République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : *Procédés Pharmaceutiques*

Thème

Simulation Statique de la Distillation Azéotropique en Utilisant le Simulateur de Procédés ASPEN PLUS® : Application aux Mélanges Binaires Acétone/Méthanol et Acétone/Chloroforme

Présenté par :
Imène KRELIFAOUI
Nabila BOUNASLA

Dirigé par :
Dr. Chérif SI MOUSSA

Promotion : 2015-2016

Remerciements

Tout d'abord, louange est à ALLAH le plus gracieux et le plus miséricordieux sans qui rien n'aurait pu être atteint. Nous remercions ALLAH pour la force et la détermination qu'IL nous a accordé pour accomplir ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont au Dr. Chérif Si-Moussa pour avoir proposé et dirigé ce travail ainsi que pour ses efforts énormes et ses conseils qu'il nous à procuré tout au long de ce projet de fin d'études.

Nous tenons, par la même occasion, à adresser les remerciements les plus sincères au président et aux membres du jury pour avoir réservé de leur temps afin d'examiner ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nos remerciements spéciaux et du fond du cœur vont à nos parents bien-aimés pour tout ce qu'ils ont fait pour nous.

Sans omettre bien sûr de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation du présent travail.

Merci

Dédicace

Après des jours et des nuits de travail et de sacrifice je suis arrivé à un jour Qui est le jour le plus important Dans la vie universitaire de chaque étudiant, Je dédie ce modeste travail à :

Mes chères parents, ma sœur et sa petite fille FERIEL, mes deux frères

Mon fiancé et sa famille

Mes cousines YASMINA, SEMIA et sa fille SEREN

Mes amies et mon binôme NABILA

ET toute ma famille qui ma Soutenue dans les moments les plus difficiles que Allah les protège tous.

À tous ceux qui sont proches de mon cœur Et dont je n'ai pas cité les noms

Imène

Dedicaces

Je dédié ce modeste travail :

À mes premiers professeurs dans la vie, ma tendre
Mère et mon cher père qui mon comblés d'amour et
D'affection, qui mon toujours encouragé durant
Toutes mes années d'étude et dans les moments
Les plus difficiles

À mes chères frères Ayoub, Mohamed et ma sœur
Amina et les petits Hiba et Abd Aldjalil

À mon grand-père et ma grand-mère.

À mes chers oncles et leurs épouses, mes tantes et
Leurs épouse ainsi que tous mes cousins et cousines.

À toute ma famille maternelle et paternelle.

À mes amies.

À mon binôme Imène et sa famille.

À ma promotion 2015/2016 sans exception.

À tout les personnes que je n'ai pas citées mais
Que je porte dans mon cœur.

Enfin, je me permets de dédier ce travail à tous
Ceux qui luttent pour le savoir en souhaitant
Apporter un plus à la chimie

Nabila

الملخص

محاكاة ثابتة في الزمن لعمليات التقطير الأزيوتروبي باستخدام حزمة البرمجيات لمحاكاة العمليات ASPEN PLUS®: التطبيق على المخاليط الثنائية الأسيتون/الميثانول والأسيتون/ الكلوروفورم.

الهدف من هذا العمل هو محاكاة ثابتة في الزمن لعملية التقطير الأزيوتروبي لمخاليط غير مثالية من المذيبات العضوية، وذلك بسبب استخدامها الواسع في عمليات تصنيع الأدوية، وهذا باستعمال حزمة البرمجيات لمحاكاة العمليات **ASPEN PLUS®** . في هذا السياق تمت دراسة خليطين ثنائيين (أسيتون-ميثانول و أسيتون-كلوروفورم). الأول يشكل أزيوتروب متجانس ذو نقطة غليان دنيا بينما الثاني يشكل أزيوتروب متجانس ذونقطة غليان قصوى.

في هذا السياق تم دراسة اثنين من الأساليب الأكثر شيوعا لفصل حالة الأزيوتروب المتجانس الثنائي: التقطير بتغيير الضغط والتقطير الإستخراجي .يكون الأول فعالا إذا كان مكونُ حالة الأزيوتروب يتغير بشكل كبير مع الضغط، بينما يكون الثاني فعالا إذا وُفر له مذيب مناسب. تتطلب كلتا الطريقتين عمودين للتقطير. حالة الأزيوتروب التي لديها درجة غليان دنيا في 1atm تحتوي 77.6% mol من الأسيتون في درجة حرارة 328k، بينما في 10atm يكون مُكوّن الأزيوتروب 37.5%mol من الأسيتون في درجة حرارة 408k. يشير هذا التغيير الكبير في التكوين إلى أن الفصل بتغيير الضغط سهل وقابل للتنفيذ. وحالة الأزيوتروب المتجانسة التي لديها درجة غليان قصوى في 0.77atm يكون المكوّن الأزيوتروبي 34.51%mol من الأسيتون في درجة حرارة331k، بينما في10atm المكون الأزيوتروبي يكون 28.22mol من الأسيتون في درجة حرارة 429.6k ، يشير هذا التغيير الطفيف إلى أن الفصل بتغيير الضغط أكثر صعوبة. تم استخدام الماء و ثنائي ميثيل سلفوكسيد كمذيب للتقطير الإستخراجي في كل من المخاليط ، الأسيتون/ ميثانول و الأسيتون/ كلوروفورم على التوالي. اعتبرت المحاكاة في النظام الثابت لتقطير ثابت الغليان باستعمال هاتين الطريقتين لكلا النظامين. و يبين جدوى و منافع استخدام أجهزة محاكاة العملية للمحاكاة و التصميم و تحقيق الأمثلية لعمليات التقطير الأزيوتروبي كأسلوب لفصل المخاليط غير المثالية في صناعة المستحضرات الصيدلانية. من أجل كلا النظامين، يكون التقطير الأزيوتروبي بتغيير الضغط أكثر تكلفة من التقطير الإستخراجي سواء كان من حيث التكلفة الاستثمارية و تكلفة استهلاك الطاقة، و مع ذلك يتم تجنب تلوث المنتج، والتي يمكن أن تكون مصدر قلق في بعض التطبيقات.

الكلمات المفتاحية :تقطير الأزيوتروبي، أجهزة محاكاة عملية، خليط غير مثالي، توازن سائل- بخار، توازن سائل- سائل، تقطير بتغيير الضغط، تقطير استخراجي.

Résumé

Simulation Statique de la Distillation Azéotropique en Utilisant le Simulateur de Procédés ASPEN PLUS® : Applications aux Mélanges Binaires Acétone/Méthanol et Acétone/Chloroforme.

Le but de ce travail est la simulation en régime permanent de la distillation azéotropique de mélanges non idéaux constitués de solvants organiques, en raison de leur utilisation très répandu dans les processus de fabrication de produits pharmaceutiques, en utilisant le package de simulateur de procédés **ASPEN PLUS®**. Dans ce contexte, nous avons étudié deux systèmes binaires (Acétone/Méthanol et Acétone/Chloroforme). Le premier présente une azéotrope homogène à point d'ébullition minimum alors que le deuxième présente une azéotrope homogène à point d'ébullition maximum. Les deux méthodes les plus courantes pour la séparation des azéotropes binaires homogènes ont été étudiées : la distillation par oscillation de pression et la distillation extractive. La première est efficace si la composition de l'azéotrope change de manière significative avec la pression, la seconde est efficace si un solvant adéquat est disponible. Ces deux méthodes nécessitent deux colonnes de distillation. L'azéotrope homogène à point d'ébullition minimum à 1 atm contient 77.6mol% d'acétone à 328 K alors à 10 atm la composition azéotropique est de 37,5% mol d'acétone à 408 K. Ce grand changement dans la composition suggère une séparation à oscillation de pression assez facile et réalisable. L'azéotrope homogène à point d'ébullition maximum à 0,77 atm, la composition azéotropique est 34.51mol% d'acétone et la température est de 331 K alors qu'à 10 atm, la composition azéotropique est 28,22 mol% d'acétone et la température est 429,6 K. Ce petit changement suggère une séparation à oscillation de pression beaucoup plus difficile. L'eau et le diméthyle sulfoxyde ont été utilisés en tant que solvant pour la distillation extractive de des mélanges acétone/méthanol et acétone/chloroforme, respectivement. La simulation statique de la distillation azéotropique par ces deux méthodes pour les deux systèmes considérés, montre la praticabilité ainsi que les avantages de l'utilisation des simulateurs de procédés pour la simulation, la conception et l'optimisation des procèdes de distillation azéotropiques comme méthodes de séparation des mélanges non-idéaux dans l'industrie pharmaceutique. Pour les deux systèmes, la distillation azéotropique à oscillation de pression est beaucoup plus coûteuse que la distillation extractive à la fois en termes de

coût d'investissement et de coût de consommation d'énergie. Cependant, la contamination du produit est évitée, ce qui peut être une préoccupation majeure dans certaines applications.

Les mots clés : Distillation azéotropique, les simulateurs de procédés, mélange non-idéal, équilibre liquide-vapeur, distillation par oscillation de pression, distillation extractive.

Abstract

Steady-State Simulation of Azeotropic Distillation using ASPEN PLUS® Process Simulator: Application to Binary Mixtures Acetone/Methanol and Acetone/Chloroform.

The aim of this work is the steady-state simulation of azeotropic distillation of non-ideal mixtures of organic solvents, due to their large use in pharmaceutical manufacturing processes, using **ASPEN PLUS®** process simulator package. In this context, two binary systems have been studied (Acetone/Methanol, Acetone/Chloroform). The first one forms a homogenous minimum-boiling azeotrope while the second one forms a homogenous maximum-boiling azeotrope. Two of the most common methods for separating a binary homogeneous azeotrope have been studied: pressure-swing distillation and extractive distillation. The former is effective if the composition of the azeotrope changes significantly with pressure. The latter method is effective if a suitable solvent can be found. Both methods require two distillation columns. The minimum-boiling azeotrope at 1 atm contains 77.6mol% acetone at 328 K whereas at 10 atm the azeotropic composition is 37.5 mol % acetone at 408 K. This large shift in composition suggests a quite easy and feasible pressure-swing separation. The maximum-boiling azeotrope at 0.77 atm, the azeotropic composition is 34.51mol% acetone and the temperature is 331 K whereas 10 atm, the azeotropic composition is 28.22 mol% acetone and the temperature is 429.6 K. This small shift suggests a much more difficult pressure-swing separation. Water and dimethyl sulfoxide were used as solvent for extractive distillation of Acetone/Methanol and Acetone/Chloroform mixtures respectively. The steady state simulation by the two methods for both systems considered, shows the feasibility and the advantages of the use of process simulators for the simulation, the design and the optimization of azeotropic distillation processes as methods of separation of non-ideal mixtures in the pharmaceutical industry. For both systems, pressure-swing azeotropic distillation is much more expensive than extractive distillation in terms of both capital and energy costs. However, product contamination is avoided, which may be an overriding concern in some applications.

Key words: Azeotropic distillation, Process Simulators, non-ideal mixture, vapor-liquid equilibrium, pressure swing distillation, extractive distillation.

Sommaire

Sommaire…….. I

Abréviation ……..V

Nomenclature…. ……VI

Liste des tableaux ……VIII

Liste des figures…..IX

Introduction générale ……1

Chapitre I : Simulateurs de procédés

I.1 Introduction ……..3

I.2 Historique ……5

I.3 Simulateurs de procédés actuels ……...6

I.4 Définition des simulateurs de procédés ……...7

I.5 Objectifs des simulateurs……...7

I.6 Architecture des simulateurs de procédés ……8

I.6.1 Structure d'un simulateur de procédés ……8

I.6.2 Approche de calcul ……..9

I.6.2.1 Approche modulaire séquentielle ……..9

I.6.2.1.1 Avantages et inconvénients de l'approche séquentielle modulaire...11

I.6.2.2 Approche d'équation orientée……...12

I.7 Présentation d'Aspen plus ……...14

I.7.1 Définition…….....14

I.7.2 Les principales caractéristiques d'Aspen ……...15

I.7.2.1 Opérations unitaires et les courants ……15

I.7.2.2 Le calcul des recyclages ……16

I.7.2.3 Le système de propriétés physiques ……...16

I.7.3 Modélisation du procédé avec Aspen ……17

I.7.3.1Construction du schéma de procédé ……...17

I.7.3.2 Les formulaires ……...19

I.7.4 Les principales opérations unitaires……24

I.7.4.1 Alimentations, produits……...24

I.7.4.2 Mélangeurs, diviseurs de débit……...24

I.7.4.3 Les séparateurs formels……..25

I.7.4.4 Flashes et échangeurs……25

I.7.4.5 Les colonnes ……..26
I.7.4.6 Les réacteurs ……..28
I.7.4.7 Pompes et compresseurs……..28
I.7.5 Les modes de calcul……28
I.7.6 L'optimisation……28
I.7.7 Comment accéder aux grandeurs du procédé……29
I.8 Conclusion……...30

Chapitre II : Distillation azéotropique

II.1 Introduction…….. 31
II.2 Historique....……....31
II.3 La distillation……..32
II.3.1 La distillation pharmaceutique.....…….32
II.3.2 Principe……..…33
II.4 Les manières de la distillation…….....34
II.4.1 Distillation discontinue……...….34
II.4.2 Distillation continue…….....34
II.4.3 Distillation sous vide……...34
II.5 Les solutions non idéales……34
II.5.1 Les principales situations qui peuvent causer des solutions non idéales……....35
II.5.2 Mélange azéotropique……..36
II.5.3 Les Types d'azéotrope……36
II.5.4 Les méthodes de distillation des mélanges azéotropique……37
II.5.4.1 La distillation extractive……37
II.5.4.2 Distillation azéotropique par oscillation de pression……..38
II.6 Fondamentaux de l'équilibre vapeur-liquide (VLE)……..39
II.6.1 Pression de vapeur…….....40
II.6.2 Diagrammes binaires de la phase VLE…….....41
II.6.3 Volatilité relative……42
II.6.4 Diagrammes ternaires……..43
II.6.5 Les cartes de la courbe de résidus (MRC) et de la courbe de distillation (DCM)..43
II.6.6 Les points singuliers dans la MRC et de DCM……...44
II.6.7 Les limites de la distillation……45
II.6.8 VLE non idéalité…….....47
II.7 Les relations de la phase d'équilibre……...48

II.7.1 L'équilibre vapeur-liquide……..48
II.7.2 L'équilibre liquide-liquide……..49
II.8 Conclusion…….50

Chapitre III : Simulation

III.1 Introduction…….. 51
III.2 Choix des modèles……...51
III.3 Choix de solvant…….53
III.4 Séparation de l'Acétone-Méthanol……53
III.4.1 La distillation par oscillation de Pression……..53
III.4.1.1 Les équipements utilisés……53
III.4.1.2 Configuration de la simulation…….....54
III.4.1.3 Spécification des propriétés des courants…….....57
III.4.1.4 Spécification des paramètres des équipements…….58
III.4.1.4.1 Configuration des colonnes…….....58
III.4.1.4.2 Spécification des étages d'alimentation et de courant de recyclage…….59
III.4.1.4.3 Spécification de pression entre les plateaux…….....59
III.4.1.4.4 Les Vannes et les Pompes……...60
III.4.1.5 Utilisation de la fonction 'Design Spec/Vary'……60
III.4.1.6 Dimensionnement de la colonne……...61
III.4.1.6.1 Longueur……...61
III.4.1.6.2 Diamètre……62
III.4.1.7 Résultat……63
III.4.1.8 Design de l'état stationnaire……..66
III.4.2 Séparation de l'Acétone-méthanol utilisant la Distillation extractive……..69
III.4.2.1 Configuration de la simulation……..…69
III.4.2.2 Spécification les propriétés des courants……..…70
III.4.2.3 Spécification des paramètres des équipements…….....71
III.4.2.3.1 Configuration des colonnes……71
III.4.2.3.2 Spécification des étages d'alimentation et du courant de recyclage…….....71
III.4.2.3.3 Spécification de pression entre les plateaux……..…72
III.4.2.3.4 Les vannes et les pompes……..….72

III.4.2.3.5 Spécification de mélangeur et de l'échangeur de chaleur 'Heater'……72
III.4.2.4 Résultat de la simulation…….73
III.5 Séparation de l'Acétone-Chloroforme……...77
III.5.1 La distillation par oscillation de pression……....77
III.5.1.1 Configuration de la simulation……....77
III.5.1.2 Spécification des propriétés des courants……78
III.5.1.3 Spécification les paramètres des équipements…….....78
III.5.1.3.1 Configuration des colonnes……..78
III.5.1.3.2 Spécification des étages d'alimentation et du courant de Recyclage……79
III.4.1.3.3 Spécification de pression entre les plateaux……79
III.5.1.3.4 Les vannes et les pompes……79
III.5.1.3.5 Résultat……80
III.5.2 Séparation de l'Acétone-Chloroforme utilisant la distillation extractive……...86
III.5.2.1 Configuration de la simulation…….86
III.5.2.2 Spécification des propriétés des courants…….86
III.4.2.3 Spécification des paramètres des équipements…….87
III.5.2.3.1 Configuration des colonnes…….87
III.5.2.3.2 Spécification des étages d'alimentation et le courant de recyclage……87
III.5.2.3.3 Spécification de pression entre les plateaux……88
III.5.2.3.4 Les vannes et les pompes…….88
III.5.2.3.5 Spécification de mélangeur et de l'échangeur de chaleur 'Heater'……88
III.5.2.4 Résultat……..89
III.6 Etude économique……93
III.7 Etude comparative……96
III.8 Conclusion……96
Conclusion générale et perspective…….....97

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
ACEP	Association de Commerce d'Edition et de Présentation
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
ASPEN	Advanced System For Process Engineering
CISOLID	Solide Conventionnel inerte vis-à-vis des équilibres entre phases
COFE	Environnement de Cape-Open
CPU	Central Processing Unit
DAE	Equation Algébrique Différentiel
MRC	Residue Curve Maps
DCM	Distillation Curve Maps
DMF	Diméthyle Formamide
DMSO	Diméthyle-Sulfoxyde
ENG	Système Anglais
ENIAC	Electronic Numerical Integration And Computer
EO	Equation Orienté
IBM	International Business Machines corporation
MIT	Institut de la Technologie du Massachusetts
MIXED	Mélange de liquide, vapeur et solide
NAE	Equation Algébrique non linéaire
NC	Solide Non Conventionnel
NMP	N-Méthyle Pyrrolidone
NRTL	Non-Random Two Liquid
PACER	Processus Assemblée Case Evaluateur de Routine
SI	Système international
SM	Modulaire séquentiel
TEA	Thermodynamique pour les applications d'ingénierie
UNIFAC	UNIversal Functional Activity Coefficient
UNIQUAC	Universal QUAsi Chemical
VLE	Equilibre Vapeur-Liquide
VLLE	Equilibre Vapeur-Liquide-Liquide

Nomenclature et Symboles

Lecture	Désignation	Unité
A, B, C	Des compositions	(-)
D	Diamètre	m
E	Entraineur	Kmol/h
F	Alimentation	Kmol/h
F	Facteur	(-)
$F_i^{*,l}$	Référence de fugacité de la phase liquide du composant i	(-)
F_i^{l}	Fugacité du composant i dans la phase liquide	Pa
F_i^{v}	Fugacité du composant i dans la phase vapeur	Pa
HP	Colonne à haute pression	(-)
L	Longueur	m
LP	Colonne à basse pression	(-)
NT	Nombre d'étage Total	(-)
n_u	nombre d'unités dans l'usine	(-)
Θ_i^*	Correction poynting pour la pression	(-)
P	pression	atm
P_i^*	La pression de vapeur du liquide du composant i à la température du système	atm
P^s	pression de vapeur	mm Hg
$Q_i^{*,v}$	Coefficient de fugacité du composant i pur à la température du système (T) et la pression de vapeur, tel que calculé à partir de l'équation d'état de la phase vapeur	(-)
Q_i^{v}	Coefficient de fugacité de la phase vapeur du i composant	(-)
QR1	La chaleur fournée par le rebouilleur dans la colonne 1	MW
QR2	La chaleur fournée par le rebouilleur dans la colonne 2	MW
RR	Taux de reflux	(-)
S	Le débit de solvant	Kmol/h
T	Température	K
V_{max}	La vitesse maximale de vapeur	ft / s
x	Composition liquide c'est une fraction molaire	(-)
xB	Fraction molaire du composant dans le résidu	(-)
xD	Fraction molaire du composant dans le distillat	(-)
x_i	Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide	(-)
x_i^{L1}	Fraction molaire du constituant i dans la première phase liquide	(-)
x_i^{L2}	Fraction molaire du constituant i dans la deuxième phase liquide	(-)
y	Composition vapeur c'est une fraction molaire	(-)
y_i	Fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur	(-)
γ_i^{L1}	Le coefficient d'activité de la composante i dans la première phase liquide	(-)
γ_i^{L2}	Coefficient de l'activité de composante i dans la deuxième phase liquide	(-)
z	Composition d'alimentation	(-)

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
α	Volatilité relative	(-)
α_{HL}	La volatilité relative des composants H et L	(-)
γ	Coefficients d'activité	(-)
ρ_v	La densité de vapeur	lb /ft^3

Exposants

Lecture	Désignation
in	Entrée
out	Sortie
s	Saturé

Liste des tableaux

Numéro	Titre du tableau	Page
	Chapitre I	
Tableau I.1	Avantages et inconvénients de l'approche séquentielle modulaire	12
	Chapitre III	
Tableau III.1	Exemples industriels des solvants de la distillation extractive	53
Tableau III.2	Spécification du courant d'alimentation	57
Tableau III.3	Données des colonnes	59
Tableau III.4	Donnés des courants	59
Tableau III.5	Donnés des pressions	59
Tableau III.6	Données des pompes	60
Tableau III.7	Les pressions des vannes	60
Tableau III.8	Spécification du courant d'entrée	70
Tableau III.9	Données des colonnes	71
Tableau III.10	Donnés des courants	71
Tableau III.11	Donnés des pressions	72
Tableau III.12	Données des pompes	72
Tableau III.13	Les pressions des vannes	72
Tableau III.14	Spécification du courant d'alimentation	78
Tableau III.15	Données des colonnes	78
Tableau III.16	Donnés des courants	79
Tableau III.17	Donnés des pressions	79
Tableau III.18	Données des pompes	79
Tableau III.19	Les pressions des vannes	80
Tableau III.20	Spécification du courant d'entrée	86
Tableau III.21	Données des colonnes	87
Tableau III.22	Donnés des courants	87
Tableau III.23	Donnés des pressions	88
Tableau III.24	Données des pompes	88
Tableau III.25	Les pressions des vannes	88
Tableau III.26	La Base de l'économie et de dimensionnement des équipements	94
Tableau III.27	Résultat de la conception de la distillation azéotropique du mélange acétone-méthanol.	95
Tableau III.28	Résultat de la conception de la distillation azéotropique du mélange acétone-chloroforme.	96

Liste des figures

Figure	Titre de la figure	Page
	Chapitre I	
Figure I.1	Différences entre la simulation(a), la conception(b), et optimisation(c)	4
Figure I.2	Architecture des simulateurs de procédés	8
Figure I.3	Architecture logicielle de simulation d'une équation-Orientée	13
Figure I.4	Interface Aspen plus	17
Figure I.5	Les éléments de la fenêtre Aspen plus	18
Figure I.6	Le formulaire "Components"	21
Figure I.7	Le formulaire "Properties"	21
Figure I.8	Définir un débit	22
Figure I.9	Le panneau de contrôle en cours d'exécution	24
Figure I.10	Spécifications dans Radfrac	27
	Chapitre II	
Figure II.1	Colonne de distillation	33
Figure II.2	Les Types d'azéotrope	37
Figure II.3	Schéma de principe pour la distillation extractive	38
Figure II.4	Schéma de principe pour la distillation par oscillation de pression	39
Figure II.5	Pressions de vapeur de benzène pur et de toluène	40
Figure II.6	Schéma Txy pour le benzène et le toluène à 1 atm	42
Figure II.7	Diagramme ternaire	43
Figure II.8	La courbe de résidus	44
Figure II.9	Points singuliers dans la MRC et de DCM	44
Figure II.10	Aucune limite de distillation dans des systèmes idéaux	45
Figure II.11	Limite de la distillation dans les systèmes non idéaux binaires. (a) Composition de flux z1 moins azéotrope. (b) Composition de flux z2 supérieure à azéotrope	46
Figure II.10	Limite de la distillation dans les systèmes ternaires	46
	Chapitre III	
Figure III.1	Arbre de décision pour le choix des modèles thermodynamiques	52
Figure III.2	Colonne de distillation 'RADFRAC'	54
Figure III.3	Sélection de type de colonne	55
Figure III.4	Sélection les types des vannes et les pompes	55
Figure III.5	Renommer un bloc	56
Figure III.6	Flowsheet de la distillation par oscillation de pression de l'acétone-méthanol	56
Figure III.7	Données de la fenêtre du navigateur	57
Figure III.8	Dimensionnement du Plateau(A). Dimensionnement des Plateaux des résultats avec des plateaux de passe simples(B)	63
Figure III.9	Diagrammes TXY pour l'acétone-méthanol à 1 et 10 atm(A) Carte de courbe de Résidu pour l'acétone-méthanol-eau(B)	65
Figure III.10	Diagramme XY de Acétone-Méthanol à 1 et 10 atm	65
Figure III.11	Flowsheet de débit pour la distillation par l'oscillation de pression; acétone-méthanol	66

Figure III.12	Profil de température de la colonne à basse pression(A). Les profils de composition de la colonne à basse pression(B)	67
Figure III.13	Profil de température de la colonne à haute pression(A).Les profils de composition de la colonne à haute pression(B)	68
Figure III.14	La demande en énergie de la distillation par oscillation de pression pour des puretés élevées	69
Figure III.15	Flowsheet de la distillation Extractive de l'acétone-eau-méthanol	70
Figure III.16	Flowsheet de débit de la distillation Extractive ; acétone-méthanol-eau	73
Figure III.17	Effet de RR et de solvant dans la colonne d'extraction sur la pureté de l'acétone(A). Effet de RR et de solvant dans la colonne d'extraction sur les impuretés(B)	74
Figure III.18	Profil de Température (A) ; Les profils de composition de la colonne d'extraction ; acétone-méthanol-eau (B)	75
Figure III.19	Les profils de Température et de composition la colonne de récupération; acétone-méthanol-eau	76
Figure III.20	Profil de composition liquide et vapeur dans la colonne d'extraction ; acétone-méthanol-eau	77
Figure III.21	Flowsheet de la distillation par oscillation de pression ; acétone-chloroforme	77
Figure III.22	Txy diagramme d'acétone / chloroforme azéotrope à 0,77 atm(A). Txy diagramme d'acétone / chloroforme azéotrope à 10 atm(B)	81
Figure III.23	Schéma de XY acétone / chloroforme à 0,77 et 10 atm	81
Figure III.24	Diagramme ternaire: l'acétone chloroforme-DMSO(A). Alimentation, le produit et les points de solvant (B)	83
Figure III.25	La distillation par oscillation de pression pour un maximum point d'ébullition d'azéotrope	83
Figure III.26	Profil de température de la colonne HP (A) et profil de composition de la colonne HP(B)	84
Figure III.27	Profil de la température de la colonne LP (A) et profil de composition de la colonne LP (B)	85
Figure III.28	Flowsheet de la distillation Extractive de l'acétone-DMSO-chloroforme	86
Figure III.29	La distillation extractive ; acétone- DMSO -chloroforme	89
Figure III.30	Profil de température de la colonne HP (A) et profil de composition de la colonne HP(B)	90
Figure III.31	Profil de la température de la colonne LP (A) et profil de composition de la colonne LP (B)	91
Figure III.32	Profil de composition liquide et vapeur dans la colonne d'extraction ; acétone-chloroforme-DMSO	91
Figure III.33	Effet du taux de reflux et de solvant sur l'impureté de chloroforme dans le produit de l'acétone	92
Figure III.34	La consommation d'énergie minimale	93

Dans le contexte actuel de développement durable, la régénération des solvants devient de plus en plus importante dans les procédés. Ceci est pour un double objectif, se conformer aux normes environnementales, et une rentabilité économique. Dans un rapport d'expertise sur la régénération du solvant l'ADEME indique sans surprise que la distillation est le procédé le plus performant en termes de qualité des produits, malgré une consommation énergétique importante.

En effet, la distillation est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la séparation et la purification des mélanges de constituants chimiques. Hélas, les azéotropes et les mélanges à faible volatilité relative qui se rencontrent très souvent dans les déchets effluents industriels ne peuvent pas être séparés par distillation conventionnelle. Pour ce la il existe plusieurs méthodes de distillation pour séparer ces mélanges (la distillation azéotropique, extractives, et par oscillation de pression, etc.) [1].

L'objectif de ce travail est de réaliser la distillation azéotropique, en utilisant les simulateurs de procédés tels que (Aspen plus, PRO II, COFE). Dans notre travail on utilise Aspen plus comme outil pour simuler la distillation par oscillation de pression (pressure swing) et la distillation extractive. Nous envisageons la simulation de la séparation de deux mélanges binaires non idéaux présentant chacun une azéotrope binaire : l'acétone-méthanol et l'acétone-chloroforme.

La présentation de ce travail s'articule autour de trois chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à l'étude des simulateurs de procédés, leur historique, leur architecture, et les approches de calcul de ces simulateurs. L'accent sera mis sur Aspen Plus® et ses principales caractéristiques.

Le chapitre 2 est dédié à l'étude de la distillation, les mélanges non idéaux et puisqu'ils ne peuvent pas être séparés par la distillation simple on présente certaines méthodes pour les séparer, ainsi que les notions fondamentales de l'équilibre vapeur-liquide et les relations d'équilibre de phase.

La partie simulation par Aspen Plus est présentée dans le troisième chapitre, ou le choix de systèmes à étudier s'est porté sur des travaux antérieurs. Le premier concerne le mélange binaire acétone-méthanol, l'azéotrope à minimum point d'ébullition à 1atm contient 77.6% mol d'acétone à 328K, à 10atm la composition azéotropique est de 37.5% mol d'acétone à 408K. Pour le deuxième système binaire acétone-chloroforme, la séparation est difficile à cause de la non idéalité de l'équilibre liquide-vapeur qui est très grande et qui produit une azéotrope maximale à 0.77atm, la composition azéotropique est de 34.51% mol en acétone et

la température est de 331K, à 10atm la composition azéotropique est de 28.22% mol en acétone et la température est de 429.6K. On utilise la distillation par oscillation de pression et la distillation extractive, pour cette dernière les solvants utilisés sont l'eau pour le premier système et le diméthyle-Sulfoxyde (DMSO) pour de deuxième système.

