

# Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive liquide-liquide-vapeur

*Application et validation expérimentale sur  
la production de l'acétate de n-propyle*

Mathias BREHELIN

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503  
Institut National Polytechnique - ENSIACET (Toulouse)

*mercredi 13 décembre 2006*



## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives



# L'intensification des procédés

## Définition

« L'intensification des procédés regroupe toutes les stratégies permettant une réduction radicale de la taille des équipements »

Colin RAMSHAW, Université de Newcastle

# L'intensification des procédés

## Définition

« L'intensification des procédés regroupe toutes les stratégies permettant une réduction radicale de la taille des équipements »

Colin RAMSHAW, Université de Newcastle

## Objectifs

Dès la conception, optimiser les bénéfices :

- d'investissement,
- énergétiques,
- environnementaux,
- de sûreté

# L'intensification des procédés

## Définition

« L'intensification des procédés regroupe toutes les stratégies permettant une réduction radicale de la taille des équipements »

Colin RAMSHAW, Université de Newcastle

## Objectifs

Dès la conception, optimiser les bénéfices :

- d'investissement,
- énergétiques,
- environnementaux,
- de sûreté


« *cheaper,*  
*smaller,*  
*cleaner,*  
*safer* »

# L'intensification des procédés

## Définition

« L'intensification des procédés regroupe toutes les stratégies permettant une réduction radicale de la taille des équipements »

Colin RAMSHAW, Université de Newcastle



objectif RAMSHAW : facteur 100 à 1000  
raisonnablement : facteur  $> 2$

# Exemple de procédé intensifié

## Contacteur à garnissage rotatif (HIGEE)



# Exemple de procédé intensifié

## Contacteur à garnissage rotatif (HIGEE)

### Application

Désaération de l'eau de mer sur des plateformes pétrolières off-shore

- capacité de 250 t/h
- colonne de 3×30 mètres

# Exemple de procédé intensifié

## Contacteur à garnissage rotatif (HIGEE)

### Application

Désaération de l'eau de mer sur des plateformes pétrolières off-shore

- capacité de 250 t/h
- colonne ~~de 3×30~~ mètres
- HIGEE 1×1 mètre

# Exemple de procédé intensifié

## Contacteur à garnissage rotatif (HIGEE)

### Application

Désaération de l'eau de mer sur des plateformes pétrolières off-shore

- capacité de 250 t/h
- colonne ~~de 3×30 mètres~~
- HIGEE 1×1 mètre

### Principe

- 450 RPM (1000 g)
- augmentation des coefficients de transfert
- réduction %O<sub>2</sub> par 1000

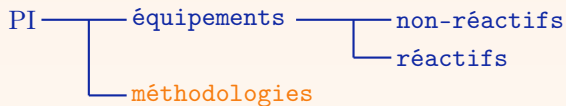
# Classification de STANKIEWICZ (2000)

# Classification de STANKIEWICZ (2000)

PI ——— équipements

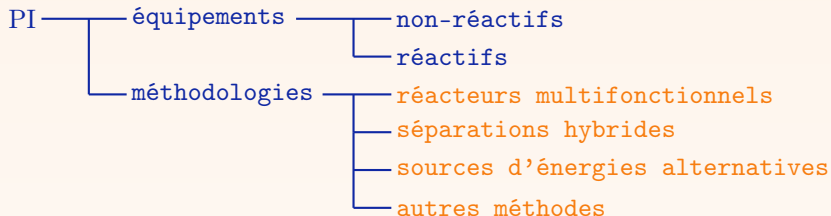


# Classification de STANKIEWICZ (2000)



# Classification de STANKIEWICZ (2000)

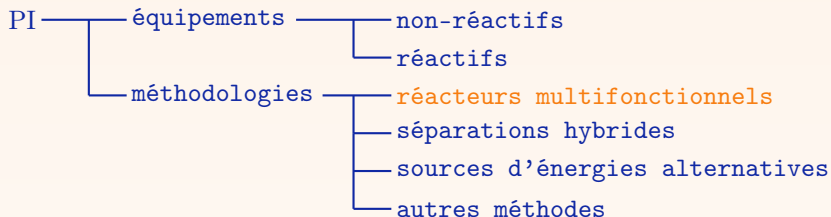
*séparations réactives, séparations par membranes, utilisation de fluides supercritiques, de micro-ondes...*





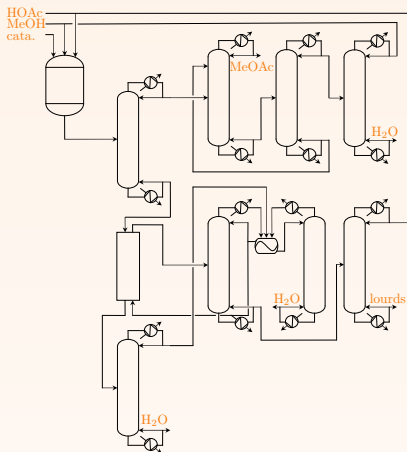
# Classification de STANKIEWICZ (2000)

*distillation réactive, extraction réactive, absorption réactive...*

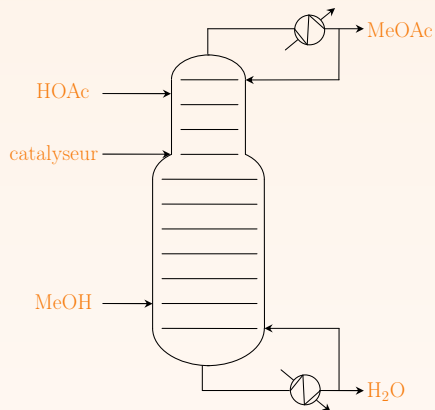


# Production d'acétate de méthyle

## Procédé Eastman Kodak



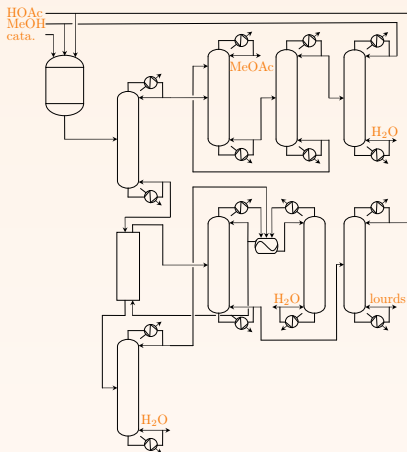
27 équipements



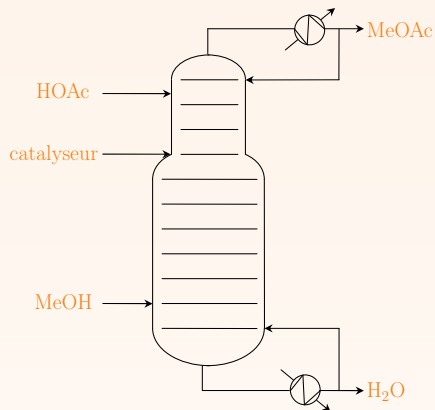
3 équipements

# Production d'acétate de méthyle

## Procédé Eastman Kodak



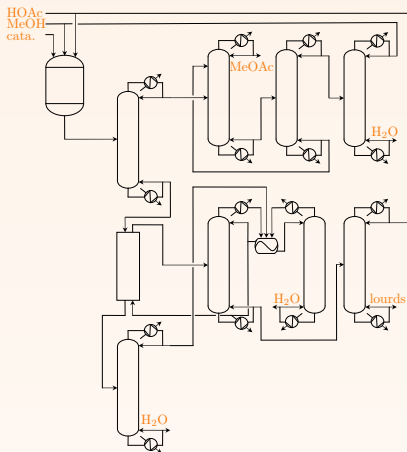
27 équipements



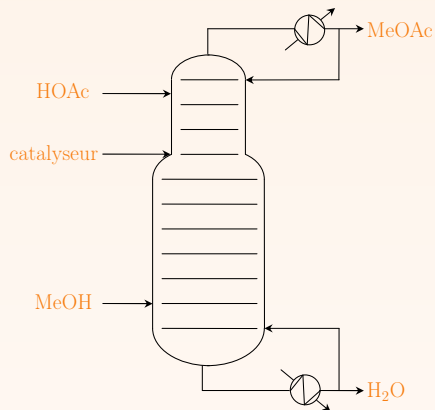
3 équipements

# Production d'acétate de méthyle

## Procédé Eastman Kodak



27 équipements



3 équipements

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

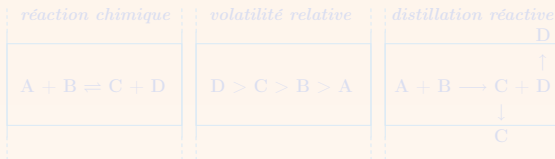
## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



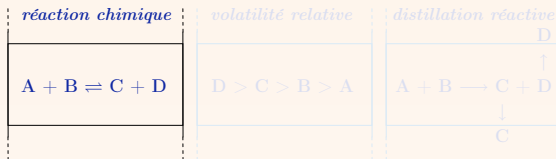
## Principaux intérêts

- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion  $\nearrow$
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité  $\nearrow$
- intégration énergétique

# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



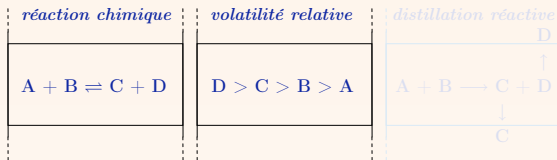
## Principaux intérêts

- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion ↗
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité ↗
- intégration énergétique

# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



## Principaux intérêts

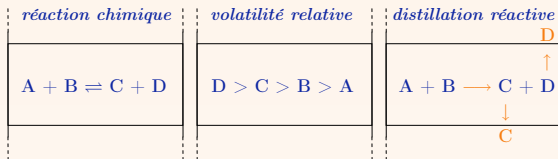
- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion ↗
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité ↗
- intégration énergétique



# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



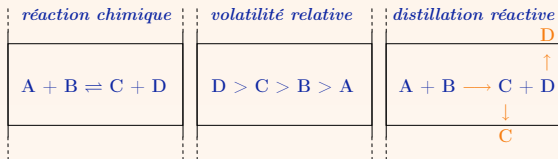
## Principaux intérêts

- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion ↗
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité ↗
- intégration énergétique

# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



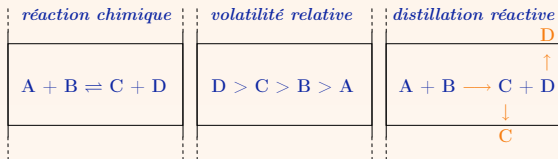
## Principaux intérêts

- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion ↗
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité ↗
- intégration énergétique

# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



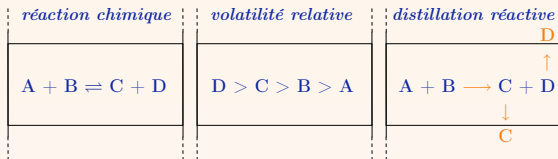
## Principaux intérêts

- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion ↗
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité ↗
- intégration énergétique

# La distillation réactive

## Principe

Combinaison en un seul appareil des opérations de réaction et de séparation



## Principaux intérêts

- déplacement de l'équilibre chimique  $\Rightarrow$  conversion ↗
- pas de réaction secondaire compétitive  $\Rightarrow$  sélectivité ↗
- intégration énergétique

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base *données physico-chimiques...*
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base ...*équilibres entre phases (VLE, LLE)*...
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)



# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base ...*loi de vitesse cinétique*
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité *des hypothèses les plus fortes (réaction équilibrée, pas d'effet  $\theta$ )...*
- Conception et simulation
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité *des hypothèses les plus fortes (réaction équilibrée, pas d'effet  $\theta$ )...*
- Conception et simulation *...au plus réalistes (cinétique, MESH...)*
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité *des hypothèses les plus fortes (réaction équilibrée, pas d'effet  $\theta$ )...*
- Conception et simulation *...au plus réalistes (cinétique, MESH...)*
- Expérimentations

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité *des hypothèses les plus fortes (réaction équilibrée, pas d'effet  $\theta$ )...*
- Conception et simulation *...au plus réalistes (cinétique, MESH...)*
- Expérimentations *...validation sur pilote de distillation réactive*

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité *des hypothèses les plus fortes (réaction équilibrée, pas d'effet  $\theta$ )...*
- Conception et simulation *...au plus réalistes (cinétique, MESH...)*
- Expérimentations *...validation sur pilote de distillation réactive*

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

# Objectifs de l'étude I

## Champ d'investigation

- Acquisition de données de base
- Détermination de la stabilité des phases
- Faisabilité *des hypothèses les plus fortes (réaction équilibrée, pas d'effet  $\theta$ )...*
- Conception et simulation *...au plus réalistes (cinétique, MESH...)*
- Expérimentations *...validation sur pilote de distillation réactive*

## Objet de l'étude

- systèmes réactifs liquide-liquide-vapeur (LLV)

➔ Peu de publications : champ d'investigation très large



# Objectifs de l'étude II

## Méthodologie

- Sélection d'un cas d'étude
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases



- Contribution à l'analyse de faisabilité (rRCM)



- Développement d'une configuration faisable de procédé



# Objectifs de l'étude II

## Méthodologie

- Sélection d'un cas d'étude
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases



- Contribution à l'analyse de faisabilité (rRCM)



- Développement d'une configuration faisable de procédé

# Objectifs de l'étude II

## Méthodologie

- Sélection d'un cas d'étude
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases



- Contribution à l'analyse de faisabilité (rRCM)



- Développement d'une configuration faisable de procédé

# Objectifs de l'étude II

## Méthodologie

- Sélection d'un cas d'étude
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases



● Contribution à l'analyse de faisabilité (rRCM)



● Développement d'une configuration faisable de procédé

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique



# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

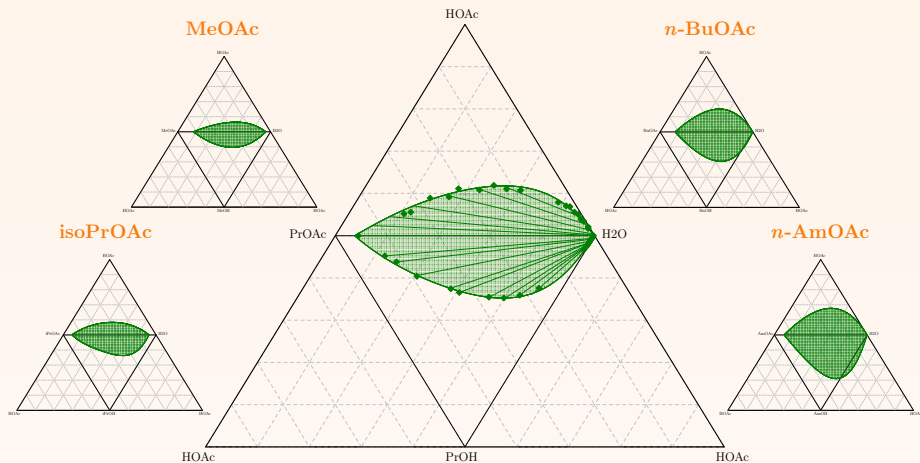
- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

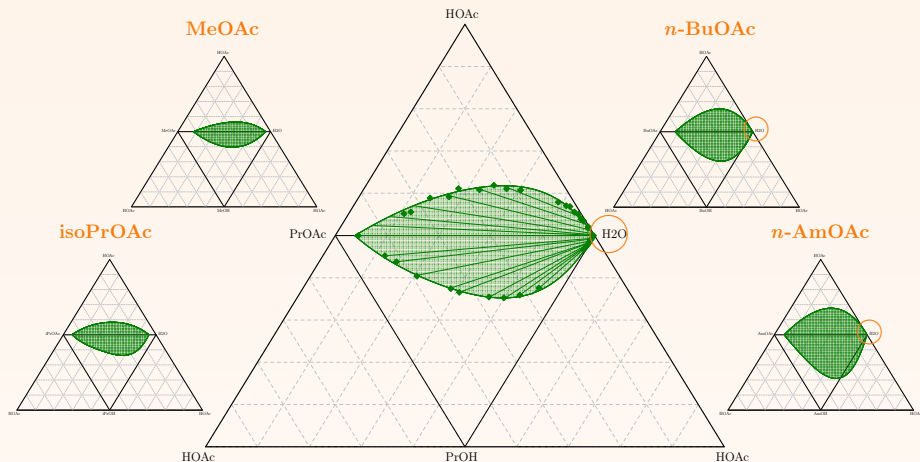
# Zone de démixtion des esters de l'acide acétique

## *n*-PrOAc



# Zone de démixtion des esters de l'acide acétique

## *n*-PrOAc





# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

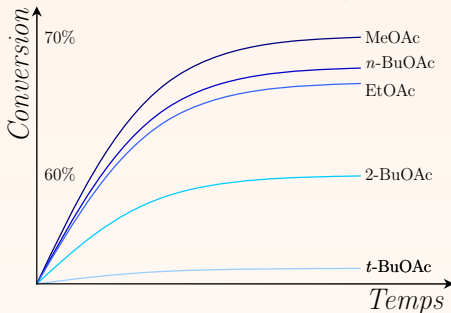
## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Équilibre chimique d'une réaction d'estérification

- peu d'influence de la température et de la pression
- conversion < 70% dans les conditions initiales stœchiométriques
- constante d'équilibre chimique

$$K_{eq}^a = \left( \frac{x_{acide} x_{alcool}}{x_{ester} x_{eau}} \right) \left( \frac{\gamma_{acide} \gamma_{alcool}}{\gamma_{ester} \gamma_{eau}} \right)$$

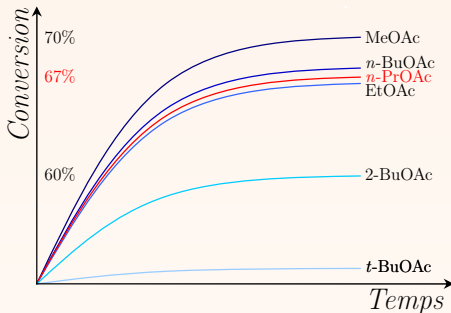




# Équilibre chimique d'une réaction d'estérification

- peu d'influence de la température et de la pression
- conversion < 70% dans les conditions initiales stœchiométriques
- constante d'équilibre chimique

$$K_{eq}^a = \left( \frac{x_{acide} x_{alcool}}{x_{ester} x_{eau}} \right) \left( \frac{\gamma_{acide} \gamma_{alcool}}{\gamma_{ester} \gamma_{eau}} \right)$$



# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

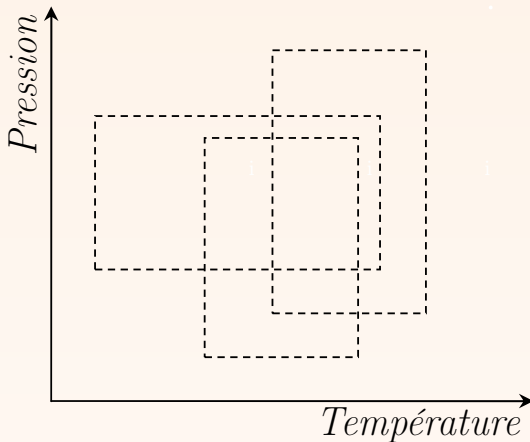
## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

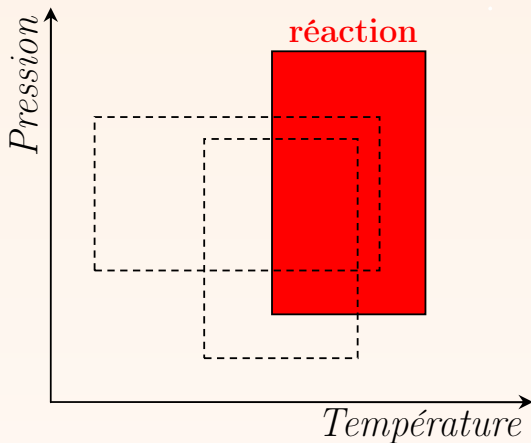
## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

