

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE
INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

DJEGHDJEGH ABDELMALEK

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Chimie Industrielle

OPTION : Génie des Procédés Organiques

THEME

SIMULATION D'UNE COLONNE DE RECTIFICATION EN
REGIME DYNAMIQUE. APPLICATION INDUSTRIELLE

Soutenu publiquement le : 09. 04. 2000

devant le jury:

Président	Mr: H.KHALAF	Professeur (U.B)
Examineurs:	Mr: F.HANANE	Maître de conférences (U.B)
	Mr: A.SAHNOUN	Chargé de recherche (C.D.M)
	Mr: S.OUZZANE	Chargé de cours (U.B)
Rapporteur :	Mr: M.BEZZINA	Maître de conférences (U.B)

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE
INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

DJEGHDJEGH ABDELMALEK

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Chimie Industrielle

OPTION : Génie des Procédés Organiques

THEME

SIMULATION D'UNE COLONNE DE RECTIFICATION EN
REGIME DYNAMIQUE. APPLICATION INDUSTRIELLE

Soutenu publiquement le : 09. 04. 2000

devant le jury:

Président	Mr: H.KHALAF	Professeur (U.B)
Examineurs:	Mr: F.HANANE	Maître de conférences (U.B)
	Mr: A.SAHNOUN	Chargé de recherche (C.D.M)
Rapporteur :	Mr: S.OUZZANE	Chargé de cours (U.B)
	Mr: M.BEZZINA	Maître de conférences (U.B)

﴿ قالوا سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا إنك أنت

العليم الحكيم ﴾

سورة البقرة . الآية (٣٢)

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida. Je suis très reconnaissant à monsieur , M.BEZZINA , maître de conférences à l'Institut de Chimie Industrielle de Blida, qu'il trouve ici toutes les expressions de gratitude et de reconnaissance , pour les efforts et les conseils qu'il m'a attribués.

Je suis honoré et ému , que Monsieur H. KHALAF , Professeur à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida , a accepté de présider le jury.

Je remercie l'honorable et respectable jury, Messieurs, F. HANANE , maître de conférences à l'Université de Blida, A. SAHNOUN , Chargé de recherches au centre de développement des matériaux et S. OUZZANE , chargé de cours à l'Université de Blida, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger le présent travail.

Je remercie, la Direction et les Travailleurs de l'Unité NAFTEC d'Alger, de m'avoir reçu et dirigé pendant mon stage à l'unité.

Mes sincères remerciements vont à tous ceux qui m'ont aidé. Que ce travail soit le fruit de leurs attentions.

ملخص

هدف هذه الدراسة هو محاكاة طريقة سير عمود تكرير البترول في النظام المتحرك (

الديناميكي) بواسطة برامج (PROSIM BATCH).

لهذا الغرض أخذنا مثالين إختباريين من الوراثة العلمية ، للتحقق من نجاعة الناظم

و ضبط وسائط النموذج .

وبعدنا طبقنا هذه المفاهيم والتصورات على نموذج عمود تقطير واقعي . بإتباع

الخطوات التالية:

المرحلة الأولى: أخذنا معطيات الصانع وطبقنا عليها النموذج .

المرحلة الثانية: إستكملنا الدراسة بعرض معطيات واقعية . كما تم عرض كيفيتين

للإطلاق والتشغيل .

وأدرجنا بعض الأضطرابات التي يمكن حدوثها أثناء التشغيل (خلل في تدفق التغذية ،

خلل في درجة حرارة التغذية ، نسب المواد الموجودة في التغذية ، كمية الرجم) .

ودلنا على النتائج المتحصل عليها بجملة من الرسوم البيانية ، وجداول توضيح وتجمع

خلاصة ما توصلنا إليه .

Abstract

We have studied the behavior of dynamic distillation column with means of Prosim Batch Column. We have taken two theoretical problems test , to show the accuracy of Prosim Batch Column and for fixing simulations' parameters. After that, we have extended the same raisonnement to a real case . In first step the design case at its unsteady state is given.

In second step: simulation of start up operation with two policy (scenarios) are mentioned, some troubles and perturbations are taken in account (trouble of feed flow , feed composition, feed temperature and reflux ratio). In the end we have illustrated the results with some figures and tables, to facilitate understanding and comprehension.

Résumé

On a étudié la simulation d'une colonne de distillation en régime dynamique , en utilisant le logiciel Prosim Batch Colonne. Deux exemples tests sont donnés pour voir les performances du logiciel Prosim Batch Colonne , et pour cerner les paramètres de la simulation. Une fois ce but est atteint ; on a fait l'extrapolation du raisonnement pour l'étude d'une colonne réelle. Le cas design est traité , puis le cas réel a été soumis à l'étude . Deux scénarios de démarrage de la colonne sont donnés , ainsi que la simulation de quelques perturbations lors de la mise en marche de la colonne (perturbation sur la température de la charge , débit de la charge , le taux de reflux ..).

Les réponses et les résultats sont illustrés par des graphes et des tableaux reflétant le comportement dynamique des variables de commande.

Cette approche du phénomène de la distillation en régime dynamique , permettra une meilleure compréhension de la distillation et une meilleure adaptation aux mauvais fonctionnements qui peuvent surgir lors des pannes et des perturbations.

NOTATIONS

$a :$	paramètre de l'équation de correction .
$\bar{a} :$	paramètre de l'équation de prédiction .
$A_b :$	surface des orifices par plateau , m^2 .
$A_{TR} :$	aire active du plateau , m^2 .
$b :$	paramètre de l'équation de prédiction .
$b :$	paramètre de l'équation de correction .
$B :$	coefficient de Viriel .
$Co :$	coefficient (fonction de la géométrie du plateau)
$C_p :$	capacité calorifique à pression constante , $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$C_v :$	capacité calorifique à volume constant , $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$D :$	débit du distillat (mol./s.)
$D_b :$	diamètre des orifices , m
$En_j :$	efficacité de Murphree sur le plateau n .
$f(T,P,y) :$	fugacité (Pa)
$F :$	charge initiale , $mol.s^{-1}$
$F_c :$	flux de vapeur à la sortie du rebouilleur ($m^3.s^{-1}$)
$F_s :$	flux de vapeur (steam) entrant dans le rebouilleur ($m^3.s^{-1}$)
$F_w :$	flux de l'eau entrant au condenseur (m^3/s)
$G :$	enthalpie libre , J
$h^g :$	enthalpie molaire à l'état de gaz parfait (J/mol.)
$h^l :$	enthalpie molaire liquide (J/mol.)
$K :$	constante d'équilibre
$l :$	valeur propre .
$L :$	débit liquide (mol./s.)
$L_n :$	débit liquide sur le plateau n , $mol.s^{-1}$
$M_B :$	retenue liquide dans le bouilleur (mol.)
$M_D :$	retenue liquide dans le ballon de réception (mol.)
$\bar{M}_i(T,P,x_i) :$	grandeur molaire moyenne
$\bar{M}_i(T,P,x_i) :$	grandeur molaire partielle
$M_i^E :$	grandeur d'excès.
$M^M :$	grandeur de mélange.
$M_n :$	retenue molaire sur le plateau n , mol.

Q:	chaleur échangée (J).
R:	constante des gaz parfaits, ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
\hat{S} :	entropie/unité de mass ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
\hat{S}_{gen} :	entropie générée à l'intérieur du système ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
S_n :	soutirage du plateau N.
T:	température, (K).
T_B :	température dans le rebouilleur (K).
T_C :	température dans le condenseur (K).
T_{MC} :	température du matériau du condenseur (K).
T_{MB} :	température du matériau du rebouilleur (K).
Tt:	épaisseur des plateaux, (m).
U:	énergie interne (J/mol.)
U_s :	coefficient globale de transfert de chaleur ($\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$).
Ut:	vitesse linéaire à travers les orifices, (m/s).
V:	débit vapeur (mol./s.)
V_N :	débit vapeur sur le plateau n. (mole/s).
X_n :	correction de la variable
\hat{X} :	dérivée de la variable de prédiction.
\bar{X} :	prédiction de la variable.
\tilde{X} :	dérivée de la correction.
W:	travail (J/mol.).

Lettres grecque

α :	volatilité relative
ξ^V :	coefficient de fugacité.
γ :	coefficient d'activité.
ρ :	masse volumique, (kg.m^{-3})

Exposants

E:	excès.
M:	mélange
Id:	idéal.
IG:	gaz idéal.
L:	liquide.
s:	saturation.
v:	vapeur.

Q:	chaleur échangée (J).
R:	constante des gaz parfaits, $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
\hat{S} :	entropie/unité de mass $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
\hat{S}_{gen} :	entropie générée à l'intérieur du système $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
S_n :	soutirage du plateau N.
T:	température, K.
T_B :	température dans le rebouilleur (K).
T_C :	température dans le condenseur (K).
T_{MC} :	température du matériau du condenseur (K).
T_{MR} :	température du matériau du rebouilleur (K).
T_t :	épaisseur des plateaux, m.
U:	énergie interne (J/mol.)
U_s :	coefficient globale de transfert de chaleur ($\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$).
U_t :	vitesse linéaire à travers les orifices, m/s.
V:	débit vapeur (mol./s.)
V_N :	débit vapeur sur le plateau n, mole/s ou lbmole/s.
X_n :	correction de la variable
\dot{X} :	dérivée de la variable de prédiction.
\tilde{X} :	prédiction de la variable.
\hat{X} :	dérivée de la correction.
W:	travail (J/mol.)

Lettres grecque

α :	volatilité relative
ξ_i^V :	coefficient de fugacité.
γ_i :	coefficient d'activité.
ρ :	masse volumique, kg.m^{-3}

Exposants

E:	excès.
Id:	mélange.
IG:	idéal.
L:	gaz idéal.
M:	liquide.
s:	saturation.
V:	vapeur.

LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure (1.1). Calcul de flash à P et V donnés	38
Figure(1.2). Relation entre les différents sous programmes	39
Figure (2.1) .Colonne de distillation d'un binaire.....	42
Figure (2.2). Représentation du n ^{mc} plateau	45
Figure (2.3). Diagramme donnant procédure de résolution	55
Figure (5.1). Variation de la composition au distillat liquide	87
Figure (5.2). Variation de la composition au bouilleur	87
Figure (5.3). Composition molaire au bouilleur	91
Figure (5.4). Variation de la température	91
Figure (5.5). Variation de la température(cas design)	95
Figure (5.6). Variation de la température(cas réel)	95
Figure (5.7). Variation de la composition molaire au bouilleur et au condenseur (perturbation de l'alimentation)	97
Figure (5.8). Variation de la composition molaire au condenseur et au bouilleur (perturbation sur la température de la charge)	98

Figure (5.9). Composition molaire au condenseur et au bouilleur (perturbation de la composition de la charge)	99
Figure (5.10). Composition molaire au bouilleur et au condenseur(diminution du taux de reflux)	100
Figure (5.11). Variation de la composition au bouilleur et au condenseur (scénario de démarrage à vide)	102
Figure (5.12). Variation de la composition au bouilleur et au condenseur (scénario de démarrage colonne remplie)	103
Figure (A.1). Schema de procédé section 100.Distillation atmosphérique....	109
Tableau (1.1). Paramètres α, β, γ , des équations d'états cubiques	14
Tableau (1.2). Paramètres des équations d'états cubiques	15
Tableau (1.3). Nombre d'équations d'états et d'inconnues	36
Tableau (1.4). Nombre et nature des inconnues.....	37
Tableau (1.5). Spécification de la nature des problèmes	37
Tableau (2.1). Nombre d'équations et de variables	44
Tableau (3.1). Paramètres prédicteurs de l'expression de Gear	71
Tableau (3.2). Coefficients correcteurs de l'expression de Gear	71
Tableau (5.1). Spécifications des données du problème	86

Tableau (5.3). Comparaison entre les résultats de la simulation et ceux de l'article [29]	90
Tableau (5.4). Données du design de la colonne C105	92
Tableau (5.5). Compositions molaires cas design	93
Tableau (5.6). Comparaison entre les valeurs du design et celles de la simulation	93
Tableau (5.7). Comparaison des résultats de la simulation avec le cas réel	94
Tableau (5.8). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de la diminution du débit de l'alimentation	96
Tableau (5.9). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de l'augmentation de la température de l'alimentation.....	97
Tableau (5.10). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de l'élimination de iC_4 , nC_4 de la composition de la charge.....	98
Tableau (5.11). Comparaison de la simulation du démarrage colonne remplie avec le cas de démarrage colonne vide	102

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

RESUME

NOTATIONS

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1. PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE	3
1.1. NOTIONS GENERALES	3
1.2. GAZ PARFAIT.....	5
1.2.1. Propriétés énergétiques des gaz parfaits.....	5
1.2.2 Pression de saturation.....	5
1.2.3. Enthalpie de vaporisation.....	6
1.3. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS REELLES.....	6
1.3.1. Solutions idéales.....	6
1.3.2 Grandeurs molaires partielles.....	7
1.3.3. Grandeurs de mélange.....	8
1.3.4. Grandeurs d'excès.....	8
1.3.5. Fugacité du corps purs.....	9

1.4. CALCUL DES EQUILIBRES ENTRE PHASES.....	10
1.4.1. Conditions d'équilibres entre phases.....	10
1.4.1.1 Expressions de la fugacité en phase vapeur.....	11
1.4.1.2. Expressions de la fugacité en phase liquide.....	12
1.4.2. Méthode basée sur l'utilisation des équations d'états.....	12
1.4.3. Méthodes basées sur l'utilisation du coefficient d'activité.....	17
1.4.4. Modèle combiné.....	25
1.4.5. Calcul des enthalpies.....	26
1.5. CHOIX DU MODELE.....	26
1.5.1. Equation d'état de Viriel	27
1.5.2. Expression du coefficient de fugacité	28
1.5.3. Equation d'état de la phase liquide	31
1.5.4. Enthalpies	32
1.6. PROGRAMMATION DES EQUILIBRES LIQUIDE/VAPEUR	34
1.6.1. Modèle mathématique d'une unité flash	34
1.6.2. Sous programmes spécifiques du modèle thermodynamique	34
CHAPITRE II- DISTILLATION EN REGIME DYNAMIQUE.....	40
2.1. HISTORIQUE	40
2.2. DISTILLATION D'UN BINAIRE	41
2.3. VARIANCE DU SYSTEME	44

2.4. DISTILLATION D'UN SYSTEME MULTICONSTITUANTS.....	46
2.5. HYDRODYNAMIQUE.....	50
2.5.1. Colonnes à plateaux.....	50
2.5.2. Pertes de charges.....	50
2.6. RESOLUTION ET PROGRAMMATION	53
CHAPITRE III. METHODES NUMERIQUES D'INTEGRATION.....	56
3.1. METHODES EXPLICITES.....	56
3.2. STABILITE DES METHODES NUMERIQUES	58
3.3. SYSTEMES D'EQUATIONS DIFFERENTIELLES REGIDES	62
3.4. METHODES SEMI-IMPLICITES(RUNGE-KUTTA)	62
3.4.1. Résolution simultanée des équations algébro-différentielles par la méthode semi-implicite de Runge-Kutta.....	67
3.5. METHODE DE GEAR	68
3.5.1. Résolution des équations différentielles	72
3.5.2. Résolution des équations algébriques	72
3.5.3. Résolution des équations algébro-différentielles	73
3.6. CHANGEMENT DE PAS ET D'ORDRE	74
3.7. METHODE DE GEAR 3. ^{eme} ORDRE.	75
CHAPITRE IV. PRESENTATION DU LOGICIEL PROSIM BATCH COLONNE	76
4.1. INTRODUCTION	76
4.2. DESCRIPTION DE LA COLONNE.	77
4.2.1. Internes de la colonne.	77

4.2.2. Plateau	78
4.2.3. Garnissage	78
4.3. REACTIONS CHIMIQUES	81
4.3.1. Description de la réaction	81
4.3.2. Paramètres cinétiques	82
4.4. ETAPES OPERATOIRES	82
4.4.1. Remplissage	82
4.4.2. Marche à reflux infini	83
4.4.3. Distillation	83
4.4.4. Distillation à reflux variable	83
4.5. TYPES DE FONCTIONNEMENT	83
4.5.1. Flux thermique donné	83
4.5.2. Flux thermique variable	84
4.5.3. Débit de distillat liquide fixe	84
4.5.4. Débit vapeur sortant du bouilleur fixe	84
4.6. CALCUL	85
4.6.1. Exécution du calcul	85
4.6.2. Exploitation des résultats	85
CHAPITRE V. RESULTATS ET EXPLOITATIONS.	86
5.1. DISTILLATION D'UN TERNAIRE	86
5.2. SIMULATION DE L'OPERATION DE DEMARRAGE	88
5.2.1. Distillation d'un binaire iC_4 et nC_5	89

5.3. ETUDE DE LA COLONNE C105 DE LA RAFFINERIE D'ALGER.	92
5.3.1. Simulation d'un mélange multiconstituants	92
5.3.1.1. Etude du cas design.	92
5.3.1.2. Simulation du cas actuel	94
5.4. Simulation des perturbations	96
5.4.1. Variation du débit de la charge	96
5.4.2. Augmentation de la température de la charge.	97
5.4.3. Perturbation sur la composition de la charge	98
5.4.4. Variation du taux de reflux.	99
5.5. SCENARIOS DE DEMARRAGE	101
5.6. CONCLUSION	103
CONCLUSION GENERALE	104
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	106
ANNEXES	109

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.

On a étudié dans ce mémoire, la simulation d'une colonne de distillation en régime dynamique. La simulation des procédés chimiques, en régime stationnaire ou dynamique prend de plus en plus d'ampleur, grâce au gain de temps et d'argent, et grâce à la facilité d'utilisation des simulateurs.

Les méthodes de séparation et de purification telles que la distillation et l'extraction, sont très rencontrées en industrie chimique et pétro-chimique ce qui nous a conduit à étudier la distillation en régime dynamique. La distillation en régime dynamique ; nous permet de voir la variation des variables de suivies en fonction du temps.

Ce modèle nous rapproche de plus en plus de la réalité, et facilite la prévision de quelques mal fonctionnements qui peuvent intervenir lors du fonctionnement de la colonne. La procédure de démarrage et d'arrêt ; ainsi que celle de contrôle sont mises en évidence et mieux mentionnées. Dans ce présent travail on donne les concepts thermodynamiques et mathématiques qui permettent de mieux cerner le phénomène de distillation en régime dynamique.

Dans le premier chapitre on traite l'aspect thermodynamique, et on donne les modèles thermodynamiques les plus usuels, leurs domaines d'application, les natures des mélanges qui leurs sont appropriés ; ainsi que les concepts de base tels que : équilibre, nature du mélange, échange de chaleur. Au deuxième chapitre, on donne le concept de distillation dynamique, les équations qui régissent le phénomène, les hypothèses, ainsi que les notions d'hydraulique du plateau (pertes de charge).

La modélisation mathématique se base sur les équations de (MESH); en d'autres termes, les équations des bilans de matière, bilans enthalpiques, des équations d'équilibre liquide-vapeur et des équations de sommation.

Au troisième chapitre sont revues les méthodes numériques d'intégration. On donne une panoplie de méthodes numériques d'intégration ; elles sont classées par méthodes explicites et implicites. Le pivot de choix de telle ou telle méthode se base sur la facilité de sa mise en oeuvre , du temps de calcul et de la stabilité du schéma de calcul.

Les méthodes semi-implicites et implicites telles que méthode de Michelsen et Gear respectivement, sont données en détails afin de familiariser l'étudiant (e) en Génie chimique avec de telles méthodes. Le quatrième chapitre donne l'outil de travail qui est le simulateur Prosim Batch Colonne ; sa manière d'utilisation , les options rencontrées , et en fin sa mise en marche sont données en détails.

Le cinquième chapitre donne les résultats et les exploitations du travail effectué .

CHAPITRE 1

PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE I

PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE.

1.1. Notions générales :

Le premier principe de la thermodynamique repose sur la convertibilité des divers formes d'énergies et postule la possibilité d'établir un bilan, entre d'une part, les variations globales des propriétés thermodynamiques d'un système et d'autre part, les échanges énergétiques avec le milieu extérieur. Pour tout système, il existe une forme d'énergie propre au système, appelée énergie interne, U , fonction d'état extensive du système étudié. Cette énergie est la somme de l'énergie cinétique et potentielle des molécules.

L'énergie cinétique est l'énergie des mouvements de translation, d'oscillation, et de rotation des particules. L'énergie potentielle est déterminée par les forces d'attraction et de répulsions agissant entre particules. L'énergie du mouvement du centre de gravité est une énergie externe. [1]

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.1)$$

Entropie et énergie libre :

Si un système absorbe une quantité de chaleur, Q , au cours d'un processus à température constante alors l'entropie créée au sein du système est toujours positive ou nulle.

$$dS \geq \delta Q/T \quad (1.2)$$

pour une transformation finie entre deux états (1) et (2) :

$$S_2 - S_1 = \sum_1^k \int_{t_1}^{t_2} \dot{M}_k \hat{S}_k dt + \int_{t_1}^{t_2} (\dot{Q}/T) dt + S_{gen} \quad (1.3)$$

\hat{S} : entropie / unité de masse.

$\Sigma M\hat{S}$: somme d'entropies entrantes et sortantes

Q : quantité de chaleur absorbée par le système au cours d'un processus à température constante.

S_{gen} : entropie générée à l'intérieur du système.

Pour le système fermé:

$$M_k = 0 \quad S_2 - S_1 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\dot{Q}}{T} dt + S_{gen} \quad (1.4)$$

Pour le système adiabatique :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\dot{Q}}{T} dt = 0 \quad (1.5)$$

Pour le système réversible si les gradients de vitesse et de température sont petits alors :

$$S_{gen} = 0. \quad (1.6)$$

Pour le système uniforme, les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré.

$$S = M\hat{S} \quad (1.7)$$

L'entropie de tous les corps cristallisés à la température absolue est nulle.

$$S_{cr}(0K) = 0 \quad (1.8)$$

ENTHALPIE LIBRE:

Si le processus évolue à pression constante, la quantité de chaleur absorbée par le système est égale à l'enthalpie.

$$\Delta h = Q_p \quad (1.9)$$

La spontanéité d'un processus est liée à deux facteurs; la tendance du système à atteindre l'état caractérisé par le minimum d'énergie interne et la tendance à atteindre l'état le plus probable; alors que l'enthalpie libre reflète l'influence de ces deux facteurs sur l'évolution d'un processus. [1]

\hat{S} : entropie / unité de masse.

$\Sigma M\hat{S}$: somme d'entropies entrantes et sortantes

Q : quantité de chaleur absorbée par le système au cours d'un processus à température constante .

S_{gen} : entropie générée à l'intérieur du système.

Pour le système fermé:

$$M_k = 0 \quad S_2 - S_1 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\dot{Q}}{T} dt + S_{gen} \quad (1.4)$$

Pour le système adiabatique :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\dot{Q}}{T} dt = 0 \quad (1.5)$$

Pour le système réversible si les gradients de vitesse et de température sont petits alors :

$$S_{gen} = 0. \quad (1.6)$$

Pour le système uniforme, les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré.

$$S = M\hat{S} \quad (1.7)$$

L'entropie de tous les corps cristallisés à la température absolue est nulle.

$$S_{cr}(0K) = 0 \quad (1.8)$$

ENTHALPIE LIBRE:

Si le processus évolue à pression constante, la quantité de chaleur absorbée par le système est égale à l'enthalpie.

$$\Delta h = Q_p \quad (1.9)$$

La spontanéité d'un processus est liée à deux facteurs; la tendance du système à atteindre l'état caractérisé par le minimum d'énergie interne et la tendance à atteindre l'état le plus probable; alors que l'enthalpie libre reflète l'influence de ces deux facteurs sur l'évolution d'un processus. [1]

$$G = h - TS \quad (1.10)$$

L'enthalpie libre ne peut que diminuer lors d'une transformation thermodynamique réelle à pression et à température extérieures constantes. A l'état d'équilibre et si la transformation est réversible l'enthalpie libre atteint sa valeur minimale.

$$dG_{T,P} = 0 \quad (1.11)$$

1.2. Gaz parfait :

Le gaz parfait est un fluide sans force de cohésion intermoléculaire.

Il présente l'état idéal où la pression tend vers zéro (le volume tend vers l'infini).

$$PV = nRT \quad (1.12)$$

R : une constante qui ne dépend pas de la nature du gaz.

On dit qu'un corps pur est à l'état standard, s'il se trouve à l'état de gaz parfait et sous une pression d'un atmosphère.

1.2.1. Propriétés énergétiques des gaz parfaits :

L'enthalpie, l'énergie interne, capacités calorifiques à pression et volume constants ne dépendent que de la température. [1,2]

$$C_p - C_v = R \quad (1.13)$$

$$du = C_v dt \quad (1.14)$$

$$dh = C_p dt \quad (1.15)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.16)$$

1.2.2. Pression de saturation:

La tension de vapeur est représentée par l'équation d'Antoine.

$$\text{Log}_{10} P^s = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}\text{C})} \quad (1.17)$$

Cette équation permet de représenter la courbe de tension de vapeur dans le domaine de faible pression (10 - 1500) mm Hg.

On utilise l'équation de Riedel pour un domaine de pression plus large.

$$\ln P^s = A_1 - \frac{A_2}{T} + A_3 \ln T + DT^6 \quad (1.18)$$

A_1, A_2, A_3 : constantes

T : Température en degré kelvin.

1.2.3. Enthalpie de vaporisation :

La relation de Clapyron permet le calcul de l'enthalpie de vaporisation. A l'équilibre la vaporisation de, N , moles se fait à température constante et sans variation d'enthalpie libre. [1,2,3]

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{\Delta h^s}{T \Delta V^s} \quad (1.19)$$

P^s : Tension de vapeur.

$\Delta h^s, \Delta V^s$: Variation d'enthalpie et de volume qui accompagne le changement.

Si on dispose de l'enthalpie de vaporisation sous pression atmosphérique, on peut appliquer la règle de Watson. [3]

$$\frac{\Delta h^s(T_2)}{\Delta h^s(T_1)} = \left[\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right]^{0.38} \quad (1.20)$$

1.3. Propriétés thermodynamiques des solutions réelles.

1.3.1. Solutions idéales

Une solution idéale est une solution où l'activité est proportionnelle à la fraction molaire z_i , pour toutes conditions de température, de pression et de composition [1], on a:

$$f_i^{id} = f_i^* z_i \quad \text{ou} \quad a_i^{id} = z_i \quad (1.21)$$

L'activité d'un constituant, dans un mélange réel se présente comme concentration effective.

