



HAL
open science

Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire

Csaba Stéger

► **To cite this version:**

Csaba Stéger. Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire. Génie des procédés. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006. Français. NNT : 2006INPT027G . tel-04578880

HAL Id: tel-04578880

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04578880>

Submitted on 17 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE EN CO-TUTELLE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Ecole doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique, Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

ET LE TITRE DE DOCTEUR DE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES DE

BUDAPEST

Ecole doctorale : Oláh György Doktori Iskola

par

STÉGER Csaba

**DISTILLATION DISCONTINUE EXTRACTIVE ET REACTIVE DANS UNE
COLONNE AVEC UN BAC INTERMEDIAIRE**

Soutenue le 06 juillet 2006 devant le Jury composé de :

Mme. BÉKÁSSY-MOLNÁR, Erika
M. CORRIOU, Jean-Pierre
M. LELKES, Zoltán
M. MEYER, Michel
M. PREVOST, Michel
M. RÉV, Endre

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Membre
Membre

Szakaszos extraktív és reaktív desztilláció középtartályos oszlopban

Összefoglalás :

Jelen doktori értekezés két hibrid művelet, a szakaszos extraktív desztilláció (SzED) és a szakaszos reaktív desztilláció (SzRD) részletes megvalósíthatósági vizsgálatát mutatja be. Mindkét eljárás fontos szerepet tölt be a műveletintenzifikálás terén. Az értekezés első felében bemutatjuk, hogy maximális forráspontú azeotróp elegy elválasztása közbenső forráspontú oldószerrel megvalósítható SzED hagyományos konfigurációjával. Megmutatjuk, hogy egy új konfigurációval, a fordított betáplálású SzED konfigurációval nagyobb hatékonyságú elválasztás érhető el. Az új konfiguráció alkalmazása azon rendszerek esetén ígéretes, amelyekben az oldószer illékonyabb az azeotróp összetételű elegynél. Mindkét konfigurációra beútatjuk a kereskedelmi szoftverrel (ChemCAD) végzett érzékenységi vizsgálatok eredményeit, és a SzED konfiguráció megvalósíthatóságát kísérletileg is igazoljuk.

A dolgozat második része a SzRD vizsgálatára kiépített általános módszertant mutatja be. Részletezi a reaktív modellegyenletek levezetését és azok egy lehetséges megoldási algoritmusát. A kidolgozott módszer során egyetlen egyensúlyi reakciót tételezünk fel a folyadékfázisban. A kapott reaktív modellegyenletek kifejezik a folyamat hajtóerejét, hasonlóan a Lelkes et al. (1998) által, nemreaktív SzED konfigurációk vizsgálatára, publikált egyenletekhez. Az új és a korábban publikált egyenletek kombinációjával hibrid konfigurációk is vizsgálhatóvá válnak. Két reaktív rendszer vizsgálata mutatja a kidolgozott módszertan alkalmazását: etil-acetát metanolos átészterezése és etil-acetát előállítása észterezéssel. A megvalósíthatósági vizsgálat főbb eredményeit dinamikus szimulációkkal (ProSimBatch) támasztjuk alá.

kulcsszavak: desztilláció; megvalósíthatósági vizsgálat; szakaszos reaktív desztilláció; egyensúlyi reakció; szakaszos extraktív desztilláció; szakaszos rektifikáló; középtartály

Distillation discontinue extractive et reactive dans une colonne avec un bac intermédiaire

Résumé :

La thèse est consacrée à l'étude de deux procédés hybrides importants du point de vue de l'intensification des procédés : la distillation extractive discontinue (DED) et la distillation réactive discontinue (DRD). La faisabilité de la séparation d'un mélange azéotropique à maximum a été montrée en utilisant un solvant intermédiaire dans une configuration traditionnelle de la DED. Une nouvelle configuration avec une alimentation inversée est présentée et sa plus grande efficacité a été prouvée. Une méthode de faisabilité générale est développée dans la deuxième partie de la thèse pour la DRD. La déduction des équations du modèle et un algorithme pour les résoudre sont présentés. La nouvelle méthodologie a été validée sur deux systèmes réactifs. Les résultats ont été validés par des simulations dans les deux cas et expérimentalement pour la DED.

mots clés : distillation ; étude de faisabilité ; distillation réactive discontinue ; réaction équilibrée ; distillation extractive discontinue ; modélisation

Batch extractive and reactive distillation in middle vessel column

Abstract:

The present thesis deals with two hybrid processes from the viewpoint of feasibility: batch extractive distillation (BED) and batch reactive distillation (BRD). Both processes are important from the viewpoint of process intensification. Separation of a maximum boiling azeotrope with intermediate boiling entrainer and the traditional BED configuration is found feasible, in the first part of the thesis. A novel configuration of BED, namely the inversed-fed BED (IBED), is also proposed. The IBED configuration is found more efficient for the studied mixture than the traditional one. IBED process is a promising separation configuration for those systems that apply more volatile entrainer than the azeotropic composition. Feasibility analyses are performed for both configurations with commercial simulator (ChemCAD). Feasibility of the BED configuration is validated experimentally, as well.

A general feasibility method of BRD is presented in the second part of the thesis. The derivation of the reactive model equations and a solution algorithm are presented. The developed method deals with a single equilibrium limited reaction in liquid phase. The derived reactive model equations express the driving force of the process, just like in the case of non-reactive BED published by Lelkes et al. (1998). Combination of the new and the earlier published systems can be used for investigating hybrid column configurations. The feasibility methodology is validated on two reactive systems: transesterification of ethyl acetate with methanol, and production of ethyl acetate with esterification. The main results of the feasibility methodology are validated with dynamic simulation runs (ProSimBatch).

keywords: distillation; feasibility study; batch reactive distillation; equilibrium limited reaction; batch extractive distillation; modelling

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie le regretté Professeur FONYÓ Zsolt et le Professeur PREVOST Michel de m'avoir accueilli pendant les quatre dernières années respectivement à Budapest et à Toulouse et de m'avoir assuré l'environnement scientifique et technique au cours de ma recherche.

Je remercie le Gouvernement Hongrois et le Gouvernement Français pour avoir financé ma thèse durant ces années.

J'adresse mes remerciements à Monsieur LELKES Zoltán et à Monsieur MEYER Michel, mes directeurs de thèse, qui m'ont orienté au quotidien dans mon travail.

Je tien à remercier Madame BÉKÁSSY-MOLNÁR Erika et Monsieur CORRIOU Jean-Pierre pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de mon mémoire.

Je remercie également Monsieur RÉV Endre pour avoir accepté de participer au jury de soutenance.

Mes remerciements vont aussi à tous les collègues et à tous les amis à Budapest autant qu'à Toulouse pour ces années passées dans la bonne humeur.

Merci à toutes les personnes que j'ai croisées au laboratoire ou très simplement dans la rue en France pour m'avoir encouragé à apprendre la langue française. Je sais que parfois ce n'est pas le français que je parle, mais je vous jure, à tous, que cela arrivera un jour.

Un dernier remerciement et pas le moindre à mon Frère, à ma petite Sœur, à mes Parents et à mon Amour pour m'avoir témoigné de leur amour et de leur soutien par des nombreuses lettres, quand j'étais en France. Je suis désolé que la plupart restaient sans réponse.

Merci encore une fois à mon Amour d'avoir été à la fois patiente à la fois impatiente. Elle m'a vraiment forcé à finir ma thèse dans les délais.

SOMMAIRE GENERAL

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 7 |
| ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE | 11 |
| 1.1 INTRODUCTION..... | 13 |
| 1.2 EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR | 14 |
| 1.3 DISTILLATION..... | 16 |
| 1.3.1 <i>Distillation discontinue</i> | 17 |
| 1.3.2 <i>Distillation extractive</i> | 18 |
| 1.3.3 <i>Distillation extractive discontinue</i> | 20 |
| 1.3.4 <i>Distillation réactive</i> | 22 |
| 1.3.5 <i>Distillation réactive discontinue</i> | 28 |
| 1.4 METHODE DE FAISABILITE..... | 29 |
| 1.4.1 <i>Méthodes de faisabilité de la distillation discontinue</i> | 30 |
| 1.4.1.1 Méthode des courbes de résidu..... | 30 |
| 1.4.1.2 Méthode des courbes de distillation | 32 |
| 1.4.1.3 Méthode des réseaux de profils | 34 |
| 1.4.2 <i>Méthodes de faisabilité de la distillation réactive</i> | 37 |
| 1.4.2.1 Application des courbes de résidu réactives..... | 38 |
| 1.4.2.2 Application des courbes de distillation réactives | 39 |
| 1.4.2.3 Analyse de statique..... | 40 |
| 1.4.3 <i>Méthodes de faisabilité de la distillation réactive discontinue</i> | 40 |
| ETUDE DE LA DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE | 43 |
| 2.1 INTRODUCTION..... | 47 |
| 2.1.1 <i>Configurations de la distillation discontinue</i> | 47 |
| 2.1.2 <i>Mélange étudié</i> | 48 |
| 2.1.3 <i>Méthode de faisabilité utilisée</i> | 49 |
| 2.2 SDD EN UNE PHASE | 50 |
| 2.2.1 <i>Fonctionnement à reflux total</i> | 50 |
| 2.2.2 <i>Fonctionnement à un reflux fini</i> | 51 |
| 2.2.2.1 Etude de faisabilité | 51 |
| 2.2.2.2 Résultats des simulations..... | 53 |
| 2.3 SDD EN DEUX PHASES (FONCTIONNEMENT A UN REFLUX FINI)..... | 55 |
| 2.3.1 <i>Etude de faisabilité</i> | 55 |
| 2.3.1.1 Effet du taux de reflux..... | 56 |
| 2.3.1.2 Effet de la quantité de solvant ajoutée..... | 56 |
| 2.3.2 <i>Résultats des simulations</i> | 57 |
| 2.3.3 <i>Résultats des expériences</i> | 59 |
| 2.3.3.1 Pilote expérimental | 59 |
| 2.3.3.2 Produits et analyse..... | 59 |
| 2.3.3.3 Faisabilité du processus | 60 |
| 2.4 DED EN UNE PHASE (ETUDE DE FAISABILITE) | 61 |
| 2.4.1 <i>Fonctionnement à reflux total</i> | 61 |
| 2.4.1.1 Effet du débit molaire de l'alimentation..... | 62 |
| 2.4.2 <i>Fonctionnement à reflux fini</i> | 62 |
| 2.4.2.1 Effet du taux de reflux..... | 63 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.2.2 Effet du débit molaire de l'alimentation..... | 64 |
| 2.5 DED EN DEUX PHASES (FONCTIONNEMENT A REFLUX FINI) | 65 |
| 2.5.1 <i>Etude de faisabilité</i> | 65 |
| 2.5.1.1 Configuration sans la section d'extraction | 65 |
| 2.5.1.2 Configuration avec une section d'extraction..... | 66 |
| 2.5.2 <i>Résultats des simulations</i> | 70 |
| 2.5.2.1 Faisabilité du procédé et comparaison avec la SDD en deux phases | 70 |
| 2.5.2.2 Analyse de sensibilité de la DED | 72 |
| 2.5.3 <i>Résultats des expériences</i> | 75 |
| 2.2.3.4 Faisabilité du processus..... | 75 |
| 2.6 NAISSANCE DU PROCEDE IDED..... | 77 |
| 2.6.1 <i>Configurations classiques de la DED</i> | 77 |
| 2.6.2 <i>Naissance de la nouvelle configuration</i> | 79 |
| 2.7 IDED EN UNE PHASE (ETUDE DE FAISABILITE)..... | 80 |
| 2.7.1 <i>Fonctionnement à reflux total</i> | 80 |
| 2.7.2 <i>Fonctionnement à reflux fini</i> | 82 |
| 2.8 IDED EN DEUX PHASES (FONCTIONNEMENT A REFLUX FINI)..... | 85 |
| 2.8.1 <i>Etude de faisabilité</i> | 85 |
| 2.8.1.1 Procédé IDED sans section d'extraction | 85 |
| 2.8.1.2 Procédé IDED avec une section d'extraction..... | 86 |
| 2.8.1.3 Effets des paramètres géométriques et opératoires | 87 |
| 2.8.1.4 Comparaison de la DED et l'IDED | 89 |
| 2.8.2 <i>Résultats des simulations</i> | 90 |
| 2.8.2.1 Faisabilité du procédé | 90 |
| 2.8.2.2 Analyse de sensibilité de l'IDED | 91 |
| 2.8.2.3 Conclusions de l'analyse de sensibilité..... | 95 |
| 2.9 CONCLUSION ET COMPARAISON DES CONFIGURATIONS | 96 |
| ETUDE DE LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE | 99 |
| 3.1 INTRODUCTION | 101 |
| 3.2 QUELQUES CONFIGURATIONS POSSIBLES DE LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE | 102 |
| 3.3 REACTIONS CANDIDATES POUR UNE DRD..... | 105 |
| 3.4 METHODE DE FAISABILITE | 107 |
| 3.4.1 <i>Déduction des équations réactives de modèle</i> | 107 |
| 3.4.1.1 L'équation différentielle de modèle | 107 |
| 3.4.1.2 Les équations algébriques des différentes courbes opératoires | 110 |
| 3.4.1.3 Equations du chemin du bouilleur..... | 111 |
| 3.4.2 <i>Solution des équations réactives</i> | 113 |
| 3.4.3 <i>Etude des configurations simples et hybrides</i> | 115 |
| 3.4.3.1 Conditions de faisabilité des configurations simples | 116 |
| 3.4.3.2 Conditions de faisabilité des configurations hybrides..... | 118 |
| 3.4.3.3 Détermination des paramètres opératoires | 119 |
| 3.5 ETUDE DE TRANSESTERIFICATION DE L'ACETATE D'ETHYLE ET DE L'ACETATE DE METHYLE.. | 120 |
| 3.5.1 <i>Résultats de l'étude de faisabilité</i> | 120 |
| 3.5.1.1 Formation de l'acétate d'éthyle (EtOAc)..... | 122 |

| | |
|---|------------|
| 3.5.1.2 Formation de l'acétate de méthyle (MeOAc) | 134 |
| 3.5.2 <i>Simulations dynamiques</i> | 135 |
| 3.5.2.1 Simulateur ProSimBatch | 135 |
| 3.5.2.2 Résultats des calculs rigoureux..... | 136 |
| 3.6 ETUDE DE LA FORMATION DE L' ACETATE D'ETHYLE AVEC LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE | 142 |
| 3.6.1 <i>Résultats de l'étude de faisabilité</i> | 142 |
| 3.6.1.1 Etude à reflux total | 143 |
| 3.6.1.2 Etude à un taux de reflux fini | 151 |
| 3.6.2 <i>Simulations dynamiques</i> | 156 |
| 3.6.2.1 Résultats des calculs rigoureux..... | 157 |
| 3.7 CONCLUSION SUR LA DRD..... | 161 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... | 163 |
| NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS | 167 |
| BIBLIOGRAPHIE | 173 |
| ANNEXE I..... | 183 |
| ANNEXE II | 187 |
| ANNEXE III | 193 |
| ANNEXE IV..... | 199 |

INTRODUCTION GENERALE

Dans tous les secteurs d'activité et surtout dans l'industrie chimique la préservation de l'environnement est de plus en plus importante. L'industrie chimique a un impact important et permanent sur l'environnement. Les procédés chimiques sont consommateurs d'énergie et de matière première. Une partie significative de l'impact environnemental vient de ces deux besoins parce qu'il faut produire l'énergie des procédés et régénérer des produits notamment les solvants. Ces besoins peuvent être diminués par l'intensification des procédés existants ou par le développement des nouveaux procédés propres.

L'intensification des procédés peut être définie comme une stratégie qui vise à réduire le ratio taille des équipements/capacité de production. Elle a donc comme objectif d'aboutir à de nouvelles technologies et de nouveaux équipements aussi bien que de nouvelles méthodes et procédures de conception de procédé. L'impact attendu d'une telle approche sur les industries de transformation de la matière peut être décliné en cinq points : réduction des coûts, réduction de l'énergie, compacité des équipements, réduction des rejets et augmentation de la sécurité.

La distillation est un des procédés de séparation le plus ancienne et le plus utilisée. Plusieurs variantes (la distillation extractive, la distillation réactive, etc.) ont été inventées pour améliorer l'efficacité, mais la recherche continue sur ce sujet notamment pour intégrer au sein de la distillation une fonction réaction. L'utilisation de la distillation discontinue à la place du procédé continu est notamment pertinente dans le secteur chimie fine où la composition ou la quantité du mélange à séparer change fréquemment. Cette thèse est consacrée aux procédés discontinus en étudiant plus particulièrement la faisabilité de la distillation discontinue extractive et la distillation réactive discontinue.

La présentation de ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

Le *chapitre 1* est consacré à une analyse bibliographique pour présenter l'état de l'art sur la distillation extractive et réactive discontinue. Dans ce chapitre, les verrous scientifiques sont identifiés, et traités dans les chapitres suivants. Comme cette thèse s'intéresse essentiellement aux études de faisabilité, les méthodologies les plus importantes publiées sont évoquées dans le *chapitre 1*.

Le *chapitre 2* est dédié à l'étude de la distillation extractive discontinue (DED) dans le cas d'un mélange azéotropique à maximum avec un entraîneur intermédiaire. La DED est étudiée depuis une décennie (Lang et al, 1994) pour séparer les mélanges azéotropique ou les mélanges à la température de bulle proche. L'équipe du Prof. FONYÓ Zsolt et du Dr. LELKES Zoltán à Budapest a étudié systématiquement la faisabilité de la séparation de tous les types de mélanges avec la DED traditionnelle. Le *chapitre 2* présente une de ces études et les résultats les plus importants d'une étude comparative sur les différents procédés possibles. Grâce à cette étude comparative, une nouvelle configuration de la DED a été inventée : la DED avec une alimentation inversée. La méthode de faisabilité publiée par Lelkes et al. (1998) a été étendue pour cette nouvelle configuration. Il a été trouvé qu'elle est plus efficace que la configuration traditionnelle dans le cas du système étudié.

La dernière partie du chapitre est consacrée à la validation des résultats, d'une part par des simulations, et l'autre part par des expériences.

Le *chapitre 3* est consacré à l'étude de la distillation réactive discontinue dans une colonne discontinue avec un bac intermédiaire. La distillation réactive intègre la séparation et les réactions dans le même appareil. Il faut que les produits de réaction puissent être soutirés en pied ou en tête de la colonne pour avoir une configuration plus économique qu'un procédé classique constitué de réacteurs et de colonnes à distiller.

Ce chapitre présente une méthodologie générale semblable à celle de la DED. L'application de la méthodologie est présentée sur deux exemples de systèmes réactifs : la transestérification de l'acétate de méthyle et de l'acétate d'éthyle et la production de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthanol et de l'acide acétique. La dernière partie du chapitre est consacrée à la validation des résultats par des simulations dynamiques.

Enfin le *chapitre 4* concerne les conclusions et les perspectives d'études qui peuvent en être tirées.

Chapitre 1

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Plan du Chapitre 1

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| 1.1 INTRODUCTION..... | 13 |
| 1.2 EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR | 14 |
| 1.3 DISTILLATION..... | 16 |
| 1.3.1 <i>Distillation discontinue</i> | 17 |
| 1.3.2 <i>Distillation extractive</i> | 18 |
| 1.3.3 <i>Distillation extractive discontinue</i> | 20 |
| 1.3.4 <i>Distillation réactive</i> | 22 |
| 1.3.5 <i>Distillation réactive discontinue</i> | 28 |
| 1.4 METHODE DE FAISABILITE..... | 29 |
| 1.4.1 <i>Méthodes de faisabilité de la distillation discontinue</i> | 30 |
| 1.4.1.1 Méthode des courbes de résidu..... | 30 |
| 1.4.1.2 Méthode des courbes de distillation | 32 |
| 1.4.1.3 Méthode des réseaux de profils | 34 |
| 1.4.2 <i>Méthodes de faisabilité de la distillation réactive</i> | 37 |
| 1.4.2.1 Application des courbes de résidu réactives..... | 38 |
| 1.4.2.2 Application des courbes de distillation réactives | 39 |
| 1.4.2.3 Analyse de statique..... | 40 |
| 1.4.3 <i>Méthodes de faisabilité de la distillation réactive discontinue</i> | 40 |

1.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des concepts de base de l'équilibre vapeur liquide et à la présentation des procédés de la distillation, de la distillation discontinue, de la distillation extractive, de la distillation extractive discontinue, de la distillation réactive et de la distillation réactive discontinue.

Après qu'avoir présenté tous les éléments nécessaires, une analyse bibliographique sera faite sur les sujets de la distillation extractive discontinue et de la distillation réactive discontinue.

1.2 Equilibre liquide vapeur

La distillation est une séparation qui met à profit une inégalité de volatilité entre les constituants chimiques du mélange. Par conséquent, une évocation des phénomènes d'équilibre liquide vapeur est indispensable pour mieux comprendre l'essentiel de la distillation et être capable de faire des calculs sur cette opération.

En vaporisant partiellement un mélange de plusieurs constituants, la phase vapeur possède une composition différente de la phase liquide. Cette différence est caractérisée par la constante d'équilibre. La constante d'équilibre d'un constituant est par définition le rapport entre la composition de la phase vapeur et celle de liquide (équation 1.1). En distillation il est plus commun de travailler en volatilité relative qu'en constante d'équilibre. La volatilité relative est par définition égale au rapport des constantes d'équilibre de deux constituants (équation 1.2).

$$K_i = \frac{y_i^*}{x_i} \quad (\text{éq. 1.1})$$

$$\alpha_{i,\text{ref}} = \frac{K_i}{K_{\text{ref}}} = \frac{y_i^*}{x_i} \cdot \frac{x_{\text{ref}}}{y_{\text{ref}}^*} \quad (\text{éq. 1.2})$$

L'équilibre liquide vapeur des systèmes idéaux est décrite par la loi de Raoult Dalton (équation 1.3). Pour les systèmes non idéaux une forme plus compliquée doit être utilisée (équation 1.4). Lorsque la pression est basse (moins que 5 bars) et qu'il n'y a pas d'association dans la phase vapeur, la correction de Poynting est proche de l'unité et les coefficients de fugacité sont presque identiques dans les deux termes de l'équation 1.4. Dans ces cas l'équation 1.5 peut être utilisée pour calculer l'équilibre au lieu de l'équation 1.4.

$$y_i^* \cdot p = x_i \cdot p_i^\circ \quad \forall i \in [1, \text{NC}] \quad (\text{éq. 1.3})$$

$$y_i^* \cdot \varphi_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^\circ \cdot \varphi_i^\circ \cdot \text{Poy}_i \quad \forall i \in [1, \text{NC}] \quad (\text{éq. 1.4})$$

$$y_i^* \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^\circ \quad \forall i \in [1, \text{NC}] \quad (\text{éq. 1.5})$$

Dans le cas de l'association dans la phase vapeur (par exemple en présence des acides carboxyliques) les associations doivent être prises en compte comme des constituants supplémentaires. Les équations 1.7...1.9 représentent la modification du modèle dans le cas de la dimérisation du constituant A (équation 1.6) dans la phase vapeur.



$$p_A = x_A \cdot \gamma_A \cdot p_A^* \quad (\text{éq. 1.7})$$

$$p_{A_2} = K_{\text{dim}} \cdot p_A^2 \quad (\text{éq. 1.8})$$

$$y_A = \frac{p_A + 2 \cdot p_{A_2}}{p^0} \quad (\text{éq. 1.9})$$

La non idéalité dans la phase liquide représentée par le coefficient d'activité (γ_i) peut être calculée avec différents modèles (NRTL : Renon-Prausnitz, 1968 ; UNIFAC : Skjold-Jorgensen et al, 1979 ; Wilson : Wilson, 1964 ; UNIQUAC : Abrams-Prausnitz, 1975, etc.).

Les constituants d'un mélange idéal possèdent dans tous les cas des volatilités relatives plus grandes que l'unité si le constituant le moins volatil est choisi comme référence. Dans le cas d'un mélange non idéal la volatilité relative peut être soit plus grande que l'unité (**Figure 1.1a**) soit proche de l'unité (le mélange de constituants avec des températures d'ébullition voisines, **Figure 1.1b**) soit égale à l'unité à une composition donnée (**Figure 1.1c**). Cette composition particulière est nommée la composition azéotropique, et le phénomène est l'azéotropie. A la composition azéotropique aucun constituant ne se concentre dans la phase vapeur (équation 1.10), les deux phases ont la même composition.

$$x_i = y_i^* \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.10})$$

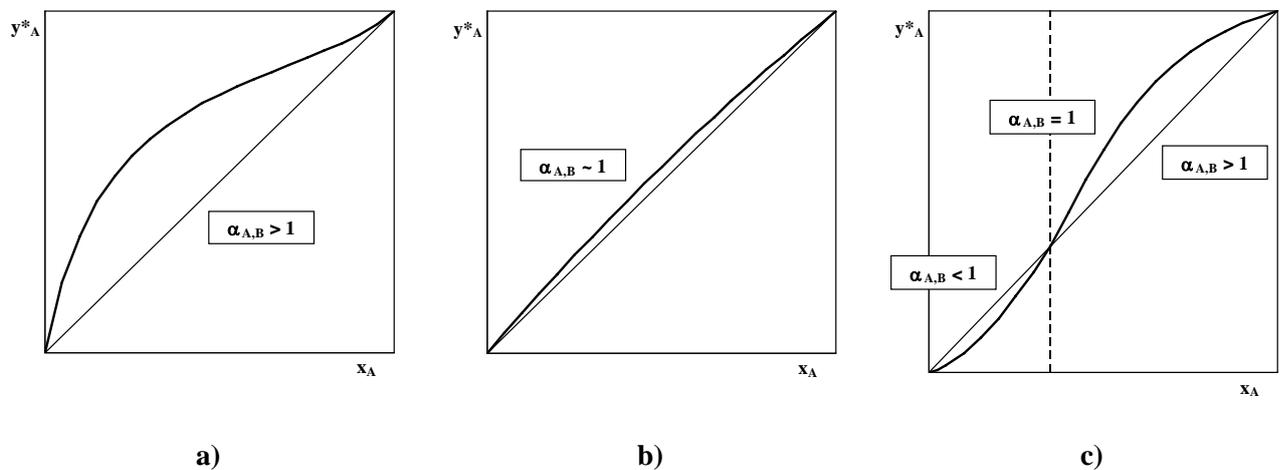


Figure 1.1 – Diagrammes fictifs illustrant l'équilibre liquide vapeur

1.3 Distillation

La distillation est un procédé de séparation exploitant la différence de volatilités des constituants. Le principe de la distillation repose la vaporisation partielle du mélange à séparer et la condensation de la vapeur sortant de la colonne de distillation. La distillation peut être réalisée soit dans une cuve simple (distillation simple), soit dans une colonne à plateaux, soit dans une colonne au garnissage (colonne à distiller ou colonne à rectifier). Ce mémoire est exclusivement centré sur la distillation dans une colonne à distiller.

Une colonne à distiller comporte trois parties principales : un évaporateur ou bouilleur en bas de la colonne, la colonne elle-même et un condenseur en tête de la colonne. Dans le cas de la rectification la phase vapeur et liquide coulent à contre-courant dans la colonne permettant un échange de matière entre les phases. La vapeur montant dans la colonne provient du bouilleur ; la structure interne de la colonne permet un contact intensif entre les deux phases et facilite ainsi le transfert de matière ; le condenseur et le reflux garantissent un écoulement de la phase liquide vers le bas (**Figure 1.2**).

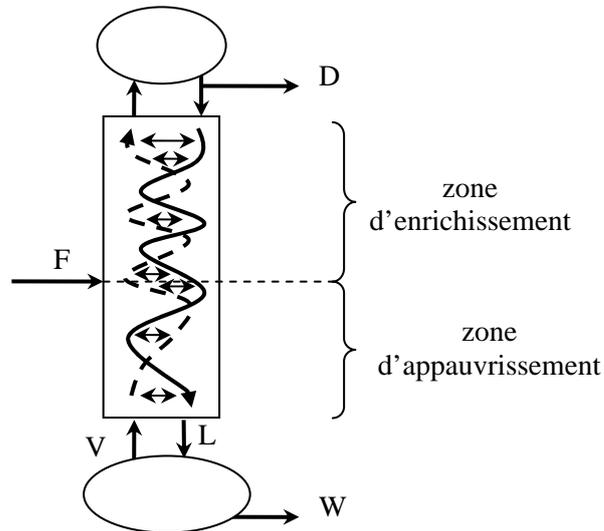


Figure 1.2 – Schéma de la distillation

La partie au dessus de l'alimentation forme la zone d'enrichissement, parce que le constituant le plus léger s'enrichie dans cette section. La partie en dessous de l'alimentation forme la zone d'épuisement ou d'appauvrissement, parce que le constituant le plus léger s'appauvrit dans cette section de la colonne.

Un mélange zéotrope (non azéotrope) binaire peut être séparé en corps quasi purs dans une seule colonne. Le mélange binaire est alimenté au milieu de la colonne, le constituant le plus léger est soutiré en tête de la colonne et le constituant le plus lourd en bas de la colonne. La séparation d'un mélange binaire peut être représentée graphiquement, par exemple, par le diagramme McCabe-Thiele. La méthode (McCabe-Thiele, 1925) suppose des étages théoriques et que les constituants du mélange ont des enthalpies de vaporisation semblables. Wang-Mansoori (1994) a amélioré la méthode de McCabe-Thiele, mais elle n'est pas la seule méthode pour déterminer le nombre d'étages théoriques. Il existe encore, parmi les autres, la méthode de Ponchon-Savarit (Ponchon, 1921) ou bien la méthode de Fenske (1932), etc.

La Figure 1.3 représente la méthode de McCabe-Thiele dans le cas du reflux total. Chaque segment vertical représente la relation entre les phases liquide et vapeur en équilibre sur un plateau alors que les segments horizontaux représentent les relations entre les phases vapeur et liquide coulant à contre-courant. Un segment vertical et horizontal ensemble représentent un étage théorique. Par conséquent le diagramme McCabe-Thiele peut être utilisé pour déterminer le nombre d'étages théoriques (NET) pour une séparation souhaitée.

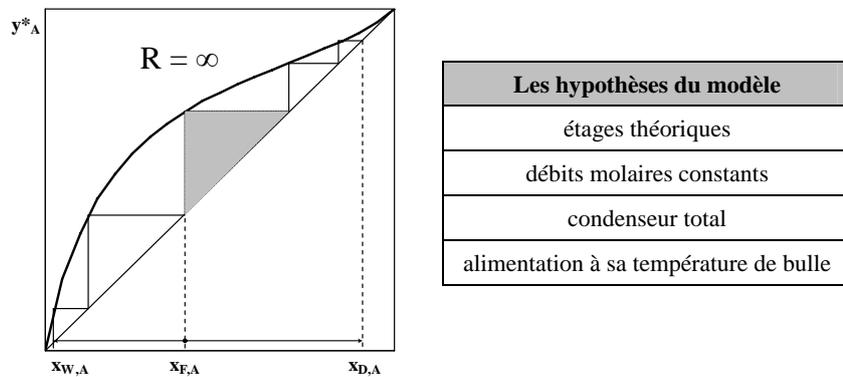


Figure 1.3 – Détermination du NET par le diagramme McCabe-Thiele

1.3.1 Distillation discontinue

Quand le mélange à séparer se présente en grande quantité avec une composition quasi constante dans le temps, la distillation continue est un choix raisonnable. Si la composition ou la quantité du mélange à séparer change fréquemment ou si la spécification des produits de la distillation est très sévère, alors la distillation discontinue est un procédé plus adapté. La distillation discontinue est souvent utilisée dans le secteur de la chimie fine.

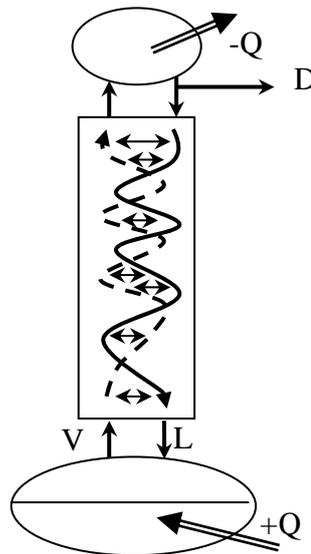


Figure 1.4 – Schéma de la distillation discontinue

Dans le cas de la distillation discontinue dans une colonne d'enrichissement, une charge donnée est tout d'abord introduite dans le bouilleur de la colonne. La rectification du mélange est poursuivie jusqu'à l'obtention du ou des produits souhaités. Il n'y a pas de soutirage en bas d'une colonne d'enrichissement discontinue (Figure 1.4), donc le ou les produits sont soutirés en tête de

la colonne en tant que distillat. Les constituants sont soutirés par ordre de volatilités décroissantes et le constituant le plus lourd reste dans le bouilleur.

1.3.2 Distillation extractive

La séparation des mélanges azéotropiques est impossible en utilisant la distillation conventionnelle continue ou discontinue. Lorsque les constituants forment un azéotrope à minimum le produit en tête est proche de la composition azéotropique aussi bien dans le cas de la distillation continue que de la distillation discontinue parce qu'elle est la composition la plus volatile. Quand les constituants forment un azéotrope à maximum le produit en pied (cas de la distillation continue) ou la rétention dans le bouilleur à la fin de la séparation (cas de la distillation discontinue) est proche de la composition azéotropique parce qu'elle est la composition la moins volatile.

Pour séparer ces types de mélange la volatilité relative des constituants doit être modifiée de telle sorte à pouvoir obtenir les corps purs. Une possibilité est l'utilisation d'un constituant supplémentaire appelé tiers corps ou solvant, qui sera majoritairement présent dans la phase liquide. Un tiers corps convenablement choisi permet un accroissement de la volatilité relative. Un solvant sera d'autant plus efficace qu'il cause un changement plus important avec la même concentration. La **Figure 1.5** présente l'effet de deux solvants (E_1 et E_2) pour séparer un mélange binaire A et B. Le deuxième solvant (E_2) est plus efficace que le premier (E_1). Pour présenter

l'efficacité d'un solvant les compositions sans solvant sont utilisées $\left(\frac{y_A^*}{y_A^* + y_B^*} \text{ et } \frac{x_A}{x_A + x_B} \right)$ au lieu des compositions traditionnelles $\left(\frac{y_A^*}{y_A^* + y_B^* + y_E^*} \text{ et } \frac{x_A}{x_A + x_B + x_E} \right)$.

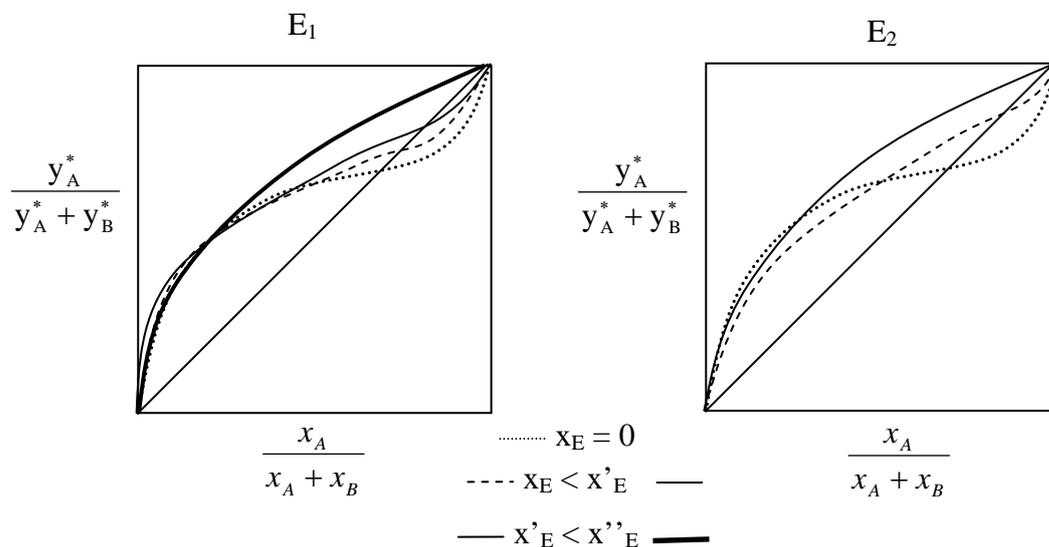


Figure 1.5 – Effet du solvant sur la volatilité relative

Dans le cas de la distillation extractive la présence d'un tiers corps est exigée dans la phase liquide. Elle peut être assurée avec une alimentation continue. Pendant des décennies la distillation extractive a signifié l'utilisation d'un tiers corps étant le plus lourd dans le mélange (Benedict-Rubin, 1945), avec une alimentation au-dessus de l'alimentation du mélange azéotropique. Le solvant fait descendre un des corps formant l'azéotrope et permet de ce fait la production de l'autre

composant pur. La **Figure 1.6** représente une configuration de distillation extractive. Dans le cas où deux colonnes sont combinées, une colonne d'extraction (I) et une colonne de régénération (II), les deux corps de l'azéotrope sont soutirés au distillat.

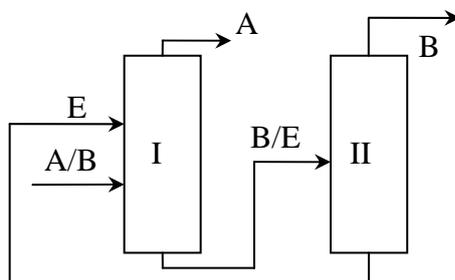


Figure 1.6 – Schéma de la distillation extractive avec un solvant lourd

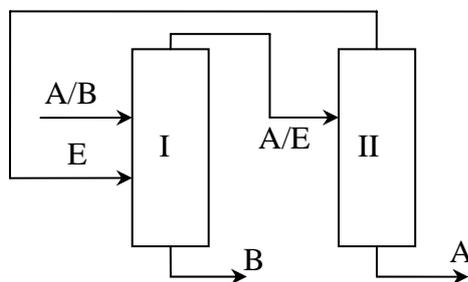


Figure 1.7 – Schéma de la distillation extractive avec un solvant léger

Lorsque une colonne a deux alimentations, elle comporte trois sections. La section entre les deux alimentations est nommée la zone d'extraction.

Hunek et al. (1989) a trouvé que non seulement la présence d'un constituant lourd mais également celle d'un constituant léger peut permettre de séparer les mélanges azéotropiques. Le procédé utilisant un solvant léger a été nommé la distillation extractive inverse.

Laroche et al. (1991) a publié une configuration de la distillation extractive en utilisant un entraîneur léger alimenté au-dessous du mélange azéotropique (**Figure 1.7**). Dans ce cas les deux corps de l'azéotrope sont produits en bas des colonnes. Les mêmes auteurs (Laroche et al., 1991) ont proposé une troisième configuration. Si l'entraîneur est à une température intermédiaire il peut être alimenté avec le mélange azéotropique dans la colonne. Un constituant formant l'azéotrope binaire est produit en pied d'une colonne et l'autre en tête de la seconde colonne. La **Figure 1.8** présente les deux configurations possibles.

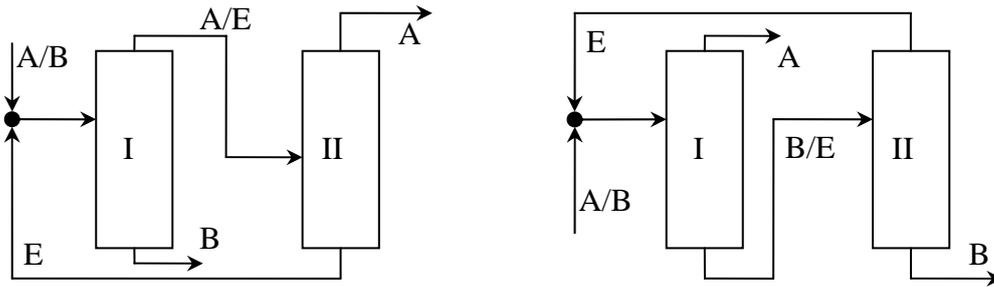


Figure 1.8 – Schémas de la distillation extractive avec un solvant à température intermédiaire dans deux colonnes

Lorsque l'entraîneur a une température intermédiaire et est alimenté avec le mélange azéotrope, les deux corps du mélange azéotrope peuvent être produits dans une seule colonne (**Figure 1.9**). La condition de cette production des constituants presque purs est que le débit de l'entraîneur soit négligeable par rapport au débit du mélange à séparer (Laroche et al, 1992).

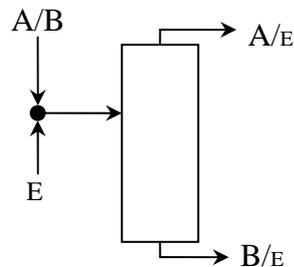


Figure 1.9 – Schémas de la distillation extractive avec un solvant à température intermédiaire dans une colonne

Parce qu'il n'y a qu'une seule alimentation dans la première colonne, la zone d'extraction n'apparaît pas dans les configurations représentées sur les **Figure 1.8** et **Figure 1.9**.

1.3.3 Distillation extractive discontinue

La distillation extractive discontinue est un procédé récent. Son étude circonstanciée a commencé dans la dernière décennie. Elle réunit les avantages de la distillation extractive et discontinue. Le mélange à séparer est chargé dans le bouilleur et l'entraîneur est alimenté en continu dans le bouilleur ou dans la colonne. Dans le cas de l'alimentation dans la colonne, la colonne elle-même comporte deux zones : la zone d'enrichissement et la zone d'extraction. La **Figure 1.10** représente la configuration de la distillation extractive discontinue dans une colonne d'enrichissement.

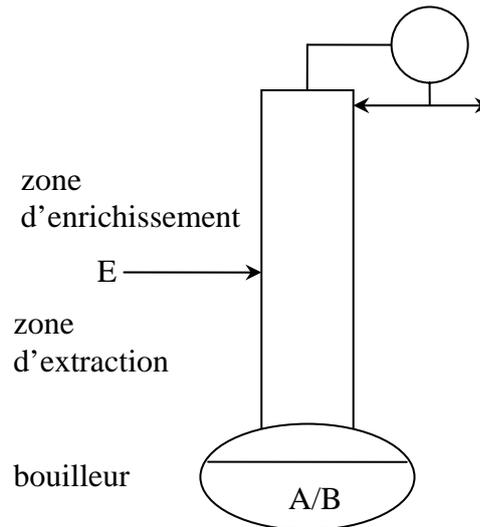


Figure 1.10 – Schéma de la distillation extractive discontinue

Lang et al (1994) a publié les stratégies de séparation d'un mélange à très faible volatilité relative (heptane/toluène) et d'un mélange azéotropique à minimum (acétone/méthanol). Dans les deux cas, l'entraîneur utilisé était le composant le plus lourd dans le mélange ternaire. Lelkes et al. (1998a) a développé une méthode de faisabilité pour étudier la distillation extractive discontinue dans une colonne d'enrichissement. La première publication de l'étude de faisabilité était dédiée à la séparation du mélange azéotropique à minimum (acétone/méthanol) utilisant un entraîneur lourd (H_2O). Cette publication a lancé une série d'études sur la distillation extractive discontinue (Lelkes et al., 1998bc, 2002, 2003; Lang et al., 1999, 2000ab; Rev et al., 2003; Steger et al., 2005).

Les séparations des mélanges azéotropiques à minimum utilisant l'entraîneur léger (Lang et al., 1999) ou l'entraîneur à une température intermédiaire (Rev et al., 2003) ont aussi été étudiées. En plus l'étude de la séparation du mélange azéotropique à maximum utilisant l'entraîneur lourd (Lang et al., 2000ab) et l'entraîneur intermédiaire (Lelkes et al., 2003) a également été publiée.

La formation de l'acétate de méthyle est décrite par l'équation 1.11.

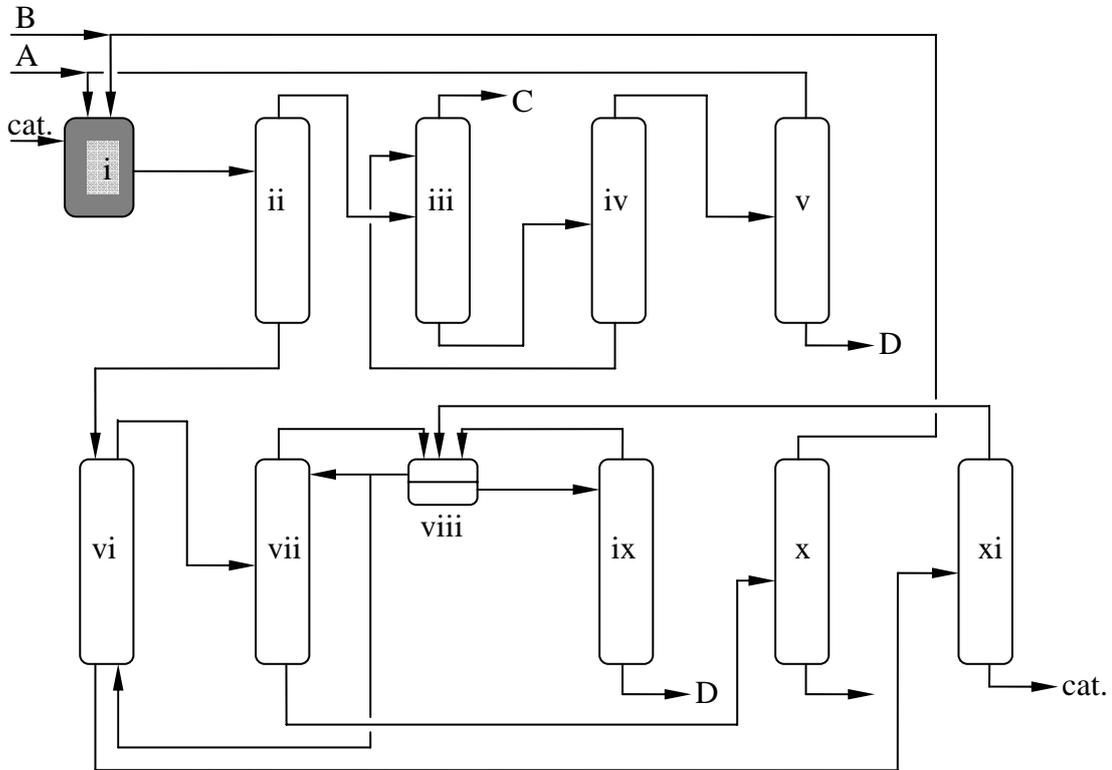
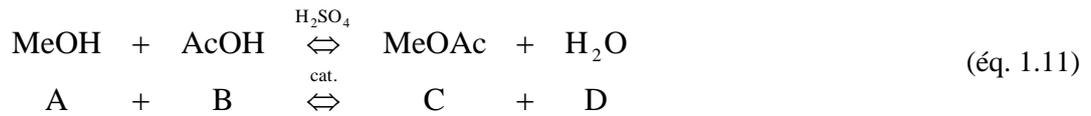


Figure 1.12 – Production traditionnelle de l'acétate de méthyle

Par contre chez Eastman Kodak Co. la fabrication de l'acétate de méthyle est réalisée dans une seule colonne réactive (**Figure 1.13**) et une conversion proche de 100 % est obtenue.

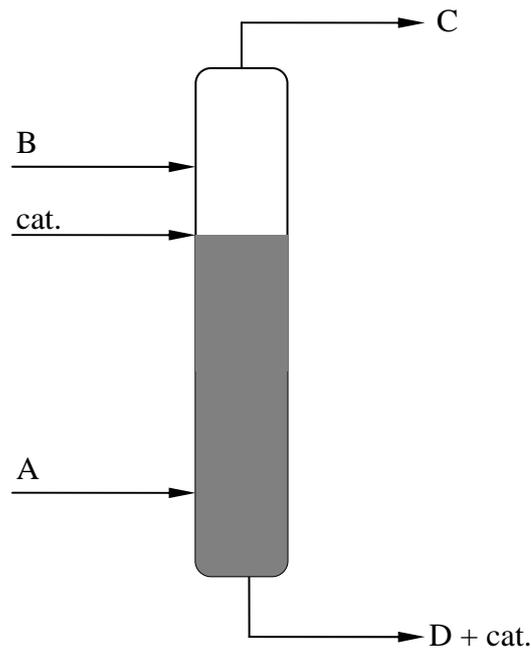


Figure 1.13 – Formation de l'acétate de méthyle par distillation réactive

La réaction est mise en place dans la zone sombrée, tout le long de la colonne au-dessous de l'alimentation du catalyseur homogène (H_2SO_4). L'azéotrope entre le méthanol (A) et l'acétate de méthyle (C) est cassée avec l'alimentation de l'acide acétique (B), qui est le constituant le plus lourd dans le système.

L'application de la distillation réactive peut diminuer le prix d'installation, la consommation énergétique, et la production de sous produits. Dans le cas de la production de l'acétate de méthyle, un seul appareil remplace le réacteur et une série des colonnes à distiller (ce qui signifie un prix d'installation cinq fois plus petit, Malone-Doherty, 2000) ; il n'y a pas de recyclage, il n'y a qu'une seule colonne à distiller (ce qui signifie une consommation énergétique cinq fois plus petit) ; en plus il n'y a pas de besoin de tiers corps (l'acide acétique, un des réactifs, est utilisé pour casser l'azéotrope entre le méthanol et l'acétate de méthyle).

Naturellement l'application de la distillation réactive est plus large que la seule production de l'acétate de méthyle. Sharma et Mahajani (Sundmacher-Kienle, 2002) ont recensé les familles de réactions potentiellement candidates à la distillation réactive. Les auteurs ont classé les soixante-dix réactions considérées en groupes différentes.

Seules les groupes les plus importants et les plus connus sont évoqués :

- étherification (4 exemples)
- estérification/trans-estérification (11 exemples)
- hydrolyse (2 exemples)
- acétylisation (5 exemples)
- hydratation/de hydratation (5 exemples)
- alkylation/trans-alkylation/des-alkylation (6 exemples)
- hydrogénation (8 exemples)

Aux vues de la palette de réactions possibles, le domaine d'application de la distillation réactive est vaste et les possibilités d'améliorer la conversion ou la sélectivité du procédé sont nombreuses.

En plus la distillation réactive peut permettre des séparations difficiles ; des mélanges azéotropiques ou des mélanges de constituants à température d'ébullition voisine. Dans ce cas, le constituant supplémentaire réagit sélectivement avec l'un des constituants du mélange d'origine en changeant les volatilités relatives de façon à permettre la séparation. Le produit de la réaction est décomposé après la séparation dans une autre colonne (e. g. la séparation des p-xylol et m-xylol avec l'alkylation sélective du m-xylol, Saito et al., 1971).

Une réaction candidate doit satisfaire plusieurs conditions pour pouvoir être réalisée dans une colonne de distillation réactive. Il n'y a pas que des réactions équilibrées qui peuvent être intéressantes.

(I) Les constituants du système doivent satisfaire une des conditions suivantes pour repousser l'équilibre vers droite en conformité avec le principe de Le Chatelier-Braun :

- un produit de la réaction est le constituant le plus léger du mélange
 - il peut être soutiré comme le distillat
- un produit de la réaction est le constituant le plus lourd du mélange
 - il peut être soutiré comme produit en pied
- un produit de la réaction est le constituant le plus léger et un autre produit est le constituant le plus lourd du mélange
 - ils peuvent être soutirés l'un au distillat et l'autre en pied

(II) La pression et la température de la colonne assurant l'état liquide des constituants doivent être compatibles avec les conditions de réaction.

(III) La réaction doit posséder une vitesse raisonnable à la température et à la pression de la colonne. Des réactions dans la phase liquide sont préférées par rapport à des réactions dans la phase vapeur. (Doherty-Buzad, 1992)

(IV) Les réactions exothermiques sont préférées au lieu des réactions endothermiques parce que dans ce cas la chaleur de la réaction peut être utilisée pour vaporiser partiellement la phase liquide. Par conséquent le besoin d'énergie à apporter diminue.

(V) Dans le cas de la distillation réactive continue le catalyseur doit posséder un cycle de vie assez long si non la maintenance de la colonne nécessitera des arrêts et des démarrages fréquents.

La distillation réactive continue peut être mise en pratique dans des configurations variées. Les **Figure 1.14-Figure 1.16** représentent les configurations les plus fréquemment étudiées.

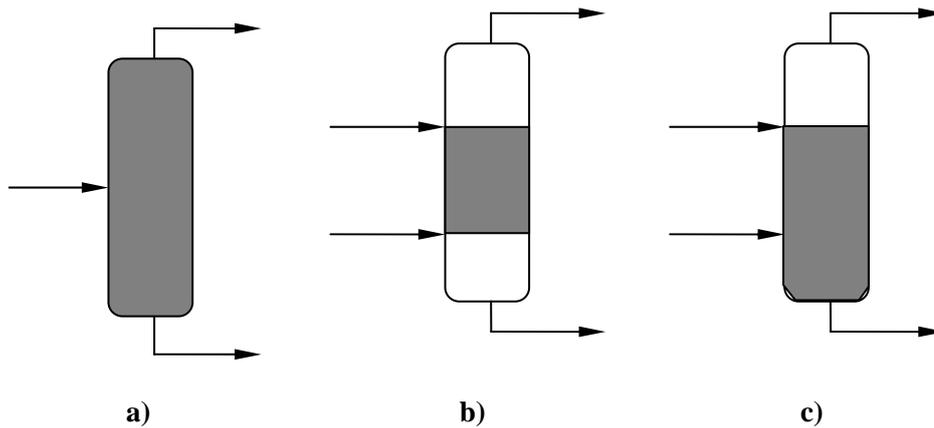


Figure 1.14 – Configurations de la distillation réactive continue

- a) configuration entièrement réactive
- b) configuration avec une section réactive
- c) configuration avec catalyse homogène

Une colonne complètement réactive est représentée sur la **Figure 1.14a**. Ce type de configurations est utilisé dans le cas des réactions non catalysées, comme l'estérification en utilisant l'anhydride d'acide acétique (e. g. Cardona et al., 2001).

La **Figure 1.14b** représente une colonne à distiller avec une section réactive. Cette configuration nécessite la présence d'un catalyseur hétérogène. Si le catalyseur utilisé est homogène la section non réactive en bas de la colonne ne peut pas être assurée (voir l'exemple de la formation de l'acétate de méthyle sur la **Figure 1.13**). La formation des éthers de l'essence (MTBE : Sundmacher-Hoffmann, 1996 ; Noeres et al, 2003; ETBE : Tian et al, 2003; TAME : Baur-Krishna, 2002a) pures nécessite une configuration du type **Figure 1.14b** et par conséquent la présence d'un catalyseur hétérogène.

La **Figure 1.14c** représente la configuration des colonnes avec catalyse homogène. Dans ce cas, le catalyseur lourd est alimenté avec l'alimentation supérieure.

Dans le cas de la distillation réactive, deux points de vue contraires existent. Atteindre l'équilibre de la réaction exige un temps de résidence assez long ce qui signifie une rétention significative dans la section réactive. Par contre une rétention importante diminue l'efficacité de la séparation car elle diminue les aires interfaciales. Les configurations représentées sur les **Figure 1.15** et **Figure 1.16** montrent quelques possibilités pour résoudre ce problème.

La **Figure 1.15** représente la configuration d'une colonne avec un réacteur latéral (Schoenmakers-Buehler, 1982 ; Baur-Krishna, 2002b ; Jakobsson et al, 2002). La colonne est complètement non réactive et le courant liquide ou vapeur est soutiré partiellement et alimenté dans un réacteur latéral. Le courant sortant du réacteur est recyclé dans la colonne au même endroit ou quelques étages théoriques plus haut ou plus bas. Ainsi la colonne ne comporte pas la grande rétention

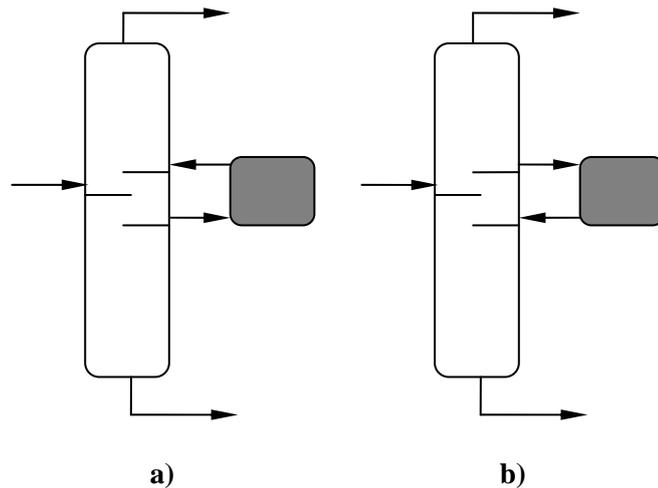


Figure 1.15 – Configurations des colonnes avec un réacteur latéral
 a) avec un soutirage vapeur b) avec un soutirage liquide

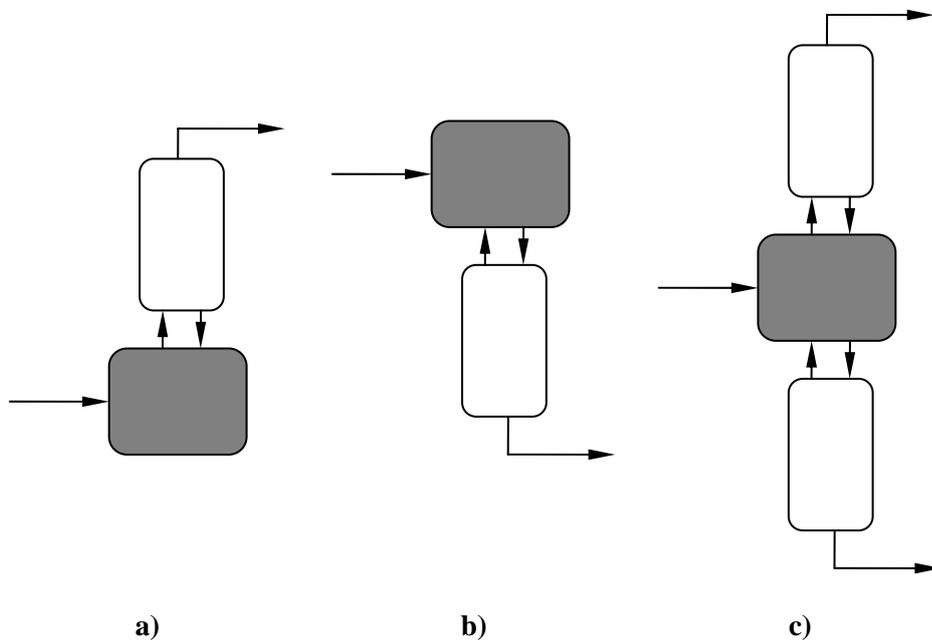


Figure 1.16 – Configurations des colonnes couplées à un réacteur
 a) colonne d'enrichissement avec un réacteur
 b) colonne d'épuisement avec un réacteur
 c) colonnes d'enrichissement et d'épuisement avec un réacteur

Une autre possibilité d'éliminer des zones de grande rétention est l'utilisation d'une colonne ou deux colonnes couplées à un réacteur. La **Figure 1.16** montre ces configurations (Hu et al., 1999 ; Chiang et al., 2002). Yi-Luyben (1997ab) ont étudié la conception et le contrôle des configurations présentées sur la **Figure 1.16**. Les auteurs ont recherché la configuration la plus appropriée pour un système réactif donné.

La configuration d'un réacteur couplé à une colonne non réactive ou aux colonnes non réactives est la configuration la plus ancienne de la distillation réactive (Sharma et Mahajani : Kienle-Sundmacher, 2002). La récupération de l'ammoniac dans le Solvay procédé qui a mis en pratique la distillation réactive dès le 19^e siècle.

1.3.5 Distillation réactive discontinue

La distillation réactive discontinue réunit les avantages de la distillation réactive et du procédé discontinu. Le mélange réactionnel est chargé dans un bac. La réaction peut être mise en place uniquement dans le bac ou dans le bac et dans la colonne. S'il y a de la réaction uniquement dans le bac alors les configurations de la distillation réactive discontinue sont presque identiques à celles représentées sur la **Figure 1.16**. La seule différence est l'absence de l'alimentation continue dans le bac (**Figure 1.17**).

Dans le cas de la distillation discontinue dans une colonne d'enrichissement, le mélange est introduit dans le bouilleur et les constituants sont soutirés par ordre de volatilités décroissantes et le constituant le plus lourd reste dans le bouilleur. Dans le cas de la distillation discontinue dans une colonne d'épuisement, le mélange est introduit dans le bac de reflux et les constituants sont soutirés par ordre de volatilités croissantes et le constituant le plus léger reste dans le bac de reflux. Dans le cas de la distillation discontinue dans une colonne avec un bac intermédiaire, le mélange est introduit dans le bac intermédiaire et les constituants sont soutirés par ordre de volatilités décroissantes en tête de colonne ; et par ordre de volatilités croissantes en pied de colonne.

La distillation réactive discontinue est moins étudiée que la distillation réactive continue. Il n'y a que quelques publications sur la conception (Gadewar et al., 2000 ; Huerta-Garrido et al., 2004 ; Guo et al., 2003 ; Guo-Lee, 2004) ou sur la modélisation et la simulation (Albet et al., 1994 ; Xu-Dudukovic, 1999 ; Schneider et al., 2001 ; Espinosa, 2002) de la distillation réactive discontinue.

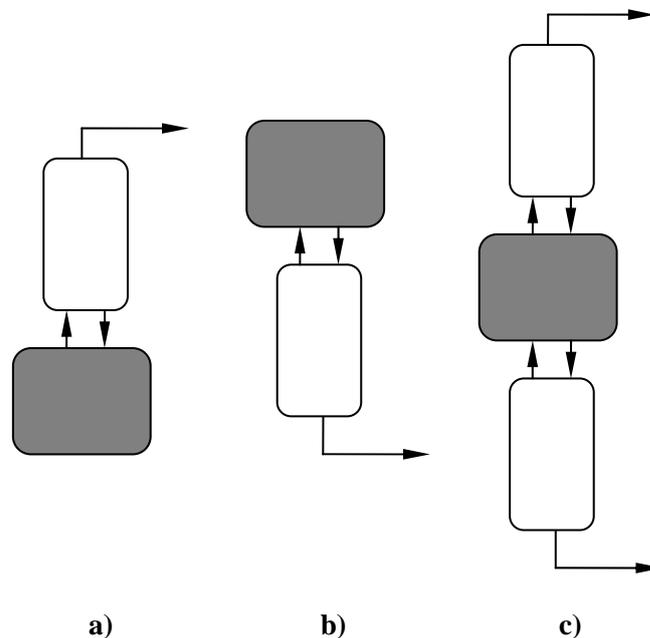


Figure 1.17 – Configurations de la distillation réactive discontinue avec un bac réactif

a) colonne d'enrichissement b) colonne d'épuisement c) colonne avec un bac intermédiaire

1.4 Méthode de faisabilité

L'analyse d'une nouvelle configuration de colonne ou d'un nouveau procédé peut être organisée en trois étapes consécutives présentées sur la **Figure 1.18**. L'étude de faisabilité basée sur un modèle simplifié constitue la première étape, elle est suivie par des simulations plus rigoureuses pour valider ou ajuster les résultats de la première étape et pour approfondir la connaissance du procédé. Dans cette étape le modèle appliqué est plus proche de la réalité. La dernière étape est l'étude expérimentale qui va permettre de valider l'ensemble du processus.

Plusieurs types d'étude de faisabilité peuvent être retrouvées dans la littérature scientifique. Chaque étude comporte un modèle simplifié pour obtenir une réponse rapide pour la question principale de la faisabilité. Dans le cas de la distillation non réactive, les hypothèses générales des méthodes de faisabilité sont :

- étages théoriques
- débits molaires constants
- retenues négligeables sur les plateaux
- régime quasi-permanent dans la colonne
- la perte de charge est négligeable au sein de la colonne
- l'alimentation et le courant de reflux sont à leurs températures de bulle

Dans le cas de la distillation réactive sont aussi considérées des hypothèses additionnelles :

- la présence des réactions instantanément équilibrées ou cinétiquement contrôlées
- la chaleur de réaction est négligée

Le problème dit de faisabilité peut se résumer à la question suivante « Est-ce qu'il existe une ou des configurations de colonne qui permettent de soutirer les produits à une pureté donnée à partir du mélange initiale ? ». Grâce aux nombreuses hypothèses réalisées, une réponse rapide doit pouvoir être apportée. En plus les paramètres opératoires les plus importants (taux de reflux, R ; NET ; taux de F/V ; etc.) peuvent être estimés.

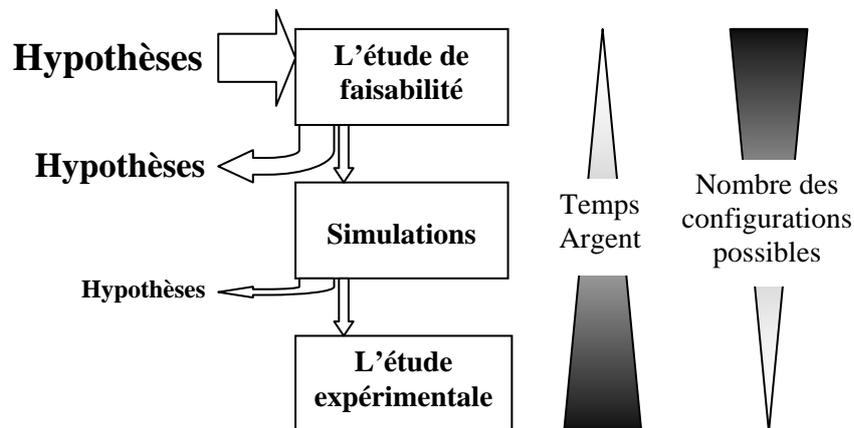


Figure 1.18 – Étapes consécutives de l'étude d'un nouveau procédé

La plupart des hypothèses sont levées dans l'étape de simulation telles que la rétention négligeable, les débits molaires constants. Bien que le modèle de simulation soit plus détaillé, la dynamique du procédé peut être simplifiée. Quelques simulateurs commerciaux (e. g.

