7. Le gaz sortant des fentes des calottes barbote dans le liquide et crée une émulsion sur le plateau. C'est au sein de cette émulsion que se produit l'échange de matière et de chaleur

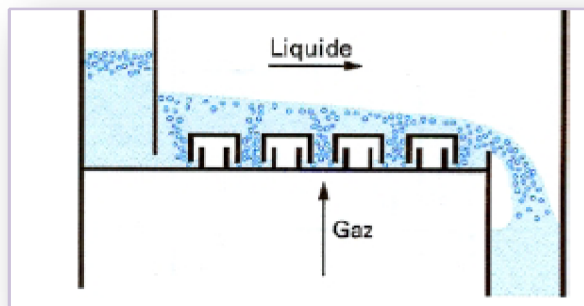


Figure I-7: Plateau à calottes

❖ Plateau perforé

Ces colonnes sont peu coûteuses et assez efficaces. On emploiera surtout du matériel en verre (colonne Oldershaw) ou en acier. Le diamètre minimal est de 50 mm en verre, 150 mm si l'on veut extrapoler une colonne en acier. L'espacement inter plateau est de l'ordre de 100 à 200 mm. La souplesse est faible et le caractère délicat de l'extrapolation en efficacité limite considérablement leur intérêt.

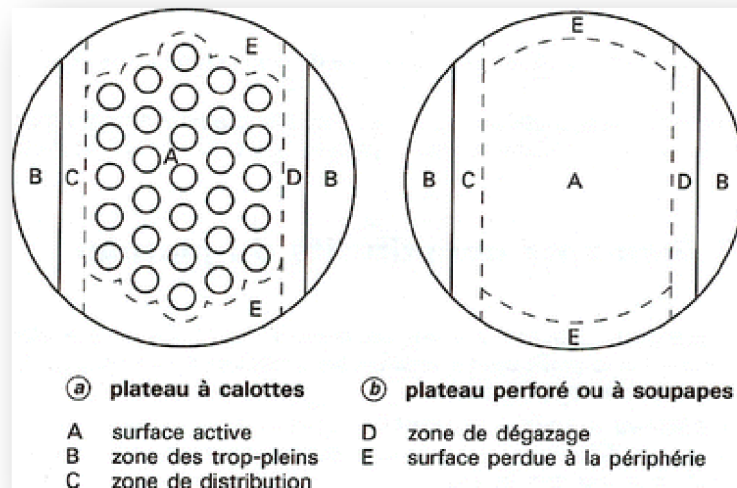


Figure I-8 : Plateau perforé

❖ Plateau à clapets

Les avantages reconnus aux plateaux à soupapes sont les suivants.

- Grande vitesse de vapeur admissible
- Constance de l'efficacité dans un large domaine
- Faible prix [11]

I-3-Distillation réactive

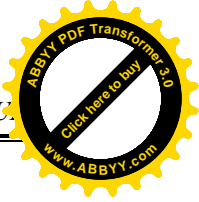
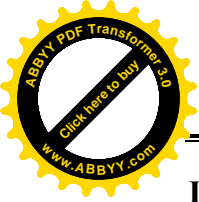
La distillation réactive est l'un des procédés intensifiés les plus reconnus des séparations réactives. Elle est considérée comme une technique prometteuse, parce que la réaction et la distillation sont rassemblées dans le même équipement. Ce procédé comporte une économie significative en ce qui concerne le coût d'équipement et le coût d'opération [12].

I-3-1-Définition

La distillation réactive, par héritage du concept de séparation réactive, peut être définie comme étant la mise en œuvre simultanée, au sein d'un même appareil, de réactions chimiques et d'une distillation multi-étagée [13].

I-3-2-Le rôle de la distillation réactive

Généralement, les buts principaux de la distillation réactive sont améliorer la séparation, augmenter le taux de conversion de la réaction, augmenter la capacité et la sécurité du procédé [12].



I-3-3-Avantage

Plusieurs avantages de la distillation réactive existent par rapport à un procédé réactionnel classique :

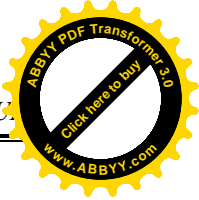
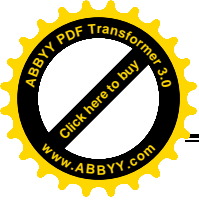
- diminution du coût des équipements et d'opération
- amélioration de la sécurité des équipements
- augmentation de la productivité
- diminution de la consommation énergétique
- diminution du coût d'opération
- préservation de l'environnement en diminuant la formation des sous-produits des réactions [12].

I-3-4-Inconvénients

Combiner la réaction et la séparation n'est pas toujours avantageux, et dans certains cas, elle ne pourrait même pas être faisable.

La température et la pression de la réaction et de la séparation doivent être compatibles pour que les conditions du procédé soient faisables. Il faut que la température d'opération ne dégrade pas le catalyseur et n'influence pas l'efficacité ou la durée de vie du catalyseur. Atteindre l'équilibre de la réaction exige un temps de séjour assez long, ce qui signifie une rétention significative dans la section réactive. Par contre une rétention importante diminue l'efficacité de la séparation, car elle diminue les aires interfaciales. Comme la réaction nécessite un certain temps de séjour, une rétention de volume plus grande est nécessaire, qui limite la géométrie de la colonne. La structure de catalyseur utilisée dans la colonne de distillation réactive peut générer des limitations externes de transfert de masse, qui peut mener aux changements du taux de réaction et sélectivité de produits. Au cours de la distillation réactive, au moins deux, mais dans certain cas trois phases (si un catalyseur hétérogène est utilisé) existent en même temps qui peut limiter l'équilibre entre les phases par les phénomènes diffusionnels.

L'efficacité de séparation, le temps de séjour et le système de catalyseur doivent donc être ajustés dans tous les cas. Le design systématique est inévitable pour la conception du procédé de la distillation réactive [12].



I-3-5-complexité de la distillation réactive

La distillation réactive prend une place particulière parmi les autres réacteurs multifonctionnels (adsorption, chromatographie et absorption réactives) du fait qu'elle est susceptible de mettre en jeu jusqu'à trois états physiques et jusqu'à quatre phases : une phase solide constituée par le catalyseur dans le cas d'une réaction hétérogène, une ou deux phases liquides et une phase vapeur. La réaction chimique peut être instantanément équilibrée ou contrôlée par une cinétique homogène ou hétérogène. Elle peut avoir lieu aussi bien en phase liquide homogène ou hétérogène et/ou en phase vapeur. L'équilibre entre phases peut ou pas être limité par les phénomènes diffusionnels.

Enfin, le mode opératoire de la colonne peut être continu, batch ou hybride.

Le couplage de deux phénomènes, réaction et équilibres entre phases, rend l'analyse et la conception des procédés de distillation réactive beaucoup plus complexe que celle des réacteurs ou des colonnes de distillation conventionnelle. L'introduction de la séparation dans une zone de réaction génère des interactions complexes entre l'équilibre de phases (liquide - vapeur ou liquide - liquide - vapeur), le transfert de matière liquide - vapeur et solide - liquide - vapeur (dans le cas de procédés catalytiques) et les cinétiques de réaction [13].

I-3-6-Séparation au service de la réaction

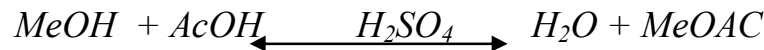
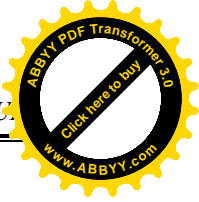
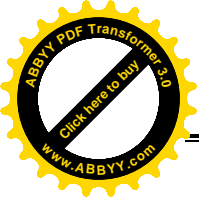
On trouve dans la littérature des exemples de mise en œuvre des procédés de distillation réactive pour différents types de réactions.

I-3-6-1. Réaction d'estérification

L'exemple le plus éloquent, largement cité dans la littérature, montrant les bénéfices que peut apporter le procédé de distillation réactive par rapport à un procédé classique est celui de la production de l'acétate de méthyle [13].

L'acétate de méthyle de grande pureté est utilisé en grandes quantités comme produit intermédiaire dans la fabrication d'une variété de polyesters tels que le support de film photographique et de l'acétate de cellulose. La fabrication de l'acétate de méthyle en grande pureté par la réaction d'estérification de l'acide acétique avec du méthanol catalysée par un acide [14].

La production de l'acétate méthylique (CH_3OOCH_3 , $MeOAc$) peut être effectuée par la réaction d'estérification de l'acide acétique (CH_3COOH , $AcOH$) avec le méthanol (CH_3OH , $MeOH$) et catalysée par H_2SO_4 ou par une résine acide [12].



Le taux de la réaction de l'ester, r_E , par unité de volume de liquide ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$) a été exprimé par Smith [15].

$$r_E = \frac{K_r [H^+] C_t x_A x_M}{(x_M + K_e x_w)} \quad (\text{I-1})$$

Où K_e est la constante d'équilibre

$$K_e = \frac{\rho_M}{M_M (0.11 + 0.00070T^{1.556})} \quad (\text{I-2})$$

Les indices A, M, W se réfèrent à l'acide acétique, le méthanol et l'eau, respectivement. et T est la température en °C.

La valeur de K_r est donnée par la relation suivante :

$$K_r = 1.2 \times 10^3 \exp\left(\frac{-10200}{R(T + 273)}\right) \quad (\text{I-3})$$

Le procédé pour fabriquer le méthyle d'acétate est rendue difficile par une variété de facteurs:

- (a) les limites de l'équilibre de la réaction,
- (b) la difficulté de séparer AcOH et H₂O,
- (c) la présence de deux point d'azéotropes (MeOAc-H₂O et MeOAc-MeOH) [16].

L'intégration de la distillation réactive dans le flowsheet du procédé (figure I-9(b)) permet de remplacer le réacteur et les 9 colonnes de séparation par une seule colonne de distillation réactive dans laquelle une conversion complète des réactifs est atteinte. Les coûts d'investissement et de fonctionnement sont réduits de manière significative [17].

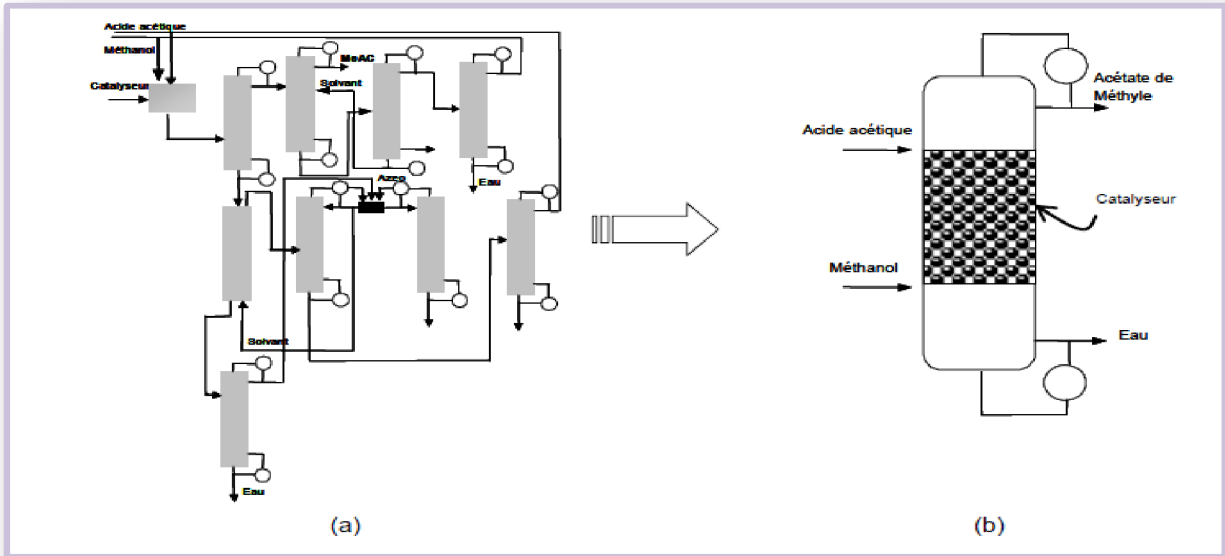
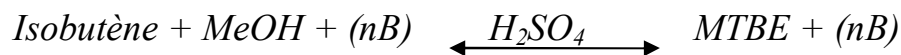


Figure I-9 : (a) Procédé conventionnel de production du méthyle acétate (b) Procédé de distillation réactive.

I-3-6-2-Réaction d'éthérification

Un autre exemple couramment cité lorsqu'on évoque la distillation réactive est le cas de la production de méthyle tert-butyle éther (MTBE) à partir du méthanol et de l'isobutène issu de la coupe C4 du pétrole [18]. Le procédé classique est particulièrement complexe, le mélange quittant le réacteur forme trois azéotropes à température minimale. Plusieurs études ont montré que la production de MTBE par distillation réactive, ne nécessitait qu'une seule colonne de distillation réactive avec deux alimentations, l'une consiste en méthanol et l'autre en butènes (isobutène et l'inerte n-butène). La réaction s'écrit :



L'équation de la vitesse de réaction adoptée est donnée par la relation suivante [19]. Où l'effet de catalyseur a été pris en considération.

$$r_i = K_s K_A \left[\frac{C_A C_B^{0.5} - C_C^{1.5}}{(1 + K_A C_A C_B + K_B)^{1.5}} \right] \quad (I-4)$$

Avec

$$K_s = \text{Exp} \left(28.868 - \frac{87900}{RT} \right) \quad (I-5)$$

$$K_A = \text{Exp}\left(-30.795 + \frac{97500}{RT}\right) \tag{I-6}$$

$$K_B = \text{Exp}\left(38.876 - \frac{119000}{RT}\right) \tag{I-7}$$

Le MTBE est récupéré en pied de colonne et l'inerte en tête de colonne (figure I-10(a)). Dans ce cas, encore, les conditions de fonctionnement de la colonne permettent d'outrepasser les difficultés de séparation liées aux azéotropes [20].

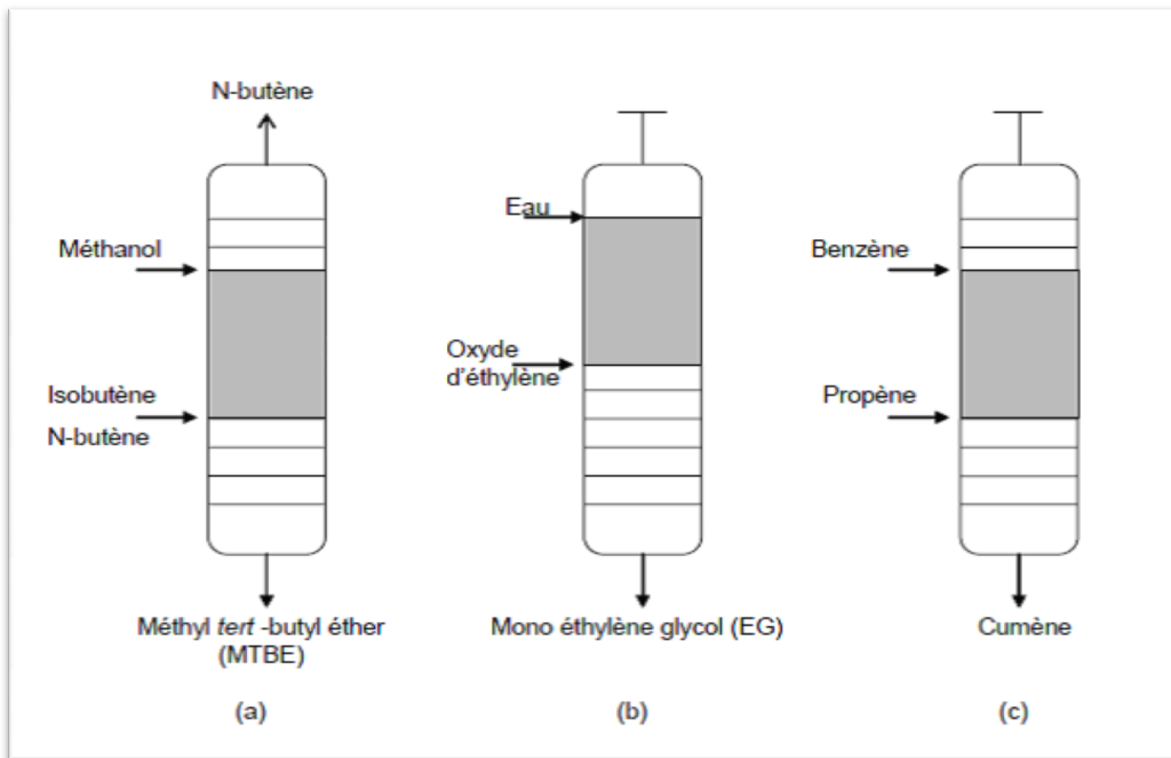
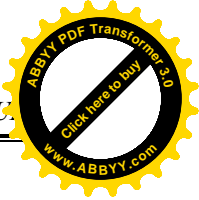
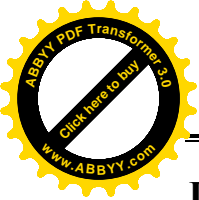


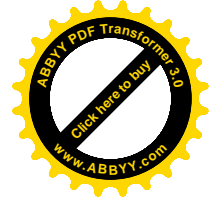
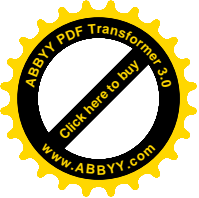
Figure I-10 : Procédés de distillation réactive : (a) production du Méthyle *ter*-butyl éther MTBE (b) production du mono éthylène glycol (c) alkylation du benzène en Cumène



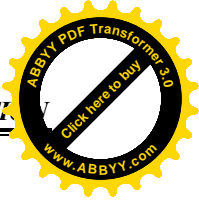
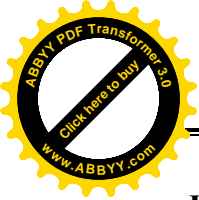
I-4-Conclusion

La Distillation réactive est un procédé de séparation des systèmes réactifs multi constituants. La combinaison d'une réaction réversible et la distillation est une technique largement utilisée pour augmenter la conversion des réactifs à des niveaux supérieurs à la conversion à l'équilibre. La distillation réactive devient de plus en plus populaire dans l'industrie chimique [21].

L'application de la ce procédé peut diminuer le prix d'installation, la consommation énergétique, et la production de sous produits. Dans le cas de la production de l'acétate de méthyle, un seul appareil remplace le réacteur et une série des colonnes à distiller (ce qui signifie un prix d'installation cinq fois plus petit) ; il n'y a pas de recyclage, il n'y a qu'une seule colonne à distiller (ce qui signifie une consommation énergétique cinq fois plus petit) ; en plus il n'y a pas de besoin de tiers corps (l'acide acétique, un des réactifs, est utilisé pour casser l'azéotrope entre le méthanol et l'acétate de méthyle) [22].



CHAPITRE II
MODELISATION
ET
SIMULATION



II-1-INTRODUCTION

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est d'abord de formuler un modèle mathématique général pour l'analyse des systèmes réactifs en phase liquide et ensuite de présenter une approche de conception des procédés de distillation réactive aux systèmes réactifs en phase liquide. Cette méthodologie est basée sur le modèle de Sawistowski (1988) [23]. et le modèle de non équilibre de Krishnamurthy (1985) [24].

Le modèle de non-équilibre pour la description de colonne de séparation par distillation est présenté. Ce modèle prend en compte la compétitivité diffusionnelle des espèces lors d'un transfert multi constituant. Les équations généralisées de Maxwell-Stefan sont donc utilisées pour modéliser le transfert de matière dans la zone diffusionnelle (film).

Une modélisation fine des colonnes de séparation associe un ensemble des modélisations adéquates des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le procédé de séparation à fin de s'affranchir d'un certain nombre d'hypothèses restrictives. Le modèle intègre donc plusieurs sous-modèles se rapportant à l'hydrodynamique, à la thermodynamique non-idéale, aux réactions chimiques et aux phénomènes de transfert entre les phases [25].

II-2-Modèle mathématique

Afin de faire un modèle pour une colonne de distillation réactive il y a deux approches disponibles dans la littérature :

1. le modèle d'étages d'équilibre
2. le modèle d'étages de non équilibre

II.2.1 Modèle d'équilibre

Le principe du modèle d'équilibre est basé sur l'équilibre thermodynamique entre le liquide et la vapeur sortant de l'étage. Les équations mathématiques du modèle, bien connues comme les équations 'MESH', pour chaque étages sont les suivantes :

- bilan matière (M-'mass balance')
- équation d'équilibre thermodynamique (E-'equilibrium')
- équation de sommation des fractions molaires (S-'summation')
- bilan thermique (H-'enthalpy balance') [26].

