

EXEMPLE D'APPLICATION BATCHCOLUMN

PRODUCTION D'ACETATE DE METHYLE DE HAUTE PURETE PAR DISTILLATION REACTIVE

INTERET DE L'EXEMPLE

Cet exemple permet d'appréhender la simulation avec BatchColumn d'une distillation réactive : l'estérification de l'acide acétique. Cet exemple propose également de mettre en place plusieurs événements d'arrêt pour une même étape opératoire.

DIFFUSION	<input checked="" type="checkbox"/> Libre Internet	<input type="checkbox"/> Réservée clients	<input type="checkbox"/> Restreinte	<input type="checkbox"/> Confidentielle
------------------	---	--	--	--

FICHIER BATCHCOLUMN CORRESPONDANT

BATCHCOL_EX_FR-Distillation-reactive.pbpc

Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

Energy

Fives ProSim

Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE

Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30

S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487

www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

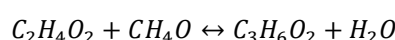
TABLE DES MATIERES

1.	INTRODUCTION	3
2.	CONSTITUANTS.....	5
3.	MODELE THERMODYNAMIQUE.....	5
4.	REACTIONS CHIMIQUES	5
5.	SIMULATION	6
5.1.	Description du procédé	6
5.1.1.	Colonne	6
5.1.2.	Condenseur	6
5.1.3.	Bouilleur.....	6
5.2.	Mode opératoire	7
6.	RESULTATS	9
6.1.	Profils	9
6.2.	Résultats tabulés.....	10
7.	BIBLIOGRAPHIE	11

1. INTRODUCTION

Une distillation réactive est la combinaison d'un réacteur et d'une la colonne de distillation en un seul équipement. Cette opération unitaire peut être opérée avec deux processus se déroulant simultanément, à savoir la réaction et la séparation. La zone réactive peut être le bouilleur et/ou la colonne par elle-même. La distillation réactive présente des avantages par rapport à la distillation conventionnelle : augmentation de la conversion, amélioration de l'efficacité du procédé et de la sélectivité du produit, réduction des coûts d'investissement, réduction des coûts énergétiques grâce à la réduction de la quantité de chaleur au bouilleur dans le cas de réactions exothermiques, et l'évitement de mélanges azéotropiques [AKK15].

La distillation réactive convient aux réactions équilibrées, telles que les réactions d'estérification, comme celle de synthèse de l'acétate de méthyle :



L'acétate de méthyle est utilisé comme solvant dans les colles et les dissolvants pour vernis à ongle, dans la production de polyesters, dans les résines de revêtement et les encres [AKK15], [EDR15]. L'acide acétique réagit avec le méthanol pour produire de l'acétate de méthyle et de l'eau. La réaction étant réversible, sa conversion est limitée par la concentration des produits. Pour déplacer la réaction dans le sens direct, l'élimination du système de l'acétate de méthyle et de l'eau est importante. Le procédé de séparation joue ainsi un rôle important. La distillation réactive peut être utilisée dans ce cas.

BatchColumn, le logiciel de simulation de colonne de distillation discontinues de Fives ProSim, permet notamment de simuler des procédés de distillation réactive. Il permet entre-autre d'étudier l'influence de la position de l'alimentation en réactif, d'adapter le scénario afin de maximiser la production et la pureté du produit d'intérêt, réduire la durée opératoire, la consommation énergétique, etc.

Dans cet exemple le bouilleur est préalablement chargé en méthanol et l'acide acétique est alimentée. Le méthanol sera le réactif en excès. Le catalyseur étant présent uniquement dans le bouilleur, les réactions chimiques n'auront lieu que dans cette partie de l'installation. Le tableau ci-dessous présente, dans l'ordre croissant des températures de bulle, les 4 corps purs et les deux azéotropes homogènes que l'acétate de méthyle forme avec le méthanol et l'eau. Il est à noter que le binaire eau – acétate de méthyle présente une démixtion en phase liquide.

