

Projet de semestre

Scale-up for Batch Process via a Solution Model Approach

Julien Gfeller
SMT

07/02/05

Assistant: Alejandro Marchetti

Professeur: Dominique Bonvin

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | <u>Introduction</u> | 2 |
| 1.1 | <u>Modélisation</u> | 2 |
| 1.2 | <u>Simulation</u> | 2 |
| 1.3 | <u>Optimisation</u> | 2 |
| 1.4 | <u>« Scale-up » solution</u> | 2 |
| 2 | <u>Procédé d'optimisation</u> | 3 |
| 2.1 | <u>Approche sous conditions du modèle de la solution</u> | 3 |
| 2.1.1 | <u>Problème d'optimisation dynamique</u> | 3 |
| 2.1.2 | <u>Détermination de la structure optimal des entrées</u> | 3 |
| 2.1.3 | <u>Paramétrisation du profil des entrés</u> | 4 |
| 3 | <u>Modèle de la solution</u> | 5 |
| 3.1 | <u>Synthèse de l'acétate de méthyle</u> | 5 |
| 3.2 | <u>Dispositif expérimental</u> | 6 |
| 3.3 | <u>Hypothèses sur du dispositif</u> | 7 |
| 3.4 | <u>Equilibre partiel des masses (Partial Mass Balance)</u> | 7 |
| 3.4.1 | <u>Colonne de distillation</u> | 7 |
| 3.4.2 | <u>Réacteur</u> | 8 |
| 3.4.3 | <u>Condensateur</u> | 8 |
| 3.5 | <u>Modèle cinétique</u> | 9 |
| 3.6 | <u>Equilibre liquide-vapeur</u> | 9 |
| 4 | <u>Simulation du modèle de laboratoire</u> | 10 |
| 4.1.1 | <u>Paramètres fixes de la simulation</u> | 10 |
| 4.1.2 | <u>Minimisation du temps de calcul</u> | 10 |
| 4.2 | <u>Etude du procédé par la simulation</u> | 11 |
| 4.2.1 | <u>Production finale</u> | 11 |
| 4.2.2 | <u>Taux de conversion de HAC</u> | 12 |
| 4.2.3 | <u>Vitesse de réaction</u> | 12 |
| 4.2.4 | <u>Température du reflux</u> | 13 |
| 4.2.5 | <u>Variations dans le réacteur</u> | 13 |
| 4.2.6 | <u>Impact des proportions initiales sur la production finale de MeAC</u> | 14 |
| 5 | <u>Optimisation du modèle de laboratoire</u> | 15 |
| 5.1 | <u>Optimisation dynamique</u> | 15 |
| 5.2 | <u>Paramétrisation des entrées</u> | 15 |
| 5.3 | <u>Résultats et conclusion de l'optimisation</u> | 17 |
| 5.4 | <u>Autre optimisation considérée</u> | 18 |
| 6 | <u>Application de la solution au modèle de production</u> | 19 |
| 6.1 | <u>Dispositif de production</u> | 19 |
| 6.2 | <u>Résultats et discussion</u> | 19 |
| 7 | <u>Conclusion</u> | 20 |
| 8 | <u>Références</u> | 21 |
| 9 | <u>Annexes</u> | 22 |
| 9.1 | <u>Code matlab</u> | 22 |
| 9.1.1 | <u>opt_r.m</u> | 22 |
| 9.1.2 | <u>integr_r.m</u> | 23 |
| 9.1.3 | <u>nonlcon.m</u> | 24 |
| 9.1.4 | <u>model_dist.m</u> | 26 |
| 9.1.5 | <u>nrtl.m</u> | 28 |
| 9.1.6 | <u>vaporP.m</u> | 29 |
| 9.1.7 | <u>density.m</u> | 29 |

1 Introduction

L'intérêt scientifique et économique pour l'ajustement en production de systèmes développés en laboratoire tel que la distillation a considérablement augmenté ces dernières années.

Ce projet a pour but d'ajuster pour la production un système de distillation réactive développé en laboratoire (« Scale-up »). L'étude est portée sur la synthèse de l'acétate de méthyle obtenue par la réaction réversible entre l'acide acétique et le méthanol. Comme l'acétate de méthyle est le composant le plus léger de la réaction, un déplacement de l'équilibre réactionnel favorisant la production de ce dernier pourra être obtenu par distillation. En optimisant le taux de reflux, nous allons chercher à minimiser le temps final de la distillation tout en conservant une qualité choisie d'acétate de méthyle produit. Le but étant de trouver une paramétrisation du taux de reflux valable pour les deux échelles considérées (modèle de la solution).

Les différentes étapes de ce projet sont brièvement introduit dans les paragraphes suivants.

1.1 Modélisation

Le modèle choisi est explicité au chapitre 3 en tenant compte des hypothèses (3.3) et de l'équilibre partiel des masses pour chaque composant (3.4).

La synthèse de l'acétate de méthyle étant compliquée par la présence de quatre composants polaires, il sera nécessaire de porter une attention particulière aux modèles cinétiques (3.5) et à l'équilibre liquide-vapeur (3.6) de la réaction.

1.2 Simulation

Une fois que notre dispositif a été modélisé, nous allons étudier certaines de ses réactions par simulation. Toutes les étapes des différentes simulations, ainsi que les paramètres utilisés se trouvent au chapitre 4.

1.3 Optimisation

L'optimisation choisie pour ce projet est de diminuer le temps final de la réaction tout en gardant un taux de conversion d'acide acétique supérieur à 88%. Une approche du modèle de la solution sous conditions a été utilisée afin de minimiser le temps final. Cette approche est résumée au chapitre 2 et le développement pour notre synthèse est détaillé au chapitre 5.

1.4 « Scale-up » solution

L'adaptation de la solution du laboratoire vers un dispositif de production implique de nouvelles contraintes. Certains paramètres, comme la vitesse de réaction, la séparation des composants et le transfert de la chaleur, sont modifiés. Cela est principalement dû au fait que la taille du dispositif est bien supérieure en production impliquant un moins bon mélange des composants, une réaction pouvant parfois être ralentie et des incertitudes sur la température, la pression et les échanges liquide-vapeur.

Faute de temps, l'ajustement de la solution trouvée grâce à l'optimisation du modèle de laboratoire n'a pas pu être autant utilisée que prévu. Pour ce projet, nous avons simplement observé et optimisé les réactions de la solution en modifiant les paramètres du modèle cinétique (chapitre 6). Afin de gérer l'augmentation de la taille du système, la seule modification effectuée est d'ajouter un étage à la colonne de distillation.

2 Procédé d'optimisation

2.1 Approche sous conditions du modèle de la solution

2.1.1 Problème d'optimisation dynamique

Notre approche consiste à optimiser une fonction coût sous certaines contraintes liées au système (contraintes de chemin) ainsi qu'au résultat final (contraintes terminales). Le problème d'optimisation dynamique peut être décrit mathématiquement comme suit (Kirk 1970, Bryson et Ho, 1975) :

$$\min_{u(t), t_f} J = \phi(x(t_f), \theta, t_f) \quad (1)$$

$$\text{s.t.} \quad \dot{x} = F(x, u, \theta), \quad x(0) = x_0 \quad (2)$$

$$S(x, u, \theta) \leq 0, \quad T(x(t_f), \theta) \leq 0 \quad (3)$$

où J est un scalaire devant être minimisé au temps final, ϕ est la fonction coût terminale, x est le vecteur des états avec x_0 comme conditions initiales, u est le vecteur des entrées paramétrées, S est le vecteur représentant les contraintes opérationnelles, T est le vecteur représentant les contraintes terminales, t_f est le temps final, θ est le vecteur des incertitudes.

2.1.2 Détermination de la structure optimal des entrées

Dans le cas d'une distillation quelconque, la profil optimal du taux de reflux est définie par plusieurs arcs discontinus respectant les contraintes et les limitations du systèmes comme montré sur la figure 1.

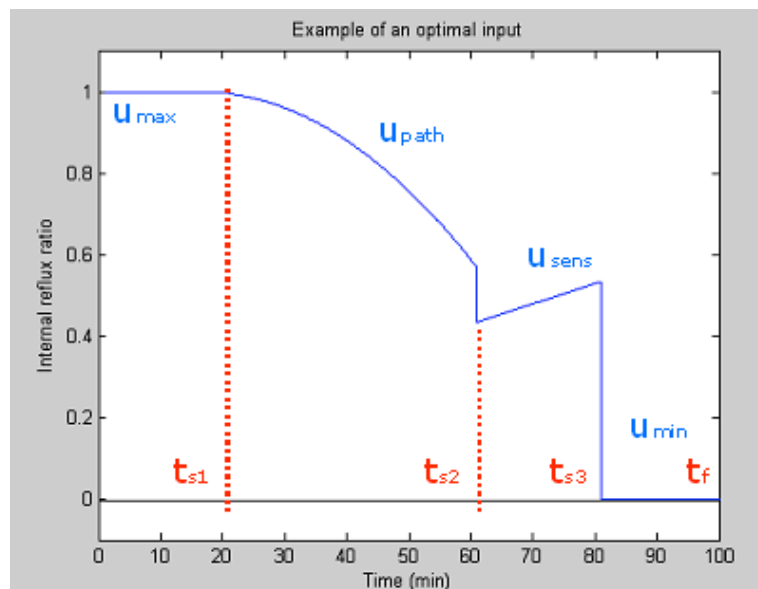


figure 1 : profil optimal du taux de reflux

Dans cet exemple, le taux de reflux suit quatre arcs distincts et discontinus. Les arcs u_{max} et u_{min} se trouvent aux limites du système provoquant respectivement une réaction maximale et une distillation maximale du système.

