



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/IP/2020

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
DE MASTER ACADIMIQUE**

**Filière : Industries Pétrochimiques**

**Spécialité : Génie pétrochimique**

**Thème**

**Simulation par Aspen Hysys d'un procédé de distillation réactive  
en régime dynamique**

Présenté par :

M<sup>elle</sup>.KAID AMEUR Israa

M<sup>elle</sup>KHELIL Amina

Soutenu le XX/06/2020 devant le jury composé de :

Président :	S. BENDENIA	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A. BELHAINE	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M. R. GHEZZAR	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

# SOMMAIRE

---

	Page
Remerciements	
Dédicaces (Israa)	
Remerciements	
Résumé	
I. Introduction générale	1
I.1. Historique de la distillation	2
I.2. La distillation	2
I.3. Principe de la distillation	2
I.4. Les techniques de distillation	3
I.4.1. La distillation simple	3
I.4.2. La distillation avec rectification	3
I.4.3. La distillation fractionnaire	4
I.4.4. La distillation sous pression réduite	5
I.5. La distillation industrielle	6
I.6. La distillation réactive	10
I.6.1. Les fonctionnements de la distillation réactive	10
I.6.2. Avantages de la distillation réactive	11
I.6.3. Contraintes d'application de la distillation réactive	11
I.6.4. Éléments de technologie	12
I.6.4.1. Catalyseur homogène	13
I.6.4.2. Catalyseur hétérogène	13
I.6.5. Le mode opératoire de la distillation réactive	14
I.6.5.1. Mode continu	14
I.6.5.2. Mode discontinu	15
I.6.5.3. Mode semi-continu	16
I.7. La méthode de conception de la distillation réactive	16
Références Bibliographiques	17
II.1 Objectif	18
II.2 Simulateur Aspen HYSYS	18
II.3 Méthodologie	19
II.3.1 Description du processus	19
II.3.2 Hypothèses	21
II.4 Développement du procédé	22
II.4.1 Bases	22
II.4.2 Ajout des lignes de courants	23
II.4.3 Ajout de la colonne de distillation	24
II.4.4 Ajout de la réaction	25
II.4.5 Ajout de la réaction à la colonne	26
II.4.6 Résumé de la simulation	26
II.5 Paramétrage du procédé	26
II.5.1 Effet de la température	26
II.5.2 Effet du nombre d'étages	27
Références bibliographiques	28
Conclusion générale	29

## **REMERCIEMENTS**

---

Ce travail a été réalisé au centre de calcul de la faculté des sciences et de la technologie (FST) de l'Université de Mostaganem. Nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience nécessaire pour la réalisation de ce modeste projet de fin d'études.

Nos remerciements vont également Professeur Mouffok Redouane GHEZZAR pour sa patience, sa disponibilité, sa rigueur scientifique et surtout ses conseils judicieux qui ont alimenté notre réflexion.

Nous voudrions aussi exprimer nos vifs remerciements à Madame Souhila BENDENIA, Professeur, à l'université de Mostaganem qui a accepté de présider ce jury.

Nos sincères remerciements pour Docteur Ali BELHAYENE, Maître de conférences B, à l'université de Mostaganem pour sa disponibilité à évaluer ce modeste travail.

Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble des enseignants du Département de génie des procédés.

Enfin nous remercions nos parents qui ont œuvés pour notre réussite, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, et leurs prières tout au long de notre parcours.

## Dédicaces

---

### *Je dédie ce modeste travail :*

▶ *À mon très cher Papa, tu es loin de mes yeux mais très proche de mon cœur,*

*Papa, tu as laissé un grand vide dans ma vie mais sache qu'il y aura toujours une place pour toi dans mon cœur. Même si tu ne sembles pas être avec moi, que je ne peux pas te toucher, te voir ni t'entendre, je sais que tu veilleras toujours sur moi, comme tu l'as toujours fait dans mes songes les plus profondes,*

*Je sais que tu as toujours prié pour moi un bel avenir, donc, sois fier de ta petite chérie, car mon amour pour toi m'a donné la volonté ainsi que l'ambition de surmonter tous les obstacles.*

*Papa, tu me manques...*

▶ *À la personne la plus chère dans ce monde, " Ma reine " .*

*En reconnaissance de tous ses sacrifices consentis, qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et qui m'ont surtout permis d'atteindre cette étape cruciale de ma vie.*

▶ *À l'homme de ma vie, mon support, ma fortune, mon cher frère BABI.*

▶ *À Mr GHEZZAR pour son encadrement, ses conseils et ses remarques constructives.*

▶ *À mes collègues de la promotion.*

▶ *À tous mes amis sans exception.*

**"Amina"**

## DEDICACES

---

### *Je tiens avant tout à dédier cet humble travail à :*

- *Ma Reine, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*
  
- *Mon Roi, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*
  
- *Mon Mari, qui m'a soutenu et m'a encouragé de près et de loin pour atteindre mon objectif.*
  
- *Mes frères et mes sœurs qui n'ont pas cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*
  
- *Mon encadreur Mr GHEZZAR, c'est grâce à sa disponibilité et sa contribution générale et ses conseils qu'on a pu terminer ce projet de fin d'étude.*
  
- *Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.*
  
- *Mes chères copines, Bouchra, Fatima, Zahra, Chouchou et Ismahane .*

***"Israa"***

**Résumé :**

La distillation est l'opération de séparation la plus répandue dans le monde industriel. Bien que peu efficace d'un point de vue énergétique, elle est simple et présente généralement peu de risque, c'est pourquoi elle est si largement répandue. Il s'agit d'une opération de transferts de matière et de chaleur couplés. Les techniques de séparation sont variables, elles diffèrent selon nos objectifs.

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègre la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concernent l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous-produits.

Dans ce travail il était question de prédire par simulation numérique par Aspen Hysys, la synthèse de l'acétate d'éthyle par le procédé d'estérification de Fisher. L'effet de quelques variables de fonctionnement sur les performances de la colonne a été étudié afin d'optimiser le système réactif en mode dynamique.

**Abstract :**

Distillation is the most common separation process in the industrial world. Although not very efficient from an energy point of view, it is simple and generally presents little risk, which is why it is so widely answered. It is an operation of coupled matter and heat transfers. Separation techniques are variable, they differ according to our objectives.

Reactive distillation is one of the most recognized intensified chemical processes, which integrate separation and reaction within the same device. The main advantages of reactive distillation relate to the improvement of the conversion of the reaction, the significant reduction of the investments, the operating costs, the energy consumption, and the production of by-products.

In this work it was a question of predicting by numerical simulation by Aspen Hysys, the synthesis of ethyl acetate by the Fisher esterification process. The effect of a few operating variables on the performance of the column has been studied in order to optimize the reactive system in dynamic mode.

### Introduction générale

Dans l'industrie chimique en général et spécialement en pétrochimie, l'intensification des procédés est devenue primordiale afin de respecter l'environnement, augmenter les rendements de production tout en diminuant la facture énergétique et en dernier réduire l'espace de l'usine. En effet, les procédés pétrochimiques 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 est une stratégie moderne dont l'objectif est la réduction du 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.

La distillation est un des procédés de séparation le plus ancienne et le plus utilisée. La combinaison en un seul appareil des phénomènes de réaction et de séparation, ou distillation réactive, a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et d'industriels de par sa capacité à augmenter la productivité d'un procédé, les bénéfices qui en découlent s'expriment tout autant en terme d'amélioration de la conversion et de la sélectivité qu'en terme de réduction des coûts énergétiques du procédé ou de recours aux solvants. Ce type de procédé est d'autant plus attractif qu'il répond à l'une des principales tendances industrielles de ces dernières décennies : l'intensification des procédés. Le respect, dès la conception de l'installation, d'un certain nombre de principes conduisant à des gains d'exploitation, de sécurité et de respect environnemental, constitue le cahier des charges de l'intensification des procédés.

Le but de ce travail est de calculer une colonne de distillation réactive et de l'optimiser afin d'intensifier le procédé en question. L'étude se fera par le logiciel Hysys.

Pour bien mener cette contribution, le travail a été présenté dans deux parties distinctes mais complémentaires, à savoir :

- Une première partie, purement littéraire, relate l'idée de la distillation réactive comme grande branche de l'intensification des procédés.
- Une deuxième partie dédiée à la simulation de la distillation réactive d'estérification d'acide acétique et d'éthanol à l'aide du simulateur de processus HYSYS et d'en déterminer les effets de quelques variables de fonctionnement sur les performances de la colonne tels que : température de l'alimentation et le nombre d'étages.

## **Partie I. Généralités sur la distillation réactive**

### **I.1. Historique de la distillation**

La distillation est une technique qui remonte à la nuit des temps sous différentes formes, alambic, cornue, mais qui a été développée pour la chimie du XIX<sup>e</sup> siècle et théorisée à la fin de ce siècle par les experts en génie chimique. Le but de cette théorisation était de comprendre comment séparer les constituants d'un mélange pour optimiser ce procédé, soit pour les grandes quantités (distillation industrielle) soit pour séparer des composés dont les températures d'ébullition sont proches. Une des idées essentielles pour atteindre ce but est de favoriser l'échange entre le gaz montant dans une colonne à distiller et le liquide qui en descend.

### **I.2. La distillation**

La distillation est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

### **I.3. Principe de la distillation**

Le procédé utilise la différence de volatilité (capacité à s'évaporer selon la température) entre les constituants afin de les séparer : le composé le plus volatil s'évaporerait plus facilement et composerait la majeure partie des vapeurs. Il est ainsi possible de créer une phase gazeuse ayant une composition différente du mélange initial. Par condensation de ces vapeurs, un liquide appelé distillat peut être récupéré avec une concentration élevée du composé le plus volatil.

Le distillat n'est pas un produit pur : il contient une certaine proportion des autres composés du mélange initial. Il faut dès lors répéter l'opération d'évaporation-condensation avec le distillat afin de concentrer davantage le composé le plus volatil. Pour ne pas répéter l'opération, et séparer proprement les composants du mélange en une seule passe, on utilise une colonne de distillation et ce procédé se nomme distillation fractionnée ou rectification.