Pour une solution idéale les grandeurs extensives sont calculées comme suit:

$$M^{id} = \sum x_i M_i^{id} \quad (1.22)$$

$$\bar{M}^{id} = \underline{M}^{id} \quad (1.23)$$

$$G^{id} = \sum x_i G_i + RT \sum x_i \ln x_i \quad (1.24)$$

$$S^{id} = \sum x_i S_i - R \sum x_i \ln x_i \quad (1.25)$$

$$V^{id} = \sum x_i V_i \quad (1.26)$$

$$h^{id} = \sum x_i h_i \quad (1.27)$$

Le volume et l'enthalpie se déduisent des volumes et enthalpies molaires des constituants purs dans les mêmes conditions de température et de pression et dans le même état physique.

1.3.2. Grandeurs molaires partielles

C'est la dérivée partielle d'une grandeur thermodynamique extensive par le nombre de moles. [1, 2, 4]

$$\bar{M}_i(T, P, x_i) = \left(\frac{\partial(NM_i)}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i} \quad (1.28)$$

$$\underline{M}_i = \left(\sum_1^{nc} x_i \frac{\partial(N\theta)}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i} \quad (1.29)$$

$$\underline{M} = \sum_1^{nc} x_i \bar{M}_i(T, P, x_i) \quad (1.30)$$

$$N = \sum N_i \quad (1.31)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial(NV)}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i} \quad (1.32)$$

Volume molaire partiel :

$$\underline{V} = \sum x_i \bar{V}_i \quad (1.33)$$

Potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \quad (1.34)$$

C'est la contribution du constituant i , à l'enthalpie libre du mélange à pression et à température constantes. Il mesure la tendance des corps constituant la phase étudiée à s'échapper.

1.3.3. Grandeurs de mélange:

C'est le bilan portant sur une propriété extensive (U,V,H,S,G,A) effectué entre un état initial dans lequel les constituants sont purs, [à la pression et à la température du mélange et dans le même état physique que le mélange (état de référence)] et un état final, constitué par le mélange étudié. [1]

$$V(T,P,N_1,N_2,\dots) = NV(T,P,x_1,x_2,\dots) \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} \Delta V^M(T,P,N_1,N_2,\dots) &= V(T,P,N_1,N_2,\dots) - \sum_1^{nc} N_i V_i^*(T,P) \\ &= \sum_1^{nc} N_i (\bar{V}_i(T,P,x_1,\dots) - \underline{V}_i^*(T,P)) \end{aligned} \quad (1.36)$$

1.3.4. Grandeurs d'excès :

On appelle grandeurs d'excès la différence entre la valeur effective de cette fonction et la valeur qu'elle prendrait si la solution était idéale à température, à pression et à composition constantes. [1,2,4]

$$\bar{M}^E = \left(\frac{\partial(NM^E)}{\partial N_i} \right)_{T,P,j \neq i} \quad (1.37)$$

$$\bar{M}^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^M \quad (1.38)$$

$$V^E = V - \sum x_i V_i \quad (1.39)$$

$$h^E = h - \sum x_i h_i \quad (1.40)$$

$$G^E = G - \sum x_i G_i - RT \sum x_i \ln x_i \quad (1.41)$$

$$h^E = h - \sum x_i h_i \quad (1.42)$$

$$G^E = \Delta G - RT \sum_1^{nc} x_i \ln x_i \quad (1.43)$$

$$S^E = \Delta S - R \sum_1^{nc} x_i \ln x_i \quad (1.44)$$

Où $(\Delta G, \Delta S, \Delta V, \Delta h)$, sont les effets du mélange. Pour une solution idéale les grandeurs d'excès sont nulles. Les relations qui lient l'enthalpie libre d'excès, le volume et l'enthalpie d'excès sont:

$$d\left(\frac{NG^E}{RT}\right) = \frac{NV^E}{RT} dP - \frac{Nh^E}{RT^2} dT + \sum \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dN_i \quad (1.45)$$

$$\frac{V^E}{RT} = \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial P} \right)_{T, N_i} \quad (1.46)$$

$$\frac{h^E}{RT} = \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial N_i} \right)_{T, N_j} \quad (1.47)$$

1.3.5. Fugacité du corps pur :

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz s'il était parfait pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression P. [1]

$$\mu(T, P) = \mu^*(T, P) + RT \ln \frac{f}{P} \quad (1.48)$$

Le rapport (f/P) , est le coefficient de fugacité. Il caractérise l'écart aux lois des gaz parfaits c'est à dire: l'effet des forces cohésives sur la fonction enthalpique libre.

$$\xi = \frac{f}{P} \quad (1.49)$$

$$\frac{f}{P} = \exp\left(\int_0^P \left(\frac{V - V^{IG}}{RT} \right) dP\right) \quad (1.50)$$

$$\frac{f}{P} = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP\right) \quad (1.51)$$

Si on l'exprime en fonction du volume:

$$\ln \frac{f(T,P)}{P} = \frac{1}{RT} \int_{V^*}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV - \ln Z + (Z - 1) \quad (1.52)$$

Avec z facteur de compressibilité:

$$Z = \frac{V}{V^{IG}} = \frac{PV}{RT} \quad (1.53)$$

Pour la phase liquide:

$$f^L = f^s \cdot \exp\left(\frac{V^L(P - P^s)}{RT}\right) \quad (1.54)$$

P^s : pression de saturation

f^s : fugacité à l'équilibre.

1.4. Calcul des équilibres entre phases:

1.4.1. Conditions d'équilibre entre phases.

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps, lorsque les actions extérieures ne varient pas, dans ce cas il n'y a aucun transfert (matière, énergie) entre le système et le milieu extérieur.

A l'équilibre on a :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad (1.55)$$

$$\mu^L(T, P, x_i) = \mu^V(T, P, y_i) \quad (1.56)$$

Indice L, V : Phases liquide et vapeur.

Equation de Gibbs- Duheme :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i} dP + \sum_i^{nc} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} dN_i \quad (1.57)$$

A l'équilibre :

$$dG = 0 \quad (1.58)$$

Et si l'équilibre évolue à température et à pression constantes alors :

$$\sum_i^{nc} N_i d\bar{G}_i|_{T, P} = 0 \quad (1.59)$$

1.4.1.1. Expressions de la fugacité en phase vapeur : [5]

La fugacité en phase vapeur s'exprime :

$$f(T, P, y_i) = P y_i \xi_i^v(T, P, y_i) \quad (1.60)$$

ξ_i : coefficient de fugacité du constituant (i)

P: pression totale du système .

Le coefficient de fugacité est obtenu soit :

$$\ln \xi_i^v = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (1.61)$$

$$\ln \xi_i^v = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (1.62)$$

Soit par une loi d'états correspondants :

$$\xi_i = \xi_i(P_r, T_r) \quad (1.63)$$

$$Z_i = Z_i(P_r, T_r) \quad (1.64)$$

La loi des états correspondants ne s'applique pas aux composés de faibles masses moléculaires.

1.4.1.2. Expressions de la fugacité en phase liquide : [1 , 5]

Pour exprimer la fugacité d'un constituant ,i, en phase liquide ,il y a plusieurs modèles:

- a- Modèles par équations d'état.
- b- Modèles de coefficients d'activité.
- c- Modèles combinés.

1.4.2. Méthode basée sur l'utilisation d'une équation d'état . [1, 2, 5]

C'est une relation liant la température, le volume, la pression et le nombre de moles; qui traduit le comportement des fluides réels.

$$f(T, P, V, N) = 0 \quad (1.65)$$

Le choix de telle ou telle équation d'état reste dicté par la recherche d'un compromis entre

1. La simplicité de la forme.
2. L'étendu du domaine d'application.
3. La précision souhaitée.

En tout point l'équation d'état doit satisfaire les conditions suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (1.66)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0 \quad (1.67)$$

Au point critique:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c, P_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V} \right)_{T_c, P_c} = 0 \quad (1.68)$$

Dans la littérature on trouve plusieurs équations d'états ; mais les plus utilisées sont:

1. VIRIEL
2. SOAVE-REDLICH-KWONG(SRK)
3. PENG-ROBINSON(PR)
4. LEE-KESLER-PLOCKER(LKP)
5. BENEDICT-WEBB-RUBBIN-STARLING(BWRS).

L'équation d'état de Van der waals est donnée par:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (1.69a)$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.69b)$$

C'est le prototype de l'équation de Redlich Kwong.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V + b)} \quad (1.70)$$

Soave (1972) a remplacé $(a/T^{0.5})$, par $a(T)$, une fonction de température. Peng et Robinson (1976) ont donné:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (1.71)$$

Le cas général s'exprime par :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{(V - \eta)\theta}{(V - b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad (1.72)$$

Dans ce modèle, les cinq paramètres ($\eta, \vartheta, \delta, \varepsilon, b$), peuvent dépendre de la température. En pratique c'est ϑ , qui dépend généralement de la température. On peut écrire les équations ci dessus sous la forme:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (1.73)$$

Les paramètres sont données dans le tableau (1.1)

Avec $B = bP/RT$

Pour l'équation de Vander Waales , Soave , PR :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (1.74)$$

Pour RK:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2 \sqrt{T}} \quad (1.75)$$

	α	β	γ
Vander Waals	-1-B	A	-AB
Redlich-Kwong	-1.	A-B-B ²	-AB
Peng-Robinson	-1+B	A-3B ² -2B	-AB+B ² +B ³

Tableau (1.1) Paramètres α, β, γ . des équations d'états cubiques.[2]

Auteurs	Année	θ	η	δ	ϵ	Δ
Vander Waals	1873	a	b	0	0	$\frac{a}{v^2}$
Clausius	1880	$\frac{a}{T}$	b	$2c$	c^2	$\frac{\frac{a}{T}}{(v+c)^2}$
Berthelot	1899	$\frac{a}{T}$	b	0	0	$\frac{\frac{a}{T}}{(v)^2}$
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a}{\sqrt{T}}$	b	b	0	$\frac{\frac{a}{\sqrt{T}}}{v(v+b)}$
Soave	1972	θ	b	b	0	$\frac{\theta(T)}{v(v+b)}$
Lee-Erbar	1973	θ	η	b	0	$\frac{\theta_L(T)(v-n(T))}{(v-b)(v+b)}$
Peng-Robinson	1976	θ_{PR}	b	$2b$	$-b^2$	$\frac{\theta_{PR}(T)}{v(v+b) + (v-b)}$
Petal teja	1981	$\theta_{PT}(T)$	b	$b+c$	$-bc$	$\frac{\theta_{PT}(T)}{v(v+b) + c(v-b)}$

Tableau (1.2) Paramètres des équations d'états cubiques. [2]

Les paramètres des équations d'état sont déterminés, soit à partir de données expérimentales, soit que la dérivée première et seconde de la pression par rapport au volume est nulle à pression et à température critiques. Un autre type d'équation, qui peut s'écrire sous forme d'une série de somme de pression ou de volume ; exemple l'équation de Viriel :

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (1.76)$$

Il y a d'autres équations plus compliquées; telle que l'équation d'état de Benedict -Webb-Rubin(BWR) (1940).

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(B - \frac{A}{RT} - \frac{C}{RT^3} \right) \frac{1}{V} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V^2} + \frac{a\alpha}{RTV^5} + \frac{\beta}{RT^3V} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \quad (1.77)$$

Expression de la fugacité en phase liquide

La fugacité en phase liquide s'exprime de la même façon que celle de la phase vapeur :

$$\bar{f}_i^L(T, P, x_j) = P x_i \xi_i^L(T, P, x_j) \quad (1.78)$$

x_i : fraction molaire du constituant i .

ξ_i^L : coefficient de fugacité du constituant (i), en phase liquide.

P : pression totale du système .

$$\xi_i = \exp\left(\frac{1}{RT} \left(\int_0^P (\bar{V}_i - \bar{V}_i^{IGM}) dP \right) \right) \quad (1.79)$$

IGM: mélange de gaz parfait .

L'expression (1.79) est équivalente à (1.80)

$$\begin{aligned} \ln \xi_i &= \ln \left(\frac{f_i(T, P, x_i)}{x_i P} \right) \\ &= \frac{1}{RT} \int_{v^L}^{v^G} \left[\frac{RT}{V} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, v, x_{j \neq i}} \right] dv - \ln Z \end{aligned} \quad (1.80)$$

Constante d'équilibre:

A l'équilibre, on a égalité des coefficients de fugacité.

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad (1.81)$$

$$P x_i \xi_i^L(T, P, x_i) = P y_i \xi_i^V(T, P, y_i) \quad (1.82)$$

La constante d'équilibre est définie par:

$$K_i(T, P, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i} \quad (1.83)$$

$$K_i(T, P, x_i, y_i) = \frac{\xi_i^L(T, P, x_i)}{\xi_i^V(T, P, y_i)} \quad (1.84)$$

Domaines d'application: [5]

Systèmes constitués de fluides dans des conditions modérées, gaz rares, azote, oxygène, mono-oxyde de carbone, hydrocarbures et certains dérivés des hydrocarbures.

1.4.3. Méthodes basées sur l'utilisation du coefficient d'activité. [1,2,5,6]

La fugacité en phase liquide est donnée par:

$$f_i^L = \gamma_i f_i^{oL} x_i \quad (1.85)$$

$$\gamma_i(T, P, x_i) = \exp\left(\frac{G^E}{RT}\right) \quad (1.86)$$

$f_i^{oL}(T, P)$: fugacité du constituant i , pur à l'équilibre en phase liquide.

Pour un tel équilibre où la pression et la température sont constantes et en vertu du théorème de Gibbs-Duhem on a:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (1.87)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i \Big|_{P,T} = 0 \quad (1.88)$$

La variation du coefficient d'activité avec la pression et la température est donnée par:

$$\gamma_i(T, P_2, x_i) \cong \gamma_i(T, P_1, x_i) \exp \int_{P_1}^{P_2} \frac{\bar{V}^{\alpha}(T, P, x_i)}{RT} dP \quad (1.89)$$

$$\gamma_i(T_2, P, x_i) \cong \gamma_i(T_1, P, x_i) \exp \left(- \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{H}^{\alpha}(T, P, x_i)}{RT^2} dT \right) \quad (1.90)$$

Pour les solutions de composés condensables et ne contenant ni d'incondensables ni électrolytes:

$$f_i^L(T, P_r, x_i) = \gamma_i(T, P_r, x_i) \cdot f_i^{\alpha L}(T, x_i = 1, P_r) \exp \int_{P_r}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (1.91)$$

$$f_i^{\alpha L}(T, P_r, x_i = 1) = P_i^{\circ}(T) \xi_i^{\circ} \exp \int_{P_r}^P \frac{V_i^{\alpha L}}{RT} dP \quad (1.92)$$

$\bar{f}_i^{\alpha L}$: fugacité de référence .

$P_i^{\alpha L}$: tension de la vapeur saturante du liquide pur i , à la température du mélange.

$\xi_i^{\alpha L}$: coefficient de fugacité de la vapeur pure i , à la température T et à la pression de vapeur saturante.

$V_i^{\alpha L}$: volume molaire du liquide pur à la température T du mélange .

P_r : pression de référence soit elle est égale à ($P_r = P$), du système soit ($P_r = 0$).

Si le fluide est incompressible alors le volume est fonction seulement de la température

$$V^{\alpha L} = \bar{V}^L \quad (1.93)$$

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \gamma_i(T, x_i) P_i^{\circ}(T) \xi_i^{\circ}(T, P_i^{\circ}) \exp \int_{P_r}^P \frac{V_i^{\alpha L}}{RT} dP \quad (1.94)$$

$\exp \int_{P^*}^0 \frac{V_1^{al}}{RT} dP$: expression de Poyting .

Si le coefficient de Poyting est égal à l'unité alors :

$$f_1^L = x_1 \gamma_1 P_1^* \xi^0 \quad (1.95)$$

L'estimation des corrélations des coefficients d'activité repose sur la validité des données expérimentales ainsi que sur l'expression de l'enthalpie libre d'excès ; plusieurs modèles ont été proposés.

1. Corrélations empiriques:

- Margules (1895) .
- Van Laar.

2. Modèles physiquement plausibles(semi-empiriques)

1. Wilson(1964)
2. NRTL(1968)
3. UNIQUAC(1975)
4. Modèles prédictifs.
5. Solutions régulières.
6. UNIFAC(contribution de groupes).

Le modèle de Margules:

L'expression de Redlich-Kister permet de représenter G^{ex} , d'un binaire comme fonction de fractions molaires .

$$\underline{G^{\text{ex}}} = x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots) \quad (1.96)$$

Où A,B,C sont des paramètres dépendant de la température.

Si A=B=C=0; on a une solution idéale.

Si A≠0. et B=C=...=0. On a l'équation de Margules.

$$\underline{G}^{\text{ex}} = A x_1 x_2 \quad (1.97)$$

Pour le coefficient d'activité:

$$\gamma_1(T, P, x_1) = \frac{\partial(N\underline{G}^{\text{ex}})}{\partial N_1} \quad (1.98)$$

$$RT \ln \gamma_1 = A x_2 \quad (1.99)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A x_1 \quad (1.100)$$

Dans un système multiconstituants on a :

$$\underline{G}^{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} A_{ij} x_i x_j \quad (1.101)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} (A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij}) x_{ij} \right) \quad (1.102)$$

Le modèle de Van Laar :

Pour un binaire l'énergie d'excès s'exprime par:

$$G^{\text{ex}} = \frac{A x_1 x_2}{x_1 \left(\frac{A}{B} \right) + x_2} \quad (1.103)$$

Et les coefficients d'activité sont donnés par :

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2} \quad (1.104)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2} \quad (1.105)$$

D'autres théories sont basées sur le concept de concentration locale dans un mélange (solution). Le principe est que la concentration locale diffère de la concentration totale du mélange, par les dimensions des particules et l'énergie d'interaction intramoléculaire.

Le modèle de Wilson (1964):

C'est un modèle à deux paramètres Λ_{12} , Λ_{21} :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (1.106)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (1.107)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (1.108)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (1.109)$$

V_i^L : Volume molaire du liquide pur (i).

λ_{ij} : énergie d'interaction entre constituants i, j.

$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$.

Modèle NRTL (1968) (Non Random Two Liquids équation) [6]

C'est une équation à trois paramètres ajustables (α , τ_{12} , τ_{21}).

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad (1.110)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \quad (1.111)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left(\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \quad (1.112)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad ; \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \\ \tau_{12} = \frac{\xi_{12} - \xi_{22}}{RT} \quad ; \quad \tau_{21} = \frac{\xi_{21} - \xi_{11}}{RT} \end{array} \right\} \quad (1.113)$$

g_{ij} : paramètres d'interaction entre les constituants.

$$g_{ij} = g_{ji}$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 0$$

Le modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL) : [2]

Il est basé sur la théorie de la mécanique statistique, en supposant que la composition locale est due aux dimensions des paramètres des particules, et de l'énergie d'interaction d'où :

$$\underline{G}^m = \underline{G}^m(\text{combinatoire}) + \underline{G}^m(\text{ré siduel}) \quad (1.114)$$

Le premier terme correspond à la différence de dimension dans un système multiconstituants.

$$\frac{\underline{G}^m}{RT}(\text{combinatoire}) = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (1.115)$$

$$\frac{\underline{G}^m}{RT}(\text{ré siduel}) = - \sum_i x_i q_i \ln \sum_j \theta_j \tau_{ij} \quad (1.116)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (1.117)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (1.118)$$

$$\ln \tau_{ij} = - \left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) \quad (1.119)$$

u_{ij} : énergie entre les groupes i et j.

r_i : paramètre de volume.

q_i : paramètre de surface.

θ_i : paramètre de surface du constituant.

ϕ_i : fraction volumique du constituant.

$z=10$.

Les coefficients d'activité sont tels que :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatoire}) + \ln \gamma_i(\text{ré siduel}) \quad (1.120)$$

$$\ln \gamma_i(c) = \ln \frac{\varnothing_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varnothing_i} + l_i - \frac{\varnothing_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.121)$$

$$\ln \gamma_i(r) = -q_i \left(1 - \ln \sum_j (\theta_j \tau_{j\mu}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{j\mu}}{\sum_k \theta_k \tau_{k\mu}} \right) \quad (1.122)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (1.123)$$

L'équation UNIQUAC, contient deux termes ajustables Λ_{12} , Λ_{21} . Tous ces modèles qui sont cités au paravant sont des modèles empiriques ou semi-empiriques. Il y a d'autres modèles qu'on peut utiliser en l'absence des données expérimentales (Prédicatifs).

Le modèle UNIFAC (UNIQUAC FUNCTIONAL GROUPS ACTIVITY COEFFICIENTS).

C'est un modèle à contribution de groupe, l'énergie de la molécule est considérée comme une contribution de l'énergie de chaque fonction chimique, au sein de la molécule. Cette énergie de groupe reste la même quelque soit la position qu'occupe ce groupe (fonction chimique). Ce modèle repose sur le même raisonnement que celui de UNIQUAC).

$$\underline{G}^m = \underline{G}^m(c) + \underline{G}^m(r) \quad (1.114)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(c) + \ln \gamma_i(r) \quad (1.120)$$

$$\ln \gamma_i(c) = \ln \frac{\varnothing_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varnothing_i} + l_i - \frac{\varnothing_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.121)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (1.123)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m \theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (1.124)$$

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n} \quad (1.125)$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{(u_{nm} - u_{nn})}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (1.126)$$

$$\ln \gamma_1(R) = \sum_{k=1}^{ng} g_k^1 (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^1) \quad (1.127)$$

Avec :

c: combinatoire.

n, m : constituants n et m.

ng : nombre de groupe.

r : résiduel.

x_m : fraction molaire.

Application : [5]

Ce modèle donne de bons résultats pour les molécules simples.

INCONVENIENTS:

1. Peu d'inorganiques.
2. Peu ou pas de différences entre isomères (Alcools primaires, secondaires, tertiaires).
3. Interactions groupes-groupes manquantes.
4. Molécules complexes sont mal modélisées.

Le modèle des solutions régulières: [1 , 2 , 4]

La théorie des solutions régulières est basée sur les hypothèses suivantes :

- Entropie d'excès nulle.
- Volume d'excès nul.
- Calcul de l'énergie de cohésion par sommation des interactions binaires .
- Molécules sphériques et apolaires.

$$RT \ln \gamma_1 = \underline{V}_1 \Theta_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.128)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \underline{V}_2 \Theta_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.129)$$

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta \underline{u}_i^{vap}}{V_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.130)$$

$$\Theta_i = \frac{x_i V_i}{\underline{V}_{mix}} \quad (1.131)$$

$$\underline{V}_{mix} = \sum x_i V_i \quad (1.132)$$

$$\Delta \underline{u}_i^{vap} \cong \Delta \underline{h}_i^{vap} - RT \quad (1.133)$$

Avec

V_i : volume

$\Delta \underline{u}_i^{vap}$: changement de l'énergie interne au cours de la vaporisation du liquide.

Calcul des constantes d'équilibre :

$$f_i^L = f_i^V \quad (1.134)$$

$$\gamma_i(T, x) f_i^{al}(T, P) x_i = P y_i \xi_i^v(T, P, y_i) \quad (1.135)$$

$$K_i(T, P, x_i, y_i) = \frac{\gamma(T, x_i) f_i^{al}(T, P)}{\xi_i^v(T, P, y_i) P} \quad (1.136)$$

Domaine d'application du modèle moléculaire (coefficients d'activité) [1]

Systèmes chimiques, qui donnent lieu à des interactions complexes de types associations chimiques, ou polaires aux pressions faibles ou modérées.

1.4.4. Modèle combiné : [5]

Basé sur un modèle de coefficients d'activité pour rendre compte de la non idéalité de la phase liquide, et d'une équation d'état applicable à la phase vapeur.

Phase vapeur :

$$f_i^V(T, P, y_i) = \xi_i^V(T, P, y_i) y_i P \quad (1.137)$$

$$h^V(T, P, y_i) = \sum y_i h_i^*(T, P = 0) + (h - h^*)_{T,P} \quad (1.138)$$

Phase liquide :

$$f_i^L = \gamma_i(T, x_i) x_i f_i^{al}(T, P) \quad (1.139)$$

$$h^L(T, P, x = 1) = \sum x_i h_i^{al}(T, P) + h^E(T, P, x) \quad (1.140)$$

Constante d'équilibre:

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\gamma_i(T, x) f_i^{al}(T, P)}{\xi_i^V(T, P, y) P} \quad (1.141)$$

1.4.5. Calcul des enthalpies:

Il y a plusieurs façons de calculer l'enthalpie d'un mélange, selon que le modèle qu'on a choisi. Si la même équation d'état est utilisée pour décrire les phases liquide et vapeur alors:

$$h(T, P, Z_i) = \sum Z_i h_i^*(T, P = 0) + \int_0^P \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T, Z_i} dP, \quad Z = x_i(\text{liquide}), \quad (1.142)$$

$$Z_i = y_i(\text{vapeur})$$

Les exposants sont :

* : pur.

G : gaz.

IG : gaz idéal.

L : liquide.

s: saturé

V: vapeur.

1.5. Choix du modèle. [1]

Le modèle choisi est prédictif. Les seules données nécessaires sont:

- Les coordonnées critiques
- Les données du volume molaire à l'état liquide.
- Les coefficients de la tension de vapeur.
- Les coefficients enthalpiques.

Ces données sont relatives aux corps purs , pour calculer :

- L'enthalpie de chaque constituant à l'état de gaz parfait.
- L'équation d'état de la phase vapeur.
- L'équation d'état de chaque constituant à l'état liquide.
- L'enthalpie libre d'excès du mélange .
- Constante d'équilibre .

1.5.1. Equation d'état de Viriel:

Le facteur de compressibilité est développé soit en serie de volume, ou en série de pression

:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (1.143)$$

Ou bien :

$$Z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (1.144)$$

Développement suivant la pression :

Le développement est tronqué au second terme de la somme on a :

$$Z = 1 + \frac{B}{RT} P \quad (1.145)$$

$$V = \frac{RT}{P} + B \quad (1.146)$$

$$V - V^* = B \quad (1.147)$$

ici pour une valeur de (T) (T) (T)

Volume partiel :

$$V_i = V + \sum_k Z_k \left(\frac{\partial V}{\partial Z_k} \right)_{P,T,Z_j} - \left(\frac{\partial V}{\partial Z_k} \right)_{P,T,Z_j} \quad (1.148)$$

$$V = \frac{RT}{P} + B \quad (1.149)$$

$$B = \sum_i \sum_j B_{ij} y_i y_j \quad ; \quad B_{ij} = B_{ji} \quad (1.150)$$

On trouve l'expression du volume partiel :

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} + 2 \sum_j B_{ij} y_j - B \quad (1.151)$$

1.5.2. Expression du coefficient de fugacité : [6]

La corrélation utilisée pour le calcul des B_{ij} est due à J.P. O'CONNELL et J.M.PRAUSNITZ. Pour les gaz purs non polaires elle se confond avec celle de K.S.PITZER et R.F.CURL.

