

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : **Génie des Procédés**

Filière: **Génie des Procédés**

Spécialité: **Génie chimique**

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de

Master

=====
Simulation d'un réacteur CSTR pour la production de l'anhydride
acétique
=====

Présenté par:

Hamlaoui Ismail

Sous la Direction de : **Dr. KSOURI RABAH**

Juin 2024

Remerciements

Nos remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant toutes ces longues années.

*Nous adressons également nos profonds remerciements à notre encadreur, **Dr. KSOURI Rabah**, Professeur à l'Université de Guelma, pour son aide et ses conseils durant toute la période de préparation de ce travail.*

Nos remerciements vont également à l'ensemble des membres de jury.

Nous tenons particulièrement à exprimer nos remerciements à tous les enseignants du Département de Génie des Procédés, Université de Guelma.

Enfin, un grand merci à tous ceux, qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions.

Dédicaces

A mes parents

A mes deux chers frères IBRAHIM et MOHAMED

A la famille HAMPLAOUI et KHOUALDIA

A tous ceux que j'aime

Résumé :

Notre travail consiste à étudier La production de l'Anhydride Acétique dans un réacteur CSTR en utilisant la simulation par « ASPEN PLUS». Le réacteur est destiné à mélanger l'éthanone (Ketene) et l'acide Acétique. La réalisation de cette étude a été menée à l'aide du logiciel de simulation ASPEN PLUS version 9, en utilisant deux modèles thermodynamiques Wilson-Nothnagel (WLS_NTH) et Non-Random Two Liquids - Hayden O'connell (NRTL-HOC).

Mots clés : ASPEN PLUS, réacteur CSTR, Anhydride Acétique, simulation.

Abstract:

Our work consists in studying the production of Acetic Anhydride in a CSTR reactor using the simulation by "ASPEN PLUS". The reactor is intended for mixing ethanone (ketene) and Acetic acid. The realization of this study was carried out using the ASPEN PLUS simulation software version 9, using two thermodynamic models Wilson-Nothnagel (WLS_NTH) and Non-Random Two Liquids - Hayden O'Connell (NRTL-HOC).

Key words: ASPEN PLUS, CSTR reactor, acetic anhydride, simulation.

موجز:

يتكون عملنا في دراسة إنتاج أنيدرايد الخل في مفاعل CSTR باستخدام المحاكاة من قبل "ASPEN PLUS". المفاعل مخصص لخلط الإيثانون (كيتين) وحمض الخليك. وقد تم تنفيذ هذه الدراسة باستخدام ASPEN PLUS محاكاة البرمجيات الإصدار 9 ، وذلك باستخدام اثنين من النماذج الحرارية ويلسون-نوثناجيل (ولسن) وغير عشوائية اثنين من السوائل-هايدن أوكونيل (نرتل-هووك).

الكلمات المفتاحية: ASPEN PLUS ، مفاعل CSTR ، أسبتيك أنيدرايد ، محاكاة.

Table de matière

Remerciements	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	III
Liste Des Figures	VII-VIII
Introduction.....	1

Partie I: Approche Théorique

Chapitre 1 : Généralité sur l'anhydride acétique

1 Introduction :.....	2
2 Synthèse :.....	2
2.1 via le cétène :	2
2.2 Procédé Eastman :	2
2.3 Procédé BP Chemicals :	2
3 Utilisation et sources d'émission :	3
4 Applications :.....	3
4.1 Rôle dans la synthèse de l'aspirine :.....	3
4.2 Rôle dans la synthèse du paracétamol :.....	3
4.3 Rôle dans la synthèse de l'acétate de cellulose :	3
4.4 Rôle dans la synthèse de la vanilline :.....	3

Chapitre 2 : Les équations d'état

1 Introduction :.....	4
2 Les équations d'état (EOS):.....	4
2.1 Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK):	4
2.2 Equation d'état de PENG-ROBINSON (1976) :	5
2.3 Equation de REDLICH-K WONG (RK):.....	6
3 Ensemble de méthodes avec les règles de mélanges avancées :.....	6
3.1 Chao- Seader :.....	6
3.2 Équation d'état de Redlich Kwong :	7
3.3 Équation de Lee, Kesler, Plöcker :.....	7

3.4	Grayson-Streed :	7
3.5	Le modèle de Wilson :	8
3.6	Le modèle NRTL :	9
4	Conclusion :	10

Chapitre 3 : Les modèles réacteurs

1	Introduction :	11
2	Réacteurs idéaux :	11
2.1	Réacteur continu (CSTR) :	12
2.2	Réacteur discontinu (BATCH) :	13
2.3	Réacteur à écoulement piston (PFR) :	15
2.4	Réacteur à lit fixe :	16
2.5	Réacteur semi-continu :	16
2.6	Réacteur avec recyclage :	17
2.7	Cascade de réacteurs :	18
3	Réacteurs non idéaux :	18
4	R Stoic :	18
5	R Yield:	19
6	Equilibruim :	19
7	Le modèle Kinetic :	20
8	Les déclinaisons classiques :	20
9	Conclusion :	21

Chapitre 4 : Simulateur et simulation

1	Introduction :	22
2	Définition de la simulation :	22
3	Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs :	22
4	Objectifs de la simulation :	22
5	Utilisation de simulation:	23

6	Choix des modèles :	23
7	Modèle thermodynamique :	23
8	Modes de fonctionnement des simulateurs :	23
9	Cinétique chimique :	24
9.1	Effet du débit d'alimentation :	24
9.2	Effet de la température du réacteur :	24
9.3	Effet du volume du réacteur :	24
10	Présentation du simulateur ASPEN PLUS :	25
10.1	Définition :	25
10.2	Les principales caractéristiques d'Aspen Plus :	25
10.2.1	Opérations unitaires et les courants :	25
10.2.2	Calcul de recyclage :	26
10.2.3	Le système de propriétés physiques :	26
10.3	Les méthodes qui déterminer le constante de vitesse dans ASPEN PLUS :	27
10.3.1	Cinétique :	25
10.3.2	Equilibre :	27
10.4	Les étapes de simulation :	27

Partie II: Approche Pratique

Chapitre 5: Résultats et Discussion

1	Aspen Plus simulation de CSTRS :	34
1.1	Configuration de la simulation :	34
1.2	Spécification des réactions :	40
1.3	Resultats :	43
	Conclusion générale :	52
	Bibliographie :	55-57

Listes des figures

Chapitre 3 : Les modèles de réacteurs

Figure(3.1): Reacteur contenu (CSTR)	12
Figure(3.2): reacteur discontinu (BATCH).....	15
Figure(3.3): Reacteur piston (PFR).....	15
Figure(3.4): Reacteur semi contenu	17

Chapitre 4 : Simulateur et simulation

Figure(4.1): Start Aspen plus	27
Figure(4.2): Interface de démarrage « propriété »	28
Figure(4.3): Propriété Setup.....	28
Figure(4.4): Propriété _ input component_	29
Figure(4.5): Méthodes	30
Figure(4.6): Thermodynamic Model –NRTL-	30
Figure(4.7): Interface de simulation.....	31
Figure(4.8): Diagram Txy.....	32
Figure(4.9): Diagram Pxy	32
Figure(4.10): Diagram Gibbs energy of mixing	33
Figure(4.11): Diagram of V-FL	33

Chapitre 5: Résultats et Discussion

Figure(5.1): Simulation Open Aspen Plus.....	34
Figure(5.2): Fenêtre Aspen Plus avec feuille de flux.	34
Figure(5.3): Spécification des unités.....	35
Figure(5.4): Sélection du composant éthane.....	35
Figure(5.5): l'Ethanone (Keten) ; l'Acide Acétique ; l'anhydride Acétique sont ajoutés comme composants.	36
Figure(5.6): Méthode de sélection des propriétés physiques.....	36
Figure(5.7): Méthode « WLS-NTH » choisie.....	37
Figure(5.8): Types de réacteurs.....	37
Figure(5.9):Placer RCSTR sur le schéma.....	38
Figure(5.10):Diagramme final	38

Figure(5.11): Propriétés d'Acide Acétique en termes de T, P et de débit de composition.	39
Figure(5.12): Propriétés d'Ethanone « Keten » en termes de T, P et de débit de composition.	39
Figure(5.13): Spécifications du bloc «RCSTR»	40
Figure(5.14): Configuration des réactions.	40
Figure(5.15): Taux de réaction selon la loi de puissance.	41
Figure(5.16): Spécification du type de réaction.	41
Figure(5.17): Spécification des réactifs et des produits pour la réaction	42
Figure(5.18): Spécification des paramètres cinétiques pour la réaction.	43
Figure(5.19): Exécution de la simulation	43
Figure(5.20): Résultats de flux.....	44
Figure(5.21): Resultats	45
Figure(5.22): Txy diagram AcidAcit \ Acit-01-.....	46
Figure(5.23): Txy diagram Keten \ Aceti-01-.....	47
Figure(5.24): Gibbs free energy mixing for Acid Acit /Aceti-01-.....	48
Figure(5.25): Pxy diagram for AcidAcit /Aceti-01-.....	49
Figure(5.26): Pxy diagram for Keten /Aceti-01-.....	50
Figure(5.27): V-FL sur Temperature d'Aceti-01-.....	51

Liste des abréviations

Wilson-Nothnagel (WLS_NTH)

Non-Random Two Liquids-Hayden O'Connell (NRTL-HOC).

V est le volume du gaz.

N est le nombre de moles de gaz.

R est la constante des gaz parfaits.

T est la température en kelvins.

P est la pression.

V-FL est le débit volumique (volume flow)

METSPEC : Metric Units for Specialty Chemicals Applications

CSTR : continuous stirred tank reactor

Introduction

Introduction

Introduction :

Le génie des procédés est un domaine d'ingénierie, qui se penche sur l'application de la chimie physique dans l'industrie. Plus généralement, c'est un domaine dont le but principal est de transformer de la matière (par des processus chimiques, voire physiques) dans l'industrie.

Le génie des procédés consiste à concevoir, dimensionner et gérer le fonctionnement d'un procédé à différentes transformations chimiques et physiques.

Le génie des procédés est couplé au génie chimique, et quelquefois ces notions sont utilisées pour désigner la même chose - une petite différence entre les deux est que le génie des procédés se concentre sur le global, alors que le génie chimique s'intéresse au théorique, aux concepts et équations qui régissent le système étudié.

Le génie des procédés est un domaine très vaste, on peut faire des choses très intéressantes. Dans des études de génie de procédés, on fait de la physique, de la chimie, de la modélisation informatique, des mathématiques. C'est un domaine qui permet vraiment d'aller au bout des choses, de comprendre énormément sur la matière, sur le monde qui nous entoure.

Le génie chimique se situe à la convergence de plusieurs disciplines et étudie les transformations, les transports et les transferts de la matière, de l'énergie et de la quantité de mouvement pour établir des lois et des corrélations utilisables lors de la transposition ou de l'extrapolation à l'échelle industrielle. Le génie chimique ou génie des procédés s'intègre dans les secteurs suivants :

Laboratoire de contrôle qualité ; Industries chimique et para chimique ; Industrie Pharmaceutique ; Industries pétrolière et pétrochimique ; Ingénierie et industries d'équipement ; Environnement : traitement de l'eau, de l'air, des déchets ; Industrie agroalimentaire et bioindustries ; Industries diverses : métallurgie, textile, caoutchouc, verre, papier, etc.....

L'anhydride acétique est un additif alimentaire autorisé utilisé pour modifier les amidons, des ingrédients alimentaires. Il est également utilisé comme ingrédient non médicamenteux dans des produits pharmaceutiques. [1]

Notre travail consiste à étudier la réaction l'acide acétique et l'éthanone (Keten) dans un réacteur CSTR par simulation « ASPEN PLUS». La réalisation de cette étude a été menée à l'aide de logiciel de simulation ASPEN PLUS version v9, en utilisant la méthode de : Wilson-Nothnagel (WLS_NTH) et Non-Random Two Liquids-Hayden O'connell (NRTL-HOC).

Partie I
Approche Théorique

Chapitre 1 :

Généralité sur l'anhydride acétique

Généralité sur L'anhydride Acétique

1 Introduction :

L'anhydride acétique ou anhydride éthanoïque est l'anhydride de l'acide acétique; il est obtenu en liant deux molécules d'acide acétique par condensation avec élimination d'eau (d'où le nom d'anhydride). L'anhydride acétique dégage des vapeurs irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Ses effets sur le corps humain sont principalement des brûlures cutanées dues à un contact avec la peau et des effets lacrymogènes dus aux gaz volatils. Il faut donc le manipuler avec du matériel de protection et sous une hotte qui aspire les gaz dangereux. Il s'hydrolyse facilement avec l'humidité de l'air et est inflammable.

2 Synthèse :

La synthèse de l'anhydride acétique peut être menée selon trois processus [1] :

2.1 via le cétène :

L'acide acétique est craqué à haute température et sous vide :



cette réaction est catalysée par des esters de l'acide phosphorique comme le phosphate de triéthyle puis le cétène réagit sur l'acide acétique :



2.2 Procédé Eastman :

L'anhydride acétique est fabriqué industriellement par carbonylation de l'acétate de méthyle :



Cette réaction est catalysée avec du rhodium.

2.3 Procédé BP Chemicals :

Il s'agit comme le procédé Eastman d'une insertion de CO dans l'acétate de méthyle mais un sel d'ammonium quaternaire est utilisé comme cocatalyseur pour produire un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique.

Généralité sur L'anhydride Acétique

3 Utilisation et sources d'émission :

L'anhydride acétique est utilisé comme agent d'acétylation ou de déshydratation pour la fabrication de :

- Fibres d'acétate de cellulose
- Plastiques
- Produits pharmaceutiques comme l'acide acétylsalicylique
- Colorants explosifs
- Parfums.

Il est aussi utilisé comme agent d'estérification pour l'amidon alimentaire. [14 - 16].

4 Applications :

4.1 Rôle dans la synthèse de l'aspirine :

L'anhydride acétique est utilisé pour faire la synthèse de l'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine en réagissant avec l'acide salicylique. La réaction à reflux est rapide et totale.

4.2 Rôle dans la synthèse du paracétamol :

L'acylation du p-aminophénol avec de l'anhydride acétique permet d'obtenir du paracétamol.

4.3 Rôle dans la synthèse de l'acétate de cellulose :

L'anhydride acétique est utilisé pour faire de l'acétate de cellulose par réaction avec la cellulose.

4.4 Rôle dans la synthèse de la vanilline :

L'anhydride acétique est employé lors de la synthèse de la vanilline pour transformer l'isoeugénol en acétate d'isoeugénol. Cette réaction est une acétylation.

Chapitre 2 :

Les équations d'état

Les équations d'état

1 Introduction :

Les équations d'états ont pratiques pour modéliser le comportement thermodynamique des phases fluides (gaz et liquide). Elle proposent d'exprimer la relation entre les variables P, V et T sous la forme: $f(P, T, V, n) = 0$. L'intérêt principal de ce type d'équation est de permettre le calcul de l'ensemble des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases (moyennant l'adjonction d'une équation d'état thermique type $T = f(U)$).

2 Les équations d'état (EOS):

L'équation d'état la plus connue est bien sûr la loi des gaz parfaits: $PV = NRT$

Cette équation correspond à la loi que suit un gaz idéal. Elle suppose que les molécules n'ont pas de taille, et n'interagissent pas entre elles. Une manière de voir cette équation est l'idéalité absolue, contrairement à une idéalité par rapport à une référence (comme dans le cas des modèles d'excès).

Les modèles basés sur des équations d'état (RK, SRK, PR, etc.) sont souvent utilisés pour calculer les systèmes d'hydrocarbures et les systèmes proches des idéaux. Par rapport à d'autres modèles, leur avantage réside dans l'utilisation de coefficients d'interaction binaire. Habituellement, l'équation d'état est utilisée pour calculer toutes les caractéristiques du produit en termes de température et de fraction molaire.

Parmi les nombreuses équations d'état existantes, on citera deux d'entre elles, très utilisées dans tous les programmes de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides, ces équations sont :

2.1 Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK):

L'équation empirique de REDLICH-KWONG a connu depuis son origine, plusieurs centaines de modifications qui visent à la rendre plus performante. Ses formes les plus récentes sont celle de : SOAVE-REDLICH-KWONG et PENG ROBINSON.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)}$$

Les équations d'état

SOAVE a introduit les relations suivantes pour exprimer la fonction $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = a c \alpha(T_R)$$

Avec :
$$(T_R) = [1 + (1 - \sqrt{T_R})]^2$$

Le coefficient m est calculé en fonction du facteur acentrique ω :

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$$

2.2 Equation d'état de PENG-ROBINSON (1976) :

L'équation de PENG ROBINSON diffère de l'équation de SOAVE par l'expression du terme d'attraction. Elle a été introduite en vue d'améliorer les résultats obtenus par l'équation de SOAVE notamment en ce qui concerne le calcul des densités en phase liquide, sans modifier le nombre paramètres:

$$P = \frac{RT}{V - B} - \frac{\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)}$$

Les termes $a(T)$ et b sont définis comme suit :

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T^2}{P_C} \alpha(T)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_C}{P_C}$$

Avec : T_c : Température critique ;

P_c : Pression critique.

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Lorsqu'il s'agit d'applications industrielles liées au raffinage du pétrole, au traitement de gaz et de pétrochimie, l'équation d'état de PENG ROBINSON (PR) établie en 1976 est généralement le modèle le plus recommandé. Elle permet de résoudre avec exactitude tous les systèmes constitués d'une seule phase, les systèmes bi-phasiques ou même tri-phasiques, avec

Les équations d'état

un haut degré d'efficacité et de précision. De plus, ce modèle est applicable sur une large gamme de conditions opératoires, au même titre d'ailleurs que le modèle SRK.

Les domaines d'applications de l'équation de PENG ROBINSON sont indiqués dans le tableau suivant :

Equation	Température (°C)	Pression (bar)
PR	>-271	10000

L'équation de Peng-Robinson est recommandée pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des hydrocarbures sous pression (application en pétrochimie, au gaz naturel), ses résultats sont comparables à l'équation SRK. Avec cette dernière, l'équation de Peng-Robinson est essentielle et relativement irremplaçable pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur sous pression [20].

2.3 Equation de REDLICH-K WONG (RK):

Considérée comme l'équation d'état la plus simple, elle est largement utilisée pour prédire l'état de la phase gazeuse [19].

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \frac{1}{V(V+b)}}$$

3 Ensemble de méthodes avec les règles de mélanges avancées :

3.1 Chao- Seader :

La méthode de Chao-Seader (CS) est la combinaison d'un ensemble de méthodes couplée à une corrélation. Dans la méthode de Chao Seader, la phase gaz est modélisée par l'équation d'état de Redlich-Kwong, et la phase liquide est modélisée par la théorie des solutions régulières de Scatchard-Hildebrand. L'apport de la méthode de Chao-Seader est d'ajouter une corrélation pour le coefficient de fugacité de la phase liquide pure ϕ_L pur.

Cette méthode est utile pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des hydrocarbures lourds et hydrogénés. Elle est indiquée pour des utilisations jusqu'à 120 bar et 260°C environ.

Les équations d'état

Toutefois, on lui préférera la méthode de Grayson-Streed, proposant un domaine plus grand (T et P).