En fonction des propriétés physiques des constituants, il arrive que des composés aient des volatilités constantes par rapport au mélange initial, et que les vapeurs d'un tel mélange gardent toujours la même composition même si on répète l'opération évaporation-condensation plusieurs fois. Il s'agit d'un mélange azéotropique qui nécessite des conditions spéciales afin de séparer les composants (voir distillation azéotropique).

## Partie I. Généralités sur la distillation réactive

La distillation peut être effectuée de plusieurs manières : discontinue, continue, sous vide.

### I.4. Les techniques de distillation

#### I.4.1. La distillation simple

C'est le cas lorsqu'un seul constituant est volatil à la température d'ébullition. Le montage (figure I.1) est constitué d'un ballon, d'une tête à distiller, d'un réfrigérant et d'un ballon récepteur. Cette technique est utilisée pour purifier un liquide ou séparer un liquide d'impuretés non-volatiles. On récupère lors de l'opération 3 fractions :

- fraction de tête (impuretés volatiles) ;
- fraction de cœur (produit pur) ;
- fraction de queue (impuretés non volatiles).

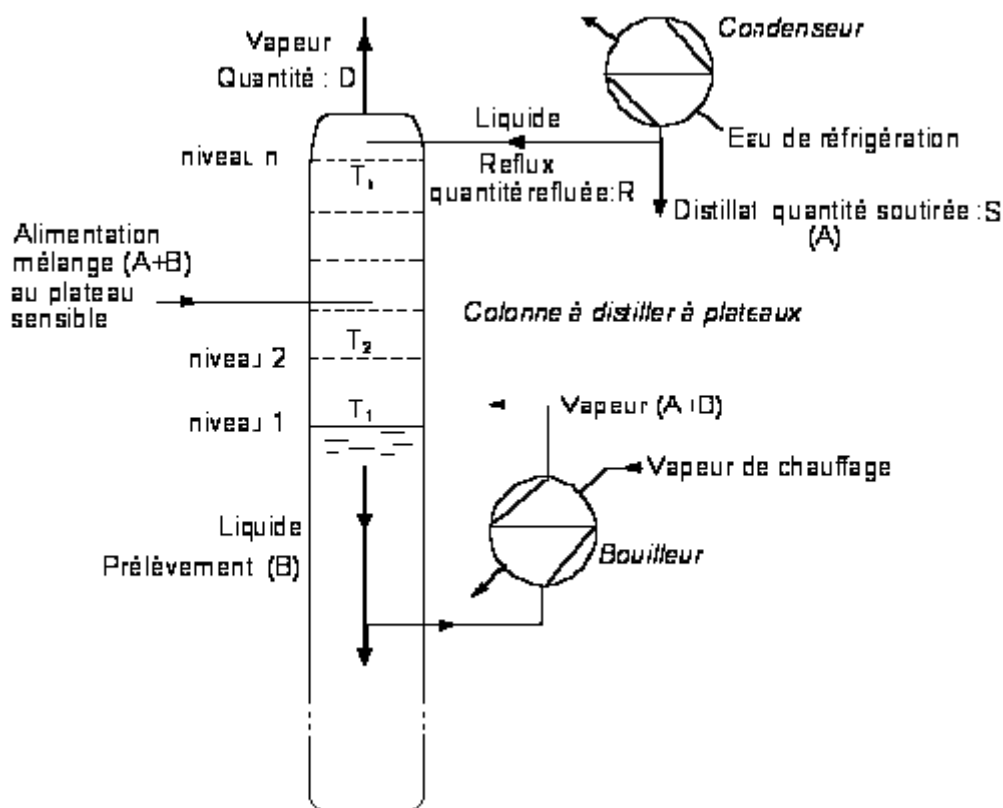


Figure I.1. La distillation simple.

#### I.4.2. La distillation avec rectification

La technique est utilisée pour séparer deux constituants volatils d'un mélange ayant des températures d'ébullition assez différentes pour que les composés passent les uns après les autres. Une seule distillation permet de les séparer. Par rapport au montage d'une distillation simple, la tête est remplacée par une colonne à distiller. L'opération d'une distillation avec rectification est illustrée sur la figure I.2.

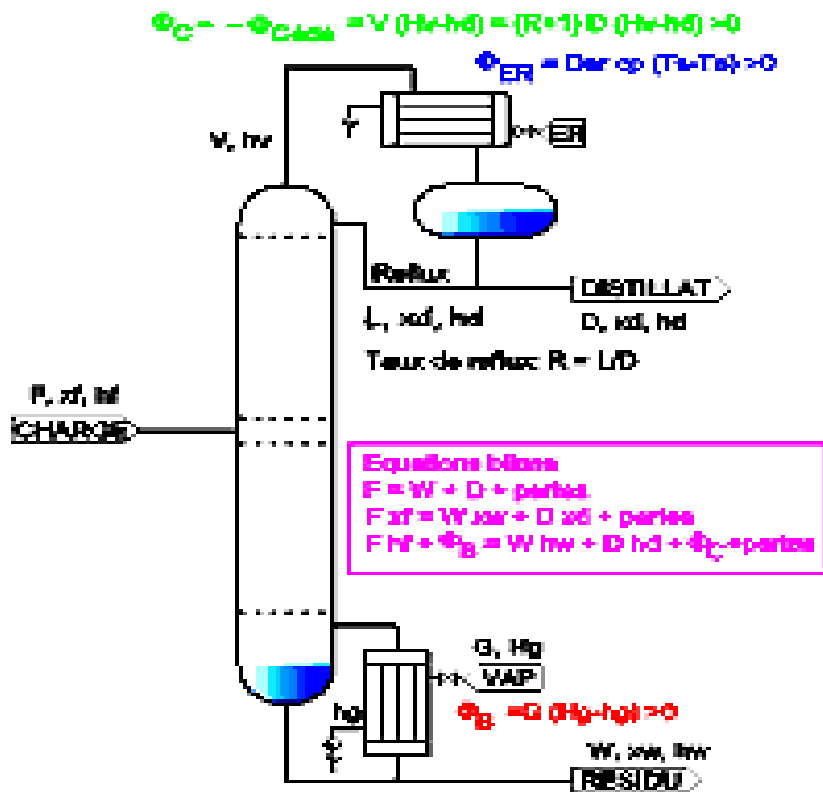


Figure I.2. La distillation avec rectification

### I.4.3. La distillation fractionnée

La distillation fractionnée (figure I.3) permet de séparer les constituants volatils d'un mélange dont les points d'ébullition sont proches. La séparation s'effectue en plusieurs étapes d'où son nom de «fractionnée».

*Exemple de distillation fractionnée:*

Soit un mélange de composés A de température d'ébullition 60°C et B de température d'ébullition 70°C.

1ère distillation :

- fraction de tête jusqu'à 60°C principalement riche en A
- fraction de cœur entre 60°C et 70°C: mélange de A et de B
- fraction de queue après 70°C: principalement riche en B

## Partie I. Généralités sur la distillation réactive

---

2ème distillation :

On distille uniquement la fraction de tête précédemment obtenue :

- fraction de tête jusqu'à 60°C principalement riche en A
- le reste est mélangé avec la fraction cœur précédente.
- On renouvelle les opérations de la 2ème distillation jusqu'à obtenir le produit A pur.

Il faut effectuer la même chose le produit B

Pour finir, on effectue une dernière distillation avec la fraction de cœur et les reliquats des autres distillations. La fraction en dessous de 60°C est mélangée avec le produit A pure et au dessus de 70°C avec la fraction B.

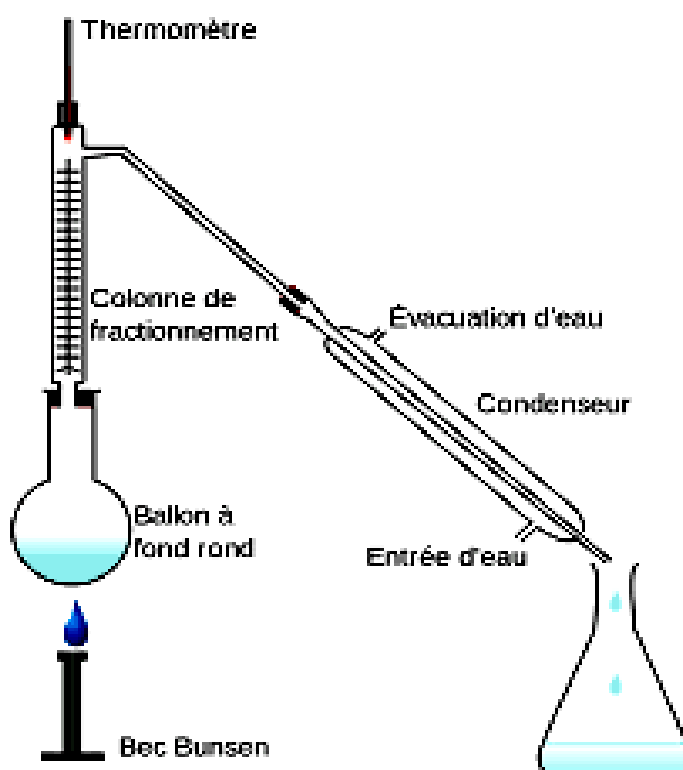


Figure I.3. Distillation fractionnée

### I.4.4. La distillation sous pression réduite

Lorsque l'un composé a une température d'ébullition élevée, il est courant de procéder à une distillation sous pression réduite. L'abaissement de la pression, va diminuer la température d'ébullition et rendre celle-ci plus facile à réaliser. Des abaques permettent de calculer la température d'ébullition d'une substance sous pression réduite en connaissant sa température d'ébullition sous pression atmosphérique. L'abaissement de la pression s'effectue soit à l'aide

## Partie I. Généralités sur la distillation réactive

d'une pompe ou avec un trompe à eau. A noter, que l'agitation doit être assurée à l'aide d'un capillaire ou par un agitateur magnétique. Les pierres ponce ne conviennent pas.