Elle est basée sur une théorie des états correspondant à trois paramètres [6] ; la température critique, la pression critique, et le facteur ascétrique w_i , définis par:

$$\ln \xi_i = \left(2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B \right) \frac{P}{RT} \quad (1.152)$$

$$\omega_i = -\text{Log} \left(\frac{P_i^s}{P_d} \right) - 1 \quad (1.153)$$

P_i^s : pour une valeur de $(Tr:0=7)$.

Le coefficient B_{R} d'un corps non polaire est donné par :

$$B_{\text{R}} = \frac{RT_{\text{Cl}}}{P_{\text{Cl}}} f(T_{\text{R}}, \omega_1) \quad (1.154)$$

Avec :

$$T_{\text{Ri}} = \frac{T}{T_{\text{Cl}}}$$

$$f(T_{\text{Ri}}, \omega_1) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_{\text{Ri}}} - \frac{0.1385}{T_{\text{Ri}}^2} - \frac{0.0121}{T_{\text{Ri}}^3} + \omega_1 \left(0.073 + \frac{0.46}{T_{\text{Ri}}} - \frac{0.50}{T_{\text{Ri}}^2} - \frac{0.097}{T_{\text{Ri}}^3} - \frac{0.0073}{T_{\text{Ri}}^8} \right) \quad (1.155)$$

Pour les hydrocarbures on peut prendre Z_c comme :

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega \quad (1.156)$$

Règles de mélange:

Pour les mélanges on utilise les règles suivantes:

$$\omega_{\text{ij}} = \frac{\omega_{\text{d}} + \omega_{\text{j}}}{2} \quad (1.157)$$

$$P_{\text{cij}} = Z_{\text{cij}} \frac{RT_{\text{cij}}}{V_{\text{cij}}} \quad (1.158)$$

$$Z_{\text{cij}} = \frac{Z_{\text{ci}} + Z_{\text{cj}}}{2} \quad (1.159)$$

$$V_{\text{cij}}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \left((V_{\text{d}})^{\frac{1}{3}} + (V_{\text{j}})^{\frac{1}{3}} \right) \quad (1.160)$$

$$T_{\text{cij}} = (T_{\text{d}} T_{\text{j}})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{\text{ij}}) \quad (1.161)$$

Le coefficient B_{R} d'un corps non polaire est donné par :

$$B_{\text{R}} = \frac{RT_{\text{Cl}}}{P_{\text{Cl}}} f(T_{\text{R}}, \omega_1) \quad (1.154)$$

Avec :

$$T_{\text{Ri}} = \frac{T}{T_{\text{Cl}}}$$

$$f(T_{\text{Ri}}, \omega_1) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_{\text{Ri}}} - \frac{0.1385}{T_{\text{Ri}}^2} - \frac{0.0121}{T_{\text{Ri}}^3} + \omega_1 \left(0.073 + \frac{0.46}{T_{\text{Ri}}} - \frac{0.50}{T_{\text{Ri}}^2} - \frac{0.097}{T_{\text{Ri}}^3} - \frac{0.0073}{T_{\text{Ri}}^8} \right) \quad (1.155)$$

Pour les hydrocarbures on peut prendre Z_c comme :

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega \quad (1.156)$$

Règles de mélange:

Pour les mélanges on utilise les règles suivantes:

$$\omega_{\text{ij}} = \frac{\omega_{\text{d}} + \omega_{\text{q}}}{2} \quad (1.157)$$

$$P_{\text{cij}} = Z_{\text{cij}} \frac{RT_{\text{cij}}}{V_{\text{cij}}} \quad (1.158)$$

$$Z_{\text{cij}} = \frac{Z_{\text{ci}} + Z_{\text{cj}}}{2} \quad (1.159)$$

$$V_{\text{cij}}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \left((V_{\text{d}})^{\frac{1}{3}} + (V_{\text{q}})^{\frac{1}{3}} \right) \quad (1.160)$$

$$T_{\text{cij}} = (T_{\text{d}} T_{\text{q}})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{\text{ij}}) \quad (1.161)$$

$$P_{dj} = 4T_{dj} \frac{\left(\frac{P_d V_d}{T_d} + \frac{P_j V_j}{T_j} \right)}{\left(V_{d1}^3 + V_{j1}^3 \right)^3} \quad (1.162)$$

Le coefficient d'interaction binaire ($k_{ij} = 0$), pour les hydrocarbures.

Pour les B_{ij} on utilise les mêmes fonctions que celles de B_{ii} , mais en remplaçant les P_{ci} et T_{ci} par P_{cj} et T_{cj} .

Le coefficient d'équilibre est :

$$K_i = \frac{v_i^* \gamma_i}{\xi_i} \quad (1.163)$$

Le calcul du coefficient de fugacité du constituant pur à l'état liquide v_i^* est donné par:

$$v_i^* = \frac{P_i^s \xi_i^{*s} \exp \int_{P_i^s}^P \frac{V_i^{*L}}{RT} dP}{P^s} \quad (1.164)$$

L'équation du coefficient de fugacité de vapeur saturée du corps i , est donnée par:

$$\ln \xi_i^s = \frac{P_i^s B_{ii}}{RT} \quad (1.165)$$

Le coefficient de fugacité dans le mélange vapeur ξ_i s'exprime par :

$$\ln \xi_i = \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) \frac{P}{RT} \quad (1.166)$$

Le coefficient d'activité dans le mélange liquide γ est:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{V_i^*}{V} + \frac{V_i^*}{V} + \frac{V_i^*}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (1.167)$$

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + V \sum_i \sum_j (\delta_i - \delta_j)^2 \varphi_i \varphi_j \quad (1.168)$$

$$\delta_m = \sum \varphi_i \delta_i \quad (1.169)$$

$$\varphi_i = \frac{n_i V_i}{\sum n_i V_i} \quad (1.170)$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta h^s - RT}{V^{*L}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.171)$$

δ_i : paramètre de solubilité .

V: Volume molaire du mélange.

Le coefficient d'activité dans ce modèle ne dépend pas de la température car la différence des paramètres de solubilité qui entre dans les relations (1.167) et (1.168), ne dépend que de très peu de la température, tant que celle-ci est nettement inférieure aux températures critiques des constituants du mélange.

La corrélation est valable pour :

- Composés apolaires. Elle donne de bons résultats pour les hydrocarbures.
- Pression modérée.

1.5.3. Equation d'état de la phase liquide: [1]

Le volume liquide s'exprime par une relation de la forme :

$$V_i^{Ls} = a + bT + cT^2 \quad (1.172)$$

Les coefficients a , b, c, étant calculés à partir des points expérimentaux. On admet souvent que le liquide est incompressible.

Si ($T < T_c$) et ($P < P_c$) alors :

$$V_i^* = V_i^{LS} \quad (1.173)$$

Modèle de Rackette

Il permet le calcul du volume liquide à la saturation :

$$\text{Log}_{10} \frac{V^{LS}}{V_c} = (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \log Z_c \quad (1.174)$$

Si Z_c n'est pas disponible on peut prendre :

$$Z_c = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (1.175)$$

Volume du mélange est donné par :

$$V = \sum X_i V_i \quad (1.176)$$

1.5.4. Enthalpie:

En phase vapeur elle est donnée par :

$$h = \sum y h_i^* + (h - h^*)_{T,P} \quad (1.177)$$

$$h^v = \sum y h_i^* + (B - T \frac{dB}{dP}) \frac{P}{j} \quad (1.178)$$

En phase liquide on a :

$$h^L = \sum x_i h_i^* + h^M + \sum x_i \left[-\frac{T}{j} (B_u + \frac{RT}{P} - V_i^{al}) \right] \frac{dP_i^s}{dT} + \quad (1.179)$$

$$+ (B_u - T \frac{dB_u}{dT}) \frac{P_i^s}{j} + (V_i^{ol} - T \frac{dV_i^{ol}}{dT}) \frac{P - P_i^s}{j}$$

$$h_i^* = h_o^* + C_1^* T + \frac{10^{-2}}{2} C_2^* T^2 + \frac{10^{-4}}{3} C_3^* T^3 + \frac{10^{-6}}{4} C_4^* T^4 + C_5^* T^5 \quad (1.180)$$

Avec :

$$j = 41.3 \text{ sl B}(\text{cm}^3/\text{mole}); P(\text{atm}); h^V (\text{Cal/ mole})$$

h^* : enthalpie à l'état de gaz parfait

Énergie interne

$$u - u^{\neq} = -T \left(\frac{dB}{dT} \right) P \quad (1.181)$$

$$h - h^{\neq} = u - u^{\neq} + PV - RT \quad (1.182)$$

Conclusion relative à l'équation d'état de viriel :

Dans le domaine des pressions modérées l'équation d'état de viriel , limitée au second terme conduit à d'excellents résultats[1]. Elle est applicable pour une pression maximale de l'ordre de 15 atm [1,6]. Si la condition suivante est remplie :

$$V \geq 2 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.183)$$

1.6. Programmation des équilibres liquide /vapeur:**1.6.1. Modèle mathématique d'une unité flash :** [1]

Le tableau (1.3) ci- dessous donne la variance du problème: On a $(4n+5)$ relations, et $(4n+7)$ inconnues (variables indépendantes),

$$\begin{aligned} \text{Variance} &= (4n+7) - (4n+5) \\ &= 2 . \end{aligned}$$

La nature des problèmes rencontrés est spécifiée dans le tableau (1.4).

1.6.2. Sous programmes spécifiques du modèle thermodynamique :

Les sous programmes spécifiques du modèle thermodynamique sont:

1. Sous programme donnée :

Il lit les données relatives à chaque constituant: coordonnées critiques, facteurs ascenriques, volumes molaires à l'état liquide, coefficients de l'équation de tension de vapeur, coefficients enthalpiques et termes de déviation k_{ij} .

Il calcule les coefficients de la parabole $V^L(T)$, ainsi que les coordonnées critiques $T_{c_{ij}}, P_{c_{ij}}$, etc .

2. Sous programme VIR1:

Il calcule les coefficients, qui dans l'équation de viriel , ne dépendent que de la température, $B_{ij}, B_{ij}, d B_{ij} / dT$.

3. Sous programme VIR 2:

Il calcule le coefficient de l'équation de viriel pour le mélange vapeur, (B) , ainsi que ses dérivées partielles par rapport à la température et au nombre de moles de chaque constituant.

1.6. Programmation des équilibres liquide /vapeur:**1.6.1. Modèle mathématique d'une unité flash :** [1]

Le tableau (1.3) ci- dessous donne la variance du problème: On a $(4n+5)$ relations, et $(4n+7)$ inconnues (variables indépendantes),

$$\begin{aligned} \text{Variance} &= (4n+7) - (4n+5) \\ &= 2 . \end{aligned}$$

La nature des problèmes rencontrés est spécifiée dans le tableau (1.4).

1.6.2. Sous programmes spécifiques du modèle thermodynamique :

Les sous programmes spécifiques du modèle thermodynamique sont:

1. Sous programme donnée :

Il lit les données relatives à chaque constituant: coordonnées critiques, facteurs ascenriques, volumes molaires à l'état liquide, coefficients de l'équation de tension de vapeur, coefficients enthalpiques et termes de déviation k_{ij} .

Il calcule les coefficients de la parabole $V^L(T)$, ainsi que les coordonnées critiques $T_{c_{ij}}, P_{c_{ij}}$, etc .

2. Sous programme VIR1:

Il calcule les coefficients, qui dans l'équation de viriel , ne dépendent que de la température, $B_{ij}, B_{ij}, d B_{ij} / dT$.

3. Sous programme VIR 2:

Il calcule le coefficient de l'équation de viriel pour le mélange vapeur, (B) , ainsi que ses dérivées partielles par rapport à la température et au nombre de moles de chaque constituant.

4. Sous programme LIQ 1:

Il calcule les propriétés de chaque constituant à l'état de liquide saturé, pour une température donnée :

- La tension de vapeur.
- Sa dérivée par rapport à la température.
- Le volume du liquide saturé.
- Le volume de la vapeur saturée.
- L'enthalpie de vaporisation, l'enthalpie cohésive du liquide.
- Paramètres de fugacité du liquide saturé.

5. Sous programme FUG V:

Il calcule les coefficients de fugacité en phase liquide.

6. Sous programme FUG L:

Il calcule les coefficients de fugacité de chaque constituant pur à l'état liquide.

7. Sous programme GAMMA:

Il calcule les coefficients d'activité en phase liquide.

8. Sous programme ENTHAL:

Il calcule l'enthalpie de :

- De chaque constituant à l'état de gaz parfait.
- Mélange vapeur à l'état de gaz parfait.
- Mélange vapeur à l'état de gaz réel.
- Chaque constituant à l'état de liquide saturé.
- Enthalpie du mélange liquide.

9. Sous programme ITERT:

Il calcule les dérivées des constantes d'équilibre par rapport à la température.

10. Sous programme COMP :

Ce sous programme assure le calcul de la constante d'équilibre.

11. Programme principal :

Après lecture du nombre de constituants, définit la nature du problème considéré.

La figure (1.2), représente l'articulation existant entre les divers sous programmes thermodynamiques. Les flèches en pointillé sont relatives aux ordres d'appel, celles en trait plein à la transmission des résultats.

Types d'équations	Nombre d'équations
Bilans matières partiels $Lx_i + Vy_i = F_i$	n
Bilans enthalpiques $Lh^L + Vh^V = Fh_F + Q$	1
Équilibre : $f_i^V = f_i^L$ $\sum y_i = \sum x_i = 1$	n 2
Relations d'enthalpies $h^V = h^V(T, P, y_1, \dots)$ $h^L = h^L(T, P, x_1, \dots)$	2
Relations des fugacités : $f_i^V = f_i^V(T, P, y)$ $f_i^L = f_i^L(T, P, x)$	2n
Total	4n+5

Tableau(1.3). Nombre d'équations et d'inconnues.

Inconnues	P et T	x_i et y_i	H h^L et h^V	f_i^L et f_i^V	L et V	Total
Nombre	2	2n	3	2n	2	4n+7

Tableau(1.4). Nombre et nature des inconnues.

Données	Inconnues	Nature du problème
V=0, P Z1... Zn	T, Y1 ... Yn $X_i = Z_i, H=h^L, L$	Température d'ébullition d'un mélange liquide sous pression donnée.
V=0, T Z1... Zn	P, Y1 ... Yn $X_i = Z_i, H=h^L, L$	Pression d'ébullition d'un mélange liquide à température donnée.
V=1, P Z1... Zn	T, X1 ... Xn $Y_i = Z_i, H=h^V, L = 0$	Température de rosée d'un mélange vapeur à température donnée.
V=1, T Z1... Zn	P, X1 ... Xn $Y_i = Z_i, H=h^V, L = 0$	Pression de rosée d'un mélange vapeur à température donnée.
T, P	V, L, H X1 ... Xn Y1...Yn	Flash isotherme.
P, H	V, L, T X1 ... Xn Y1...Yn	Mélange connaissant son enthalpie (flash adiabatique).

Tableau(1.5). Spécification de la nature des problèmes.

Inconnues	P et T	x_i et y_i	H h^L et h^V	f_i^V et f_i^L	L et V	Total
Nombre	2	2n	3	2n	2	4n+7

Tableau(1.4). Nombre et nature des inconnues.

Données	Inconnues	Nature du problème
V=0, P Z1... Zn	T, Y1 ... Yn $X_i = Z_i, H=h^L, L$	Température d'ébullition d'un mélange liquide sous pression donnée.
V=0, T Z1... Zn	P, Y1 ... Yn $X_i = Z_i, H=h^L, L$	Pression d'ébullition d'un mélange liquide à température donnée.
V=1, P Z1... Zn	T, X1 ... Xn $Y_i = Z_i, H=h^V, L = 0$	Température de rosée d'un mélange vapeur à température donnée.
V=1, T Z1... Zn	P, X1 ... Xn $Y_i = Z_i, H=h^V, L = 0$	Pression de rosée d'un mélange vapeur à température donnée.
T, P	V, L, H X1 ... Xn Y1...Yn	Flash isotherme.
P, H	V, L, T X1 ... Xn Y1...Yn	Mélange connaissant son enthalpie (flash adiabatique).

Tableau(1.5). Spécification de la nature des problèmes.

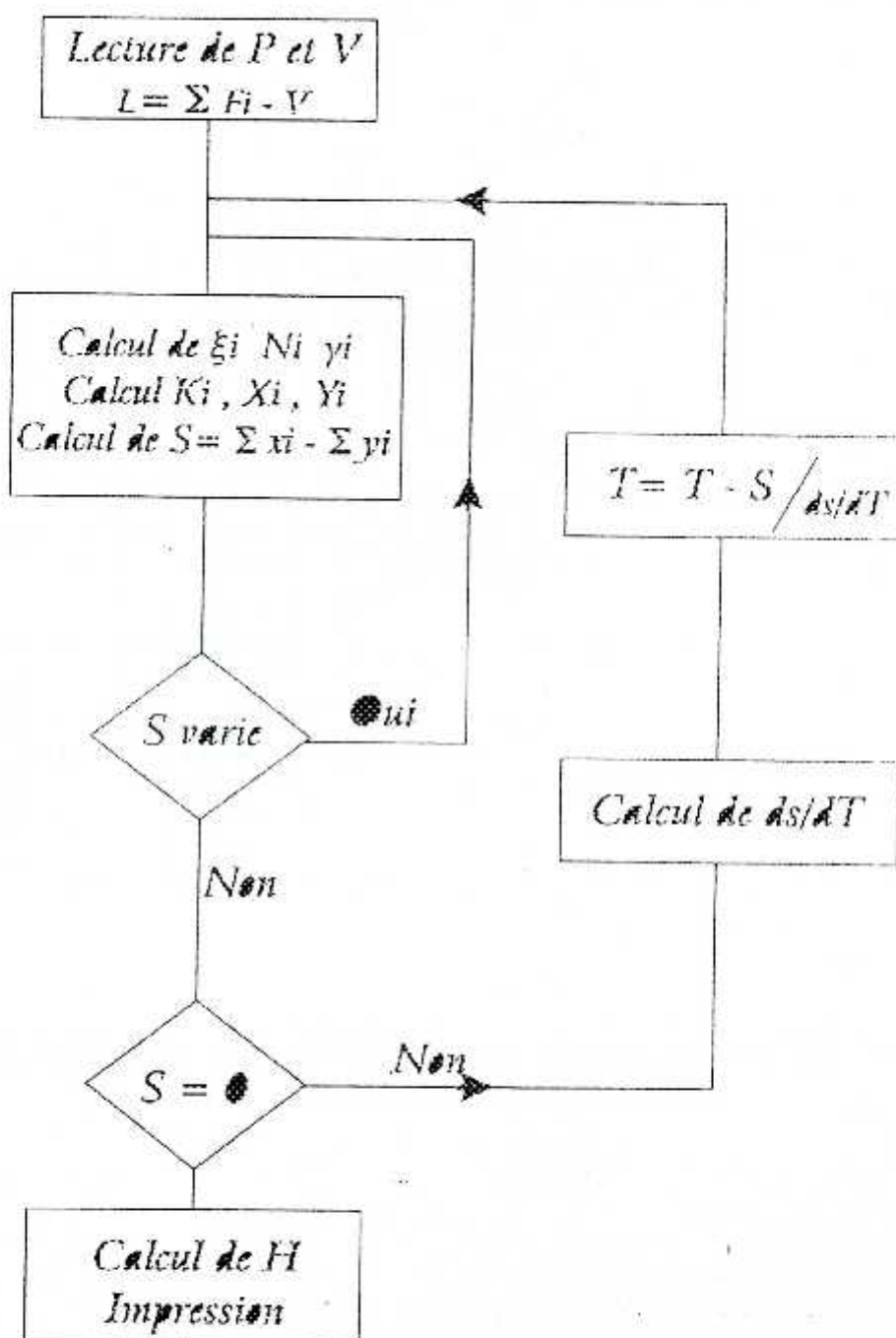


Figure (1.1) Calcul de flash à P et V données

[1]

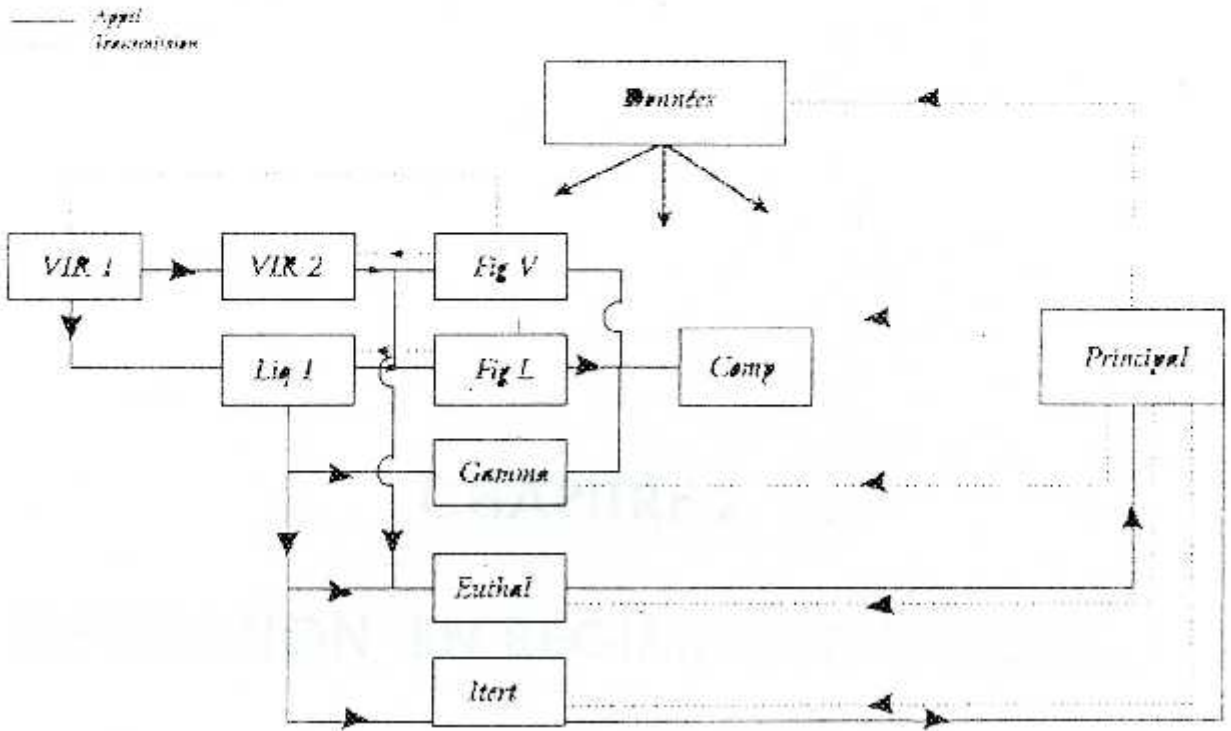


Figure (1.2) Relations entre les différents sous programmes. [1]

CHAPITRE 2

DISTILLATION EN REGIME DYNAMIQUE..

CHAPITRE II

DISTILLATION EN REGIME DYNAMIQUE.

2.1. Historique :

L'étude du comportement dynamique de la distillation est passée par plusieurs étapes. En premier a eu lieu, la formulation du problème, et de ses hypothèses telles que: existence de rétention liquide, équilibre entre phases, gradients de composition à travers les plateaux nuls, rétention vapeur négligeable et colonne adiabatique.

Les premières tentatives de résolution du problème de la distillation en régime dynamique [8,9], ont utilisé la simulation analogique pour un binaire, puis ils ont été suivies par l'utilisation du calculateur électronique [10]. La simplicité du problème et la lenteur des calculs ont laissé l'étude purement théorique.

E.L.Meadow [11], a introduit le concept de distillation multiconstituants, et sa résolution sur un ordinateur; mais l'insuffisance des modèles mathématiques a conduit Distiffano [12], à étudier le problème de résolution mathématique et le problème d'instabilité numérique des méthodes explicites. Les calculs étaient longs et fastidieux, la méthode de résolution utilisée était celle du plateau par plateau.

L'évolution des mathématiques a vu une série de méthodes semi-implicites [13,14] et implicites [15,16]; qui permettaient une meilleure résolution du problème. On remarque que toutes ces études discutaient les cas des colonnes de faibles à moyennes dimensions, hydrocarbures semblables et en fin à quelques composés.

Le développement croissant de l'informatique et des méthodes de résolution; ainsi que de la thermodynamique chimique a permis l'extension du modèle dynamique, pour des tours de Topping (distillation atmosphérique [17,18]) et l'apparition des simulateurs électroniques destinés à usage industriel [19, 20].

2.2. Distillation d'un binaire :

Les hypothèses retenues pour une distillation binaire sont :

- La volatilité relative est constante.
- L'efficacité est maximale sur chaque plateau.
- La vapeur sortante est en équilibre avec le liquide sur chaque plateau.
- L'alimentation est un liquide saturé (à sa température de bulle).
- Condenseur total.
- Mélange parfaitement agité dans le ballon de réception.
- Temps mort négligeable.
- Présence des retenues liquides.
- Rétentions vapeurs négligeables.