3.2 Équation d'état de Redlich Kwong :

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre (a) par rapport à la température. L'équation "RK" est plus précise que Van der Waals, notamment pour la phase vapeur mais n'apporte pas d'amélioration significative dans le calcul des équilibres liquide – vapeur. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique (Tc) et la pression critique (Pc) du corps pur i. Cette équation peut s'écrire de la manière :

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a_i(T)}{V(V + b)}$$

$$\text{Avec : } a = \frac{0,4274R^2T_c^{2,5}}{p_cT_c^{0,5}} \quad b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

3.3 Équation de Lee, Kesler, Plöcker :

Cette méthode permet l'estimation de la pression de vapeur saturante et le facteur de compressibilité à une température donnée pour tout composé dont Tc, Pc et ω sont connus. C'est le modèle le plus précis pour le calcul des enthalpies des gaz [21].

$$Z = Z(0) + \frac{W}{W(r)} (Z(r) - Z(0)) = Z_0 + WZ_0$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{P_r V_r}{T_r}$$

3.4 Grayson-Streed :

La méthode Grayson-Streed (GS) est une amélioration de la méthode de Chao-Seader. La fugacité de la phase liquide pure est calculée à l'aide d'une corrélation (Curl-Pitzer), utilisant le facteur acentrique :

Les équations d'état

$$\log \phi_i = \log \phi_i^L + \omega_i \log \phi_i^V$$

Où ϕ_i^L et ϕ_i^V dépendent de T et P et des constantes associées au composant.

Cette méthode est utile pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des hydrocarbures lourds et Hydrogénés. Elle est meilleure que la méthode de Chao-Seader et est indiquée pour des utilisations jusqu'à 200 bar et 430°C environ [19].

3.5 Le modèle de Wilson :

Le modèle de Wilson [22], est un modèle thermodynamique à enthalpie libre d'excès. C'est un modèle classique du Génie des Procédés pour la prédiction d'équilibres liquide-vapeur ou de l'estimation d'enthalpie libre d'excès de mélanges miscibles.

Le concept important de ce modèle (partagé par d'autres modèles qui ont suivi comme UNIQUAC, UNIFAC...) est le concept de composition locale. Cette hypothèse implique que la composition locale autour d'une molécule i est indépendante de la composition locale autour d'une molécule j différente (la concentration autour d'une molécule est différente de la concentration de la solution). La notion de composition locale fait intervenir ce que l'on appelle le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins autour d'une molécule, utile pour quantifier les variations d'énergie lors d'un mélange. Le principe de ce concept ne sera pas plus développé ces lignes. Au final, la composition locale peut être étendue à toute la solution par l'intermédiaire de facteurs de Boltzmann. À noter que ce type de modèles n'est pas cohérent thermodynamiquement, l'hypothèse de la composition locale étant fautive comme l'ont montré F. Mc Dermott [22, 23]. Cela ne les empêche pas d'être par ailleurs meilleurs pour modéliser les écarts à l'idéalité dans la phase liquide. Modèle de Wilson : équation et utilisation Dans sa forme initiale, le modèle de Wilson exprime ΔG^E sous la forme:

$$\frac{G_m^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{ji} \right)$$

Où x_i est la fraction molaire de l'espèce i et A_{ji} des paramètres ajustables tels que $A_{ii} = 0$ et $A_{ij} = -A_{ji} \neq 0$.

Les équations d'état

Le coefficient d'activité s'écrit ainsi:

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(1 - \sum_j x_j A_{j/i}\right) + 1 - \sum_j \left[x_j (1 - A_{i/j}) / \left(\sum_k x_k A_{k/j} \right) \right]$$

Les deux paramètres A_{ij} et A_{ji} sont positifs si l'écart à l'idéalité l'est ($\ln \gamma_i > 1$), et ils sont négatifs dans le cas contraire ($\ln \gamma_i < 1$). Si les deux paramètres correspondant sont de signes opposés, l'écart à l'idéalité dépendra de l'effet prédominant entre les deux espèces. Enfin, un paramètre égal à l'unité signifie une interaction nulle entre les deux entités. Pour déterminer les valeurs de ces paramètres ajustables, des données expérimentales sont requises, ce qui fait du modèle Wilson un modèle semi-empirique. Dans le cadre d'un mélange binaire, il ya donc deux paramètres à identifier: A_{12} et A_{21} . Ils sont obtenus à partir de données expérimentales. L'équation de Wilson est réputée pour donner une bonne représentation de l'enthalpie libre d'excès pour un grand nombre de mélanges liquides contenant des solvants miscibles. Elle se montre particulièrement efficace dans le cas de solutions polaires ou de composés associatifs (comme les acides carboxyliques) dans des solvants non polaires. Le modèle de Wilson souffre cependant de deux désavantages : il n'est pas intéressant pour les systèmes où les fonctions $\ln \gamma_i = f(x_i)$ montrent des minima, et il ne prédit pas les équilibres liquide-liquide.

3.6 Le modèle NRTL :

NRTL, pour Non-Random Two Liquids [25], est un modèle thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : les concepts de composition locale (c.f. Wilson) et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules. Précédemment dans le modèle de Wilson, ces deux aspects étaient réunis dans les paramètres ajustables. Dans le cas de NRTL, un nouveau paramètre apparaît pour prendre en compte la répartition non aléatoire des molécules (le paramètre α). Dans le cas de NRTL pour un mélange binaire ($x_1 + x_2 = 1$), l'expression de l'enthalpie libre d'excès est la suivante :

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

Les équations d'état

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$$

Où g_{ij} est un paramètre d'interaction caractéristique des interactions $i-j$, de la même manière que les A_{ij} du modèle de Wilson, et (α_{12}) le paramètre de dispersion non aléatoire de la solution. Si ce dernier est fixé à zéro, la solution est complètement aléatoire. En pratique, sa valeur se situe entre 0,20 et 0,47. Elle est souvent arbitrairement fixée à 0,20 pour les équilibres liquide-liquide, ou à 0,30 pour les équilibres liquide-vapeur. Il reste alors à déterminer $(g_{12} - g_{22})$ et $(g_{21} - g_{11})$. La relation entre la composition et le coefficient d'activité qui permet d'établir ces valeurs et de calculer la solubilité est:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

Le modèle NRTL ne connaît pas les mêmes limitations que le modèle de Wilson, et est parfaitement utilisable pour des mélanges partiellement miscibles (LLE). Il excelle d'ailleurs dans tous les systèmes fortement non idéaux ou dans des mélanges de solvants partiellement immiscibles (équilibres liquide-liquide). Pour des mélanges modérément non-idéaux, il ne se montre pas plus intéressant que des équations simples du genre VanLaar ou Margules.

4 Conclusion :

Il existe un très grand nombre de modèles thermodynamiques permettant d'accéder de manière prédictive ou pseudo-prédictive à des grandeurs thermodynamiques ou à des écarts à l'idéalité permettant le calcul d'équilibre entre phases. Avant toute émulation de procédé, il est essentiel de choisir le modèle thermodynamique adéquat, sous peine d'obtenir des résultats quantitativement faux.

Les logiciels de simulations intègrent généralement les modèles présentés ci-dessus (à part les plus récents). Avant de les utiliser, il est vital de vérifier la présence de tous les paramètres d'interaction utiles, sous peine de mettre en pratique un modèle tronqué de son intérêt.

Chapitre 3 :

Les modèles de réacteurs

1 Introduction :

En chimie, un réacteur est une enceinte ou récipient apte à la réalisation et l'optimisation de réactions chimiques et généralement de procédés de transformation de la matière (génie des procédés). Le but recherché dans un réacteur est l'homogénéité du milieu réactionnel du point de vue de la température et du mélange des réactifs.

Par exemple :

- Cuve : réacteur ouvert à l'atmosphère permettant de faire une transformation chimique ;
- Bioréacteur : réacteur permettant de faire une transformation biologique. Dans le cas d'une fermentation, on utilise aussi le terme de fermenteur ;
- Grignard : réacteur permettant de travailler sous légère pression ou dépression ;
- Autoclave : réacteur permettant de travailler sous forte pression.

En fonction des limitations imposées par la sécurité, la thermodynamique ou la cinétique, l'ingénieur-chimiste est chargé de dimensionner le réacteur afin d'optimiser la performance du procédé. Comme il n'est pas possible d'obtenir un taux de conversion de 100 %, un bon dimensionnement permet de réduire les coûts de séparation et de réduire la quantité de déchets.

2 Réacteurs idéaux :

Dans le domaine du génie chimique, on trouve trois grandes classes de réacteurs :

- Les réacteurs qui travaillent avec des flux continus :
 1. Les réacteurs continus ou ouverts (en anglais CSTR - Continuous Stirred-Tank Reactor) ;
 2. Les réacteurs à écoulement piston (PFTR - Plug Flow Tubular Reactor) ;
 3. Les réacteurs discontinus ou fermés (batch Reactor) ;
 4. Les réacteurs semi-continus ou semi-fermés (Fed-batch) qui se situent entre le réacteur fermé et le réacteur ouvert.

Les modèles de réacteurs

Ces réacteurs sont appelés aussi réacteurs idéaux, car ils servent de modèle de base pour le design de procédés chimiques. Ils sont définis par un certain nombre d'hypothèses qui facilitent la modélisation du procédé. [17]

Le bilan de matière global sur un système quelconque s'écrit en termes de débits (flux) massiques $Q_m^e = Q_m^s + \frac{dm}{dt}$

Q_m^e et Q_m^s sont respectivement les débits massiques totaux entrant et sortant du système. $\frac{dm}{dt}$ est le terme d'accumulation de masse totale.

En régime permanent, il n'y a pas de terme d'accumulation. P_o est le terme d'accumulation de masse totale. Un système fermé, il n'y a pas de termes d'entrée ni de sortie. [18]

2.1 Réacteur continu (CSTR) :

Les hypothèses liées au modèle du réacteur continu sont les suivantes :

Mélange homogène au niveau moléculaire ; température homogène du milieu ; volume et densité constants (débit d'entrée = débit de sortie) ; concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur.

Il satisfait au bilan suivant : ENTRÉE + SOURCE + PUIITS = SORTIE.

Un tel bilan est dit stationnaire (propriété du réacteur continu après sa phase de démarrage c'est-à-dire dans sa phase de production), c'est-à-dire que la température ainsi que les concentrations des composants du milieu ne changent pas avec le temps. Voir la Figure (III.1)

- Bilan matière :

$$R_i \cdot V + (C_{i \text{ entrée}} - C_{i \text{ sortie}}) \cdot \dot{V}$$

- Bilan d'énergie :

$$\rho \cdot C_p \cdot V \cdot (T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}}) + U \cdot A \cdot (T_{\text{manteau}} - t_{\text{réacteur}}) + R \cdot -\Delta_r H \cdot V$$

- Avantage :

Les modèles de réacteurs

1. Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps.
 2. Haute performance.
 3. Bon pour des études cinétiques.
 4. Travaille à des faibles concentrations de réactifs (meilleure sécurité, meilleure conversion pour des ordres de réactions inférieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le substrat).
- Désavantage :
 1. Moins bonne conversion pour des ordres de réactions supérieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le produit.
 2. Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).
 3. Ne permet pas des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires.

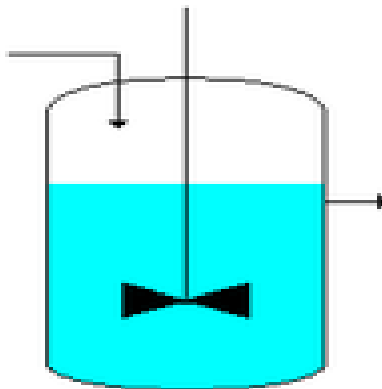


Figure (3.1):Réacteur contenu (CSTR)

2.2 Réacteur discontinu (BATCH) :

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu sont les suivantes :

Mélange homogène au niveau moléculaire ; température homogène du milieu ; volume constant (débit d'entrée = débit de sortie = 0). Voir la Figure(III.2)

Il satisfait au bilan suivant : SOURCE + PUIITS = ACCUMULATION. Un tel bilan est dit transitoire, c'est-à-dire que les concentrations des composants du milieu changent avec le

Les modèles de réacteurs

temps. La température peut rester constante (réacteur isotherme) ou non. Mathématiquement cela donne :

- Bilan de matière : $V \cdot \frac{dC_i}{dt} = R_i \cdot V$

- Bilan d'énergie (trois possibilités)

1. Mode poly tropique : $m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = U \cdot A \cdot (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R \cdot -\Delta_r H.$

2. Mode isotherme : $U \cdot A \cdot (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R \cdot -\Delta_r H \cdot V = 0$

3. Mode adiabatique : $m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = R \cdot -\Delta_r H \cdot V$

- Avantage :

1. Installation simple et offrant une très grande polyvalence.
2. Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la température).

- Désavantage :

1. Travaille à des concentrations de réactifs élevées au début de la réaction (problème de sécurité, moins bonne conversion en cas d'inhibition par le substrat).
2. Nécessite un temps mort entre chaque opération (remplissage, vidange, nettoyage) qui nuit à la performance.

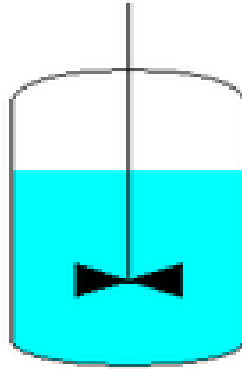


Figure (3.2):reacteur discontinu (BATCH)

2.3 Réacteur à écoulement piston (PFR) :

Les hypothèses liées au modèle du réacteur piston sont les suivantes :

le mélange radial est considéré comme parfait ; l'écoulement est de type piston ; la densité constante ; pas de mélange axial. Voir la Figure (III.3)

Il satisfait au bilan suivant : ENTRÉE + SOURCE + PUISS = SORTIE.

Le réacteur est considéré à l'état stationnaire, mais possède un profil de température et de concentration en fonction de son axe. On considère non pas le réacteur dans sa totalité, mais on le divise en fine tranche, ce qui permet d'écrire :

- Bilan de matière : $\frac{dC_i}{dt} = R_i$ Pour une tranche d'épaisseur dL et de volume dV ;
- Bilan d'énergie : $m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dV} = U \cdot dA \cdot (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R \cdot -\Delta_r H$
- Avantage :
 1. Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps.
 2. Haute performance.
- Désavantage :
 1. Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).



Figure (3.3):Reacteur piston (PFR)

2.4 Réacteur à lit fixe :

Le réacteur à lit fixe est un type de réacteur à écoulement piston. Il est principalement utilisé pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse: la réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide, les réactifs et les produits étant des gaz. Le catalyseur est déposé à la surface de supports inertes (grilles métalliques ou éléments en silice) qui forment une structure fixe (lit fixe) placé dans le réacteur. Les réactifs circulent dans le réacteur autour des éléments du lit (voire dans les éléments du lit si ce dernier est constitué d'éléments poreux) et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur.

2.5 Réacteur semi-continu :

Le réacteur semi-continu est très semblable au réacteur discontinu. Le principal changement provient du fait que le volume change durant la réaction. Les principales hypothèses du modèle sont ainsi :

Mélange homogène au niveau moléculaire ; température homogène du milieu. **Voir la Figure (III.4).**

Il satisfait au bilan suivant : ACCUMULATION = ENTRÉE + SOURCE + PUIITS.

- Bilan de matière :
$$V \cdot \frac{dC_i}{dt} = R_i \cdot V + \dot{V} \cdot C_{i \text{ entrée}}$$
- Bilan d'énergie (trois possibilités) :

1. Mode poly tropique :

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = U \cdot A \cdot (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R \cdot -\Delta_r H \cdot V + \rho \cdot C_p \cdot \dot{V} \cdot (T_{\text{entrée}} - T_{\text{réacteur}})$$

2. Mode isotherme :

$$U \cdot A \cdot (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R \cdot -\Delta_r H \cdot V + \rho \cdot C_p \cdot \dot{V} \cdot (T_{\text{entrée}} - T_{\text{réacteur}}) = 0$$

3. Mode adiabatique :

Les modèles de réacteurs

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = R \cdot -\Delta_r H \cdot V + \rho \cdot C_p \cdot \dot{V} \cdot (T_{\text{entrée}} - T_{\text{réacteur}})$$

- Bilan de volume : $\frac{dV}{dt} = \dot{V}$
- Avantage :
 1. Permet un contrôle de la concentration (meilleure sécurité).
 2. Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la concentration des réactifs).
 3. Meilleure conversion en cas d'inhibition par le substrat.
 4. Permet d'atteindre de très hautes densités cellulaires en biotechnologie.
- Désavantage :
 1. Nécessite un excellent contrôle du flux d'entrée (danger d'accumulation des réactifs).
 2. Nécessite un temps mort entre chaque opération (remplissage, vidange, nettoyage) qui nuit à la performance.

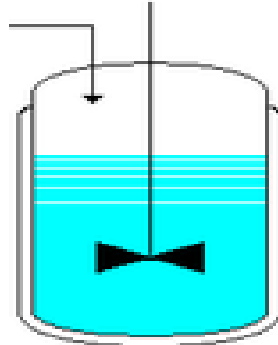


Figure (3.4): Réacteur semi contenu

2.6 Réacteur avec recyclage :

Il s'agit en général d'un réacteur à écoulement piston dont une partie du flux de sortie est réinjectée dans le réacteur par mélange avec le flux d'entrée. Ce type de réacteur est couramment utilisé lorsque la conversion est faible dans le réacteur, afin d'augmenter les rendements.

2.7 Cascade de réacteurs :

Ce type de réacteur est caractérisé par une succession de réacteurs (plusieurs réacteurs continus ou un duo réacteur continu-réacteur à écoulement piston). Le flux de sortie du premier réacteur sert de flux d'entrée au second réacteur et ainsi de suite. Cette configuration permet d'atteindre des conversions très élevés. Les réacteurs peuvent s'associer en série ou en parallèle.

3 Réacteurs non idéaux :

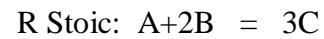
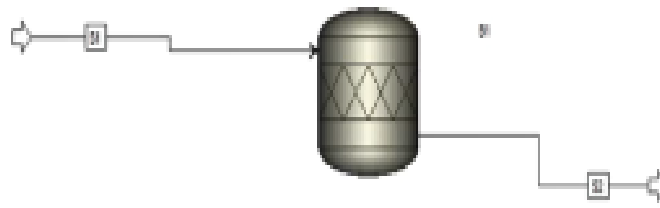
Dans la réalité, les hypothèses ne sont pas respectées et ceci d'autant plus si le réacteur est volumineux. Ainsi, dans un réacteur de plusieurs milliers de litres, la température n'est pas uniforme, ce qui engendre des profils de concentrations, car la vitesse de réaction, dépendante de la température, n'est pas uniforme dans la masse réactionnelle. [17]

L'équilibre / la stœchiométrie basé sur :

4 R Stoic :

- Modèle un réacteur stœchiométrique avec une étendue de réaction ou une conversion spécifiée.
- Les modèles :
 1. Réacteurs dans lesquels la cinétique de la réaction est inconnue ou sans importance, mais dont la stœchiométrie et l'étendue de la réaction sont connues.
 2. La cinétique de la réaction est inconnue ou sans importance et la stœchiométrie et l'étendue molaire ou la conversion sont connues pour chaque réaction.
- Effectue :
 1. Calculs de sélectivité du produit et de chaleur de réaction.
 2. Simultanément ou séquentiellement.

Les modèles de réacteurs

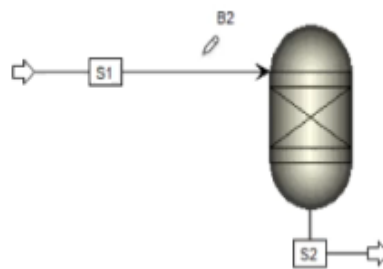


5 R Yield:

- Réacteur de rendement :

Modèles de réacteur avec rendement spécifié.

- Les modèles :
 1. Réacteurs où la stœchiométrie et la cinétique sont inconnues ou sans importance mais dont la distribution du rendement est connue.
 2. La stœchiométrie de la réaction est inconnue ou sans importance.
 3. La cinétique de la réaction est inconnue ou sans importance.
 4. La distribution du rendement est connue.



R Yield

6 Equilibruim :

Basé sur ;

- R équilibre.
- R gibbs.