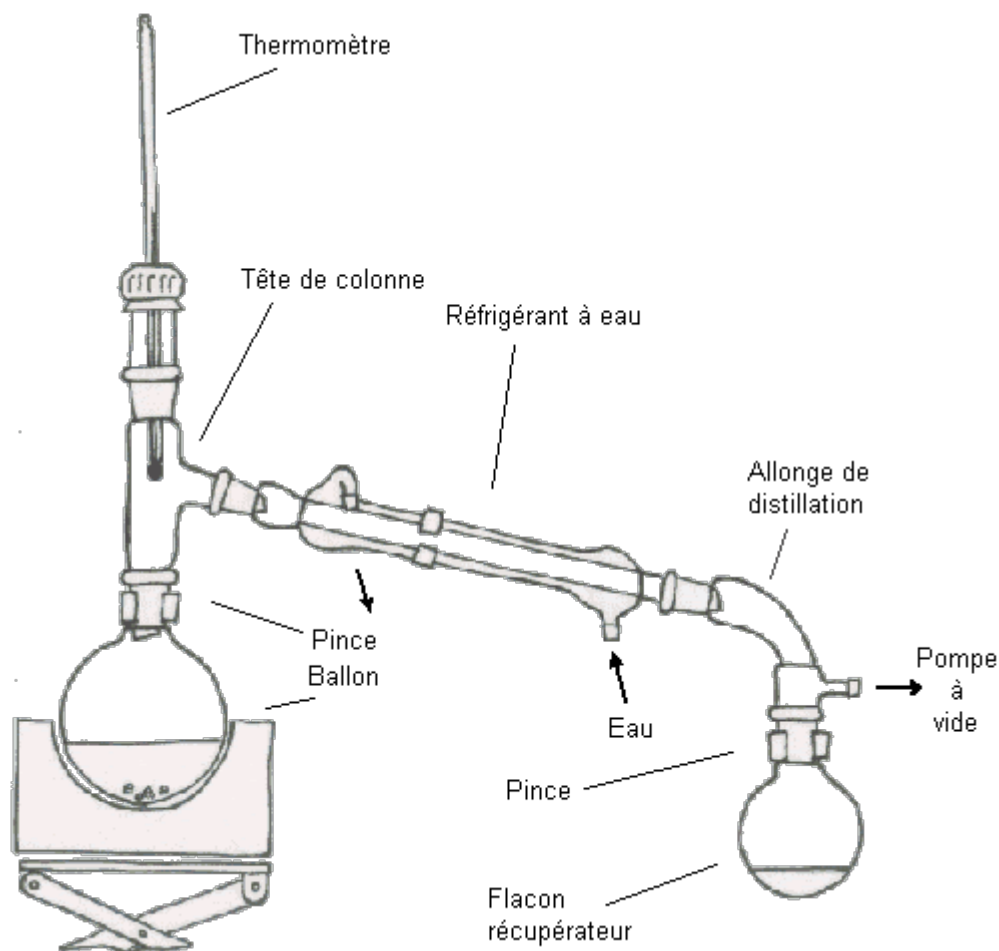


Figure I.4. La distillation sous pression réduite.

### I.5. La distillation industrielle

La distillation industrielle (figure I.5) est un procédé de raffinage qui consiste à traiter le pétrole brut préalablement chauffé à 370°C afin d'en séparer les différentes fractions. Après vaporisation, il est envoyé dans une tour de distillation atmosphérique. Chaque niveau de température correspond à une étape du fractionnement et donne un produit spécifique : les produits légers sont recueillis dans la partie supérieure de la tour (butane et propane, essence légère ou naphta), les produits moyens (essence lourde, kérosène et gazole) sont récupérés en soutirage latéral, et le résidu atmosphérique est recueilli au fond de la tour. Cette séparation n'est pas suffisante pour donner toutes les qualités requises à chacun des produits obtenus. Interviennent alors le craquage et le reformage pour les carburants[1].

En procédé industriel et dans le cas d'une distillation discontinue, les premières vapeurs qui passent en tête de colonne sont appelées « têtes de distillation », ensuite vient le cœur (souvent

## **Partie I. Généralités sur la distillation réactive**

---

le cœur est la substance qui est recherchée dans le mélange introduit dans le distillateur), puis en fin de distillation apparaissent « les queues de distillation ».

Il existe aussi des techniques de distillation sous vide qui visent à abaisser les températures d'ébullition des différents constituants du mélange à distiller, et donc permettent ainsi d'éviter (ou de réduire) les risques de dégradation thermique. De même, des distillations peuvent être effectuées sous pression afin de permettre la séparation de composés très volatils (comme les gaz).

Lorsque les températures d'ébullition sont très voisines, on peut avoir intérêt à utiliser un processus de distillation fractionnée, qui consiste en plusieurs étapes de raffinements successifs. Il est également possible d'introduire une partie du distillat en tête de colonne (dans le cas d'une distillation continue) afin d'améliorer la pureté de la phase vapeur.



**Figure I.5. Colonnes de distillation industrielles.**

### I.6.DISTILLATION REACTIVE

La distillation réactive est l'un des procédés intensifiés les plus reconnus des séparations réactives. Elle est considérée comme une technique prometteuse, parce que la réaction et la distillation sont rassemblées dans le même équipement.

Ce procédé comporte une économie significative en ce qui concerne le coût d'équipement et le coût d'opération.

Le procédé de la distillation réactive est connu depuis plus d'un siècle. Au début leur conception et leur conduite ont été réalisées de manière empirique. Elle n'a été étudiée systématiquement que depuis une trentaine d'années grâce à l'apparition des outils de calcul.

Aujourd'hui il existe plus d'un millier d'articles sur le sujet de la distillation réactive qui reflètent l'importance actuelle de ce type de procédé.

#### I.6.1. Les fonctionnements de la distillation réactive

Généralement, les buts principaux de la distillation réactive sont :

- ✓ améliorer la séparation, augmenter le taux de conversion de la réaction ;
- ✓ augmenter la capacité et la sécurité du procédé.

Bien que l'on parle toujours de séparation réactive, un des deux phénomènes de réaction ou de séparation est souvent considéré comme prenant le pas sur l'autre.

Deux fonctionnements différents peuvent alors être distingués :

– La réaction peut être au service de la distillation, s'il faut séparer un mélange 'difficile' telle qu'un mélange azéotropique ou à faible volatilité relative. La séparation donc peut être améliorée en utilisant un autre constituant (agent réactif) qui réagit avec l'un des composants d'origine (composant réactif).

Bien sûr, dans ce cas là deux colonnes sont nécessaires, l'une pour séparer le constituant d'origine (inerte) du mélange réactif et l'autre pour récupérer l'agent réactif et éliminer le constituant réactif comme produit.

La séparation des p-xylol et m-xylol avec l'alkylation sélective du m-xylol [2], ou bien la séparation d'iso-butène d'une coupe C<sub>4</sub> du pétrole en utilisant la distillation réactive sont quelques exemples de la littérature [3].

– La séparation peut être au service de la réaction, aussi. Dans le cas des réactions limitées par un équilibre chimique, le taux de conversion des réactions peut augmenter avec la distillation. Comme les produits sont continûment éliminés du mélange avec la distillation, l'équilibre de la réaction se déplace et il en résulte plus en plus de produits. La production de

## **Partie I. Généralités sur la distillation réactive**

---

méthyle tert-butyle éther [4], ou bien la production de cumène de propène avec le benzène sont quelques exemples de la littérature [5].

### **I.6.2. Avantages de la distillation réactive**

L'intérêt le plus évident est la réduction total du volume de l'installation. En utilisant qu'un seul appareil pour réaliser plusieurs opérations différentes simultanément, il en résulte un coût d'investissement et d'opération moins élevé.

L'intérêt très important de la distillation réactive est l'amélioration considérable du taux de conversion. La réaction équilibrée peut se déplacer dans le sens des produits en utilisant une séparation d'une façon continue [6, 7, 8].

Par conséquent une meilleure productivité peut être atteinte avec la distillation réactive.

La formation des sous-produits peut être limitée en appliquant la séparation et la réaction simultanément, car le temps de contact entre les réactifs est réduit, ce qui inhibe les réactions secondaires.

Le risque de dégradation des produits et du catalyseur est plus faible, car le mélange est chauffé qu'une seule fois et la température est limitée par la température d'ébullition du mélange.

Dans le cas des réactions exothermique, la chaleur générée par la réaction peut être utilisée pour la séparation, ainsi le procédé exige moins de quantité de chaleur au bouilleur ('l'intégration énergétique').

### **I.6.3. Contraintes d'application de la distillation réactive**

Comme précisé par Malone et Doherty [9], combiner la réaction et la séparation n'est pas toujours avantageux, et dans certains cas, elle ne pourrait même pas être faisable.

La température et la pression de la réaction et de la séparation doivent être compatibles pour que les conditions du procédé soient faisables. Il faut que la température d'opération ne dégrade pas le catalyseur et n'influence pas l'efficacité ou la durée de vie du catalyseur. Atteindre l'équilibre de la réaction exige un temps de séjour assez long, ce qui signifie une rétention significative dans la section réactive. Par contre une rétention importante diminue l'efficacité de la séparation, car elle diminue les aires interfaciales. Comme la réaction nécessite un certain temps de séjour, une rétention de volume plus grande est nécessaire, qui limite la géométrie de la colonne. La structure de catalyseur utilisée dans la colonne de distillation réactive peut générer des limitations externes de transfert de masse, qui peut mener aux changements du taux de réaction et sélectivité de produits [10]. Au cours de la distillation réactive, au moins deux,

## **Partie I. Généralités sur la distillation réactive**

---

mais dans certain cas trois phases (si un catalyseur hétérogène est utilisé) existent en même temps qui peut limiter l'équilibre entre les phases par les phénomènes diffusionnels.

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

### **I.6.4. Éléments de technologie**

On distingue les systèmes selon le type de catalyseurs utilisé au cours du procédé de la distillation réactive [11].

Deux types de catalyseur peuvent être utilisés, soit un catalyseur homogène soit un catalyseur hétérogène.

Le catalyseur homogène est dans le même état physique que le mélange réactionnel et le catalyseur hétérogène est dans un état physique différent de ceux du mélange.

#### **I.6.4.1. Catalyseur homogène**

Dans la plupart des cas, le catalyseur homogène peut être utilisé, mais comme le catalyseur homogène se mélange avec le mélange réactionnel, une étape supplémentaire est nécessaire pour récupérer le catalyseur ou pour purifier les produits du catalyseur. Cette étape additionnelle augmente le coût d'investissement et d'opération.