Constituants		T _{bulle} ou T _{azéotrope} (°C)	Fraction massique du constituant 1	Type du système
1	2			
Methanol	Methyl acetate	53,9	0,1710	Homogène
Methyl acetate		57,1		
Methyl acetate	Water	57,7	0,9172	Homogène
Methanol		64,5		
Water		100,0		
Acetic acid		118,0		

Il est proposé un découpage en 4 parties du scénario afin de récupérer et produire suffisamment d'acétate de méthyle à la pureté voulue :

1) Remplissage de la colonne

Cette étape permet de chauffer la charge initiale de la colonne de sa température de stockage (20°C) à sa température d'ébullition puis de remplir les retenues liquides des internes et du condenseur.

2) Démarrage de la réaction

L'alimentation en acide acétique est ouverte. La synthèse de l'acétate de méthyle démarre.

3) Entretien de la réaction

Afin d'entretenir la réaction, l'alimentation en méthanol est ouverte. Le bac de recette au distillat est changé quand la pureté requise en acétate de méthyle est atteinte. Quand l'encours en acide acétique est jugé suffisant, son alimentation est arrêtée et remplacée par une alimentation en méthanol afin de maintenir l'excès en méthanol.

4) Finalisation

Les deux alimentations sont fermées. La réaction continue jusqu'à épuisement de l'acide acétique. Le scénario est arrêté quand le méthanol en excès arrive au distillat.

L'eau étant le constituant le plus lourd, elle se retrouvera dans le bouilleur à la fin des opérations.

2. CONSTITUANTS

Les constituants pris en compte dans la simulation sont les suivants :

Nom	Formule	Numéro CAS ¹
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7
Methanol	CH ₄ O	67-56-1
Methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	79-20-9
Water	H ₂ O	7732-18-5

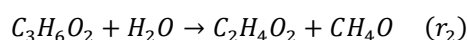
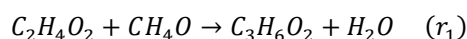
Les constituants proviennent de la base de données standard de Simulis Thermodynamics, serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases utilisé dans BatchColumn. Les propriétés physico-chimiques stockées dans cette base de données sont issues de la base DIPPR [ROW25].

3. MODELE THERMODYNAMIQUE

Du fait du niveau de pression dans ce procédé (1 atm) et de la nature polaire des constituants, le profil thermodynamique « UNIFAC original Hayden-O'Connell » [FRE75] est retenu. Ce modèle repose sur une approche dite hétérogène. Il s'agit d'un modèle prédictif qui ne nécessite donc pas la fourniture de paramètres d'interaction binaire. L'équation d'état Hayden-O'Connell [HAY75] permet de prendre en compte la dimérisation de l'acide acétique en phase gaz. La démixtion en phase liquide est prise en compte pour représenter correctement l'équilibre liquide-liquide-vapeur du binaire eau – méthyl acétate.

4. REACTIONS CHIMIQUES

La réaction d'estérification acide acétique – méthanol peut être décrite par deux réactions, l'une étant l'inverse de l'autre, pour lesquelles les cinétiques sont connues :



Les modèles cinétiques suivent des lois d'Arrhenius exprimées en concentration molaire, dont le tableau ci-dessous présente les paramètres. Les réactions ont lieu en phase liquide.

Réaction	$k_0 \left(h^{-1}/(mol/l) \right)$	$Ea \text{ (cal/mol)}$	$\Delta H_R \text{ (cal/mol)}$
(r_1)	7,2x10 ⁷	10 200	-4 773,901
(r_2)	1,385x10 ⁷	10 200	4 773,901

¹ CAS Registry Numbers® are the intellectual property of the American Chemical Society and are used by Fives ProSim SAS with the express permission of ACS. CAS Registry Numbers® have not been verified by ACS and may be inaccurate.

5. SIMULATION

5.1. Description du procédé

5.1.1. Colonne

La colonne comporte 15 étages théoriques, bouilleur et condenseur compris.

Deux bacs de recette seront utilisés lors de l'opération de distillation.

Deux alimentations seront utilisées : une au bouilleur et une à l'étage 6.

La charge initiale est détaillée ci-dessous :

✓	Température	20°C	
✓	Masse totale	500 kg	
✓	Composition	Acetic acid	5% pds.
		Methanol	95% pds.
		Methyl acetate	0% pds.
		Water	0% pds.