II.2.1 Modèle de non équilibre

Le modèle de non équilibre décrit les cinétiques de transfert de matière et de chaleur entre les phases. Le modèle de non équilibre le plus connu est celle de double film de Maxwell-Stefan. Les débits de transfert ont été formulés en utilisant les équations de Maxwell-Stefan, cette approche est donc appelé « l'approche de Maxwell-Stefan » [26].

Dans le cas de ce dernier modèle ; au lieu de supposer l'équilibre entre le liquide et la vapeur à la sortie de chaque section, à l'approche de Maxwell-Stefan on introduit un film liquide et un film de vapeur avec des gradients de température et de concentration. Les films se rencontrent à l'interface, où l'équilibre est supposé entre la vapeur et le liquide [27].

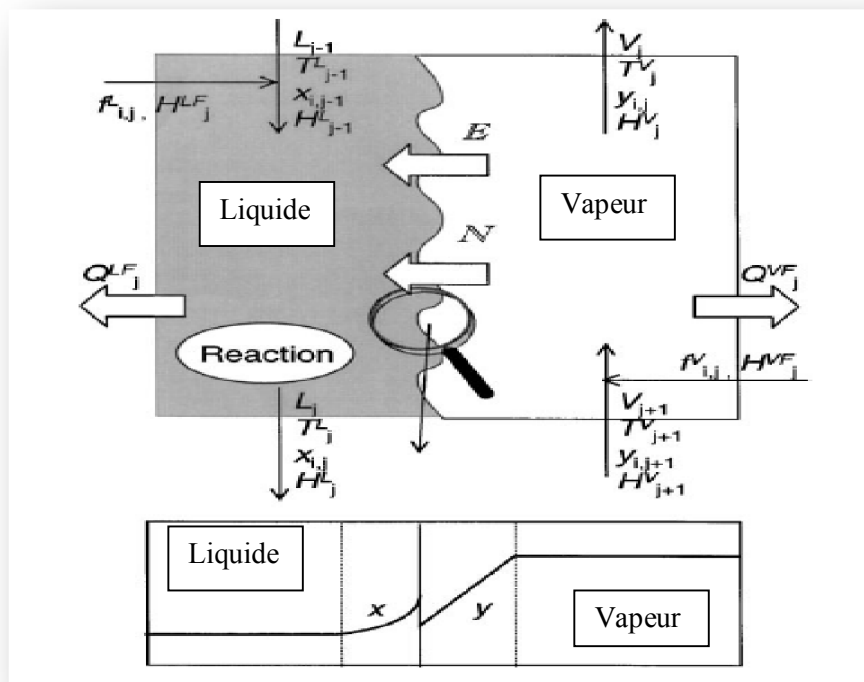


Figure II-1 : Un schéma représentant le modèle de non équilibre [28].

II-3-Description de la colonne de distillation réactive à garnissage

La figure II-2 montre la base de la colonne à contre-courant de distillation réactive à garnissage où la réaction aura lieu dans la section intermédiaire de la colonne. La position des alimentations est usuellement dictée par la volatilité relative des réactifs, ce qui conduit à alimenter le constituant le plus lourd (ex : acide acétique) au-dessus du plus léger (ex ; n-méthanol) ; Au-dessus de la section de réaction, l'eau et le méthanol sont extraits par l'acide acétique, tandis que dans la partie inférieure, le méthanol est séparé du l'eau. L'acétate de

méthyle devrait être le distillat, et l'eau doit être le produit de fond (résidu). L'acide sulfurique a été mélangé et alimenté avec l'acide acétique.

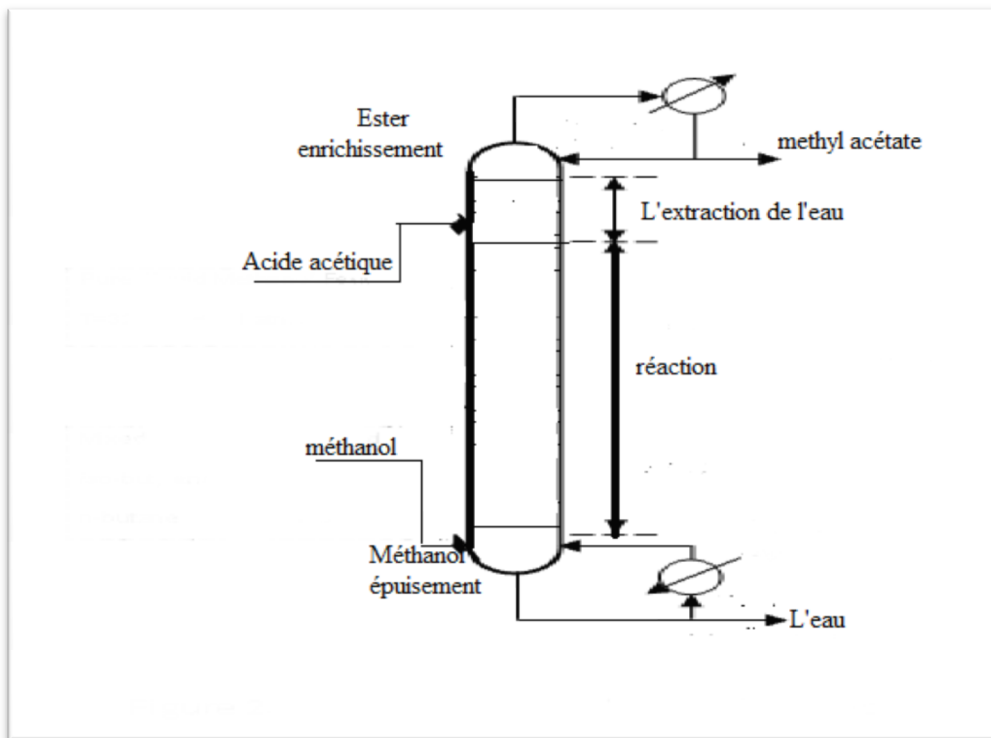


Figure II-2 : Schéma conceptuel pour le procédé de distillation réactive de l'acétate de méthyle

II-4-Les hypothèses

Le modèle de non-équilibre se distingue par le choix du modèle de transfert entre phases, le choix de la loi de diffusion, la stratégie de la prise en compte des réactions chimiques, le choix de localisation des réactions, et le choix de la prise en compte du transfert thermique.

Les principales hypothèses et approches du modèle de non-équilibre décrit dans le cadre de ce chapitre sont :

- 1) Transfert de la matière et de la chaleur se produit qu'à l'interface
- 2) La colonne est adiabatique
- 3) La théorie des deux films de transfert de matière est appliquée
- 4) La réaction déroule dans la phase liquide
- 5) La chute de la pression à travers la colonne est négligeable

II-5-Description du modèle

Les phénomènes de transfert et de réaction sont étudiés sur un élément différentiel de la colonne, puis intégrés sur toute la colonne (Figure II-3). Un étage de non-équilibre représente un élément de discrétisation de la colonne, cet étage est un élément différentiel de la colonne.

Dans un étage non-équilibré, l'échange de matière et de chaleur est déterminé par le flux réel des constituants transférés à l'interface plutôt que par le concept d'équilibre thermodynamique

Les bilans matières partiels et d'énergie sont établies pour les deux phases en régime permanent. A cause de la présence des réactions instantanément équilibrées, les conditions d'équilibre chimique doivent être également écrites et satisfaites [25].

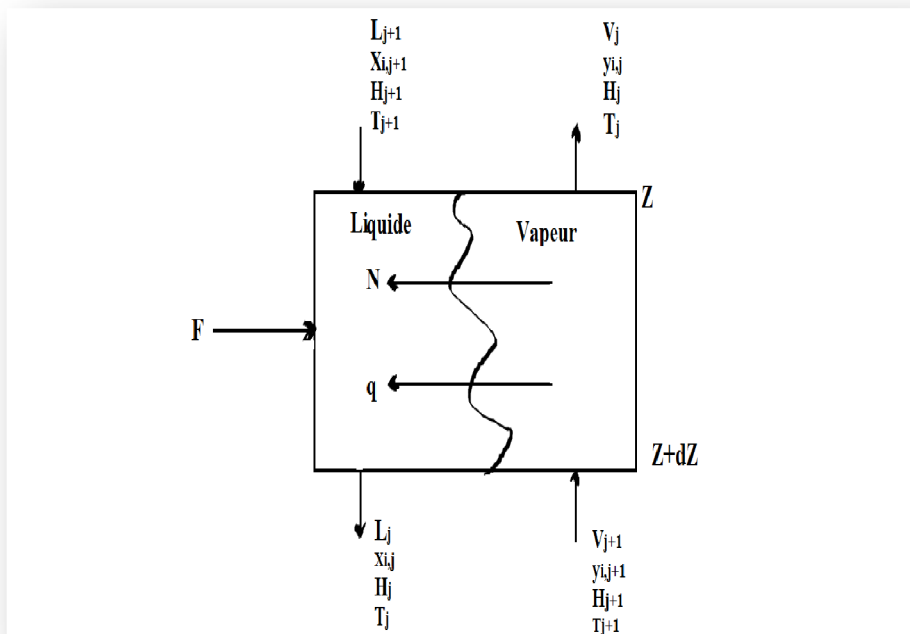


Figure II-3: Schéma d'une section garnie dans une colonne à garnissage

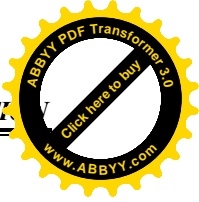
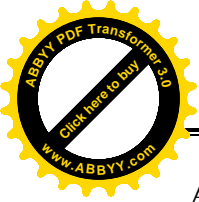
II-5-1-Bilan de matière totale

Phase liquide :

$$\frac{dL}{dz} = -Nt^L aA + HoA \sum_{i=1}^{n_c} v_i r_i \tag{II-1}$$

Phase vapeur :

$$\frac{dV}{dz} = -Nt^V aA \tag{II-2}$$



Avec

$$Nt^L = Nt^V \tag{II-3}$$

L et V : sont les débits de la phase liquide et la phase vapeur respectivement

Nt^L, Nt^V : sont les flux molaires total de transfert de la phase vapeur vers la phase liquide.

Les flux sont positifs pour le transfert de la phase vapeur vers la phase liquide et négatif pour le liquide vers la vapeur,

a : l'aire interfaciale du transfert de la matière et de chaleur par unité de volume.

A : la section de la colonne (m^2).

H_0 : holdup

r_i : débit de la réaction ($mole/m^3s$)

ν_i : coefficient stœchiométrique d'un composant dans une réaction

n_c : nombre de constituants

II-5-2-Bilan de matière partielle

Phase vapeur :

$$\frac{dv_i}{dz} = \frac{d(Vy_i)}{dz} = -Nt^V aA \tag{II-4}$$

Phase liquide:

$$\frac{dl_i}{dz} = \frac{d(Lx_i)}{dz} = -Nt^L aA + r_i H_0 A \tag{II-5}$$

Avec

v_i et l_i : sont les débits molaires de constituant i dans la phase vapeur et la phase liquide respectivement

x_i et y_i : sont les fraction molaires de constituant i dans la phase liquide et vapeur respectivement.

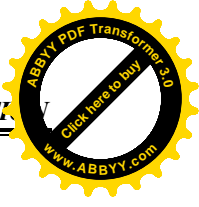
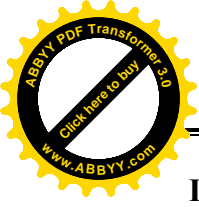
Les dérivés des fractions molaires peuvent être calculées en substituant les équations (II-1) et (II-2) dans les équations (II-4) et (II-5), donc on obtient pour :

Phase vapeur :

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{1}{V} \left(-y_i \frac{dV}{dz} - Nt^V aA \right) \tag{II-6}$$

Phase liquide:

$$\frac{dx_i}{dz} = \frac{1}{L} \left(-x_i \frac{dL}{dz} - Nt^L aA + r_i H_0 A \right) \tag{II-7}$$



II-5-3-Bilan thermique

Le profil de la température de phase liquide et de la phase vapeur ne peut pas être le même au long de la colonne en raison de la réaction et de l'évaporation. La température des deux phases peut être calculé par les deux approches suivantes:

- (1) on supposant que le système fonctionne dans des conditions d'équilibre, qui est, le liquide est à son point de bulle et la vapeur est à son point de rosée.
- (2) on dérivant l'équation du bilan thermique pour obtenir les équations aux dérivées température.

Pour la deuxième approche, les bilans thermiques sont les suivants :

Phase vapeur :

$$\frac{d(vH^V)}{dz} = \sum_{i=1}^{n_c} N_t^V aAH_i^V + h^V aA(T^V - T^I) \tag{II-8}$$

Phase liquide :

$$\frac{d(LH^L)}{dz} = \sum_{i=1}^{n_c} N_t^L aAH_i^L + h^L aA(T^I - T^L) + H_0 AH_R \sum_{i=1}^{n_c} \nu_i r_i \tag{II-9}$$

Avec :

H^V : Enthalpie molaire de la phase vapeur (J/mole)

H_R : Chaleur de réaction (J/mole)

H^L : Enthalpie molaire de la phase liquide (J/mole)

h^V et h^L : sont les coefficients de transfert de chaleur de la phase vapeur et liquide.

T^V , T^L , T^I : sont les températures de la phase vapeur, de la phase liquide et de l'interface respectivement

Les équations des bilans thermiques expriment en termes de T^V , T^L sont :

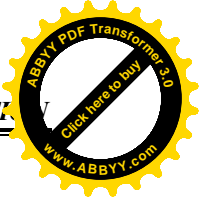
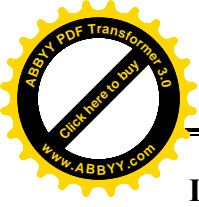
Phase vapeur :

$$\frac{dT^V}{dz} = \frac{h^V aA(T^V - T^I)}{\sum_{i=1}^{n_c} v_i Cp_i^V} \tag{II-10}$$

Phase liquide :

$$\frac{dT^L}{dz} = \frac{h^L aA(T^I - T^L)}{\sum_{i=1}^{n_c} l_i Cp_i^L} \tag{II-11}$$

Cp^L et Cp^V : sont les chaleurs spécifiques molaires des constituants dans la phase liquide et vapeur respectivement en (j/mol.K).



II-5-4-Relation d'équilibre

Les phases sont reliées par l'interface vapeur-liquide où l'équilibre physique est admis pour les espèces qui transfèrent. Le bilan des flux de matière interfaciaux est également vérifié.

$$y^I = \frac{P^s x^I \gamma_i}{P \phi_i} \tag{II-12}$$

$i=1 : n_c$

Où x^I et y^I sont les fractions molaires de la phase liquide et la phase vapeur à l'interface, γ_i est le coefficient d'activité, P^s_i : est la pression de vapeur saturante du composant i , et P : est la pression totale dans la colonne et ϕ_i , coefficient de fugacité et n_c est le nombre des constituants.

La sommation des fractions molaires de la phase liquide et vapeur à l'interface est égales à l'unité, d'où :

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_i^I = 1 \tag{II-13}$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i^I = 1 \tag{II-14}$$

II-5-5-Equations des flux de transfert de matière et de chaleur

Il est indispensable d'avoir les différentes expressions des densités de flux molaires pour chaque phase afin de compléter les différents bilans. Ces derniers sont exprimés comme suit :

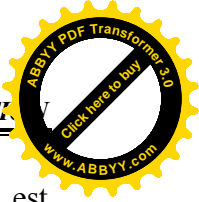
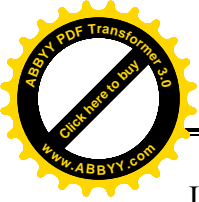
$$\begin{cases} N_I^L = \sum_{i=1}^{n_c} K_{1,k}^L (x_k^I - x_k) + x_i N_t^L \\ N_I^V = \sum_{i=1}^{n_c} K_{1,k}^V (y_k - y_k^I) + y_i N_t^V \end{cases} \tag{II-15}$$

$k_{i,k}^L, k_{i,k}^V$: sont les coefficients de transfert de matière multi constituants, peuvent être obtenues en calculant les coefficients de transfert binaire, qui constituent les éléments de la matrice, à partir des corrélations empiriques.

Les densités de flux d'énergie peuvent être obtenues en considérant l'échange convectif entre la phase vapeur ou liquide et l'interface ainsi que les enthalpies des constituants mis en jeu :

$$\begin{cases} E^L = h^L (T^I - T^L) + \sum_{i=0}^{n_c} N_i^L \bar{H}_i^L \\ E^V = h^V \frac{\varepsilon^V}{e^{\varepsilon^V} - 1} (T^V - T^I) + \sum_{i=0}^{n_c} N_i^V \bar{H}_i^V \end{cases} \tag{II-16}$$

Où h^L et h^V : sont les coefficients de transfert de chaleur dans la phase liquide et la phase vapeur, qui peuvent être estimés à partir des corrélations correspondantes.



La quantité ϵ^V : est un facteur de correction due aux flux élever (Bird et al 1960) [30], et est définie comme suit:

$$\epsilon^V = \sum_{i=0}^{nc} \frac{N_i^V c p_i^V}{h^V} \tag{II-17}$$

Bilan de matière du condenseur

Pour commencer l'intégration par le haut, il est nécessaire de connaître les conditions optimales, qui sont considérés comme les conditions initiales pour les équations différentielles représentant les bilans matière et de chaleur (équations (II-4) à (II-7) et (II-10) à (II-11)). Dans cette étude, le débit de distillat, D, et le taux de reflux, L/D, sera spécifiés et fixés à l'avance. Ainsi, le débit de vapeur vers le condenseur (figure II.4), sera calculé à partir du bilan de matière autour du condenseur.

La composition de distillat doit être spécifiée et ajustée par les critères de convergence au fond. En suppose que le condenseur est total, donc

$$V = L - D \tag{II-18}$$

$$y_2 = x_1 = x_D \tag{II-19}$$

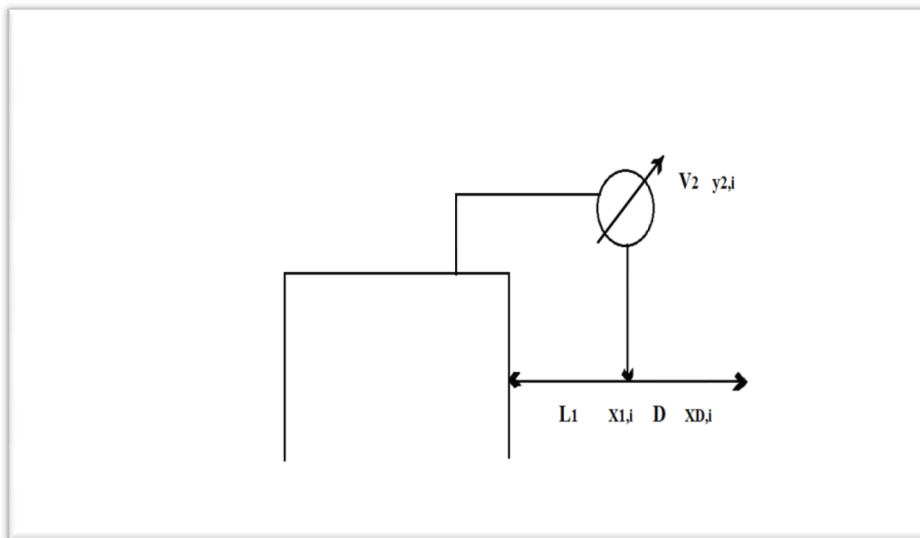


Figure II-4 : Condenseur

II-5-6-Flux d'alimentation

Lorsque l'alimentation liquide entrant dans la colonne, une évaporation ou condensation de ce liquide peut se produire à cause de la différence des températures entre le débit de l'alimentation et la colonne.