L'arc u_{path} est provoqué par l'activation d'une contrainte de chemin. Il se peut par exemple que la température du réacteur ait atteint une valeur minimale de sécurité forçant le taux de reflux à suivre la contrainte de chemin.

L'arc u_{sens} apparaît lorsque aucune contrainte de chemin n'est active. Le taux de reflux optimal est alors le meilleur compromis afin de minimiser la fonction coût en respectant les contraintes terminales.

2.1.3 Paramétrisation du profil des entrées

Le concept de la solution du modèle réside dans la recherche d'une paramétrisation de la structure se rapprochant au mieux de la solution optimal. La paramétrisation des entrées n'étant pas unique, plusieurs stratégies peuvent être appliquées pour y arriver tels que la paramétrisation directe des arcs ou la paramétrisation des variables d'état (Srinivasan et Bonvin, 2004, p.7-12).

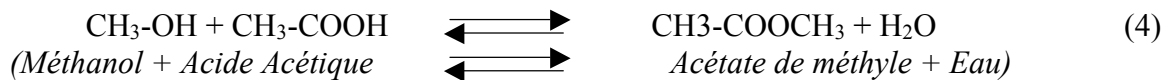
Dans le cadre de ce projet, la structure optimale du taux de reflux recherché est composée de deux arcs contraints premièrement par les limitations des entrées (u_{bounds}), puis par la recherche du meilleur compromis (u_{sens}). La profil des entrées sera paramétrisé de manière « Piecewise Linear ».

Une autre méthode pour trouver le modèle de la solution serait d'utiliser l'approche du modèle sous conditions par « NCO tracking » (Srinivasan et Bonvin, 2004), mais il n'a pas été possible de réaliser une telle approche lors de ce projet.

3 Modèle de la solution

3.1 Synthèse de l'acétate de méthyle

La synthèse de l'acétate de méthyle ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$) est obtenue à partir de l'estérification du méthanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) par l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).



Cette réaction est réversible, équilibrée et homogène amenant à la production d'acétate de méthyle et d'eau.

Parmi les caractéristiques de cette réaction, il est très intéressant de remarquer que l'acétate de méthyle est le composant le plus léger. Ainsi, il est possible de séparer l'acétate dans un milieu réactionnel et d'envisager un décalage de l'équilibre (4) apportant une amélioration de la réaction.

| Composants | Méthanol | Acide Acétique | Acétate de méthyle | Eau |
|---------------------------------------|----------|----------------|--------------------|-------|
| Température d'ébullition à 1 atm (°C) | 64.8 | 117.9 | 57.0 | 100.0 |
| Masse molaire (g/mol) | 32.0 | 60.1 | 74.1 | 18.0 |

tableau 1 : température d'ébullition et masse molaire de chaque composant

Grâce à cette caractéristique, l'acétate de méthyle peut être produit idéalement à partir d'un procédé de distillation réactive. Celle-ci consiste à combiner dans un même dispositif les étapes de réaction et de distillation possédant plusieurs avantages avec les dispositifs conventionnels. La simplification du processus de séparation, la conversion accrue par l'équilibre chimique, une réduction conséquente de la quantité de catalyseur (H_2SO_4) sont autant d'avantages qu'offre la distillation réactive. Il est aussi nécessaire de citer la présence d'azéotropes amenant à la diminution du point d'ébullition des composants mélangés. La production finale va être particulièrement affectée par l'azéotrope MeOH-MeAC ayant un point d'ébullition inférieur ($54,1^\circ\text{C}$) à l'acétate de méthyle.

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour la production d'acétate de méthyle par un procédé de distillation réactive est représenté sur la figure 2.

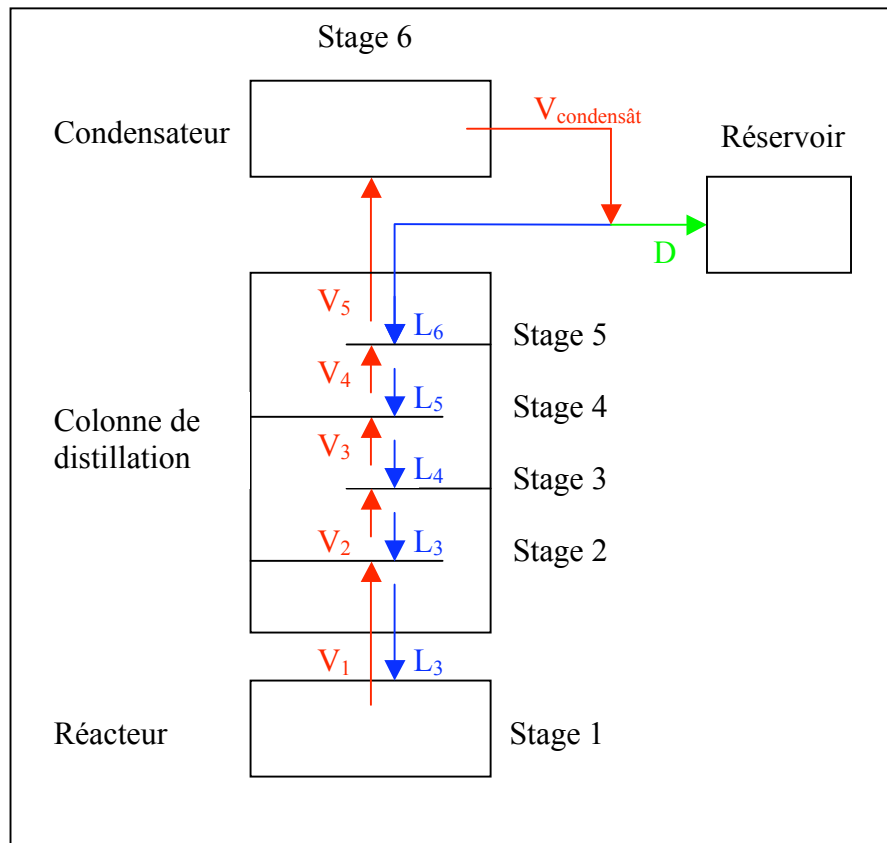


figure 2 : dispositif expérimental

Ce dispositif est composé de 4 parties principales, le réacteur, la colonne de distillation, le condensateur (« condenser ») et le réservoir (« tank »)¹.

La réaction entre le méthanol et l'acide acétique est effectuée dans le réacteur. Celui-ci est chauffé permettant ainsi aux composants de s'évaporer au travers des quatre étages de la colonne pour arriver dans le condensateur.

Le condensât est ensuite réintroduit au sommet de la colonne ou récupéré dans le réservoir suivant le taux de reflux² :

$$r = \frac{L_6}{V_{\text{condensât}}} \underset{\text{(HypII)}}{=} \frac{L}{V} \quad (5)$$

Celui-ci sera déterminé dans cette recherche afin d'optimiser les périodes de distillat et de reflux pour minimiser le temps total de la réaction tout en atteignant un taux de conversion d'acide acétique spécifié.

¹ Par la suite, chaque partie sera traitée comme les différents étages de la réaction (1 étant le réacteur, 2 à 5 les étages de la colonne et 6 le condensateur).

² Le taux de reflux est compris entre 1 (tout le condensât est réintroduit dans la colonne) et 0 (tout le condensât est récupéré dans le réservoir).

3.3 Hypothèses sur le dispositif

Afin de bien cadrer cette recherche, les hypothèses suivantes concernant le dispositif de distillation (*figure 2*) ont été faites.

- Hyp I L'équilibre liquide-vapeur est présent dans tout le dispositif pour chaque instant de la réaction.
- Hyp II Les taux de vapeur et de liquide « Vapor and Liquid Rate » sont homogènes dans tout le dispositif à chaque instant de la réaction.
- Hyp III Le « Holdup » vapeur n'est pas pris en compte dans tout le dispositif.
- Hyp IV L'équilibre de la chaleur n'est pas considéré.
- Hyp V La colonne de distillation est composée de quatre étages³.
- Hyp VI La colonne est initialement rempli de MeOH uniquement.
- Hyp VII La pression dans toute la colonne est constante égale à 1 atmosphère.
- Hyp VIII La réaction a lieu uniquement dans le réacteur.