Nous présentons enfin les conclusions générales et les perspectives qui peuvent en être tirées de ce travail.

I.1 Introduction

La simulation, la conception et l'optimisation d'une installation de traitement chimique, qui comprend plusieurs unités de traitement interconnectées par des flux de processus, sont les activités de base en génie des procédés. Ces tâches nécessitent les bilans de matière et d'énergie, un dimensionnement des équipements performants, et des coûts de calcul. Un package qui peut accomplir toutes ces tâches est connu comme un paquet de processus de conception assisté par ordinateur ou tout simplement un simulateur de procédé (également connu sous le paquet de processus de flowsheeting, simulation de schéma, ou logiciel de flowsheeting). Les capacités d'un simulateur de procédé comprennent une description précise des propriétés physiques des composants purs et mélanges complexes, des modèles rigoureux pour les opérations unitaires, ainsi que des techniques numériques pour résoudre les grands systèmes d'équations algébriques et différentielles. Par un simulateur de procédé, il est possible d'obtenir une image complète de l'ordinateur d'un processus en cours, qui est un outil précieux pour comprendre le fonctionnement d'une usine de produits chimiques complexes et sur cette base peut servir pour améliorer en permanence le processus ou pour le développement de nouveaux procédés.

Les ingénieurs des processus des activités principales doivent faire face au résultat dans trois types de problèmes qui peuvent être résolu à l'aide d'un simulateur de processus (Figure I.1). Dans le problème de la simulation, les variables associées aux flux d'entrée pour chaque unité du schéma de procédé, et les paramètres de toutes les unités devraient être précisés (dans un problème de simulation le degré de liberté pour le système doit être réduit à zéro). Les inconnues sont les variables associées aux courants de sortie des unités. Le problème de conception est similaire au problème de simulation, sauf que certaines des variables de conception ne sont pas spécifiés et les contraintes sont imposées à certaines des variables de flux (Seules les contraintes d'égalité), puis les conditions d'exploitation inconnue et les paramètres de l'équipement sont calculés. L'énoncé du problème de conception exige que le nombre de contraintes d'égalité est égal au nombre de variables de conception non précisées. Dans le dernier type, le problème d'optimisation, non seulement certaines des variables de conception peut être omis, mais aussi certaines variables associées aux flux peut être indéfini. Dans ce cas, une fonction objective est ajoutée au modèle pour évaluer les performances de l'installation selon des critères économique environnementaux ou sociaux. Les variables spécifiées sont déterminées par optimisation de la fonction objective. Dans ce type de problème, les deux contraintes d'égalité et d'inégalité peuvent être présentes et leur nombre

diffère du nombre de variables spécifiées. Le principal avantage tiré de l'utilisation de simulateurs de processus consiste à effectuer les tâches les plus quotidiennes, répétitives et fastidieuses d'un ingénieur de procédé.

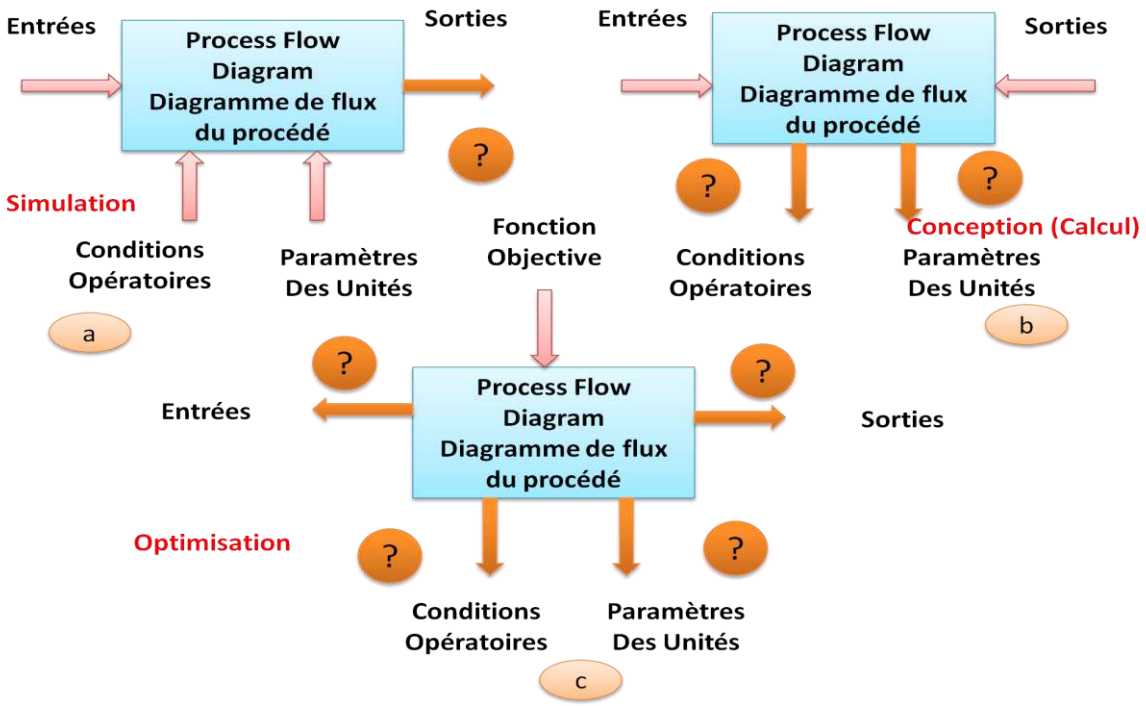


Figure I.1 : Différences entre la simulation(a), la conception(b), et l'optimisation(c) [2].

Des avantages spécifiques dérivés d'une simulation informatique de l'installation sont les suivantes:

- Fournir un rapport détaillé des flux de matières et d'énergie.
- Etudier la formation et la séparation des sous-produits et les impuretés.
- Analyser comment réduire l'impact environnemental.
- Évaluer le comportement de l'installation sous changements de matières premières ou de la demande de produits.
- Améliorer la sécurité des processus et de contrôle.
- Optimiser la performance économique de l'installation.

En ce qui concerne la formation en génie chimique, l'utilité des ordinateurs et des programmes de simulation est incontestable. En 1959, la faculté d'ingénierie de l'Université du Michigan a recommandé l'introduction des étudiants en génie à des techniques informatiques et de développer une compétence dans les langages de programmation.

L'utilisation de programmes de flowsheet de débit dans la salle de classe a déjà été introduite en 1974 comme une technique novatrice d'enseignement. Aujourd'hui, comme le simulateur de processus est l'outil clé pour développer la conception des procédés chimiques et que l'éducation des ingénieurs chimiques culmine tout au cours de la conception, l'enseignement de simulateurs de processus en cours de génie chimique est impératif. L'introduction de ce type de logiciel doit correspondre à la prémisse de Gaddy qui stipule que "l'étudiant ne doit jamais utiliser un ordinateur, sauf si il sait exactement ce que la machine est en train de faire" [2].

I.2 Historique

L'histoire de la simulation par ordinateur a commencé en 1946 avec l'annonce du premier ordinateur et intégrateur électronique numérique d'un ordinateur à usage général (ENIAC), qui a été pensé et conçu à l'Université de Pennsylvanie. Le premier déploiement de cet ordinateur a été géré par le mathématicien John von Neumann pour modéliser le processus d'explosion nucléaire au cours du Projet de Manhattan. Les premières tentatives vers la simulation sur ordinateur de systèmes d'ingénierie chimiques ont été faites dans les années 1950 et ont été limitées presque exclusivement aux ordinateurs analogiques. Une des avancées les plus significatives dans la simulation numérique a eu lieu dans les années 1950 avec le développement des langues de procédure orientée tels que Fortran. En 1964, le programme exécutif d'ordinateur numérique PACER, l'un des ancêtres des simulateurs de procédés d'aujourd'hui, a reçu son premier test pratique. PACER, un acronyme pour Process Assembly Case Evaluator Routine, a été conçu en 1961 par le professeur Paul T. Shannon alors qu'il était à l'emploi de la Humble Oil et Refining Company.

En 1964, le programme exécutif d'ordinateur numérique PACER, il a été écrit en Fortran pour un ordinateur IBM 7090 et se compose de 1000 déclarations Fortran. La première étude de cas était une installation d'acide sulfurique de contact de 300 ton/jour. La simulation de la fabrication d'acide sulfurique a impliqué l'utilisation de 42 sous-programmes d'équipement, qui ont été reliés entre eux par environ 70 flux d'information. Cet engagement initial impliquait la solution de 500 équations simultanées avec près de 1000 variables de flux et 200 paramètres de l'équipement. Une simulation complète a duré 8 minutes de temps CPU sur l'ordinateur IBM 7040. En 1966, l'étape suivante a été réalisée par la société des sciences de simulation (situé à Los Angeles, Californie) qui a commercialisé un programme informatique pour simuler des colonnes de distillation. Ce programme était le cœur du processus de

package flowsheeting. Trois ans plus tard, ChemShare (Houston, Texas) a publié le DESIGN, un programme de flowsheeting pour les applications de gaz et de pétrole. Dans la décennie suivante, les premiers simulateurs de procédés basés sur l'approche axée sur l'équation sont apparus, comme SpeedUp (accélères) à l'Imperial Université de Londres (Royaume-Uni) et TISFLO à DSM aux Pays-Bas. En 1976, le département américain de l'Énergie et de l'institut de la Technologie du Massachusetts (MIT) ont lancé conjointement le projet Aspen. En 1985, Aspen Tech Aspen Plus libéré. Pendant les années 1980, PRO II a été mis à niveau à partir de PROCESS par Simulation Sciences, et les packages majeurs ont migré vers PC. Dans les années 1990, tous les principaux packages ont subi des mises à niveau périodiques (révision majeure par période de 3 ans). En outre, les applications avancées comme l'analyse de pincement ont été libérés [2].

I.3 Simulateurs de procédés actuels

Le marché de la simulation de processus a subi des transformations graves dans la décennie 1985-1995. Relativement, peu de systèmes ont survécu; ils sont CHEMCAD, Aspen Plus, Aspen HYSYS®, PRO / II, ProSimPlus, SuperPro Designer et gPROMS. La plupart des simulateurs de procédés actuels sont développés en suivant une approche orientée d'objet en utilisant des langages comme C ++ ou Java. Ce changement dans paradigme, de la procédure à l'orientation vers l'objet a sans aucun doute bénéficié et continuera à bénéficier de la communauté de l'ingénierie des processus immensément. La communauté de génie chimique progresse sur l'interfaçage des composants des logiciels de simulation de processus à travers le projet CAPE-OPEN (CO). Les interfaces standards permettent aux applications d'inter opérer de l'ACEP. Le Réseau des laboratoires CAPE-OPEN (CO-LAN) est l'organisation internationale pour la gestion des normes de CO, qui définit les règles à mettre en œuvre flowsheeting logiciel. STANDARD CO est ouvert, multi plate-forme, et disponible gratuitement.

Il est décrit dans une documentation officielle couvrant des domaines tels que les opérations de l'unité, les propriétés physiques, et solveurs numériques et permet aux composants de fournis par des tiers pour être utilisés en mode "plug and play" dans le processus commercial des outils logiciels de modélisation. Il est disponible gratuitement pour un usage non commercial. Comme il est un environnement de modélisation du schéma de traitement ouvert, il permet à l'utilisateur d'ajouter de nouvelles opérations unitaires ou des forfaits thermodynamiques.

COCO comprend quatre composantes principales:

1. Environnement de CAPE-OPEN schéma (COFE): Une interface utilisateur graphique pour le processus flowsheeting, qui est basée sur un algorithme de solution séquentielle avec de découpage des courants flowsheet code peut être utilisé à l'intérieur d'autres simulateurs.
2. Thermodynamique pour les applications d'ingénierie (TEA): il est basé sur le code de la bibliothèque thermodynamique des ChemSep LITE, qui sont un simulateur gratuit de colonne d'équilibre pour les colonnes de distillation et extracteurs liquide-liquide et comprend une banque de données de plus de 430 couramment produits chimiques. Le paquet offre plus de 100 méthodes de calcul de la propriété avec leurs dérivés analytiques ou numériques.
3. COUSCOUS: simple paquet des opérations unitaires est livré avec COCO. Il se compose d'un ensemble d'opérations unitaires comme Stream diviseurs / mélangeurs, échangeurs de chaleur, compresseurs, pompes, et des réacteurs.
4. Numérique de réaction CAPE-OPEN (maïs): Un ensemble enfermé dans COCO pour spécifier les réactions cinétiques ou d'équilibre [2].

I.4 Définition des simulateurs de procédés

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

I.5 Objectifs des simulateurs

Les objectifs majeurs des simulateurs de procédés sont les suivants :

- Résoudre les équations des bilans de matière et d'énergie pour l'ensemble des appareils du procédé.
- Calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) pour tous les fluides qui circulent entre les appareils.
- Fournir les éléments nécessaires au dimensionnement des équipements, tels que les quantités de chaleur échangées ou les débits internes d'une colonne.

À ces objectifs, s'ajoutent :

- ❖ L'estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement, dans un contexte de développement durable, de l'impact sur l'environnement et la sécurité.
- ❖ L'optimisation des conditions de fonctionnement du procédé [3].

I.6 Architecture des simulateurs de procédés

I.6.1 Structure d'un simulateur de procédés

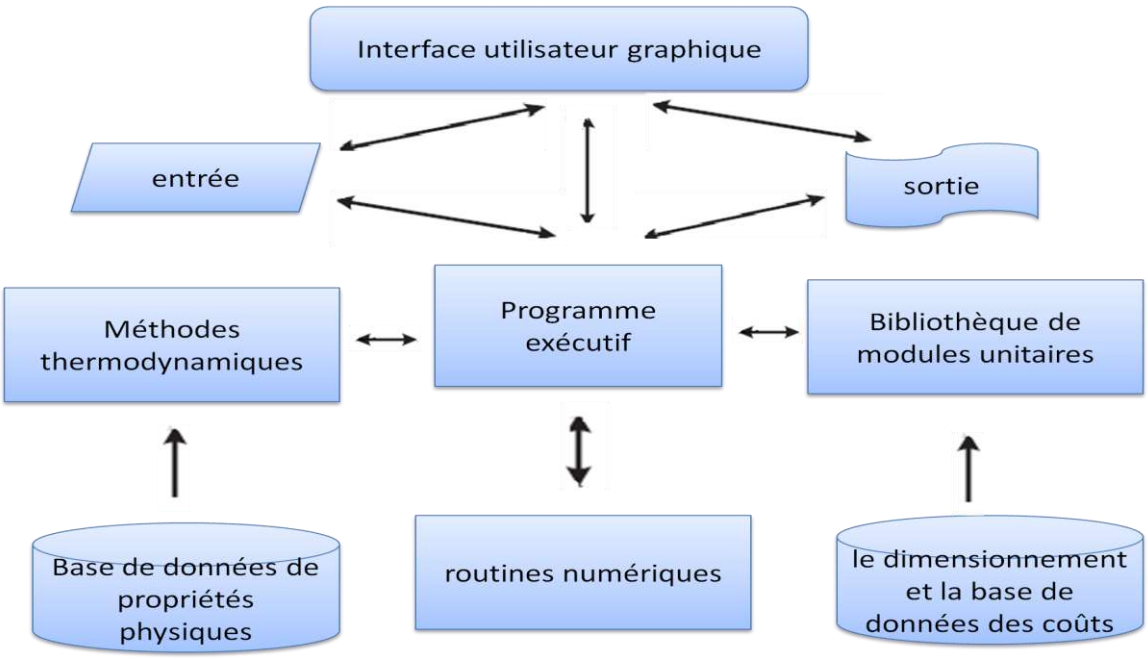


Figure I.2 : Architecture des simulateurs de procédés [2].

La figure I.2 montre les interconnexions entre les composants de base d'un logiciel de simulation, qui sont décrits de façon concise ici:

1. Banque de données des composants: Une base de données avec les paramètres nécessaires pour calculer les propriétés physiques nécessaires.
2. Méthodes thermodynamiques de prédiction de la propriété: un ensemble de méthodes thermodynamiques pour estimer les données physiques et les propriétés thermodynamiques.
3. Flowsheet constructeur (interface utilisateur graphique): fournit à l'utilisateur une interface pour générer le schéma du flowsheet de l'installation à simuler dans un environnement graphique composant de logiciels de simulation de processus.

4. Bibliothèque de l'unité de modules: Les sous-programmes pour effectuer des bilans énergétiques et matériels et des calculs de conception pour le processus typique des unités d'ingénierie.
5. Routines numériques: Une collection de méthodes mathématiques pour résoudre les systèmes de linéaires, des équations non linéaires et différentielles.
6. Générateur de sortie des données: Rapport des résultats de la simulation par des tables et des affichages graphiques.
7. Programme exécutif (schéma solveur): Le cœur de tout simulateur de processus et contrôle la séquence des calculs et de la convergence globale de la simulation [2].

I.6.2 Approche de calcul

Dans notre étude nous intéressons à l'utilisation de l'approche modulaire séquentiel et l'équation orientée (ou simultanée non modulaire)

I.6.2.1 Approche modulaire séquentielle

Dans l'architecture modulaire séquentielle (SM), le calcul a lieu, unité par unité après une séquence de calcul. Le procédé de recyclage doit être décomposé en une ou plusieurs séquences de calcul. Chacun de ces séquences commence à un certain endroit, où les flux entrants doivent être connus soit comme entrées, ou initialisée sous forme de flux découpés. La séquence de calcul des unités impliquées dans un recyclage définit une boucle de convergence. Lorsque des flux de recyclage (tear stream) sont présents, la solution finale de l'état d'équilibre est obtenue par des calculs itératifs. Les flux découpés sont modifiés (accélérée) après itérations successives en appliquant un algorithme de convergence approprié. Le calcul arrête lorsque les deux unités et les courants découpées satisfont certains critères de convergence, le plus souvent la fermeture du bilan de matière et de chaleur. L'architecture SM a été la première utilisation dans le flowsheeting, mais domine toujours la technologie de la simulation en régime permanent [4].

La simulation d'une opération de l'état d'équilibre d'une installation de produits chimiques peut être représentée par un système d'équations algébriques non linéaires:

$$f(x)=0 \quad \text{(I.1)}$$

Où f est un vecteur de fonctions et x est le vecteur des variables décrivant les flux d'entrée et de sortie d'une unité particulière et les paramètres de conception du motif (par exemple, le volume du réacteur, le rapport de reflux de la colonne de distillation, ou une zone de l'échangeur de chaleur).

Ce vecteur de fonctions f est dérivé de la loi de masse, la quantité de mouvement, et de l'énergie de la conservation, des lois cinétiques pour les systèmes de réactions, et l'équilibre de phase chimique. Le système d'équations (I.1) a un caractère non linéaire fort, en particulier en raison de la relation entre les propriétés physiques et des variables d'état. Il est remarquable que l'estimation de la propriété physique puisse consommer jusqu'à 90% du temps de calcul. Dans le mode de simulation, le système d'équations (I.1) peut contenir plusieurs milliers d'équations et variables. Comme il peut être très difficile à résoudre un modèle unique qui comprend l'installation entière, la procédure de solution exige une approche systématique et modulaire. La stratégie adoptée par la simulation de processus modulaire séquentielle est d'écrire les équations d'équilibrées séparément pour chaque unité. Cela conduit à réécrire le système d'équations (I.1) sous la forme suivante:

$$f_i(x) = 0, \quad i=1, 2\ldots n_u \qquad \text{.....(I.2)}$$

Où f_i est un sous-ensemble de vecteur f, avec les fonctions associées à l'unité i et n_u est le nombre d'unités dans l'usine.

Pour résoudre l'équation (I.2), l'approche modulaire séquentielle est de loin le plus largement utilisée dans les simulateurs de procédés. La stratégie modulaire repose sur les hypothèses suivantes:

1. Les variables de conception pour les unités doivent toujours être définis, ce qui signifie qu'ils ne sont pas inconnus. La même hypothèse est faite pour les variables associées aux flux entrant dans l'installation de l'extérieur (des flux d'alimentation).
2. Le flux d'informations dans le modèle mathématique coïncide avec le flux de matière dans le processus (la simulation de processus Aspen HYSYS est une exception remarquable). Cette hypothèse nous permet de rassembler les variables associées aux flux entrant dans l'unité et de définir les fonctions qui permettent de calculer les variables pour les flux de sortie.

Ces deux hypothèses conduisent à réécrire les équations (I.2) de la manière suivante:

$x^{out} = g\{x^{in}\}$, i=1,2,… n_u …… (I.3)

Où xi (out) et xi (in) sont sous-ensembles de variables associées à la sortie et les courants d'entrée de l'unité i, respectivement. Le flux de sortie d'une unité i devient le flux d'entrée d'une unité aval et le calcul se déroule comme avant jusqu'à ce que toutes les unités soient visitées. Ainsi, une tôle d'écoulement entière sans courants de recyclage rend possible de calculer de manière séquentielle en utilisant l'équation (I.3) (à savoir, un seul schéma d'itération est nécessaire pour parvenir à une solution convergée). Néanmoins, l'existence de flux de recyclage empêche un calcul séquentiel de flowsheet de distribution, puis une stratégie itérative devrait être adoptée. La méthodologie de la solution contenant les schémas d'écoulement des courants de recyclage est plus compliquée et comprend une analyse topologique pour déterminer la séquence de calcul et les courants découpés correspondants. Cette stratégie exige également des calculs itératifs pour toutes les unités de la boucle de recyclage, que la valeur calculée pour le recyclage peut différer de l'estimation initiale. En outre, les techniques pour gérer le recycle dans un simulateur modulaire séquentiel doivent fixer un critère de convergence et une méthode pour mettre à jour les valeurs estimées des flux découpés pour chaque itération. Les techniques les plus courantes pour la convergence de la boucle de recyclage sont la substitution directe, Wegstein, Broyden's, et des techniques de Newton-Raphson. Les Simulateurs de procédés commerciaux sont en mesure d'identifier les boucles de recyclage et sélectionner automatiquement les flux découpés et la méthode de convergence. Beaucoup de logiciels de simulation permettent également à l'utilisateur de sélectionner le découpage de flux et de la méthode de la convergence.

I.6.2.1.1 Avantages et inconvénients de l'approche séquentielle modulaire

L'approche modulaire séquentielle a des avantages évidents pour le processus flowsheeting qui expliquent pourquoi il domine encore la technologie de la simulation en régime permanent sur l'approche simultanée ou l'équation orientée.

Le tableau I.1 présente une liste des avantages et des inconvénients sur les simulateurs de procédés modulaires séquentiels. Afin de pallier les inconvénients, quelques simulateurs de processus ont permis d'améliorer la circulation de l'information et éviter les calculs redondants. A titre d'exemple, Aspen HYSYS a mis en œuvre la transmission bidirectionnelle des technologies de l'information [2].

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients de l'approche séquentielle modulaire [2]**.**

Avantages	Inconvénients
1. L'architecture du schéma de traitement est la plus facile à comprendre car il suit de près le schéma de procédé. 2. Les blocs d'unités peuvent être facilement ajoutés ou retirés du schéma. 3. Les modèles des unités différentes peuvent être préparés et testés séparément (sous-programme en tant que programme d'ordinateur) conduisant à une bibliothèque de modules unitaires. 4. Méthodes de résolution spécifiques, y compris l'initialisation, sont développées pour chaque unité de traitement. 5. En raison des exigences rigides, les données d'entrée de l'utilisateur peuvent être assez facilement de vérifier l'intégralité et la cohérence. 6. Un contrôle facile de la convergence, tant au niveau de l'unité et de flowsheet de débit.	1. Ils sont particulièrement adaptés pour la simulation de processus, la simulation pas dynamique, l'optimisation ou le design, car une procédure itérative est nécessaire pour répondre aux contraintes, ce qui augmente le temps CPU. 2. Difficultés actuelles avec schémas de traitement impliquant un certain nombre de recyclages.

I.6.2.2 Approche d'équation orientée

Dans l'équation orientée (EO) abordent toutes les équations de modélisation sont assemblés dans la production des équations algébriques non-linéaire (NAE) dans la simulation en régime permanent, et raide les équations algébriques différentielles (DAE) dans la simulation dynamique d'un grand système clairsemée. Ainsi, la solution est obtenue en résolvant simultanément toutes les équations de modélisation. Dans l'approche d'équation orientée (EO) l'architecture logicielle est proche d'un solveur d'équations. EO est plus adapté pour la simulation dynamique car cela peut être modélisé par un système d'équations différentielles-algébriques (DAE) de la forme:

$$\frac{dx}{dt} = f(u, x, d, p) \quad (I.4)$$

La solution à l'état stable est obtenue en définissant les dérivés à zéro. Le système de DAE globale (I.4) est clairsemé et rigide, sa taille varie entre 10^3 et 10^5 équations.

La simulation dynamique est plus exigeante que son homologue à l'état stable. Tout d'abord, elle a besoin de beaucoup plus des éléments de calibrage. Ensuite, la variation de pression ne peut pas être négligée ou localisée dans la spécification de l'unité de simulation. Cependant, en général, la spécification des variables est plus flexible. Toute variable du schéma de traitement pourrait être paramétrée ainsi, indépendamment de ce qui concerne les flux d'entrée ou de sortie, ou les variables d'unité internes.

L'architecture logicielle construit avec une approche de l'EO est présenté dans la figure (I.3). L'entrée du problème de la simulation peut être formulée au moyen d'un métalangage, ou être supporté par une interface intelligente. Dans Aspen Dynamics, la définition du problème commence à l'état d'équilibre à Aspen Plus dans un environnement SM. Ajouter des termes de capitalisation pour les équations d'unités génère le système DAE. Dans un simulateur de traitement algorithmique EO le comprend non seulement la solution mathématique, mais aussi problème de débogage, la compilation / liaison, ainsi que la correction et l'addition d'équations. Une caractéristique importante est le post-traitement des résultats, que des enregistrements de temps et des parcelles de différentes variables [4].

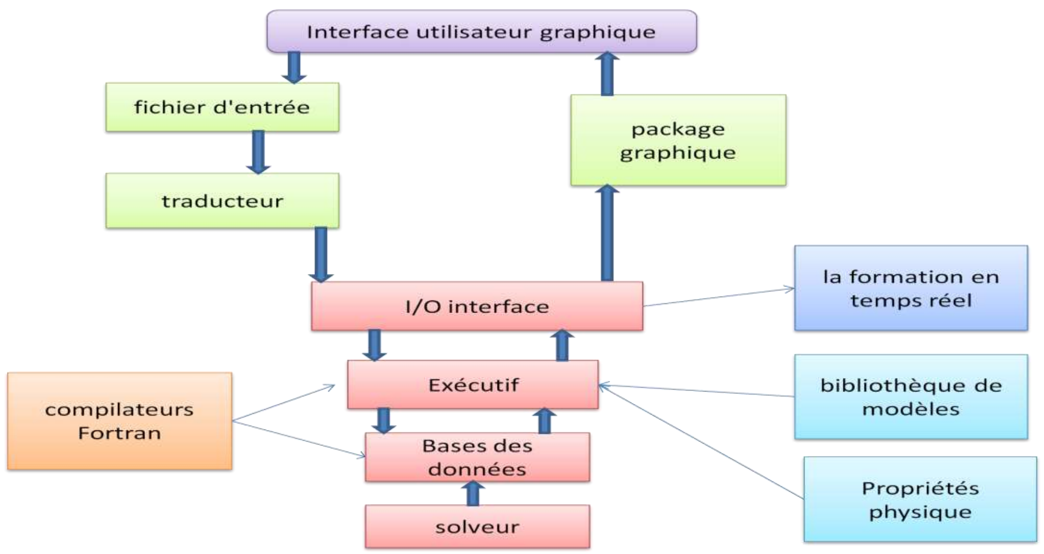


Figure I.3 : Architecture logicielle de simulation d'une équation-Orientée [4].

Dans notre projet nous utilisons Aspen plus pour réaliser notre simulation, qui concerne la distillation des mélanges non-idéaux.

I.7 Présentation d'Aspen plus

I.7.1 Définition

Aspen est un logiciel de simulation statique et dynamique des procédés (colonne de distillation, l'échangeur de chaleur, réacteur, colonne d'absorption…). Ce logiciel est très utilisé dans l'industrie pour le dimensionnement, la simulation et l'évaluation économique des procédés.

Ce logiciel a initialement été développé au (Massachusetts Institute of Technology) MIT dans le cadre d'une recherche menée sous l'égide du (American Department Of Energy) (entre 1975 et 1980). Le programme ASPEN (Advanced System for Process Engineering) qui en est résulté est du domaine public. Le projet a ensuite été repris par la société ASPEN Technology (qui regroupe nombre d'anciens chercheurs et enseignants du MIT), qui développe et commercialise le logiciel ASPEN-Plus depuis 1981[5].

Différents logiciels ont été conçus par Aspen Tech pour l'industrie des procédés, l'aidant à améliorer ses performances en matière d'objectifs opérationnels. Des modèles de simulation précis permettent en effet aux entreprises d'accroître l'efficacité et la rentabilité de leurs procédés. La gamme proposée par Aspen Tech comprend des logiciels de modélisation de tous types de procédés, de conception et d'évaluation d'échangeurs, d'analyse énergétique et systémique, d'évaluation économique, de développement de procédés et de supports opérationnels ainsi qu'une documentation détaillée pour chacun d'entre eux [6].

Les principales caractéristiques d'Aspen plus sont :

- Grand ensemble d'opérations unitaires.
- Nombreux modèles de calcul des propriétés physiques.
- Systèmes de régression de données et de génération de tables de propriétés physiques.
- Méthodes de contributions de groupes permettant de suppléer au manque de données expérimentales pour l'estimation des propriétés physiques.
- Caractérisation des fractions pétrolières.
- Système intégré de traitement des électrolytes.
- Capacité à traiter les solides.