ChemCAD[®]) simulent les procédés discontinus d'un modèle quasi statique. D'autres simulateurs plus performants (e. g. ProSimBatch) peuvent calculer le démarrage, le fonctionnement dynamique et également l'arrêt des procédés. Ils comportent des modèles plus détaillés (Wang et al., 2003). La deuxième étape permet de réaliser une analyse de sensibilité du procédé. Des résultats de cette analyse aident la conception rapide de la troisième étape et à la conduite de la campagne expérimentale.

Il reste toujours des effets qui ne peuvent pas pris en compte quelque soit le modèle, l'étape expérimentale est souvent inévitable.

Notons que le besoin de temps, de travail et d'argent croit étape par étape, seule une ou deux configurations possibles seront testées expérimentalement. L'ensemble de cette démarche permet donc de réduire considérablement le domaine d'investigation.

1.4.1 Méthodes de faisabilité de la distillation discontinue

Les méthodes les plus fréquentes, qui peuvent être retrouvées dans la littérature scientifique pour analyser la faisabilité de la distillation discontinue (DD) et de la distillation extractive discontinue (DED) sont :

- courbes de résidu
- lignes de distillation
- réseaux de profils de composition

Chaque étude de faisabilité comporte des hypothèses générales présentées dans le chapitre précédent mais elles comportent une hypothèse additionnelle. Dans le cas des procédés discontinus, une pureté constante est supposée pendant une étape opératoire.

Lorsqu'une méthode contient des hypothèses additionnelles elles seront évoquées au moment de l'étude de cette méthode.

1.4.1.1 Méthode des courbes de résidu

La courbe de résidu décrit l'évolution des concentrations liquide dans le bouilleur d'une distillation simple (**Figure 1.19**, Schreinemakers, 1902). La courbe de résidu peut être calculée avec l'équation 1.12. Le profil de concentration au sein de la colonne peut être approximé avec la courbe de résidu si le taux de reflux est assez grand (van Dongen-Doherty, 1985), c'est-à-dire que les débits molaires au sein de la colonne presque identiques ($V \approx L$).

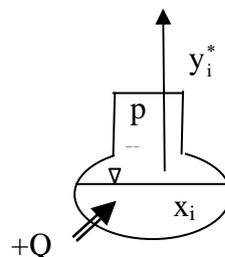


Figure 1.19 – Schéma de la distillation simple

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i^* \\ y_i^* \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^\circ \end{cases} \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.12})$$

où

$$d\tau = \frac{V}{U} \cdot dt \quad (\text{éq. 1.13})$$

La méthode est basée sur l'étude des points singuliers (Doherty-Caldarola, 1985 ; Bernot et al., 1991 ; Fien-Liu, 1994 ; Jiménez et al., 2001). Toutes les concentrations correspondent aux points singuliers satisfont l'équation 1.14.

$$\frac{dx_i}{d\tau} = 0 \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.14})$$

L'équation 1.14 est identique à l'équation 1.10, ainsi tous les azéotropes ainsi que les constituants purs correspondent aux points singuliers.

L'idée principale de la méthode est que les nœuds instables des régions de distillation simple peuvent être produits au distillat dans une colonne d'enrichissement à condition d'utiliser un taux de reflux et un NET infinis. Nous parlons alors d'hypothèse ∞/∞ , qui reste valide dans le cas d'un taux de reflux assez grand (van Dongen-Doherty, 1985).

L'évolution des concentrations dans le bouilleur (chemin de bouilleur) est décrite par l'équation 1.15.

$$\begin{cases} \left(\frac{dx_{S,i}}{dt} = \text{---} \text{D} \cdot \text{---} \text{X}_{D,i} \text{---} \text{---} \text{X}_{S,i} \right) \\ \frac{dU}{dt} = -D \end{cases} \quad \forall i \in [1, NC] \quad \begin{matrix} \text{---} \text{O} & \text{donnée} \\ \text{---} \text{O} & \text{variable} \end{matrix} \quad (\text{éq. 1.15})$$

La **Figure 1.20** présente un réseau des courbes de résidu avec sept points singuliers : trois nœuds instable (UN_1, UN_2, UN_3) ; un nœud stable (SN) et trois points de selle (S_1, S_2, S_3). Il y a six régions de distillation (i-vi). Une région de distillation simple est formée par les compositions qui permettent de produire les mêmes produits dans la même séquence. Les frontières des régions se dirigent toujours entre des points singuliers. Elles sont marquées avec des lignes grasses sur la **Figure 1.20**. Les frontières entre SN et les points de selle sont des séparatrices des courbes de résidu, mais celles entre les points instables et SN (lignes discontinues) ne sont pas leurs séparatrices. Le chemin de bouilleur est présenté dans la région iv avec des lignes rouges. Les produits des différentes régions sont présentés dans le **Tableau 1.1**.

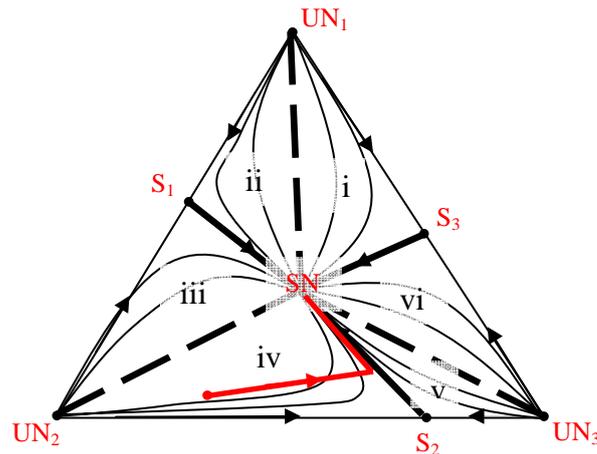


Figure 1.20 – Exemple fictive des réseaux de courbes résidu

Tableau 1.1 – Séries des produits possibles dans les régions de distillation simple

| Région | 1 ^{er} produit | 2 ^{ème} produit | Reste dans le bac |
|--------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| i | UN ₁ | S ₃ | SN |
| ii | UN ₁ | S ₁ | SN |
| iii | UN ₂ | S ₁ | SN |
| iv | UN ₂ | S ₂ | SN |
| v | UN ₃ | S ₂ | SN |
| vi | UN ₃ | S ₃ | SN |

Les avantages de la méthode des courbes de résidu sont (i) qu'elle comporte des équations différentielles simples (équation 1.12) pour approximer les profils de concentration dans la section d'enrichissement et (ii) que les points singuliers peuvent être déterminés simplement en utilisant la condition de l'équation 1.14.

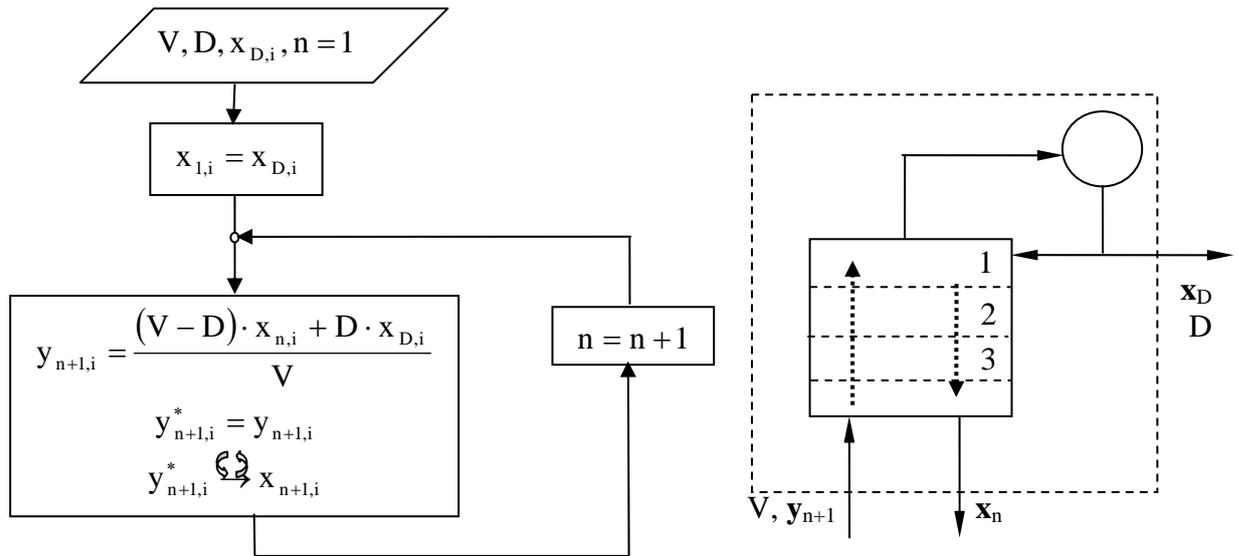
Les désavantages de la méthode sont (i) qu'elle ne peut être utilisée que pour étudier la distillation continue ou discontinue à un taux de reflux élevé et (ii) que les profils de concentration dans la section d'extraction ne puissent pas être approximés avec celle-ci.

1.4.1.2 Méthode des courbes de distillation

La courbe de distillation représente le profil de concentration liquide calculé étage par étage. Dans le cas où le procédé est effectué dans une colonne d'enrichissement et qu'il n'y a pas de l'alimentation où que l'entraîneur est alimenté directement dans le bouilleur, la relation de la courbe opératoire de la zone d'enrichissement (équation 1.16) est suffisante pour calculer les profils de concentration.

$$y_{n+1,i} = \frac{(V - D) \cdot x_{n,i} + D \cdot x_{D,i}}{V} \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.16})$$

Le calcul d'un profil d'enrichissement est commencé à la concentration du distillat. La composition dans la phase vapeur au dessus de chaque plateau est calculée avec l'équation 1.16 puis la composition dans la phase liquide est déterminée avec un calcul du point de rosé (Figure 1.21).

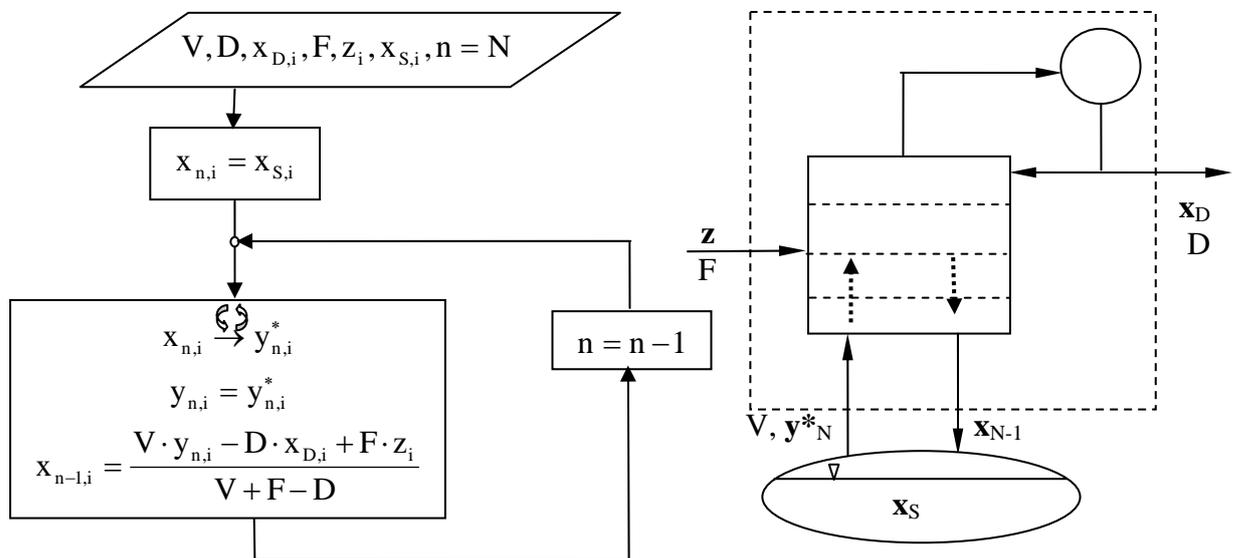


↻ calcul itératif du point de rosé

Figure 1.21 – Calcul du profil d’enrichissement étage par étage

Le profil de concentrations dans la zone d’extraction est déterminé par la courbe opératoire de la section d’extraction (équation 1.17). Il est commencé à la composition du bouilleur et le point de bulle est calculé au lieu du point de rosé (Figure 1.22).

$$x_{n-1,i} = \frac{V \cdot y_{n,i} + F \cdot z_i - D \cdot x_{D,i}}{V + F - D} \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.17})$$



↻ calcul itératif du point de rosé

Figure 1.22 – Calcul du profil d’extraction étage par étage

Une configuration est dite faisable si le profil d’enrichissement et le profil d’extraction se coupent (Figure 1.23a), si des profils ne se coupent pas la configuration n’est pas faisable (Figure 1.23b).

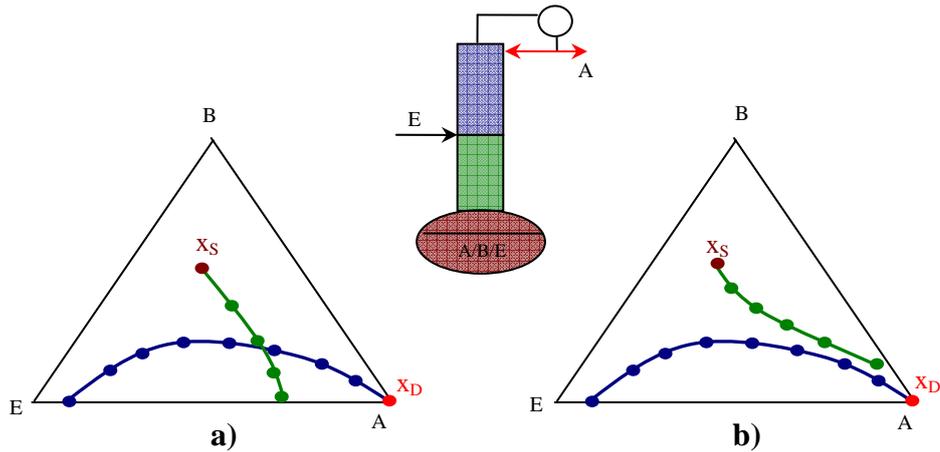


Figure 1.23 – Méthode des lignes de distillation

a) profils faisables

b) profils infaisables

Les avantages de la courbe de distillation sont (i) qu'elle peut être appliquée dans toutes les configurations, (ii) que les débits au sein de la colonne ne sont pas infiniment grands, et (iii) que NET peut être estimé dans toutes les sections. La configuration faisable sur la **Figure 1.23a** possède à peu près quatre étages théoriques dans la zone d'enrichissement (cas d'un condenseur total) et deux étages théoriques dans la zone d'extraction (bouilleur compris).

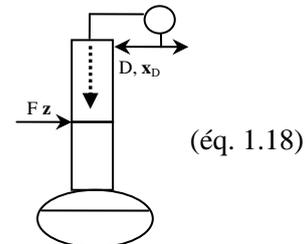
Le désavantage de la méthode des lignes de distillation est que la position des points singuliers ne peut pas être déterminée facilement.

1.4.1.3 Méthode des réseaux de profils

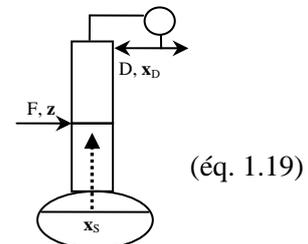
$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dh} = \frac{V}{V-D} (y_i - y_i^*) \\ y_i = \frac{(V-D)x_i + D x_{D,i}}{V} \quad \forall i \in [1, NC] \\ y_i^* = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^o \end{cases}$$

○ donnée
○ variable
□ valeur initiale

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dh} = \frac{V}{V+F-D} (y_i - y_i^*) \\ y_i = \frac{(V+F-D)x_i - F z_i + D x_{D,i}}{V} \quad \forall i \in [1, NC] \\ y_i^* = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^o \end{cases}$$



(équ. 1.18)



(équ. 1.19)

$$\begin{cases} \frac{dx_{S,i}}{dt} = -D(x_{D,i} - x_{S,i}) + F(z_i - x_{S,i}) \\ \frac{dU}{dt} = -D + F \end{cases} \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{équ. 1.20})$$

La méthode de faisabilité présentée par Lelkes et al (1998a) partage une colonne de distillation extractive discontinue en trois parties (**Figure 1.10**). La zone d'enrichissement est constituée des plateaux au dessus de l'étage d'alimentation, la zone d'extraction se compose du plateau d'alimentation et des étages au dessous de celui. La troisième partie de la colonne est constituée par le bouilleur lui-même. Les auteurs ont proposé trois équations différentielles pour étudier chacune des trois zones de la colonne (équations 1.18...1.20). Ils ont appliqué uniquement les hypothèses générales présentées dans le *paragraphe 1.4*.

Les équations 1.18...1.20 peuvent être intégrées comme un problème de valeur initiale. L'intégration de l'équation 1.20 donne le chemin du bouilleur dans le cas de la distillation extractive discontinue. Il est représenté sur la **Figure 1.24**.

Les équations 1.18 et 1.19 engendrent des profils de concentration dans les différentes zones de la colonne à un instant donné. L'intégration de l'équation 1.18 donne le profil d'enrichissement en commençant à la composition du distillat ; l'intégration de l'équation 1.19 donne le profil d'extraction en commençant à la composition du bouilleur.

La taille de la section d'extraction peut être plus ou moins grande en pratique. Dans le cas où l'entraîneur est alimenté dans le bouilleur directement et pas dans la colonne la zone d'extraction n'existe pas, ainsi le calcul du profil d'extraction n'est pas nécessaire. C'est une variante de DED. Dans le cas de SDD, le solvant qui permet une séparation plus efficace est chargé avec le mélange à séparer au début de la colonne. Dans le cas de DED avec une alimentation au bouilleur, l'entraîneur est alimenté en continu.

Les chemins du bouilleur sont différents. Il est déterminé uniquement par le distillat (D, \mathbf{x}_D) dans le cas de DD et SDD ($-D \cdot (\mathbf{x}_D - \mathbf{x}_S)$ sur la **Figure 1.24**) et décrit par l'équation 1.15. Dans le cas de DED il est déterminé par le distillat (D, \mathbf{x}_D) et l'alimentation (F, \mathbf{z}) ensemble et décrit par l'équation 1.20. Le chemin du bouilleur peut être dans la région bornée par $-D \cdot (\mathbf{x}_D - \mathbf{x}_S)$ et $F \cdot (\mathbf{z} - \mathbf{x}_S)$ (région marron sur la **Figure 1.24**)

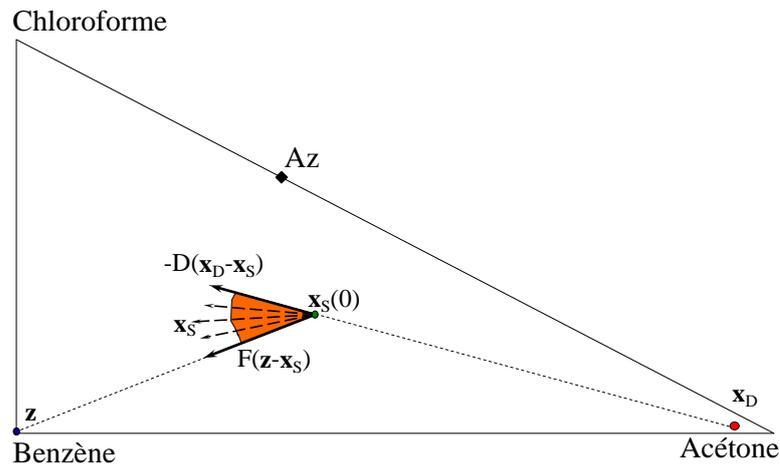


Figure 1.24 – Chemin du bouilleur dans le cas de DD, SDD et DED

La concentration du distillat spécifiée ou supposée (point rouge sur la **Figure 1.25a**, \mathbf{x}_D) est la valeur initiale qui permet de démarrer l'intégration de l'équation 1.18 de la tête vers pied. Il donne un profil d'enrichissement au sein de la colonne. C'est le profil gras sur la **Figure 1.25a**.

Si l'effet de la composition spécifiée est étudié, l'équation 1.18 doit être intégrée avec des conditions initiales différentes. Le triangle bleu près du sommet d'acétone représente la région cible du distillat. Dans ce cas, des profils d'enrichissement forment une région pour un reflux

donné qui s'appelle le réseau de profils d'enrichissement (RPEn, l'aire sombre sur la **Figure 1.25a**).

N'importe quel point du profil d'enrichissement est considéré comme étant une composition du bouilleur potentielle à partir, de laquelle le distillat spécifié peut être produit en appliquant DD, SDD ou DED avec l'alimentation dans le bouilleur directement (**Figure 1.25b**). L'ensemble de ces trois configurations comporte qu'une zone d'enrichissement.

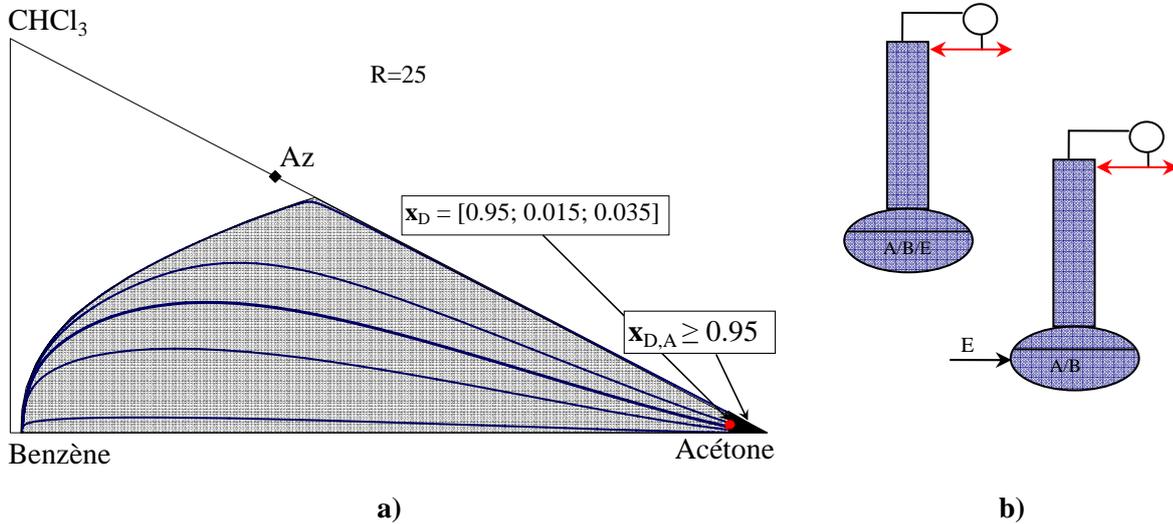


Figure 1.25 – Région de faisabilité des procédés SDD et DED alimentée directement dans le bouilleur

a) réseau de profils d'enrichissement (RPEn) b) schémas des procédés étudiés

Considérons maintenant la zone d'extraction d'une DED. La concentration du bouilleur à un instant donné est la valeur initiale pour intégrer l'équation 1.19 du pied jusqu'à l'alimentation. Elle n'est pas constante pendant la campagne de distillation, donc en général un réseau des profils d'extraction (RPEx, **Figure 1.26a**) est calculé.

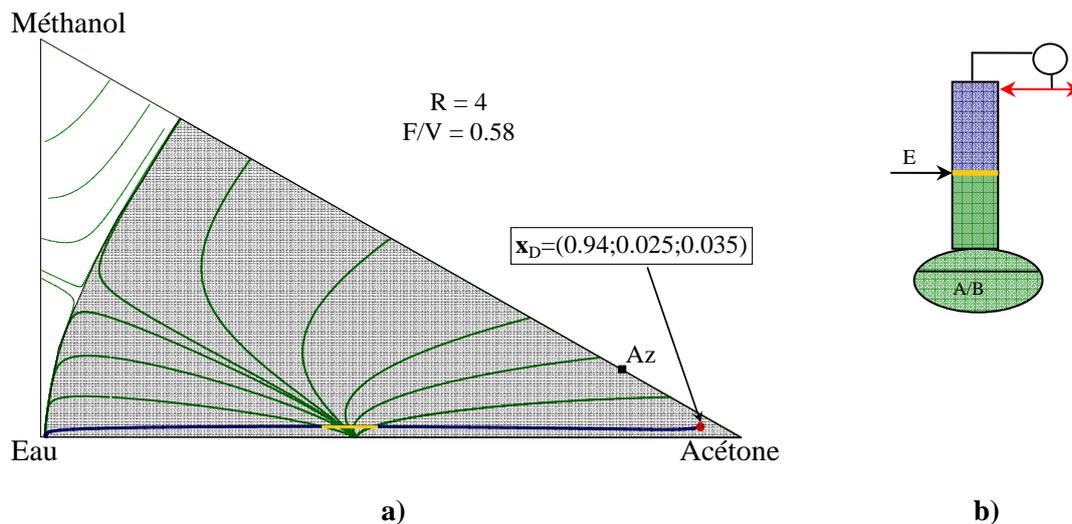


Figure 1.26 – Région de faisabilité du procédé DED

a) réseau de profils d'extraction (RPEx) b) schéma du procédé étudié

Les profils d'extraction sont tracés dans le triangle entier et le chemin du bouilleur est déterminé indépendamment. Quand le RPEX et le chemin de bouilleur sont connus les deux éléments sont superposés et étudiés ensemble.

Si la concentration du bouilleur ne se situe pas sur le profil d'enrichissement, mais qu'un profil d'extraction calculé à partir de cette composition (utilisant les mêmes paramètres : R et x_D) le coupe ; le distillat spécifié peut être produit en appliquant deux zones au sein de la colonne, et la composition du point d'intersection est égale à la concentration au point d'alimentation (ligne dorée sur la **Figure 1.26a**).

Des compositions du bouilleur dont le distillat peut être produit forment une région faisable. Sur la **Figure 1.25a** et **Figure 1.26a** des régions faisables sont marquées avec des zones sombrées. Dans le cas des configurations de la **Figure 1.25b** la région faisable ne constitue que des profils d'enrichissement. Dans le cas de la configuration de la **Figure 1.26b** elle est une zone des profils d'extraction.

Les avantages de la méthode du réseau des profils sont (i) que la position des points singuliers du système peut être étudiée facilement et (ii) que la faisabilité du procédé n'est pas étudiée uniquement avec le taux de reflux infini mais aussi avec un taux de reflux fini (ii). La solution de l'équation 1.21 donne la position des points singuliers.

$$\frac{dx_i}{dh} = 0 \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.21})$$

La connaissance des points singuliers est très importante parce que :

- les frontières de la région faisable peuvent exister entre eux
- ils peuvent assurer la permanence du distillat (e. g. nœud stable des profils d'extraction), etc.

Le désavantage de la méthode du réseau de profils que le NET ne peut pas être déterminé directement.

1.4.2 Méthodes de faisabilité de la distillation réactive

They et al. (2005) et Almeida-Rivera et al (2004) ont recensé les méthodes de faisabilité de la distillation réactive et publié ses propriétés, ses avantages et ses inconvénients. Almeida-Rivera et al (2004) ont divisé les méthodes en trois groupes : les méthodes basées sur les considérations graphiques et topologiques ; celles basées sur les techniques d'optimisation ; et celles déduites des considérations heuristiques. Les méthodes les plus importantes sont :

- méthodes graphiques
 - courbes de résidu
 - lignes de distillation
 - analyse de statique, etc.
- méthodes d'optimisation
 - programmation non linéaire nombre entier mélangé (MINLP)
 - collocation orthogonale sur les éléments finis (OCFE)
 - optimisation dynamique nombre entier mélangé (MIDO)

1.4.2.1 Application des courbes de résidu réactives

Dans le cas de la distillation réactive, il faut considérer deux types de réactions : la réaction instantanément équilibrée et la réaction cinétiquement contrôlée. Les courbes de résidu réactives permettent d'étudier les deux types des réactions. La définition de la courbe de résidu réactive est identique à celle de la courbe de résidu non réactive. Elle décrit l'évolution de la concentration dans le bac de la distillation simple mais cette fois en présence des réactions.

Si la réaction est instantanément équilibrée l'équation différentielle des courbes de résidu réactive (équation 1.22) est analogue avec celle des courbes de résidu non réactives. Notons toutefois que le temps adimensionnel (équation 1.23) et les concentrations vapeur et liquide sont transformées par un changement de variables (équation 1.24) (Barbosa-Doherty, 1988ab).

$$\frac{dX_i}{d\tau} = X_i - Y_i \quad \forall i \in [1, NC - NR] \quad (\text{éq. 1.22})$$

$$d\tau = \frac{V}{U} \cdot \frac{1 - \mathbf{v}_{\text{tot}}^T \cdot \mathbf{v}_{\text{ref}}^{-1} \cdot \mathbf{y}_{\text{ref}}}{1 - \mathbf{v}_{\text{tot}}^T \cdot \mathbf{v}_{\text{ref}}^{-1} \cdot \mathbf{x}_{\text{ref}}} \cdot dt \quad (\text{éq. 1.23})$$

$$X_i = \frac{x_i - \mathbf{v}_i^T \cdot \mathbf{v}_{\text{ref}}^{-1} \cdot \mathbf{x}_{\text{ref}}}{1 - \mathbf{v}_{\text{tot}}^T \cdot \mathbf{v}_{\text{ref}}^{-1} \cdot \mathbf{x}_{\text{ref}}} \quad \text{et} \quad Y_i = \frac{y_i - \mathbf{v}_i^T \cdot \mathbf{v}_{\text{ref}}^{-1} \cdot \mathbf{y}_{\text{ref}}}{1 - \mathbf{v}_{\text{tot}}^T \cdot \mathbf{v}_{\text{ref}}^{-1} \cdot \mathbf{y}_{\text{ref}}} \quad \forall i \in [1, NC - NR] \quad (\text{éq. 1.24})$$

où

$$\mathbf{v}_{\text{ref}} = \begin{pmatrix} \mathbf{v}_{(NC-NR+1),1} & \cdots & \mathbf{v}_{(NC-NR+1),NR} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{v}_{NC,1} & \cdots & \mathbf{v}_{NC,NR} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_{\text{tot}}^T = \left(\sum_{i=1}^{NC} \mathbf{v}_{i,1} \quad \cdots \quad \sum_{i=1}^{NC} \mathbf{v}_{i,NR} \right) \quad (\text{éq. 1.26})$$

Si la réaction est cinétiquement contrôlée (Venimadhavan et al., 1994, 1999) l'équation 1.27 décrit des courbes de résidu réactives. Dans le cas où le nombre de Damköhler (équation 1.29), qui est égal au rapport entre le temps de séjour et le temps spécifique de la réaction, est égal à zéro ; l'équation 1.27 est identique à l'équation 1.12 parce que dans ce cas la réaction ne joue pas de rôle. Mais il faut faire attention à l'utilisation de l'équation 1.27 parce qu'elle n'est valide que dans le cas où la politique de chauffe satisfait la condition de l'équation 1.30.

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i + Da \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{\text{tot}}) \cdot \frac{k}{k_{\text{ref}}} \cdot r(\mathbf{x}) \quad \forall i \in [1, NC] \quad (\text{éq. 1.27})$$

où

$$d\tau = \frac{V}{U} \cdot dt \quad (\text{éq. 1.28})$$

$$Da = k_{\text{ref}} \cdot \frac{U}{V} \quad (\text{éq. 1.29})$$

$$\frac{U}{U(0)} = \frac{V}{V(0)} \quad (\text{éq. 1.30})$$

Si le calcul des courbes de résidu avec une réaction contrôlée par la cinétique ne pose pas de problème, son interprétation est extrêmement délicate. C'est pourquoi dans la grande majorité des cas, on applique ces outils que dans le cas des équilibres. La courbe de résidu réactive est utilisée

pour prédire le profil de concentration au sein de la colonne sous la condition ∞/∞ , qui signifie une colonne infiniment longue et les débits presque identiques ($V = L$) au sein de la colonne. Bien que les profils des concentrations se développent différemment dans le cas où les débits le long de la colonne sont différents ($V \neq L$). Cette hypothèse permet de répondre à la question de faisabilité sur des considérations purement thermodynamiques en faisant fi de la technologie.

Cette hypothèse est une des limitations de l'application de la méthode des courbes de résidu réactives. En plus les courbes de résidu ne peuvent présenter graphiquement que des systèmes qui possèdent un degré de liberté (DL) au maximum quatre ($T ; x_1 ; x_2 ; x_3$). Dans le cas des réactions cinétiquement contrôlées le nombre maximal des constituants est quatre, parce que, conformément au principe de phase de Gibbs (équation 1.31), les réactions cinétiquement contrôlées ne décroissent pas le degré de liberté. Dans ce cas le nombre des phases est égal à deux (vapeur et liquide $\Rightarrow NP = 2$) et le nombre des réactions instantanément équilibrées est égal à zéro ($NR = 0$).

$$DL = 2 + NC - NP - NR \quad (\text{éq. 1.31})$$

Dans le cas des réactions instantanément équilibrées, le nombre de constituants peut être plus grand en fonction du nombre des réactions (équation 1.32) parce que des réactions instantanément équilibrées diminuent le degré de liberté.

$$NC = 4 + NR \quad (\text{éq. 1.32})$$

1.4.2.2 Application des courbes de distillation réactives

La courbe de distillation réactive représente un profil de concentration calculé étage par étage en présence des réactions. L'avantage de la courbe de distillation par rapport à la courbe de résidu est qu'elle peut être appliquée dans les cas où les débits au sein de la colonne ne sont pas identiques.

Bessling et al. (1997) ont déduit des équations pour calculer les courbes de distillation réactive en présence d'une réaction instantanément équilibrée. La connaissance des relations des courbes opératoires est nécessaire pour obtenir les courbes de distillation. L'équation 1.33 représente la courbe opératoire de la section d'enrichissement, l'équation 1.34 celle de la section d'épuisement.

$$Y_{n+1,i} = \frac{R_{loc}}{R_{loc} + 1} \cdot X_{n,i} + \frac{R_{loc}}{R_{loc} + 1} \cdot X_{D,i} \quad \forall i \in [1, NC - NR] \quad (\text{éq. 1.33})$$

$$Y_{m+1,i} = \frac{S_{loc}}{S_{loc} - 1} \cdot X_{m,i} - \frac{S_{loc}}{S_{loc} - 1} \cdot X_{W,i} \quad \forall i \in [1, NC - NR] \quad (\text{éq. 1.34})$$

A cause de la réaction instantanément équilibrée les compositions sont transformées une fois encore en composition réactive (équation 1.24). La forme des équations 1.33 et 1.34 est analogue à la forme de la courbe opératoire d'une colonne non réactive (l'équation 1.16), mais à cause de la réaction le taux de reflux et le taux de rebouillage changent étage par étage malgré des enthalpies de vaporisation semblables. Par conséquent un taux de reflux local (R_{loc}) et un taux de rebouillage (S_{loc}) doivent être calculés avec les équations 1.35.

$$R_{loc} = \frac{L_n \cdot (1 - v_{tot} \cdot v_{ref}^{-1} \cdot x_{n,ref})}{D \cdot (1 - v_{tot} \cdot v_{ref}^{-1} \cdot x_{D,ref})} \quad \text{et} \quad S_{loc} = \frac{L_m \cdot (1 - v_{tot} \cdot v_{ref}^{-1} \cdot x_{m,ref})}{W \cdot (1 - v_{tot} \cdot v_{ref}^{-1} \cdot x_{W,ref})} \quad (\text{éq. 1.35})$$

Un réseau des courbes de distillation est calculé et l'intersection des zones des différents types de profils est étudiée. Si un profil d'enrichissement croise un profil d'épuisement et les deux sorties satisfont le bilan matière global (équation 1.36) le procédé est faisable.

$$\begin{aligned} W \cdot \left(1 - v_{\text{tot}} \cdot v_{\text{ref}}^{-1} \cdot x_{W,\text{ref}}\right) \cdot X_{W,i} + D \cdot \left(1 - v_{\text{tot}} \cdot v_{\text{ref}}^{-1} \cdot x_{D,\text{ref}}\right) \cdot X_{D,i} = \\ = F \cdot \left(1 - v_{\text{tot}} \cdot v_{\text{ref}}^{-1} \cdot x_{F,\text{ref}}\right) \cdot X_{F,i} \end{aligned} \quad (\text{éq. 1.36})$$

1.4.2.3 Analyse de statique

L'analyse de statique est une méthode de l'école russe pour étudier la distillation réactive (Giessler et al., 1998 ; Serafimov et al., 1999). L'analyse de statique décompose la distillation réactive en deux procédés successifs : une réaction suivie d'une séparation.

Les hypothèses de la méthode sont les suivantes :

- les débits sont infiniment grands au sein de la colonne
- la zone de réaction est assez efficace pour obtenir la conversion nécessaire
- la colonne est en régime permanent
- l'effet de la réaction sur le profil des compositions est négligeable

Tout d'abord la composition de l'alimentation (x_F) est convertie en un mélange pseudo initial (x^*). Puis le bilan matière est vérifié entre la composition pseudo initiale et les compositions des produits. Les courbes de résidu non réactives ou les lignes de distillation non réactives (de reflux total) sont appliquées pour prédire les profils des compositions au sein de la colonne. Les produits du procédé se trouvent sur le profil prédit. Un profil est faisable si le bilan matière est satisfait et une partie du profil prédit se trouve dans la zone de la réaction directe. Cette partie du profil présente la zone réactive de la colonne réactive (**Figure 1.27**).

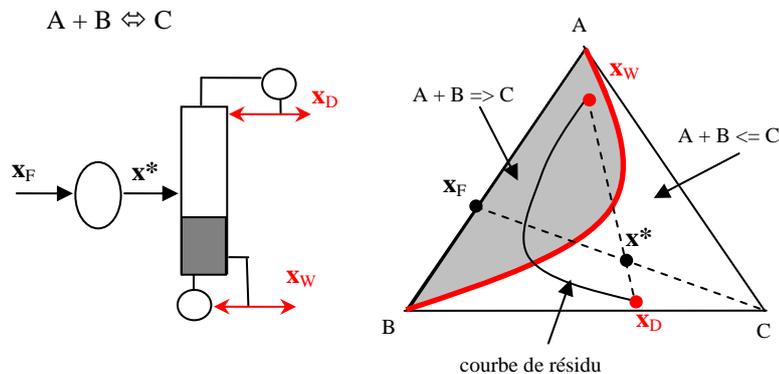


Figure 1.27 – Méthode de l'analyse de statique

1.4.3 Méthodes de faisabilité de la distillation réactive discontinue

Bien que la bibliographie de l'étude de faisabilité de la distillation réactive soit vaste, il n'y a que quelques publications qui s'occupent de l'étude de la distillation réactive discontinue.

Espinosa (2002) a étudié la formation de l'acétate d'éthyle dans une colonne avec un bac intermédiaire. La réaction était mise en place uniquement dans le bac intermédiaire dans le cas de la configuration étudiée (**Figure 1.28**).

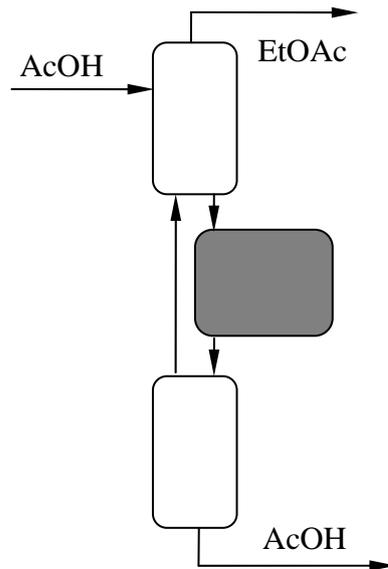


Figure 1.28 – Production de l’acétate d’éthyle dans une colonne avec un bac intermédiaire

L’auteur a utilisé les courbes de résidu non réactives pour prédire la faisabilité du procédé. Il a trouvé que dans le cas de la formation de l’acétate d’éthyle l’espace entier de concentration forme une seule région de distillation (il se trouve un seul nœud stable et un seul nœud instable des courbes de résidu). Car il n’y a qu’une seule région de distillation l’auteur a négligé la présence de la réaction au niveau de l’étude de faisabilité. La réaction, qui était cinétiquement contrôlée, était prise en compte uniquement dans l’étape des simulations.

Guo et al. (2003) ont utilisé également les courbes de résidu pour étudier la faisabilité de la distillation réactive discontinue soit dans une colonne d’enrichissement, soit dans une colonne d’épuisement, soit dans une colonne avec un bac intermédiaire. La réaction est mise en place uniquement dans le bac et la colonne est entièrement non réactive. Dans ce cas les auteurs ont pris en compte la réaction dans l’étape de l’étude de faisabilité et pas seulement pendant les simulations.

Bien que la réaction pendant les simulations soit cinétiquement contrôlée au niveau de l’étude de faisabilité elle était toujours considérée comme une réaction instantanément équilibrée. Les résultats les plus importants sont :

- Une colonne d’enrichissement avec un bouilleur réactif peut produire un nœud instable (UN) du système, qui se trouve dans la même région de distillation que l’espace réactif (**Figure 1.29a**).
- Une colonne d’épuisement avec un bac réactif peut produire un nœud stable (SN) du système, qui se trouve dans la même région de distillation que l’espace réactif (**Figure 1.29b**).
- Une colonne avec un bac intermédiaire réactif peut produire un UN et un SN du système qui se trouvent dans les mêmes régions de distillation que l’espace réactif (**Figure 1.29c**). La région faisable du bac intermédiaire est marquée sur la figure par la zone sombre.

Guo-Lee (2004) a publié une étude de faisabilité de la distillation extractive discontinue avec un bouilleur réactif. Les auteurs ont appliqué la méthode publiée par Lelkes et al. (1998) pour prédire les profils de concentration au sein de la colonne. La séparation des mélanges en trois constituants, qui contient deux ou trois azéotropes, était étudiée avec l’utilisation d’un tiers corps lourd. Dans

tous les cas, le produit souhaité se comporte comme un point de selle (S) du système étudié et il pouvait être produit grâce à l'alimentation continue.

Bien que cette publication comporte des idées très intéressants et des résultats prometteurs, à mon avis l'étude réalisée n'a pas été analysée assez profondément.

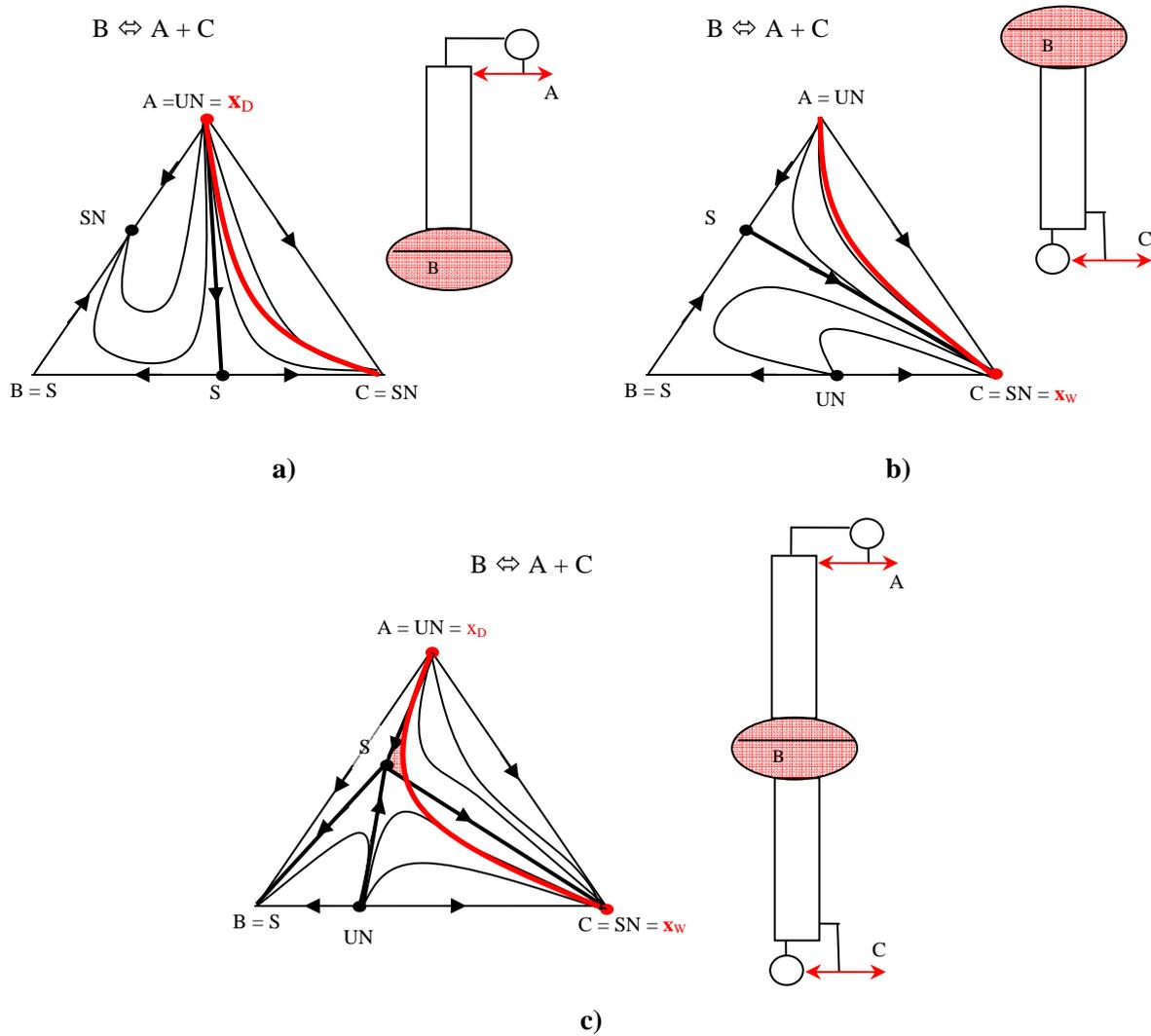


Figure 1.29 – Faisabilité de la distillation réactive discontinue avec un bac réactif

a) colonne d'enrichissement b) colonne d'épuisement c) colonne avec un bac intermédiaire

Chapitre 2

ETUDE DE LA DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE

Plan du Chapitre 2

ETUDE DE LA DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE

| | |
|---|----|
| 2.1 INTRODUCTION..... | 47 |
| 2.1.1 Configurations de la distillation discontinue..... | 47 |
| 2.1.2 Mélange étudié..... | 48 |
| 2.1.3 Méthode de faisabilité utilisée..... | 49 |
| 2.2 SDD EN UNE PHASE..... | 50 |
| 2.2.1 Fonctionnement à reflux total..... | 50 |
| 2.2.2 Fonctionnement à un reflux fini..... | 51 |
| 2.2.2.1 Etude de faisabilité..... | 51 |
| 2.2.2.2 Résultats des simulations..... | 53 |
| 2.3 SDD EN DEUX PHASES (FONCTIONNEMENT A UN REFLUX FINI)..... | 55 |
| 2.3.1 Etude de faisabilité..... | 55 |
| 2.3.1.1 Effet du taux de reflux..... | 56 |
| 2.3.1.2 Effet de la quantité de solvant ajoutée..... | 56 |
| 2.3.2 Résultats des simulations..... | 57 |
| 2.3.3 Résultats des expériences..... | 59 |
| 2.3.3.1 Pilote expérimental..... | 59 |
| 2.3.3.2 Produits et l'analyse..... | 59 |
| 2.3.3.3 Faisabilité du processus..... | 60 |
| 2.4 DED EN UNE PHASE (ETUDE DE FAISABILITE)..... | 61 |
| 2.4.1 Fonctionnement à reflux total..... | 61 |
| 2.4.1.1 Effet du débit molaire de l'alimentation..... | 62 |
| 2.4.2 Fonctionnement à un reflux fini..... | 62 |
| 2.4.2.1 L'effet du taux de reflux..... | 63 |
| 2.4.2.2 L'effet du débit molaire de l'alimentation..... | 64 |
| 2.5 DED EN DEUX PHASES (FONCTIONNEMENT A UN REFLUX FINI)..... | 65 |
| 2.5.1 Etude de faisabilité..... | 65 |
| 2.5.1.1 Configuration sans la section d'extraction..... | 65 |
| 2.5.1.2 Configuration avec une section d'extraction..... | 66 |
| 2.5.2 Résultats des simulations..... | 70 |
| 2.5.2.1 La faisabilité du procédé..... | 70 |
| 2.5.2.2 L'analyse de sensibilité de la DED..... | 72 |
| 2.5.3 Résultats des expériences..... | 75 |
| 2.2.3.4 La faisabilité du processus..... | 75 |
| 2.6 NAISSANCE DU PROCEDE IDDED..... | 77 |
| 2.6.1 Configurations classiques de la DED..... | 77 |
| 2.6.2 Naissance de la nouvelle configuration..... | 79 |
| 2.7 IDDED EN UNE PHASE (ETUDE DE FAISABILITE)..... | 80 |

| | |
|--|----|
| 2.7.1 <i>Fonctionnement à reflux total</i> | 80 |
| 2.7.2 <i>Fonctionnement à un reflux fini</i> | 82 |
| 2.8 IDED EN DEUX PHASES (FONCTIONNEMENT A UN REFLUX FINI) | 85 |
| 2.8.1 <i>Etude de faisabilité</i> | 85 |
| 2.8.1.1 Procédé IDED sans section d'extraction | 85 |
| 2.8.1.2 Procédé IDED avec une section d'extraction | 86 |
| 2.8.1.3 Les effets des paramètres géométriques et opératoires | 87 |
| 2.8.1.4 La comparaison de la DED et l'IDED | 89 |
| 2.8.2 <i>Résultats des simulations</i> | 90 |
| 2.8.2.1 La faisabilité du procédé | 90 |
| 2.8.2.2 L'analyse de sensibilité de l'IDED | 91 |
| 2.8.2.3 Conclusions de l'analyse de sensibilité | 95 |
| 2.9 CONCLUSION ET COMPARAISON DES CONFIGURATIONS | 96 |

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la distillation extractive discontinue dans une colonne d'enrichissement. Trois configurations différentes sont étudiées dans les paragraphes suivants. Des études préliminaires (études de faisabilité), des simulations (calculs avec un modèle plus rigoureux) et quelques expériences ont été réalisées au cours de ces travaux en cohérence avec les trois étapes principales de conception (*paragraphe 1.4*).

2.1.1 Configurations de la distillation discontinue

Il existe trois variantes de l'utilisation d'un solvant dans une colonne d'enrichissement discontinue (**Figure 2.1**).

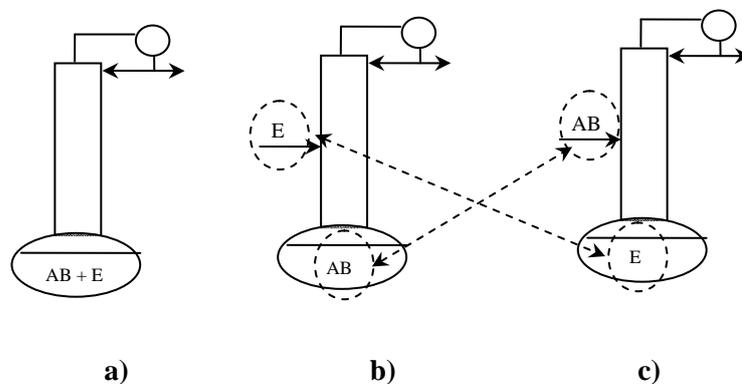


Figure 2.1 – Trois variantes d'une colonne d'enrichissement discontinue

a) SDD b) DED c) IDED

La première configuration concerne un processus traditionnel : la distillation discontinue aidée par solvant (SDD). Dans le cas de la SDD le solvant et le mélange à séparer sont chargés en même temps dans le bouilleur.

La deuxième configuration montre encore un procédé connu, la distillation extractive discontinue (DED). Dans ce cas que le mélange à séparer est chargé dans le bouilleur au début du procédé et le solvant est alimenté en continu soit dans la colonne, soit directement dans le bouilleur au cours de la séparation.

La troisième configuration montre une nouvelle variante de la DED, la distillation extractive discontinue avec l'alimentation inversée (IDED). Dans le cas de la nouvelle configuration l'entraîneur est chargé au bouilleur et le mélange à séparer est alimenté en continu.

Les trois configurations peuvent fournir le premier produit pur soit en une phase, soit en deux phases. L'idée principale de la séparation en deux phases est la production d'un mélange zéotropique binaire dans la première phase, qui est séparable dans une phase additionnelle. Cette idée est analogue à celle de la séparation non tranchée ('sloppy separation' dans la littérature anglaise) dans le cas de la distillation continue (**Figure 2.2**).

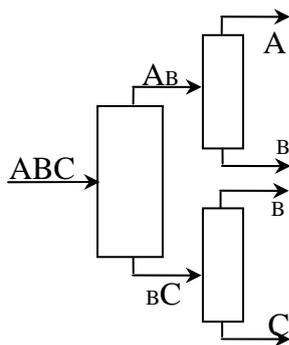


Figure 2.2 – Schéma de la séparation non tranchée ('sloppy separation')

Les trois configurations sont étudiées dans cette thèse en envisageant la séparation en une phase et en deux phases.

2.1.2 Mélange étudié

Bien que Laroche et al (1991) ait écrit que le constituant supplémentaire de la distillation extractive peut être soit le composant le plus lourd, soit le plus léger, soit celui à la température intermédiaire c'est beaucoup plus difficile de trouver un solvant intermédiaire qu'un léger ou un lourd. Hilmen (2000) fait référence à une communication privée de Reshetov (1998) qui contenait une collection de 1609 mélanges ternaires et leur classification. Reshetov n'a trouvé que de 12 mélanges dans la littérature entre les années 1965 et 1988 qui était dans le group topologique '1.0-1a/max' de Serafimov (1970). C'est le groupe des mélanges d'un azéotrope à maximum avec un tiers corps à la température intermédiaire et sans azéotrope additionnel (**Figure 2.3**).

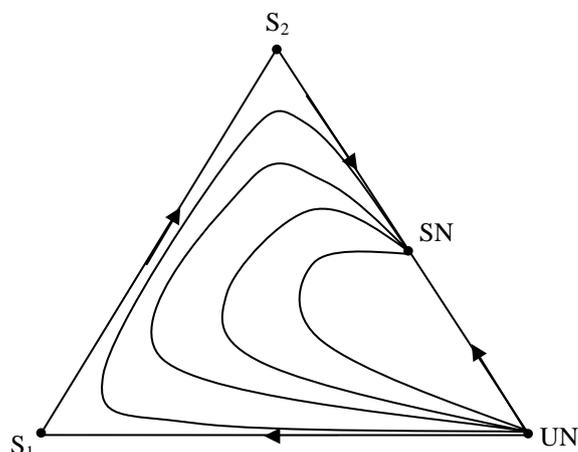


Figure 2.3 – Schéma du réseau de courbes de résidu du système étudié

Bien que 12 mélanges sur 1609 représentent moins de 1 % nous avons décidé d'étudier ce type de mélange pour les deux raisons suivantes :

- Dans le cas où un constituant à la température de bulle intermédiaire est déjà présent dans le mélange à séparer et que les deux autres constituants forment un azéotrope à maximum, il est un bon candidat pour séparer le mélange azéotrope ce n'est donc pas la peine

d'augmenter le nombre de constituant dans le système. Dans ce cas le choix le plus raisonnable est l'utilisation de ce constituant comme entraîneur.

- Le procédé de la distillation extractive discontinue sera mieux maîtrisé si la séparation de chaque type de mélange est étudiée. La séparation des mélanges azéotropiques en utilisant des entraîneurs lourds ou légers (e. g. Lelkes et al., 1998a ; Lang et al., 1999, 2000) était déjà étudiée, mais pas celle avec un solvant à la température intermédiaire. Notre équipe à Budapest a étudié la faisabilité d'utiliser des entraîneurs intermédiaires, la séparation du mélange azéotropique à maximum (Lelkes et al., 2002) et également la séparation du mélange azéotropique à minimum (Rev et al., 2003). Mon mémoire ne comporte que la séparation du mélange azéotropique à maximum.

L'utilisation d'un solvant à la température de bulle intermédiaire pour séparer un mélange azéotropique à maximum a été publiée par Bernot et al (1991). Les auteurs ont étudié la faisabilité de la distillation discontinue aidée par solvant (SDD) dans le cas d'un mélange théorique. La première étape de notre recherche était de trouver un mélange réel pour des études plus approfondies.

Le mélange qui a été trouvé contient du chloroforme (CHCl_3) et de l'acétate d'éthyle (EtOAc), les deux corps de l'azéotrope à maximum et du 2-chloro-butane (2ClBu) comme tiers corps intermédiaire. Les températures normales d'ébullition sont présentées dans le **Tableau 2.1**. Les paramètres du modèle NRTL peuvent être retrouvés dans la série de Gmehling-Onken (1977) pour chaque mélange binaire sauf pour le mélange CHCl_3 -2-ClBu. Les paramètres manquants ont été régressés à partir d'un modèle d'UNIFAC à la pression atmosphérique avec le logiciel ChemCAD® 5.06. Tous les paramètres du modèle de NRTL et de la relation Antoine sont présentés dans l'Annexe II.

Tableau 2.1 – Températures normales d'ébullition des constituants du mélange étudié

| La température de bulle [°C] à 1 atm | |
|--------------------------------------|------|
| chloroforme (CHCl_3 , A) | 61.7 |
| 2-chloro-butane (2ClBu, E) | 68.1 |
| l'acétate d'éthyle (EtOAc, B) | 77.1 |
| l'azéotrope (Az) | 77.8 |

Tous les calculs de l'étude qui seront présentés dans les chapitres suivants ont été effectués avec ces paramètres. L'idée de Bernot et al. (1991) sera aussi étudiée avec notre mélange réel.

2.1.3 Méthode de faisabilité utilisée

La méthode de faisabilité proposée par Lelkes et al. (1998a) et présentée dans le *paragraphe 1.4.1.3* a été utilisée pour les configurations de la SDD et de la DED, et elle a été étendue pour la nouvelle configuration de l'IDED.

Les mêmes équations de modèle sont utilisées pour la nouvelle configuration, mais les compositions sont permutées. Dans la nouvelle configuration la composition initiale du bouilleur ($\mathbf{x}_S(0)$) est toujours égale à celle de l'entraîneur (\mathbf{x}_E), puisque l'entraîneur est chargé au bouilleur. La composition d'alimentation est identique à la composition du mélange à séparer (\mathbf{x}_{Ch}).

2.2 SDD en une phase

2.2.1 Fonctionnement à reflux total

Bernot et al. (1991) ont étudié la faisabilité de SDD en utilisant la méthode des courbes de résidu. Les auteurs ont trouvé que la séparation d'un mélange azéotrope à maximum est faisable avec un solvant intermédiaire selon les étapes opératoires suivantes :

1. ajout du solvant E au mélange à séparer (t_1)
2. démarrage de la colonne d'enrichissement (t_2)
3. production du constituant A jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive sur le côté BE du domaine de composition ; c'est-à-dire épuisement de A dans le bouilleur (t_3)
4. régénération du solvant E jusqu'au moment où B pur reste dans le bouilleur (t_4)

Le réseau des courbes de résidu ainsi que le chemin du bouilleur (ligne rouge) est présenté sur la **Figure 2.4**. La concentration dans le bouilleur est marquée à la fin de chaque étape. La concentration $x_S(t_1)$ est égale à la concentration $x_S(t_2)$ dans le cas où la rétention des plateaux est négligée.

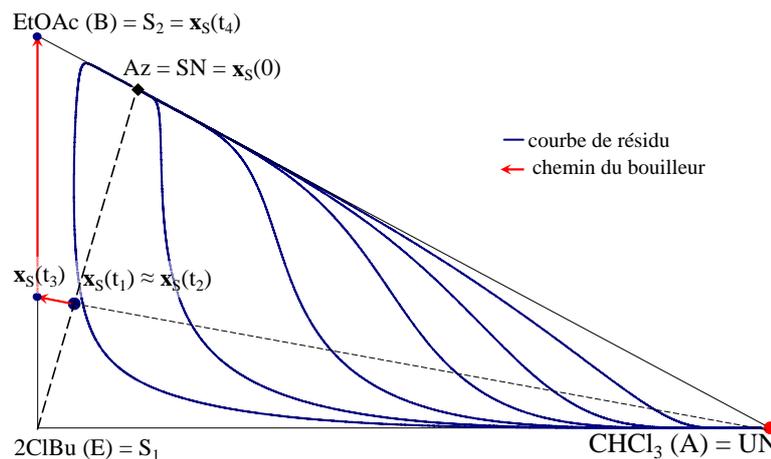


Figure 2.4 – Réalisation du procédé SDD à reflux total

L'analyse des courbes de résidu permet de conclure que le premier produit sortant au distillat est A pur indépendamment de la concentration initiale du mélange. C'est la conséquence du fait que le champ de concentrations ne forme qu'une seule région de distillation. Il n'y a qu'un seul nœud stable (SN) et un seul nœud instable (UN) dans le triangle (**Figure 2.4**).

Le défaut de la méthode des courbes de résidu est qu'elle suppose que le débit vapeur et le débit liquide sont identiques au sein de la colonne. Lorsque l'on lève cette simplification, la faisabilité du procédé peut être foncièrement changée.

2.2.2 Fonctionnement à un reflux fini

2.2.2.1 Etude de faisabilité

Dans le cas du taux de reflux infini, l'approche du profil de concentration est donnée par l'intégration de l'équation 1.12 mais dans le cas où le taux de reflux est fini la courbe de résidu ne suit plus le profil de concentration liquide au sein de la colonne. A partir de ce moment-là l'équation 1.18 doit être utilisée au lieu de l'équation 1.12 pour prédire le profil de concentration au sein de la colonne (Lelkes et al., 1998a).

Le profil de concentration, calculé avec l'équation 1.18, dépend fortement du point initial. A cause de cela une région du distillat (région cible) est spécifiée dans tous les cas au lieu d'une seule concentration. Grâce à la région cible des réseaux des profils d'enrichissement (RPEn) sont tracés et non pas un seul profil d'enrichissement (PEn).

Trois PEn sont tracés sur la **Figure 2.5** comme exemples académiques pour représenter la sensibilité des profils. Leurs points initiaux ont presque la même valeur mais leurs formes sont totalement différentes. Notons que les valeurs des compositions du constituant B sur la **Figure 2.5** sont importantes uniquement du point de vue théorique. Elles ne sont pas accessibles en réalité, mais peuvent être utilisées pour estimer la région faisable.

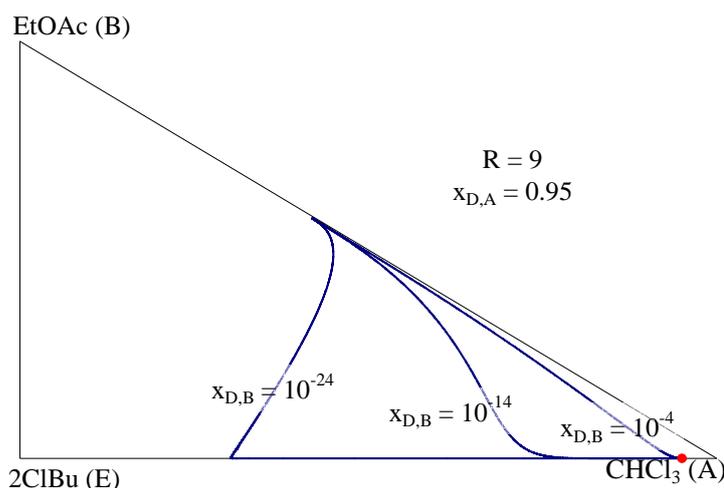


Figure 2.5 – Sensibilité des profils d'enrichissement au point initial

Si le produit spécifié est le constituant A quasi pur la région cible est un triangle à côté du coin A. Dans ce cas la concentration minimale du composant A est spécifiée. Tous les RPEn sont calculés avec la spécification $x_{D,A} \geq 0.95$.