En plus on suppose que les débits vapeurs sont égaux :

$$V = V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V_5 = \dots = V_{NT}$$

Condenseur :

Bilan matière global :

$$\frac{dM_D}{dt} = V - L - D \quad (2.1)$$

Bilan matière partiel:

$$\frac{d(M_D X_D)}{dt} = V Y_{NT} - (L + D) X_d \quad (2.2)$$

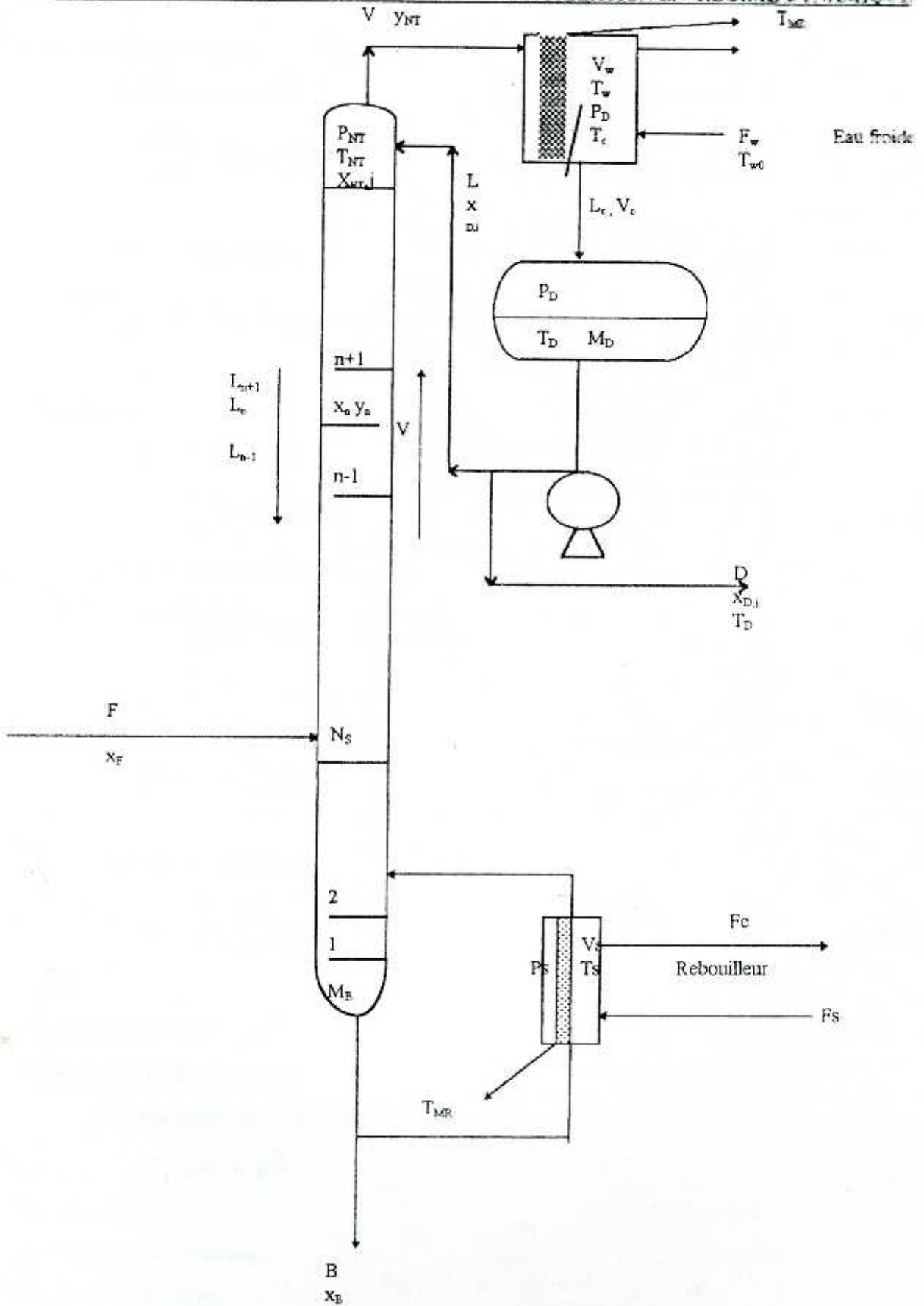
Plateau :

Bilan matière global :

$$\frac{dM_N}{dt} = L_{N+1} - L_N \quad (2.3)$$

Bilan matière partiel :

$$\frac{d(M_N X_N)}{dt} = L_{N+1} X_{N+1} - L_N X_N + V Y_{N-1} - V Y_N \quad (2.4)$$



Figure(2.1) Colonne de distillation d'un binaire.

Plateau d'alimentation.

Bilan matière global :

$$\frac{dM_{ns}}{dt} = L_{NS+1} - L_{NS} + F \quad (2.5)$$

Bilan matière partiel.

$$\frac{d(M_{NS} X_{NS})}{dt} = L_{NS+1} X_{NS+1} - L_{NS} X_{NS} + V Y_{NS-1} - V Y_{NS} + F X_F \quad (2.6)$$

Rebouilleur :

Bilan matière global:

$$\frac{dM_B}{dt} = L_1 - V - B \quad (2.7)$$

Bilan matière partiel:

$$\frac{d(M_B X_B)}{dt} = L_1 X_1 - V Y_B - B X_B \quad (2.8)$$

Équations de sommation:

$$\sum Y = 1, \quad \sum X = 1 \quad (2.9)$$

Équations d'équilibre :

$$Y_N = \frac{\alpha X_N}{1 + (\alpha - 1) X_N} \quad (2.10)$$

Avec :

α : volatilité relative.

Équations d'hydrodynamique :

La plus simple est l'équation de Francis :

$$F_L = K \cdot L \cdot h^{3/2} \quad (2.11)$$

K : constante .

L : longueur du déversoir.

h : hauteur du liquide.

2.3. Variance du système.

Elle est égale au degré de liberté du système.

$$\begin{aligned} \text{var} &= (4.N_T + 9) - (4.N_T + 7) \\ &= 2 \end{aligned}$$

Il existe deux variables qui peuvent être contrôlées (fixées), disant ($Ret Q_D$).

Types d'équations	Nombres	Types de variables	Nombres
Bilans matières partiels	N_T	Compositions sur chaque plateau (x_n, y_n)	$2.N_T$
Bilan matière global	N_T	Débit liquide sur chaque plateau L_N	N_T
Équilibre (plateau + bouilleur)	N_T+1	Retenues liquides (M_n)	N_T
Equations d'Hydrodynamique	N_T	Distillat (x_D)	1
Controleur de niveau (L, V)	2	Débites au ballon de réception (L, D)	2
Bilan matière partiel au condenseur	1	Retenue dans ballon de réception (M_D)	1
Bilan matière total au condenseur	1	Compositions au bouilleur (x_B, y_B)	2
Bilan matière total au bouilleur	1	Débit au bouilleur (V et B)	2
Bilan matière partiel au bouilleur	1	Retenues au bouilleur	1
TOTAL	$4N+7$	TOTAL	$4.N_T+9$

Tableau(2.1).Nombres d'équations et de variables. [21]

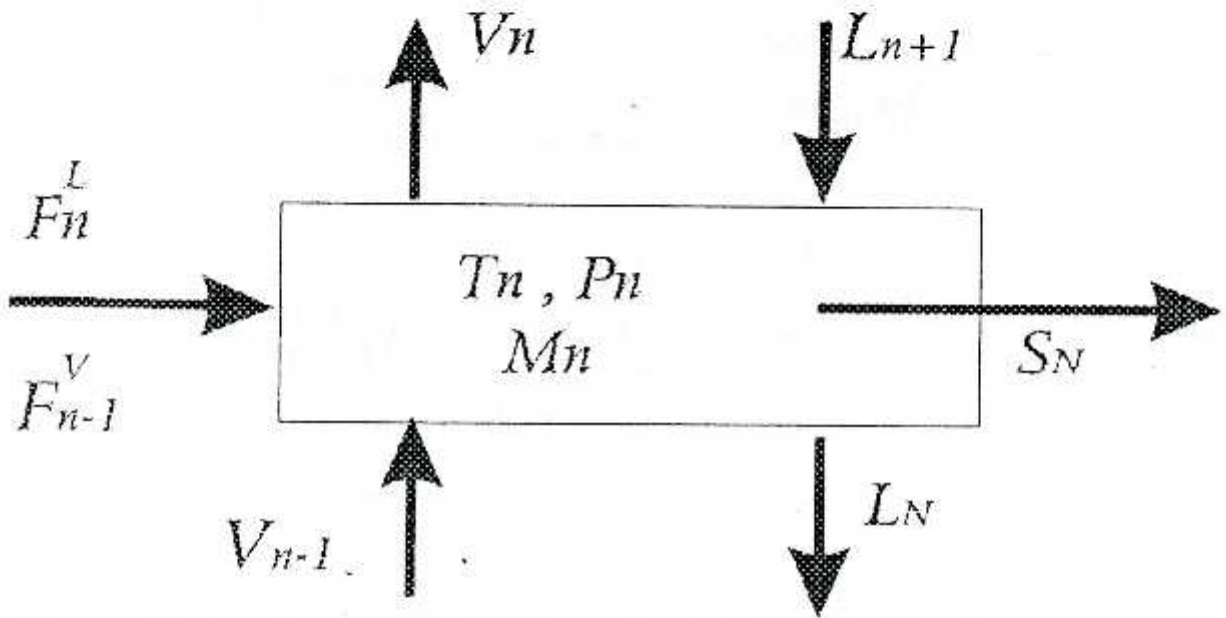


Figure (2.2) Représentation du $n^{\text{ème}}$ plateau

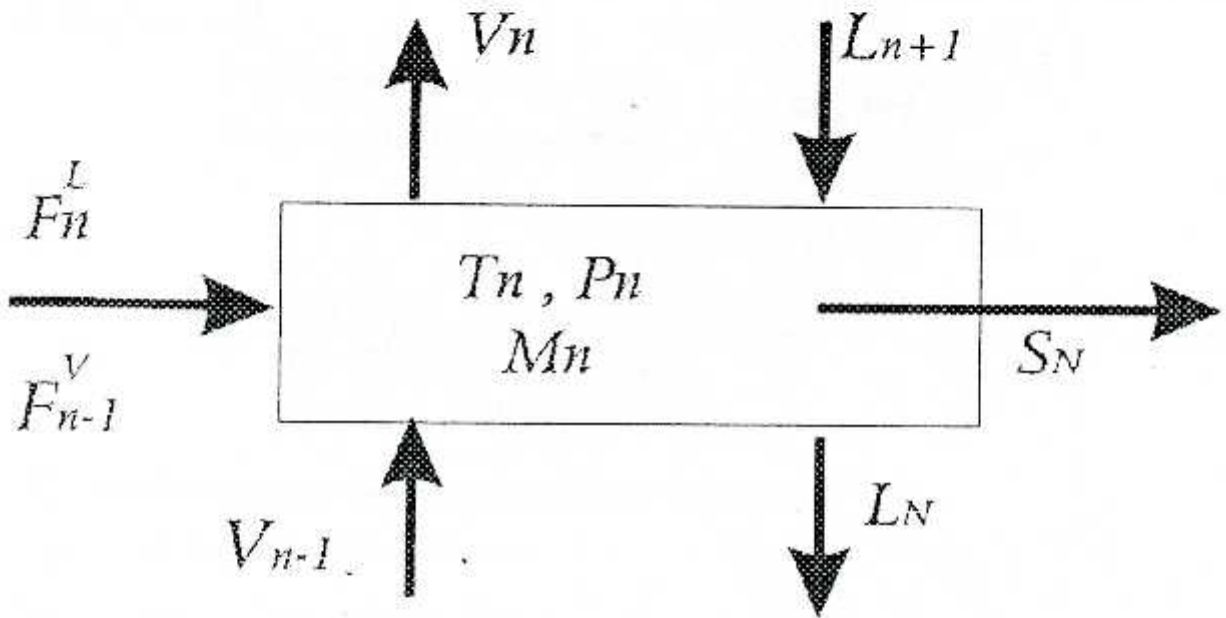


Figure (2.2) Représentation du $n^{\text{ème}}$ plateau

2.4. Distillation d'un système multiconstituants :

Le développement mathématique s'articule autour des hypothèses suivantes:

- Mélange non idéal.
- Liquide sur les plateaux est parfaitement agité et incompressible.
- Retenues vapeur sont négligeables par rapport à celles du liquide.
- Équilibre thermique, mais un non équilibre de phase, existence de l'efficacité de Murphrée.
- Existence de plusieurs alimentations.
- Existence de plusieurs soutirages.

$$E_{nj} = \frac{Y_{nj} - Y_{n,j}^T}{Y_{n,j}^* - Y_{n-1,j}^T} \quad (2.12)$$

$Y_{n,j}^*$ = composition molaire vapeur en équilibre avec X_n , sur le plateau n.

$Y_{n,j}$ = composition vapeur quittant le plateau n.

$Y_{n-1,j}^T$ = composition vapeur entrant au plateau n.

$E_{n,j}$ = efficacité de murphrée sur le plateau n.

Bilan matière global :

$$\frac{dM_n}{dt} = L_{n+1} + F_n^L + F_{n-1}^V + V_{n-1} - V_n - L_n - S_n \quad (2.13)$$

Bilan matière partiel :

$$\frac{d(M_n X_{n,j})}{dt} = L_{n+1} X_{n+1,j} + F_n^L X_{n,j} + F_{n-1}^V Y_{n-1,j} + V_{n-1} Y_{n-1,j} - V_n Y_{n,j} - L_n X_{n,j} - S_n X_{n,j} \quad (2.14)$$

Bilan d'énergie:

$$\frac{d(M_n U_n)}{dt} = L_{n+1} h_{n+1}^L + F_n^L h_n^P + F_{n-1}^V H_{n-1}^V + V_{n-1} h_{n-1}^V - V_n h_n^V - L_n h_n^L - S_n h_n^L \quad (2.15a)$$

Propriétés thermiques:

$$h_n = f(x_n, y, T_n, P_n) \quad (2.15b)$$

Où

S_n : soutirage.

h_n^L, h_n^V : enthalpies liquides et vapeurs.

U_n : énergies internes

Équilibre :

$$Y_{n,j}^* = f(X_{n,j}, P_n, T_n) \quad (2.16)$$

Équations de mouvement :

Liquide

$$L_n = f(M_n, V_n, X_{n,j}, T_n, P_n) \quad (2.17)$$

Vapeur

$$V_n = f(P_n, P_{n-1}, Y_{n,j}, T_{n,j}) \quad (2.18)$$

$$P_{n-1} - P_n = K \rho_n^v V_n^2 \quad (2.19)$$

ρ : densité vapeur.

K: coefficient de perte de charge.

Condenseur:

$$V_{NT} = L_c + V_c \tag{2.20}$$

$$V_{NT} Y_{NT,J} = L_c X_{c,J} + V_c Y_{c,J} \tag{2.21}$$

$$P_D = P_{N,T} = f(V_{N,T}, Y_{N,T}, T_{N,T}) \tag{2.22}$$

$$Q_c = U_c A_c (T_c - T_{MC}) \tag{2.23}$$

$$h_{NT}^v V_{NT} = L_c h_c^l + V_c h_c^l + Q_c \tag{2.24}$$

$$Y_{c,J} = f(X_{c,J}, P_D, T_c) \tag{2.25}$$

- Métal :

$$M_{MC} C_{MC} \frac{dT_{MC}}{dt} = U_c A_c (T_c - T_{MC}) - U_w A_w (T_{MC} - T_w) \tag{2.26}$$

- Liquide réfrigérant :

$$C_w V_w \rho_w \frac{dT_w}{dt} = \rho_w F_w C_w (T_{w0} - T_w) + U_w A_w (T_{MC} - T_w) \tag{2.27}$$

$$F_w = f(T_c) \tag{2.28}$$

Ballon de réception :

Le volume de la vapeur est égale à la différence, entre le volume du système et le volume du liquide, dans le ballon de réception, la température de la vapeur est T_D .

Vapeur

$$\frac{dM_D^v}{dt} = V_c - D^v \tag{2.29}$$

$$\frac{d(M_D^v Y_{D,J})}{dt} = V_c Y_{c,J} - D^v Y_{D,J} \tag{2.30}$$

M_D^v : mole de vapeur dans le ballon de réception.

V_D^M : volume de vapeur dans le ballon de réception.

Phase liquide.

$$\frac{dM_D}{dt} = L_c - D^L - L \quad (2.31)$$

$$\frac{d(M_D X_{D,j})}{dt} = L_c X_{c,j} - (D^L + L) X_{D,j} \quad (2.32)$$

$$\frac{d(M_D h_D)}{dt} = L_c h_c - (D^L + L) h_D \quad (2.33)$$

$$D^L = f(M_D) \quad (2.34)$$

Équations au bouilleur

$$\frac{dM_B}{dt} = L_1 - V_B - B \quad (2.35)$$

$$\frac{d(M_B X_{B,j})}{dt} = L_1 X_{1,j} - V_B Y_{B,j} + B X_{B,j} \quad (2.36)$$

$$\frac{d(M_B h_B)}{dt} = L_1 h_1 - V_B h_B^v + B h_B + A_B U_B (T_{MR} - T_B) \quad (2.37)$$

$$Y_{B,j} = f(X_{B,j}, T_B, P_B) \quad (2.38)$$

$$B = f(M_B) \quad (2.39)$$

Métal :

$$M_{MR} C_{MR} \frac{dT_{MR}}{dt} = U_S A_S (T_S - T_{MR}) - U_B A_B (T_{MR} - T_B) \quad (2.40)$$

Si on chauffe le bouilleur avec de la vapeur on aura :

$$V_S \frac{d\rho_v}{dt} = F_S - F_c \quad (2.41)$$

$$F_c = \frac{U_1 A_1 (T_1 - T_{MR})}{\lambda_v} \quad (2.42)$$

$$T_1 = f_1(\rho_v) \quad (2.43)$$

$$P_1 = f_2(\rho_v) \quad (2.44)$$

 U_S : coefficient global de transfert de chaleur.

2.5. Hydrodynamique des plateaux :

2.5.1. Colonne à plateaux :

Le liquide circule par gravité de haut en bas; tandis que la vapeur circule à contre courant. Le passage de la vapeur se fait de plateau en plateau par des orifices , dont la taille et la forme peuvent être très variables.

Le liquide passe le plus souvent de plateau en plateau par des conduites de descentes à déversoirs , situées le long de la paroi de la colonne. Parfois aussi au centre pour des colonnes de très grands diamètres. Les pertes de charge sur la phase liquide imposent un gradient de la hauteur hydraustatique entre l'entrée et la sortie du plateau.

Cette colonne de liquide de hauteur variable provoquera un écoulement non uniforme du vapeur. La vapeur passera de préférence seulement là où la nappe de liquide est la moins épaisse. Aussi admet on généralement que chaque plateau se comporte comme un réacteur parfaitement agité à la fois pour la vapeur et pour le liquide.

Dans le cas d'un fonctionnement purement physique (absorbition ou distillation sans réaction chimique). On admettra même que le plateau se comporte comme une fraction d'un plateau théorique. [22]

Hydrodynamique :

2.5.2. Les pertes de charge:

Dans sa traversée du plateau, la vapeur subit d'abord une contraction, puis circule dans la calotte ou sous le clapet avant de s'échapper dans le liquide à travers lequel elle barbotte jusqu'à trouver la surface libre. Là également on décompose le calcul de la perte de charge en deux éléments. [22]

- La perte de charge due à la circulation dans l'orifice donnée par l'équation :

$$h_e = K_c \left(\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v} \right) U_t^2 \quad (2.45)$$

où

h_e : en centimètre de liquide.

K_c : est le coefficient de l'orifice.

U_t : la vitesse linéaire de la vapeur dans l'orifice.



- La hauteur du liquide dans la descente H_S , doit équilibrer l'ensemble des pertes de charge de la vapeur et permettra l'écoulement du liquide.

$$\Delta P = H_S - h_s - h_1 = h_o + h_1 \quad (2.47)$$

$$h_o = 10^{-7} C_d^2 U_1^2 \frac{\rho_L}{\rho_v} \text{ en cm} \quad (2.48)$$

h_o : perte de charge de l'orifice sec.

C_d : est une fonction caractéristique de la géométrie du plateau.

U_1 : vitesse linéaire maximale à travers les perforations.

h_s : perte de charge du liquide entre la base de descente et le plateau.

La hauteur du liquide clair :

$$\begin{aligned} H_S &= h_s + h_o + 2h_1 \\ &= h_s + h_o + 2(h_d + h_{od}) \end{aligned} \quad (2.49)$$

Où H_S doit vérifier la relation :

$$H_S \leq 0.5.T \quad (2.50)$$

T : espacement entre plateaux.

Le développement donné par [23], pour la perte de charge sur les déversoirs ; est la différence entre la hauteur du liquide clair et la hauteur statique :

$$\begin{aligned} \Delta P_{DC} &= \rho_{DC} \frac{h_d g_L}{12. g_C} \\ &= \frac{0.05036 g_L}{A_{dm}^2 \rho_{DC} g_C} \end{aligned} \quad (2.51)$$

$$L_{DC} = 4.456 \Delta P_{DC} \rho_{DC} \frac{g_C}{g_L} \quad (2.52)$$

- h_d : liquide clair en inch (perte de charge) sur le déversoir.

- A_{dm} : surface minimale ; ft^2 du déversoir.
- ΔP_{dc} : perte de charge sur le déversoir.
- ρ_D : densité du liquide.

Perte de charge sur un plateau :

$$\Delta P_{TR} = \frac{0.186 U_i^2 \rho_v}{12 C_*^2} \frac{g_c}{g_c} \quad (2.53)$$

ρ_v : densité vapeur lbm/ft^3 .

A_h : surface des orifices par plateau ; ft^2 .

C_D : coefficient qui est fonction de la géométrie du plateau :

g_c : constante de conversion, $32,2 \text{ ft} \cdot lbmass / s^2 lbforce$.

U_i : vitesse linéaire de la vapeur à travers les orifices.

g_c : accélération d'ête à la gravité ft/s^2

$$C_* = 0.92101 - 0.42305 \frac{T_i}{D_h} + 0.11055 \ln \left(\frac{T_i}{D_h} \right) + 0.2935 \left(\frac{T_i}{D_h} \right)^2 + 0.72 \left(\frac{A_h}{A_{TR}} - 0.5 \right) \quad (2.54)$$

D_h : diamètre des orifices.

T_i : épaisseur des orifices.

A_{TR} : surface du plateau .

La perte de charge sur un plateau devient:

$$\Delta P_{TR} = 0.0155 \left(\frac{V_n}{A_h} \right)^2 \cdot \frac{1}{\rho_v C_*^2} \cdot \frac{g_c}{g_c} \quad (2.55)$$

V_n : débit molaire vapeur.

Généralement dans les calculs de simulation on suppose, que la perte de charge varie linéairement avec le nombre de plateaux. Pour le condenseur et les conduites, la perte de charge est approximativement (1 à 10 lb/in^2).

- A_{dm} : surface minimale ; ft^2 du déversoir.
- ΔP_{dc} : perte de charge sur le déversoir.
- ρ_D : densité du liquide.

Perte de charge sur un plateau :

$$\Delta P_{TR} = \frac{0.186 U_1^2 \rho_v}{12 C_*^2} \frac{g_c}{g_c} \quad (2.53)$$

ρ_v : densité vapeur lbm/ft^3 .

A_h : surface des orifices par plateau ; ft^2 .

C_0 : coefficient qui est fonction de la géométrie du plateau :

g_c : constante de conversion, $32,2 \text{ ft} \cdot lbmass / s^2 lbforce$.

U_1 : vitesse linéaire de la vapeur à travers les orifices.

g_c : accélération due à la gravité ft/s^2

$$C_* = 0.92101 - 0.42305 \frac{T_1}{D_h} + 0.11055 \ln \left(\frac{T_1}{D_h} \right) + 0.2935 \left(\frac{T_1}{D_h} \right)^2 + 0.72 \left(\frac{A_h}{A_{TR}} - 0.5 \right) \quad (2.54)$$

D_h : diamètre des orifices.

T_1 : épaisseur des orifices.

A_{TR} : surface du plateau .

La perte de charge sur un plateau devient :

$$\Delta P_{TR} = 0.0155 \left(\frac{V_n}{A_h} \right)^2 \cdot \frac{1}{\rho_v C_*^2} \cdot \frac{g_c}{g_c} \quad (2.55)$$

V_n : débit molaire vapeur.

Généralement dans les calculs de simulation on suppose, que la perte de charge varie linéairement avec le nombre de plateaux. Pour le condenseur et les conduites, la perte de charge est approximativement (1 à 10 lb/in^2).

- A_{dm} : surface minimale ; ft^2 du déversoir.
- ΔP_{de} : perte de charge sur le déversoir.
- ρ_D : densité du liquide.

Perte de charge sur un plateau :

$$\Delta P_{TR} = \frac{0.186 U_i^2 \rho_v}{12 C_o^2} \frac{g_c}{g_c} \quad (2.53)$$

ρ_v : densité vapeur lbm/ft^3 .

A_h : surface des orifices par plateau ; ft^2 .

C_o : coefficient qui est fonction de la géométrie du plateau :

g_c : constante de conversion, $32,2 \text{ ft.lbmass/ s}^2\text{lbforce}$.

U_i : vitesse linéaire de la vapeur à travers les orifices.

g : accélération due à la gravité ft/s^2

$$C_o = 0.92101 - 0.42305 \frac{T_i}{D_h} + 0.11055 \ln\left(\frac{T_i}{D_h}\right) + 0.2935 \left(\frac{T_i}{D_h}\right)^2 + 0.72 \left(\frac{A_h}{A_{TR}} - 0.5\right) \quad (2.54)$$

D_h : diamètre des orifices.

T_i : épaisseur des orifices.

A_{TR} : surface du plateau .

La perte de charge sur un plateau devient:

$$\Delta P_{TR} = 0.0155 \left(\frac{V_n}{A_h}\right)^2 \cdot \frac{1}{\rho_v C_o^2} \cdot \frac{g_c}{g_c} \quad (2.55)$$

V_n : débit molaire vapeur.

Généralement dans les calculs de simulation on suppose, que la perte de charge varie linéairement avec le nombre de plateaux. Pour le condenseur et les conduites, la perte de charge est approximativement (1 à 10 lb/in^2).

Cette pression est ajoutée au bac de réception pour donner une estimation en tête de colonne. Pour les plateaux la perte de charge varie de 0.1 à 0.5 lb/in² par plateau. Pour un condenseur total $\cong 2.5$ lb/in²; pour un rebouilleur $\Delta P \cong 5$ lb/in². Avec 14.69 lb/in²=1. atm. [24]

2.6. Résolution et programmation:

Dans les références [25] et [21], on trouve des programmes de résolution pour un problème de distillation en régime dynamique en Fortran IV, le programme Dyflow [25] utilise la méthode de Runge- Kutta; alors W.Luyben [21], a utilisé la méthode d'Euler, où il s'articule sur les conditions suivantes :

- La pression est constante sur chaque plateau, elle varie d'un plateau à un autre linéairement :

$$P_n = P_{n-1} + \Delta P \quad (2.56)$$

- L'accumulation d'énergie sur le plateau est négligeable, comparée à celle de l'effet thermique, donc l'équation (2.15) est algébrique.