3.4 Equilibre partiel des masses (Partial Mass Balance)

3.4.1 Colonne de distillation

(Paramètre $j=2$ à 5)

L'équilibre liquide-vapeur étant identique dans toute la colonne pour chaque instant de la réaction (*Hyp I*), le calcul de l'équilibre partiel des masses pour chaque composant est identique à chaque étage à chaque instant. Cet équilibre est montré à la figure 3.

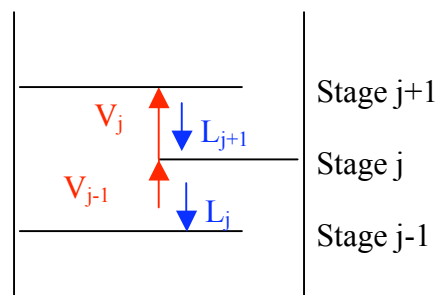


figure 3 : équilibre partiel des masses dans la colonne

L'équilibre partiel des masses peut être trouvé grâce à la dérivée suivante :

$$\frac{d(x_j^i, n_j)}{dt} = V_{j-1} \cdot y_{j-1}^i + L_{j+1} \cdot x_{j+1}^i - V_j \cdot y_j^i - L_j \cdot x_j^i = V \cdot (y_{j-1}^i - y_j^i) + L \cdot (x_{j+1}^i - x_j^i) \quad (6)$$

où

x_j^i : fraction molaire du composant I pour chaque étage j

y_j^i : composition vapeur à l'équilibre pour le composant I à chaque étage j

n_j : nombre total de moles pour chaque étage j

$V_j = V$: taux de vapeur pour chaque étage j (constant dans toute la colonne à chaque instant)

$r_j = r$: taux de reflux pour chaque étage j (constant dans toute la colonne à chaque instant)

$L_j = L$: taux de liquide pour chaque étage j (constant dans toute la colonne à chaque instant)

³ Ce paramètre est facilement modifiable dans le code Matlab au moyen de la variable « j ».

3.4.2 Réacteur

(Paramètre $j=1$)

C'est au niveau du réacteur que se passe la réaction. Chaque composant est ainsi produit ou consommé, puis évaporé au travers de la colonne comme indiqué sur le figure 4.

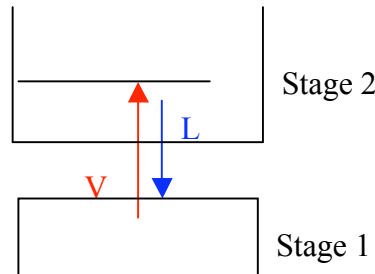


figure 4 : équilibre partiel des masses dans le réacteur

L'équilibre partiel pour chaque composant dans le réacteur est ainsi donné par la dérivée temporelle suivante :

$$\frac{d(x_1^i, n_1)}{dt} = -V \cdot y_1^i + L \cdot x_2^i + REACTION(4) \quad (7)$$

3.4.3 Condensateur

(Paramètre $j=6$)

C'est au travers du condensateur que l'on récupère les produits de la condensation pour les reverser dans le réservoir. Le taux de reflux étant appliqué au haut de la colonne, seul l'équilibre vapeur est tenu en compte, comme le montre la figure 5.

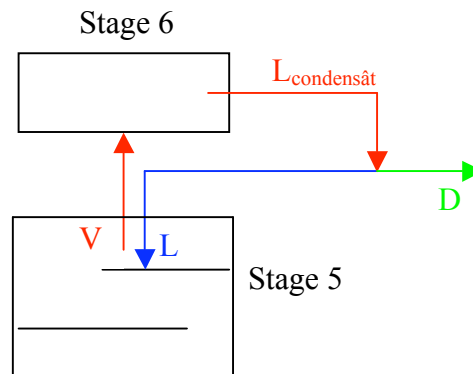


figure 5 : équilibre partiel des masses dans le condensateur

La dérivée partielle donnant l'équilibre des masses pour le condensateur est la suivante :

$$\frac{d(x_6^i, n_6)}{dt} = -V \cdot y_5^i + L_{condensât} \cdot x_6^i \quad (8)$$

La production récoltée dans le réservoir est obtenue en équilibrant la sortie des composants du condensateur ($L_{condensât} = D + L$) et le taux de reflux ($r = \frac{L}{L_{condensât}}$).

$$D = L_{condensât} \cdot (1 - r) \quad (9)$$

où :

D : production totale

3.5 Modèle cinétique

La littérature regorge de travaux sur la modélisation cinétique de la synthèse de l'acétate de méthyle (Elgue, 2002), mais comme ce projet porte plus sur l'aspect général de la distillation réactive, une modélisation simple, basée sur une formulation d'Arrhenius a été utilisée. La vitesse de réaction⁴ est ainsi obtenue à partir de l'équation suivante :

$$v = k_r \cdot [CH_3COOH][CH_3OH] - \frac{k_r}{Ke} \cdot [H_2O][CH_3COOCH_3] \quad (10)$$

| Paramètres | | unité | valeur |
|----------------------------------|----|---------------|--------|
| Constante de vitesse de réaction | kr | L / (mol*min) | 3650 |
| Constante d'équilibre | Ke | | 5 |

tableau 2 : paramètres du modèle cinétique

3.6 Equilibre liquide-vapeur

Contrairement au modèle cinétique qui a pu s'écrire de manière simple, il est bien plus compliqué de modéliser le comportement thermodynamique du système. En effet, la synthèse de l'acétate de méthyle est non-linéaire possédant un azéotrope (MeOH-MeAC) représenté à la figure 6, ayant un point d'ébullition plus bas que celui de l'acétate de méthyle (57°C, tableau 1)

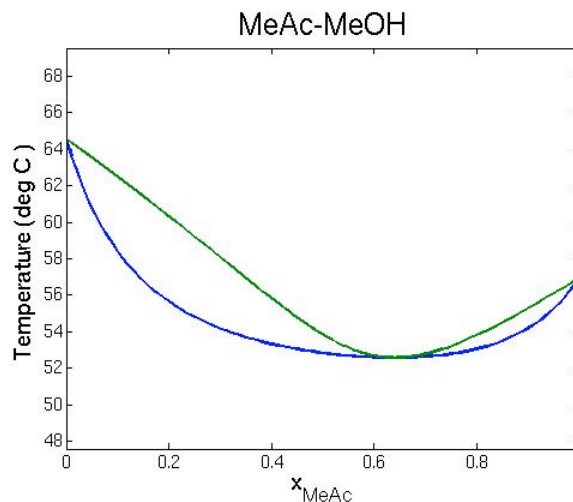


figure 6 : Azéotrope MeOH-MeAC

Beaucoup de travaux ont été effectués durant les vingt dernières années afin d'établir des modèles pour ce système quaternaire méthanol-acide acétique-eau-acétate de méthyle. Un de ces modèles (Xu et Chuang, 1997) préconise l'utilisation du modèle d'équation NRTL couplé avec la méthode de Marek permettant de prendre en compte l'acide acétique en phase vapeur. Mais comme la proportion de cet acide acétique en phase vapeur est extrêmement faible, seul le modèle d'équation NRTL sera pris en compte pour les calculs.

Les paramètres utilisés dans le modèle du procédé (voir en annexe 9.1.5 *nrtl.m* et 9.1.6 *vaporP.m*) proviennent tous de l'article de Xu et Chuang (1997). Le lecteur intéressé par la description complète de cette modélisation y trouvera toute l'information nécessaire.

⁴ Dans le code Matlab, la vitesse de réaction v équivaut à la variable « Reac ».

4 Simulation du modèle de laboratoire

4.1.1 Paramètres fixes de la simulation

| Paramètres | | unité | valeur |
|---|----------|---------------|--------------|
| Quantité de catalyseur | H2SO4 | MI | 5 |
| Energie d'activation | Ea | cal / mol | 9983.76 |
| Constant des gaz parfaits | R | cal / (mol*K) | 1.98721 |
| Taux de vapeur (Vapor rate) | Vrate | | 0.02 |
| Pression de la simulation | P | mmHg | 760 |
| Masse initiale (réacteur) | InitMass | kg | 2.62 |
| Masse initiale (colonne + condensateur) | Holdmass | kg | 10%*Initmass |

tableau 3 : paramètres fixes du modèle de la solution

4.1.2 Minimisation du temps de calcul

Très vite, il s'est avéré que le temps de calcul de la simulation nécessaire pour obtenir une solution devait être minimiser. Dans ce but, le nombre d'étages de la colonne a été réduit (passant de 8 à 4) .

