

Projet de semestre

Modélisation et simulation d'une colonne  
de distillation réactive semi-batch avec gPROMS

Candidat : Andrés Collazos  
Assistant : A. Marchetti  
Professeur : D. Bonvin

Hiver 2004-2005

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Distillation Réactive . . . . .	1
1.2	Synthèse de l'acétate de méthyle . . . . .	1
1.3	Description du procédé . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Modélisation du procédé</b>	<b>5</b>
2.1	Équilibre liquide-vapeur . . . . .	5
2.2	Cinétique de réaction . . . . .	5
2.3	Chaudière . . . . .	7
2.4	Plateau de distillation . . . . .	9
2.5	Plateau de distillation réactif . . . . .	11
2.6	Plateau d'alimentation . . . . .	13
2.7	Condensateur . . . . .	15
2.8	Réservoir du condensateur . . . . .	17
2.9	Contrôleur du reflux . . . . .	19
2.10	Réservoir du produit . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Environnement de simulation</b>	<b>21</b>
3.1	gPROMS . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Simulation</b>	<b>23</b>
4.1	Problème de Fernholz, Engell, Kreul et Gorak . . . . .	23
4.2	Résultats . . . . .	26
4.3	Analyse des résultats . . . . .	26
4.4	Étude de cas, 60 minutes . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Résumé et conclusions</b>	<b>36</b>

# 1 Introduction

Le but de ce travail est de modéliser et simuler une colonne distillation semi-batch avec réaction. Cette colonne sert à produire l'acétate de méthyle à partir du méthanol et de l'acide acétique.

## 1.1 Distillation Réactive

Comme la plupart des réactions chimiques sont réversibles, la matière première n'est pas complètement convertie en produit final, tel qu'on le désirerait. Le flux sortant du réacteur est donc un mélange de produit final et matière première.

Il faut alors les séparer pour réutiliser la matière première, et purifier le produit. Ceci se fait normalement par distillation.

Souvent, le traitement du flux sortant est bien plus compliqué et coûteux que la réaction elle même, en particulier en présence d'azéotropes.

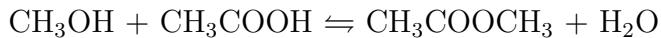
Ce processus est simplifié par la réalisation de la réaction et la distillation de manière simultané dans une colonne qui opère en contre courant. C'est ce qu'on appelle "distillation réactive"<sup>1</sup>.

## 1.2 Synthèse de l'acétate de méthyle

TAB. 1 – Caractéristiques des différents composants

Composant	Masse molaire (g/mol)	Température d'ebullition à 1 atm(°C)
Méthanol	32.0	64.8
Acide acétique	60.1	117.9
Acétate de méthyle	74.1	57.0
Eau	18.0	100.0

L'acétate de méthyle est synthétisé à partir de l'estérification du méthanol par l'acide acétique. Cette réaction réversible et équilibrée conduit à la formation d'acétate de méthyle et d'eau.



Les caractéristiques des différentes composés (table 1) mettent en évidence que l'acétate de méthyle est le constituant le plus léger. Ainsi, la séparation de l'acétate

<sup>1</sup>traduit et adapté du livre *Distillation Principles and Practices* de Stichlmair et Fair (1998) [5, p. 252]

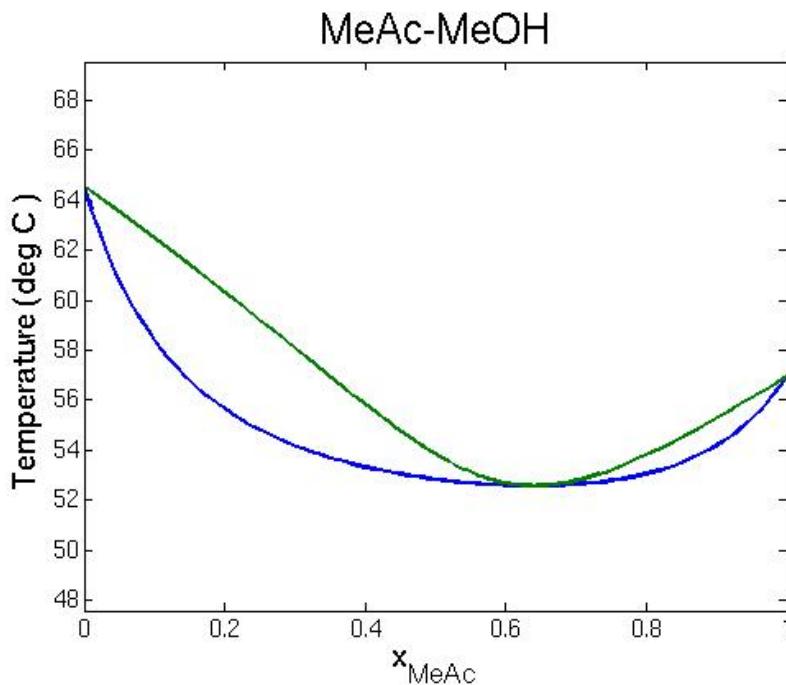


FIG. 1 – Diagramme de phase de l’acide acétique et du méthanol

au niveau du milieu réactionnel permet d’envisager un décalage de l’équilibre et ainsi une amélioration de l’estéification.

Cette caractéristique fait de la production d’acétate de méthyle une synthèse idéale pour la mise en place de procédés de distillation réactive<sup>2</sup>.

Le méthanol et l’acétate de méthyle forment un azéotrope à une concentration molaire de l’acétate de méthyle (figure 1). La purification de l’acétate de méthyle à partir des mélanges de méthanol et d’acétate de méthyle par distillation simple ne peut donc pas dépasser la concentration de l’azéotrope.

### 1.3 Description du procédé

On a pris le modèle proposé par Fernholtz, Engell, Kreul et Gorak (2000) [2]. Il s’agit d’une colonne de 3 sections.

Deux de ces sections sont des emballages catalytiques. Ils se trouvent dans la partie inférieure de la colonne. La troisième section se trouve dans la partie supérieure de la colonne, il s’agit d’un emballage non-catalytique.

L’acide acétique est alimenté au dessus de l’emballage catalytique pour s’assurer que les substances réactives se trouvent dans la zone catalytique en concentra-

---

<sup>2</sup>adapté de la référence [1, p. 177]

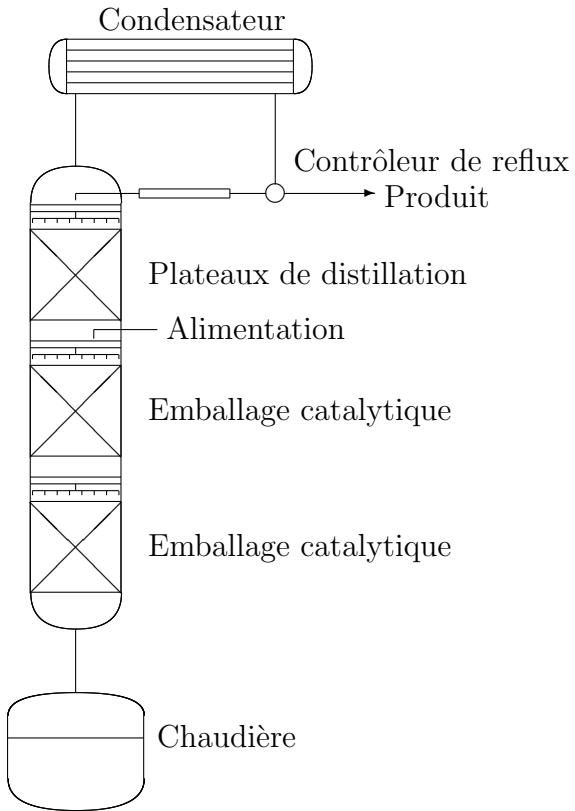


FIG. 2 – Colonne de distillation

tion suffisante.