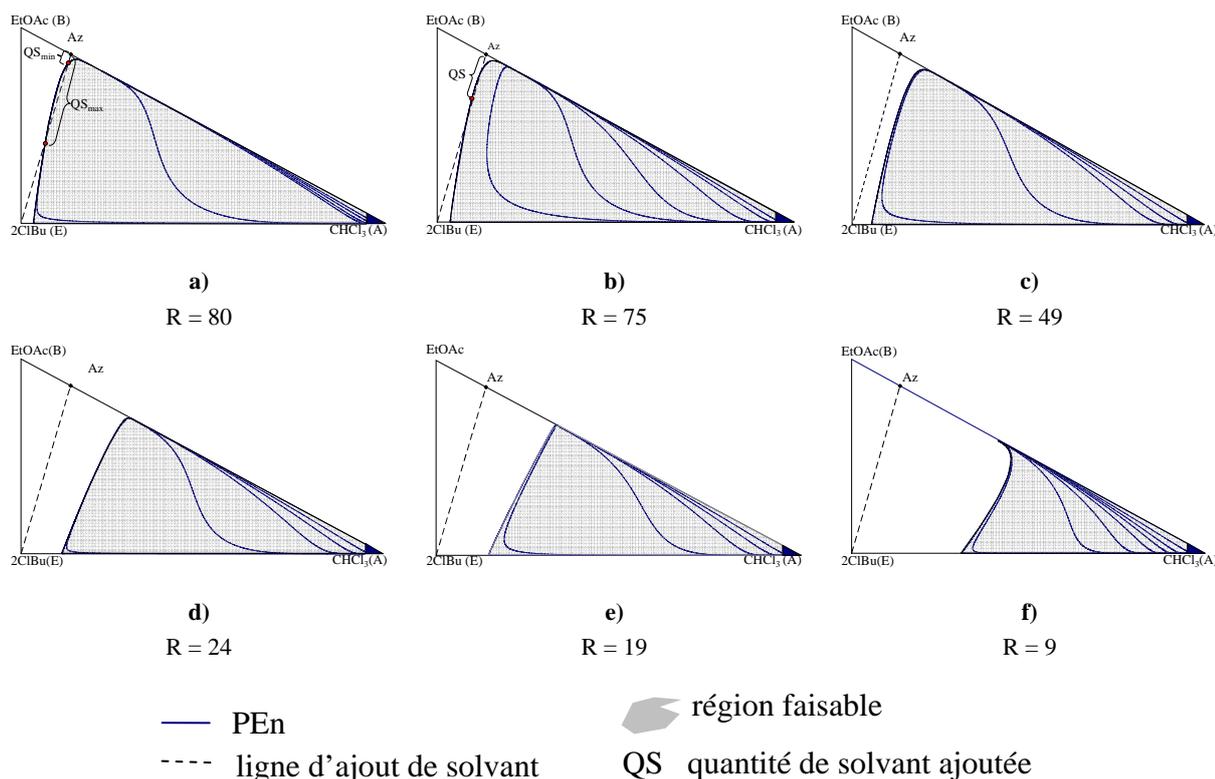


Figure 2.6 – Réseaux de profils d'enrichissement avec des taux de reflux finis

La **Figure 2.6** représente une série des RPen avec des différents taux de reflux finis. La ligne d'ajout de solvant (la ligne pointillée) est aussi représentée sur chaque figure. Comme seule la séparation du mélange à la concentration azéotrope avec l'application du solvant a été étudiée, la ligne d'ajout de solvant relie le point azéotrope (Az) et le sommet du solvant pur (E). Les régions grisées sont des régions faisables de SDD.

Effet du taux de reflux

La région faisable diminue avec le taux de reflux et la ligne d'ajout de solvant ne la coupe pas lorsque le taux de reflux est inférieur de 75, c'est-à-dire que la séparation du mélange azéotrope possède un taux de reflux minimal. Dans le cas du reflux minimal la ligne d'ajout de solvant est tangente à la région faisable. Dans notre exemple, la valeur minimale est égal à peu près à 75.

Effet de la quantité de solvant ajoutée

Dans le cas du reflux infini il n'y pas de limite de l'ajout du solvant parce que tout le triangle forme la région faisable de SDD. Si un taux de reflux fini est appliqué trois cas peuvent être distingués. La ligne d'ajout de solvant

- coupe la région faisable deux fois ($\infty > R > 75$)
- est tangente à la région faisable ($R \approx 75$)
- ne coupe pas la région faisable ($R < 75$)

Dans le cas où la région faisable est coupée deux fois, il existe une valeur minimale (QS_{\min}) et une valeur maximale (QS_{\max}) de la quantité de solvant ajoutée. Les deux limites sont marquées sur la **Figure 2.6a**.

Si la ligne d'ajout de solvant est tangente à la région faisable, il n'y a qu'une seule valeur de la quantité du solvant (Q_S) qui permet la production souhaitée (**Figure 2.6b**).

Jusqu'ici, dans tous les cas, la production du distillat spécifié est faisable seulement jusqu'au moment où le chemin du bouilleur traverse la frontière de la région faisable. Ainsi dans le cas du reflux minimal, le procédé n'est faisable que pendant un moment infinitésimal court, parce que la composition faisable du bouilleur se trouve sur la frontière elle-même.

Si la région faisable n'est pas coupée, il n'y a aucune quantité du solvant qui permette de produire le distillat spécifié.

2.2.2.2 Résultats des simulations

Des simulations ont été effectuées avec le simulateur commercial de ChemCAD[®] 5.06. Le modèle de "Simultaneous Correction" a été appliqué pour valider la méthode de faisabilité et pour comparer l'efficacité des différentes structures de séparation (SDD vs DED). Cette version du simulateur ChemCAD[®] ne contient pas des modèles dynamiques qu'un modèle quasi statique. Le modèle comporte des bilans matières et également le bilan d'énergie qui a été négligé au cours de l'étude de faisabilité. Les rétentions de la colonne et du condenseur sont également négligées dans cette étape de l'étude.

Infaisabilité du procédé SDD en une phase

Deux simulations ont été effectuées pour représenter l'infaisabilité du procédé de la SDD permettant de produire A pur en une phase. Les paramètres des simulations et la concentration maximale du distillat sont présentées dans le **Tableau 2.2**. Dans les deux cas le mélange à séparer est à sa concentration azéotropique, mais la quantité de solvant ajoutée au début du procédé est différente.

Tableau 2.2 – Paramètres et des résultats des calculs rigoureux à vérifier l'infaisabilité du procédé SDD

| | Cas I | Cas II |
|---------------|-----------------------|--------------------------|
| $x_S(0)$ | [0.137 ; 0.863 ; 0] | |
| $x_S(t_1)$ | [0.1 ; 0.635 ; 0.265] | [0.05 ; 0.3175 ; 0.6325] |
| $NET_{théor}$ | 100 | |
| U_0 | 100 mol | |
| Q_S | 1.5 kW | |
| R | 70 | |
| $x_{D,A}$ | [0.862 ; 0 ; 0.138] | [0.713 ; 0 ; 0.287] |

Les profils de concentration au sein de la colonne après le démarrage de la colonne (t_2) sont présentés sur la **Figure 2.7**. Les deux simulations ont donné des résultats attendus. Aucun des deux cas ne pouvait assurer un produit pur, même avec beaucoup de plateaux théoriques ($NET = 100$) et un taux de reflux très important ($R = 70$).

L'infaisabilité du procédé SDD permettant de produire A pur en une étape était prévu par notre analyse. En effet, un taux de reflux minimal pour la spécification ($x_{D,A} \geq 0.95$) a été établi dans le paragraphe précédent. La valeur minimale obtenue est de 75 (**Figure 2.6**). Le taux de reflux

appliqué ici est inférieur à cette valeur minimale pour les deux simulations et donc la composition du distillat obtenue est inférieure à la spécification dans les deux cas.

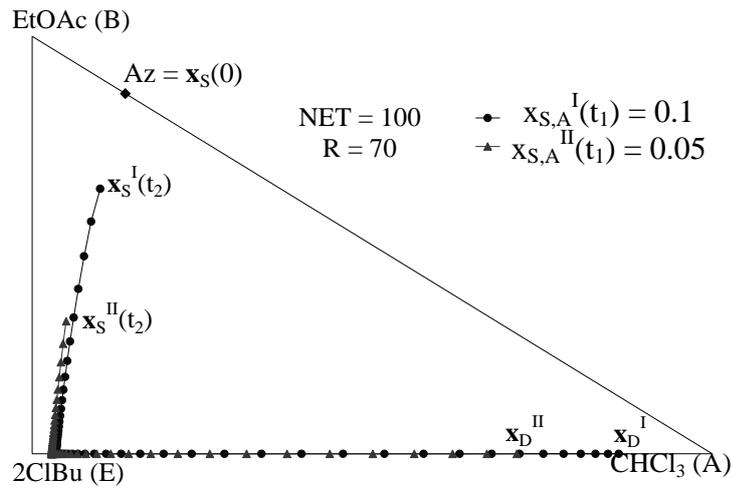


Figure 2.7 – Profils de composition simulés à la fin du démarrage de la colonne

2.3 SDD en deux phases (fonctionnement à un reflux fini)

L'idée principale de la stratégie étudiée dans ce paragraphe est la production d'un mélange zéotropique binaire dans une première phase, qui sera séparé dans une phase additionnelle. Cette idée est analogue à celle de la séparation non tranchée ('sloppy separation' dans la littérature anglaise) en distillation continue (**Figure 2.2**).

Le produit souhaité est un mélange quasi-binaire. La frontière de la région cible est décrite par la relation $x_{D,AR} = \frac{x_{D,A}}{x_{D,A} + x_{D,B}}$ (concentration réduite du constituant A). La région cible est un

triangle étroit positionné le long du côté AE. Une spécification de la concentration plus sévère engendre un triangle encore plus étroit.

Tous les réseaux présentés dans les paragraphes suivants sont tracés avec la spécification de $x_{D,AR} \geq 0.95$. Les profils d'enrichissement se dirigent vers différents points de pincement. Ces points de pincement peuvent être utilisés pour approximer la frontière de la région faisable.

2.3.1 Etude de faisabilité

Les courbes de résidu forment une seule région, par conséquent le calcul des courbes de résidu avec la nouvelle spécification est inutile. La séparation reste faisable dans le cas du reflux total, mais l'étude de l'effet du taux de reflux est inévitable. La **Figure 2.8** représente un exemple académique des RPEn avec la spécification de la concentration réduite pour étudier la faisabilité du procédé.

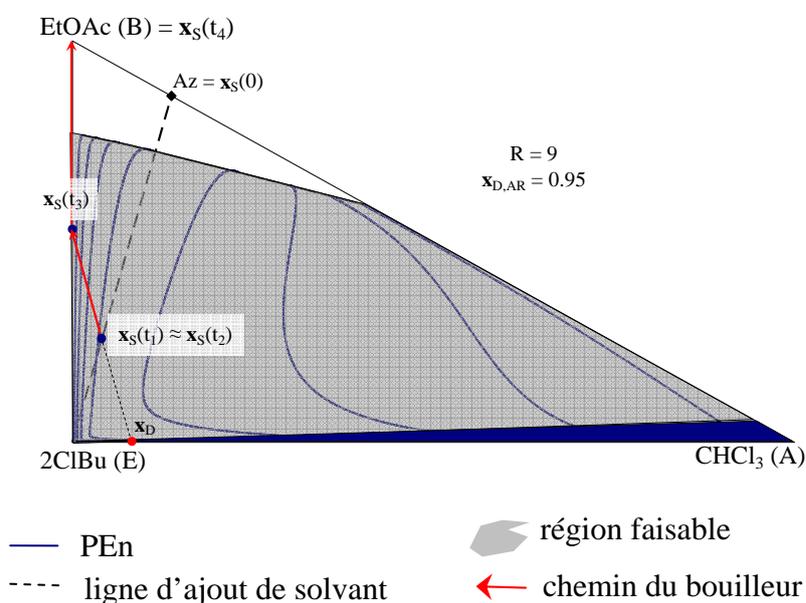


Figure 2.8 – Réalisation du procédé SDD assurant un produit binaire

La région faisable atteint le côté BE, c'est-à-dire que la récupération totale du composant A est possible en théorie. La séparation présentée sur la **Figure 2.8** assure une récupération totale du composant A parce que le chemin du bouilleur (ligne rouge) atteint le côté BE. Les étapes opératoires sont les suivantes :

1. ajout du solvant E au mélange à séparer (t_1)
2. démarrage de la colonne d'enrichissement (t_2)
3. production du mélange AE jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive sur le côté BE (t_3)
4. régénération du solvant E jusqu'au moment où B pur reste dans le bouilleur (t_4)
5. rechargement du bouilleur avec le distillat de l'étape 3 (t_5)
6. redémarrage de la colonne d'enrichissement (t_6)
7. production du constituant A jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive au sommet E (t_7)

Comme la rétention dans la colonne est négligée les concentrations dans le bouilleur à la fin de l'étape 1 ($\mathbf{x}_S(t_1)$) et de l'étape 2 ($\mathbf{x}_S(t_2)$) sont les mêmes. La **Figure 2.8** montre le chemin du bouilleur uniquement jusqu'à la fin de l'étape 4.

2.3.1.1 Effet du taux de reflux

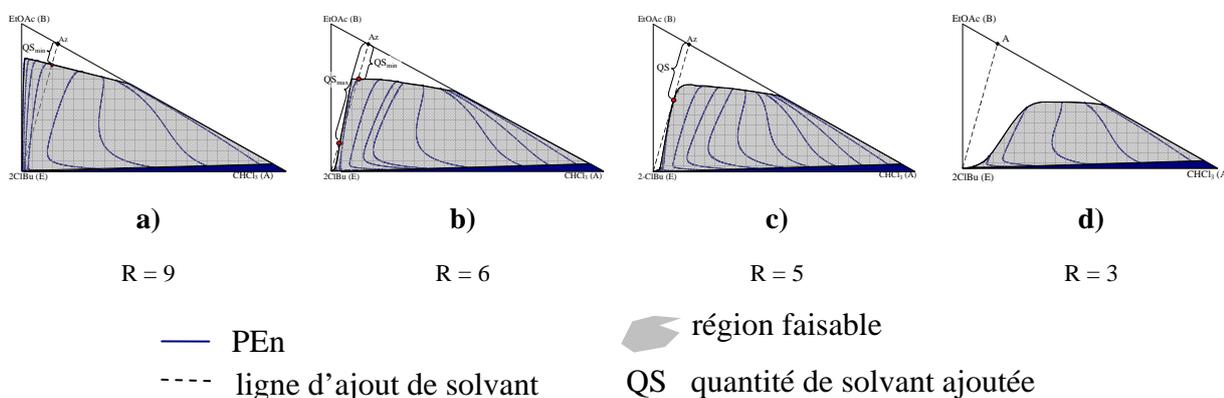


Figure 2.9 – RPEn assurant un produit binaire avec des taux de reflux finis

La **Figure 2.9** représente une série des RPEn avec différents taux de reflux. A côté des profils d'enrichissement (des lignes bleues) et de la région faisable des PEn (la zone grisée), la ligne d'ajout de solvant (la ligne pointillée) est aussi présentée sur chaque figure. Comme dans le cas du procédé étudié dans le *paragraphe 2.2.2.1* la région faisable des PEn décroît avec le taux de reflux, mais la région faisable est plus grande si le même taux de reflux est utilisé avec la nouvelle spécification.

La ligne d'ajout de solvant coupe la région faisable uniquement dans le cas où le taux de reflux est supérieur de 5. La ligne d'ajout de solvant est tangente à la région faisable des PEn avec un taux de reflux de 5, c'est-à-dire que le taux de reflux minimal est égal à 5 dans le cas de la séparation du mélange à la concentration azéotrope.

2.3.1.2 Effet de la quantité de solvant ajoutée

Dans le cas d'un taux de reflux fini, la ligne d'ajout de solvant peut :

- couper la région faisable une seule fois ($\infty > R > ?$)
- couper la région faisable deux fois ($? > R > 5$)
- être tangente à la région faisable ($R \approx 5$)

- éviter la région faisable ($R < 5$)

Lorsque la ligne d'ajout de solvant coupe la région faisable une seule fois, la quantité de solvant ajoutée ne possède qu'une valeur minimale (QS_{\min} sur la **Figure 2.9a**).

Dans le cas où la région faisable est coupée deux fois par la ligne d'ajout de solvant, il existe une valeur minimale (QS_{\min}) et une valeur maximale (QS_{\max}) de la quantité de solvant ajoutée. Les deux limites sont marquées sur la **Figure 2.9b**.

Si la ligne d'ajout de solvant est tangente à la région faisable, il n'y a qu'une seule valeur de la quantité du solvant (QS) qui permet de réaliser la production souhaitée (**Figure 2.9c**).

Dans tous les cas, jusqu'ici, la production du distillat spécifié est faisable seulement jusqu'au moment où le chemin du bouilleur traverse la frontière de la région faisable. Ainsi, dans le cas du reflux minimal, le procédé n'est faisable que pendant un moment infinitésimal. La récupération totale du composant A est possible uniquement dans le cas où la ligne d'ajout de solvant ne coupe qu'une seule fois la frontière de faisabilité (**Figure 2.9a**).

Si la région faisable n'est pas coupée il n'y a aucune quantité du solvant qui permet de produire le distillat spécifié.

2.3.2 Résultats des simulations

En appliquant la méthode de faisabilité, le procédé SDD a été déclaré faisable pour produire A pur en deux phases.

La séparation d'un mélange équimolaire a été étudiée. Les paramètres des colonnes et les conditions opératoires sont présentés dans le **Tableau 2.3**. Quand la pureté $\bar{x}_{D,AR}$ dans le bac de recette a atteint la valeur de 0.995, la simulation est arrêtée et les résultats visualisés.

Tableau 2.3 – Paramètres des calculs rigoureux

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| $x_S(0)$ | [0.5 ; 0.5 ; 0] |
| $U_S(0)$ | 6 litres \approx 68 mol |
| $x_S(t_1)$ | [0.215 ; 0.215 ; 0.57] |
| $U_S(t_1)$ | 15.46 litres \approx 158 mol |
| QS | 90 mol |
| $NET_{\text{théor}}$ | 45 |
| Q_S | 1.5 kW |
| R | 20 |
| $\bar{x}_{D,AR}$ | 0.995 |

L'évolution des fractions molaires du distillat dans la troisième étape (l'étape de production du distillat binaire) est présentée sur la **Figure 2.10**.

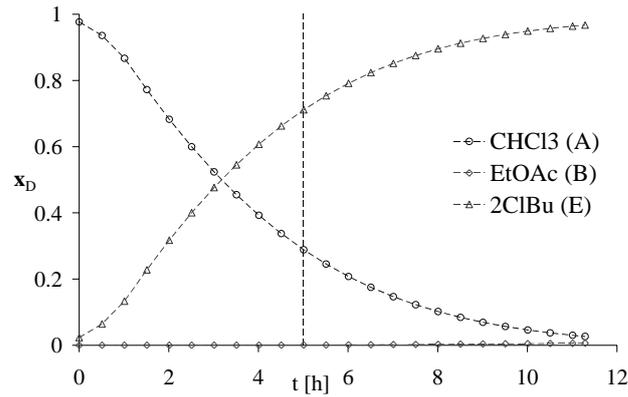


Figure 2.10 – Evolution des compositions du distillat dans le cas de la SDD

La composition du distillat change continûment. Le chemin de bouilleur avec deux profils de compositions à deux instants différents est présenté sur la **Figure 2.11**. L'un des deux profils représente les concentrations au sein de la colonne à la fin du démarrage ($\mathbf{x}(t_2)$), et l'autre celles à la 5^{ème} heure de la production du produit binaire ($\mathbf{x}(5h)$). Le deuxième instant est aussi marqué sur la **Figure 2.10** par la ligne pointillée.

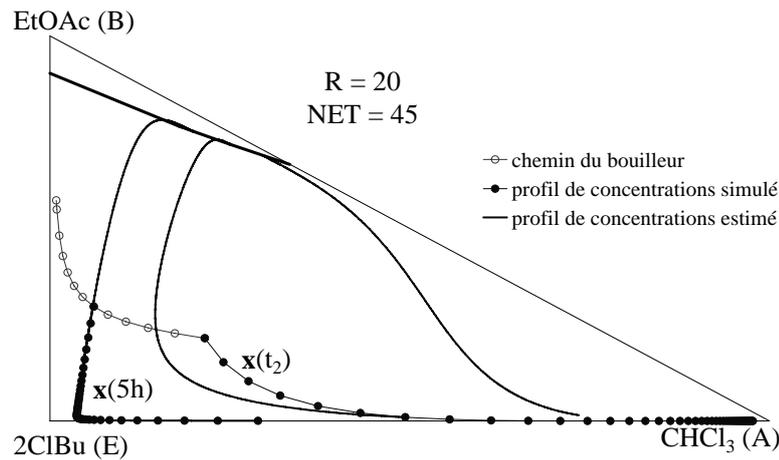


Figure 2.11 – Evolution du chemin du bouilleur avec deux profils de composition au sein de la colonne dans le cas de la SDD

Les résultats numériques sont présentés dans le **Tableau 2.4**. Quatre paramètres opératoires sont étudiés : la récupération du constituant A (τ_A), la productivité du procédé $\left(D_{\text{moy}} = \frac{\sum D}{t_3 - t_2} \right)$, la durée de la production ($t_3 - t_2$) et la rétention maximale du bouilleur au cours du processus ($U_{S,\text{max}}$).

Tableau 2.4 – Résultats numériques du calcul rigoureux

| | |
|--------------------|-------------|
| τ_A | 91.59 % |
| D_{moy} | 8.77 mol/h |
| $t_3 - t_2$ | 11.29 h |
| $U_{S,\text{max}}$ | 15.5 litres |

2.3.3 Résultats des expériences

2.3.3.1 Pilote expérimental

Une colonne en verre de 5 cm de diamètre et de 2 m de hauteur est utilisée. Les deux tiers inférieurs de la colonne contiennent un garnissage structuré et le tiers supérieur un garnissage vrac. L'alimentation peut être effectuée en deux endroits : directement au dessus du bouilleur (F_1) ou entre les deux tronçons de la colonne (F_2 sur la **Figure 2.12**).

Le bouilleur est un ballon tricol en verre d'une capacité d'un litre, équipé d'un thermomètre et d'un système de prise d'échantillons. Un bain d'huile thermostaté permet de chauffer le bouilleur.

Un condenseur couplé avec une tête de reflux est installé sur la colonne. La taux de reflux est contrôlé par un timer commandant la position du pointeau magnétique de la tête de reflux.

Le nombre d'étages théoriques a été déterminé pour le système étudié ; il est de 12.

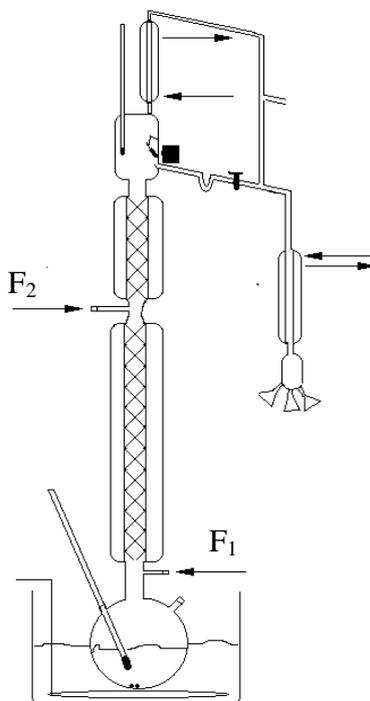


Figure 2.12 – Schéma du pilote expérimental

2.3.3.2 Produits et analyse

Les produits chimiques CHCl_3 (99.3 %) et EtOAc (99.91 %) proviennent de Reanal, le 2ClBu (99.9 %) de MERCK. Les compositions pendant les expériences sont déterminées par un chromatographe gaz (GC) de PerkinElmer AutoSystem XL équipé d'un catharomètre. La colonne d'analyse de 2 m est remplie avec des particules couvertes de PEG 1540. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25 psi). La température du four est de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, celle du détecteur de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et celle de l'injecteur de $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Les temps de rétention sont de 90 sec (2ClBu), de 162 sec (EtOAc) et de 342 sec (CHCl_3). Un exemple de chromatogramme est présenté dans l'Annexe III. L'erreur des mesures est à peu près de 5 % relatif. Comme le constituant B est

présent en faible quantité dans le distillat et le constituant E en légère quantité dans le bouilleur, les compositions sont déterminées avec une exactitude de quatre chiffres.

2.3.3.3 Faisabilité du processus

Le but de notre expérience est la confirmation de la faisabilité du procédé. Le bouilleur est rempli avec la charge qui a déjà été mélangée avec l'entraîneur. La composition du distillat et du bouilleur à reflux total est $\mathbf{x}_D(t_2) = [0.6247; 0.0110; 0.3643]$ et $\mathbf{x}_S(t_2) = [0.3363; 0.6276; 0.0361]$. La composition du distillat n'est pas pure du tout, mais la pureté respecte la spécification en fraction molaire réduite. La mesure des compositions du distillat et du bouilleur à $R = 18$ se trouve sur la **Figure 2.13**. La composition du distillat est initialement dirigée le long du côté AE, puis elle change brusquement de trajectoire. Ce changement brusque est provoqué par la traversée de la frontière de la région faisable par le chemin du bouilleur (**Figure 2.13**). Le procédé de la SDD est donc faisable pour produire le mélange binaire de AE, mais la récupération du composant A est limitée, comme on l'a prévu.

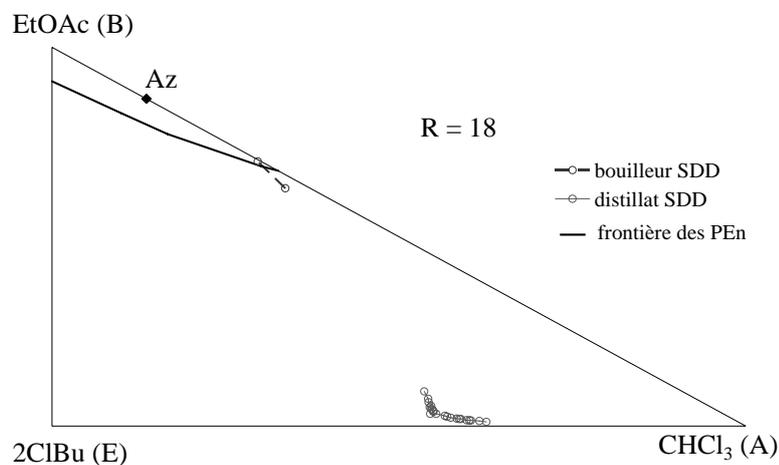


Figure 2.13 – Mesure du bouilleur et du distillat du procédé

2.4 DED en une phase (étude de faisabilité)

Du point de vue de l'étude de faisabilité, la distillation extractive discontinue (DED) possède deux degrés de liberté supplémentaires comparé à SDD : la concentration du solvant et son débit. Puisque seule l'incidence du solvant pur est étudiée, le degré de liberté augmente de un. Cette augmentation du degré de liberté signifie qu'une série des réseaux de profils d'extraction (RPEX) doit être tracée pour chaque taux de reflux étudié.

Le fonctionnement à reflux total ou bien aux différents taux de reflux finis a été étudié.

2.4.1 Fonctionnement à reflux total

La **Figure 2.14** représente un RPEX et les courbes de résidu. Le rapport du débit molaire de l'alimentation et du débit vapeur au sein de la colonne (F/V) est égal à 0.2. Tous les PEX se dirigent vers le même point. Ce point, qui se trouve sur le côté AE, est le nœud stable des profils d'extraction (SN_{Ex}).

La présence de la zone d'extraction ne change pas la faisabilité de la séparation en appliquant un reflux total parce que les courbes de résidu forment une seule région faisable sur l'ensemble du domaine.

Même si la faisabilité ne change pas par rapport à la SDD, les étapes opératoires changent un peu. L'ajout du solvant au début du processus n'est pas nécessaire à cause de la zone d'extraction. De plus, le chemin du bouilleur est différent à cause de l'alimentation continue (**Figure 2.14**).

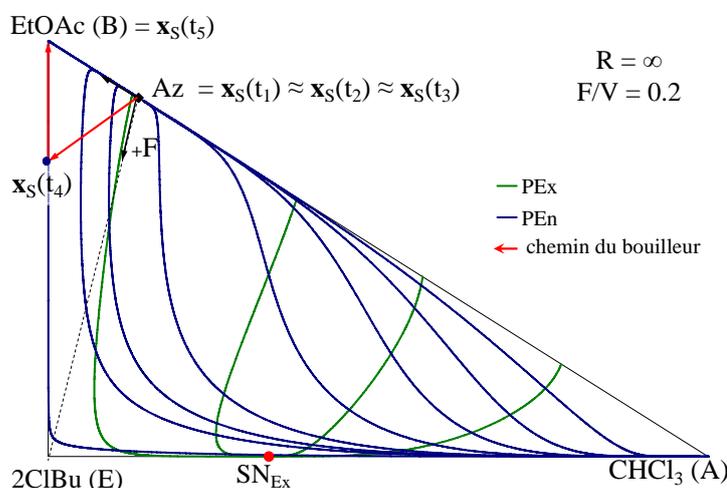


Figure 2.14 – Réalisation du procédé DED à reflux total

Les étapes opératoires de la DED sont les suivantes :

1. chargement du mélange à séparer dans le bouilleur (t_1)
2. démarrage de la colonne d'enrichissement (t_2)
3. début de l'alimentation avec un taux de reflux infini jusqu'à la composition souhaitée en tête de la colonne (t_3)
4. alimentation continue du solvant et production du constituant A jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive sur le board BE (t_4)

5. arrêt de l'alimentation et régénération du solvant E jusqu'au moment où il ne reste que B pur dans le bouilleur (t_5)

La durée de l'étape 3 dépend de la rétention dans la colonne et au condenseur. Comme au niveau de l'étude de faisabilité elle est négligée, $x_S(t_1)$, $x_S(t_2)$ et $x_S(t_3)$ ont la même valeur.

2.4.1.1 Effet du débit molaire de l'alimentation

La **Figure 2.15** représente une série des RPEX avec différents débits d'entraîneur. Les PEX possèdent un seul point singulier (SN_{Ex}) indépendamment du rapport F/V. La position du nœud stable change avec le rapport F/V. Il se dirige le long du côté AE à partir du sommet A ($F/V = 0$) jusqu'au sommet E ($F/V = \infty$).

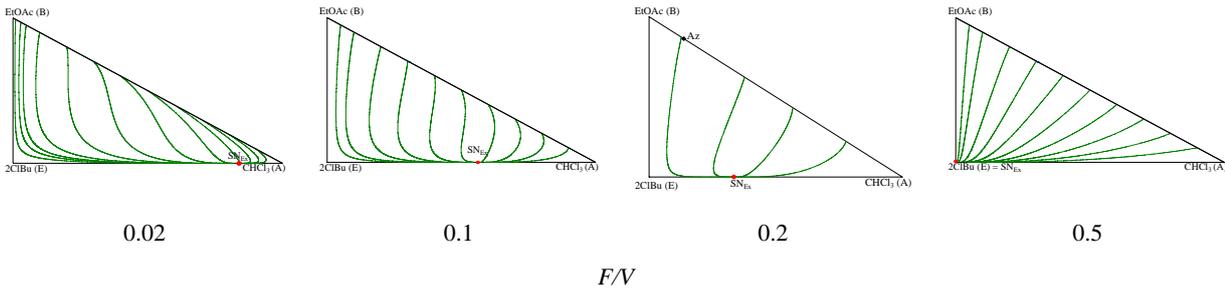


Figure 2.15 – Réseaux de profils d'extraction à reflux total

L'application d'un rapport F/V de 0.5 ou supérieur à 0.5 doit être évitée parce que dans ce cas les profils d'extraction finissent dans le coin E et la séparation devient infaisable.

2.4.2 Fonctionnement à reflux fini

La forme des profils de concentration dans la section d'extraction (PEX) et la position des points singuliers des PEX dépendent fortement de la composition du constituant le plus léger ($x_{D,A}$), et légèrement des compositions des autres constituants ($x_{D,B}$, $x_{D,E}$). A cause de cela le calcul d'un seul RPEX est suffisant pour chaque taux de reflux si le produit souhaité est presque pur A.

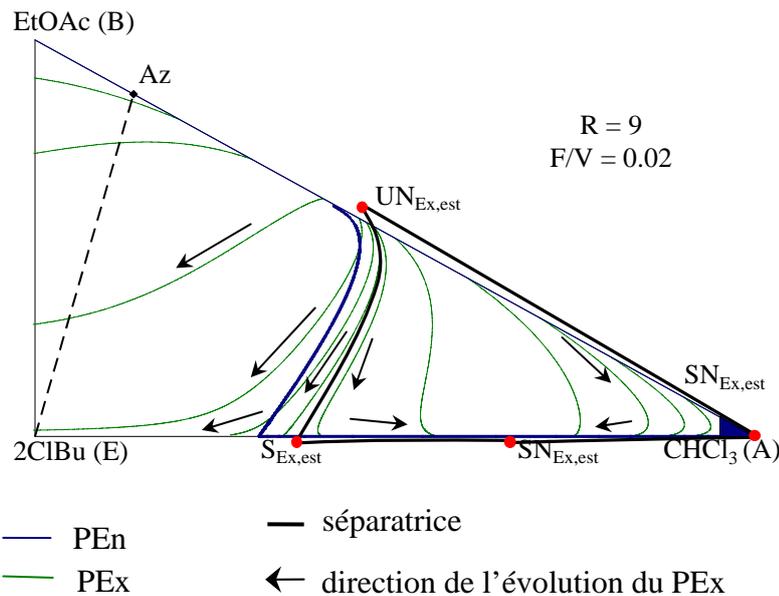


Figure 2.16 – Réseau des profils d'extraction à taux de reflux fini

La Figure 2.16 représente un exemple des RPEx. La frontière de la région faisable des PEn (courbe bleue), les points singuliers estimés (points rouges) et également les séparatrices estimées (courbes en gras) sont marquées sur la Figure 2.16. Les flèches montrent la direction de l'évolution des profils d'extraction.

Bien que des compositions négatives, c'est-à-dire des compositions à l'extérieur du triangle de compositions n'aient pas de signification, la détermination de ces points singuliers vaut la peine. Les séparatrices courent toujours entre des points singuliers, et la connaissance de tous les points singuliers et de toutes les séparatrices nous donne la même information qu'un réseau de profils entier, mais leur calcul a besoin de moins de temps si on y arrive. Frits et al. (2005, 2006) a déterminé la position exacte de tous les points singuliers avec un seul calcul en appliquant la technique de l'arithmétique d'intervalle. Le calcul des séparatrices elles-mêmes n'est pas encore résolu, mais la technique de l'arithmétique d'intervalle est prometteuse aussi pour ce problème.

La **Figure 2.17** représente des RPEx pour différents taux de reflux finis et pour différents débits d'entraîneur. Tous les réseaux sont tracés en utilisant la même spécification du distillat ($\mathbf{x}_D = [0.95 ; 0.025 ; 0.025]$). Les frontières de la région faisable des PEn sont marquées sur chaque réseau, ainsi que la croissance de la région faisable grâce à l'utilisation de la section extractive (zone grisée sur chaque réseau) s'il y en a une.

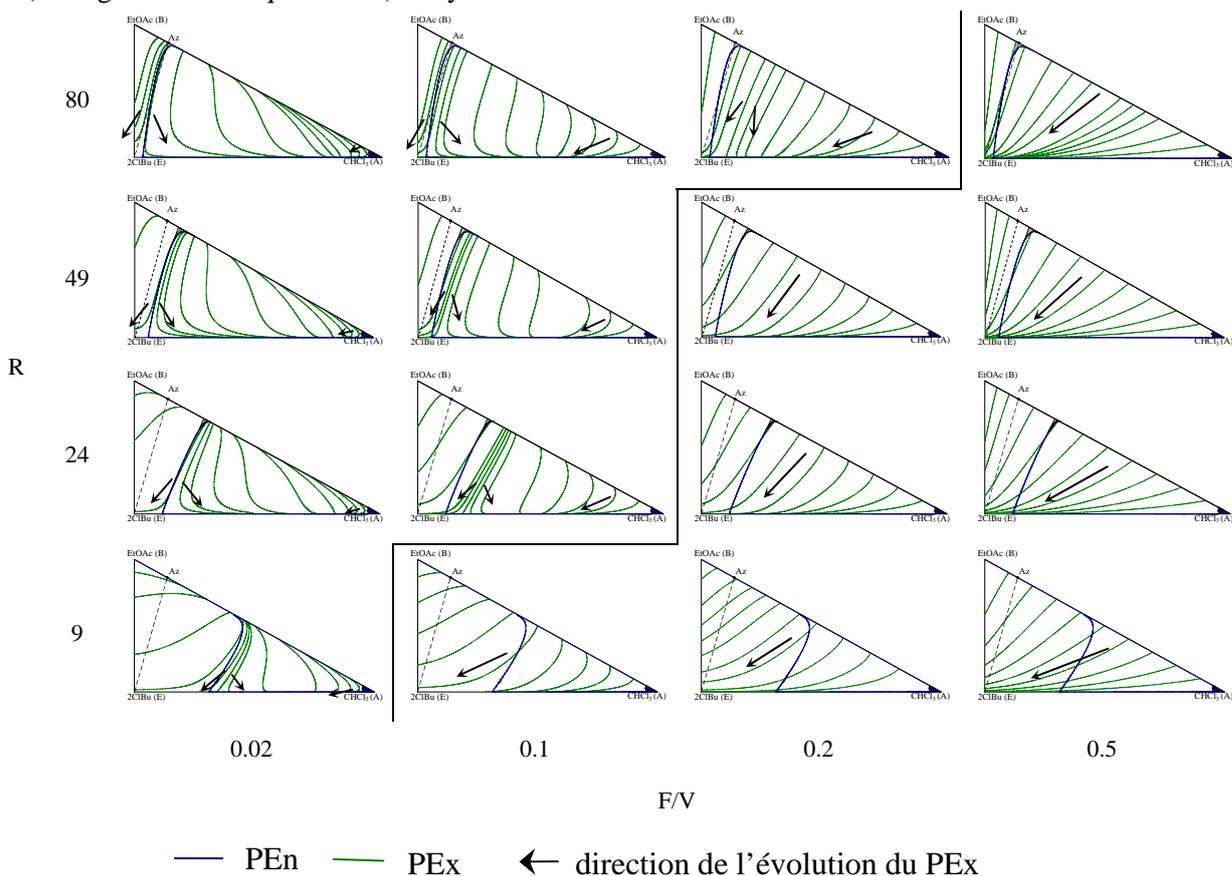


Figure 2.17 – Réseaux de profils d'extraction à taux de reflux fini

2.4.2.1 Effet du taux de reflux

En fonction du taux de reflux fini, des séparatrices des PEx apparaissent. Les réseaux à gauche de la ligne sur la **Figure 2.17** comportent une séparatrice des PEx. Les séparatrices elles-mêmes ne

sont pas marquées sur les réseaux mais leurs présences sont remarquables grâce aux flèches qui indiquent la direction des profils. Dans le cas où une séparatrice des PEx existe, un nœud stable (SN_{Ex}) aussi se trouve près du triangle de compositions. Aucun SN_{Ex} n'est marqué sur les figures parce qu'ils sont à l'extérieur du triangle et leurs positions exactes n'étaient pas déterminées. Le logiciel thermodynamique utilisé (BibPhyAdd-In 1.7.1.0) ne traite pas les concentrations négatives.

Une décroissance du taux de reflux engendre des profils d'extraction de plus en plus parallèles au côté AE. Dans le cas où une séparatrice des PEx existe, une diminution du taux de reflux entraîne un déplacement de celle-ci vers le sommet A.

2.4.2.2 Effet du débit molaire de l'alimentation

Dans le cas d'un débit d'entraîneur faible, un nœud stable (SN_{Ex}) et également une séparatrice des PEx existent ; SN_{Ex} et la séparatrice se rapprochent avec l'augmentation du débit d'entraîneur. Au moment où SN_{Ex} atteint la séparatrice tous les deux disparaissent et tous les PEx convergent vers le coin E ou le côté AE.

L'utilisation d'une alimentation continue ne change pas la faisabilité du procédé et l'augmentation du débit molaire non plus. Dans le *paragraphe 2.2.2.1*, il a été montré que la production du distillat spécifié appliquant la SDD est faisable uniquement dans le cas d'un taux de reflux supérieur à 75. Dans le cas de la DED l'agrandissement de la région faisable (les zones grisées sur la **Figure 2.17**) n'assure pas que le mélange à la concentration azéotropique peut être séparé en appliquant un taux de reflux réduit. La ligne d'ajout de solvant ne coupe la zone grisée uniquement dans le cas d'un taux de reflux de 80.

2.5 DED en deux phases (fonctionnement à reflux fini)

2.5.1 Etude de faisabilité

Au niveau de l'étude de faisabilité, deux types de distillation extractive discontinue doivent être distingués : l'une sans la section d'extraction et l'autre avec. Dans les paragraphes suivants ces deux variantes seront étudiées.

2.5.1.1 Configuration sans la section d'extraction

Dans le cas de l'absence de la section d'extraction le calcul des profils d'enrichissement (PE_n) est suffisant pour étudier la faisabilité du procédé de la DED. Dans ce cas l'entraîneur est alimenté directement dans le bouilleur de la colonne. La **Figure 2.18** est un exemple académique qui permet de présenter les étapes opératoires de la DED alimentée directement dans le bouilleur :

1. ajout du solvant E au mélange à séparer (t_1)
2. démarrage de la colonne d'enrichissement (t_2)
3. début de l'alimentation et production du mélange AE jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive sur le côté BE (t_3)
4. arrêt de l'alimentation et régénération du solvant E jusqu'au moment où B pur reste dans le bouilleur (t_4)
5. rechargement du bouilleur avec le distillat de l'étape 3 (t_5)
6. redémarrage de la colonne d'enrichissement (t_6)
7. production du constituant A jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive au sommet E (t_7)

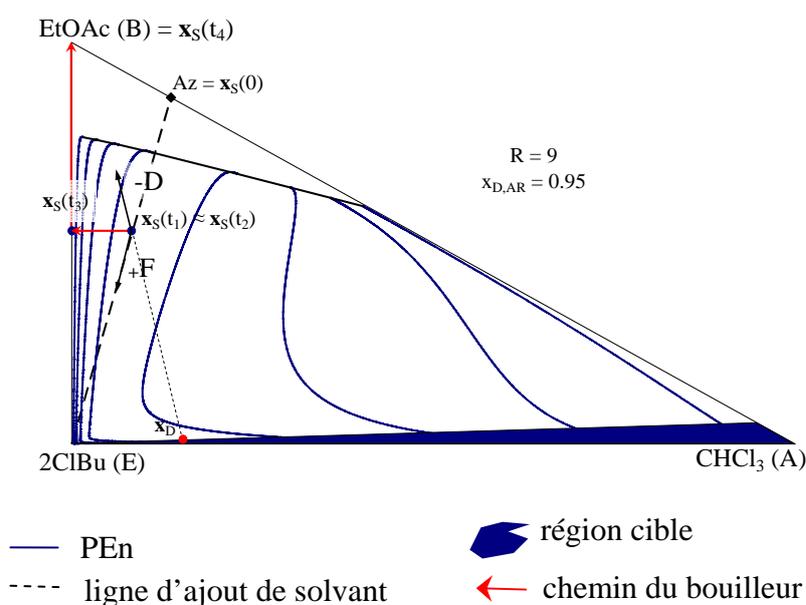


Figure 2.18 – Réalisation du procédé DED assurant un produit binaire

Le principal mérite de l'alimentation continue est expliqué sur la **Figure 2.19**. Dans le cas du procédé de la DED, le chemin du bouilleur est déterminé par l'alimentation du solvant et par le

soutirage du produit. En conséquence, le procédé DED permet d’atteindre une récupération du composant A plus grande avec la même quantité de solvant ajoutée au début de la séparation.

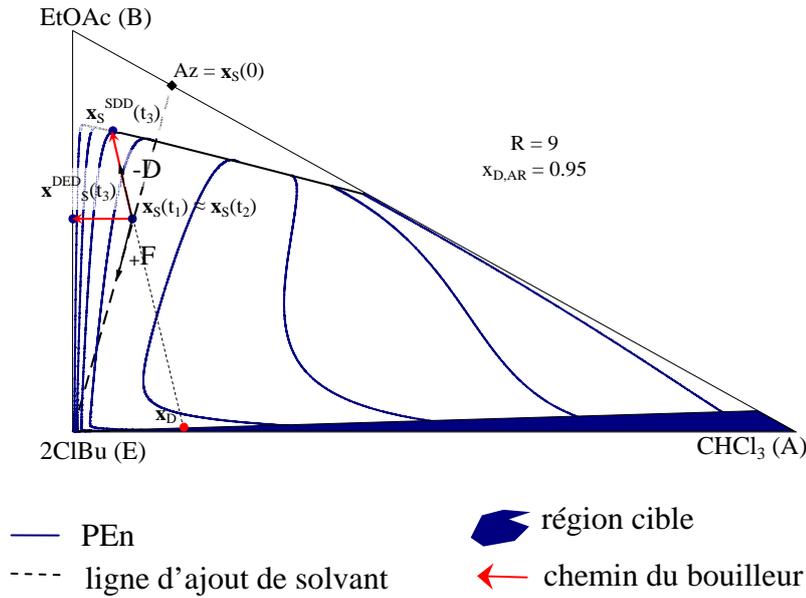


Figure 2.19 – Evolution du chemin du bouilleur dans le cas de la SDD et de la DED

Dans le cas de la SDD la composition du bouilleur à la fin de l’étape 3 ($x_S^{SDD}(t_3)$) se trouve sur la frontière de la faisabilité, c’est-à-dire que la récupération du composant A n’est pas totale. Par contre, dans le cas de la DED la concentration ($x_S^{DED}(t_3)$) se trouve sur le côté BE, ce qui signifie la récupération totale du constituant A.

2.5.1.2 Configuration avec une section d’extraction

Comme il est précisé dans l’introduction du *paragraphe 2.4*, le procédé de la DED possède un degré de liberté supérieur à celui de la SDD. A cause de cela, des séries des réseaux de profils d’extraction (RPEX) doivent être calculées. De plus, la situation est plus compliquée dans le cas d’une région cible binaire ($x_{D,AR}$) que dans le cas d’une cible constituée d’un produit presque pur ($x_{D,A}$). Comme la forme des profils d’extraction (PEX) et la position des points singuliers des PEX dépendent fortement de la composition du constituant le plus léger, un RPEX doit être tracé pour chaque profil d’enrichissement.

Les PEX qui traversent le profil d’enrichissement (PEen) correspondent forment la zone faisable des PEX. La région faisable des PEX correspond à la fusion des zones faisables générées par l’ensemble des PEn.

Trois séries des RPEX sont présentées sur les **Figure 2.20**, **Figure 2.21** et **Figure 2.22**. Tous les réseaux sont tracés avec la spécification $x_{D,AR} \geq 0.95$. Le profil d’enrichissement correspondant (ligne bleue) est marqué sur chaque réseau. Les trois premiers triangles représentent des RPEX et les zones faisables des PEX (zones grisées). Le quatrième triangle montre la fusion des zones faisable des PEX et la frontière de la région faisable des PEn. Avec cette présentation, la croissance de la région faisable, grâce à la zone d’extraction, est remarquable s’il y en a une.

Le nœud instable des profils d’extraction (UN_{EX}) est aussi marqué sur les figures avec un point rouge s’il se trouve dans le triangle de compositions. La séparatrice des PEX n’est pas marquée sur

les réseaux mais sa présence est mentionnée par les flèches qui montrent la direction de l'évolution des profils.

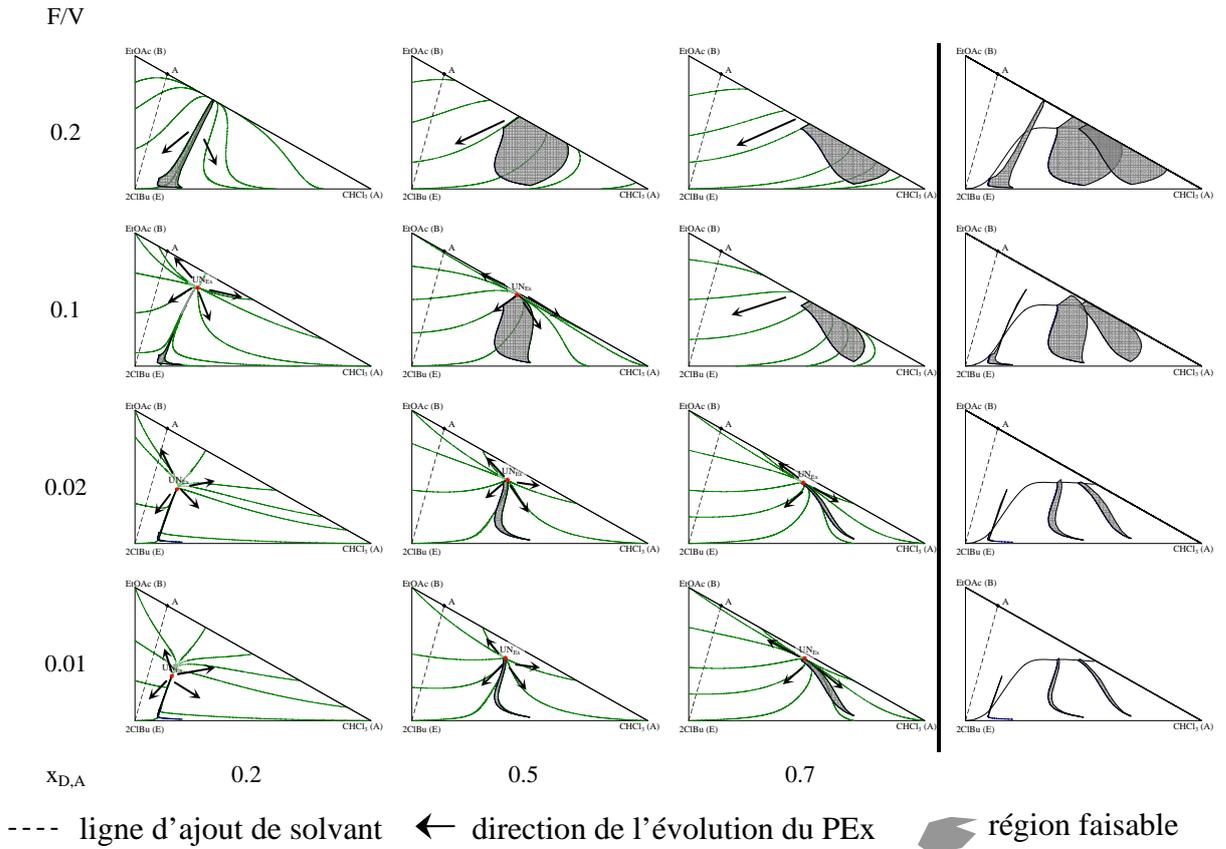


Figure 2.20 – Réseaux et région faisable de profils d'extraction à $R = 3$

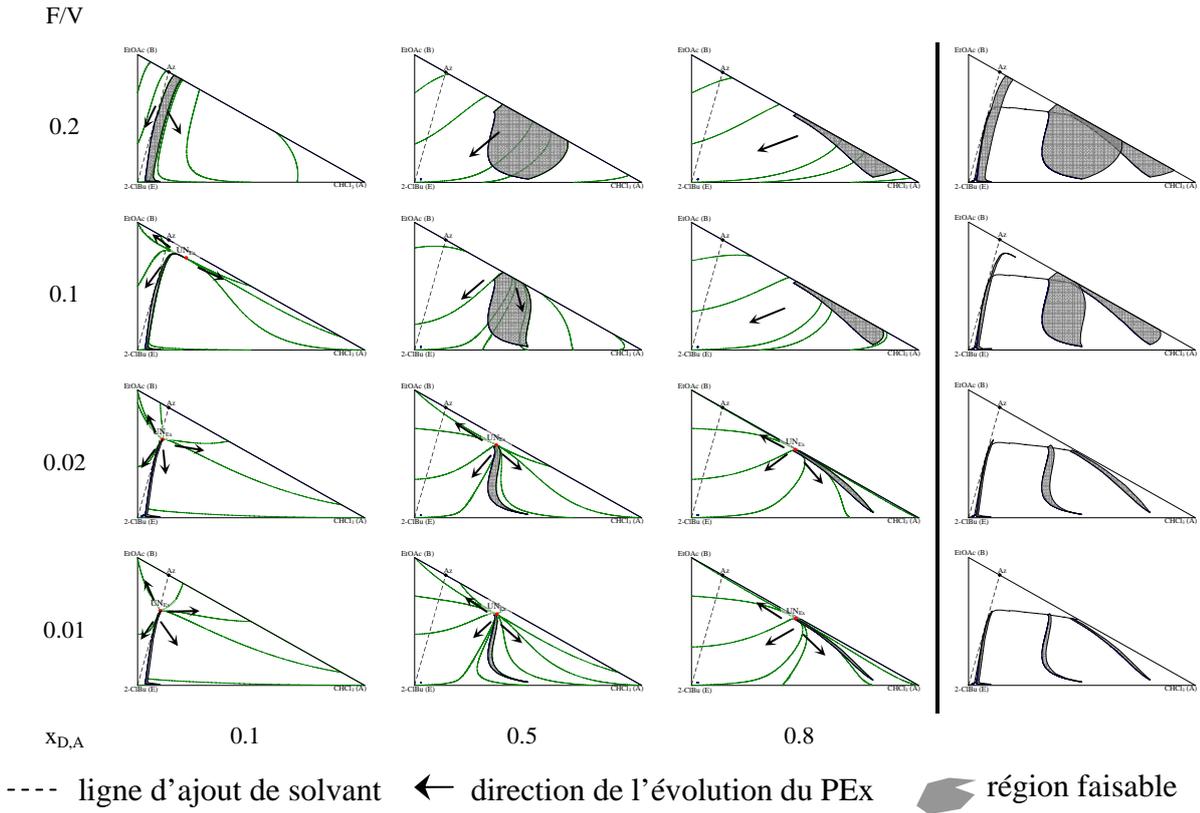


Figure 2.21 – Réseaux et région faisable de profils d'extraction à R = 5

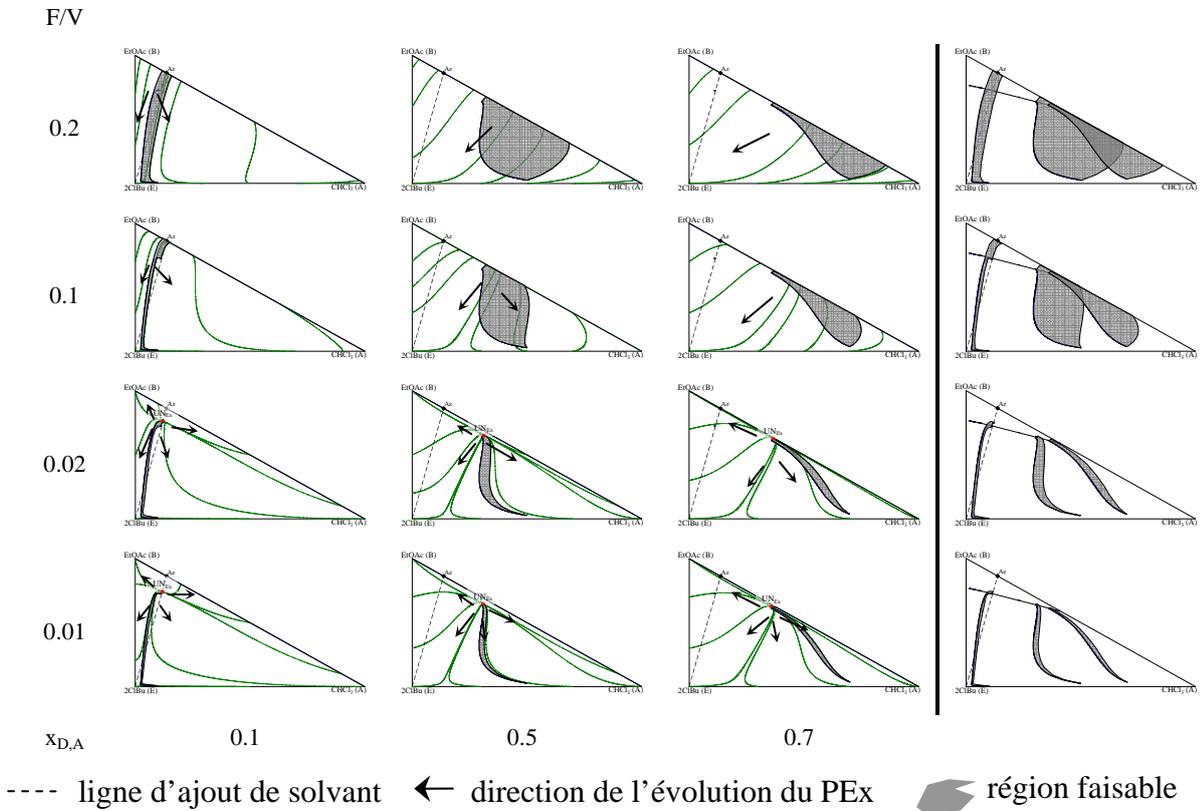


Figure 2.22 – Réseaux et région faisable de profils d'extraction à R = 9

Effet du taux de reflux

Dans le cas où tous les paramètres de procédé sont constants (F/V , $x_{D,AR}$, D) excepté le taux de reflux (R), le nœud instable des profils d'extraction (UN_{Ex}) se trouve plus proche du milieu du triangle de compositions (**Figure 2.23**), s'il y en a un. Dans le cas de la présence de UN_{Ex} une séparatrice des PEx apparaît aussi.

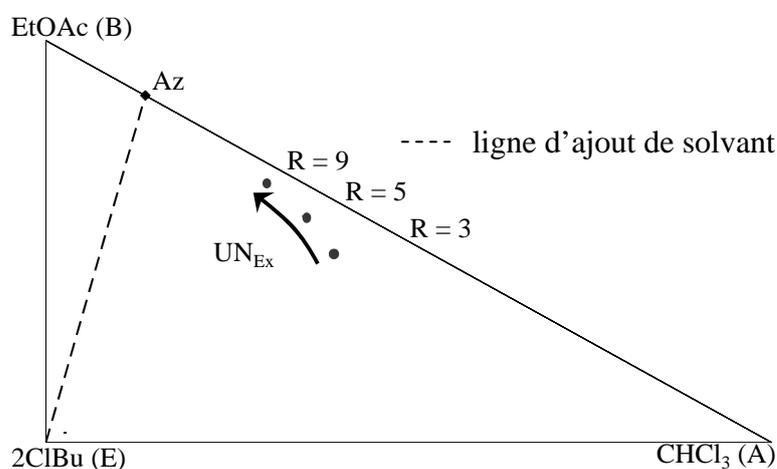


Figure 2.23 – Position du UN_{Ex} en fonction du taux de reflux fini
 $F/V = 0.01$, $x_{D,AR} = 0.95$, $x_{D,A} = 0.5$

La décroissance du taux de reflux engendre une séparatrice, qui s'éloigne du côté BE. De plus, la zone de faisabilité est de plus en plus petite si le taux de reflux est diminué. Cette décroissance est la conséquence de profils d'enrichissement de plus en plus courts. L'effet du taux de reflux sur la zone de faisabilité est présenté sur la **Figure 2.24**.

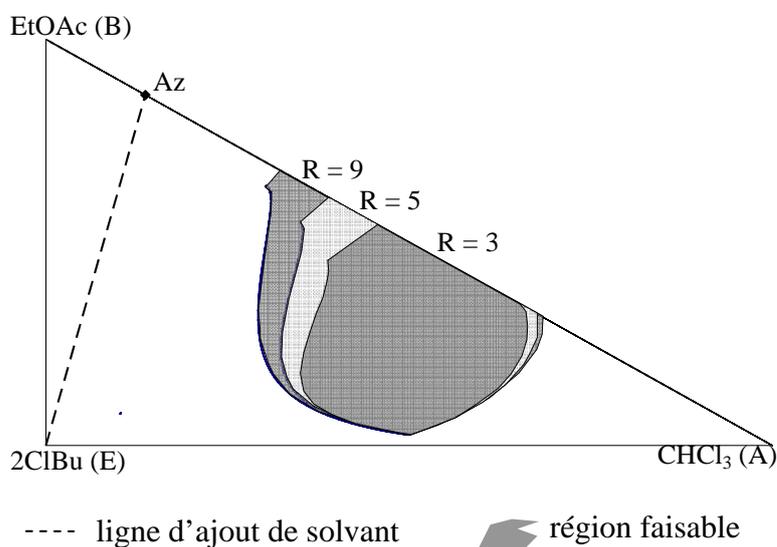


Figure 2.24 – Région faisable des profils d'extraction
 $F/V = 0.2$, $x_{D,AR} = 0.95$, $x_{D,A} = 0.5$

Effet du débit molaire de l'alimentation

L'augmentation du débit molaire de l'alimentation assure une croissance de la zone faisable (voir les quatrièmes dessins, un en dessous l'autre, sur les **Figure 2.20**, **Figure 2.21** et **Figure 2.22**). Bien que la zone faisable, et par conséquent la région faisable (fusion des zones faisables)

grandisse, cette augmentation ne signifie pas une région préférable à la région faisable des PEn en regardant la séparation du mélange à la concentration azéotrope.

De telles régions faisables des PEx contiennent la concentration azéotrope et la ligne d'ajout de solvant qui sont déterminées avec un taux de reflux supérieur à 5. Donc le taux de reflux minimal est près de la valeur de 5, qui est la même valeur que la configuration étudiée dans le dernier paragraphe.

C'est-à-dire que le seul avantage de l'application d'une zone d'extraction est que l'ajout du solvant au début de la séparation peut être abandonné.

2.5.2 Résultats des simulations

2.5.2.1 Faisabilité du procédé et comparaison avec la SDD en deux phases

En appliquant la méthode de faisabilité, le procédé DED a été déclaré faisable pour produire A pur en deux phases. La séparation d'un mélange équimolaire a été étudiée afin de faciliter la comparaison des procédés SDD et DED. Les paramètres géométriques et les conditions opératoires sont présentés dans le **Tableau 2.5** pour les deux procédés.

La quantité de solvant appliquée (Q_S) est identique pour les deux simulations, mais dans le cas du procédé DED le solvant est alimenté directement dans le bouilleur. Le débit d'alimentation et la quantité de chaleur au bouilleur correspondent approximativement au taux de $F/V \approx 0.05$.

Tableau 2.5 – Paramètres des calculs rigoureux pour comparer les procédés SDD et DED

| | SDD | DED |
|------------------|--------------------------------|---------------------------|
| $x_S(0)$ | [0.5 ; 0.5 ; 0] | |
| $U_S(0)$ | 6 litres \approx 68 mol | |
| $x_S(t_1)$ | [0.215 ; 0.215 ; 0.57] | [0.5 ; 0.5 ; 0] |
| $U_S(t_1)$ | 15.46 litres \approx 158 mol | 6 litres \approx 68 mol |
| Q | 90 mol | |
| $NET_{théor}$ | 45 | |
| Q_S | 1.5 kW | |
| R | 20 | |
| $\bar{x}_{D,AR}$ | 0.995 | |
| F | 0 | 9 mol/h |

L'évolution des fractions molaires du distillat dans la troisième étape (étape de production du distillat binaire) est présentée sur la **Figure 2.25**. La composition du distillat est constante pendant plus d'une heure grâce à l'alimentation de l'entraîneur.

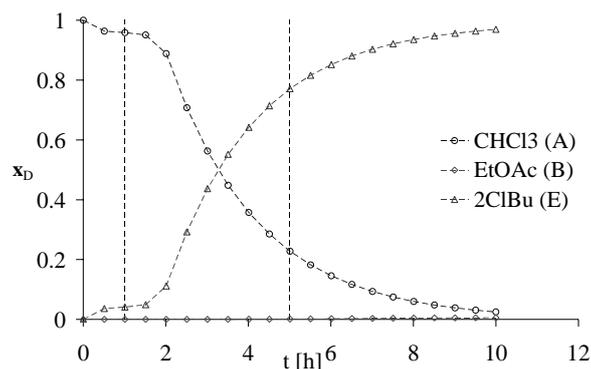


Figure 2.25 – Evolution de la composition du distillat

Le chemin du bouilleur, avec deux profils de compositions à deux instants différents, est présenté sur la **Figure 2.26**. L'un des deux profils représente les concentrations au sein de la colonne à la 1^{ère} heure de production du produit binaire ($x(1h)$), et l'autre celles à la 5^{ème} heure ($x(5h)$).

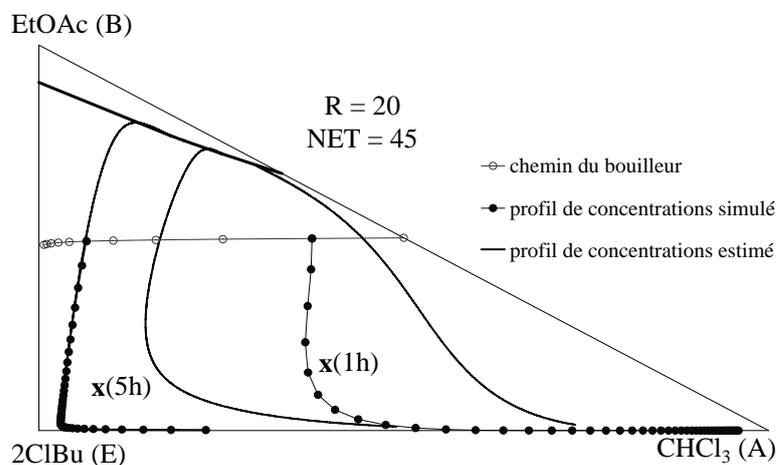


Figure 2.26 – L'évolution du chemin du bouilleur avec deux profils de compositions au sein de la colonne

Dans les deux cas les simulations sont spécifiées pour que la pureté dans le bac de recette et la quantité de l'entraîneur consommée soient les mêmes. Les résultats numériques sont résumés et comparés dans le **Tableau 2.6**.