- Les retenues liquides au bouilleur et condenseur sont constantes.
- L'énergie au bouilleur (Q_B), et le reflux (L), sont constants.
- L'hydraulique du liquide est calculée par la formule de Francis.

Algorithme :

1. Lecture des données: dimension de la colonne , le nombre de composés , les propriétés physiques, les alimentations et les conditions initiales($T, x, et I$).
2. Calculer les retenues initiales et le profil de pression.
3. Calculer la température et la composition vapeur par les équations d'équilibre.
4. Calculer le débit vapeur.
5. Évaluer toutes les dérivées (globales et partielles des rétentions).
6. Intégration. Tester la pureté au condenseur si oui aller à fin.
7. Calculer le nouveau débit liquide par un nouveau profil de retenues.
8. Retour à (3) et répéter.
9. Fin

Ce programme fait le calcul plateau par plateau. F.Ramirez [25], donne un organigramme où la résolution est globale. voir figure (2.3).

- Bloc 1

Lecture des données.

- Bloc 2

Initialiser X_i sur chaque plateau.

- Bloc 4

Détermination des compositions vapeur et des températures sur chaque plateau, par un calcul d'équilibre liquide -vapeur.

- Bloc 5

Calcul des enthalpies liquides et vapeurs.

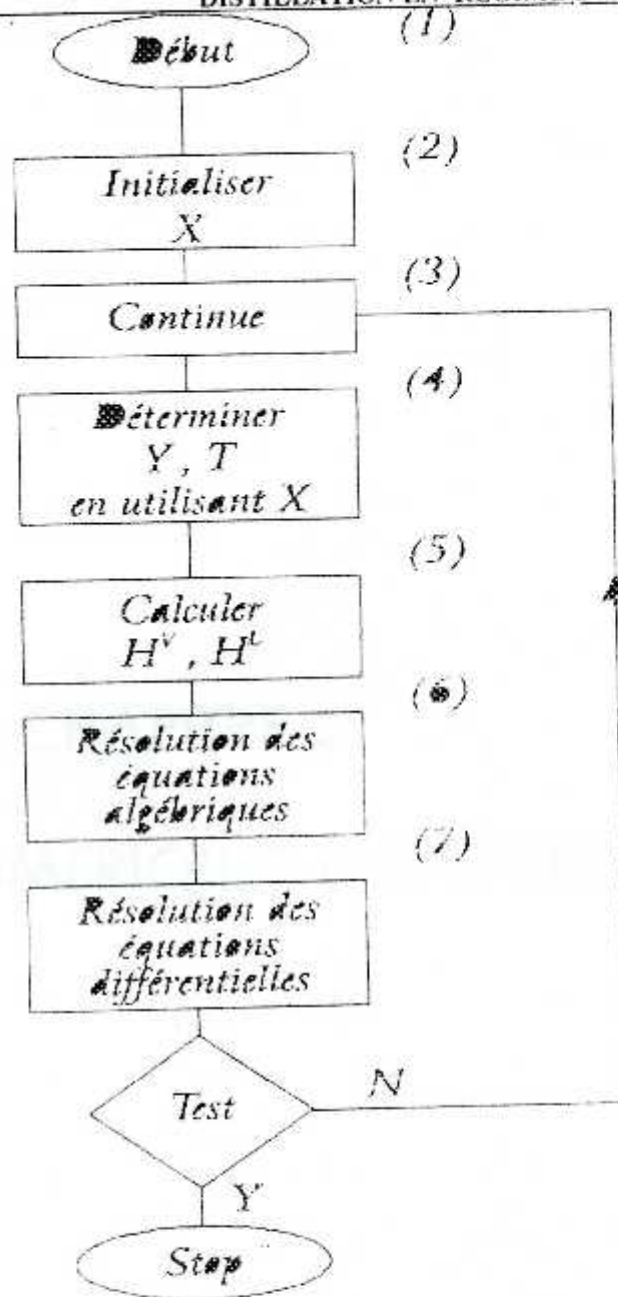
- Bloc 6

Résolution des équations algébriques.

- Bloc 7

Résolution des équations différentielles.

Figure(2.3). Diagramme de flux de la procédure de résolution [25]



Figure(2.3). Diagramme donnant procédure de résolution [25]

CHAPITRE 3

METHODES NUMERIQUES D'INTEGRATION

CHAPITRE III

MÉTHODES NUMÉRIQUES D'INTÉGRATION

Parmi les méthodes numériques d'intégration on distingue ; les méthodes explicites telles (Euler, Runge-Kutta, Adams-Moulton) et méthodes implicites(Gear).

3.1. Méthodes explicites:a.Méthode d'Euler.

Considérant l'équation différentielle suivante.

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \quad (3.1)$$

La méthode d'Euler peut être représentée par l'eq (3.2)

$$y_{n+1} = y_n + h y_n' \quad (3.2)$$

L'erreur de troncature est telle que :

$$T_{n+1} = y(t_{n+1}) - y_{n+1} \quad (3.3)$$

$$T_{n+1} = \frac{h^2}{2} y_n^{(2)}(\xi) \quad t_n < \xi < t_{n+1} \quad (3.4)$$

T_{n+1} erreur de troncature.

$y_n^{(2)}$ dérivée seconde.

b. Méthode de Runge-Kutta.

C'est une méthode de prédiction, car on utilise y_n à t_n pour calculer y_{n+1} à t_{n+1} .

$$\left. \begin{aligned} y_{n+1} &= y_n + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \\ \text{où} \\ k_1 &= hf(t_n, y_n) \\ k_2 &= hf\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= hf\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= hf(t_n + h, y_n + k_3) \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

Les méthodes telles que Euler, Runge-Kutta sont du type prédicteur, il existe des méthodes de type prédicteur/ correcteur.

c. Quatrième ordre Milne :

Prédicteur :

$$y_{i+1} = y_{i-3} + \frac{4h}{3} (2f_i - f_{i-1} + 2f_{i-2}) ; R = O(h^5) \quad (3.6)$$

Correcteur:

$$y_{i+1} = y_{i-1} + \frac{h}{3} (f_{i+1} + 4f_i + f_{i-1}) ; R = O(h^5) \quad (3.7)$$

d. Sixième ordre Milne :

Prédicteur :

$$y_{i+1} = y_{i-5} + \frac{3h}{10} (11f_i - 14f_{i-1} + 26f_{i-2} - 14f_{i-3} + 11f_{i-4}) ; R = O(h^7) \quad (3.8)$$

Correcteur:

$$y_{i+1} = y_{i-3} + \frac{2h}{45} (7f_{i+1} + 32f_i + 12f_{i-1} + 32f_{i-2} + 7f_{i-3}) ; R = O(h^7) \quad (3.9)$$

e. Adams -Moulton :

Prédicteur :

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{24}(55f_i - 59f_{i-1} + 37f_{i-2} - 9f_{i-3}) ; R = O(h^5) \quad (3.10)$$

Correcteur:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{24}(9f_{i+1} + 19f_i - 5f_{i-1} + f_{i-2}) ; R = O(h^5) \quad (3.11)$$

f. Hamming:

Prédicteur :

$$y_{i+1} = y_{i-3} + \frac{4h}{3}(2f_i - f_{i-1} + 2f_{i-2}) \quad (3.12)$$

Correcteur:

$$y_{i+1} = \frac{9}{8}y_i - \frac{1}{8}y_{i-2} + \frac{3h}{8}(f_{i+1} + 2f_i - f_{i-1}) \quad (3.13)$$

3.2. Stabilité des méthodes numériques :

Considérons la méthode d'Euler pour illustrer le concept de stabilité.

$$y_{n+1} = y_n + hy'_n \quad (3.2)$$

Pour l'intégration des équations différentielles avec un coefficient constant:

$$\frac{dy}{dt} = \lambda y \quad (3.14)$$

La solution exacte est donnée par :

$$y(t) = y(0)e^{\lambda t} \quad (3.15)$$

pour $y(0)$ finie et $\lambda < 0$, il est évident que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0 \quad (3.16)$$

Quand on utilise la méthode d'Euler pour intégrer l'éq (3.1) on obtient l'équation:

$$y_{n+1} - (1 + \lambda h)y_n = 0 \quad (3.17)$$

Posons :

$$y_n = C\mu^n$$

substituons dans eq (3.17) on obtient :

$$C\mu^{n+1} - (1 + \lambda h)C\mu^n = 0 \quad (3.18)$$

La solution est de la forme :

$$\mu = (1 + \lambda h) \quad (3.19)$$

Pour que la méthode numérique reste stable quand n augmente.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} u_n = 0 \quad (3.20)$$

Il est nécessaire que :

$$\begin{aligned} |1 + \lambda h| &< 1 \\ \lambda &< 0 \\ |\lambda h| &< 2 \end{aligned} \quad (3.21)$$

En général les méthodes explicites sont conditionnellement stables. Une méthode numérique est absolument stable ou Astable si :

$$|\mu(\lambda h)| \leq 1 \text{ pour } -\infty < \lambda < 0 \quad (3.22)$$

Conditionnellement stable :

$$|\mu(\lambda h)| \leq 1 \text{ pour } |(\lambda h)| < 2 \quad (3.23)$$

Fortement Astable :

$$\begin{aligned} |\mu(\lambda h)| &\rightarrow 0 \\ nh &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (3.24)$$

La stabilité de la méthode donne une discrétisation du pas aussi grande que possible; donc ce qui évite les erreurs de troncatures.

De l'eq (3.28) et (3.30) l'incrément maximal Δt est stable :

$$\frac{(\overline{\Delta t})_{\max}}{2} \leq (\Delta t)_{\max} \leq \frac{(\overline{\Delta t})_{\max}}{\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)_{\max}} \quad (3.31)$$

En général $\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)$ est influencée par les paramètres physiques.

1. Une faible concentration du composé le plus volatil, produit une valeur de K très grande cela conduit à une augmentation de $\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)$
 2. Un très grand taux de reflux conduit à un grand débit liquide; qui tend à augmenter $\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)$
 3. Une très grande puissance de chauffe, induit une grande quantité de vapeurs ascendantes; donc une élévation de $\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)$
 4. De très faibles retenues sur les plateaux conduit à une élévation de $\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)$. Pour la distillation Batch le rapport $\left(\frac{L_n + K_{l,n} V_n}{M_n} \right)$ sera plus grand sur les plateaux que sur le rebouilleur. Parceque les retenues sur le rebouilleur excèdent ceux des plateaux. Cela donne des réponses plus rapides sur les plateaux, ce qui limite le pas d'intégration à de faibles valeurs. Tandis que la lenteur de la réponse sur le rebouilleur contrôle la stabilité du système.
- Pour la distillation en continue, les retenues sur les plateaux et sur le rebouilleur ne sont pas aussi antagonistes que celles de la distillation Batch. Le facteur de eq (3.28), et la charge initiale au rebouilleur donnent une estimation du temps total d'intégration.

Une relation qui lie les deux effets est donnée :

$$\frac{\overline{\Delta t}_{\max}}{2} \frac{M_n}{M_n^*} \left(\frac{1}{R + (R + 1)K_{1,n}} \right)_{\max} \leq (\Delta FV)_{\text{cal}} \leq \overline{\Delta t}_{\max} \frac{M_n}{M_n^*} \left(\frac{1}{R + (R + 1)K_{1,n}} \right)_{\max} \quad (3.32)$$

$$\Delta FV = \frac{\Delta D}{M_{n+1}^*} \quad (3.33)$$

En conclusion; il a cherché les paramètres qui augmentaient λ , pour rendre Δt relativement faible.

ΔF : pas d'intégration de la fraction vaporisée.

ΔD : pas d'intégration du produit de tête.

L, V : débits liquides et vapeurs.

M_n° : rétention de la charge initiale.

K : constante d'équilibre.

3.3. Systèmes d'équations différentielles rigides (stiff):

Ce sont les systèmes d'équations différentielles qui ont des valeurs propres très différentes. En distillation dynamique ils sont causés par :

1. Un spectre de volatilité très grand.
2. Différence de la valeur des retenues sur les plateaux et le condenseur ou (plateaux /rebouilleur).

L'utilisation des méthodes explicites résulte en une instabilité du système et un temps de calcul excessif. Pour lever cette entrave on doit travailler avec un pas aussi petit que possible. Supposons que les valeurs propres $\lambda_1 \ll \lambda_2$, l'élément rigide correspond à la plus grande valeur propre en valeur absolue, et cette valeur propre détermine la grandeur du pas. Les méthodes implicites et semi-implicites sont les plus appropriés pour ce genre de système différentielle.

3.4. Méthodes Semi- Implicites (Runge-Kutta):

Soit à résoudre:

$$\frac{dy}{dt} = f(y) \quad (3.1)$$

Le développement donné par Caillaud et Padmanabhan [13], est comme suit :

$$k_1 = h[I - ha_1 J(y_n)]^{-1} f(y_n) \tag{3.34a}$$

$$k_2 = h[I - ha_1 J(y_n)]^{-1} f(y_n + b_2 k_1) \tag{3.34b}$$

$$k_3 = h[I - ha_1 J(y_n)]^{-1} [J(y_n)](b_{31} k_1 + b_{32} k_2) \tag{3.34c}$$

$$y_{n+1} = y_n + R_1 k_1 + R_2 k_2 + R_3 k_3 \tag{3.34d}$$

Où $J(y_n)$: Dénote le Jacobien ; il contient les dérivées partielles des fonctions par rapport à y .

Pour la résolution d'une seule équation différentielle, commençant par le développement suivant:

$$(1 - a_1 hA)^{-1} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (a_1 hA)^i \tag{3.35}$$

$$|a_1 hA| < 1$$

L'expression de k_1 devient :

$$k_1 = hf + a_1 h^2 Af + a_1^2 h^3 A^2 f + a_1^3 h^4 A^3 f + \dots \tag{3.36}$$

Le développement en série de Taylor de $f(y_n + b_2 k_1)$ est donné :

$$f(y_n + b_2 k_1) = f(y_n) + b_2 k_1 f_y(y_n) + \frac{(b_2 k_1)^2}{2!} f_{yy}(y_n) + \dots \tag{3.37}$$

Pour plus de convenance appelons la seconde et la troisième dérivée de $f(y)$ par rapport à y en A, B ; alors l'éq (3.37) devient.

$$f(y_n + b_2 k_1) = f(y_n) + b_2 k_1 A + \frac{(b_2 k_1)^2}{2!} B + \frac{(b_2 k_1)^3}{3!} C + \dots \tag{3.38}$$

Utilisons l'éq (3.35) , (3.36) , et (3.38) pour réécrire k_2 sous la forme suivante:

$$k_2 = hf(y_n) + (a_1 + b_2)h^2 Af(y_n) + (a_1^2 + 2a_1 b_2)h^3 A^2 f(y_n) + \frac{b_2^2 h^3 B f^2}{2} \tag{3.39}$$

Similairement utilisons éq (3.35), (3.36) et (3.39) pour réécrire k_3 :

$$\begin{aligned} k_3 &= b_3 h^2 A f(y_n) + (2a_1 b_3 + b_2 b_{32}) h^3 A^2 f(y_n) \\ b_3 &= b_{31} + b_{32} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Substituons les expressions de k_1 , k_2 et k_3 dans l'éq (3.34d).

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= y_n + (R_1 + R_2)(hf) + (R_1 a_1 + R_2(a_1 + b_2) + R_3 b_3)(h^2 Af) + \\ &+ (R_1 a_1^2 + R_2(a_1^2 + 2a_1 b_2) + R_3(b_2 b_{32} + 2a_1 b_3))(h^3 A^2 f) + \frac{R_2 b_2^2}{2} (h^3 B f^2) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Le développement de $y(t_n + h)$ en série de Taylor donne :

$$y_n(t+h) = y_n(t) + h \frac{dy}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{h^3}{3!} \frac{d^3 y}{dt^3} + O(h^4) + \dots \quad (3.42)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= f \\ \frac{d^2 y}{dt^2} &= \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} = f_y f = A f \\ \frac{d^3 y}{dt^3} &= \frac{\partial(f_y f)}{\partial y} \frac{dy}{dt} = f_{yy} f^2 + f_y^2 f = B f^2 + A^2 f \end{aligned} \quad (3.43)$$

Alors :

$$y(t_n + h) = y_n + hf + \frac{h^2}{2} Af + \frac{h^3}{6} A^2 f + \frac{h^3}{6} B f^2 + \dots \quad o(h^4) \quad (3.44)$$

La comparaison des coefficients (hf) , $(h^2 Af)$, $(h^3 B f^2)$ de l'éq (3.41) avec celle de l'éq (3.44) donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{-terme en } hf \quad R_1 + R_2 = 1 \\ \text{-terme en } h^2 Af \quad R_1 a_1 + R_2(a_1 + b_2) + R_3 b_3 = \frac{1}{2} \\ \text{-terme en } h^3 A^2 f \quad R_1 a_1^2 + R_2(a_1^2 + 2a_1 b_2) + R_3(2a_1 b_3 + b_2 b_{32}) = \frac{1}{6} \\ \text{-terme } h^3 B f^2 \quad \frac{1}{2} R_2 b_2^2 = \frac{1}{8} \end{array} \right. \quad (3.45)$$

Les expressions de k_1 , k_2 , k_3 sont évaluées pour une équation linéaire $f(y_n) = \lambda y_n$. La définition de k_1 devient :

$$k_1 = \frac{h \lambda y_n}{1 - a_1 h \lambda} \quad (3.46)$$

Pour $f(y_n) = \lambda y_n$; la fonction $f(y_n + bk_1)$ de l'équation (3.34b) devient :

$$f(\lambda y_n + \lambda b_2 k_1) = \lambda y_n + \lambda b_2 k_1 \quad (3.47)$$

Même chose pour k_2 l'équation (3.34b) se réduit à:

$$k_2 = \frac{h\lambda y_n}{1 - a_1 h\lambda} + \frac{b_2 (h\lambda)^2 y_n}{(1 - a_1 h\lambda)^2} \quad (3.48)$$

De même :

$$k_3 = \frac{b_3 (h\lambda)^2 y_n}{(1 - a_1 h\lambda)^2} + \frac{b_{32} b_2 (h\lambda)^3 y_n}{(1 - a_1 h\lambda)^3} \quad (3.49)$$

Après substitution de ces expressions dans (3.34d), le résultat peut se réarranger de la forme suivante:

$$y_{n+1} = \mu(\lambda h) y_n \quad (3.50)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu(\lambda h) &= \frac{1 + z_1 h\lambda + z_2 h^2 \lambda^2 + z_3 h^3 \lambda^3}{(1 - a_1 h\lambda)^3} \\ z_1 &= 1 - 3a_1 \\ z_2 &= 3a_1^2 - 2a_1 + R_2 b_2 + R_3 b_3 \\ z_3 &= -a_1^3 + a_1^2 - a_1 (R_2 b_2 + R_3 b_3) + R_3 b_2 b_{32} \end{aligned} \right\} \quad (3.51)$$

Posons:

$$\left. \begin{aligned} x &= R_2 b_2 + R_3 b_3 \\ y &= R_3 b_2 b_{32} \end{aligned} \right\} \quad (3.52)$$

Les équations (3.50), (3.42) et (3.41) peuvent être utilisées pour obtenir:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{1}{2} - a_1 \\ y &= \frac{1}{6} - a_1 + a_1^2 \end{aligned} \right\} \quad (3.53)$$

Alors:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= 1 - 3a_1 \\ z_2 &= 3a_1^2 - 2a_1 + \frac{1}{2} \\ z_3 &= -a_1^3 + 3a_1^2 - \frac{3a_1}{2} + \frac{1}{6} \\ R_2 b_2^3 &= \frac{1}{4} \quad ; \quad R_3 = 1 \end{aligned} \right\} \quad (3.54)$$

Les solutions suivantes sont obtenues :

$$a_1 = 0.4358666$$

$$b_2 = \frac{3}{4}$$

$$b_{32} = \frac{3}{4} \left(\frac{1}{6} - a_1 + a_1^2 \right) = -0.105627$$

$$b_{31} = \frac{1}{18} - a_1 - b_{32} = -0.274684$$

$$R_1 = \frac{11}{27}$$

$$R_2 = \frac{16}{27} \quad ; \quad R_3 = 1$$

Michelsen [14], a donné une autre formulation pour résoudre l'équation différentielle (3.1).

$$\frac{dy}{dt} = f(y) \quad (3.1)$$

$$k_1 = h [I - ha_1 J(y_n)]^{-1} f(y_n) \quad (3.34a)$$

$$k_2 = h [I - ha_1 J(y_n)]^{-1} f(y_n + b_2 k_1) \quad (3.34b)$$

$$k_3 = h [I - ha_1 J(y_n)]^{-1} (b_{31} k_1 + b_{32} k_2) \quad (3.34c)$$

$$y_{n+1} = y_n + R_1 k_1 + R_2 k_2 + R_3 k_3 \quad (3.34d)$$

Il a trouvé les constantes suivantes:

$$a_1 = 0.4358666$$

$$b_2 = \frac{3}{4}$$

$$b_{32} = \frac{3}{4} \left(\frac{1}{6} - a_1 + a_1^2 \right) = -0.24235$$

$$b_{31} = \frac{1}{18} - a_1 - b_{32} = -0.630172$$

$$R_1 = 1.03758$$

$$R_2 = 0.83494; \quad R_3 = 1$$

3.4.1. Résolution simultanée des équations Algébro- Différentielles par la méthode semi implicite Runge -Kutta :

Soit à résoudre le système si dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = f(y, z) \\ 0 = g(y, z) \end{array} \right\} \quad (3.55)$$

Transformons l'équation algébrique sous forme d'une équation différentielle.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = f(y, z) \\ \frac{dz}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} g(y, z) \end{array} \right\} \quad (3.56)$$

Où ε , est très petit. Le jacobien J est donné par :

$$J = \begin{bmatrix} f_y & f_z \\ \frac{1}{\varepsilon} g_y & \frac{1}{\varepsilon} g_z \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

Où:

$$f_y = \frac{\partial f}{\partial y}; \quad f_z = \frac{\partial f}{\partial z}; \quad g_y = \frac{\partial g}{\partial y}; \quad g_z = \frac{\partial g}{\partial z}$$

L'intégration du système d' équations (3.55) en utilisant la méthode de Michelsen :
 donne pour le vecteur K_1 :

$$\begin{bmatrix} k_{1y} \\ k_{1z} \end{bmatrix} = h \begin{bmatrix} 1 - haf_y & -haf_z \\ -\frac{1}{\epsilon} hag_y & 1 - \frac{hag_z}{\epsilon} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f(y_n, z_n) \\ \frac{1}{\epsilon} g(y_n, z_n) \end{bmatrix} \quad (3.58)$$

$$\begin{bmatrix} 1 - haf_y & -haf_z \\ -\frac{1}{\epsilon} hag_y & 1 - \frac{hag_z}{\epsilon} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{1y} \\ k_{1z} \end{bmatrix} = h \begin{bmatrix} f(y_n, z_n) \\ \frac{1}{\epsilon} g(y_n, z_n) \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

$$\begin{bmatrix} F_y & f_x \\ g_y & g_x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{1y} \\ k_{1z} \end{bmatrix} = -\frac{1}{a} \begin{bmatrix} f(y_n, z_n) \\ g(y_n, z_n) \end{bmatrix} \quad (3.60)$$

Multiplions les lignes (n°2) de l'éq (3.59) par ϵ , et tendant sa limite vers zero. On obtient l'expression (3.60).

$$F_y = f_y - \frac{1}{ha}$$

Pour k_2, k_3 on obtient de la même façon:

$$\begin{bmatrix} F_y & f_x \\ g_y & g_x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{2y} \\ k_{2z} \end{bmatrix} = -\frac{1}{a} \begin{bmatrix} f(y_n + b_2 k_{1y}, z_n + b_2 k_{1z}) \\ g(y_n + b_2 k_{1y}, z_n + b_2 k_{1z}) \end{bmatrix} \quad (3.61)$$

$$\begin{bmatrix} F_y & f_x \\ g_y & g_x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{3y} \\ k_{3z} \end{bmatrix} = -\frac{1}{ah} \begin{bmatrix} \alpha \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.62)$$

$$\alpha = b_{31} k_{1y} + b_{32} k_{1z}$$

3.5. Méthode de Gear :

3.5.1. Résolution des équations différentielles:

Soit à résoudre l' équation différentielle(3.63) en utilisant la formule multi- step (3.64),
 supposons que h est constant.

$$\dot{X} = f(X) \quad (3.63)$$

$$X_n = \sum_{i=1}^k \alpha_i X_{n-i} + \beta_0 hf(X) \quad (3.64)$$

Les coefficients α_1, β_0 sont déterminés de tel façon que l'éq (3.64) est exacte, et si la solution de l'éq (3.63) est un polynome de degré inferieur où égal à k .

Henrici (1962), a indiqué que pour des considérations de stabilité la limite supérieure de k dans l'éq (3.64) est égale à 6.

En général l'éq (3.64) est non linéaire en X_n ; la procédure de convergence vers la solution est la méthode de Newton -Raphson. Le choix du point initial est primordial dans la méthode de Newton -Raphson.