La plate est opérée de la manière suivante :

- Démarrage : la chaudière est remplie avec une quantité spécifique de méthanol et chauffé jusqu’au remplissage de la colonne avec du méthanol bouillant.
- Production : les variables manipulés sont ajustés à leurs valeurs optimales aux intervalles correspondants.
- Arrêt : le chauffage de la chaudière et l’alimentation sont arrêtés et le système est refroidi.

Les caractéristiques principales d’une colonne semi-batch sont :

- L’alimentation se fait en continu
- La réaction et la distillation ont lieu au même temps
- Les flux de vapeur et liquide sont en contre courant

Il existent deux avantages remarquables à ce procédé. D’abord, la dépense

stoechiométrique de la matière première. Ensuite, le fait qu'on arrive à franchir la concentration de l'azéotrope formé par l'acétate de méthyle et le méthanol.

## 2 Modélisation du procédé

Les principales caractéristiques du modèle sont :

- Les emballages sont modélisés comme des plateaux.
- Les phases liquides et gazeuses sont considérées en équilibre thermodynamique.
- Le holdup gazeux est négligeable et le comportement du gaz est idéal.
- Le holdup molaire liquide dans le condensateur et dans les plateaux est constant.
- La colonne est isobare.
- On considère des mélanges parfaits pour le calcul des propriétés physiques (l'enthalpie, les volumes molaires, etc.).
- Les plateaux sont considérés adiabatiques.
- Il y a 8 plateaux réactifs et 6 plateaux de distillation.

### Remarque

Dans la suite lorsqu'on utilise l'indice  $i$ , on se réfère aux composants de la réaction : l'acétate de méthyle, le méthanol, l'eau et l'acide acétique.  $i$  va donc de 1 à 4.

### 2.1 Équilibre liquide-vapeur

Pour calculer la fraction molaire  $y_i$  du mélange de vapeur en équilibre thermodynamique avec le mélange liquide de fraction molaire  $x_i$ , on a utilisé la corrélation de Wilson, telle qu'elle est présenté par Xu et Chuang (1997) [6], sans tenir compte de l'association des composants en phase gazeuse. On a une relation de la forme :

$$(y_1, \dots, y_4, T) = f(x_1, \dots, x_4, P)$$

où  $x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase liquide,  $y_i$  sa fraction molaire dans la phase gazeuse,  $P$  la pression et  $T$  la température.

### 2.2 Cinétique de réaction

Pour le calcul de la cinétique de réaction de la estérification de l'acétate de méthyle à partir de l'acide acétique et du méthanol, on a utilisé les corrélations proposées par Pöpken, Götze et Gmehling [3] pour un modèle de réaction hétérogène avec absorption.

TAB. 2 – Constantes d'absorption, [3]

Composant	$K_i$
HAc	3.15
MeOH	5.64
MeAc	4.15
H <sub>2</sub> O	5.24

TAB. 3 – Paramètres de réaction, [3]

$k_1^0$ (mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$E_{A,1}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$k_{-1}^0$ (mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$E_{A,-1}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
$8.497 \times 10^6$	60.47	$6.127 \times 10^5$	63.73

On a que le taux de moles qui participent à la réaction est donné par :

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dN_{i,reaction}}{dt} = m_{cat} \left( \frac{k_1 a'_{\text{HOAc}} a'_{\text{MeOH}} - k_{-1} a'_{\text{MeOAc}} a'_{\text{H}_2\text{O}}}{(a'_{\text{HOAc}} + a'_{\text{MeOH}} + a'_{\text{MeOAc}} + a'_{\text{H}_2\text{O}})^2} \right) \quad (1)$$

avec  $a'_i = \frac{K_i a_i}{M_i}$ , où  $a_i$  est l'activité du composant  $i$ ,  $M_i$  sa masse molaire et  $K_i$  sa constante d'équilibre d'absorption (table 2), et  $m_{cat}$  la masse du catalyseur.

$\nu_i$  est le coefficient stoechiométrique du composant  $i$  (-1 pour le HAc et le MeOH, et 1 pour le MeAc et le H<sub>2</sub>O)

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \text{ avec } k_i^0 \text{ et } E_{A,i} \text{ donnés à la table 3}$$

Finalement on a une relation du type

$$(\dot{N}_{i,reaction}) = g(x_1, \dots, x_4, T)$$

Où  $\dot{N}_{i,reaction} = r \cdot \nu_i$  est le taux de moles du composant  $i$  qui participent à la réaction.

## 2.3 Chaudière

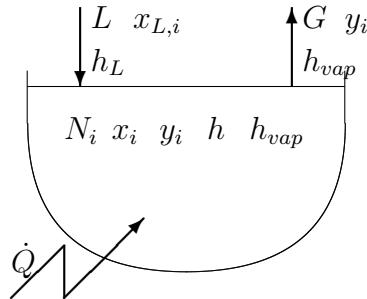


FIG. 3 – Chaudière

### Équilibre de masse

La variation de la masse du composant  $i$  est donnée par

$$\frac{dN_i}{dt} = x_{L,i} \cdot L - y_i \cdot G \quad (2)$$

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^4 x_i = \sum_{i=1}^4 y_i = 1 \quad (4)$$

où (figure 3) :

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$ .

$x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase liquide de la chaudière.

$y_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase gazeuse de la chaudière.

$N_i$  est le nombre de moles du composant  $i$ , et  $N$  le nombre total de moles dans la chaudière.

### Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans la chaudière est donnée par

$$\frac{dH}{dt} = h_L \cdot L - h_{vap} \cdot G + \dot{Q} \quad (5)$$

avec

$$h_L = \sum_{i=1}^4 h_{L,i} \cdot x_{L,i} \quad h_{vap} = \sum_{i=1}^4 h_{vap,i} \cdot y_i$$

$$h = \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_i$$

les enthalpies liquide et gazeuse du mélange

Si on ne considère que l'enthalpie de la phase liquide, et de plus que l'enthalpie est constante dans le plateau (voir la référence [4]) :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d(h \cdot N)}{dt} = \frac{dh}{dt} \cdot N + h \cdot \frac{dN}{dt} \simeq h \cdot \frac{dN}{dt}$$

d'après (2), on peut alors écrire

$$h \cdot \frac{dN}{dt} = h \cdot (L - G)$$

d'où avec (5) on obtient

$$\dot{Q} = (h_{vap} - h) \cdot G - (h_L - h) \cdot L$$

### Équilibre liquide vapeur

$$(y_1, \dots, y_4, T) = f(x_1, \dots, x_4, P)$$

## 2.4 Plateau de distillation

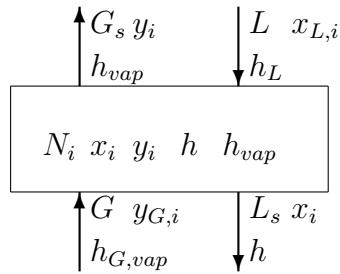


FIG. 4 – Plateau de distillation

### Équilibre de masse

Pour un plateau de distillation, on a que la variation de la masse du composant  $i$  est

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= x_{L,i} \cdot L + y_{G,i} \cdot G - x_i \cdot L_s - y_i \cdot G_s \\ x_i &= \frac{N_i}{N} \\ \sum_{i=1}^4 x_i &= \sum_{i=1}^4 y_i = 1\end{aligned}$$

où (figure 4) :

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  qui arrive du plateau supérieur.

$y_{G,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux gazeux molaire  $G$  qui arrive du plateau inférieur.

$x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase liquide du plateau,  $L_s$  est le flux liquide molaire sortant du plateau.

$y_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase gazeuse du plateau,  $G_s$  est le flux gazeux molaire sortant du plateau.