- Possibilité d'inclure des modèles de l'utilisateur (de propriétés physiques et d'opérations unitaires).
- Séquençage et convergence automatique des schémas de procédés (ASPEN est bâti sur l'architecture séquentielle-modulaire).
- Possibilité de définir des spécifications de design.
- Possibilité d'optimisation paramétrique.
- Choix entre plusieurs algorithmes de convergence pour les recyclages, les spécifications de design et l'optimisation.
- Evaluation des coûts et de la rentabilité (ce qui inclut des calculs de dimensionnement des appareils).
- Interface graphique assez simple d'emploi.

Aspen plus peut être utilisé pour modéliser des procédés de :

- Chimie organique et minérale, de la grande synthèse à la chimie fine.
- Pétrochimie.
- Liquéfaction du charbon.
- Gazéification du charbon.
- Traitement des roches bitumineuses.
- Pulpes et papiers.
- Agro-alimentaire.
- Traitement des minéraux.
- Biotechnologie.

I.7.2 Les principales caractéristiques d'Aspen

I.7.2.1 Opérations unitaires et les courants

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

Un débit est représenté par un vecteur contenant :

- Les débits partiels de chaque constituant

- La pression, la température
- L'enthalpie massique, la fraction de vapeur, celle de liquide l'entropie massique, et la densité

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

I.7.2.2 Le calcul des recyclages

Dans une approche séquentielle-modulaire, les recyclages sont convergés itérativement : on définit un courant "coupé", et on établit un processus de convergence sur les variables de ce courant coupé, en calculant de façon itérative les opérations de la boucle de recyclage.
A partir d'une description de la structure du procédé (schéma de connexion des opérations unitaires) le logiciel détermine automatiquement les boucles de recyclage, choisit les courants à couper pour permettre la convergence, et détermine la séquence de calcul des opérations unitaires.

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

I.7.2.3 Le système de propriétés physiques

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

Un système de calcul de ces propriétés physiques donne ces propriétés comme fonctions des variables d'état (température, pression, composition), à partir de modèles d'origine empirique ou moléculaire, en utilisant des paramètres stockés dans des banques de données (coordonnées critiques, paramètres de corrélation (Antoine)). ASPEN fournit un grand nombre de "méthodes" de calculs pour ces propriétés physiques, les collections de routines de calcul des propriétés physiques qui sont directement utilisées par les modèles d'opérations unitaires.

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

I.7.3 Modélisation du procédé avec Aspen Plus

I.7.3.1Construction du schéma de procédé

A partir du menu Démarrer de Windows, choisir : Programmes /Aspen Tech /Aspen Engineering Suite / Aspen Plus 11.1 / Aspen Plus User Interface.

Choisir "Bank Simulation". La première opération consiste à définir le schéma de procédé (nature et connexions des opérations unitaires).

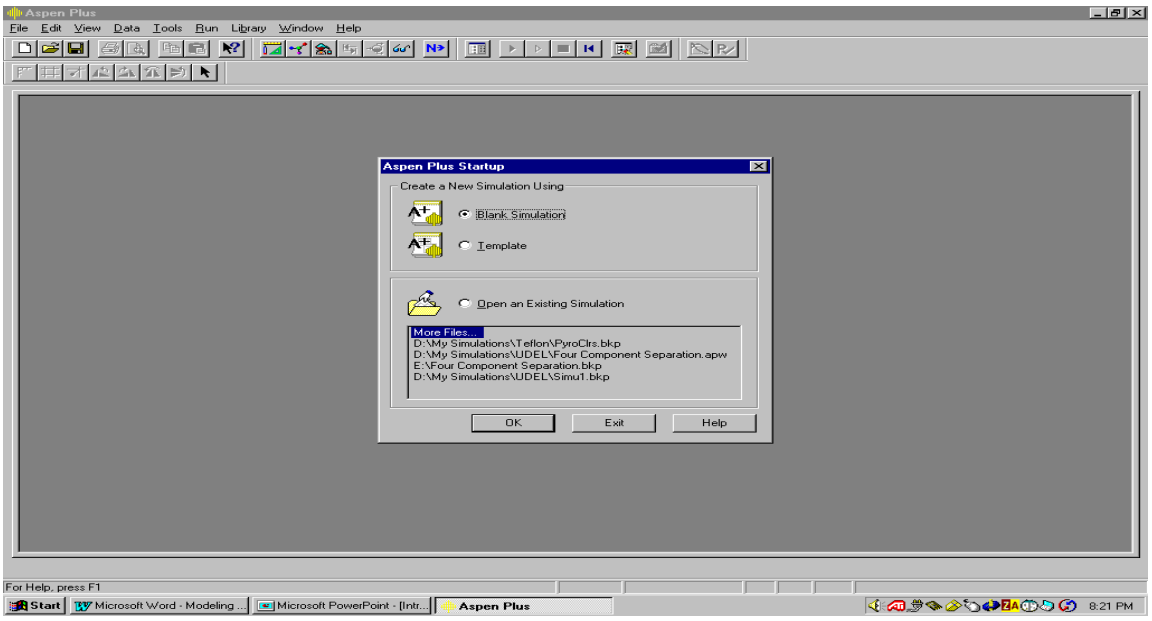


Figure I.4 : Interface Aspen plus.

On place les opérations unitaires en choisissant d'abord leur type (colonne, réacteur...) dans les onglets du bas de page, puis en sélectionnant l'opération souhaitée.

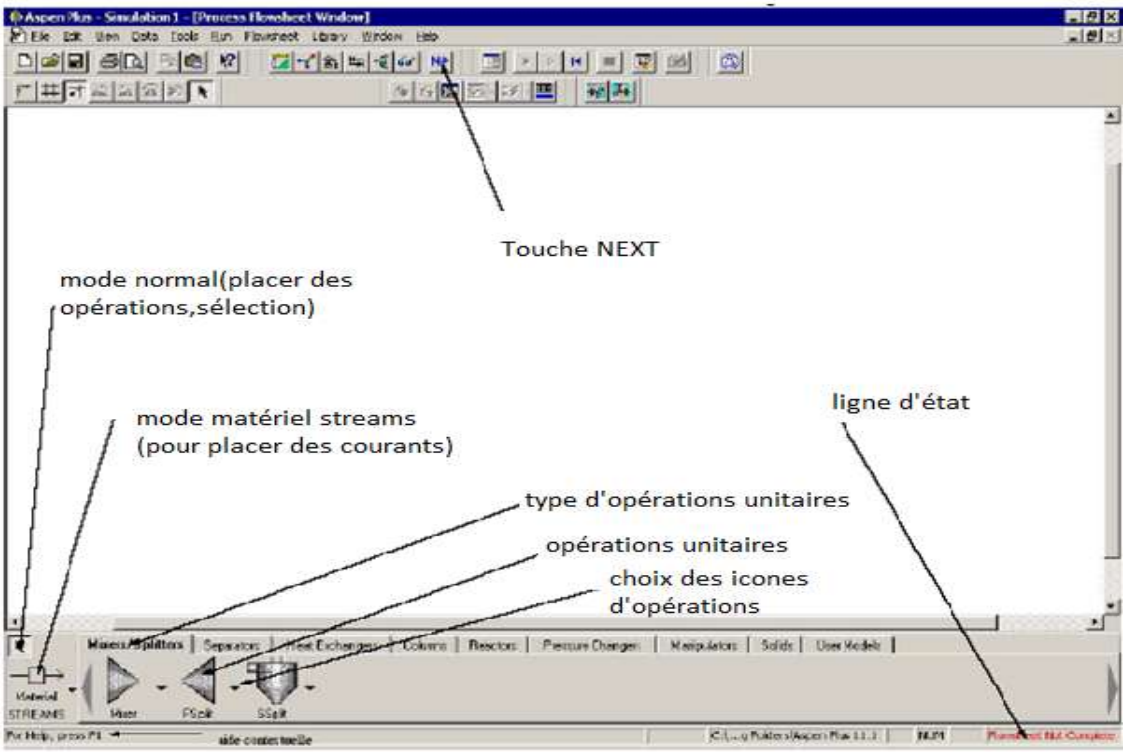


Figure I.5 : Les éléments de la fenêtre Aspen plus.

On place ensuite l'opération unitaire dans la zone de travail (bouton gauche).
Pour placer un débit de matière, on commence par sélectionner le mode "Material Streams" (en bas à gauche).

Dès que l'on amène le curseur dans la zone de dessin, les connexions possibles des opérations unitaires apparaissent : flèches rouges pour les connexions obligatoires, bleues pour les connexions optionnelles. Il suffit de cliquer sur un port de sortie d'une opération, puis sur un port d'entrée d'une autre opération, pour créer le débit reliant les deux opérations. Pour créer un courant d'alimentation, on amène un débit d'une zone vide de l'écran vers un port d'entrée d'une opération. Un courant de sortie part d'un port de sortie d'une opération et se termine en un point vide de la fenêtre (extérieur du procédé).Pour sortir du mode "Material Streams", cliqué sur la flèche oblique en bas à gauche, juste au-dessus de l'icône "Material Streams".

Selon les options en cours (voir dans le menu déroulant "Tools/options/flowsheet") les opérations et les débits placés se verront affecter automatiquement un nom, ou ce nom sera systématiquement demandé à l'utilisateur.

On sélectionne une opération ou un débit en cliquant dessus avec le bouton gauche. On peut alors faire apparaître un menu avec le bouton droit, qui permet soit de décrire l'opération ou le débit ("input"), de les supprimer, de changer l'icône, de renommer, de déconnecter ou reconnecter un débit, etc.

On déplace une opération en restant cliqué dessus avec bouton gauche jusqu'à faire apparaître une croix de positionnement. On peut ensuite la déplacer en glissant la souris (bouton toujours enfoncé).Chaque opération a des ports d'entrée/sortie qui doivent impérativement être connectés (ils sont indiqués "req", pour "required"). Lorsque toutes les connexions indispensables sont faites, le message d'état passe de "Flowsheet not Complete" à "Required Input not complete" : cela signifie qu'il faut maintenant décrire les débits d'alimentation, les réglages d'opérations, etc.

I.7.3.2 Les formulaires

Une fois le schéma de procédé complet, l'utilisateur doit indiquer :

- Les constituants en présence.
- Les modèles et les paramètres de calcul des propriétés physiques (propriétés thermodynamiques et propriétés de transport).
- La composition et les conditions des débits d'entrées.
- Les réglages des opérations unitaires.
- Le cas échéant, définir le type de calcul à faire (conditions particulières, recherche d'objectif, optimisation).

Le plus simple pour construire un cas de base permettant la simulation du procédé est de se laisser guider par la touche "NEXT" (un N avec une flèche vers la droite), dans la barre d'outils. Toutes les questions nécessaires pour construire une simulation cohérente seront posées par le logiciel. On renseigne la simulation en remplissant des formulaires ("forms"). Un formulaire est constitué de champs à renseigner. Certains champs ne peuvent avoir que des contenus prédéterminés, que l'on peut alors sélectionner dans une liste déroulante (marquée par une flèche vers le bas). Chaque formulaire est formé de plusieurs onglets. Les onglets qui exigent d'être complétés sont marqués par un cercle rouge ; une fois complétés, ils sont cochés en bleu.

a) Formulaire "Setup"

Le premier formulaire intitulé "setup" permet essentiellement de donner un titre à la simulation, mais permet aussi de choisir les systèmes d'unités : il est fortement conseillé de choisir SI ou Metric plutôt que le système anglais (ENG) qui est sélectionné par défaut.

b) Les constituants

Le formulaire "Components Specifications" permet de définir les constituants intervenant dans le problème. Il faut fournir pour chaque molécule un "Comp ID", qui est un nom (souvent abrégé) choisi par l'utilisateur et l'associer à la formule brute ou au nom officiel du constituant qui permet de le retrouver dans les bases de données du logiciel.

c) Les modèles de propriétés physiques

Le formulaire suivant demande de choisir les modèles de propriétés physiques (thermodynamiques et propriétés de transport). Une "méthode" est un ensemble de corrélations permettant de calculer toutes les propriétés requises de la matière considérée en fonction de la composition, la température et la pression. Il suffit en général de compléter le champ "Base method". Le mieux est de choisir cette méthode de base dans la liste déroulante (commentée dans la zone d'aide contextuelle du formulaire).

Les paramètres de corps purs sont normalement cherchés dans les bases de données du système. Les paramètres manquants peuvent être estimés par contributions de groupes, à partir de la formule développée des molécules. (Menu ''Pro- perties / Estimation ''). Il est même possible de créer des molécules n'existant pas dans la base de données en entrant leur formule développée ("Properties / Molecular- Structure"), et leurs propriétés seront estimées par contributions de groupes.

Un certain nombre de paramètres binaires de modèles sont introduits dans les bases de données, et seront utilisés par défaut. Les paramètres non disponibles seront en général mis à des valeurs par défaut (0). L'utilisateur a bien sûr intérêt à introduire des valeurs déterminées par ajustement de données expérimentales, ou à préférer, pour une première approche, des modèles de représentation des mélanges par contributions de groupes (type UNIFAC).

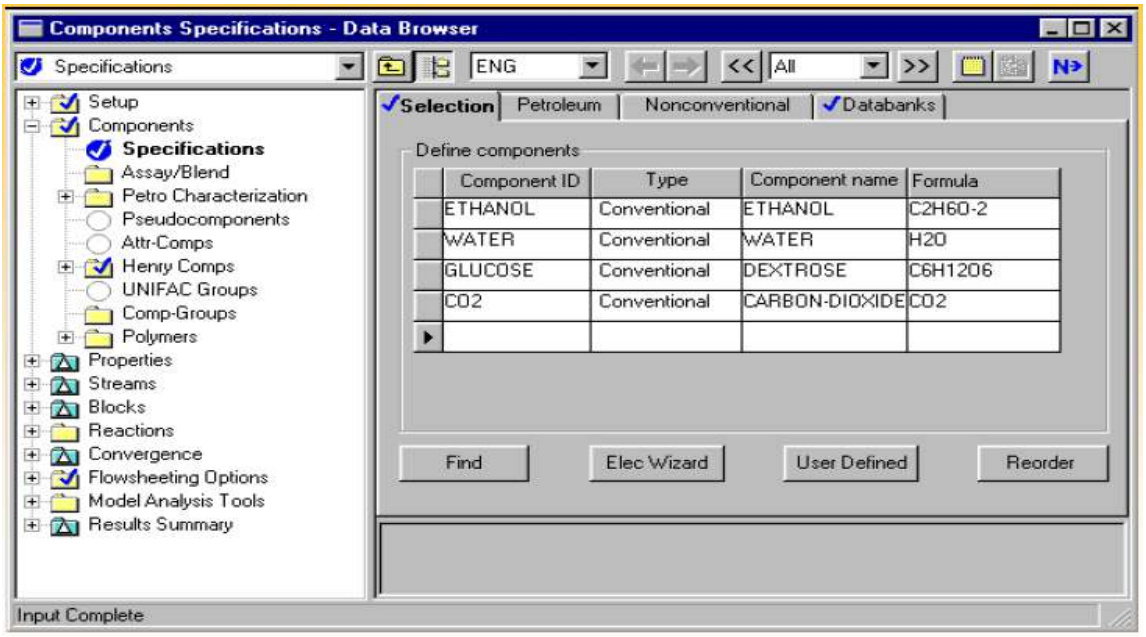


Figure I.6 : Le formulaire “Components”.

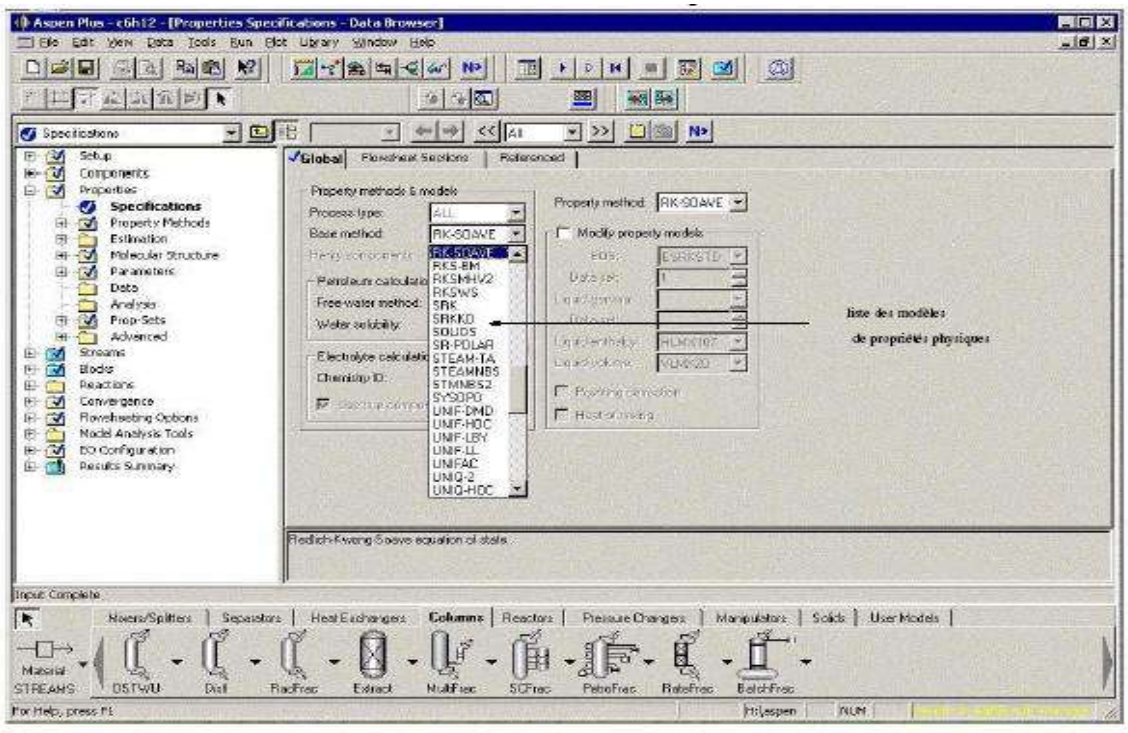


Figure I.7 : Le formulaire “Properties”.

d) Définir les débits d’alimentation

Un débit est caractérisé par :

- Sa composition : on peut fournir la composition en termes de fractions massiques, molaires ou volumiques, et indiquer le débit total (massique, molaire ou volumique). On peut aussi indiquer les débits partiels de chaque constituant (dans ce cas, le débit total sera calculé par le logiciel).

- Son état : on doit fournir deux grandeurs parmi T, P, et fraction vaporisée. A noter qu'une fraction vaporisée de 0 stipule un liquide bouillant.

Il est toujours possible d'indiquer, pour une grandeur, une unité différente du système choisi par défaut (par exemple les pressions en atm au lieu de N/SQM).

Seuls les débits d'alimentation seront demandés par le logiciel. Il est néanmoins possible d'initialiser les valeurs de débits internes : cela n'a d'intérêt que lorsqu'il s'agit d'un débit coupé dans une boucle de recyclage. Pour initialiser un débit, on peut le sélectionner dans le procédé, et choisir "Input" dans le menu contextuel (bouton droit).

Attention : si vous commencez à remplir un formulaire de débit, il faut absolument le remplir intégralement, même si c'est un débit interne qui sera de toute façon recalculé par le logiciel. On peut détruire un formulaire "Stream" à partir du browser (la liste des formulaires qui apparaît à gauche de toute fenêtre de formulaire).

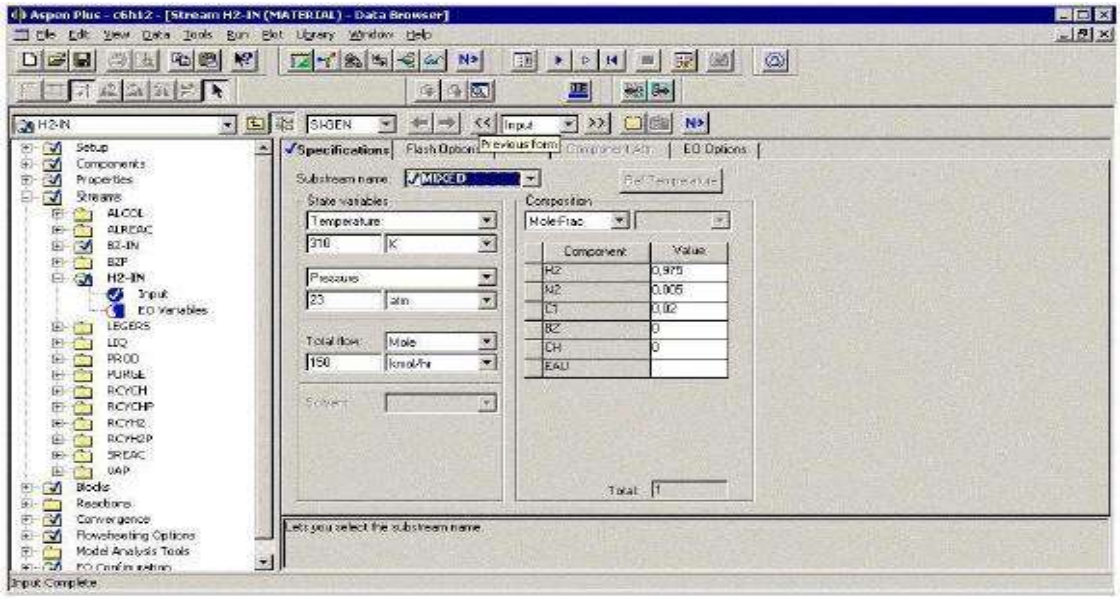


Figure I.8 : Définir un débit.

e) Les opérations unitaires

Il reste à spécifier les réglages de chaque opération unitaire. Le type de renseignements à fournir dépend bien sûr de la nature de l'opération.

f) Introduire une spécification de design

On sélectionne "Data / Flowsheeting-Options / Design-Spec", on appuie sur "New" et on donne un nom à la spécification de design (ou on accepte celui proposé).

Il faut d'abord pouvoir écrire la condition. Pour cela, on associe des noms de variables à des grandeurs du procédé (onglet "define").

On écrit ensuite la condition (les expressions sont conformes à la syntaxe du FORTRAN), on indique la variable à manipuler (la logique est en tout point identique à celle de l'onglet "define"). Les unités des bornes ne sont pas explicites, mais c'est l'unité par défaut du système d'unités courant. La variable à manipuler doit avoir été définie dans la simulation de base (cette valeur sera la valeur d'initialisation du processus itératif). Il suffit ensuite d'exécuter le calcul du procédé (en appuyant sur NEXT puis OK, ou en ouvrant le panneau de contrôle (menu "Run collections de routines Control Panel"). Un "panneau de contrôle" permet de suivre l'évolution des calculs. Il est possible d'arrêter les calculs ("Stop"), de les faire opération par opération ("Step") et de visualiser les résultats à chaque étape.

Il suffit en fin de calcul de demander l'affichage des résultats (bouton Results du panneau de contrôle) pour avoir accès à l'ensemble des variables calculées (description complète des débits, des opérations unitaires. On peut aussi accéder directement aux résultats concernant une opération unitaire ou un débit en le sélectionnant dans le schéma et en choisissant "Results" dans le menu contextuel (bouton droit)

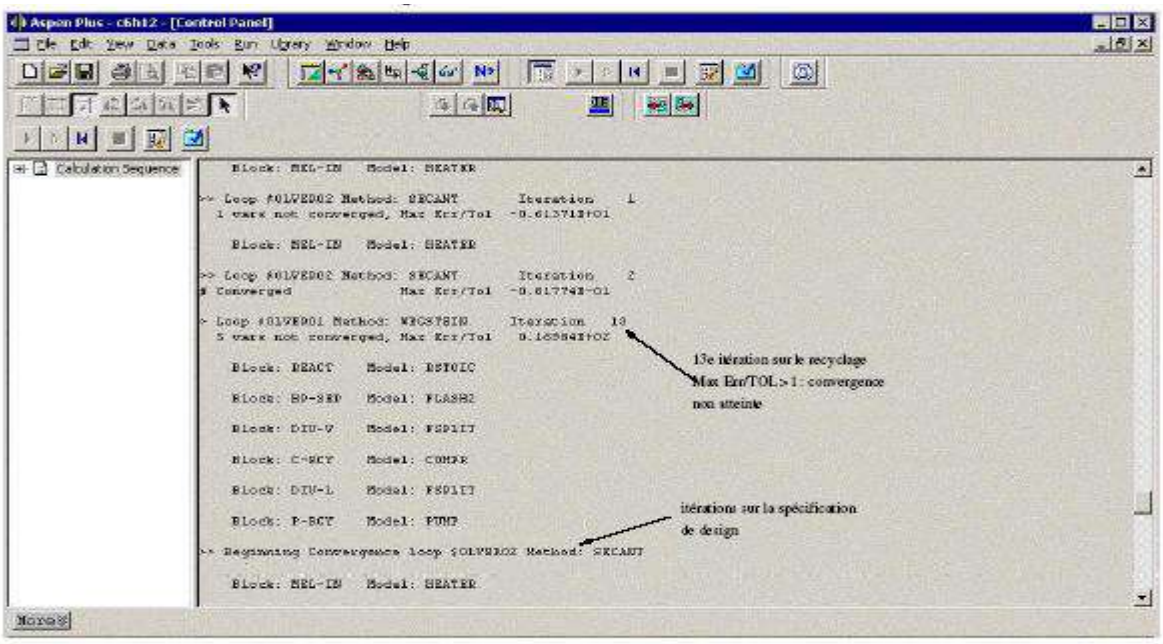


Figure I.9 : Le panneau de contrôle en cours d'exécution.

I.7.4 Les principales opérations unitaires

I.7.4.1 Alimentations, produits

Ce ne sont pas à proprement parler des opérations unitaires, mais les connexions avec l'extérieur du procédé sont classées dans la rubrique "Feed-Prod" des modèles d'opérations. Il faut simplement faire attention au choix de l'icône, qui permet de distinguer entre des débits matériels (cas le plus fréquent) et des débits de chaleur ou de travail.

I.7.4.2 Mélangeurs, diviseurs de débit

a) Mélangeurs (MIXER)

Un mélangeur (Mixer) accepte un nombre illimité de débits d'entrée et les combine en un débit de sortie unique. L'état du mélange est obtenu à partir d'un calcul d'équilibre isenthalpique (le mélangeur est supposé adiabatique). La pression de sortie du mélange est, par défaut, la plus petite des pressions des débits d'entrée. On peut indiquer une perte de charge par rapport à cette pression sous la forme d'une pression négative ou nulle.

b) Diviseurs de débits (FSPLIT)

Un diviseur de débit a un débit d'entrée et un nombre illimité de débits de sortie, tous de même température, pression et composition. On doit préciser, pour chaque débit de sortie sauf

un, soit son débit total (molaire ou massique), ou, ce qui est souvent plus pratique, sa fraction par rapport au débit d'entrée.

I.7.4.3 Les séparateurs formels

Les modèles SEP et SEP2 ne sont pas associés à des opérations unitaires réelles, mais ils permettent de séparer un débit d'entrée en plusieurs débits de composition différente. On spécifie pour chaque débit la température et la pression, et, pour chaque constituant, le taux de récupération dans les débits de sortie (sauf un). Ces modèles peuvent être utilisés en cours de développement pour remplacer temporairement des opérations de séparations réelles qu'on ne souhaite pas modéliser complètement.

I.7.4.4 Flashes et échangeurs

a) Les flashes

Un flash est un équilibre entre phases fluides. Il en existe deux modèles :
FLASH2 pour les équilibres liquide-vapeur, et FLASH3 pour les équilibre liquide- vapeur. Conformément à la règle de la variance pour un mélange de composition globale déterminée, il suffit de spécifier deux grandeurs, parmi pression, température, fraction vaporisée ou énergie reçue (DUTY). Pour FLASH3, on peut aussi indiquer comment distinguer les deux phases liquides en spécifiant pour la deuxième un constituant clé : la phase la plus riche en ce constituant sera le liquide 2.

b) Le HEATER

Un HEATER peut représenter n'importe quelle opération qui échange de la chaleur avec l'extérieur. Il peut y avoir un nombre quelconque de débits d'alimentation, mais une seule sortie (à la différence des flashes). Les spécifications sont les mêmes que pour un flash. Le modèle HEATER se contente de calculer les bilans matière et énergie, indépendamment de la façon dont l'énergie est échangée avec l'extérieur. (Dans le schéma de production de cyclohexane, par exemple, le bloc MEL-IN est un HEATER, spécifié par une température et une pression de sortie, qui calculs simplement l'énergie à fournir. Physiquement, cela peut être une chaudière ou un échangeur de chaleur).

c) Les échangeurs de chaleur

HEATX et MHEATX sont des modèles de calcul d'échangeurs ou de réseaux d'échangeurs de chaleur. Par rapport au HEATER, ils permettent de tenir compte des surfaces et coefficients d'échange thermique.

Il est souvent avantageux de modéliser un échangeur de chaleur entre deux débits du procédé par deux HEATER couplés par un débit de chaleur. Le dimensionnement peut ensuite être fait par le programme d'estimation des coûts.

I.7.4.5 Les colonnes

Il existe un grand nombre de modèles de calcul de distillation. Nous en utiliserons essentiellement deux : DSTWU pour le design de colonnes simples, RADFRAC pour le calcul rigoureux des colonnes.

a) DSTWU

Il s'agit d'un modèle de calcul approché de colonne simple (une charge unique, pas de soutirage latéral), basé en particulier sur les équations de Gilliland et Underwood. Le modèle est capable de calculer le taux de reflux minimal, et de trouver, pour des performances de séparation imposées entre deux constituants clés, le nombre d'étages correspondant à un taux de reflux donné, ou le taux de reflux correspondant à un nombre d'étages.

b) RADFRAC

C'est probablement le modèle le plus riche en possibilités du logiciel. RADFRAC permet de modéliser de façon rigoureuse des colonnes de distillation, d'absorption, d'entraînement à la vapeur, de tenir compte de démixtions liquides ou de réactions chimiques sur les plateaux, de faire des calculs de dimensionnement, etc. Ce qu'il faut toujours spécifier

- Dans l'onglet Radfrac /Configuration, le nombre d'étages et deux spécifications supplémentaires entre taux de reflux, débit de distillat ou de résidu, puissance thermique au bouilleur ou au condenseur. Cela correspond aux 3 degrés de liberté de la distillation.
- Dans l'onglet Radfrac/Streams, la position des alimentations et des soutirages (les étages sont comptés à partir du condenseur).