Tableau 2.6 – Résultats des calculs rigoureux pour comparer les procédés SDD et DED en deux phases

| | SDD | DED |
|--------------------|------------|------------|
| τ_A | 91.59 % | 91.96 % |
| D_{moy} | 8.77 mol/h | 8.13 mol/h |
| $t_3 - t_2$ | 11.29 h | 10.0 h |
| $U_{S,\text{max}}$ | 15.5 liter | 7.1 liter |

La DED fournit le même produit plus rapidement que SDD, et la rétention maximale du bouilleur est beaucoup plus petite que dans le cas de SDD. C'est-à-dire que le procédé de DED permet de

séparer une charge deux fois plus grande que celui de SDD dans la même unité. Par contre SDD fourni la même pureté avec une productivité $\left(D_{\text{moy}} = \frac{\sum D}{t_3 - t_2} \right)$ légèrement plus grande.

2.5.2.2 Analyse de sensibilité de la DED

Les résultats de l'analyse de sensibilité sont présentés dans ce chapitre. Le taux de récupération du composant A (τ_A) et la productivité de la troisième étape (D_{moy}) ont été étudiés en faisant varier un paramètre indépendamment des autres. Les paramètres de la base de comparaison sont présentés dans le **Tableau 2.7**.

Tableau 2.7 – Paramètres initiaux permettant l'analyse de sensibilité de DED

| | |
|----------------------|-------------------------------|
| $x_S(0)$ | [0.137 ; 0.863 ; 0] |
| $U_S(0)$ | 4.3 litres \approx 45.2 mol |
| $x_S(t_1)$ | [0.1 ; 0.635 ; 0.265] |
| $U_S(t_1)$ | 6 litres \approx 61.5 mol |
| $NET_{\text{théor}}$ | 50 |
| Q_S | 1.5 kW |
| R | 24 |
| $x_{D,A}$ | 0.86 |
| F | 7.2 mol/h |

Le débit molaire spécifié (F) signifie un taux de $F/V \approx 0.04$. Toutes les simulations ont été réalisées de manière à ce que la fraction molaire réduite du bac de recette ($\bar{x}_{D,AR}$) soit de 0.98 à la fin de la troisième étape du procédé.

Effet du taux de reflux

La variation du taux de reflux (R) cause un effet contradictoire sur τ_A et D_{moy} (**Figure 2.27**). La **Figure 2.27** représente l'évolution habituelle de τ_A et de D_{moy} dans le cas de la distillation discontinue. Comme il y a un effet antagoniste, le taux de reflux devrait posséder une valeur optimale, mais la détermination des valeurs optimales n'est pas le but de l'analyse de sensibilité.

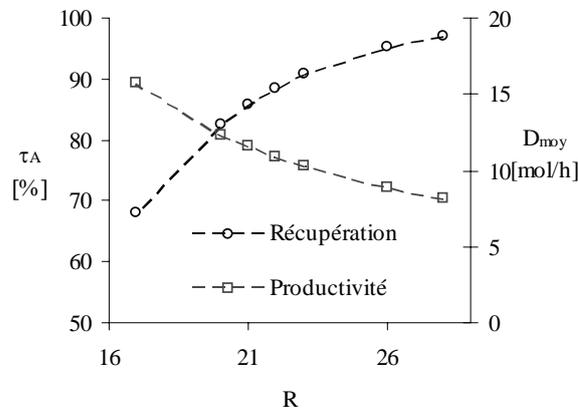


Figure 2.27 – Effet du taux de reflux

Effet du débit molaire d'alimentation

L'effet du débit molaire ou bien du rapport de F/V est présenté sur la **Figure 2.28**. Au dessous de $F/V \approx 0.03$, la récupération du composant A diminue pendant que la productivité augmente avec le taux de F/V . Au dessus de cette valeur, la décroissance de D_{moy} et l'augmentation de τ_A sont plus légères.

Si le rapport de F/V est très petit, le procédé ressemble plus à une distillation discontinue qu'à une distillation extractive discontinue, et le chemin du bouilleur suit une direction incorrecte. La décroissance de la récupération peut être expliquée à l'aide de la **Figure 2.19**. Lorsque le débit molaire d'alimentation est trop petit, le chemin du bouilleur croise la frontière de la région faisable et n'atteint pas le côté BE, ce qui signifie une récupération totale du composant A. Avec $F/V = 0.03$, le chemin du bouilleur croise la frontière très proche du côté BE et l'augmentation de F/V ne change pas beaucoup l'évolution de la composition du bouilleur.

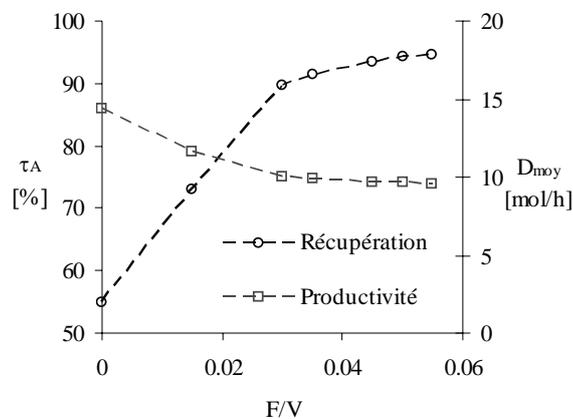


Figure 2.28 – Effet du rapport de F/V

Effet du nombre d'étages théoriques dans la zone d'enrichissement

Le nombre de plateaux d'enrichissement a juste un petit effet sur la productivité, mais le taux de récupération augmente fortement avec celui-ci (**Figure 2.29**). Les évolutions portées sur la **Figure 2.29** τ_A et D_{moy} sont comparables à celles montées habituellement en distillation discontinue.

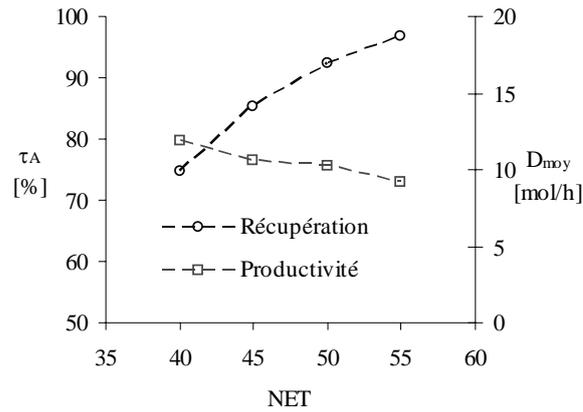


Figure 2.29 – Effet du NET_{En}

Effet de la position de l'alimentation

Alimenter quelques plateaux au-dessus du bouilleur n'a pas d'effet considérable, mais une légère décroissance de D_{moy} et une augmentation légère de τ_A sont remarquables sur la **Figure 2.30**. On n'a que peu d'effet, car la composition de la charge est dans la région faisable des PEn. Dans ce cas la zone d'extraction n'a pas d'effet sur la faisabilité.

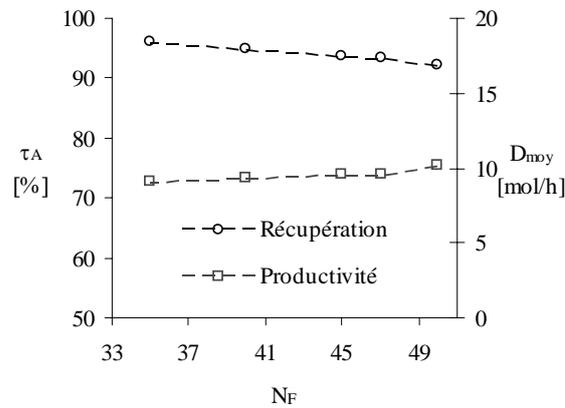


Figure 2.30 – Effet de la position de l'alimentation

Effet de la rétention des plateaux

Les résultats présentés jusqu'ici ont été obtenus avec une rétention nulle de la colonne : toute la dynamique du système était donc uniquement liée au bouilleur. L'effet de la rétention est négligeable sur la récupération ou sur la productivité (**Figure 2.31**). La rétention de l'ensemble colonne et du condenseur est marquée sur la figure comme étant le pourcentage de la rétention initiale dans le bouilleur.

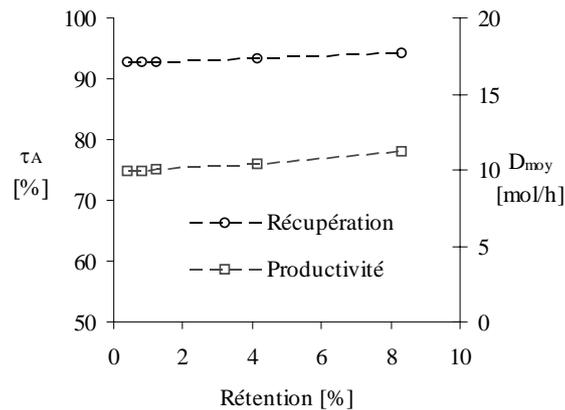


Figure 2.31 – Effet de la rétention

Les simulations ont validé les résultats des études de faisabilité et permis de voir l'effet des différents paramètres opératoires (F/V , R , NET , etc.). Les effets du taux de reflux (R) et du nombre d'étages théoriques (NET) sont les mêmes dans le cas de la DED que dans une distillation discontinue classique. Les deux paramètres possèdent leur valeur minimale au point de vue de faisabilité, et leur valeur maximale aussi au point de vue économique. Bien sûr, les paramètres additionnels (débit d'alimentation, F ; nombre d'étages théoriques dans la zone d'extraction NET_{Ex} , etc.) augmentent le nombre d'effet à étudier.

2.5.3 Résultats des expériences

2.2.3.4 Faisabilité du processus

Le but de l'expérience est de vérifier si la composition du distillat reste sur le côté AE avec l'alimentation continue de l'entraîneur. Le mélange de la première expérience (*paragraphe 2.3.3.3*) est rechargé dans le bouilleur. La composition du distillat et du bouilleur à reflux total est $\mathbf{x}_D(t_2) = [0.6384 ; 0.0198 ; 0.3418]$ et $\mathbf{x}_S(t_2) = [0.3376 ; 0.6302 ; 0.0322]$. Ainsi, l'état de la colonne après le démarrage est similaire à celui obtenu dans l'expérience de la SDD. Le distillat contient un peu plus de constituant lourd que dans le cas de la SDD.

La mesure du distillat et du bouilleur se trouve sur la **Figure 2.32**. Dans le cas de DED, la composition du distillat se dirige le long du côté AE et le chemin du bouilleur ne quitte pas la région faisable prédite. L'expérience confirme donc que le procédé de la DED est faisable comme on l'avait établi.

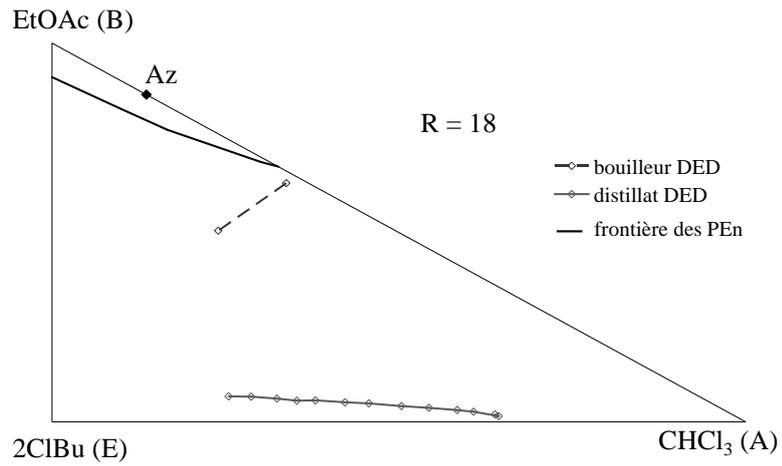


Figure 2.32 – Mesure du bouilleur et du distillat du procédé

2.6 Naissance du procédé IDED

2.6.1 Configurations classiques de la DED

Le **Tableau 2.8** présente les étapes opératoires nécessaires pour chaque type de mélange étudié (Steger et al., 2005), en fonction de la volatilité des constituants et de celle de l'azéotrope. Notons que cette propriété détermine de façon stricte les étapes opératoires.

Le principe, qui est présenté dans le **Tableau 2.8**, est très simple. Dans le cas où l'entraîneur appliqué (E) est moins volatil que l'azéotrope du système (AB), la production du constituant le plus volatil (A) est possible en une phase. C'est le cas dans les trois premières colonnes du **Tableau 2.8** : l'application d'un entraîneur lourd et l'application d'un entraîneur intermédiaire pour séparer un azéotrope à minimum.

Dans le cas où E est plus volatil que AB, la production de A pur n'est pas possible en une phase. Il faut d'abord produire un mélange binaire de AE qui est séparable dans une phase additionnelle. C'est le cas dans les colonnes quatre à six du **Tableau 2.8** : l'utilisation d'un entraîneur léger et d'un entraîneur intermédiaire pour séparer un azéotrope à maximum.

Tableau 2.8 – Etapes opératoires pour séparer les différents types de mélanges

| entraîneur : | | lourd | | intermédiaire | | léger | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| azéotrope : | minimal | maximal | minimal | maximal | minimal | maximal | |
| pré ajout de solvant | | | | nécessaire | nécessaire | nécessaire | |
| démarrage | $R = \infty F = 0$ | $R = \infty F = 0$ | $R = \infty F = 0$ | $R = \infty F = 0$ |
| purification | $R = \infty F > 0$ | $R = \infty F > 0$ | $R = \infty F > 0$ | | | | |
| 1 ^{er} produit | $R < \infty F > 0$ A | $R < \infty F > 0$ A | $R < \infty F > 0$ A | $R < \infty F > 0$ AE | $R < \infty F > 0$ EA | $R < \infty F > 0$ EA | $R < \infty F > 0$ |
| 2 ^{ème} produit | $R < \infty F = 0$ B | $R < \infty F = 0$ B | $R < \infty F = 0$ E | $R < \infty F = 0$ E | $R < \infty F = 0$ E | $R < \infty F = 0$ E | $R < \infty F = 0$ |
| 3 ^{ème} produit | résidu : E | résidu : E | résidu : B | résidu : B | résidu : B | résidu : B | résidu : B |
| rechargement | | | | AE | EA | EA | |
| 4 ^{ème} produit | | | | $R < \infty F = 0$ A | $R < \infty F = 0$ E | $R < \infty F = 0$ E | $R < \infty F = 0$ |
| 5 ^{ème} produit | | | | résidu : E | résidu : A | résidu : A | |
| ordre de volatilité | AB, A, B, E | A, B, AB, E | AB, A, E, B | A, E, B, AB | E, AB, A, B | E, A, B, AB | |

Si l'on fait une analogie entre les procédés de séparation discontinus et les procédés de séparation continus, le principe présenté dans le **Tableau 2.8** est proche de celui publié par Laroche et al. (1991).

Selon Laroche et al. (1991) dans le cas de la séparation d'un mélange azéotropique à minimum, l'application d'un entraîneur lourd permet la production de A pur dans la colonne d'extraction (**Figure 1.6** et **Figure 2.33**)

Par contre, dans le cas d'un entraîneur intermédiaire ou léger, le constituant A pur peut être soutiré de la colonne de régénération (**Figure 1.7, Figure 1.8 et Figure 2.34**). Dans ce cas, le distillat de la colonne d'extraction est le mélange binaire de AE. Les **Figure 2.33 et Figure 2.34** présentent également l'analogie entre des procédés continus et discontinus.

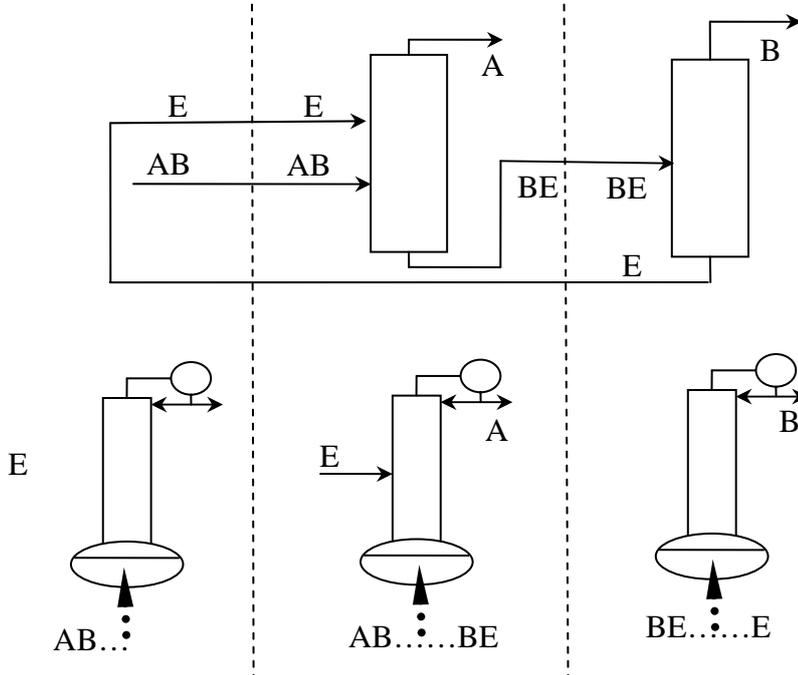


Figure 2.33 – Analogie entre les procédés de séparation continus et discontinus dans le cas d'un entraîneur lourd

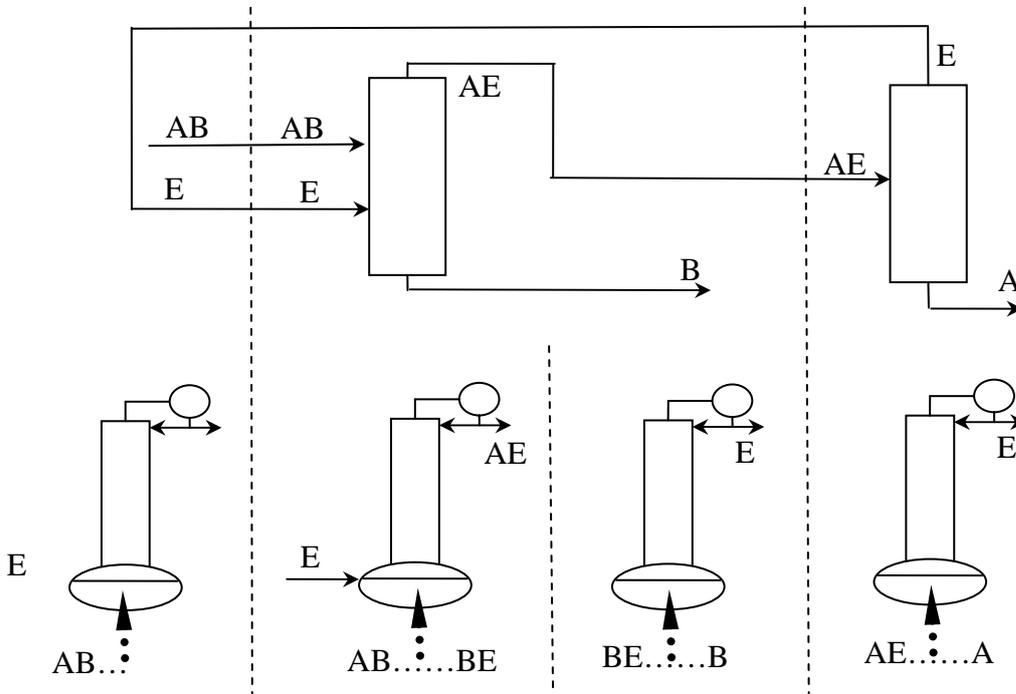


Figure 2.34 – Analogie entre les procédés de séparation continus et discontinus dans le cas d'un entraîneur léger

2.6.2 Naissance de la nouvelle configuration

Dans le cas d'un entraîneur moins volatil que l'azéotrope à casser, il est nécessaire de produire un mélange binaire dans une première phase. La raison en est que l'entraîneur léger ou intermédiaire n'est pas aussi efficace qu'un entraîneur lourd. Nous avons donc cherché une configuration plus originale qui permette de mieux valoriser la présence d'un solvant léger ou intermédiaire.

La comparaison des **Figure 2.33** et **Figure 2.34** donne la solution. Dans le cas où un entraîneur léger est utilisé pour séparer continûment un mélange azéotropique à minimum, le solvant est alimenté au-dessous de l'alimentation azéotropique.

Ainsi une amélioration de l'efficacité du solvant peut être attendue lorsque sa position est changée dans la configuration. Cela signifie dans le cas de la DED que le solvant doit être chargé dans le bouilleur au début du procédé au lieu du mélange azéotropique et, inversement, le mélange azéotropique doit être alimenté continûment dans la colonne au lieu de l'entraîneur (Steger et al., 2006).

2.7 IDED en une phase (étude de faisabilité)

2.7.1 Fonctionnement à reflux total

La **Figure 2.35** représente les courbes de résidu du système étudié et le chemin du bouilleur pour l'IDED à reflux total. Dans le cas où le mélange à séparer est alimenté directement au bouilleur, le réseau de courbes de résidu est suffisant pour étudier la faisabilité. Puisque le constituant le plus léger (CHCl_3) est le seul nœud instable (UN) du système, il peut être obtenu de n'importe quel point du triangle de composition, indépendamment de l'évolution du chemin du bouilleur.

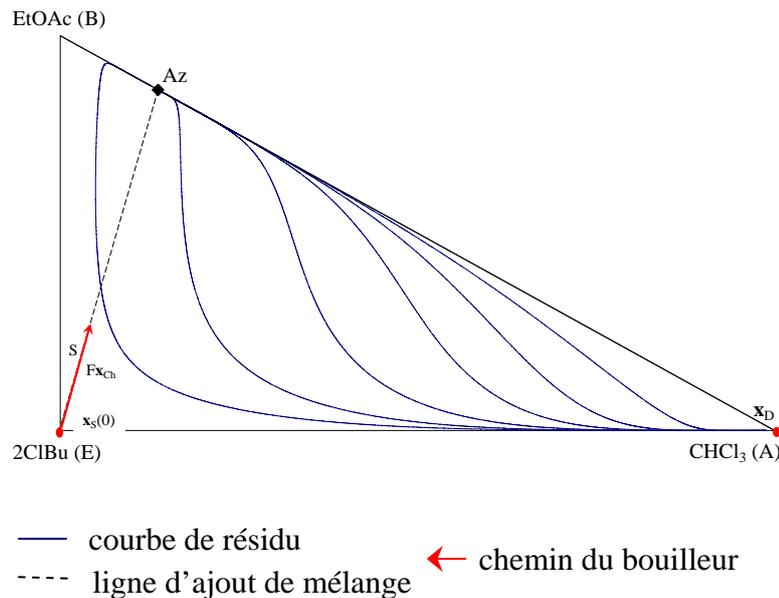


Figure 2.35 – Réseau de courbes de résidu et chemin du bouilleur dans le cas de la nouvelle configuration

Au début, le bouilleur contient l'entraîneur pur ($\mathbf{x}_S(0) = \mathbf{x}_E$). Le chemin du bouilleur ($\mathbf{x}_S(t)$) est déterminé par l'alimentation de la charge (\mathbf{F}_{Ch}) et grâce à cela, la composition du bouilleur se dirige vers la composition azeotrope (**Figure 2.35**).

Quand une zone d'extraction est présente dans la colonne, c'est-à-dire que le mélange à séparer est alimenté au-dessus du bouilleur, le calcul des RPE_x est inévitable.

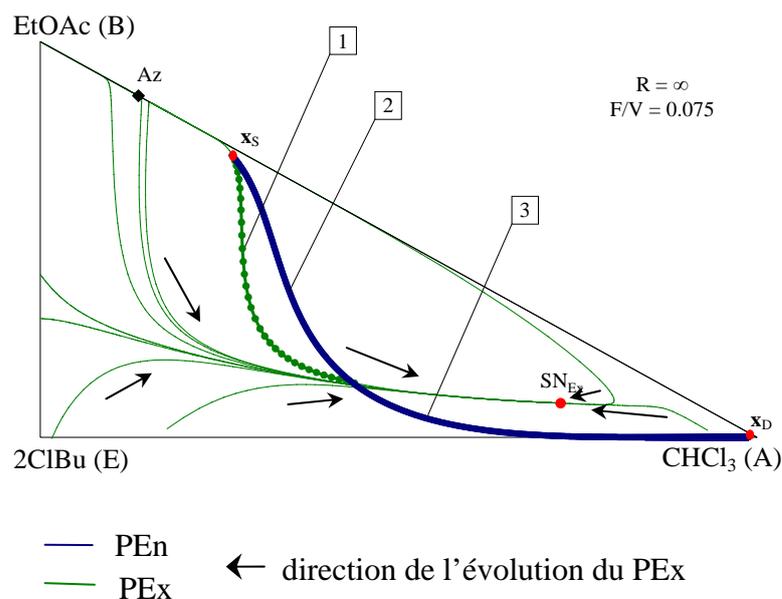


Figure 2.36 – Deux profils de composition différents pour retirer le même produit à partir de la même composition du bouilleur

La **Figure 2.36** présente un réseau des profils d'extraction avec le taux de F/V spécifié de 0.075. Les profils d'extraction possèdent un point stable (SN_{Ex}) à l'intérieur du triangle. A cause du SN_{Ex} il y a une paire de séparatrices qui n'est pas présentée sur la figure mais dont la présence est indiquée grâce aux flèches qui indiquent l'évolution des profils d'extraction.

La **Figure 2.36** présente aussi un morceau d'une courbe de résidu et également la composition du distillat et du bouilleur correspondants. La partie d'un profil d'extraction, qui fait la liaison entre la composition du bouilleur et du profil d'enrichissement, est marquée par le chiffre 1. La courbe de résidu est coupée en deux par le profil d'extraction. Les deux parties sont marquées par les chiffres 2 et 3.

Des points x_S et x_D peuvent être reliés de deux manières différentes :

- en utilisant une seule section : la section d'enrichissement. Dans ce cas les parties marquées par les chiffres 2 et 3 sont utilisées
- en appliquant deux sections : une section d'enrichissement et une section d'extraction. Dans ce cas les parties marquées par les chiffres 1 et 3 sont utilisées.

Les deux configurations peuvent correspondre à différents NET. La configuration utilisant le moins d'étages théoriques est considérée la meilleure. Le nombre d'étages théoriques est un facteur important pour estimer l'efficacité du procédé, mais il n'a aucun effet sur la faisabilité.

L'existence et la position du SN_{Ex} n'annule pas la faisabilité de la séparation avec le reflux total, mais il rend possible la même production à partir de la même composition de bouilleur avec des états différents de colonne.

La dépendance de la position du SN_{Ex} en fonction du rapport de F/V est présentée sur la **Figure 2.37**. SN_{Ex} est localisé au sommet A pour une alimentation nulle puis il se décale vers la composition d'alimentation avec l'augmentation du rapport de F/V .

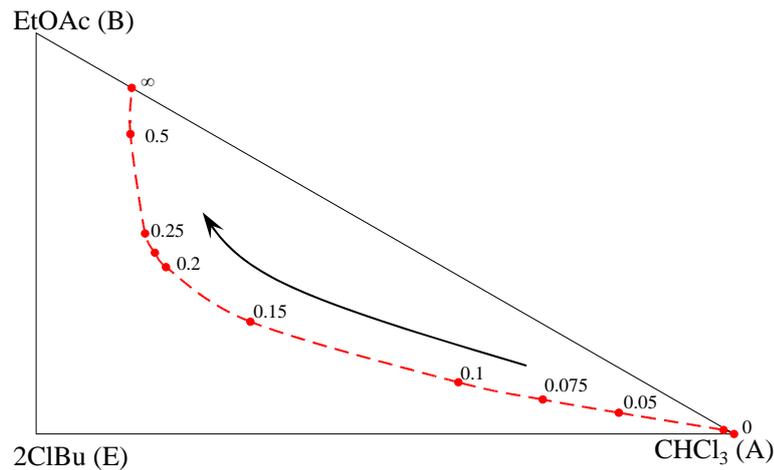


Figure 2.37 – Position de SN_{Ex} en fonction du rapport de F/V

2.7.2 Fonctionnement à reflux fini

Puisque les équations de modèle de la DED sont aussi utilisées pour l'IDED, les réseaux de profils d'enrichissement sont les mêmes que ceux présentés sur la **Figure 2.6**.

Dans le cas où le taux de reflux est inférieur à 75, la ligne d'ajout de mélange ne coupe pas la région faisable des profils d'enrichissement. A cause de cela, la séparation est pratiquement infaisable avec ou sans alimentation directement au bouilleur.

Lorsque le mélange à séparer est alimenté au-dessus du bouilleur, une section extractive apparaît dans la colonne ; ainsi, des réseaux de profils d'extraction doivent être calculés et étudiés. La **Figure 2.38** présente une série des réseaux de profils d'extraction. Puisque l'évolution des profils d'extraction dépend fortement de la fraction du constituant le plus léger et pas des autres, les profils d'extraction sont presque les mêmes pour n'importe quel profil d'enrichissement. Pour cela, seule la frontière de la région faisable des profils d'enrichissement (zone grisée) est marquée sur chaque réseau.

Malheureusement, tous les profils d'extraction croisant la ligne d'ajout de mélange se dirigent vers le côté BE. Par conséquent les profils d'extraction n'agrandissent pas la région faisable originale, c'est-à-dire que le constituant A pur ne peut pas être produit de cette façon.

2.8 IDED en deux phases (fonctionnement à reflux fini)

2.8.1 Etude de faisabilité

L'idée principale du procédé étudié dans ce chapitre est la production d'un mélange zéotrope binaire, qui est séparable dans une étape additionnelle. Cette idée est analogue à celle développée pour la DED. La pureté de distillat est spécifiée à $x_{D,AR} \geq 0.95$. Les réseaux de profils d'enrichissement (RPEn) sont identiques à ceux présentés sur la **Figure 2.9**. Un RPEn à $R = 10$ est montré sur la **Figure 2.39** pour présenter le nouveau procédé dans le cas d'un taux de reflux fini.

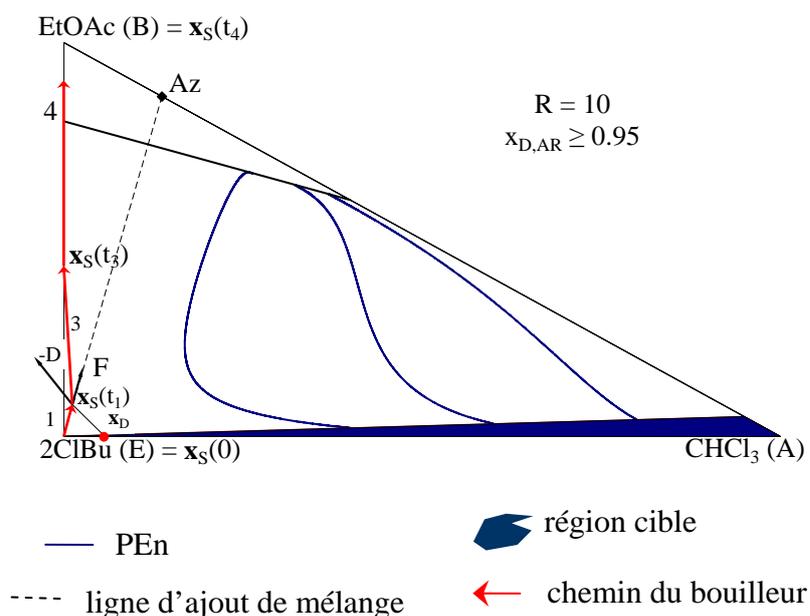


Figure 2.39 – Etapes opératoires du nouveau procédé

2.8.1.1 Procédé IDED sans section d'extraction

Dans le cas d'une configuration sans section d'extraction, l'étude des RPEn est suffisante pour vérifier la faisabilité. Dans ce cas, le mélange à séparer est alimenté directement au bouilleur. Puisque la région faisable des PEn s'étend jusqu'au côté de BE (**Figure 2.39**), le distillat spécifié peut être en théorie produit avec une récupération totale de constituant A. La composition initiale du bouilleur ($x_S(0) = x_E$) se situe sur la frontière de la région faisable. A cause de cela, une petite quantité du mélange azeotropique doit s'ajouter au bouilleur pour faire pénétrer sa composition dans la région faisable ($x_S(t_1)$). Grâce à l'ajout du mélange à séparer, le distillat spécifié peut être soutiré immédiatement.

Le mélange binaire spécifié peut être produit avec le procédé IDED jusqu'au moment où le chemin du bouilleur croise une frontière de la région faisable. Lorsque la composition du bouilleur quitte la région faisable en croisant le côté de BE ($x_S(t_3)$), une récupération totale du composant A est réalisée. Une certaine quantité du composant A demeure dans le bouilleur si le chemin du bouilleur traverse la frontière déterminée par les points de pincement des PEn, c'est-à-dire si le chemin du bouilleur n'atteint pas le côté BE.

2.8.1.2 Procédé IDED avec une section d'extraction

Dans le cas de l'application d'une section d'extraction, le mélange à séparer doit être alimenté au-dessus du bouilleur. Afin de vérifier si la région faisable peut être étendue en appliquant une section d'extraction, des profils d'extraction doivent également être calculés et visualisés. Puisque la composition du distillat n'est pas fixée à une valeur, mais correspond à une région, une série des RPE_x doit être tracée comme pour la DED (**Figure 2.20-Figure 2.22**)

La **Figure 2.40** présente une série de RPE_x. Les profils d'extraction et le profil d'enrichissement correspondant sont présentés. Les profils d'extraction qui traversent le PEn correspondant forment une zone faisable (zone grisée). Le quatrième dessin de la **Figure 2.40** présente l'union des zones faisables (la région faisable des PEx) ainsi que la frontière de la région faisable des PEn.

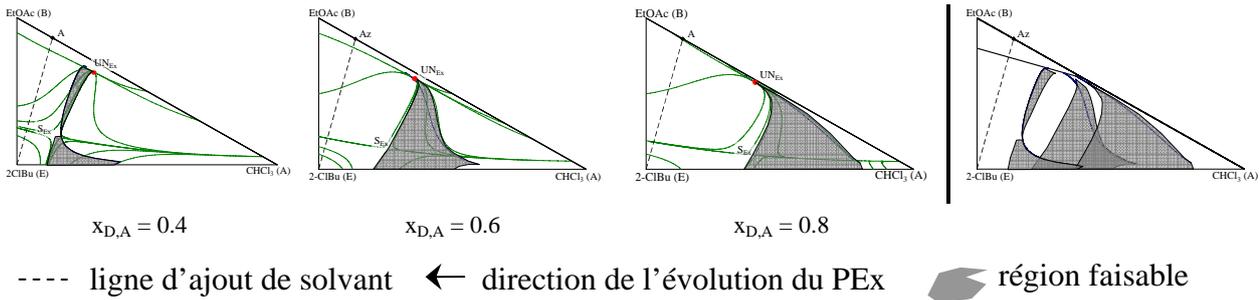


Figure 2.40 – Réseaux et région faisable des profils d'extraction
R = 10, $x_{D,AR} = 0.95$

Le noeud instable des profils d'extraction (UN_{EX}) se trouve toujours dans la région faisable des PEn. Compte tenu de cela et de l'évolution des séparatrices, les profils d'extractions n'agrandissent pas la région faisable des PEn.

Du point de vue de faisabilité, l'application des plateaux extractifs n'est pas interdite, mais inutile. Ainsi, l'application du IDED avec l'alimentation directement au bouilleur est suggérée.

Les étapes opératoires de cette configuration sont :

1. ajout une petite quantité du mélange à séparer à l'entraîneur dans le bouilleur (t_1)
2. démarrage de la colonne d'enrichissement (t_2)
3. alimentation continue du mélange à séparer et production du mélange AE jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive sur le côté de BE (t_3)
4. régénération du solvant E jusqu'au moment où B pur reste dans le bouilleur (t_4)
5. rechargement du bouilleur avec le produit de l'étape 3 (t_5)
6. redémarrage de la colonne d'enrichissement (t_6)
7. production du constituant A jusqu'au moment où le chemin du bouilleur arrive au sommet E (t_7)

2.8.1.3 Effets des paramètres géométriques et opératoires

Effet du taux de reflux

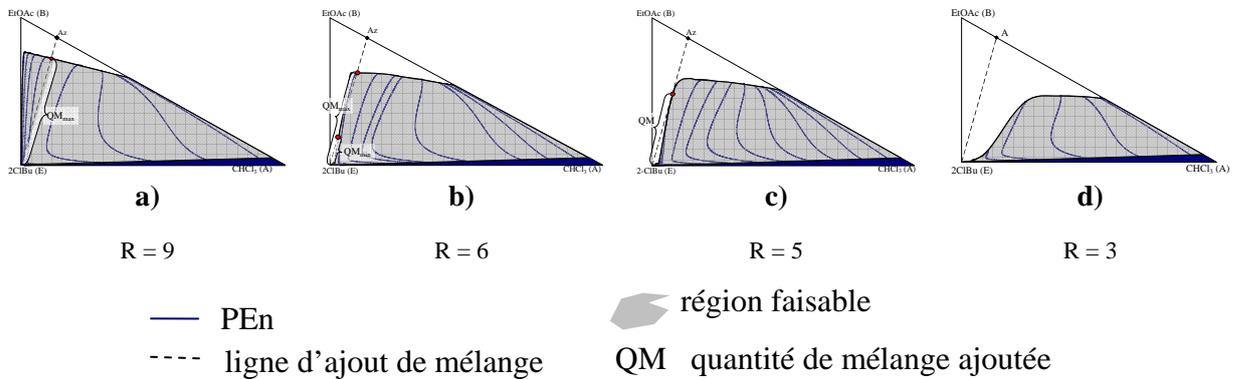


Figure 2.41 – Réseaux de profils d'enrichissement assurant un produit binaire à taux de reflux fini

La **Figure 2.41** représente la série des RPEn. A côté des profils d'enrichissement (lignes bleues) et de la région faisable des PEn (zone grisée) la ligne d'ajout de mélange (ligne pointillée) est aussi présentée sur chaque figure.

La ligne d'ajout de mélange coupe la région faisable uniquement dans le cas où le taux de reflux est supérieur à 5. La ligne d'ajout de mélange est tangente à la région faisable des PEn avec un taux de reflux de 5, c'est-à-dire que le taux de reflux minimal est égal à 5 dans le cas de la séparation du mélange à la concentration azéotrope.

Effet de l'ajout du mélange au début du procédé

La production du distillat souhaité est possible si la composition du bouilleur se trouve dans la région faisable. La **Figure 2.41** présente la ligne d'ajout de mélange (ligne pointillée) et les PEn. Elle peut traverser la région faisable une ou deux fois en fonction du taux de reflux.

Nous retrouvons les concepts développés pour la DED : R_{\min} , QM_{\min} et QM_{\max} dans certains cas de figure (**Figure 2.41**).

Effet du nombre d'étage théorique dans la zone d'enrichissement (NET_{En})

Le seul nœud instable du système étudié est le constituant A (**Figure 2.35**). Sa nature ne change pas avec le taux de reflux fini ; il reste le nœud instable du système. Par conséquent le NET_{En} ne possède pas une valeur maximale. Plus il y a d'étages dans la zone d'enrichissement, plus le produit créé est pur. Par contre, le NET_{En} a une valeur minimale, comme pour tous les procédés de séparation, pour atteindre la pureté spécifiée.

Effet du nombre d'étage théorique dans la zone d'extraction (NET_{Ex})

Selon la **Figure 2.39** le procédé est faisable sans étage d'extraction, ainsi le NET_{Ex} ne possède pas de valeur minimale dans la zone d'extraction.

Selon la **Figure 2.40** des plateaux extractifs n'agrandissent pas la région faisable du procédé et donc leur application est inutile, mais pas interdite. C'est-à-dire que NET_{Ex} n'a pas de valeur maximale non plus.

Bien que le NET_{Ex} dans la zone d'extraction n'ait pas de limite d'un point de vue faisabilité, il peut avoir une influence sur les conditions opératoires à cause des différentes courbures des profils d'enrichissement et des profils d'extraction (**Figure 2.36**).

Effet du débit molaire d'alimentation

Dans le cas d'une alimentation directement au bouilleur, le débit d'alimentation n'est pas limité au point de vue de la faisabilité. Dans ce cas, l'alimentation ne modifie pas le profil au sein de la colonne mais uniquement le chemin du bouilleur.

Bien que le débit d'alimentation ne change pas la faisabilité, il détermine la récupération du constituant A. La récupération totale du constituant A est possible si la région faisable atteint le côté BE ($R \geq 9$), et le chemin du bouilleur quitte la région faisable en traversant ce côté.

L'évolution de la composition du bouilleur est déterminée par l'alimentation ($F, \mathbf{x}_F = \mathbf{x}_{Az}$) et par le distillat ensemble (D, \mathbf{x}_D). Il y a une combinaison des deux débits qui permet d'atteindre l'intersection des deux frontières (* sur la **Figure 2.42**). Le rapport de F/V dirige le chemin du bouilleur vers ce point marqué F/V^* . Lorsque $F/V > F/V^*$, la récupération totale du constituant A n'est pas possible. Par exemple, si $R = 9$; $\mathbf{x}_S(t_1) = [0.03; 0.2; 0.77]$; $\mathbf{x}_D = [0.01; 0.0053; 0.9847]$ et $\mathbf{x}_F = \mathbf{x}_{Az}$ la valeur initiale de $F/V^* \approx 0.042$, et elle évolue au cours du temps. Bien que cette valeur ne soit pas constante, on néglige son changement au niveau de l'étude de faisabilité.

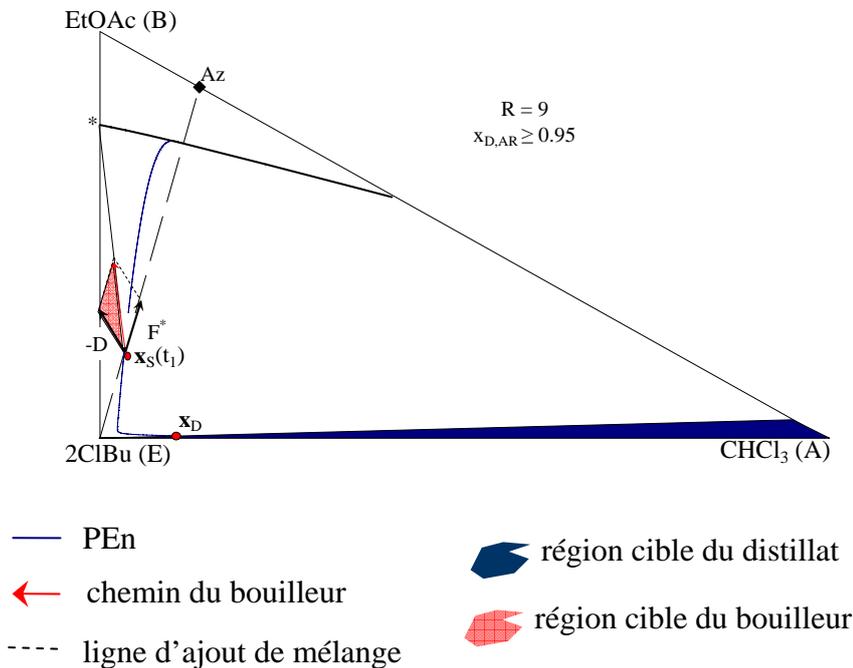


Figure 2.42 – Effet du débit d'alimentation sur la récupération du constituant A

Les effets des différents paramètres opératoires sur la faisabilité du procédé sont présentés dans le **Tableau 2.9**.

Tableau 2.9 – Existence des paramètres limitantes de l'IDED

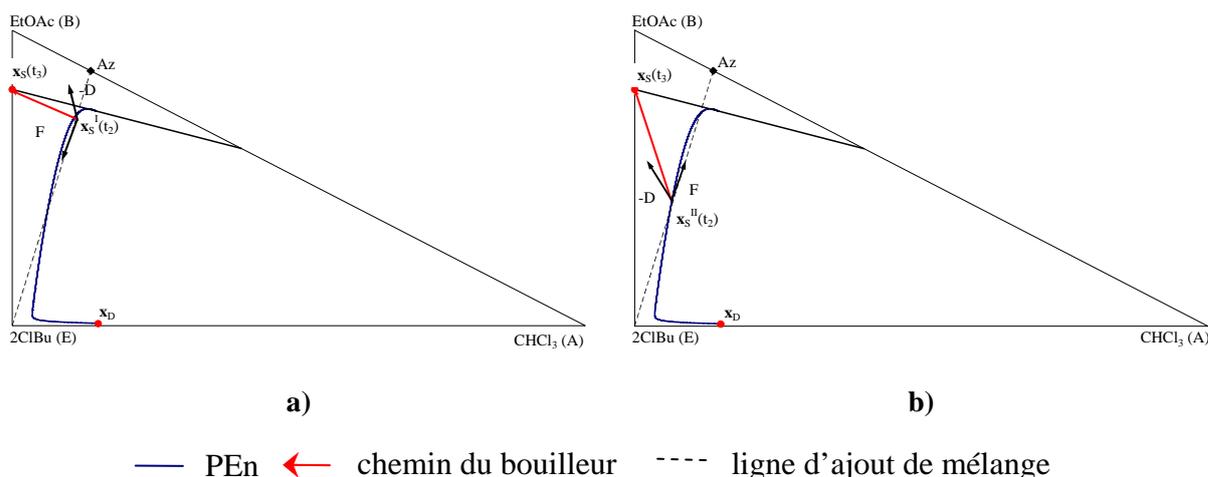
| Paramètre | Minimum | Maximum |
|-------------------|---------|---------|
| R | oui | non |
| Q | 0+ | oui |
| F/V | non | non |
| NET _{En} | oui | non |
| NET _{Ex} | non | non |

2.8.1.4 Comparaison de la DED et l'IDED

Le mélange zéotrope binaire AE peut être produit en appliquant soit le procédé DED (*paragraphe 2.5*), soit le procédé IDED. La présence des plateaux extractifs est inutile dans les cas des procédés. La différence principale des deux configurations réside dans le fait que pour la DED l'ajout du solvant est nécessaire au début de la séparation, tandis que pour l'IDED il ne l'est pas.

Puisque la même tâche de séparation est faisable avec les deux configurations, elles valent la peine d'être comparées. Une comparaison basée sur le modèle simplifié de l'étude de faisabilité est présentée dans cette section. Une comparaison basée sur les calculs plus rigoureux sera présentée dans le paragraphe suivant.

La comparaison conceptuelle est basée sur le fait qu'il y a des profils d'enrichissement qui traversent la ligne d'ajout de mélange deux fois. Un profil d'enrichissement, la ligne d'ajout de mélange (ligne pointillée) et également la frontière supérieure de la région faisable sont montrés sur la **Figure 2.43**. Le point d'intersection le plus proche de la composition azéotrope est choisi comme composition initiale du bouilleur dans le cas de la DED (**Figure 2.43a**). Le point d'intersection le plus éloigné de la composition azéotrope est choisi comme composition initiale pour l'IDED (**Figure 2.43b**). Ainsi on a le plus petit taux d'entraîneur possible dans le bouilleur dans le cas de la DED, et le plus petit possible taux de constituants clés dans le bouilleur dans le cas de l'IDED.


Figure 2.43 – Comparaison des procédés basée sur un modèle simplifié

a) procédé DED b) procédé IDED

Lorsque la composition du bouilleur à la fin de l'étape 3 est plus proche du sommet B, le résidu contient moins d'entraîneur qui doit être traité dans l'étape 4. Par conséquent, le bouilleur doit

tendre vers $x_s(t_3)$. C'est possible avec un débit d'alimentation approprié, dans les deux cas. Supposons que les deux procédés se finissent avec la même composition finale ($x_s(t_3)$), et que les chemins du bouilleur puissent entrecroiser les mêmes profils d'enrichissement dans les deux procédés. De cette façon, les compositions du distillat instantanées peuvent également être les mêmes avec des colonnes suffisamment longues.

Notons d'une part que la même pureté peut être atteinte avec une colonne plus courte dans le cas de l'IDED, et que d'autre part si l'on utilise la même colonne, une meilleure pureté est prévue au distillat dans le cas de l'IDED.

2.8.2 Résultats des simulations

2.8.2.1 Faisabilité du procédé

Les paramètres des simulations sont identiques à ceux présentés dans les *paragraphe 2.3.2* et *paragraphe 2.5.2* afin de simplifier la comparaison entre les deux procédés. Des paramètres et des résultats numériques de simulations sont présentés dans le **Tableau 2.10**. La comparaison des deux procédés est faite en considérant la même pureté des produits et le même taux de récupération du constituant A.

Tableau 2.10 – Paramètres et résultats numériques de simulations

| | DED | IDED |
|--|--------|--------|
| NET _{En} | | 45 |
| R | | 20 |
| Q [kWh] | | 15 |
| Quantité du mélange à séparer [mol] | | 68 |
| Contenu initial du bouilleur [mol] | | |
| CHCl ₃ | 34 | 21 |
| EtOAc | 34 | 21 |
| 2ClBu | 0 | 70 |
| Quantité de l'entraîneur appliquée [mol] | 90 | 70 |
| $\bar{x}_{D,AR}$ | 0,995 | 0,997 |
| τ_A | 92,0 % | 91,2 % |
| F [mol/h] | 9 | 7,8 |
| Durée de l'étape de production [s] | 36000 | 12000 |

Les compositions des produits sont presque identiques, et les deux configurations fournissent un taux de récupération du constituant A élevé. L'avantage de l'IDED est qu'elle utilise moins d'entraîneur. La nouvelle configuration utilisait 70 mol de solvant au lieu de 90 mol, c'est-à-dire environ 20 % de moins.

2.8.2.2 Analyse de sensibilité de l'IDED

Afin d'explorer les effets des paramètres du procédé, de valider l'existence des valeurs limites, et de trouver s'il y a des valeurs extrêmes, une analyse de sensibilité a été réalisée sur la base d'un calcul rigoureux. Les paramètres de la configuration initiale sont montrés dans le **Tableau 2.10**. La quantité de chaleur au bouilleur est $Q = 4.5$ kW dans tous les cas et la rétention des plateaux a été négligée ($U_{\text{étage}} = 0$ mol). Le critère d'arrêt des calculs rigoureux est de $\bar{x}_{D,AR} = 0.997$.

Deux critères de performance sont étudiés dans chaque configuration; le taux de récupération du chloroforme (τ_A) et le Taux de Mélange/Entraîneur (TME). TME est le rapport molaire du mélange séparé sur l'entraîneur utilisé. Le TME représente la quantité de mélange à séparer qui peut être séparé avec 1 mole d'entraîneur. Une valeur plus élevée sera représentative d'une séparation plus efficace, pour les deux propriétés analysées.

Effet du taux de reflux

τ_A et TME augmentent monotonement en fonction de R . Le taux de récupération présente une asymptote pour R supérieur à 20 (**Figure 2.44a**). Ainsi il n'y a aucune valeur maximale du taux de reflux du point de vue de la faisabilité, même s'il doit y avoir une valeur optimale dépendant de la fonction objective. Un minimum du taux de reflux a été prévu lors de l'étude de faisabilité. La valeur minimale trouvée est $R \approx 5$ (**Figure 2.41**) si le mélange à séparer est azeotropique.

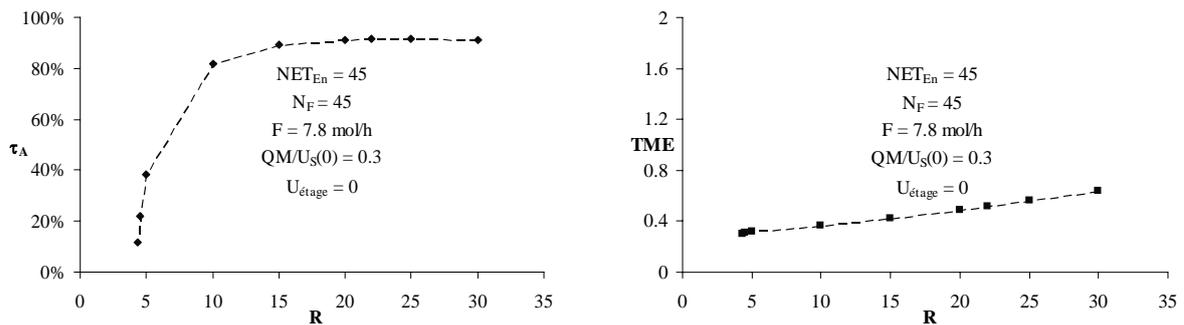


Figure 2.44 – Effet du taux de reflux

Dans l'étape de simulation, le mélange à séparer est équimolaire ; ainsi, le taux de reflux minimal doit être déterminé en appliquant les nouveaux paramètres ($\mathbf{x}_F = [0.5 ; 0.5 ; 0]$ et $\mathbf{x}_{D,AR} = 0.997$). La nouvelle valeur minimale du taux de reflux est environ de $R_{\min} \approx 2.2$ (**Figure 2.45**).

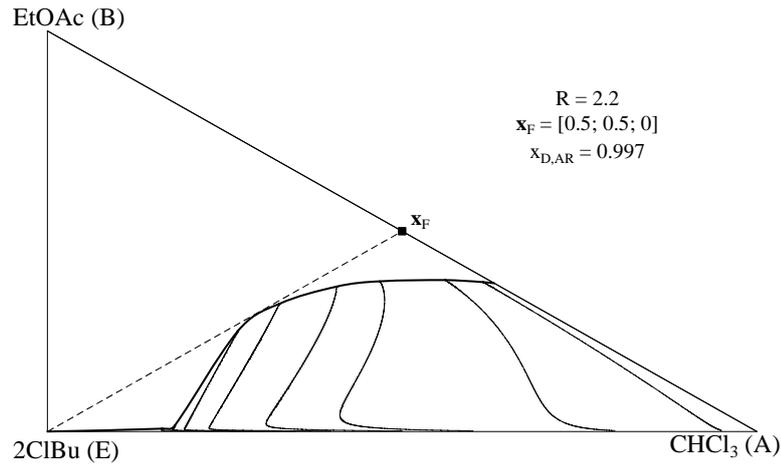


Figure 2.45 – R_{\min} pour un mélange équimolaire

Pendant les simulations, la valeur minimale trouvée est d'environ $R_{\min} \approx 4.3$ en appliquant le modèle plus rigoureux. Cette valeur est le double de celle estimée lors de la faisabilité. La différence provient du NET différents dans des deux étapes de l'étude. L'étude de faisabilité fonctionne en supposant un NET infini, tandis que notre modèle plus rigoureux représente une colonne à 45 plateaux.

Effet du débit d'alimentation

La récupération du constituant A diminue continûment, mais TME augmente, avec l'augmentation du débit d'alimentation (Figure 2.46). Le TME augmente parce qu'un débit d'alimentation plus grand implique plus de constituant clé ajouté pour la même quantité d'entraîneur. Une composition de distillat constante et un NET infini étaient supposés en prévoyant le chemin du bouilleur dans l'étude de faisabilité. Puisque aucune de ces hypothèses ne se tient dans la simulation rigoureuse faisant que le taux de récupération du composant A n'atteint pas l'unité.

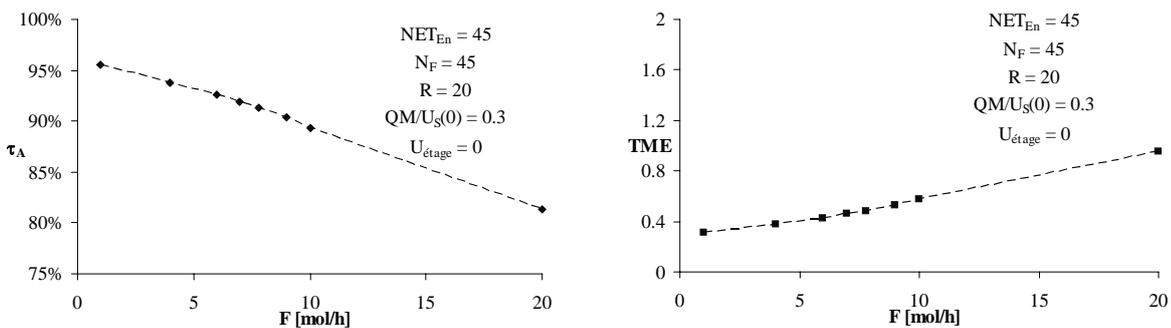


Figure 2.46 – Effet du débit d'alimentation

Effet du mélange ajouté au début du procédé

La quantité de mélange ajoutée au début du procédé (Q) a un effet significatif sur le procédé, selon les résultats de l'étude de faisabilité. La Figure 2.47 montre les résultats des calculs rigoureux en fonction du rapport $Q/U_S(0)$. Comme les deux propriétés changent en sens opposé, il doit y avoir une valeur optimale qu'il conviendra de déterminer en fonction d'un critère d'optimisation.

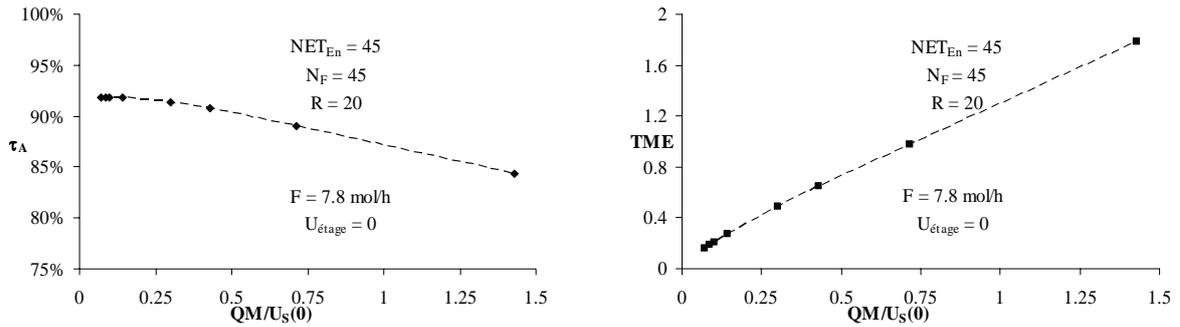


Figure 2.47 – Effet du mélange ajouté au début du procédé

Une valeur maximale de Q était prévue dans l'étude de faisabilité, (Figure 2.41). Cette valeur maximale ne peut pas être trouvée sur la Figure 2.47 parce que le mélange à séparer est équimolaire. Il est situé juste à la frontière de la région faisable, et aucun maximum n'existe dans ce cas-là (Figure 2.41). Le maximum est établi quand le mélange azéotropique est considéré à séparer.

Pour vérifier l'existence du maximum de Q , des calculs rigoureux additionnels ont été exécutés avec les spécifications suivantes: $NET = 50/100$; $R = 10$; $Q = 4.5 \text{ kW}$; $F = 7.8 \text{ mol/h}$; $x_F = [0.137; 0.863; 0]$; $N_F = 50/100$; $U_{\text{étage}} = 0$. Le critère d'arrêt est $\bar{x}_{D,AR} = 0.95$ afin d'être conforme à la Figure 2.41.

Les résultats sont montrés sur la Figure 2.48. La valeur prévue de Q était d'environ 5 avec l'hypothèse d'un NET infini. Les simulations ont donné des valeurs plus petites pour les deux séries. La valeur critique est plus proche de celle prévue dans le cas du NET plus élevé. Ainsi, la différence peut être expliquée par la différence des nombres d'étages théoriques.

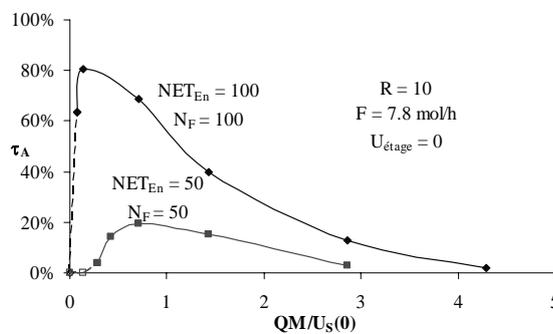


Figure 2.48 – Effet du mélange ajouté dans le cas d'un mélange azéotropique

Effet de NET dans la section d'enrichissement

D'abord le taux de récupération et également le TME augmentent, ensuite les deux taux présentent un plateau (Figure 2.49). Ainsi, le NET_{En} n'a pas la valeur maximale d'un point de vue de la faisabilité, même s'il doit y avoir un NET optimal du point de vue économique. Il y a un NET minimal pour atteindre les spécifications ($NET_{En,min} = 11$).

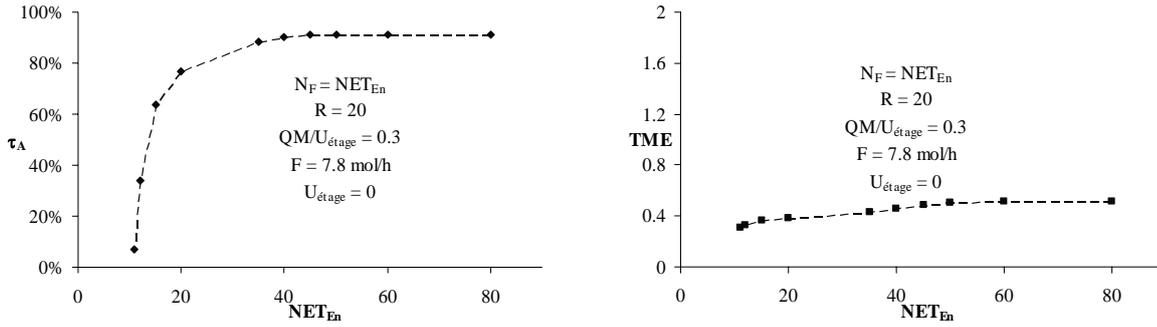


Figure 2.49 – Effet du NET_{En}

Effet de NET dans la section extractive

La récupération du constituant A augmente jusqu'à 100 %, tandis que le TME ne change pas de manière significative, quand le NET dans la section d'enrichissement est maintenu constant ($NET_{En} = 45$), et que NET dans la section d'extraction augmente (**Figure 2.50**). Il s'en suit qu'il n'existe ni une limite inférieure, ni une limite supérieure au nombre de plateaux extractifs. Bien que l'augmentation de l'efficacité pourrait être dû à un effet de l'accroissement du NET total, la récupération de 100% n'est pas accessible en appliquant simplement une grande valeur au NET_{En} (**Figure 2.49a**). Ainsi, l'application de quelques plateaux extractifs augmente l'efficacité du procédé.

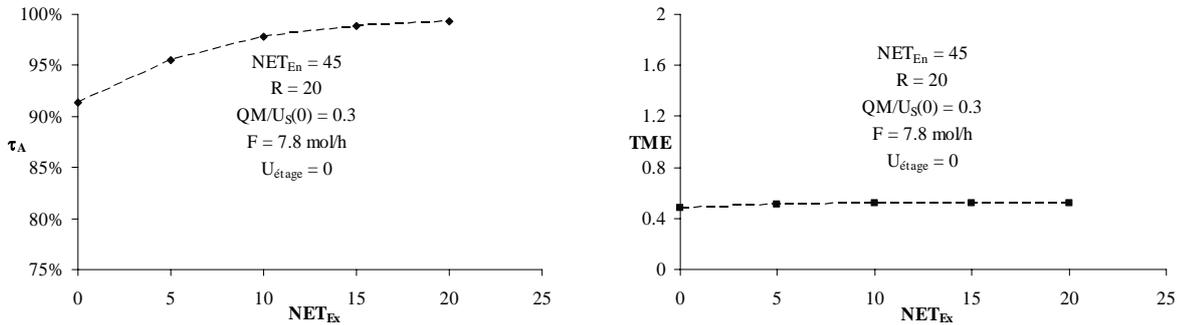


Figure 2.50 – Effet de NET_{Ex}

Effet de la position d'alimentation

La position d'alimentation est le seul paramètre pour lequel le taux de récupération et le TME montre un extremum (**Figure 2.51**).

Ce phénomène peut également être expliqué par la courbure différente des profils d'extraction et d'enrichissement (**Figure 2.36**). Du point de vue de la faisabilité (pas nécessairement économique), la position optimale d'alimentation peut être lue sur cette figure. Le maximum dans la récupération du constituant A est une conséquence des deux derniers phénomènes expliqués. Tandis que la position d'alimentation monte le long de la colonne, alors le nombre de plateaux extractifs augmente, et le nombre de plateaux d'enrichissement diminue

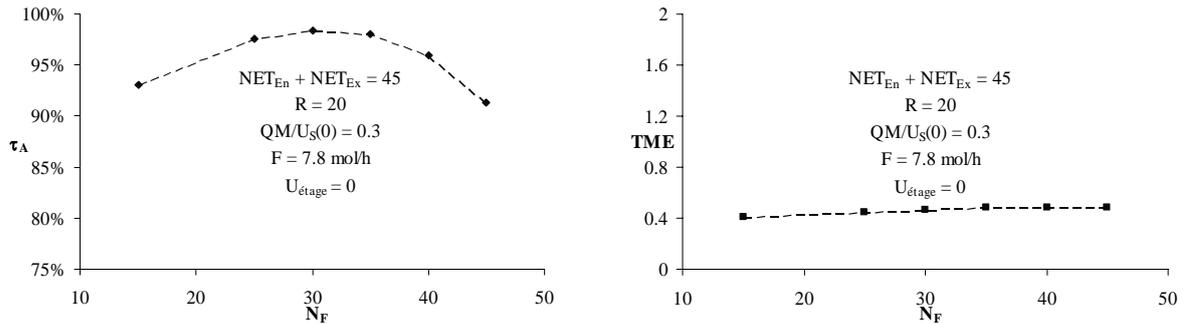


Figure 2.51 – Effet de la position d'alimentation

2.8.2.3 Conclusions de l'analyse de sensibilité

Les résultats de l'analyse de faisabilité sont les suivants :

- L'existence des paramètres de limite prévus est confirmée avec des calculs plus rigoureux.
- La plupart des limites des paramètres peuvent être calculées dans l'étape de faisabilité, et dans l'étape de l'analyse de sensibilité. Les deux valeurs obtenues par les deux méthodes sont proches bien que légèrement différentes. La différence peut être expliquée par l'utilisation d'un modèle plus précis mais également simplement par une différence du NET. Le NET infini est supposé dans l'étude de faisabilité, tandis que des NET finis sont utilisés pour les simulations.