$N_i$  est le nombre de moles du composant  $i$ , et  $N$  le nombre total de moles dans le plateau

## Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans le plateau (adiabatique) est

$$\frac{dH}{dt} = h_L \cdot L + h_G \cdot G - h \cdot L_s - h_{vap} \cdot G_s$$

avec

$$h = \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_i \quad h_{vap} = \sum_{i=1}^4 h_{i,vap} \cdot y_i$$
$$h_L = \sum_{i=1}^4 h_{L,i} \cdot x_{L,i} \quad h_{G,vap} = \sum_{i=1}^4 h_{G,vap,i} \cdot y_{G,i}$$

On fait les mêmes hypothèses que pour la chaudière (section 2.3), d'où

$$0 = (h_L - h) \cdot L + (h_{G,vap} - h) \cdot G - (h_{vap} - h) \cdot G_s$$

## Équilibre liquide vapeur

$$(y_1, \dots, y_4, T) = f(x_1, \dots, x_4, P)$$

## 2.5 Plateau de distillation réactif

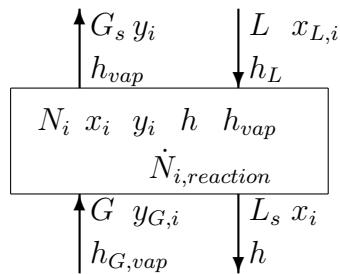


FIG. 5 – Plateau de distillation réactif

### Équilibre de masse

Pour un plateau de distillation où la réaction a lieu, on a que la variation de la masse du composant  $i$  est

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= x_{L,i} \cdot L + y_{G,i} \cdot G - x_i \cdot L_s - y_i \cdot G_s + \dot{N}_i \\ x_i &= \frac{N_i}{N} \\ \sum_{i=1}^4 x_i &= \sum_{i=1}^4 y_i = 1\end{aligned}$$

où (figure 5) :

$\dot{N}_{i,r}$  correspond au taux molaire de réaction du composant  $i$ .

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  qui arrive du plateau supérieur.

$y_{G,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux gazeux molaire  $G$  qui arrive du plateau inférieur.

$x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase liquide du plateau,  $L_s$  est le flux liquide molaire sortant du plateau.

$y_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase gazeuse du plateau,  $G_s$  est le flux gazeux molaire sortant du plateau.

$N_i$  est le nombre de moles du composant  $i$ , et  $N$  le nombre total de moles dans le plateau

## Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans le plateau (adiabatique) est

$$\frac{dH}{dt} = h_L \cdot L + h_G \cdot G - h \cdot L_s - h_{vap} \cdot G_s + \dot{H}_r$$

avec

$$\begin{aligned}\dot{H}_r &= \sum_{i=1}^4 h_i \dot{N}_{i,r} & h_L &= \sum_{i=1}^4 h_{L,i} \cdot x_{L,i} \\ h &= \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_i & h_{vap} &= \sum_{i=1}^4 h_{i,vap} \cdot y_i & h_{G,vap} &= \sum_{i=1}^4 h_{G,vap,i} \cdot y_{G,i}\end{aligned}$$

On fait les mêmes hypothèses que pour la chaudière (section 2.3), d'où

$$0 = (h_L - h) \cdot L + (h_{G,vap} - h) \cdot G - (h_{vap} - h) \cdot G_s + \dot{H}_r$$

## Équilibre liquide vapeur

$$(y_1, \dots, y_4, T) = f(x_1, \dots, x_4, P)$$

## Cinétique de réaction

$$(\dot{N}_{i,reaction}) = g(x_1, \dots, x_4, T)$$

## 2.6 Plateau d'alimentation

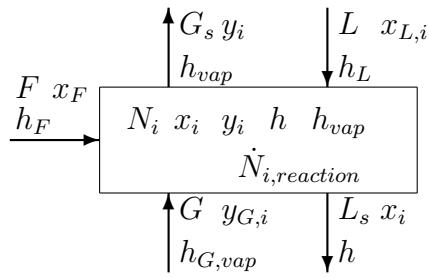


FIG. 6 – Plateau d'alimentation

### Équilibre de masse

Pour le plateau d'alimentation, on a que la variation de la masse du composant  $i$  est donnée par (on considère que la réaction a lieu dans ce plateau) :

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= x_{L,i} \cdot L + y_{G,i} \cdot G - x_i \cdot L_s - y_i \cdot G_s + \dot{N}_{i,r} + x_{F,i} \cdot L_F \\ x_i &= \frac{N_i}{N} \\ \sum_{i=1}^4 x_i &= \sum_{i=1}^4 y_i = 1\end{aligned}$$

où (figure 6) :

$x_{F,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans le flux d'alimentation  $L_F$

$\dot{N}_{i,r}$  est le taux molaire de réaction du composant  $i$ .

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  qui arrive du plateau supérieur.

$y_{G,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux gazeux molaire  $G$  qui arrive du plateau inférieur.

$x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase liquide du plateau,  $L_s$  est le flux liquide molaire sortant du plateau.

$y_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase gazeuse du plateau,  $G_s$  est le flux gazeux molaire sortant du plateau.

$N_i$  est le nombre de moles du composant  $i$ , et  $N$  le nombre total de moles dans le plateau

On suppose les phases liquide et gazeuse sont équilibre thermodynamique.

## Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans le plateau adiabatique est

$$\frac{dH}{dt} = h_L \cdot L + h_G \cdot G - h \cdot L_s - h_{vap} \cdot G_s + \dot{H}_r + h_F \cdot L_F$$

avec

$$\begin{aligned}\dot{H}_r &= \sum_{i=1}^4 h_i \cdot \dot{N}_{i,r} & h_F &= \sum_{i=1}^4 h_{F,i} \cdot x_{F,i} \\ h &= \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_i \\ h_{vap} &= \sum_{i=1}^4 h_{i,vap} \cdot y_i & h_L &= \sum_{i=1}^4 h_{L,i} \cdot x_{L,i} & h_{G,vap} &= \sum_{i=1}^4 h_{G,vap,i} \cdot y_{G,i}\end{aligned}$$

On fait les mêmes hypothèses que pour la chaudière (section 2.3), d'où

$$0 = (h_L - h) \cdot L + (h_{G,vap} - h) \cdot G - (h_{vap} - h) \cdot G_s + (h_F - h) \cdot L_F + \dot{H}_r$$

## Équilibre liquide vapeur

$$(y_1, \dots, y_4, T) = f(x_1, \dots, x_4, P)$$

## Cinétique de réaction

$$(\dot{N}_{i,reaction}) = g(x_1, \dots, x_4, T)$$

## 2.7 Condensateur

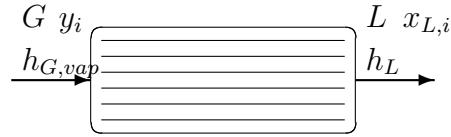


FIG. 7 – Condensateur

### Équilibre de masse

On suppose qu'il n'y pas d'accumulation de masse dans le condensateur, on a alors

$$\frac{dN_i}{dt} = y_i \cdot G - x_{L,i} \cdot L = 0$$

où (figure 7) :

$y_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux gazeux  $G$  qui arrive au condensateur.

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  qui sort du condensateur.

### Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans le condensateur est donnée par

$$\frac{dH}{dt} = h_{G,vap} \cdot G - h_L \cdot L - \dot{Q}$$

avec

$$h_L = \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_{L,i} \quad h_{G,vap} = \sum_{i=1}^4 h_{G,vap,i} \cdot y_i$$

Ensuite on trouve, avec les mêmes hypothèses que pour la chaudière

$$\dot{Q} = (h_{G,vap} - h) \cdot G - (h_L - h) \cdot L$$

$\dot{Q}$  est la chaleur dégagée par le condensateur

## Équilibre liquide vapeur

$$(x_1, \dots, x_4, P) = f'(y_1, \dots, y_4, P)$$

## 2.8 Réservoir du condensateur

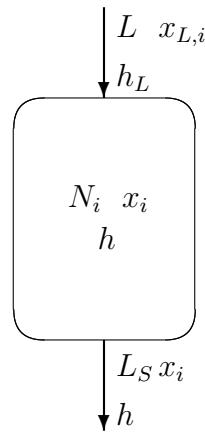


FIG. 8 – Réservoir du condensateur

### Équilibre de masse

La masse du composant  $i$  dans le réservoir du condensateur varie selon

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= x_{L,i} \cdot L - x_i \cdot L_s \\ x_i &= \frac{N_i}{N} \\ \sum_{i=1}^4 x_i &= 1\end{aligned}$$

où (voir la figure 10) :

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  venant du condensateur.

$x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase liquide du réservoir.  $L_s$  est le flux liquide molaire sortant du réservoir.

$N_i$  est le nombre de moles du composant  $i$ , et  $N$  le nombre total de moles dans le réservoir.

### Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans le réservoir (adiabatique) est

$$\frac{dH}{dt} = h_L \cdot L - h \cdot L_s$$

avec

$$h = \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_i \quad h_L = \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_{L,i}$$

où  $h_i$  est l'enthalpie molaire du composant  $i$ .

On fait les mêmes hypothèses que pour la chaudière (section 2.3), d'où

$$h_L = h$$

## 2.9 Contrôleur du reflux

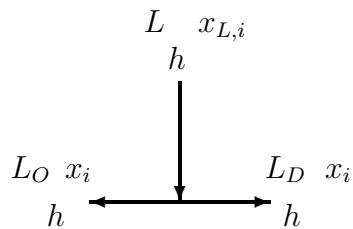


FIG. 9 – Contrôle de reflux

### Équilibre de masse

On suppose qu'il n'y pas d'accumulation de masse dans le contrôleur de reflux, on a alors

$$\begin{aligned} L &= L = L_O + L_D \\ R &= \frac{L_O}{L} \\ x_{L,i} &= x_i \end{aligned}$$

où (figure 9) :

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  qui arrive du réservoir du condensateur.

$x_i$  est le même pour les flux  $L_O$  et  $L_D$

Le flux  $L_O$  revient à la colonne et le flux  $L_D$  va au réservoir du produit final.

## 2.10 Réservoir du produit

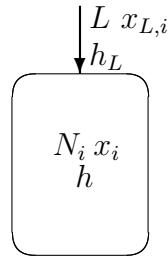


FIG. 10 – Réservoir du produit

### Équilibre de masse

La masse du composant  $i$  dans le réservoir du condensateur varie selon

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= x_{L,i} \cdot L \\ x_i &= \frac{N_i}{N} \\ \sum_{i=1}^4 x_i &= 1\end{aligned}$$

où (figure 10) :

$x_{L,i}$  est la fraction molaire du composant  $i$  du flux liquide molaire  $L$  venant du condensateur.

$N_i$  est le nombre de moles du composant  $i$ , et  $N$  le nombre total de moles dans le réservoir.

### Équilibre d'énergie

La variation de l'enthalpie dans le réservoir (adiabatique) est

$$\frac{dH}{dt} = h_L \cdot L$$

avec

$$h_L = \sum_{i=1}^4 h_i \cdot x_{L,i}$$

où  $h_i$  est l'enthalpie molaire du composant  $i$ .

### 3 Environnement de simulation

#### 3.1 gPROMS

Pour modéliser et simuler le modèle développé, on s'est servi de gPROMS (general PROcess Modelling System<sup>3</sup>) qui est un outil très puissant pour le développement, modélisation et simulation de systèmes dynamiques.

gPROMS permet de modéliser des procédés très complexes à partir des équations mathématiques qui les décrivent.

Tout d'abord, on définit les MODELs qui décrivent chaque partie du procédé, e.g la chaudière, les plateaux de distillation.

La modélisation se fait à partir des équations mathématiques exactes qui décrivent la dynamique du composant (dérivés partielles ou totales par rapport au temps), les paramètres qui le caractérisent, le type de variables et leur domaine de définition.

Ces modèles peuvent ne pas correspondre à des entités physiques, mais aussi à des modèles plus générales tels que la cinétique d'une réaction particulière, ou bien l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase vapeur d'un mélange.

Ensuite, tous ces modèles sont imbriqués les uns dans les autres comme des sous unités (UNIT) pour former un modèle final du système. Par exemple, on peut considérer la colonne de distillation dont une sous unité est la chaudière qui comporte à la fois une sous unité pour le calcul de l'équilibre de phases liquide et vapeur.

La communication entre ces modèles peut se faire à partir des équations (on égale le débit sortant d'un composant au débit rentrant d'un autre), ou par des STREAMs. Un STREAM est un ensemble de variables qui doivent toutes circuler d'une unité à une autre. En égalant le STREAM d'une unité au STREAM d'une autre, on égale, par exemple, le débit, la concentration, la température et l'enthalpie avec une seule équation.

Une fois le système est modélisé, on peut simuler le procédé par des PROCESS où on donne les conditions initiales de fonctionnement, et on peut faire varier les paramètres de réglage (alimentation, contrôleur de reflux) par des routines de réinitialisation. Ces paramètres de fonctionnement peuvent avoir des discontinuités, comme dans un vrai procédé.

De plus, gPROMS est très facile à utiliser, en effet, on écrit les équations tel qu'on les écrirait sur papier, sans se soucier de l'ordre dans lequel elles sont écrites, ni des inconnues ni des méthodes numériques qui seront utilisés pour les résoudre. On doit seulement s'occuper d'avoir les bonnes équations qui décrivent le problème de manière adéquate.

---

<sup>3</sup>[www.psenterprise.com/products\\_gproms.html](http://www.psenterprise.com/products_gproms.html)

Finalement, la simplicité du langage rend les modèles gPROMS facilement transmissibles d'une personne à une autre.

## 4 Simulation

Pour simuler le modèle de la colonne développé, on s'est servi des paramètres trouvés par Fernholtz, Engell, Kreul et Gorak (2000) [2] pour un problème d'optimisation.

Il est évident que ces paramètres de réglage ne sont pas optimales pour le modèle développé dans ce projet, étant donné les différences dans la modélisation du procédé. Néanmoins, comme il s'agit du même procédé, on s'attend à trouver des résultats qui correspondent à une utilisation correcte de cette colonne de distillation.

Pour cette partie du rapport on commence par présenter le problème proposé par la référence [2] ainsi que leurs résultats.

Ensuite, on compare les résultats trouvés avec le modèle qu'on a développé.

Finalement, avec les résultats trouvés, on essaye d'analyser le comportement de la colonne.

### 4.1 Problème de Fernholtz, Engell, Kreul et Gorak

Fernholtz, Engell, Kreul et Gorak (2000) [2] proposent le problème d'optimisation suivante pour un procédé de synthèse de l'acétate de méthyle dans une colonne réactive semi-batch :

$$\max_{t_i, Q_i, r_i, F_i} \{N_{MeAc}\}$$

Sujet au système DAE du procédé  
sous contraintes :

$$\begin{aligned} Q_{i,min} &\leq Q_i < Q_{i,max} \\ r_{i,min} &\leq r_i < r_{i,max} \\ F_{i,min} &\leq F_i < F_{i,max} \\ x_{MeAc}^{distille}(t_f) &\geq x_{MeAc}^{min} \\ C_{HAc}(t_f) &\geq C_{HAc}^{min} \\ C_{MeOH}(t_f) &\geq C_{MeOH}^{min} \end{aligned} \tag{6}$$

$N_{MeAc}$  est le nombre de moles dans le produit final.