7 Le modèle Kinetic :

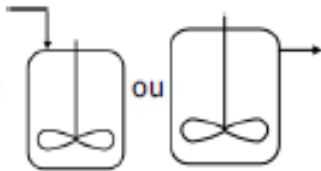
Basé sur ;

- R CSTR.
- R Plug.
- R Batch

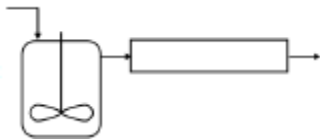
8 Les déclinaisons classiques :

Il existe des déclinaisons classiques de ces trois réacteurs idéaux :

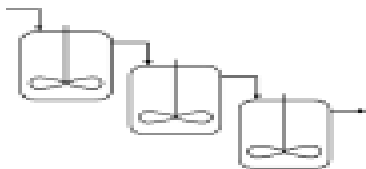
Le RPA semi-fermé ou semi-ouvert :



- L'association d'un RPA et d'un réacteur piston :



- La cascade de RPA :



- Le réacteur piston à recyclage :



9 Conclusion :

Afin de mesurer l'idéalité d'un réacteur, il existe une technique, la distribution de temps de séjour (DTS). Cette technique permet, via la mesure de la concentration d'un traceur à différents endroits du réacteur, de comparer un réacteur avec les modèles et le cas échéant de corriger le modèle pour tenir compte des déviations. [17]

Chapitre 4 :

Simulateur et simulation

1 Introduction :

Les simulateurs de procédés sont les outils de base des techniciens et des ingénieurs de procédés, ils permettent d'établir aisément et avec rigueur les bilans matière et énergie sur les procédés.

2 Définition de la simulation :

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Plusieurs simulateurs et code du calcul ont été développés pour résoudre les problèmes complexes dans le cas où le calcul manuel s'avère impossible. [26]

3 Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs :

Les simulateurs de procédés, utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques. Ils sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation). Pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi tous ces simulateurs disposent d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs.

Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent à partir des données des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges. Ils peuvent aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab. [27]

4 Objectifs de la simulation :

Les objectifs majeurs de la simulation des procédés sont :

- Résoudre les équations de bilans de matière et d'énergie pour l'ensemble des appareils du procédé.
- Calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) pour tous les fluides qui circulent entre les appareils.

- Estimer les coûts d'investissement et de fonctionnement dans un contexte de développement durable, et l'impact sur l'environnement et la sécurité.
- Optimiser les conditions de fonctionnement du procédé.

5 Utilisation de simulation:

- **Dans la conception (engineering) :**

- Etablissement des bilans de matières, et d'énergie d'un procédé industriel.
- Dimensionnement des équipements.
- Evaluation économique des procédés.

- **Dans le suivi des procédés :**

- Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de composition de l'alimentation.
- Détermination des performances des équipements.

6 Choix des modèles :

Le simulateur RCSTR a été utilisé dans ce travail.

7 Modèle thermodynamique :

Le modèle thermodynamique NRTL –HOC ou WILS-NTH a été utilisée comme une méthode appropriée.

8 Modes de fonctionnement des simulateurs :

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur : statique (ou stationnaire) et dynamique. [28]

- **Simulation statique :**

La simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée, ...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en régime stabilisé.

Le procédé est décomposé en blocs représentant les différentes opérations unitaires mises en oeuvre. Les blocs sont liés entre eux par

Des flux de matière ou d'énergie.

- **Simulation dynamique :**

L'avènement de la simulation dynamique signifie que la description, la prédiction et le contrôle temporels de processus réels en temps réel sont devenus possibles. Cela inclut la description du démarrage et de l'arrêt d'une usine, des changements de conditions au cours d'une réaction, changements thermiques et plus encore. Les simulations dynamiques

nécessitent un temps de calcul accru et sont mathématiquement plus complexes qu'une simulation d'état. Il peut être vu comme une simulation en régime permanent à répétitions multiples (basée sur un pas de temps fixe) avec paramètres en constante évolution.

9 Cinétique chimique :

La chimie spécifique utilisée pour comprendre le comportement à l'état stationnaire du CSTR et démontrer l'utilisation d'Aspen Plus est la réaction de Ketene avec l'acide acétique pour former l'anhydride acétique.



En analysant soigneusement la réaction chimique ci-dessus et la cinétique de vitesse, nous concluons directement le débit d'alimentation, la température et le volume du réacteur.

9.1 Effet du débit d'alimentation :

Le débit d'alimentation en l'acide acétique doit être supérieur au débit d'alimentation en éthane pour la formation du moindre de produit indésirable, c'est-à-dire de l'anhydride acétique.

Augmenter le débit d'alimentation du benzène a également des impacts négatifs tels que l'augmentation du coût de séparation qui s'ajoute au coût de production, c'est-à-dire la minimisation de la marge bénéficiaire.

La solution du problème citée ci-dessus consiste à optimiser le débit d'alimentation en utilisant Aspen plus par la fixation de l'un du débit d'alimentation et en faisant varier l'autre.

9.2 Effet de la température du réacteur :

En comparant les enthalpies de la réaction ci-dessus, l'enthalpie du produit indésirable est supérieure à l'enthalpie du produit souhaité ce qui signifie que l'augmentation de la température du réacteur favorise la formation d'un produit indésirable plus que le produit souhaité.

Il est donc nécessaire de maintenir la température optimale du réacteur afin de les performances.

9.3 Effet du volume du réacteur :

Le réacteur fournit un temps de séjour suffisant aux réactifs, où les réactifs sont convertis en des produits. En cas de réaction exothermique, la réduction de la chaleur est nécessaire dans ce cas, le réacteur fournit une zone de réacteur suffisante pour le refroidissement. L'augmentation du volume du réacteur permet un meilleur refroidissement mais agrève le temps de résidence et le coût en capital. La diminution du volume du réacteur peut entraîner des phénomènes incontrôlables et conduisent à la formation de produits indésirables.

10 Présentation du simulateur ASPEN PLUS :

10.1 Définition :

Il s'agit d'un instrument de démonstration de processus pour la simulation, la conception, la performance, l'optimisation et la planification en régime permanent pour les industries chimiques, chimiques spécialisées, pétrochimiques et métallurgiques.

10.2 Les principales caractéristiques d'Aspen Plus :

10.2.1 Opérations unitaires et les courants :

Aspen plus est construit autour d'une architecture séquentielle-modulaire. Une opération unitaire est représentée par un sous-programme auquel on fournit les variables des débits d'entrée et les paramètres de fonctionnement, et qui renvoie les variables des débits de sortie.

Un débit est représenté par un vecteur contenant :

- Les débits partiels de chaque constituant
- La pression, la température
- L'enthalpie massique, la fraction de vapeur, celle de liquide l'entropie massique, et la densité

Il est possible de décomposer un débit en sous-débits, ayant chacun cette structure générale.

Les sous-débits peuvent être du type MIXED (mélange de liquide, vapeur et solide), CISOLID (solide conventionnel inerte vis à vis des équilibres entre phases) ou NC (solide non-conventionnel), c'est à dire auquel on ne peut pas attribuer de formule chimique précise.

10.2.2 Calcul de recyclage :

Dans une approche séquentielle-modulaire, les recyclages sont convergés itérativement : on définit un courant "coupé", et on établit un processus de convergence sur les variables de ce courant coupé, en calculant de façon itérative les opérations de la boucle de recyclage.

A partir d'une description de la structure du procédé (schéma de connexion des opérations unitaires) le logiciel détermine automatiquement les boucles de recyclage, choisit les courants à couper pour permettre la convergence, et détermine la séquence de calcul des opérations unitaires.

Il est né au moins possible pour l'utilisateur de choisir d'autres courants coupés que ceux proposés par le logiciel, ce qui est très utile lorsque l'on sait en initialiser les valeurs.

10.2.3 Le système de propriétés physiques :

Les propriétés physiques (thermodynamiques et propriétés de transport) sont nécessaires au cours d'une simulation pour le calcul des opérations unitaires (équilibres liquide-vapeur et enthalpies), et pour le dimensionnement (viscosité, conductivité thermique...).

Un système de calcul de ces propriétés physiques donne ces propriétés comme fonctions des variables d'état (température, pression, composition), à partir de modèles D'origine empirique ou moléculaire, en utilisant des paramètres stockés dans des banques de données (coordonnées critiques, paramètres de corrélation (Antoine)).

ASPEN fournit un grand nombre de "méthodes" de calculs pour ces propriétés physiques, les collections de routines de calcul des propriétés physiques qui sont directement utilisées par les modèles d'opérations unitaires.

Le choix raisonné des modèles et corrélations adaptées au calcul des propriétés thermodynamiques et de transport pour un type de mélange donné est souvent un domaine de spécialiste.

10.3 Les méthodes qui déterminent la constante de vitesse dans ASPEN PLUS :

10.3.1 Cinétique : $K = K \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\left(\frac{E}{R} \right) \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]}$ $k = kT^n e^{-\frac{E}{RT}}$

10.3.2 Equilibre :

1. Keq from Gibbs energies.
2. Keq from Built : $\ln K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT$, T in (k)

10.4 Les étapes de simulation :

Pour une meilleure compréhension de la méthodologie d'une simulation sous ASPEN PLUS, plusieurs étapes sont requises pour réaliser une bonne simulation.

Après le lancement du simulateur, l'interface d'ASPEN PLUS semble comme indiquée sur la boîte de dialogue (**Figure4.1**)

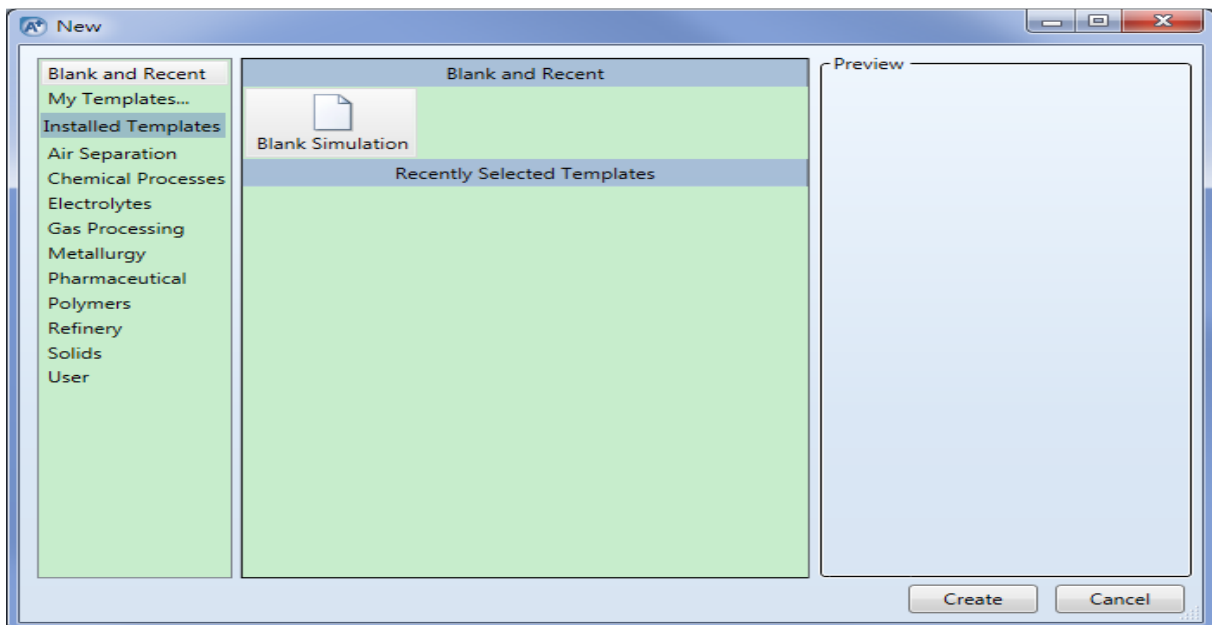


Figure (4.1): Start Aspen plus

Simulateur et simulation

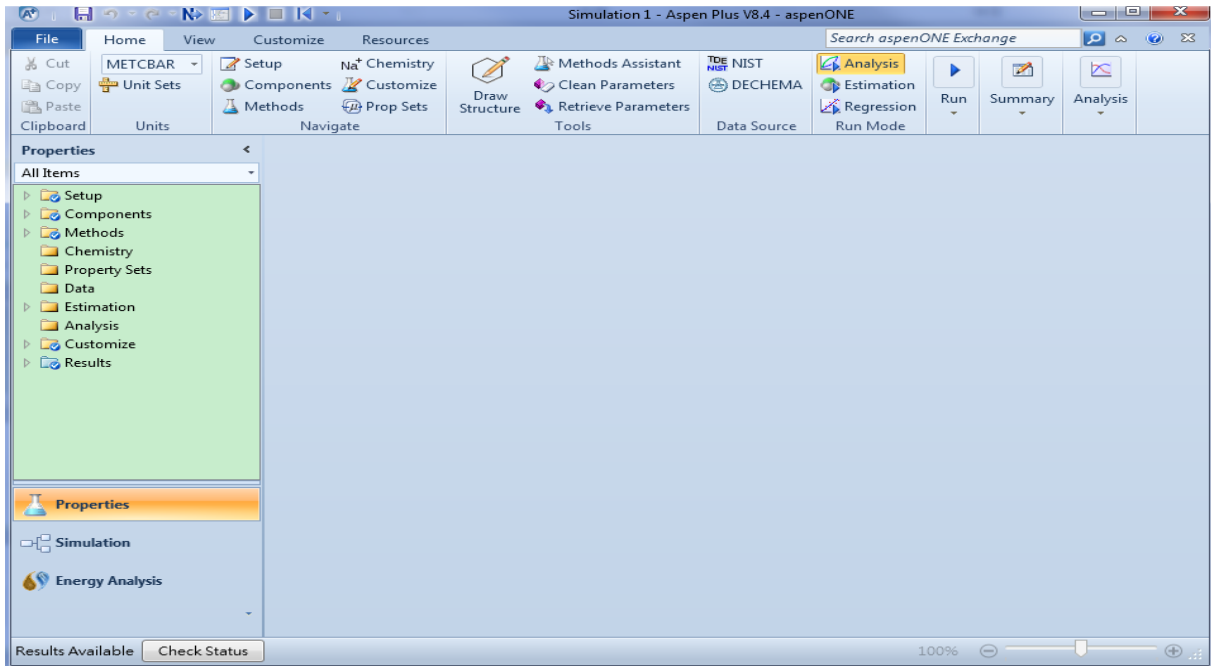


Figure (4.2) : Interface de démarrage « propriété »

- 1- Démarrer une nouvelle simulation sous ASPEN PLUS (**Figure 4.2**)
- 2- Ouvrez ASPEN PLUS, et cliquez sur "New" puis sélectionnez "Blank simulation" pour ouvrir le "Gestionnaire de simulation de base", qui est l'endroit où tous les composants et leurs propriétés peuvent être spécifiés.
- 3- commencer avec « propriété setup » (**Figure 4.3**)

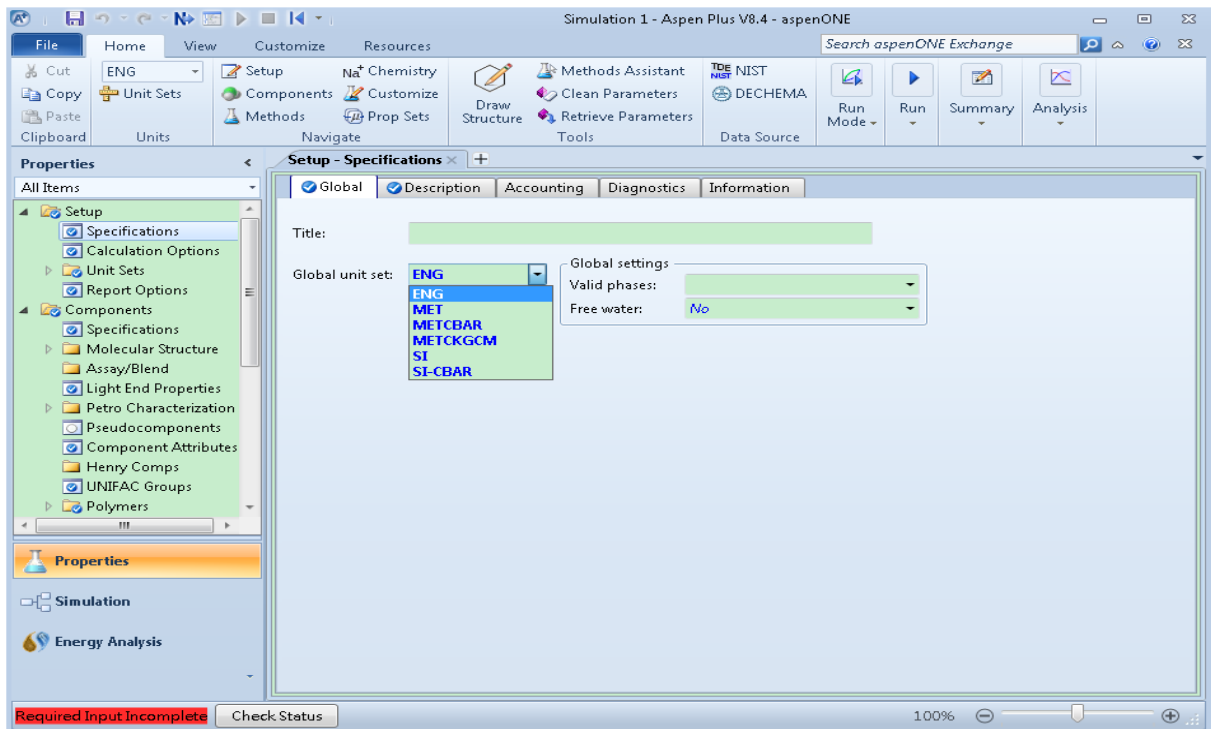


Figure (4.3): Propriété Setup

Simulateur et simulation

4- Pour ajouter des composants à la simulation, écrivez les composants dans la case "component ID" pour les ajouter dans le gestionnaire de base de simulation. **(Figure4.4)**

5- Cliquez sur "Find" et taper le nom de composant pour faire apparaître la "Vue des composants List" qui est une liste de tous les composants disponibles dans ASPEN PLUS. **(Figure4.4)**

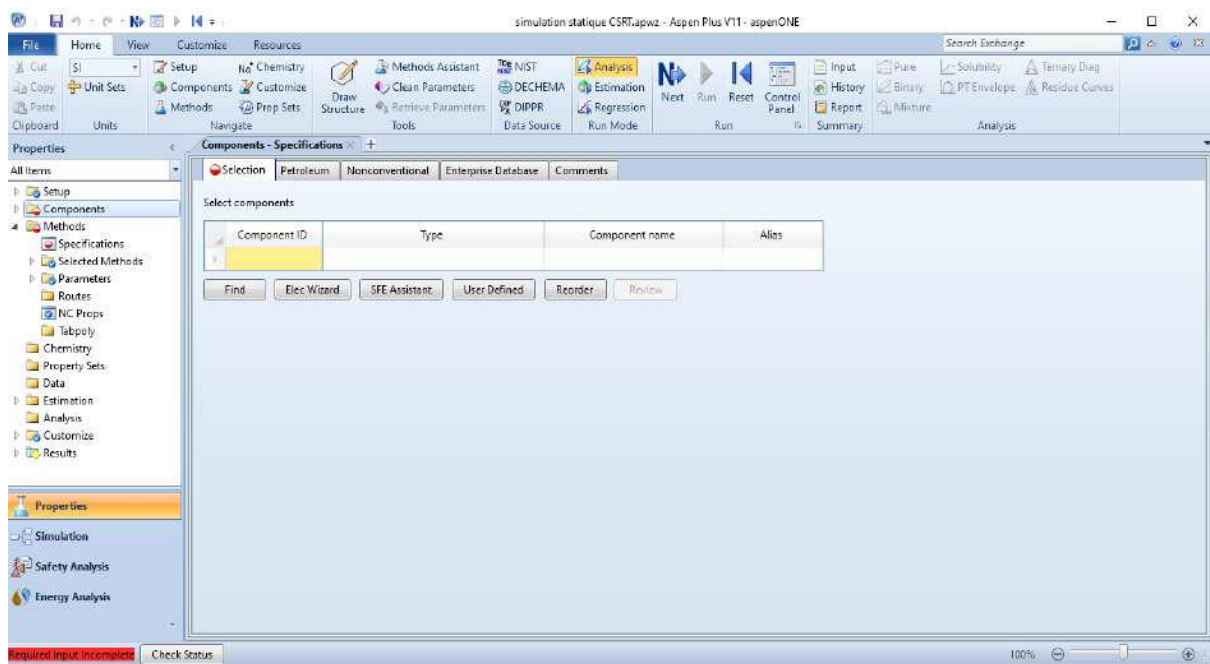


Figure (4.4) : Propriété _ input component _

6- lorsque tous les composants sont sélectionnés. Fermer la vue Component List.