- Dans l'onglet Pressure, le profil de pression dans la colonne. On peut n'indiquer que la pression au condenseur si la colonne est supposée isobare ou indiquer la pression à quelques plateaux (avec interpolation et extrapolation linéaire).

RADFRAC est un modèle de simulation, mais on peut aussi imposer des spécifications de séparation en autorisant l'un des paramètres fixés dans les formulaires précédents à varier dans une certaine plage. On peut imposer autant de spécifications que l'on veut, à condition de libérer un nombre égal de variables. Il est bien plus efficace d'imposer ces spécifications à l'intérieur du calcul de la colonne, que de construire des spécifications de design (DESIGN-SPEC) externes.

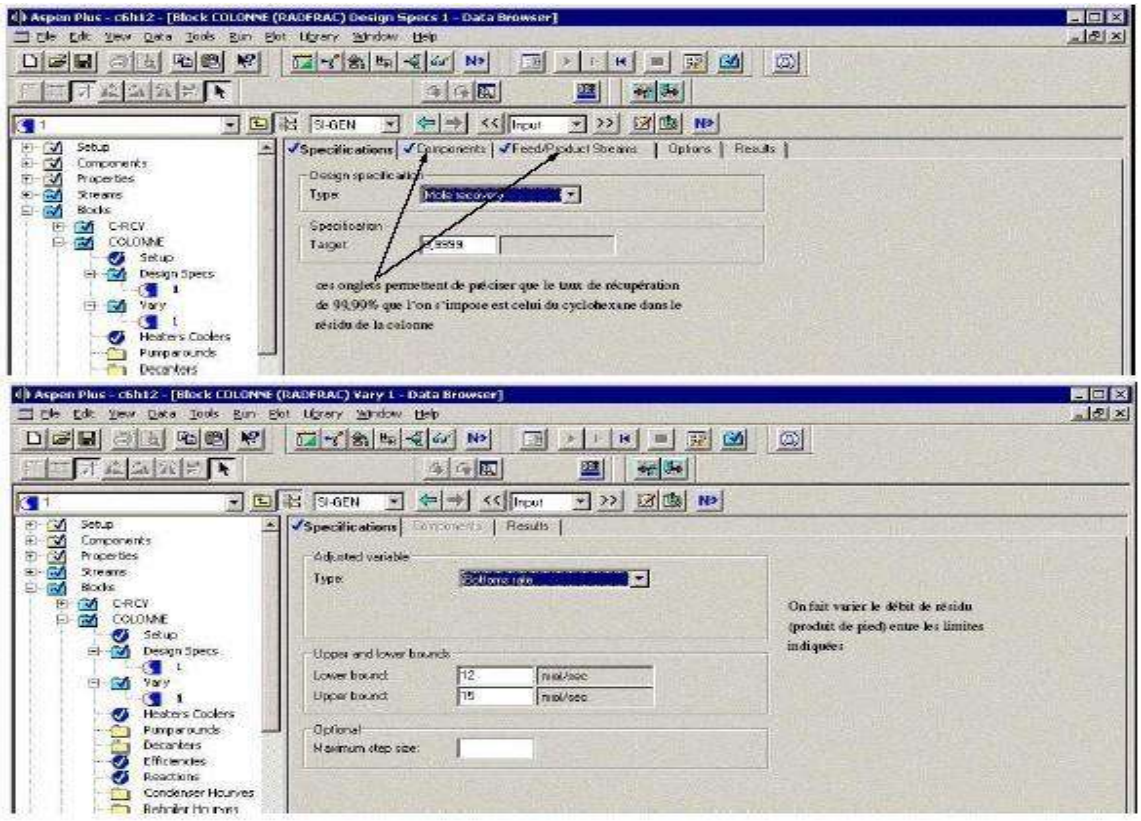


Figure I.10 : Spécifications dans Radfrac.

I.7.4.6 Les réacteurs

Les modèles de réacteurs les plus importants sont :

- Le réacteur stœchiométrique (RSTOIC) : c'est un modèle très élémentaire, à qui on indique les réactions qui ont lieu (c'est à l'utilisateur de les équilibrer !) et un taux de conversion pour chacune de ces réactions
- Le réacteur à l'équilibre. Le modèle le plus élaboré est RGIBBS, qui minimise l'enthalpie libre du mélange par rapport à la composition du mélange (sous contrainte de respecter les bilans en atomes) au nombre de phases et à leur composition. Les propriétés d'état standard de chaque molécule pouvant sortir du réacteur (par défaut, toutes les molécules définies dans la simulation) sont utilisées, ce qui évite de devoir introduire les réactions et leur constante d'équilibre
- Les modèles de réacteurs basés sur la cinétique : RCSTR (réacteur parfaitement agité), RPLUG (réacteur piston) et RBATCH (réacteur fermé ou semi fermé).

I.7.4.7 Pompes et compresseurs

Pour une pompe, on spécifie soit la pression de sortie, soit la puissance. Pour un compresseur, on indique en plus le mode de calcul (isentropique, poly tropique). On peut aussi fournir le rendement (isentropique ou poly tropique).

I.7.5 Les modes de calcul

Une simulation du procédé est possible dès que tous les degrés de liberté des opérations unitaires et des débits d'entrée sont renseignés. Mais on souhaite souvent imposer des conditions supplémentaires.

I.7.6 L'optimisation

L'optimiseur d'Aspen converge simultanément le problème de maximisation ou de minimisation de la fonction objectif, les spécifications de design et les recyclages.

Avant de passer à une optimisation, il convient de remplacer les spécifications de design existantes par des contraintes ("Data / Model Analysis Tools / Constraints"). Les formulaires "constraint" permettent d'écrire des conditions à respecter (sous forme d'égalités ou d'inégalités). A la différence des spécifications de design, il n'y a pas de variable associée à une contrainte : ces variables seront manipulées par l'optimiseur.

Pour poser un problème d'optimisation, ("Data / Model Analysis Tools / Optimization") on commence par définir la fonction à maximiser/minimiser à partir de variables du procédé : on passe donc par un formulaire "define" pour associer des variables fortran à des grandeurs procédé.

On définit ensuite l'objectif : la fonction à maximiser ou minimiser (en termes des variables déclarées dans le formulaire "define") et les contraintes associées.

Il faut enfin indiquer les variables de décision, qui seront manipulées par l'optimiseur.

A la différence de la spécification de design, une optimisation peut manipuler simultanément plusieurs variables.

I.7.7 Comment accéder aux grandeurs du procédé

Les blocs Calculator, la spécification de design, comme l'optimisation nécessitent d'associer des variables aux grandeurs du procédé, ou de définir les variables procédé à manipuler. Dans les deux cas, on accède à un paramètre procédé de la même façon, en choisissant leur type et l'opération ou le débit auquel il se rapporte :

- Si la grandeur est un débit partiel, son type est MOLE-FLOW ou MASSFLOW.
- Il faut ensuite préciser le débit et le constituant concerné.
- On accède de la même façon à une fraction molaire (MOLE-FRAC) ou massique.
- (MASS-FRAC) d'un constituant dans un débit.
- Si la grandeur est une variable globale associée à un débit (température, pression, débit total) son type est STREAM-VAR. Il faut ensuite indiquer le débit et la variable concernée (par exemple, TEMP, PRES, MOLE-FLOW).
- Si la grandeur est associée à une opération, son type est BLOCK-VAR. Il faut ensuite préciser l'opération et la variable concernée.

Tous les mots-clés peuvent être choisis dans des listes défilantes (bouton droit), et l'explication de chaque choix est donnée dans la ligne d'aide contextuelle. Attention : lorsque vous accédez à une variable du procédé, l'unité dans laquelle cette variable est renvoyée est l'unité par défaut du système d'unités actif dans la fenêtre DEFINE. Il est fortement conseillé d'utiliser le SI par défaut [5].

I.8 Conclusion

Les simulateurs permettent d'établir de manière efficace et rigoureuse les bilans de matière et de l'énergie sur les procédés, déchargeant ainsi l'ingénieur de calculs fastidieux et répétitifs. On comprend alors aisément pourquoi ils constituent les outils de base pour la conception des procédés [3].

II.1 Introduction

Les changements d'état sont largement utilisés dans toutes les étapes de séparation et de purification. La distillation est une technique basée sur le changement d'état liquide - vapeur des espèces chimiques. Elle permet entre autre la purification d'un mélange de différentes espèces. En fonction des propriétés physiques des constituants, il arrive que des composés aient des volatilités constantes par rapport au mélange initial, et que les vapeurs d'un tel mélange gardent toujours la même composition même si on répète l'opération évaporation-condensation plusieurs fois. Il s'agit d'un mélange azéotropique qui nécessite des conditions spéciales afin de séparer les composants [7].

L'azéotrope est un sujet commun dans la discipline du génie chimique. Il rend le processus de la distillation très difficile, car on ne peut pas séparer les deux produits chimiques impliqués dans le système. Là encore, les azéotropes ne se produisent à des pressions maximales pour un système donné sur une certaine plage de températures. Si l'on peut augmenter ou abaisser la température assez, l'azéotrope disparaît et la distillation devient possible une fois de plus.

D'un point de vue technique, il est important d'être en mesure d'identifier les azéotropes qui peuvent se produire dans un système de tels sorte que l'on peut prendre les précautions nécessaires pour les éviter [8].

Dans ce chapitre on va donner quelque informations sur la distillation et la distillation des mélanges non idéaux ainsi que les différentes méthodes pour séparer ces mélanges, après nous allons parler sur les fondamentaux de l'équilibre vapeur-liquide (VLE).

II.2 Historique

La distillation est une des méthodes de séparation des plus importantes dont on dispose pour résoudre un mélange en ses divers constituants. Elle est fondée sur le fait qu'une phase vapeur surmontant un liquide bouillant et en équilibre avec ce dernier n'en a pas la même composition. En recueillant séparément, d'une part, le liquide et, d'autre part, la vapeur que l'on refroidit et condense, on obtient deux liquides différents appelés respectivement résidu et condensat ou distillat. On réalise ainsi une étape élémentaire de séparation dont la répétition pourra permettre d'obtenir les constituants du mélange initial.

Bien que le premier traité à ce sujet, œuvre du chimiste français Arnaud de Villeneuve, ne soit paru qu'aux environs de 1311, l'« art de la distillation » daterait de plus de trois mille ans, et l'on pense que les Perses l'auraient découvert pour fabriquer l'eau de rose. Rappelons aussi qu'Aristote proposait aux marins de distiller l'eau de mer pour produire de l'eau douce.

Les premiers véritables appareils à distiller furent conçus par les coptes d'Alexandrie et les chrétiens d'Égypte ; ils comprenaient une cornue (cucurbite), un récipient de condensation des vapeurs (ambix) et un réceptacle des produits distillés (phiale). Le terme ambix a donné « alambic », qui désigne l'appareil entier de distillation.

Les médecins et pharmaciens améliorèrent les appareils et la technique. Ainsi, les apothicaires du xii^{e} siècle surent préparer des médicaments alcoolisés dont l'usage se généralisa rapidement, Irlandais et Écossais se signalant alors par leur particulière compétence dans la préparation de ces boissons.

Les producteurs d'alcool furent d'ailleurs pendant longtemps les experts en distillation, et c'est grâce à leurs travaux, complétés principalement, depuis cinquante ans, par les recherches des ingénieurs de l'industrie pétrolière, que la distillation occupe une place industrielle aussi importante parmi les opérations de séparation. Pour la souligner, il faut rappeler que la distillation est l'opération de base du raffinage des pétroles bruts [9].

II.3 La distillation

Les solvants sont très utilisés dans les industries pharmaceutiques et agroalimentaires pour extraire des principes actifs, ou éliminer des substances indésirables qu'ils dissolvent et dont ils se séparent après distillation. La distillation est un procédé chimique permettant la séparation de substances généralement sous forme liquide. Elle est utilisée pour réaliser la majorité des séparations dans les procédés industriels. Le mélange est porté à ébullition, on récupère alors une fraction légère, le distillat, et une fraction lourde, le résidu [10].

II.3.1 La distillation pharmaceutique

La distillation est un procédé utilisé dans l'industrie pharmaceutique. Cette technique permet par exemple de purifier l'eau pour la préparation des médicaments notamment. Les huiles essentielles, obtenues par distillation de plantes, sont également utiles en médecine [11].

II.3.2 Principe

La distillation repose sur la différence des températures d'ébullition d'un mélange. En effet chaque composé chimique possède sa température d'ébullition propre. Celle-ci dépend de la volatilité de la substance, ainsi plus un composé est volatil plus sa température d'ébullition est basse.

Lors de l'opération le mélange est chauffé. Il monte en température jusqu'à atteindre la température d'ébullition du composé le plus volatil, appelé A. Ce dernier passe alors sous forme gazeuse et peut être récupéré séparément du mélange encore liquide. Lorsque la totalité du composé A est passé sous forme gazeuse, la température augmente jusqu'à ce que le composé le plus volatil restant en ébullition. Ainsi chaque constituant va successivement être séparé des autres, on parle de coupe de distillation.

La vapeur qui est récupérée peut-être condensée, elle est appelée le distillat. Tandis que le liquide restant est appelé résidu [10].

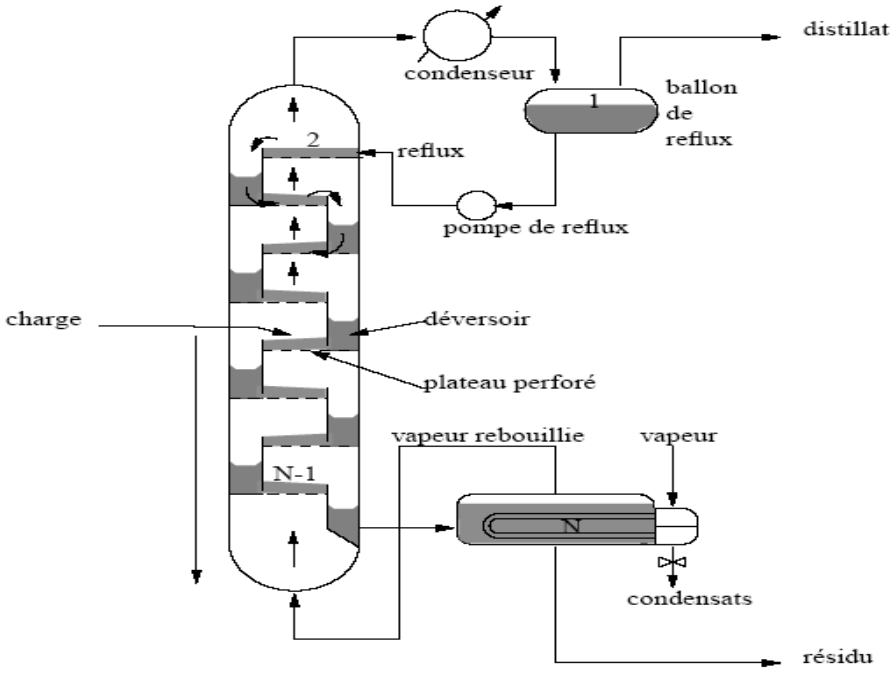


Figure II.1: Colonne de distillation.

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

II.4 Les manières de la distillation

II.4.1 Distillation discontinue

Une distillation discontinue est une distillation où le mélange à séparer est chargé une fois dans l'installation et d'où les composants sont distillés les uns après les autres. Ceci implique un changement permanent de la composition du mélange initial et des profils de température.

II.4.2 Distillation continue

Une distillation continue est une distillation où l'installation de distillation est continuellement alimentée avec le mélange à séparer. Ce type d'installation permet de travailler sans modification des profils de composition ainsi que de température.

II.4.3 Distillation sous vide

Certains produits sont trop peu volatils à pression ambiante ou se décomposent avant de s'évaporer du fait de leur haut point d'ébullition. Dans ce cas, la pression de l'installation est réduite à l'aide d'une pompe à vide afin de réduire le point d'ébullition [7].

Certains mélanges de liquides, en raison des attractions ou répulsions entre les molécules, ne se comportent pas idéalement

II.5 Les solutions non idéales

Une solution non idéale est une solution qui ne respecte pas les règles d'une solution idéale où les interactions entre les molécules sont identiques (ou très proche) pour les interactions entre les molécules de différentes composantes. Autrement dit, il n'y a pas de forces agissant entre les composants: pas de Van der Waals, ni des forces de Coulomb.

Nous utilisons le concept de solutions non idéales pour les solutions concentrées. Une variété de forces agit sur de véritables mélanges, ce qui rend difficile de prédire les propriétés de ces solutions. Des solutions non idéales sont identifiées en déterminant la résistance et la spécificité des forces intermoléculaires entre les différentes molécules dans cette solution particulière.

Des solutions non idéales peuvent se produire de deux façons:

- Lorsque les forces intermoléculaires entre soluté et les molécules de solvant sont moins fortes que entre les molécules de même (du même type) molécules.
- Lorsque les forces intermoléculaires entre les molécules différentes sont plus grandes que celles qui existent entre des molécules similaires.

II.5.1 Les principales situations qui peuvent causer des solutions non idéales

- **Situation 1**

Les solutions non idéales peuvent se former lorsque les forces d'attraction entre les molécules dissemblables sont plus faibles qu'entre les molécules similaires. À ce stade, un (non-mélange) solution hétérogène peut encore se produire, mais il n'est pas toujours le boîtier. La solution résultante a une plus grande enthalpie de solution que les composants purs de la solution, ce qui provoque le processus d'être endothermique (chaleur est absorbée pour déplacer la réaction vers l'avant).

Exemple

Un exemple courant d'un type de solution dans laquelle ce comportement est considéré se trouve dans les mélanges de disulfure de carbone et de l'acétone. Le disulfure de carbone est non polaire et l'acétone est polaire. Etant donné que le disulfure de carbone est non polaire, les attractions intermoléculaires sont des forces de dispersion de London, qui sont connues pour être faible par rapport à d'autres types de forces intermoléculaires. Cependant, étant donné que l'acétone est polaire, il a des forces dipôle-dipôle, qui sont connues pour être très fortes.

En mettant ces deux composants ensemble dans un résultat de mélange dans les interactions dipôle-dipôle induit. Depuis que ces forces ne sont pas presque aussi fortes que les interactions dipôle-dipôle entre les molécules d'acétone dans une substance pure, donc les mélanges disulfure de carbone-acétone sont des solutions non idéales.

- **Situation 2**

Des solutions non idéales peuvent également former, lorsque les forces intermoléculaires entre les molécules différentes sont plus grandes que celles qui existent entre des molécules similaires. Dans ce cas, les interactions entre ces deux types de molécules libèrent plus

d'énergie que ce qui est pris pour séparer les deux types de molécules. Cette énergie est libérée sous forme de chaleur, ce qui rend le processus de solution exothermique [12].

Exemple

Un exemple de ce type de solution non idéale est un mélange d'acétone et de chloroforme. Lorsque le chloroforme est mélangé avec l'acétone, les molécules de chloroforme forment des liaisons d'hydrogènes avec les molécules d'acétone, ce qui augment les forces interactives moléculaires entre soluté-solvant (A-B) que celle de (A-A) et (B-B), conduit à diminuer la pression de vapeur du mélange à l'état pur [13].

Un azéotrope se comporte comme s'il était un composé pur, et il distille du début à la fin d'une température constante.

II.5.2 Mélange azéotropique

Un mélange présentant la propriété d'avoir une température d'ébullition unique et définie pour une composition déterminée ; un mélange azéotrope, ou un azéotrope, présente alors certaines propriétés physiques, qui sont celles des corps purs, et notamment la propriété d'avoir la même composition en phase gazeuse et en phase liquide. La température d'ébullition d'un azéotrope est inférieure à la température d'ébullition du mélange des mêmes corps dans d'autres proportions. L'azéotrope est dit positif si sa température d'ébullition est inférieure à celle des constituants purs, négatif dans le cas contraire [14].

II.5.3 Les Types d'azéotrope

Plus de 18.000 mélanges azéotropes ont été documentés, chacun avec une caractéristique de point d'ébullition . Si le point d'un azéotrope d'ébullition est inférieur à celui de l'un de ses constituants, il est appelé un azéotrope positif (le plus courant), et s'il est supérieur à celle de tous ses constituants, il est appelé un azéotrope négatif (moins fréquent) [15].

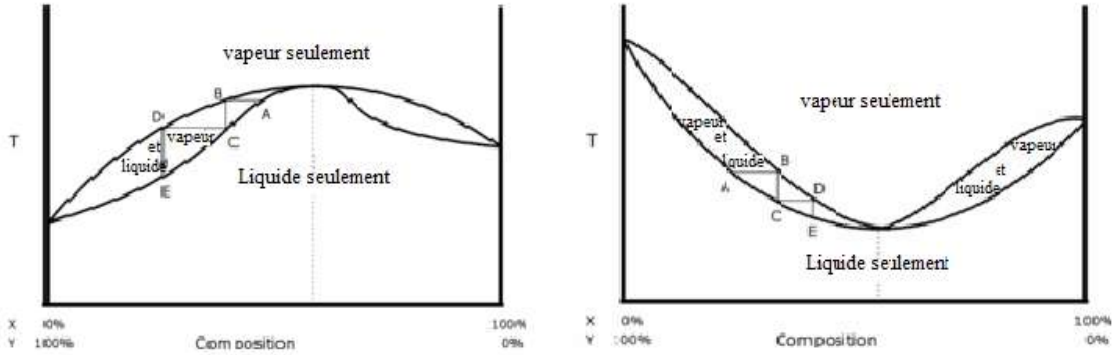


Figure II.2 : Les Types d'azéotrope [15].

II.5.4 Les méthodes de distillation des mélanges azéotropique

Les méthodes les plus utilisées industriellement pour séparer les mélanges non idéaux en distillation sont les suivants :

- La distillation réactive
- La distillation en utilisant les sels ionique
- La distillation Extractive
- La distillation par oscillation de pression
- La distillation azéotropique (homogène et hétérogène)

La plupart de ces méthodes reposent sur l'addition de tiers corps, des produits chimiques spécifiquement choisis pour faciliter la séparation. Dans le présent travail on a utilisé de type parmi ces méthodes [16].

II.5.4.1 La distillation extractive

La distillation extractive est définie comme la distillation en présence d'un solvant miscible, le point d'ébullition est élevé, le composant relativement non volatile, le solvant, qui ne forme pas d'azéotrope avec les autres composants dans le mélange. La méthode est utilisée pour les mélanges ayant une faible valeur de la volatilité relative, approchant l'unité. Ces mélanges ne peuvent pas être séparés par la distillation simple, en raison de la volatilité des deux composants dans le mélange qui est presque la même, les obligeant à évaporer à pratiquement la même température à un rythme similaire, ce qui rend la distillation normale impossible [17].

La figure II.3 représente le principe de la distillation extractive. Le composant pur 1 (D1) est considéré comme produit de tête de la colonne d'extraction. L'entraîneur "extrait" composant 2 au fond (B1) .La colonne de récupération de l'entraîneur sépare l'entraîneur du composant 2.L'agent d'entraînement pur (E) est récupéré dans le fond (B2) et utilisé comme reflux dans la colonne d'extraction [16].

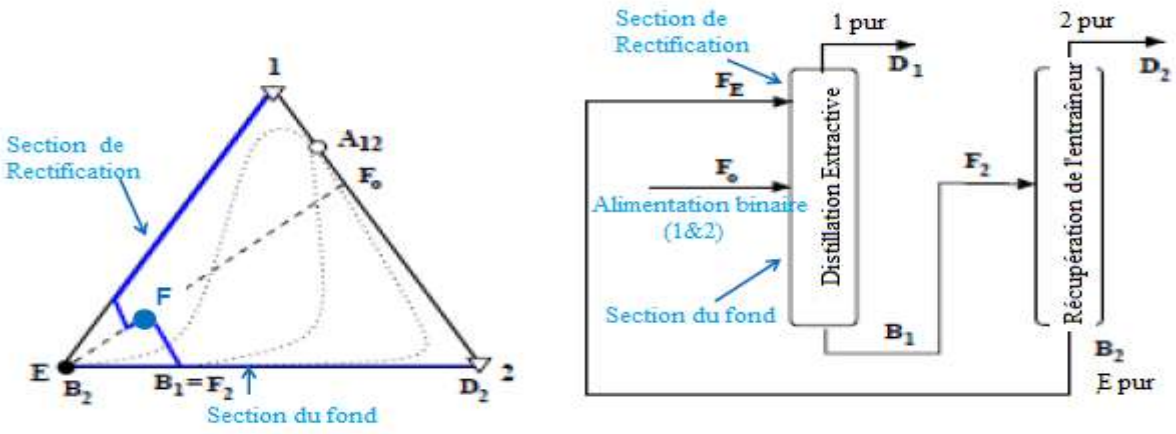


Figure III.3: Schéma de principe pour la distillation extractive [16].

Le procédé de distillation extractive utilise un solvant de séparation, ce qui est généralement non volatil, a un point d'ébullition élevé et est miscible avec le mélange, mais ne forment pas un mélange azéotrope. Le solvant interagit différemment avec les composants du mélange ce qui provoque leurs volatilités relatives au changement. Cela permet au nouveau mélange en trois parties à séparer par distillation normale. Le composant d'origine avec la plus grande volatilité sépare comme produit de tête. Le produit de fond constitué d'un mélange du solvant et de l'autre composant, ce qui peut de nouveau être séparé facilement parce que le solvant ne forme pas d'azéotrope avec elle. Le produit de queue peut être séparé par un quelconque des procédés disponibles [17].

II.5.4.2 Distillation azéotropique par oscillation de pression

Certains systèmes azéotropes présentent la propriété souhaitable que la pression a un effet important sur la composition de l'azéotrope. Lorsque cela se produit, un système à deux colonnes peut être utilisé pour obtenir la séparation souhaitée. L'idée de base est de faire fonctionner une colonne à basse pression et une deuxième colonne à haute pression. L'un des composants est fourni à partir d'une extrémité de la colonne basse pression. Si l'azéotrope est

d'ébullition minimum, l'azéotrope sortira de la partie supérieure et le flux produit sur le fond. La composition de ce courant de distillât sera proche de celle de l'azéotrope à la pression basse. Si le point d'ébullition azéotropique est maximal, l'azéotrope sortira du fond et le flux de produit sur le dessus. L'azéotrope est ensuite introduit dans la seconde colonne à haute pression dans laquelle une séparation similaire se produit, sauf que maintenant l'autre composant est enlevée d'une extrémité de la colonne et un courant de composition proche de l'azéotrope à haute pression est retiré de l'autre extrémité. Ce courant azéotropique est renvoyé à la colonne de basse pression. [18]

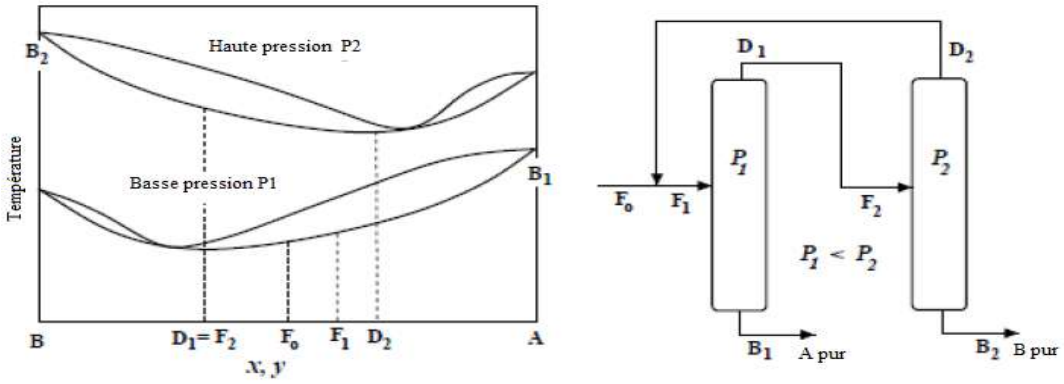


Figure II.4: Schéma de principe pour la distillation par oscillation de pression [16].

II.6 Fondamentaux de l'équilibre vapeur-liquide (VLE)

La distillation occupe une place très importante dans, la génie chimique. La distillation et les réacteurs chimiques représentent l'épine dorsale de ce qui distingue la génie chimique à partir d'autres disciplines de l'ingénierie. Les opérations impliquant un transfert de chaleur et de la mécanique des fluides sont communes à plusieurs disciplines. Mais la distillation est uniquement du ressort des ingénieurs chimistes. La base de la distillation est spécifiquement l'équilibre de phase et dans certains cas, l'équilibre vapeur-liquide-liquide (VLLE). La distillation ne peut affecter une séparation entre les composants chimiques des compositions de la phase liquide et de vapeur qui est en équilibre de phase, les uns étant différents des autres. Une compréhension raisonnable de VLE est essentielle pour l'analyse, la conception et le contrôle des colonnes de distillation.

II.6.1 Pression de vapeur

La pression de vapeur est une propriété physique d'un composant chimique pur. Il est la pression qu'exerce un composant pur à une température donnée quand il y a les deux phases liquide et vapeur présentes. Les données de pression de vapeur de laboratoire, habituellement générés par les chimistes, sont disponibles pour la plupart des composants chimiques d'importance dans l'industrie. La pression de vapeur dépend seulement de la température. Il ne dépend pas de la composition car il est une propriété de composant pur. Cette dépendance est normalement forte, avec une augmentation exponentielle de la pression de vapeur la température augmente. La figure II.5 donne deux courbes de pression de vapeur typique, l'un pour le benzène et l'autre pour le toluène.