Les bilans de matière globale et partielle pour la section d'alimentation sont :

$$L_j = L_{j-1} + F^L \tag{II-20}$$

$$V_{j+1} = V_j - F^V \tag{II-21}$$

Donc

$$x_{j,i} = \frac{L_{j-1}x_{j-1,i} + F^L x_{F,i}}{L_{j,i}} \tag{II-22}$$

$$y_{j+1,i} = \frac{V_j y_{j,i} - F^V y_{F,i}}{V_{j+1}} \tag{II-23}$$

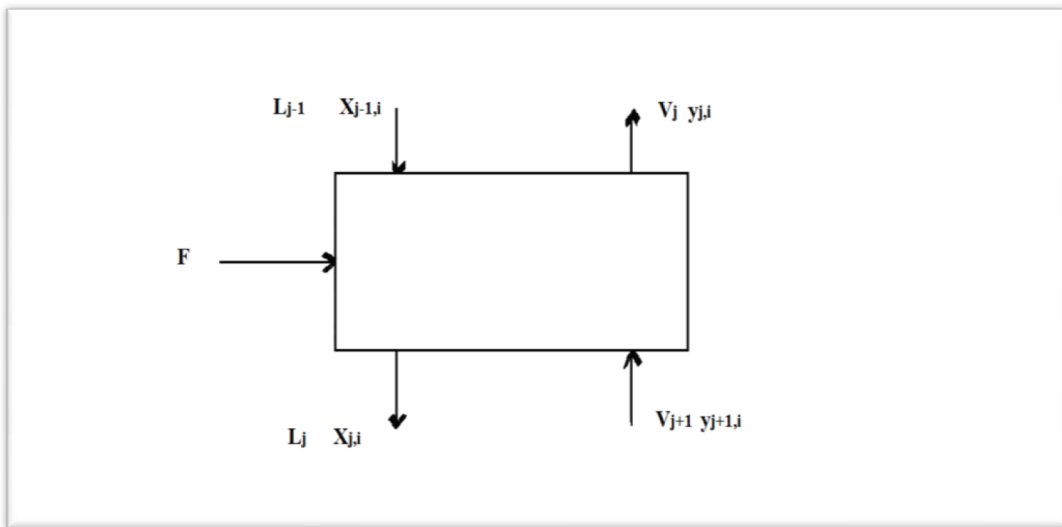
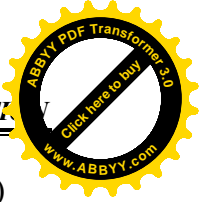
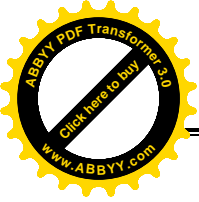


Figure II-5 : Schéma de l'étage de l'alimentation

II-5-7-Bilan de matière au rebouilleur

Le bilan matière autour de rebouilleur détermine la composition du fond et vérifie la convergence imposée par la supposition de la composition de distillat. L'intégration progressive donne les valeurs suivantes : L_{k-1} , $x_{k-1,i}$, V_k , $y_{k,i}$ (figure II-6). Les inconnus sont les débits les compositions de chaque constituant autour le rebouilleur.

Les bilans de matière sont :



$$L_{k-1} = V_k + B \tag{II-24}$$

$$L_{k-1}x_{k-1,i} + V_r r_{k,i} = V_k y_{k,i} + B x_{B,i} \tag{II-25}$$

Pour vérifier la convergence du programme, la fraction molaire de vapeur y_k , est comparée avec celle calculée d'après la relation d'équilibre qui relie les compositions de la phase liquide et la phase vapeur autour le rebouilleur:

$$y_{B,i} = \frac{\gamma_{B,i} P_{B,i}^s x_{B,i}}{P \phi_{B,i}} \tag{II-26}$$

La convergence est obtenue lors que les deux valeurs (y_k et y_B) sont proches.

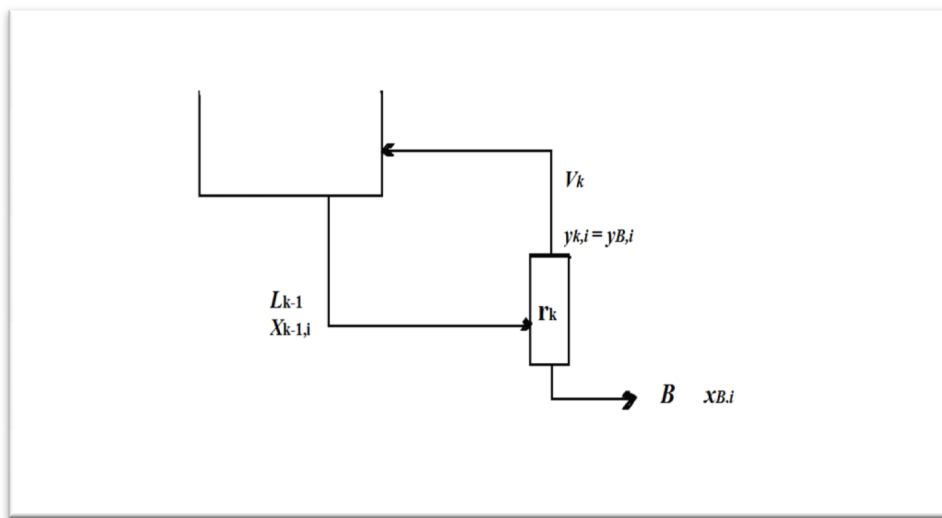


Figure II-6: Schéma de rebouilleur

II-6-Equilibre liquide vapeur

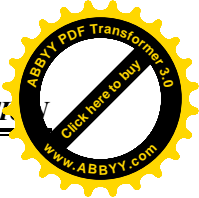
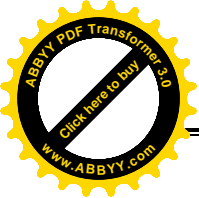
La phase liquide et la phase vapeur sont considérés non idéaux ; l'équation d'équilibre est :

$$y = \frac{P^s x_i \gamma_i}{P \phi_i} \tag{II-27}$$

Les coefficients d'activité sont calculés à partir du model de WILSON tandis que les coefficients de fugacité sont obtenus à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON ou celle de SOAVE- REDLISH- KWONG.

II-6-1-Le modèle thermodynamique de WILSON

Pour un système multi-constituants, les coefficients d'activité est calculé à partir du model de WILSON comme suit [31]:



$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{kj}}{\sum_{j=1}^n x_k \Lambda_{kj}} \tag{II-28}$$

Avec :

$$\Lambda_{ij} = \left(\frac{V_i}{V_j}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{R \cdot T}\right) \tag{II-29}$$

V_i et V_j : sont les volumes molaires (cm³/mol)

Où les paramètres d'interaction binaire (λ_{ij}) pour le système (MeOH/ AcOH/ H₂O/MeOAC)

sont donnés dans le tableau suivant :

Component	λ_{12}	λ_{21}
(1) Acide acétique -(2) Méthanol	-67.5078	-93.6183
(1) Acide acétique -(2) Acétate de méthyle	269.7074	-208.93
(1) Acide acétique -(2) Eau	111.6579	705.5876
(1) Méthanol -(2) Acétate de méthyle	776.5663	9.1172
(1) Méthanol -(2) Eau	243.9486	435.1416
(1) Acétate de méthyle -(2) Eau	645.7225	1918.232

Tableau II-1: Paramètres de l'interaction binaire pour l'équation de Wilson [25].

II-6-2-Équations d'état de thermodynamique

II-6-2-1-Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG

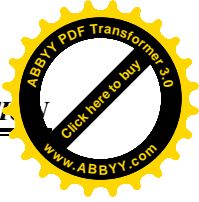
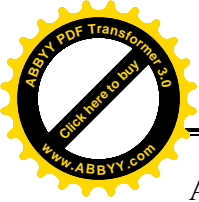
L'équation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG tente d'améliorer l'équation de VAN DER WAALS en prenant en compte des paramètres tels que la dépendance du terme d'attraction a vis-à-vis de la température T ou de la taille de la molécule à travers le facteur acentrique ω [34].

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \tag{II-30}$$

Où $a = a(T_c, P_c, \omega)$.

La forme polynomiale en z (facteur de compressibilité molaire) de l'équation de SOAVE-REDLICH-KWONG s'écrit :

$$Z^3 + Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \tag{II-31}$$



Avec :

$$\begin{cases} A = \frac{aP}{(RT)^2} \\ B = \frac{bP}{RT} \end{cases} \quad (II-32)$$

Pour chaque constituant i dans la phase α de vecteur de compositions $\vec{\xi}$ et de facteur de compressibilité z^α , le coefficient de fugacité de l'équation de REDLICH-KWONG-SOAVE se calcule à partir de la formule suivante :

$$\ln \varphi_i(T, P, \vec{\xi}) = \frac{b_i}{b_m} (z^\alpha - 1) - \ln(z^\alpha - B_m) - \frac{A_m}{B_m} \left(\delta_i - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left[\frac{z^\alpha + B_m}{z^\alpha} \right] \quad (II-33)$$

Avec :

$$\delta_i = 2 \frac{\sqrt{a_i}}{a_m} \sum_{j=1}^{n_c} \xi_j \sqrt{a_j} (1 - k_{i,j}) \quad (II-34)$$

Et

$$a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \xi_i \xi_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{i,j}) \quad (II-35)$$

Et

$$\begin{cases} b_m = \sum_{i=1}^{n_c} \xi_i b_i \\ A_m = \frac{a_m P}{(RT)^2} \\ B_m = \frac{b_m P}{RT} \end{cases} \quad (II-36)$$

a_i et b_i : sont les constituants a et b relatifs au constituant pur. Ils se calculent à partir de l'équation :

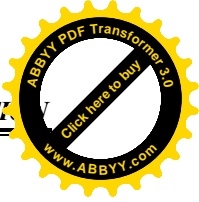
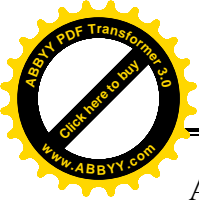
$$\begin{cases} a = 0.42748 \frac{(RT_c^2)}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \\ m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \\ b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \end{cases} \quad (II-37)$$

k_{ij} : représente le coefficient d'interaction binaire de l'équation de REDLICH-KWONG-SOAVE.

II-6-2-2-Equation d'état de PENG-ROBINSON

Peng et Robinson (1976) ont modifié le terme d'attraction de l'équation qui devient [32]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (II-38)$$



Avec :

$$\begin{cases} a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \\ m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \\ b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \end{cases} \quad (II-39)$$

II-7-Coefficient de diffusion multi-constituant

Pour les calculs du coefficient de transfert de matière, il est toujours nécessaire de connaître la valeur du coefficient de diffusion. Dans les systèmes multi-composants, cette valeur est assez complexe et difficile à évaluer car elle implique la dépendance de la concentration des différents composants, en plus d'autres facteurs tels que la température et la pression. Dans cette section, nous allons discuter de l'application de la généralisé de Maxwell-Stefan équation pour calculer le coefficient de diffusion multi-composant dans la phase liquide [33].

II-7-1-Diffusion moléculaire dans les fluides

Mathématiquement, les processus de diffusion dans les mélanges binaires peuvent être décrits en utilisant la loi de Fick :

$$J_1 = -C_1 D_{12} \nabla x_{12} \quad (II-40)$$

Où J_1 est le flux de diffusion de composant 1, par rapport à la vitesse moyenne locale molaire du fluide.

Pour les mélanges multi-composants, la loi de Fick peut être prolongée pour un système à n- composants à :

$$J = -C_t [D] \nabla X \quad (II-41)$$

Où [D] est un (n-1) x (n-1) matrice de coefficient de diffusion multi-composant de Fick.

La structure de l'équation de Maxwell-Stefan généralisée au modèle du double-film peut être exprimée comme :

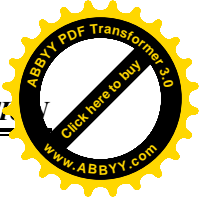
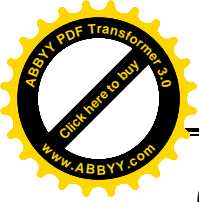
$$\frac{x_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i J_j - x_j J_i)}{C_t D_{ij}} \quad (II-42)$$

Où D_{ij} : est le coefficient de diffusion binaire.

Équation (II-42) peut être exprimée sous la forme :

$$J = -C_t [B]^{-1} [\Gamma] \nabla X \quad (II-43)$$

Où [B] est un (n-1) x (n-1) avec des éléments de matrice :



$$\begin{cases} B_{i,i} = \frac{x_i}{D_{i,N_c}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{N_c} \frac{x_l}{D_{i,l}} \\ B_{i,j} = -x_i \left[\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{ij}} \right] \end{cases} \quad (II-44)$$

D_{ij} : C'est la Coefficient de diffusion

Et Γ est une matrice (n-1) x (n-1) des facteurs thermodynamiques des éléments :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,k \neq j,n} \quad (II-45)$$

Où δ_{ij} est un facteur de pondération ;

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 1 \text{ Si } : i = j \\ \delta_{ij} = 0 \text{ Si } : i \neq j \end{cases} \quad (II-46)$$

Les valeurs Γ_{ij} pour les mélanges liquides peuvent être estimées à l'aide des modèles de coefficient d'activité pour les systèmes multi-composants. Pour les mélanges idéaux, $[\Gamma]$ se réduit à la matrice identité.

Évaluation de la matrice [B] nécessite la connaissance du coefficient de diffusion binaire D_{ij} .

II-7-2-Coefficient de diffusion dans les mélanges liquides concentrés

La résolution des équations de Maxwell-Stefan nécessite la connaissance des coefficients de transfert dont on a vu qu'ils étaient fonction, entre autres, des coefficients de diffusion binaire. Dans le cas des liquides concentrés, toutes les corrélations que l'on a pu trouver font intervenir les coefficients de diffusion à dilution infinie. Globalement, d'après ce que nous avons pu relever sur l'évaluation des coefficients de diffusion mutuelle, les corrélations disponibles, pour un mélange binaire, ont toujours la forme suivante :

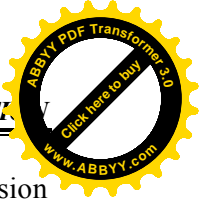
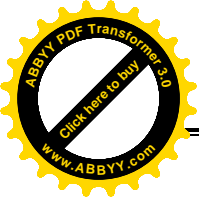
$$D_{1,2} = D^\infty \cdot \Gamma_{1,2}^{p-1} \quad (II-47)$$

Où D^∞ est une fonction des coefficients de diffusion à dilution infinie et p un exposant pouvant varier entre 0 et 1 selon le type de mélange considéré. Pour $p = 1$, on peut citer l'expression en suit :

$$D_{1,2} = D^\infty = x_2 D_{1,2}^\infty + x_1 D_{2,1}^\infty \quad (II-48)$$

Ou encore celle de Vignes (1966) [38] :

$$D_{1,2} = D^\infty = \left[(D_{1,2}^\infty)^{x_2} (D_{2,1}^\infty)^{x_1} \right] \quad (II-49)$$



Cette dernière est habituellement recommandée pour l'évaluation des coefficients de diffusion binaire. Néanmoins, d'autres méthodes peuvent s'avérer plus efficaces.

Le paramètre p , qui tient compte de la non-idéalité, a été le sujet d'un grand nombre d'études. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Rathbun et Babb (1966) [35], de Kosanovich et Cullinan (1976) [36] ou encore de Siddiqi et Lucas (1986) [37]. Ces derniers ont établi notamment que pour des mélanges binaires de corps polaires, il était préférable de prendre $p=1$ et de choisir pour D^∞ l'expression suivante :

$$D^\infty = \phi_2 D_{1,2}^\infty + \phi_1 D_{2,1}^\infty \tag{II-50}$$

Où ϕ représente la fraction volumique.

L'ensemble de ces corrélations concerne uniquement l'évaluation des diffusions dans un mélange binaire. Or, rien ne garantit a priori l'égalité du coefficient de diffusion binaire d'une paire $i-j$ estimé par une expression telle que celle de Vignes (1966) [38] avec celui de cette même paire dans un mélange multi-constituant.

C'est sur la base de résultats expérimentaux que quelques méthodes de prédiction des diffusions de Maxwell-Stefan dans des systèmes multi-constituants ont été développées. Celles-ci résultent de la généralisation à N_C constituants des techniques présentées ci-dessus. L'équation de Vignes, par exemple, est généralisée par Wesselingh et Krishna (1990) [39] sous la forme suivante :

$$D_{i,j} = \prod_{k=1}^{N_C} (D_{i,j,x_k \rightarrow 1})^{x_k} = (D_{i,j}^\infty)^{x_j} (D_{j,i}^\infty)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ k \neq j}}^{N_C} (D_{i,j,x_k \rightarrow 1})^{x_k} \tag{II-51}$$

Où $D_{i,j,x_k \rightarrow 1}$ représente la valeur limite du coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan du couple $i-j$ quand le constituant k devient majoritaire. La validité d'une telle corrélation reste encore à prouver, d'autant plus que d'un auteur à l'autre, on dispose d'expressions différentes quant aux valeurs de $D_{i,j,x_k \rightarrow 1}$ (Koijsmann et Taylor, 1991) [40].

Finalement, la connaissance des diffusivités dans les systèmes liquides reste très limitée. Les données expérimentales sur ces paramètres font encore cruellement défaut. Néanmoins, on peut espérer que l'avènement de la simulation moléculaire produira des résultats intéressants dans ce domaine.

II-8-Les coefficients de transfert et liquide hold-up

II-8-1 Calcul des coefficients de transfert de matière

Dans un grand nombre de cas, la détermination de l'épaisseur du film δ n'est pas possible et l'on est obligé d'avoir recours à des méthodes empiriques pour l'estimation des coefficients de transfert.

La formulation de Maxwell-Stefan présente l'avantage majeur de ne faire intervenir que des coefficients binaires locaux. Ces corrélations donnant les coefficients de transfert essaient en

général de décrire les mécanismes de transport des différentes espèces en tenant compte des situations hydrodynamiques dans des zones proches de l'interface. Elles se présentent généralement sous la forme de relations donnant le nombre de Sherwood en fonction d'autres nombres adimensionnels (Reynolds, Schmidt, etc.).

La corrélation d'Onda et coll [41], est utilisée pour estimer les coefficients de transfert de matière pour les deux phases liquide et vapeur. Le coefficient de transfert de matière binaire de la phase vapeur est:

$$\frac{k^{bV}}{a_p D^V} = A Re_V^{0.7} Sc_V^{0.333} (a_p d_p)^{-2} \quad (\text{II-52})$$

Où d_p : est le diamètre de garnissage, et a_p : est la surface spécifique de garnissage (m^2/m^3).

A : est une constante de valeur égale à 2,0 si le diamètre du garnissage est inférieure à 0,012 m et A=5,23, si le diamètre du garnissage est supérieure(ou égale) à 0,012m.

Re_V : est le nombre de Reynolds de phase vapeur:

$$Re_V = \frac{\rho_t^V u_V}{\mu_V a_p} \quad (\text{II-53})$$

Où u_V : est la vitesse superficielle de la vapeur.

Le nombre de Schmidt de phase vapeur est le suivant:

$$Sc_V = \frac{\mu^V}{\rho_t^V D^V} \quad (\text{II-54})$$

Le coefficient du transfert de matière binaire de la phase liquide est obtenu à partir de l'équation suivante:

$$k^{bL} \left(\frac{\rho_t^L}{\mu_t^L g} \right) = 0.0051 Re_L^{0.667} Sc_L^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \quad (\text{II-55})$$

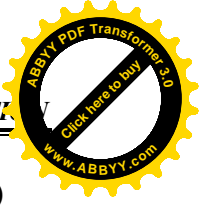
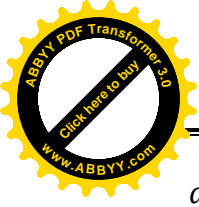
Sc_L : C'est le nombre de Schmidt pour la phase liquide:

$$Sc_L = \frac{\mu^L}{\rho_t^L D^L} \quad (\text{II-56})$$

Re_L : C'est le nombre de Reynolds de la phase liquide exprimé en fonction de l'aire interfaciale (a) :

$$Re_L = \frac{\rho_t^L u_L}{\mu^L a} \quad (\text{II-57})$$

L'aire interfaciale (a) du garnissage (anneaux Raschig) (m^2/m^3) est exprimée par la corrélation de Onda [41] :



$$a = a_p [1 - \exp(-14.5(\sigma_c/\sigma)^{0.75} Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2})] \quad (II-58)$$

Avec σ : est la tension superficielle du liquide.

σ_c : est la tension de surface critique de la matière de garnissage.