2.9 Conclusion et comparaison des configurations

Six configurations de la distillation discontinue et leurs fonctionnements à reflux total et à taux de reflux fini ont été étudiées dans ce chapitre :

- SDD produisant A pur en une phase (*paragraphe 2.2*)
- SDD produisant A pur en deux phases (*paragraphe 2.3*)
- DED produisant A pur en une phase (*paragraphe 2.4*)
- DED produisant A pur en deux phases (*paragraphe 2.5*)
- IDED produisant A pur en une phase (*paragraphe 2.7*)
- IDED produisant A pur en deux phases (*paragraphe 2.8*)

Bien que Bernot et al. (1991) ait publié que la séparation totale d'un mélange azéotropique à maximum est faisable en utilisant un solvant à température de bulle intermédiaire, et en produisant A pur en une phase dans la configuration de la SDD, nous sommes arrivés à la conclusion inverse. La séparation n'est faisable qu'en deux phases. Lorsque le premier produit au distillat est le mélange binaire AE au lieu du A pur, la séparation est faisable en appliquant n'importe quelle configuration. Dans le cas de la DED l'entraîneur, dans le cas de l'IDED le mélange à séparer, peut être alimenté directement dans le bouilleur ou quelques étages théoriques au-dessus.

Les étapes opératoires des trois configurations sont déterminées et présentées dans le **Tableau 2.11**.

Tableau 2.11 – Etapes opératoires des trois configurations

| | SDD | DED | IDED |
|---------|--|--|-------------------|
| étape 1 | Ajout du solvant au mélange à séparer | | Charge du solvant |
| étape 2 | Démarrage de la colonne | | |
| étape 3 | | Début de l'alimentation de l'entraîneur et du mélange et Production du mélange AE | |
| étape 4 | | Arrêt de l'alimentation de l'entraîneur et du mélange et Régénération du solvant E | |
| étape 5 | Rechargement du bouilleur avec le produit de l'étape 3 | | |
| étape 6 | Redémarrage de la colonne d'enrichissement | | |
| étape 7 | Production du constituant A | | |

Les procédés SDD, DED et IDED ont été comparés avec des simulations et ont permis de valider que :

- la DED est plus efficace que la SDD, parce que la DED fournit le même produit plus rapidement que la SDD, et que la rétention maximale du bouilleur est beaucoup plus petite que dans le cas de la SDD. C'est-à-dire que le procédé DED permet de séparer une charge deux fois plus grande que celui de la SDD dans la même unité.
- l'IDED est plus efficace que la DED, parce qu'elle utilise moins d'entraîneur, environ 20 % de moins, dans le cas étudié dans ce mémoire.

Des analyses de sensibilité ont été réalisées pour valider les résultats de l'étude de faisabilité. Les résultats des simulations confirment ceux de l'étude de faisabilité. L'existence des paramètres de limite prévus a été confirmée avec des calculs rigoureux. La plupart des valeurs limites des paramètres peuvent être estimées dans l'étape de faisabilité avec une bonne approximation, et peuvent être déterminées avec plus de précision dans l'étape d'analyse de sensibilité.

Enfin, la mise en œuvre des expériences a validé les résultats de l'étude de faisabilité ou bien ceux des simulations. La première expérience a montré que dans le cas de la SDD la pureté du produit diminue brusquement lorsque le chemin du bouilleur traverse la frontière de la région faisable. La deuxième expérience a montré que la pureté du distillat reste dans une région plus propice dans le cas de l'alimentation continue de l'entraîneur. La conséquence de ces deux expériences est que le procédé DED est plus efficace que le SDD.

Les résultats théoriques des études présentées dans ce chapitre sont publiés dans des journaux scientifiques : « **Lelkes, Z.; Rev, E.; STEGER, C.; Fonyo, Z.:** Batch extractive distillation of maximal azeotrope with middle boiling entrainer, *AIChE J.*, **2002**, 48(11), 2524-2536 » ; « **STEGER, C.; Varga, V.; Horvath, L.; Rev, E.; Fonyo, Z.; Meyer, M.; Lelkes, Z.:** Feasibility of extractive distillation process variants in batch rectifier column, *Chem. Eng. Proc.*, **2005**, 44(11), 1237-1256 » et « **STEGER, C.; Rév, E.; Horváth, L.; Fonyó, Z.; Meyer, M.; Lelkes, Z.:** New Extractive Configuration Separating Azeotropic Mixture in Semi-Batch Way, *Sep. Pur. Techn.*, **2006**, accepted ». Les résultats des expériences sont publiés à une conférence : « **E. Rév; Z. Lelkes; V. Varga; C. STEGER; L. Horváth; Z. Fonyó:** Feasibility of batch extractive distillation with middle-boiling entrainer in rectifier, *Distillation and Absorption'02*, **2002**, Baden-Baden, Germany »

Chapitre 3

ETUDE DE LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE

Plan du Chapitre 3

ETUDE DE LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE

| | |
|--|-----|
| 3.1 INTRODUCTION..... | 101 |
| 3.2 QUELQUES CONFIGURATIONS POSSIBLES DE LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE..... | 102 |
| 3.3 REACTIONS CANDIDATES POUR UNE DRD | 105 |
| 3.4 METHODE DE FAISABILITE..... | 107 |
| 3.4.1 <i>Déduction des équations réactives de modèle</i> | 107 |
| 3.4.1.1 L'équation différentielle de modèle | 107 |
| 3.4.1.2 Les équations algébriques des différentes courbes opératoires | 110 |
| 3.4.1.3 Equations du chemin du bouilleur | 111 |
| 3.4.2 <i>Solution des équations réactives</i> | 113 |
| 3.4.3 <i>Etude des configurations simples et hybrides</i> | 115 |
| 3.4.3.1 Conditions de faisabilité des configurations simples..... | 116 |
| 3.4.3.2 Conditions de faisabilité des configurations hybrides | 118 |
| 3.4.3.3 Détermination des paramètres opératoires | 119 |
| 3.5 ETUDE DE TRANSESTERIFICATION DE L'ACETATE D'ETHYLE ET DE L'ACETATE DE METHYLE. 120 | |
| 3.5.1 <i>Résultats de l'étude de faisabilité</i> | 120 |
| 3.5.1.1 Formation de l'acétate d'éthyle (EtOAc) | 122 |
| 3.5.1.2 Formation de l'acétate de méthyle (MeOAc) | 134 |
| 3.5.2 <i>Simulations dynamiques</i> | 135 |
| 3.5.2.1 Simulateur ProSimBatch | 135 |
| 3.5.2.2 Résultats des calculs rigoureux..... | 136 |
| 3.6 ETUDE DE LA FORMATION DE L'ACETATE D'ETHYLE AVEC LA DISTILLATION REACTIVE DISCONTINUE..... | 142 |
| 3.6.1 <i>Résultats de l'étude de faisabilité</i> | 142 |
| 3.6.1.1 Etude à reflux total | 143 |
| 3.6.1.2 Etude à un taux de reflux fini | 151 |
| 3.6.2 <i>Simulations dynamiques</i> | 156 |
| 3.6.2.1 Résultats des calculs rigoureux..... | 157 |
| 3.7 CONCLUSION SUR LA DRD | 161 |

3.1 Introduction

Si les méthodes de faisabilité sur les colonnes entièrement réactives continues ont été largement publiées (Barbosa-Doherty, 1988cd ; Doherty-Buzad, 1992 ; Groemping et al., 2003 ; Huss et al. 2003), il n'en va pas de même pour la distillation réactive discontinue. Les articles consacrés à la distillation réactive discontinue concernent essentiellement des simulations ou des expériences (Xu-Dudukovic 1999 ; Schneider et al., 2001) mais pas l'étude de faisabilité.

Ainsi nous avons décidé de créer une méthode de faisabilité qui répond aux objectifs suivants :

- étudier les configurations hybrides et non hybrides (totalement ou partiellement réactive)
- étudier les configurations discontinues soit d'une colonne d'enrichissement, soit d'une colonne d'épuisement, soit d'une colonne avec un bac intermédiaire
- généraliser la méthode de faisabilité de DED présentée dans le *paragraphe 1.4.1.3*

Quelques uns de ces éléments ont été abordés et publiés par d'autres chercheurs très récemment (Guo et al., 2003 ; Guo-Lee, 2004). Nous avons analysé leurs écrits et profité de leur expérience pour améliorer notre méthode.

Différentes configurations de la distillation réactive discontinue ont été étudiées dans ce chapitre. Pour chaque configuration un mélange type a été déterminé qui peut être un bon candidat à utiliser. Le *paragraphe 3.2* est dédié à la présentation de cette partie du travail.

Une analyse bibliographique a permis de trouver des systèmes réactifs et de sélectionner des systèmes pour étudier la distillation réactive discontinue de façon plus approfondie. Le *paragraphe 3.3* est consacré à la présentation de cette analyse bibliographique.

Un modèle a été bâti pour décrire le comportement d'un tel procédé et en déduire une méthode de faisabilité présentée dans le *paragraphe 3.4*.

Enfin des études de faisabilité avec deux mélanges sélectionnés ont été réalisées. Le *paragraphe 3.5* est dédié à l'étude de transestérification de l'acétate de méthyle et de l'acétate d'éthyle, alors que le *paragraphe 3.6* concerne la production d'acétate d'éthyle à partir d'acide acétique et d'éthanol dans une distillation réactive discontinue.

3.2 Quelques configurations possibles de la distillation réactive discontinue

Ce paragraphe est consacré à l'étude préliminaire rapide des configurations possibles de la distillation réactive discontinue. Les tableaux présentés dans ce paragraphe ne comportent pas toutes les combinaisons des systèmes réactifs, mais leurs éléments permettent d'élaborer une étude préliminaire pour n'importe quel système. Le **Tableau 3.1** contient les configurations dans le cas des mélanges zéotropiques, le **Tableau 3.2** le cas des mélanges azéotropiques à minimum, le **Tableau 3.3** le cas des mélanges azéotropiques à maximum.

Les tableaux présentent également l'ordre de volatilité des corps. L'écriture $A \gg B$ signifie que le constituant A est plus volatil que le constituant B.

Tableau 3.1 – Des configurations pour séparer un mélange zéotropique

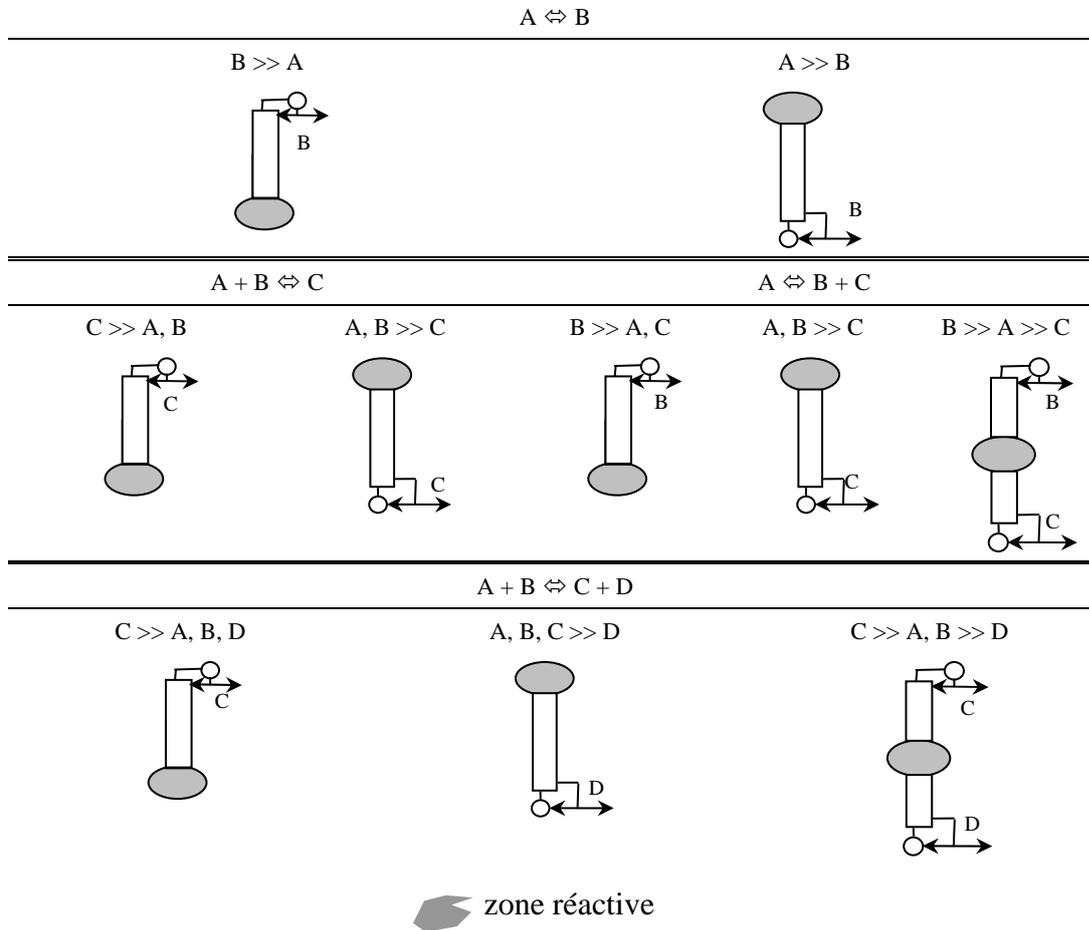
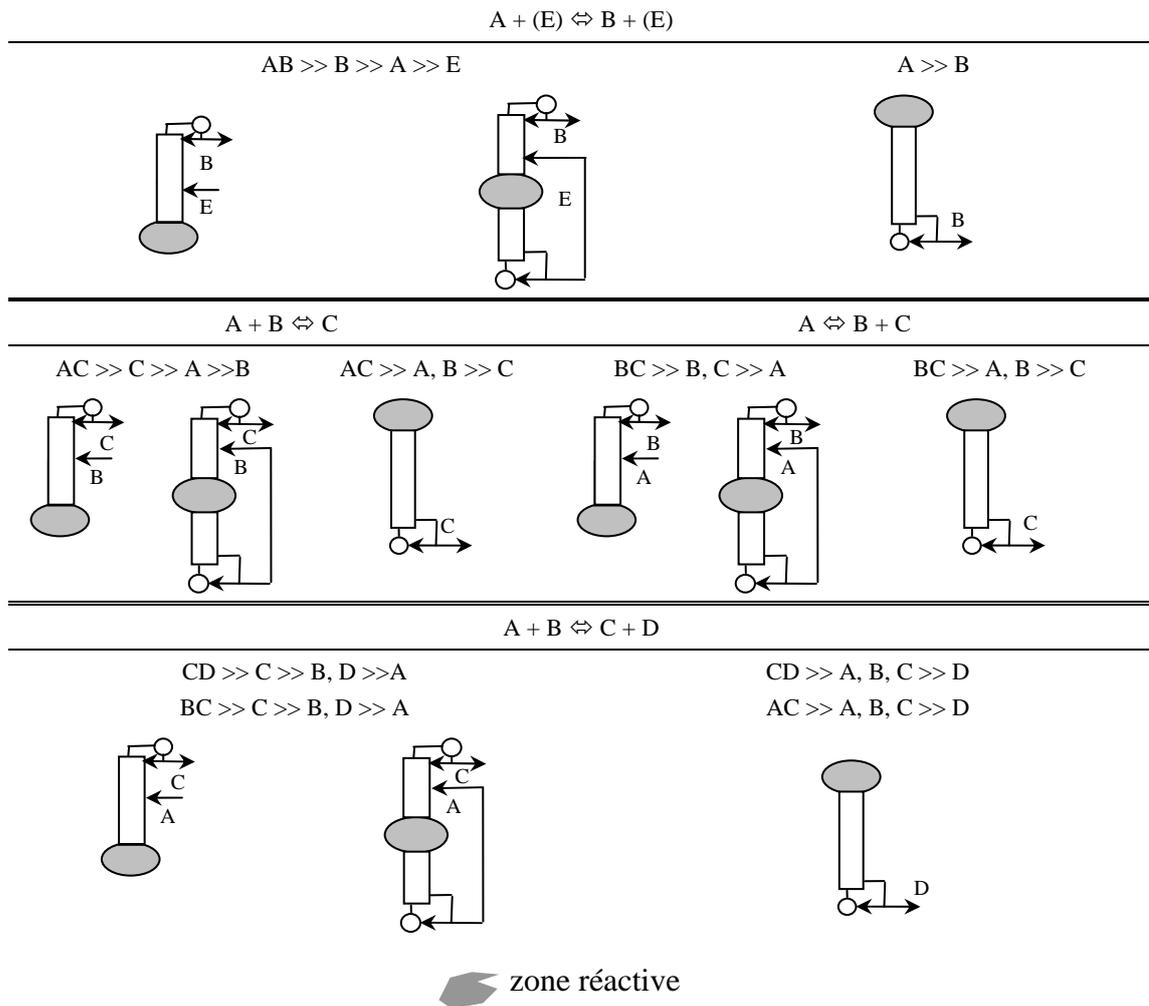


Tableau 3.2 – Des configurations pour séparer un mélange azéotropique à la température de bulle minimale



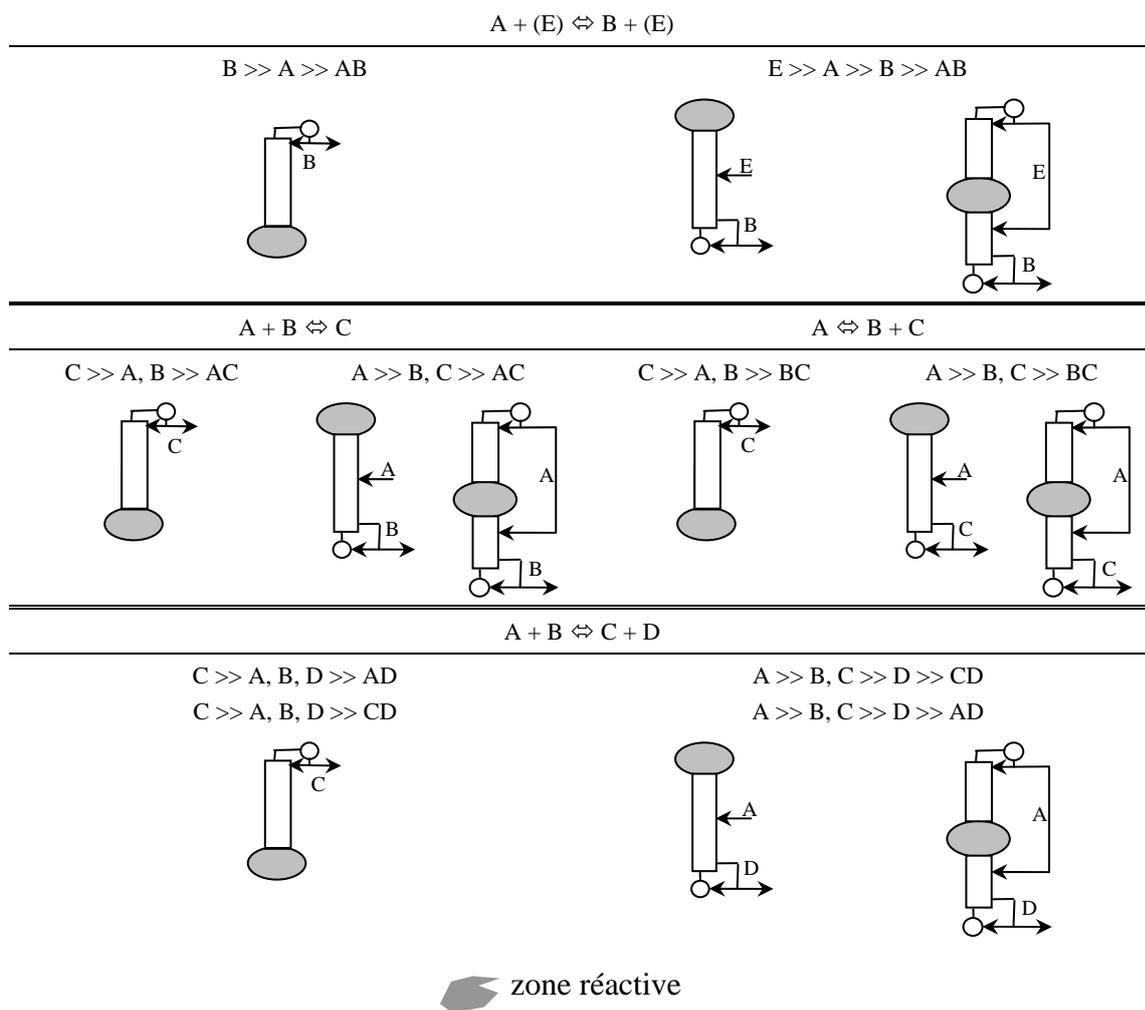
Le constituant E dans les **Tableau 3.2** et **Tableau 3.3** représente un constituant inerte qui ne joue pas de rôle dans la réaction. Dans le cas de mélange réactif faisant intervenir au moins trois constituants, nous n'avons pas étudié l'hypothèse de l'ajout d'un tiers corps bien que cela puisse présenter un intérêt dans certains cas. Nous avons préféré utiliser l'un des constituants déjà présent dans le mélange pour l'alimenter en continu dans la colonne.

Dans le cas des systèmes zéotropiques (**Tableau 3.1**) les configurations de la distillation réactive discontinue (DRD) sont identiques aux configurations publiées par Yi-Luyben (1997) pour la distillation réactive continue en mettant en place une configuration avec un bac réactif couplés à des colonnes non réactives.

Les **Tableau 3.1**, **Tableau 3.2** et **Tableau 3.3** ne présentent ni toutes les combinaisons des configurations ni tous les types de mélange, mais ils donnent une bonne base pour l'étude de n'importe quel système.

Ces tableaux permettent uniquement une étude préliminaire, ils ne remplacent ni l'étude de faisabilité systématique, ni des calculs rigoureux, ils suggèrent simplement d'étudier en priorité telle configuration pour tel mélange réactif.

Tableau 3.3 – Des configurations pour séparer un mélange azéotropique à la température de bulle maximale



3.3 Réactions candidates pour une DRD

Une bibliographie approfondie a permis de retrouver des réactions qui peuvent être intéressantes au niveau de la distillation réactive. Ces réactions ont été classées selon les critères suivants :

- nombre des constituants
- nombre et de la qualité des azéotropes :
 - homogène/hétérogène
 - binaire/ternaire
- volatilité du produit ou des produits
- données accessibles pour réaliser les calculs
 - des données de l'équilibre liquide-vapeur (ELV)
 - des données de la cinétique ou de la constante d'équilibre de la réaction

Le but de cette classification est de déterminer la configuration la plus convenable pour chaque système trouvé.

Le **Tableau 3.4** présente un résumé de l'*Annexe IV*, qui contient de bons mélanges tests pouvant être étudiés dans le cadre de cette thèse. Un bon mélange signifie qu'au moins un des produits de la réaction est le constituant le plus léger ou le plus lourd, et qu'il ne manque pas des données pour réaliser des calculs. Les systèmes de trois ou quatre constituants avec une seule réaction sont les candidats pour la première étape, tandis que les systèmes avec plusieurs réactions peuvent être les candidats pour une deuxième étape de la recherche. Parmi ces exemples deux ont été choisis pour cette thèse : la transestérification entre l'acétate de méthyle (MeOAc) et l'acétate d'éthyle (EtOAc), et la production d'EtOAc à partir d'acide acétique (AcOH) et d'éthanol (EtOH).

La transestérification a été choisie parce que ce système est étudié par ailleurs dans notre équipe. En effet, Bonet (2006) a étudié un procédé de la distillation continue avec changement de pression. Le deuxième exemple est la formation d'EtOAc, parce qu'elle ressemble à la formation de MeOAc, mais elle est moins étudiée dans la littérature.

Tableau 3.4 – Sommaire des réactions candidates

| La réaction | Configuration proposée | Commentaire |
|---|------------------------------------|---------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2+\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons$ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CHOCH}_3$ | colonne d'enrichissement ou MVC | sous-pression bien étudié |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOCH}_3+\text{CH}_3\text{COOH}$ | colonne d'épuisement | pas de catalyseur |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{CH}_3\text{COOH}$ | colonne d'épuisement | pas de catalyseur |
| $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOCH}_3+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | bien étudié |
| $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | |
| $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | décanteur en tête de la colonne |
| $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | décanteur en tête de la colonne |
| $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{13}+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | décanteur en tête de la colonne |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}+\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | décanteur en tête de la colonne |
| $(\text{OHC}=\text{CHO})\text{CO}+2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons$ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}+(\text{CH}_2\text{O})_2$ | MVC | deuxième étape de l'étude |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_3+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{CH}_3\text{OH}$ | MVC | |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_3+\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9+\text{CH}_3\text{OH}$ | colonne d'épuisement | |
| $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | colonne d'épuisement | |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}(\text{OCH}_3)+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}(\text{OCH}_3)+\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons$ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | MVC | deuxième étape de l'étude |
| $\text{C}_6\text{H}_6+\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | colonne d'épuisement | sous-pression |
| $3\text{HCO}+\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $(\text{CHO})_3+\text{H}_2\text{O}$ | MVC | trouver un solvant applicable |

 système étudié

3.4 Méthode de faisabilité

Une méthode de faisabilité qui généralise celle publiée par Lelkes et al. (1998a) a été développée. Les équations de modèle décrivent la force motrice du procédé, notamment la différence entre la composition de la phase vapeur (\mathbf{y}) et celle en équilibre avec la phase liquide (\mathbf{y}^*). Pour construire ce modèle, nous avons utilisé les hypothèses suivantes :

- Il n'y a qu'une seule réaction instantanément équilibrée dans le système étudié.
- La réaction est mise en place uniquement dans la phase liquide.
- La chaleur de réaction est négligée.
- Le catalyseur ne change pas l'équilibre liquide-vapeur.
- La rétention est négligée sur les plateaux.
- Les enthalpies de vaporisation des constituants sont identiques.

3.4.1 Déduction des équations réactives de modèle

3.4.1.1 L'équation différentielle de modèle

Lelkes et al. (1998) ont suivi la stratégie décrite ci-dessous. Ils ont traité la concentration de la phase liquide comme une variable inconnue en fonction de la position au sein de la colonne, ainsi ils ont introduit la série de Taylor (l'équation 3.1) pour l'approximer. Pour écrire toutes les relations et la série de Taylor la colonne est comptée à partir de la tête vers le pied de la colonne.

$$x_{n,i} = x_{n-1,i} + \left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{h=n-1} \cdot (n - (n-1)) \Rightarrow \frac{dx_i}{dh} = x_{n,i} - x_{n-1,i} \quad (\text{éq. 3.1})$$

Ils ont écrit un bilan matière autour d'un étage théorique (équation 3.2 selon la **Figure 3.1**) puis un autre autour d'une partie de la colonne ; soit la section d'enrichissement (équation 1.18) soit la section d'extraction (équation 1.19).

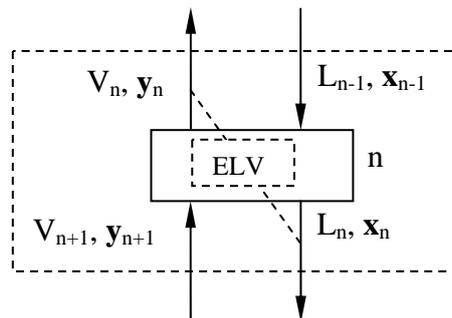


Figure 3.1 – Étage théorique non réactif

$$L_n \cdot x_{n,i} + V_n \cdot y_{n,i} = L_{n-1} \cdot x_{n-1,i} + V_{n+1} \cdot y_{n+1,i} \quad (\text{éq. 3.2})$$

La combinaison des équations 3.1 et 3.2 a donné l'équation du modèle (équation 1.18) pour étudier la faisabilité de la distillation extractive discontinue. La même stratégie a été suivie pour déduire les équations de modèle appliqué à la DRD.

Dans le cas de la distillation réactive, nous avons basé notre approche sur les débits partiels, parce que le débit molaire de la phase liquide peut changer le long de la colonne à cause de la réaction. En effet, si la somme des coefficients de stoechiométrie n'est pas égale à zéro ($v_{\text{tot}} \neq 0$), le débit molaire de la phase liquide change le long de la colonne même quand les enthalpies de vaporisation des constituants sont identiques. Dans ce cas il faut écrire deux séries de Taylor (une pour la concentration et une autre pour le débit molaire) qui ne sont pas indépendantes ou une seule série avec le débit partiel. Ainsi l'équation 3.3 représente le développement limité au premier ordre du débit partiel :

$$I_{n,i} = I_{n-1,i} + \left. \frac{dI_i}{dh} \right|_{h=n-1} \cdot (n - (n-1)) \Rightarrow \frac{dI_i}{dh} = I_{n,i} - I_{n-1,i} \quad (\text{éq. 3.3})$$

où

$$I_{n,i} = L_{n,i} \cdot x_{n,i} \quad (\text{éq. 3.4})$$

Lorsqu'une réaction est mise en place sur un étage théorique on parle d'un étage théorique réactif (**Figure 3.2**) La réaction signifie un terme de source pour le(s) produit(s) et un terme de source négative pour le(s) réactif(s) de la réaction.

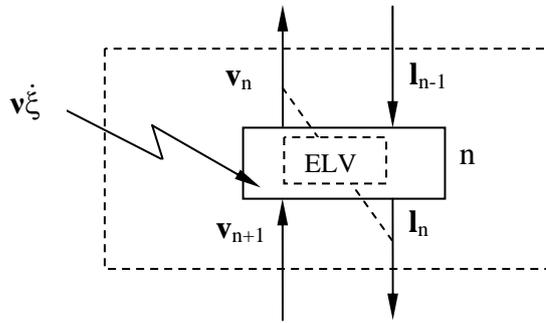


Figure 3.2 – Etage théorique réactif

Le bilan matière de l'étage théorique réactif est représenté par l'équation 3.5. Le terme d'accumulation grâce à la réaction $\left(\frac{dn_i}{dt} \right)$ possède une valeur positive pour le(s) produit(s) et une valeur négative pour le(s) réactif(s).

$$I_{n,i} + v_{n,i} = I_{n-1,i} + v_{n+1,i} + \frac{dn_{n,i}}{dt} \quad (\text{éq. 3.5})$$

où

$$v_{n,i} = V_{n,i} \cdot y_{n,i} \quad (\text{éq. 3.6})$$

Le terme de réaction de chaque constituant peut être exprimé par un seul terme : l'avancement de la réaction $\left(\xi = \frac{\Delta n_{\text{ref}}}{v_{\text{ref}}} \right)$.

Le bilan matière du plateau théorique avec le terme d'avancement de la réaction est

$$I_{n,i} + v_{n,i} = I_{n-1,i} + v_{n+1,i} + v_i \cdot \dot{\xi} \quad (\text{éq. 3.7})$$

L'avancement de la réaction peut être formulé par l'écriture du bilan matière pour le constituant de référence

$$\dot{\xi} = \frac{(I_{n,\text{ref}} - I_{n-1,\text{ref}}) + (v_{n,\text{ref}} - v_{n+1,\text{ref}})}{v_{\text{ref}}} \quad (\text{éq. 3.8})$$

A partir de ce moment-là l'avancement de la réaction peut être substituée avec l'équation 3.8. Grâce à cette substitution, (équation 3.9) un changement de variable (équation 3.10) peut être appliquée aux débits partiels. La conséquence de cette transformation est que le nombre du degré de liberté diminue de un.

$$I_{n,i} + v_{n,i} = I_{n-1,i} + v_{n+1,i} + \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot [(I_{n,\text{ref}} - I_{n-1,\text{ref}}) + (v_{n,\text{ref}} - v_{n+1,\text{ref}})] \quad (\text{éq. 3.9a})$$

$$\begin{aligned} & \left(I_{n,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot I_{n,\text{ref}} \right) - \left(I_{n-1,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot I_{n-1,\text{ref}} \right) = \\ & \left(v_{n+1,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot v_{n+1,\text{ref}} \right) - \left(v_{n,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot v_{n,\text{ref}} \right) \end{aligned} \quad (\text{éq. 3.9b})$$

$$\tilde{I}_{n,i} = I_{n,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot I_{n,\text{ref}} \quad \text{et} \quad \tilde{v}_{n,i} = v_{n,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot v_{n,\text{ref}} \quad (\text{éq. 3.10})$$

En utilisant ces débits partiels réactifs, les bilans matières s'écrivent :

$$\tilde{I}_{n,i} - \tilde{I}_{n-1,i} = \tilde{v}_{n+1,i} - \tilde{v}_{n,i} \quad (\text{éq. 3.11})$$

Comme la transformation proposée par l'équation 3.10 est linéaire, l'équation 3.3 reste valide pour les variables transformées

$$\frac{d\tilde{I}_1}{dh} = \tilde{I}_{n,i} - \tilde{I}_{n-1,i} \quad (\text{éq. 3.12})$$

Le membre de gauche de l'équation 3.11 et le membre de droit de l'équation 3.12 sont identiques, ainsi les deux équations peuvent être combinées

$$\frac{d\tilde{I}_1}{dh} = \tilde{v}_{n+1,i} - \tilde{v}_{n,i} \quad (\text{éq. 3.13})$$

La forme de l'équation 3.13 est la même que celle de (équation 1.18). Cette équation exprime la force motrice de la séparation. La variable de $\tilde{v}_{n+1,i}$ est égale au débit partiel réactif de la phase vapeur qui entre à un niveau donné de la colonne tandis que la variable de $\tilde{v}_{n,i}$ est égale à celui qui est en équilibre avec la phase liquide.

La transformation décrite par l'équation 3.10 relève de la même démarche que celle publiée par Barbosa-Doherty (1988ab), (équation 1.24). Les compositions obtenues avec des débits partiels réactifs sont identiques aux compositions réactives déduites par Barbosa-Doherty (1988ab). On a donc retrouvé les compositions réactives classiquement utilisées en distillation réactive continue.

$$\tilde{X}_{n,i} = \frac{\tilde{l}_{n,i}}{\sum_{j=1}^{NC} \tilde{l}_{n,j}} = \frac{l_{n,i} - \frac{v_i}{v_{ref}} \cdot l_{n,ref}}{\sum_{j=1}^{NC} \left(l_{n,j} - \frac{v_j}{v_{ref}} \cdot l_{n,ref} \right)} = \frac{l_{n,i} - \frac{v_i}{v_{ref}} \cdot l_{n,ref}}{\sum_{j=1}^{NC} l_{n,j} - l_{n,ref} \cdot \frac{1}{v_{ref}} \cdot \sum_{j=1}^{NC} v_j} \quad (\text{éq. 3.14a})$$

$$\tilde{X}_{n,i} = \frac{l_{n,i} - \frac{v_i}{v_{ref}} \cdot l_{n,ref}}{\sum_{j=1}^{NC} l_{n,j} - l_{n,ref} \cdot \frac{1}{v_{ref}} \cdot \sum_{j=1}^{NC} v_j} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{NC} l_{n,j}}{\sum_{j=1}^{NC} l_{n,j}} = \frac{x_{n,i} - \frac{v_i}{v_{ref}} \cdot x_{n,ref}}{1 - \frac{v_{tot}}{v_{ref}} \cdot x_{n,ref}} = X_{n,i} \quad (\text{éq. 3.14b})$$

3.4.1.2 Les équations algébriques des différentes courbes opératoires

L'équation différentielle 3.13 est l'équation de base du modèle utilisé par l'analyse de faisabilité. Elle est appliquée indépendamment de la section de la colonne. L'élément du modèle qui change avec la section étudiée est l'équation de la courbe opératoire. La courbe opératoire n'est qu'un bilan matière autour de la section étudiée.

Dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire quatre différentes sections peuvent être apparues

- la section d'enrichissement réactive
- la section d'épuisement réactive
- la section extractive au-dessus du bac intermédiaire
- la section réactive au-dessous du bac intermédiaire

Dans ce chapitre seul la déduction de l'équation dans la section d'enrichissement réactive sera présentée et les équations algébriques de chaque section (**Tableau 3.5**).

Pour la section d'enrichissement réactive la **Figure 3.3** et l'équation 3.15 représentent le bilan matière.

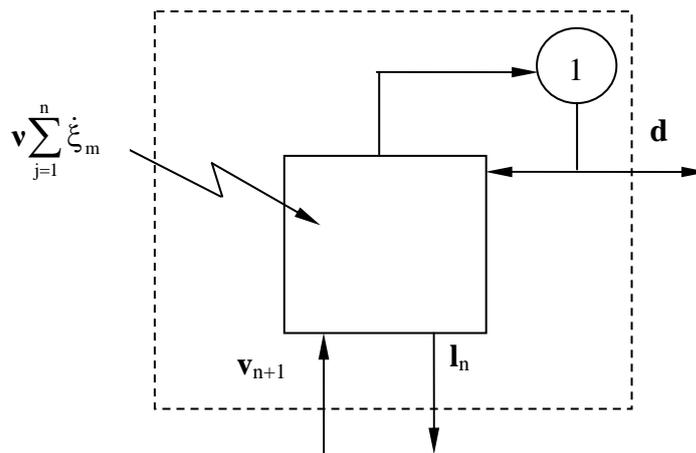


Figure 3.3 – Bilan matière de la section d'enrichissement réactive

$$l_{n,i} + d_i = v_{n+1,i} + v_i \sum_{m=1}^n \xi_m \quad (\text{éq. 3.15})$$

où

$$d_i = D \cdot x_{D,i} \quad (\text{éq. 3.16})$$

La production totale de la réaction pour le constituant de référence peut être exprimée :

$$\sum_{m=1}^n \dot{\xi}_m = \frac{l_{n,\text{ref}} + d_{\text{ref}} - v_{n+1,\text{ref}}}{v_{\text{ref}}} \quad (\text{éq. 3.17})$$

La courbe opératoire de la section d'enrichissement réactive en substituant l'équation 3.17 dans l'équation 3.15 est :

$$l_{n,i} + d_i = v_{n+1,i} + \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot (l_{n,\text{ref}} + d_{\text{ref}} - v_{n+1,\text{ref}}) \quad (\text{éq. 3.18a})$$

$$\left(v_{n+1,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot v_{n+1,\text{ref}} \right) = \left(l_{n,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot l_{n,\text{ref}} \right) + \left(d_i - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot d_{\text{ref}} \right) \quad (\text{éq. 3.18b})$$

En appliquant la transformation $\tilde{d}_i = d_i - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot d_{\text{ref}}$ la courbe opératoire ne contient plus le terme de réaction

$$\tilde{v}_{n+1,i} = \tilde{l}_{n,i} + \tilde{d}_i \quad (\text{éq. 3.19})$$

Les équations des autres sections (**Tableau 3.5**) peuvent être déduites d'une façon analogue.

Tableau 3.5 – Les équations de modèle des différentes sections réactives

| Section | Equation |
|--------------------------------------|---|
| section d'enrichissement | $\tilde{v}_{n+1,i} = \tilde{l}_{n,i} + \tilde{d}_i$ |
| section d'épuisement | $\tilde{v}_{n,i} = \tilde{l}_{n-1,i} - \tilde{w}_i$ |
| section extractive au-dessus du bac | $\tilde{v}_{n+1,i} = \tilde{l}_{n,i} + \tilde{d}_i - \tilde{f}_i$ |
| section extractive au-dessous du bac | $\tilde{v}_{n,i} = \tilde{l}_{n-1,i} - \tilde{w}_i + \tilde{f}_i$ |

3.4.1.3 Equations du chemin du bouilleur

Dans le cas de la distillation discontinue non réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire le chemin de bouilleur est décrit par l'équation 3.20 (Cheong-Barton, 1999).

$$\frac{dx_{MV,i}}{d\tau} = D \cdot (x_{MV,i} - x_{D,i}) + W \cdot (x_{MV,i} - x_{W,i}) \quad (\text{éq. 3.20})$$

où

$$d\tau = \frac{D+W}{U} dt \quad (\text{éq. 3.21})$$

L'avantage de l'équation 3.20 est que le chemin de bouilleur peut être déterminé graphiquement lorsque la composition initiale du bac, les débits des produits et leurs compositions sont connus.

Dans ce paragraphe, l'équation différentielle qui permet de prédire l'évolution du chemin du bouilleur dans le cas de la distillation réactive discontinue est décrite.

La base du calcul est le bilan matière autour de la colonne entière en négligeant les rétentions dans la colonne (l'équation 3.22).

$$\frac{d(U_{MV} \cdot x_{MV,i})}{dt} = -D \cdot x_{D,i} - W \cdot x_{W,i} + v_i \cdot \sum_{\text{colonne}} \dot{\xi} \quad (\text{éq. 3.22})$$

La production totale de la réaction pour le constituant de référence peut être exprimée :

$$\sum \dot{\xi} = \frac{\frac{d(U_{MV} \cdot x_{MV,\text{ref}})}{dt} + D \cdot x_{D,\text{ref}} + W \cdot x_{W,\text{ref}}}{v_{\text{ref}}} \quad (\text{éq. 3.23})$$

La combinaison des équations 3.22 et 3.23 donne :

$$\begin{aligned} & \frac{d(U_{MV} \cdot x_{MV,i})}{dt} + D \cdot x_{D,i} + W \cdot x_{W,i} = \\ & = \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot \left(\frac{d(U_{MV} \cdot x_{MV,\text{ref}})}{dt} + D \cdot x_{D,\text{ref}} + W \cdot x_{W,\text{ref}} \right) \end{aligned} \quad (\text{éq. 3.24a})$$

$$\begin{aligned} & \frac{d(U_{MV} \cdot x_{MV,i})}{dt} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot \frac{d(U_{MV} \cdot x_{MV,\text{ref}})}{dt} = \\ & = -D \cdot \left(x_{D,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot x_{D,\text{ref}} \right) - W \cdot \left(x_{W,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot x_{W,\text{ref}} \right) \end{aligned} \quad (\text{éq. 3.24b})$$

$$\frac{d(U_S \cdot x_{S,i})}{dt} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot \frac{d(U_S \cdot x_{S,\text{ref}})}{dt} = -D \cdot x_{D,i} - W \cdot x_{W,i} \quad (\text{éq. 3.24c})$$

En suivant la règle de dérivation :

$$\begin{aligned} & U_{MV} \cdot \frac{dx_{MV,i}}{dt} + x_{MV,i} \cdot \frac{dU_{MV}}{dt} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot \left(U_S \cdot \frac{dx_{MV,\text{ref}}}{dt} + x_{MV,\text{ref}} \cdot \frac{d(U_{MV})}{dt} \right) = \\ & = -D \cdot x_{D,i} - W \cdot x_{W,i} \end{aligned} \quad (\text{éq. 3.25a})$$

$$\begin{aligned} & U_{MV} \cdot \left(\frac{dx_{MV,i}}{dt} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot \frac{dx_{MV,\text{ref}}}{dt} \right) + \frac{dU_{MV}}{dt} \cdot \left(x_{MV,i} - \frac{v_i}{v_{\text{ref}}} \cdot x_{MV,\text{ref}} \right) = \\ & = -D \cdot x_{D,i} - W \cdot x_{W,i} \end{aligned} \quad (\text{éq. 3.25b})$$

Puisque la transformation est linéaire l'équation 3.25 peut être réécrite comme :

$$U_{MV} \cdot \frac{dX_{MV,i}}{dt} + \frac{dU_{MV}}{dt} \cdot X_{MV,i} = -D \cdot x_{D,i} - W \cdot x_{W,i} \quad (\text{éq. 3.26})$$

Le bilan matière total autour de la colonne est décrit par l'équation 3.27.

$$\frac{dU_{MV}}{dt} = -D - W + v_{\text{tot}} \cdot \sum \dot{\xi} \quad (\text{éq. 3.27})$$

La combinaison des équations 3.26 et 3.27 donne :

$$U_{MV} \cdot \frac{dX_{MV,i}}{dt} + X_{MV,i} \cdot (v_{tot} \cdot \sum \dot{\xi} - D - W) = -D \cdot X_{D,i} - W \cdot X_{W,i} \quad (\text{éq. 3.28a})$$

$$U_{MV} \cdot \frac{dX_{MV,i}}{dt} = D \cdot (X_{MV,i} - X_{D,i}) + W \cdot (X_{MV,i} - X_{W,i}) - X_{MV,i} \cdot v_{tot} \cdot \sum \dot{\xi} \quad (\text{éq. 3.29b})$$

Lorsque la somme des coefficients de stoechiométrie est égale à zéro ($v_{tot} = 0$), l'équation 3.21 faisant intervenir un temps adimensionnel peut être appliquée.

$$U_{MV} \cdot \frac{dX_{MV,i}}{dt} = D \cdot (X_{MV,i} - X_{D,i}) + W \cdot (X_{MV,i} - X_{W,i}) \quad (\text{éq. 3.30})$$

$$\frac{dX_{MV,i}}{d\tau} = D \cdot (X_{MV,i} - X_{D,i}) + W \cdot (X_{MV,i} - X_{W,i}) \quad (\text{éq. 3.31})$$

L'équation 3.31 est analogue à l'équation 3.20, ainsi le chemin de bouilleur peut être déterminé graphiquement de la même manière, que dans le cas de la distillation non réactive discontinue. La seule différence est que les compositions réactives doivent être utilisées au lieu des compositions non réactives.

Lorsque la somme n'est pas égale à zéro ($v_{tot} \neq 0$), un troisième terme doit être pris en compte selon l'équation 3.28.

3.4.2 Solution des équations réactives

Un seul système d'équations est présenté dans ce paragraphe : celui de la section d'extraction dans la zone d'enrichissement. Le **Tableau 3.6** contient toutes les équations du modèle pour obtenir le nombre des paramètres du modèle c'est-à-dire le degré de liberté (DL) du modèle.

Tableau 3.6 – Vérification du nombre du degré de liberté

| Equations | Variables | Relations |
|--|--|--|
| $\left. \frac{d\tilde{l}_i}{dh} \right _n = \tilde{v}_{n+1,i} - \tilde{v}_{n,i}$ | $\left. \begin{array}{l} \frac{d\tilde{l}_i}{dh} \Big _n \\ \tilde{v}_{n,i} \\ \tilde{v}_{n+1,i} \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 3(\text{NC}-1) \\ \text{NC}-1 \end{array} \right\}$ |
| $\tilde{v}_{n+1,i} = \tilde{l}_{n,i} + \tilde{d}_i - \tilde{f}_i$ | $\left. \begin{array}{l} \tilde{d}_i \\ \tilde{l}_{n,i} \\ \tilde{f}_i \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 3(\text{NC}-1) \\ \text{NC}-1 \end{array} \right\}$ |
| $\tilde{l}_{n,i} = l_{n,i} - \frac{V_i}{V_{\text{ref}}} \cdot l_{n,\text{ref}}$ | $l_{n,i}$ | NC NC-1 |
| $K = \prod_{i=1}^{\text{NC}} x_{n,i}^{V_i}$ | $x_{n,i}$ | NC 1 |
| $x_{n,i} = \frac{l_{n,i}}{\sum_{j=1}^{\text{NC}} (l_{n,j})}$ | - | - NC |
| $y_{n,i} = f(\mathbf{x}_n, p, T)$ | $\left. \begin{array}{l} y_{n,i} \\ p \\ T \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \text{NC}+2 \\ \text{NC} \end{array} \right\}$ |
| $v_{n,i} = V \cdot y_{n,i}$ | $\left. \begin{array}{l} v_{n,i} \\ V \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \text{NC}+1 \\ \text{NC} \end{array} \right\}$ |
| $\sum_{i=1}^{\text{NC}} y_{n,i} = 1$ | - | - 1 |
| $\tilde{V}_{n,i} = v_{n,i} - \frac{V_i}{V_{\text{ref}}} \cdot v_{n,\text{ref}}$ | - | - NC-1 |

10NC-3

7NC-2

DL

$$3\text{NC}-1 = 2(\text{NC}-1) + \text{NC} + 2$$

DL = Variables – Relations

(éq. 3.32)

Le degré de liberté du modèle est égal à $3 \cdot \text{NC} - 1$. Pendant les calculs, les débits molaires transformés de l'alimentation et du distillat ($\tilde{f}_i, \tilde{d}_i \Rightarrow 2 \cdot (\text{NC} - 1)$), le débit vapeur et la pression au sein de la colonne ($V, p \Rightarrow 2$) ont été fixés et il restait des variables à initialiser ($l_{0,i} \Rightarrow \text{NC}$).

La stratégie de résolution du modèle est présentée sur la **Figure 3.4**

intermédiaire dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire). A cause de cela, la réaction est mise en place dans le bac. La colonne au-dessous ou/et au-dessus du bac peut être soit entièrement réactive, soit entièrement non réactive (les configurations simples), soit partiellement réactive (la configuration hybride).

Les étapes de la méthode de faisabilité sont les suivantes :

1. La spécification du produit souhaité ou des produits souhaités.
2. Le calcul des différents réseaux de profils avec une série des paramètres opératoires (R , S , F/V , z).
3. L'étude des configurations simples et des configurations hybrides. L'étude des conditions de faisabilité pour chaque configuration.
4. L'estimation des paramètres géométriques du procédé (N_{En} , N_{Ex} , etc.) et des paramètres opératoires (R , S , F/V)

3.4.3.1 Conditions de faisabilité des configurations simples

Les configurations simples sont des colonnes entièrement réactives ou bien entièrement non réactives, mais le bac lui-même est réactif dans toutes les configurations. Il y a deux endroits dans une colonne où les conditions de faisabilité doivent être vérifiées au cours de l'étude :

- Le point d'intersection de deux types de section :
 - une section d'enrichissement non réactive et celle d'extraction non réactive
 - une section d'épuisement non réactive et celle d'extraction non réactive
 - une section d'enrichissement réactive et celle d'extraction réactive
 - une section d'épuisement réactive et celle d'extraction réactive
- Le point d'intersection de la colonne et du bac :
 - une section d'enrichissement réactive et le bac réactif
 - une section d'extraction réactive et le bac réactif
 - une section d'épuisement réactive et le bac réactif
 - une section d'enrichissement non réactive et le bac réactif
 - une section d'extraction non réactive et le bac réactif
 - une section d'épuisement non réactive et le bac réactif

La condition de faisabilité concernant le point d'intersection de deux sections non réactives est déjà connue. Un PE_n non réactif et un PE_x non réactif sont faisables si les deux profils calculés avec les mêmes paramètres (R , x_D) se coupent (Lelkes et al., 1998).

Dans le cas où les deux sections sont réactives, la même condition peut être appliquée pour étudier la faisabilité. Lorsqu'un PE_n réactif et un PE_x réactif calculés avec les mêmes paramètres (R , x_D) se coupent, les deux profils sont faisables.

Dans le cas où une section réactive se connecte au bouilleur réactif la concentration du bouilleur se trouve sur le profil de concentrations réactif. Il n'y a pas de condition de faisabilité spécifique.

La situation est plus délicate lors du contact entre une section non réactive et le bouilleur réactif. La **Figure 3.5** représente ce contact.

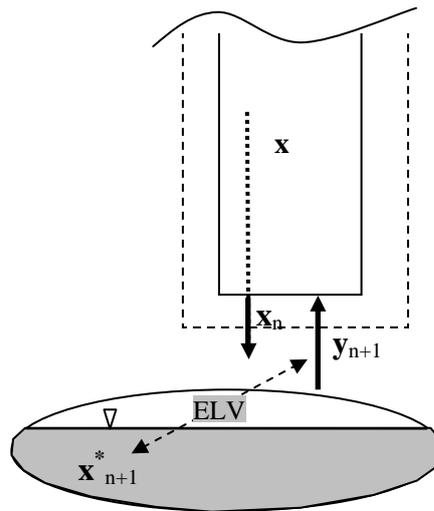


Figure 3.5 – Contact entre une section non réactive dans la zone d’enrichissement et le bouilleur réactif

La vapeur sortant du bouilleur est en équilibre avec le contenu du bac, le bouilleur se comporte comme un étage théorique réactif. La vapeur sortant du bouilleur est égale à celle pénétrant dans la colonne et en même temps elle dépend – selon le bilan matière autour de la section – du liquide sortant de la section.

Le profil de concentration de la phase liquide (x_n) et également celui de la phase vapeur (y_{n+1}) sont déterminés par l’équation différentielle et par la ligne opératoire (équation 1.18 ou équation 1.19). Pour étudier la faisabilité d’un profil donné il faut calculer des points de rosé (x_{n+1}^*) pour chaque y_{n+1}

$$x_{n+1}^* = g(y_{n+1}, p) \quad (\text{éq. 3.33})$$

Lorsque le profil de x_{n+1}^* traverse l’espace réactif, le profil de compositions de la phase liquide est faisable.

Cette condition de faisabilité est un peu plus fine que celle proposée par (Guo et al., 2003 ; Guo-Lee, 2004). Ces auteurs ont trouvé que la condition de faisabilité est satisfaite lorsque le profil de concentration de la phase liquide obtenu traverse l’espace réactif.

Pour la colonne au-dessous du bac la condition est plus simple. Le contact entre le bouilleur réactif et la section non réactive est présenté sur la **Figure 3.6**.

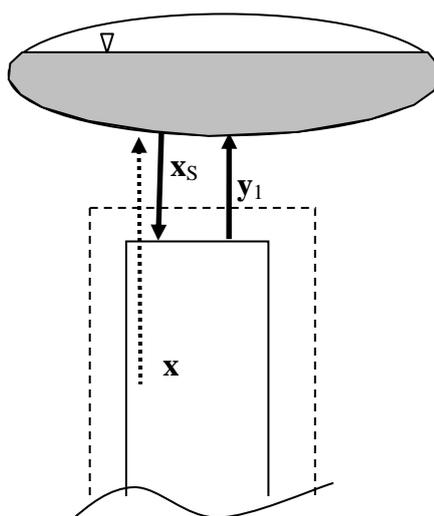


Figure 3.6 – Contact entre une section non réactive dans la zone d'épuisement et le bouilleur réactif

Dans ce cas le liquide qui sort du bouilleur pénètre directement dans la section au-dessous du bac. Le profil de concentration de la phase liquide est aussi déterminé dans la zone d'épuisement par conséquent le profil obtenu est faisable s'il coupe l'espace réactif.

3.4.3.2 Conditions de faisabilité des configurations hybrides

Dans le cas des configurations hybrides, la faisabilité du contact entre une section réactive et non réactive doit être étudiée. Du point de vue de la faisabilité, ce contact est identique à celui du bac et d'une section. La seule différence est qu'aucune de ces deux sections ne se comporte comme un étage théorique : ni la section au-dessus du contact ni celle au-dessous. Mis à part cette différence, les mêmes conditions de faisabilité sont appliquées.

Dans le cas où la section réactive est au-dessous de celle non réactive le profil de \mathbf{x}_{n+1}^* doit traverser le profil de concentration de la section réactive.

Dans l'autre cas, les deux profils de \mathbf{x}_n doivent se couper. Les différentes conditions de faisabilité sont résumées sur la **Figure 3.7**.

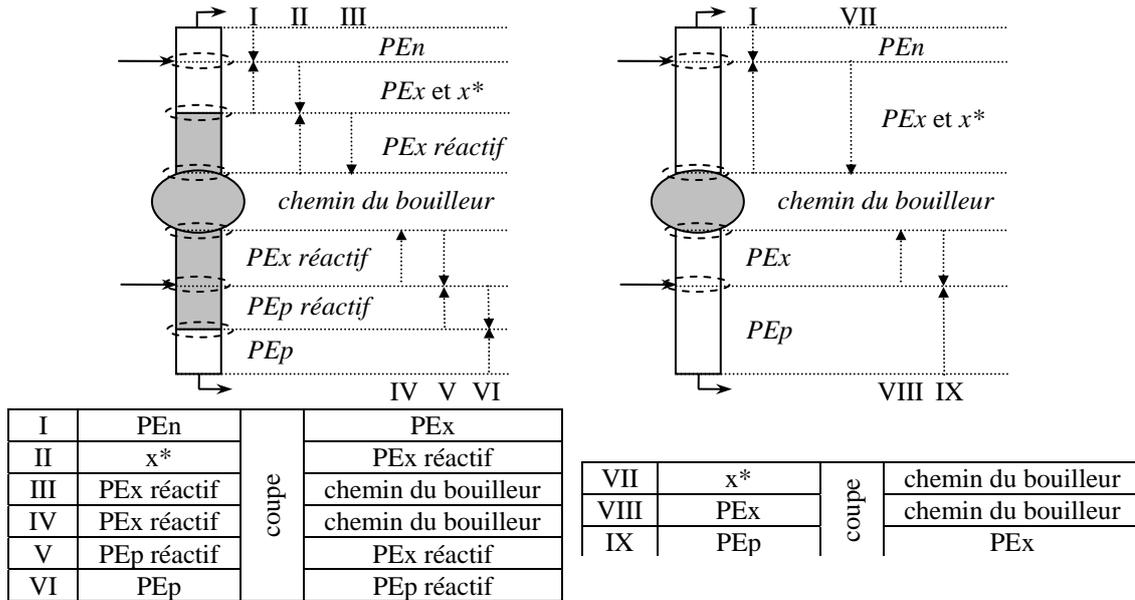


Figure 3.7 – Conditions de faisabilité

3.4.3.3 Détermination des paramètres opératoires

La détermination des paramètres opératoires est très simple en utilisant les réseaux de profils calculés. Les réseaux qui présentent des configurations faisables donnent automatiquement les paramètres opératoires tels que R, S, F/V. Ils donnent aussi la configuration faisable de la colonne, les nombres et les types des sections nécessaires.

Un inconvénient de la méthode présentée est que les paramètres géométriques tels que les NET des sections ne peuvent pas être déterminés directement. Connaissant les longueurs des profils ou bien le nombre de points calculés pour les profils, seul un rapport des longueurs des différentes sections peut être déterminé.

3.5 Etude de transestérification de l'acétate d'éthyle et de l'acétate de méthyle

Ce paragraphe est consacré à la présentation de l'étude systématique de la transestérification de l'acétate d'éthyle (EtOAc) et de l'acétate de méthyle (MeOAc).

Le *paragraphe 3.5.1* présente l'étude de faisabilité, puis le *paragraphe 3.5.2* concerne quelques simulations dynamiques, réalisées avec le logiciel ProSimBatch, pour valider les résultats de l'étude de faisabilité.

3.5.1 Résultats de l'étude de faisabilité

Une étude de faisabilité systématique conformément au *paragraphe 3.4* a été réalisée. C'est-à-dire que tout d'abord les réseaux de profils non réactifs et réactifs avec le reflux total et puis avec des taux de reflux fini ont été tracés, ensuite les conditions de faisabilité présentées dans le *paragraphe 3.4.3* ont été étudiées.

La réaction présente dans le système étudié est décrite par l'équation 3.34. Les quatre constituants du système sont l'acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5$, EtOAc), le méthanol (CH_3OH , MeOH), l'acétate de méthyle (CH_3OOCH_3 , MeOAc) et l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, EtOH).



La constante d'équilibre de la réaction, selon Bonet (2003) est décrite par :

$$K = \frac{[\text{EtOH}] \cdot [\text{MeOAc}]}{[\text{MeOH}] \cdot [\text{EtOAc}]} = 0.63 \quad (\text{éq. 3.35})$$

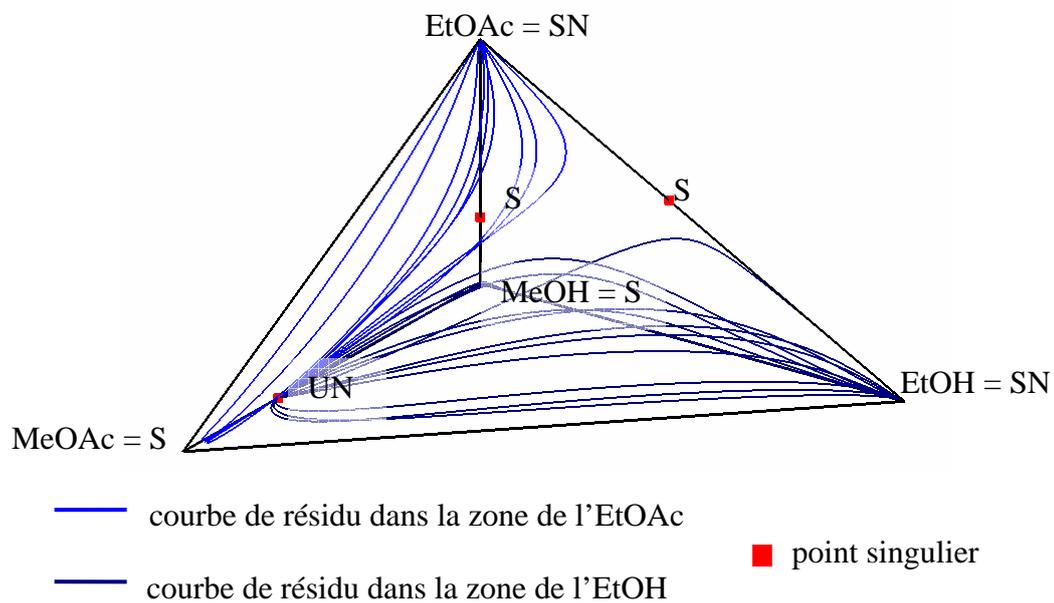
Les calculs d'équilibre liquide vapeur ont été effectués avec le modèle NRTL, dont les paramètres sont présentés dans l'*Annexe II*. Tous les paramètres se trouvent dans la collection DECHEMA (Gmehling-Onken, 1977-).

Le **Tableau 3.7** présente les températures de bulle du système étudié. Il comporte trois azéotropes binaires, ainsi il y a sept points singuliers du système. Le **Tableau 3.7** présente également ces points singuliers.

Tableau 3.7 – Propriétés importantes du système étudié à 1 atm

| Constituant | x | Température de bulle (°C) | Point singulier |
|-------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| MeOH-MeOAc | [0.320 ; 0.680] | 54.02 | UN |
| MeOAc | | 57.10 | S |
| MeOH-EtOAc | [0.728 ; 0.272] | 62.38 | S |
| MeOH | | 64.5 | S |
| EtOAc-EtOH | [0.446 ; 0.554] | 72.06 | S |
| EtOAc | | 77.2 | SN |
| EtOH | | 78.3 | SN |

La **Figure 3.8** représente les courbes de résidu du système en 3D. La **Figure 3.9** est une représentation du patron du tétraèdre. Dans ce cas, seules les courbes de résidu des faces sont tracées.


Figure 3.8 – Les courbes de résidu du système étudié

Les séparatrices des courbes de résidu divisent l'espace de concentration en deux régions de distillation.

Une colonne d'enrichissement infiniment grande à reflux total peut produire le point instable (UN) des courbes de résidu, ainsi qu'une colonne d'épuisement le point stable (SN).

Par conséquent dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire le produit en tête de la colonne est toujours en théorie UN et à pied SN.

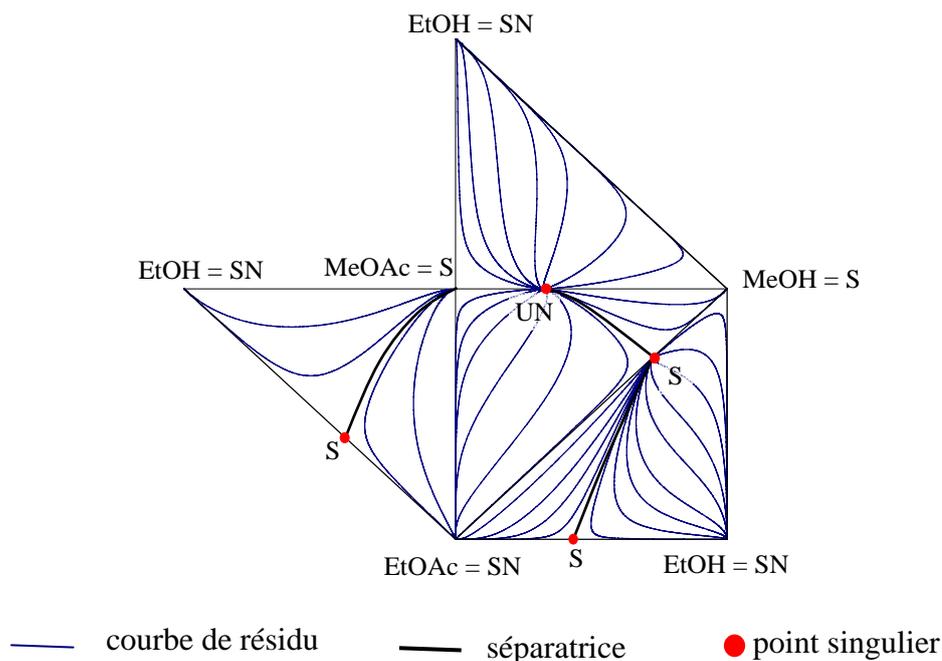


Figure 3.9 – Présentation des courbes de résidu sur le patron du tétraèdre

Comme les deux SN du système (EtOH et EtOAc) sont un produit et un réactif de la réaction (éq. 3.34), deux procédés doivent être distingués. Le *paragraphe 3.5.1.1* est dédié à la présentation des résultats au sujet de la formation de l'EtOAc, puis le *paragraphe 3.5.1.2* est consacré aux résultats de l'étude de faisabilité réalisée au sujet de la production du MeOAc.