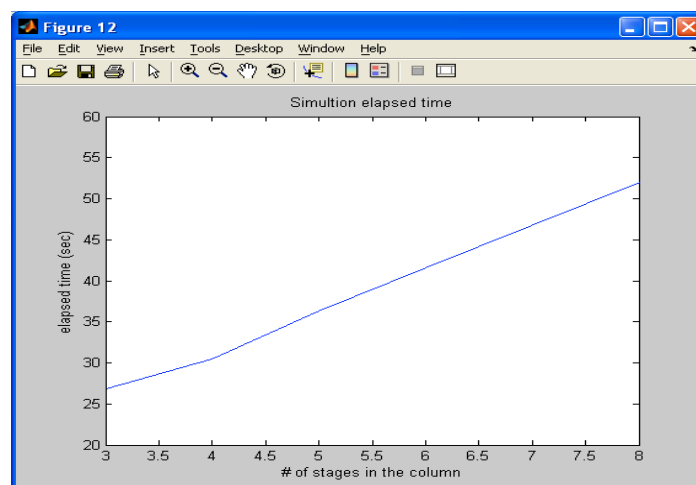


figure 7 : temps de simulation en fonction du nombre d'étage de la colonne de distillation

Cela est d'autant plus nécessaire que la simulation sera utilisée un grand nombre de fois lors d'une seule optimisation. En parvenant à diminuer au maximum le temps calcul de la simulation, il sera possible d'obtenir une optimisation valable sans que le temps calcul soit supérieur à une journée⁵.

⁵ Les temps calculs sont calculés et les simulations sont effectuées sur des ordinateurs travaillant à environ 2Ghz.

4.2 Etude du procédé par la simulation

La première étude par la simulation permettant d'observer le procédé est d'appliquer des taux de reflux en production différents, mais constants (*figure 8*). Le temps du début de la distillation (t_s) et le temps final (t_f) sont fixés respectivement à 25 et 83 minutes.

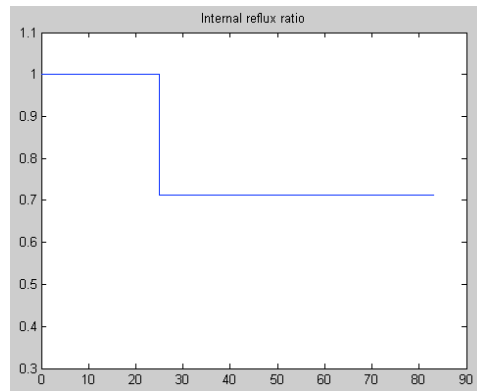


figure 8 : taux de reflux constant

Nous allons ainsi être en mesure de comparer diverses réactions du modèle telles que la production finale (4.2.1), le qualité de la conversion (4.2.2) ainsi que la vitesse de réaction (4.2.3) et la température du reflux (4.2.4) équivalant à celle du condensateur.

4.2.1 Production finale

L'observation des fractions molaires dans le réservoir, regroupées dans le tableau 4, est un excellent moyen d'observer l'effet de l'azéotrope MeOH-MeAC (*figure 6*). En effet, nous remarquons que la proportion d'acétate de méthyle (66%) et de méthanol (33%) produit lors de la simulation 2 est exactement la proportion de l'azéotrope MeOH-MeAC.

Ce résultat n'est pas obtenu lors de la simulation 3, car le taux de reflux de production appliqué a créé une distillation trop importante augmentant considérablement la température du dispositif (*figure 11*) et permettant ainsi à l'eau et à l'acide acétique de s'évaporer.

| Simulation | Taux de reflux production | Fractions molaires dans le réservoir | | | |
|------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------|--------|--------|
| | | MeAC | MeOH | H2O | HAc |
| 1 | 1 ⁶ | - | - | - | - |
| 2 | 0.6 | 0.6638 | 0.3298 | 0.0064 | 0.0000 |
| 3 | 0.4 | 0.5488 | 0.3423 | 0.1024 | 0.0065 |

tableau 4 : variation des fractions molaires finales pour un taux de reflux constant

⁶ Un taux de reflux de production de 1 équivaut à ne pas faire de distillation durant toute la réaction

4.2.2 Taux de conversion de HAC

A partir du tableau 5, il est intéressant de noter la différence entre une réaction sans distillation (simulation 1) avec celle où la distillation est constante (simulation 2 et 3). On obtient déjà un gain d'environ 7% pour le taux de conversion de HAC pour le même temps d'opération. Nous remarquons ainsi l'intérêt de la distillation réactive permettant une optimisation de la synthèse en diminuant le temps final de la réaction tout en conservant un taux de conversion d'acide acétique choisi.

| Simulation | Taux de reflux production | Taux de conversion de HAC (%) | Taux de conversion de MeOH (%) | Production totale de MeAC (mol) |
|------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1 | 79.36 | 30.84 | 0.00 |
| 2 | 0.6 | 86.83 | 43.98 | 18.71 |
| 3 | 0.4 | 86.68 | 41.93 | 23.11 |

tableau 5 : observation du taux de conversion et de la production de MeAC

4.2.3 Vitesse de réaction

Durant la simulation 1, aucune distillation n'est effectuée. Il est alors normal que la vitesse de réaction tende vers 0, car l'équilibre réactionnel est atteint et plus aucun des composants ne réagit entre eux.

Le fait de distiller à partir de 25 minutes de réaction (simulation 2 et 3) provoque un déplacement de l'équilibre réactionnel. L'acétate de méthyle étant retiré du dispositif, les réactifs (HAc et MeOH) vont continuer à réagir entre eux.

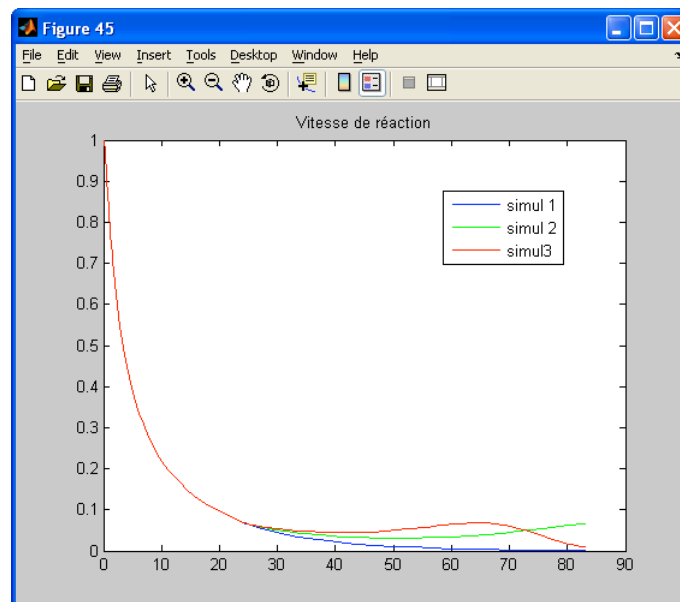


figure 9 : vitesse de réaction

4.2.4 Température du reflux

La température du reflux est très intéressante pour l'observation de l'azéotrope MeOH-MeAC. En effet, initialement, le condensateur est rempli exclusivement avec du méthanol dont le point d'ébullition est de 64.8°C (*tableau 1*). Cette température initiale est exactement celle que l'on observe sur la figure 10.

Une fois que la réaction a commencé, le condensateur se remplit peu à peu de MeAC abaissant la température du condensât. Après 10 minutes de réaction, l'azéotrope MeOH-MeAC (34% de méthanol) est atteint. La température du condensât est alors minimale (54,1%) équivalente à celle de l'azéotrope.

Comme nous l'avons observé sur le paragraphe concernant la production totale (4.2.1), la distillation trop importante de la simulation 3 provoque en fin de réaction une forte augmentation de la température du condensât dû à l'évaporation de l'eau et de l'acide acétique.

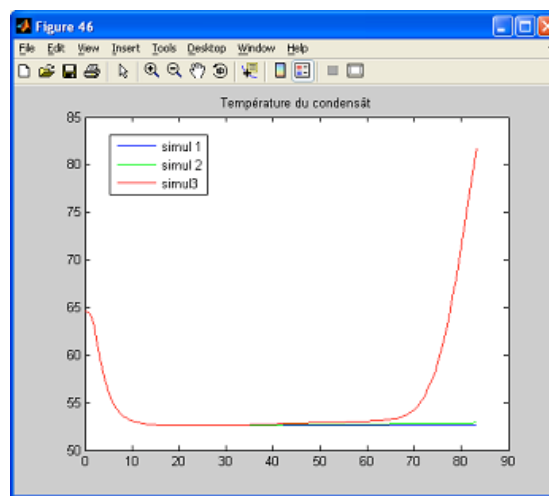


figure 10 : température du reflux

4.2.5 Variations dans le réacteur

Plusieurs paramètres venant de l'évolution de la température et de la masse totale présente dans le réacteur (*figure 11*) peuvent aussi être observé par la simulation.