Le nombre de Reynolds de la phase liquide en fonction de la surface spécifique est:

$$Re_L = \frac{\rho^L u_L}{\mu^L a_p} \quad (II-59)$$

Où Fr_L : est le nombre de Froude de la phase liquide:

$$Fr_L = \frac{a_p u_L^2}{g} \quad (II-60)$$

We_L : est le nombre de Weber:

$$We_L = \frac{\rho^L u_L^2}{\sigma a_p} \quad (II-61)$$

Les matrices des coefficients de transfert de matière dans les deux phases sont exprimés par :

$$\begin{cases} k^V = k^V E^V = k^V \Phi \exp \Phi (\exp \Phi - 1)^{-1} \\ k^L = k^L E^L = k^L \theta (\exp \theta - 1)^{-1} \end{cases} \quad (II-62)$$

$$\text{Avec : } \theta = \Gamma^{-1} \Phi \quad (II-63)$$

Les éléments de la matrice Γ sont définis par les équations (II-45) et (II-46) et les éléments de la matrice Φ sont définis comme suit:

$$\begin{cases} \Phi_{i,j} = -N_i \left[\frac{1}{k_{ij}^{bV}} - \frac{1}{k_{in}^{bV}} \right] & i, j = 1, 2, \dots, n - 1 \\ \Phi_{i,i} = \frac{N_i}{k_{i,nc}^{bV}} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{nc} \frac{N_j}{k_{ij}^{bV}} \end{cases} \quad (II-64)$$

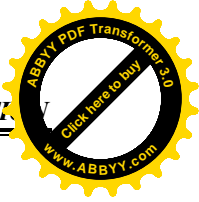
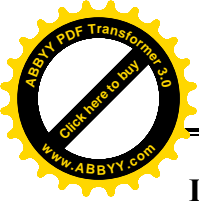
La matrice de coefficient de transfert de matière K^V de la phase vapeur est l'inverse de la matrice de B^V :

$$\begin{cases} B_{ij}^V = -y_i \left[\frac{1}{k_{ij}^{bV}} - \frac{1}{k_{in}^{bV}} \right] & i, j = 1, 2, \dots, n - 1 \\ B_{ii}^V = \frac{y_i}{k_{i,n}^{bV}} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{y_j}{k_{ij}^{bV}} \end{cases} \quad (II-65)$$

La matrice de coefficient de transfert de matière de la phase liquide, k^L , est :

$$k^L = B^{L-1} \Gamma$$

Les matrices ϕ^L et B^L sont obtenues à partir des mêmes équations que la phase vapeur en remplaçant respectivement les fractions molaires et les coefficients de transfert de masse de la phase vapeur par les valeurs correspondantes dans la phase liquide.



II.8.2 Calcul des coefficients de transfert de chaleur

Les coefficients de transfert de chaleur sont calculés par la théorie de Chilton-Colburn [25].

Pour la phase liquide, le coefficient de transfert de chaleur est :

$$h^L \left(\frac{\rho^L}{\mu^L} \right)^{0.333} = 0.0051 Re_L^{0.667} Pr^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} (\rho^L C_{p_m}) \tag{II-66}$$

Où C_{p_m} est la chaleur spécifique molaire de mélange liquide.

Pour la phase vapeur est :

$$h^V = 2 a_p \lambda Re^{0.7} Pr^{0.333} (a_p d_p)^{-2} \tag{II-67}$$

Avec :

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \tag{II-68}$$

λ : est la conductivité thermique(w/m)

II.8.3-Rétention liquide (holdup)

La rétention liquide est le volume de liquide présent dans les espaces vides du garnissage. Une rétention de liquide raisonnable est nécessaire pour un bon transfert de matière et pour un fonctionnement d'opération unitaire efficace. Une rétention liquide élevée augmente la perte de charge et le poids dans la colonne.

La rétention de la phase liquide est calculée à partir des corrélations de Shulman et coll. (Treybal, R(1969)) [42].

La rétention totale, H_t : est la somme de la rétention statique et dynamique:

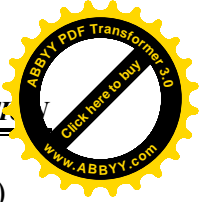
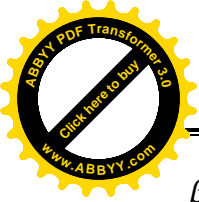
$$H_t = H_0 + H_s \tag{II-69}$$

La rétention statique, H_s , est le liquide restant sur le garnissage après avoir été entièrement mouillé et égoutté pendant un temps suffisant et elle peut être estimée en utilisant par la relation suivante :

$$H_s = \frac{4.23 \times 10^{-3} \mu^{0.4} \sigma^{0.55}}{d_s^{1.56} \rho^{0.37}} \tag{II-70}$$

Tel que d_s : est le diamètre de sphère équivalent à la surface de la particule

La rétention dynamique correspond au liquide sur le garnissage attribué à un fonctionnement dynamique et elle est définie comme étant la différence entre la rétention totale et la rétention statique. La rétention dynamique contribue au transfert de matière car il est lié à un temps de séjour. Elle peut être estimée en utilisant les équations suivantes:



$$\beta = 1.508d_s^{0.376} \quad (\text{II-71})$$

$$H_{sw} = 5.0114 \times 10^{-5} d_s^{1.56} \quad (\text{II-72})$$

$$H_{tw} = \frac{2.32 \times 10^{-6} (737.5L)^\beta}{d_s^2} \quad (\text{II-73})$$

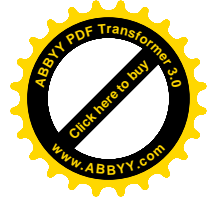
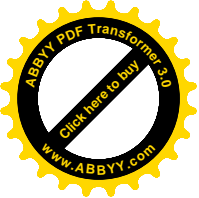
$$H_{ow} = H_{tw} + H_{sw} \quad (\text{II-74})$$

$$\Psi = \frac{2830L^{0.57}\mu^{0.31}}{\rho^{0.84}(3.24L^{0.413}-1)} \left[\frac{\sigma}{0.073} \right]^{0.28177-0.262\log L} \quad (\text{II-75})$$

$$H_0 = H_{ow} \Psi \quad (\text{II-76})$$

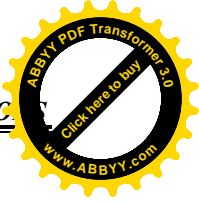
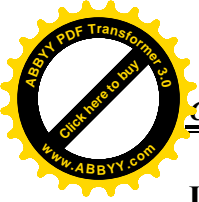
II-9-Conclusion

Le modèle de non-équilibre est un compromis intéressant entre un modèle d'équilibre et un modèle idéal. Sur une géométrie complexe (ex : garnissage vrac ou structure) et à l'échelle d'une colonne, la prise en compte simultanée des équations de quantité de mouvement et des lois décrivant le transfert de matière et de chaleur en présence des réactions chimiques, nécessite des puissances de calculs rédhibitoires même avec une réaction simple .



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS



III-1-INTRODUCTION

Ce chapitre présente quelques résultats de simulation pour le régime permanent. La procédure de calcul est divisée en deux parties: la première décrit le calcul des flux et les conditions d'interface, et la seconde décrit les modifications appliquées à la méthode développée par Sawistowski et coll [23] pour calculer les compositions dans le bulk de la phase liquide et vapeur et les températures des deux phases.

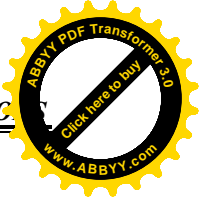
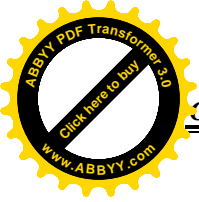
Les variables x^L , y^V , T^L , et T^V seront déterminés à partir des équations des bilans de la matière et de l'énergie, qui sont décrits par suite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dL}{dZ} = -Nt^L aA + HoA \sum_{i=1}^{n_c} \nu_i r_i \\ \frac{dV}{dZ} = -Nt^V aA \\ \frac{dy_i}{dZ} = \frac{1}{V} \left(-y_i \frac{dV}{dZ} - N^V_i a A \right) \\ \frac{dx_i}{dZ} = \frac{1}{L} \left(-x_i \frac{dL}{dZ} - N^L_i a A + r_i H_0 A \right) \\ \frac{dT^V}{dZ} = \frac{h^V a A (T^V - T^L)}{\sum_{i=1}^{n_c} \nu_i Cp^V_i} \\ \frac{dT^L}{dZ} = \frac{h^L a A (T^L - T^V)}{\sum_{i=1}^{n_c} l_i Cp^L_i} \end{array} \right. \quad (III-1)$$

Les propriétés thermodynamiques et physiques et les coefficients de transfert de chaleur et de matière seront déterminés à partir des modèles et des équations appropriées, comme décrit dans l'annexe B.

III-2-Calcul des flux

Pour résoudre les équations différentielles représentant chaque segment de la colonne à garnissage, on a besoin d'évaluer les débits molaires de chaque composant à travers l'interface. A cet effet, nous pouvons réécrire les équations représentant le flux de transfert de chaleur de la matière de la manière suivante [25] :



On a $3n+1$ équations :

$$(R^L) = C_i^L [k_L] (x^i - x^L) + N_i (x^L) - (N) = (0)$$

$$(R^V) = C_i^V [k_V] (y^i - y^V) + N_i (y^V) - (N) = (0)$$

$$Q_i^I = K_i x_i^I - y_i^I = (0) \quad (E^V - E^L = 0)$$

$$E^I = q^V - q^L + \sum_{i=1}^n N_i \Delta H_{vapi} = (0)$$

Où :

$$\begin{cases} q^V = h^V (T^V - T^I) \\ q^L = h^L (T^I - T^V) \end{cases} \quad \text{(III-2)}$$

$$S^L = \sum_{i=1}^n x_i^I - 1 = 0$$

$$S^V = \sum_{i=1}^n y_i^I - 1 = 0$$

Les $3n+1$ variables sont :

- $2n$ fractions molaires interfaciales, x_i^I et y_i^I
- n flux molaire, N_i
- une température à l'interface, T^I

La méthode de Newton a été utilisée pour résoudre le système des équations non linéaires.

Pour appliquer la méthode de Newton, l'ensemble des équations $3n + 1$ sont représentées sous forme vectorielle :

$$(F)^T = (R_1^L, R_2^L, \dots, R_{n-1}^L, E^I, R_1^V, R_2^V, \dots, R_{n-1}^V, Q_1^I, Q_2^I, \dots, Q_{n-1}^I, Q_n^I, S^L, S^V)$$

Et les inconnues sont:

$$(\chi)^T = (N_1, N_2, \dots, N_{n-1}, N_n, x_1^I, x_2^I, \dots, x_n^I, y_1^I, y_2^I, \dots, y_n^I, T^I)$$

L'algorithme pour le calcul du flux et des compositions à l'interface est illustré sur la figure suivante :

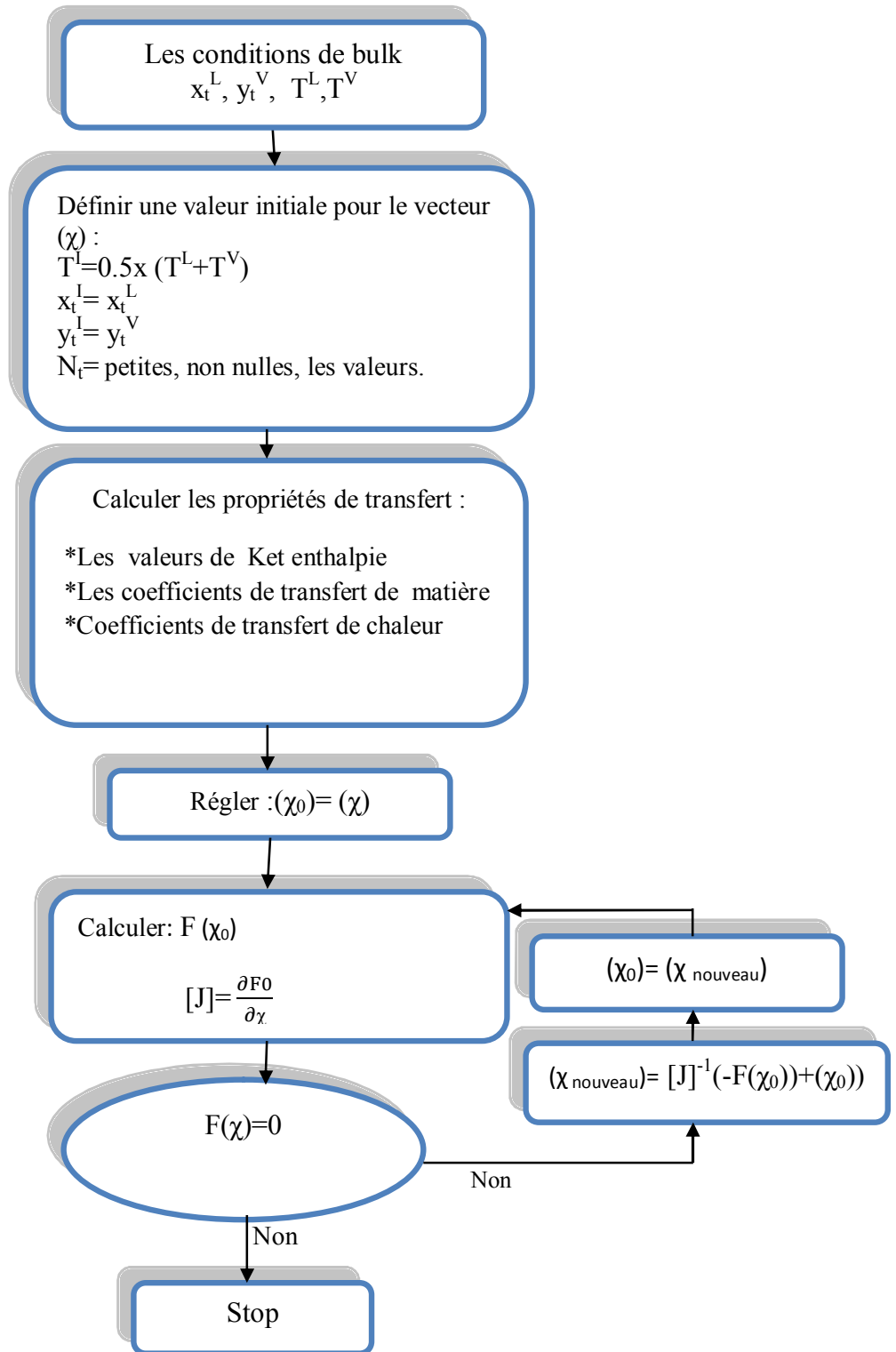
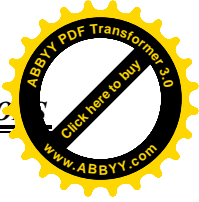
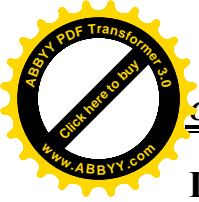


Figure III-1: Algorithme de calcul des flux.



III-3- Procédure de calcul

Le modèle développé dans cette étude prend en considération de :

- Calculer du flux en utilisant la méthode décrite par Krishna [28], qui comprend la représentation des coefficients de transfert de matière multi-composants, comportant des conditions thermiques, et en appliquant la méthode de Newton pour résoudre facilement le comportement non linéaire du système d'équations à l'interface.
- Ajouter l'équation d'équilibre thermique pour calculer le profil de la température au long de la colonne.
- Ajouter l'équation de transfert de chaleur pour les conditions à l'interface.
- Appliquer la méthode d'alimentation multiple.

L'algorithme appliqué pour résoudre le système d'équations (eq III .1) est montré par la figure III-2.

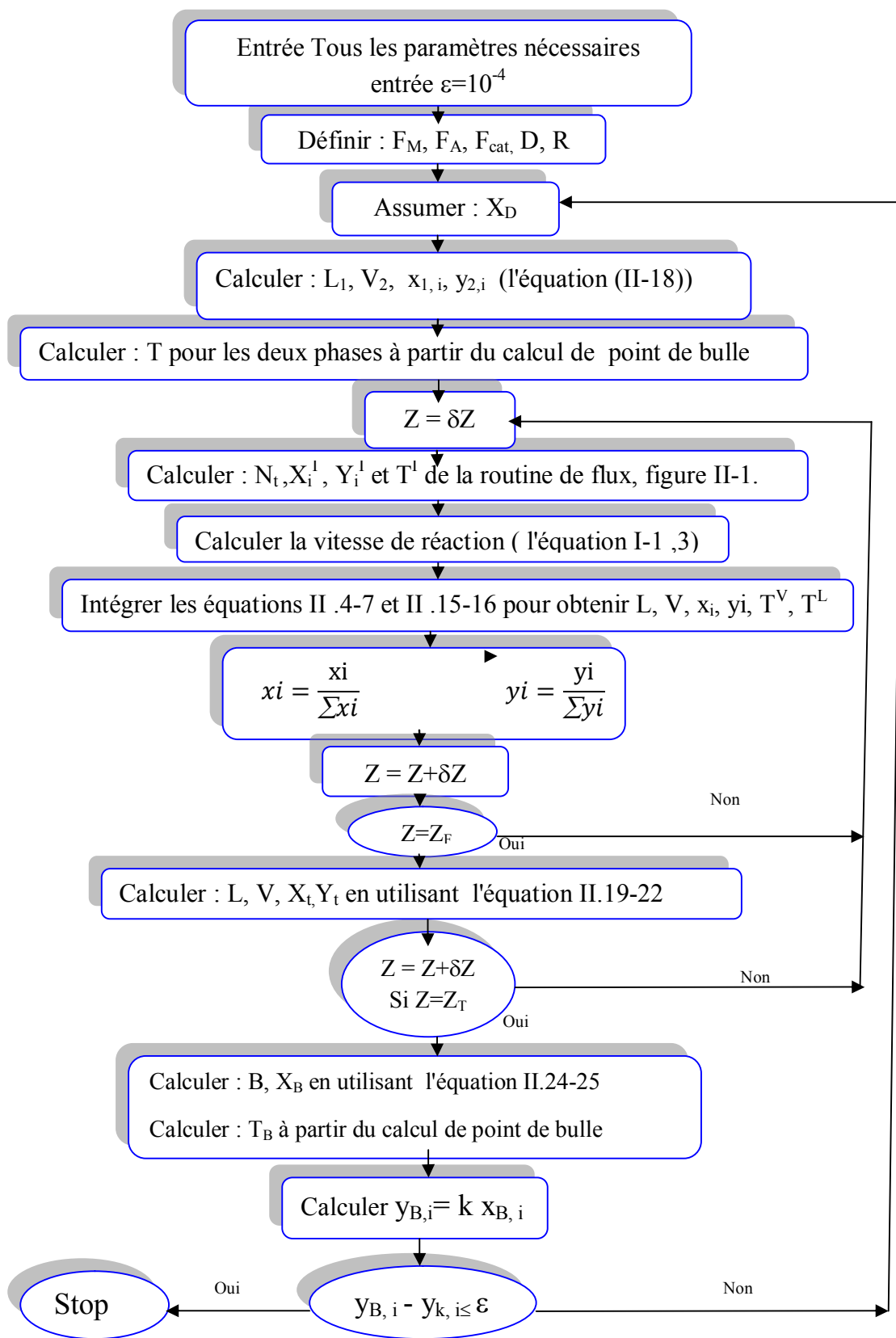
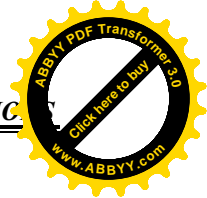
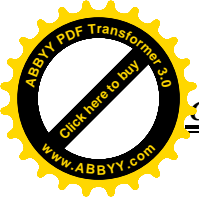
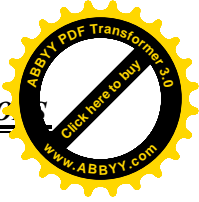
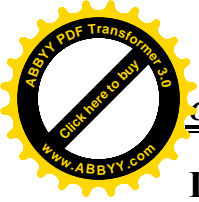


Figure II-2 : Algorithme de la procédure de calcul.



III-4-Stratégie de résolution

La résolution d'un tel système consiste à résoudre un ensemble d'équations différentielles et algébriques décrivant le transfert de matière et de chaleur en présence des réactions chimiques dans le film diffusionnel [43].

Pour résoudre un système d'équations différentielles ordinaires (II-4) à (II-7), (II-15) et (II-17), dans ce travail, on a utilisé la méthode de Runge-Kutta.