$Q_i$  est la puissance chaleur fournie à la chaudière à l'intervalle  $i$ .

$r_i$  est le reflux à l'intervalle  $i$ .

$F_i$  est l'alimentation à l'intervalle  $i$ .

$x_{MeAc}$  est la fraction molaire de l'acétate de méthyle.

TAB. 4 – Contraintes et résultats pour le problème (6) (réf. [2])

Cas	$C_{HAc}^{min}$ (%)	$C_{HAc}$ (%)	$C_{MeOH}^{min}$ (%)	$C_{MeOH}$ (%)	$t_f(h)$	$N_{MeOH}(kmol)$
3	88	88	-	86.7	17.3	2.37
4	95	95	-	87.9	17.3	1.75

TAB. 5 – Paramètres de réglage [2]

Cas	Intervalle de temps (h :min)	Alimentation (1/h)	Reflux (-)	Puissance chaleur (kW)
3	00 :24	9.37	1.000	1.09
	07 :57	7.34	0.605	2.88
	05 :35	8.10	0.599	3.55
	02 :43	9.14	0.587	4.74
	00 :37	3.73	0.764	7.93
4	00 :28	7.34	1.000	1.15
	07 :57	4.95	0.595	2.04
	05 :37	5.37	0.599	2.57
	02 :45	6.67	0.618	3.01
	00 :32	3.73	0.705	7.64

$C_{HAc}$  est le facteur de conversion de l'acide acétique.

$$C_{HAc} = \frac{\text{nombre de moles de HAc participant à la réaction}}{\text{nombre de moles de HAc introduits}}$$

$C_{MeOH}$  est le facteur de conversion du méthanol.

$$C_{MeOH} = \frac{\text{nombre de moles de MeOH participant à la réaction}}{\text{nombre de moles de MeOH initiales}}$$

$N_{MeOH}$  est le nombre de moles qu'on introduit dans la colonne au début du procédé.

Les contraintes correspondant au problème (6) pour deux cas différents sont présentées dans le tableau 4.

En plus des contraintes, le tableau 4 montre les résultats qu'ont été obtenus pour la solution optimale de ce problème avec le modèle développé par Fernholtz, Engell, Kreul et Gorak [2].

Le tableau 5 montre les valeurs optimales pour les paramètres de réglage pour la modélisation de la colonne de distillation de la référence [2] pour les contraintes données au tableau 4.

Il est intéressant de remarquer le compromis entre le facteur de conversion pour l'acide acétique  $C_{HAc}^{min}$ , le nombre de moles initiales  $N_{MeOH}(kmol)$  ainsi que la puissance chaleur utilisée dans le premier et dernier intervalles.

En effet, si on veut une meilleure conversion de l'acide acétique, le nombre de moles de méthanol qu'on introduit au début du procédé diminue, l'alimentation diminue proportionnellement (sauf pour le dernier intervalle, dont il doit s'agir d'un minimum).

Il en va de même pour la puissance chaleur, elle diminue proportionnellement pour les intervalles intermédiaires (96% du temps du procédé), mais pour le premier et dernier intervalles, on voit qu'il n'y a pas une telle diminution.

Comme le montrent la figure 11 on voit que ces paramètres s'adaptent pour avoir une valeur moyenne autour de l'unité.

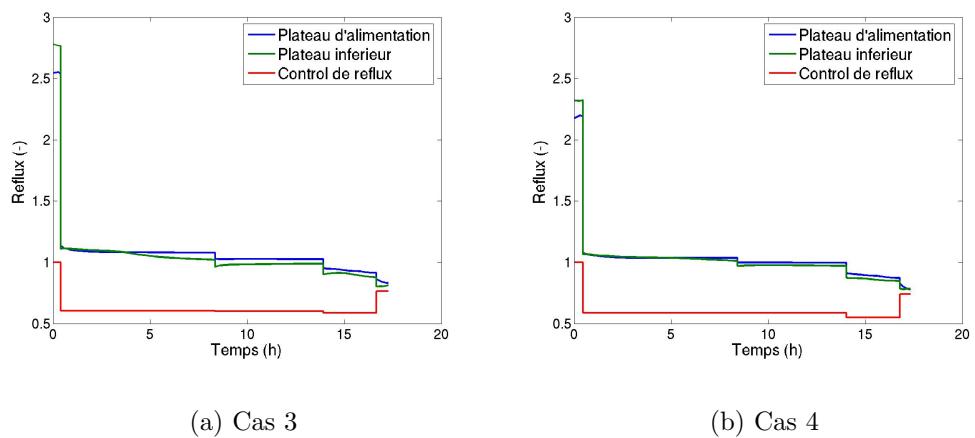


FIG. 11 – Profils de reflux

## 4.2 Résultats

Pour simuler le modèle qu'on a développé, on s'est servi des paramètres de réglage trouvés par la référence [2] présentés au tableau 5 pour le cas 3.

Il est important de remarquer que ces paramètres ne sont pas des paramètres optimales pour le modèle développé dans ce travail.

En effet, il existent des différences considérables dans la modélisation entre celui-ci et celui pour lequel ces paramètres sont optimales.

D'autre part, cette simulation, avec ces paramètres de réglage, fait en quelque sorte un test de validation du modèle qu'on a développé.

En effet, ce modèle ne comporte pas d'hypothèses particulières autres que celles présentées à la section 2.

On a obtenu un système de 1925 équations dont 73 différentielles et 1825 algébriques.

## 4.3 Analyse des résultats

La table 4.2 montre les concentrations molaires dans la chaudière et dans le produit final à la fin de la simulation. Le résultat est très satisfaisant.

En effet, la chaudière a une concentration molaire d'eau très haute.

D'autre part, on trouve dans le produit final une concentration très élevée d'acétate de méthyle, supérieur à celle de l'azéotrope du méthyle d'acétate et du méthanol (figure 1).

On en déduit que l'équilibre de la réaction a favorisé les produits, tel qu'on le souhaitait.

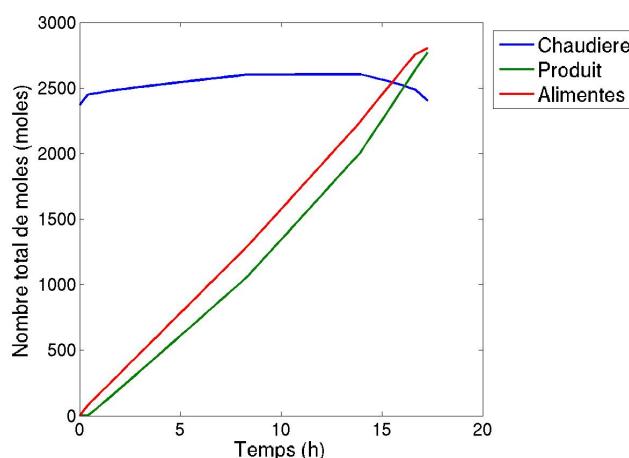


FIG. 12 – Nombre total de moles (Phase liquide)

TAB. 6 – Fractions molaires dans la chaudière et dans le produit final obtenues

Composant	Fraction Molaire (-)			
	Chaudière		Produit final	
	3	4	3	4
HAc	0.09	0.03	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
MeOH	0.04	0.04	0.04	0.04
MeAc	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.89	0.88
H <sub>2</sub> O	0.87	0.93	0.07	0.07

TAB. 7 – Résultats obtenus pour le facteur de conversion de l'acide acétique et du méthanol

	$C_{HAc}^{min}$ (%)	$C_{HAc}$ (%)	$C_{MeOH}^{min}$ (%)	$C_{MeOH}$ (%)
3	88	89	-	93
4	95	97	-	91

La figure 12 montre le nombre total de moles dans la chaudière, dans le réservoir de produit et le nombre total de moles alimentés.