La zone réactive est déterminée par l'alimentation du catalyseur homogène ; elle se trouve au dessous de l'alimentation tout le long de la colonne. Aussi souvent le catalyseur cause de la corrosion, telle que les acides qui peuvent oxyder les internes ou la paroi de la colonne. De plus le catalyseur peut réagir avec l'un des constituants en produisant une réaction secondaire.

Au cours de la production d'acétate de méthyle selon la méthode d'Eastman Kodak un catalyseur homogène a été utilisé.

#### **I.6.4.2. Catalyseur hétérogène**

A cause des problèmes évoqués de l'utilisation du catalyseur homogène, un nouveau type de catalyseur a été développé : le catalyseur hétérogène. Comme le catalyseur hétérogène ne se mélange pas avec le mélange réactionnel l'étape additionnelle est évitée.

Le traitement supplémentaire n'est plus nécessaire, ainsi le coût d'investissement et d'opération est plus petit qu'avec une catalyseur homogène. Par contre des constructions spéciales sont nécessaires pour fixer le catalyseur dans la zone réactionnelle.

## **Partie I. Généralités sur la distillation réactive**

---

Comme il s'agit de particules solides, la localisation de la zone réactionnelle est flexible ce qui permet d'utiliser les colonnes hybrides. Comme la stabilité et l'activité thermique du catalyseur hétérogène sont fonctions de la température et de la pression, ils peuvent changer avec le temps, ce qui peut causer une diminution importante de la vitesse de la réaction dans certain cas.

Le principal inconvénient du catalyseur hétérogène est donc sa durée de vie et sa régénération.

### **I.6.5. Le mode opératoire de la distillation réactive**

Comme dans les cas des autres procédés, le mode opératoire de la distillation réactive peut être continu, discontinu ou semi discontinu.

#### **I.6.5.1. Mode continu**

Au cours de la distillation réactive continue le mélange réactif est alimenté continûment n'importe où de la colonne et les produits sont soutirés d'une façon continue. Le mode continu est utilisé quand une grande quantité des produits, une qualité constante est nécessaire et quand la composition du mélange est à peu près constante (exemple : pétrochimie).

#### **I.6.5.2. Mode discontinu**

La distillation discontinue est utilisée quand il faut séparer des petites quantités, la composition du mélange change fréquemment, (exemple: industrie pharmaceutique).

Le mélange est chargé dans le bouilleur, et les produits sont soutirés en tête de colonne comme distillat ou en pied de colonne comme résidu.

Les constituants apparaissent par ordre de volatilité décroissante dans le distillat et par ordre de volatilité croissante dans le résidu.

La distillation réactive discontinue peut être réalisée dans les mêmes types de colonne, que dans les cas des autres types de distillation.

La configuration la plus connue est la colonne d'enrichissement ('rectifier') où le produit est soutiré en tête de la colonne comme distillat (1.6.a).

La configuration moins utilisée est la colonne d'épuisement ('stripper') où le produit est éliminé en pied de la colonne (Fig.I.6).

Le troisième type de base est la configuration avec un bac intermédiaire ('middle vessel column') où des soutirages sont effectués en tête et en pied de la colonne.

Au-delà de ces trois types de base, il existe bien d'autres configurations en utilisant plusieurs bacs de recettes ou des réservoirs se situent le long de la colonne (multivessel).

La zone réactive peut être n'importe où tout au long de la colonne si un catalyseur hétérogène est utilisé, sinon elle se situe au-dessous de l'alimentation du catalyseur.

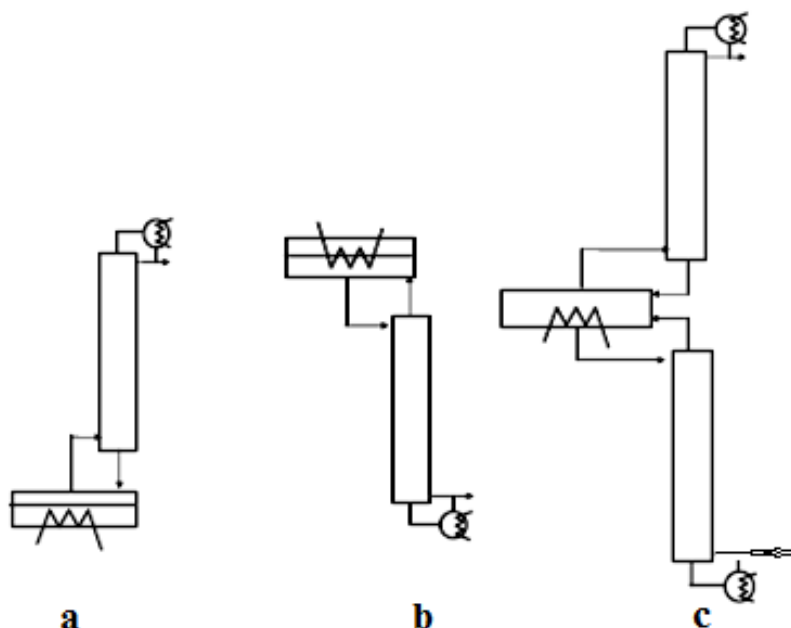


Figure I.6. Les configurations de la distillation discontinue

### I.6.5.3. Mode semi-continue

Le troisième type de mode d'opération est la distillation semi discontinue qui est une distillation discontinue avec une alimentation continue d'un solvant, d'un entraîneur (distillation extractive) ou d'un réactif (distillation réactive). La colonne fonctionne en mode discontinue, et une ou plusieurs alimentation(s) est/sont ajoutée(s) à un endroit quelconque de la colonne.

Dans la littérature la distillation en mode discontinue et semi discontinue souvent sont nommés plus simplement la distillation discontinue ou 'batch'. Dans le reste de mémoire, nous utiliserons la notion discontinue aussi bien que pour les procédés discontinus que pour les semi discontinus.

### I.7. La méthode de conception de la distillation réactive

Dans le cas des procédés complexes, comme la distillation réactive, le design détaillé est très important.

Une méthode consiste à décomposer la conception ainsi le développement d'un nouveau procédé implique trois étapes [7, 12] :

- 1- L'étude de faisabilité et des alternatives ;
- 2- Design et simulations ;
- 3- Expérimentations.

La première étape, l'étude de faisabilité sert à trouver des configurations avec lesquelles on peut soutirer les produits souhaités à partir d'un mélange donné [12].

## **Partie I. Généralités sur la distillation réactive**

---

Les méthodes sont basées sur un modèle simplifié avec des approximations thermodynamiques, elles négligent les paramètres techniques tels que la rétention, la hauteur et le diamètre de la colonne. La plupart d'entre elles sont basées sur des techniques graphiques, ce qui facilite la compréhension du système, mais en même temps cela limite son application, car les méthodes graphiques ne peuvent s'appliquer qu'en 2D ou en 3D.

La deuxième étape est basée sur les simulations avec un modèle plus rigoureux pour valider les résultats de l'étude de faisabilité et pour envisager le procédé d'une manière plus approfondie. Au cours des simulations moins d'hypothèses sont utilisées et les résultats sont plus proches de la réalité. Cette étape permet de réaliser une analyse de sensibilité du procédé qui aide à la conception rapide de la troisième étape et à la conduite de la campagne expérimentale.

L'étape expérimentale est inévitable pour valider les calculs théoriques et à cause des effets qui ne sont pas pris en compte au cours des deux premières étapes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

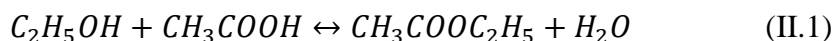
- [1] LES ALCHIMISTES GRECS, ZOSIME DE PANOPOLIS, Mémoires authentiques (textes établi et traduit par Michèle Mertens), Paris, Les Belles Lettres, 2002, 299 p.
- [2] Saito, S. ;Michisita, T. ; Maeda, S ;, *Separation of meta and para xylene mixture by distillation accompanied with chemical reaction.*, Jour. Chem. Eng. Jap.,(1971), 4(1), 37-43
- [3] Stein, E. ;Kienle, A. ; Sundmacher, K. ;*Separation using coupled reactive distillation columns.*, Chem. Eng.,(2000) 68-72.
- [4] Smith L.A. ;*Method for the preparation of methyl tertiary butyl ether.*, US Patent No.4978807 (1990).
- [5] Shoemaker, J.D. ; Jones, E.M. ; *Cumene by catalytic distillation.*, Hydrocarbon Processing, (1987), 66, 57-58.
- [6] Krishna, R., *Reactive separations : more ways to skin a cat.*, Chem. Eng. Sci.,(2002), 57,1491-1504.
- [7] Malone, M. F. ; Doherty, M. F. ; *Commentaries : Reactive distillation.*Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(11), 3953-3957
- [8] Bessling, B. ;Löning, 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
- [9] Malone, M. F. ; Doherty, M. F. ; *Commentaries : Reactive distillation.*, Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(11), 3953-3957.
- [10] Qi, Z. ;Sundmacher, K. ;Stein, E. ; Kienle, A. ; Kolah, A. ; *Reactive separation of isobutene from C4 crack fractions by catalytic distillation processes.*Separation and Purification Technology, (2002), 26, 147-163.
- [11] Sundmacher, K. ;Kienle, A. ; *Reactive distillation status and future directions.*(2003), Wiley-VCH, Weinheim, p. 278.
- [12] Steger, C. ; *Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire.*, PhdDiss.,Toulouse (2006).

## **Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive**

### **II.1 Objectif**

L'acétate d'éthyle est un composé organique dont la formule chimique brut est  $CH_3COOC_2H_5$  avec un poids moléculaire de  $88,10 \text{ g mol}^{-1}$ . Il est incolore, avec une odeur typiquement douce et agréable. L'acétate d'éthyle est largement utilisé comme solvant dans les peintures, les revêtements, les encres et les adhésifs. L'acétate d'éthyle peut être produit industriellement de trois manières : (i) le procédé d'estérification Fischer, (ii) la réaction de Tishchenko et (iii) par ajout d'acide acétique à l'éthylène.

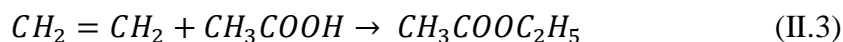
L'estérification de Fischer, selon la réaction II.1, est un procédé classique dans lequel l'acétate d'éthyle est formé par la réaction de l'éthanol et de l'acide acétique en présence de catalyseurs acides [1] tels que l'acide sulfurique et l'acide para-toluène sulfonique (PTSA) [2].