La méthode de Runge-Kutta utilise une stratégie d'intégration à pas séparés. Elle prend un système différentiel $dy/dx=f(y,x)$, et suppose un intervalle d'intégration $[a,b]$ subdivisé en N sous-intervalles de longueur égale $h=(b-a)/N$ délimités par les points de subdivision $x_n=a+n.h$ ($n=0,N-1$). Pour chaque abscisse x_n , on calcule une valeur approchée y_n . Pour cela, on considère la tangente en (x_n,y_n) à la courbe intégrale passant par ce point. La valeur de y_{n+1} est l'ordonnée du point de cette droite d'abscisse x_{n+1} . On applique donc :

$$y_{n+1} = h.y'(x_n, y_n)$$

Le quatrième ordre de R-K est largement utilisé dans les résolutions des équations différentielles :

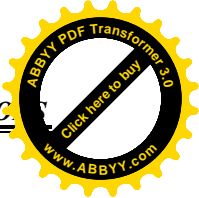
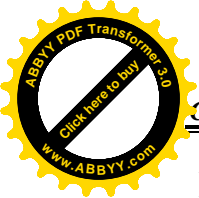
$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dy}{dx}\right) = f(x, y) \\ k_1 = hf(x_i, y_i) \\ k_2 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_3}{2}\right) \\ y_{n+1} = \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O(h^5) \end{array} \right. \quad \text{(III-3)}$$

k_1, k_2, k_3, k_4 sont les valeurs approximatives dérivées calculées dans l'intervalle $x_i \leq x \leq x_{i+1}$ et h est le pas.

$$x_{i+1}=x_i+h$$

l'erreur local pour la méthode de R-K d'ordre 4 est $O(h^5)$ [44] .

Ce modèle a été programmé par le logiciel Matlab on utilisant le solveur ODE45 qui est basé sur la méthode de R-K.



III-5-Résultats et discussion

Avant toute simulation, il convient à l'utilisateur de fournir les données nécessaires et suffisantes :

- a) Condition opératoire :
 - Les débits d'alimentation de l'acide et de méthanol ;
 - Les débits de distillat et le taux de reflux ;
 - Les compositions de distillat ;
 - Les propriétés physico chimiques et thermodynamiques ;
- b) Les caractéristiques technologiques de la colonne :

Les caractéristiques de la colonne sont regroupées dans tableau suivant :

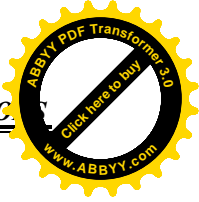
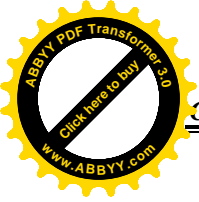
Diamètre interne de la colonne (inch)	1.5
Section de la colonne (m ²)	.00114
Hauteur de la colonne (inch)	84
Longueur de la section supérieure au-dessus de l'alimentation en acide (inch)	12
Longueur de la section de la réaction (inch)	48
Longueur de la section au-dessous de l'alimentation de méthanol (inch)	24
Type de garnissage	selle céramique intallox
Surface spécifique de garnissage (m ² /m ³)	984
Diamètre du garnissage (m)	.006
Type de catalyseur	Acide sulfurique

Tableau III-1-Characteristiques de la colonne [25].

Le taux de conversion est calculé comme suit :

Le taux de conversion= (débit molaire de l'acide réagi /Débit molaire de l'alimentation de l'acide).

La figure suivante représente le profil de fraction molaire dans la phase liquide pour chaque constituant en fonction de la hauteur de la colonne pour les conditions opératoires suivantes :



- Débit molaire de l'alimentation de l'acide acétique = 2.05810^{-3} gmol/s
- Débit molaire de l'alimentation du méthanol = 2.47010^{-3} gmol/s
- Débit molaire de l'alimentation de le catalyseur (acide sulfurique) = 1.26010^{-5} gmol/s
- Taux de reflux = 2.00
- Débit de distillat = 1.40010^{-3} gmol/s

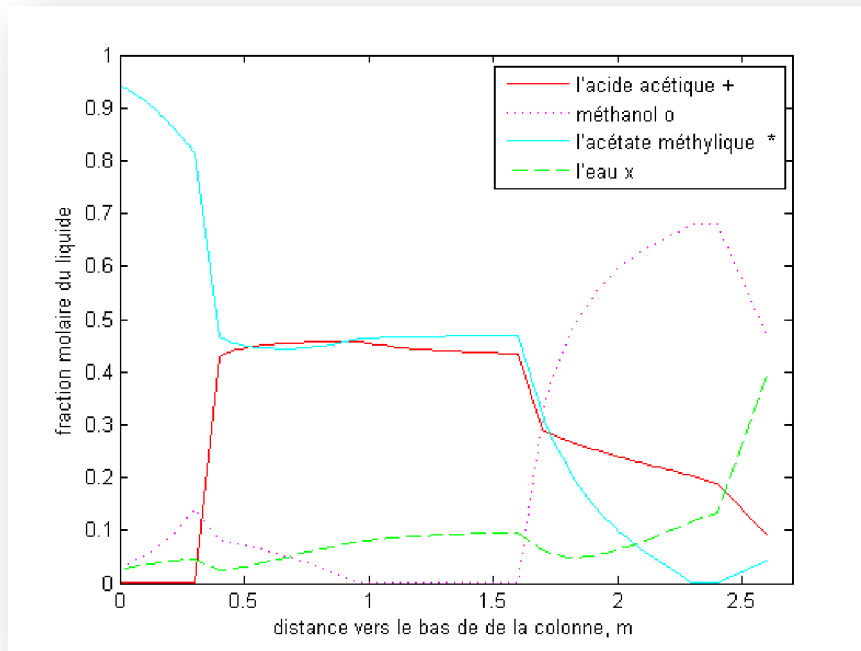


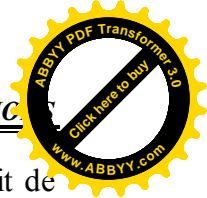
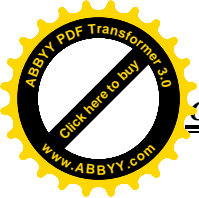
Figure III-3-Variation des concentrations en fonction de la distance vers le bas de la colonne.

La figure III-3 montre que la concentration de l'ester diminue vers le bas de la colonne car l'ester est le constituant le plus légère, la température d'ébullition de l'ester ($T_b=330.5K$) est plus bas que les autres constituants (acide acétique $T_b=391.05K$, méthanol $T_b=337.85$, eau $T_b=373K$).

Dans la première section au-dessus de l'alimentation de l'acide, la concentration de l'ester diminue fortement tandis que les concentrations du méthanol, de l'eau, et de l'acide augmente parce qu'ils sont plus lourds que l'ester.

Au dessous de la charge d'acide, la concentration de l'ester diminue avec une petite vitesse en raison du fort taux de réaction de la formation de l'ester. Les concentrations du méthanol et de l'acide acétique diminuent fortement parce qu'ils sont consommés par la réaction. Tant que l'eau est produite par la réaction, il augmente vers le bas de la colonne dans toutes les régions.

Dans la troisième section au-dessous de la charge de méthanol, la concentration d'ester diminue.



En raison de la haute valeur de le volume du liquide dans le rebouilleur, le produit de fond a montré une concentration élevée de l'eau.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Distance de la colonne(m)	Fraction molaire				Température(C°)
	Acide	Méthanol	Ester	Eau	
Distillat(0)	0.0001	0.0310	0.9429	0.0260	55.94
ci-dessus l'alimentation de l'acide (.3)	0.0001	0.1404	0.8153	0.0443	54.70
Section de la réaction(1)	0.4522	0.0001	0.4648	0.0829	72.23
Section de l'épuisement (2.08)	0.2306	0.6215	0.0722	0.0756	68.46
Bas de colonne (2.7)	0.0925	0.4702	0.0438	0.3935	69.97

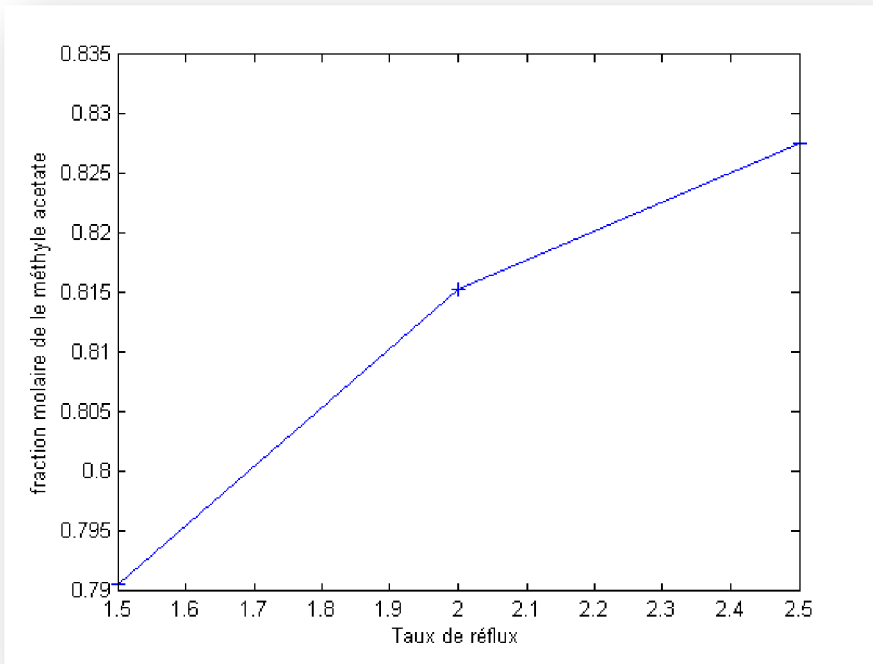
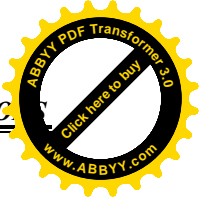
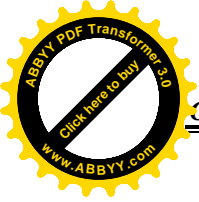
Tableau III-2-Résultats obtenues pour les conditions opératoires présidents.

III-5-1-L'effet du taux de reflux

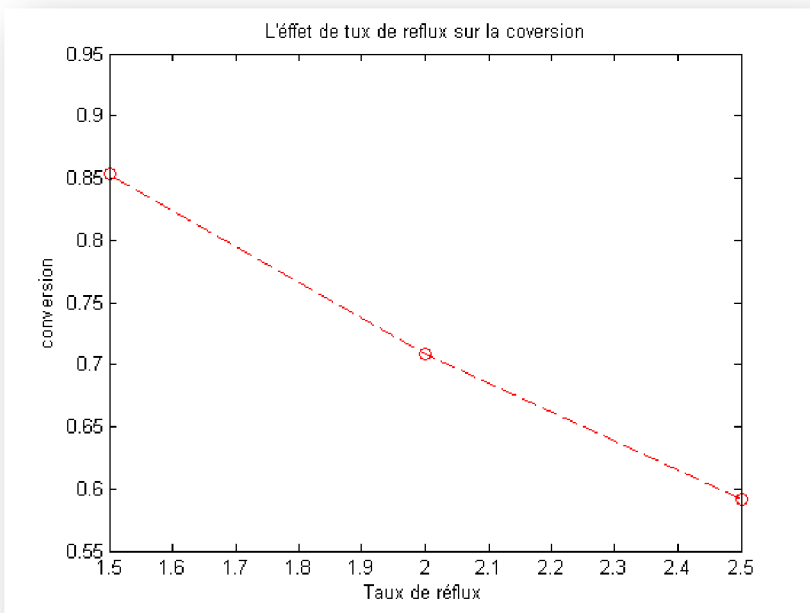
L'effet du taux de reflux sur le fonctionnement de la colonne (composition de l'ester et le taux de conversion) en gardant les débits d'alimentations constantes est présentée dans le tableau III-3 et les figures suivantes :

	Taux de reflux	Pourcentage de l'acétate de méthyle dans le distillat	Conversion
1	1.5	79.06	85.3
2	2	81.53	70.8
3	2.5	82.76	59.1

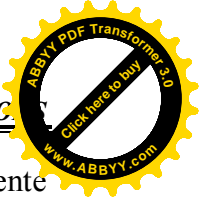
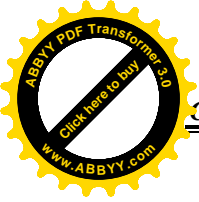
Table III-3: Taux de conversion et le pourcentage de l'acétate de méthyle dans des valeurs différentes du taux de reflux



Figures III-4: Variation de la pureté de l'ester dans le distillat En fonction du taux de reflux



Figures III-5 : Variation de la conversion en fonction du taux de reflux



D'après la figure III-4, on observe que la composition de l'ester dans le distillat augmente avec le taux de reflux. Le taux de conversion est le facteur qui limite l'augmentation du taux de reflux comme le montre la figure III-5 parce qu'il diminue lorsqu'on augmente le taux de reflux. En conséquence, pour la distillation réactive, le choix du taux de reflux opérationnel devrait être basé sur la pureté de distillat désirée et le taux de conversion globale.

III-5-2-L'effet de la rétention liquide (hold-up) sur la conversion

La figure III-6 montre la variation du taux de conversion en fonction de la rétention liquide.

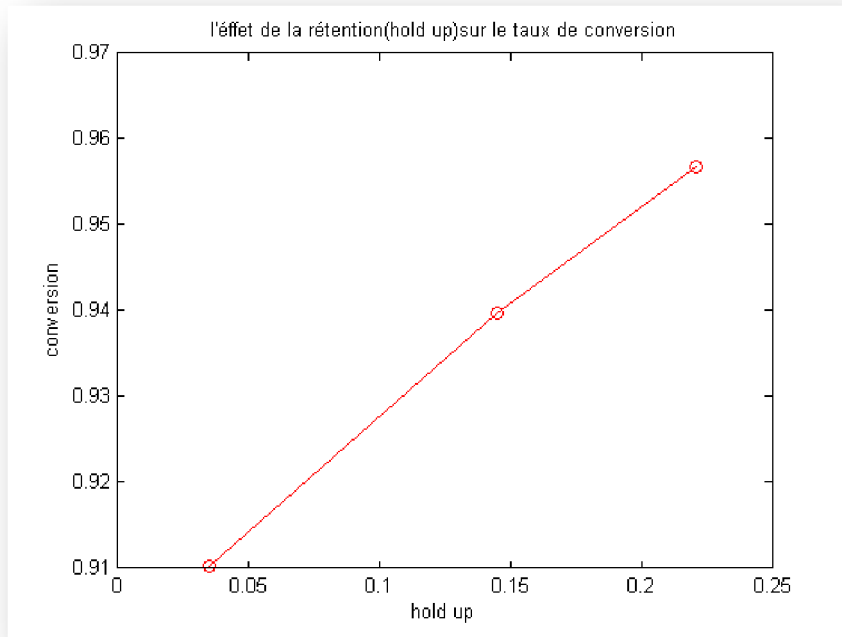


Figure III-6 : Variation de la conversion en fonction de la rétention.

D'après la figure au-dessus, On remarque que le taux de conversion augmente avec l'augmentation du hold-up.

III-5-3-L'effet des coefficients de transfert de matière

Dans cette étude, nous avons varié les valeurs des coefficients de transfert de matière calculées à partir du modèle de 25% pour montrer leurs effets sur le profil de la concentration.

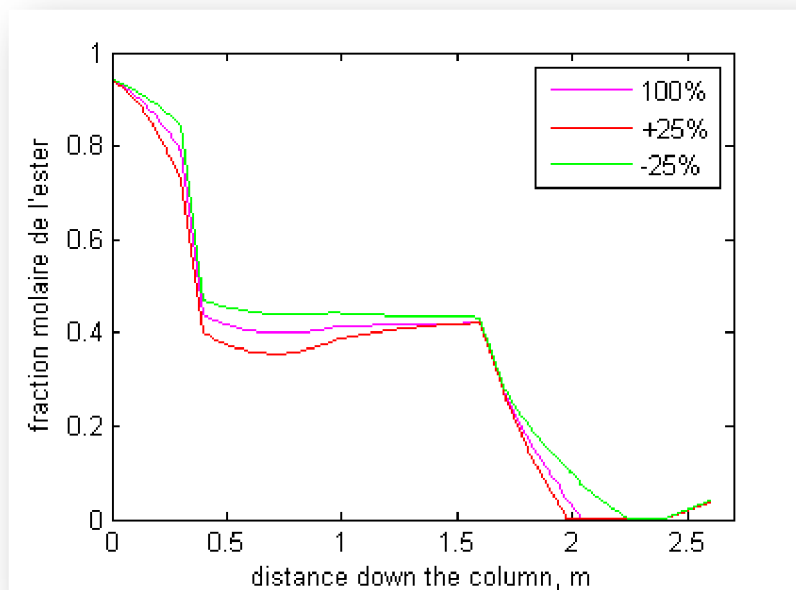


Figure III-7 : Variation de profil de concentration en fonction des coefficients de transfert de matière.

La figure III-7 montre l'effet de la variation des coefficients de transfert de matière sur le profil de concentration. Lors de l'augmentation des valeurs du coefficient de transfert de matière de 25%, le profil de la concentration a montré une petite diminution par rapport au profil original. Lors de la diminution de la valeur des coefficients de transfert de matière de 25%, le profil de concentration a montré une petite augmentation par rapport à celui-ci original. La variation des coefficients de transfert de matière montre la nécessité de développer de nouveaux modèles de transfert de masse qui donnent de meilleurs résultats [25].

III-5-4-L'effet de la matrice des facteurs thermodynamiques Γ

La solution exacte de l'équation GMS introduit par Krishna et Standart [45] est appliquée pour la non-idéalité de la phase liquide à travers l'introduction de la matrice Γ (Équation II-48). Pour une phase liquide idéale, la matrice Γ est égale à la matrice identité. Les valeurs réelles de la matrice Γ ont été calculées à partir du modèle de Wilson.

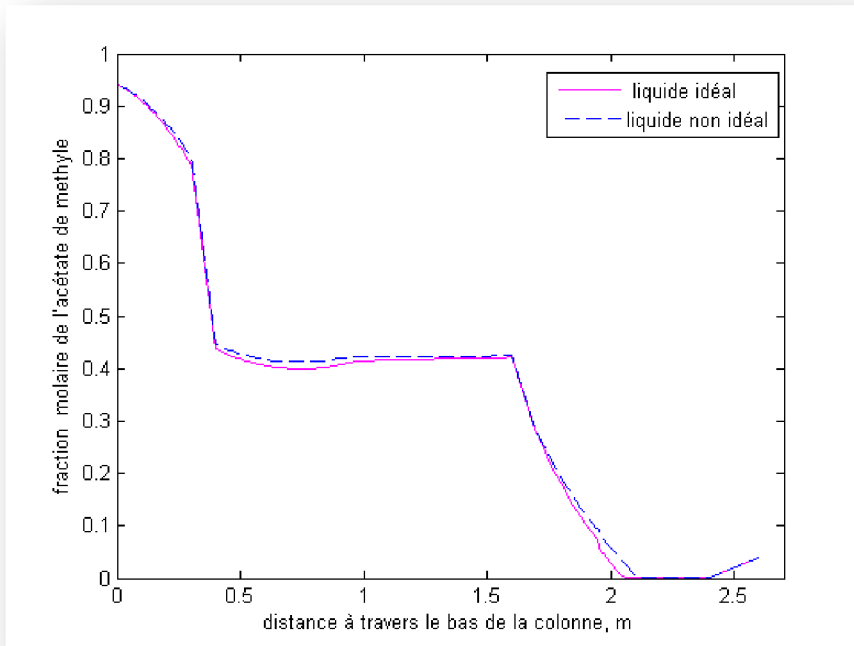


Figure III-8: Variation de fraction molaire de l'acétate de méthyle en fonction de la matrice Γ

La figure III-8 montre que la simplification de la matrice Γ n'a pas produit une grande erreur dans les prédictions du modèle. Les résultats montrent que la non-idéalité du système n'a pas beaucoup d'effet sur les concentrations de ce système.

III-5-5-Description du profil de la température

La figure suivante représente la variation de la température sur la hauteur de la colonne.