7- Sélectionnez « Méthodes ».

8- Dans le gestionnaire de base de simulation, cliquez sur le bouton "base méthode" pour spécifier un Méthode. Cela vous amènera à une liste de toutes les différentes équations d'état qu'ASPEN PLUS utilise. **(Figure4.5)**

Simulateur et simulation

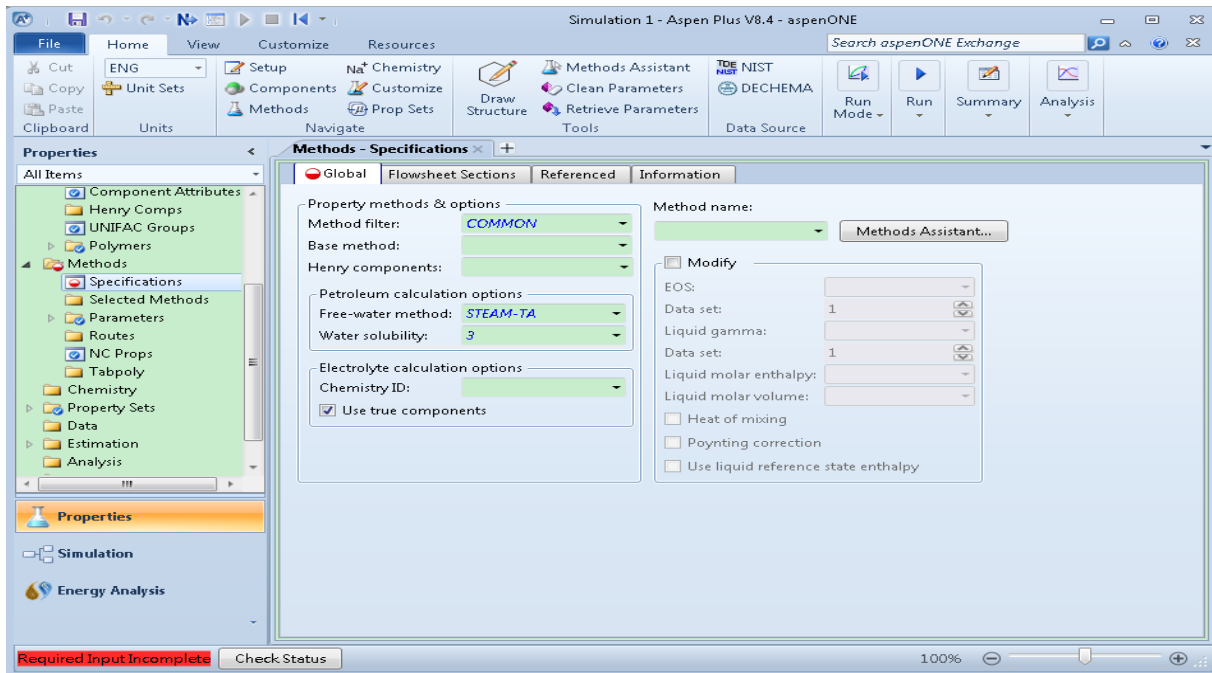


Figure (4.5):Méthodes

9- Parmi les modèles proposés, choisi le modèle : **NRTL** (Figure 4.6)

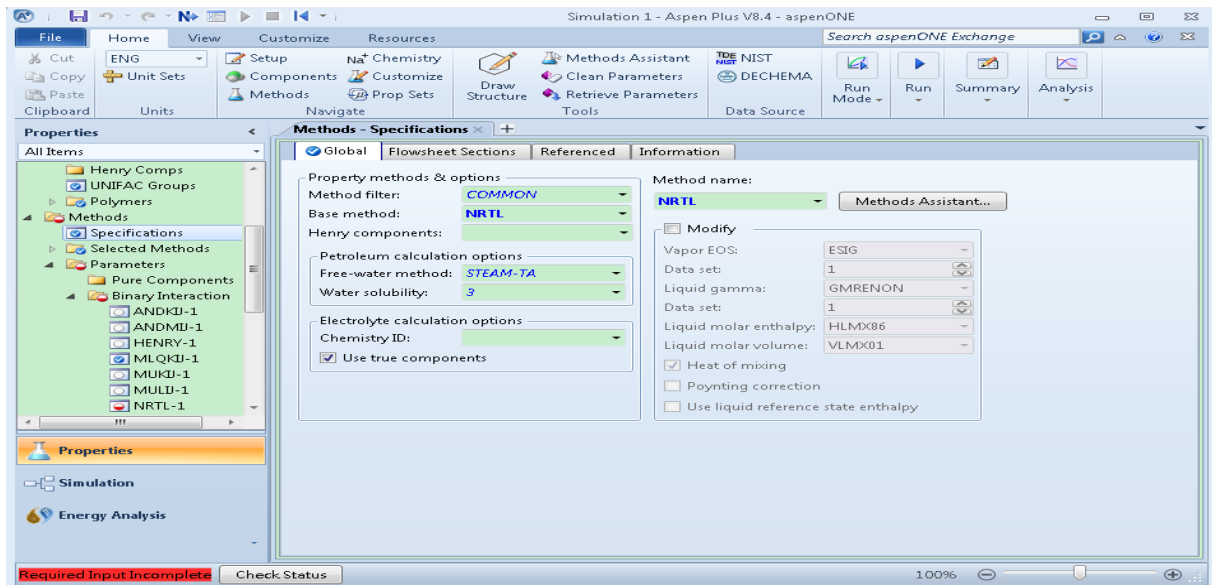


Figure (4.6):Thermodynamic Model –NRTL-

10- Une fois le modèle thermodynamique et la composition sont choisies, cliquer sur « return to simulation environnement ». (Figure4.7)

Simulateur et simulation

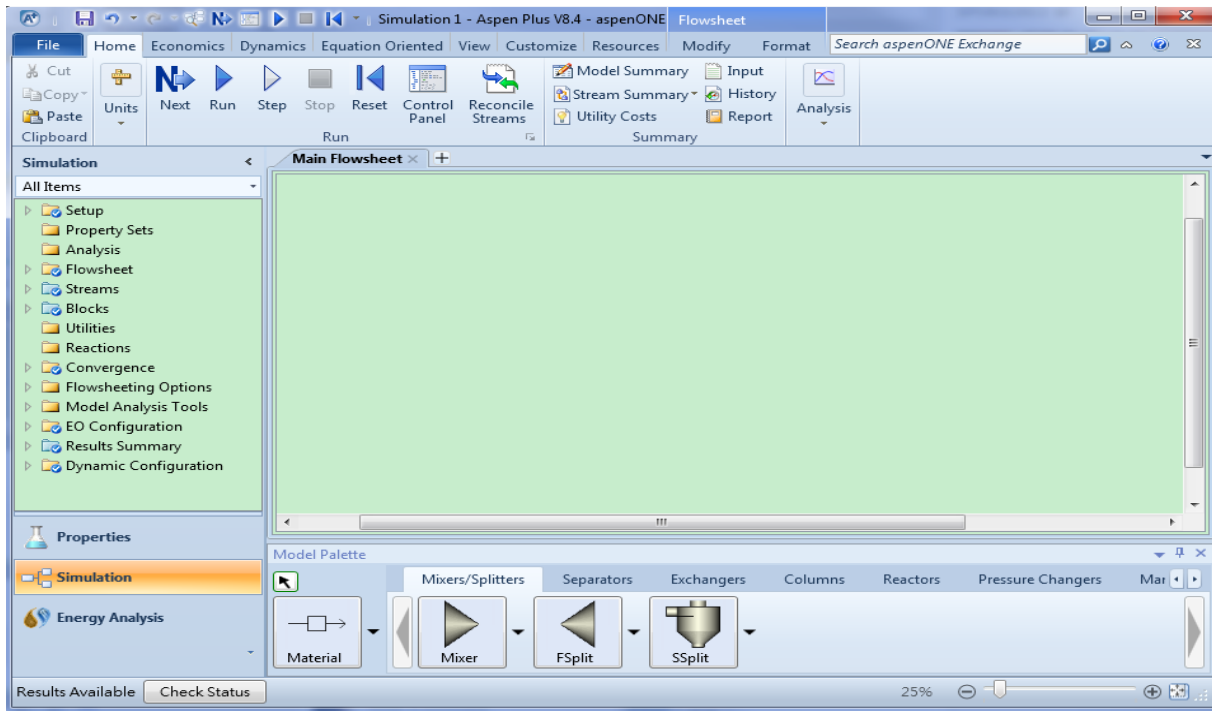


Figure (4.7):Interface de simulation

L'interface se compose de deux parties espace de travail et palette des équipements.

11- Sélectionner le flux matériel pour introduire les données de ce dernier.

12-Pour faire les courbes il faut compléter les informations de chaque'une:

- Properties \ Analysis \ Binary Txy (**Figure 4.8**) ,
- Properties \ Analysis \ Binary Pxy (**Figure 4.9**) ,
- Properties \ Analysis \ Binary Gibbs energy of mixing(**Figure 4.10**) ,
- Properties \ Analysis \ Pure(**Figure 4.11**) ,

Simulateur et simulation

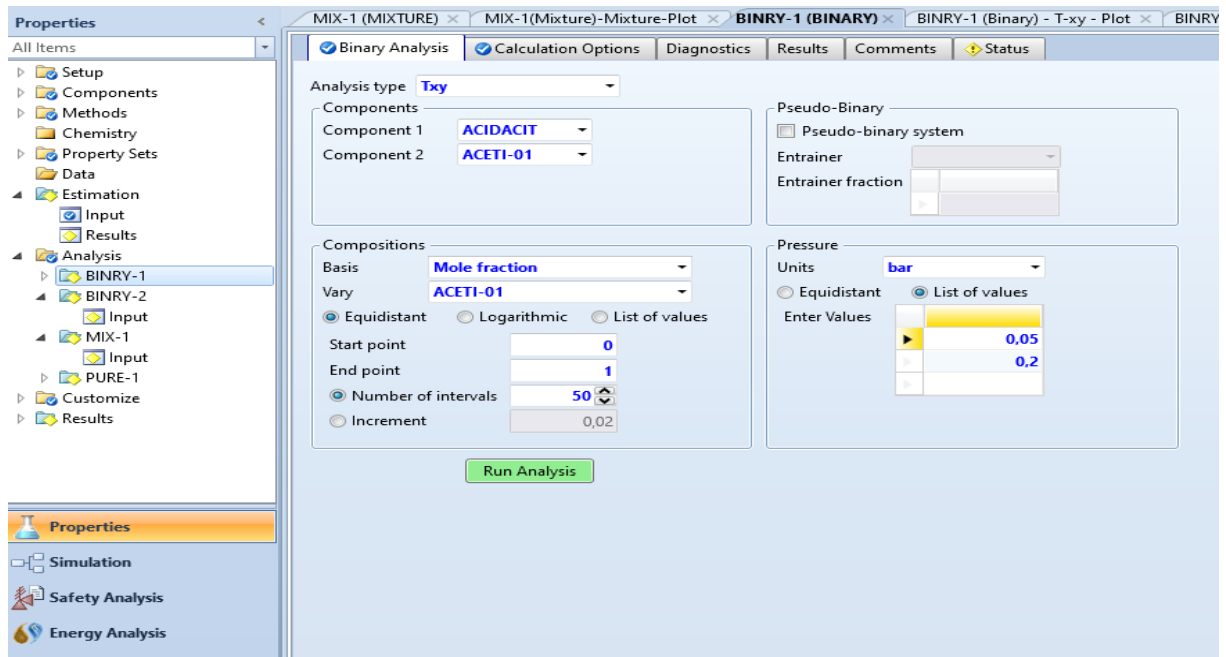


Figure (4.8): Diagram Txy

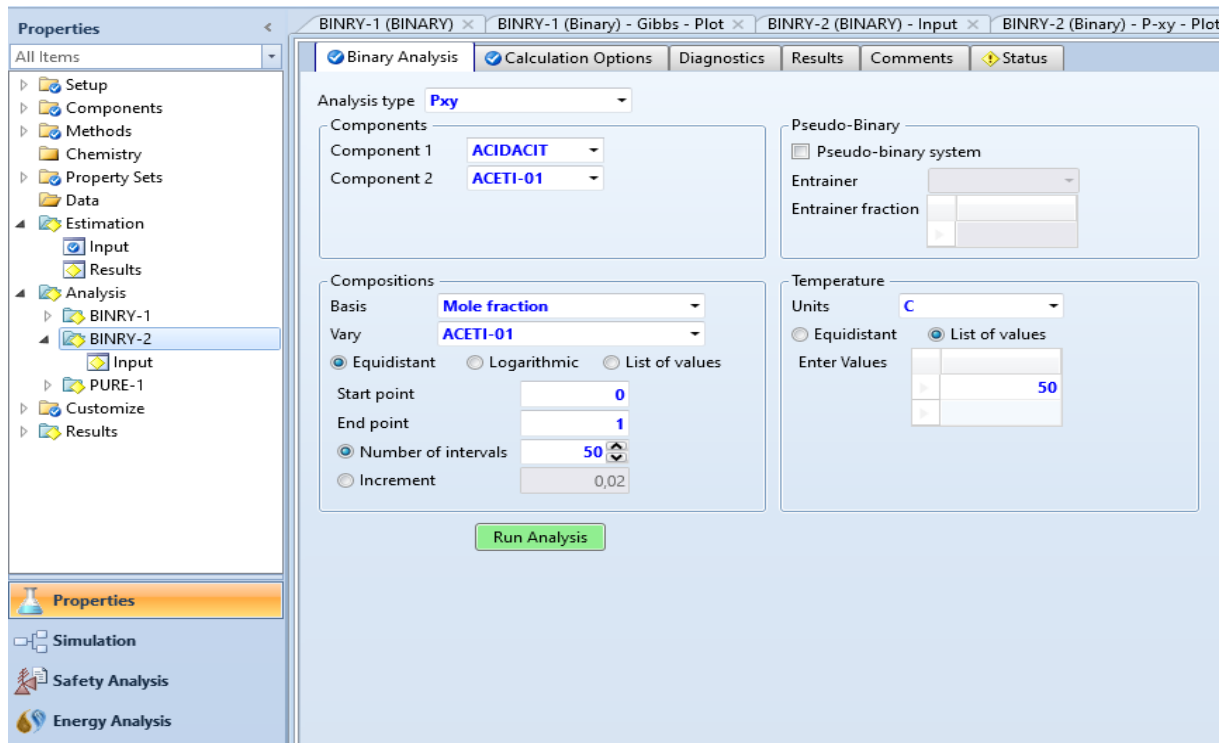


Figure (4.9): Diagram Pxy

Simulateur et simulation

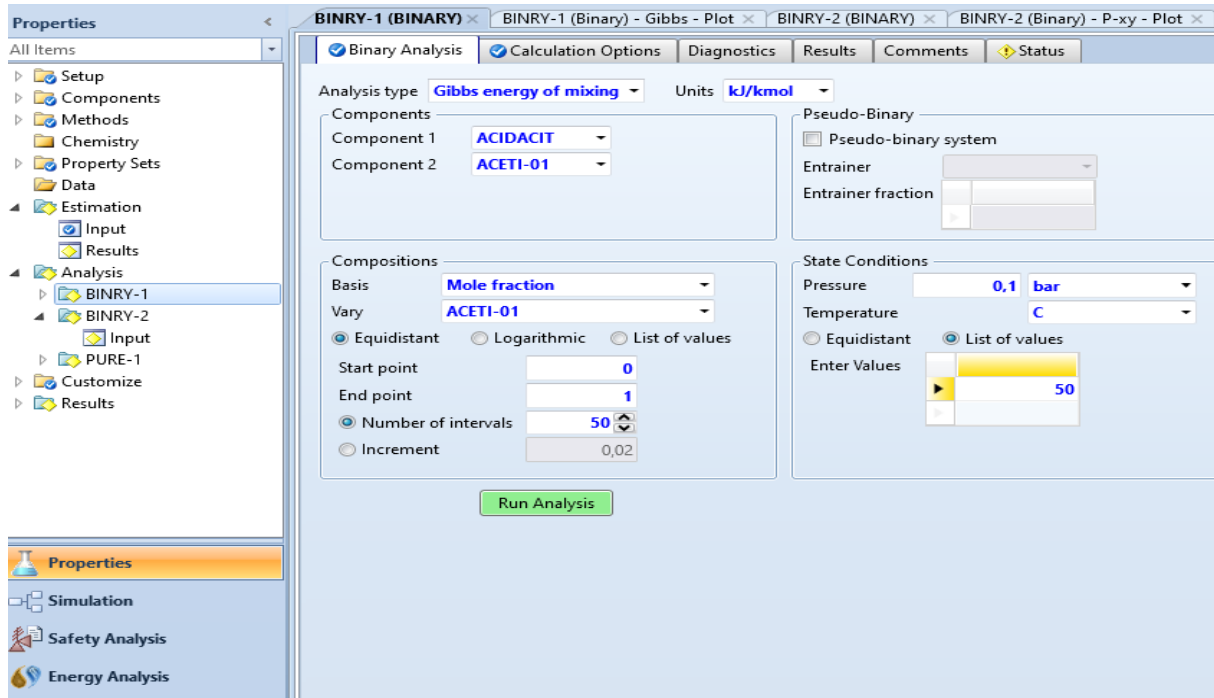


Figure (4.10): Diagram Gibbs energy of mixing

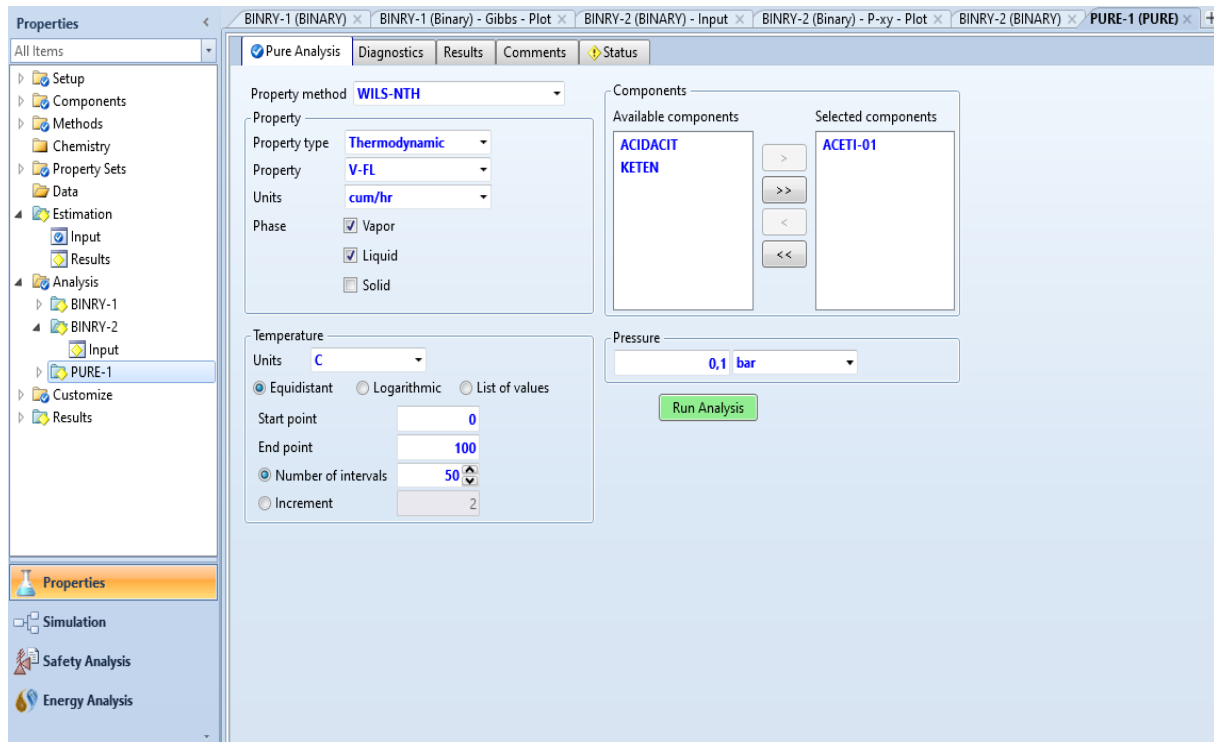


Figure (4.11): Diagram of V-FL

Partie II
Approche Pratique

Chapitre 5 :
Résultats et
Discussion

Résultat et discussion

1 Aspen Plus simulation de CSTRS :

1.1 Configuration de la simulation :

- Cliquez sur "démarrer" et sélectionnez le programme Aspen Plus V9. Ensuite cliquer sur « new », puis « chemical processes » et choisissez « specialty chemicals with metric units », après avoir cliqué sur « create » une feuille de calcul vierge illustrée à (la figure 5.1) et (5.2).