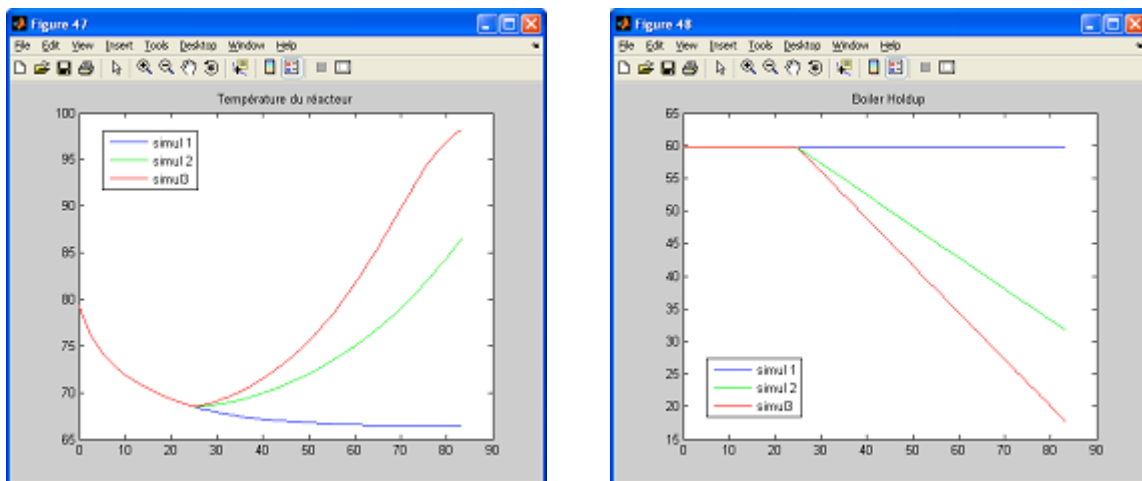


figure 11 : température(gauche) et masse totale(droite) dans le réacteur

Durant la première phase où le système est en réaction (taux de reflux est égal à 1), la création d'acétate de méthyle, ayant un taux d'ébullition plus bas que les réactifs présents initialement, va faire descendre la température tendant vers la température de l'équilibre réactionnel (simulation 1). Par contre cette création ne va rien changer à la masse totale présente dans le réacteur.

Puis, dès que débute la distillation, la disparition par évaporation de l'acétate de méthyle du réacteur va à nouveau augmenter le point d'ébullition de la réaction. Cette distillation va bien sûr diminuer la masse totale présente dans le réacteur, comme l'indique le graphique de droite de la figure 11.

4.2.6 Impact des proportions initiales sur la production finale de MeAC

La qualité et la quantité d'acétate de méthyle créé sont directement liés aux proportions initiales des réactifs (HAc et MeOH) dans le réacteur.

| Simulation | Proportions initiales (%) | | | | Taux de conversion de HAc (%) | Taux de conversion de MeOH (%) | Production totale de MeAC (mol) |
|------------|---------------------------|-----|-------|------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | MeOH | HAc | H2O | MeAC | | | |
| 1 | 70 | 25 | 16.06 | 5 | 99.62 | 26.24 | 16.06 |
| 2 | 60 | 35 | 18.35 | 5 | 97.66 | 39.15 | 18.35 |
| 3 | 50 | 45 | 19.29 | 5 | 88.00 | 46.81 | 19.29 |
| 4 | 40 | 55 | 20.36 | 5 | 70.48 | 24.18 | 20.36 |

tableau 6 : qualité et quantité de MeAC produite en fonction des proportions initiales

Comme le montre le tableau 6, il est évident que la proportion initiale a un impact sur la production totale de MeAC.

Les simulations 1 et 2 montrent bien que si la proportion initiale de HAc est faible, celui-ci réagira presque totalement. Par contre, il y aura un plus grand taux de MeOH qui ne réagira pas, limitant ainsi la production totale de MeAC.

Par contre, le fait d'utiliser une grande proportion initiale de HAc (simulation 4) ne va pas amener le système à convertir plus de MeOH (24,8% contre 46.81 % lors de la simulation 4). Cela est dû au fait que le méthanol possède un point d'ébullition certes supérieur à celui du MeAC (*tableau 1*), mais permettant tout de même à une grande proportion de MeOH de s'évaporer. La production totale de MeAc va être supérieure, mais sa qualité sera bien moins intéressante vu une grande présence de méthanol dans la production finale.

Afin de conserver une quantité finale d'acétate de méthyle acceptable, tout en conservant un bon taux de conversion, les proportions de la simulation 3 seront conservés pour le reste des simulations et les optimisations futures de ce travail.

5 Optimisation du modèle de laboratoire

5.1 Optimisation dynamique

Comme il a été introduit (1.3), nous allons utiliser une approche du modèle de la solution sous contraintes afin de minimiser le temps final de la distillation d'acétate de méthyle. En utilisant les formules (1)-(3), l'optimisation dynamique de la synthèse de l'acétate de méthyle peut être écrite comme suit :

$$\min_{r(t_f), t_f} J = t_f \quad \text{minimisation du temps final} \quad (12)$$

s.t. *dynamic model system (5) – (9)*

$$r_{\min} \leq r(t) \leq r_{\max} \quad \text{limites pour les entrées} \quad (13)$$

$$C_{HAc}(t_f) \geq C_{HAc, \min} \quad \text{contrainte terminale sur la conversion de HAc} \quad (14)$$

Nous avons choisi le taux de conversion d'acide acétique comme contrainte final afin de spécifier une qualité recherchée du produit final. Il aurait très bien pu être possible d'avoir une contrainte terminal sur la production totale d'acétate de méthyle (5.4).

5.2 Paramétrisation des entrées

Suite aux simulations effectuées, spécialement celle sur la réaction totale, la paramétrisation des entrées est obtenues suivant 2 arcs (équivalant aux 2 phases de la simulation et représenté sur la figure 12). Premièrement, une période de réaction totale est envisagée, puis à partir d'un temps de départ de la distillation (t_s), le taux de reflux suit un arc dont la sensibilité opérationnelle est une recherche du juste milieu entre la réaction et la distillation afin d'atteindre la contrainte finale (conversion de HAc égale à 88%).

Il est évident qu'un second arc proche de 1 produirait peu d'acétate de méthyle ayant une qualité très haute, alors que si cet arc était proche de 0, la très forte distillation amènerait une forte quantité d'acétate de méthyle, mais ayant une piètre qualité. Notre but est réellement de trouver la bonne courbe afin de produire minimiser le temps final de la distillation à la qualité désirée.

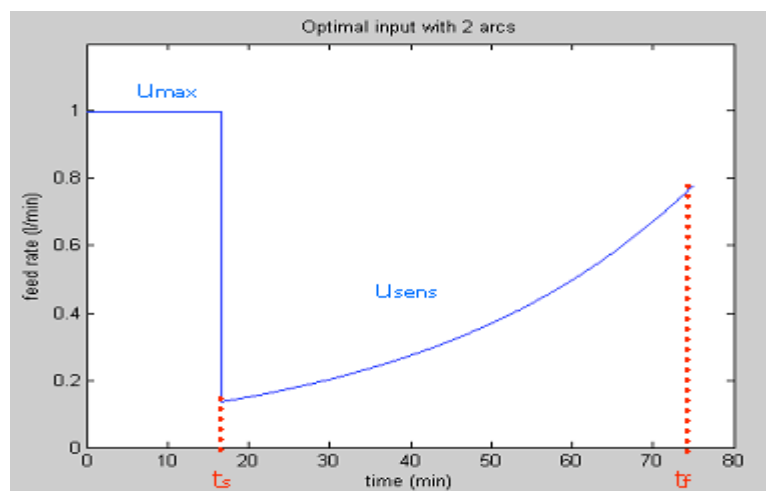


figure 12 : taux de reflux paramétrisé comportant 2 arcs

Les temps de changement (t_s) et final (t_f) sont les 2 premières variables d'entrée (t_f étant aussi la fonction coût à minimiser). Nous cherchons ainsi à débiter la distillation au moment opportun.

Afin d'obtenir le second arc de la figure 12, nous avons opté pour deux méthodes de paramétrisations, « Piecewise Linear » et « Piecewise Constant » explicitées par la figure 13. Les résultats des différentes optimisations ont montré une très faible différence dans les temps finaux obtenus (~2 secondes de différences pour les mêmes conditions initiales) entre ces deux méthodes. Le reste de l'optimisation et des explications sera donc réalisé en fonction d'une paramétrisation du type « Piecewise Linear ».