Cette réaction transforme l'acétate d'éthyle avec un taux de conversion de 65% à température ambiante [3]. La réaction de Tishchenko selon la réaction II.2 entre deux aldéhydes similaires (acétaldéhyde) donne un ester (acétate d'éthyle) en présence de l'alcoxyde comme catalyseur [4].



Cette réaction donne une sélectivité d'environ 96% et une conversion de 95% avec l'acétaldéhyde comme réactif clé. L'addition d'acide acétique à l'éthylène (réaction II.3) est un procédé nouvellement commercialisé utilisant l'argile et les hétéropolyacides (HPA) comme catalyseurs [5].



Cette réaction présente des avantages considérables par rapport aux technologies conventionnelles, car elle élimine l'étape intermédiaire de production d'éthanol et évite également les risques environnementaux liés à d'autres processus en utilisant un hétéropolyacide supporté sur la silice comme catalyseur [6].

Le but de cette partie du mémoire est de : (i) simuler la distillation réactive d'estérification d'acide acétique et d'éthanol à l'aide du simulateur de processus Aspen HYSYS et (ii) déterminer les effets de quelques variables de fonctionnement sur les performances de la colonne tels que : température de l'alimentation et le nombre d'étages.

## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

---

Sur les trois processus cités, nous nous sommes concentrées sur l'estérification de Fischer comme processus à simuler.

La réaction d'estérification réversible (II.1) avec des constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2$  respectives aux deux sens. La loi de vitesse du modèle que nous avons utilisé est comme suit :

$$r = k_1 \times C_{HCA} \times C_{EtOH} - k_2 \times C_{EtAC} \times C_{H_2O} \quad (\text{II.4})$$

Les constantes de vitesses de réaction  $k_1$  et  $k_2$  sont décrites par l'équation d'Arrhenius :

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right) \quad (\text{II.5})$$

Où  $A$  est le facteur pré-exponentiel et  $Ea$  est l'énergie d'activation.

### II.2 Simulateur Aspen HYSYS

HYSYS offre un haut degré de flexibilité car il possède plusieurs manières d'accomplir des tâches spécifiques. Cette flexibilité combinée à une approche cohérente et logique font de HYSYS un outil de simulation de procédés extrêmement polyvalent. HYSYS est largement utilisé dans l'industrie, la recherche, le développement, la modélisation et la conception. Les ensembles de propriétés intégrées dans HYSYS fournissent des prévisions thermodynamiques, physiques et de transport précises pour les fluides hydrocarbonés, non hydrocarbonés, pétrochimiques et chimiques. Ils sont divisés en cinq méthodes de base [7] :

- Équations d'état LKP, PR et SRK pour un traitement rigoureux des systèmes d'hydrocarbures ;
- Modèles semi-empiriques (Chao-Seader et Grayson-Streed) ;
- Modèles de pression de vapeur (Antoine, Braun k10, Esso K) pour les systèmes d'hydrocarbures plus lourds ;
- Modèles de coefficient d'activité (Margules, UNIQUAC, Van Laar, NRTL, Wilson et leurs modifications, etc.) pour les systèmes chimiques ;
- Modèles divers pour les applications spéciales : amines.

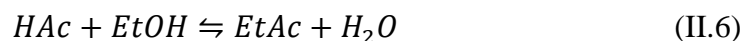
La méthode de calcul pour la distillation dans HYSYS est effectuée à un niveau élevé de précision conformément à la méthode matricielle. Une convergence rapide et un temps de simulation court sont donc garantis. Dans la plupart des cas, l'utilisateur n'a pas besoin de se préoccuper des détails du calcul interne, cela se fait automatiquement par le logiciel.

### II.3 Méthodologie

#### II.3.1 Description du processus

La réaction réversible de l'éthanol (EtOH) avec l'acide acétique (HAc) pour donner l'acétate d'éthyle (EtAc) et l'eau (H<sub>2</sub>O), se produisant dans la colonne de distillation réactive (RD) peut être représentée comme suit :

## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

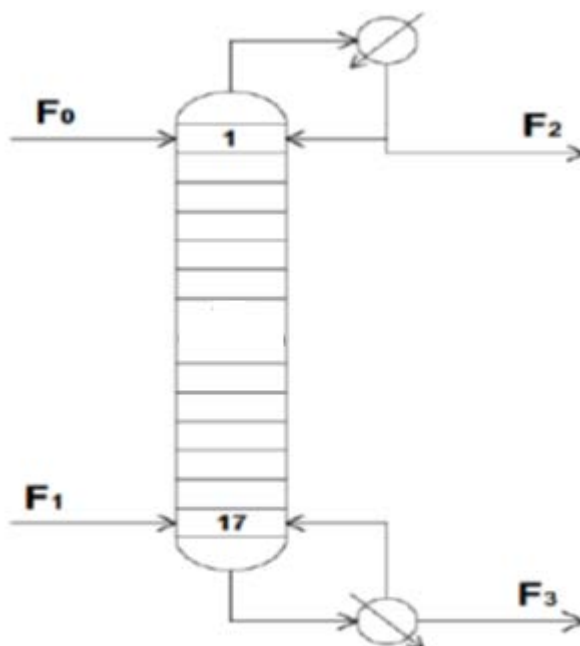


Les valeurs numériques des constantes de vitesses ont été prise de la publication de Calvar et al. [8] :

$$\begin{cases} k_1 = 4619.5 \exp\left(-\frac{60500}{RT}\right) \\ k_2 = 3317.3 \exp\left(-\frac{53740}{RT}\right) \end{cases} \quad (II.7)$$

Le schéma de la colonne RD à simuler dans cette étude est illustré sur la figure II.1. La colonne en question contient 17 étages et comprend deux sections d'alimentation, F0 et F1, avec condenseur en haut et rebouilleur en bas. La charge F0, constituée de HAc est introduite à partir de l'étage 1 tandis que la charge F1, constituée de 96% en poids d'éthanol est introduite à partir de l'étage 17.

L'acide acétique est toujours introduit dans la partie supérieure, car il est moins volatil que l'éthanol. Dans ce travail, tous les étages sont des plateaux réactifs. Pour se rapprocher davantage des conditions réelles, le modèle d'activité de Wilson est adopté. Aussi, il est considéré que la chute de pression est nulle dans cette colonne et que le condenseur est total.



**Fig.II.1.** Schéma de simulation de la colonne RD

Dans la section supérieure, le flux F2 contient le produit souhaité de la réaction, l'acétate d'éthyle et la section inférieure, F3 se compose principalement d'eau, H<sub>2</sub>O. La spécification de la colonne et les paramètres du processus sont résumés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1. Paramètres de la simulation**

Paramètre		Valeur
Design		
Nombre d'étages		17
Nombre de plateaux réactifs		17
Étage d'alimentation de l'acide acétique		1
Étage d'alimentation de l'éthanol		17
Ratio reflux (R)		1.5
Pression dans le rebouilleur (KPa)		80
Pression dans le condenseur (KPa)		80
Courant d'alimentation F0		
Débit molaire (kmol/h)		5
Fraction molaire	Acide acétique	1
	Eau	0
Pression (KPa)		100
Température (°C)		20
Courant d'alimentation F1		
Débit molaire (kmol/h)		4
Fraction molaire	Éthanol	1
	Eau	0
Pression (KPa)		100
Température (°C)		20
Courant du distillat (F2)		
Débit du distillat (kmol/h)		3

### II.3.2 Hypothèses

Tous les modèles traduisant un phénomène physique et/ou chimique sont basés sur des hypothèses. Celui que nous présentons sous Hysys comporte les suivantes :

- Les réactions chimiques sont supposées se produire uniquement en phase liquide ;

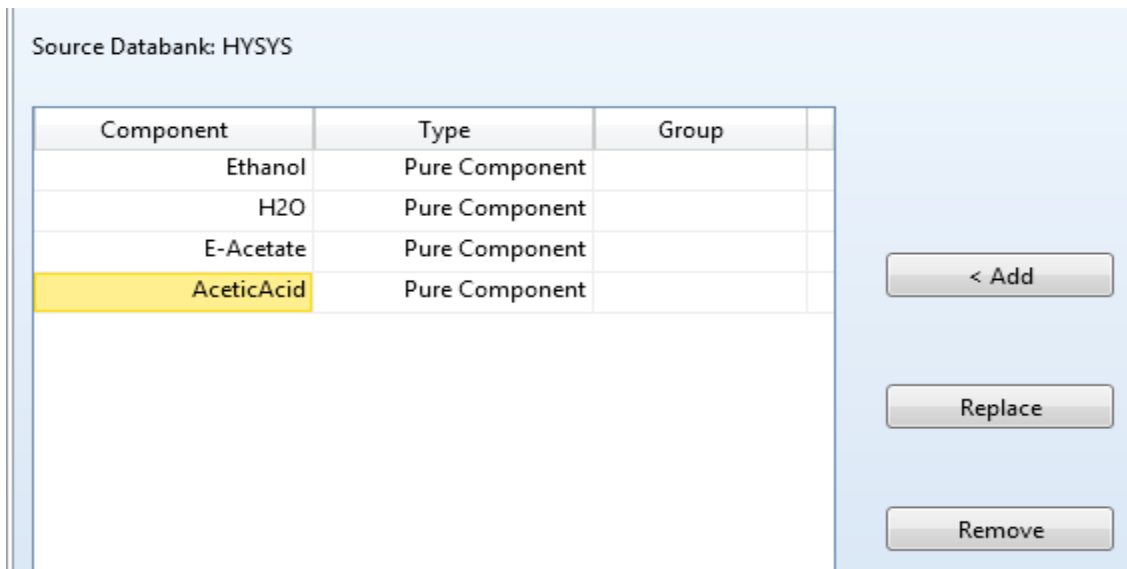
## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

- Chaque étape est une composition parfaitement mélangée, c'est-à-dire que la composition liquide à chaque étape est homogène et égale à la composition de l'étape de sortie de liquide.
- Les réactions chimiques en phase vapeur sont négligeables ;
- La vapeur et le liquide quittant n'importe quel étage sont en équilibre thermodynamique local.