Le nombre de moles à la chaudière reste à peu près constante, alors que le nombre de moles dans le réservoir augmente avec le nombre de moles alimentés.

C'est le comportement qu'on souhaite, étant donné que la réaction a des coefficients stoechiométriques unitaires pour tous les composants. Ceci montre que le réglage du contrôleur de reflux, alimentation et puissance chaleur est adapté au modèle.

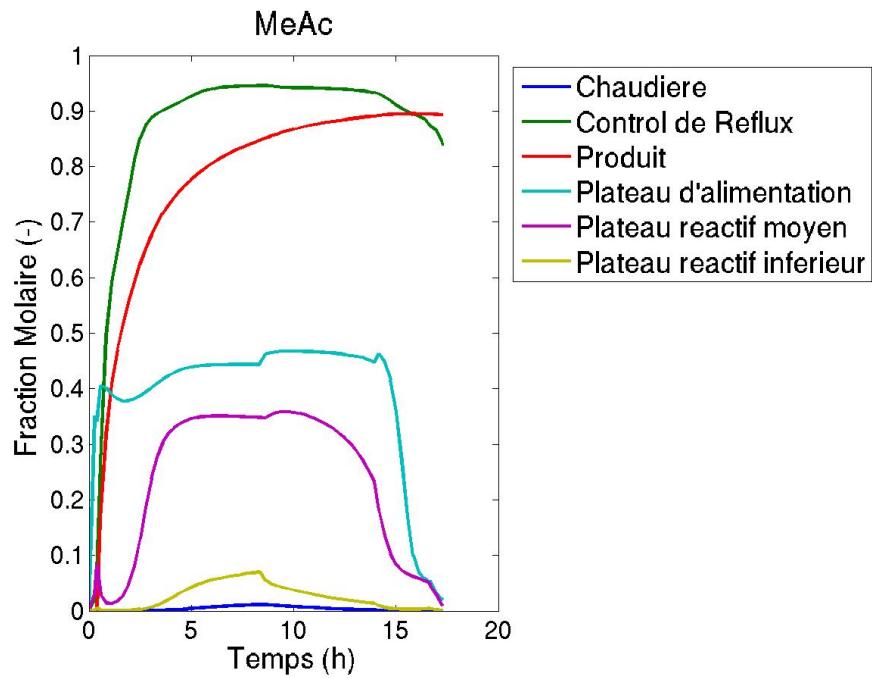


FIG. 13 – Concentration de l’acétate de méthylène (Phase liquide)

La figure 13 montre les concentrations de l’acétate de méthyle dans différentes parties de la colonne au cours du temps. On remarque que la concentration molaire décroît lorsqu’on descend dans la colonne.

De plus on remarque que vers la fin du procédé il y a une décroissance très importante de la concentration de l’acétate de méthyle dans les plateaux d’alimentation et de réaction moyen. Ce qui se doit au fait que l’acétate de méthyle est le plus léger des composants (table 1).

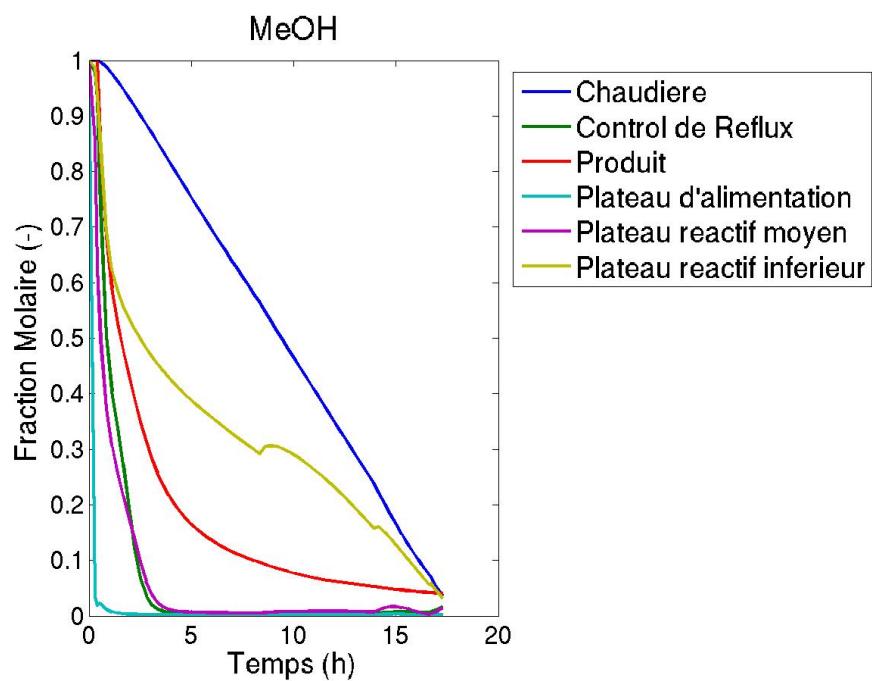


FIG. 14 – Concentration du méthanol (Phase liquide)

La figure 14 montre les concentrations du méthanol dans différentes parties de la colonne. On remarque que la concentration molaire diminue au cours du temps. De plus, on voit qu'elle décroît très rapidement au plateau d'alimentation, et la décroissance diminue progressivement lorsqu'on descend dans la colonne pour avoir une décroissance quasi linéaire dans la chaudière.

Il est important de voir qu'au plateau d'alimentation, la concentration du méthanol est très petite. La vapeur qui va de là vers la zone de distillation pure a une concentration de méthanol très faible.

De ce fait, on ne sépare pas l'acétate de méthyle du méthanol dans la partie de distillation pure (vu l'existence d'un azéotrope cette séparation est difficile), mais on le sépare de l'eau et de l'acide acétique.

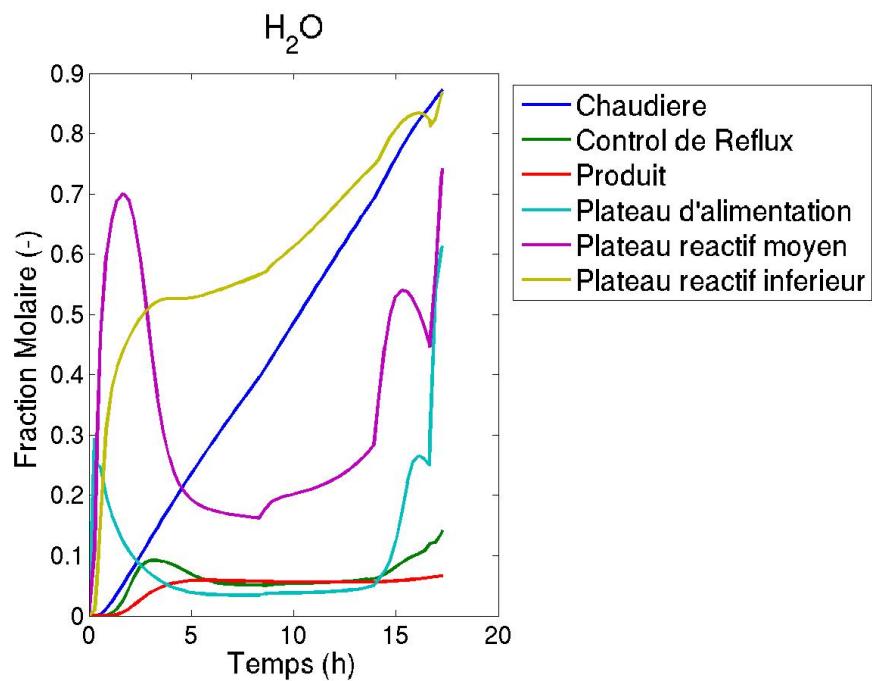


FIG. 15 – Concentration de l'eau (Phase liquide)

La figure 15 montre le profil de concentration de l'eau dans différentes parties de la colonne au cours du temps. Tout d'abord on remarque la croissance quasi linéaire de sa concentration dans la chaudière. En effet, à fur et à mesure que le méthanol se consomme, l'eau remplit les plateaux et la chaudière.