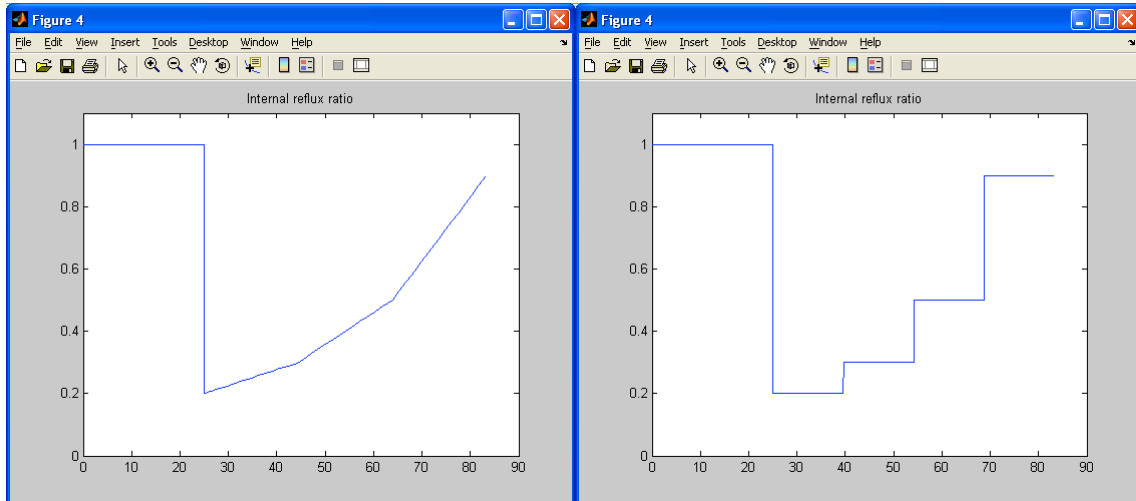


figure 13 : piecewise linear (droite) et piecewise constant (gauche) avec 4 paramètres r

La paramétrisation est ainsi obtenue grâce aux paramètres répertoriés dans le vecteur $input0$ du code Matlab ($opt_r.m$), puis calculée dans la matrice tu ($integr_r.m$ et $nonlcon.m$).

```
>>opt_r.m
```

```
% initial input parametrization
N3 = 4;                                     % Number of parameters r
input0 = [1.5 5.0 0.2 0.3 0.5 0.9];        % Initial guess input
inputmin = [0.9 3.0 0.1 0.1 0.1 0.1];     % Lower bounds
inputmax = [2.0 6.0 1.0 1.0 1.0 1.0];    % Upper bounds
```

```
>>integr_r.m
```

```
% Internal reflux ratio
tu(1,1) = 0;
tu(1,2) = 1;
tu(2,1) = ts;
tu(2,2) = 1;
tu(3,1) = ts;
tu(3,2) = input(3);
for i=1:N3-1
    tu(3+i,1) = ts + i*(tf-ts)/(N3-1);
    tu(3+i,2) = input(3+i);
end
tu(2+N3,1) = tf;
tu(2+N3,2) = input(2+N3);
```

5.3 Résultats et conclusion de l'optimisation

Dans une optimisation avec une paramétrisation « Piecewise linear » plus le nombre de paramètres est important, plus la solution finale va tendre vers l'optimum recherché. Par contre, il est évident que le temps de calcul va aussi croître fortement avec l'augmentation du nombre de paramètres. Il s'est très vite avéré qu'une solution proche du temps final minimum pouvait simplement être obtenue grâce à 2 paramètres r comme le montre la figure 14.

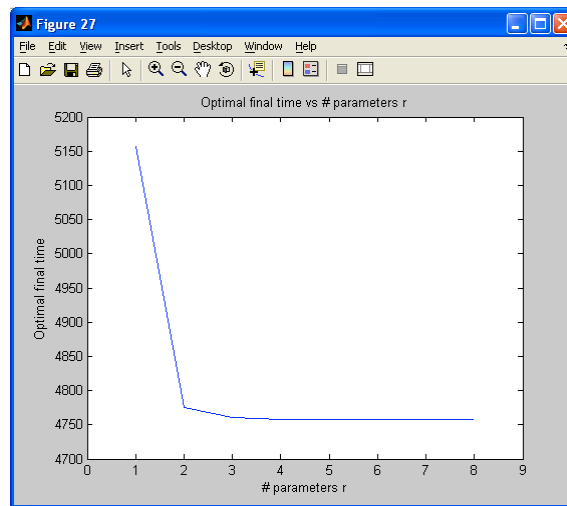


figure 14 : temps final optimal en fonction du nombre de paramètre r

Cette remarque nous permet d'obtenir un modèle de la solution très simplifié proche de la solution optimale tout en conservant un temps de calcul raisonnable. La paramétrisation du taux de reflux minimisant au mieux le temps final est ainsi montré sur la figure 15.

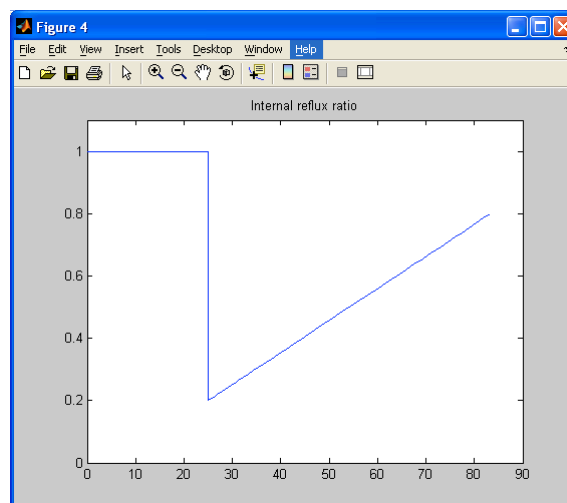


figure 15 : paramétrisation du taux de reflux (modèle de la solution)

Un résultat intéressant à calculer est le gain effectif entre la réaction simple et la distillation réactive pour l'obtention d'acétate de méthyle. Pour cela, le tableau 7 montre pour un même temps final de 83 minutes le taux de conversion d'acide acétique obtenu par un taux de reflux égale à 1 (réaction simple), un taux de reflux de production constant égale à 0.6 (distillation constante) et le taux de reflux paramétrisé (modèle de la solution).

| Simulation | Taux de conversion de HAc (%) |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Réaction simple | 77.14 |
| Distillation constante | 83.61 |
| Distillation choisie (solution) | 88.00 |

tableau 7 : taux de conversion de HAc

Nous pouvons voir que l'optimisation de la distillation réactive nous a permis d'obtenir un gain d'environ 11% sur le taux de conversion de HAc et cela en ayant le même temps final de réaction.

5.4 Autre optimisation considérée

Durant ce projet, une seconde optimisation a été considérée. Il s'agissait cette fois de maximiser la production finale d'acétate de méthyle tout en conservant un temps final fixe. Les premiers résultats obtenus, sans aucune contrainte terminale, ont montré que le taux de reflux tendait rapidement vers une distillation maximale (taux de reflux proche de 0). Ceci paraît pour le moins logique, car, sans contrainte sur la production, le système va tenter de distiller au maximum ses réactifs.

Cette seconde optimisation n'a pas été étudiée plus en détail dans le cadre de ce projet, mais il serait intéressant d'observer l'effet d'une contrainte terminale de conversion de HAc (par exemple) sur le taux de reflux maximisant la production finale de MeAC.

Une autre observation serait d'augmenter le temps final de la distillation. En effet, si le temps de l'opération devient trop grand, l'un des réactifs serait totalement consommé ou évaporé provoquant ainsi l'arrêt de la production. Le taux de reflux optimal ne tenterait pas obligatoirement vers 0, laissant ainsi le temps au système de continuer à réagir.

6 Application de la solution au modèle de production

La dernière partie de ce projet a pour but de constater que la solution du modèle trouvée par l'optimisation peut aussi s'appliquer à un modèle dont certains paramètres changent. Comme annoncé dans l'introduction (1.4), le temps mis à disposition pour ce projet ne nous a pas permis de modifier beaucoup de paramètres pour valider la solution du modèle de laboratoire.

6.1 Dispositif de production

Lorsque l'on augmente la taille du dispositif (passage du laboratoire à la production), beaucoup de paramètres varient, mais le but premier est de vérifier d'une part que le modèle choisi ainsi que le modèle de la solution trouvée en laboratoire peut s'adapter en production.

Vu que la taille change, nous avons ajouté un plateau à la colonne de distillation. De plus les constantes de vitesse et d'équilibre du modèle cinétique sont modifiées pour tenir compte du fait que le réacteur de production est plus grand. La cinétique de la réaction s'en voit diminuée. Le tableau 8 répertorie les modifications apportées. Par contre, les constantes du modèle thermodynamique ne sont pas modifiées.

| Paramètres modifiés | Valeur en laboratoire | Valeur en production |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------|
| j (nbr d'étage dans la colonne) | 6 | 7 |
| kr (constante de réaction) | 3650 | 3650*90% |
| Ke (constante d'équilibre) | 5 | 4.8 |

tableau 8 : paramètres modifiés pour le modèle de production

6.2 Résultats et discussion

L'application du modèle de la solution au dispositif de production a eu pour effet d'augmenter quelque peu le temps final ce qui est normal puisque la vitesse de réaction des composants a diminué.

| | Temps final en laboratoire (min) | Temps final en production (min) |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Modèle de la solution | 80.90 | 85.52 |
| Solution optimale ⁷ | 79.28 (8 paramètres) | 84.37 (4 paramètres) |

tableau 9 : comparaison du modèle de la solution et de la solution optimale

Le paramètre clé pour s'assurer que le modèle de la solution trouvé en laboratoire est de comparer la différence de cette solution avec l'optimum d'une part en laboratoire et d'autre part en production donné par la formule de la perte relative :

$$\theta = \frac{|J(r^s) - J(r^*)|}{J(r^*)} \quad (15)$$

⁷ Vu la forme explicite de la courbe L (figure 7, p.10), nous avons jugé que la solution optimale était très proche de celle à 8 paramètres. En ce qui concerne, les 4 paramètres pour la production, le manque de temps, nous a de nouveau forcé à approximer plus grossièrement la solution optimale.

avec $J(r^s)$ étant la fonction minimisée du modèle de la solution et $J(r^*)$ la fonction minimisée de la solution optimale.