### II.4 Développement du procédé

#### II.4.1 Bases

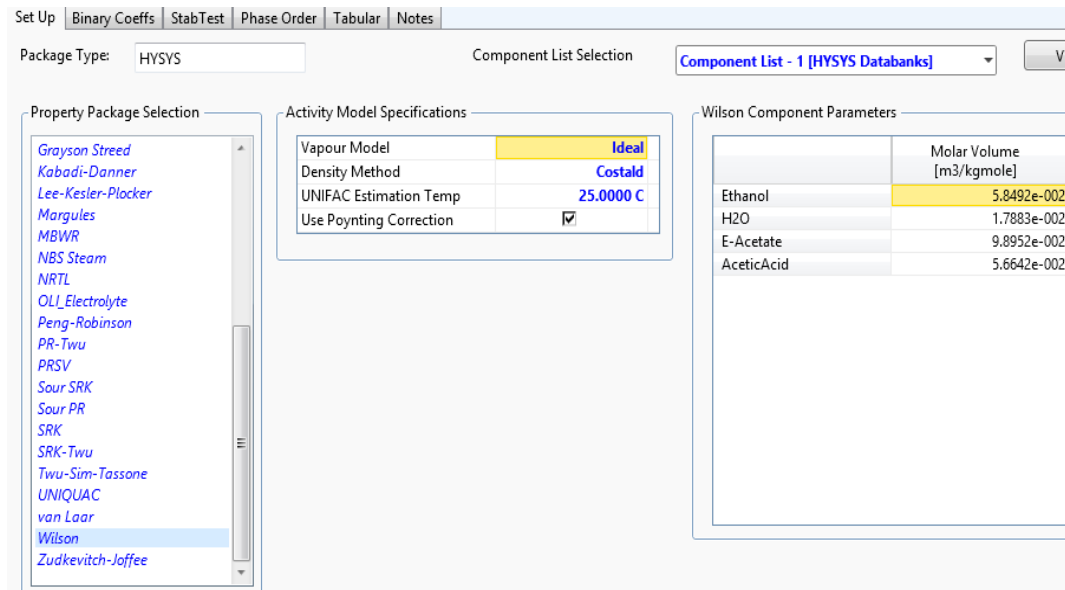
Le simulateur de processus Aspen HYSYS v8.0 a été utilisé pour la simulation. Pour commencer, nous devons construire une base de simulation pour notre processus. La première étape consiste à ajouter les composants (éthanol, acide acétique, acétate d'éthyle et eau) à la simulation comme le montre la capture d'écran ci-après :



**Fig. II.2.**Spécification des composés

Une fois que nous avons spécifié les composants présents dans notre simulation, nous pouvons définir le package de fluide. Ce dernier est utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides des composés et des mélanges dans la simulation. Nous avons choisi le modèle de Wilson pour l'ensemble des propriétés comme il est montré dans la figure suivante :

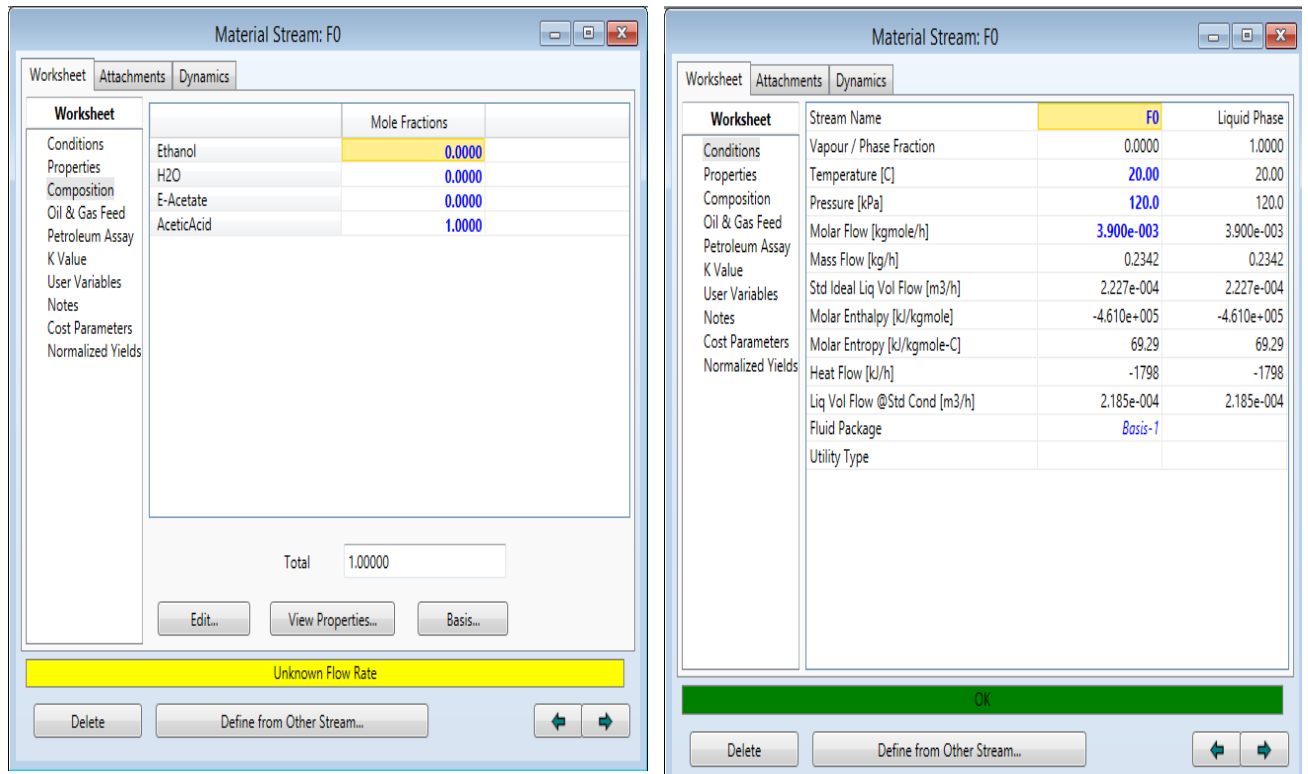
## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive



**Fig.II.3.** Propriétés du package

### II.4.2 Ajout des lignes de courants

Après avoir introduit avec succès toutes les entrées nécessaires, nous allons entrer dans l'environnement de simulation en terme de flux et design de la colonne. Nous avons défini deux flux de matières en entrée, qui sont nos flux d'alimentation F0 et F1. La température, le débit, la pression et le débit a été spécifié pour chaque flux d'alimentation. Les figures II.4 et II.5 montrent les spécifications en question selon les données du tableau II.1.



**Fig. II.4.** Composition chimique de F0 **Fig. II.5.** Conditions physiques de F0

### II.4.3 Ajout de la colonne de distillation

Composante principale de notre simulation, la colonne de distillation est ajoutée avec condenseur et rebouilleur. Nous définissons le nombre d'étages, l'étage d'alimentation F0 et F1, les flux de sortie F2 et F3 et le type de condenseur, comme indiqué sur la figure II.6. Les pressions du condenseur et du rebouilleur, le taux de reflux et le taux de distillat sont définis aux figures II.7 et II.8. Une fois que nous avons défini les paramètres dans la colonne, nous devons l'exécuter pour assurer la convergence de nos données spécifiées.

## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

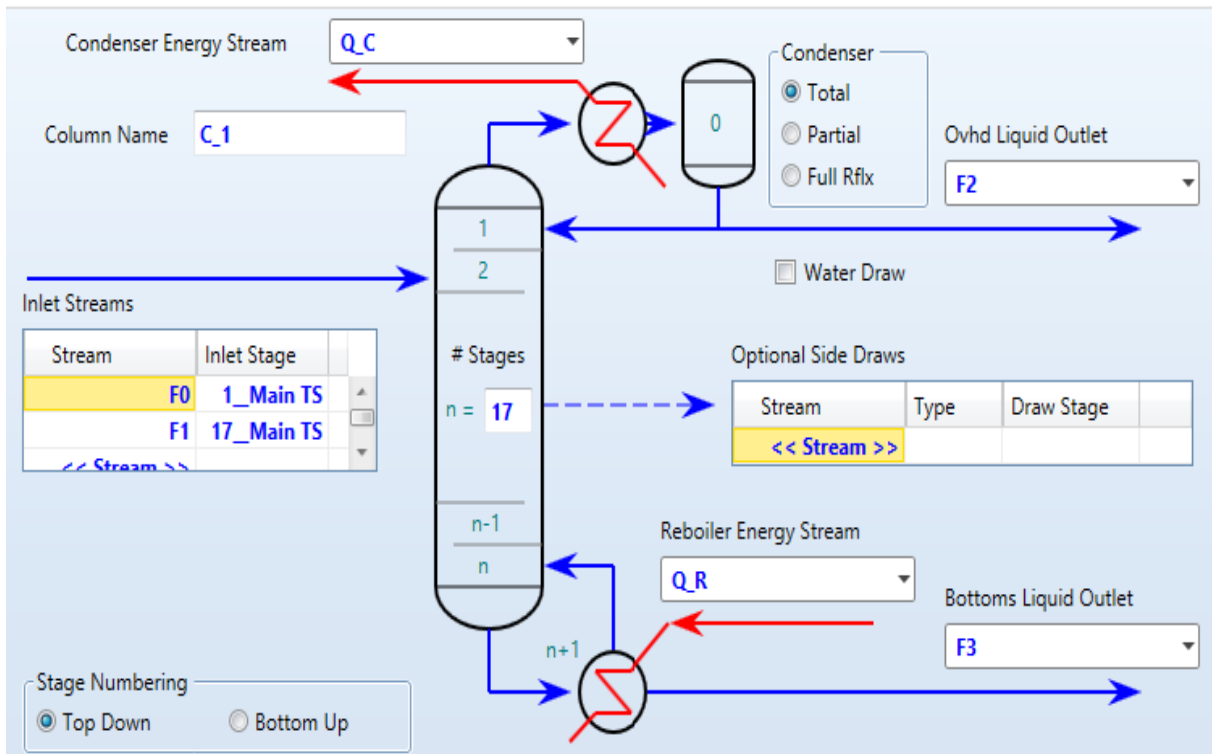


Fig. II.6. Design général de la colonne RD

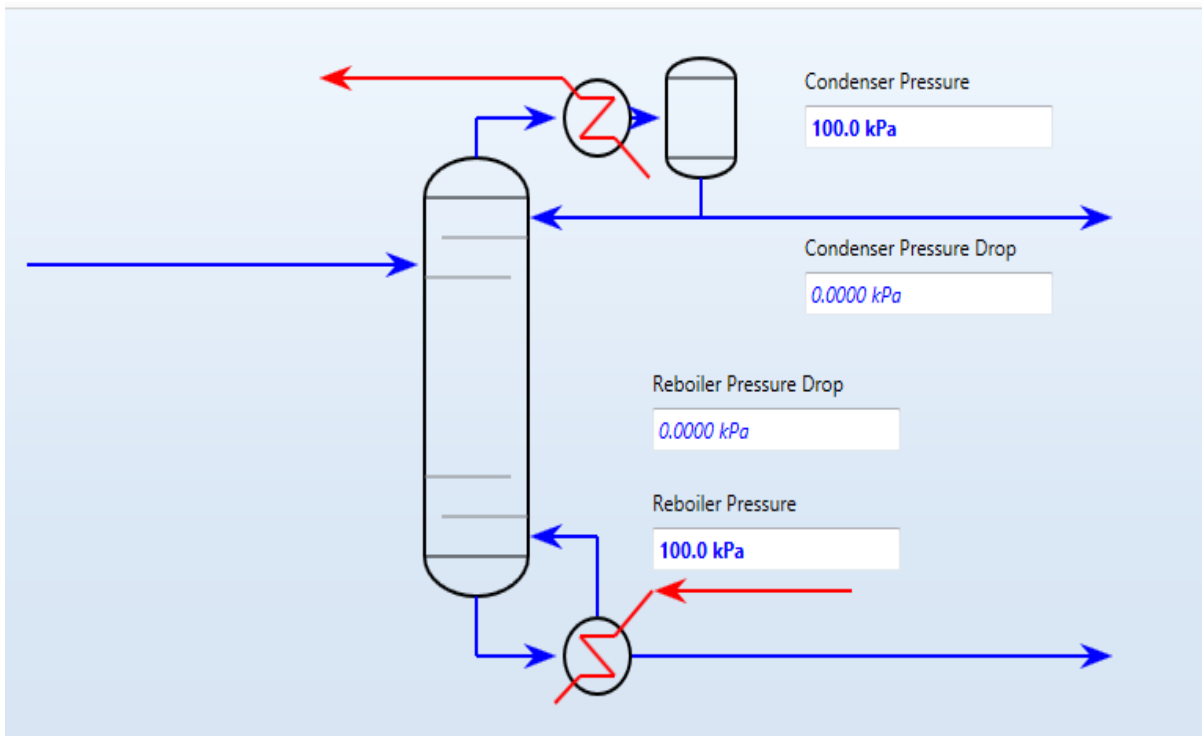


Fig. II.7. Propriétés physiques de la colonne RD

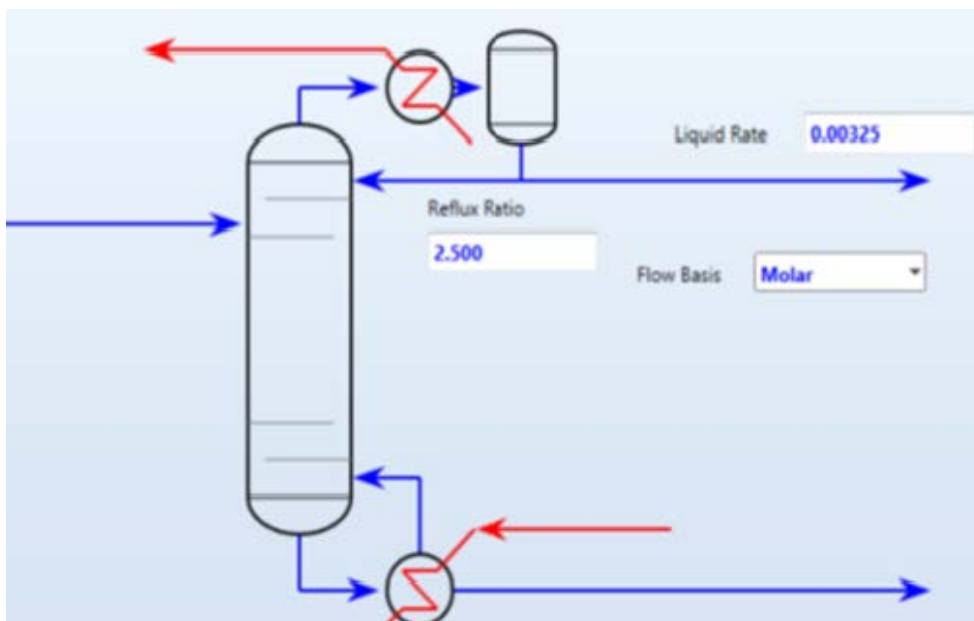


Fig.II.8. Spécification de R et du débit de condensation

#### II.4.4 Ajout de la réaction

Pour ajouter une réaction dans HYSYS, nous créons un ensemble de réactions dans le procédé de distillation réactive. Nous définissons les coefficients stœchiométriques pour chaque composant. La réaction est définie comme cinétique, nous devons donc spécifier les paramètres cinétiques tels que les constantes pré-exponentielles et les énergies d'activation des réactions avant et arrière. En outre, nous définissons l'éthanol comme composant clé de la réaction en phase liquide. La figure II.9 présente les paramètres qui ont été spécifiés dans HYSYS.

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order
Ethanol	46.070	-1.000	1.00	0.00
AceticAcid	60.052	-1.000	1.00	0.00
E-Acetate	88.107	1.000	0.00	1.00
H2O	18.015	1.000	0.00	1.00
**Add Comp**				

Basis		Mole Fraction
Base Component		Ethanol
Rxn Phase		LiquidPhase
Min. Temperature		-273.1 C
Max Temperature		3000 C
Basis Units		
Rate Units		kmole/m3-s

Forward Reaction		Reverse Reaction	
A	3317.3	A'	4619.4
E	53740	E'	60500
b	0.00000	b'	0.00000

Equation Help

$$r = k^f(\text{Basis}) - k^r(\text{Basis})$$

$$k = A * \exp \{ -E / RT \} * T ^b$$

$$k' = A' * \exp \{ -E' / RT \} * T ^{b'}$$

T in Kelvin

Balance Error	0.00000
Reaction Heat (25 C)	-1.5e+04 kJ/kgmole

Fig.II.9. Paramètres chimiques

## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

### II.4.5 Ajout de la réaction à la colonne

Les ensembles de réaction dans HYSYS peuvent être attachés à toutes les étapes de la colonne, y compris le condenseur, le rebouilleur et les opérations latérales. Dans ce cas, la réaction se produit dans toutes les étapes (plateaux) de la colonne. Nous ajoutons la réaction que nous avons créé auparavant et nous définissons le stade de réaction (Fig.II.10).

Le simulateur est réglé sur un solveur à continuation exceptionnelle, un solveur conçu pour gérer la distillation triphasée et réactive, qui sera notre cas de simulation. Enfin, nous exécutons à nouveau la colonne pour y afficher les résultats dans l'onglet 'Performances' comme l'indique la figure II.11.

**Reaction Set Information**

Name: Column Reaction

Reaction Set: Set-1

First Stage: 1 Main TS

Last Stage: 17 Main TS

Delete  Active

**Reaction Information**

Reaction: Rxn-1 View Reaction...

**Stoichiometry**

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff
Ethanol	46.070	-1.000
AceticAcid	60.052	-1.000
E-Acetate	88.107	1.000
H2O	18.015	1.000
**Add Comp**		

**Basis**

Base Component	Ethanol
Reaction Phase	LiquidPhase

**Heat and Balance Error**

Reaction Heat [kJ/kgmole]	-1.49e+04
Balance Error	0.00000

**Fig.II.10.** Introduction de la réaction dans la colonne RD

Feeds			Products		
	F0	F1		F2	F3
Flow Rate (kgmole/h)	0.0039	0.0030	Flow Rate (kgmole/h)	0.0032	0.0036
Ethanol	0.0000	0.9036	Ethanol	0.0224	0.0791
H2O	0.0000	0.0964	H2O	0.1543	0.5855
E-Acetate	0.0000	0.0000	E-Acetate	0.7132	0.0086
AceticAcid	1.0000	0.0000	AceticAcid	0.1101	0.3268

**Fig.II.11.** Résultats de la simulation

## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

### II.4.6 Résumé de la simulation

Le diagramme HYSYS est illustré à la figure II.12. Les résultats de simulation et les spécifications des colonnes sont répertoriés dans le tableau II.2.