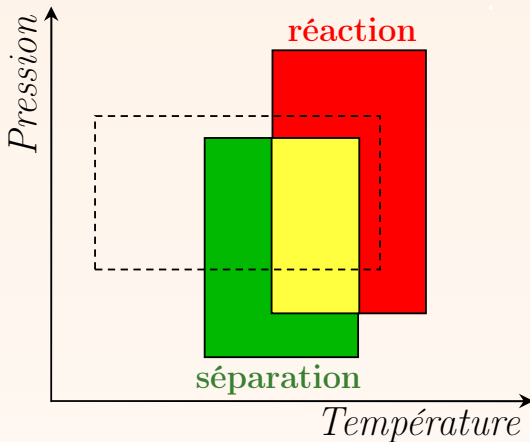
# Conditions opératoires faisables



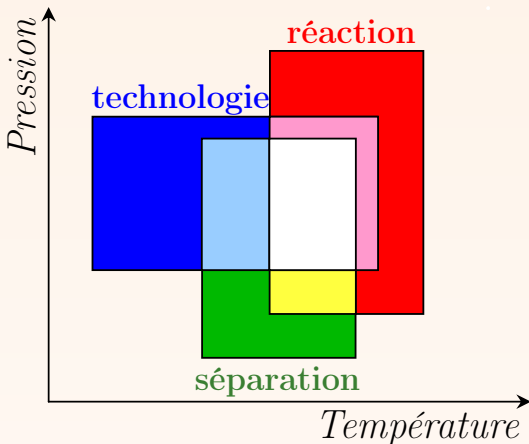
# Conditions opératoires faisables



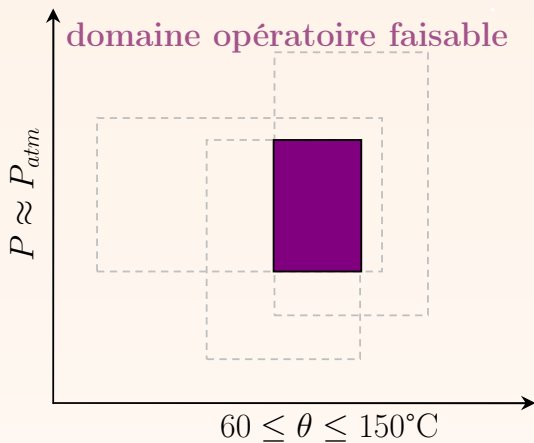
# Conditions opératoires faisables



# Conditions opératoires faisables

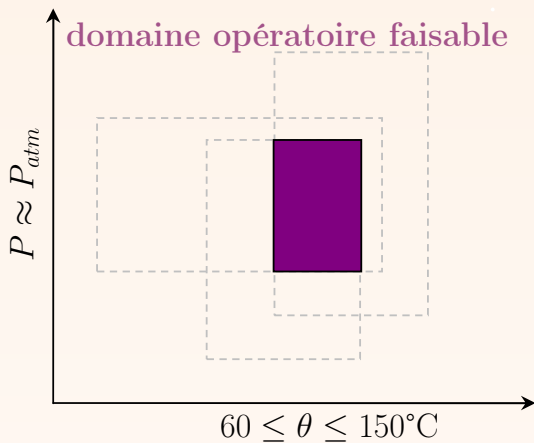


# Conditions opératoires faisables





# Conditions opératoires faisables



Cas du système PrOAc  $\theta \approx 100^{\circ}\text{C}$

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

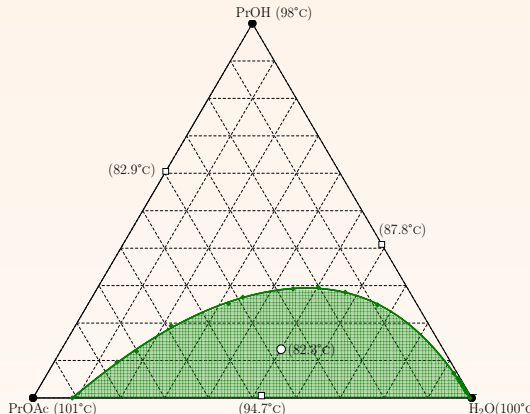
- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Équilibres entre phases du système PrOAc

- démixtion des ternaires
  - HOAc/PrOAc/H<sub>2</sub>O
  - PrOH/PrOAc/H<sub>2</sub>O
- 2 homoazéotropes binaires
  - PrOH/PrOAc
  - PrOH/H<sub>2</sub>O
- 1 hétéroazéotrope binaire
  - PrOAc/H<sub>2</sub>O
- 1 hétéroazéotrope ternaire
  - PrOH/PrOAc/H<sub>2</sub>O
- $\theta_{bulle}$  proches



# Modélisation thermodynamique

- Phase liquide : modèle à coefficients d'activités NRTL
- Données expérimentales disponibles dans la littérature
- Déviation standard sur la phase liquide
  - $\Delta x = 0,021$  soit 8,5%
  - $\Delta \theta_{bulle} = 0,6^\circ\text{C}$  soit 0,6%
- Phase vapeur : équation d'état prenant en compte la dimérisation de l'acide carboxylique (MAREK, 1954)
- Déviation standard sur la phase vapeur
  - $\Delta y = 0,031$  soit 6,5%
  - $\Delta \theta_{rosée} = 0,4^\circ\text{C}$  soit 0,4%

# Modélisation thermodynamique

- Phase liquide : modèle à coefficients d'activités NRTL
- Données expérimentales disponibles dans la littérature
- Déviation standard sur la phase liquide
  - $\Delta x = 0,021$  soit 8,5%
  - $\Delta \theta_{bulle} = 0,6^\circ\text{C}$  soit 0,6%
- Phase vapeur : équation d'état prenant en compte la dimérisation de l'acide carboxylique (MAREK, 1954)
- Déviation standard sur la phase vapeur
  - $\Delta y = 0,031$  soit 6,5%
  - $\Delta \theta_{rosée} = 0,4^\circ\text{C}$  soit 0,4%

# Modélisation thermodynamique

- Phase liquide : modèle à coefficients d'activités NRTL
- Données expérimentales disponibles dans la littérature
- Déviation standard sur la phase liquide
  - $\Delta x = 0,021$  soit 8,5%
  - $\Delta \theta_{bulle} = 0,6^\circ\text{C}$  soit 0,6%
- Phase vapeur : équation d'état prenant en compte la dimérisation de l'acide carboxylique (MAREK, 1954)
- Déviation standard sur la phase vapeur
  - $\Delta y = 0,031$  soit 6,5%
  - $\Delta \theta_{rosée} = 0,4^\circ\text{C}$  soit 0,4%



# Modélisation thermodynamique

- Phase liquide : modèle à coefficients d'activités NRTL
- Données expérimentales disponibles dans la littérature
- Déviation standard sur la phase liquide
  - $\Delta x = 0,021$  soit 8,5%
  - $\Delta \theta_{bulle} = 0,6^\circ\text{C}$  soit 0,6%
- Phase vapeur : équation d'état prenant en compte la dimérisation de l'acide carboxylique (MAREK, 1954)
- Déviation standard sur la phase vapeur
  - $\Delta y = 0,031$  soit 6,5%
  - $\Delta \theta_{rosée} = 0,4^\circ\text{C}$  soit 0,4%

# Modélisation thermodynamique

- Phase liquide : modèle à coefficients d'activités NRTL
- Données expérimentales disponibles dans la littérature
- Déviation standard sur la phase liquide
  - $\Delta x = 0,021$  soit 8,5%
  - $\Delta \theta_{bulle} = 0,6^\circ\text{C}$  soit 0,6%
- Phase vapeur : équation d'état prenant en compte la dimérisation de l'acide carboxylique (MAREK, 1954)
- Déviation standard sur la phase vapeur
  - $\Delta y = 0,031$  soit 6,5%
  - $\Delta \theta_{rosée} = 0,4^\circ\text{C}$  soit 0,4%

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

# Loi de vitesse de formation du PrOAc

- modèle pseudo-homogène exprimé en fonction du nombres de moles  $H^+$  amenées par le catalyseur (homogène & hétérogène)

$$r = H^+ k_1 \left( a_{acide} a_{alcool} - \frac{a_{ester} a_{eau}}{K_{eq}^a} \right)$$

- **Détail de la campagne expérimentale**
  - 11 essais servant à la régression des paramètres
  - 3 essais de validation
  - Températures de 30 à 70°C
  - Charge de catalyseur de 0.01, 0.014 et 0.02 mol
  - compositions initiales variables

## Loi de vitesse de formation du PrOAc

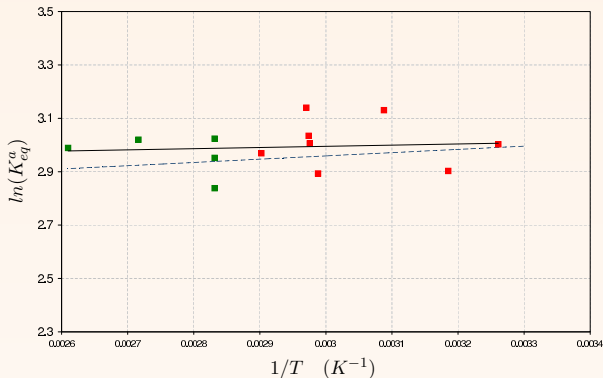
- modèle pseudo-homogène exprimé en fonction du nombres de moles  $H^+$  amenées par le catalyseur (homogène & hétérogène)

$$r = H^+ k_1 \left( a_{acide} a_{alcool} - \frac{a_{ester} a_{eau}}{K_{eq}^a} \right)$$

- Détail de la campagne expérimentale
  - 11 essais servant à la régression des paramètres
  - 3 essais de validation
  - Températures de 30 à 70°C
  - Charge de catalyseur de 0.01, 0.014 et 0.02 mol
  - compositions initiales variables