Comme on a vu précédemment, à la fin du procédé, il ne reste que de l'eau dans la chaudière.

On voit aussi que les concentrations du plateau inférieur et du plateau moyen se croisent vers les 2.5 heures. Ce qui est dû au fait que l'eau est très lourde (table 1), et lors du procédé, elle descend vers la chaudière et sa concentration diminue dans les plateaux supérieurs.

De plus, vers la fin du procédé, pour le dernière intervalle, on voit une augmentation importante de la fraction molaire de l'eau dans les plateaux d'alimentation et réactifs. Si on regarde la figure 16 pour l'acide acétique on comprend mieux cette situation.

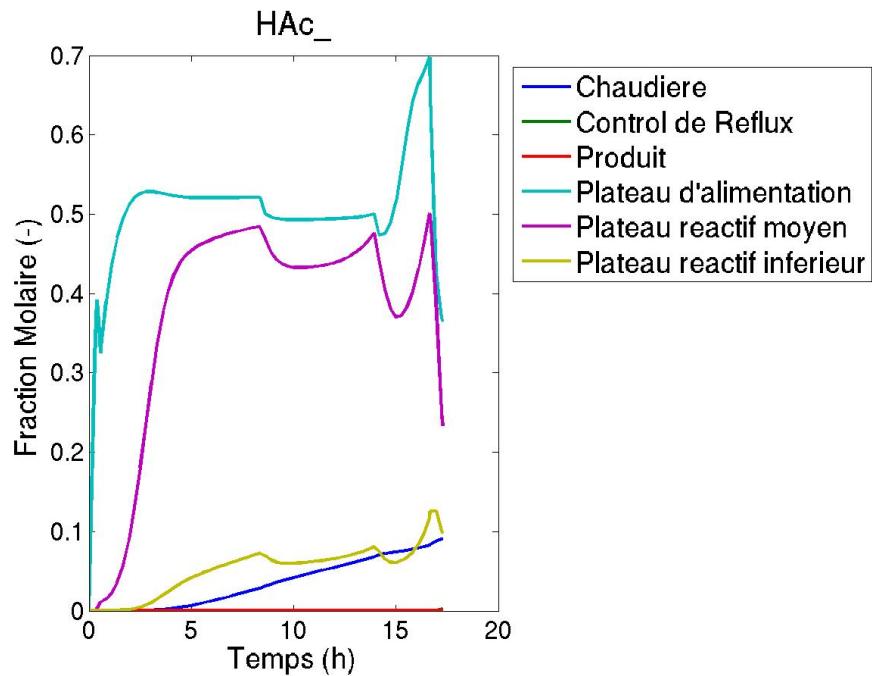


FIG. 16 – Concentration de l’acide acétique (Phase liquide)

On voit que l’acide acétique décroît au même intervalle d’une manière similaire.

Ce comportement est en relation avec la diminution de l’alimentation et l’augmentation de la puissance chaleur à la chaudière (table 5, cas 3) pour ainsi évaporer le plus d’acétate de méthyle et utiliser le maximum possible d’acide acétique.

On voit que la répartition de l’acide acétique dans la partie réactive de la colonne diminue lorsqu’on descend vers la chaudière. C’est bien ce qu’on souhaite, car de cette manière il n’y pas beaucoup d’acide acétique qui passe dans la chaudière.

En effet, comme l’acide acétique est très lourd (table 1) il ne remonte pas dans la colonne, et comme il n’y a pas de réaction dans la chaudière, l’acide acétique qui descend ne servira plus à la fabrication d’acétate de méthyle.

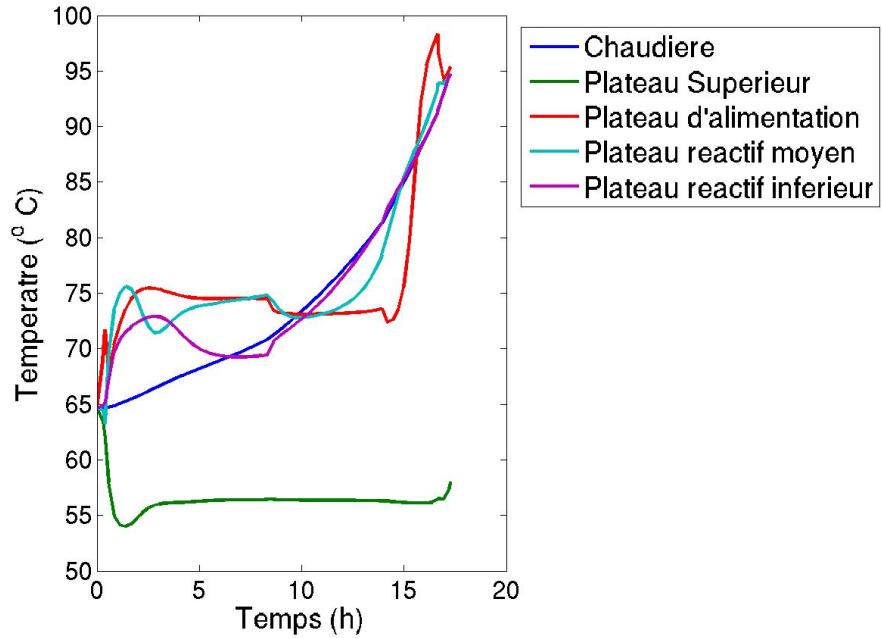


FIG. 17 – Profil de température

Si on regarde le profil de températures à la figure 17 on voit tout d'abord que les températures initiales correspondent à la température d'ébullition du méthanol, en accord avec l'hypothèse de départ.

Ensuite, la température du plateau supérieur (lié au condensateur) descend très vite vers la température d'ébullition de l'acétate de méthyle, alors que celles des plateaux réactifs et de la chaudière tendent vers la température d'ébullition de l'eau.

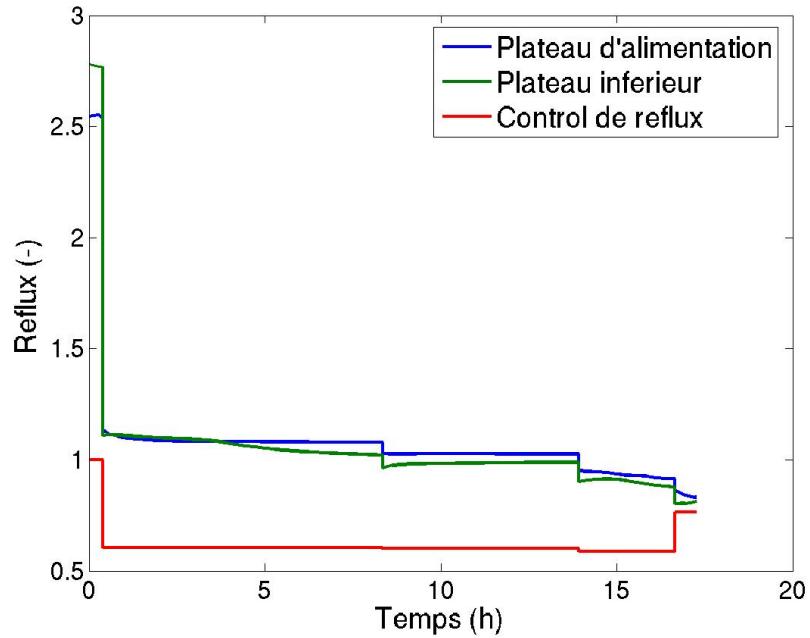


FIG. 18 – Profil de reflux  $r$

La figure 18 montre le profil du reflux au contrôleur de reflux, au plateau réactif inférieur et au plateau d'alimentation. On a défini le reflux pour les plateaux par

$$r = \frac{L_s}{G_s}$$

avec les notations de la section 2.