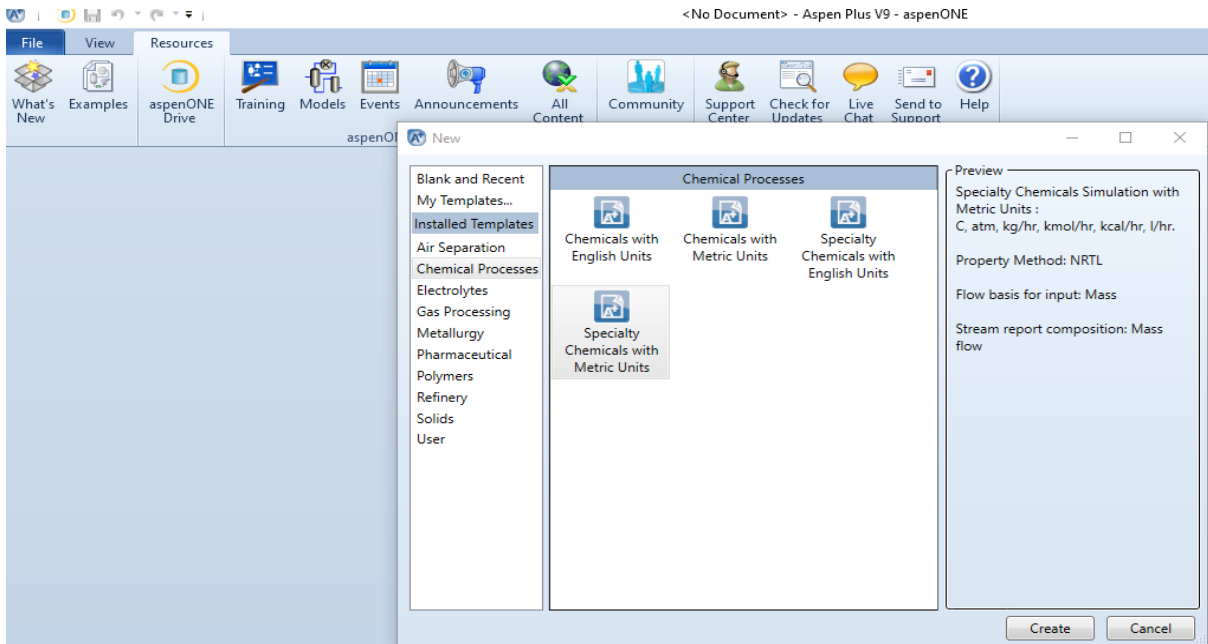


Figure (5.1): Simulation Open Aspen Plus.

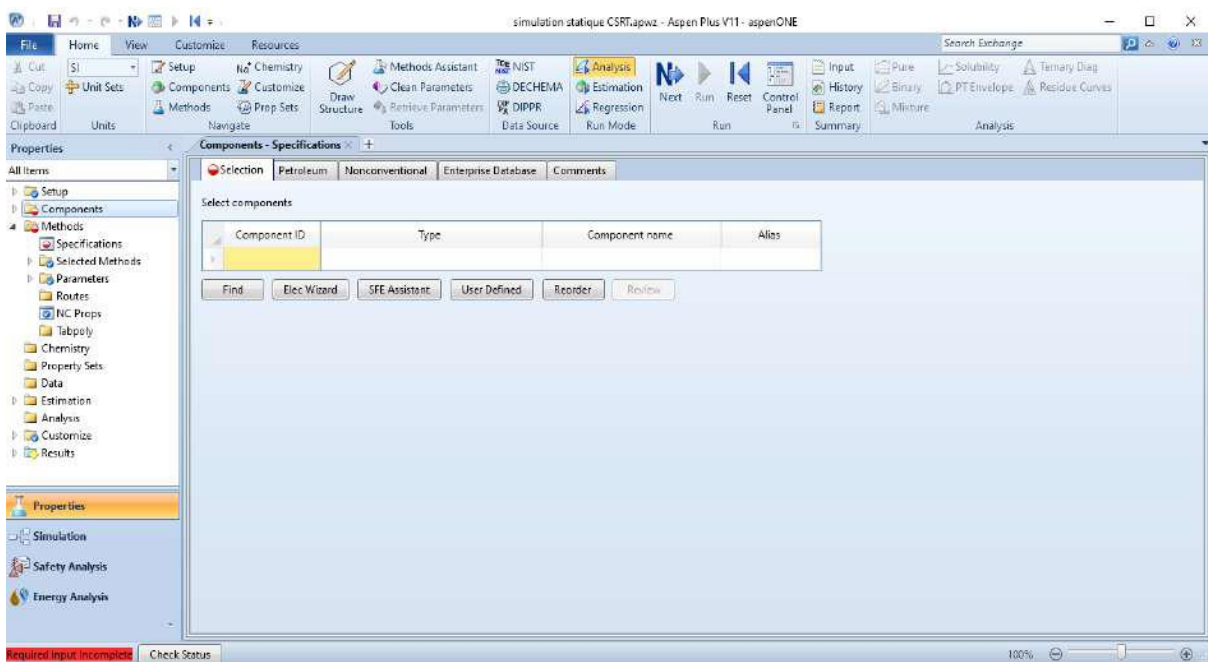


Figure (5.2): Fenêtre Aspen Plus avec feuille de flux.

Résultat et discussion

- Avec le formulaire : simulez " specialty Chemicals with MetricUnits", nous modifions les unités en «METSPEC ». Comme le montre sur (la figure 5.3).

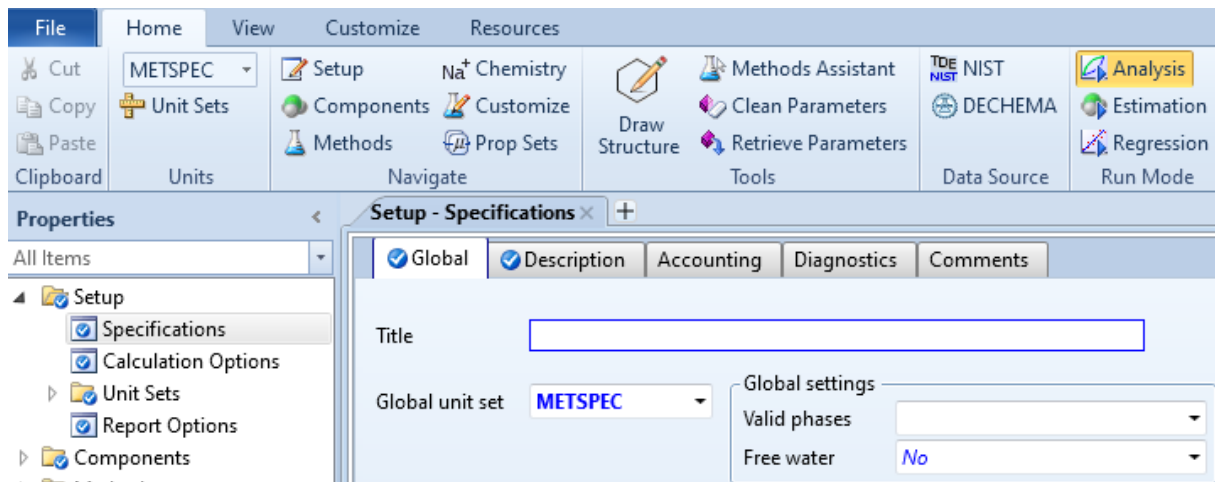


Figure (5.3): Spécification des unités.

- Les composants chimiques qui seront utilisés dans la simulation sont déterminés en cliquant sur Components, Specifications, et Find. La fenêtre illustrée à (la figure 5.4) s'ouvre. Nous écrivons le nom du composant ou de la formule et cliquons sur " Find now ". Par exemple, si vous avez écrit «Ethanone(Keten) », la boîte sous (la figure 5.4) s'ouvre. Cliquez sur "Acide Acétique" et cliquez sur Add. Répétez la procédure pour "L'Anhydride Acétique».

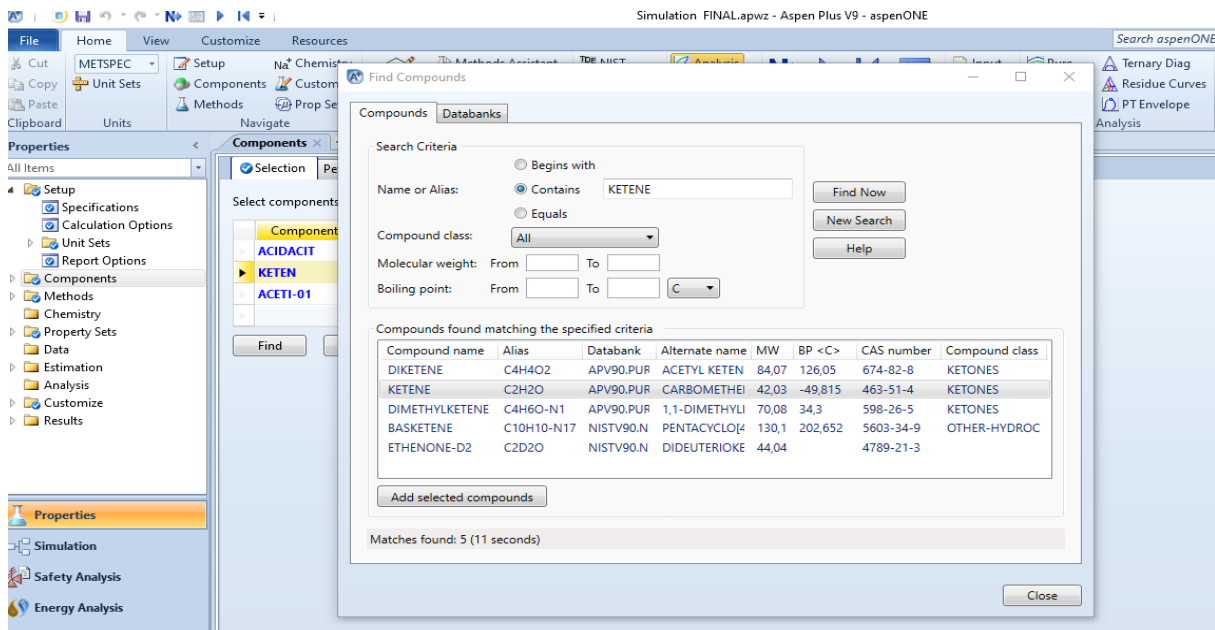


Figure (5.4): Sélection du composant ketene.

Résultat et discussion

- Les noms des composants dans Component ID **la figure (5.5)**

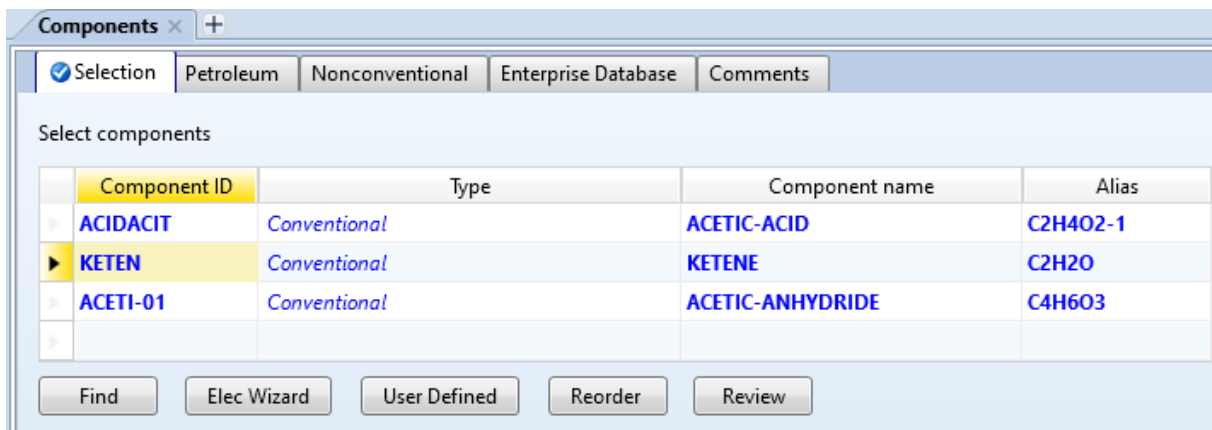


Figure (5.5): l'Ethanone (Ketene) ; l'Acide Acétique ; l'anhydride Acétique sont ajoutés comme composants.

- On peut utiliser « Méthodes Assistant » pour choisir la meilleure méthode.
- Le package de propriétés physiques à utiliser doit être spécifié. « WLS-NTH » est concéder comme le meilleur fonctionne pour ce type d'acide carboxylique .cliquez sur Methods et Specifications. Utilisez la flèche déroulante dans Base method pour sélectionner« WLS-NTH » comme indiqué sur (la **Figure 5.6**) et (5.7).

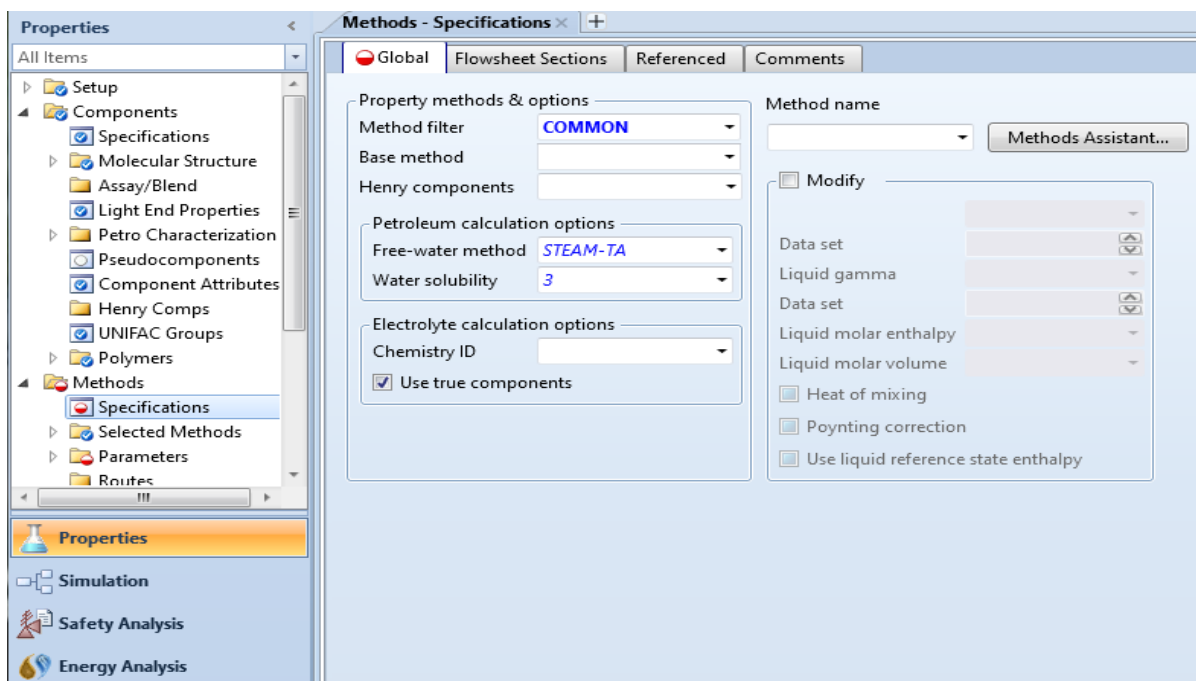


Figure (5.6) : Méthode de sélection des propriétés physiques.

Résultat et discussion

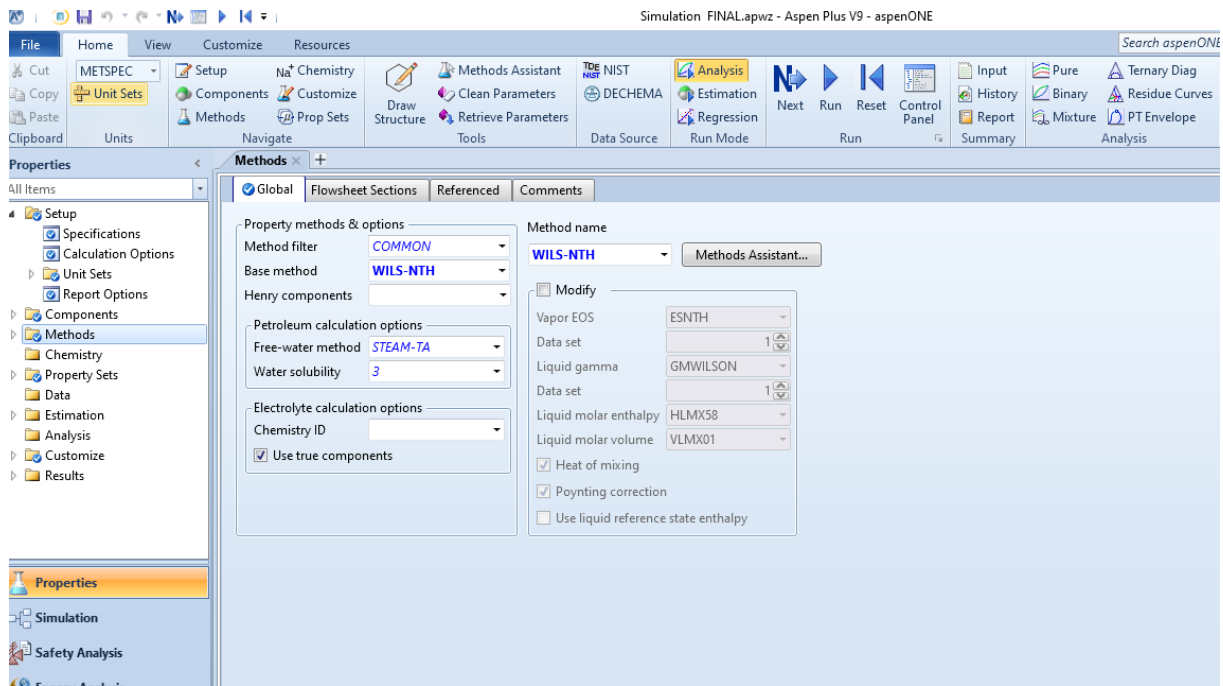


Figure (5.7): Méthode « WLS-NTH » choisie.