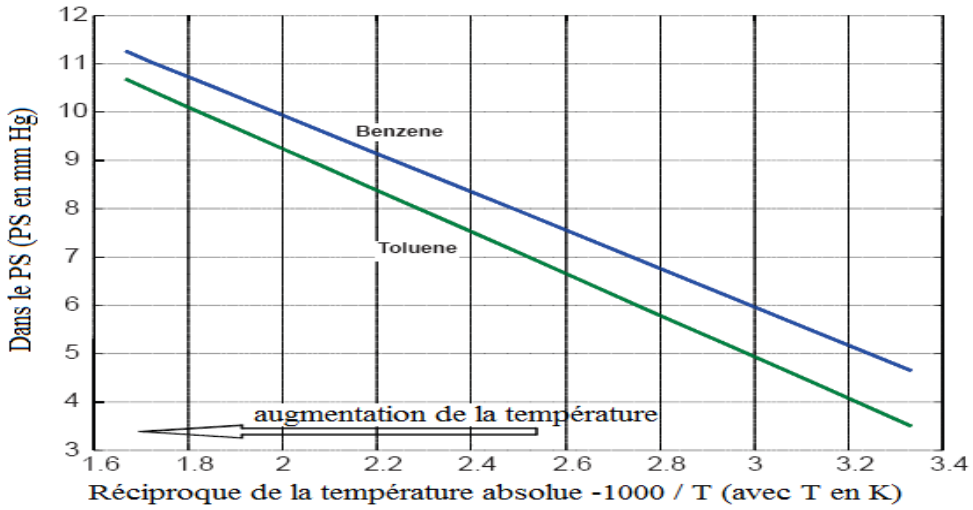


Figure II.5 Pressions de vapeur de benzène pur et de toluène [19].

Le logarithme naturel de la pression de vapeur des deux composants est représenté en fonction de l'inverse de la température absolue. Lorsque la température augmente, nous nous dirigeons vers la gauche sur la figure, ce qui signifie une pression de vapeur plus élevée. Dans ce chiffre particulier, la pression P^s de vapeur de chaque composant est donnée en unités de mm Hg. La température est donnée en kelvin.

En regardant une ligne verticale à température constante, elle montre que le benzène a une pression de vapeur plus élevée que le toluène à une température donnée. Par conséquent, le benzène est le composant "léger" du point de vue de la volatilité (pas de densité). En regardant une ligne horizontale à pression constante, elle montre que le benzène bout à une température plus basse que le toluène. Par conséquent, le benzène est la composante " point

d'ébullition bas ". Notez que les lignes de pression de vapeur pour benzène et le toluène sont assez parallèles. Cela signifie que le rapport entre les pressions de vapeur ne change pas beaucoup avec la température (ou de la pression).

II.6.2 Diagrammes binaires de la phase VLE

Il existe deux types de diagrammes VLE qui sont largement utilisés pour représenter des données pour les systèmes à deux composants (binaires). La première est la "température par rapport à diagramme x et y" (Txy). Le terme x représente la composition liquide, généralement en termes de fraction molaire. Le terme y représente la composition de la vapeur. Le deuxième diagramme est une représentation graphique de x par rapport à y. Ces types de diagrammes sont générés à une pression constante. Étant donné que la pression dans une colonne de distillation est relativement constante dans la plupart des colonnes (l'exception est la distillation sous vide dans lequel la pression en haut et en bas est significativement différente en termes de niveau de pression absolue), un diagramme Txy et un diagramme xy sont commodes pour l'analyse des systèmes de la distillation binaires.

La figure II.6 donne le schéma Txy pour le système benzène / toluène à une pression de 1 atm. L'abscisse est la fraction molaire de benzène, l'ordonnée est la température. La courbe inférieure est la ligne "de liquide saturé" qui donne la fraction molaire de benzène dans la phase x liquide. La courbe supérieure est la ligne "de vapeur saturée" qui donne la fraction molaire de benzène dans la phase vapeur y. Dessiner une ligne horizontale à une certaine température et de la lecture de l'intersection de cette ligne avec les deux courbes donne les compositions des deux phases. Par exemple, à 370 K, la valeur de x est de 0,375 fraction molaire de benzène, et la valeur de y est de 0,586 fraction molaire de benzène. Comme prévu, la vapeur plus riche en le composant plus léger. Au point le plus à gauche, nous avons toluène pur (0 mole fraction de benzène), de sorte que le point d'ébullition du toluène à 1 atm peut être lu dans le schéma (384,7 K). Au point le plus à droite, nous avons benzène pur (1 mole fraction de benzène), de sorte que le point d'ébullition du benzène à 1 atm peut être lu dans le schéma (353,0 K). La zone comprise entre les courbes est l'endroit où il y a deux phases. La zone au-dessus de la courbe de vapeur saturée est l'endroit où il n'y a qu'une seule phase vapeur «surchauffée». La région sous la courbe de liquide saturé est où il ya seulement une seule phase liquide "sous-refroidi".

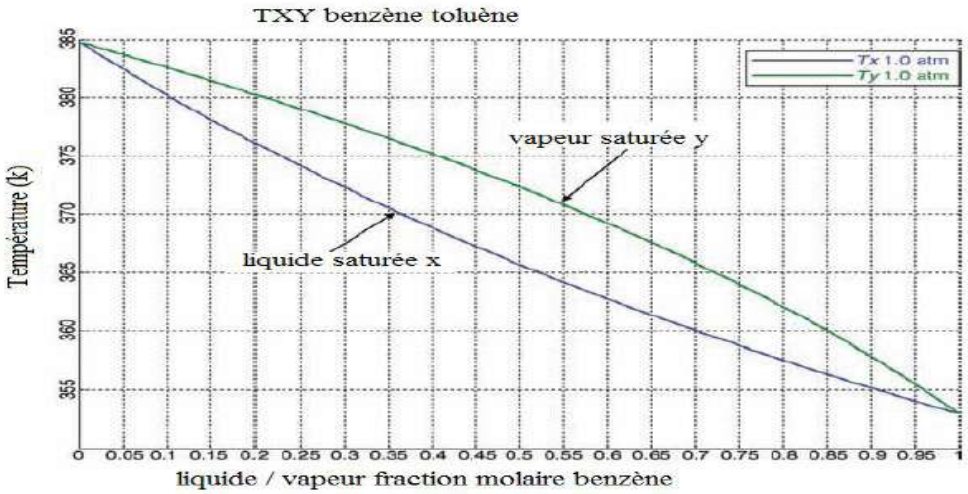


Figure II.6 : Schéma Txy pour le benzène et le toluène à 1 atm [19].

II.6.3 Volatilité relative

Un des moyens les plus utiles pour représenter des données VLE est par l'utilisation de "volatilité relative." La définition de la volatilité relative est le rapport Y / X des valeurs (fraction molaire de la vapeur au-dessus de la fraction de liquide en moles) de deux composants. Par exemple, la volatilité relative du composant L par rapport au composant H est définie par l'équation ci-dessous.

$$\alpha_{HL} = \frac{YL/XL}{YH/XH} \quad \text{..... (II.1)}$$

Plus la volatilité est grande, la séparation devient plus facile.

Les volatilités relatives peuvent être appliquées à la fois aux systèmes binaires et multi composants. Dans le cas binaire, la volatilité relative entre la composante légère et la composante lourde peut être utilisée pour donner une relation simple entre la composition de la phase liquide (X est la fraction molaire du composant légère dans la phase liquide) et de la composition de la phase vapeur (y est la fraction molaire du composant légère dans la phase vapeur).

$$Y = \frac{\alpha x}{1+(\alpha-1)x} \quad \text{..... (II.2)}$$

II.6.4 Diagrammes ternaires

Les systèmes à trois composants peuvent être représentés dans les diagrammes ternaires de deux dimensions. Il y a trois composantes, mais la somme des fractions molaires doivent former l'unité. Par conséquent, spécifier deux fractions molaires définit complètement la composition.

Un diagramme ternaire rectangulaire typique est donné à la figure II.7 L'abscisse est la fraction molaire du composant 1. L'ordonnée est la fraction molaire du composant 2. Ces deux dimensions vont de 0 à 1. Les trois coins du triangle représentent les trois composants purs [19].

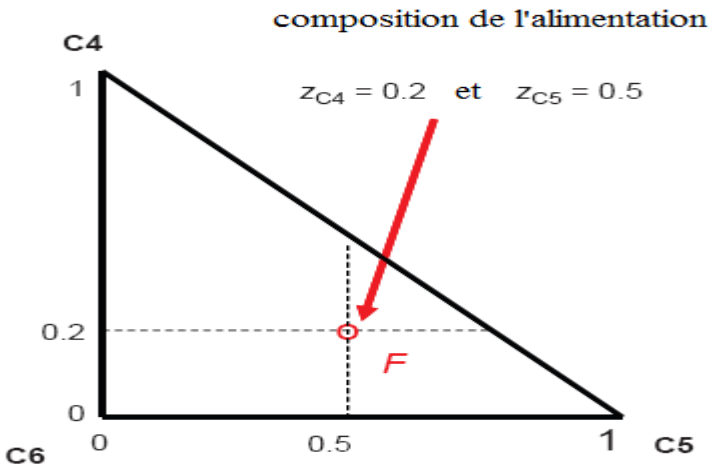


Figure II.7 Diagramme ternaire [19].

II.6.5 Les cartes de la courbe de résidus (MRC) et de la courbe de distillation (DCM)

Les diagrammes d'équilibre de phase d'azéotropes tels que les cartes de courbes de résidus (MRC) ou des cartes de la courbe de distillation (DCM) sont parfois surnommés les McCabe-Thiele de distillation azéotropique et permettent de mieux comprendre et de compréhension. MRC ou DCM esquissés ainsi que des lignes de bilan de matières et des lignes d'exploitation sont utilisés pour identifier les systèmes et produits de distillation possibles. La courbe de résidu décrit le changement de la composition de fond encore avec le temps (trajectoire). La courbe de distillation décrit le changement de la composition du composant le long de la colonne (trajectoire) [16].

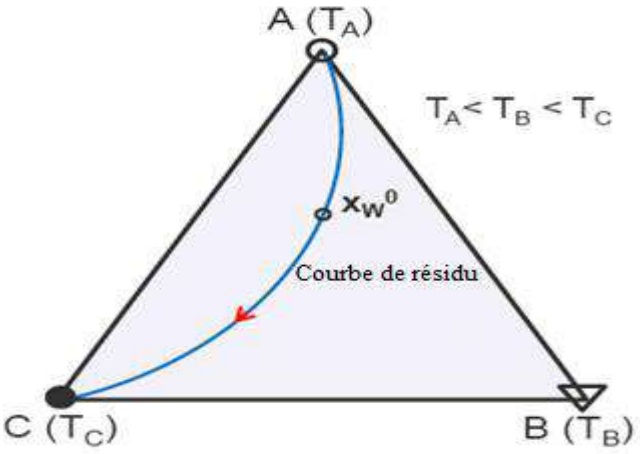


Figure II.8 : La courbe de résidus [16].

II.6.6 Les points singuliers dans la MRC et de DCM

Les sommets et azéotropes de composants purs sont des points singuliers de la MRC et de DCM. Le comportement au voisinage des points singuliers est fonction des deux valeurs propres.

a) Nœud Stable (●) : Le point avec le point d'ébullition le plus élevé, produit de fond dans la distillation. Toutes les courbes de résidus se terminent à ce point. Les deux valeurs propres négatives

b) Nœud instable (○) : Le point avec le point d'ébullition le plus bas, le produit du top (haut) dans la distillation, toutes les courbes de résidus commencent à ce stade. Les deux valeurs propres positives

c) Point de Selles (Δ) : Point avec un point d'ébullition intermédiaire - courbes de résidus se déplacent vers et loin de ces points – une valeur propre positive et une valeur propre négative.

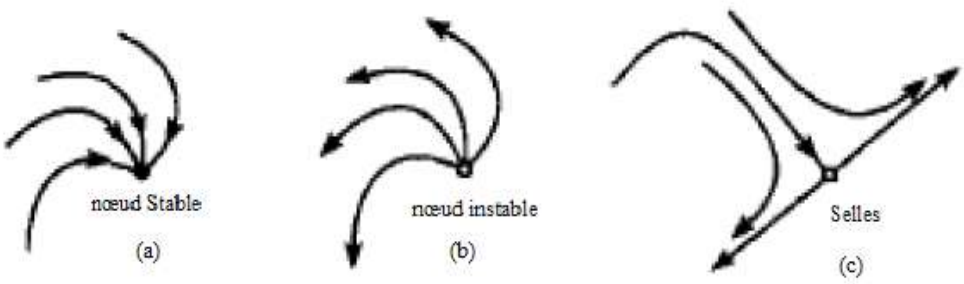


Figure II.9: Points singuliers dans la MRC et de DCM [16].

II.6.7 Les limites de la distillation

L'existence d'azéotropes peut introduire des limites de la capacité à séparer les composants par distillation. Ces limitations sont appelées limites de distillation. Ils séparent les régions de séparations possibles. Courants d'alimentation avec des compositions situées dans une région peuvent donner certains produits, tandis que les compositions d'alimentation dans d'autres régions vont également donner d'autres produits (différentes compositions du distillat et les fonds courants).

Pour illustrer ce phénomène, nous allons commencer par un mélange binaire simple. S'il n'y a pas d'azéotropes, le diagramme xy représente la courbe VLE entièrement au-dessus de la ligne 45°, comme représenté dans le graphique gauche de la figure II.10. Cependant, s'il existe un azéotrope homogène à point d'ébullition minimum comme représenté sur la figure II.11a, il existe une limite de distillation à la composition azéotropique. La figure de droite montre que si le z1 de composition d'alimentation est inférieure à la azéotrope, le produit de queue sera la plupart du temps la composante clé lourde, et le distillat aura une composition légèrement inférieure à celle de l'azéotrope. D'autre part, si la composition de la charge est supérieure à celle de l'azéotrope (fig. II.11B), le produit de fond sera principalement la composante clé légère, et le distillat aura une composition légèrement supérieure à celle de l'azéotrope.

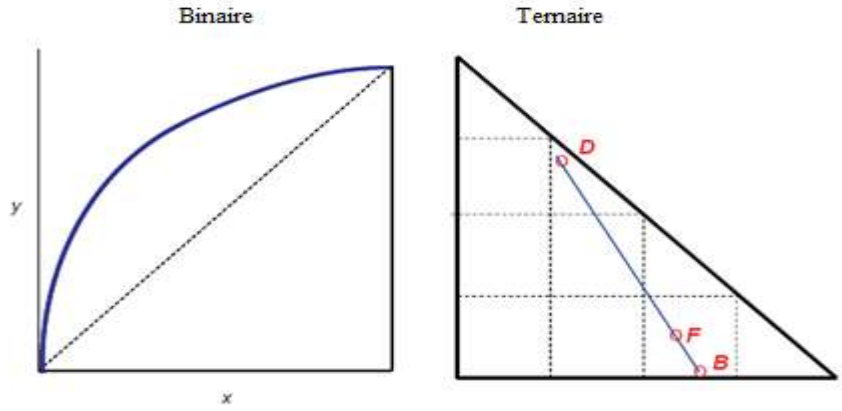


Figure II.10 : Aucune limite de distillation dans des systèmes idéaux [19].

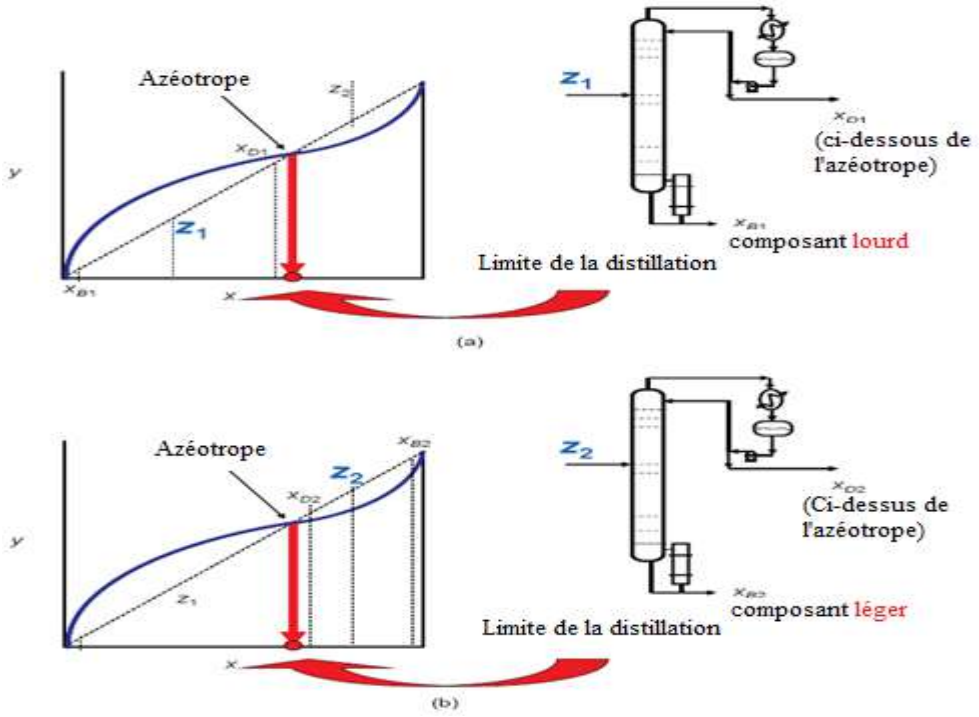


Figure II.11: Limite de la distillation dans les systèmes non idéaux binaires. (a) Composition de flux z1 moins azéotrope. (b) Composition de flux z2 supérieure à azéotrope [19].

Maintenant, considérons un système ternaire. Le diagramme ternaire d'un système idéal montré dans le graphique de droite dans la figure II.10 n'affiche aucune délimitation de distillation. Cependant, la figure II.12 donne le diagramme ternaire pour un système non idéal avec deux azéotropes binaires. L'un est le A / B azéotrope et l'autre est A / C azéotrope. Une courbe reliant les deux azéotropes représente une limite de distillation.

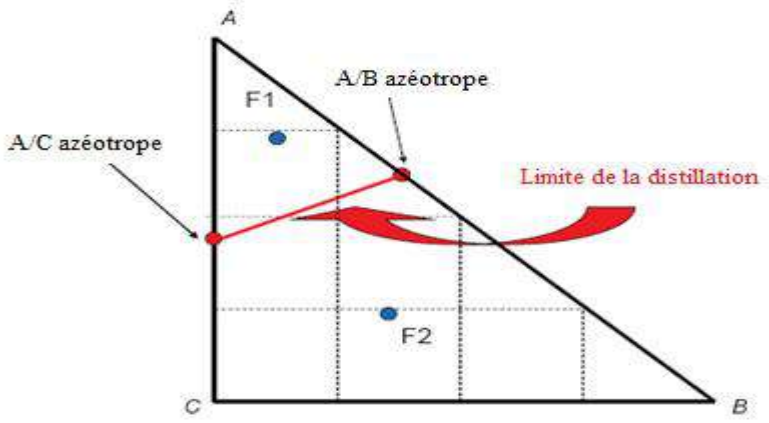


Figure II.12 : Limite de la distillation dans les systèmes ternaires [19].

Il y a deux régions dans l'espace ternaire. Un courant d'alimentation situé dans les régions supérieures (F1) peut produire des produits qui se trouvent seulement dans cette région supérieure. Un courant d'alimentation situé dans les régions inférieures (F2) peut produire des produits qui se trouvent seulement dans cette région inférieure [19].

II.6.8 VLE non idéalité

L'idéalité en phase liquide (γ=1 coefficients d'activité) ne se produit que lorsque les composants sont assez similaires. [8] La plupart des mélanges sont non idéaux (c'est-à-dire qu'ils n'obéissent pas à la loi de Raoult 'p_i=$P_i^*x_i$'). dans ce cas, cette équation doit être modifiée pour introduire un facteur de correction, appelé coefficient d'activité de la phase liquide.

$$p_i = \gamma_i P_i^* x_i \text{'} \quad \text{(II.3)}$$

Où γ_i est le coefficient d'activité de la phase liquide, nombre sans dimension.

p_i : Pression partielle du composant i

P_i^*: pression de vapeur du composant i

Aux pressions élevées, la phase vapeur peut également s'écarter du comportement idéal et l'introduction du coefficient de fugacité du composant dans la phase vapeur et du facteur de Poynting pour la phase liquide peut se révéler nécessaire. L'approche courante en distillation est de supposer un comportement idéal de la phase vapeur et de corrigé le comportement non idéal de la phase liquide par l'introduction du coefficient d'activité.

L'état de référence standard pour le coefficient d'activité de la phase liquide est couramment choisi pour γ_i =1 pour un composant i pur. Si γ_i>1, on observe une déviation positive par rapport à l'état idéal dans la solution liquide, si γ_i<1, la déviation est négative par rapport à l'état idéal.

Le coefficient d'activité de la phase liquide dépend fortement de la composition du mélange. Les déviations positives sont les plus courante lorsque les molécules des différents composants sont différentes et présentent des forces répulsives entre les espèces. Les déviations négatives se produisent lorsqu'il y a des forces attractives entre les différents composants, qui ne se produisent pas lorsque les composants sont à l'état pur [20].

II.7 Les relations de la phase d'équilibre

II.7.1 L'équilibre vapeur-liquide

La relation de base pour chaque composant i dans les phases vapeur et liquide d'un système à l'équilibre est l'égalité de fugacité dans toutes les phases.

$$F_i^v = F_i^l \quad \text{(II.4)}$$

Où

F_i^v= fugacité du composant i dans la phase vapeur

F_i^l= fugacité du composant i dans la phase liquide

Il existe deux méthodes pour représenter les fugacités en fonction des variables d'état mesurables: la méthode équation d'état et la méthode du coefficient d'activité. La représentation habituelle dans la phase vapeur est d'utiliser la méthode équation d'état.

$$F_i^v = Q_i^v y_i P \quad \text{(II.5)}$$

Où

Q_i^v= coefficient de fugacité de la phase vapeur du i composant

y_i= fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur

P= la pression totale du système

Pour une vapeur à basse pression modérée, Q_i^v est proche de l'unité, la représentation de la vapeur d'fugacité suivante est utilisée:

$$F_i^v = y_i P \quad \text{(II.6)}$$

La représentation ci-dessus dans l'équation. (II.6) ne sont pas assez précis. La raison est que l'acide acétique peut présenter une association menant à la dimérisation dans la phase vapeur. Hayden et O'Connell ont utilisé l'équation viriel de l'état tronqué après le second terme. Ils ont développé une corrélation pour le second coefficient du viriel de polaire, non polaire, et en associant des espèces en fonction de la température critique et à la pression, le moment dipolaire, et le rayon de giration moyen. L'association de molécules semblables et différentes est décrite par le paramètre d'association réglable. La composante pure et les valeurs binaires pour le paramètre d'association sont disponibles dans le système de la propriété physique Aspen. En ce qui concerne la phase liquide, dans une solution liquide idéale la fugacité

liquide de chaque composant dans le mélange est directement proportionnelle à la fraction molaire

$F_i^l = x_i F_i^{*,l}$ …….. (II.7)

Où

x_i= fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

$F_i^{*,l}$ = référence de fugacité de la phase liquide du composant i

La non idéalité dans des mélanges de molécules est, contrairement aux molécules, décrite en utilisant un coefficient d'activité γ_i d'un liquide, représentant l'écart du mélange à l'idéalité. L'équation ci-dessus (II.5) est modifiée comme suit:

$F_i^l = x_i \ \gamma_i \ F_i^{*,l}$…… (II.8)

La référence de fugacité de la phase liquide $F_i^{*,l}$ à partir de l'équation ci-dessus. (II.8) est calculée comme suit:

$F_i^{*,l} = Q_i^{*,v}(T, P_i^*) \ P_i^* \ \Theta_i^*$…….. (II.9)

Où

$Q_i^{*,v}$ =Coefficient de fugacité du composant i pur à la température du système (T) et la pression de vapeur, tel que calculée à partir de l'équation d'état de la phase vapeur

P_i^*= la pression de vapeur du liquide du composant i à la température du système

Θ_i^*= correction Poynting pour la pression= $\exp(\frac{1}{RT}\int_{p_i^*}^{p} v^{*,l} dP)$

A des pressions de système faible, la correction de Poynting est proche de l'unité et peut être ignorée. Ainsi, la relation de l'équilibre global vapeur-liquide (VLE) peut être décrite comme l'équation suivante:

$y_i P = x_i \ \gamma_i \ P_i^*$…… (II.10)

II.7.2 L'équilibre liquide-liquide

Pour le calcul d'équilibre dans le décanteur, la relation suivante est utilisée:

$x_i^{L1} \ \gamma_i^{L1} = x_i^{L2} \ \gamma_i^{L2}$…….. (II.11)

Où

x_i^{L1}= fraction molaire du constituant i dans la première phase liquide.

γ_i^{L1}= le coefficient d'activité de la composante i dans la première phase liquide.

x_i^{L2}= fraction molaire du constituant i dans la deuxième phase liquide.

γ_i^{L2}= coefficient de l'activité de composante i dans la deuxième phase liquide.

Pour certaines applications, dans la colonne de distillation azéotropique hétérogène, l'équilibre liquide-liquide-vapeur (ELLV) se produit dans la partie supérieure de la colonne. La relation d'équilibre de base à utiliser est d'assimiler les fugacités de tous les composants dans toutes les phases vapeur et liquide comme dans l'équation suivante:

$$Q_i^v\, y_i P = x_i^{L1}\, \gamma_i^{L1} P_i^* = x_i^{L2}\, \gamma_i^{L2} P_i^* \quad \text{(II.12)}$$

Cependant, les calculs de phase d'équilibre impliquant la vapeur et deux phases liquides peuvent parfois conduire à une solution instable. Au lieu de cela, la technique de minimisation de l'énergie de Gibbs peut être utilisé dans cette situation, on obtient toujours une solution stable (tangente d'analyse plane par Michelsen). Aspen Plus peut incorporer automatiquement cette technique de calcul dans le modèle de distillation pour la détection d'une séparation de phase liquide à l'intérieur de la colonne [18].

II.8 Conclusion

Il existe donc plusieurs méthodes de distillation pour séparer les mélanges non idéaux. Dans la plus part des procédés industriels, on a besoin de connaitre l'équilibre entre les phases liquide-vapeur (VLE) et liquide-liquide (LLE), ce calcul peut être effectué en utilisant différentes méthodes, en pratique, on utilise très souvent les méthodes basées sur les corrections des coefficients d'activité.

L'utilisation des diagrammes de lignes de distillation ou de courbes de résidu est nécessaire pour la synthèse et le calcul des procédés de séparation des mélanges ternaires [20].

III.1 Introduction

Les colonnes de distillation ont été étudiées en détail au cours du siècle dernier (l'analyse, la conception, l'exploitation, le contrôle et l'optimisation), mais, jusqu'à l'introduction des ordinateurs, seuls des calculs manuels et des méthodes graphiques ont été élaborés et appliqués dans les études de distillation. L'utilisation des ordinateurs a eu un effet bénéfique au cours des dernières décennies. De nombreuses entreprises ont encore leurs propres simulateurs de processus internes, bien que les simulateurs d'état stable commercial et processus dynamique (par exemple, Aspen Plus, Aspen Dynamics, ChemCAD, Aspen HYSYS, PROII, etc.) sont maintenant disponibles et dominent le champ de distillation en jouant un rôle clé dans ces simulateurs [21].

Notre travail sur la distillation des mélanges non idéaux, a pour objectif l'utilisation des simulateurs de procédés pour la distillation de ces mélanges. Nous avons choisi des mélanges ayant déjà été étudié précédemment, à savoir :

- Acétone-méthanol.
- Acétone-chloroforme.

La distillation par l'oscillation de pression et la distillation extractive sont deux méthodes des plus courantes pour la séparation d'un azéotrope homogène binaire. La première est efficace si la composition de l'azéotrope change de manière significative avec la pression. La dernière méthode est efficace si un solvant approprié peut être trouvé [22].

Dans ce chapitre on présente la simulation en régime stationnaire de deux mélanges binaires présentant chacun une azéotrope homogène par les deux méthodes citées plus haut. Nous présentons également une comparaison sur la faisabilité et la rentabilité économique des deux méthodes de distillation étudiées.

III.2 Choix des modèles

Une des questions les plus importantes impliquées dans les calculs de distillation est la sélection d'une méthode de propriété physique appropriée qui décrira avec précision l'équilibre des phases du système de composant chimique. La bibliothèque Aspen Plus dispose d'un grand nombre de méthodes alternatives. Certaines méthodes les plus couramment utilisés sont Chao-Seader, van Laar, Wilson, UNIQUAC, NRTL, et UNIFAC.

Dans la plupart des situations de conception, il ya un certain type de données qui peut être utilisé pour sélectionner la méthode de propriété physique la plus appropriée. Souvent les

données VLE peuvent être trouvées dans la littérature. Les multiples volumes de livres de données DECHEMA 1 constituent une source importante de données.

Si les données d'exploitation à partir d'une, usine-pilote, la colonne de l'installation ou de laboratoire sont disponibles, elles peuvent être utilisées pour déterminer quelle méthode de propriété physique correspond aux données de la colonne [19]. Donc, il est clair que le choix d'un modèle plutôt qu'un autre nécessite une certaine expérience de la thermodynamique. Il repose en particulier sur la disponibilité de données expérimentales sur les systèmes à traiter, le domaine d'application (température et pression), la précision requise, et le type d'équilibre à représenter, etc [23].

Le modèle UNIQUAC est peut-être le meilleur des équations de corrélation. Il est basé sur la mécanique statistique et utilise des informations sur les volumes moléculaires et les zones de surface, ce qui le rend applicable aux molécules de tailles différentes. Les coefficients d'activité sont calculés comme la somme de deux contributions. La première est une contribution de taille et de volume avec les paramètres obtenus en général en considérant chaque molécule pour être un ensemble de groupes fonctionnels (par exemple, -CH3 et -CH2OH), et en ajoutant les volumes et les surfaces des groupes. Toutes ces informations sont dans la base de données Aspen Plus, et le calcul est effectué par Aspen Plus. La seconde contribution du modèle UNIQUAC provient des interactions entre les molécules. Les deux paramètres pour chaque paire binaire de molécules dans cette contribution sont obtenus en ajustant les données expérimentales. Le modèle UNIQUAC fonctionne pour les composés polaires et peut traiter des azéotropes, ainsi que deux phases liquides [24].