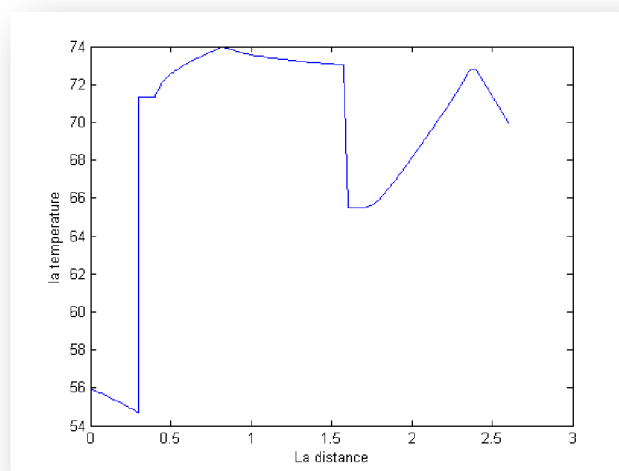


Figure III-9 : Profil de température en fonction de la longueur de la colonne.

La figure III-9 montre que la température est plus élevée dans la zone de réaction, spécialement dans lequel l'acide est introduit, et diminue quand la concentration de méthanol est introduite. Au dessous de la charge de méthanol, dans laquelle la concentration de méthanol est élevée, la température augmente.

III-5-6-L'effet de le non idéalité de la phase vapeur

La figure ci-après montre la variation des fractions molaires des constituants (ester et méthanol) dans la phase liquide en fonction de la hauteur de la colonne dans le cas où la phase vapeur idéale et celle ci réelle :

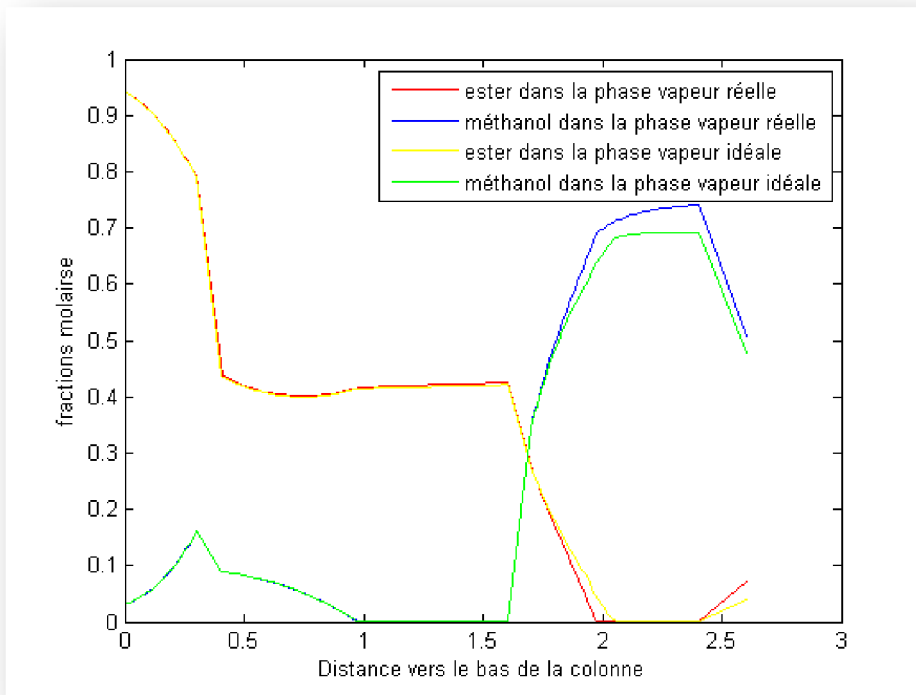


Figure III-10: Effet de la non idéalité de la phase vapeur sur les fractions molaires de l'ester et de méthanol.

D'après la figure ci-dessus, on peut voir que les courbes lorsque la vapeur est idéale et lorsqu'elle réelle sont presque identiques, c'est-à-dire que la non idéalité de la phase vapeur n'a produit aucun effet sur le modèle de calcul.

III-5-7-L'effet du rapport des débits d'alimentation

Le rapport des débits de l'alimentation est défini comme le rapport de débit du méthanol sur le débit de l'acide acétique.

Les figures suivantes présentent l'évolution des fractions molaires en fonction de la hauteur de la colonne avec des différentes valeurs du rapport d'alimentation :

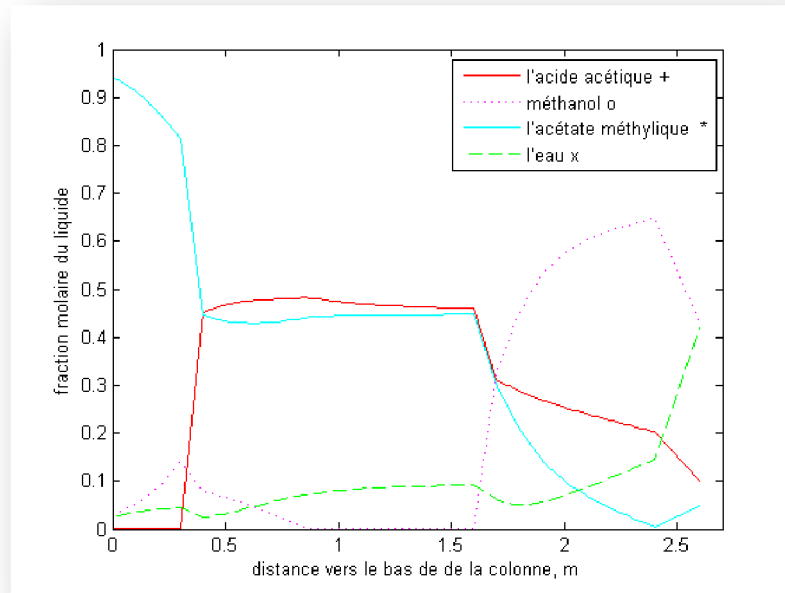


Figure III-11 : Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la hauteur de la colonne (rapport=1.1).

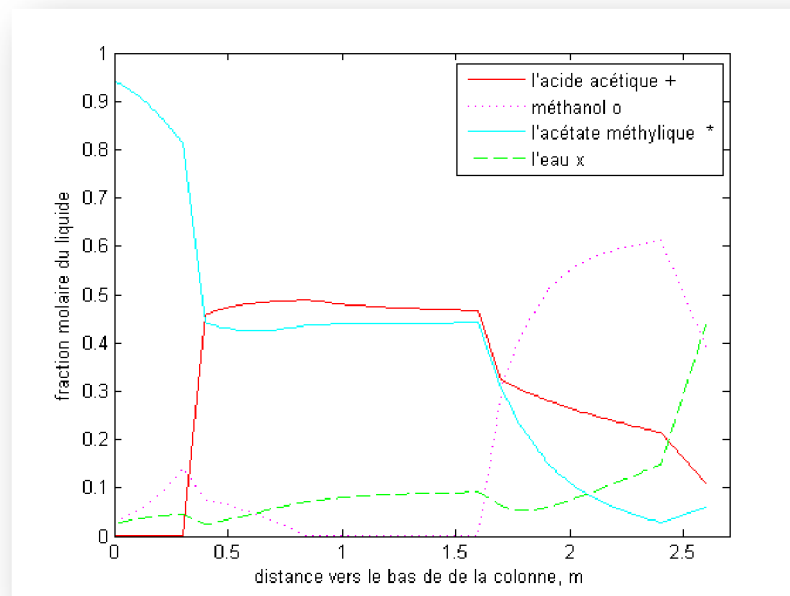


Figure III-12: Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la hauteur de la colonne (rapport=1).

La variation du taux de conversion et la fraction molaire de l'ester dans le distillat est présentée par les figures suivantes :

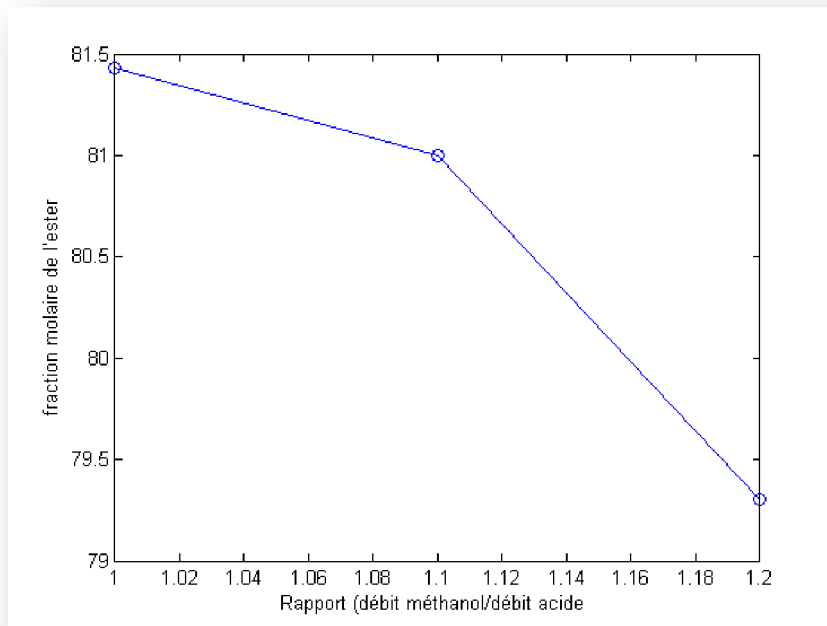
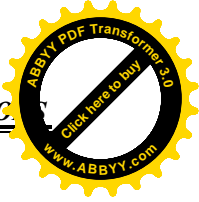
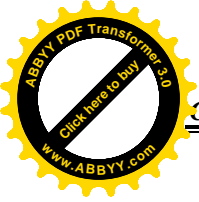


Figure III-13: Variation de la fraction molaire de l'ester dans le distillat en fonction des débits de l'alimentation de l'acide à taux de reflux=2

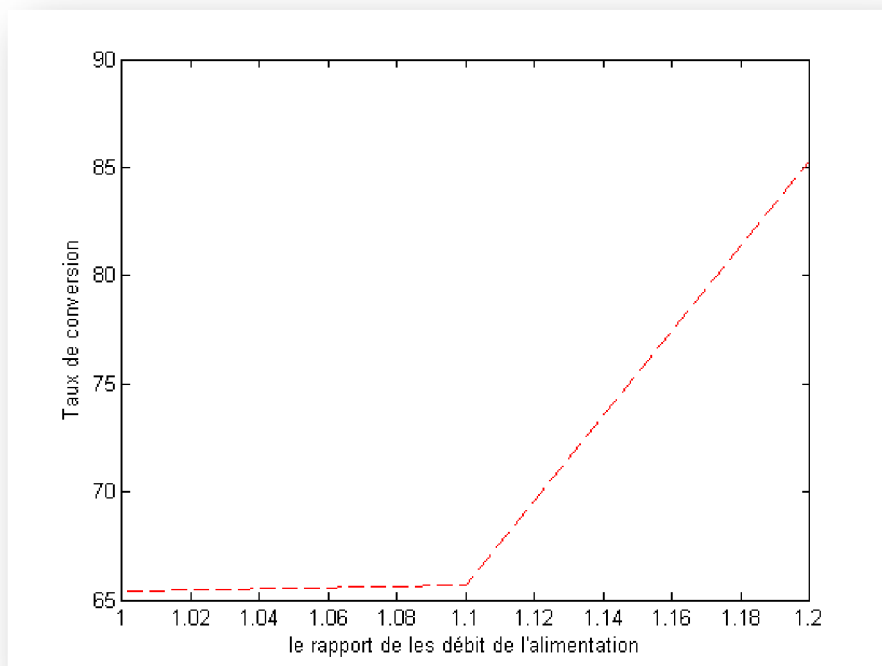


Figure III-14: Variation de taux de conversion en fonction des débits de l'alimentation de l'acide à taux de reflux=2

La figure III-13 montre que l'augmentation du rapport des débits d'alimentation a entraîné une diminution de la pureté de distillat. Contrairement, la conversion de l'acide acétique a augmenté par l'augmentation du rapport comme le montre la figure III-14.

III-5-8 -L'effet du débit de l'alimentation de l'acide acétique

Les figures suivantes montrent les résultats obtenues pour le but d'observation de l'effet des débits d'alimentation sur la conversion et la pureté de distillat :

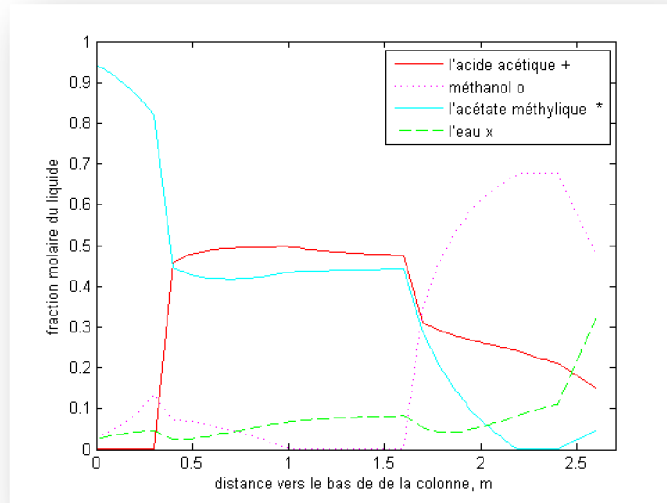


Figure III-15: Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la hauteur de la colonne (débit de l'acide= $4.116 \cdot 10^{-3}$, de le catalyseur= $2.52 \cdot 10^{-5}$, de le distillat= $2.5 \cdot 10^{-3}$).

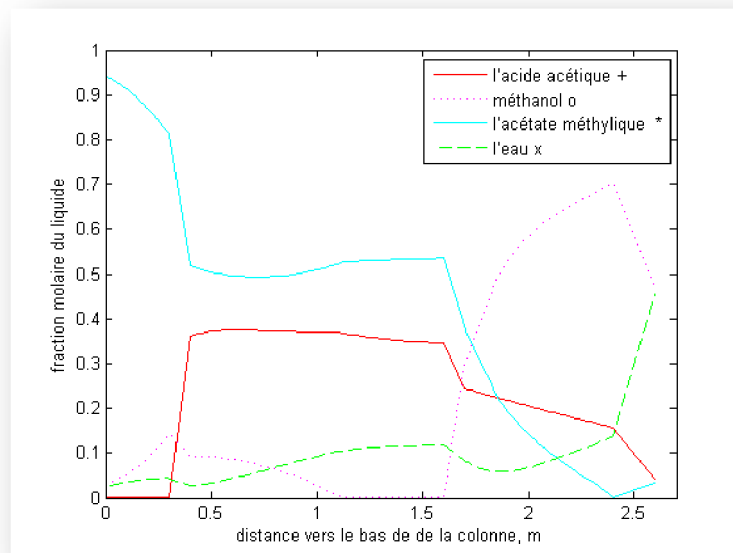


Figure III-16: Variation des fractions molaires de la phase liquide en fonction de la hauteur de la colonne (débit de l'acide= $1.029 \cdot 10^{-3}$, de le catalyseur= $063 \cdot 10^{-5}$, de le distillat= $0.935 \cdot 10^{-3}$).

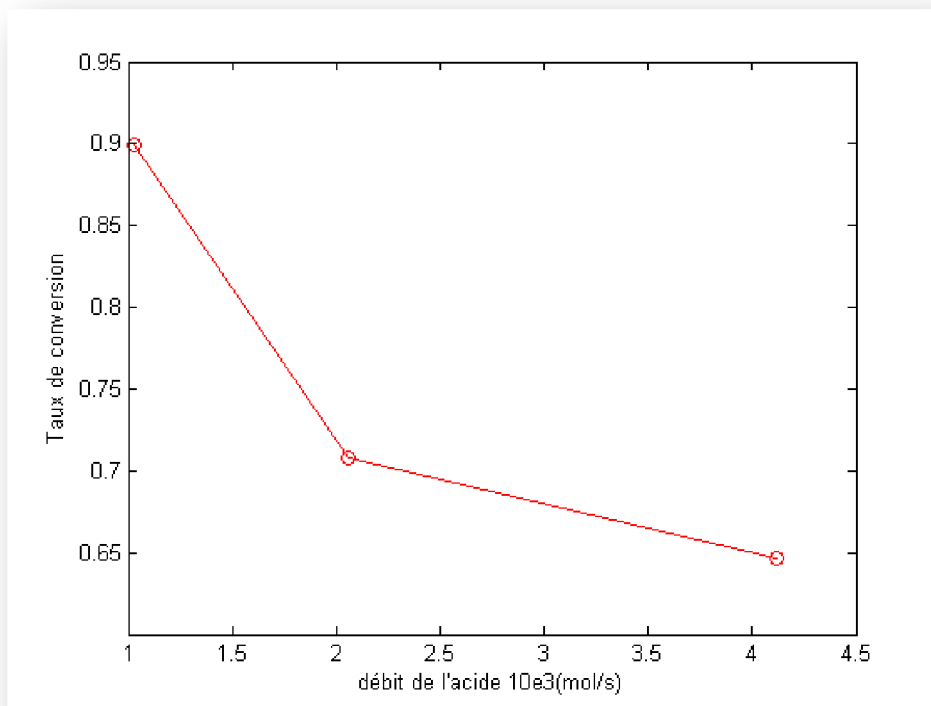
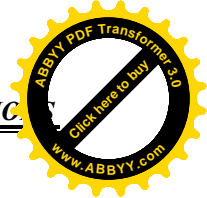
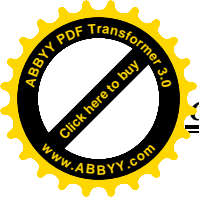


Figure III-17: Variation de taux de conversion en fonction de débit de l'alimentation de l'acide à taux de reflux=2.

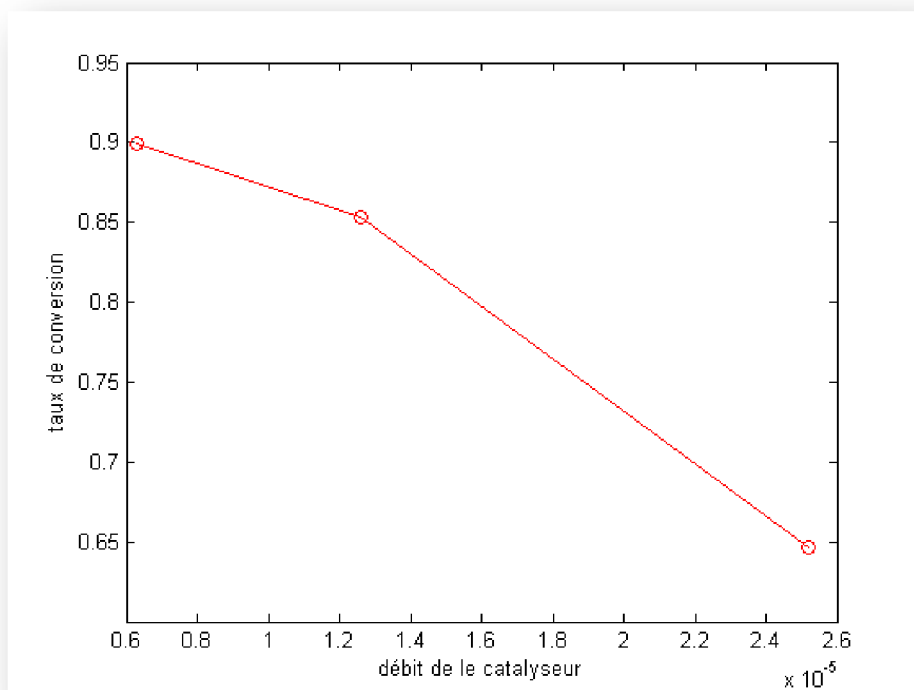
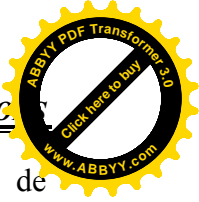
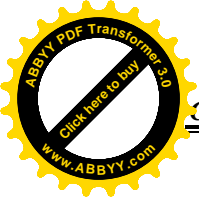


Figure III-18: Variation de taux de conversion en fonction de débit de l'alimentation de le catalyseur à taux de reflux=2.

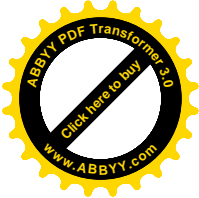
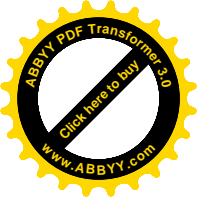


D'après les figures III-17 et III-18 on remarque que l'augmentation des débits de l'alimentation de l'acide acétique et le catalyseur montre une réduction du taux de conversion.