En utilisant les valeurs du tableau 9, nous obtenons :

$$\theta_{\text{laboratoire}} = 0.0204 \quad (16)$$

$$\theta_{\text{production}} = 0.0136 \quad (17)$$

La perte relative, tant en laboratoire qu'en production, étant proche de zéro, il nous est possible de conclure que le modèle de la solution utilisé reste proche de l'optimum, malgré la modification de paramètres simulant le changement d'échelle. La différence entre les 2 résultats s'explique du fait que la solution optimale de laboratoire considérée est approchée avec 8 paramètres, alors que celle en production ne l'est qu'avec 4 paramètres.

7 Conclusion

Durant ce travail, nous avons modélisé, simulé, puis optimisé le système de la distillation réactive de l'acétate de méthyle en laboratoire. Le fait que l'acétate de méthyle est le composant le plus léger de la réaction nous a permis d'obtenir un décalage de l'équilibre réactionnel afin de minimiser le temps final de la réaction, tout en conservant une qualité de conversion de l'acide acétique de 88%. Au travers de diverses simulations, nous avons observé que notre modélisation du dispositif donnait les résultats attendus.

Nous avons ensuite paramétrisé le profil du taux de reflux afin que celui-ci soit valable tant pour un dispositif en laboratoire qu'en production, établissant ainsi le modèle de la solution. Nous avons ainsi pu valider notre modèle de la solution en comparant les pertes relatives des 2 échelles entre la solution optimale et le modèle de la solution.

Ce projet est surtout basé sur la mise en place sous Matlab du dispositif de laboratoire permettant par la suite la simulation et l'optimisation du taux de reflux. La majeure partie du travail a été faite afin de trouver une programmation amenant à des optimisations effectives sans devoir pour autant demander un temps de calcul trop conséquent. Le lecteur intéressé pourra trouver en annexe tous les codes utilisés pour la minimisation du temps final de distillation.

D'un point de vue plus personnel, ce projet m'a permis d'approfondir mes connaissances sur l'utilisation de Matlab. J'ai aussi découvert la complexité se cachant derrière les principes chimiques, ainsi que les facteurs influençant les réactions. Au travers des différentes lectures sur le contrôle des procédés par lot, j'ai pu acquérir une certaine connaissance sur le sujet.

Je tiens à terminer ce rapport en remerciant Alejandro pour son aide et ses explications tout au long de ce projet.

8 Références

Elgue, S. (2002). *Optimisation de synthèses pharmaceutiques globaux intégrant les aspects environnementaux et de sécurité*, p. 175-212. Toulouse.

Xu Z.P., K.T.Chuang (1997). *Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Acetate – Methanol –Water –Acetic Acid Mixtures*.

Fernholz G., S.Engell, L.-U.Kreul, A.Gorak (2000). *Optimal operation of semi-batch reactive distillation column*.

Bonvin D., B.Srinivasan (2004). *Dynamic Optimization under uncertainty via NCO tracking*.

Bryson, A.E., Y.C Ho (1975). *Applied Optimal Control*. Hemisphere, Washington DC

Kirk, D.E. (1970). *Optimal Control Theory : An Introduction*. Prentice-Hall, London.

Bonvin D., B.Srinivasan (2001). *Optimal Operation of Batch Processes via the Tracking of Active Constraints*.

Bonvin D., B.Srinivasan, E.Visser, S.Palanki (2001). *Dynamic Optimization of Batch Processes II. Handling Uncertainty Using Measurements*.

Bonvin D., B.Srinivasan, G.François. *Run-to-run Optimization of Batch Emulsion Polymerization*.

Bonvin D., B.Srinivasan, B., G.François. *Convergence Analysis of run*.

9 Annexes

9.1 Code matlab

Le code Matlab suivant est celui utilisé pour l'optimisation du système sous une paramétrisation « Piecewise Linear ».

9.1.1 opt_r.m

```
clear all
close all
% format long
% MAIN PROGRAM

global Tab xTab1 xTab2 xTab3 TT MolLeave Aprev j N3 Solution

% initial variables
j = 6; % number of stages( Boiler + layers + Condenser )

load LVE_table
xTab1 = x1;
xTab2 = x2;
xTab3 = x3;
Tab = T;
clear('T', 'x1', 'x2', 'x3')

% initial input parametrization
N3 = 4; % Number of parameters r
Solution = ones(1,N3+3);
input0 = [1.46733 5.0 0.3 0.5 0.7 0.9]; % Initial guess input
inputmin = [0.9 3.0 0.1 0.3 0.5 0.7]; % Lower bounds
inputmax = [2.0 6.0 0.5 0.7 0.9 1.0]; % Upper bounds

options = optimset('LargeScale','off','DiffMinChange',1E-2,'TolCon',...
    1E-3,'Display','iter','MaxFunEvals',3000,'MaxIter',1000,'TolFun',1e-
    6,'TolX',1e-5);

% see Matlab help for fmincon
fprintf('\nStart of optimization\n');
tic
[input] =
fmincon(@integr_r,input0,[],[],[],[],inputmin,inputmax,@nonlcon_r,options);
toc
fprintf('\nEnd of optimization\n');

% in case of the optimization was to long, data of all the solution
% classified by final time (from shortest to longest)
SolOpt = sortrows(Solution,2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% At this point the optimization is finished.
% The optimal input found will be put by the user in the integr_r of
% the simulation directory.
```

9.1.2 integr_r.m

```

function [f, g] = integr_r(input)
input                                     % display of the input

global Tab xTab1 xTab2 xTab3 TT MolLeave Aprev j N3 Solution

TT = 0;
MolLeave = [0 0 0 0];
Aprev = [0 0 0 0];
P=760;                                  % pressure isobar

tf = input(2)*1000;                      % final time
ts = input(1)*1000;                      % switching time

% Internal reflux ratio
tu(1,1) = 0;
tu(1,2) = 1;
tu(2,1) = ts;
tu(2,2) = 1;
tu(3,1) = ts;
tu(3,2) = input(3);
for i=1:N3-1
    tu(3+i,1) = ts + i*(tf-ts)/(N3-1);
    tu(3+i,2) = input(3+i);
end
tu(2+N3,1) = tf;
tu(2+N3,2) = input(2+N3);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%
% INITIAL CONDITIONS FOR THE REACTOR MIXTURE:
%      MeAc      MeOH      H2O      HAC
x10 = [ 0      0.5      0.05      0.45 ]; % Molar fractions
% T10 = 30 + 273.15;
InitMass = 2.62; % [kg]
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%
% Determination of initial values for the states from the initial
% conditions
%      MeAc      MeOH      H2O      HAC
PM = [ 74.1      32.0      18.0      60.1 ];
% [Cmol0, MolVol0] = density(x80,T80);
Bex10 = x10./(sum(x10.*PM)).*(InitMass*1000);

x0 = [Bex10];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%
% INITIAL CONDITIONS FOR THE COLUMN AND CONDENSER:
Holdmass = InitMass/10*1000; % The column and cond. holdup is 10% of the
reactor holdup
% Holdmole = Holdmass/sum(yy.*PM_3); % determination of total molar holdup
Holdmole = Holdmass/PM(2); % determination of total molar holdup
% mol0 = yy.*Holdmole./7; % Molar holdup of each specie
mol0 = [0 Holdmole 0 0]./(j-1); % Molar holdup of each specie

for i=1:(j-1)
    x0(4*i+1) = mol0(1);

```



```

x0(4*i+2) = mol0(2);
x0(4*i+3) = mol0(3);
x0(4*i+4) = mol0(4);
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

intoptions = odeset('RelTol',1e-3,'AbsTol',1e-6);
intoptions.MaxStep = 200;

[t,x] = ode15s('model_dist',[0,tf],x0,intoptions,tu);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% END OF INTEGRATION %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

f = t(end);
g = [];

```

9.1.3 nonlcon.m

```

% The same integration done in function integr_r.m has to be repeated in
% order to calculate the values of the nonlinear constraints.

function [c, ceq] = nonlcon_r(input)

global Tab xTab1 xTab2 xTab3 TT MolLeave Aprev j N3 Solution

TT = 0;
MolLeave = [0 0 0 0];
Aprev = [0 0 0 0];

P=760;
tf = input(2)*1000;
ts = input(1)*1000;

% Internal reflux ratio
tu(1,1) = 0;
tu(1,2) = 1;
tu(2,1) = ts;
tu(2,2) = 1;
tu(3,1) = ts;
tu(3,2) = input(3);
for i=1:N3-1
    tu(3+i,1) = ts + i*(tf-ts)/(N3-1);
    tu(3+i,2) = input(3+i);
end
tu(2+N3,1) = tf;
tu(2+N3,2) = input(2+N3);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INITIAL CONDITIONS FOR THE REACTOR MIXTURE:
%      MeAc      MeOH      H2O      HAC
x10 = [ 0      0.5      0.05      0.45 ]; % Molar fractions
InitMass = 2.62; % [kg]
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Determination of initial values for the states from the initial