Gear prédit la valeur initiale en utilisant l'éq (3.65) où les coefficients sont choisis de tel façon à satisfaire les conditions exigées par le polynome de degré égal à k.

$$\tilde{X}_n = \sum_{i=1}^k \bar{\alpha}_i X_{n-i} + \bar{\beta}_i h\dot{X}_{n-1} \tag{3.65}$$

L'éq (3.64) est itérée jusqu'à la convergence, l'éq (3.65) influe sur la vitesse de convergence; mais non pas sur la valeur finale de X_n . Soustrayons eq(3.64) et eq(3.65), le résultat est donné par (3.66):

$$X = \tilde{X} - \beta_0 \left[\sum_{i=1}^k \left(\frac{\bar{\alpha}_i - \alpha_i}{\beta_0} \right) X_{n-i} + \frac{\bar{\beta}_i}{\beta_0} h\dot{X}_{n-1} - h\dot{X}_n \right] \tag{3.66}$$

La prédiction de la prochaine valeur de la dérivée est défini par :

$$h\dot{X}_n = \left[\sum_{i=1}^k \left(\frac{\bar{\alpha}_i - \alpha_i}{\beta_0} \right) X_{n-i} + \frac{\bar{\beta}_i}{\beta_0} h\dot{X}_{n-1} \right] \tag{3.67}$$

Substituons eq (3.67) dans eq (3.66), il résulte eq (3.68). Le scalaire ,b , est défini par l'identité donnée dans l'éq(3.69) et la manipulation des eq(3.70) et eq(3.71).

$$X_n = \tilde{X}_n + \beta_0 [h\dot{X}_n - h\dot{X}_n] \tag{3.68}$$

$$h\dot{X}_n = hf(X_n) \tag{3.69}$$

$$h\dot{X}_n = h\dot{X}_n + [hf(X_n) - h\dot{X}_n] \tag{3.70}$$

$$h\dot{X}_n = h\dot{X}_n + b \tag{3.71}$$

$$X_n = \tilde{X}_n + \beta_0 b \tag{3.72}$$

Le scalaire b , est choisi de telle façon que l'éq (3.73) est satisfaite.

$$h\dot{\bar{X}} + b - hf(\bar{X}_n + \beta_0 b) = 0 \quad (3.73)$$

L'équation (3.73) est en général non linéaire par rapport à b . Disons que $G(b)$ défini par l'éq(3.73), appliquons la méthode de Newton-Raphson pour trouver b , tel que $G(b)$, soit égale à zero. La dérivée de $G(b)$ est donnée par l'éq(3.74)

$$\frac{\partial G(b)}{\partial b} = 1 - h\beta_0 \left. \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{\bar{X}, \beta, b} \quad (3.74)$$

$$W_n = [X_n, h\dot{X}_n, X_{n-1}, \dots, X_{n-k+1}]^T \quad (3.75)$$

$$\bar{W}_n = [\bar{X}_n, h\bar{X}_n, X_{n-1}, \dots, X_{n-k+1}]^T \quad (3.76)$$

$$\bar{W}_n = BW_{n-1} \quad (3.77)$$

$$W_n = \bar{W}_n + bC \quad (3.78)$$

$$C = [\beta_0, 1, 0, 0, \dots, 0]^T \quad (3.79)$$

Soient les vecteurs W_n et \bar{w} définis tels que eq(3.75) et eq(3.77) permettent la prédiction et la correction en une notation matricielle. La prédiction est donnée par eq(3.77) et la correction par eq(3.78).

Le vecteur C est défini par eq(3.79). On donne pour $k=3$ la matrice B .

$$B = \begin{bmatrix} \bar{\alpha}_1 & \bar{\beta}_1 & \bar{\alpha}_2 & \bar{\alpha}_3 \\ \bar{\alpha}_1 - \alpha_1 & \bar{\beta}_1 & \bar{\alpha}_2 - \alpha_2 & \bar{\alpha}_3 - \alpha_3 \\ \beta_0 & \beta_0 & \beta_0 & \beta_0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.80)$$

Nordsieck (1962) a suggéré que le vecteur Z_n , défini par (3.81) peut être utilisé à la place du vecteur W_n , défini par eq(3.75). Il existe une seule transformation T , reliant Z_n à W_n pour chaque k . La transformation est exacte pour un polynome de degré k .

$$Z_n = \left[X_n, h\dot{X}_n, \frac{h^2}{2!} X^{(2)}, \frac{h^3}{3!} X^{(3)}, \dots, \frac{h^k}{k!} X^{(k)} \right]^T \tag{3.81}$$

Si \tilde{Z} est la prédiction de Z_n alors (3.77) et (3.78) deviennent en utilisant le vecteur de Nordsieck.

$$\tilde{Z}_n = T\tilde{W}_n = TBW_{n-1} = TBT^{-1}Z_{n-1} \tag{3.82}$$

$$\bar{Z}_n = DZ_{n-1} \tag{3.83}$$

$$D = TBT^{-1} \tag{3.84}$$

$$Z_n = TW_n = T(\bar{W}_n + bC) \tag{3.85}$$

$$Z_n = \bar{Z}_n + bL \tag{3.86}$$

$$L = TC \tag{3.87}$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.88}$$

Pour tout k , la matrice D sera toujours de la forme d'une matrice de Pascal. Les deux premières composantes de Z_n et W_n sont identiques, seulement ces deux là qui entrent dans la résolution de eq(3.73), on doit connaître les valeurs initiales des fonctions et de leurs dérivées premières.

Les coefficients $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \beta_0$ sont pris du tableau (3.2).

ORDRE	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	β_0
1	1	1
2	0	1	2
3	-3/2	6/2	-1/2	6/2
4	-10/3	18/3	-6/3	1/3	12/3
5	-65/12	120/12	-60/12	20/12	-3/12	60/12
6	-77/10	150/10	-100/10	50/10	-15/10	2/10	60/10

Tableau 3.1) Paramètres prédicteurs de l'expression de Gear.

ORDRE	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	β_{-1}
1	1	1
2	4/3	-1/3	2/3
3	18/11	-9/11	2/11	6/11
4	48/25	-36/25	16/25	-3/25	12/25
5	300/137	-300/237	200/137	-75/137	12/137	...	60/137
6	360/147	-450/147	400/147	-225/147	72/147	-10/147	60/147

Tableau (3.2). Coefficients correcteurs de l'expression de Gear.

3.5.2. Résolution des équations algébriques.

Soit à résoudre (3.89a) pour u_n à $t = t_n$ et cette équation a été résolue pour $t=t_{n-i}$, $i=1, 2, \dots, k+1$.

En général (3.89a) est non linéaire, ce qui requiert une solution itérative. Soit u_n la valeur initiale dans la procédure itérative; calculer par (3.89b). Les $\{\eta_i\}$ seront choisies de telle façon que $u(t)$ est un polynôme en t , de degré inférieur ou égal à k .

$$g(u, t) = 0 \tag{3.89a}$$

$$\bar{u}_n = \sum_{i=1}^{k+1} \eta_i u_{n-i} \tag{3.89b}$$

Soient les vecteurs W_n et \bar{W}_n définis par (3.75) et (3.76) l'étape de prédiction peut être formulée par (3.82)

$$W_n = [u_n, u_{n-1}, \dots, u_{n-k}]^T \tag{3.75}$$

$$\bar{W}_n = [\bar{u}_n, \bar{u}_{n-1}, \dots, \bar{u}_{n-k}]^T \tag{3.76}$$

$$W_n = E W_{n-1} \tag{3.90}$$

Où la matrice E est donnée pour $k=3$.

$$E = \begin{bmatrix} \eta_1 & \eta_2 & \eta_3 & \eta_4 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

La procédure itérative peut s'exprimer par eq(3.91) et eq(3.92) , où le scalaire e , et le coefficient β_o , sont définis au tableau(3.1). Le scalaire e est choisi de tel façon à satisfaire eq(3.93).

$$W_n = \bar{W}_n + eM \tag{3.91}$$

$$M = [\beta_o, 0, 0, \dots, 0]^T \tag{3.92}$$

$$g(\bar{u}_n + \beta_o e, t_n) = 0 \tag{3.93}$$

Le but essentiel de cette procédure est de généraliser l'application de la méthode à un système Algèbro-différentiel. Si $u(t)$ est un polynome de degré inférieur ou égal à k , alors il existe une matrice, Q , qui relie le vecteur Z_n de eq(3.81) et W_n défini par eq(3.81a), l'étape de prédiction et de correction est donnée par (3.82)-(3.86).

$$\bar{Z}_n = Q\bar{W}_n = QE W_{n-1} = QE Q^{-1} Z_{n-1} \tag{3.94}$$

$$D = QE Q^{-1} \tag{3.95}$$

$$Z_n = QW_n = Q(\bar{W} + eM) \tag{3.96}$$

$$Z_n = \bar{Z}_n + eL \tag{3.97}$$

$$L = QM \tag{3.98}$$

La matrice D est la matrice triangulaire de Pascal. Le vecteur L est le même dans l' eq(3.87) et eq(3.92) .

3.5.3. Résolution des équations Algèbro -Différentielles.

Soient f et g , deux vecteurs définissant les équations Algèbro -Différentielles eq(3.93a) et eq(3.93b); soit t , la variable indépendante et X , U , les vecteurs des variables dépendantes.

$$f(\dot{X}, X, U, t) = 0 \tag{3.99a}$$

$$g(X, U, t) = 0 \tag{3.99b}$$

Si la solution du système est d'ordre k ; alors X et U sont d'ordre $(k+1)$. Si b et e sont les vecteurs de correction pour les variables différentielles et algébriques respectivement.

l'équation (3.73) et (3.86) peuvent être réécrites sous forme :

$$f(h\dot{\bar{X}}_n + b, \bar{X}_n + \beta_o b, \bar{u}_n + \beta_o e, t_n) = 0 \tag{3.100a}$$

$$g(\bar{X}_n + \beta_0 b, \bar{u}_n + \beta_0 e, t_n) = 0 \quad (3.100b)$$

L'erreur de troncature est donnée par eq(3.101); assumons que eq(3.63) a $(k+2)$ dérivées continues.

$$\varepsilon_T = \frac{h^{k+1} X^{(k+1)}}{(k+1)} + O(h^{k+2}) \quad (3.101)$$

A chaque étape d'intégration la valeur absolue de l'erreur de troncature doit être maintenue au dessous d'une certaine limite. L'erreur de troncature est contrôlée à chaque étape d'intégration au moyen de eq(3.102).

$$\varepsilon^2 \geq \left(\frac{L(k+1)}{(k+1)X_{\max}} \right) \quad (3.102)$$

X_{\max} est la plus grande variable et ε est un paramètre spécifique pour le problème. Si ce critère n'est pas satisfait le pas doit être diminué, jusqu'à ce qu'il vérifie cette condition.

3.6. Changement de pas et d'ordre.

L'utilisation des vecteurs de Nordsieck facilite le changement du pas. Si on désire changer le pas à αh , on obtient eq(3.103)-(3.105).

$$\bar{\alpha}_{\text{down}} = \frac{1}{1.3} \left[\varepsilon^2 \left(\frac{X_{\max} k^2}{k! Z_n(k)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2k}} \quad (3.103)$$

$$\alpha_{\text{SAME}} = \frac{1}{1.2} \left[\varepsilon^2 \left(\frac{X_{\max} (k+1)^2}{k! b_n L(k+1)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2(k+1)}} \quad (3.104)$$

$$\bar{\alpha}_{\text{up}} = \frac{1}{1.4} \left[\varepsilon^2 \left(\frac{X_{\max} (k+2)}{k! b_n L(k+1)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2(k+2)}} \quad (3.105)$$

Où b_n est la solution de (3.73) pour chaque pas.

3.7. Méthode de Gear : 3^{ème} ordre .

Prédicteur :

La forme générale est :

$$x_n = \alpha_0 x_n + \alpha_1 x_{n-1} + \dots + \alpha_{k-1} x_{n-k+1} + \beta_0 hf(x_n, t_n) \quad (3.106)$$

Pour l'ordre 3 :

$$x_n = -\frac{3}{2} x_n + 3x_{n-1} - \frac{1}{2} x_{n-2} + 3hf(x_n, t_n) \quad (3.107)$$

Correcteur:

La formule générale est :

$$x_{n+1} = \alpha_0 x_n + \alpha_1 x_{n-1} + \alpha_2 x_{n-2} + \dots + \alpha_{k-1} x_{n-k+1} + \beta_{-1} hf(x_{n+1}, t_{n+1}) \quad (3.108)$$

Pour l'ordre 3 :

$$x_{n+1} = \frac{18}{11} x_n - \frac{9}{11} x_{n-1} + \frac{2}{11} x_{n-2} + \frac{6}{11} hf(x_{n+1}, t_{n+1}) \quad (3.109)$$

CHAPITRE 4

PRESENTATION DU LOGICIEL PROSIM BATCH COLONNE

CHAPITRE IV

PRESENTATION DU LOGICIEL PROSIM BATCH.

4.1. INTRODUCTION.

Le logiciel PROSIM BATCH permet de modéliser et de simuler les colonnes de distillation et/ou les réacteurs chimiques fonctionnant en discontinu, ou en continu. PROSIM BATCH est un logiciel de simulation des procédés discontinus de l'industrie chimique et parachimique. Développé à l'Ecole Nationale Supérieure d'ingénieurs de Génie Chimique de Toulouse, ce logiciel fait partie du système PROSIM. [20]

PROSIM BATCH se compose de trois logiciels distincts:

1. PROSIM BATCH colonne pour la simulation des colonnes de distillation discontinues.
2. PROSIM BATCH réacteur pour la simulation des réacteurs chimiques discontinus.
3. PROSIM BATCH cinétique pour l'identification de paramètres cinétiques à partir des mesures expérimentales.

a-THERMODYNAMIQUE.

Deux bases de données des constituants sont livrées systématiquement avec PROSIM BATCH : Standard et Privée. La base de données standard contient 468 constituants et est figée. La base de données Privée est livrée vide et est à implémenter par l'utilisateur.

Modèles thermodynamique utilisés sont :

SRK, LKP, BWRS, ANTOINE, WILSON, WILS2, NRTL, NRT 6, MARGULLES, UNIQUAC M2QUAC, ENGELS, CHAO, GRAY, UTILISATEUR.

b- PROSIM BATCH COLONNE:

PROSIM BATCH permet, en mode colonne, de représenter le fonctionnement dynamique d'une colonne de distillation discontinue, de configuration donnée, et mettant en jeu un transfert de matière entre une phase liquide (éventuellement deux phases liquides si la présence d'un décanteur a été spécifiée), et une phase vapeur à contre courant.

Le logiciel offre également la possibilité de rendre compte de la présence de réactions chimiques en phase liquide dans le bouilleur et / ou sur chacun des plateaux. La modélisation d'une colonne se fait toujours dans PROSIM BATCH en nombre d'étages théoriques, avec la possibilité d'introduire des efficacités de Murphree.

Les plateaux sont numérotés de haut en bas. Le condenseur, quelque soit son type est le premier plateau, le bouilleur est le n^{ème} plateau. Chaque plateau peut comporter une alimentation, un soutirage liquide, un soutirage vapeur et / ou un échange de chaleur avec le milieu extérieur. Une simulation est définie par:

1. La description de la colonne à simuler.
2. La description d'éventuelles réactions chimiques pour la modélisation des procédés de distillation réactive.
3. Une série de séquences opératoires appelées étapes, chacune d'elles étant définie par des conditions opératoires et des critères d'arrêt appelés événements.

4.2. Description de la colonne

La colonne est sous forme schématique, une légende permettra de guider l'utilisateur en cliquant sur le bouton spécifique. Pour répondre aux descriptions de la colonne à simuler.

4.2.1. Internes de la colonne:

Il est possible, mais pas obligatoire de choisir les internes de la colonne. Le choix des internes de colonnes utilisés permettra le calcul de l'hydrodynamique de la colonne, c'est à dire, des retenues liquides sur chacun des plateaux théoriques et sur le calcul des pertes de charge dans la colonne.

4.2.2. Plateau.

Cliquer la case " plateau " dans " Interne de la colonne".

4.2.2.1. Retenues:

Dans le cas où des plateaux ont été sélectionnés en internes de colonne, PROSIM BATCH propose deux modèles:

1. Constant : retenues constantes au cours du temps.
2. Plateau : retenues évoluant au cours du temps en fonction des caractéristiques des plateaux. Le calcul est basé sur la formule de FRANCIS.

4.2.2.2. Profil de pression .

Entrer les paramètres qui vont permettre de calculer les pertes de charge dans la colonne. Deux modèles sont disponibles.

1. Constant : entrer la pression plateau par plateau.
2. Plateau perforé : donner les caractéristiques des plateaux pour permettre à PROSIM BATCH de calculer la pression sur le plateau d'en dessous.

4.2.2.3. Efficacités.

Cliquer sur "efficacités" pour indiquer l'efficacité de Murphrée de chacun des plateaux de la colonne. Par défaut l'efficacité de Murphrée de chacun des plateaux est fixé à 1.

4.2.3. Garnissage .

Bien que la simulation d'une colonne avec PROSIM BATCH se fasse en nombre d'étages théoriques, il est possible de définir des garnissages en interne de colonne. Le choix d'un garnissage et la définition de ces paramètres vont permettre à PROSIM BATCH de calculer automatiquement les retenues liquides et les pertes de charge sur chacun des plateaux de la colonne.

La saisie des retenues se fait de la même manière que pour un interne de colonne de type plateau. Dans le cas où un garnissage a été sélectionné en interne de colonne, PROSIM BATCH propose deux modèles pour le calcul des pertes de charge.

Constant : retenues et pertes de charge constantes aux cours du temps.

MACKOWIAK : retenues et pertes de charge calculées à l'aide du modèle MACKOWIAK, permettant une représentation des garnissages vrac et structuré. Cette méthode est utilisable jusqu'au point d'engorgement de la colonne.

4.2.3.1. Bibliothèque de garnissages.

Le calcul des retenues liquides et des pertes de charge par le modèle de MACKOWIAK nécessite la connaissance des éléments suivants.

1. Diamètre interne de la colonne.
2. Hauteur de garnissage.
3. Aire spécifique du garnissage.
4. Fraction de vide du garnissage.
5. Constante K1 caractéristique du garnissage.
6. Constante K2 caractéristique du garnissage.
7. Constante μ caractéristique du garnissage.

Seules les deux premières informations sont demandées à l'utilisateur, les autres étant stockées dans la bibliothèque de garnissage disponible dans PROSIM BATCH.

4.2.4. Volume .

Une option à volume "constant" est disponible. Si elle est sélectionnée PROSIM BATCH calcule automatiquement un débit de soutirage liquide qui permet de maintenir un volume constant dans le bouilleur de la colonne correspondant à la valeur fournie dans le champs volume. Cette option permet de simuler le fonctionnement dynamique d'une colonne de distillation en continue.

4.2.5. Charge initiale .

Entrer la valeur de la charge initiale et sa composition.

4.2.6. Dispositif thermique.

Le bouton dispositif thermique permet la description :

1. Du système de chauffage.
2. Du système d'agitation éventuel.
3. De la géométrie de la cuve.
4. Des pertes thermiques au bouilleur de la colonne.

Il est possible de s'affranchir de la définition de ce dispositif et de déclarer au logiciel une puissance de chauffe constante pour la durée de la simulation. ("flux thermique fixe " dans étapes opératoires).

4.2.7. Alimentations.

Cliquer sur Alimentation pour définir le nombre d'alimentations, leurs noms et le numéro de plateau correspondant. Les caractéristiques de chacune des alimentations (composition ,pression ,température ,débit ,durée) sont à décrire au niveau des étapes opératoires.

4.2.7. Alimentation en phase vapeur.

Il s'agit de décrire un bac tampon, extérieur à la colonne , qui est chauffé et dont les vapeurs sont alimentées dans la colonne. Le débit, la composition, la température et la pression des gaz entrant sont calculés automatiquement par PROSIM BATCH à partir des conditions initiales décrites par l'utilisateur.

4.2.9. Soutirages vapeur .

Cliquer sur soutirages vapeur dans la fenêtre "SPÉCIFICATIONS GENERALES DE LA COLONNE ", pour définir le nombre de soutirages vapeur, leur nom et le numéro de plateau correspondant.

4.2.10. Soutirages liquides.

Cliquer sur **soutirages liquides** dans la fenêtre "SPÉCIFICATIONS GÉNÉRALES DE LA COLONNE", pour définir le nombre de soutirages liquide, leur nom et le numéro de plateau correspondant. Le début, l'ouverture ou la fermeture de chacun est à déterminer lors de la définition des Étapes Opératoires.

4.3. Réactions chimiques

Le bouton "réactions chimiques" permet de décrire une distillation réactive. La description de ce procédé se déroule en deux phases distinctes :

1. Description de la réaction.
2. Description des plateaux où a lieu la (les) réaction (s) .

4.3.1. Description de la réaction.

Cliquer sur le bouton "Réactions Chimiques" pour ouvrir la fenêtre du même nom. Les réactions chimiques prises en compte par PROSIM BATCH en mode colonne sont obligatoirement des réactions contrôlées par une loi cinétique. Les vitesses des réactions contrôlées sont calculées de la manière suivante:

$$r_j = [K_j^* \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)] \left(\prod A_i^{\alpha_i} \right) \quad (4.1)$$

E_a : énergie d'activation de la réaction j.

K_j^* : facteur pré-exponentiel de la réaction j .

A_i : fraction molaire , ou concentration du constituant i

T : température.

α_{ij} : ordre partiel du constituant i, dans la réaction.

Dans la fenêtre "SPÉCIFICATION D'UNE REACTION CHIMIQUE", entrer les informations liées à la réaction :

1. Donner un nom à la réaction.
2. Indiquer le modèle cinétique choisi.
3. Entrer les valeurs des paramètres cinétiques de la réaction.
4. Entrer le schéma réactionnel de la réaction.

4.3.1. Paramètres cinétiques.

Entrer pour chacune des réactions les paramètres cinétiques :

1. Le facteur pré-exponentiel.
2. L'énergie d'activation.
3. La chaleur des plateaux réactifs.
4. Il s'agit de préciser le où (les) plateau (x) siège (s) de la (ou des) réaction (s).

4.4. Étapes opératoires

Il s'agit de décrire les conditions de fonctionnement de l'unité en batisant un scénario de production, constitué de plusieurs étapes opératoires, chacune d'elles étant définie par des conditions opératoires spécifiques et des critères d'arrêt appelés événements.

PROSIM BATCH permet la simulation de quatre types d'étapes opératoires, décrits ci-dessous .

4.4.1. Remplissage .

Ce type d'étape correspond aux opérations de préchauffe du bouilleur et du remplissage de tous les plateaux de la colonne et du condenseur. L'objectif est de connaître le temps nécessaire de remplissage(jusqu' à la première goutte de distillat sort du condenseur) à partir des caractéristiques de la colonne et du système de chauffe décrit précédemment.

PROSIM BATCH autorise la simulation d'une étape de remplissage pour une colonne déjà partiellement remplie. Pour cela, cliquer sur plateaux remplis et au condenseur - décanteur dès lors qu'une valeur est saisie le bouton composition correspondant devient actif, entrer la composition. Il n'est pas nécessaire de simuler cette étape de remplissage, la simulation pouvant commencer par exemple par une étape à reflux total. Par contre, si une étape de remplissage est simulée, c'est nécessairement la première étape de la simulation.

4.4.2. Marche à reflux infini.

Ce type d'étape correspond à un renvoi total en tête de colonne des vapeurs condensées. Il n'y a donc aucune production, mais ce type d'étape permet d'atteindre la meilleure séparation possible dans la colonne. Ce type d'étape est aussi appelé étape à reflux total.

4.4.3. Distillation.

Ce type d'étape opératoire correspond à une production en tête de colonne dans un bac de distillat. Le taux de reflux indiqué par l'utilisateur (débit de reflux / débit de distillat) va permettre à BATCH PROSIM de calculer la partie condensée retournée en tête de colonne et la partie condensée qui sera extraite dans le bac de recette (distillat). Le choix de ce type d'étape nécessite qu'au minimum un bac de recette ait été défini.

4.4.4. Distillation à reflux variable.

Ce type d'étape opératoire implique le calcul par PROSIM BATCH d'une politique de reflux qui va permettre de maintenir en permanence la pureté d'un des constituants en tête de colonne (distillat à une valeur fixée par l'utilisateur).

4.5. Types de fonctionnement.

4.5.1. Flux thermique donné.

Ce type de fonctionnement permet de fournir directement la quantité de chaleur fournie au bouilleur, ce qui ne nécessite pas la description des paramètres géométriques du système de chauffage.

4.5.2. Flux thermique variable.

Le choix de ce type de fonctionnement entraîne l'activation des boutons 'Dispositif thermique'. Il est possible de travailler, soit à température constante dans le système de chauffe, soit à profil de température d'entrée imposé dans le système de chauffage (Donner l'évolution de la température en fonction du temps).

4.5.3. Débit du distillat liquide fixe.

Ce type de fonctionnement est autorisé dès lors qu'il y a un distillat liquide, c'est à dire pour les étapes de type Distillation et Distillation à reflux variable. Il s'agit d'imposer un débit de distillat en tête de colonne. Dans ce cas, PROSIM BATCH calculera la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir ce débit de distillat.

4.5.4. Débit vapeur sortant de bouilleur fixé.

Ce type de fonctionnement est autorisé dès lors qu'il y a un distillat liquide, c'est à dire pour les étapes de type Distillation et Distillation à reflux variables. Il permet de s'affranchir de toute la description du dispositif thermique et de la politique du fluide utilisé. PROSIM BATCH calcule à chaque pas de temps la quantité de chaleur à fournir pour maintenir le débit vapeur à la valeur indiquée.

4.5.5. Distillat.

Ce bouton est utilisé pour la définition d'une pureté d'un constituant au distillat à maintenir constant, pour la définition d'un débit liquide au distillat et pour la détermination du bac de recette affecté au distillat.

4.5.6. Alimentations.

Si une ou plusieurs alimentations ont été décrites précédemment, c'est au niveau des étapes opératoires qu'il convient de les déclarer ouvertes ou fermées, et si elles sont ouvertes de déterminer leurs caractéristiques:

1. Entrer la température et la pression de l'alimentation.
2. Entrer le débit et la composition de l'alimentation.

4.5.7. Événements.

Les événements permettent de marquer la fin d'une étape opératoire afin , soit d'arrêter la simulation , soit de passer à une autre étape. Il est possible, pour une même étape opératoire, de déterminer jusqu'à 5 événements différents.

Il y a plusieurs conditions qui définissent l'événement.

1. Temps.
2. Taux de reflux.
3. Production partielle .
4. Température sur un plateau ...

Les événements disponibles dépendent du mode de fonctionnement sélectionné.

4.6. Calcul.

4.6.1. Execution du calcul.

L'exécution est effectuée suivant l'ordre des étapes opératoires posées. Les paramètres de suivi pendant la simulation concernant la durée totale du calcul sont: la durée de l'étape en cours de simulation, ainsi que les indications sur la charge restante dans le bouilleur, la quantité de chaleur fournie au bouilleur, le taux de reflux , la quantité produite et le bac de recette correspondant , la quantité de chaleur retirée au condenseur ainsi que le débit liquide du distillat .

4.6.2. Exploitation des résultats.

Cinq types de fichiers résultats sont disponibles et accessibles.

1. Fichier de données.
2. Fichier de résultats.
3. Fichier historiques.
4. Fichier de résultats excel.
5. Fichier de résultats Lotus.

Le rapport des résultats peut être consulté ou imprimé directement sans être ouvert.[20]

CHAPITRE 5

RESULTATS ET EXPLOITATIONS

CHAPITRE V

RESULTATS ET EXPLOITATIONS.