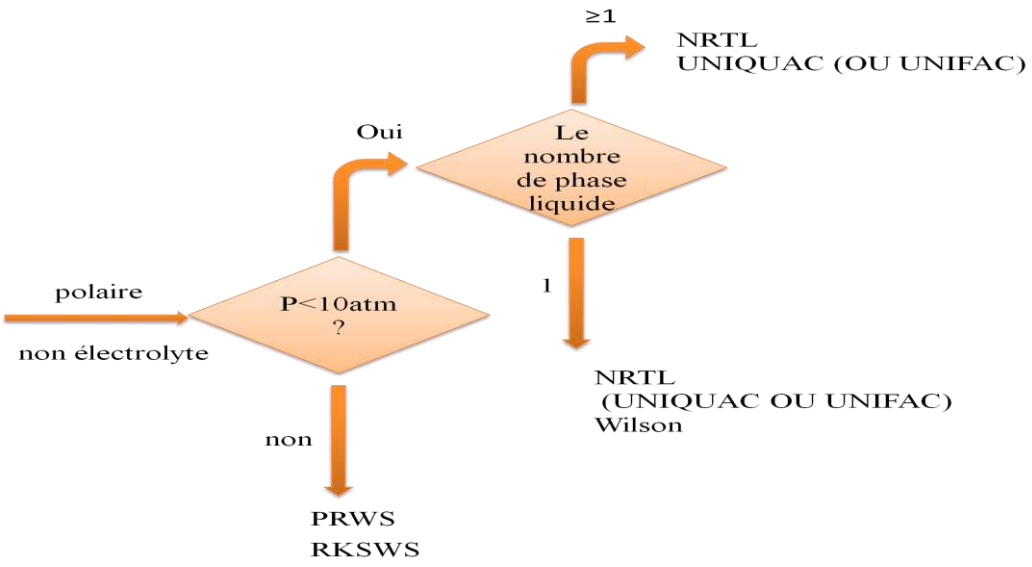


Figure III.1 : Arbre de décision pour le choix des modèles thermodynamiques.

III.3 Choix de solvant

Il est important de choisir un solvant de séparation appropriée pour ce type de distillation. Le solvant doit modifier la volatilité relative par une marge assez large pour un résultat réussi. La quantité, le coût et la disponibilité du solvant doivent être considérés. Le solvant doit être facilement séparable du produit de fond, et ne doit pas réagir chimiquement avec les composants ou le mélange, ou provoquer la corrosion du matériel [17].

Tableau III.1: Exemples industriels des solvants de la distillation extractive [4].

mélange	solvant
Butadiène/Butène à partir de la fraction de C4	Furfural, Acétonitrile, NMP, DMF
Butanes/Butènes	Acétone
Butène/Isoprène	DMF
Acétone/Méthanol	Eau, Aniline, Etylènglycol
Ethanol/Eau	Etylènglycol, Glycérine
Benzène/Cyclohexane	Aniline
Toluène/Heptane	Aniline, Phénol
Propylène/Propane	Acrylonitrile
HCL/Eau, Acide Nitrique/Eau	Acide sulfurique
Tétrahydrofurane /Eau	DMF, Propylène glycol
Cunene/Phénol	Phosphates
Acétone/chloroforme	DMSO

Knapp et Doherty présentent la conception économique optimale d'une séparation d'acétone et de méthanol en utilisant de l'eau comme solvant d'extraction. Pour séparer le système acétone / chloroforme, Luyben (2008) a étudié l'utilisation d'une distillation extractive. Plusieurs solvants ont été étudiées au moyen de la simulation utilisant Aspen Plus (l'eau, le chlorobenzène, l'éthylène glycol et xylène), mais la seule trouvée qui a obtenu la séparation souhaitée est le diméthylsulfoxyde (DMSO) [25].

III.4 Séparation de l'Acétone-Méthanol

III.4.1 La distillation par oscillation de Pression

III.4.1.1 Les équipements utilisés

Le choix de l'équipement et leur interconnexion sont optimisées avec le choix des paramètres de fonctionnement tels que la température, la pression et les flux. Les logiciels d'ordinateur du schéma de traitement à l'équilibre sont fréquemment utilisés pour développer

les flowsheets [4]. On s'intéresse à la distillation azéotropique donc on utilise les équipements suivants :

1. Deux colonnes de distillation de type RADFRAC.

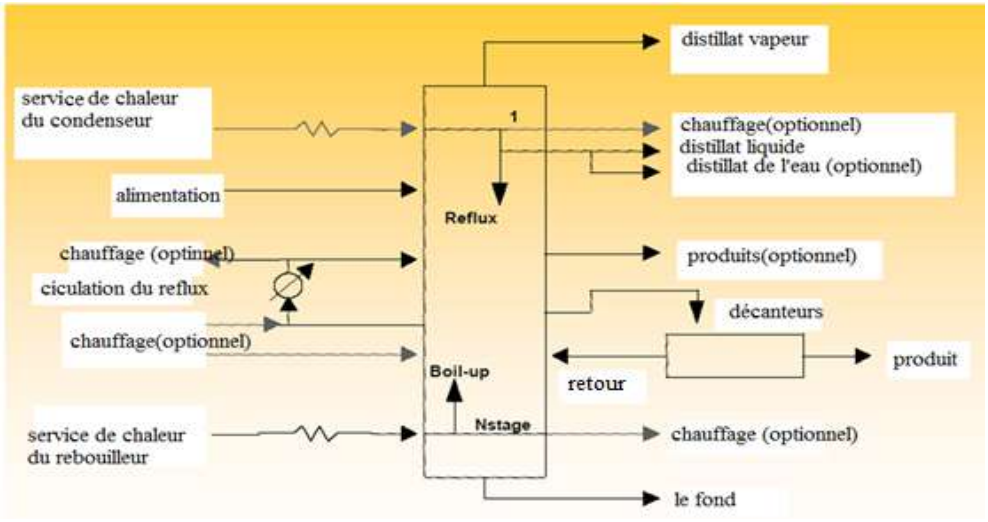


Figure III.2 : Colonne de distillation 'RADFRAC'

2. Pompes
3. Vannes

Si nous sommes intéressés seulement de la simulation en régime permanent, les pompes et les vannes de régulation ne doivent pas être incluses dans le schéma. Mais si nous voulons que la capacité pour faire la conception simultanée (état stable et dynamique), ces éléments doivent être inclus pour permettre une simulation dynamique "commandé par la pression" [19].

III.4.1.2 Configuration de la simulation

Nous allons avoir besoin de deux colonnes de distillation, trois pompes et cinq vannes de régulation. En cliquant sur l'onglet de la page Colonnes et en cliquant sur la flèche juste à droite de Radfrac la fenêtre de la figure III.3 s'ouvre. Elle contient plusieurs types de colonnes: colonnes complètes, décapants (avec un rebouilleur mais pas de condenseurs), redresseurs (avec un condenseur, mais pas de rebouilleurs, des absorbeurs (avec aucun des deux), et ainsi de suite.

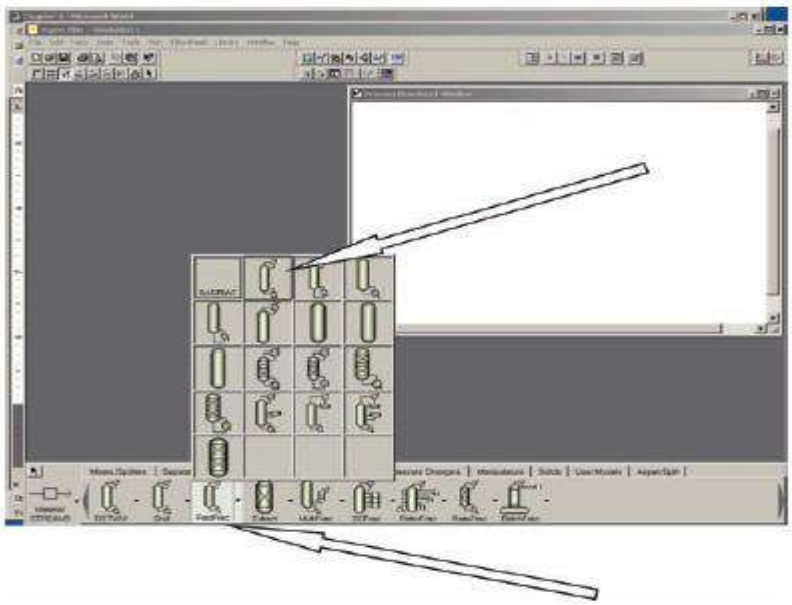


Figure III.3 Sélection de type de colonne.

On ajoute maintenant les vannes et les pompes

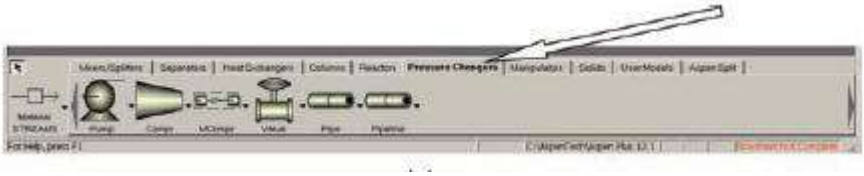


Figure III.4: Sélection les types des vannes et des pompes.

À ce stade, le flowsheet de débit a été configuré. Il est une bonne idée de renommer les différentes pièces d'équipement et les courants, de sorte qu'il devienne facile de garder une trace de ce que chacun est. Pour renommer un bloc, à gauche on clique sur son icône et on clique à droite pour obtenir un menu déroulant. On sélectionne « Renommer », ce qui donne la fenêtre de la figure III.5. On tape le nouveau nom désiré. La même procédure est utilisée pour renommer les flux. La figure III.6 donne le schéma avec tous les blocs et les flux renommés pour correspondre à la terminologie de distillation classique.

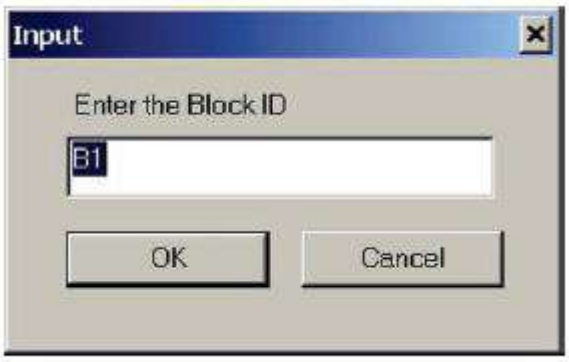


Figure III.5: Renommer un bloc.

On a réalisé ce flowsheet sur la base des expériences précédentes.

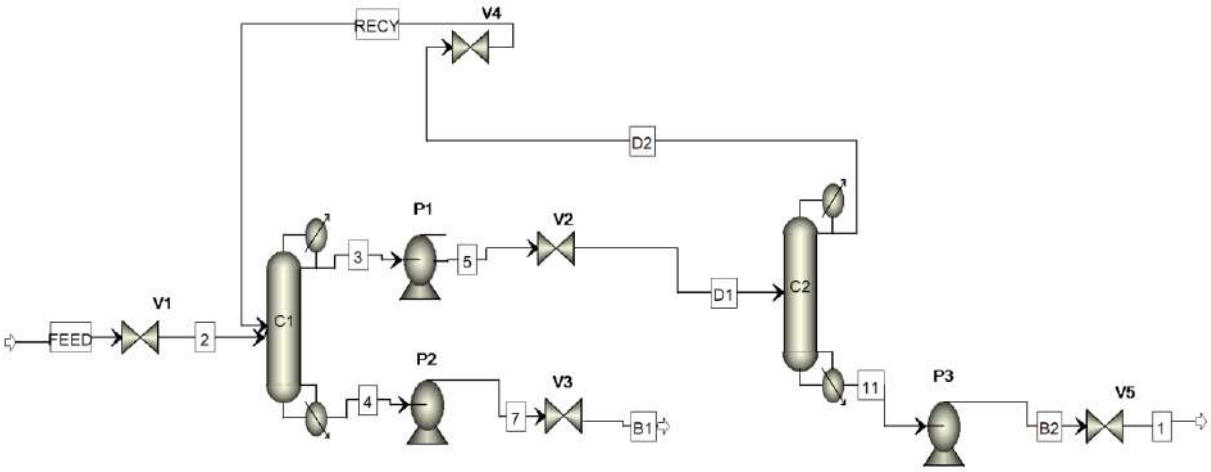


Figure III.6 : Flowsheet de la distillation par oscillation de pression de l'acétone-méthanol.

La structure du schéma de principe est maintenant complètement spécifiée. Ensuite, nous devons définir les composants chimiques impliqués dans la séparation et préciser que ce package de propriété physique doit être utilisé.

Pour commencer la spécification des composants chimiques, on va à la barre d'outils en haut de la fenêtre et on clique sur le quatrième élément de la gauche donnée. On sélectionne l'élément supérieur Setup. Cela ouvre la fenêtre de données du navigateur représentée sur la figure III.7. Ceci est la fenêtre qui est utilisée pour examiner tous les aspects de la simulation. Il est utilisé pour définir les éléments, les propriétés physiques, spécifier les paramètres de l'équipement (par exemple, le nombre d'étages de la colonne et la pression), et les propriétés

spécifiques des différents flux (par exemple, le débit, la composition, la température et la pression) [19].

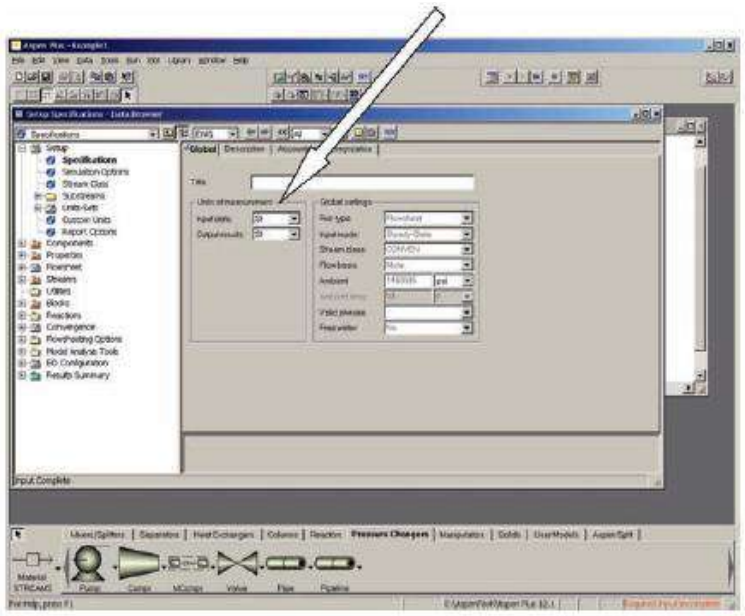


Figure III.7 : Données de la fenêtre du navigateur.

III.4.1.3 Spécification des propriétés des courants

Les flux d'entrée au processus doivent être spécifiés. Dans cet exemple, il n'y a qu'un seul flux d'entrée, le courant d'alimentation 'Feed' [22].

Tableau III.2: Spécification du courant d'alimentation

paramètres	**valeurs**
Température (K)	320
Pression (atm)	2
Débit total (kmol/h)	540
Compositions	0.5 Acétone
	0.5 Méthanol

III.4.1.4 Spécification des paramètres des équipements

Les paramètres de tous les équipements doivent être spécifiés. En cliquant sur les blocs sur le côté gauche de la fenêtre du navigateur de données on produit une liste de tous les blocs qui doivent être traitées. Tout bloc avec une couleur rouge n'est pas complètement spécifié. La colonne est la plus complexe et a la plupart des paramètres à corriger [22].

III.4.1.4.1 Configuration des colonnes

Pour trouver le nombre optimal de plateaux la simulation peut être exécutée en diminuant le nombre d'étages jusqu'à ce que le taux de reflux requis devienne très grand. Les puretés du produit sont maintenus constantes. Il est supposé que l'étage d'alimentation est une proportion fixe du nombre total d'étages [19].

Les emplacements optimaux de l'étage d'alimentation sont déterminés en recherchant les plateaux d'alimentation qui minimisent l'apport de chaleur du rebouilleur [22]. Dans la plupart des colonnes de distillation, le coût d'exploitation majeur est la consommation d'énergie du rebouilleur. Bien entendu, si la réfrigération a été utilisée dans le condensateur, cette charge d'évacuation de la chaleur serait également assez grande. Pour le taux de reflux minimum, la simulation peut être utilisée pour trouver le taux de reflux minimum en augmentant les numéros d'étages jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de réduction supplémentaire du taux de reflux [19].

Les rapports de reflux minimum se retrouvent avec 103 étages à 2,3 et 3,08 dans les colonnes des basses et des hautes pressions, respectivement. Le nombre d'étapes requises pour des rapports de reflux environ 1,2 fois ces minimums sont 52 dans la colonne à basse pression et 62 dans la colonne à haute pression [22].

Tableau III.3: Données des colonnes.

		C1	C2
Options de configuration	Nombre d'étage	52	62
	Condenseur	Total	Total
	rebouilleur	Bouilloire (Kettle)	Bouilloire (Kettle)
	Phases valides	Vapeur-liquide	Vapeur-liquide
	Convergence	Azéotropique	Azéotropique
Exploitation des spécifications	Taux de distillat (kmol/h)	458.7	188.4
	Taux de reflux	2.76	3.696

III.4.1.4.2 Spécification des étages d'alimentation et de courant de recyclage

Tableau III.4 : Donnés des courants.

	C1	C2
Etage d'alimentation	42	41
Etage de recyclage	37	-

III.4.1.4.3 Spécification de pression entre les plateaux

Tableau III.5 : Donnés des pressions.

	C1	C2
Pression (atm)	1	10
Chute de pression (atm)	0.0068	0.0068

III.4.1.4.4 Les vannes et les pompes

Tableau III.6 : Données des pompes.

Les pompes	augmentation de la pression (atm) (pressure increase)
1	12
2	6
3	6

Pour les vannes il faut calculer les pressions de sortie à partir de la pression du premier étage de chaque colonne connaissant la perte de charge entre les étages, on recueillit la pression du premier étage avec les pertes de charge jusqu'à l'entrée du courant qui connecte la vanne avec la colonne.

Tableau III.7 : Les pressions des vannes.

Les vannes	Pression de sortie (atm) (Outlet pressure)
1	1.2516
2	1.2788
3	1.3536
4	1.2856
5	10.4260

Le schéma est entièrement spécifié à ce stade. Tous les boutons de lecture sont bleus, et nous sommes prêts à lancer la simulation.

III.4.1.5 Utilisation de la fonction 'Design Spec/Vary'

Les spécifications pour les impuretés du produit pour la première colonne sont 0.5% en moles d'acétone dans le rebouilleur et 25% en moles de méthanol dans le distillat en faisant varier le taux de reflux entre 1-5 et le débit de distillat entre 0.1-0.3 kmol/sec successivement et 99.4% en moles de méthanol dans le rebouilleur et 40% en moles d'acétone dans le distillat dans la deuxième colonne en faisant varier le taux de reflux entre 1-5 et le débit de distillat entre 0.01 -0.08 kmol/sec. Pour atteindre ces spécifications précises, Aspen Plus utilise la fonction " Design Spec/ Vary". Une valeur de consigne d'une variable "contrôlée" est

spécifiée, et la variable manipulée peut être spécifié. La simulation tente d'ajuster la variable manipulée de manière telle que la valeur indiquée de la variable commandée est atteinte.

Un mot d'avertissement pourrait être utile à ce stade. La solution d'un grand ensemble d'équations algébriques non linéaires simultanées est très difficile. Il n'y a aucune garantie qu'une solution soit trouvée en raison de problèmes numériques. En plus, si les bonnes connaissances de techniques ne sont pas utilisées dans le choix des valeurs des paramètres, il peut n'y avoir aucune solution réalisable physiquement. Par exemple, si le nombre spécifié d'étages est inférieur au minimum requis pour la séparation déterminée, il n'y a aucune valeur de la variable ajustée qui peut produire le résultat souhaité. Une autre complication possible est la multiplicité. Parce que les équations sont non linéaires, il peut y avoir plusieurs solutions. Parfois, le programme va converger vers une solution et à d'autres moments, elle converge vers une autre solution, selon les conditions initiales.

Il est généralement une bonne idée de commencer en faisant converger une seule variable à la fois au lieu d'essayer de gérer plusieurs simultanément [19].

III.4.1.6 Dimensionnement de la colonne

III.4.1.6.1 Longueur

Le calcul de la hauteur de la colonne est assez facile si le nombre de plateaux est donné. La distance typique entre les plateaux (espacement de plateau) est 0,61 m (2 ft). S'il y a des étages NT, le nombre de plateaux est NT- 2 (un étage pour le tambour de reflux et l'autre pour le rebouilleur). En plus des plateaux, une partie d'espace est nécessaire au sommet où la canalisation de reflux pénètre dans le récipient et au niveau du plateau d'alimentation pour les canalisations de distribution. De manière plus significative, l'espace est nécessaire à la base pour répondre à deux exigences. Tout d'abord, la rétention de liquide est nécessaire pour une capacité de pointe. Deuxièmement, la hauteur de liquide dans la base de la colonne doit être assez haute au dessus de l'élévation des pompes du fonds pour fournir les exigences de NPSH nécessaires à cette pompe. Par conséquent, une règle heuristique de conception est de fournir 20% de hauteur supplémentaire à celle nécessaire uniquement pour les plateaux. Par conséquent, la longueur du récipient peut être estimée à partir de l'équation suivante.

$$L=1.2*(0.61)\ (NT-2) \quad \text{(III.1)}$$

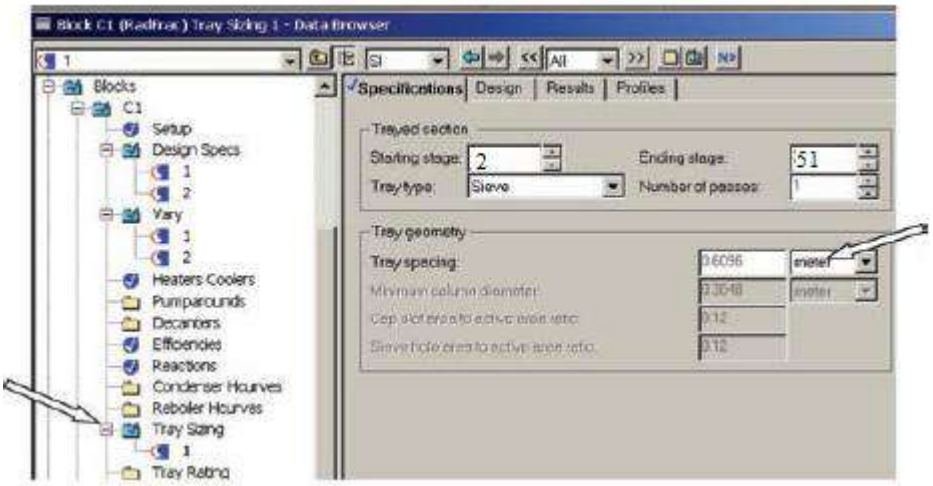
III.4.1.6.2 Diamètre

Le diamètre d'une colonne de distillation est déterminé par la vitesse maximale de vapeur. Si cette vitesse est dépassée le système hydraulique, constitué par la vapeur et le liquide, de la colonne échoue, et la colonne inondera. Les corrélations fiables sont disponibles pour déterminer cette vitesse maximale de vapeur.

Comme les débits de vapeur changent d'un plateau à un système de débordement non-équimolaire, le plateau avec la vitesse de la vapeur la plus élevé donnera le diamètre de la colonne minimum. Connaissant le débit massique de vapeur et la densité de vapeur, le débit volumétrique de la vapeur peut être calculé. Puis, connaissant la vitesse maximale admissible, la surface de section transversale de la colonne peut être calculée.

Aspen Plus a une capacité facile de l'utilisation le dimensionnement- plateau. On clique sur l'élément Plateau Dimensionnement sous le bloc C1, puis on clique sur Nouveau, puis sur OK pour le numéro d'identification. Une fenêtre ouverte sur laquelle les sections de colonnes pour être de taille, et le type de plateau peuvent être saisis. La figure III.8A montre les valeurs des paramètres utilisés dans l'exemple. Pour notre exemple les étages vont de l'étape 2 (le plateau supérieur) à l'étage 52 (le plateau inférieur). Les plateaux 'Sieve' sont spécifiés. La simulation doit être exécutée en cliquant sur le bouton N. Ensuite, la page onglet Résultats est cliquée (voir Fig.III.8B), et le diamètre de la colonne est considéré comme 3.38 m.

A)



B)

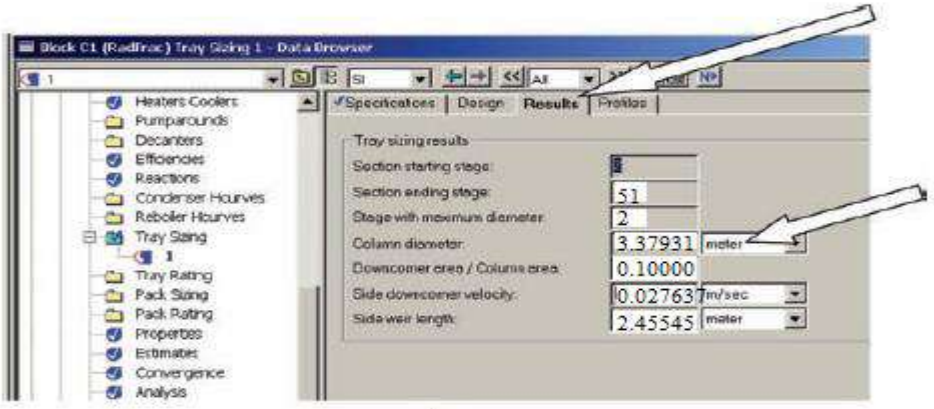


Figure III.8 : Dimensionnement du Plateau(A). Dimensionnement des Plateau des résultats avec des plateaux de passe simples(B).

Le diamètre donné par Aspen Plus peut être vérifiée en utilisant l'heuristique approximative que le «facteur F" doit être égal à 1 (en unités d'ingénierie anglaise).

Facteur F = $V_{max}\sqrt{\rho_v}$…….. (III.2)

Où V_{max} est la vitesse maximale de vapeur en unités de ft / s et ρ_v est la densité de vapeur en unités de lb /ft^3.

Toutes les informations détaillées sur la vapeur et le liquide circulent dans toute la colonne peuvent être consultées en cliquant sur le rapport de l'article sous le bloc C1 et sous Options de propriété, on coche la case en face de Inclure les paramètres hydrauliques. Puis, après le programme est exécuté, on clique sur les profils de poste et l'onglet de la page Hydraulics [19].

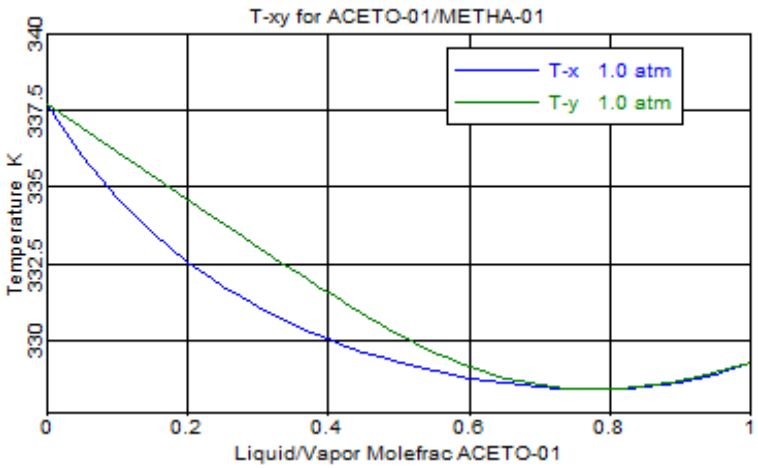
III.4.1.7 Résultat

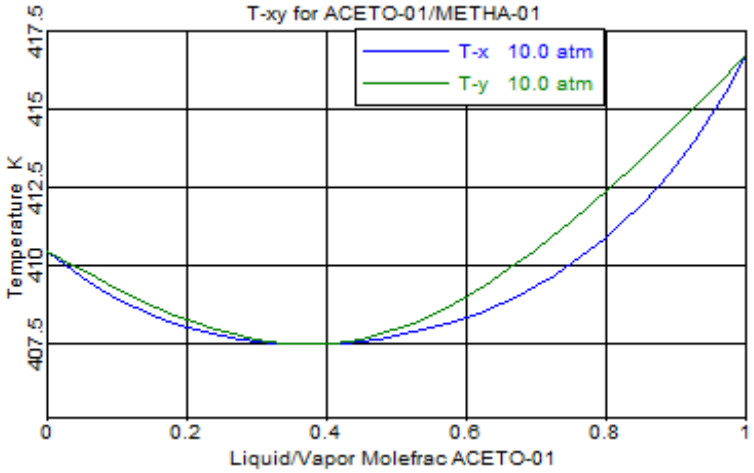
La figure 9A donne les diagrammes TXY pour le système acétone-méthanol à des pressions de 1 à 10 atmosphères. Le grand changement dans la composition de 77,6 à 37,5% mol d'acétone indique qu'un système à oscillation de pression devrait être possible.

L'ensemble de la propriété physique UNIQUAC est utilisé dans la simulation Aspen Plus. Knapp et Doherty ont utilisé la méthode van Laar, mais la recherche azéotropique à Aspen Plus en utilisant van Laar prédit qu'il n'y a pas un azéotropes. Par conséquent, la méthode UNIQUAC est utilisée dans ce travail. On note que la figure III.9A montre un comportement

inhabituel dans les points composant d'ébullition pure. A basse pression, l'acétone est le composant du plus faible point d'ébullition. À haute pression, le méthanol devient le composant à point d'ébullition inférieur. La figure III.9B donne une carte de la courbe du résidu du système acétone-méthanol-eau, ce qui est utile dans la conception du système de distillation extractive.