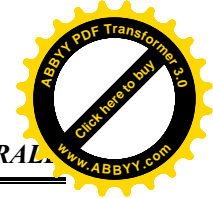
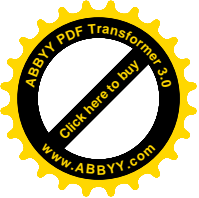
III-6-Conclusion

Les essentielles conclusions qui sont fournies d'après les résultats obtenues dans ce chapitre sont les suivantes:

- Le choix du taux de reflux est très important et il a des effets différents sur la conversion et la pureté du distillat. Il y a une relation proportionnelle entre la pureté du distillat et le taux de reflux. Pendant que la conversion est le facteur qui limite l'augmentation du taux de reflux ;
- Il existe une relation entre la pureté des produits et de ses débits. Il peut être utilisé pour améliorer la pureté de produit désiré ;
- L'influence de non idéalité de la phase liquide et celle de vapeur est presque négligeable pour le système étudié ;



CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

La distillation réactive est considérée unanimement, tant par la communauté industrielle qu'universitaire, comme un axe de recherche prédominant en génie des procédés et comme une voie de production prometteuse pour remplacer des procédés classiques existants.

D'un point de vue numérique et au vu des essais réalisés, la validation du modèle de non-équilibre a été vérifiée. Le modèle est utilisé dans le cas de l'estérification du méthanol. Ce système est multi-constituant avec une réaction instantanément équilibré.

Les équations du modèle deviennent un système des équations différentielles ordinaires (EDO) qui ont été résolues par la méthode de RUNGE-KUTTA et programmées à l'aide de MATLAB.

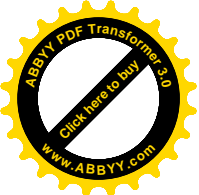
Le modèle calcule les profils de la concentration et de la température dans les deux phases. En outre, les flux massiques et les fractions molaires de liquide et de vapeur à l'interface sont calculés en utilisant la méthode de Newton pour résoudre le système d'équations non linéaires représentant le transfert thermique et massique entre les deux phases.

Afin de conserver l'aspect prédictif du modèle, tous les propriétés thermodynamiques et physiques et les paramètres cinétiques ont été obtenus à partir de corrélations publiées dans la littérature.

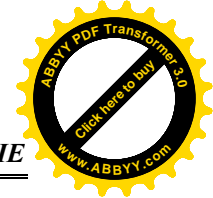
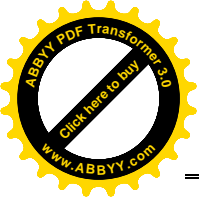
Les résultats de simulation ont été comparés avec les résultats du même système mais pour différentes conditions opératoires.

Plusieurs conclusions peuvent être faites sur les résultats obtenus. Les conclusions sont les suivantes:

- Le choix du taux de reflux est très important et il a des effets différents sur la conversion et la pureté du distillat. Il y a une relation proportionnelle entre la pureté du distillat et le taux de reflux. Pendant que la conversion est le facteur qui limite l'augmentation du taux de reflux ;
- Il existe une relation entre la pureté des produits et ses débits. Il peut être utilisé pour améliorer la pureté de produit désiré ;
- L'influence du non idéalité de la phase liquide et celle de vapeur est presque négligeable dans le système étudié ;

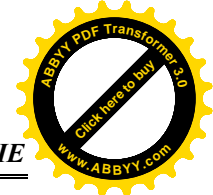
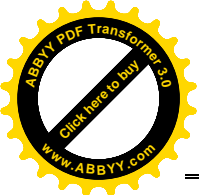


Le modèle réalisé est applicable pour autre système tel que la production de l'ETBE, TAME et MTBE, mais il faut faire en considération d'insérer quelques modifications afin que le modèle est adéquat pour le système qui doit être étudié.

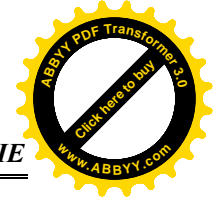
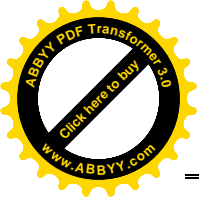


Bibliographie

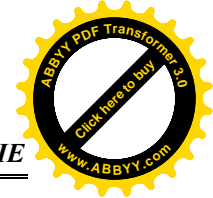
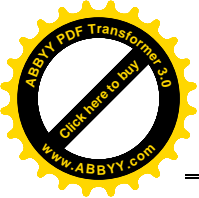
- [01] : Varga Viktória « *Distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse* » mémoire de doctorat, Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest, Toulouse, 2006
- [02] : Myrian Andrea Schenk « *Design of Operable Reactive Distillation Columns* » mémoire de doctorat, College London, London WC1E 7JE, September 1999
- [03] : A.Storck-G.Grevillot « *Génie des procédés* » Lavoisier TEC et DOC. Paris .France 1993
- [04] : N.Ben Sahla –H.Tirarast « *Dynamique et contrôle d'une colonne de distillation binaire* » mémoire d'ingénieur, Université M^{ed} Khider Biskra 2011.
- [05] : Didier Ronze « *Introduction au Génie des procédés* » /TEC et DOC/ Lavoisier Paris. France ,2008
- [06] : Emilian Koller « *Aide-mémoire génie chimique* » Paris, France ,2005
- [07] : Jean-Charles Cicile « *Distillation. Absorption étude pratique* » Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. J 2 610
- [08] : Joseph Lieto « *Le génie chimique à l'usage des chimistes* » TOC et DOC ,1998
- [09] : Zuider Weg (F.J.), Hoek (P.J.) et Lahm (L.Jr.). « *The effect of liquid distribution and redistribution on the separation efficiency of packed columns.* » Distillation and Absorption, EFCE Publication Series no 62, p. A 217, The I.Ch.E (1987)
- [10] : Pierre Copigneaux « *Distillation. Absorption Colonnes garnies* » Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés.
- [11] : Jean-Charles Cicile « *Distillation. Absorption Colonnes à plateaux : dimensionnement* » Techniques de l'Ingénieur, Doc. J 2 623
- [12] : Timea Steger Lukacs « *Etude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire avec des réactions consécutives* » mémoire de doctorat, Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest, Toulouse, 2009
- [13] : Bouchra Belaissaoui « *Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : Application à la production d'hydrogène par le cycle thermochimique I-S* » mémoire de doctorat, à L'institut National Polytechnique de Toulouse, 2006



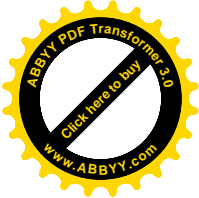
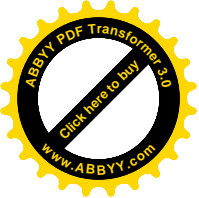
- [14] : R. Krishna « *Reactive separations: more ways to skin a cat*» Chemical Engineering Science 57
- [15] : Smith, H., « *Kinetics of the catalyzed esterification of normal aliphatic acids in methyl alcohol*» J. Am. Chem. Soc, 1939.
- [16] : Agreda, V. H., Partin, L. R., & Heise, W. H « *High-purity methyl acetate via reactive distillation*» Chemical Engineering Progress 86/1990
- [17] : Siirola, J.J. ; « *An industrial perspective on process synthesis in Foundations of Computer-Aided Process Design*» L.T. Biegler and M.F. Doherty. ;, AIChE Symposium series, New York, (1995)
- [18] : Smith L.A., 1990, « *Method for the preparation of methyl tertiary butyl ether*»US patent No. 4978807.
- [19] : Shah V., Bluck D., Kovach J., Parikh R., Yu R. and Miller D. «*Reactive Distillation Configuration, Simulation sciences*» Inc. 1998
- [20] : Buzad G. et Doherty M.F., «*Design of three-component kinetically controlled reactive distillation columns using fixed point methods*»hem. Eng Sci., Vol. 49, No. 12.,(1994)
- [21] : Neumann, R. et Sasson, Y. «*Recovery Of Dilute Acetic Acid by Esterification in Packed Chemorectification Column*»Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev., 23, 654-659, 1984.
- [22] : Csaba Stéger « *Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire*» mémoire de doctorat, Université des Sciences Techniques et Economiques de Budapest ,Toulouse, 2006
- [23] : Sawistowski, H.,P.Pilaakis, « *Performance of esterification in a reaction distillation column*» , Chem.Eng.Sci.,1988
- [24] : Krishnamurthy, R., Taylor, R., 1985a, «A non equilibrium stage model of multi component separation processes. Part I: Model description and method of solution», *AIChE Journal*, Vol.31,
- [25] : Mohamed .A. Abdullah «*Reactive distillation in packed Colum*» mémoire de doctorat ,Tennessee, December 1997



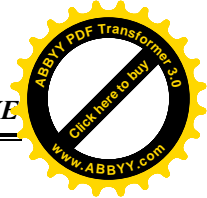
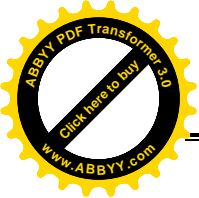
- [26] : Jordi Bonet i Ruiz « *Contribution à l'étude de la transestérification de l'acétate de méthyle par distillation réactive* » mémoire doctorat Université de Barcelona. Toulouse(2006)
- [27] : Gelein M. « *Application of Irreversible Thermodynamics to distillation* », Int. J. of Thermodynamics, pp.107-114, 2004
- [28] : Krishna .R, Taylor.R, A.P.Higler, « *Non equilibrium modelling of reactive distillation: multiple steady states in MTBE synthesis.* » Chem. Eng. Sci, 1999
- [30] : Bird et al. « *Transport Phenomena* », John Wiley and Sons, N.Y., (1960).
- [31] : Jhon.M.Prauznitsetcolls-Mcraw-Hill« *the properties of gases and liquids* » international editions/ 5^{ème} edition
- [32] : Zakia.Nasri et Housam.Binous « *Applications of the Peng-Robinson Equation of State using MATLAB* » National Institute of Applied Sciences and Technology 2009
- [33] : R. Krishna et Ross Taylor« *Multicomponent mass transfer* » Wiley Series in Chemical Engineering/1993
- [34] : Zakia Nasri « *simulation dynamique et commande d'une colonne à distiller* » Université du 7 novembre à Carthage-Tunis, Rapport de mémoire de mastère
- [35] : Rathbun R.E., Babb A.L., « *Empirical method for prediction of the concentraion dependence of mutual diffusivities in binary mixtures of associated and non-polar liquids* », Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev, Vol.5, (1966)
- [36] : Kosanovich G., Cullinan H.T., « *A study of molecular transport in liquid mixtures based on the concept of ultimate volume* », Ind.Eng.Chem.Fundam., Vol.15, (1976)
- [37] : Siddiqui, M., et K. Lucas, « *Correlation for predicting of diffusion in liquids* » The Can. J. Chem. Eng. (1986).
- [38] : Vignes, A. « *Diffusion in binary solutions* » Ind Eng.Chem.Fund. (1966).
- [39] : Wesselingh, J., et R. Krishna« *Mass Transfer.* » Ellis Horwood, Chichester England (1990).
- [40] : H.A.Kooijman, R.Taylor,« *Estimation of diffusion coefficients in multicomponent*



- mixtures* », Ind.Eng.Chem.Res.,1991
- [41] : Onda, K. et al., «*Mass transfer coefficient between gas and liquid phase in packed columns*» Chem.Eng.Japan, (1968).
- [42] : Treybal, R., «*Adiabatic gas absorption and stripping in packed towers*» Ind Eng Chem (1969).
- [43] : Aras Ahmadi, «*Modélisation de l'absorption réactive multi constituant : application au traitement des gaz acides par des solvants aux alcanolamines* » thèse de doctorat, NP Toulouse, 2011
- [44] : A.Kavode Coker, «*Fortran programs for chemical process design, analysis, and simulation*», Elsevier science & technology, 1995.
- [45] : Krishna, R., et G. Standart, «*A multicomponent film model incorporating an exact matrix method of solution to the Maxwell-Stefan equations,* » AIChEJ, IT. 383 (1976).
- [46] : Reid, R. et al., «*The Properties of Gases and Liquids* » McGraw-Hill, New York, (1987).
- [47] : Sinnott, R., «*Chemical Engineering* »Vol. 6, Chemical Engineering Design, Pergamon Press, (1993)
- [48] : Daubert, T., et R. Danner, «*Physical and Chemical Thermodynamic Properties of Pure Chemicals* » (1989).
- [49] : Wilke, C, et C. Lee, «*Estimation of diffusion coefficient for gases and vapors*» Ind.Eng. Chem.,(1955).
- [50] : Perry, R, et D. Green, «*Perry's Chemical Engineering Handbook*» McGraw-Hill, New York, (1984).
- [52] : Chung, T., et al., «*Application of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity* » Ind. Eng. Chem. Fundam. (1984).
- [53] : Li, C, «*Thermal conductivity of liquid mixtures* » AIChEJ, (1976).



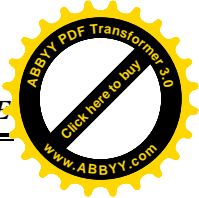
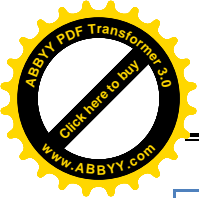
ANNEXE



Annexe.B.

Tableau. A. Estimation des propriétés de la phase vapeur

	Références	la formule de l'équation
Densité		$\rho = MP/RT$
		$M = \sum_{i=1}^{n_c} y_i M_i$
Viscosité	Chung et al (1984) [52]	$\mu = 40.785 \times 10^7 T_c (MT)^{0.5} / (V_c^{2/3} * \Omega_v)$
		$F_c = 1 - 2756 \omega + 0.059035 \mu_r^4 + K$
		$\Omega = 1.16145(T^*)^{-1.4874} + 0.52487 \exp(-0.7732T^*) + 2.16178 \exp(-2.43787T^*)$
		$T^* = 1.2593 * T_r$
	Reid et al (1987) [46]	$\eta_r = 131.3 \eta / (V_c T_c)^{0.5}$
	Wilke (1950)	$\mu_m = \sum_{i=1}^{n_c} (y_i \mu_i / \sum_{j=1}^{n_c} y_j \Phi_{ij})$
	$\Phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i / \mu_j)^{0.5} + (M_j / M_i)^{0.25}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{0.5}}$	
	$\Phi_{ji} = \frac{\mu_j M_i}{\mu_i M_j} \Phi_{ij}$	
Chaleur spécifique	Sinnott (1993) [47]	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$
		$C_{p_m} = \sum_{i=1}^{n_c} y_i C_{p_i}$
coefficient de diffusion	Reid et al (1987) [46]	$D_{ij} = \frac{1 * 10^{-7} T^{1.75} [(1/M_i) + (1/M_j)]^5}{P [\sqrt[3]{V_i} + \sqrt[3]{V_j}]}$
	Reid et al(1987) [46]	méthanol $\lambda = -7.793 \times 10^{-3} + 4.167 \times 10^{-5} T + 1.214 \times 10^{-7} T^2 - 5.184 \times 10^{-11} T^3$
		Eau $\lambda = 7.341 \times 10^{-3} - 1.013 \times 10^{-5} T + 1.801 \times 10^{-7} T^2 - 9.1 \times 10^{-11} T^3$



Conductivité	Acide acétique	$\lambda = \frac{1.691 \times 10^{-6} T^{16692}}{1 + \frac{6.58 \times 10^2}{T} + \frac{-9.54 \times 10^4}{T^2}}$
	Acétate de méthyle	$\lambda = \frac{5.593 \times 10^{-4} T^{8932}}{1 + \frac{1.966 \times 10^3}{T}}$
		$\lambda_m = \sum_{i=1}^{n_c} (y_i \lambda_i / \sum_{j=1}^{n_c} y_j \Phi_{ij})$

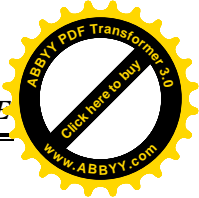
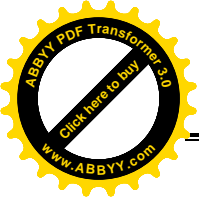
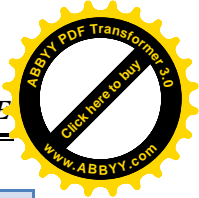
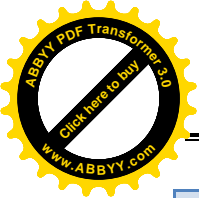
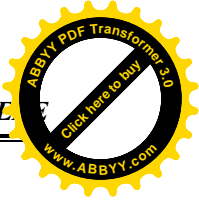
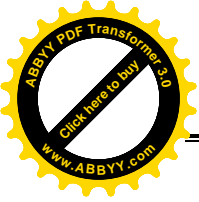


Tableau. B. Estimation des propriétés de la phase liquide

	Références	la formule de l'équation	
Densité	Daubert et al (1989) [48]	$\rho = a M/b^{(1-(1-\tau/c)^4)}$	
		$\rho_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i M_i / \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{M_i}{\rho_i}$	
Viscosité		Acide acétique	$\mu = \exp(-4.519 + \frac{1384}{T})$
	Reid et al(1987) [46]	méthanol	$\mu = \exp(-39.35 + \frac{4826}{T} + 0.1091T - 1.127 \times 10^{-4} T^2)$
		Acétate de méthyle	$\mu = \exp(-4.2 + \frac{940.9}{T})$
		Eau	$\mu = \exp(-24.71 + \frac{4209}{T} + 4.527 \times 10^{-2} T - 3.376 \times 10^{-5} T^2)$
	Perry (1984) [50]	$\mu_m^{1/3} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \mu_i^{1/3}$	
Chaleur spécifique	Daubert et al (1989) [48]	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$	
coefficient de diffusion		$D_{12}^0 = 7.4 \times 10^{-15} \frac{(\Phi_2 M_2)^5 T}{\mu_2 V_1^6}$	
	Wilke-Chang (1955) [49]	$D_{ij} = (D_{ij}^0)^{(1-x_j-x_i)/2} (D_{ji}^0)^{(1-x_i-x_j)/2}$	
Conductivité	Daubert et al (1989) [48]	$\lambda = a + bT + cT^2 + dT^3$	
	Li(1976) [53]	$\lambda_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \phi_i \phi_j \lambda_{ij}$	
	Li(1976) [53]	$\lambda_{ij} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1})^{-1}$	
		$\Phi_i = (x_i V_i) / \sum_{j=1}^{n_c} x_j V_j$	



Tension de surface	Reid et al(1985)	$\sigma_m^{1/4} = \rho_m / M_m \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i \sigma_i^{1/4}}{\rho_i M_i}$
	Reid et al (1987) [46]	$\sigma = 1 \times 10^{-3} (a - bt)$
Pressure de vapeur	Perry(1985) [50]	$\text{Log } P^s = a - b/(t+c)$



Annexe A.

La méthode de Newton pour la résolution de système des équations non linéaires

L'équation à résoudre est de la forme:

$$F(x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

Où F est un vecteur composé de toutes les équations à résoudre et x est le vecteur de variables.

Un développement en séries de Taylor donne:

$$F(x) = F(x_0) + [J](x - x_0) + \mathcal{O}((x - x_0)^2) \quad (\text{A.2})$$

Où $[J]$ est la matrice Jaccobiënne des dérivées partielles de F par rapport au x .

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \quad (\text{A.3})$$

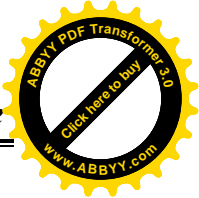
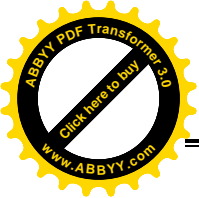
Si x est la solution réelle pour le système d'équations, donc $F(x) = 0$ et si le terme $\mathcal{O}((x - x_0)^2)$ est négligé alors l'équation A.2 peut être réarrangé pour donner:

$$[J](x - x_0) = -F(x_0) \quad (\text{A.4})$$

La seule inconnue est de x , et peut être calculée en résolvant le système linéaire d'équations A.4.