Les retenues liquides sont supposées constantes tout au long de la distillation :

✓	Condenseur	20 l
✓	Colonne	3 l par étage théorique

Le profil de pression est également supposé constant tout au long de la distillation :

✓	Condenseur	1 atm
✓	Perte de charge	0 atm (pas de perte de charge)

L'efficacité des étages est supposée égale à 1 (chaque étage est supposé être un étage théorique).

5.1.2. Condenseur

Le condenseur est supposé idéal total tout au long de la distillation.

5.1.3. Bouilleur

Dans cet exemple, la géométrie du système de chauffe du bouilleur, et l'utilité correspondante, ne sont pas définies.

Le système de chauffe est défini directement dans les étapes opératoires par la quantité de chaleur mise en jeu.

5.2. Mode opératoire

Le mode opératoire est constitué de six étapes. Les paramètres opératoires de ces étapes sont précisés dans les tableaux ci-après. Les paramètres suivants sont les mêmes pour toutes les étapes :

- ✓ Type de fonctionnement : Flux thermique fixé
- ✓ Plateau réactif : 15 (les réactions ont lieu uniquement au bouilleur)
- ✓ Condenseur : Idéal total

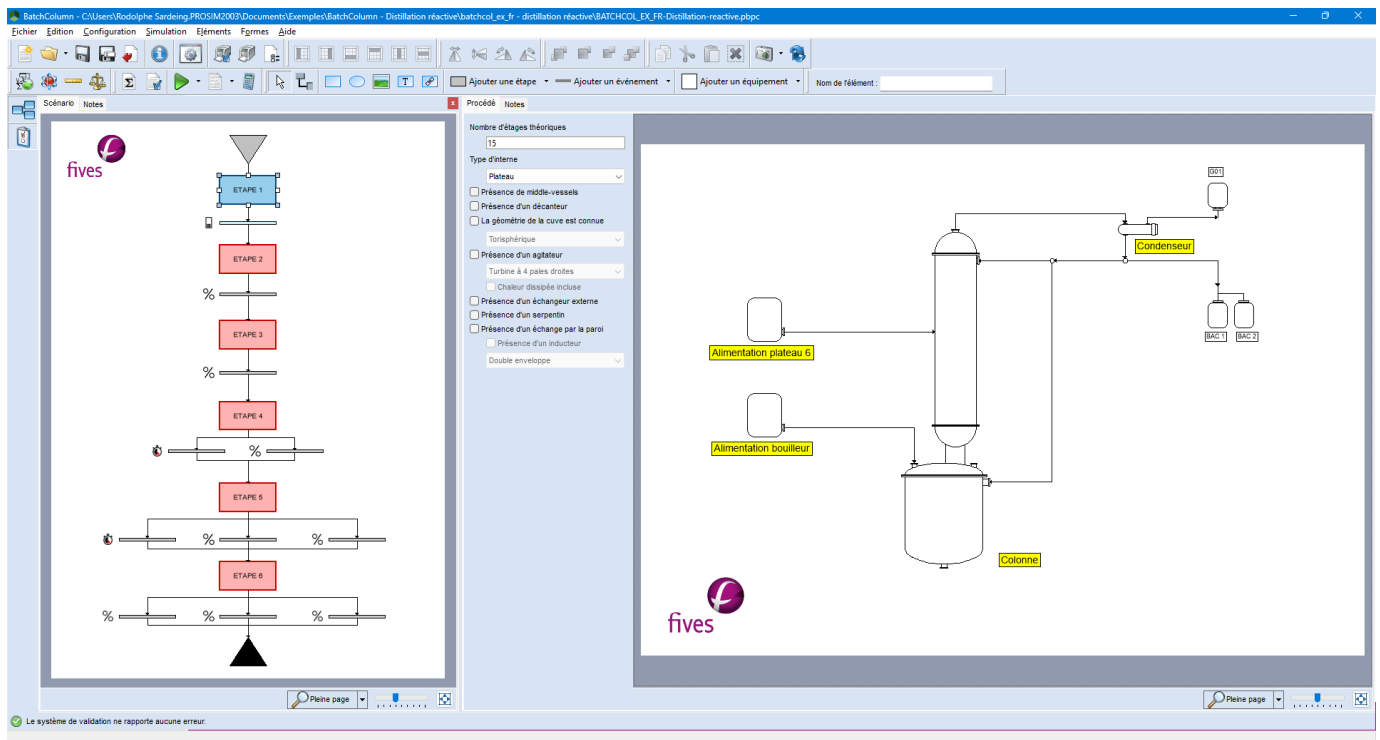
Paramètre	Etape 1	Etape 2	Etape 3
Type	Remplissage	Distillation	
Alimentation active	Aucune	Au bouilleur	A l'étage 6 Au bouilleur
Taux de reflux	-	3	
Quantité de chaleur au bouilleur (kcal/h)	200 000		100 000
Bac de recette	-	Bac 1	
Evénement d'arrêt	Colonne remplie	Fraction au distillat en methyl acetate = 73% pds.	Fraction au distillat en methyl acetate > 80% pds.