- Nous avons maintenant terminé toutes les saisies nécessaires pour commencer notre simulation.
- Au bas de la fenêtre se trouvent des onglets de page pour différentes unités et opérations. cliquez sur l'onglet de la page "Reactor" pour afficher les types de réacteurs alternatifs (Figure 5.8).

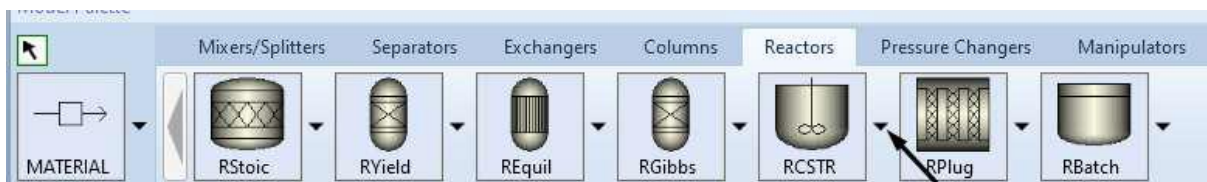


Figure (5.8): Types des réacteurs.

- Cliquez sur la flèche à droite du type RCSTR, puis, définissez l'un des symboles et déplacez le pointeur sur la feuille de flux vierge. Cliquez sur inserts du schéma de flux CSTR (Figure 5.9). De nombreux CSTR peuvent être installés en continuant à cliquer sur le schéma de fonctionnement. Pour arrêter d'ajouter des unités, cliquez sur la flèche à gauche au bas de la fenêtre, cela annule le mode d'entrée. Vous pouvez renommer La masse du réacteur en cliquant sur l'icône "Organigramme",
- Cliquer sur le bouton droit et sélectionnez R.

Résultat et discussion

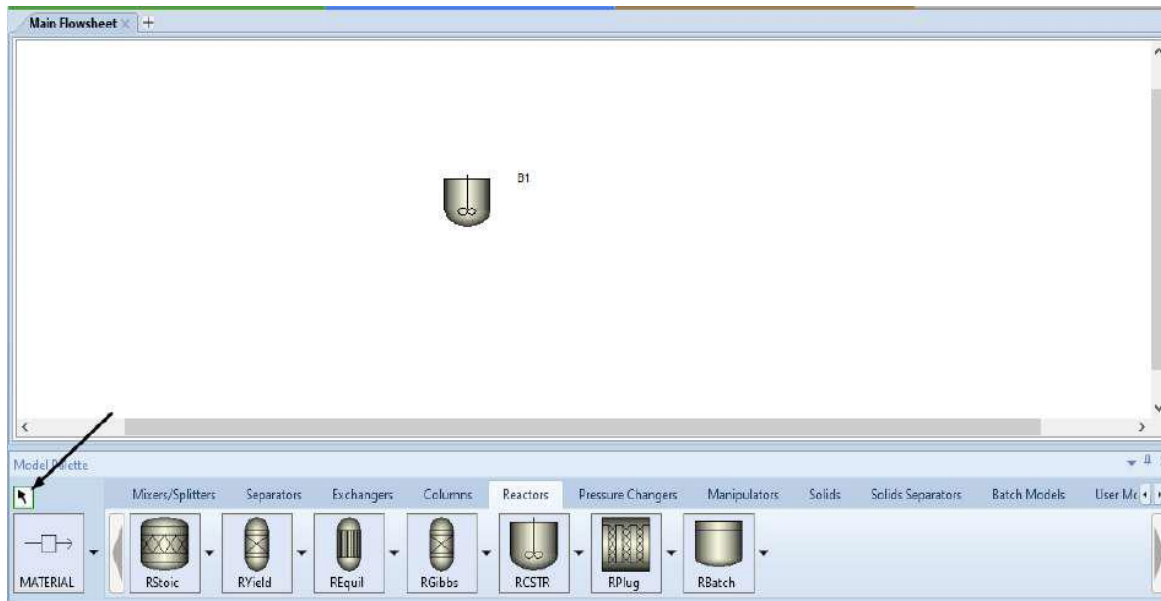


Figure (5.9): Placer RCSTR sur le schéma.

- Pour installer des flux pour le matériau, les produits et les connexions intermédiaires, cliquez sur la flèche de la zone Material Streams en bas à gauche de la fenêtre et sélectionnez Material. Déplacer le curseur sur le schéma produit un certain nombre de flèches sur l'entrée et la sortie de bloc. Un flux est installé en cliquant d'abord sur le schéma, puis en cliquant sur la flèche pointant vers le réacteur. montre le schéma final avec toutes les lignes installées et les flux renommés. Ensuite, enregistrez le fichier dans un répertoire approprié (**La figure 5.10**)

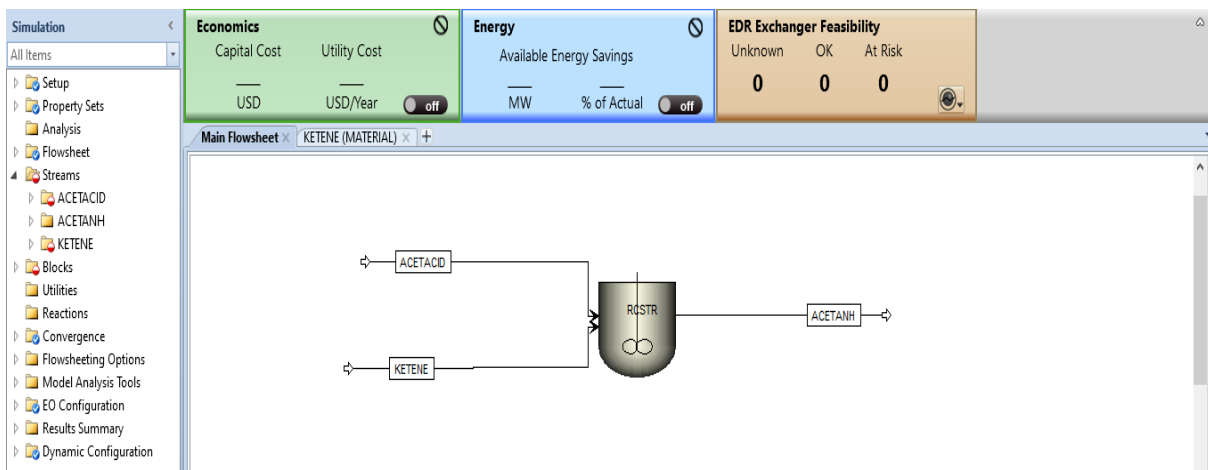


Figure (5.10): Diagramme final

- Cliquez sur «NEXT »pour afficher les propriétés du flux d'entrée d'Acide Acétique. (**La figure 5.11**)

Résultat et discussion

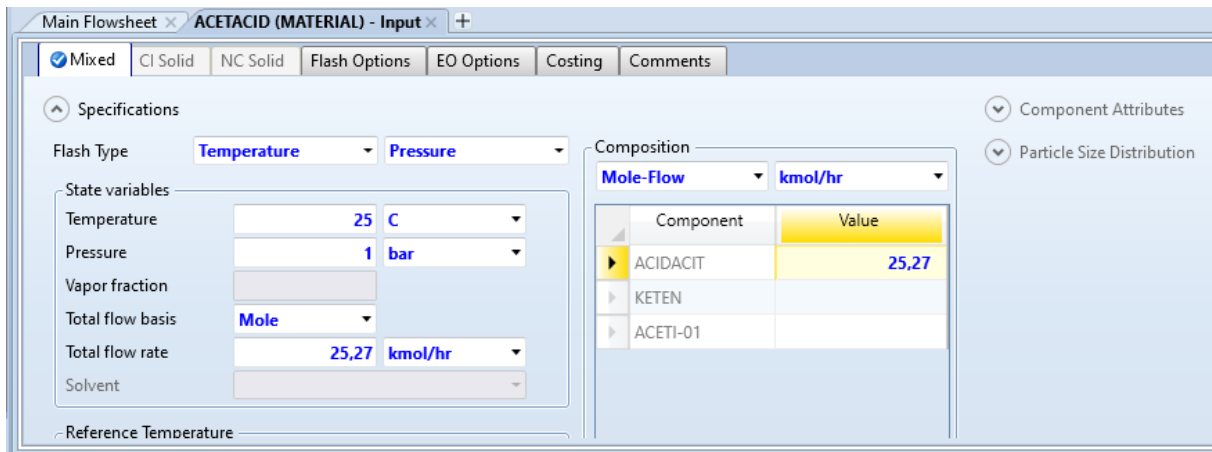


Figure (5.11): Propriétés d'Acide Acétique en termes de T, P et de débit de composition.

- **(La figure 5.12)** montre les propriétés d'ETHANONE « Ketene ».

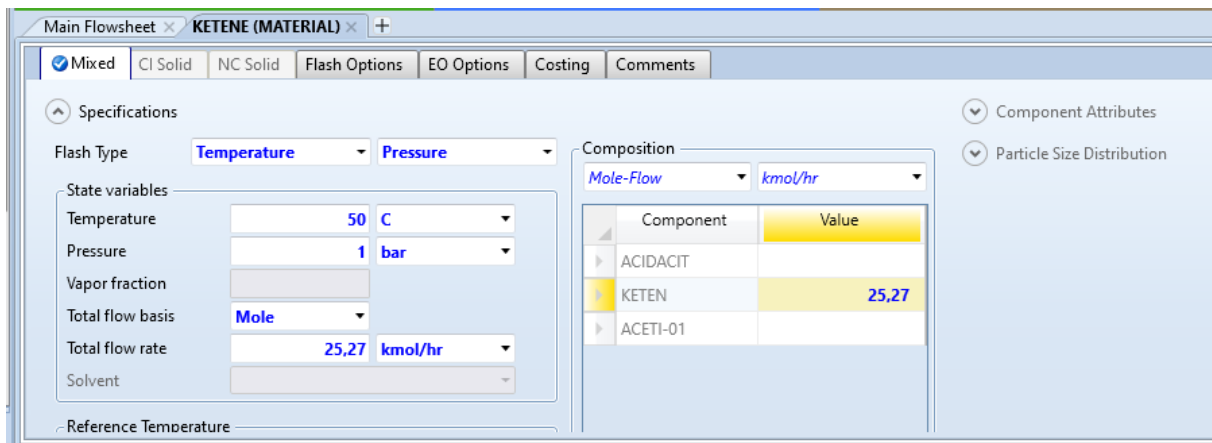


Figure (5.12): Propriétés d'Ethanone « Ketene » en termes de T, P et de débit de composition.

- **(La figure 5.13)** montre les spécifications de « RCSTR », et Valid phases est réglé sur vapor- Only. La sélection a été faite pour avoir une meilleure convergence de simulation.

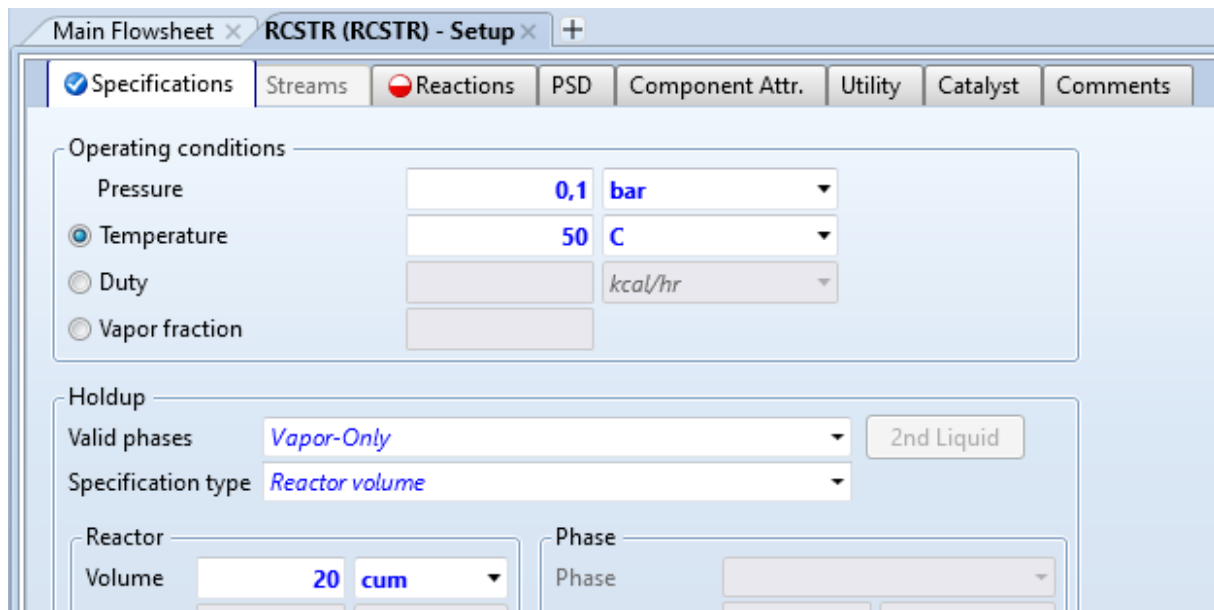


Figure (5.13) : Spécifications du bloc «RCSTR»

1.2 Spécification des réactions :

- Cliquez sur {Reactions} ans la colonne à gauche de la fenêtre du {Data Browser}, puis cliquez à nouveau sur {Reactions}, (**figure 5.14**). Pour configurer une nouvelle réaction, cliquez sur {New}.

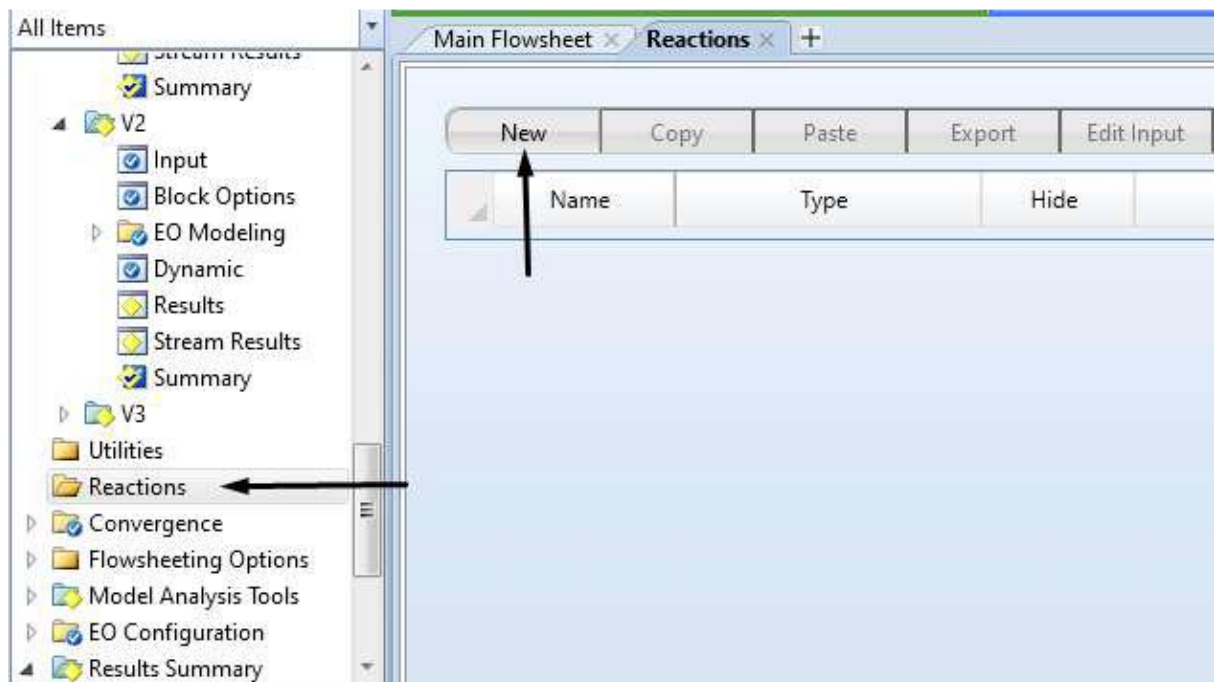


Figure (5.11) : Configuration des réactions.

Résultat et discussion

- La petite fenêtre illustrée à (**la figure 5.15**) s'ouvre sur laquelle un nom de réaction R-1 est spécifié et le type de réaction est sélectionné. donc Powerlaw est sélectionné

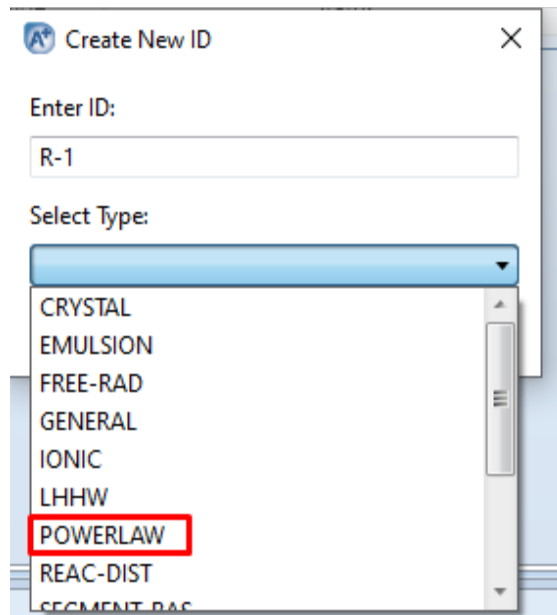


Figure (5.15): Taux de réaction selon la loi de puissance.

- La fenêtre illustrée à **la figure (5.16)** s'ouvre. Dans la case de Reaction type, sélectionnez EQUILIBUIM. Notez qu'il s'agit de la Reaction N°1, comme indiqué dans la case Reaction No.

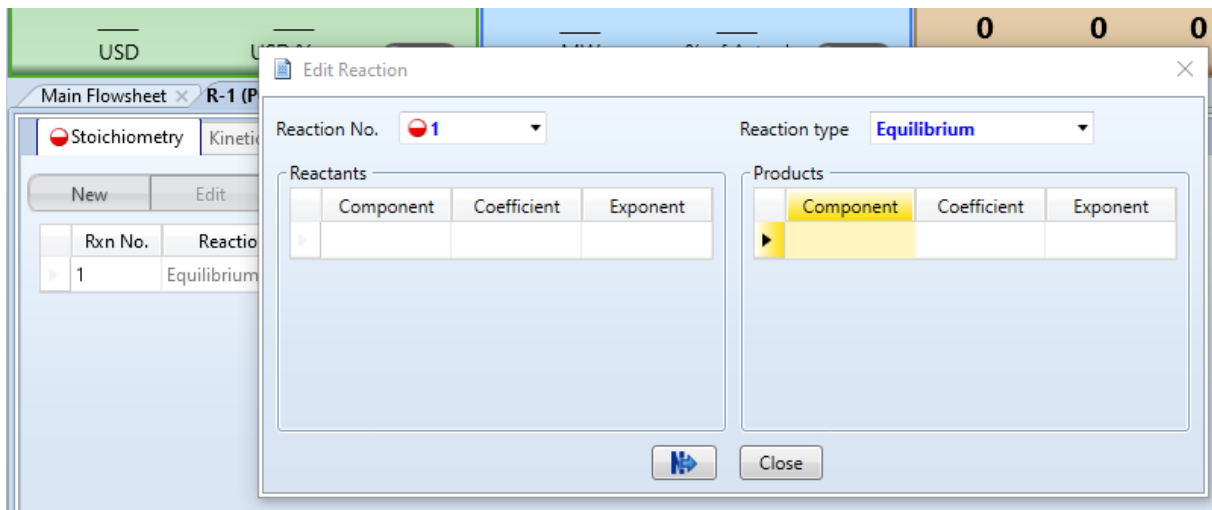


Figure (5.16): Spécification du type de réaction.