On voit que les reflux dans les plateaux sont très sensibles à celui du contrôleur de reflux.

Au début, le reflux des plateaux est approximativement de 2.75. De cette manière on a une répartition rapide de l'acide acétique dans tous les plateaux réactifs. Pour le reste du procédé, le reflux de la partie réactive reste proche de l'unité, ce qui permet la descente de l'eau vers la chaudière avec un débit similaire à la montée de l'acétate de méthyle.

## 4.4 Étude de cas, 60 minutes

TAB. 8 – Paramètres utilisés pour les simulations

Cas	Intervalle de temps (h :min)	Alimentation (l/h)	Reflux (-)	Puissance chaleur (kW)
3	00 :24	9.37	1.000	1.09
	00 :36	7.34	0.605	2.88
C	00 :24	<b>7.34</b>	1.000	1.09
	00 :36	<b>7.34</b>	0.605	2.88
D	00 :24	9.37	1.000	<b>2.88</b>
	00 :36	7.34	0.605	<b>2.88</b>

Pour la suite on s'est intéressé au début du procédé, en particulier et à l'effet de la variation d'un des paramètres de réglage dans cet intervalle.

Concrètement, on a simulé les premiers 60 minutes une fois avec les paramètres tels qu'ils sont proposés par la référence [2].

Ensuite, on a varié ces paramètres comme le montre la table 8.

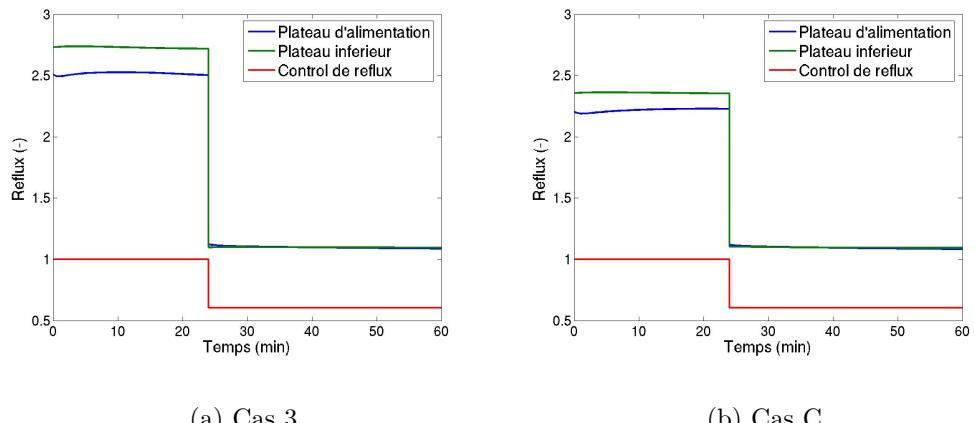


FIG. 19 – Profils de reflux

Les figures 19 et 20 montrent le résultat obtenu pour le profil de reflux.

Comme le montre la figure 19 la diminution du flux d'alimentation dans le premier intervalle, a comme conséquence de diminuer le reflux à l'intérieur de la partie réactive de la colonne.

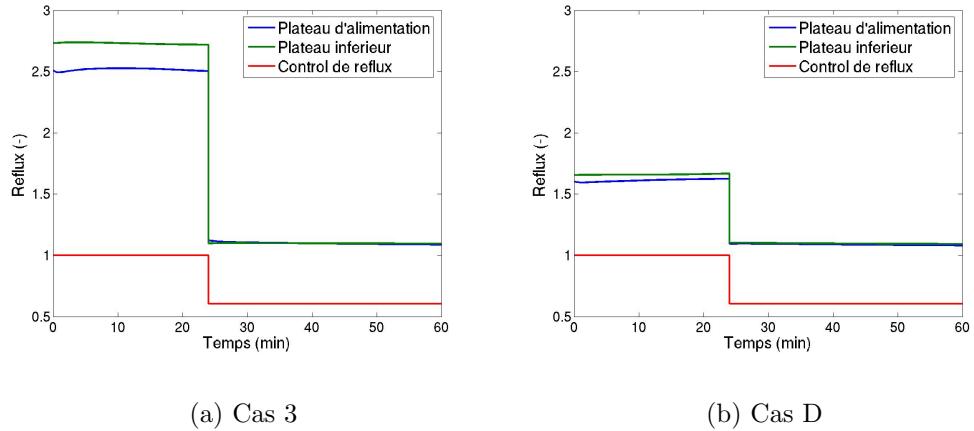


FIG. 20 – Profils de reflux

Ce comportement est normal, vu qu'on alimente moins, le flux liquide diminue.

Ceci peut être désavantageux, car de cette manière on n'a pas une bonne répartition de l'acide acétique dans la partie réactive de la colonne. Cette variation, reste néanmoins relativement petite.

D'autre part, la variation du profil de la puissance chaleur a un effet plus marqué, comme le montre la figure 20. En effet, comme la puissance chaleur est plus grande, le flux gazeux qui monte de la chaudière à travers la colonne est plus important,  $r_{plateaux}$  diminue.

## 5 Résumé et conclusions

On a réalisé un modèle d'une colonne de distillation réactive semi-batch avec gPROMS.

Le résultat a été satisfaisant, étant donné qu'on a simulé des processus avec les paramètres correspondant à un autre modélisation, et on a obtenu des résultats similaires.

L'analyse des résultats obtenus a permis de mettre en évidence l'évolution des variables d'état du système au cours du temps (sec. 4). Cet analyse a permis de mieux comprendre les aspects dynamiques du système.

gPROMS s'est avérée comme un outil puissant et commode pour ce projet qui comprenait de la modélisation, la simulation et analyse de résultats.

Ce projet m'a permis d'acquérir des quelques connaissances dans le domaine des procédés de distillation, et appliquer le concept de système, système dynamique. En outre, l'utilisation des méthodes numériques en ingénierie a été mis évidence.

Malheureusement, on n'a pas pu analyser plus en profondeur les différentes étapes du procédé, ce qui peut être fort intéressant.

Le modèle peut encore être amélioré du point de vu modélisation, en enlevant l'hypothèse de colonne isobare, par exemple, aussi en améliorant le temps de calcul.

## Références

- [1] Sébastien Elgue. *Optimisation de synthèses pharmaceutiques globales intégrant les aspects environnementaux et de sécurité.* PhD thesis, Institut National polytechnique de Toulouse, Toulouse France, 2000.
- [2] Gregor Fernholz, Sebastian Engell, Lars-Ulrich Kreul, and Andrzej Gorak. Optimal Operation of a semi-batch rective distillation column. *Computers and Chemical Engineering*, 24 :1569–1575, 2000.
- [3] T. Pöpken, L.Götze, and J. Gmehling. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and methyl acetate hydrolysis. *Ind.Eng.Chem.Res*, 39 :2601–2611, 2000.
- [4] Sigurd Skogestad. Dynamics and Control of Distillation Columns - A critical Survey. *Modeling, Identification and Control*, 18 :177–217, 1997.
- [5] Johann G. Stichlmair and James R. Fair. *Distillation Principles and Practices.* Wiley-VCH, New York, 1998.
- [6] Z.P. Xu and K.T. Chuang. Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Acetate-Methanol-Water- Acetic Acid Mixtures. *Ind.Eng.Chem.Res*, 36 :2866–2870, 1997.