3.5.1.1 Formation de l'acétate d'éthyle (EtOAc)

Configurations avec des colonnes entièrement non réactives à reflux total

Lorsque le but du procédé est de produire l'EtOAc pur dans une colonne avec un bac intermédiaire, l'autre produit doit être le méthanol selon l'équation 3.34. Les **Figure 3.8** et **Figure 3.9** représentent des courbes de résidu du système étudié, qui donnent la base de l'étude à reflux total.

Car les deux produits ne se trouvent pas dans la même région de distillation, leur production simultanée est impossible.

La **Figure 3.10** représente la région faisable des PEp non réactifs et l'espace réactif sur un même diagramme en 3D. La région faisable coupe l'espace réactif, ainsi la production de l'EtOAc est faisable dans une colonne d'épuisement non réactive couplée à un bac de tête de colonne réactif.

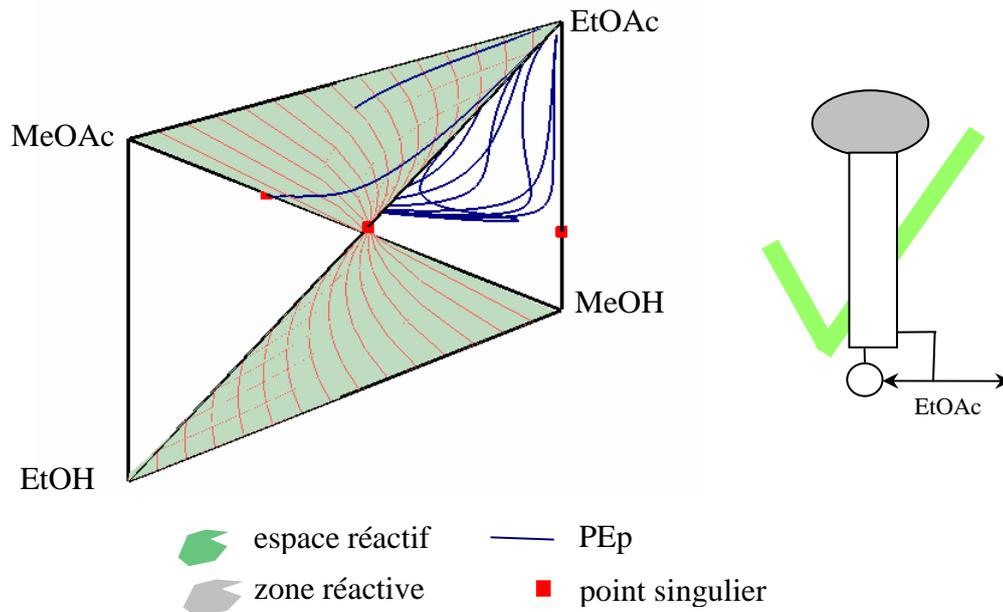


Figure 3.10 – Intersection de la région des PEp non réactifs et l'espace réactif

Pour étudier la faisabilité de la section d'enrichissement avec un bouilleur réactif les profils de \mathbf{x}^* doivent être calculés. La **Figure 3.11** représente la région des profils \mathbf{x}^* et l'espace réactif sur un même schéma en 3D. L'intersection de la région de \mathbf{x}^* et de l'espace réactif n'est pas remarquable, mais c'est sûr que le côté EtOH-MeOH est dans leur intersection et que cette intersection est étroite. Par conséquent la production du MeOH dans une colonne d'enrichissement non réactive avec un bouilleur réactif est infaisable.

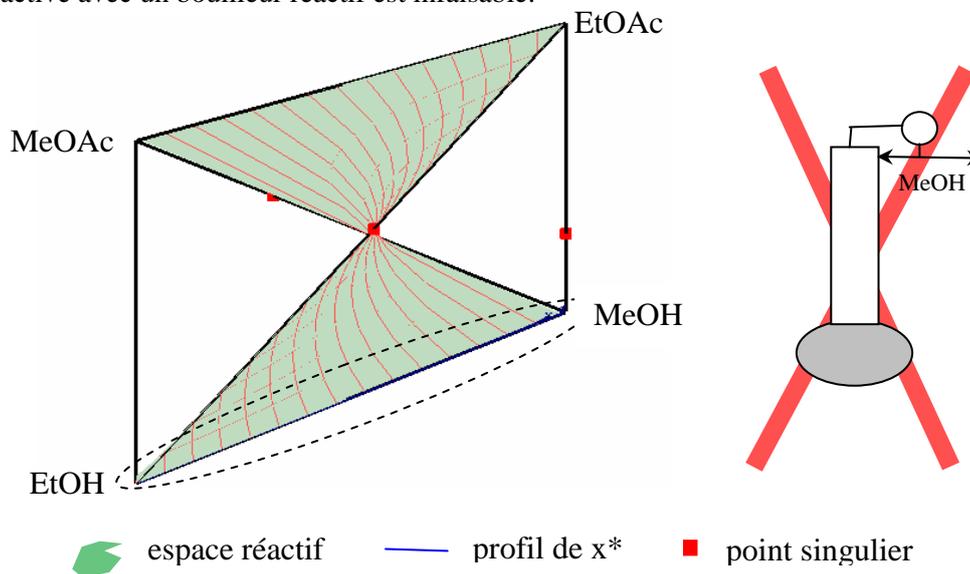


Figure 3.11 – Intersection de la région faisable des profils de x^* et de l'espace réactif

Jusqu'ici la production de l'EtOAc a été trouvée faisable avec une colonne d'épuisement non réactive avec un bac de tête de colonne réactif, mais la production du MeOH avec une colonne d'enrichissement non réactive a été trouvée infaisable.

Le MeOH se comporte comme un point de selle du système (**Tableau 3.7**). L'application d'un solvant lourd peut permettre de produire un point de selle du système. Dans ce cas l'entraîneur lourd casse l'azéotrope à minimum (Lelkes et al., 1998 ; Espinosa, 2002, Guo-Lee, 2004).

Comme le système étudié comporte déjà quatre constituants nous voulons utiliser un des constituants comme l'entraîneur, plutôt qu'augmenter le nombre de constituant dans le système.

Les deux nœuds stables du système sont l'EtOH et l'EtOAc (**Tableau 3.7**). L'utilisation de l'EtOAc n'est pas raisonnable parce qu'il est un des produits souhaités et il est formé dans la colonne grâce à la réaction. Donc le seul candidat possible est l'EtOH, le constituant le plus lourd.

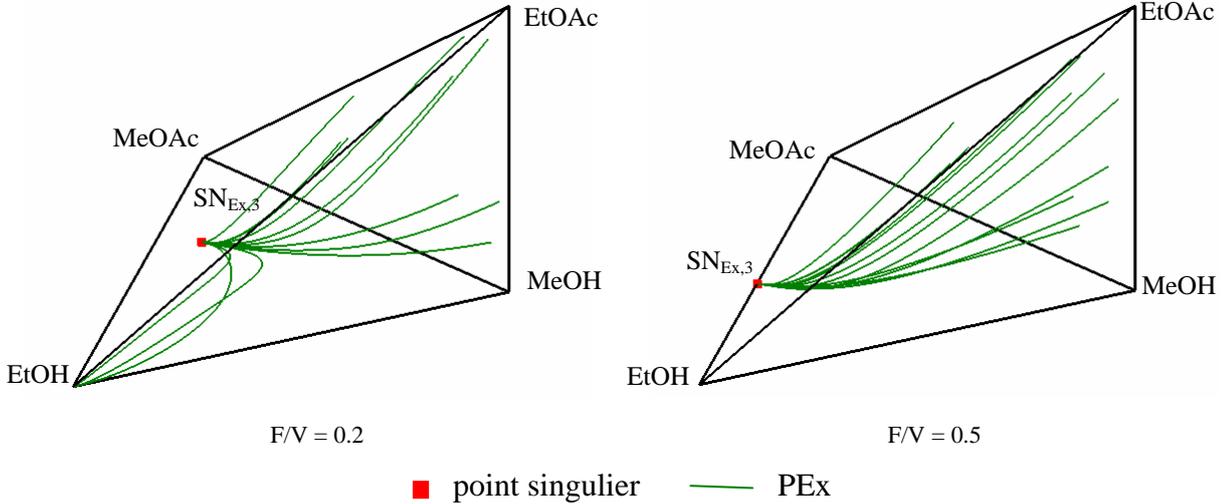


Figure 3.12 – PEx non réactifs

La **Figure 3.12** représente des PEx en 3D, et la **Figure 3.13** leurs SN_{Ex} sur le patron du tétraèdre. Les PEx commencent sur les faces du tétraèdre et s'arrêtent à un nœud stable du système ($SN_{Ex,3}$).

La région faisable des profils d'enrichissement est aussi marquée sur la **Figure 3.13**. Conformément aux conditions de faisabilité présentées dans le *paragraphe 3.4.3* un PEx est faisable s'il coupe le PEn correspondant. Par conséquent les PEx calculés dans cette étape de l'étude sont faisable, si SN_{Ex} se trouve dans la région faisable des PEn (région grisée sur la **Figure 3.13**).

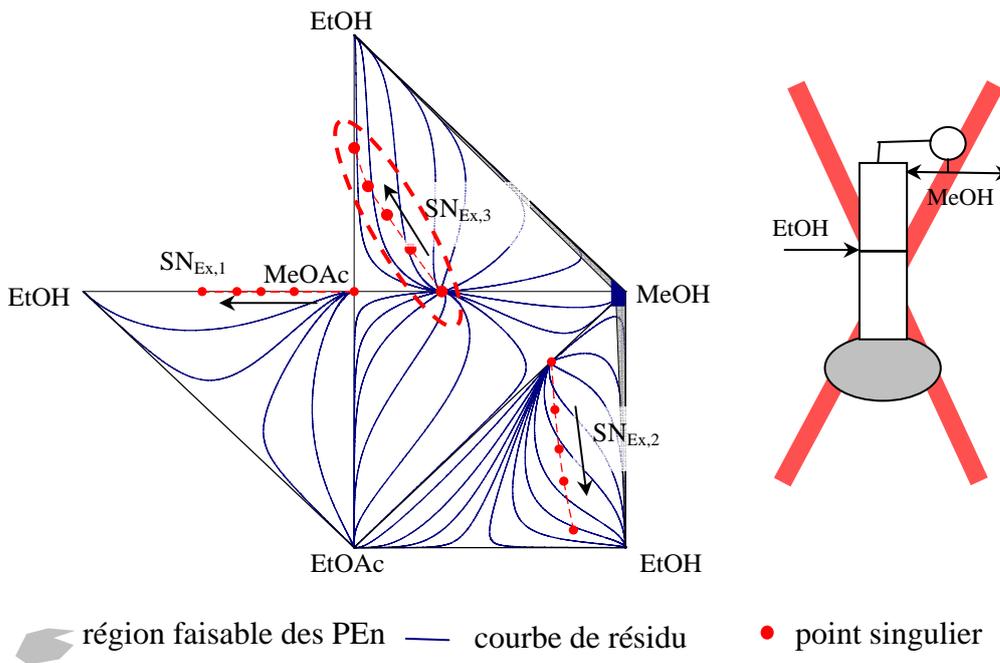


Figure 3.13 – Positions des SN_{Ex} , $F/V = 0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.5$

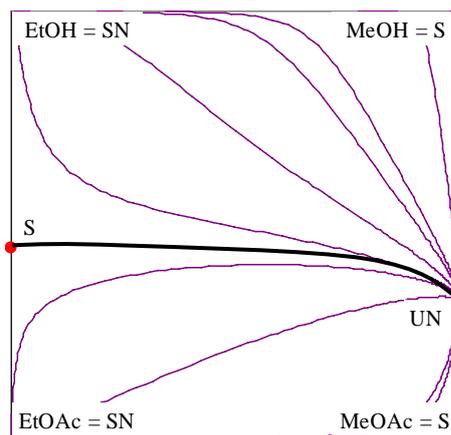
Le nombre des SN_{Ex} dépend du débit molaire de l'alimentation. Au début ($F \approx 0$) il y en a trois :

- $SN_{Ex,1}$ qui tire son origine du sommet MeOAc :
 - il se dirige le long de l'arête MeOAc-EtOH
 - ces profils se finissant dans ce SN_{Ex} sont ceux qui commencent sur la face MeOAc-EtOH-EtOAc
- $SN_{Ex,2}$ qui prend sa source de l'azéotrope EtOAc-MeOH :
 - il se dirige vers l'arête EtOAc-EtOH sur la face EtOAc-EtOH-MeOH
 - ces profils se finissant dans ce SN_{Ex} sont ceux qui commencent sur la face EtOAc-EtOH-MeOH
- $SN_{Ex,3}$ qui prend sa source de l'azéotrope MeOH-MeOAc :
 - il se dirige vers l'arête MeOAc-EtOH sur la face MeOAc-EtOH-MeOH
 - quand il atteint l'arête MeOAc-EtOH ($F/V \approx 0.5$) il s'uni avec $SN_{Ex,1}$
 - $SN_{Ex,3}$ est le point stable le plus important du point de vue de la faisabilité parce que tous les profils à partir des points intérieurs du tétraèdre finissent en ce point

Comme il n'y a pas de nœud stable qui s'approche la région faisable aucun PEx n'est faisable. Par conséquent la production du MeOH pur dans une colonne d'enrichissement entièrement non réactive avec ou sans zone d'extraction est infaisable.

Configurations avec des colonnes entièrement réactives à reflux total

La **Figure 3.14** représente des courbes de résidu du système étudié dans l'espace transformé. Le système dans l'espace transformé présente 6 points singulier, parce que l'azéotrope MeOH-EtOAc a disparu grâce à la réaction. L'espace transformé se présente sous la forme d'un rectangle parce qu'il n'y a pas de constituant inerte dans le système.



— séparatrice — courbe de résidu réactive • point singulier

Figure 3.14 – Courbes de résidu réactives

Aucun côté du rectangle sur la **Figure 3.14** n'est réactif. C'est-à-dire que la présence de la réaction peut être négligée lorsqu'un profil est très proche d'un côté quelconque.

La séparatrice des courbes de résidu divise l'espace en deux régions de distillation. Comme les deux produits (EtOAc et MeOH) ne se trouvent pas dans la même région de distillation, la production des deux produits simultanée sans alimentation additionnelle est impossible.

La **Figure 3.15** représente les régions faisables des PEn réactifs ($x_{D,MeOH} \geq 0.95$) et des PEp réactifs ($x_{W,EtOAc} \geq 0.95$). Les deux régions ne se coupent pas, de cette manière la production simultanée des deux produits n'est pas possible.

La région faisable des PEp réactifs correspond à la zone grisée sur la **Figure 3.15**. La production de l'EtOAc est faisable avec une colonne d'épuisement réactive dans le cas où la concentration du bac se trouve dans cette région.

La région faisable des profils d'enrichissement réactifs reste proche du côté MeOH-EtOH. Par conséquent la production du MeOH n'est pas faisable dans une colonne d'enrichissement réactive. La région étroite le long du côté non réactif signifie que la réaction ne joue pas un rôle important dans cette section.

Bien que l'azéotrope EtOAc-MeOH a disparu grâce à la réaction, les autres points présentés dans le **Tableau 3.7** ne changent pas, le MeOH reste un point de selle du système dans l'espace transformé.

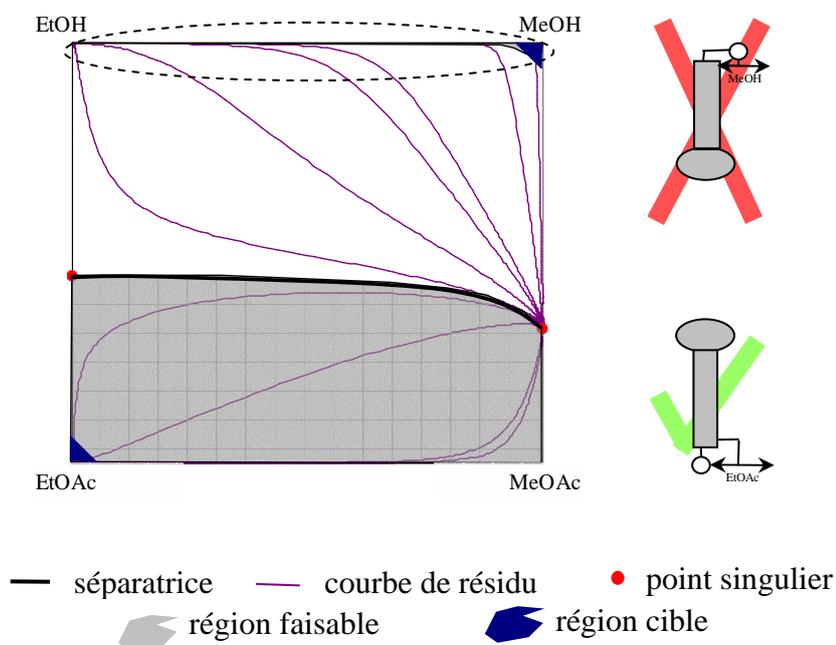
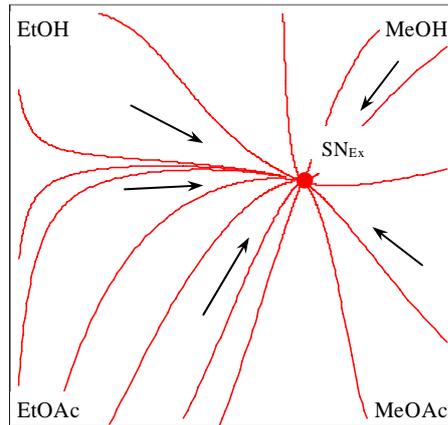


Figure 3.15 – Régions faisables au cas des sections réactives

L'application d'un solvant lourd peut permettre de produire un point de selle du système. Car l'EtOH est le constituant le plus lourd du système et en plus il est un des réactifs, l'effet de son alimentation continue dans une section réactive a été étudié.

La **Figure 3.16** représente un RPEx réactifs avec une alimentation continue d'EtOH. Le MeOH peut être soutiré dans le cas où les profils d'extraction traversent la région faisable des profils d'enrichissement réactifs (voir les conditions de faisabilité dans le *paragraphe 3.4*). La situation est l'inverse sur la **Figure 3.16**. Les PEx se dirigent vers le milieu du rectangle, vers le point stable (SN_{Ex}).



← l'évolution des PEx — PEx réactif • point singulier

Figure 3.16 – RPEX réactifs $F/V = 0.2$

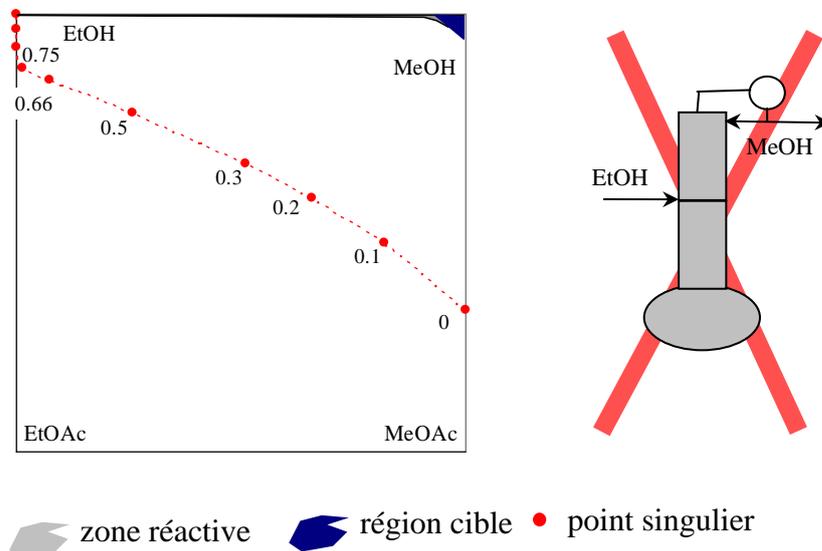


Figure 3.17 – Position de SN_{Ex} en fonction du rapport de F/V

La **Figure 3.17** représente l'étude de l'effet du débit molaire de l'alimentation sur la position de SN_{Ex} . Selon cette figure, il n'y a pas de débit d'alimentation qui permette de produire le MeOH pur.

La production du MeOH pur est infaisable dans une section d'enrichissement réactive avec ou sans alimentation continue de l'EtOH.

Etude des configurations hybrides à reflux total

Jusqu'ici seules des configurations simples ont été étudiées : les colonnes entièrement réactives et entièrement non réactives. La production de l'EtOAc est faisable soit avec une colonne entièrement réactive, soit avec une colonne entièrement non réactive. A cause de cela des configurations hybrides au-dessous du bac ne sont pas étudiées. La production du MeOH pur n'est pas possible dans une colonne entièrement réactive ni dans une colonne entièrement non réactive. Ainsi l'application d'une configuration hybride peut être raisonnable au-dessus du bac réactif. La **Figure 3.18** présente des configurations hybrides.

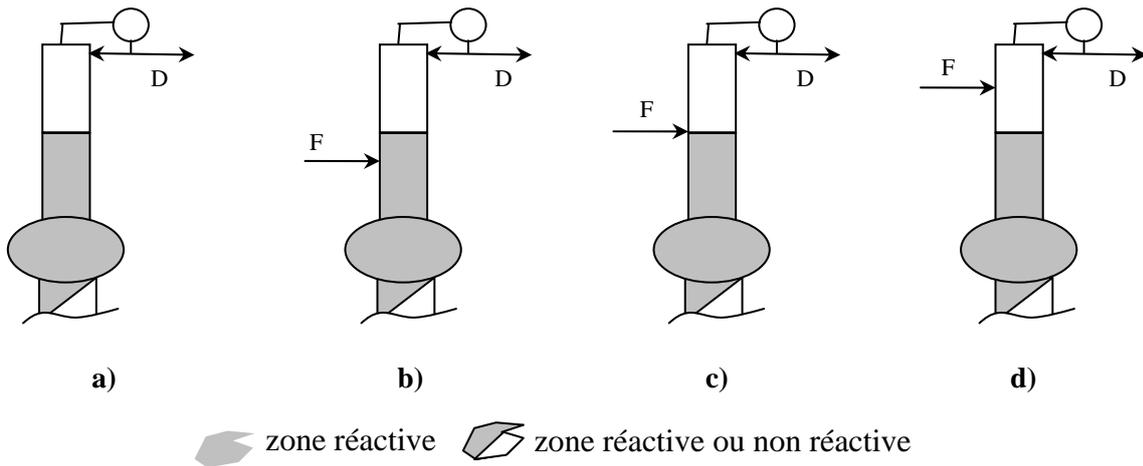


Figure 3.18 – Configurations hybrides au-dessus d'un bac réactif

La configuration de colonne au-dessus du bac réactif détermine une région faisable du bac. Cette région est nommée 'région initiale' parce qu'elle ne peut que décroître avec l'application d'une colonne d'enrichissement au dessus du bac.

Dans le cas d'une colonne réactive les PEP réactifs forment la région faisable initiale du bac (**Figure 3.15**). Dans le cas où la colonne au-dessus du bac est non réactive la région faisable initiale est donnée par l'intersection des PEP et l'espace réactif (**Figure 3.10**).

Chaque condition présentée ci-dessous configuration par configuration doit être satisfaite pour obtenir un procédé faisable.

configuration (a)

1. Les profils de x^* calculés à partir des profils d'enrichissement non réactifs doivent traverser l'espace réactif.
2. Les profils d'enrichissement réactifs qui tirent leur origine de l'intersection des profils de x^* et l'espace réactif doivent couper la région faisable initiale du bac.

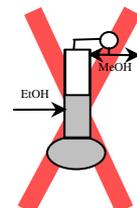
Dans le système étudié la région des profils de x^* est une région étroite le long du côté EtOH-MeOH (**Figure 3.11**). Les profils d'enrichissement réactifs donnent également une région étroite le long du même côté (**Figure 3.15**). Par conséquent ils ne peuvent pas traverser la région faisable initiale du bac, donc cette configuration ne permet pas de produire le distillat spécifié.



configuration (b)

1. Les profils de x^* calculés à partir des profils d'enrichissement non réactifs doivent traverser l'espace réactif.
2. Les profils d'enrichissement réactifs qui tirent leur origine de l'intersection des profils de x^* et l'espace réactif doivent couper les PEX réactifs qui prennent leur source de la région faisable initiale du bac.

La région des profils de x^* est une région étroite le long du côté EtOH-MeOH (**Figure 3.11**). Les profils d'enrichissement réactifs donnent également une région étroite le long du même côté (**Figure 3.15**). Par conséquent il faudrait que les PEX réactifs fassent la liaison entre la région faisable initiale du bac et la région des PEX

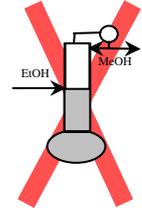


réactifs. Les **Figure 3.16** et **Figure 3.17** montrent exactement cette situation. Comme la conclusion de la **Figure 3.17** était l'infaisabilité, la configuration **(b)** ne permet pas de produire le distillat spécifié.

configuration (c)

1. Les profils de \mathbf{x}^* calculés à partir des profils d'enrichissement non réactifs doivent traverser l'espace réactif.
2. Les PEx réactifs qui tirent leur origine de l'intersection des profils de \mathbf{x}^* et l'espace réactif doivent couper la région faisable initiale du bac.

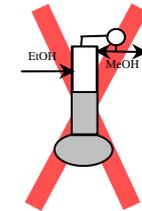
La région des profils de \mathbf{x}^* est une région étroite le long du côté EtOH-MeOH (**Figure 3.11**). Pour réaliser une configuration faisable il faudrait que les PEx réactifs fassent la liaison entre la région faisable initiale du bac et le côté EtOH-MeOH. Selon la **Figure 3.17** il n'y a pas de débit d'alimentation qui permet de cette liaison, ainsi la configuration **(c)** ne permet pas de produire le distillat spécifié.



configuration (d)

1. Les PEx non réactifs doivent couper le PEn non réactif correspondant.
2. Les profils de \mathbf{x}^* calculés à partir des PEx non réactifs doivent traverser l'espace réactif.
3. Les PEx réactifs qui tirent leur origine de l'intersection des profils de \mathbf{x}^* et l'espace réactif doivent couper la région faisable initiale du bac.

Selon les **Figure 3.12** et **Figure 3.13** les PEx non réactifs ne peuvent pas couper le PEn correspondant, ainsi la configuration **(d)** ne permet pas de produire le distillat spécifié.



Configurations avec des colonnes entièrement non réactives à reflux fini

La **Figure 3.19** représente la région faisable des PEp non réactifs ($S = 10$ et $x_{w,EtOAc} \geq 0.95$), celle des profils \mathbf{x}^* et l'espace réactif. Les profils de \mathbf{x}^* étaient calculés à partir des profils d'enrichissement non réactifs ($R = 10$ et $x_{D,MeOH} \geq 0.95$).

Naturellement les régions faisables sont plus petites que celles obtenues avec un reflux total. La région faisable des PEp non réactifs coupe l'espace réactif, ainsi la colonne non réactive au-dessous du bac réactif est capable de produire l'EtOAc pur en appliquant un taux de rebouillage fini.

La région faisable des profils de \mathbf{x}^* reste une zone étroite le long du côté EtOH-MeOH mais elle est un peu plus courte, elle n'atteint pas le sommet EtOH. Par conséquent, une colonne d'enrichissement non réactive ne permet pas de produire le MeOH pur.

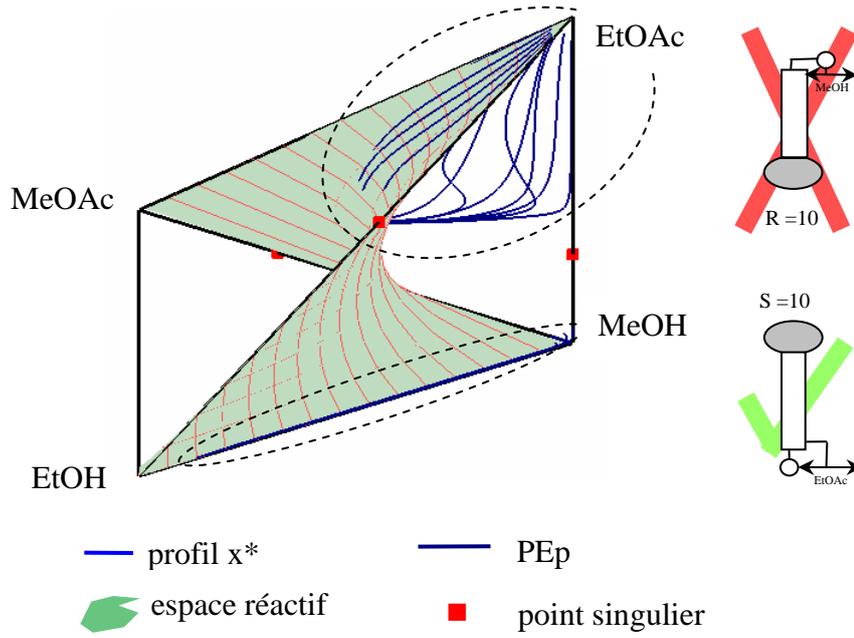


Figure 3.19 – Régions faisables des colonnes non réactives $R = 10$ et $S = 10$

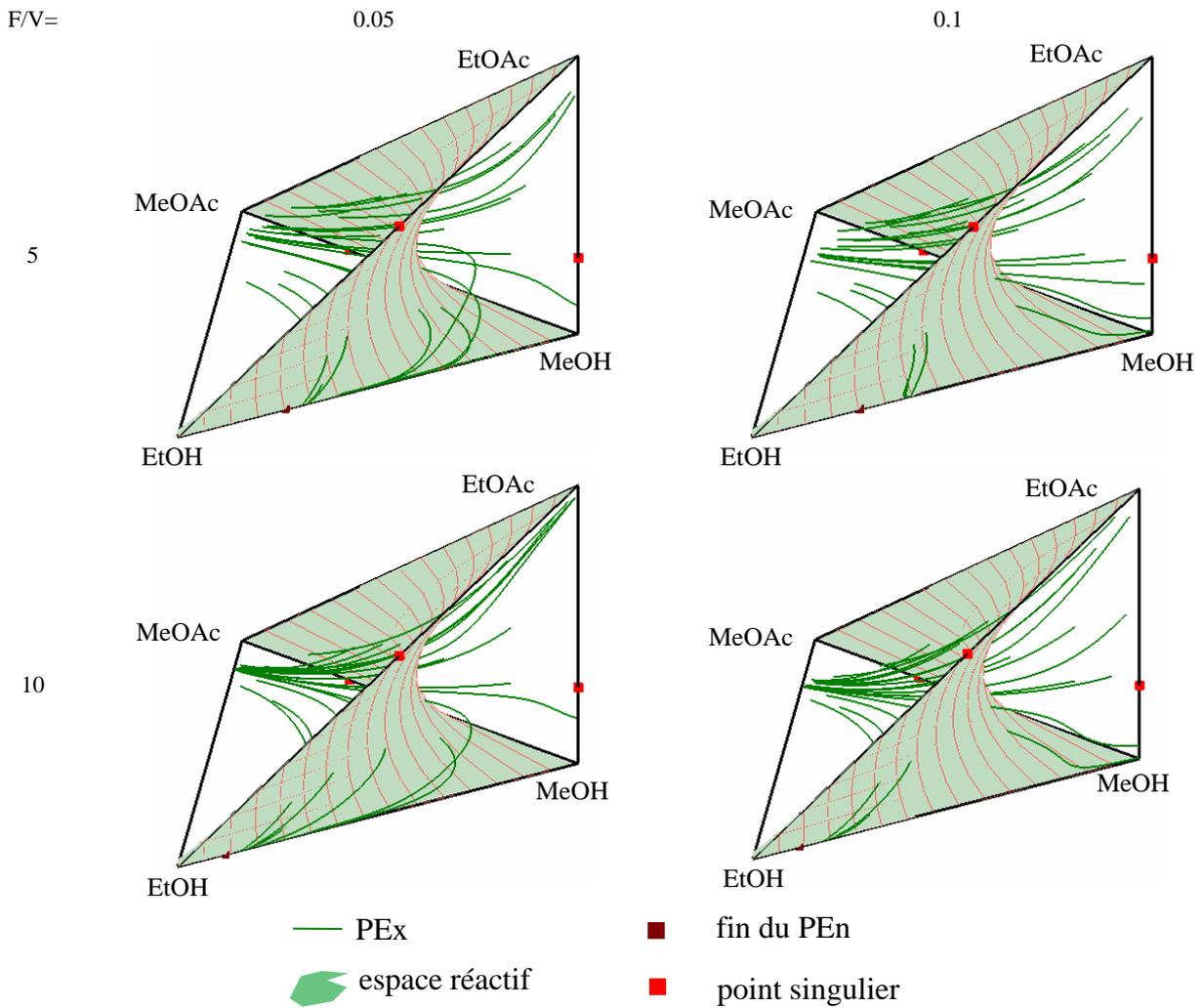


Figure 3.20 – RPEX non réactifs

La **Figure 3.20** représente des PEx non réactifs ($R = 5/10$; $F/V = 0.05/0.1$; $\mathbf{x}_D = [0.0166 ; 0.0167 ; 0.0167 ; 0.95(\text{MeOH})]$) et la fin du PEn non réactif correspondant (point marron). Quelques uns des PEx coupent le PEn correspondant. Des profils de \mathbf{x}^* ont été calculés à partir de ces profils.

La **Figure 3.21** représente, dans l'espace transformé, des points d'intersection de l'espace réactifs et des PEx, qui coupent le PEn correspondant (points verts). Elle représente aussi des points d'intersection de l'espace réactif et des PEp non réactifs (points bleus) et également des points d'intersection de l'espace réactif et des profils de \mathbf{x}^* (points marrons) dans l'espace transformé.

F/V

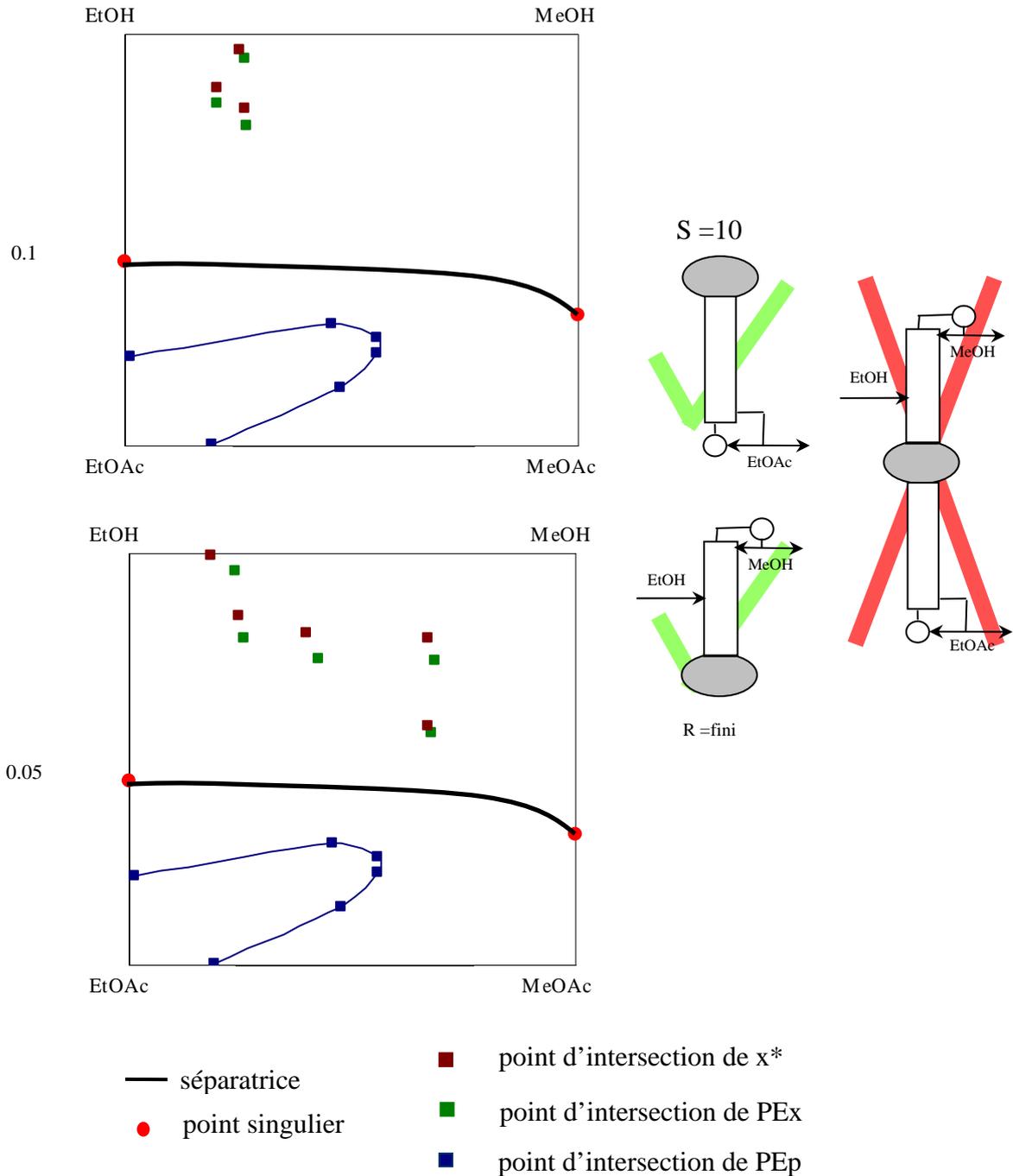


Figure 3.21 – Points d'intersection dans l'espace transformé, $R = 10$

Les profils de \mathbf{x}^* traversent l'espace réactif, ainsi l'application d'une section d'extraction permet de produire le MeOH pur au distillat. La région des points d'intersection des profils de \mathbf{x}^* est plus petite que celles des PEx.

Bien que la production du MeOH soit faisable dans une colonne d'enrichissement non réactive grâce à l'alimentation continue de l'EtOH, la production simultanée de l'EtOAc et du MeOH n'est pas faisable dans une colonne avec un bac intermédiaire réactif, parce que les deux régions faisables ne se coupent pas.

Configurations avec des colonnes entièrement réactives à un reflux fini

La **Figure 3.22** représente la région faisable des PEn réactifs ($R = 10$ et $x_{D,MeOH} \geq 0.95$) et celle des PEp réactifs ($S = 10$ et $x_{W,EtOAc} \geq 0.95$).

Les régions faisables diminuent en fonction du taux de reflux fini. La région faisable des PEp ne traverse pas le séparatrice des courbes de résidu et la région des PEn n'atteint pas le sommet EtOH.

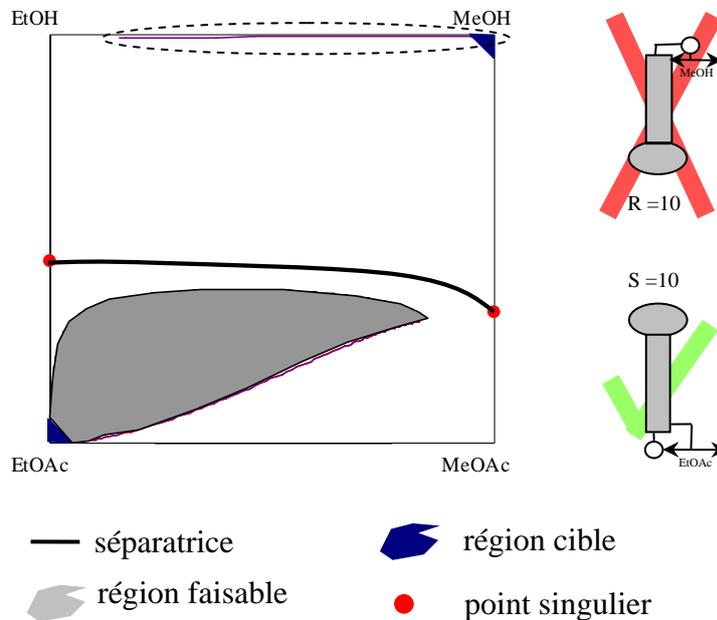
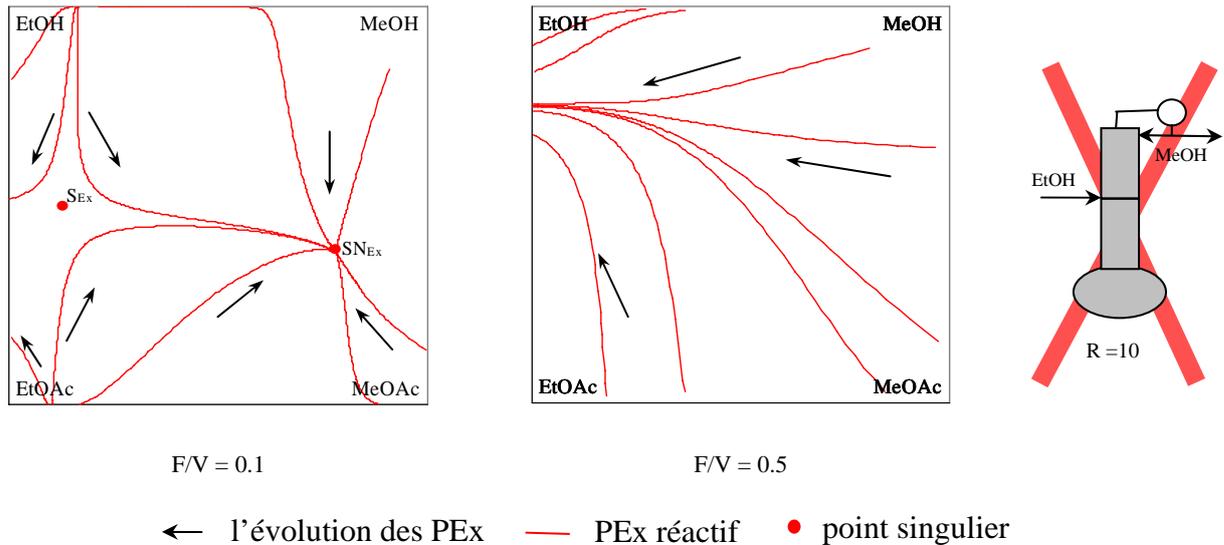


Figure 3.22 – Régions faisables des PEn réactifs et des PEp réactifs

La région faisable des PEp est remarquable, ainsi une colonne au-dessous du bac réactif permet de soutirer l'EtOAc pur à pied de la colonne. La région des PEn, qui se trouve le long du côté EtOH-MeOH, est très étroite, ainsi la production du MeOH dans une colonne réactive au-dessus du bac réactif est infaisable.

La **Figure 3.23** représente deux RPEX réactifs ($R = 10$; $F/V = 0.1/0.5$; $\mathbf{x}_D = [0.0166 ; 0.0167 ; 0.0167 ; 0.95(\text{MeOH})]$). Le nombre des points singuliers change en fonction du rapport de F/V . Dans le cas d'un faible taux ($F/V = 0.1$), un point stable (SN_{Ex} , originaire de l'azéotrope MeOH-MeOAc) et un point de selle (S_{Ex} , originaire de l'azéotrope EtOH-EtOAc) peuvent être remarqués dans le rectangle. Dans le cas d'un rapport plus élevé ($F/V = 0.5$) SN_{Ex} se trouve à l'extérieur du rectangle.


Figure 3.23 – RPEX réactifs R = 10

La production du MeOH dans une colonne d'enrichissement réactive en alimentant l'EtOH en continu est faisable dans le cas où il existe des PEx réactifs qui se dirigent vers le côté EtOH-MeOH et pénètrent dans la région des PEn réactifs.

Aucun réseau tracé ne satisfait cette condition, ainsi la colonne réactive ne permet pas de produire le MeOH pur au distillat ni avec ni sans alimentation d'EtOH.

Etude des configurations hybrides à un reflux fini

Les conditions de faisabilité à étudier à reflux fini sont identiques à celles à reflux total. Ainsi leur étude n'est présentée en détail que dans le cas de la configuration **(d)** à cause des nouvelles idées présentant. Le **Tableau 3.8** présente le résultat de l'étude systématique.

configuration **(d)**

1. Les PEx non réactifs doivent couper le PEn non réactif correspondant.
2. Les profils de \mathbf{x}^* calculés à partir des PEx non réactifs doivent traverser l'espace réactif.
3. Les PEx réactifs qui tirent leur origine de la région faisable initiale du bac doivent couper l'intersection des profil de \mathbf{x}^* et l'espace réactif.

Les deux premières conditions sont satisfaites selon la **Figure 3.21**, mais la troisième condition n'est pas satisfaite. La **Figure 3.24** représente l'étude de la troisième condition.

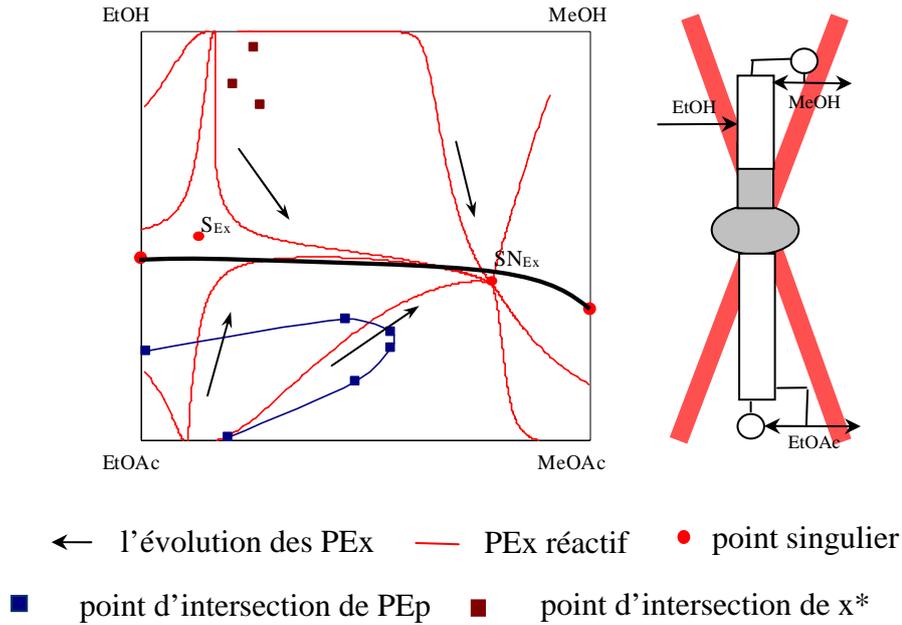


Figure 3.24 – Etude des conditions de faisabilité de la configuration (d)

Le point stable des PEx (SN_{Ex}) et la région des points d'intersection des profil x^* se trouvent sur les côtés opposés par rapport à la séparatrice présentée sur la **Figure 3.24**. Puisque la région faisable des PEp ne traverse pas la séparatrice le procédé est infaisable avec une colonne réactive au-dessous du bac.

Par conséquent les PEx réactifs ne font pas la liaison entre les deux régions et la configuration **(d)** ne permet pas de produire simultanément les deux produits spécifiés.

Tableau 3.8 – Résultats de l'étude systématique des configurations hybrides

| configuration (a) | configuration (b) | configuration (c) | configuration (d) |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | |

3.5.1.2 Formation de l'acétate de méthyle (MeOAc)

Bien que la réaction dans ce sens ne présente aucun intérêt d'un point de vue économique, l'étude systématique a été réalisée pour ce cas aussi. On a trouvé que la production de l'acétate de méthyle pur n'est pas possible dans une colonne discontinue avec un bac intermédiaire ni avec ni sans l'alimentation continue du méthanol. Puisque l'étude réalisée n'apporte pas des faits nouveaux elle n'est pas présentée en détail.

3.5.2 Simulations dynamiques

Ce paragraphe est dédié aux résultats obtenus par des calculs rigoureux basés sur un modèle MESH, qui a pour objectif de valider les résultats de la faisabilité :

- l'applicabilité des courbes de résidu réactives pour prédire les profils de concentration au sein de la colonne au cas du reflux total
- la présence des deux régions de distillation
- l'applicabilité des PEx réactifs pour prédire les profils de concentration au sein de la colonne dans le cas du reflux total avec une alimentation continue
- l'applicabilité de l'équation 3.31 pour prédire l'évolution du chemin de bouilleur
- l'applicabilité des régions faisables déterminées avec des équations déduites dans le *paragraphe 3.4.1*

Ces calculs rigoureux ont été réalisés avec le logiciel ProSimBatch.

3.5.2.1 Simulateur ProSimBatch

Le logiciel ProSimBatch est un simulateur dynamique dédié aux procédés discontinus. Contrairement au logiciel ChemCAD® il intègre des équations différentielles de modèle et n'approche pas la dynamique du système au travers des régimes permanents. Grâce aux équations différentielles il peut traiter aussi le démarrage d'un procédé.

Le simulateur permet de réaliser des simulations d'une colonne d'enrichissement discontinue, d'une colonne d'épuisement discontinue ou bien une colonne discontinue avec un bac intermédiaire.

Dans le cas d'une colonne discontinue avec un bac intermédiaire il faut spécifier un soutirage additionnel par rapport à la colonne d'enrichissement discontinue. En plus il y a le bac intermédiaire qui doit être décrit d'une certaine façon. Le mot clé « MVSTages=... » permet de libérer et d'initialiser la rétention d'un plateau donné qui sert au bac intermédiaire pendant la simulation. Pour bien fonctionner il faut spécifier le débit de liquide qui sort le bac intermédiaire. Le mot clé « MVFlowrate=... ..'... » permet cette spécification. Le simulateur laisse nous spécifier les débits différents étape par étape, si nous le voulons (**Figure 3.25**).

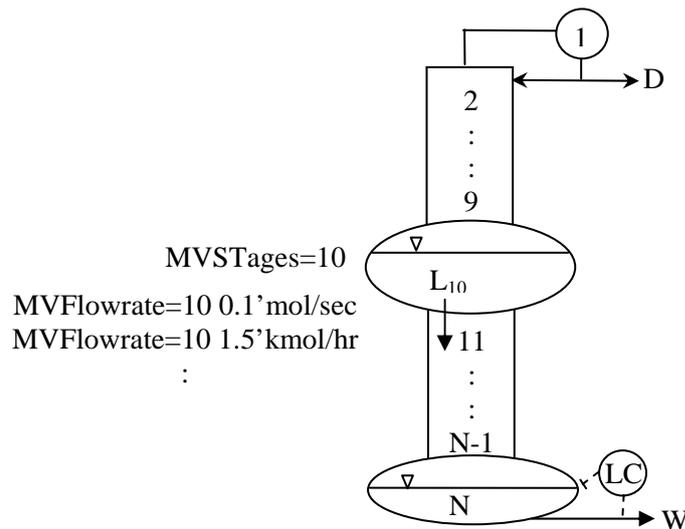


Figure 3.25 – Schéma de la colonne distillative avec un bac intermédiaire dans le simulateur ProSimBatch

Il y a deux points faibles du simulateur qui m'ont empêché de vérifier les résultats de la méthode de faisabilité : la spécification du débit de produit du pied (W) et l'incapacité de traiter des réactions instantanément équilibrées.

Le simulateur ne permet pas de spécifier le débit du produit du pied directement. Il utilise un contrôleur pour maintenir le niveau du bouilleur à une valeur constante. Lorsque le niveau est plus haut que la valeur spécifiée, le simulateur rend le soutirage actif, jusqu'au moment où le niveau possède la valeur spécifiée. Bien que dans la réalité une colonne fonctionne de cette manière, cette gestion du débit complique la vérification de l'étude de faisabilité avec un taux de rebouillage fini.

Le simulateur ne permet pas de spécifier une ou des réaction(s) instantanément équilibrée(s) pendant les simulations. La méthode de faisabilité a été réalisée avec des réactions instantanément équilibrées, il faut pouvoir les spécifier. Pour contourner cette difficulté deux réactions cinétiquement contrôlées ont été spécifiées au lieu d'une réaction instantanément équilibrée de façon à ce que le rapport des deux constantes de réaction soit égal à la constante d'équilibre chimique.

3.5.2.2 Résultats des calculs rigoureux

La réaction présentée dans le système étudié est décrite par l'équation 3.34.



Au lieu de la réaction décrite par l'équation 3.34, deux réactions présentées par l'équation 3.36 ont été spécifiées :



Des valeurs de $k_+ = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{min}}$ et de $k_- = 630 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{min}}$ ont été données pour satisfaire la constante d'équilibre chimique de $K = \frac{k_-}{k_+} = 0.63$.

Toutes les simulations présentées dans les paragraphes suivants ont été réalisées avec des colonnes entièrement réactives. Les paramètres des calculs rigoureux sont présentés dans le **Tableau 3.9**.

Vérification de l'applicabilité des courbes de résidu réactives

Le but des simulations présentées dans ce paragraphe est de vérifier l'applicabilité des courbes de résidu réactives (calculées avec la combinaison des équations 3.13 et 3.19) pour prédire les profils de compositions au sein de la colonne ou les régions de distillation.

L'étude de faisabilité réalisée avec le système MeOAc/EtOH/EtOAc/MeOH présente deux régions de distillation. Les deux produits d'une colonne discontinue avec un bac intermédiaire sont soit l'EtOH et l'azéotrope MeOH-MeOAc soit l'EtOAc et l'azéotrope MeOH-MeOAc. Les produits dépendent de la composition initiale du bac intermédiaire.

Deux simulations (*Simulation I* et *Simulation II* dans le **Tableau 3.9**) avec deux compositions initiales différentes ont été réalisées.

Tableau 3.9 – Paramètres des calculs rigoureux

| | Simulation I | Simulation II | Simulation III | Simulation IV | Simulation V |
|--|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| R | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | 3 |
| S | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ |
| N_{En} | 10 | 10 | 5 | 2 | 10 |
| N_{Ex} | - | - | 5 | 8 | - |
| N_{Ep} | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $U_{\text{étage}}$ | 1 mol | 1 mol | 1 mol | 1 mol | 1 mol |
| U_S | 0.5 mol | 0.5 mol | 0.5 mol | 0.5 mol | 0.5 mol |
| $U_{MV(0)}$ | 480 mol | 480 mol | 480 mol | 480 mol | 480 mol |
| F_{EtOH} | - | - | 1 mol/min | 2 mol/min | - |
| MVFlowrate12 | - | - | 5.41 mol/min | 5.41 mol/min | 6 mol/min |
| $Q_{S,dém}$ | 7 kW | 7 kW | 7 kW | 7 kW | 7 kW |
| $Q_{S,op}$ | 3 kW | 3 kW | 3 kW | 3 kW | 3 kW |
| $T(0)$ | 25 °C | 25 °C | 25 °C | 25 °C | 25 °C |
| $x_S(0)$ [MeOAc; EtOH; EtOAc; MeOH] | [0.5; 0.5; 0; 0] | [0.7 0.3; 0; 0] | [0.5; 0.5; 0; 0] | [0.5; 0.5; 0; 0] | [0.5; 0.5; 0; 0] |
| t_{op} | - | - | 100 min | 60 min | - |
| $x_{W,EtOAc}(\text{final})$ | - | - | - | - | 0.95 |

La **Figure 3.26** présente les résultats des simulations avec des courbes de résidu. La composition du bac intermédiaire est marquée par le point rouge dans les deux cas.

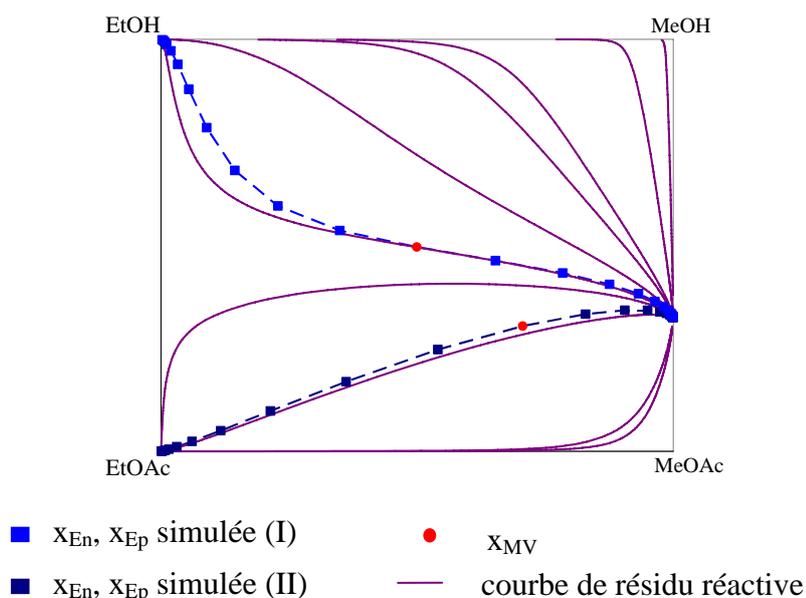


Figure 3.26 – Comparaison des profils de compositions simulés et des courbes de résidu réactives

L'évolution des profils de compositions au sein de la colonne suit la tendance des courbes de résidu et les deux compositions initiales différentes conduisent à des produits différents comme c'était prévu. Par conséquent, les courbes de résidu réactives calculées avec la combinaison des équations 3.13 et 3.19 peuvent être utilisées pour prédire les profils de compositions au sein de la colonne dans le cas du reflux total.

Vérification de l'applicabilité des PEx réactifs

Le but des simulations présentées dans ce paragraphe est de vérifier l'applicabilité des PEx réactifs (calculés avec la combinaison des équations 3.13 et 3.19) pour prédire les profils de compositions au sein d'une section d'extraction réactive et de vérifier la localisation des points singuliers principalement du nœud stable (SN_{Ex}).

Plusieurs simulations avec différents rapports de F/V et des différents NET dans la section d'extraction réactive ont été réalisées. Les paramètres de deux calculs rigoureux sont présentés dans le **Tableau 3.9** (*Simulation III* et *Simulation IV*).

La **Figure 3.27** présente des résultats de la première simulation et le RPEX réactifs correspondant. Le PEx réactif simulé suit exactement le profil calculé avec la combinaison des équations 3.13 et 3.19, donc elle peut être utilisée pour prédire les profils de composition dans une section d'extraction réactive.

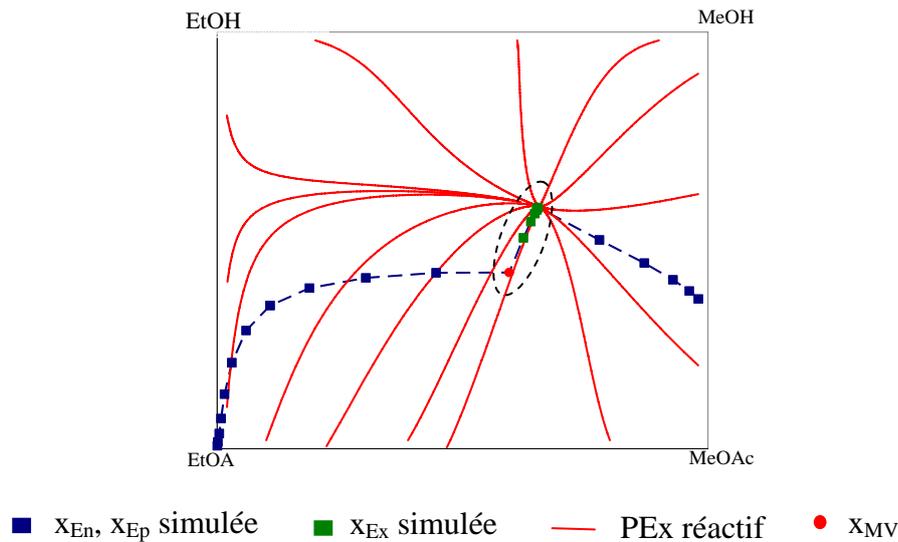


Figure 3.27 – Comparaison des PEx réactifs simulés et calculés
 $F/V = 0.2$

La **Figure 3.28** présente des résultats des deux simulations et les localisations prédites de SN_{Ex} . La composition de l'intersection des sections d'extraction et d'enrichissement réactives, qui est égale à la composition de SN_{Ex} dans le cas du NET infini, se trouve sur le chemin prédit de SN_{Ex} dans les deux cas. Par conséquent, la combinaison des équations 3.13 et 3.19 peut être utilisée pour prédire la location des points singuliers.

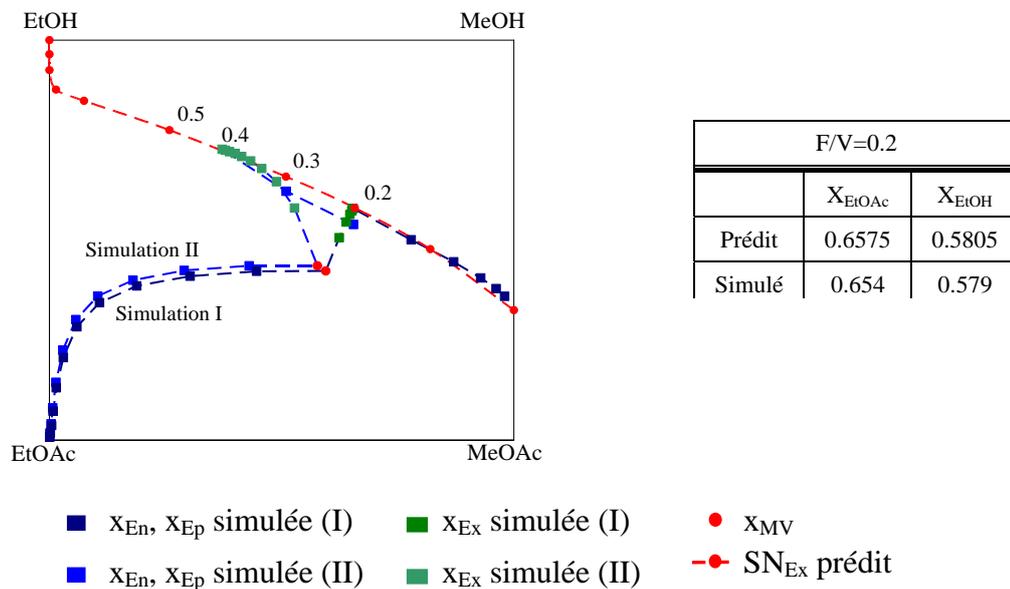


Figure 3.28 – Comparaison des localisations de SN_{Ex} calculées et prédites

Vérification de l'applicabilité des régions faisables et de l'équation 3.31

Une simulation a été réalisée pour vérifier l'applicabilité des régions faisables déterminées avec des équations déduites dans le *paragraphe 3.4.1* et l'applicabilité de l'équation 3.31 pour déterminer le chemin de bouilleur graphiquement dans l'espace transformé.

Les paramètres du calcul rigoureux sont présentés dans le **Tableau 3.9** (*Simulation V*).

En théorie une colonne discontinue avec un bac intermédiaire sans alimentation additionnelle peut créer des produits souhaités tant que la composition du bac intermédiaire se trouve dans l'intersection des régions faisables des PEn et des PEp.

Les **Figure 3.29** et **Figure 3.30** présentent des résultats de la simulation. La **Figure 3.29** présente l'évolution de la composition du produit de pied, tandis que la **Figure 3.30** présente l'intersection des deux régions faisables (la zone sombrée), le chemin de bouilleur (ligne rouge) et le profil de compositions final au sein de la colonne.

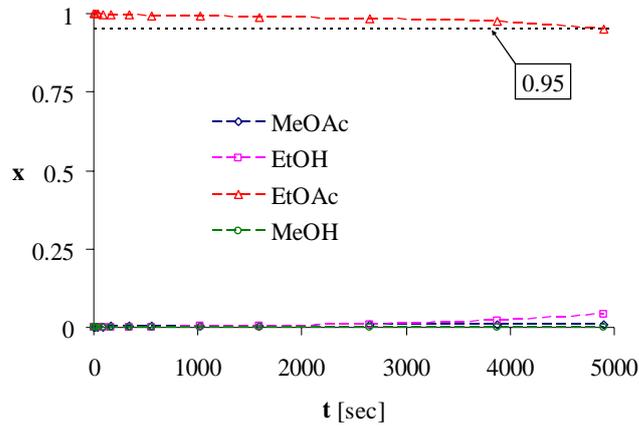
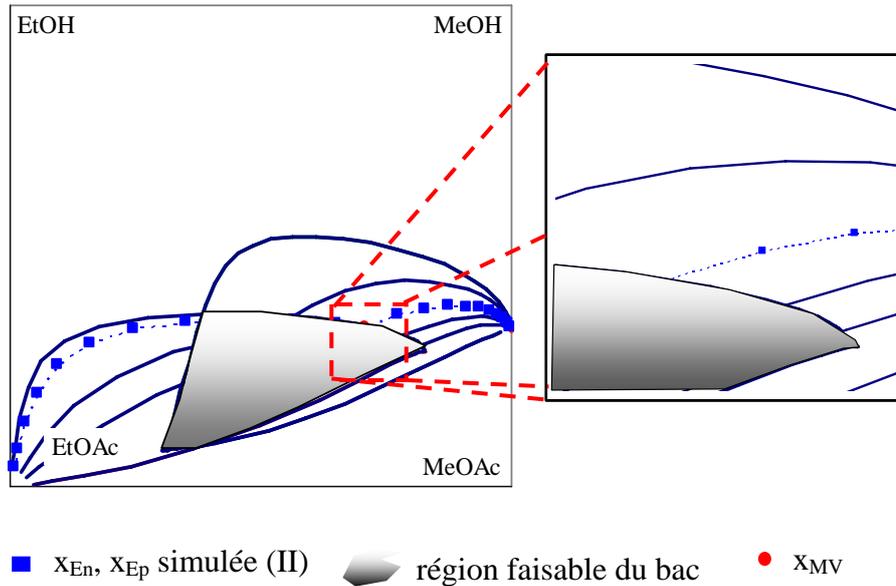


Figure 3.29 – Evolution des compositions du produit de pied



■ x_{En}, x_{Ep} simulée (II) ● région faisable du bac ● x_{MV}

Figure 3.30 – Vérification de la région faisable du bac intermédiaire

La simulation s'est arrêtée quand la fraction de l'EtOAc du produit de pied a atteint la valeur de 0.95 ($x_{w,EtOAc} = 0.95$). Le chemin du bouilleur se finit près de la frontière de la région faisable des PEp comme c'était prévu. Ainsi les régions faisables sont bien estimées avec les équations déduites dans le *paragraphe 3.4.1*.