- Cliquez sur la case Reactant Components et utilisez le menu déroulant pour sélectionner le composant "Ketene". Réglez le coefficient stoechiométrique sur « -1 » (le réactif est consommé) et laissez la case "Exponent" vide ; (**voir Fig.5.17**). Répétez l'opération pour l'autre réactif "Acide Acétique". De la même manière, définissez-le

Résultat et discussion

produit comme «l'Anhydride Acétique» avec un coefficient de « 1 » (produit dans la réaction). Exponent reste vide. Cliquez sur « Next ».

The screenshot shows the 'Edit Reaction' dialog box in a software application. The window title is 'R-1 (POWERLAW) - Input'. The 'Stoichiometry' tab is selected. The reaction is defined as follows:

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry	Delete
1	Equilibrium	KETEN + ACIDACIT <--> ACETI-01(MIXED)	X

The 'Edit Reaction' dialog box shows the following details:

- Reaction No.: 1
- Reaction type: Equilibrium
- Reactants:

Component	Coefficient	Exponent
KETEN	-1	
ACIDACIT	-1	
- Products:

Component	Coefficient	Exponent
ACETI-01	1	

Figure (5.17) : Spécification des réactifs et des produits pour la réaction

- Cliquez sur l'onglet de la page EQUILIBRUM pour ouvrir la fenêtre illustrée sur (la **figure 5.18**). Les paramètres cinétiques de la réaction «1» sont illustrés à (la **figure 5.18**). La phase de réaction est sélectionnée comme vopor. Sélectionnée « compute Keq from Gibbs energies.

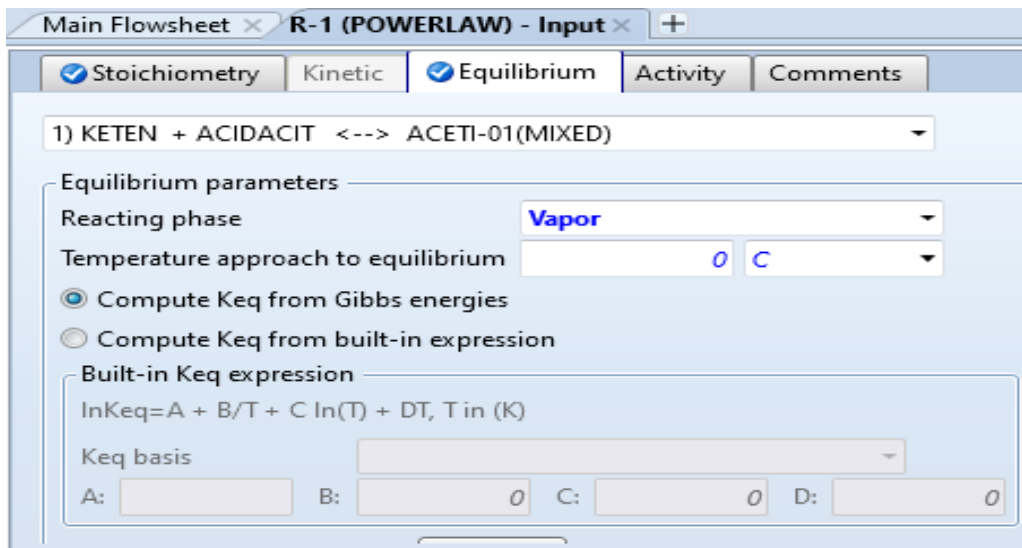


Figure (5.18): Spécification des paramètres cinétiques pour la réaction.

- La simulation est maintenant complète et prête au fonctionner. Cliquez sur le bouton bleu N pour ouvrir la fenêtre illustrée à (**la figure 5.19**). Ensuite, cliquez sur le bouton OK et la simulation s'exécute.

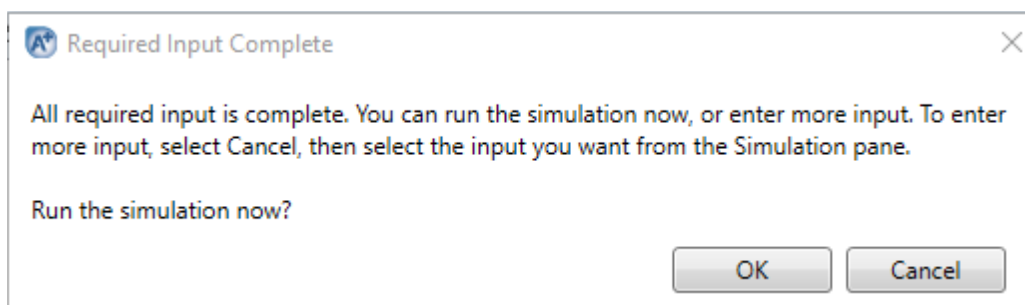


Figure (5.19): Exécution de la simulation

1.3 Resultats:

- Les flux d'entrée et de sortie du réacteur peuvent être vérifiés en cliquant sur Stream Results, (**la figure 5.20**).

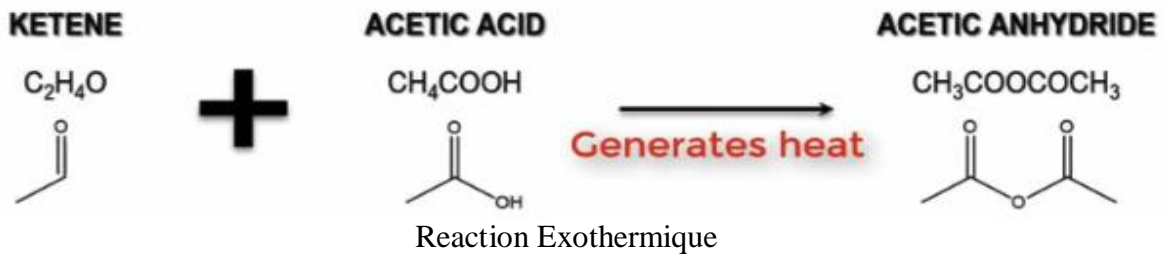
Résultat et discussion

Main Flowsheet		Distillation Synthesis		RCSTR (RCSTR) - Stream Results (Default)			
Material	Heat	Load	Vol.% Curves	Wt. % Curves	Petroleum	Polymers	Solids
				Units	ACETACID	KETENE	ACETANH
▶	Mass Density			gm/cc	1,07252	0,00157795	0,000383353
▶	Enthalpy Flow			kcal/hr	-2,91706e+06	-279679	-3,45682e+06
▶	Average MW				60,0526	42,0373	102,058
▶	- Mole Fractions						
▶	ACIDACIT				1	0	0,00031627
▶	KETEN				0	1	0,00031627
▶	ACETI-01				0	0	0,999367
▶	- Mass Fractions						
▶	ACIDACIT				1	0	0,000186099
▶	KETEN				0	1	0,000130271
▶	ACETI-01				0	0	0,999684
▶	Volume Flow			l/hr	1414,91	673206	6,72959e+06
▶	- Mole Flows						
▶				kmol/hr	25,27	25,27	25,278
▶	ACIDACIT			kmol/hr	25,27	0	0,00799467
▶	KETEN			kmol/hr	0	25,27	0,00799467
▶	ACETI-01			kmol/hr	0	0	25,262
▶	- Mass Flows						
▶				kg/hr	1517,53	1062,28	2579,81
▶	ACIDACIT			kg/hr	1517,53	0	0,480101
▶	KETEN			kg/hr	0	1062,28	0,336074
▶	ACETI-01			kg/hr	0	0	2578,99

Figure (5.20) : Résultats de flux

▶	Outlet temperature	50 C
▶	Outlet pressure	0,0986923 atm
▶	Outlet vapor fraction	1
▶	Heat duty	-260080 kcal/hr
▶	Net heat duty	-260080 kcal/hr
▶	Volume	
▶	Reactor	20000 l
▶	Vapor phase	20000 l
▶	Liquid phase	
▶	Liquid 1 phase	
▶	Salt phase	
▶	Condensed phase	
▶	Residence time	
▶	Reactor	0,00297195 hr

Résultat et discussion



Main Flowsheet × RCSTR (RCSTR) - Results × +

Summary Balance Utility Usage Distributions Polymer Attributes Status

	Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
Mole-flow		kmol/hr	50,54	25,278	-25,262	7,02951e-17
Mass-flow		kg/hr	2579,81	2579,81		0
Enthalpy		kcal/hr	-3,19674e+06	-3,45682e+06		0,0752366

- Cliquez sur « Resultes » et faire verification (**Figure 5.21**).

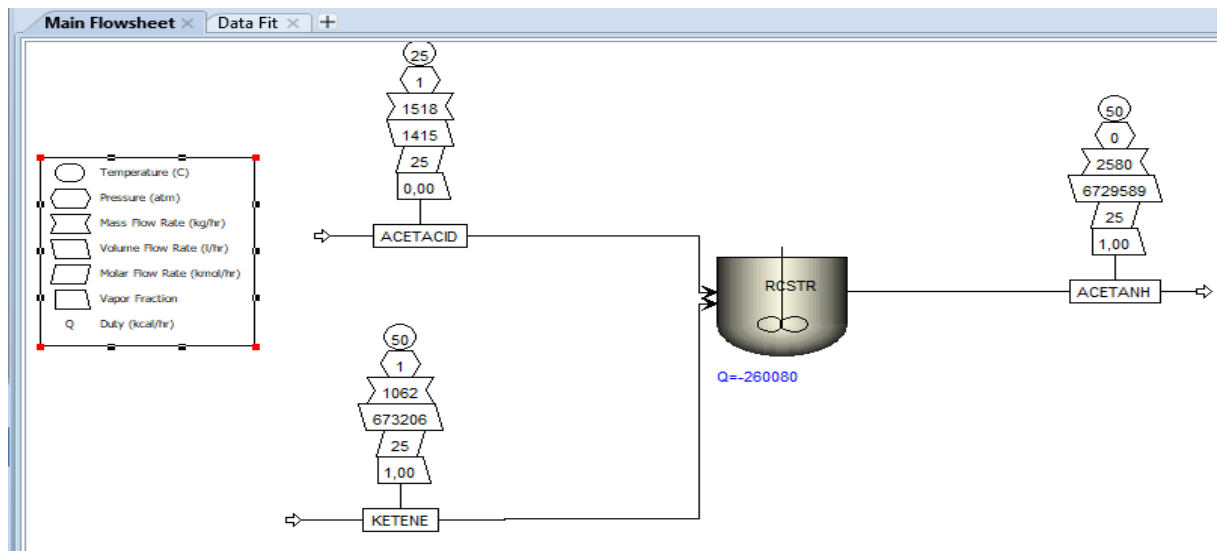


Figure (5.21): Resultats

Résultat et discussion

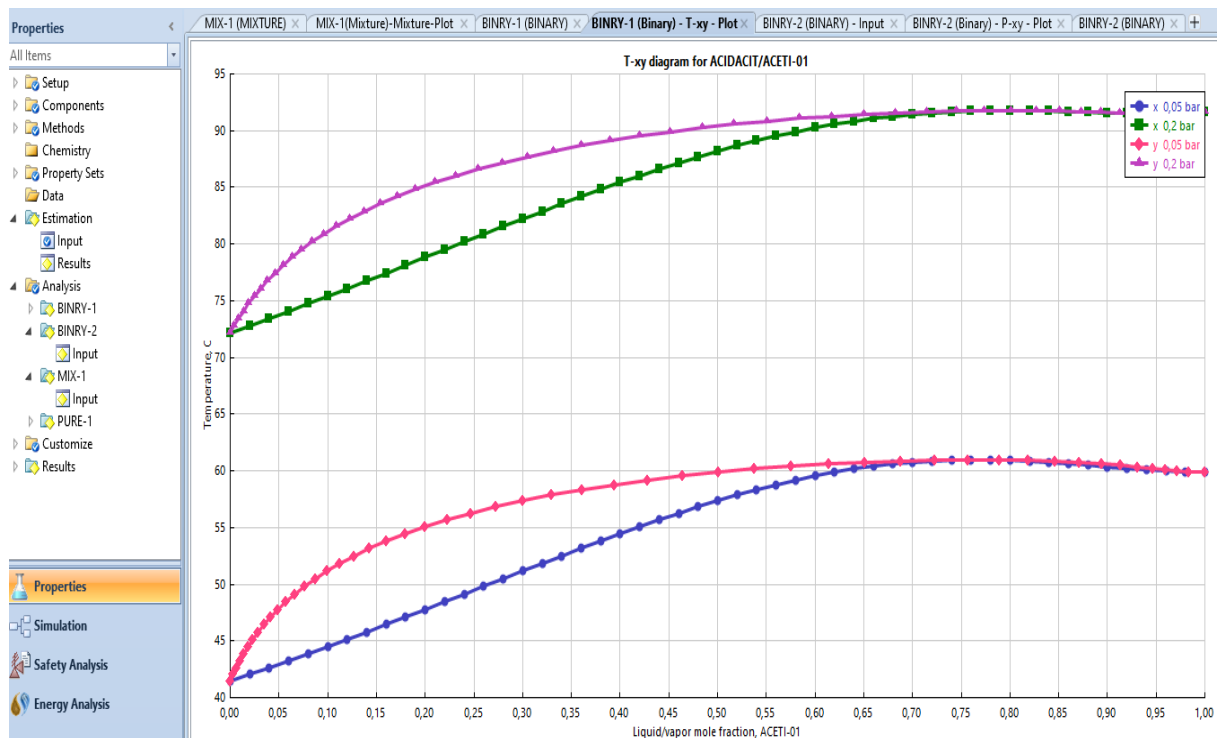


Figure (5.22):Txy diagram Acide Acétique \ Anhydride Acétique

La courbe présente la température en fonction la fraction molaire liquide \vapeur par une certaine pression ; La réaction entre le cétène et l'acide acétique pour la formation de l'anhydride acétique est une réaction exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur et par conséquent une augmentation de la température pourrait accélérer la réaction, mais il est important de contrôler la température pour éviter un emballement de la réaction.

En ce qui concerne la pression, elle peut également avoir un effet sur la vitesse de la réaction mais dans ce cas, la pression atmosphérique est généralement suffisante pour permettre un bon déroulement de la réaction.

Résultat et discussion

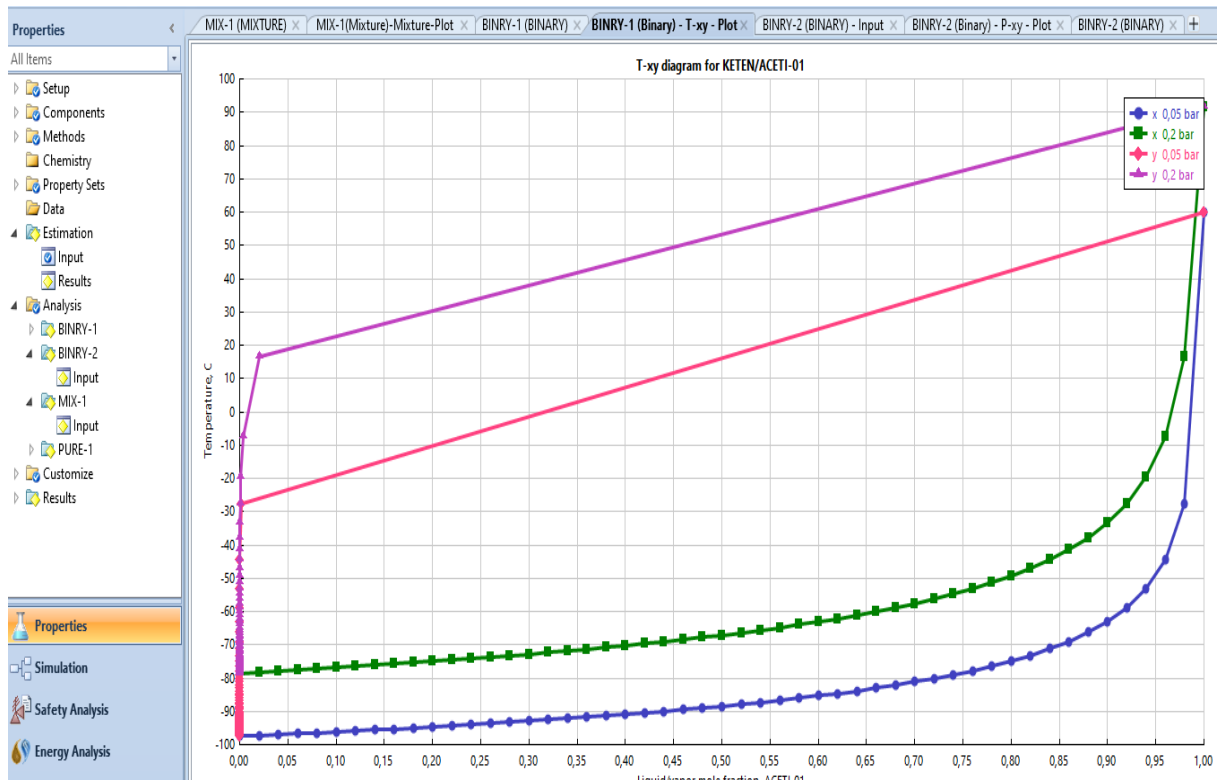


Figure (5.23):Txy diagram Ketene \ Anhydride Acétique

La courbe présente la température en fonction de la fraction molaire liquide / vapeur par une certaine pression ; La réaction entre le cétène et l'acide acétique pour la formation de l'anydride acétique est une réaction exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur et par conséquent une augmentation de la température pourrait accélérer la réaction, mais il est important de contrôler la température pour éviter un emballement de la réaction.

En ce qui concerne la pression, elle peut également avoir un effet sur la vitesse de la réaction mais dans ce cas, la pression atmosphérique est généralement suffisante pour permettre un bon déroulement de la réaction.

Résultat et discussion

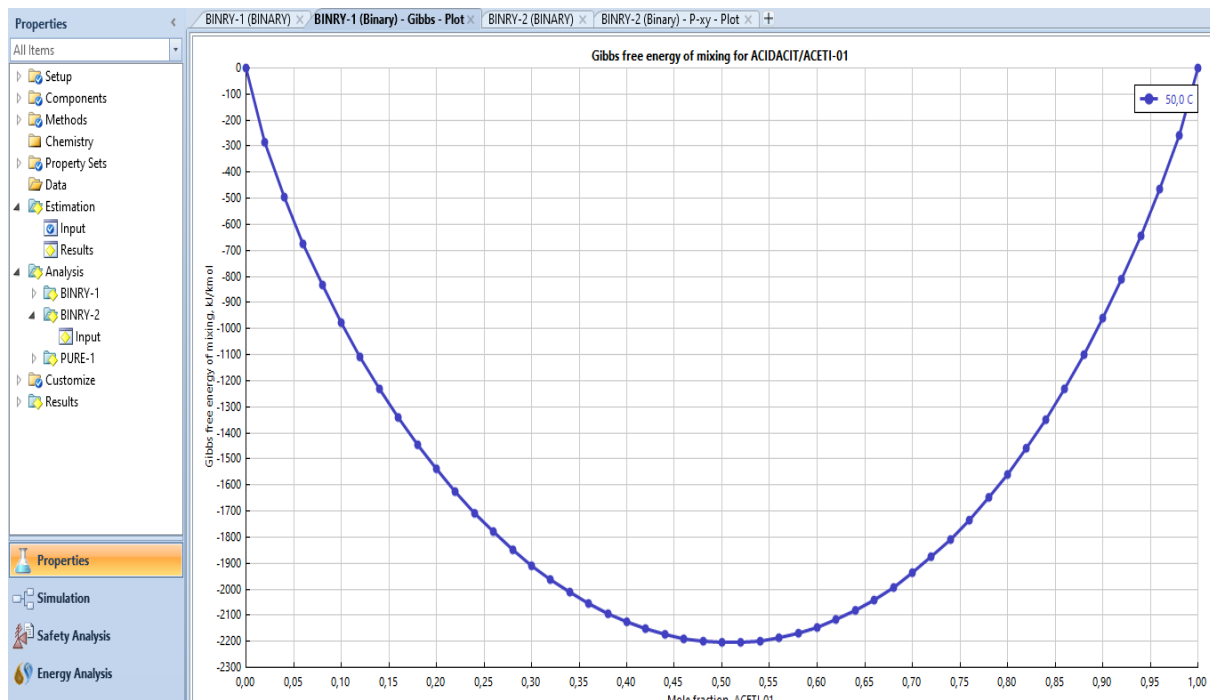


Figure (5.24):Mélange d'énergie libre de gibbs pour Acide Acétique /Anhydride Acétique

La courbe présente de l'énergie libre de Gibbs. L'énergie libre de Gibbs ΔG est une mesure de l'énergie disponible pour faire un travail lorsqu'une réaction chimique se produit à pression constante et à température constante. La formule de ΔG pour une réaction chimique est : $\Delta G =$

$$\Delta H - T \cdot \Delta S$$

Où :

- ΔG est le changement d'énergie libre de Gibbs.
- ΔH est le changement d'enthalpie (chaleur) de la réaction.
- T est la température en kelvins.
- ΔS est le changement d'entropie de la réaction.