# Régression des paramètres du modèle cinétique

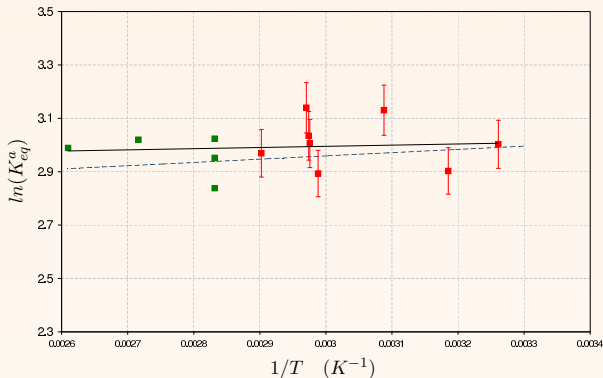
## Équilibre chimique



$$K_{eq}^a = 17,52 \exp\left(\frac{366}{RT}\right)$$

# Régression des paramètres du modèle cinétique

## Équilibre chimique



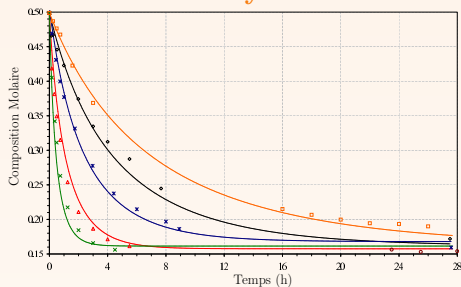
$$K_{eq}^a = 17,52 \exp\left(\frac{366}{RT}\right)$$



# Régression des paramètres du modèle cinétique

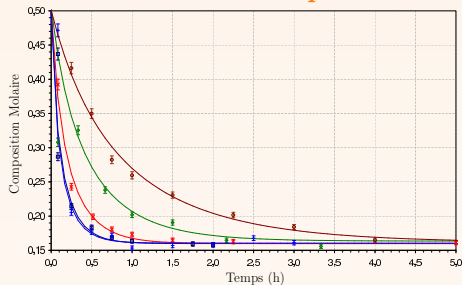
## Constante d'estérification

### Amberlyst 15



$$k_1^{A15} = 2,6 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{51\,540}{RT}\right)$$

### Acide Sulfurique

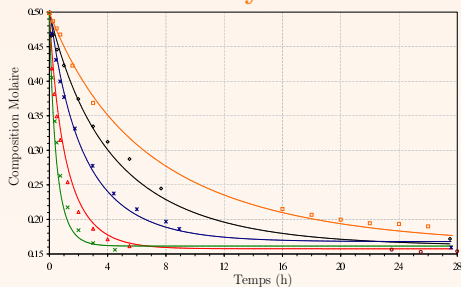


$$k_1^{H_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{37\,084}{RT}\right)$$

# Régression des paramètres du modèle cinétique

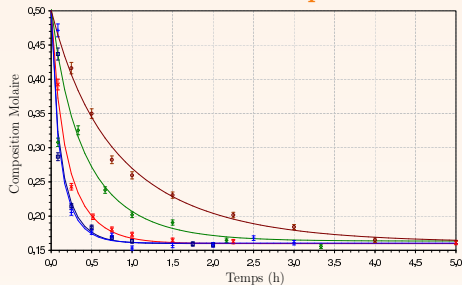
## Constante d'estérification

### Amberlyst 15



$$k_1^{A15} = 2,6 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{51\,540}{RT}\right)$$

### Acide Sulfurique



$$k_1^{H_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{37\,084}{RT}\right)$$

# Synthèse de l'acétate de $n$ -propyle

## Intérêts

- PrOAc non étudié en distillation réactive
- Esters de l'acide acétique intensément étudiés
- Zone de démixtion

## Réaction candidate à la distillation réactive

- réaction équilibrée
- conditions opératoires faisables
- faible toxicité des produits

## Détermination des équilibres chimiques et entre phases

- équilibres VLE et LLE
- lois de vitesse cinétique

## En résumé...

- produit d'intérêt industriel (solvant, encre, adhésifs...)
- non étudié en distillation réactive
- large zone de démixtion
- modélisation thermodynamique sur la base de données publiées
- modélisation cinétique issue d'une campagne expérimentale
- équilibres chimiques et entre phases complexes

## En résumé...

- produit d'intérêt industriel (solvant, encre, adhésifs...)
- non étudié en distillation réactive
- large zone de démixtion
- modélisation thermodynamique sur la base de données publiées
- modélisation cinétique issue d'une campagne expérimentale
- équilibres chimiques et entre phases complexes

## En résumé...

- produit d'intérêt industriel (solvant, encre, adhésifs...)
- non étudié en distillation réactive
- large zone de démixtion
- modélisation thermodynamique sur la base de données publiées
- modélisation cinétique issue d'une campagne expérimentale
- équilibres chimiques et entre phases complexes

## En résumé...

- produit d'intérêt industriel (solvant, encre, adhésifs...)
- non étudié en distillation réactive
- large zone de démixtion
- modélisation thermodynamique sur la base de données publiées
- modélisation cinétique issue d'une campagne expérimentale
- équilibres chimiques et entre phases complexes

↳ La production d'acétate de *n*-propyle par distillation réactive présente ainsi un réel intérêt et constitue un défi technologique intéressant à relever

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives



- 1 Contexte & Objectifs
  - Intensification des procédés
  - Distillation réactive

- 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

- 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

- 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives









# Classification de TANG ET AL. (2005)

## Limitations de cette approche

- Critère de classification simpliste (ordre de volatilité relative)
- Configuration pour l'acétate d'éthyle incorrecte
- Dédiée aux réactions d'estérification

# Classification de TANG ET AL. (2005)

## Limitations de cette approche

- Critère de classification simpliste (ordre de volatilité relative)
- Configuration pour l'acétate d'éthyle incorrecte
- Dédiée aux réactions d'estérification

➔ Une meilleure classification, basée sur la topologie des réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM), peut être proposée

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives



# Courbe de résidu réactif

## Définition

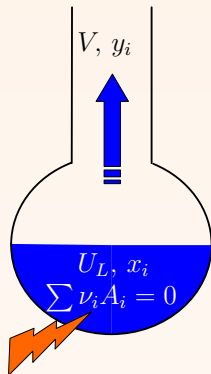
- lieu des compositions de la phase liquide lors d'une distillation mono-étagée sans reflux

## Intérêt

- approximée au profil de compositions de la phase liquide d'une colonne opérant à reflux  $\infty$

## Analyse de faisabilité

- utilisation des réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM)
- apporte des informations qualitatives
  - régions atteignables
  - nécessité d'une double alimentation
  - structure de la colonne (hybride?)



Distillation de Rayleigh

## Courbe de résidu réactif

### Définition

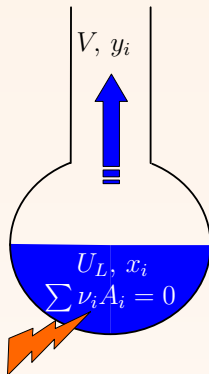
- lieu des compositions de la phase liquide lors d'une distillation mono-étagée sans reflux

### Intérêt

- approximée au profil de compositions de la phase liquide d'une colonne opérant à reflux  $\infty$

### Analyse de faisabilité

- utilisation des réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM)
- apporte des informations qualitatives
  - régions atteignables
  - nécessité d'une double alimentation
  - structure de la colonne (hybride?)



Distillation de Rayleigh

# Courbe de résidu réactif

## Définition

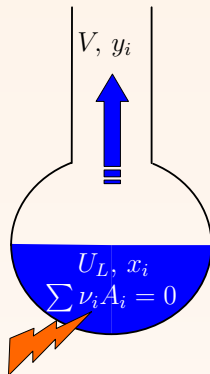
- lieu des compositions de la phase liquide lors d'une distillation mono-étagée sans reflux

## Intérêt

- approximée au profil de compositions de la phase liquide d'une colonne opérant à reflux  $\infty$

## Analyse de faisabilité

- utilisation des réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM)
- apporte des informations qualitatives
  - régions atteignables
  - nécessité d'une double alimentation
  - structure de la colonne (hybride?)



Distillation de Rayleigh

# Courbe de résidu réactif

## Définition

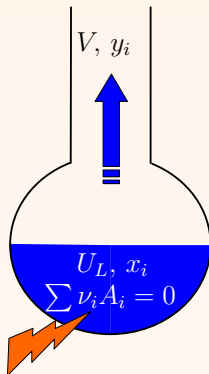
- lieu des compositions de la phase liquide lors d'une distillation mono-étagée sans reflux

## Intérêt

- approximée au profil de compositions de la phase liquide d'une colonne opérant à reflux  $\infty$

## Analyse de faisabilité

- utilisation des réseaux de courbes de résidu réactif (rRCM)
- apporte des informations qualitatives
  - régions atteignables
  - nécessité d'une double alimentation
  - structure de la colonne (hybride?)



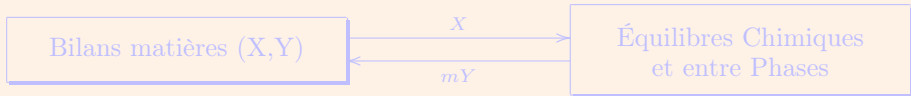
Distillation de Rayleigh

# Modélisation d'une courbe de résidu

## Problématique

- système à phase liquide homogène ou hétérogène
- détermination de la stabilité des phases en tout point
- nombre total de phases *a priori* inconnu

## Modélisation découplée

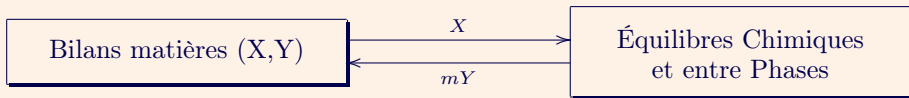


# Modélisation d'une courbe de résidu

## Problématique

- système à phase liquide homogène ou hétérogène
- détermination de la stabilité des phases en tout point
- nombre total de phases *a priori* inconnu

## Modélisation découplée

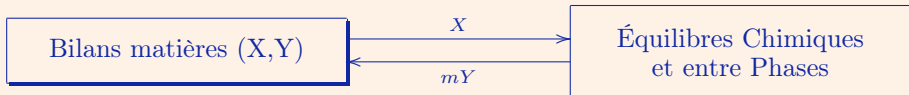


# Modélisation d'une courbe de résidu

## Problématique

- système à phase liquide homogène ou hétérogène
- détermination de la stabilité des phases en tout point
- nombre total de phases *a priori* inconnu

## Modélisation découplée



\*équation différentielle de Rayleigh

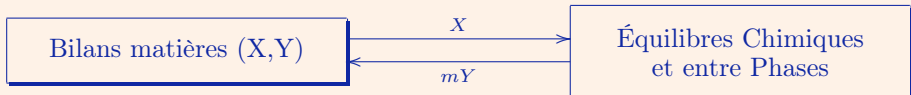
\*modèle sur la phase vapeur

# Modélisation d'une courbe de résidu

## Problématique

- système à phase liquide homogène ou hétérogène
- détermination de la stabilité des phases en tout point
- nombre total de phases *a priori* inconnu