A)





B)

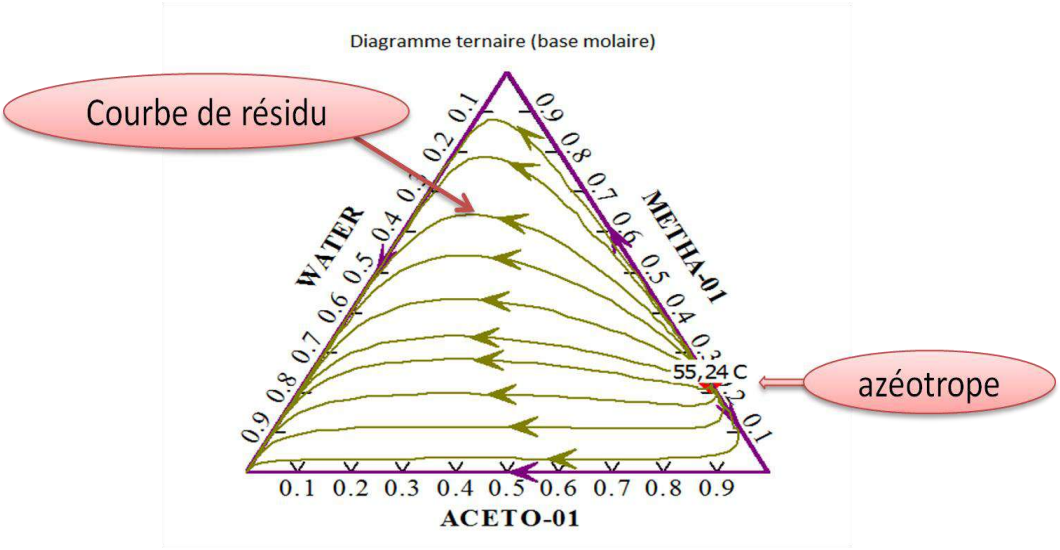


Figure III.9 : Diagrammes TXY pour l'acétone-méthanol à 1 et 10 atm(A). Carte de courbe de Résidu pour l'acétone-méthanol-eau(B).

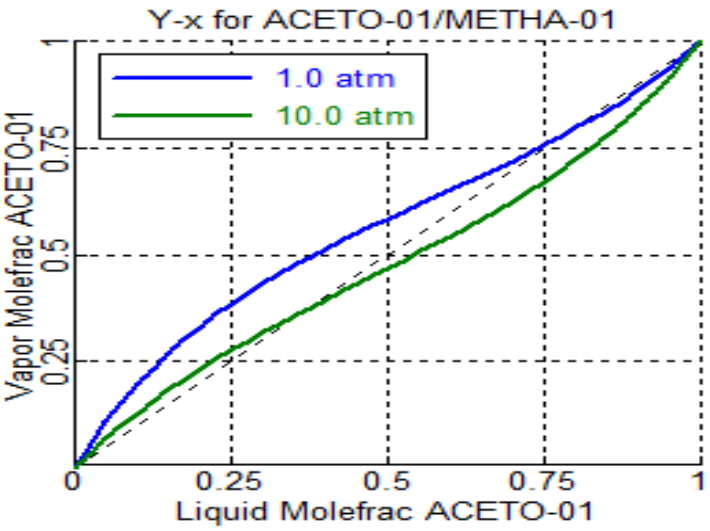


Figure III.10 : Diagramme XY de Acétone-Méthanol à 1 et 10 atm.

III.4.1.8 Design de l'état stationnaire

La figure III.11 montre le schéma d'informations de flux, les droits de la chaleur, la taille de l'équipement, et les conditions d'exploitation. La conception est optimisée de façon heuristique en exécutant la simulation rigoureuse avec un nombre croissant d'étages jusqu'à ce que le taux de reflux soit arrêté en diminuant, ce qui donne une approximation du taux de reflux minimal. Ces essais sont réalisés avec les compositions de distillat et les fonds détenus à leurs valeurs spécifiées. Dans la colonne à basse pression, la spécification de la composition de queues est% 99,5 mol de méthanol, et la spécification de la composition de distillat est de 75% molaire de l'acétone (2,5% en moles inférieure à celle de l'azéotrope à 1 atm). Dans la colonne à haute pression, la spécification de la composition de queue est de 99,4 moles% d'acétone et la spécification de la composition de distillat est de 40% en mole d'acétone (2,5 mol% supérieure à celle de l'azéotrope à 10 atm).

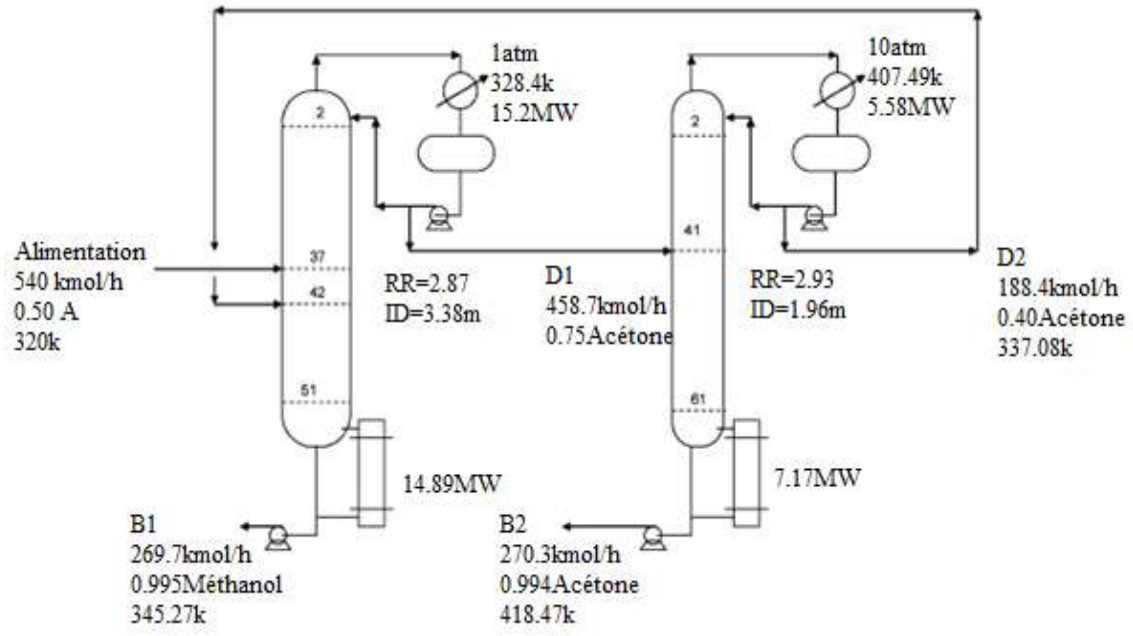
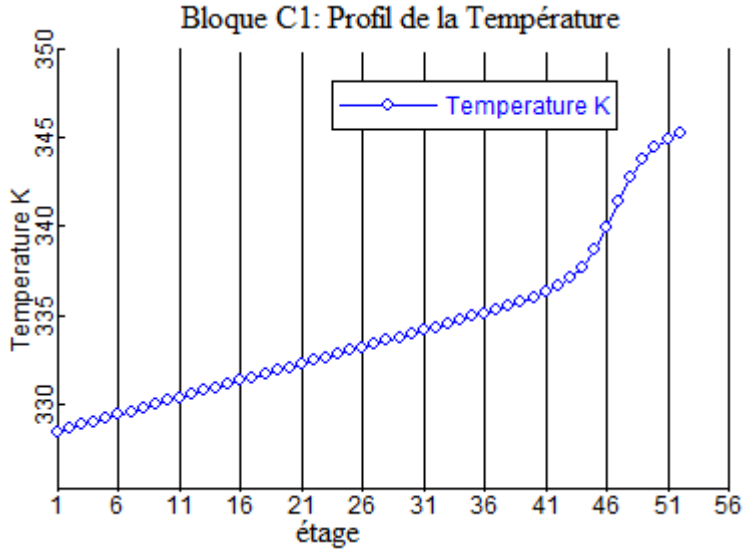


Figure III.11 : Flowsheet de débit pour la distillation par l'oscillation de pression; acétone-méthanol.

Les figures III.12 et III.13, présentent les profils de température et de composition donnés dans les deux colonnes.

A)



B)

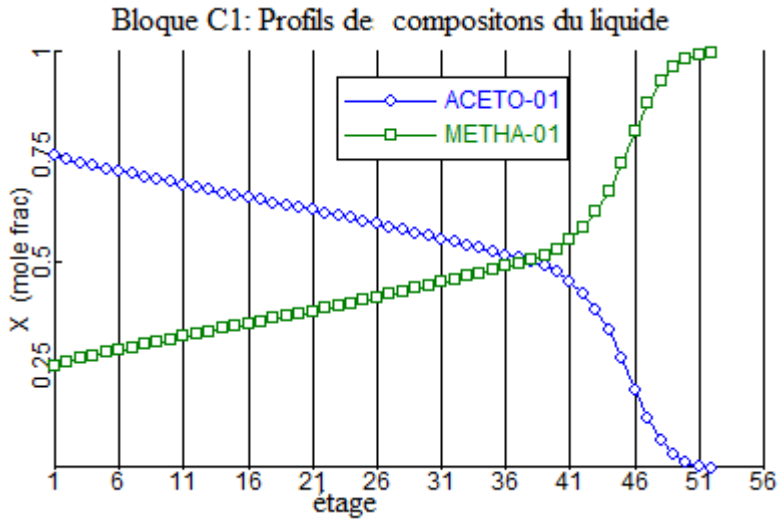
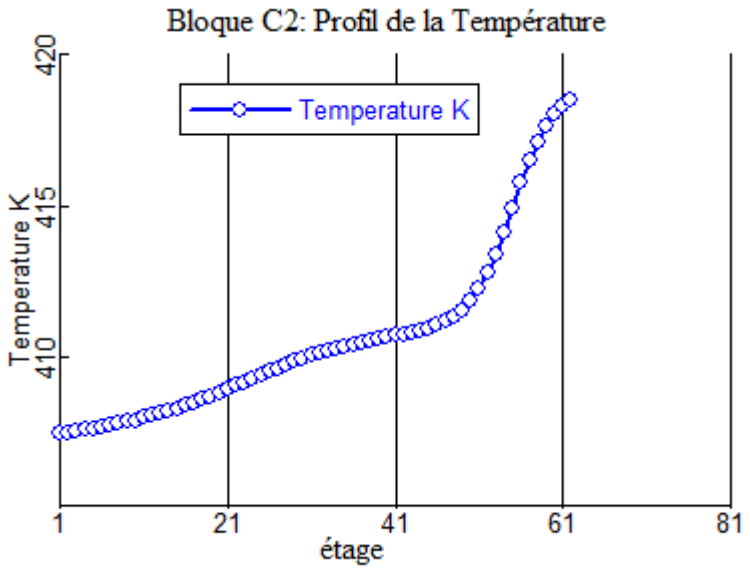


Figure III.12 : Profil de température de la colonne à basse pression(A). Les profils de composition de la colonne à basse pression(B).

A)



B)

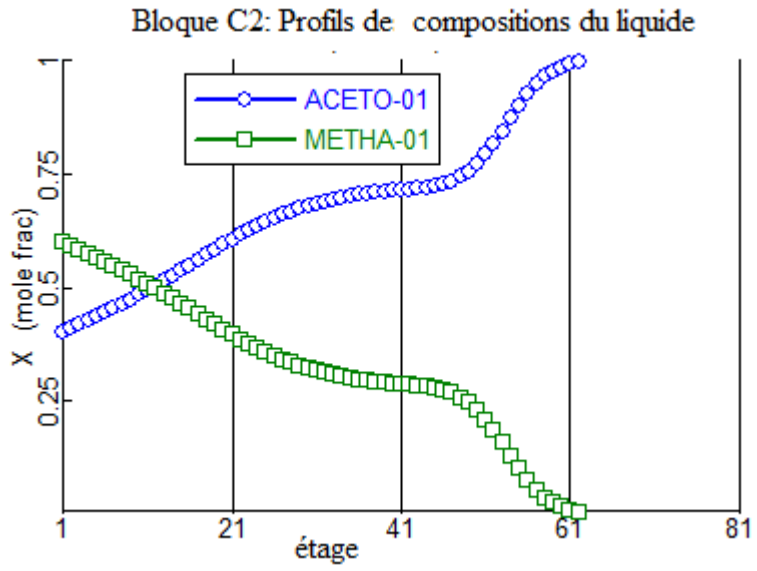


Figure III.13 : Profil de température de la colonne à haute pression(A).Les profils de composition de la colonne à haute pression(B).

La figure III.14 présente des puretés très élevées de produits peuvent être facilement obtenus avec seulement de modestes augmentations des coûts de l'énergie dans le système de distillation à oscillation de pression. Ces résultats sont générés par un nombre fixe de plateaux dans chaque colonne. Les fonctions de chaleur du rebouilleur sont QR1 et QR2 dans les

colonnes à basses et à hautes pressions, respectivement. Cette caractéristique est un avantage évident du processus à oscillation de pression.

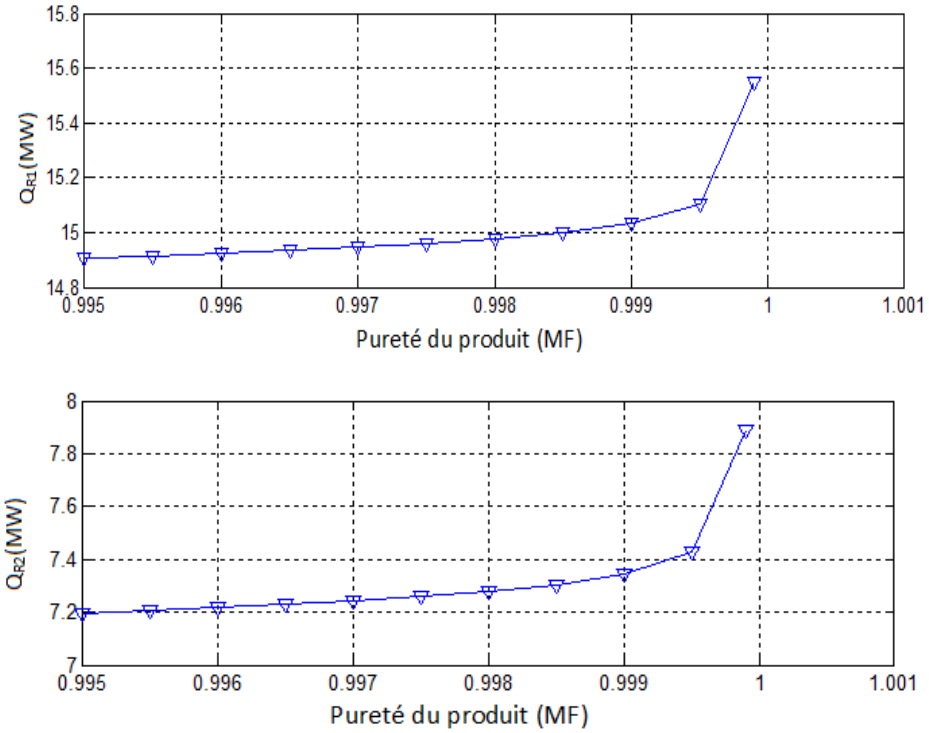


Figure III.14 : La demande en énergie de la distillation par oscillation de pression pour des puretés élevées.

III.4.2 Séparation de l'Acétone-méthanol utilisant la Distillation extractive

III.4.2.1 Configuration de la simulation

On a déjà discuté comment réaliser le flowsheet

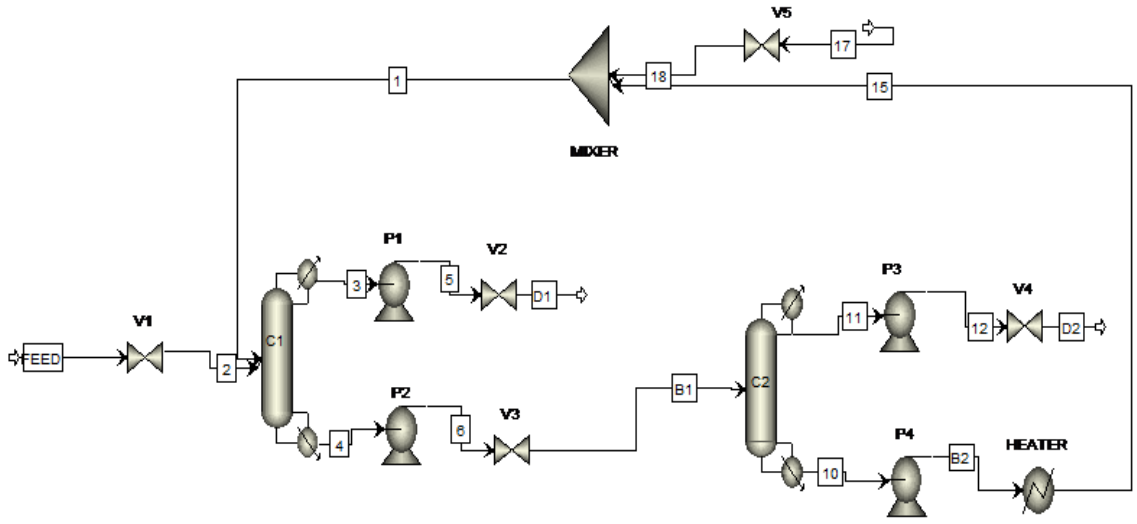


Figure III.15: Flowsheet de la distillation Extractive de l'acétone-eau-méthanol

III.4.2.2 Spécification les propriétés des courants

On a deux courants qui doivent être spécifiés. Dans cet exemple, le courant d'alimentation 'Feed', le courant de 'Makeup'

Tableau III.8 : Spécification du courant d'entrée

paramètres	Courant d'alimentation	Courant de 'Makeup'
Température (k)	320	320
Pression (atm)	5	2
Débit total (kmol/h)	540	1.73
Compositions	0.5 en Acétone	1 en eau
	0.5 en Méthanol	-

III.4.2.3 Spécification des paramètres des équipements

III.4.2.3.1 Configuration des colonnes

La conception optimale Knapp-Doherty avait une colonne d'extraction de 57 étages et une colonne de méthanol de 26 étages, les deux fonctionnant à 1 atm. Ils ne fournissent pas d'informations sur les emplacements du plateau d'alimentation, de sorte que ceux-ci ont été trouvés empiriquement en trouvant quels endroits donnent la consommation d'énergie minimale. A noter que le solvant est introduit dans la colonne d'extraction sur un plateau au-dessus du plateau d'alimentation et en dessous du sommet de la colonne de telle sorte que l'acétone de haute pureté peut être produite dans le distillat [22].

Tableau III.9 : Données des colonnes.

		C1	C2
Options de configuration	Nombre d'étage	57	26
	Condenseur	Total	Total
	rebouilleur	Bouilloire (Kettle)	Bouilloire (Kettle)
	Phases valides	Vapeur-liquide	Vapeur-liquide
	Convergence	Azéotropique	Azéotropique
Exploitation des spécifications	Le débit de distillat (kmol/h)	270.7	271.1
	Taux de reflux	3.5	2

III.4.2.3.2 Spécification des étages d'alimentation et du courant de recyclage

Tableau III.10 : Donnés des courants.

	C1	C2
Etage d'alimentation	40	14
Etage de recyclage (solvant)	25	-

III.4.2.3.3 Spécification de pression entre les plateaux

Tableau III.11 : Donnés des pressions.

	C1	C2
Pression (atm)	1	1
Chute de pression (atm)	0.0068	0.0068

III.4.2.3.4 Les vannes et les pompes

Tableau III.12 : Données des pompes.

Les pompes	augmentation de la pression (atm) (pressure increase)
P1	2
P2	2
P3	2
P4	1.2

.

Tableau III.13 : Les pressions des vannes.

Les vannes	Pression de sortie (atm) (Outlet pressure)
V1	1.2720
V2	1,2788
V3	1.0952
V4	1,0952
V5	1.1700

III.4.2.3.5 Spécification de mélangeur et de l'échangeur de chaleur 'Heater'

On utilise l'échangeur de chaleur pour ajuster la température du produit qui sort du fond de la colonne. On spécifie la température de 320k et la pression de 1.163 atm, pour le mélangeur les données d'entrée sont optionnelles.

III.4.2.4 Résultat de la simulation

La figure III.16 montre le flowsheet utilisé dans le présent document avec toutes les informations, les entrées et le résultat de la simulation.

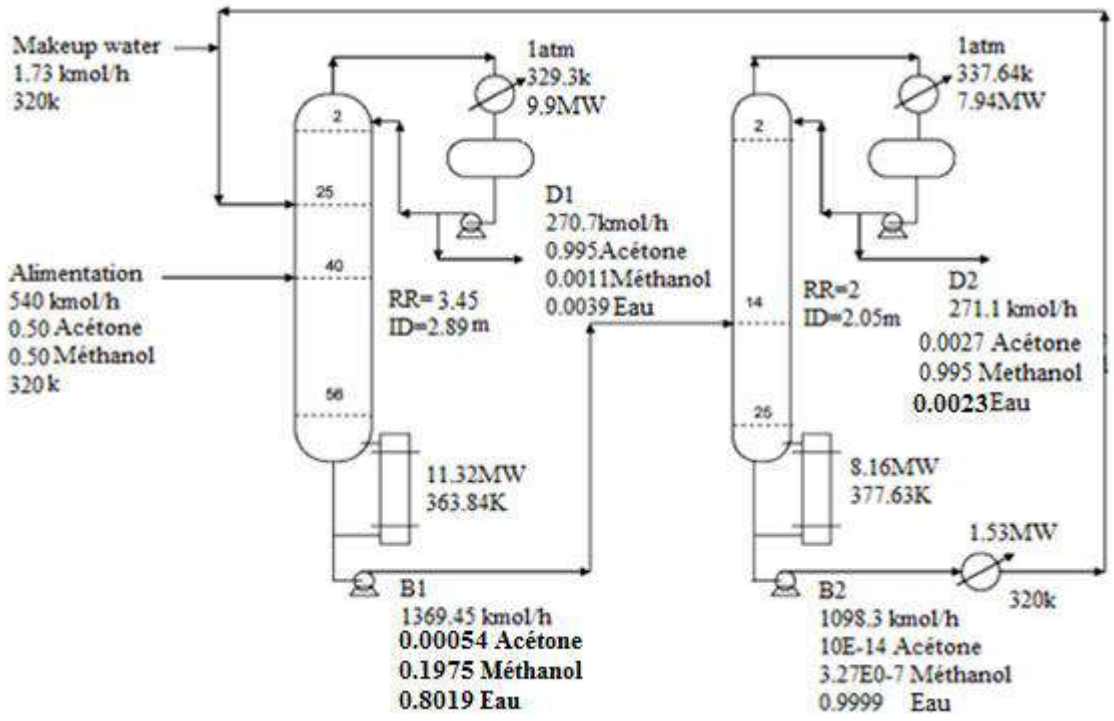
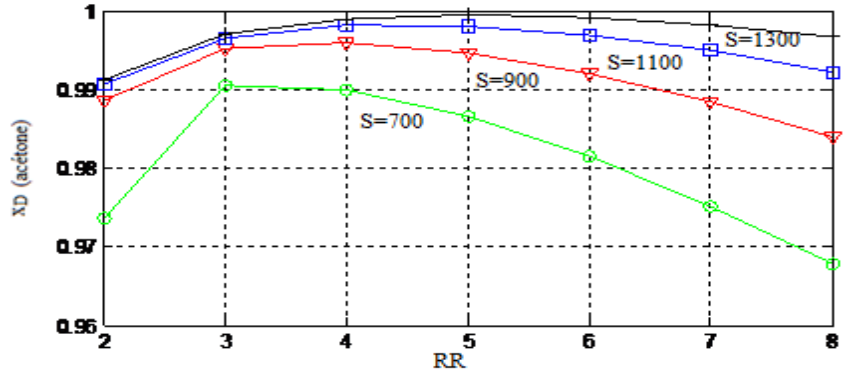


Figure III.16: Flowsheet de débit de la distillation Extractive ; acétone-méthanol-eau.

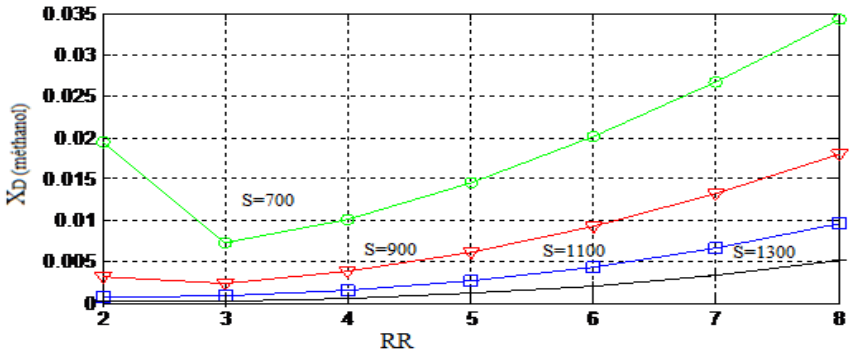
Ce schéma diffère de celui donné dans la conception Knapp-Doherty dans une caractéristique importante: le rapport de solvant à l'alimentation. Knapp et Doherty utilisent un ratio unité. Pour un débit d'alimentation de 540 kmoles / h, ce qui correspond à un débit de solvant dans la colonne d'extraction de 540 kmoles / h. Cependant, comme la figure III.16 montre, un débit de solvant de 1100 kmol / h est utilisé dans le présent document. Nous sommes incapables d'obtenir la pureté désirée du produit de l'acétone à des débits de solvant inférieur. La colonne extractive à trois degrés de liberté, une fois le total des étages et les lieux d'alimentation sont fixés: le taux de reflux, le débit de solvant, et l'entrée de chaleur du rebouilleur. La figure III.17 montre les effets de la modification du débit de solvant et le taux de reflux dans les compositions du courant de distillat provenant de la colonne d'extraction, ce qui est le produit de l'acétone. La composition de l'acétone dans le bas de colonne est maintenue à 0,05% mol d'acétone par la manipulation de l'apport de chaleur du fond pour tous

les cas représentés sur la figure III.17. La figure III.17A montre que, pour un débit donné de solvant S, il existe un taux de reflux optimal, RR, qui donne une pureté maximale d'acétone. Plus le débit du solvant est élevé, plus la pureté de l'acétone. Pour obtenir la pureté 99,5 mol% d'acétone désirée, le débit de solvant doit être d'environ 1100 kmol / h à un taux de reflux d'environ 4. La figure III.17B montre comment les impuretés du méthanol et l'eau sont affectées par rapport au solvant et au reflux. L'augmentation du débit de solvant diminue l'impureté du méthanol et l'impureté de l'eau [22].

A)



B)



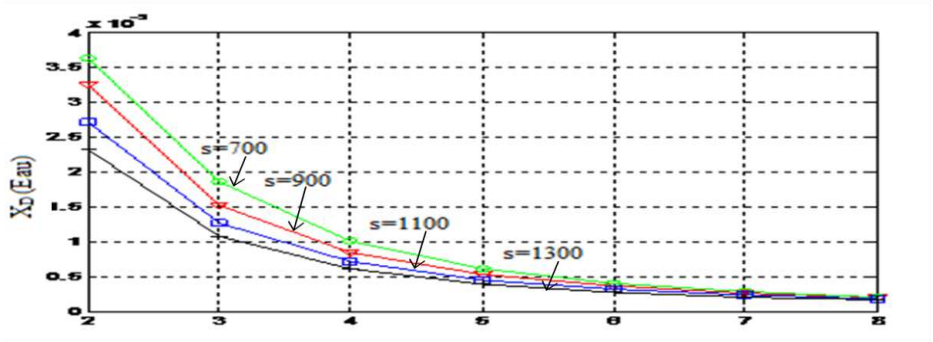
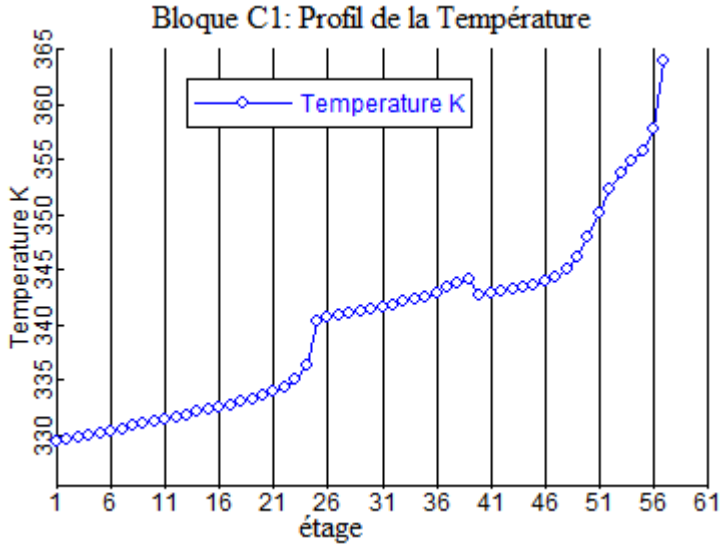


Figure III.17 : Effet de RR et de solvant dans la colonne d'extraction sur la pureté de l'acétone(A). Effet de RR et de solvant dans la colonne d'extraction sur les impuretés(B).

Les profils de température et de composition dans les deux colonnes sont donnés sur les figures III.18 et III.19. Les profils de composition de la colonne d'extraction donnée à la figure III.18B sont tout à fait inhabituels. Le solvant est introduit sur l'étage 25 et l'alimentation est introduite sur l'étage 40.