Le travail effectué consiste en la simulation des colonnes de distillation en régime dynamique. Le premier cas étudié est composé d'un système ternaire Toluene, Benzene, O-xylène. Pour déduire les étapes de la simulation on a pris un mélange binaire équimolaire iC_4 , nC_5 . Le troisième exemple est formé d'un ensemble de composés (système multiconstituants) qui se distille dans une colonne de 24 plateaux. Nous avons utilisé les modèles thermodynamiques SRK et PR, Les résultats trouvés sont identiques.

Les travaux ont été réalisés à l'Institut de Chimie Industrielle Université de Blida et au niveau de la raffinerie d'Alger. Les calculs ont été exécutés sur un Pentium 1, à l'aide du Logiciel Prosim Batch Colonne.

5.1. Distillation d'un ternaire : [25]

Le système est formé de trois constituants: Benzene, Toluene, O- Xylene ; de fractions molaires respectives $9.90 \cdot 10^{-2}$, $3.00 \cdot 10^{-1}$, $6.01 \cdot 10^{-1}$. L'alimentation est liquide à sa température de bulle (250°F). Le nombre de plateaux est cinq ; l'alimentation est introduite au troisième plateau.

	DEBITS (lbmol/h)	RETENTIONS (lb mol/h)	CHALEUR	REFLUX
ALIMENTATION	2.5			2
PLATEAUX		0.0125	85000.Btu/h	
REBOUILLEUR		0.6		
CONDENSEUR		0.05		

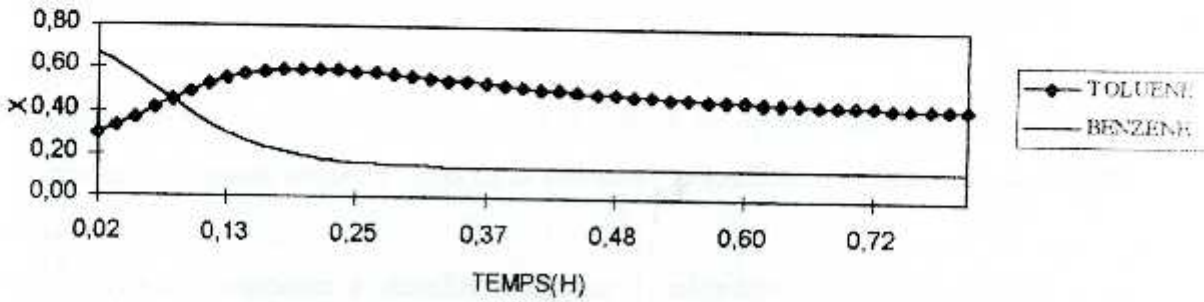
Tableau (5.1) Spécifications des données du problème.

2.205 lbmol: 1kmoles.

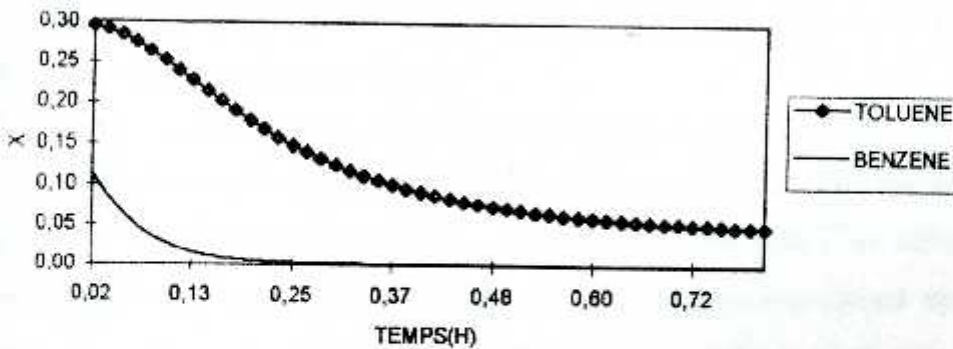
	X_D Benzene	X_D Toluene	X_D O-Xylene.
C_{88} [42]	0.14	0.42	0.43
Prosim	0.141	0.431	0.428

Tableau (5.2) Comparaison entre les résultats de la simulation et ceux de l'article [25]

Ce qu'on remarque pour cette colonne est : presque toute la charge introduite passe en tête de colonne où elle est récupérée comme distillat. Pour une alimentation de 1.133kmol /h, on obtient un distillat de 0.794 kmol /h et 0.339 kmol /h comme résidu. La fraction du Benzene est négligeable en bas de la colonne ($1.337 \cdot 10^{-3}$), voir fig (5.1) et fig(5.2).



Figure(5.1). Variation de la composition au distillat liquide.



Figure(5.2). Variation de la composition au bouilleur

La mauvaise séparation des produits; ($x_D = 0.43$) fraction molaire du Toluene au distillat et ($x_D = 0.428$) fraction molaire du O-xylene; ne laisse aucun composé majoritaire dans le distillat. Cette colonne a besoin d'une étude plus poussée pour optimiser la séparation et la rendre plus sélective.

5.2. Simulation de l'opération de démarrage :

Les séquences qui donnent les actions de démarrage sont définies comme suit: [26]

- 1- $t = 0$. La colonne est vide, et l'alimentation est à son état liquide.
- 2- $t = t_1$. Le liquide passe du plateau du dessus vers le plateau du dessous par les orifices et non par les déversoirs. Le liquide atteint le fond de la colonne (rebouilleur) et le niveau de liquide augmente.
- 3- $t = t_2$. Le rebouilleur commence à chauffer le liquide. L'ascension de la vapeur débute à ce moment.
- 4- $t = t_3$. Quand la vapeur atteint le sommet de la colonne; le condenseur commence à refroidir les premières gouttes et le ballon de recette se remplit.
- 5- $t = t_4$. Le reflux est introduit dans la colonne et l'opération à reflux infini commence.
- 6- $t = t_5$. Augmentation des rétentions liquide sur les plateaux.
- 7- $t = t_6$. Le niveau des retenues sur les plateaux est suffisamment grand. Le liquide coule sur les déversoirs et met obstruction à la circulation de la vapeur sur ces derniers.
- 8- $t = t_7$. L'opération change du reflux infini à un reflux fini et le distillat est recueilli. Cette opération est atteinte en plusieurs phases.
- 9- $t = t_8$. La marche de colonne continue et le régime permanent est atteint.

Comme on peut le constater de la liste si dessus, la plus part des variables peuvent varier de zero à une valeur quelconque. Au commencement toutes les différentes variables thermodynamiques (Températures des plateaux , pressions , compositions sur les plateaux) peuvent être égales sur tous les plateaux ; cependant les variables hydrauliques (flux liquide et vapeur, pertes de charge sur les plateaux) peuvent avoir zero et non zero comme valeur .

De t_1 jusqu' à t_6 , un considérable et brusque changement peut intervenir. Au temps $t = t_6$, la colonne est proche de son régime permanent et le système de contrôle maintient les paramètres à ce stade.

Caractéristiques des plateaux :

- Longueur des descentes : 0.532 m.
- Hauteur de descente: 0.532 m.
- Diamètre de plateau: 0.762 m .
- L'aire active : 0.366 m²
- Espace entre les plateaux : 0.457 m.
- Hauteur du liquide claire : 0.03 m.
- Aire des orifices : 0.037m²
- Epaisseur du plateau : 0.003m .
- Diamètre d'orifice : 0.002 m

Les résultats de la simulation sont donnés dans le tableau (5. 3)

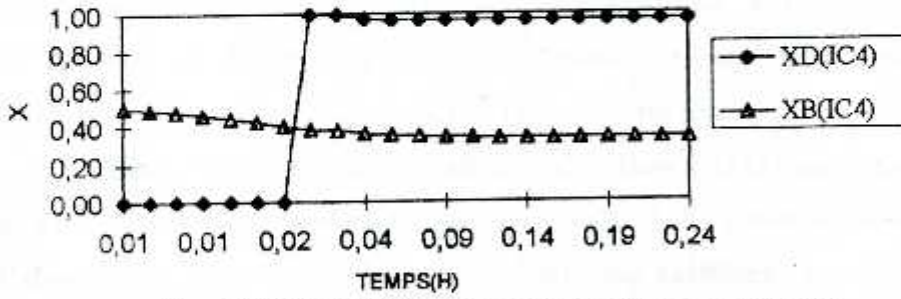
	T _{CONDENSEUR} (°C)	T _{TÊTE} (°C)	T _{Bouilleur} (°C)	x _g	x _D	Q _B (kcal/h)	Q _c (kcal/h)
ARUIZ[26]	52.79	55	81.95	0.35	0.97	4.788 10 ⁴	378000
Prosim	51.125	53.975	81.727	0.337	0.964	517792	417015

Tableau (5.3). Comparaison entre les résultats de la simulation et ceux de l'article [26].

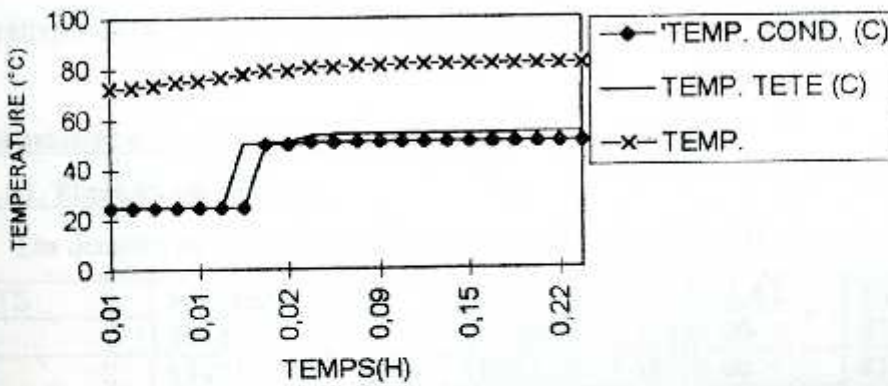
La colonne étudiée ci dessus est de petite dimension, ce qui justifie que ses pertes de charge sont négligeables. Les températures au bouilleur, et au condenseur ainsi qu' en tête de colome sont proches de ceux de l'article [26]. Cependant pour l'énergie, on remarque une différence relative de 8% pour le rebouilleur et de 10% pour le condenseur. Cela est dû à la méthode d'optimisation utilisée dans l'article [26].

La procédure d'initialisation du problème au départ n'influe pas sur les résultats finaux du régime permanent. La représentation graphique est donnée par fig (5.3) et fig(5.4). Tous ce qui vient d'être dit en haut va nous permettre de supposer un scénario de démarrage constitué par les étapes suivantes:

- Préchauffe.
- Remplissage.
- Distillation à reflux infini.
- Distillation à reflux fini.



Figure(5.3).Composition molaire au bouilleur et au condenseur



Figure(5.4)Variation de la température.

5.3. Etude de la colonne C105 de la raffinerie d'Alger :

La colonne de redistillation C105 permet de séparer la coupe d'essence débutanisée obtenue comme produit de tête de cette colonne du solvant léger soutiré au fond et qui constitue l'alimentation principale de l'unité de réformage catalytique. L'alimentation de cette colonne arrive du fond du débutaniseur (C104) suffisamment chaude pour assurer le rebouillage nécessaire à la séparation. Essence débutanisée - solvant léger.

La quantité de chaleur nécessaire au rebouilleur (E125) est assurée par le jeu d'une vanne à trois voies sous contrôle de température (TRC 104) placé au plateau 3. La température de l'alimentation de la colonne de redistillation est contrôlée par (TRC 105) placé sous l'échangeur (E119), ce qui permet un abaissement de température suffisant avant l'entrée de l'alimentation au niveau de l'un des plateaux 9, 11, 13 l'essence débutanisée quitte le sommet de la tour C105 pour être recueillie dans le ballon D104. Après condensation à travers l'aéroréfrigérant (E124Ar) elle sera reprise par la pompe (P114) vers la limite de l'unité.

Cette même pompe envoie vers le sommet un reflux froid sous contrôle de débit (FRC 110), réalisant ainsi un équilibre thermique de la colonne C105. Le produit de fond, qui constitue l'alimentation de l'unité de réformage quitte la colonne sous contrôle de régulateur (LRC106) placé sous le refoulement de la pompe (P117). Cette pompe envoie le solvant léger vers l'échangeur (E118) pour chauffer l'alimentation du débutaniseur puis vers l'aéroréfrigérant (E127Ar), avant de l'acheminer vers la limite de l'unité.

5.3.1. Simulation d'un mélange multiconstituants.

5.3.1.1. Etude du cas design.

Les données de design sont regroupées dans le tableau (5.4).

DEBITS	ALIMENTATION	REFLUX	DISTILLAT	RESIDU
kg/h	59746.	17628.00	22035.00	37711.00
LB/h	131718.00	38863.00	48579.00	83139.00
MW	91.5	72.8	78.20	101.60
M ³ /h(15°C)	86.895	27.25	34.055	52.84
DENSITE	0.6876	0.647	0.647	0.7136

Tableau (5.4). Données du design de la colonne C105 .

DEBITS	ALIMENTATION	REFLUX	DISTILLAT	RESIDU
IC ₄	1.3	1.90	1.30	0.
NC ₄	5.90	4.70	5.90	0.
IC ₅	126.1	100.9	126.1	0.
NC ₅	257.70	206.90	257.70	0.
C ₆	211.00	168.80	211.00	0.
C ₇	753.10	15.30	19.10	734.00
C ₈	84.00	0.	0.	84.00
TOTAL LBMOL/H	1439.10	496.90	621.10	818.00

Tableau(5.5). Compositions molaires cas design.

L'énergie au bouilleur est de $1.73 \cdot 10^6$ kcal /h et celle du condenseur est $3.61 \cdot 10^6$ kcal /h. La pression d'entrée de l'alimentation est 15.2 Bar , la pression dans la colonne est de 0.88Bar le taux de reflux est de 1.8. La température de l'alimentation est de 93°C. Les valeurs de la simulation sont groupées dans le tableau (5.5).

	$x_D(IC_5)$	$x_B(IC_5)$	$T_{\text{Rebo}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Condens}}(^{\circ}\text{C})$	$T_B(^{\circ}\text{C})$	$Q_R \cdot 10^{-6}$ (kcal/h)	$Q_C \cdot 10^{-6}$ (kcal/h)
Design	0.203	0.	62	46	117	1.73	3.61
Simulation	0.2029	$2.11 \cdot 10^{-7}$	60.245	41.989	111.916	3.392*	3.634

Tableau (5.6). Comparaison entre les valeurs du design et celles de la simulation.

Les résultats sont concordant; sauf pour l'énergie au bouilleur cette dernière étant supérieure à celle donnée par le design . Mais en introduisant l'alimentation à une température de 125°C, au lieu de 93°C, on remarque que la valeur donnée par le simulateur sera de $1.73 \cdot 10^6$ kcal/ h , qui est égale à celle du design.

Cette température est la même que celle de la marche actuelle de la colonne Voir fig(5.5). On remarque dans le bouilleur que les compositions des légers IC_{5<} sont négligeables, et il ne reste pratiquement que des lourds.

DEBITS	ALIMENTATION	REFLUX	DISTILLAT	RESIDU
IC ₄	1.3	1.90	1.30	0.
NC ₄	5.90	4.70	5.90	0.
IC ₅	126.1	100.9	126.1	0.
NC ₅	257.70	206.90	257.70	0.
C ₆	211.00	168.80	211.00	0.
C ₇	753.10	15.30	19.10	734.00
C ₈	84.00	0.	0.	84.00
TOTAL LBMOL/H	1439.10	496.90	621.10	818.00

Tableau(5.5). Compositions molaires cas design.

L'énergie au bouilleur est de $1.73 \cdot 10^6$ kcal /h et celle du condenseur est $3.61 \cdot 10^6$ kcal /h. La pression d'entrée de l'alimentation est 15.2 Bar , la pression dans la colonne est de 0.88Bar le taux de reflux est de 1.8. La température de l'alimentation est de 93°C. Les valeurs de la simulation sont groupées dans le tableau (5.5).

	$x_D(IC_5)$	$x_B(IC_5)$	$T_{\text{tête}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{condens}}(^{\circ}\text{C})$	$T_B(^{\circ}\text{C})$	$Q_B \cdot 10^{-6}$ (kcal/h)	$Q_C \cdot 10^{-6}$ (kcal/h)
Design	0.203	0.	62	46	117	1.73	3.61
Simulation	0.2029	$2.11 \cdot 10^{-7}$	60.245	41.989	111.916	3.392*	3.634

Tableau (5.6). Comparaison entre les valeurs du design et celles de la simulation.

Les résultats sont concordant; sauf pour l'énergie au bouilleur cette dernière étant supérieure à celle donnée par le design . Mais en introduisant l'alimentation à une température de 125°C, au lieu de 93°C, on remarque que la valeur donnée par le simulateur sera de $1.73 \cdot 10^6$ kcal/h , qui est égale à celle du design.

Cette température est la même que celle de la marche actuelle de la colonne Voir fig(5.5). On remarque dans le bouilleur que les compositions des légers IC_{5<} sont négligeables, et il ne reste pratiquement que des lourds.

5.3.1.2. Simulation du cas actuel :

Dans la simulation du cas actuel on a pris les hypothèses suivantes :

1. La composition de la charge initiale correspond à celle du constructeur.
2. Les pertes de charge sont constantes.
3. L'efficacité est maximale sur chaque plateau .
4. Les données de la simulation sont prises comme moyenne d'une journée de marche.
5. Soutirage vapeur au deuxième plateau pour simuler le condenseur partiel.
6. Les retenues vapeurs sont négligeables.

Données du cas réel :

- Pression de tête :	0.9 bar .
- Température d'entrée de l'alimentation	125 °C
- Pression d'entrée de l'alimentation	15.2 bar
- Température de sortie E 125	108 °C
- Température au sommet	71.6 °C
- Température du reflux	39.4°C
- Température au quatrième plateau	94.6°C
- Température au deuxième plateau	95.6°C
- Débit du résidu	368.209 kmol/ h
- Débit du distillat	232.356 kmol/h
- Débit d'alimentation	614.502 kmol/h
- Reflux	0.59

Les résultats de la simulation sont données ci dessous

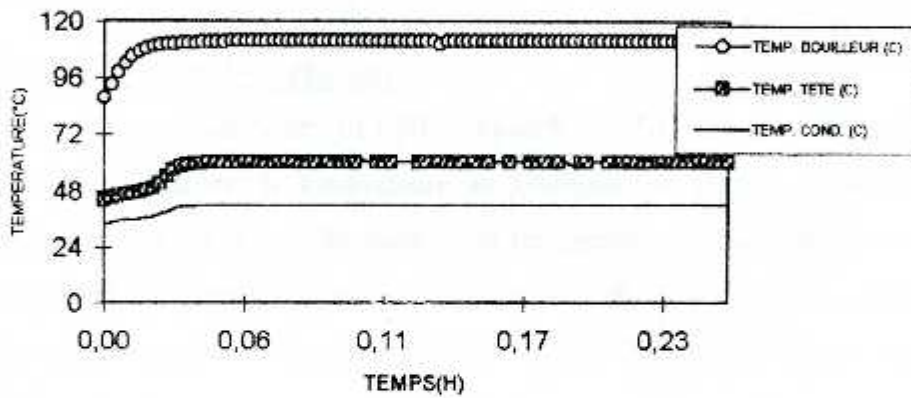
	$T_{tête}(°C)$	$T_{COND}(°C)$	$T_B(°C)$	$Q_B 10^{-6} (kcal/h)$	$Q_C 10^{-6} (kcal/h)$
Cas réel	71.6*	39.4	108	-	-
Cas simulation	60.947	34.516	109.038	1.39	2.767

Tableau (5.7). Comparaison des résultats de la simulation avec le cas réel.

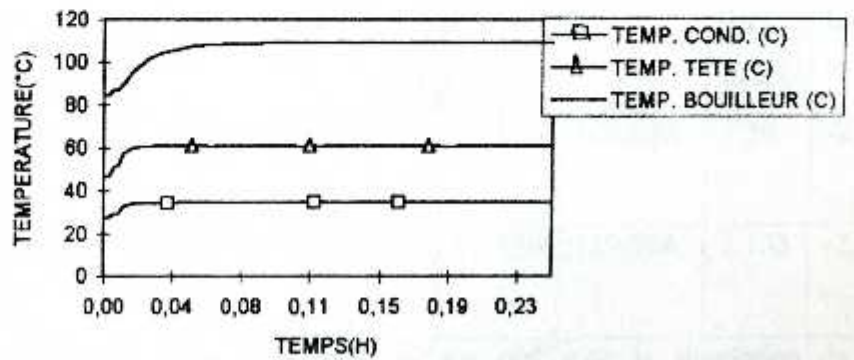
La température de tête est élevée de 10°C cela peut être dû à :

1. Les retenues dans la colonne ne sont pas constantes .
2. La composition de la charge ne correspond pas à celle indiquée par le constructeur.
3. Le débit de la charge n'est pas constant.

La variation de la température en fonction du temps est donnée fig(5.6).



Fig(5.5). Variation de la température cas design



Figure(5.6) Variation de la température(cas réel)

5.4. Simulation des perturbations :

Dans ce qui va suivre on va procéder à quelques perturbations et voir les effets qu'elles provoqueront.

- Perturbation sur le débit de l'alimentation.
- Température de la charge augmentée.
- Variation de la composition de l'alimentation.
- Variation du taux de reflux.

Nous donnons aussi deux scénarios de démarrage; l'un simulant une colonne vide; l'autre simule une colonne remplie.

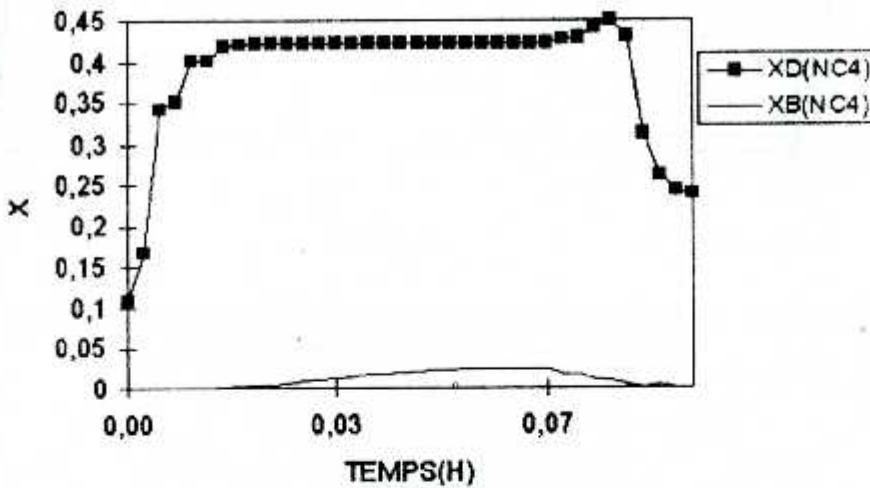
5.4.1. Variation du débit de la charge :

Le débit de l'alimentation varie 614.502 kmol/h à 307.251 kmol/h . La colonne est initialement vide; au départ la température au bouilleur est élevée. Quand la charge de l'alimentation diminue on a une élévation de la température au bouilleur. Pour ce cas là, le fonctionnement de la colonne s'approche de celui de la distillation en discontinue (batch). La séparation est menée jusqu' a disparition partielle ou totale de l'un (tous) des composé (s) du bouilleur.

Les coupes légères n'auront pas le temps de descendre au bas de la colonne; mais elles s'évaporont directement à l'entrée de la colonne.Voir figure(5.7)

	$x_D(nC_5)$	$x_B(nC_5)$	$T_{\text{tête}}$ (°C)	T_{COND} (°C)	T_B (°C)	Q_B 10^6 kcal/h	$Q_C 10^6$ kcal/h
Cas réel	0.422	$2.758 \cdot 10^{-2}$	60.947	34.516	109.038	1.39	-2.767
Diminution du débit d'alimentation	0.239	$3.054 \cdot 10^{-7}$	74.777	49.436	119.924	2.103	-2.959

Tableau (5.8). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de la diminution du débit de l'alimentation.



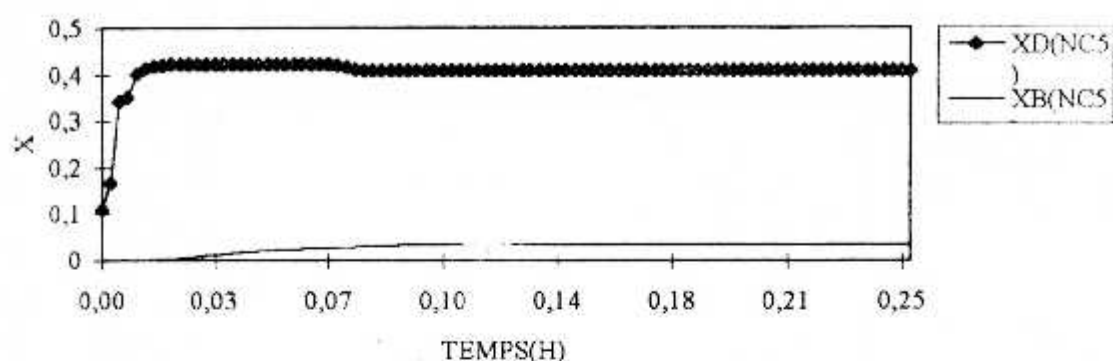
Figure(5.7).Variation de la composition molaire aux bouilleur et condenseur(perturbation de l'alimentation)

5.4.2. Augmentation de la température de la charge :

On augmente la température de l'alimentation de 125°C à 130°C ; alors la température au bouilleur décroît presque linéairement et on remarque une augmentation de la température en tête de colonne et au condenseur. L'augmentation de la température de la charge influe sur la volatilité des composés de l'alimentation. Voir figure(5.8)

	$x_D(nC_5)$	$x_B(nC_5)$	$T_{\text{tête}}$ (°C)	T_{COND} (°C)	T_B (°C)	$Q_B \cdot 10^{-6}$ kcal/h	$Q_C \cdot 10^6$ kcal/h
Cas réel	0.422	$2.758 \cdot 10^{-2}$	60.947	34.516	109.038	1.39	-2.767
Augmentation de la température de l'alimentation	0.409	$3.615 \cdot 10^{-2}$	62.387	35.352	107.372	1.2	-2.792

Tableau (5.9). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de l'augmentation de la température de l'alimentation.



Figure(5.8) Variation de la composition molaire au condenseur et au bouilleur (Perturbation sur la température de la charge).