Paramètre	Etape 4	Etape 5	Etape 6
Type	Distillation		
Alimentation active	A l'étage 6 Au bouilleur	Au bouilleur	Aucune
Taux de reflux	4	10	5
Quantité de chaleur au bouilleur (kcal/h)	100 000		
Bac de recette	Bac 2		
Evénement d'arrêt	Durée de l'étape = 5 h ou Fraction au distillat en acetic acid > 0,01% pds.	Durée de l'étape = 6 h ou Fraction au bouilleur en acetic acid < 0,01% pds. ou Fraction au bouilleur en methanol < 0,01% pds.	Fraction dans le bac 2 en methyl acetate < 80% pds. ou Fraction au bouilleur en acetic acid < 0,01% pds. ou Fraction au bouilleur en methanol < 0,01% pds.

Le tableau suivant présente les caractéristiques des deux alimentations.

	Alimentation à l'étage 6		Alimentation au bouilleur	
Etape	3 & 4		2 à 4	5
Température (°C)	50			
Pression (atm)	1			
Débit (kg/h)	100	200	50	
Composition (pds./pds.)				
Acetic acid	0	1	0	
Methanol	1	0	1	
Methyl acetate	0			
Water	0			

Le scénario est présenté à gauche de l'écran, et le schéma procédé sur la droite.