## Modélisation découplée



- \*équation différentielle de Rayleigh
- \*modèle sur la phase vapeur

- \*équilibres entre phases
- \*équilibres chimiques
- \*somme des fractions molaires



# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCO)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCo)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCo)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCO)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCO)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCO)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

# Éléments de résolution du modèle

## Modèle dynamique

- Équation de Rayleigh écrite à l'aide des compositions transformées
- Intégration à l'aide d'un solveur EDA (DISCO)
- Autant de courbes que de points initiaux (réseau)

## Modèle d'équilibre

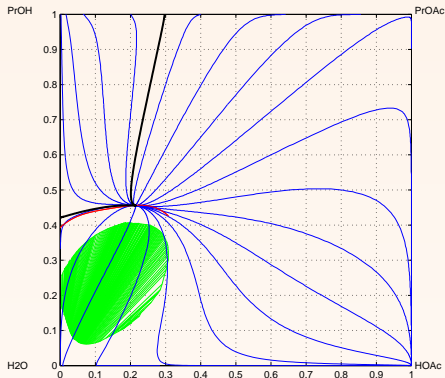
- calcul des équilibres chimiques et entre phases
- modification de la méthode  $\tau$  (problème d'optimisation)
  - introduction dans la sommation des  $x_i$  de variables de stabilité,  $\tau$
  - $\tau = 0$  : la phase associée existe
  - $\tau > 0$  : la phase associée n'existe pas

➡ Pas de limitation concernant la modélisation mathématique, mais uniquement au niveau de la visualisation (2D)

# Espace de représentation des rRCM

Espace des compositions molaires

Espace des compositions transformées





## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

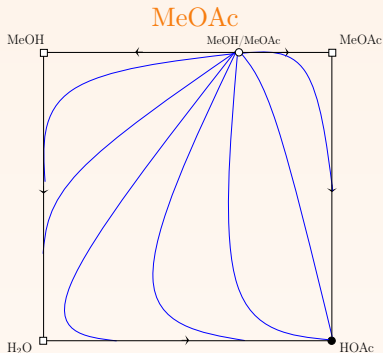
- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- **Classification selon la topologie des rRCM**
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

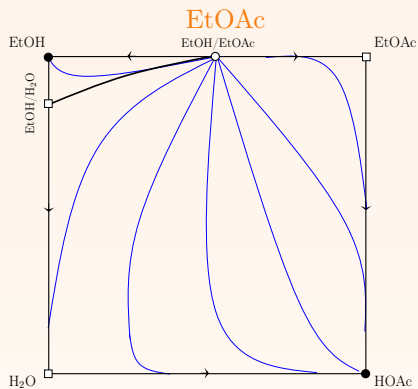
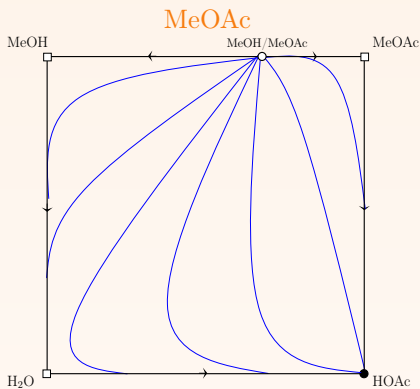
# Classification selon la topologie des rRCM

## Type I : acétate de méthyle



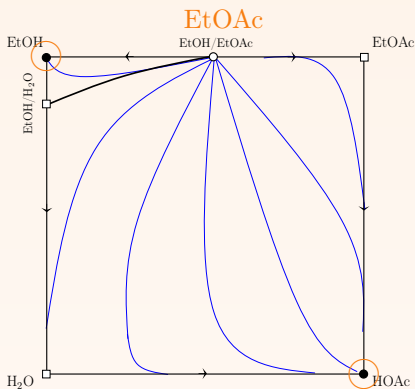
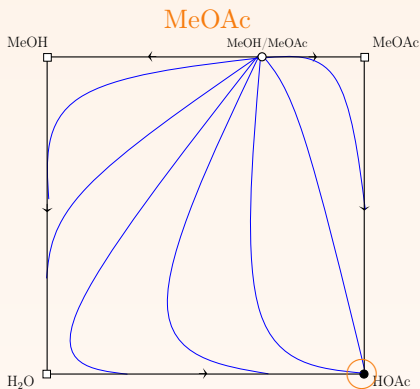
# Classification selon la topologie des rRCM

## Type I : acétate de méthyle



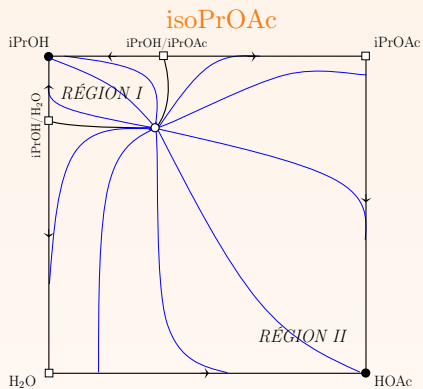
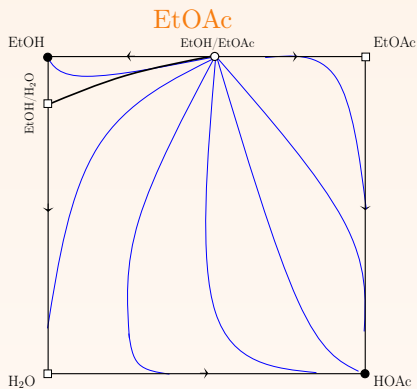
# Classification selon la topologie des rRCM

## Type I : acétate de méthyle



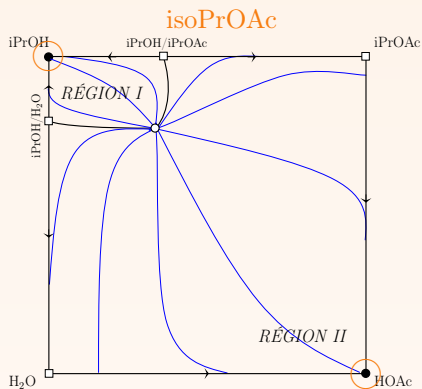
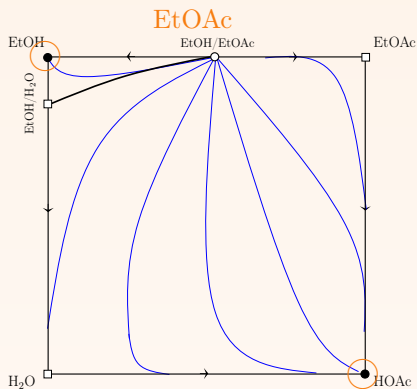
# Classification selon la topologie des rRCM

Type II : acétate d'éthyle & acétate d'isopropyle



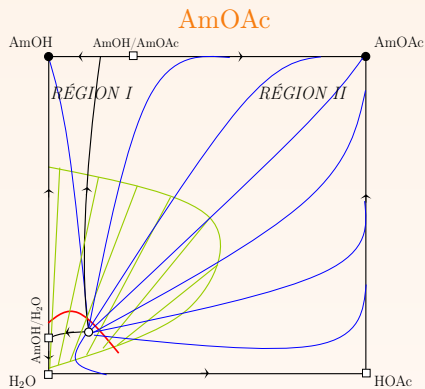
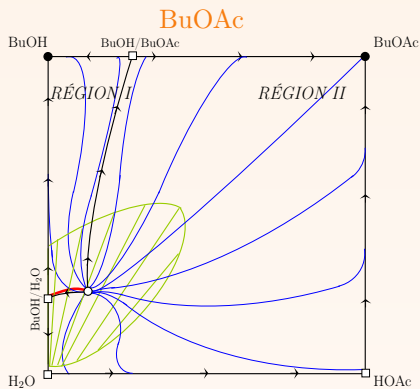
# Classification selon la topologie des rRCM

Type II : acétate d'éthyle & acétate d'isopropyle



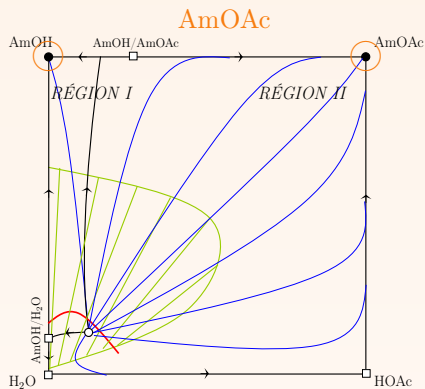
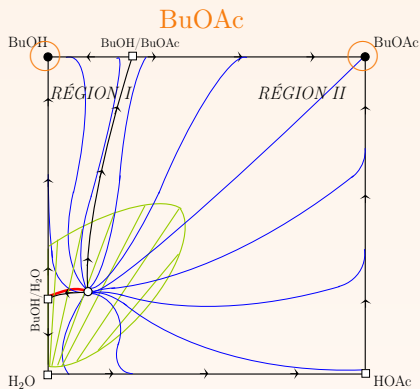
# Classification selon la topologie des rRCM

Type III : acétate de *n*-butyle & acétate de *n*-pentyle



# Classification selon la topologie des rRCM

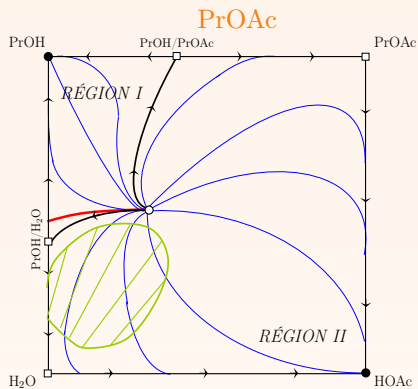
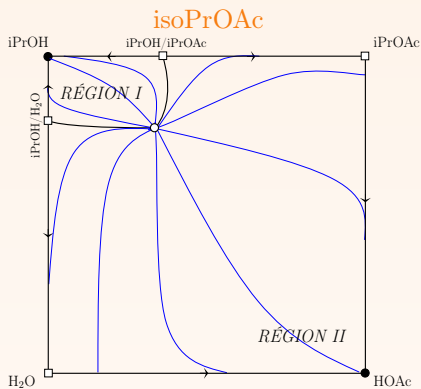
Type III : acétate de *n*-butyle & acétate de *n*-pentyle