Pour savoir si une réaction est spontanée (c'est-à-dire si elle se produira spontanément sans apport d'énergie extérieure), on peut utiliser la relation $\Delta G < 0$.

Si $\Delta G > 0$, la réaction est non spontanée. Si $\Delta G = 0$, la réaction est à l'équilibre.

Résultat et discussion

La courbe montre que la réaction de production de l'anhydride acétique est une réaction spontanée dans les conditions opératoires citées précédemment.

- Le Mélange d'énergie libre gibbs pour Acide Acétique /Anhydride Acétique C'est le même Mélange d'énergie libre gibbs pour Ketene /Anhydride Acétique;

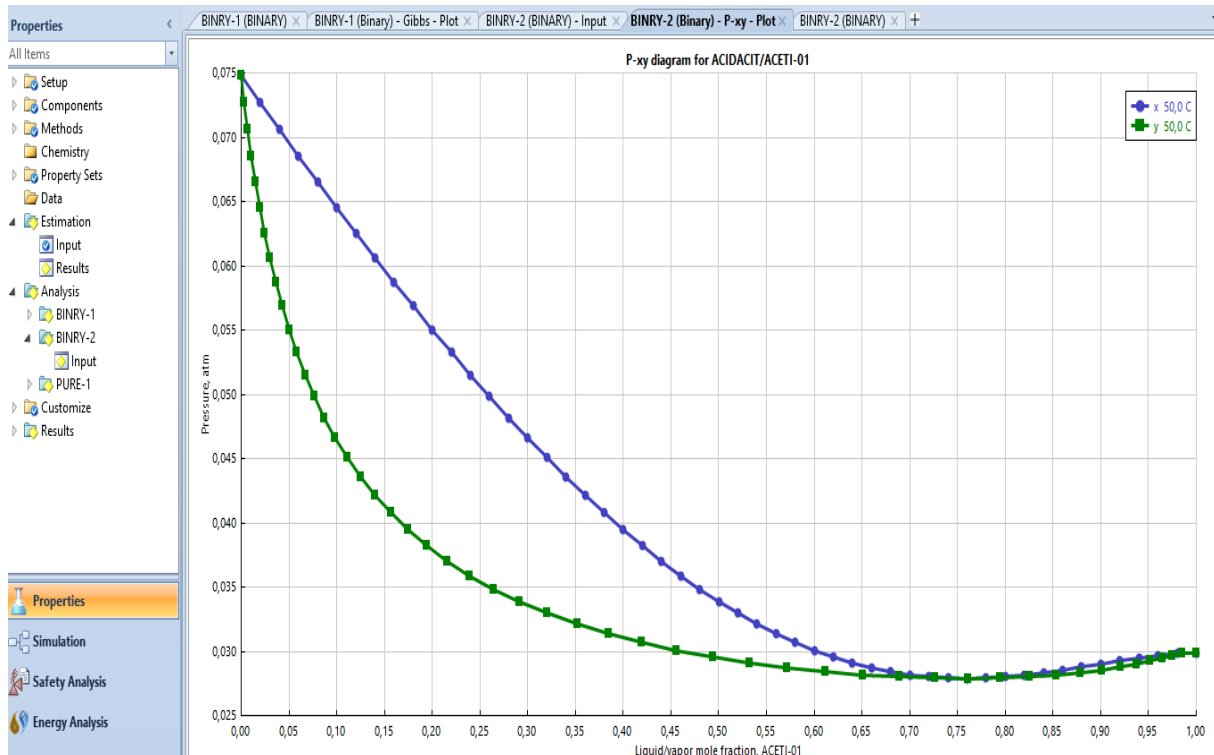


Figure (5.25): Pxy diagram for Acid Acétique /Anhydride Acétique

La courbe présente la pression en fonction de la fraction molaire liquide / vapeur par une certaine température ; La réaction entre le cétène et l'acide acétique pour la formation de l'anhydride acétique est une réaction exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur et par conséquent une augmentation de la température pourrait accélérer la réaction, mais il est important de contrôler la température pour éviter un emballement de la réaction.

En ce qui concerne la pression, elle peut également avoir un effet sur la vitesse de la réaction mais dans ce cas, la pression atmosphérique est généralement suffisante pour permettre un bon déroulement de la réaction.

Résultat et discussion

Plus la pression est élevée, plus la chaleur est expulsée, donc la température augmente et la fraction molaire augmente avec elle. Ainsi à mesure que nous augmentons la température et en maintenant la pression atmosphérique constante la fraction molaire diminue.

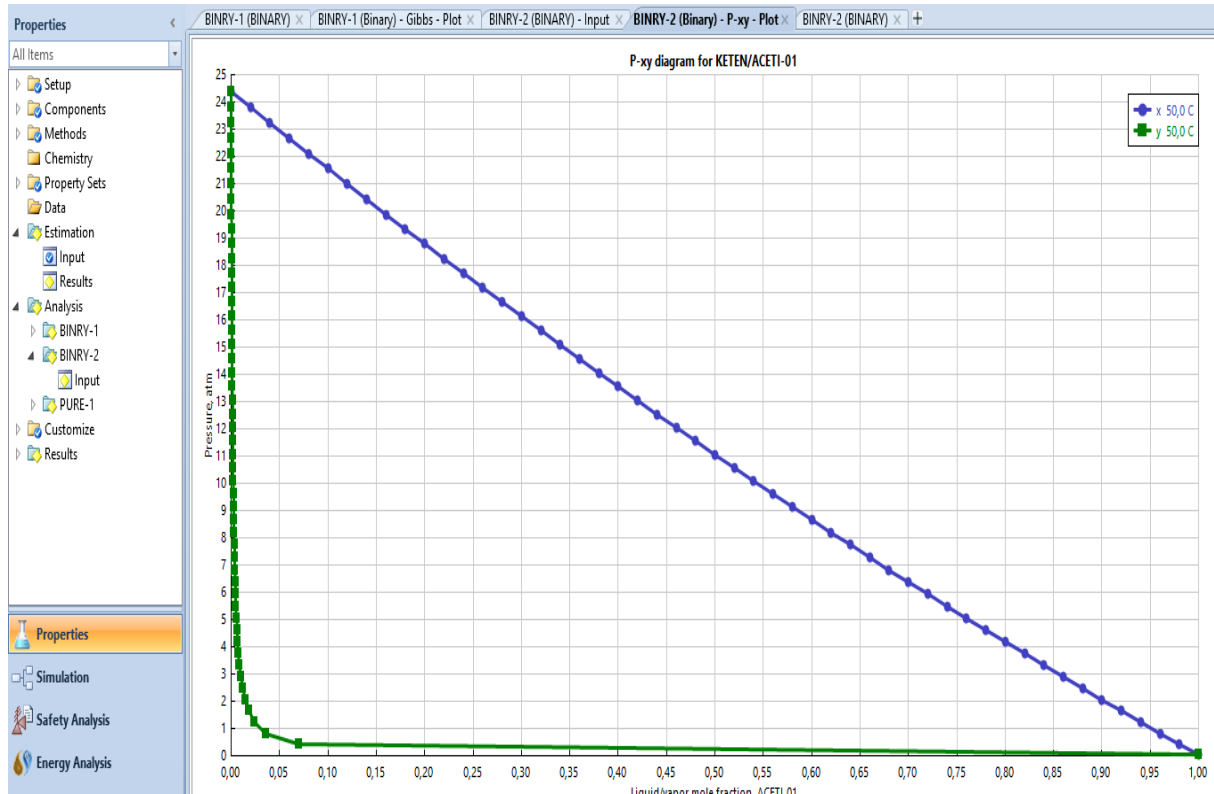


Figure (5.27): Pxy diagram for Ketene /Anhydride Acétique

La courbe présente la pression en fonction de la fraction molaire liquide / vapeur par une certaine température ; La réaction entre le cétène et l'acide acétique pour la formation de l'anhydride acétique est une réaction exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur et par conséquent une augmentation de la température pourrait accélérer la réaction, mais il est important de contrôler la température pour éviter un emballement de la réaction.

En ce qui concerne la pression, elle peut également avoir un effet sur la vitesse de la réaction mais dans ce cas, la pression atmosphérique est généralement suffisante pour permettre un bon déroulement de la réaction.

Résultat et discussion

Plus la pression est élevée, plus la chaleur est expulsée, donc la température augmente et la fraction molaire augmente avec elle. Ainsi à mesure que nous augmentons la température et en maintenant la pression atmosphérique constante la fraction molaire diminue.

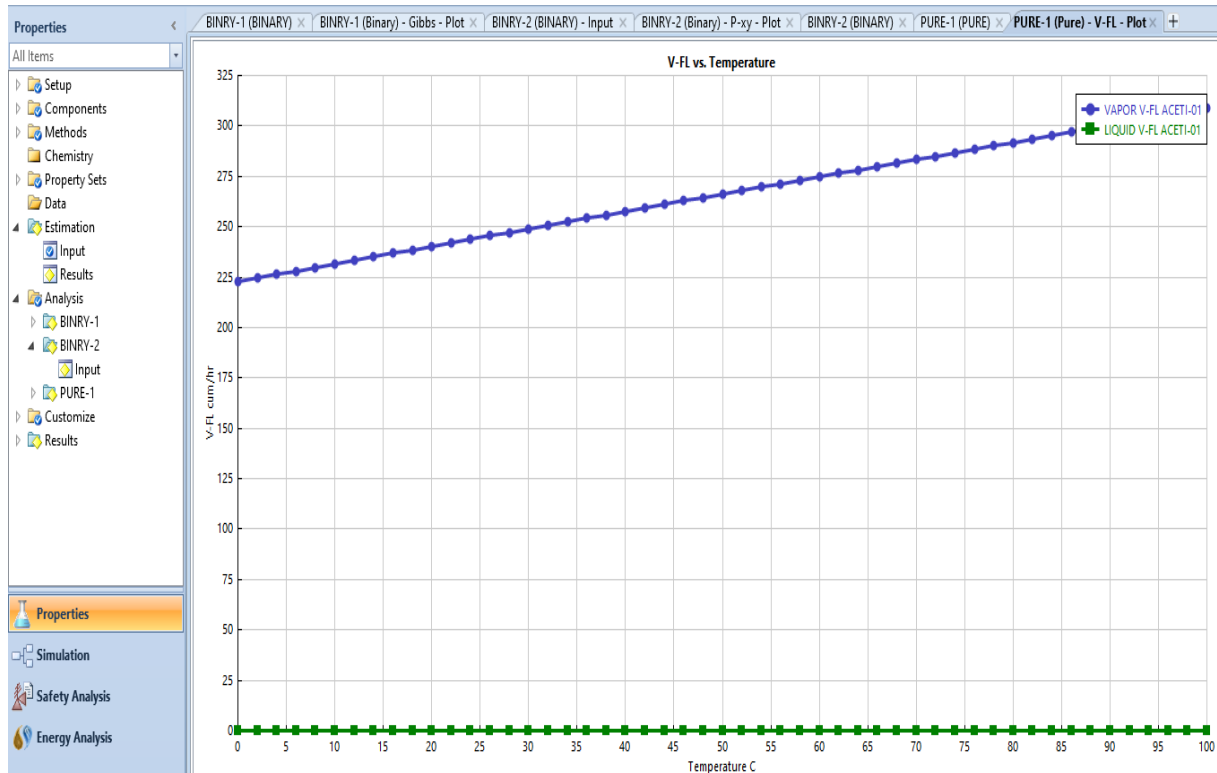


Figure (5.28):V-FL sur Température d'Anhydride Acétique

La courbe présente le débit volumique en fonction température ; La relation entre le débit volumique (Volume flow) et la température dépend du système et des propriétés des fluides impliqués.

En général à température constante le débit volumique peut être influencé par plusieurs facteurs, notamment la viscosité du fluide, la densité du fluide, la pression et les propriétés géométriques du système.

Cependant, en utilisant la loi des gaz parfaits, on peut établir une relation entre le débit volumique et la température, sous certaines conditions. La loi des gaz parfaits stipule que,

Résultat et discussion

pour un gaz parfait, le volume est directement proportionnel à la température, à pression constante. Mathématiquement, cela peut être représenté par l'équation :

$$V = NRT / P \quad \text{Où :}$$

- V est le volume du gaz.
- N est le nombre de moles de gaz.
- R est la constante des gaz parfaits.
- T est la température en kelvins.
- P est la pression.

Si la pression reste constante et que le nombre de moles de gaz reste constant (ce qui est souvent le cas dans les systèmes ouverts où le débit volumique est mesuré), alors le débit volumique Q (le volume de fluide qui passe par une section de la conduite par unité de temps) peut être directement proportionnel à la température. Cela signifie que lorsque la température augmente, le débit volumique peut également augmenter, et vice versa.

Cependant, dans des situations réelles avec des fluides non parfaits et des conditions variables, la relation entre le débit volumique et la température peut être plus complexe et nécessite une analyse plus approfondie des propriétés du système

Remarque :

Nous avons également appliqué la deuxième méthode de NRTL_HOC dans Aspen Plus et nous avons obtenu les mêmes résultats donc les deux méthodes peuvent être utilisées pour la production de l'anhydride acétique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Etant un des principaux utilitaires de l'industrie le logiciel Aspen Plus est utilisé pour modéliser et simuler les processus qui impliquent des systèmes physiques et chimiques. Il a montré son efficacité de résoudre les problèmes à l'échelle industrielle. Il utilise des modèles implacables de thermodynamique et d'opérations unitaires.

L'étude de la simulation effectuée m'a permis de maîtriser l'outil de simulation en utilisant Aspen plus, et d'approfondir mes connaissances du réacteur CSTR avec toutes les particularités qui lui sont propres. L'étude menée a montré que la réaction de production de l'anhydride acétique évolue avec une minimisation de l'énergie de Gibbs.

Les tableaux ci-dessous résument les résultats obtenus des bilans matières et bilans énergétiques :

	Entrée	Sortie	Rel .diffa
Écoulement de taupe (k mol /hr)	50,54	25,278	7 ,02951e-17
Débit massique (kg/hr)	2579,81	2579,81	0
Enthalpie (kcal /hr)	-3,19674e+06	-3,45682 ^e +06	0,0752366

	Masse volumique	Flux enthalpique	Fraction molaire	Fraction massique
Acide acétique	1 ,07252	-291706e +06	1	1
cétène	0 ,00157795	-279679	1	1
Anhydride acétique	0,000383353	-3,345682e +06	0,999367	0,999684

	Débit molaire	Débit massique
Acide acétique	25,27	1517,53
Cétène	25,27	1062 ,28
Anhydride acétique	25,262	2578 ,99

Conclusion générale

Les conditions de production de l'anhydride acétique sont $T = 90\text{ °C}$ et $P = 0,2\text{ bar}$.

*Références
Bibliographique*

Références Bibliographique

1. Site .web. wikipedia Pierre Trabouler et Jean-Pierre Wauquier, Le développement des procédés de raffinage et de pétrochimie ANHYDRIDE, Paris, 1975, p 242 .p. 51
2. David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC, 16 juin 2008, p.2736. p. 9-50
3. Yitzhak Marcus, John Wiley & Sons Ltd the Properties of Solvents, England, 1999, 239 p.
4. www.chem.qmul.ac.uk. Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 »,
5. ChemIDplus « Anhydride acétique », 5 juin 2009
6. James E. Mark, Physical Properties of Polymer Handbook, Springer, 2007, 1076 p.p. 294
7. McGraw-Hill, Robert H. Perry et Donald W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 1997, p2400. p. 2-50
8. flexwareinc.com « Properties of Various Gases »,12 avril 2010
9. Huston, Texas, Gulf Pub. Co ,Carl L. Yaws, Handbook of Thermodynamic, 1996
10. hazmap.nlm.nih.gov « Anhydride acétique » dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), 24 avril 2009
11. hazmap.nlm.nih.gov « Acetic anhydride », 14 November 2009
12. Five Things To Know About Heroin's Curious Chemistry
History forbes.com, Carmen Drahl, 12 juin 2017
13. <http://www3.interscience.wiley.com> (<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrwhome/104554801/HOME>) Bohnet, M. et al, Ullmann's, John Wiley & Sons. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley InterScience2003.
14. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470114735>, Lewis, R.J., Sr. Wiley & Sons, Hawley's condensed chemical dictionary. Hoboken: John. 2007.
15. <https://www.sciencedirect.com/book/9781437778694/sittigs-handbook-of-toxic-and-hazardous-chemicals-and-carcinogens> Pohanish, Oxford, G.-B: William Andrew Applied Science Publishers/Elsevier 2017.

Références Bibliographique

16. [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur(chimie))
17. Alex Stéphane Bongo Njeng, Stéphane Vitu, Marc Clause, Jean-Louis Dirion, Marie Debacq. Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln. Powder Technology, Elsevier. Part I. Experimental RTD and Axial Dispersion Study, 2015, 269, pp.554-565. Part II. Experimental hold-up and mean residence time modeling, T2015, 269, pp.566- ; Part III. Up-scaling considerations and segregation analysis, 2016, U297, pp.415-428.
18. B.I. Lee, M.G. Kesler, A generalized thermodynamic correction based on three-parameter corresponding data, Journal A.I.ChE, 1975.
19. N. Rebai, F. Larkem. Initiation au simulateur HYSYS, Rapport de Boumerdes. 2008.
20. http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:QCsvaPQJKwJ:scholar.google.com/++simulation+d%27un+colonne+de+s%C3%A9paration+de+naphta&hl=fr&as_sdt=0,5.
21. GMWilson. Vapor-liquid equilibrium .xi. a new expression for the excess free energy of mixing. Journal of the American Chemical Society, 86(2):127–130, JAN1964.
22. V Flemr. Note on excess gibbsenergy equations base donlocal composition concept. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 41(11):3347–3349, 1976.
23. C Mc Dermott and N Ashton. Note on the definition of local composition. Fluid Phase Equilibria, 1(1):33–35, 1977.
24. H Renon and J M Prausnitz. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE journal, 14(1):135–144, 1968.
25. <https://www.HYSYS>, Manuel Reference Hyprotech, version 1.0, (1995). HYSYS, Manuel Customization Guide version 3.1, Hyprotech (1995). (2002).
26. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/parametrisation-d-equations-d-etat-par-la-mecanique-quantique-af6052/regles-de-melange-af6052niv10002.html>.
27. Santé Canada [modifié le 27 juin 2013]; Liste des additifs alimentaires autorisés ; Ottawa (ON): Santé Canada [consultée le 18 novembre 2015]
28. Wagner Jr F.S.; 2002; Acetic anhydride; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, version en ligne; New York (NY): John Wiley and Sons Inc. [consulté le 20 août 2015]