La variation de la composition du bac intermédiaire est déterminée par le distillat (D, x_D) et le produit de pied (W, x_w) selon l'équation 3.31. Les débits molaires des produits étaient $D = 1.38 \text{ mol/min}$ et $W = 0.6 \text{ mol/min}$ pendant la simulation. La **Figure 3.31** représente la

détermination graphique de la variation de la composition du bac appliquant des résultats des simulations.

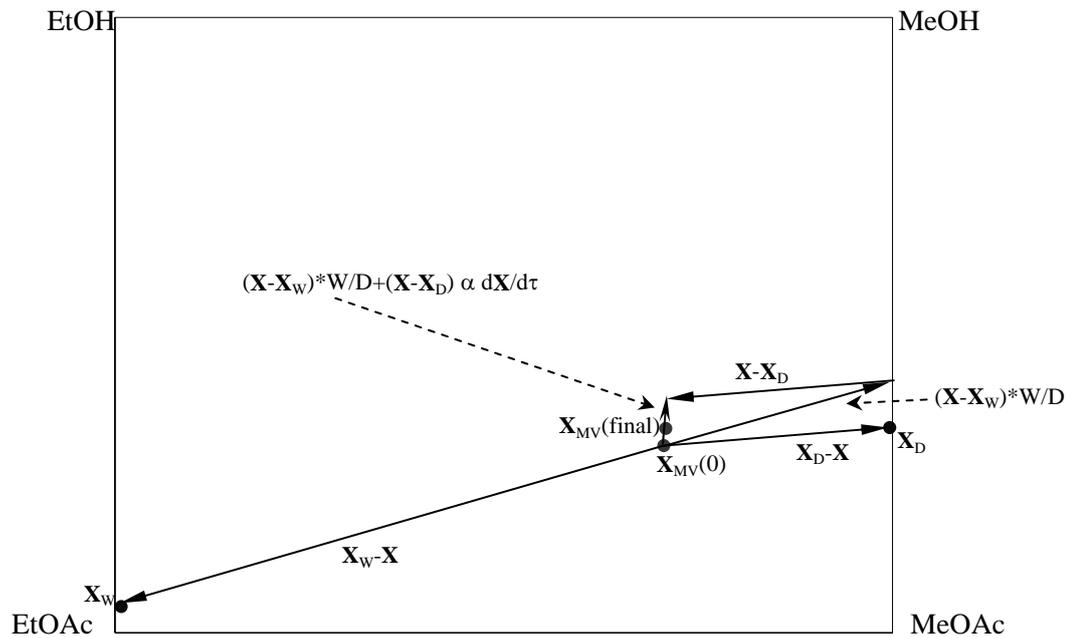


Figure 3.31 – L'estimation du chemin de bouilleur avec l'équation 3.31

La composition finale du bac intermédiaire se trouve très proche du chemin de bouilleur estimé par l'équation 3.31. Par conséquent, elle peut être appliquée pour prédire l'évolution de la composition du bac.

3.6 Etude de la formation de l'acétate d'éthyle avec la distillation réactive discontinue

Ce paragraphe est consacré à l'étude systématique de la formation de l'EtOAc. Le *paragraphe 3.6.1* concerne l'étude de faisabilité, puis le *paragraphe 3.6.2* présente quelques simulations dynamiques, réalisées avec le logiciel ProSimBatch pour valider les résultats de l'étude de faisabilité.

3.6.1 Résultats de l'étude de faisabilité

Une étude de faisabilité systématique conformément au *paragraphe 3.4* a été réalisée.

La réaction présente dans le système étudié est décrite par l'équation 3.37. Les quatre constituants du système sont l'éthanol (C₂H₅OH, EtOH), l'acide acétique (CH₃COOH, AcOH), l'acétate d'éthyle (CH₃OOC₂H₅, EtOAc) et l'eau (H₂O).



La constante d'équilibre de la réaction (Espinosa, 2002) est décrite par :

$$K = \frac{[\text{EtOAc}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{EtOH}] \cdot [\text{AcOH}]} = 3.943 \quad (\text{éq. 3.38})$$

Les calculs d'équilibre liquide vapeur ont été effectués avec le modèle NRTL, dont paramètres sont présentés dans l'*Annexe II*. Tous les paramètres ont été calculés à partir des paramètres de UNIFAC par le logiciel ChemCAD[®], parce que les paramètres présentés dans la collection DECHEMA (Gmehling-Onken, 1977-) ne donnaient pas les azéotropes conformément à la littérature.

Le **Tableau 3.10** présente les températures de bulle du système étudié. Il y a trois azéotropes binaires et un azéotrope ternaire, ainsi il y a huit points singuliers dans le système. Le **Tableau 3.10** présente ces points singuliers.

Tableau 3.10 – Propriétés importantes du système étudié

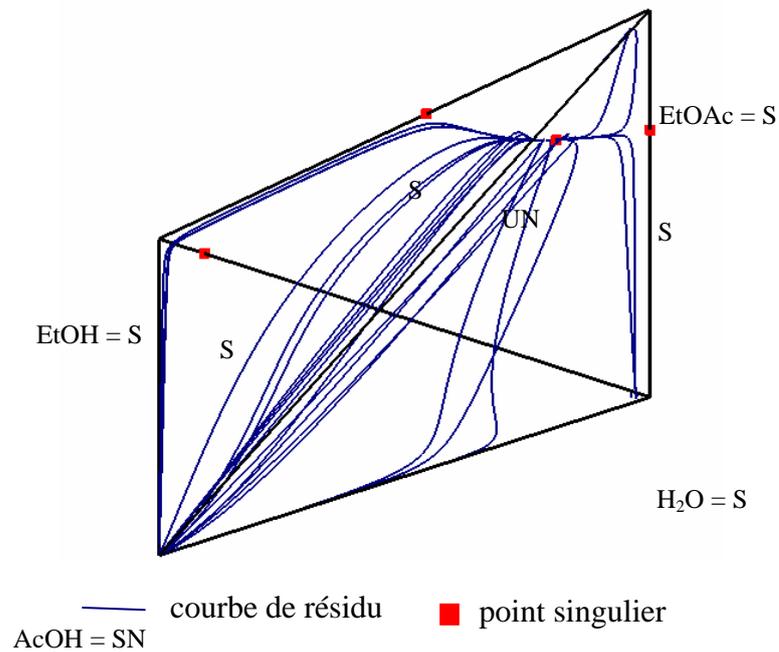
| Constituant | x | Température de bulle (°C) | Point singulier |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|
| EtOH-EtOAc-H ₂ O | [0.191 ; 0.585 ; 0.224] | 71.1 | UN |
| EtOAc-H ₂ O | [0.689 ; 0.311] | 71.6 | S |
| EtOH-EtOAc | [0.456 ; 0.544] | 72.0 | S |
| EtOAc | | 77.2 | S |
| EtOH-H ₂ O | [0.908 ; 0.092] | 78.2 | S |
| EtOH | | 78.3 | S |
| H ₂ O | | 100 | S |
| AcOH | | 117.9 | SN |

3.6.1.1 Etude à reflux total

Le but du procédé est de produire l'acétate d'éthyle pur et le deuxième produit est l'eau.

Configurations avec des colonnes entièrement non réactives

Le réseau des courbes de résidu donne la base de l'étude à reflux total. La **Figure 3.32** représente les courbes de résidu du système en 3D, tandis que la **Figure 3.33** est une représentation du patron du tétraèdre. Dans le deuxième cas, seules les courbes de résidu du patron sont tracées.


Figure 3.32 – Courbes de résidu en 3D

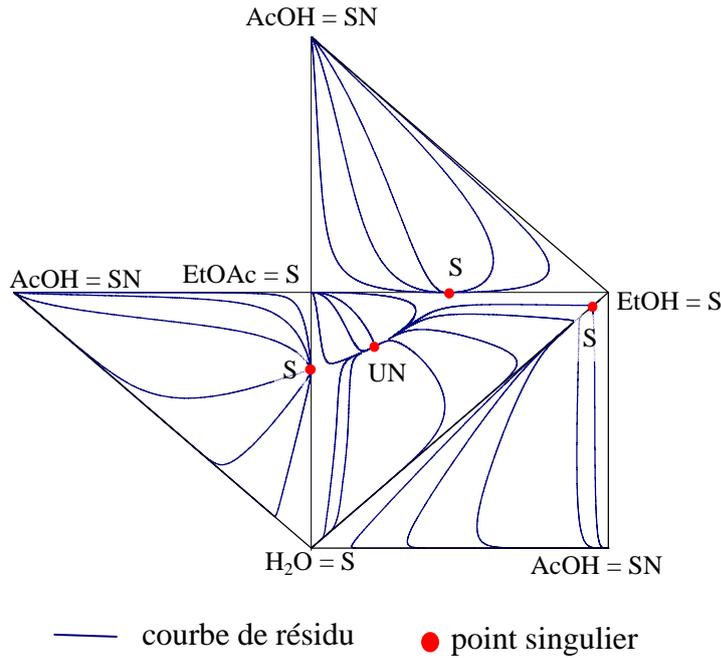


Figure 3.33 – Courbes de résidu sur le patron du tétraèdre

Puisque le système étudié ne contient qu'un seul nœud stable (AcOH) et un seul nœud instable (azéotrope ternaire) il n'y a pas de séparatrice des courbes de résidu : l'ensemble du tétraèdre forme une seule région de distillation.

Dans le cas d'une colonne avec un bac intermédiaire sans l'alimentation, qui est créée avec la combinaison d'une colonne d'enrichissement infini longue et d'une colonne d'épuisement infini longue, le produit en tête de la colonne est toujours UN (azéotrope ternaire) et en bas SN (AcOH).

Afin de fournir les produits souhaités (H₂O pure et EtOAc pur) l'hypothèse du NET infini doit être supprimé. La **Figure 3.34** représente la région faisable des PEp non réactifs et l'espace réactif en 3D. La région faisable ne coupe pas l'espace réactif, ainsi la production de H₂O est infaisable dans une colonne d'épuisement non réactive avec un bac de tête de colonne réactif.

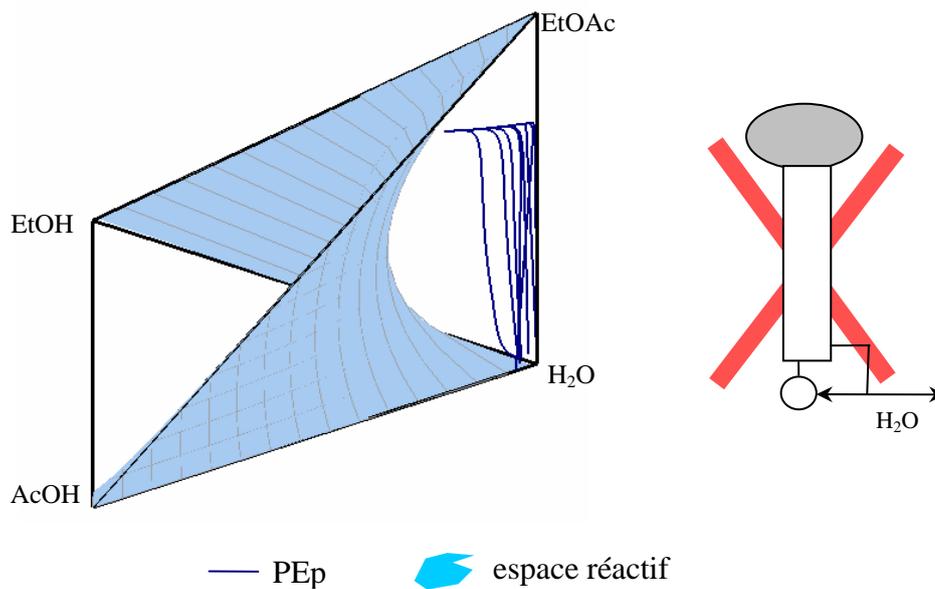


Figure 3.34 – Intersection de la région des PEp non réactifs et de l'espace réactif

Pour étudier la faisabilité de la section d'enrichissement avec à un bouilleur réactif les profils de \mathbf{x}^* doivent être calculés. La **Figure 3.35** représente la région des profils \mathbf{x}^* et l'espace réactif en 3D. L'intersection de la région de \mathbf{x}^* et de l'espace réactif n'est pas remarquable, mais c'est sûr que le côté EtOAc-AcOH est dans leur intersection et que cette intersection est étroite. Par conséquent, la production de l'EtOAc dans une colonne d'enrichissement non réactive avec un bouilleur réactif est infaisable.

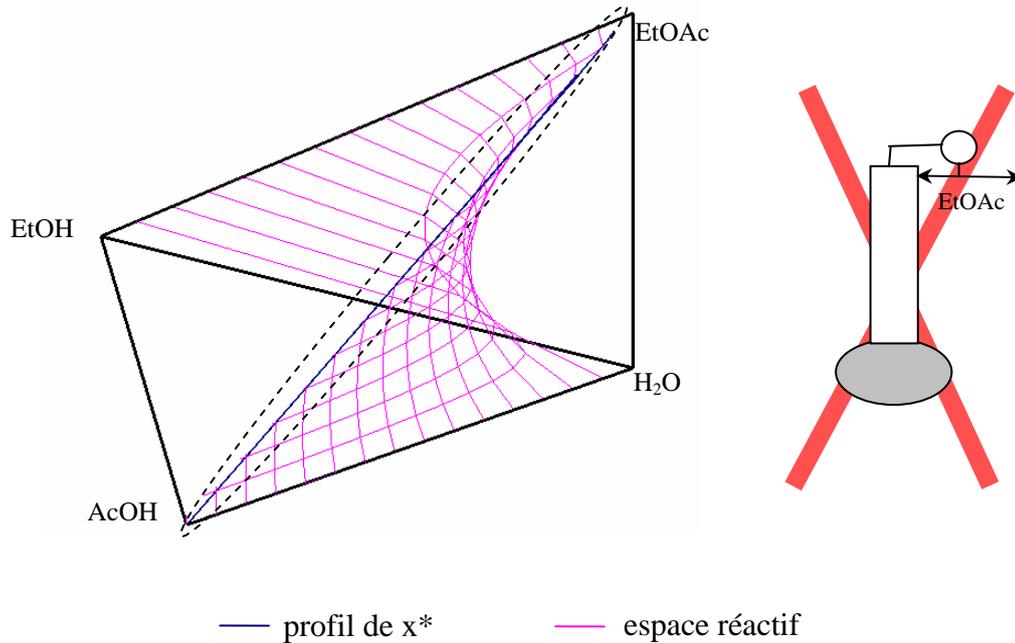


Figure 3.35 – Intersection de la région faisable des profils de x^* et de l'espace réactif

Jusqu'ici la production de l'eau et de l'EtOAc avec des colonnes non réactives avec un bouilleur réactif a été trouvée infaisable.

L'EtOAc se comporte comme un point de selle du système (**Tableau 3.10**). L'application d'un solvant lourd peut permettre de produire ce point de selle.

Le seul nœud stable du système est l'AcOH, il est le constituant le plus lourd (**Tableau 3.10**), il est un bon candidat pour jouer le rôle de solvant.

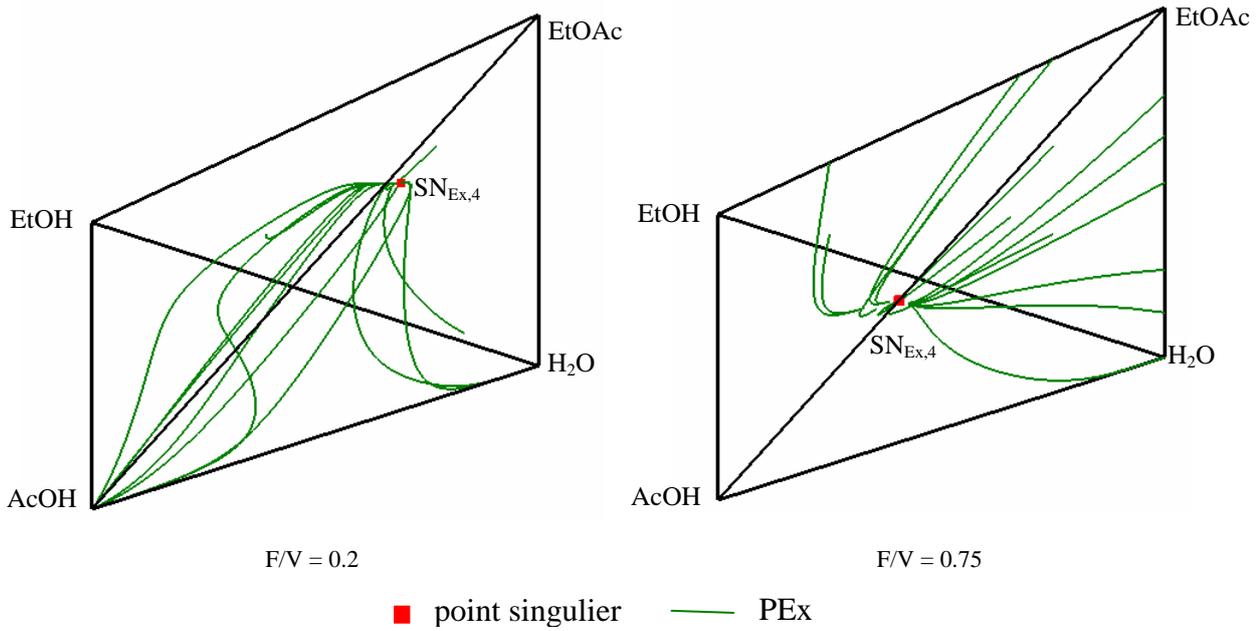


Figure 3.36 - PEx non réactifs

La **Figure 3.36** représente des PEx en 3D, comme la **Figure 3.37** présente des SN_{Ex} sur le patron du tétraèdre. La région faisable des PEn est aussi marquée sur la figure. Conformément aux conditions de faisabilité présentées dans le *paragraphe 3.4.3* un PEx est faisable s'il se coupe le PEn correspondant. Par conséquent, ces PEx sont faisables, si les SN_{Ex} se trouve dans la région faisable des PEn (région grisée sur la **Figure 3.37**).

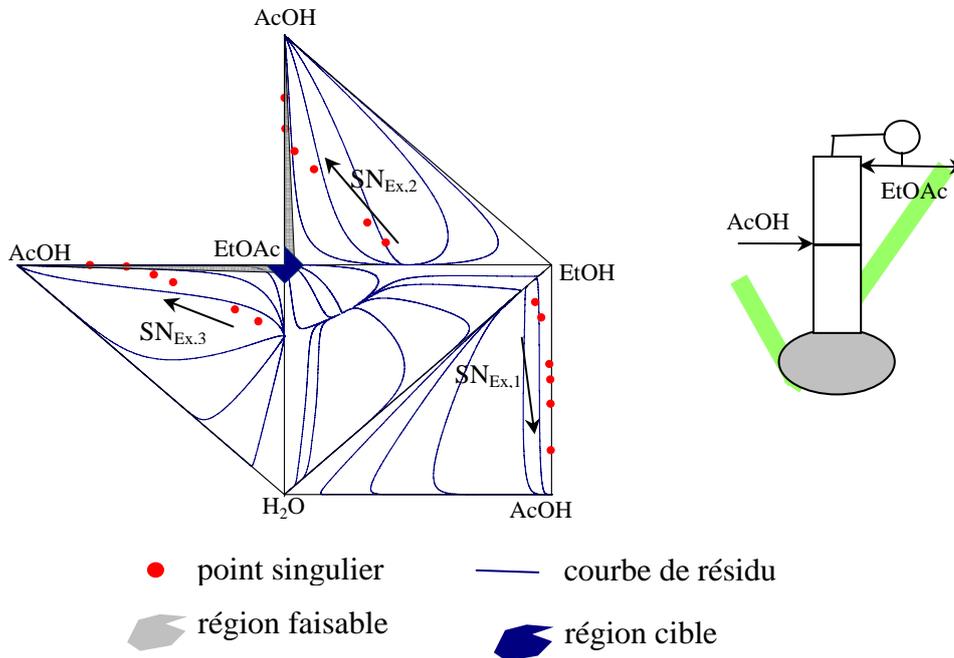


Figure 3.37 – Positions des SN_{Ex} , $F/V = 0.1 ; 0.2 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.75 ; 1.0$

Le nombre des SN_{Ex} dépend du débit d'alimentation. Au début ($F \approx 0$) il y en a quatre, mais en fonction du rapport de F/V ce nombre diminue :

- $SN_{Ex,1}$ tire son origine de l'azéotrope EtOH- H_2O :

- d'abord il se dirige sur la face EtOH-AcOH-H₂O puis le long de l'arête EtOH-AcOH
- les profils finissant dans SN_{Ex,1} sont ceux qui commencent sur la face EtOH-AcOH-H₂O
- SN_{Ex,2} prend sa source de l'azéotrope EtOAc-EtOH :
 - d'abord il se dirige sur la face EtOH-AcOH-EtOAc puis le long de l'arête EtOAc-AcOH
 - les profils finissant dans SN_{Ex,2} sont ceux qui commencent sur la face EtOH-AcOH-EtOAc
 - SN_{Ex,2} pénètre dans la région faisable des PEn ($F/V \approx 0.75$) en permettant la production du distillat spécifié
- SN_{Ex,3} prend sa source de l'azéotrope EtOAc-H₂O :
 - d'abord il se dirige sur la face H₂O-AcOH-EtOAc puis le long de l'arête EtOAc-AcOH
 - les profils finissant dans SN_{Ex,3} sont ceux qui commencent sur la face H₂O-AcOH-EtOAc
 - SN_{Ex,3} pénètre aussi dans la région faisable des PEn ($F/V \approx 0.75$) en permettant la production du distillat spécifié et s'unie avec SN_{Ex,2}
- SN_{Ex,4} prend sa source de l'azéotrope ternaire :
 - il se dirige vers l'arête EtOAc-AcOH à l'intérieur du tétraèdre (il n'est pas marqué sur la **Figure 3.37**, mais ses coordonnées sont présentées dans le **Tableau 3.11**)
 - SN_{Ex,4} pénètre aussi dans la région faisable des PEn ($F/V \approx 0.75$) en permettant la production du distillat spécifié et s'unie avec SN_{Ex,2} et SN_{Ex,3}
 - SN_{Ex,4} est le point stable le plus important au point de vue de faisabilité parce que tous les profils à partir des points intérieurs du tétraèdre se finissent en ce point

Tableau 3.11 – Position de SN_{Ex,4} en fonction du débit d'alimentation

| F/V | EtOH | AcOH | EtOAc | H ₂ O |
|------|--------|--------|--------|------------------|
| 0.1 | 0.1891 | 0.0966 | 0.5526 | 0.1616 |
| 0.2 | 0.1563 | 0.1827 | 0.5337 | 0.1273 |
| 0.5 | 0.0319 | 0.4137 | 0.4923 | 0.0622 |
| 0.6 | 0.0111 | 0.4880 | 0.4652 | 0.0357 |
| 0.75 | 0.0024 | 0.5915 | 0.4021 | 0.0040 |
| 1 | 0.0007 | 0.7274 | 0.2718 | 0.0001 |

Puisque il y a des nœuds stables qui s'approchent la région faisable la plupart des PEx sont faisables. Par conséquent, la production de l'EtOAc pur dans une colonne d'enrichissement entièrement non réactive avec une zone d'extraction est faisable.

Configurations avec des colonnes entièrement réactives

La **Figure 3.38** représente des courbes de résidu réactives du système étudié dans l'espace transformé. Le système dans l'espace transformé est constitué de 6 points singuliers, parce que l'azéotrope ternaire et l'azéotrope EtOAc-H₂O ont disparu grâce à la réaction. L'espace transformé donne un rectangle parce qu'il n'y a pas de constituant inerte.

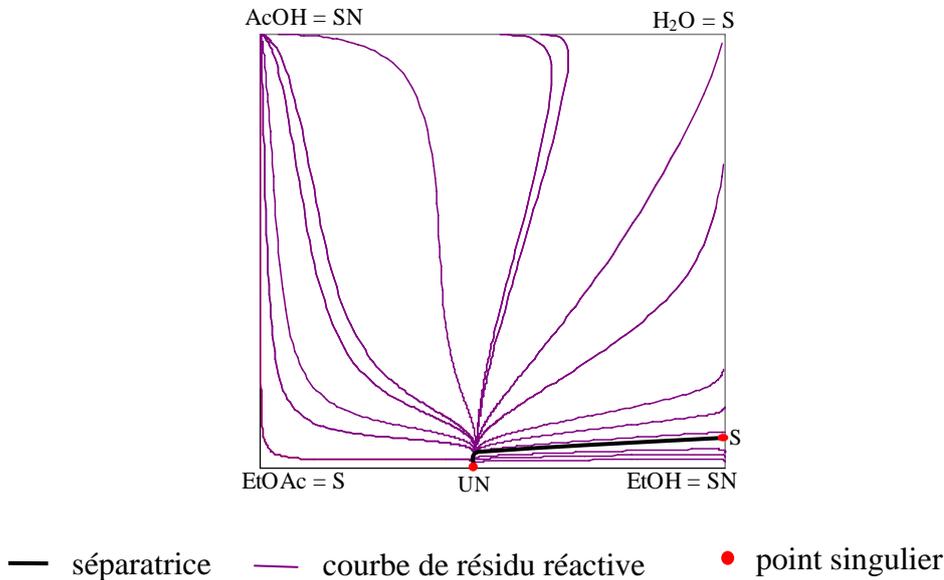


Figure 3.38 – Courbes de résidu réactives

Aucun côté du rectangle sur la **Figure 3.38** n'est réactif. C'est-à-dire que la présence de la réaction peut être négligée dans le cas des profils qui se rapprochent d'un côté quelconque.

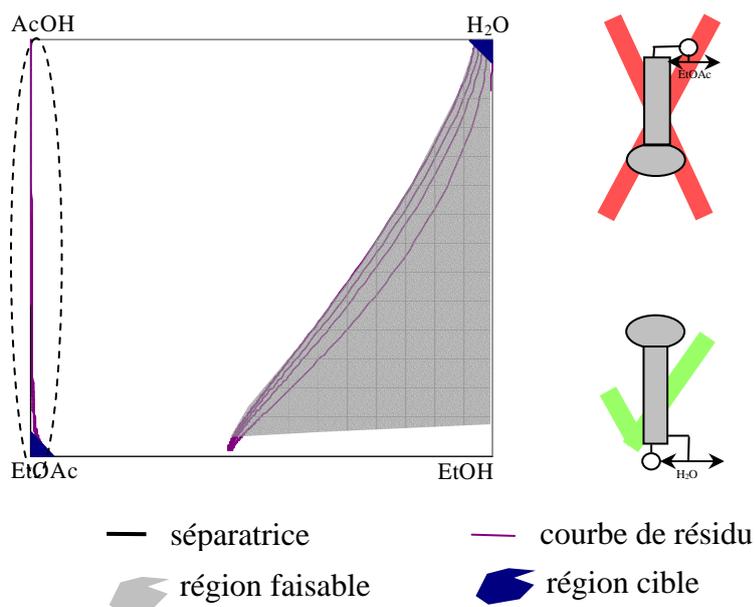
La séparatrice des courbes de résidu divise l'espace en deux régions de distillation, mais les deux produits (EtOAc et H₂O) se trouvent dans la même région de distillation. Le constituant EtOH se compte comme un nœud stable dans l'espace transformé.

La **Figure 3.39** représente des régions faisables des PEn réactifs ($x_{D,EtOAc} \geq 0.95$) et des PEp réactifs ($x_{W,H_2O} \geq 0.95$). Bien que les deux produits (EtOAc et H₂O) se trouvent dans la même région de distillation, la production des deux produits sans l'alimentation additionnelle est impossible. Les deux régions réactives ne se coupent pas.

La région faisable des PEp réactifs est remarquable sur la **Figure 3.39**, ainsi la production de l'H₂O est faisable avec une colonne d'épuisement réactive dans le cas où la concentration du bac se trouve dans la région grisée.

La région faisable des profils d'enrichissement réactifs se reste proche du côté AcOH-EtOAc. Par conséquent, la production de l'EtOAc ne pas faisable dans une colonne d'enrichissement réactive. La région étroite le long du côté non réactif signifie que la réaction ne joue pas un rôle important dans cette section.

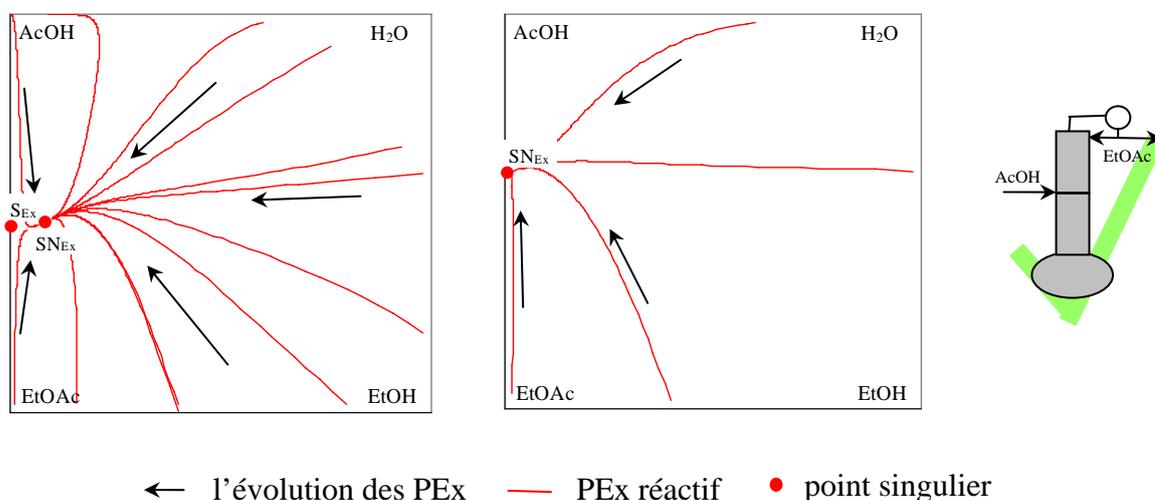
Bien que l'azéotrope ternaire et l'azéotrope EtOAc-H₂O ont disparu grâce à la réaction, le constituant EtOAc ne change pas, il reste un point de selle du système même dans l'espace transformé.


Figure 3.39 – Régions faisables dans le cas des sections réactives

L'AcOH est le constituant le plus lourd du système et en plus il est un des réactifs. Puisque l'application d'un solvant lourd peut permettre de produire un point de selle du système, l'effet de l'alimentation continue de l'AcOH dans la section réactive a été étudié.

Comme l'EtOAc peut être soutiré dans le cas où les PEx traversent la région faisable des PEN réactifs (voir les conditions de faisabilité dans le *paragraphe 3.4*), il faut que les PEx réactifs se dirigent vers le côté EtOAc-AcOH. La **Figure 3.40** représente deux RPEX réactifs. Le point stable (SN_{Ex}) atteint le côté, ainsi l'alimentation continue de l'AcOH permet de la production de l'EtOAc pur dans le cas d'un rapport de F/V supérieur à 0.75.

Synthèse : La production de l'eau pure est faisable uniquement dans une colonne réactive avec un bouilleur réactif (**Figure 3.39**). La production de l'EtOAc pur est faisable soit dans une colonne réactive (**Figure 3.40**), soit dans une colonne non réactive (**Figure 3.36**), mais l'alimentation continue de l'AcOH est nécessaire dans les deux cas pour casser l'azéotrope EtOAc-EtOH. Le rapport de F/V minimal qui permet la production est identique dans les deux cas ($F/V_{min} \approx 0.75$)


Figure 3.40 – RPEX réactifs $F/V = 0.5 ; 0.75$

Etude des configurations hybrides

Bien que la production des deux produits soit faisable avec des sections entièrement réactives l'étude des configurations hybrides provoque une connaissance plus profonde du procédé. Uniquement les configurations hybrides de la colonne d'enrichissement ont été étudiées. La colonne d'épuisement est entièrement réactive dans tous les cas.

Les conditions de faisabilité sont identiques à celles dans le *paragraphe 3.5.1.1*.

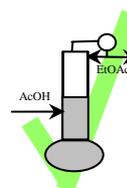
configuration (a) de la **Figure 3.18**

Dans le système étudié la région des profils de \mathbf{x}^* est une région étroite le long du côté EtOAc-AcOH (**Figure 3.35**). Les PEn réactifs donnent également une région étroite le long du même côté (**Figure 3.39**). Par conséquent, ils ne peuvent pas traverser la région faisable initiale du bac, donc cette configuration ne permet pas de produire le distillat spécifié.



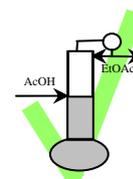
configuration (b) de la **Figure 3.18**

La région des profils de \mathbf{x}^* est une région étroite le long du côté EtOAc-AcOH (**Figure 3.35**). Les PEn réactifs donnent également une région étroite le long du même côté (**Figure 3.39**). Par conséquent, il faudrait que les PEx réactifs fassent la liaison entre la région faisable initiale du bac et la région des PEx réactifs. La **Figure 3.40** s'occupe exactement de l'étude de cette situation. Comme la conclusion de la **Figure 3.40** était la faisabilité du procédé, la configuration (b) permet de produire le distillat spécifié.



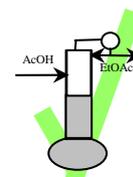
configuration (c) de la **Figure 3.18**

La région des profils de \mathbf{x}^* est une région étroite le long du côté EtOAc-AcOH (**Figure 3.35**). Pour réaliser une configuration faisable il faudrait que les PEx réactifs fassent la liaison entre la région faisable initiale du bac et le côté EtOAc-AcOH. Selon la **Figure 3.40** dans le cas où le rapport de F/V est supérieur à 0.75 l'alimentation permet cette liaison, ainsi la configuration (c) permet de produire le distillat spécifié.



configuration (c) de la **Figure 3.18**

Selon la **Figure 3.36** et le **Tableau 3.11** les PEx non réactifs originaires de n'importe quel point à l'intérieur du tétraèdre peuvent couper le PEn correspondant dans le cas où le rapport de F/V est supérieur à 0.75. Puisque n'importe quel profil originaire d'un point à l'intérieur du tétraèdre coupe le PEn correspondant, l'intersection de l'espace réactif et des profils \mathbf{x}^* est identique à l'espace réactif tout entier. Par conséquent, la configuration (d) permet de produire le distillat spécifié.



Configurations faisables

La **Figure 3.41** représente toutes les configurations faisables, qui permettent de produire les deux produits souhaités simultanément. Les configurations **C)-E)** sont presque identiques parce que la réaction ne joue pas un rôle important dans la section d'enrichissement (**Figure 3.39**).

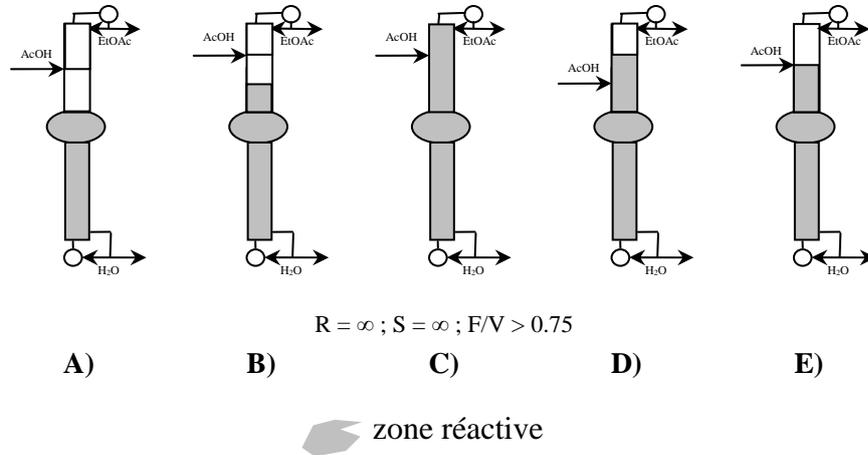


Figure 3.41 – Configurations faisables de la colonne avec un bac intermédiaire pour produire l'EtOAc pur

3.6.1.2 Etude à reflux fini

Configurations avec des colonnes entièrement non réactives

La **Figure 3.42** représente la région faisable des PEp non réactifs ($S = 10$ et $x_{w,H_2O} \geq 0.95$), celle des profils x^* et l'espace réactif. Les profils de x^* étaient calculés des PEn non réactifs ($R = 10$ et $x_{D,EtOAc} \geq 0.95$).

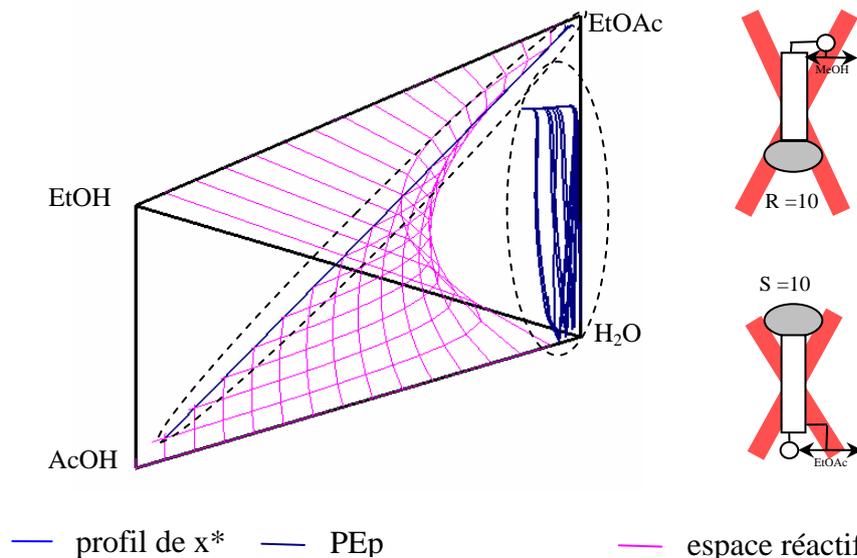


Figure 3.42 – Régions faisables des colonnes non réactives $R = 10$ et $S = 10$

Les régions faisables sont plus petites que celles à reflux total en fonction de taux de reflux. La région faisable des PEp non réactifs ne traverse pas l'espace réactif, ainsi la colonne non réactive

au-dessous du bac réactif est incapable de produire l' H_2O pure en appliquant un taux de rebouillage fini.

La région faisable des profils de \mathbf{x}^* reste une zone étroite le long du côté EtOAc-AcOH mais elle est un peu plus courte, elle n'atteint pas le sommet EtOAc. Par conséquent, une colonne d'enrichissement non réactive ne permet pas de produire l'EtOAc pur.

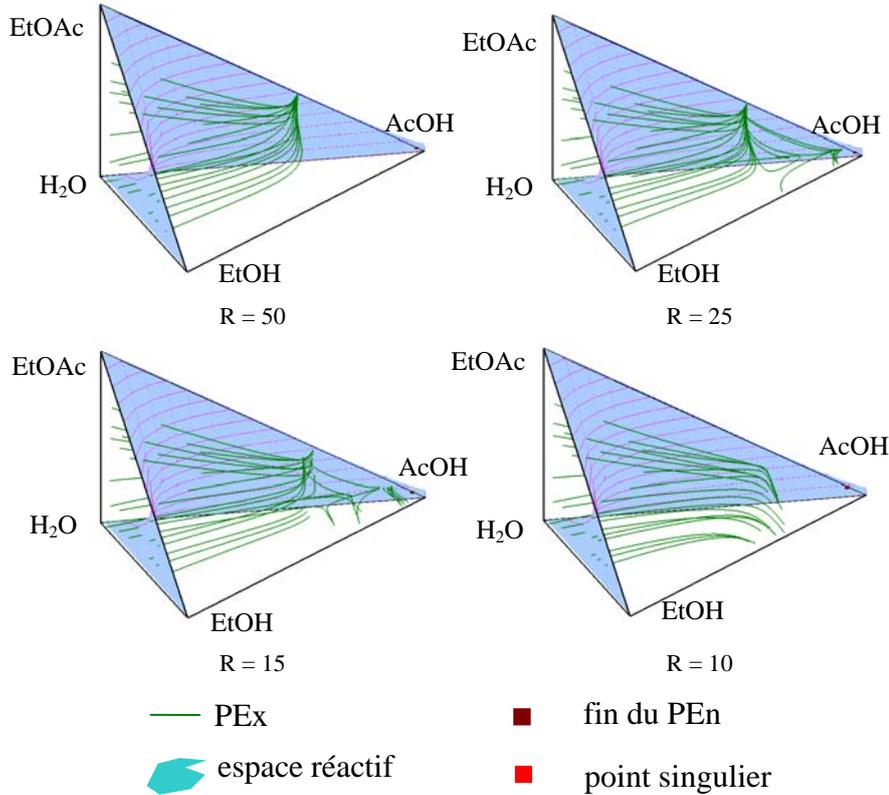


Figure 3.43 – Réseaux des profils d'extraction non réactifs $F/V = 0.75$

La **Figure 3.43** représente les PEX non réactifs ($R = 10/15/25/50$; $F/V = 0.75$; $\mathbf{x}_D = [0.0166 ; 0.0167 ; 0.0167 ; 0.95(\text{EtOAc})]$) et la fin du PEn non réactif correspondant (point marron). Dans le cas de $R = 10$ et de $R = 15$ aucun PEX ne coupe le PEn correspondant. Par conséquent, ces profils sont infaisables. Dans le cas de $R = 25$ et de $R = 50$ la plupart des PEX coupe le PEn correspondant. Ces profils sont faisables, ils doivent être étudiés de façon plus approfondie.

Des profils de \mathbf{x}^* à partir de ces profils ont été calculés. La **Figure 3.44** représente des points d'intersection de l'espace réactif et des profils de \mathbf{x}^* (points marrons) dans l'espace transformé.

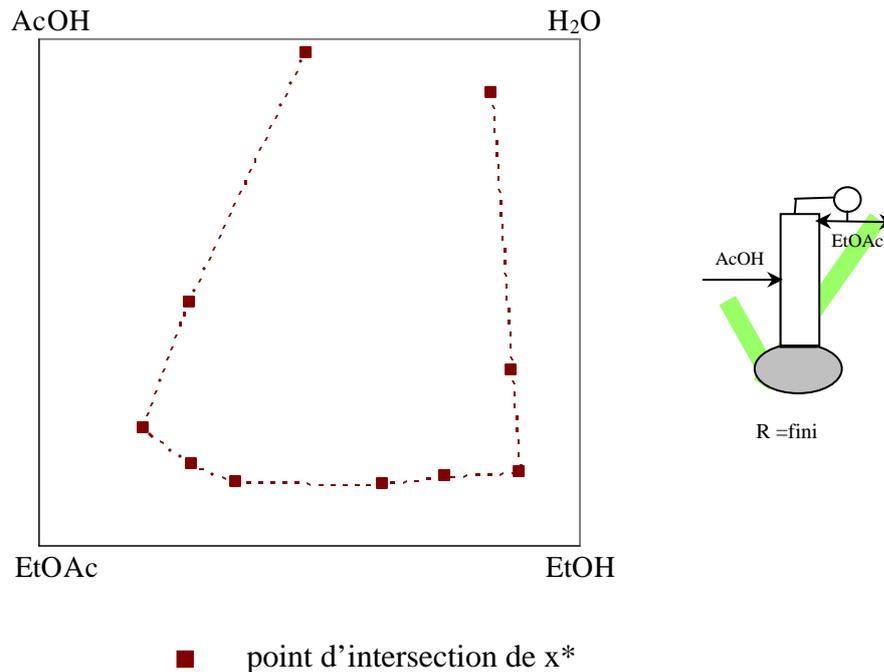


Figure 3.44 – Points d'intersection dans l'espace transformé, $R = 25 F/V = 0.75$

Les profils de x^* traversent l'espace réactif, ainsi l'application d'une section d'extraction permet de produire l'EtOAc pur au distillat.

Synthèse : Bien que la production de l'EtOAc soit faisable dans une colonne d'enrichissement non réactive grâce à l'alimentation continue de l'AcOH, la production simultanée de l'EtOAc et de l' H_2O n'est pas faisable dans une colonne avec un bac intermédiaire réactif, parce que les PEp non réactifs ne coupent pas l'espace réactif.

Configurations avec des colonnes entièrement réactives

La **Figure 3.45** représente la région faisable des PEn réactifs ($R = 10$ et $x_{D,EtOAc} \geq 0.95$) et celle des PEp réactifs ($S = 10$ et $x_{w,H_2O} \geq 0.95$). Les régions faisables diminuent en fonction du taux de reflux fini. La région des PEn n'atteint pas le sommet AcOH.

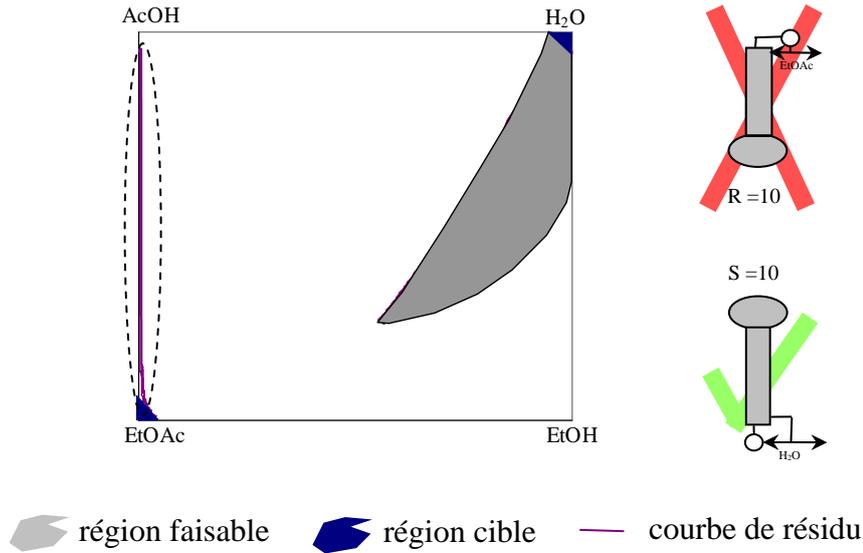
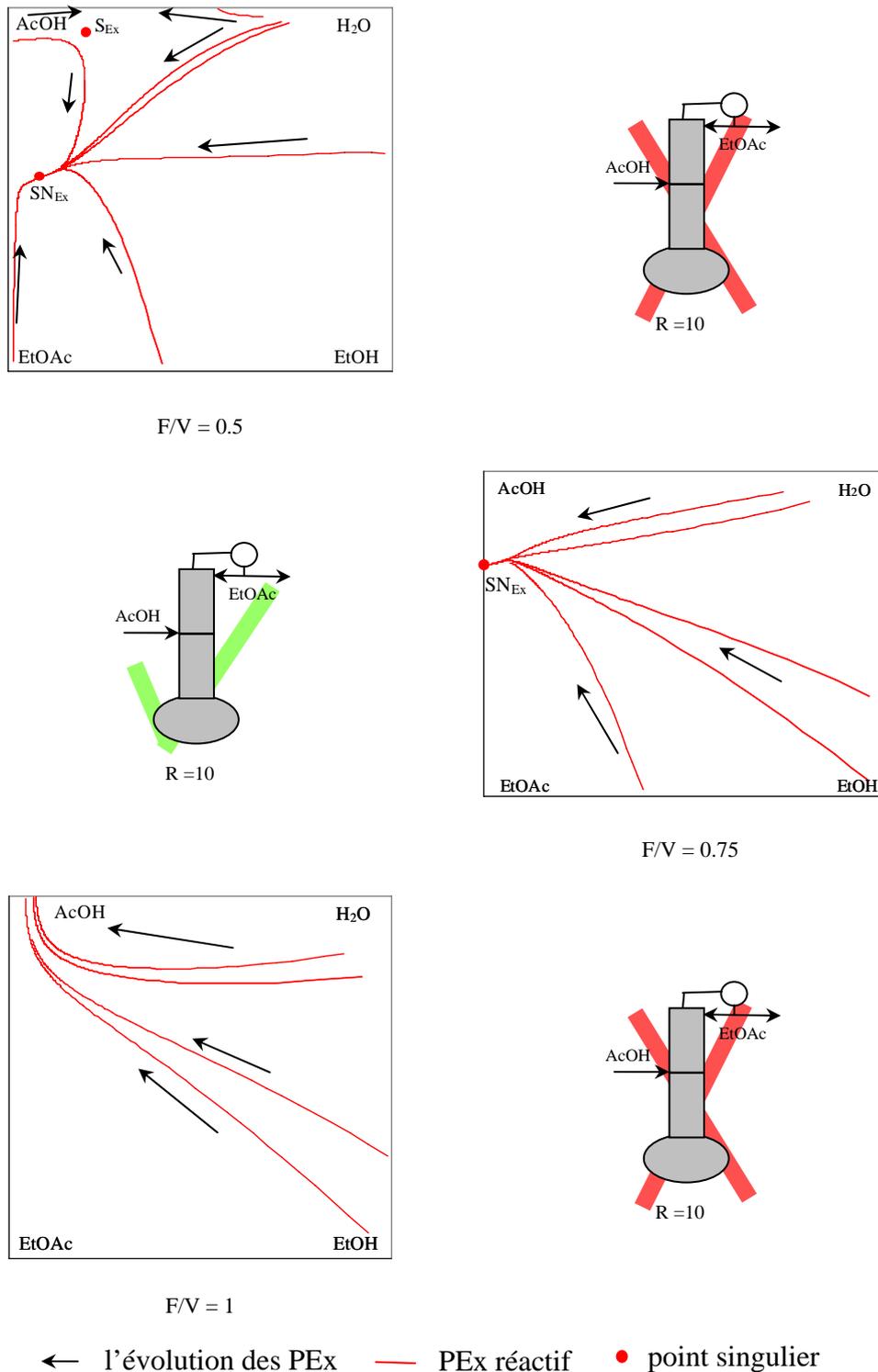


Figure 3.45 – Régions faisables des PEn réactifs ($R = 10$) et des PEp réactifs ($S = 10$)

La région faisable des PEp est remarquable, ainsi une colonne au-dessous du bac réactif permet de soutirer l' H_2O pure le pied de la colonne. La région des PEn, qui se trouve le long du côté EtOAc-AcOH, est très étroite, ainsi la production de l'EtOAc dans une colonne réactive au-dessus du bac réactif est infaisable.

La **Figure 3.46** représente trois RPEX réactifs ($R = 10$; $F/V = 0.5/0.75/1$; $x_D = [0.0166 ; 0.0167 ; 0.0167 ; 0.95(\text{EtOAc})]$). Le nombre des points singuliers change en fonction du rapport de F/V . Dans le cas d'un faible rapport ($F/V = 0.5$), un point stable (SN_{Ex}) et un point de selle (S_{Ex}) peuvent être remarqués dans le rectangle. Dans le cas d'un rapport plus élevé ($F/V = 0.75$) SN_{Ex} se trouve sur le côté EtOAc-AcOH ou légèrement à l'extérieur du rectangle. Dans le cas du rapport de $F/V = 1$, SN_{Ex} se trouve à l'extérieur du rectangle et les PEX réactifs se dirigent vers le côté H_2O -AcOH.


Figure 3.46 – RPEX réactifs $R = 10$

La production de l'EtOAc dans une colonne d'enrichissement réactive en alimentant l'AcOH en continu est faisable dans le cas où il existe des PEX réactifs qui se dirigent vers le côté EtOAc-AcOH et pénètrent dans la région des PEn réactifs. Dans le cas d'un rapport de $F/V = 0.75$ la plupart des PEX réactifs se dirigent vers le côté exigé. Ainsi la production de l'EtOAc reste faisable avec un taux de reflux fini. Notons qu'il existe une valeur minimale et également une valeur maximale du rapport de F/V en fonction de taux de reflux. Le taux de reflux doit avoir une

Au lieu de la réaction décrite par l'équation 3.37, deux réactions ont été spécifiées présentées par l'équation 3.39



Des valeurs de $k_+ = 2.46 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{min}}$ et de $k_- = 9.7 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{min}}$ ont été données pour satisfaire la constante d'équilibre chimique de $K = \frac{k_-}{k_+} = 3.943$.

Puisque le contrôle de niveau du bouilleur est moins fiable cette fois que dans le cas de la transestérification entre EtOAc et MeOAc, la configuration avec un taux de reflux fini n'avait pas étudiée.

3.6.2.1 Résultats des calculs rigoureux

Les buts principaux des simulations présentées dans ce paragraphe sont (i) la vérification de la faisabilité de la configuration présentée sur la **Figure 3.41A** et (ii) de réaliser une petite analyse de faisabilité. Cette analyse n'est pas exhaustive. Elle présente quelques résultats très importants, mais une analyse plus approfondie n'a pas été possible à cause des points faibles du simulateur présentés dans le *paragraphe 3.5.2.1*.

Des paramètres de la colonne et de son opération sont présentés dans le **Tableau 3.13** Ce tableau présente aussi la méthode de leur détermination.

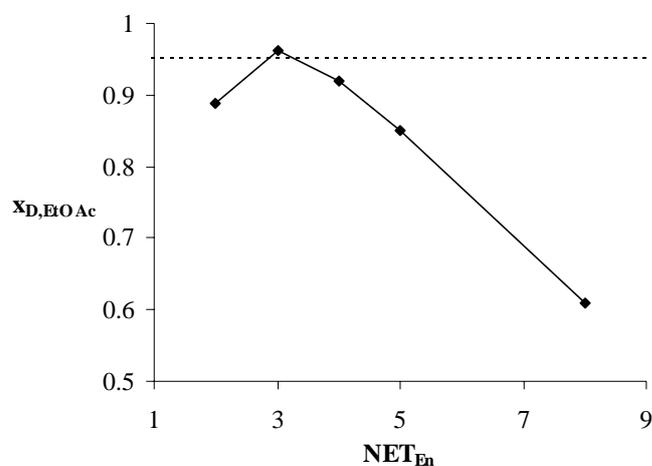
Tableau 3.13 – Paramètres déterminés pendant la méthode de faisabilité

| Paramètre | Valeur | | Méthode |
|--|-------------------------|--------|--|
| R | ∞ | | |
| S | ∞ | | |
| N_{En} | 4 | | Calcul étage par étage |
| N_{Ex} | 40 | | Estimation en utilisant des profils continus |
| N_{Ep} | 7 | | Calcul étage par étage |
| $U_{étage}$ | non réactif | 2 mol | |
| | réactif | 50 mol | |
| U_{MV} | 2000 mol | | |
| V_S | 1 mol/s | | |
| V_{N_F} | 1.2 mol/s | | |
| F/V | ~ 0.8 | | Etude de faisabilité |
| F | 1 mol/s | | |
| $x(0)$ [EtOH ; AcOH ; EtOAc ; H ₂ O] | [0.7 ; 0.3 ; 0.0 ; 0.0] | | |
| MVFlowrate = | 1.085 mol/s | | |

Le débit d'alimentation doit être calculé à partir le débit vapeur au niveau du plateau d'alimentation. Dans le cas étudié, par exemple, le débit de vapeur au point d'alimentation est de 1.2 mol/s alors que le débit spécifié sortant du bouilleur est de 1 mol/s.

Effet du NET dans la section d'enrichissement

Une série de simulations a été lancée avec des différents NET dans la zone d'enrichissement. Puisque le produit souhaité est un point de selle dans le système (**Figure 3.33**), le NET doit avoir une valeur minimale et également une valeur maximale. La **Figure 3.48** présente la pureté maximale obtenue avec la colonne en fonction du NET. La ligne pointillée représente la pureté souhaitée ($x_{D,EtOAc} = 0.95$).


Figure 3.48 – Effet du NET_{En}

Puisque la pureté simulée coupe deux fois la ligne pointillée représentant la spécification, le NET possède de valeur minimale et de valeur maximale. La valeur optimale ($NET_{En,opt} = 3$) est proche de la valeur minimale prédite pendant la méthode de faisabilité ($NET_{En,min} = 4$).

Effet du NET dans la section d'extraction

Une série de simulations a été lancée avec différents NET_{Ex} . Le NET_{En} est constant : égal à 3. Puisque le nœud stable des PEx (SN_{Ex}) se trouve sur l'arête AcOH-EtOAc dans le cas d'un rapport de F/V supérieur à 0.75 (**Tableau 3.11**), le NET_{Ex} ne doit pas avoir de valeur maximale mais uniquement une valeur minimale. La **Figure 3.49** présente la pureté maximale obtenue avec la colonne en fonction du NET. La ligne pointillée représente la pureté souhaitée ($x_{D,EtOAc} = 0.95$).

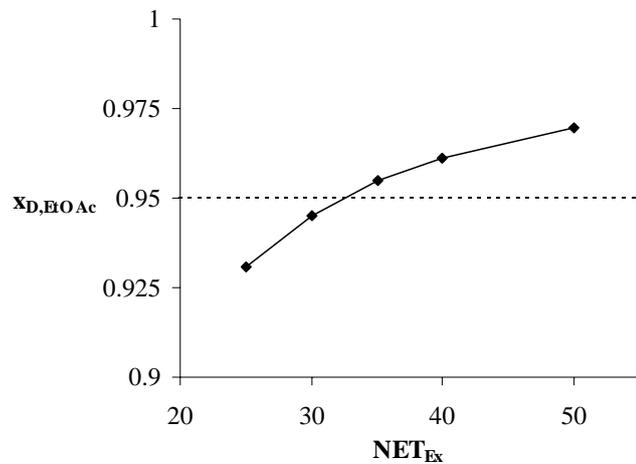


Figure 3.49 – Effet du NET_{Ex}

Le NET n'a pas de valeur maximale comme c'était prévu, mais il possède une valeur minimale ($NET_{Ex,min} = 32$) qui est proche de la valeur prédite pendant la méthode de faisabilité ($NET_{Ex,min} = 40$).

Effet du débit d'alimentation de l'AcOH

Une série de simulations a été réalisée avec différents débits molaires d'AcOH. Le NET_{En} est égal à la valeur constante de 3 et le NET_{Ex} à 40. Selon le **Tableau 3.11**, le rapport de F/V possède une valeur minimale proche de 0.75. La **Figure 3.50** présente la pureté maximale obtenue avec la colonne en fonction du rapport de F/V. La ligne pointillée représente la pureté souhaitée ($x_{D,EtOAc} = 0.95$).

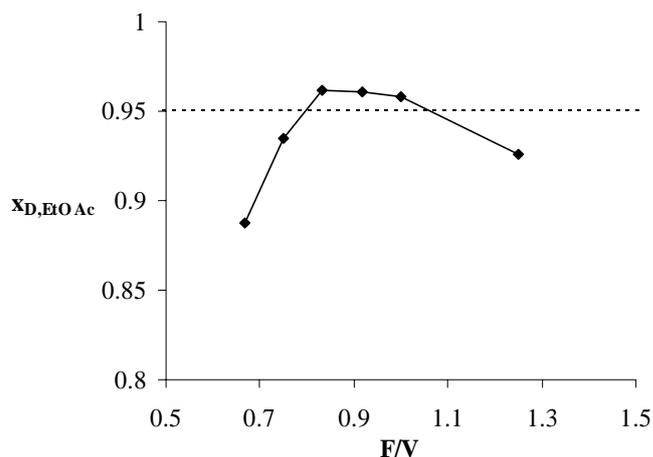


Figure 3.50 – Effet du rapport de F/V

Le rapport de F/V possède une valeur minimale comme c'était prévu et sa valeur ($F/V = 0.8$) est proche de la valeur prédite ($F/V = 0.75$). La pureté maximale du distillat est presque constante mais après la valeur de $F/V = 1.05$ elle diminue. Cette décroissance de la pureté peut être expliquée avec le NET_{En} constant. Puisque SN_{Ex} se dirige plus en plus proche du sommet AcOH après une valeur donnée le PE_n n'est pas assez long d'atteindre le sommet EtOAc (**Figure 3.51**).

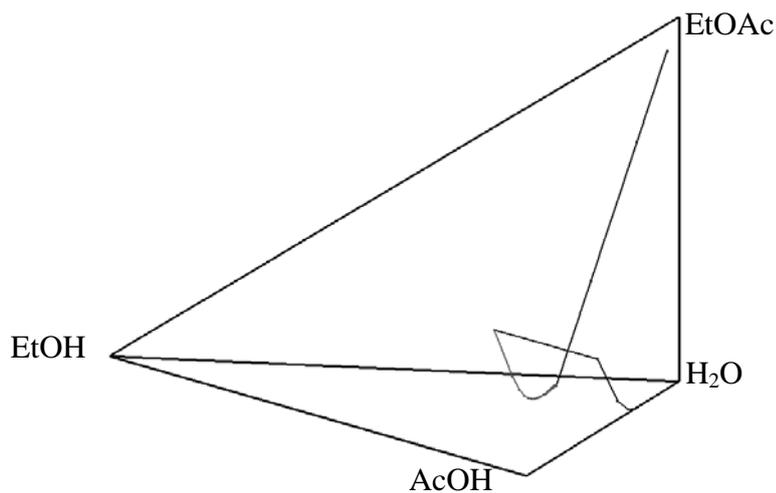


Figure 3.51 – Profil de compositions au sein de la colonne $F/V = 1.25$, $NET_{En} = 3$

3.7 Conclusion sur la DRD

Le *chapitre 3* a été consacré à l'étude de la distillation réactive discontinue. La distillation réactive est un des procédés hybrides le plus prometteur, mais son application plus large dans l'industrie chimique est limitée par sa complexité et par l'absence d'une méthode de conception générale. Des équations de modèle des sections réactives ont été développées conformément à la méthodologie publiée par Lelkes et al. (1998) pour le procédé DED. Les équations déduites montrent la force motrice du procédé, c'est-à-dire la différence entre la composition de la phase vapeur et celle en équilibre à la phase liquide.

Grâce à la conformité des deux systèmes d'équations, la combinaison des modèles réactif et non réactif permet d'étudier les configurations hybrides (des colonnes comportant des zones réactives et non réactives). Pour étudier les configurations hybrides les conditions de faisabilité au point d'intersection des différentes zones ont été déterminées.

La méthodologie développée dans ce chapitre comporte cinq étapes successives :

1. calcul des profils de compositions réactifs et non réactifs dans les différentes sections à reflux total
2. étude des conditions de faisabilité en superposant les différents types des profils, et détermination de la région faisable du bouilleur ou du bac intermédiaire
3. calcul des profils de compositions réactifs et non réactifs dans les différentes sections à reflux fini
4. étude des conditions de faisabilité en superposant les différents types des profils, et détermination de la région faisable du bouilleur ou du bac intermédiaire
5. étude de faisabilité du procédé en superposant le chemin du bouilleur prédit et la région faisable du bouilleur

L'applicabilité de notre méthodologie a été présentée sur deux exemples : la transestérification de l'EtOAc et du MeOAc et la production de l'EtOAc à partir de l'EtOH et l'AcOH.

Bien que dans la plupart des systèmes les mêmes configurations soient trouvées faisables et non faisables à reflux total et à reflux fini, les cinq étapes doivent être effectuées pour chaque configuration, parce qu'il y a toujours des cas contradictoires (voir la **Figure 3.13** et la **Figure 3.21**).

Dans le cas de la transestérification on n'a pas trouvé de configuration faisable qui permet de soutirer des deux produits (soit l'EtOAc et le MeOH, soit le MeOAc et l'EtOH) purs.

Dans le cas de production de l'EtOAc cinq configurations ont été trouvées faisables en soutirant l'EtOAc pur comme distillat et l'H₂O comme le produit de pied. Dans les configurations faisables l'alimentation continue de l'AcOH est inévitable afin de casser l'azéotrope MeOH-MeOAc.

Les équations de modèle déduites ont été validées par des simulations dynamiques. Les équations décrivent bien des profils réactifs de composition au sein de la colonne et peuvent être appliquées pour prédire la position des différents points singuliers du système. Le chemin du bouilleur peut être prédit en appliquant l'équation déduite dans le *paragraphe 3.4.1.4* en présence d'une réaction équimolaire ($v_{\text{tot}} = 0$).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans tous les secteurs d'activité et surtout dans l'industrie chimique la préservation de l'environnement est de plus en plus importante. Une partie significative de l'impact environnemental vient des besoins des procédés, qui peuvent être diminués par l'intensification des procédés existants ou par le développement des nouveaux procédés propres.