# Choix d'un type de procédé pour le PrOAc

## Procédé de type II



## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

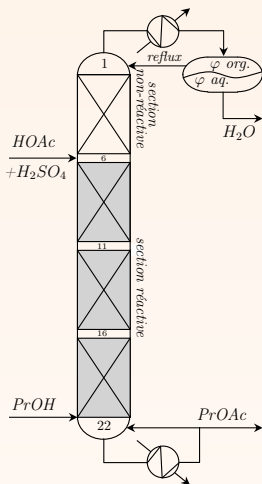
- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

# Validation expérimentale de la simulation

## Pilote de distillation réactive



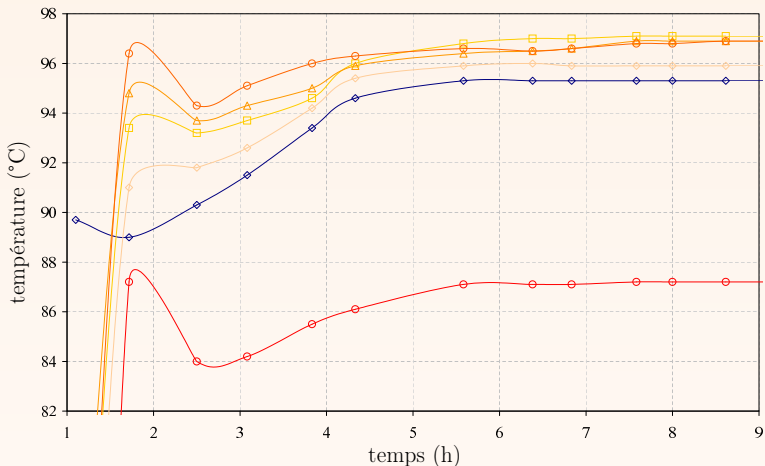
### Pilote de distillation réactive

- 4 sections de 1 mètre
  - 3 sections réactives (anneaux de Raschig)
  - 1 section séparative (Sulzer CY)
- catalyse homogène
- 2 alimentations
- décanteur sur la ligne de distillat
- reflux total de la phase organique

# Validation expérimentale de la simulation

## Détection du régime permanent

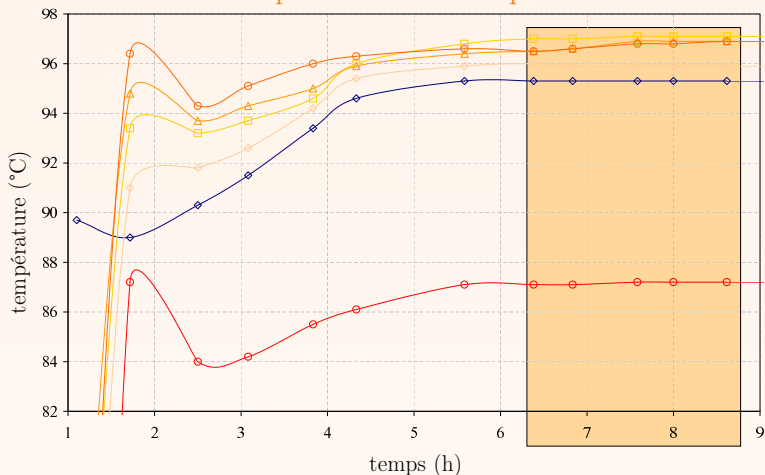
### Profils expérimentaux de température



# Validation expérimentale de la simulation

## Détection du régime permanent

### Profils expérimentaux de température



# Validation expérimentale de la simulation

## Détection du régime permanent

### Bilans matières

	essai	#1	#2	#3
Bilan matière global	$\Delta m$ (%)	4,6	0,0	0,7
Bilan matière partiel	$\Delta n_{HOAc}$	-25	-37	-35
	$\Delta n_{PrOH}$	-27	-34	-30
	$\Delta n_{PrOAc}$	+27	+34	+33
	$\Delta n_{H_2O}$	+28	+40	+35

# Validation expérimentale de la simulation

## Détection du régime permanent

### Bilans matières

	essai	#1	#2	#3
Bilan matière global	$\Delta m$ (%)	4,6	0,0	0,7
Bilan matière partiel	$\Delta n_{HOAc}$	-25	-37	-35
	$\Delta n_{PrOH}$	-27	-34	-30
	$\Delta n_{PrOAc}$	+27	+34	+33
	$\Delta n_{H_2O}$	+28	+40	+35

# Validation expérimentale de la simulation

## Validation du régime permanent

### Bilans matières

	essai	#1	#2	#3
Bilan matière global	$\Delta m$ (%)	4,6	0,0	0,7
Bilan matière partiel	$\Delta n_{HOAc}$	-25	-37	-35
	$\Delta n_{PrOH}$	-27	-34	-30
	$\Delta n_{PrOAc}$	+27	+34	+33
	$\Delta n_{H_2O}$	+28	+40	+35



# Validation expérimentale de la simulation

## Validation du régime permanent

### Bilans matières

	essai	#1	#2	#3
Bilan matière global	$\Delta m$ (%)	4,6	0,0	0,7
Bilan matière partiel	$\Delta n_{HOAc}$	-25	-37	-35
	$\Delta n_{PrOH}$	-27	-34	-30
	$\Delta n_{PrOAc}$	+27	+34	+33
	$\Delta n_{H_2O}$	+28	+40	+35

# Validation expérimentale de la simulation

## Validation du régime permanent

### Bilans matières

	essai	#1	#2	#3
Bilan matière global	$\Delta m$ (%)	4,6	0,0	0,7
Bilan matière partiel	$\Delta n_{HOAc}$	-25	-37	-35
	$\Delta n_{PrOH}$	-27	-34	-30
	$\Delta n_{PrOAc}$	+27	+34	+33
	$\Delta n_{H_2O}$	+28	+40	+35

# Validation expérimentale de la simulation

## Validation du régime permanent

### Bilans matières

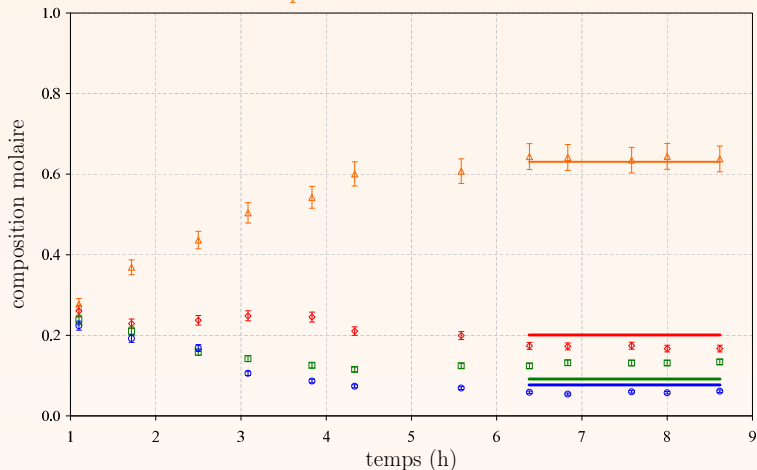
	essai	#1	#2	#3
Bilan matière global	$\Delta m$ (%)	4,6	0,0	0,7
Bilan matière partiel	$\Delta n_{HOAc}$	-25	-37	-35
	$\Delta n_{PrOH}$	-27	-34	-30
	$\Delta n_{PrOAc}$	+27	+34	+33
	$\Delta n_{H_2O}$	+28	+40	+35