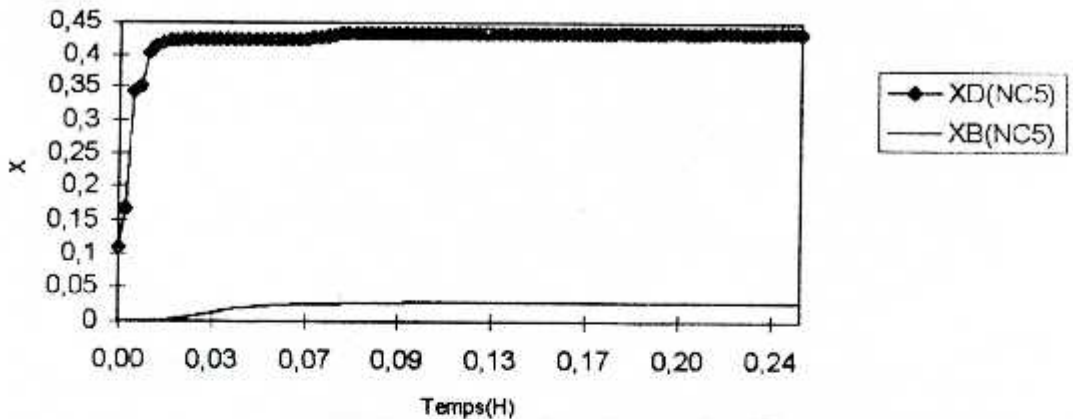
5.4.3. Perturbation sur la composition de la charge :

L'élimination de IC_4 et NC_4 de la composition de la charge n'influe pas beaucoup sur la nature de la séparation et ceci est dû à la faible quantité initiale de ces deux composés dans l'alimentation, et du fait qu'ils sont très volatiles.

Ils s'évaporent presque instantanément au plateau d'alimentation; ce qui rend leur influence très négligeable aux plateaux du dessous et surtout au bouilleur. L'influence des légers est sentie aux plateaux de tête de la colonne et surtout au condenseur. Voir figure(5.9)

	$x_D(nC_5)$	$x_B(nC_5)$	$T_{\text{tête}}$ (°C)	T_{COND} (°C)	T_B (°C)	Q_B 10^6 kcal/h	Q_C 10^6 kcal/h
Cas réel	0.422	$2.758 \cdot 10^{-2}$	60.947	34.516	109.038	1.39	-2.767
Perturbation sur la composition de l'alimentation	0.434	$2.844 \cdot 10^{-2}$	61.171	35.575	108.925	1.396	-2.763

Tableau (5.10). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de l'élimination de iC_4 , nC_4 de la composition de la charge.



Figure(5.9)Composition molaire au condenseur et au bouilleur.(perturbation sur la composition de la charge).

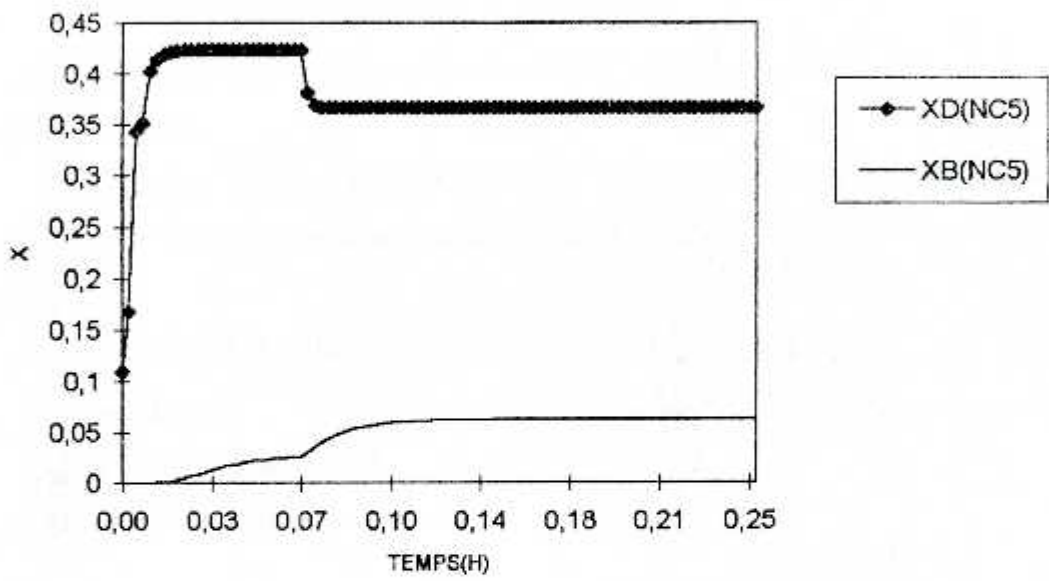
5.4.4. Variation du taux de reflux :

La diminution du taux de reflux de 0.59 à 0.3 influe sur l'état thermique de la colonne. Les fractions liquides diminuent sur les plateaux, ce qui provoque une augmentation des températures en tête et au condenseur. L'effet inverse se produit au bouilleur. On aura une mauvaise séparation de NC_5 puisque sa composition diminue au ballon de recette.

L'ajustement du taux de reflux, peut influencer la sélectivité de l'opération de distillation. Voir figure(5.10)

	$x_D(nC_5)$	$x_B(nC_5)$	$T_{tête}$ (°C)	T_{COND} (°C)	T_B (°C)	Q_B 10^{-6} kcal/h	$Q_C 10^{-6}$ kcal/h
Cas réel	0.422	$2.758 \cdot 10^{-2}$	60.947	34.516	109.038	1.39	-2.767
Diminution taux de reflux	0.367	$6.21 \cdot 10^{-2}$	67.721	38.299	101.994	0.844	-2.362

Tableau (5.11). Comparaison de la simulation du cas réel avec la simulation de la diminution du taux de reflux.



Figure(5.10)Composition molaire au bouilleur et au condenseur(diminution du taux de reflux)



Les perturbations influent sur la qualité du produit final, et l'influence causée par ces perturbations est sentie suivant les spécificités du produit voulu ; se qui rend l'automatisation du contrôle et de la régulation de cette colonne plus que nécessaire.

5.5. Scénarios de démarrages :

Les types d'arrêt qui peuvent survenir sont de deux sortes :

- 1- Accidentelle (coupure de courant, incendie au four , panne technique ...)
- 2 - Arrêt d'entretien.

Le démarrage de la colonne dans ses deux cas se fait soit à colonne vide, ou à colonne remplie; on a essayé de reproduire les deux modes de démarrages en supposant les étapes suivantes :

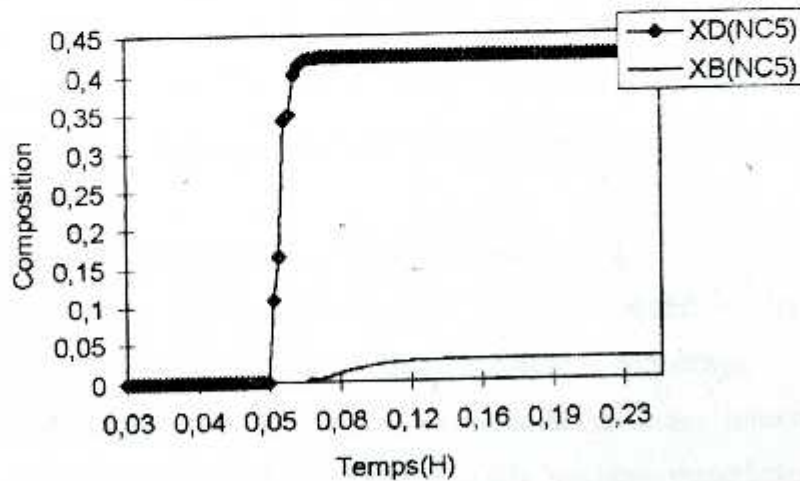
1. Préchauffe du bouilleur.
2. Remplissage.
3. Distillation à reflux infini.
4. Distillation à reflux constant.

On remarque sur fig.(5.11) et fig.(5.12) deux phases distinctes, la première correspond à l'étape de démarrage (préchauffe du bouilleur remplissage des plateaux , reflux infini) et ensuite la phase ou le régime est établi..

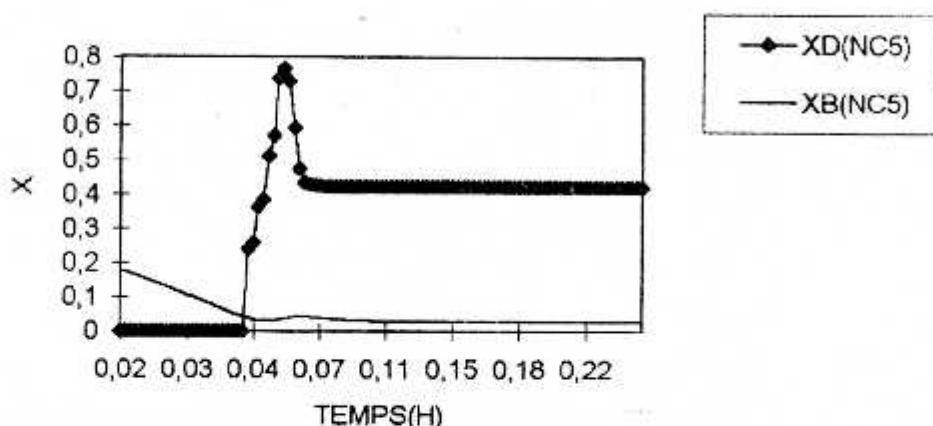
Les conditions initiales du problème influent sur le démarrage, mais n'influent pas sur les valeurs finales de l'état stationnaire(T_B , T_{cond} , x_D , x_B) .

	$x_D(nC_5)$	$x_B(nC_5)$	$T_{tête}$ (°C)	T_{COND} (°C)	T_B (°C)	$Q_B \cdot 10^{-6}$ kcal/h	$Q_c \cdot 10^{-6}$ kcal/h
Cas réel	0.422	$2.753 \cdot 10^{-2}$	60.947	34.516	109.038	1.39	-2.767
Scénario de démarrage à vide	0.422	$2.758 \cdot 10^{-2}$	60.946	34.515	109.035	1.594	-2.767
Scénario de démarrage colonne remplie.	0.422	$2.758 \cdot 10^{-2}$	60.946	34.515	109.037	1.394	-2.767

Tableau(5.12) Comparaison de la simulation du démarrage colonne remplie avec le cas de démarrage colonne vide.



Figure(5.11). Variation de la composition au bouilleur et aucondenseur(Scénario de démarrage à vide).



Figure(5.12)Variation de la composition au bouilleur et au condenseur(Scénario de démarrage colonne remplie),

5.6. Conclusion

L'objectif de ce travail était l'étude du comportement dynamique de la colonne C105(colonne de redistillation à la raffinerie d'Alger). Deux exemples théoriques sont pris comme problèmes tests.

Le premier exemple Benzène , Toluène ,O-Xylène a permis l'ajustement des paramètres de la simulation. Le deuxième exemple a permis la définition des événements ou étapes de la simulation, et de choisir la meilleure stratégie de démarrage.

En se basant sur toutes ces connaissances et ceux du cas design, nous avons étudié le cas réel. Pour rendre cette étude plus générale on a pris quelques perturbations et ,en fin on propose deux scénarios de démarrage.

En conclusion on a vu la nécessité d'un contrôle adéquat pour maintenir la colonne à son régime stable ce qui améliore la qualité et la productivité de l'installation.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE.

L'objectif de ce travail était l'étude du comportement dynamique de la colonne C105 (colonne de redistillation à la raffinerie d'Alger). Les travaux ont été réalisés à l'institut de chimie industrielle de l'université de Blida et au niveau de la raffinerie d'Alger. Les calculs ont été exécutés à l'aide du Logiciel Prosim Batch Colonne.

Pour effectuer des tests préliminaires, deux types de mélanges tirés de la littérature ont été choisis. Le premier mélange composé de trois constituants, Benzene, Toluene, O-Xylene. Il a permis l'ajustement des paramètres de la simulation. Les compositions molaires au distillat du BENZENE, TOLUENE, O-XYLENE sont respectivement 0.14, 0.43, 0.43. Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature.

Le deuxième mélange, formé de l'isobutane et de n-pentane, a permis la détermination de la procédure de démarrage tel que le préchauffe du bouilleur, le remplissage des plateaux, la distillation à reflux infini et la distillation à reflux fini. Nous avons trouvé des températures comparables avec celles données en littérature.

Par la suite nous avons extrapolé ce raisonnement pour l'étude d'une colonne réelle, en passant par l'étude du cas design. La similitude des résultats de simulation et des données du design nous a permis d'aborder le cas réel. Le premier constat à faire est que la charge actuelle ne correspond pas à la charge prévue par le constructeur, ce qui influence considérablement les paramètres de suivi, à titre d'exemple la température en tête de colonne cas design est de (62°C), et pour le cas actuel elle est de (71,6°C). Cela peut être dû à la nature de la charge actuelle qui a changé de composition, et aux perturbations qui peuvent survenir lors du fonctionnement de la colonne. Nous avons simulé quelques perturbations pouvant avoir des effets sur la nature et la qualité du produit. Nous avons remarqué qu'une diminution de 50% du débit d'alimentation conduit à la disparition totale des légers au bouilleur, la distillation se comporte alors comme une distillation batch.

D'autre part nous avons constaté qu'une augmentation de la température de la charge influe sur la volatilité des composés.

L'élimination de l'isobutane et du n-butane, n'avait pas une grande influence puisque ces composés étaient en faible quantité dans la charge, mais une réduction du taux de reflux de 0.59 à 0.3 provoquait une augmentation de la température de tête de la colonne. L'ajustement de ce taux de reflux influencerai la sélectivité de l'opération de distillation. Toutes ces perturbations qui altèrent le bon déroulement de la distillation sont à l'origine de l'arrêt total de la colonne. Les arrêts peuvent être de natures différentes, soit des arrêts accidentels tel que les coupures de courant électrique, les arrêts de fonctionnement des aeroréfrigérants, soit des arrêts programmés pour des besoin de maintenance et d'entretien. La problématique était de définir les procédures de démarrage après ces arrêts, à cette fin nous avons proposé deux scénarios de démarrage, l'un simulant le démarrage avec la colonne vide au départ. Le second simulant le démarrage avec la colonne remplie au départ. La nécessité d'un système de contrôle et de régulation automatique et fiable se fait de plus en plus sentir.

Cependant une étude future complète nécessite la prise en considération des :

- Données réelles (basées sur des analyses chromatographiques) sur la nature de la charge, puisque cette dernière n'est pas stable en été comme en hiver.
- Dimensions réelles des plateaux, pour calculer les retenues sur chaque plateau.
- Prendre l'alimentation comme fonction du temps et non pas comme valeur constante.
- Couplage du problème dynamique-optimisation.
- Prendre la colonne non pas comme une entité isolée mais un élément dans un ensemble.
- Étude de l'aspect contrôle de la colonne.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. J.Vidal . " Thermodynamique méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique " .
- [2]. I.Sandler . "Chemical and engineering thermodynamics " . John wiley .(1989)
- [3]. R.C. Reid et all . " The properties of gases and liquids" .Mac -graw hill .(1977).
- [4]. J.M.Smith . "Introduction to chemical engineering thermodynamics". Mac graw hill.(1987)
- [5]. J.M. Le lann . "Développement d'une banque de donnée thermodynamique au sein d'un simulateur" . Thèse d'état. Institut National de Toulouse (France) . (1983). Technip(Paris)(1973).
- [6]. H. Renon . " Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide" . Technip. (1971)
- [7]. M.Meziane . "Étude de l'impact du choix du modèle thermodynamique sur une opération de rectification " . Mémoire. Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie).Juin (1994)
- [8]. R.G. E. Franks. " Hybrid Simulation of Multistage Systems Dynamics " . Chemical Engineering Progress .(Vol .60, No .3),(March .1964)
- [9]. D.E.Lamb ,R.L.Pigford and D.W.T.Rippin . " Characteristics and analogue Simulation of Distillation Columns". Chemical Engineering Progress Symposium Series (Vol.57.No.36)
- [10]. Rose, Arthur ,and R.C.Johnson .Chem.Eng.Prog.(Vol.49.NO.1, pp 15), (1955)
- [11]. E.L.Meadows. " Multicomponent Batch Distillation Calculation on a Digital Computer " . Chemical Engineering progress Symposium Series (Vol. 59 .No .46)
- [12]. G.P.Distuffano. " Mathematical modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations" . AIChE journal .(January).(1968)
- [13]. J.B.Cailaud and L.Padmanabhan. "An Improved Semi-Implicit Runge-Kutta Méthode for Stiff System" .Chemical Engineering Journal (2) (1971)
- [14]. M.L.Michelsen . "An Efficient General Purpose Methode for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations". AIChE Journal (Vol .22 ,No .3) (1976)
- [15]. H.H Rosenbrock . " Some General Implicit Process for the Numerical Solution of Distillation equations" .
- [16]. S.Gallun ,and C.D .Holland . "Gears Procedure for the Simultaneous Solution of differential and Algebraic Équations with Application to Unsteady State Distillation Problems". Computer and Chemical Engineering. (Vol.6.No.3.pp 251-244 (1982)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17]. W.J.Cook ,J.Klatt ,and C.B.Brosilow. " Simulation of Large Scal Dynamic System II.A Modulator for the Dynamic of Distillation Systems" . Comput.Chem.Eng.(Vol .11. NO.3 ,pp 225-264), (1987)
- [18]. C.B.Chung and J.B.Riggs . " Dynamic Simulation and non Linear Model Based Product Quality Control of a Crude Tower" . AIChE Journal (Vol .41,No.1),(January 1995)
- [19]. J.F.Boston , and I.Britz . " An Advanced System for the Simulation of Batch Distillation Operations".Chemical Process Design .
- [20]. PROSIM ." Manuel d'utilisation de Prosim Bach Colonne " France . (1998).
- [21]. W.Luyben. " Process Modeling , Simulation and Control , for Chemical Engineering " . Mac Graw -Hill (1973).
- [22]. P.Trambouze ,H.Van Landeghem ,J.P.Wauquier.Les Réacteurs Chimiques .Concéption , Calcul et Mise en oeuvre .Technip .(1984)
- [23]. P.S. BUCKLEY ,L.W.Lubyen and J.P.Shunta. " Design of Distillation Column Control Systems" . Instrument Society of America. (1985)
- [24]. P.A. Schwertzer . "Hand Book of Separation Techniques for Chemical Engeneers" .Mac graw Hill .(1979)
- [25]. W.F.Ramirez . " Computational Methods for Simulation" .Butterworth .(1989)
- [26]. C.A.Ruiz , I.I. Cameron ,and R.Gani . "A Generalized Dynamic Model for Distillation Column III. Study of Start up Operation" .Comput.Chem.Eng.(Vol. 12. No.1 . pp 1- 14) .(1988).
- [27]. A.Lucia , and X.Wang . " Complex Domain Process Dynamics" . IND;Eng .chem.Res, (34), pp 202-208 (1995)
- [28]. A.Bouktab et S.Ferroukhi . " Simulation Dynamique d'une Colonne de Réctification " . Mémoire. Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie). Juin (1995) .
- [29]. M .Boumehira. " Application des modèles thermodynamiques aux mélanges ternaires " . Mémoire. Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie). . (1994) .
- [30]. A.Krishnemarthy . " Development of an non Equilibrium Stage Model and its application to Multicomponent Separation Process simulation and design " . Departement of Chemical engineering (1984)
- [31]. E. B .El hachemia . "Sélection de modèles thermodynamiques pour le calcul des paramètres de fonctionnement de la séction de séparation haute pression de l'unité de traitement de gaz module 2 de Hassi- Rmel". Mémoire .Institut de Chimie Industrielle de l'université de Houari Boumediène (Algérie) .Juin (1996)
- [32]. R . Abdoulaev . " Théorie et Calcul de la Réctification des Mélanges Complexes". INHC. Bumerdes.
- [33]. D.M^c.Cracken and W. I. Salon . " Computing for Engineers and Scientists with FORTRAN 77" . John Wiley and Sons .INC .(1988)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

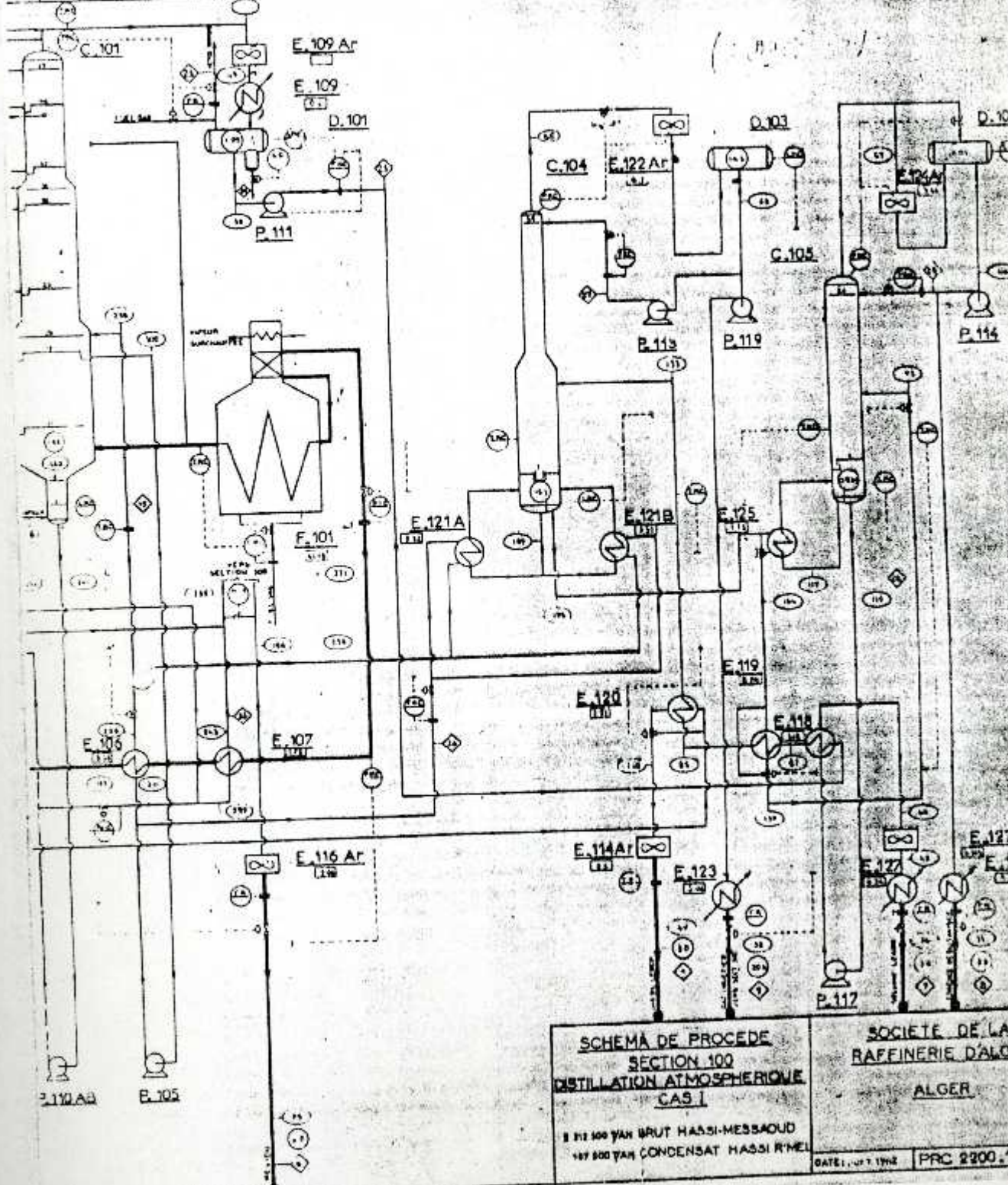
- [34]. A.M .Peiser ,and S.S .Grover. "Dynamic Simulation of Distillation Tower ". Chem ical Engineering Progress.(Vol.58, No9)(September , 1962)
- [35]. G.B.Ferraris . "A Powerful Improvement of the Global Newton -Raphson Method for Multistaged Multicomponent Separators" . Computers and Chemical Engineering (Vol .7 .No 2. pp 73 -85) , (1983)
- [36]. R.S.H. Mah ,S.Michelson and R.W.Sargent . "Dynamic behavior of Multi-Component Multistage Systems Numerical Methods for the Solution" . Chemical Engineering Science (Vol.17. pp.629-639) , (1962)
- [37]. L.Fele ,J.Gollob , and V.Grilic . " Separation Using Batch Rectification ".Chem .Biochem.Eng .Q.6(4)181-188(1992)
- [38]. P.Skovborg ,and M.L.Michelsen . "A Flexible Algorithm for Simulation and Optimisation of Continuous Distillation" . European Symposium on Computer Aided Process Enginneering-1
- [39]. G.Braoudakis . " Modélisation des Colonnes à Distiller Simplification et application à la Simulation". Thèse.Université Scientifique et Médicale de Grenoble .(1975)
- [40]. S.Belkahla ,et N.Gallouz . " Modélisation et Simulation d'une Unité de Fractionnement du GPL dans la région T.F.T". Mémoire . Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie).(1998)
- [41]. A.Abada , M.Rebiha . " Concéption de la Séction de Fractionnement de l'unité d'Extraction de GPL dans la région RHOUDS NOUSS". Mémoire. Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie),(1998)
- [42]. H.A .Luther and all . " Aplllied Numerical Methods " . John Wiley and Sons .New York (1969)
- [43]. P.Wuitier et autres . " Raffinage et Génie Chimique ".Technip (1972)
- [44]. R.G.E .Franks . " Modeling and Simulation In Chemical Engineering" . John Wiley and Sons (1972)
- [45]. Z.Djellata ,A.H.Berrazig . " Contribution à la détermination des propriétés des corps purs et des fractions pétrolières" . Mémoire . Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie) (1996).
- [46]. D. Ait Ouazzou. " Modélisation et Simulation de Procédé de Réctification du Pétrole Brut Application Industrielle".Mémoire de Magister. Institut de Chimie Industrielle.Université de Blida (Algérie).(1998).

ANNEXES

NO	REF. COM	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE
1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

NO	REF. COM	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE	REF. DE
1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100	100	100	100	100

○ TEMPERATURE °C
 ○ PRESSION kg/cm² abs.
 □ m³ brut/h



SCHEMA DE PROCEDE
SECTION 100
DISTILLATION ATMOSPHERIQUE
CAS I
 8 100 TON BRUT HASSI-MESSAOU
 100 000 TON CONDENSAT HASSI R'MEL

SOCIETE DE LA
RAFFINERIE D'ALGER
ALGER
 DATE: 10/7/1962 PRC 2200.1