Plusieurs variantes de la distillation ont été inventées pour l'intensifier. L'application des procédés hybrides, tels que la distillation extractive et la distillation réactive, est de plus en plus étendue.

Le *chapitre 2* a été dédié à l'étude de la distillation discontinue dans le cas d'un mélange azéotropique à maximum avec un entraîneur intermédiaire. Le système étudié comportait de l'acétate d'éthyle (EtOAc) du chloroforme (CHCl_3) et de 2-chlorobutane (2ClBu).

Six configurations de la distillation discontinue et leurs fonctionnements à reflux total et à reflux finis ont été étudiées : la SDD, la DED et l'IDED en produisant le produit pur en une phase ou en deux phases.

Bien que Bernot et al. (1991) ait publié que la séparation totale d'un mélange azéotropique à maximum est faisable en utilisant un solvant intermédiaire, et en produisant le produit pur en une phase dans la configuration de la SDD, nous sommes arrivé à la conclusion inverse : la séparation n'est faisable qu'en deux phases. Dans le cas de la DED et de l'IDED, respectivement l'entraîneur et le mélange à séparer peuvent être alimentés directement dans le bouilleur.

Les procédés SDD, DED et IDED ont été comparés par des simulations et les conclusions sont que :

- la DED est plus efficace que la SDD, parce que la DED fournit le même produit plus rapidement que la SDD, et la rétention maximale du bouilleur est beaucoup plus petite que dans le cas de la SDD. C'est-à-dire que le procédé DED permet de séparer une charge deux fois plus grande que celui de la SDD dans la même unité.
- l'IDED est plus efficace que la DED, parce qu'elle utilise moins d'entraîneur, environ 20 % de moins, dans le cas étudié dans ce mémoire.

Des analyses de sensibilité ont été réalisées pour valider les résultats de l'étude de faisabilité. Les résultats des simulations confirment ceux de l'étude de faisabilité. L'existence des paramètres limites prévus a été confirmée par des calculs rigoureux. La plupart des valeurs limites des paramètres peuvent être estimées dans l'étape de faisabilité avec une bonne approximation, et peuvent être déterminées avec plus de précision dans l'étape d'analyse de sensibilité.

Enfin, la mise en œuvre des expériences sur le procédé SDD et DED a validé les résultats de l'étude de faisabilité ou bien ceux des simulations.

Les perspectives d'études futures sur la distillation extractive discontinue sont :

- de valider expérimentalement les résultats de l'étude de faisabilité pour la nouvelle configuration
- d'étudier la faisabilité de l'IDED pour séparer d'autres types de mélange
- d'optimiser et comparer les différentes configurations de la distillation discontinue

Le *chapitre 3* a été consacré à l'étude de la distillation réactive discontinue. Des équations de modèle des sections réactives ont été développées conformément à la méthodologie publiée par Lelkes et al. (1998) pour le procédé DED.

La combinaison des modèles réactif et non réactif permet d'étudier les configurations hybrides (des colonnes comportant des zones réactives et non réactives). Pour étudier les configurations hybrides les conditions de faisabilité ont été également déterminées.

L'applicabilité de notre méthodologie a été présentée sur deux exemples : la transestérification de l'EtOAc et du MeOAc et la production de l'EtOAc à partir de l'EtOH et l'AcOH.

Dans le cas de la transestérification on n'a pas trouvé de configuration faisable qui permet de soutirer des deux produits (soit l'EtOAc et le MeOH, soit le MeOAc et l'EtOH) purs.

Dans le cas de production de l'EtOAc cinq configurations ont été trouvées faisables en soutirant l'EtOAc pur au distillat et l'H₂O au produit de pied.

Les équations de modèle déduites ont été validées par des simulations dynamiques. Les équations décrivent bien des profils réactifs de compositions au sein de la colonne et peuvent être appliquées pour prédire la position des différents points singuliers du système.

Les développements ultérieurs sur le sujet de la distillation réactive discontinue sont

- d'améliorer et accélérer le calcul des profils réactifs
- d'étendre l'étude de faisabilité aux systèmes réactifs avec plusieurs réactions instantanément équilibrées
- d'étendre l'étude de faisabilité aux systèmes réactifs avec des réactions cinétiquement contrôlées
- de développer un prototype du simulateur pour réaliser des simulation dynamiques plus fiables

NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS

NOMENCLATURE

| | | |
|-------------|---|-----------|
| A | 1 ^{er} paramètre de la relation Antoine | [Hgmm] |
| A | constituant A | |
| B | 2 ^{ème} paramètre de la relation Antoine | [Hgmm*°C] |
| B | constituant B | |
| C | 3 ^{ème} paramètre de la relation Antoine | [°C] |
| C | constituant C | |
| D | débit total du distillat | [mol/s] |
| d | débit partiel du distillat | [mol/s] |
| \tilde{d} | débit partiel réactif du distillat | [mol/s] |
| D | constituant D | |
| Da | nombre Damköhler | [-] |
| E | constituant de l'entraîneur | |
| F | débit total de l'alimentation | [mol/s] |
| f | débit partiel de l'alimentation | [mol/s] |
| \tilde{f} | débit partiel réactif de l'alimentation | [mol/s] |
| h | longueur de la colonne | [-] |
| k | constante de vitesse de réaction | [varié] |
| K | volatilité absolue | [-] |
| K | constante d'équilibre chimique | [-] |
| L | débit total du liquide | [mol/s] |
| l | débit partiel du liquide | [mol/s] |
| \tilde{l} | débit partiel réactif du liquide | [mol/s] |
| n | quantité de la rétention | [mol] |
| N | nombre d'étage théorique | |
| p | pression ambiante | [atm] |
| p° | tension de saturation | [atm] |
| Poy | correction Poynting | [-] |
| Q | chaleur échangée | [J/sec] |
| R | taux de reflux | [mol/mol] |
| S | taux de rebouillage | [mol/mol] |
| t | temps | [sec] |
| T | température | [°C] |
| U | rétention | [mol] |
| V | débit total du vapeur | [mol/s] |

| | | |
|-------------|---|---------|
| v | débit partiel du vapeur | [mol/s] |
| \tilde{v} | débit partiel réactif du vapeur | [mol/s] |
| W | débit total du produit de pied | [mol/s] |
| w | débit partiel du produit de pied | [mol/s] |
| \tilde{w} | débit partiel réactif du produit de pied | [mol/s] |
| x | composition molaire de la phase liquide | |
| \bar{x} | composition moyenne dans une recette | |
| \tilde{x} | composition réactive de la phase liquide | |
| X | composition réactive de la phase liquide | |
| x* | composition molaire de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur | |
| y | composition molaire de la phase vapeur | |
| Y | composition réactive de la phase vapeur | |
| y* | composition molaire de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide | |
| z | composition molaire de l'alimentation supplémentaire | |

Lettres grecques

| | | |
|---------------|--|---------|
| α | volatilité relative | [-] |
| γ | coefficient d'activité | [-] |
| φ | coefficient de fugacité | [-] |
| ξ | avancement de la réaction | [mol/s] |
| τ | temps adimensionnel | [-] |
| τ | taux de récupération d'un constituant d'un constituant | [%] |
| ν | coefficient stoechiométrique | [-] |
| ε | critère d'arrêt | [-] |

Indices et exposants

| | |
|-----|-------------------------|
| - | réaction vers la gauche |
| + | réaction vers la droite |
| -1 | matrix inverté |
| A | constituant A |
| AR | réduit(e) |
| Ch | charge |
| D | distillat |
| dém | démarrage |
| dim | dimérisation |
| En | enrichissement |

| | |
|-------|-----------------------------|
| Ep | épuisement |
| est | estimé(e) |
| Ex | extractive |
| étage | étage |
| F | alimentation |
| i | constituant i |
| init | initial(e) |
| loc | local |
| m | plateau m |
| min | minimal(e) |
| max | maximal(e) |
| moy | moyen(ne) |
| MV | bac intermédiaire |
| n | plateau n |
| nouv | nouveau / nouvel / nouvelle |
| op | opérateur |
| opt | optimal(e) |
| ref | constituant de référence |
| S | bouilleur |
| théor | théorique |
| T | matrix transposé |
| tot | total(e) |
| W | produit en pied |

ABREVIATIONS

| | |
|-------------------|--|
| 2ClBu | 2-chloro-butane |
| AcOH | acide acétique |
| CHCl ₃ | chloroforme |
| DD | distillation discontinue |
| DED | distillation extractive discontinue |
| DL | degré de liberté |
| DRD | distillation réactive discontinue |
| ELV | équilibre liquide vapeur |
| EtOAc | acétate d'éthyle |
| EtOH | éthanol |
| H ₂ O | eau |
| IDED | distillation extractive discontinue avec alimentation inversée |
| MeOAc | acétate de méthyle |
| MeOH | méthanol |
| NET | nombre d'étages théoriques |
| NC | nombre de constituants |
| NP | nombre de phases |
| NR | nombre de réactions instantanément équilibrées |
| PE _n | profil d'enrichissement |
| PE _p | profil d'épuisement |
| PE _x | profil d'extraction |
| QS | quantité de solvant ajoutée |
| QM | quantité de mélange ajoutée |
| RPE _n | réseau des profils d'enrichissement |
| RPE _x | réseau des profils d'extraction |
| S | point de selle |
| SDD | distillation discontinue aidée par solvant |
| SN | nœud stable |
| TME | taux de mélange séparé à l'entraîneur appliqué |
| UN | nœud instable |

BIBLIOGRAPHIE

- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M.: Statistical thermodynamics of liquid-mixtures – new expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, **1975**, 21(1), 116-128
- Ahon, V. R.; de Medeiros, J. L.: Optimal programming of ideal and extractive batch distillation: single vessel operations, *Comp. Chem. Eng.*, **2001**, 25(7-8), 1115-1140
- Albet, J.; LeLann, J. M.; Joulia, X.; Koelnet, B.: Development and trends in simulation of batch distillation columns, *Chem. Eng. J.*, **1994**, 54(2), 95-106
- Almeida-Rivera, C. P.; Swinkels, P. L. J.; Grievink, J.: Designing reactive distillation processes: present and future, *Comp. Chem. Eng.*, **2004**, 28(10), 1997-2020
- Barbosa, D.; Doherty. M. F.: The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams, *Chem. Eng. Sci.*, **1988a**, 43(3), 529-540
- Barbosa, D.; Doherty. M. F.: The simple distillation of homogeneous reactive mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, **1988b**, 43(3), 541-550
- Barbosa, D.; Doherty. M. F.: Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns, *Chem. Eng. Sci.*, **1988c**, 43(7), 1523-1537
- Barbosa, D.; Doherty. M. F.: Design and minimum-reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns, *Chem. Eng. Sci.*, **1988d**, 43(9), 2377-2389
- Baur, R.; Krishna, R.: Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns. A case study on synthesis of TAME, *Chem. Eng. Proc.*, **2002a**, 41(5), 445-462
- Baur, R.; Krishna, R.: Distillation column with reactive pump arounds: an alternative to reactive distillation, *Distillation and Absorption'02*, **2002b**, Baden-Baden, Germany
- Benedict, M.; Rubin, L. C.: Extractive and azeotropic distillation I. Theoretical aspects, *Trans AIChE J.*, **1945**, 41, 353-370
- Bernot, C.; Doherty, M. F.; Malone, M. F.: Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation, *Chem. Eng. Sci.*, **1991**, 46(5-6), 1311-1326
- Bessling, B.; Schembecker, G.; Simmrock, K. H.: Design of process with reactive distillation line diagrams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36(8), 3032-3042
- Bessling, B.; Loning, J. M.; Ohligschläger, A.; Schembecker, G.; Sundmacher, K.: Investigations on the synthesis of methyl acetate in a heterogeneous reactive distillation process, *Chem. Eng. Technol.*, **1998**, 21 (5), 393-400
- Bonet, Jordi: Stage à l'INP-ENSIACET, **2003**
- Cardona, C. A.; Pisarenko, Y. A.; Serafimov, L. A.: New perspectives in C₁₋₄ acetates production using reactive distillation: acetic acid or acetic anhydride as raw materials, *Chem. Ing. Tech.*, **2001**, 73(6), 623

- Chiang, S. F.; Kuo, C. L.; Yu, C. C.; Wong, D. S. H.: Design alternatives for the amyl acetate process: coupled reactor/column and reactive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41(13), 3233-3246
- Cheong, W.; Barton, P. I.: Azeotropic distillation in a middle vessel batch column. 1. Model formulation and linear separation boundaries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38(4), 1504-1530
- Cheong, W.; Barton, P. I.: Azeotropic distillation in a middle vessel batch column. 2. Nonlinear separation boundaries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38(4), 1531-1548
- Cheong, W.; Barton, P. I.: Azeotropic distillation in a middle vessel batch column. 3. Model validation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38(4), 1549-1564
- Davies, B.; Denkins, J. D.; Jeffreys, G. V.: The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column Part I, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **1973a**, 51, 267-270
- Davies, B.; Jeffreys, G. V.: The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column Part II, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **1973b**, 51, 271-274
- Davies, B.; Jeffreys, G. V.: The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column Part III, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **1973c**, 51, 275-280
- Doherty, M. F.; Calderola, G. A.: Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1985**, 24(4), 474-485
- Doherty, M. F.; Buzad, G.: Reactive distillation by design, *Trans. I. Chem. E.*, **1992**, 70(A), 448-458
- Espinosa, J.: On the integration of reaction and separation in a batch extractive distillation column with a middle vessel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41(15), 3657-3668
- Fenske, M. R.: Fractionation of Straight-Run Pennsylvania Gasoline, *Ind. Eng. Chem.*, **1932**, 24, 482-485
- Fien, G. J. A. F.; Liu, Y. A.: Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33(11), 2505-2522
- Frits, E. R.; Markót, M. Cs.; Csendes, T.; Lelkes, Z.; Fonyo, Z.; Rev, E.: Use of interval optimization for finding limiting flows of batch extractive distillation, in Puigjaner, L. (ed.): ESCAPE-15, **2005**, 661-666
- Frits, E. R.; Markót, M. Cs.; Csendes, T.; Lelkes, Z.; Fonyó, Zs.; Rév, E.: Finding limiting flows of batch extractive distillation with interval arithmetic, *AIChE J.*, **2006**, under publication
- Gadewar, S. B.; Malone, M. F.; Doherty, M. F.: Selectivity targets for batch reactive distillation, *Ind Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39(6), 1565-1575

- Giessler, S.; Danilov, R. Y.; Serafimov, L. A.; Hasebe, S.; Hashimoto, I.: Feasibility study of reactive distillation using the analysis of the statics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37(11), 4375-4382
- Giessler, S.; Danilov, R. Y.; Pisarenko, R. Y.; Serafimov, L. A.; Hasebe, S.; Hashimoto, I.: Feasible separation modes for various reactive distillation systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 4060-4067
- Gmehling J.; Onken U.: Vapour-liquid equilibrium data collection, DECHEMA, Frankfurt **1977**-
- Guo, Z.; Ghufuran, M.; Lee, J. W.: Feasibility products in batch reactive distillation, *AIChE J.*, **2003**, 49(12), 3161-3172
- Guo, Z.; Lee, J. W.: Feasibility products in batch reactive extractive distillation, *AIChE J.*, **2004**, 50(7), 1484-1492
- Groemping, M.; Dragomir, R. M.; Jobson, M.: Conceptual design of reactive distillation columns using stage composition lines, *Chem. Eng. Proc.*, **2003**
- Higler, A.; Krishna, R.; Taylor, R.: Nonequilibrium cell model for multicomponent (Reactive) separation processes, *AIChE J.*, **1999**, 45 (11), 2357-2370
- Hilmen, E. K.: Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation, Thèse de doctorat: Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, **2000**, 298 p.
- Hu, M.; Zhou, X. G.; Yuan, W.K.: Simulation and optimization of a coupled reactor/column system for trioxane synthesis, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54(10), 1353-1358
- Huerta-Garrido, M. E.; Rico-Ramirez, V.; Hernandez-Castro, S.: Simplified design of batch reactive distillation columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43(14), 4000-4011
- Hunek, J.; Gal, S.; Posel, F.: Separation of an azeotropic mixture by reverse extractive distillation, *AIChE J.*, **1989**, 35(7), 1207-1210
- Huss, R. S.; Chen, F.; Malone, M. F.; Donerty, M. F.: Reactive distillation for methyl acetate production, *Comp. Chem. Eng.*, **2003**, 27(12), 1855-1866
- Jakobsson, K.; Pyhälähti, A.; Pakkanen, S.; Keskinen, K.; Aittamaa, J.: Modelling of a side reactor configuration combining reaction and distillation, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57(9), 1521-1524
- Jimenez, L.; Garvin, A.; Lopez, J. C.: The production of butyl acetate and methanol via reactive and extractive distillation. I. Chemical equilibrium, kinetics and mass-transfers issues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 6663-6669
- Jimoh, M.; Garcia, H. A.; Wozny, G.; Bock, H.; Gutsche, B.: Transesterification of methyl myristate in a continuous reactive distillation column: simulation and experiment, *Lipid*, **1999**, 101 (2), 50-56

- Lang, P.; Yatim, H.; Moszkowicz, P.; Otterbein, M.: Batch extractive distillation under constant reflux ratio, *Comp. Chem. Eng.*, **1994**, 18(11-12), 1057-1069
- Lang, P.; Lelkes, Z.; Otterbein, M.; Benadda, B.; Modla, G.: Feasibility studies for batch extractive distillation with a light entrainer, *Comp. Chem. Eng.*, **1999**, 23(Suppl.), S93-S96
- Lang, P.; Modla, G.; Benadda, B.; Lelkes, Z.: Homoazeotropic distillation of maximum azeotropes in a batch rectifier with continuous entrainer feeding I. Feasibility studies, *Comp. Chem. Eng.*, **2000a**, 24(2-7), 1665-1671
- Lang, P.; Modla, G.; Kotai, B.; Lelkes, Z.; Moszkowicz, P.: Homoazeotropic distillation of maximum azeotropes in a batch rectifier with continuous entrainer feeding II. Rigorous simulation results, *Comp. Chem. Eng.*, **2000b**, 24(2-7), 1429-1435
- Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, H. W.; Morari, M.: Homogeneous azeotropic distillation. Comparing entrainers, *Can. J. Chem. Eng.*, **1991**, 69(6), 1302-1319
- Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, H. W.; Morari, M.: Homogeneous azeotropic distillation - Separability and flowsheet syntheses, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31(9), 2190-2209
- Lee, J. H.; Dudukovic, M. P.: A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for multicomponent reactive distillation column, *Comp. Chem. Eng.*, **1998**, 23, 159-172
- Lee, M. J.; Wu, H. T.; Lin, H. M.: Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Dowex, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4094-4099
- Lelkes, Z.: Etude de la distillation homoazéotrope et extractive discontinue, Thèse de doctorat: Science et technique du déchet, Lyon, **1998**, N° 98 ISAL 0051, 146 p.
- Lelkes, Z.; Lang, P.; Benadda, B.; Moszkowicz, P.: Feasibility of extractive distillation in a batch rectifier, *AIChE J.*, **1998a**, 44(4), 810-822
- Lelkes, Z.; Lang, P.; Otterbein, M.: Feasibility and sequencing studies for homoazeotropic distillation in a batch rectifier with continuous entrainer feeding, *Comp. Chem. Eng.*, **1998b**, 22(Suppl.), S653-S656
- Lelkes, Z.; Lang, P.; Moszkowicz, P.; Benadda, B.; Otterbein, M.: Batch extractive distillation: The process and the operational policies, *Chem. Eng. Sci.*, **1998c**, 53(7), 1331-1348
- Lelkes, Z.; Rev, E.; STEGER, C.; Fonyo, Z.: Batch extractive distillation of maximal azeotrope with middle boiling entrainer, *AIChE J.*, **2002**, 48(11), 2524-2536
- Lelkes, Z.; Rev, E.; STEGER, C.; Varga, V.; Fonyo, Z.; Horvath, L.: Batch extractive distillation with intermediate boiling entrainer, *Proceedings ESCAPE-13* (Eds. Kraslawski, A. and Turunen, I.), **2003**, 197-202
- Loning, S.; Horst, C.; Hoffmann, U.: Theoretical investigations on the quaternary system n-butanol, butyl acetate, acetic acid and water, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**, 23 (9), 789-794

- Luo, H. P.; Xiao, W. D.: A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system: Carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 403-410
- McCabe, W. L.; Thiele, E. W.: Graphical design of fractionating columns, *Ind. Eng. Chem.*, **1925**, 17, 605-612
- Malone, M. F.; Doherty, M. F.: Commentaries: Reactive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39(11), 3953-3957
- Maurer, G.: Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde- and water-containing multicomponent mixtures, *AIChE J*, **1986**, 32 (6), 932-948
- Noeres, C.; Kenig, E. Y.; Gorak, A.: Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation, *Chem. Eng. Proc.*, **2003**, 42(3), 157-178
- Phimister, J. R.; Seider, W; D.: Semicontinuous, middle-vessel, extractive distillation, *Comp. Chem. Eng.*, **2000**, 24(2-7), 879-885
- Phimister, J. R.; Seider, W; D.: Bridge the gap with semicontinuous distillation, *Chem. Eng. Prog.*, **2001**, 97(8), 72-78
- Pisarenko, Y. A.; Cardona, C. A.; Danilov, R. Y.; Serafimov, L. A.: Design method of optimal technological flow sheets for reactive distillation processes, *ECCE2*, **1999**
- Podrebarac, G. G.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L.: The production of diacetone alcohol with catalytic distillation Part I: Catalytic distillation experiments, *Chem. Eng. Sci.*, **1998a**, 53 (5), 1067-1075
- Podrebarac, G. G.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L.: The production of diacetone alcohol with catalytic distillation Part II: A rate-based catalytic distillation model for the reaction zone, *Chem. Eng. Sci.*, **1998b**, 53 (5), 1077-1088
- Ponchon, M.: Application of graphs to the study of commercial fractional distillation, *Tech. Moderne*, **1921**, 13, 20,55
- Okasinski, M. J.; Doherty, M. F.: Simultaneous kinetic resolution of chiral propylene oxide and propylene glycol in a continuous reactive distillation column, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 1289-1300
- Omota, F.; Dimian, A., C.; Blik, A.: Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design, *Chem. Eng. Sci.*, **2003a**, 58, 3159-3174
- Omota, F.; Dimian, A., C.; Blik, A.: Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 2: kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, **2003b**, 58, 3175-3185
- Renon H.; Prausnitz, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J*, **1968**, 14(1), 135-144

- Rév, E.; Lelkes, Z.; Varga, V.; STEGER, C.; Horváth, L.; Fonyó, Z.: Feasibility of batch extractive distillation with middle-boiling entrainer in rectifier, *Distillation and Absorption'02*, 2002, Baden-Baden, Germany
- Rev, E.; Lelkes, Z.; Varga, V.; STEGER, C.; Fonyo, Z.: Separation of a minimum-boiling azeotrope in a batch extractive rectifier with an intermediate-boiling entrainer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42(1), 162-174
- Rihko-Struckmann, L. K.; Karinen, R. S.; Krause, A. O. I.; Jakobsson, K.; Aittamaa, J. R.: Process configurations for the production of the 2-methoxy-2,4,4-trimethylpentane-a novel gasoline oxygenate, *Chem. Eng. Process.*, **2004**, 43, 57-65
- Safrit, B. T.; Westerberg, A. W.; Diwekar, U.; Wahnschafft, O. M.: Extending continuous conventional and extractive distillation feasibility insights to batch distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34(10), 3257-3264
- Safrit, B. T.; Westerberg, A. W.: Improved operational policies for batch extractive distillation columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36(2), 436-443
- Saha, B.; Sharma, M. M.: Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: ion-exchange resins as catalysts, *Reac. Func. Polym.*, **1996**, 28, 263-278
- Saito, S.; Michishita, T.; Maeda, S.: Separation of meta- and para-xylene mixture by distillation accompanied by chemical reactions, *J. Chem. Eng. of Jpn*, **1971**, 4(1), 37-43
- Schmitt, M.; Hasse, H.; Althaus, K.; Schoenmakers, H.; Lars, G.; Moritz, P.: Synthesis of n-hexyl acetate by reactive distillation, *Chem. Eng. Proc.*, **2004**, 43(3), 397-409
- Sneider, R.; Noeres, C.; Kreul, L. U.; Gorak, A.: Dynamic modeling and simulation of reactive batch distillation, *Comp. Chem. Eng.*, 2001, 25(1), 169-176
- Schoenmakers, H. G.; Buehler, W. K.: Distillation column with external reactors – an alternative to the reaction column, *Ger. Chem. Eng.*, **1982**, 5, 292-296
- Schreinemakers, F. A. H.: Einige Bemerkungen über Dampfdrucke Ternärer Gemische, *Z. Phys. Chem.*, **1902**, 43, 671-685
- Schwarzer, S.; Hoffmann, U.: Experimental reaction equilibrium and kinetics of the liquid-phase butyl acrylate synthesis applied to reactive distillation simulations, *Chem. Eng. Technol.*, **2002**, 25 (10), 975-980
- Serafimov, L. A.: The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures VII. Diagrams for ternary mixtures, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1970**, 44(4), 567-571
- Serafimov, L. A.; Pisarenko, Y. A.; Kardona, K. A.: Optimization of reactive distillation processes, *Theor. Found. Chem. Eng.*, **1999**, 33(5), 455-463

- Skjold-Jorgensen, S.; Kolbe, B.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.: Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1979**, 18(4), 714-722
- Steinigeweg, S.; Gmehling, J.: Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation, *Chem. Eng. Process.*, **2004**, 43, 447-456
- STEGER, C.**; Varga, V.; Horvath, L.; Rev, E.; Fonyo, Z.; Meyer, M.; Lelkes, Z.: Feasibility of extractive distillation process variants in batch rectifier column, *Chem. Eng. Proc.*, **2005**, 44, 1237-1256
- STEGER, C.**; Rév, E.; Horváth, L.; Fonyó, Z.; Meyer, M.; Lelkes, Z.: New Extractive Configuration Separating Azeotropic Mixture in Semi-Batch Way, *Sep. Pur. Techn.*, **2006**, accepted
- Sundmacher, K.; Hoffmann, U.: Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model, *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51(10), 2359-2368
- Sundmacher, K.; Kienle, A. (eds.): Reactive distillation, **2002**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 287 p.
- Tanskanen, J.; Pohjola, V. J.: A robust method for predicting state profiles in a reactive distillation, *Comp. Chem. Eng.*, **2000**, 24, 81-88
- Thery, R.; Meyer, X. M.; Joulia, X.: Analysis of the feasibility, synthesis and conception of processes of reactive distillation: State of the art and critical analysis, *Can. J. Chem. Eng.*, **2005**, 83(2), 242-266
- Tian, Y. C.; Zhao, F.; Bisowarno, B. H.; Tade, M. O.: Pattern-based predictive control for ETBE reactive distillation, *J. Proc. Contr.*, **2003**, 13(1), 57-67
- van Dongen, D. B.; Doherty, M. F.: On the dynamics of distillation process- VI. Batch distillation, *Chem. Eng. Sci.*, **1985**, 40(11), 2087-2093
- Venimadhavan, G.; Buzad, G.; Doherty, M. F.; Malone, M. F.: Effect of kinetics on residue curve maps, *AIChE J.*, **1994**, 40(11), 1814-1824
- Venimadhavan, G.; Malone, M. F.; Doherty, M. F.: Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation, *AIChE J.*, **1999**, 45(3), 546-556
- Venimadhavan, G.; Malone, M. F.; Doherty, M. F.: A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999b**, 38, 714-722
- Wang, J. L.; Mansoori, G. A.: A revision of the distillation theory (Part I), *Scientia Ir.*, **1994**, 1(3), 267-287
- Wang, L.; Li, P.; Wozny, G.; Wang, S.: A startup model for simulation of batch distillation starting from a cold state, *Comp. Chem. Eng.*, **2003**, 27(10), 1485-1497

- Warter, M.; Stichlmair, J.: Batchwise extractive distillation in a column with a middle vessel, *Comp. Chem. Eng. Suppl.*, **1999**, S915-S918
- Wilson, G. M.: Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 127-130
- Xu, Z.; Dudukovic, M. P.: Modeling and simulation of semi-batch photo reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54(10), 1397-1403
- Yi, C. K.; Luyben, W. L.: Design and control of coupled reactor/column systems – Part 1. A binary coupled reactor/rectifier system, *Comp. Chem. Eng.*, **1997**, 21(1), 25-46
- Yi, C. K.; Luyben, W. L.: Design and control of coupled reactor/column systems – Part 2. More complex coupled reactor/column systems, *Comp. Chem. Eng.*, **1997**, 21(1), 47-67

Annexe I

Antoine

$$\log(p[Hgmm]) = A - \frac{B}{T[^\circ C] + C} \quad (\text{I.1})$$

N° 101

$$\ln(p[Pa]) = A + \frac{B}{T[K]} + C \cdot \ln(T[K]) + D \cdot T[K]^E \quad (\text{I.2})$$

NRTL

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n (\tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j)}{\sum_{j=1}^n (G_{ji} \cdot x_j)} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{G_{ij} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^n (G_{lj} \cdot x_l)} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n (\tau_{il} \cdot G_{lj} \cdot x_l)}{\sum_{l=1}^n (G_{lj} \cdot x_l)} \right) \right) \quad (\text{I.3})$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{R \cdot T[K]} \quad (\text{I.4})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ji}) \quad (\text{I.5})$$

Wilson

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(\sum_{j=1}^n (x_j \cdot \Lambda_{ij})\right) + 1 - \sum_{k=1}^n \left(\frac{x_k \cdot \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n (x_j \cdot \Lambda_{kj})} \right) \quad (\text{I.6})$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{R \cdot T[K]}\right) \quad (\text{I.7})$$

$$R = 1.98721 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

g_{ij} paramètre d'interaction entre les composants i et j

V_i^L volume molaire du composant i en phase liquide

α_{ij} paramètre de non accidentalité

λ_{ij} énergie d'interaction entre les composants i et

Annexe II

Système acétone/chloroforme + benzène

Paramètres de la relation d'Antoine

| | A | B | C |
|-------------|---------|----------|---------|
| acétone | 7.11714 | 1210.595 | 229.664 |
| chloroforme | 6.95465 | 1170.966 | 226.232 |
| benzène | 6.87987 | 1196.760 | 219.161 |

Paramètres de la relation N° 101

| | A | B | C | D | E |
|-------------|--------|---------|---------|-----------|---|
| acétone | 69.006 | -5599.6 | -7.0985 | 6.2237E-6 | 2 |
| chloroforme | 146.43 | -7792.3 | -20.614 | 0.024578 | 1 |
| benzène | 83.107 | -6486.2 | -9.2194 | 6.9844E-6 | 2 |

Paramètres du modèle NRTL

| | $g_{ij}-g_{jj}$ | $g_{ji}-g_{ii}$ | α_{ij} |
|---------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| acétone/chloroforme | -643.2770 | 228.4574 | 0.3043 |
| acétone/benzène | -193.3405 | 569.9314 | 0.3007 |
| chloroforme/benzène | 176.8791 | -288.2136 | 0.3061 |

Système chloroforme/acétate d'éthyle + 2-chloro-butane

Paramètres de la relation d'Antoine

| | A | B | C |
|------------------|---------|----------|---------|
| chloroforme | 6.95465 | 1170.966 | 226.232 |
| acétate d'éthyle | 7.10179 | 1244.950 | 217.881 |
| 2-chloro-butane | 6.88177 | 1190.334 | 229.068 |

Paramètres de la relation N° 101

| | A | B | C | D | E |
|------------------|--------|---------|---------|------------|---|
| chloroforme | 146.43 | -7792.3 | -20.614 | 0.024578 | 1 |
| acétate d'éthyle | 66.824 | -6227.6 | -6.41 | 1.7914E-17 | 6 |
| 2-chloro-butane | 68.867 | -5564.1 | -7.1727 | 6.8734E-6 | 2 |

Paramètres du modèle NRTL

| | $g_{ij}-g_{jj}$ | $g_{ji}-g_{ii}$ | α_{ij} |
|--|-----------------|-----------------|---------------|
| chloroforme/acétate d'éthyle | 375.569 | -619.982 | 0.8704 |
| chloroforme/2-chloro-butane [#] | 857.970 | -595.470 | 0.2216 |
| 2-chloro-butane/acétate d'éthyle | 118.613 | 16.088 | 0.3007 |

[#] les paramètres sont calculés à partir des paramètres d'UNIFAC

Système éthanol/acide acétique/acétate d'éthyle/eau

Paramètres de la relation N° 101

| | A | B | C | D | E |
|------------------|--------|---------|---------|------------|---|
| éthanol | 74.475 | -7164.3 | -7.327 | 3.134E-6 | 2 |
| acide acétique | 53.27 | -6304.5 | -4.2985 | 8.8865E-18 | 6 |
| acétate d'éthyle | 66.824 | -6227.6 | -6.41 | 1.7914E-17 | 6 |
| eau | 73.649 | -7258.2 | -7.3037 | 4.1653E-6 | 2 |

Paramètres du modèle NRTL

| | $g_{ij}-g_{ji}$ | $g_{ji}-g_{ii}$ | α_{ij} |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| éthanol/acide acétique | -293.6838 | 209.279 | 0.2992 |
| éthanol/acétate d'éthyle | 322.6216 | 306.4437 | 0.2987 |
| éthanol/eau | -109.6107 | 1332.3071 | 0.3031 |
| acide acétique/acétate d'éthyle | -436.9457 | 844.3039 | 0.3138 |
| acide acétique/eau | -219.722 | 842.6148 | 0.2997 |
| acétate d'éthyle/eau | 935.6937 | 2316.4112 | 0.4104 |

Système éthanol/acétate de méthyle/méthanol/acétate d'éthyle

Paramètres de la relation N° 101

| | A | B | C | D | E |
|--------------------|--------|---------|---------|------------|---|
| éthanol | 74.475 | -7164.3 | -7.327 | 3.134E-6 | 2 |
| acétate de méthyle | 61.267 | -5618.6 | -5.6473 | 2.108E-17 | 6 |
| méthanol | 81.768 | -6876.0 | -8.7078 | 7.1926E-6 | 2 |
| acétate d'éthyle | 66.824 | -6227.6 | -6.41 | 1.7914E-17 | 6 |

Paramètres du modèle NRTL

| | $g_{ij}-g_{ji}$ | $g_{ji}-g_{ii}$ | α_{ij} |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| acétate de méthyle/acétate d'éthyle | 119.3997 | -77.4494 | 0.3034 |
| méthanol/éthanol | -309.0056 | 377.6842 | 0.3053 |
| méthanol/acétate d'éthyle | 466.9100 | 469.6503 | 0.8474 |
| méthanol/acétate de méthyle | 566.1456 | 456.9427 | 1.0293 |
| acétate d'éthyle/éthanol | 371.2238 | 246.9939 | 0.2993 |
| acétate de méthyle/éthanol | 163.1133 | 276.6108 | 0.3007 |

Annexe III

Tableau des échantillons de calibration

| | $x_{2\text{ClBu}}$ | x_{EtOAc} | x_{CHCl_3} | $A_{2\text{ClBu}}$ | A_{EtOAc} | A_{CHCl_3} | ΣA | $A_{2\text{ClBu}}^N$ | A_{EtOAc}^N | $A_{\text{CHCl}_3}^N$ | $f_{2\text{ClBu}}$ | f_{EtOAc} | f_{CHCl_3} |
|-----|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| I | 0.6132 | 0.0296 | 0.3572 | 72.63 | 2.95 | 24.27 | 99.85 | 72.74 | 2.95 | 24.31 | | | |
| | | | | 72.80 | 2.89 | 24.11 | 99.80 | 72.95 | 2.90 | 24.16 | | | |
| | | | | 72.86 | 2.85 | 24.14 | 99.85 | 72.97 | 2.85 | 24.18 | | | |
| | | | | | | | | 72.88 | 2.90 | 24.21 | 84.126 | 102.181 | 147.521 |
| II | 0.4504 | 0.0114 | 0.5382 | 58.83 | 1.46 | 39.32 | 99.61 | 59.06 | 1.47 | 39.47 | | | |
| | | | | 58.41 | 1.46 | 39.75 | 99.62 | 58.63 | 1.47 | 39.90 | | | |
| | | | | 58.24 | 1.46 | 39.95 | 99.65 | 58.44 | 1.47 | 40.09 | | | |
| | | | | | | | | 58.71 | 1.47 | 39.82 | 76.711 | 78.000 | 135.146 |
| III | 0.1133 | 0.6439 | 0.2428 | 15.21 | 66.25 | 18.54 | 100 | 15.21 | 66.25 | 18.54 | | | |
| | | | | 15.11 | 66.86 | 18.03 | 100 | 15.11 | 66.86 | 18.03 | | | |
| | | | | 14.96 | 66.52 | 18.52 | 100 | 14.96 | 66.52 | 18.52 | | | |
| | | | | | | | | 15.09 | 66.54 | 18.36 | 75.049 | 96.766 | 132.226 |
| IV | 0.0590 | 0.7210 | 0.2200 | 13.87 | 55.16 | 30.19 | 99.22 | 13.98 | 55.59 | 30.43 | | | |
| | | | | 11.76 | 63.12 | 25.12 | 100 | 11.76 | 63.12 | 25.12 | | | |
| | | | | 10.65 | 66.95 | 22.4 | 100 | 10.65 | 66.95 | 22.40 | | | |
| | | | | 9.74 | 69.93 | 20.32 | 99.99 | 9.74 | 69.94 | 20.32 | | | |
| | | | | | | | | 11.53 | 63.90 | 24.57 | 51.202 | 112.828 | 89.541 |
| V | 0.0800 | 0.6992 | 0.2208 | 7.68 | 75.49 | 16.83 | 100 | 7.68 | 75.49 | 16.83 | | | |
| | | | | 7.73 | 75.49 | 16.78 | 100 | 7.73 | 75.49 | 16.78 | | | |
| | | | | 7.7 | 75.44 | 16.85 | 99.99 | 7.70 | 75.45 | 16.85 | | | |
| | | | | | | | | 7.70 | 75.48 | 16.82 | 103.901 | 92.635 | 131.260 |

Tableau des échantillons de l'expérience de SDD

| | t [hr] | A _{2CIBu} | A _{EtOAc} | A _{CHCl3} | f | X _{2CIBu} | X _{EtOAc} | X _{CHCl3} | X _{2CIBu} | X _{EtOAc} | X _{CHCl3} |
|------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| S | 0:00 | 5.06 | 68.20 | 26.74 | III | 0.0380 | 0.6599 | 0.3536 | 0.0361 | 0.6276 | 0.3363 |
| | 2:41 | 0.70 | 75.75 | 23.55 | | 0.0053 | 0.7330 | 0.3114 | 0.0050 | 0.6983 | 0.2967 |
| D | 0:00 | 49.93 | 1.48 | 48.59 | II | 0.3830 | 0.0115 | 0.6567 | 0.3644 | 0.0110 | 0.6247 |
| | 0:08 | 50.53 | 1.79 | 47.68 | | 0.3876 | 0.0140 | 0.6444 | 0.3706 | 0.0133 | 0.6161 |
| | 0:17 | 51.64 | 1.95 | 46.41 | | 0.3961 | 0.0152 | 0.6272 | 0.3814 | 0.0146 | 0.6039 |
| | 0:25 | 51.86 | 1.98 | 46.16 | | 0.3978 | 0.0154 | 0.6238 | 0.3836 | 0.0149 | 0.6015 |
| | 0:34 | 52.18 | 2.07 | 45.75 | | 0.4003 | 0.0161 | 0.6183 | 0.3868 | 0.0156 | 0.5975 |
| | 0:42 | 52.57 | 2.48 | 44.85 | | 0.4033 | 0.0193 | 0.6061 | 0.3920 | 0.0188 | 0.5892 |
| | 0:50 | 52.85 | 2.49 | 44.66 | | 0.4054 | 0.0194 | 0.6036 | 0.3942 | 0.0189 | 0.5869 |
| | 0:58 | 53.11 | 2.59 | 44.30 | | 0.4074 | 0.0202 | 0.5987 | 0.3970 | 0.0197 | 0.5833 |
| | 1:06 | 53.69 | 2.88 | 43.43 | | 0.4119 | 0.0225 | 0.5869 | 0.4033 | 0.0220 | 0.5747 |
| | 1:14 | 53.84 | 3.24 | 42.92 | | 0.4130 | 0.0253 | 0.5800 | 0.4056 | 0.0248 | 0.5696 |
| | 1:22 | 53.93 | 3.48 | 42.59 | | 0.4137 | 0.0271 | 0.5756 | 0.4070 | 0.0267 | 0.5663 |
| | 1:30 | 54.45 | 4.18 | 41.35 | | 0.4177 | 0.0326 | 0.5588 | 0.4139 | 0.0323 | 0.5538 |
| | 1:38 | 55.34 | 4.16 | 40.51 | | 0.4245 | 0.0324 | 0.5475 | 0.4226 | 0.0323 | 0.5451 |
| | 1:46 | 54.15 | 4.87 | 40.98 | | 0.4154 | 0.0380 | 0.5538 | 0.4124 | 0.0377 | 0.5499 |
| | 1:54 | 53.86 | 5.20 | 40.94 | | 0.4132 | 0.0406 | 0.5533 | 0.4103 | 0.0403 | 0.5494 |
| | 2:02 | 53.54 | 5.73 | 40.73 | | 0.4107 | 0.0447 | 0.5505 | 0.4083 | 0.0444 | 0.5472 |
| | 2:10 | 53.15 | 6.38 | 40.47 | | 0.4077 | 0.0498 | 0.5469 | 0.4059 | 0.0495 | 0.5445 |
| | 2:18 | 52.51 | 6.83 | 40.67 | | 0.4028 | 0.0533 | 0.5496 | 0.4005 | 0.0530 | 0.5465 |
| | 2:26 | 51.62 | 8.06 | 40.32 | | 0.3960 | 0.0629 | 0.5449 | 0.3945 | 0.0626 | 0.5429 |
| | 2:36 | 50.44 | 9.29 | 40.27 | | 0.3869 | 0.0725 | 0.5442 | 0.3855 | 0.0722 | 0.5423 |
| 2:41 | 48.52 | 11.75 | 39.73 | 0.3722 | 0.0917 | 0.5369 | 0.3719 | 0.0916 | 0.5365 | | |

Tableau des échantillons de l'expérience de DED

| | t [hr] | A _{2ClBu} | A _{EtOAc} | A _{CHCl3} | f | X _{2ClBu} | X _{EtOAc} | X _{CHCl3} | X _{2ClBu} | X _{EtOAc} | X _{CHCl3} |
|---|--------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| S | 0:00 | 4.52 | 68.6 | 26.89 | III | 0.0339 | 0.6638 | 0.3556 | 0.0322 | 0.6302 | 0.3376 |
| | 1:23 | 12.29 | 64.38 | 23.33 | | 0.0922 | 0.6230 | 0.3085 | 0.0901 | 0.6086 | 0.3013 |
| | 2:23 | 32.69 | 49.97 | 17.35 | | 0.2453 | 0.4835 | 0.2294 | 0.2560 | 0.5046 | 0.2394 |
| D | 0:00 | 46.83 | 2.67 | 49.65 | II | 0.3592 | 0.0208 | 0.6710 | 0.3418 | 0.0198 | 0.6384 |
| | 0:23 | 47.15 | 2.06 | 50.55 | | 0.3617 | 0.0161 | 0.6832 | 0.3409 | 0.0151 | 0.6439 |
| | 0:33 | 49.64 | 3.57 | 46.80 | | 0.3808 | 0.0278 | 0.6325 | 0.3658 | 0.0267 | 0.6075 |
| | 0:43 | 51.50 | 4.11 | 44.39 | | 0.3951 | 0.0321 | 0.5999 | 0.3847 | 0.0312 | 0.5841 |
| | 0:53 | 54.91 | 4.75 | 40.34 | | 0.4212 | 0.0371 | 0.5452 | 0.4198 | 0.0369 | 0.5433 |
| | 1:03 | 58.17 | 5.25 | 36.57 | | 0.4462 | 0.0410 | 0.4942 | 0.4547 | 0.0417 | 0.5036 |
| | 1:13 | 61.68 | 6.00 | 32.31 | | 0.4732 | 0.0468 | 0.4367 | 0.4946 | 0.0489 | 0.4565 |
| | 1:23 | 64.44 | 6.20 | 29.36 | | 0.4943 | 0.0484 | 0.3968 | 0.5262 | 0.0515 | 0.4224 |
| | 1:33 | 67.52 | 6.68 | 25.80 | | 0.5180 | 0.0521 | 0.3487 | 0.5638 | 0.0567 | 0.3795 |
| | 1:43 | 69.82 | 6.51 | 23.66 | | 0.5356 | 0.0508 | 0.3198 | 0.5911 | 0.0560 | 0.3529 |
| | 1:53 | 71.52 | 7.05 | 21.42 | | 0.5486 | 0.0550 | 0.2895 | 0.6143 | 0.0616 | 0.3241 |
| | 2:03 | 73.90 | 7.47 | 18.62 | | 0.5669 | 0.0583 | 0.2516 | 0.6465 | 0.0665 | 0.2870 |
| | 2:13 | 76.29 | 7.46 | 16.25 | | 0.5852 | 0.0582 | 0.2196 | 0.6781 | 0.0674 | 0.2545 |

Relations des tableaux :

$$A_i^N = \frac{A_i}{A_{2\text{ClBu}} + A_{\text{EtOAc}} + A_{\text{CHCl}_3}} \quad (\text{III.1})$$

$$f_i = \frac{m \cdot X_i}{\sum_{j=1}^m A_{i,j}^N} \cdot 10^4 \quad (\text{III.2})$$

$$X_i = \frac{f_i \cdot A_i}{f_{2\text{ClBu}} \cdot A_{2\text{ClBu}} + f_{\text{EtOAc}} \cdot A_{\text{EtOAc}} + f_{\text{CHCl}_3} \cdot A_{\text{CHCl}_3}} \quad (\text{III.3})$$

- A_i aire du constituant i sur le chromatogramme
 A_i^N aire normalisée du constituant i sur le chromatogramme
 f_i facteur du constituant i
 m nombre d'échantillons tests pour la calibration

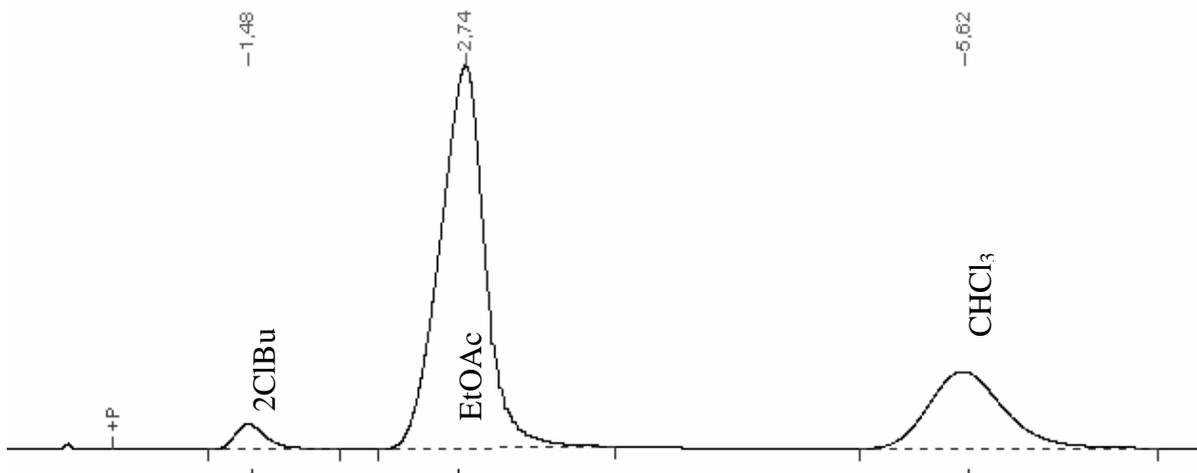


Figure III.1 – Exemple de chromatogramme du système étudié

Annexe IV

Tableau des réactions publiées dans la littérature

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|--|--|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|---|---|---|-----------|----------|---|---|----------|---|-----------|----------|---|----------|-----------|---|---|---|---|-----------|---|---|-------------------------------------|-----|
| Hu et al (1991) Maurer (1986) | 3A ⇌ B H ₂ SO ₄ | A = formaldéhyde B = 1.3.5-trioxane C = H ₂ O (inerte) | A = -19.1 C = 100 B = 114.5 | α _{A,C} = 0.73 α _{B,C} = 4.00 | Cinétique Dans la phase liquide | MVC avec un entraîneur lourd | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Taskanen-Pohjola (2000) Groemping et al (2003) Jakobsson et al (2002) Noeres et al (2003) | A+B ⇌ C Hétérogène | A = i-butene B = MeOH C = MTBE D = n-butane (inerte) | AB A = -6.9 D = -0.5 BC C = 55.2 B = 64.5 | Wilson <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>A</th> <th>B</th> <th>C</th> <th>D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>-</td> <td>2576.8532</td> <td>271.5669</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>169.9953</td> <td>-</td> <td>-406.3902</td> <td>382.3429</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>-60.1022</td> <td>1483.2478</td> <td>-</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>1</td> <td>2283.8726</td> <td>1</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> | | A | B | C | D | A | - | 2576.8532 | 271.5669 | 1 | B | 169.9953 | - | -406.3902 | 382.3429 | C | -60.1022 | 1483.2478 | - | 1 | D | 1 | 2283.8726 | 1 | - | Cinétique Groemping et al (2003) | MVC |
| | A | B | C | D | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | - | 2576.8532 | 271.5669 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B | 169.9953 | - | -406.3902 | 382.3429 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C | -60.1022 | 1483.2478 | - | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| D | 1 | 2283.8726 | 1 | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Saha-Sharma (1996) | A+B ⇌ C Hétérogène | A = cyclohexene B = HCOOH C = ester | A = 82.97 B = 100.6 C = 162.5 | UNIFAC | | Colonne de stripping | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Saha-Sharma (1996) | A+B ⇌ C Hétérogène | A = cyclohexene B = Acrylic acid C = ester | A = 82.97 B = 141 C = ? | UNIFAC (pas de paramètres du composant C) | | Colonne de stripping | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Saha-Sharma (1996) | A+B ⇌ C Hétérogène | A = cyclohexene B = MeAcrylic acid C = ester | A = 82.97 B = 161 C = ? | UNIFAC (pas de paramètres du composant C) | | Colonne de stripping | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | | | | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | |
|--|--|---|---|------------------------|----------|-----------|----------|---|---------------------------------|----------|
| NRTL | | | | | | | | | | |
| Giessler et al (1999) | A+B \rightleftharpoons C (512 kPa) | A = benzene B = propylene C = cumene | B = 80 A = 47 C = 152 | | | | | K = 5 | Colonne de stripping | |
| | | | | A-B A-C B-C | | | | | | |
| | | | | G _{ij} /R | 38.671 | 964.0 | -26.116 | | | |
| | | | | G _{ji} /R | 71.0346 | -407.0 | -6.002 | | | |
| α_{ij} | 0.4628 | 0.3693 | -0.979 | | | | | | | |
| UNIFAC => NRTL | | | | | | | | | | |
| Giessler et al (1999) Higler et al (1999) | A+B \rightleftharpoons 2C | A = AcAnhydride B = H ₂ O C = AcOH | AB B = 100 C = 118 A = 139 | | | | | Cinétique Higler et al (1999) | Colonne de stripping | |
| | | | | A-B A-C B-C | | | | | | |
| | | | | G _{ij} /R | 319.00 | 282.84 | 622.39 | | | |
| | | | | G _{ji} /R | 252.91 | 21.64 | -400.56 | | | |
| α_{ij} | -0.91 | 0.30 | 0.1 | | | | | | | |
| Wilson | | | | | | | | | | |
| Noeres et al (2003) Huss et al (2003) Baur-Krishna (2002) Bessling et al (1998) | A+B \rightleftharpoons C+D Hétérogène Homogène | A = MeOH B = AcOH C = MeOAc D = H ₂ O | AC CD C = 57.05 A = 64.5 D = 100 B = 118 | | | | | Bessling et al (1998) K = 5.2 Cinétique Huss et al (2003) Baur-Krishna (2002) | MVC Colonne de rectifier | |
| | | | | A B C D | | | | | | |
| | | | | A | - | -547.5248 | 813.1843 | | | 107.3832 |
| | | | | B | 2535.202 | - | 1123.144 | | | 237.5248 |
| | | | | C | -31.1932 | -696.5031 | - | | | 645.7225 |
| D | 469.5509 | 658.0266 | 1918.232 | - | | | | | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | | | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | | |
|----------------------------|------------------------|------------|-------------------------|-----------|--------------------|---------|-------------------------------------|--|-----|--------|
| | | | | NRTL | | | | | | |
| | | | | ACD | G _{ij} /R | | | | | |
| | | | | CD | G _{ij} /R | | | | | |
| | | | | AC | α _{ij} | | | | | |
| Giessler et al (1999) | A+B⇌C+D | A = EtOH | C = 77.2 | A-B | 254.63 | -457.75 | 0.25 | <i>Cinétique</i> Lee-Dudukovic (1998) Espinosa (2002) | MVC | |
| Lee-Dudukovic (1998) | Homogène | B = AcOH | AD | A-C | 158.35 | 155.91 | 0.25 | | | |
| Espinosa (2002) | Hétérogène | C = EtOAc | A = 78.3 | A-D | 315.17 | 7.13 | -0.67 | | | |
| | | | | B-C | 97.48 | -103.57 | 0.3 | | | |
| | | | | D = 100 | B-D | -427.90 | 400.60 | | | 0.1 |
| | | | | B = 118 | C-D | 523.16 | 1059.54 | | | 0.37 |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | NRTL | | | | | | |
| | | | | ACD | G _{ij} /R | | | | | |
| | | | | CD | G _{ij} /R | | | | | |
| | | | | AD | α _{ij} | | | | | |
| Giessler et al (1999) | A+B⇌C+D | A = BuOH | D = 100 | A-B | 354.03 | -474.91 | 0.2 | <i>Cinétique</i> Loning et al (2000) Venimadhavan et al (1999) | MVC | |
| Loning et al (2000) | Hétérogène | B = AcOH | BC | A-C | 19.76 | 164.02 | 0.45 | | | |
| Venimadhavan et al (1999b) | Homogène | C = BuOAc | AC | A-D | 220.19 | 1249.9 | 0.425 | | | |
| | | | | ABC | B-C | 910.82 | -706.24 | | | 0.1 |
| | | | | AB | B-D | 622.39 | -400.56 | | | 0.1 |
| | | | | A = 117.7 | C-D | -429.27 | 2369.69 | | | 0.1004 |
| | | | | B = 118 | | | | | | |
| | | | | C = 126 | | | | | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | | | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | | | | |
|--|--|---|-------------------------|------------|------------|------------|-------------------------------------|---|----------|----------|---|-----|
| | | | | NRTL | | | | | | | | |
| | | | | <i>ACD</i> | | | | | | | | |
| | | | | <i>CD</i> | G_{ij}/R | G_{ji}/R | α_{ij} | | | | | |
| | | | | <i>AD</i> | A-B | 178.3 | -316.8 | 0.1695 | | | | |
| Chiang et al (2002) Lee et al (2000) | A+B \rightleftharpoons C+D Hétérogène Homogène | A = AmOH B = AcOH C = AmOAc D = H ₂ O | D = 100 | A-C | -144.8 | 320.6521 | 0.3009 | <i>Cinétique</i> Chiang et al (2002) Lee et al (2000) | MVC | | | |
| | | | B = 118 | A-D | 100.1 | 1447.5 | 0.298 | | | | | |
| | | | A = 137 | B-C | -37.943 | 214.55 | 0.2 | | | | | |
| | | | ABC | B-D | -110.57 | 424.018 | 0.2987 | | | | | |
| | | | AB | C-D | 254.47 | 2221.5 | 0.2 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | UNIQUAC | | | | | | | | |
| | | | | | A_{ij} | A_{ji} | B_{ij} | B_{ji} | C_{ij} | C_{ji} | | |
| Omota et al (2003a) Omota et al (2003b) | A+B \rightleftharpoons C+D Hétérogène | A = 2-EtHexOH B = Lauric acid C = ester D = H ₂ O | D = 100 | A-B | 0 | 0 | 49.44 | -52.77 | 0 | 0 | <i>Cinétique</i> Omota et al (2003b) | MVC |
| | | | A = 184.6 | A-C | 0 | 0 | 90.824 | -183.25 | 0 | 0 | | |
| | | | B = 298.6 | A-D | 11.57 | -10 | -785.57 | -2.807 | -1.7187 | 1.5911 | | |
| | | | C = 331.9 (440.9) | B-C | 0 | 0 | 97.72 | -140.7 | 0 | 0 | | |
| | | | | B-D | -0.29924 | -0.38437 | -195.44 | -107.62 | 0 | 0 | | |
| | | | | C-D | -0.44196 | -0.04839 | -738.1 | -203.49 | 0 | 0 | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | | | | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | |
|--|------------------------|--|--|---------|-----------------|-----------------|-----------------|--|---|-----|
| | | | | UNIQUAC | | | | | | |
| | | | | | A _{ij} | A _{ji} | B _{ij} | B _{ji} | | |
| Omota et al (2003a) Omota et al (2003b) | A+B⇌C+D Hétérogène | A = MeOH B = Lauric acid C = ester D = H ₂ O | A = 64.5 D = 100 C = 266.85 B = 298.6 | A-B | 0 | 0 | 48.3493 | -309.554 | <i>Cinétique</i> Omota et al (2003a) | MVC |
| | | | | A-C | 0 | 0 | 31.789 | -539.979 | | |
| | | | | A-D | -1.0662 | 0.6437 | 432.8785 | -322.131 | | |
| | | | | B-C | 0 | 0 | 238.8469 | -369.561 | | |
| | | | | B-D | -0.29924 | -0.38437 | -195.44 | -107.62 | | |
| | | | | C-D | 0 | 0 | -658.816 | -216.733 | | |
| | | | | NRTL | | | | | | |
| | | | | | A _{ij} | A _{ji} | α _{ji} | | | |
| Jimenez et al (2002) Steinigeweg et al (2004) | A+B⇌C+D Hétérogène | A = MeOAC B = BuOH C = BuOAc D = MeOH | AD A = 57.1 D = 64.5 BC B = 117.7 C = 126 | B-C | 623.6506 | -81.1148 | 0.3 | <i>Cinétique</i> Jimenez et al (2002) Steinigeweg et al (2004) | Colonne de stripping | |
| | | | | A-B | 1454.4142 | -636.7181 | 0.2973 | | | |
| | | | | D-B | 43508.6022 | -38250.7999 | 0.0022 | | | |
| | | | | A-D | 566.1456 | 456.9427 | 1.0293 | | | |
| | | | | D-C | 328.2162 | 453.0017 | 0.2961 | | | |
| | | | | A-C | -51.5247 | 200.8575 | 0.2999 | | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | | | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | |
|--------------------|------------------------|--|--|--------------|-----------------------|--|--|---------------------|--|
| Jimoh et al (1999) | A+B⇌C+D Hétérogène | A = MeMyr B = iPrOH C = iPrMyr D = MeOH | D = 64.5 B = 82.5 A = 295 C = | NRTL | | | <i>Cinétique</i> Jimoh et al (1999) | MVC | |
| | | | | | A _{ij} | A _{ji} | | | α _{ji} |
| | | | | A-B | -1221.3 | 6415.3 | | | 0.2 |
| | | | | A-C | -4577.2 | 23548.7 | | | 0.2 |
| | | | | A-D | -2415.2 | 9865.3 | | | 0.2 |
| | | | | B-C | 7185.1 | -1222.7 | | | 0.2 |
| | | | | B-D | -2468.7 | 3889.9 | | | 0.2 |
| | | | | C-D | -2433.8 | 11147.3 | | | 0.2 |
| | | | | Bonet (2003) | A+B⇌C+D Hétérogène | A = MeOAc B = EtOH C = EtOAc D = MeOH | | | AD A = 57.1 D = 64.5 BC C = 77.2 B = 78.3 |
| | A _{ij} | A _{ji} | α _{ji} | | | | | | |
| A-C | 119.3997 | -77.4494 | 0.3034 | | | | | | |
| D-B | -309.0056 | 377.6842 | 0.3053 | | | | | | |
| D-C | 466.9100 | 469.6503 | 0.8474 | | | | | | |
| D-A | 566.1456 | 456.9427 | 1.0293 | | | | | | |
| C-B | 371.2238 | 246.9939 | 0.2993 | | | | | | |
| A-B | 163.1133 | 276.6108 | 0.3007 | | | | | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | | |
|---|------------------------|---|--|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--|
| Schwarzer et al (2002) | A+B⇌C+D Hétérogène | A = BuOH B = Acrylic acid C = BuAcrylate D = H ₂ O | AD | UNIFAC | Cinétique Schwarzer et al. (2002) | MVC | | |
| | | | CD D = 100 A = 117 BC B = 141 C = 147.4 | | | | | |
| Davies et al (1973) Davies et al (1973b) Davies et al (1973c) | A+B⇌C+D | A = EtOAC B = BuOH C = BuOAc D = EtOH | AD A = 77.2 D = 78.31 | van Laar | | Cinétique Davies et al (1973b) | Colonne de stripping | |
| | | | BC B = 117.7 C = 126 | A _{ij} | A _{ji} | | | |
| | | | | D-A | 0.455 | 0.370 | | |
| | | | | D-B | 0 | 0 | | |
| | | | | D-C | 0.253 | 0.667 | | |
| | | | | A-B | 0.182 | 0.226 | | |
| | | | | A-C | 0 | 0 | | |
| | | | | B-C | 0.225 | 0.144 | | |
| Jimenez et al (2002) | 2A+B⇌C+D Hétérogène | A = MeOH B = EthyleneCarbonate C = Me2Carbonate D = EthyleneGlycol | AC BD A = 64.5 C = 90 D = 197.4 B = 238 | UNIFAC | Cinétique | MVC | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | | |
|--|--|--|---|--|-------------------------------------|-------------------------|-----|-----------------|
| Cardona et al (2001) | 2A+B ⇌ C+D Sans catalyseur | A = MeOH B = AcAnhydride C = MeOAc D = AcOH | AC C = 57.05 A = 64.5 D = 118 B = 139.6 | UNIFAC | | | | |
| Cardona et al (2001) | 2A+B ⇌ C+D Sans catalyseur | A = EtOH B = AcAnhydride C = EtOAc D = AcOH | AC C = 77.2 A = 78.3 D = 118 B = 139.6 | UNIFAC | | | | |
| Podrebarac at al (1998a) Podrebarac at al (1998b) | 2A ⇌ B B ⇌ C+D Hétérogène | A = acétone B = diacétone alcool C = mesityl oxyde D = H ₂ O | A = 56.3 D = 100 C = 129.8 B = 167.9 | UNIFAC (pas de paramètres du composant C) | K = f(T) | Colonne de stripping | | |
| Okasinski-Doherty (2003) | A ₁ +B ⇌ C ₁ A ₂ +B ⇌ C ₂ Hétérogène (enantio sélective) | A ₁ = PO (S) A ₂ = PO (R) B = H ₂ O C ₁ = PG (S) C ₂ = PG (R) | A1 = 33.9 A2 = 33.9 B = 100 C1 = 187.6 C2 = 187.6 | NRTL | | | MVC | |
| | | | | | A _{ij} | A _{ji} | | α _{ij} |
| | | | | A1-A2 | 0 | 0 | | 0 |
| | | | | A1-B | 1261.7035 | 1637.2004 | | 0.4748 |
| | | | | A1-C1 | 1931.5759 | -292.9414 | | 0.3 |
| | | | | A2-B | 1261.7035 | 1637.2004 | | 0.4748 |
| | | | | A2-C1 | 1931.5759 | -292.9414 | | 0.3 |
| B-C1 | -946.1303 | 1228.953 | 0.3273 | | | | | |

| Auteurs | Réaction Catalyseur | Composants | T _{bulle} (°C) | ELV | Cinétique/ Constante d'équilibre | Configu- rations | | | | | |
|------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------|--------|-------------------------------------|-------------------------|----------|----------|-----------|-----|----------|
| Luo-Xiao (2001) | A+B ⇌ C+D C+B ⇌ D+E Hétérogène | A = Me2Carbonate B = EtOH C = MeEtCarbonate D = MeOH E = Et2Carbonate | AD | Wilson | | | | | Cinétique | MVC | |
| | | | D = 64.5 | D | - | 135.8113 | 771.98 | 364.177 | | | 684.591 |
| | | | AB | B | -132.0576 | - | 522.235 | 626.606 | | | 709.523 |
| | | | B = 78.3 | A | 202.44 | 450.581 | - | -474.659 | | | 323.814 |
| | | | BC | E | 411.055 | 331.781 | 1000.0 | - | | | -83.1232 |
| | | | A = 90 | C | 203.922 | 164.462 | -311.781 | 80.9023 | | | - |
| | | | C = 109.2 E = 126 | | | | | | | | |
| Rihko-Struckman et al (2004) | A ₁ +B ⇌ C | A ₁ = TMP1 | B = 64.5 | UNIFAC | | Colonne de stripping | | | | | |
| | A ₂ +B ⇌ C | A ₂ = TMP2 | A1 = 101.4 | | | | | | | | |
| | A ₁ ⇌ A ₂ | B = MeOH | A2 = 105.7 | | | | | | | | |
| | Hétérogène | C = éther | C = ? | | | | | | | | |