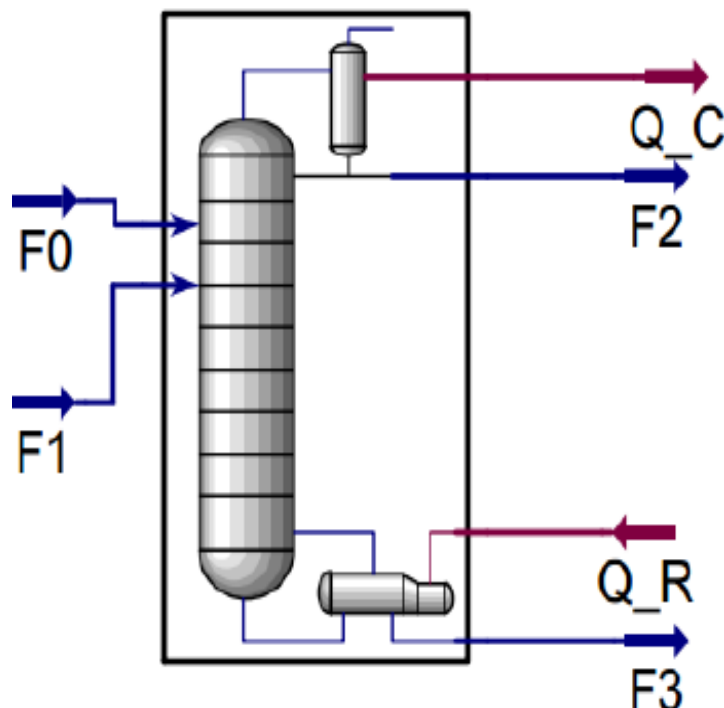


Fig.II.12. Diagramme Hysys de la colonne RD

Tableau II.2. Résumé de la simulation

Paramètre	F0	F1	F2	F3
Température (°C)	20	20	74	99
Débit molaire (Kmol/h)	4	3.5	3.5	4
Fraction molaire				
EtAc	0	0	0.73	0.0078
Eau	0	0.0910	0.1487	0.5748
EtOH	0	0.9100	0.0237	0.0778
HAc	1	0	0.1080	0.3242
Chaleur rebouilleur (Kj/h)	389.73			
Chaleur condenseur (Kj/h)	397.47			

Le produit principal, EtAc est obtenu à 71,32 % en tête de la colonne RD. Il faut noter que le système proposé n'est pas encore dans son état optimisé. Dans ce qui suit, l'on effectuera une

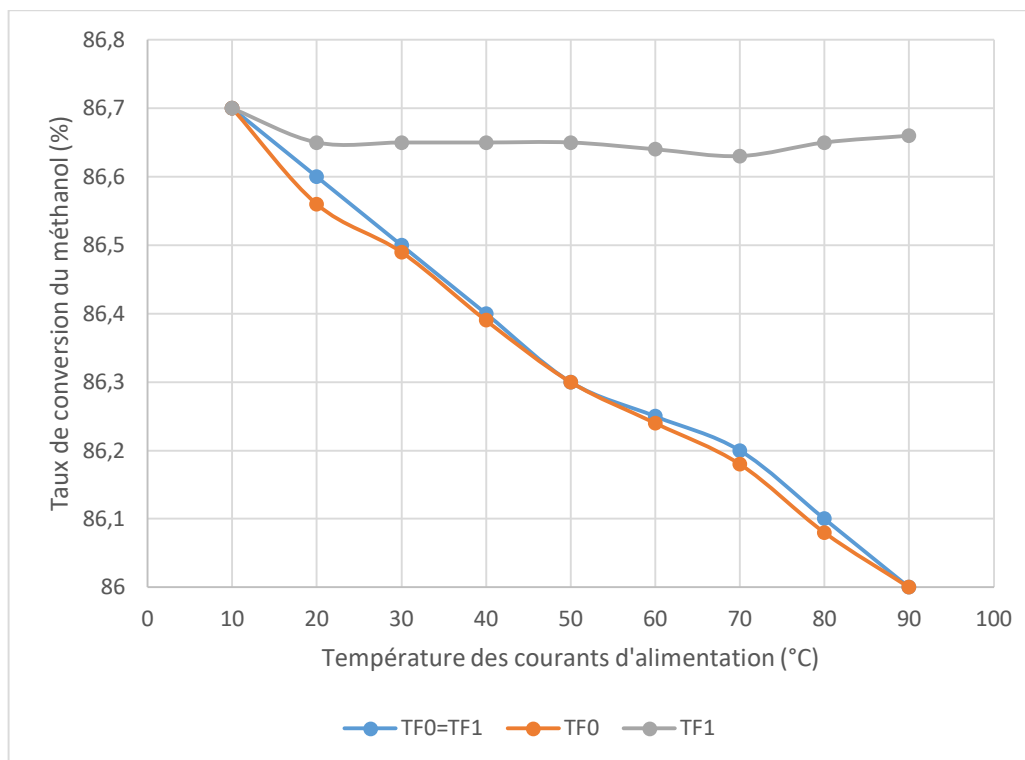
## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

optimisation afin de déterminer la configuration optimale de la colonne RD. Les effets étudiés sont ceux de trois paramètres : température d'alimentation, nombre d'étages et modèle cinétique.

### II.5 Paramétrage du procédé

#### II.5.1 Effet de la température

La figure II.13 présente les résultats de l'effet de la température des courants d'alimentation sur la conversion de l'éthanol dans la colonne RD.



**Fig.II.13.** Effet de la température du courant d'alimentation

En général, l'augmentation de la température d'alimentation diminue la conversion des réactifs et la pureté du produit. La température dans la colonne étant d'environ 80°C, nous alimentons le réactif avec une température proche de la température de la colonne. Dans ce cas l'équilibre entre les phases sera affecté. À une température plus élevée, l'équilibre se déplacera en faveur de la formation du gaz. Ainsi, la composition de vapeur à l'intérieur du plateau augmentera. Comme nous supposons que la réaction ne se produira qu'en phase liquide, cela réduira la conversion d'éthanol et le rendement en acétate d'éthyle.

D'un autre côté, l'introduction de la charge à une température plus basse affectera moins l'équilibre de phase à l'intérieur de la colonne.

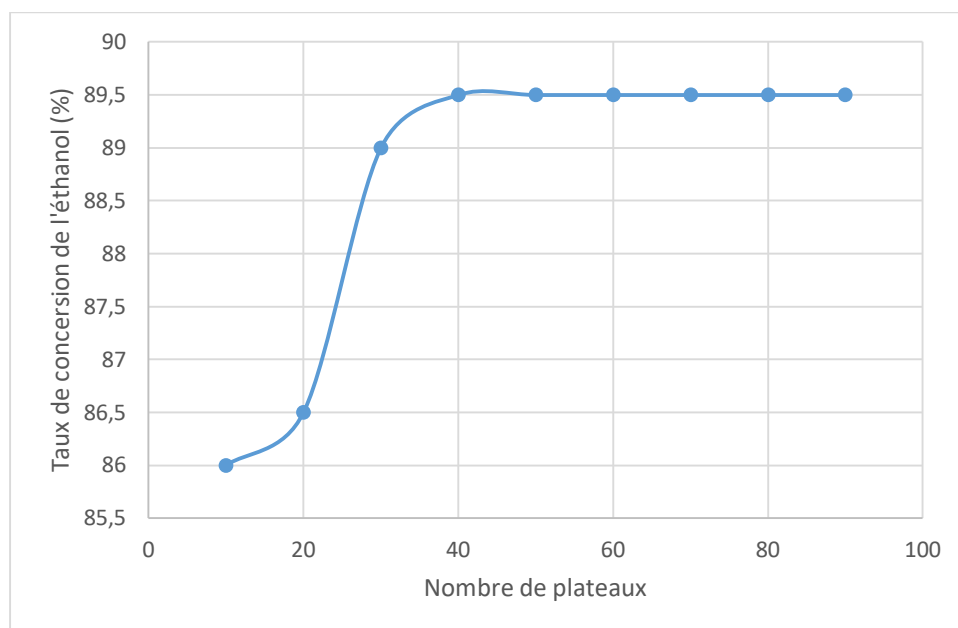
Les variations de TF0 et TF0 = TF1 affectent la conversion car elle diminue avec l'augmentation de la température d'alimentation. La variation de TF1 est insensible à la conversion de l'éthanol

## Partie II. Simulation de la synthèse d'acétate d'éthyle par distillation réactive

car la conversion reste constante. D'après le graphique, nous pouvons déduire que la température pour les deux alimentations de 20°C serait la meilleure option.

### II.5.2 Effet du nombre d'étages

La figure II.14 présente les résultats de l'effet du nombre de plateaux sur la conversion de l'éthanol dans la colonne RD.



**Fig.II.14.** Effet du nombre d'étages

Comme mentionné précédemment, tous les plateaux de la colonne sont réactifs. Par conséquent, une augmentation du nombre d'étapes améliore la conversion. On peut voir de 15 à 30 plateaux, la conversion de l'EtOH augmente de 85 à 88,0% et la pureté de l'EtAc de 70 à 72%. Cependant, l'augmentation de 30 à 50 plateaux n'est pas vraiment efficace. La conversion EtOH et la pureté EtAc ne changent pas trop, donnent plus ou moins la même valeur. En effet, l'augmentation des plateaux augmentera la taille de la colonne RD et donc on aura un temps de séjour plus long. Par conséquent, le nombre optimal d'étapes pour ce cas est de 30.

**Références bibliographiques**

- [1] F. M. Kerton, *Alternative Solvents in Organic Chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.
- [2] H. -J. A. K. Weissrnel, *Industrial Organic Chemistry*, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997.
- [3] P. Dutia, "Ethyl Acetate: A Techno-Commercial Profile," *Chemical Weekly*, pp. 179-186, 10 August 2004.
- [4] R. K. G. V. K. Damandeep Singh, "Simulation of a Plant Scale Reactive Distillation Column for Esterification of Acetic Acid," *Computers and Chemical Engineering*, no. 73, pp. 70-81, 2015.
- [5] H. C. M. Bijay N. Pattanik, "Ethyl Acetate: Properties, Production Processes and Applications- A Review," *International Journal of Current Research and Review Vol. 3*, pp. 23-40, 2011.
- [6] C. M. H. L. E. C. H. H. David J. Hart, *Organic Chemistry: A Short Course*, 13th Edition, Belmont: Brooks Cole, 2012.
- [7] J. G. P. R. A. Fredenslund, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC: A Group Contribution Method*, Amsterdam: Elsevier, 1977.

### CONCLUSION GENERALE

La distillation réactive est l'un des procédés intensifiés des plus reconnus des séparations réactives. Elle est considérée comme une technique prometteuse, du fait que la réaction et la distillation sont rassemblées dans le même équipement.

Dans cette étude, nous avons simulé la réaction d'estérification d'EtAc par le procédé de Fischer à l'aide du simulateur de processus Aspen HYSYS v8.0. Également, nous avons déterminé les effets de quelques variables de fonctionnement sur les performances de la colonne tels que : température de l'alimentation et le nombre d'étages. Sachant que l'augmentation de la température d'alimentation diminue la conversion des réactifs et la pureté du produit, nous avons conclu que la température d'alimentation de 20°C serait la meilleure des choix.

Vu que tous les plateaux de la colonne sont réactifs, une augmentation du nombre d'étapes améliore la conversion. On peut voir de 15 à 30 plateaux, la conversion de l'EtOH augmente de 85 à 88,0% et la pureté de l'EtAc de 70 à 72%. Alors, le nombre optimal d'étapes pour ce cas est de 30.

Comme perspectives, nous suggérons d'étendre cette étude sur d'autres produits difficilement synthétisés par les procédés conventionnels.