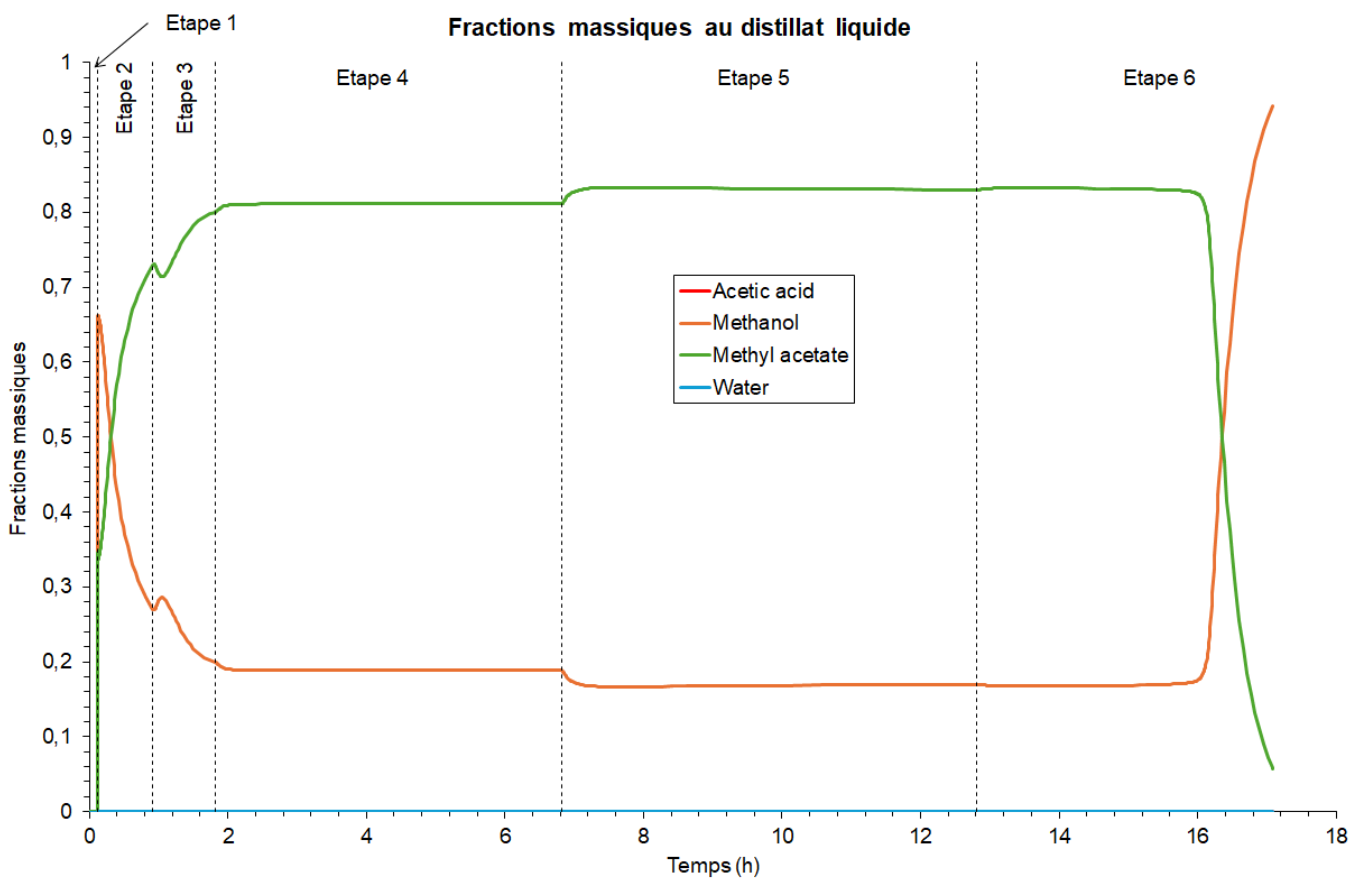


6. RESULTATS

6.1. Profils

Plusieurs profils sont disponibles en fin de simulation (températures, compositions au distillat liquide et au bouilleur, compositions dans les bacs, etc.), avec notamment la figure ci-dessous. Celle-ci montre l'évolution des fractions massiques au distillat liquide. Ces profils permettent de visualiser, entre-autres :

- ✓ L'augmentation régulière de la teneur en acétate de méthyle et la diminution de celle en méthanol.
- ✓ La production en acétate de méthyle a une composition relativement constante.



6.2. Résultats tabulés

Le rapport Word généré à la fin de la simulation contient des tableaux récapitulatifs, entre-autre, le tableau ci-dessous. Celui-ci présente le contenu des bacs de recette, du bouilleur et des retenues liquides (condenseur et plateaux) en fin d'opération. Ce tableau montre que le bac 2 collecte le méthyl acétate produit. En fin d'opération le bouilleur contient un mélange aqueux de méthanol et les retenues liquides (condenseur + étages) très majoritairement du méthanol. Un objectif pourrait être de diminuer la perte en méthyl acétate dans le bac 1.

	Bac 1	Bac 2	Bouilleur	Retenues liquides
Masse (kg)	423	1745	515	45
Composition (% massique)				
Acetic acid	0	0	0,01	0
Methanol	33,15	19,85	21,08	92,56
Methyl acetate	66,85	80,15	0,01	2,10
Water	0	0	78,90	5,34

7. BIBLIOGRAPHIE

- [AKK15] AKKARAVATHASINP S., NARATARUKSA P., PRAPAINAINAR C., "The Effect of Feed Location of a Semi-Batch Reactive Distillation via Esterification Reaction of Acetic Acid and Methanol: Simulation Study", Energy Procedia, 79, 778-783 (2015)
- [EDR15] EDREDER E., MUJTABA I.M., EMTIR M., "Optimal Operation of Batch Reactive Distillation Process Involving Esterification Reaction System", Chem. Eng. Trans., 43, 1387-1392 (2015)
- [FRE75] FREDENSLUND A., JONES R.L., PRAUSNITZ J.M., "Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-Ideal Liquid Mixtures", AIChE J., 21, 1086-1099 (1975)
- [HAY75] HAYDEN J.G., O'CONNEL J.P., "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 209-216 (1975)
- [ROW25] ROWLEY R.L., WILDING W.V., OSCARSON J.L., GILES N.F., "DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties", Design Institute for Physical Properties, AIChE (2025).