↳ Les données expérimentales de ces régimes permanent sont validées

# Simulations vs Expérimentations

Simulation du régime permanent

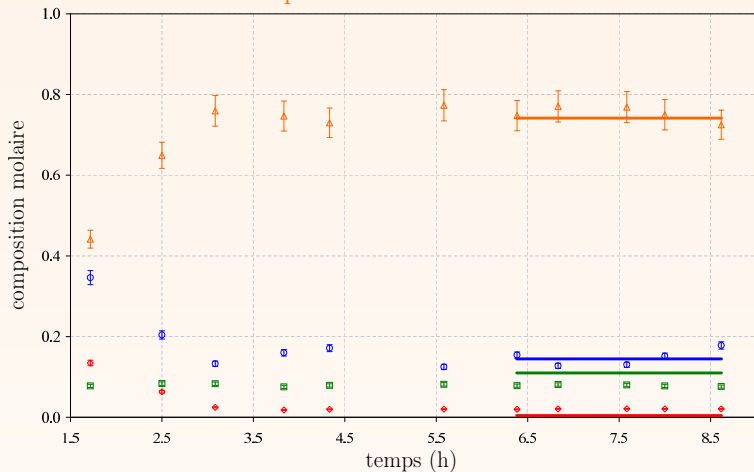
Composition du bouilleur



# Simulations vs Expérimentations

Simulation du régime permanent

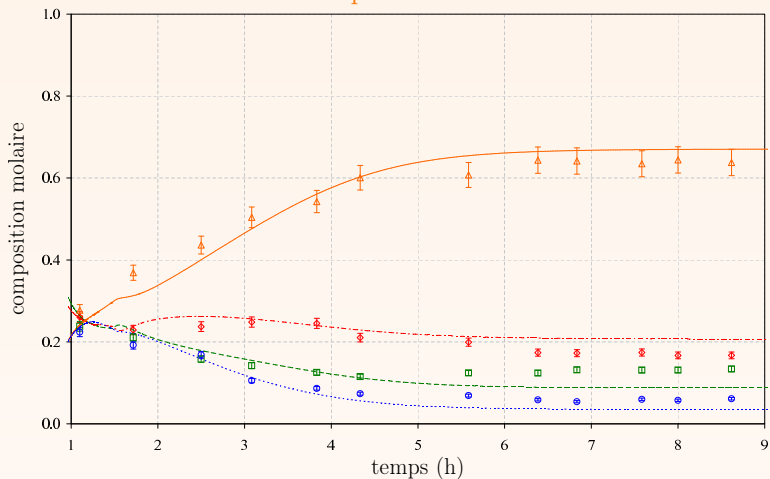
Composition du décanteur



# Simulations vs Expérimentations

## Simulation du démarrage de la colonne

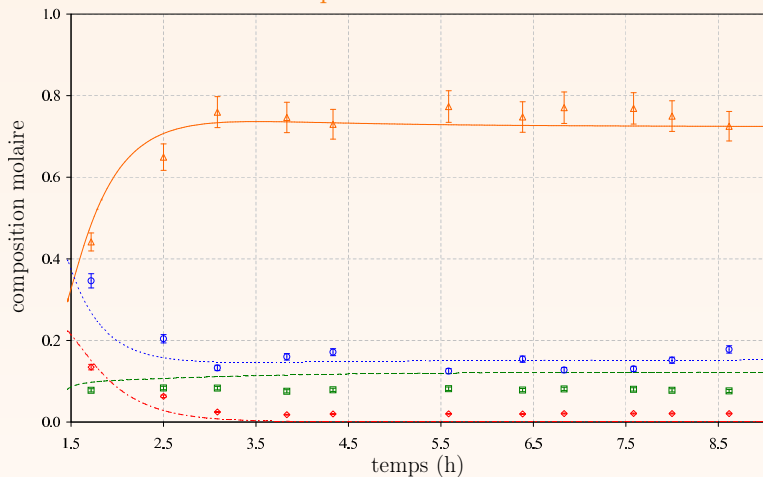
### Profils de composition du bouilleur



# Simulations vs Expérimentations

Simulation du démarrage de la colonne

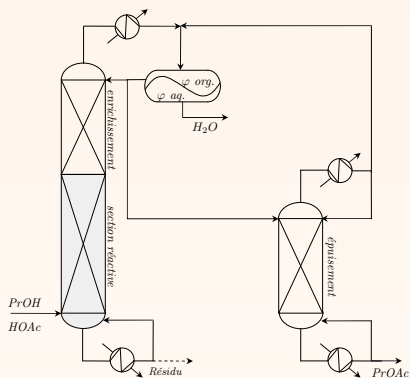
Profils de composition dans le décanteur



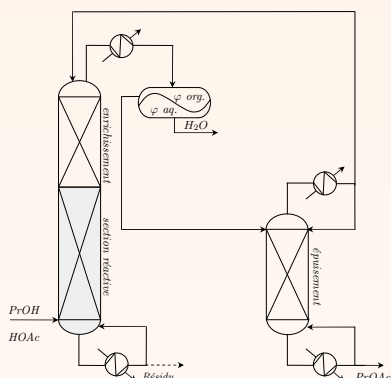
# Procédé de production de PrOAc

## Deux variantes de la configuration de Type II

### Type II-a



### Type II-b





# Comparaisons de différents procédés

## Objectifs et méthodologie

- Choix d'une spécification de production
  - pureté en PrOAc = 98% molaire
- Étude de différentes configurations
  - Type II-a : *traitement partiel* de la phase organique
  - Type II-b : *traitement total* de la phase organique
- Analyse de l'influence de différents paramètres
  - puissance de chauffe
  - taux de reflux
  - composition des alimentations
  - nombre et position des alimentations
  - nombre d'étages théoriques (zones réactives et séparatives)

# Comparaisons de différents procédés

## Objectifs et méthodologie

- Choix d'une spécification de production
  - pureté en PrOAc = 98% molaire
- Étude de différentes configurations
  - Type II-a : *traitement partiel* de la phase organique
  - Type II-b : *traitement total* de la phase organique
- Analyse de l'influence de différents paramètres
  - puissance de chauffe
  - taux de reflux
  - composition des alimentations
  - nombre et position des alimentations
  - nombre d'étages théoriques (zones réactives et séparatives)

# Comparaisons de différents procédés

## Objectifs et méthodologie

- Choix d'une spécification de production
  - pureté en PrOAc = 98% molaire
- Étude de différentes configurations
  - Type II-a : *traitement partiel* de la phase organique
  - Type II-b : *traitement total* de la phase organique
- Analyse de l'influence de différents paramètres
  - puissance de chauffe
  - taux de reflux
  - composition des alimentations
  - nombre et position des alimentations
  - nombre d'étages théoriques (zones réactives et séparatives)

# Comparaisons des variantes de Type II

## Résultats des simulations

	Type II-a	Type II-b
pureté du courant de production (%)	98,0	98,0
taux de reflux Stripper	4,99	1,00
puissance de chauffe RD (kW)	4,47	5,03
puissance de chauffe Stripper (kW)	1,82	1,12
puissance de chauffe totale (kW)	6,29	6,15
NET de la section réactive	15	15
NET de la section d'enrichissement	15	15
NET de la section d'épuisement	15	10
NET total	45	40
Indice de performance (%)	97,4	98,0

# Comparaisons des variantes de Type II

## Résultats des simulations

	Type II-a	Type II-b
pureté du courant de production (%)	98,0	98,0
taux de reflux Stripper	4,99	1,00
puissance de chauffe RD (kW)	4,47	5,03
puissance de chauffe Stripper (kW)	1,82	1,12
puissance de chauffe totale (kW)	6,29	6,15
NET de la section réactive	15	15
NET de la section d'enrichissement	15	15
NET de la section d'épuisement	15	10
NET total	45	40
Indice de performance (%)	97,4	98,0

# Comparaisons des variantes de Type II

## Résultats des simulations

	Type II-a	Type II-b
pureté du courant de production (%)	98,0	98,0
taux de reflux Stripper	4,99	1,00
puissance de chauffe RD (kW)	4,47	5,03
puissance de chauffe Stripper (kW)	1,82	1,12
puissance de chauffe totale (kW)	6,29	6,15
NET de la section réactive	15	15
NET de la section d'enrichissement	15	15
NET de la section d'épuisement	15	10
NET total	45	40
Indice de performance (%)	97,4	98,0

# Comparaisons des variantes de Type II

## Résultats des simulations

	Type II-a	Type II-b
pureté du courant de production (%)	98,0	98,0
taux de reflux Stripper	4,99	1,00
puissance de chauffe RD (kW)	4,47	5,03
puissance de chauffe Stripper (kW)	1,82	1,12
puissance de chauffe totale (kW)	6,29	6,15
NET de la section réactive	15	15
NET de la section d'enrichissement	15	15
NET de la section d'épuisement	15	10
NET total	45	40
Indice de performance (%)	97,4	98,0

# Comparaisons des variantes de Type II

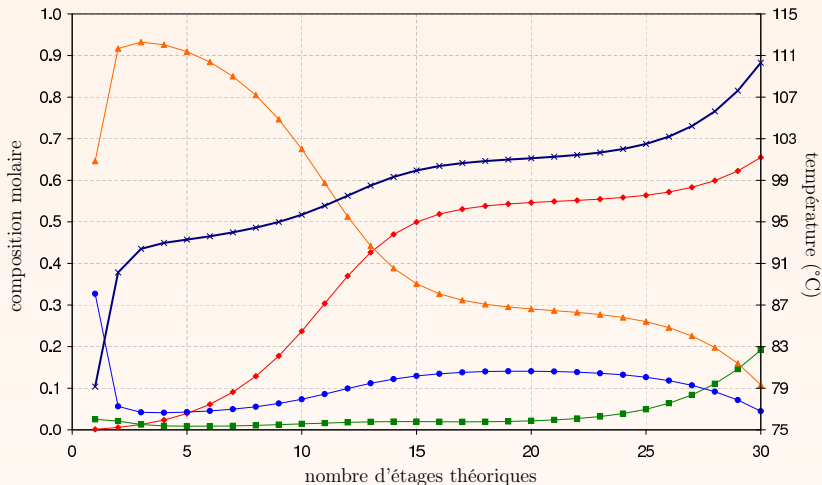
## Résultats des simulations

	Type II-a	Type II-b
pureté du courant de production (%)	98,0	98,0
taux de reflux Stripper	4,99	1,00
puissance de chauffe RD (kW)	4,47	5,03
puissance de chauffe Stripper (kW)	1,82	1,12
puissance de chauffe totale (kW)	6,29	6,15
NET de la section réactive	15	15
NET de la section d'enrichissement	15	15
NET de la section d'épuisement	15	10
NET total	45	40
Indice de performance (%)	97,4	98,0



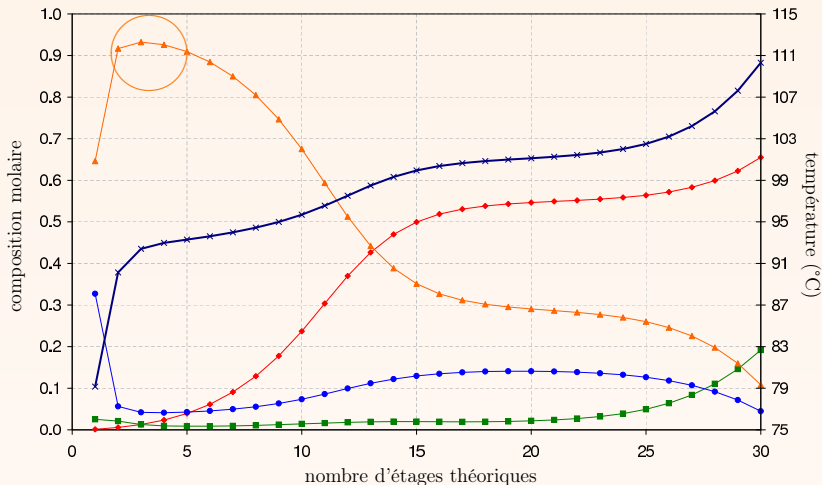
# Optimisation de l'intensification du procédé

## Profil de composition dans la colonne DR II-b



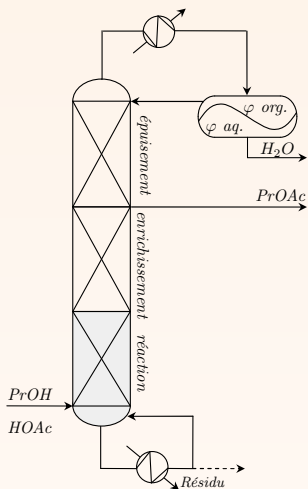
# Optimisation de l'intensification du procédé