```

```

% conditions
%      MeAc      MeOH      H2O      HAc
PM = [ 74.1      32.0      18.0      60.1 ];
% [Cmol0, MolVol0] = density(x80,T80);
Bex10 = x10./(sum(x10.*PM)).*(InitMass*1000);

x0 = [Bex10];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INITIAL CONDITIONS FOR THE COLUMN AND CONDENSER:
Holdmass = InitMass/10*1000; % The column and cond. holdup is 10% of the
reactor holdup
% Holdmole = Holdmass/sum(yy.*PM_3); % determination of total molar holdup
Holdmole = Holdmass/PM(2); % determination of total molar holdup
% mol0 = yy.*Holdmole./7; % Molar holdup of each specie
mol0 = [0 Holdmole 0 0]./(j-1); % Molar holdup of each specie

for i=1:(j-1)
    x0(4*i+1) = mol0(1);
    x0(4*i+2) = mol0(2);
    x0(4*i+3) = mol0(3);
    x0(4*i+4) = mol0(4);
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
intoptions = odeset('RelTol',1e-3,'AbsTol',1e-6);
intoptions.MaxStep = 200;

[t,x] = ode15s('model_dist',[0, tf],x0,intoptions,tu);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% END OF INTEGRATION %%%%%%%%%
% [a,b]=size(x);
% xfinal = x(a,:);
% n = length(t);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Conversion rate of HAC
Initial_HAc = x0(4);
Final_HAc = 0;
for i=1:j
    Final_HAc = Final_HAc + x(a,4*i);
end
Final_HAc = Final_HAc + MolLeave(4);
Conversion = 1-Final_HAc/Initial_HAc;

% Terminal constraint: Conversion rate > 88%
ConvFinal = 88;

c(1) = -(Conversion*100 - ConvFinal);

ceq = [];

[tf ts Conversion*100]

Solution = [Solution ;
            input Conversion*100];

```

9.1.4 model_dist.m

```
function [sys] = model_dist(t,x,flag,tu)

global Tab xTab1 xTab2 xTab3 TT MolLeave Aprev j N3 Solution

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Coefficients stoechiometriques.
%      MeAc      MeOH      H2O      HAc
Cs = [ 1      -1      1      -1 ] ;
% Reaction rate constants [L/(mol min)]
kr = 3650;
% Equilibrium constant
Ke = 5;
% Activation energies [cal/mol]
Ea = 9983.76;
% Perfect gas constant
R = 1.98721; % [cal/(mol K)]
% mL H2SO4 (catalyseur)
H2SO4 = 5;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Internal reflux ratio
r = linint(tu,t);
% Vapor rate
Vrate = 0.02;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Get all the states
for i=1:j
    for n=1:4
        Bex(i,n) = x(4*(i-1)+n);
    end
end

% Determination of molar fractions for all stages
for i=1:j
    xmol(i,:) = abs(Bex(i,:))./sum(abs(Bex(i,:)));
end

% Get temperature from L-V equilibrium for all stages
P = 760;
for i=1:j
    Tb(i) =
interp3(xTab1,xTab2,xTab3,Tab,xmol(i,2),xmol(i,1),xmol(i,3),'linear');
end

% Get vapor composition in equilibrium for all stages
for i=1:j
    gamma = nrtl(xmol(i,:),Tb(i));
    P0_vle = vaporP(Tb(i),xmol(i,:));
    ymol(i,:) = (P0_vle.*xmol(i,:).*gamma)./P;
    ymol(i,:) = ymol(i,:)./sum(ymol(i,:)); % Normalization of ymol
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Determination of vapor rate (boiler)
Vrate = Vrate;
% Calculate molar concentrations for the reaction rate equations [mol/m^3]
```

```
[Cmol, MolVol] = density(xmol(1,:),Tb(1));
% Calculate reaction rates [mol/(L min)]
Reac = kr*exp(-Ea/R/Tb(1))*H2SO4*(Cmol(2)*Cmol(4) - 1/Ke*Cmol(1)*Cmol(3)) ;
% Calculate molar production of the components [mol/(L s)]
Rg = Cs.*Reac./60;

% Partial mass balances in the reactor
for i=1:4
    sys(i,:) = r*Vrate*xmol(2,i) - Vrate*y MOL(1,i) +
Rg(i)*MolVol*sum(Bex(1,:));
end

% Partial mass balances in the stages
for i=1:(j-2)
    sys(4*i+1,:) = Vrate*(ymol(i,1)-ymol(i+1,1)) + r*Vrate*(xmol(i+2,1)-
xmol(i+1,1));
    sys(4*i+2,:) = Vrate*(ymol(i,2)-ymol(i+1,2)) + r*Vrate*(xmol(i+2,2)-
xmol(i+1,2));
    sys(4*i+3,:) = Vrate*(ymol(i,3)-ymol(i+1,3)) + r*Vrate*(xmol(i+2,3)-
xmol(i+1,3));
    sys(4*i+4,:) = Vrate*(ymol(i,4)-ymol(i+1,4)) + r*Vrate*(xmol(i+2,4)-
xmol(i+1,4));
end

% Partial mass balances in the condenser
for i=1:4
    sys(4*(j-1)+i,:) = Vrate*(ymol(j-1,i) - xmol(j,i));
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calculus of molar that leave the condenser
if (t ~= TT)
    for i=1:4
        A(i) = Aprev(i);
        B = Vrate*(1-r)*xmol(j,i);
        MolLeave(i) = MolLeave(i) + (A(i)+B)/2*(t-TT);
        Aprev(i) = B;
    end
    TT = t;
end
```

9.1.5 nrtl.m

```
function gamma = nrtl(x,T)

% NRTL binary interaction parameters:
%      MeAc      MeOH      H2O      HAc
gg = [ 0.00000,    566.15,    879.14,    1218.87; % MeAc
      456.94,     0.00000,   -245.90,   -39.582; % MeOH
      1709.49,    921.33,    0.00000,    981.10; % H2O
      -635.89,    0.5767,   -187.72,    0.00000]; % HAc

% NRTL binary interaction parameters:
%      MeAc      MeOH      H2O      HAc
alfa = [ 0.00000,    0.37,    0.37,    0.37; % MeAc
        1.00,     0.00000,    0.37,    0.37; % MeOH
        1.00,     1.00,    0.00000,    0.37; % H2O
        1.00,     1.00,    1.00,    0.00000]; % HAc

R = 1.98721; % [cal/(mol K)]
nc = length(x);

% NRTL
for i=1:nc
    for j=1:nc
        tau(i,j) = gg(i,j)/R/T;
        G(i,j) = exp(-alfa(i,j)*tau(i,j));
    end
end

for i=1:nc
    for j=1:nc
        Aide(i,j) = x(j)*G(i,j)/sum(G(:,j)'.*x)*(tau(i,j)-
sum(x.*(tau(:,j))'.*(G(:,j)))/sum((G(:,j))'.*x)));
    end
end

for i=1:nc
    gamma(i) = exp(sum((tau(:,i))'.*(G(:,i))'.*x)/sum((G(:,i))'.*x) +
sum(Aide(i,:)));
end
```

9.1.6 vaporP.m

```
function P0 = vaporP(T,x)

% Vapor pressure parameters (Antoine)
%      MeAc      MeOH      H2O      HAc
A = [ 7.06524      8.08097      8.07131      7.5596 ];
B = [ 1157.63      1582.271      1730.63      1644.048 ];
C = [ 219.726      239.726      233.426      233.524 ];

nc = length(x);

% Determination of the vapor pressures in [torr]
for i=1:nc
    P0(i) = 10^(A(i) - B(i)/(T - 273.15 + C(i)));
end
```

9.1.7 density.m

```
% Determination of the Liquid molar volume of the pure components. Returns
Molar
% concentrations and Molar volume of the mixture.

function [Cmol, MolVol] = density(x,T)
n=4;

% Liquid molar volume of pure components [mol/cc]
%      MeAc      MeOH      H2O      HAc
Dd = [ 135.998      64.5109      23.0130      34.0350 ];
Ed = [ -0.46705      -0.19716      -0.03710      0.08220 ];
Fd = [ 9.211E-4      3.874E-4      6.960E-5      -9.375E-6 ];

% Determination of molar volumes:
for i=1:n
    dens(i) = Dd(i) + Ed(i)*T + Fd(i)*T^2; % [cc/mol]
end

Ckmol = x./sum(x.*dens); % Molar concentrations in mol/cc
Cmol = 1000.*Ckmol; % Molar concentrations in mol/L

MolVol = sum(x.*dens)/1000; % Molar volume of the mixture [L tot/ mol tot]
```