Algorithme pour résoudre l'équation A.4

1. Mettre une itération différente à zéro. Estimer (x_0) .
 2. Calculer $F(x_k)$ et $[J]$.
 3. Résoudre l'équation A.4 pour $(x)_{k+1}$.
 4. Vérifiez la convergence; s'il n'est pas atteint, incrémenter k et retourner à l'étape 2.
-

Annexe. C.*Les tableaux. C. Les données du système MeOH/ AcOH/ H₂O/MeOAC*

composant	Masse mol	T _b , K	T _c , K	P _c , bar	V _c , cm ³ /mol	w	η	Z _c
Acide acétique	60	391.05	594.4	57.15	171	0.4624	1.3	0.201
Méthanol	32.04	337.85	513.2	79.86	118	0.5656	1.7	0.224
Acétate de méthyle	74.04	330.5	506.8	46.3	228	0.3253	1.7	0.254
Eau	18	373	647.3	218.3	57.1	0.3449	1.8	0.234

Tableau 1 : les propriétés physiques du système (Reid et al 1987) [46].

Composant	K
Acide acétique	.0916
Méthanol	.215
Acétate de méthyle	0.14
Eau	.076

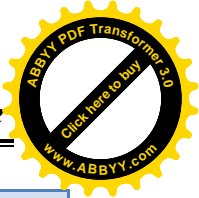
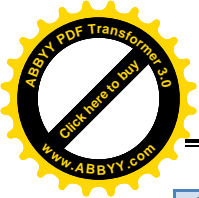
Tableau2 : facteurs d'association : (Reid et al 1987) [46].

Component	a	b x 10 ²	c x 10 ⁴	d x 10 ⁹
Acide acétique	4.84	25.485	-1.753	49.488
Méthanol	21.15	7.092	0.2587	-28.52
Acétate de méthyle	16.55	22.454	-0.4342	29.144
Eau	32.243	0.19555	0.10555	-3.59

Tableau 3 : constantes de l'équation de la chaleur spécifique (Sinnott 1993) [47].

Component	a	b	c	d
Acide acétique	1.5791	0.26954	592.71	0.26843
Méthanol	2.308	0.27192	512.58	0.2331
Acétate de méthyle	1.21	0.25855	506.8	0.2745
Eau				
T < 333K	5.459	0.30542	647.13	0.081
333 < T < 403	4.9669	0.27788	647.13	0.1874

Tableau 4 : Constantes de l'équation de densité de la phase liquide (Daubert et al 1989) [48].



Component	$a \times 10^{-5}$	$b \times 10^{-2}$	c	d	e
Acide acétique	0.501	2.456	0	0	0
Méthanol	1.076	-3.806	0.979	0	0
Acétate de méthyle	1.9157	-6.363	1.575	0	0
Eau	2.7637	-20.901	8.125	-1.4116×10^{-2}	3.701×10^{-2}

Tableau 5 : constantes de l'équation de la chaleur spécifique de la phase liquide

Daubert et al (1989) [48].

Composant	$V_{cm^3/mol}$	Φ
Acide acétique	64.1	1
Méthanol	42.5	1.9
Acétate de méthyle	84.32	1.37
Eau	18.7	2.26

Tableau 6 : volumes molaires et les facteurs associés à l'équation de

Wilke et Chang(1955) [49]

Component	$a \times 10$	$b \times 10^4$	$c \times 10^6$	$d \times 10^9$
Acide acétique	2.123	-1.82	0	0
Méthanol	2.837	-2.81	0	0
Acétate de méthyle	2.777	-4.17	0	0
Eau	-4.267	56.903	-8.0065	1.815

Tableau 7 : Constantes de la conductivité thermique en phase liquide

Daubert et al (1989) [48]

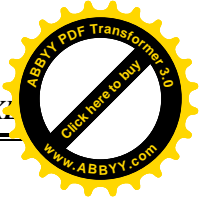
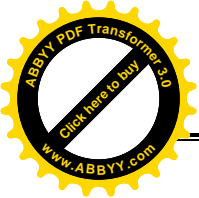
Component	a	b
Acide acétique	29.58	0.0994
Méthanol	24	0.0733
Acétate de méthyle	27.95	0.1289
Eau	75.83	0.1477

Tableau 8 : Constantes de l'équation de la tension de surface en phase liquide

Reid et al (1987) [46].

Component	a	b	c
Acide acétique	15.6699	10821.1	698.09
Méthanol	7.78763	1473.11	230
Acétate de méthyle	7.20211	1232.83	228
Eau	7.96681	1668.1	228

Tableau 9: Constantes de l'équation de la pression de vapeur(Perry1985) [50].

**Annexe .D.****Sortie pour l'essai de les donnés suivant**

Debit de l'alimentation de l'acide =2.058e-003gmol/s

Debit de l'alimentation de méthanol=2.470e-003 gmol/s

Debit de l'alimentation de catalyseur=1.260e-005 gmol/s

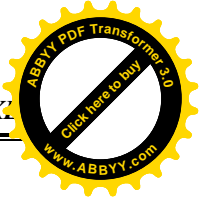
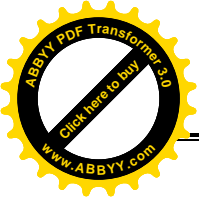
Taux de reflux =1.50

Debit de distillat = 1.750e-003gmol/s

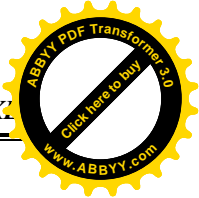
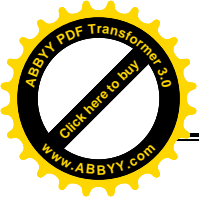
Conversion=0.853

Fractions molaires et le profile de température

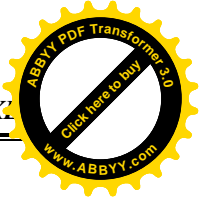
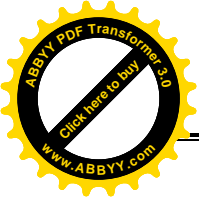
Z,m	Xac	Xm	Xes	Xw	Tl.C
0.000	0.0001	0.0310	0.9429	0.0260	55.94
0.006	0.0001	0.0319	0.9414	0.0265	55.92
0.011	0.0001	0.0329	0.9399	0.0271	55.90
0.017	0.0001	0.0340	0.9383	0.0276	55.88
0.023	0.0001	0.0350	0.9367	0.0282	55.86
0.030	0.0001	0.0365	0.9345	0.0289	55.84
0.038	0.0001	0.0381	0.9322	0.0297	55.81
0.045	0.0001	0.0397	0.9297	0.0305	55.78
0.053	0.0001	0.0414	0.9272	0.0314	55.75
0.060	0.0001	0.0431	0.9248	0.0320	55.72
0.067	0.0001	0.0449	0.9223	0.0327	55.69
0.074	0.0001	0.0468	0.9197	0.0334	55.66
0.081	0.0001	0.0487	0.9171	0.0341	55.63
0.089	0.0001	0.0509	0.9142	0.0349	55.60
0.096	0.0001	0.0531	0.9112	0.0356	55.57
0.104	0.0001	0.0555	0.9081	0.0363	55.53
0.111	0.0001	0.0580	0.9049	0.0371	55.50
0.119	0.0001	0.0606	0.9016	0.0378	55.46
0.126	0.0001	0.0632	0.8981	0.0385	55.43
0.134	0.0001	0.0660	0.8946	0.0392	55.39
0.141	0.0001	0.0690	0.8910	0.0399	55.36



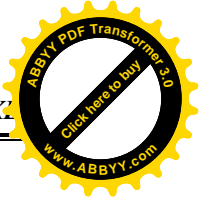
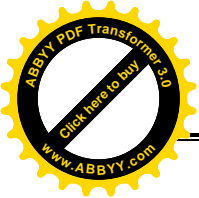
0.149	0.0001	0.0720	0.8873	0.0406	55.32
0.156	0.0001	0.0752	0.8835	0.0413	55.29
0.164	0.0001	0.0785	0.8795	0.0419	55.25
0.171	0.0001	0.0819	0.8755	0.0425	55.21
0.179	0.0001	0.0854	0.8714	0.0431	55.18
0.186	0.0001	0.0891	0.8671	0.0437	55.14
0.194	0.0001	0.0929	0.8628	0.0442	55.10
0.201	0.0001	0.0968	0.8583	0.0448	55.07
0.209	0.0001	0.1009	0.8538	0.0452	55.03
0.216	0.0001	0.1051	0.8491	0.0457	54.99
0.224	0.0001	0.1094	0.8444	0.0461	54.95
0.231	0.0001	0.1139	0.8395	0.0464	54.92
0.239	0.0001	0.1186	0.8346	0.0467	54.88
0.246	0.0001	0.1233	0.8295	0.0470	54.84
0.254	0.0001	0.1283	0.8244	0.0472	54.80
0.261	0.0001	0.1333	0.8192	0.0474	54.77
0.269	0.0001	0.1385	0.8138	0.0476	54.73
0.276	0.0001	0.1438	0.8084	0.0477	54.70
0.284	0.0001	0.1493	0.8029	0.0477	54.66
0.291	0.0001	0.1550	0.7973	0.0477	54.62
0.293	0.0001	0.1566	0.7956	0.0477	54.61
0.296	0.0001	0.1583	0.7939	0.0476	54.60
0.298	0.0001	0.1600	0.7923	0.0476	54.59
0.300	0.0001	0.1617	0.7906	0.0476	54.58
0.400	0.4462	0.0896	0.4379	0.0264	70.78
0.400	0.4462	0.0896	0.4379	0.0264	70.79
0.400	0.4462	0.0896	0.4378	0.0264	70.79
0.400	0.4463	0.0896	0.4378	0.0264	70.79
0.400	0.4463	0.0895	0.4378	0.0264	70.79
0.401	0.4464	0.0895	0.4376	0.0264	70.80
0.401	0.4466	0.0895	0.4375	0.0264	70.80
0.402	0.4467	0.0895	0.4374	0.0265	70.81



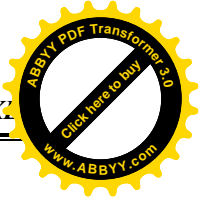
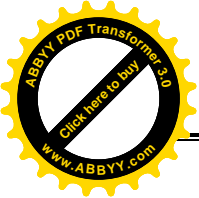
0.402	0.4468	0.0895	0.4372	0.0265	70.82
0.405	0.4475	0.0894	0.4365	0.0266	70.85
0.408	0.4481	0.0893	0.4359	0.0268	70.88
0.410	0.4487	0.0891	0.4352	0.0269	70.91
0.413	0.4493	0.0890	0.4346	0.0271	70.95
0.426	0.4522	0.0884	0.4315	0.0280	71.10
0.439	0.4547	0.0877	0.4286	0.0290	71.24
0.452	0.4571	0.0868	0.4259	0.0302	71.37
0.465	0.4592	0.0859	0.4233	0.0316	71.50
0.494	0.4633	0.0836	0.4182	0.0349	71.76
0.523	0.4666	0.0810	0.4138	0.0385	71.98
0.552	0.4693	0.0781	0.4101	0.0425	72.18
0.581	0.4713	0.0750	0.4071	0.0466	72.35
0.611	0.4730	0.0714	0.4046	0.0510	72.51
0.641	0.4742	0.0674	0.4027	0.0557	72.66
0.671	0.4753	0.0632	0.4011	0.0604	72.80
0.701	0.4761	0.0586	0.4000	0.0653	72.93
0.731	0.4768	0.0536	0.3994	0.0701	73.05
0.761	0.4774	0.0484	0.3994	0.0749	73.17
0.791	0.4778	0.0428	0.3998	0.0796	73.28
0.821	0.4782	0.0369	0.4007	0.0842	73.38
0.851	0.4785	0.0307	0.4022	0.0886	73.49
0.881	0.4789	0.0241	0.4041	0.0929	73.59
0.911	0.4792	0.0172	0.4065	0.0970	73.69
0.941	0.4796	0.0100	0.4094	0.1010	73.79
0.971	0.4800	0.0022	0.4130	0.1047	73.90
1.001	0.4778	0.0001	0.4144	0.1077	73.84
1.031	0.4750	0.0001	0.4149	0.1101	73.72
1.061	0.4724	0.0001	0.4153	0.1122	73.62
1.091	0.4701	0.0001	0.4156	0.1141	73.53
1.121	0.4681	0.0001	0.4160	0.1158	73.44
1.151	0.4662	0.0001	0.4164	0.1173	73.37



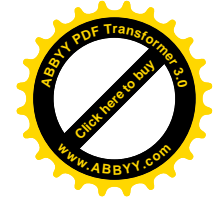
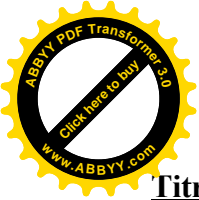
1.181	0.4644	0.0001	0.4168	0.1187	73.30
1.211	0.4629	0.0001	0.4171	0.1199	73.23
1.241	0.4614	0.0001	0.4175	0.1210	73.18
1.271	0.4601	0.0001	0.4178	0.1219	73.12
1.301	0.4590	0.0001	0.4182	0.1228	73.07
1.331	0.4579	0.0001	0.4185	0.1235	73.03
1.361	0.4569	0.0001	0.4188	0.1242	72.99
1.391	0.4560	0.0001	0.4192	0.1248	72.95
1.421	0.4552	0.0001	0.4195	0.1253	72.91
1.451	0.4544	0.0001	0.4198	0.1257	72.88
1.481	0.4537	0.0001	0.4201	0.1261	72.85
1.511	0.4530	0.0001	0.4204	0.1264	72.82
1.541	0.4524	0.0001	0.4207	0.1267	72.79
1.555	0.4521	0.0001	0.4209	0.1269	72.78
1.570	0.4519	0.0001	0.4210	0.1270	72.77
1.585	0.4516	0.0001	0.4212	0.1271	72.76
1.600	0.4513	0.0001	0.4213	0.1272	72.75
1.700	0.2966	0.3429	0.2769	0.0836	65.67
1.700	0.2966	0.3430	0.2768	0.0836	65.67
1.700	0.2966	0.3431	0.2768	0.0836	65.67
1.700	0.2966	0.3432	0.2767	0.0835	65.67
1.700	0.2966	0.3433	0.2766	0.0835	65.67
1.701	0.2965	0.3439	0.2762	0.0834	65.67
1.701	0.2964	0.3445	0.2758	0.0833	65.67
1.701	0.2963	0.3451	0.2755	0.0832	65.67
1.702	0.2962	0.3457	0.2751	0.0830	65.67
1.703	0.2958	0.3486	0.2732	0.0824	65.67
1.705	0.2953	0.3515	0.2713	0.0818	65.67
1.707	0.2949	0.3544	0.2695	0.0813	65.67
1.709	0.2945	0.3572	0.2676	0.0807	65.67
1.717	0.2923	0.3713	0.2584	0.0779	65.68
1.726	0.2903	0.3850	0.2494	0.0754	65.70



1.735	0.2883	0.3982	0.2405	0.0730	65.74
1.744	0.2863	0.4111	0.2318	0.0709	65.78
1.761	0.2825	0.4356	0.2148	0.0672	65.89
1.779	0.2788	0.4585	0.1984	0.0643	66.05
1.796	0.2754	0.4798	0.1827	0.0621	66.24
1.814	0.2720	0.4996	0.1678	0.0606	66.46
1.831	0.2686	0.5181	0.1535	0.0598	66.70
1.849	0.2653	0.5352	0.1399	0.0596	66.96
1.866	0.2621	0.5511	0.1269	0.0599	67.26
1.884	0.2589	0.5659	0.1144	0.0607	67.57
1.891	0.2576	0.5723	0.1090	0.0612	67.72
1.899	0.2562	0.5784	0.1036	0.0618	67.87
1.907	0.2548	0.5843	0.0984	0.0625	68.03
1.915	0.2534	0.5901	0.0932	0.0633	68.20
1.919	0.2528	0.5928	0.0908	0.0637	68.28
1.922	0.2521	0.5954	0.0884	0.0641	68.36
1.926	0.2515	0.5980	0.0860	0.0645	68.44
1.930	0.2509	0.6006	0.0836	0.0649	68.52
1.932	0.2505	0.6019	0.0824	0.0652	68.56
1.934	0.2502	0.6033	0.0811	0.0654	68.61
1.936	0.2499	0.6046	0.0799	0.0656	68.65
1.938	0.2495	0.6059	0.0787	0.0659	68.70
1.939	0.2492	0.6071	0.0776	0.0661	68.73
1.941	0.2489	0.6086	0.0762	0.0664	68.79
1.943	0.2485	0.6109	0.0737	0.0669	68.89
1.945	0.2481	0.6136	0.0708	0.0675	69.02
1.947	0.2477	0.6163	0.0678	0.0681	69.15
1.949	0.2474	0.6191	0.0648	0.0687	69.29
1.952	0.2470	0.6218	0.0619	0.0693	69.43
1.954	0.2466	0.6245	0.0589	0.0699	69.57
1.961	0.2454	0.6309	0.0523	0.0714	69.88
1.967	0.2443	0.6350	0.0484	0.0723	70.06



1.974	0.2431	0.6391	0.0444	0.0734	70.25
1.981	0.2419	0.6436	0.0399	0.0746	70.48
1.988	0.2407	0.6477	0.0358	0.0758	70.69
1.995	0.2395	0.6517	0.0317	0.0771	70.90
2.002	0.2383	0.6556	0.0277	0.0783	71.13
2.009	0.2372	0.6595	0.0236	0.0797	71.36
2.026	0.2341	0.6693	0.0133	0.0833	71.99
2.044	0.2310	0.6787	0.0031	0.0872	72.67
2.061	0.2264	0.6830	0.0001	0.0906	72.80
2.079	0.2213	0.6848	0.0001	0.0937	72.69
2.096	0.2167	0.6864	0.0001	0.0968	72.59
2.114	0.2123	0.6877	0.0001	0.0999	72.50
2.131	0.2082	0.6888	0.0001	0.1029	72.42
2.149	0.2044	0.6897	0.0001	0.1059	72.35
2.166	0.2008	0.6904	0.0001	0.1088	72.29
2.184	0.1973	0.6909	0.0001	0.1116	72.23
2.201	0.1941	0.6913	0.0001	0.1144	72.18
2.219	0.1910	0.6916	0.0001	0.1172	72.13
2.236	0.1881	0.6918	0.0001	0.1199	72.08
2.254	0.1853	0.6919	0.0001	0.1226	72.04
2.271	0.1827	0.6920	0.0001	0.1253	72.01
2.289	0.1801	0.6919	0.0001	0.1279	71.97
2.306	0.1777	0.6918	0.0001	0.1304	71.94
2.324	0.1753	0.6916	0.0001	0.1330	71.92
2.341	0.1731	0.6914	0.0001	0.1355	71.89
2.359	0.1709	0.6911	0.0001	0.1379	71.87
2.369	0.1697	0.6909	0.0001	0.1394	71.85
2.379	0.1684	0.6907	0.0001	0.1408	71.84
2.390	0.1672	0.6905	0.0001	0.1422	71.83
2.400	0.1661	0.6902	0.0001	0.1436	71.82
2.600	0.0723	0.4775	0.0381	0.4121	69.91



Titre : Modélisation et Simulation d'une Colonne de Distillation Réactive.

Résumé :

A Cause des bénéfices qu'elle offre, La distillation réactive est considérée comme une voie de production prometteuse pour améliorer les procédés conventionnels.

Ce travail développe un modèle de non-équilibre, adapté au système multiconstituant réactif, au terme de la représentation d'une colonne de distillation réactive pour la production d'acétate de méthyle. Le modèle implique des modules pour représenter la thermodynamique, le transfert simultané de masse et de chaleur, et la réaction chimique. Les équations généralisées de Maxwell-Stefan sont utilisées. La séparation réactive en régime permanent est simulée avec une description rigoureuse du phénomène de réaction-diffusion dans le film diffusionnel. La simulation est effectuée en utilisant le logiciel MATLAB.

Mots-clés : Distillation réactive, équilibre liquide-vapeur, acétate de méthyle, modèle de non-équilibre.

Title: Modelling and Simulation of a Reactive Distillation Column.

Abstract:

Because it's advantages, reactive distillation is considered as promising way to improve classical processes.

This thesis develops a non-equilibrium model, adapted to multicomponent reactive system, for the representation of reactive distillation column, in order to produce the methyl acetate. The model includes modules to represent the thermodynamics, the simultaneous heat and mass transfer, and the chemical reaction. The generalized equations of Maxwell-Stefan are used. The reactive separation at steady-state conditions is simulated with a rigorous description of the reaction-diffusion phenomena in diffusional film. The simulation is realized using MATLAB.

Key words: Reactive distillation, liquid-vapor equilibrium, methyl acetate, non equilibrium model.