## Profil de composition dans la colonne DR II-b



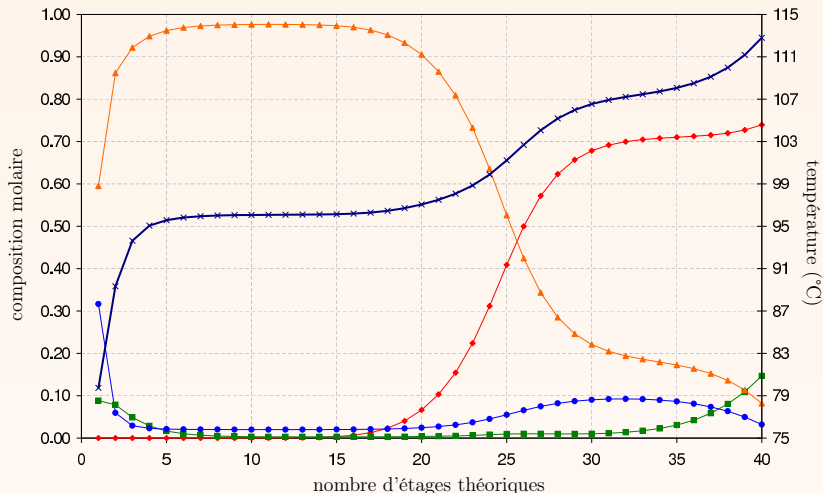
# Optimisation de l'intensification du procédé

## Configuration intensifiée de Type II-c



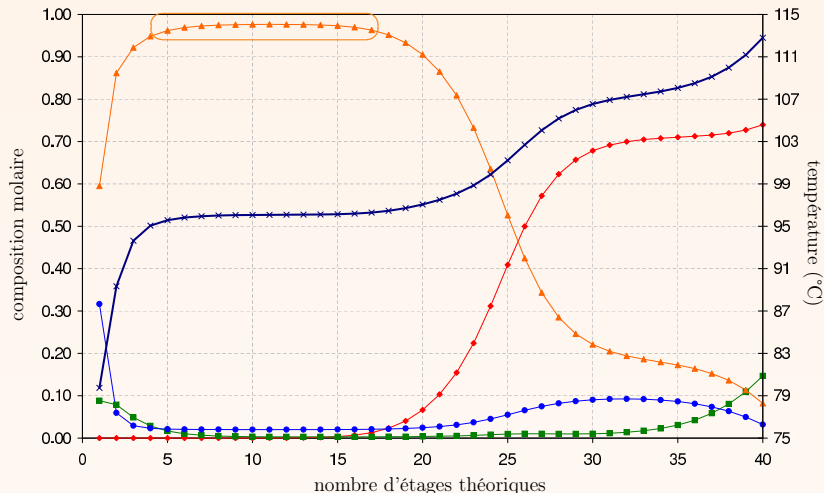
# Optimisation de l'intensification du procédé

## Profil de composition dans la colonne DR II-c



# Optimisation de l'intensification du procédé

## Profil de composition dans la colonne DR II-c



# Comparaisons des variantes de Type II

## Résultats des simulations

	Type II-a	Type II-b	Type II-c
pureté du courant de production (%)	98,0	98,0	97,7
taux de reflux Stripper	4,99	1,00	-
puissance de chauffe RD (kW)	4,47	5,03	6,22
puissance de chauffe Stripper (kW)	1,82	1,12	-
puissance de chauffe totale (kW)	6,29	6,15	6,22
NET de la section réactive	15	15	16
NET de la section d'enrichissement	15	15	10+14
NET de la section d'épuisement	15	10	-
NET total	45	40	40
Indice de performance (%)	97,4	98,0	99,3

# Comparaisons de différents procédés

## Conclusions

- Configuration de Type II-a
  - proposée par TANG ET AL. (2005)
  - traitement partiel de la phase organique sortant du décanteur
  - peu opérable
- Configuration de Type II-b
  - traitement total de la phase organique sortant du décanteur
  - meilleure performance en pureté (99,9% atteignable)
- Configuration de Type II-c
  - soutirage latéral d'un courant de PrOAc
  - pureté limitée
  - meilleure intensification

# Comparaisons de différents procédés

## Conclusions

- Configuration de Type II-a
  - proposée par TANG ET AL. (2005)
  - traitement partiel de la phase organique sortant du décanteur
  - peu opérable
- Configuration de Type II-b
  - traitement total de la phase organique sortant du décanteur
  - meilleure performance en pureté (99,9% atteignable)
- Configuration de Type II-c
  - soutirage latéral d'un courant de PrOAc
  - pureté limitée
  - meilleure intensification



# Comparaisons de différents procédés

## Conclusions

- Configuration de Type II-a
  - proposée par TANG ET AL. (2005)
  - traitement partiel de la phase organique sortant du décanteur
  - peu opérable
- Configuration de Type II-b
  - traitement total de la phase organique sortant du décanteur
  - meilleure performance en pureté (99,9% atteignable)
- Configuration de Type II-c
  - soutirage latéral d'un courant de PrOAc
  - pureté limitée
  - meilleure intensification

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

# Conclusions

## Cas d'étude

- Synthèse de l'acétate de *n*-propyle
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases

## Contribution à l'analyse de faisabilité

- Développement d'un outil de génération de rRCM LLV
- Implémentation et utilisation pour les estérifications

## Conception d'un procédé de production de PrOAc

- Choix d'une configuration sur la base des rRCM
- Validation expérimentale d'un outil de simulation
- Conception de différentes configurations par simulation

# Conclusions

## Cas d'étude

- Synthèse de l'acétate de *n*-propyle
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases

## Contribution à l'analyse de faisabilité

- Développement d'un outil de génération de rRCM LLV
- Implémentation et utilisation pour les estérifications

## Conception d'un procédé de production de PrOAc

- Choix d'une configuration sur la base des rRCM
- Validation expérimentale d'un outil de simulation
- Conception de différentes configurations par simulation

# Conclusions

## Cas d'étude

- Synthèse de l'acétate de *n*-propyle
- Détermination des Équilibres Chimiques et entre Phases

## Contribution à l'analyse de faisabilité

- Développement d'un outil de génération de rRCM LLV
- Implémentation et utilisation pour les estérifications

## Conception d'un procédé de production de PrOAc

- Choix d'une configuration sur la base des rRCM
- Validation expérimentale d'un outil de simulation
- Conception de différentes configurations par simulation

## 1 Contexte & Objectifs

- Intensification des procédés
- Distillation réactive

## 2 Présentation et caractérisation du cas d'étude

## 3 Conception de l'installation

- Sélection d'une configuration faisable
- Génération de réseaux de courbes de résidu réactif LLV
- Classification selon la topologie des rRCM
- Conception de procédés de production de PrOAc par simulation

## 4 Conclusions & Perspectives

- Conclusions
- Perspectives

# Perspectives

## À court terme...

- Validation expérimentale de la configuration II-b ou II-c
  - nécessite l'utilisation de garnissage catalytique
  - collaboration avec TU Berlin
- Optimisation MINLP de la configuration du procédé
  - initialisation par un procédé de type II-b ou II-c
  - optimisation des paramètres opératoires et structuraux
- Implémentation de l'outil rRCM LLV au cas général
  - réactions avec modification du nombre de moles ( $\nu_t \neq 0$ )
  - réactions compétitives ou successives
  - degré de liberté  $\leq 2$  pour la visualisation
- Développement de la procédure de conception
  - revoir l'analyse des régimes permanents
  - adapter la procédure de synthèse (calculs plateau-par-plateau)



# Perspectives

## À court terme...

- Validation expérimentale de la configuration II-b ou II-c
  - nécessite l'utilisation de garnissage catalytique
  - collaboration avec TU Berlin
- Optimisation MINLP de la configuration du procédé
  - initialisation par un procédé de type II-b ou II-c
  - optimisation des paramètres opératoires et structuraux
- Implémentation de l'outil rRCM LLV au cas général
  - réactions avec modification du nombre de moles ( $\nu_t \neq 0$ )
  - réactions compétitives ou successives
  - degré de liberté  $\leq 2$  pour la visualisation
- Développement de la procédure de conception
  - revoir l'analyse des régimes permanents
  - adapter la procédure de synthèse (calculs plateau-par-plateau)

# Perspectives

## À court terme...

- Validation expérimentale de la configuration II-b ou II-c
  - nécessite l'utilisation de garnissage catalytique
  - collaboration avec TU Berlin
- Optimisation MINLP de la configuration du procédé
  - initialisation par un procédé de type II-b ou II-c
  - optimisation des paramètres opératoires et structuraux
- Implémentation de l'outil rRCM LLV au cas général
  - réactions avec modification du nombre de moles ( $\nu_t \neq 0$ )
  - réactions compétitives ou successives
  - degré de liberté  $\leq 2$  pour la visualisation
- Développement de la procédure de conception
  - revoir l'analyse des régimes permanents
  - adapter la procédure de synthèse (calculs plateau-par-plateau)

# Perspectives

## À court terme...

- Validation expérimentale de la configuration II-b ou II-c
  - nécessite l'utilisation de garnissage catalytique
  - collaboration avec TU Berlin
  
- Optimisation MINLP de la configuration du procédé
  - initialisation par un procédé de type II-b ou II-c
  - optimisation des paramètres opératoires et structuraux
  
- Implémentation de l'outil rRCM LLV au cas général
  - réactions avec modification du nombre de moles ( $\nu_t \neq 0$ )
  - réactions compétitives ou successives
  - degré de liberté  $\leq 2$  pour la visualisation
  
- Développement de la procédure de conception
  - revoir l'analyse des régimes permanents
  - adapter la procédure de synthèse (calculs plateau-par-plateau)

# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant

# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant

# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant

# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant

# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant



# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant

# Perspectives

Quelques pistes de réflexions à plus long terme...

- Développement d'un outil de simulation de distillation réactive LLV
  - modèle d'équilibre non adapté
  - utilisation d'un modèle de transfert (NEQ)
  - découplage *bilans matière / équilibres chimiques et entre phases*
- Étude de l'hydrodynamique des colonnes LLV réactives
  - problématique pour les colonnes à garnissage
  - utilisation des aires interfaciales en simulation NEQ
  - meilleure utilisation des cinétiques
- Extension à la distillation réactive extractive
  - analogie avec la distillation hétéroazéotropique
  - rRCM LLV comme outil de sélection d'un solvant

MERCI DE VOTRE ATTENTION