A)



B)

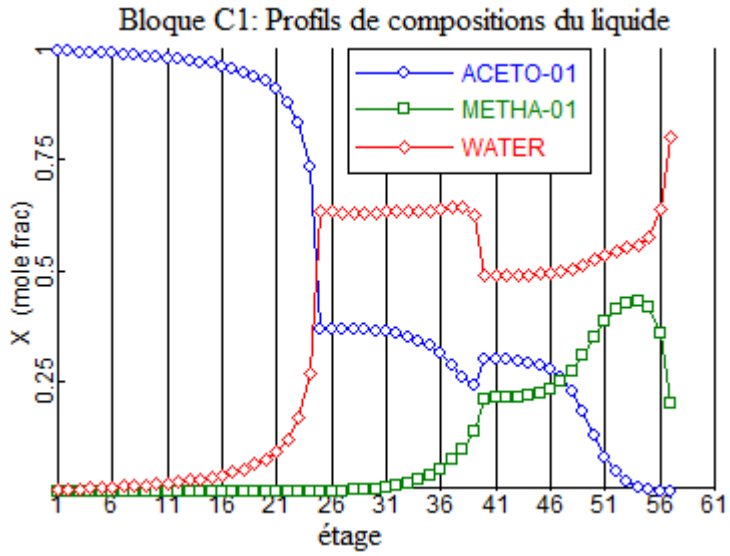
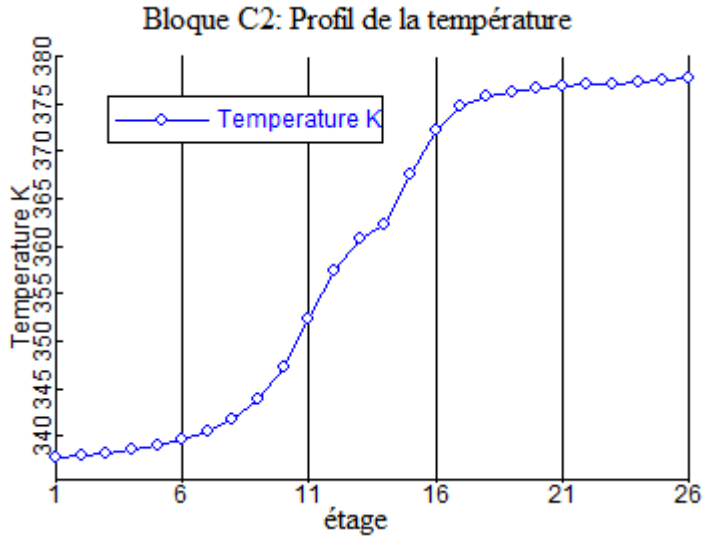


Figure III.18 : Profil de Température (A) ; Les profils de composition de la colonne d'extraction ; acétone-méthanol-eau (B).

A)



B)

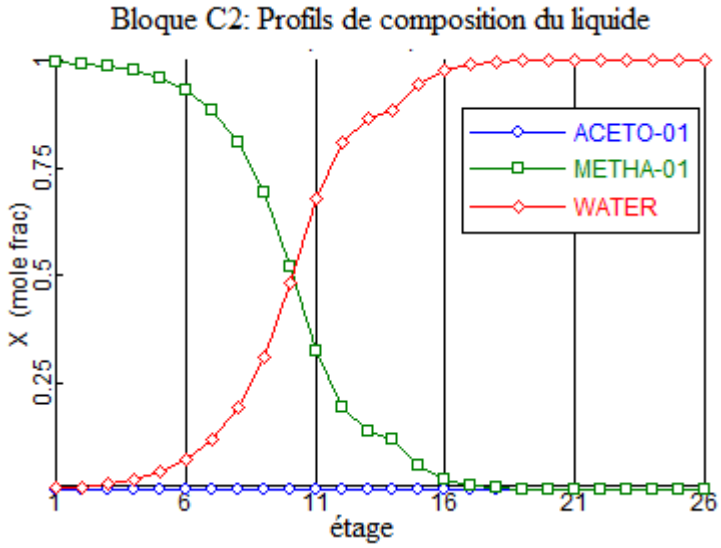


Figure III.19 : Les profils de Température et de composition la colonne de récupération; acétone-méthanol-eau.

La figure III.20 montre le diagramme ternaire avec les profils de composition liquide et de composition vapeur dans la colonne d'extraction ; acétone-méthanol-eau.

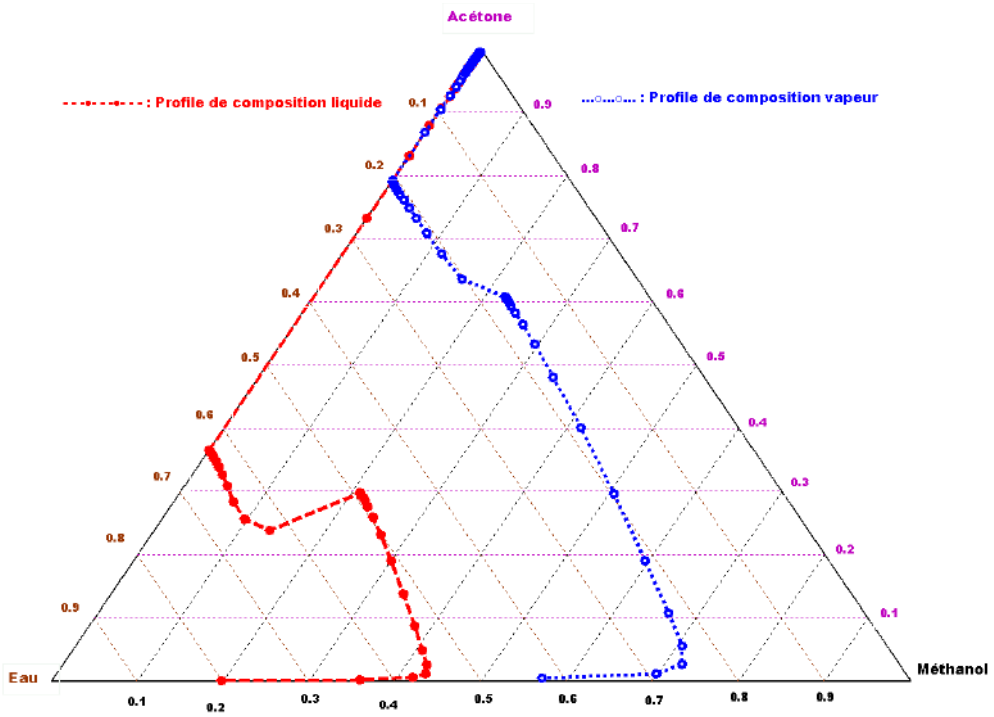


Figure III.20 : Profil de composition liquide et vapeur dans la colonne d'extraction ; acétone-méthanol-eau.

III.5 Séparation de l'Acétone-Chloroforme

III.5.1 La distillation par oscillation de Pression

III.5.1.1 Configuration de la simulation

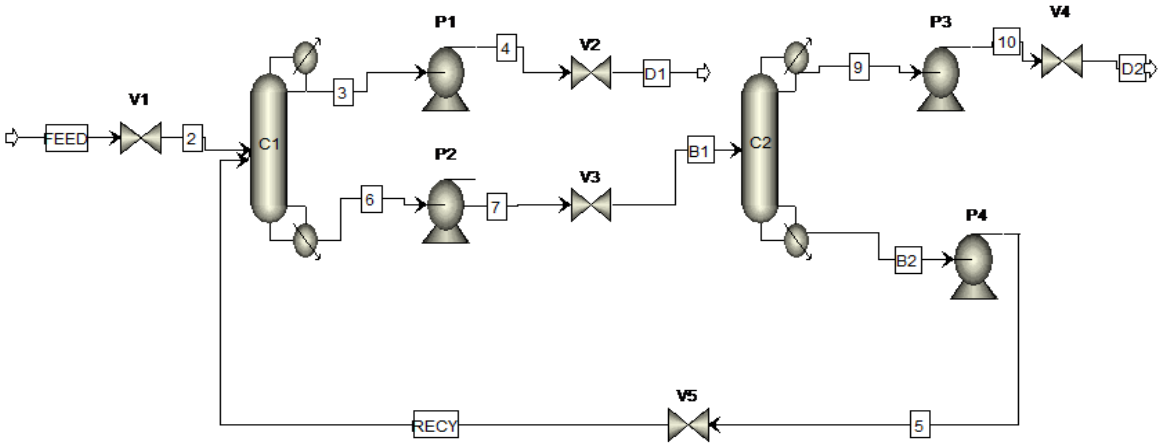


Figure III.21 : Flowsheet de la distillation par oscillation de pression ; acétone-chloroforme.

III.5.1.2 Spécification des propriétés des courants

Tableau III.14: Spécification du courant d'alimentation.

paramètres	**valeurs**
Température (k)	320
Pression (atm)	12
Débit total (kmol/h)	100
Compositions	0.5 en Acétone
	0.5 en Chloroforme

III.5.1.3 Spécification les paramètres des équipements

III.5.1.3.1 Configuration des colonnes

Tableau III.15: Données des colonnes.

		C1	C2
Options de configuration	Nombre d'étage	56	22
	Condenseur	Total	Total
	rebouilleur	Bouilloire (Kettle)	Bouilloire (Kettle)
	Phases valides	Vapeur-liquide	Vapeur-liquide
	Convergence	Azéotropique	Azéotropique
Exploitation des spécifications	Taux de distillat (kmol/h)	50	50
	Taux de reflux	40	22.69

III.5.1.3.2 Spécification des étages d'alimentation et de courant de recyclage

Tableau III.16 : Donnés des courants.

	C1	C2
Etage d'alimentation	13	17
Etage de recyclage	34	-

III.4.1.3.3 Spécification de pression entre les plateaux

Tableau III.17 : Donnés des pressions.

	C1	C2
Pression (atm)	10	0.77
Chute de pression (atm)	0.0068	0.0068

III.5.1.3.4 Les vannes et les pompes

Tableau III.18 : Données des pompes.

Les pompes	augmentation de la pression (atm) (pressure increase)
P1	2
P2	2
P3	2
P4	12

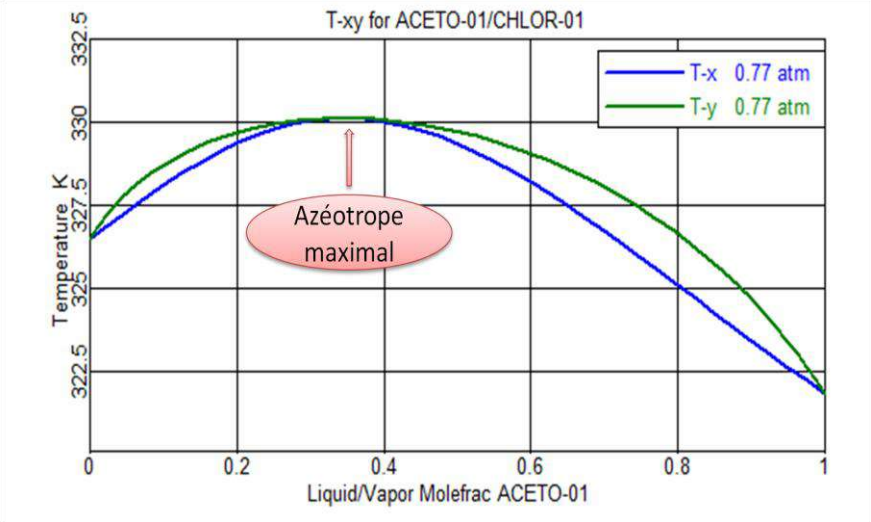
Tableau III.19 : Les pressions des vannes.

Les vannes	Pression de sortie (atm) (Outlet pressure)
V1	10,0884
V2	2
V3	0,8856
V4	2
V5	10,2312

III.5.1.3.5 Résultat

L'acétone et le chloroforme ont des points d'ébullition très similaires (329,4 et 334,3 K), en dépit d'avoir des poids moléculaires qui sont considérablement différentes (58,08 et 117,4 kg / kmoles). Ces molécules présentent un intérêt pour l'autre, ce qui entraîne un azéotrope bouillant au maximum. Figure III.22 donne des diagrammes TXY pour le système à deux pressions différentes. À 0,77 atm, la composition azéotropique est de 34,51% en mole d'acétone et la température est de 331 K à 10 atm, la composition azéotropique est de 28,22 mol% d'acétone et la température est de 429,6 K. Ce petit changement dans la composition azéotropique est clairement indiqué dans le diagramme xy donné dans la figure III.23 et indique que la distillation par oscillation de pression ne peut pas être attrayant dans ce système.

A)



B)

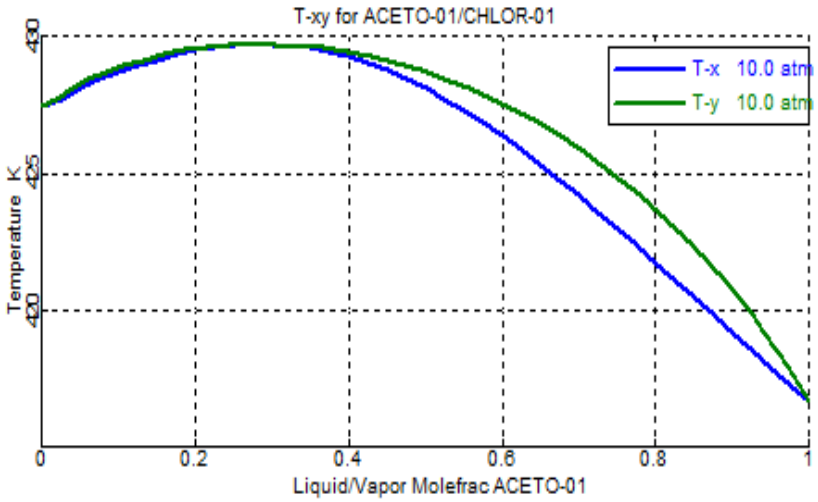


Figure III.22 : Txy diagramme d'acétone / chloroforme azéotrope à 0,77 atm(A). Txy diagramme d'acétone / chloroforme azéotrope à 10 atm(B).

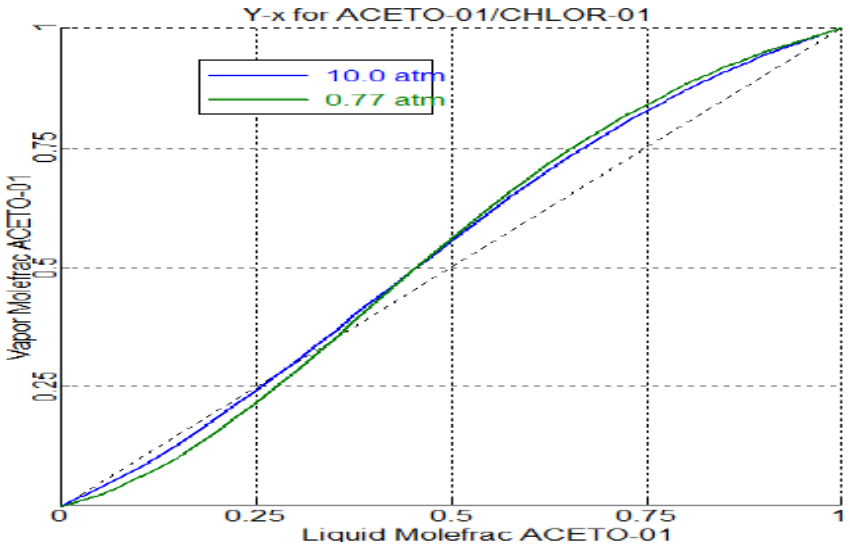


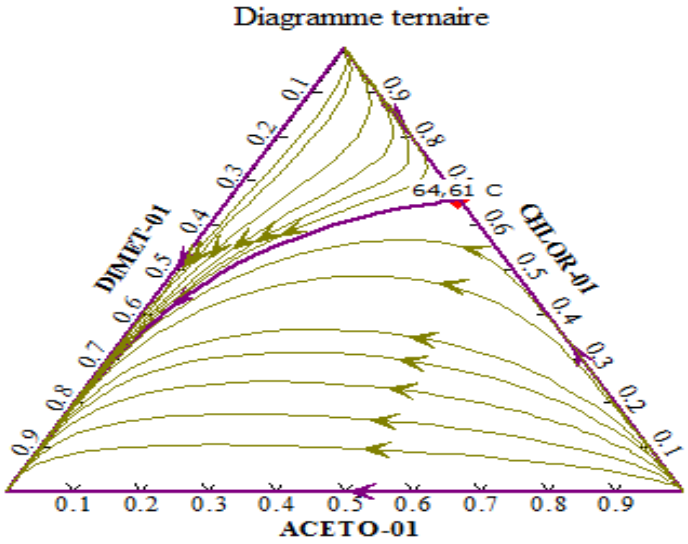
Figure III.23: Schéma de XY acétone / chloroforme à 0,77 et 10 atm.

Le diagramme ternaire pour le système acétone-chloroforme-DMSO est donné à la figure III.24A. Il y a une limite de distillation qui sépare le diagramme en deux régions. Notez que les courbes de résidus suivent des trajectoires qui commencent à l'un des composants légers (de l'acétone ou le chloroforme) et se déplacent à la composante lourde (DMSO).Dans la colonne d'extraction par distillation, le solvant est essentiellement du DMSO pur et est introduit dans la partie supérieure de la colonne d'extraction. Le mélange d'alimentation fraîche de l'acétone et le chloroforme est introduit en bas de la colonne. Le point

d'alimentation totale représentée sur la figure III.24B correspond à un débit d'alimentation fraîche de 100 kmoles / h de 50 moles% d'acétone et 50% en moles de chloroforme avec un débit de solvant de 164 kmoles / h de DMSO. Le diagramme ternaire montre que le distillat d'acétone très pur peut être produit à partir du sommet de la colonne d'extraction, et le produit de queue contient de très petites quantités d'acétone. Le courant de queue est essentiellement un mélange binaire de chloroforme et le DMSO qui peut être facilement séparé dans une colonne de récupération. Le chloroforme va en tête dans le distillat et DMSO laisse dans le bas de colonne, qui est recyclé dans la colonne d'extraction.

Il peut sembler déroutant que le point de la colonne de récupération (le rebouilleur B1 de la première colonne) d'alimentation est légèrement en dehors de la région dans laquelle le distillat D2 et le rebouilleur des points B2 se situent dans le diagramme ternaire (Fig.III.24B). Ceci est matériellement possible parce que la limite de distillation est incurvée. Par conséquent, le point d'alimentation peut se situer en dehors de la région dans laquelle les deux courants de produit sont situés.

A)



B)

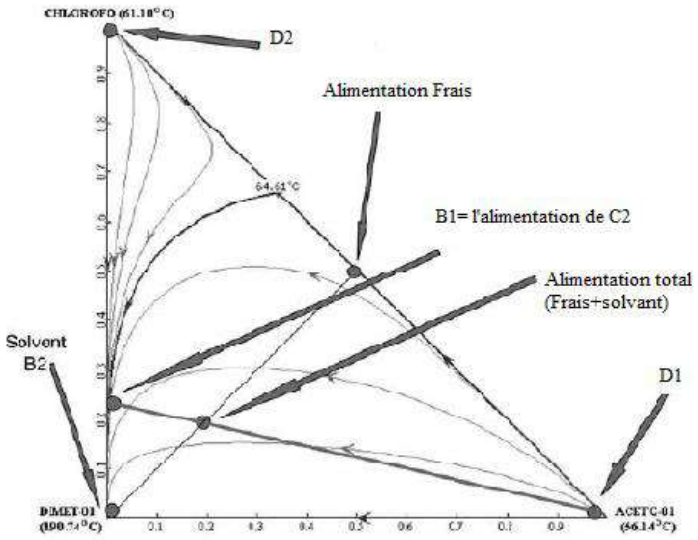


Figure III. 24 : Diagramme ternaire: l'acétone chloroforme-DMSO(A). Alimentation, le produit et les points de solvant. (B)

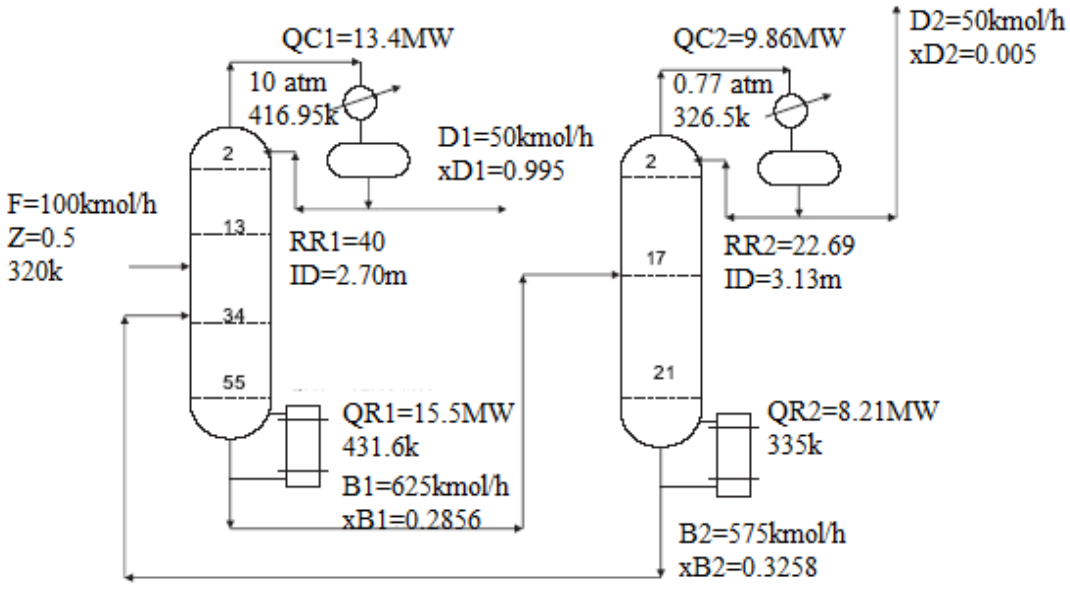
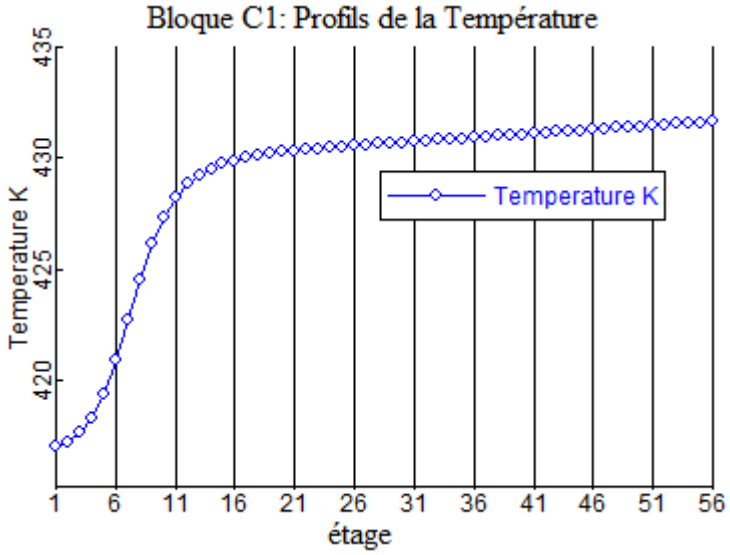


Figure III.25 : La distillation par oscillation de pression pour un maximum point d'ébullition d'azéotrope.

Les figure III.26 et III.27 donne les profils de la température et de composition dans la colonne à haute pression et de la basse pression.

A)



B)

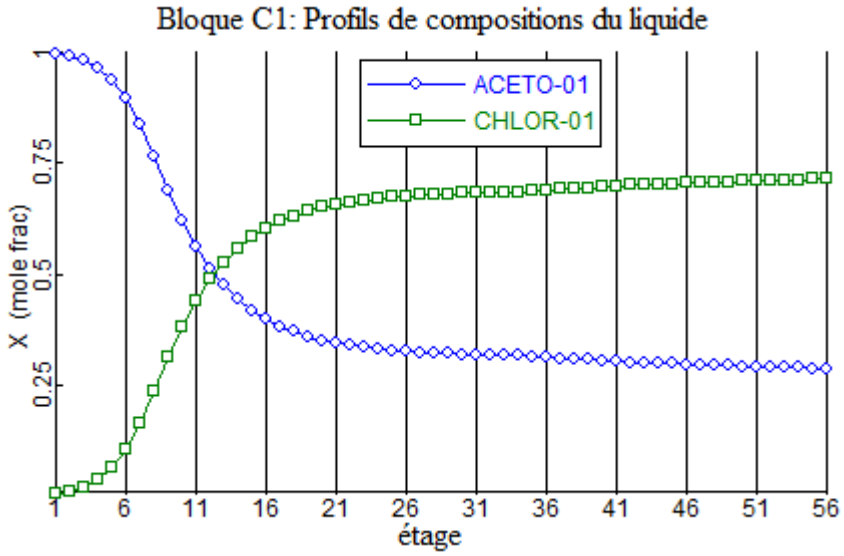
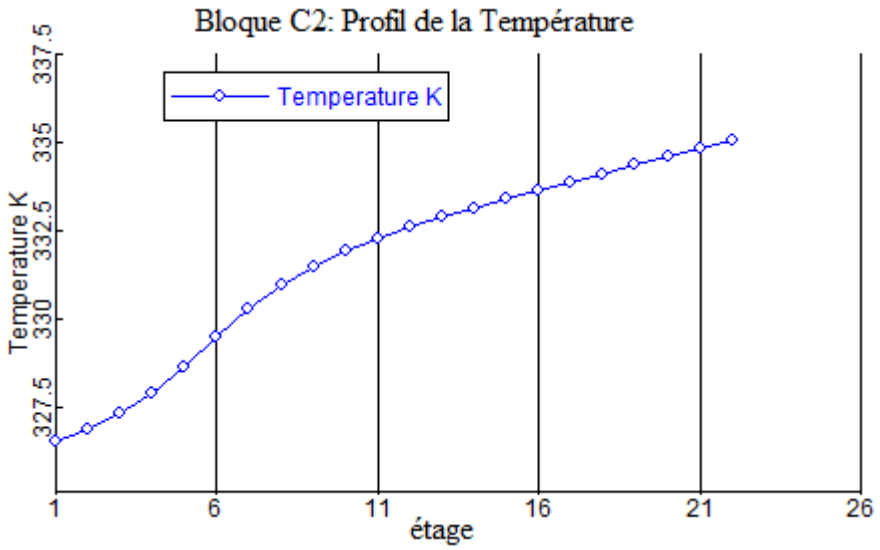


Figure III.26 : Profil de température de la colonne HP (A) et profil de composition de la colonne HP(B).

A)



B)

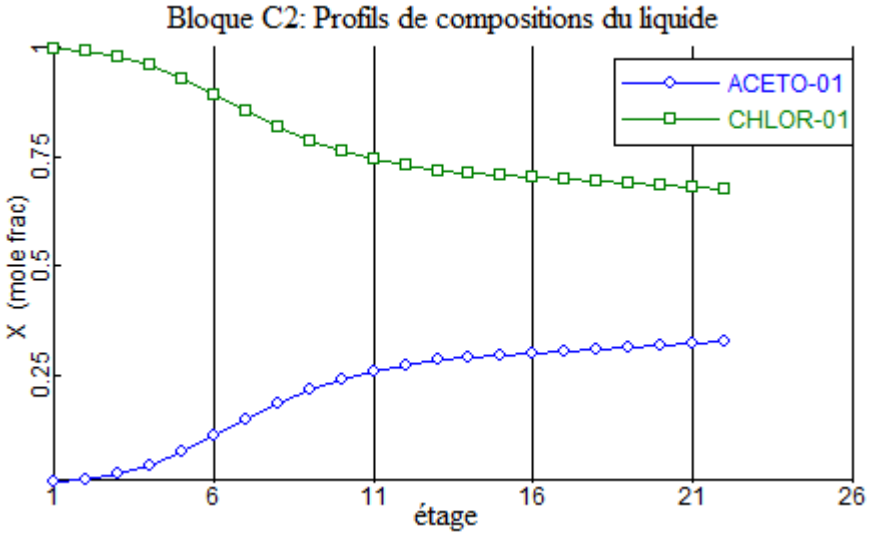


Figure III.27 : Profil de la température de la colonne LP (A) et profil de composition de la colonne LP (B).

III.5.2 Séparation de l'Acétone-Chloroforme utilisant la distillation extractive

III.5.2.1 Configuration de la simulation

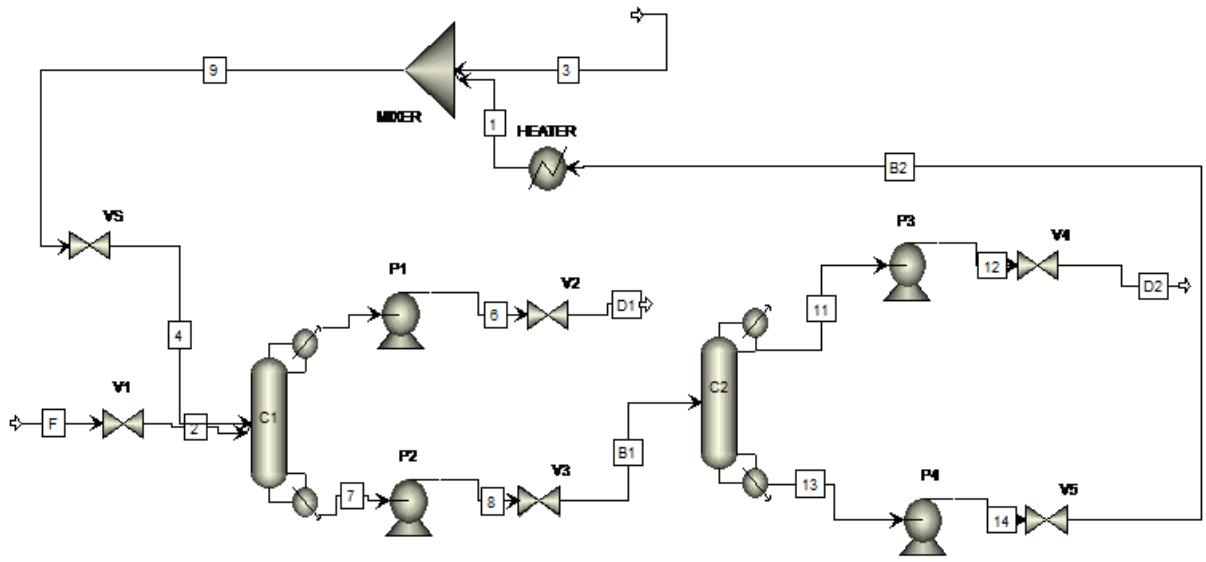


Figure III.28: Flowsheet de la distillation Extractive de l'acétone-DMSO-chloroforme.

III.5.2.2 Spécification des propriétés des courants

Tableau III.20 : Spécification du courant d'entrée

paramètres	Courant d'alimentation	Courant de 'Makeup'
Température (k)	320	320
Pression (atm)	5	5
Débit total (kmol/h)	540	0,00573094
Compositions	0.5 en Acétone	1 en DMSO
	0.5 en Chloroforme	-

III.4.2.3 Spécification des paramètres des équipements

III.5.2.3.1 Configuration des colonnes

Tableau III.21 : Données des colonnes.

		C1	C2
Options de configuration	Nombre d'étage	22	12
	Condenseur	Total	Total
	rebouilleur	Bouilloire (Kettle)	Bouilloire (Kettle)
	Phases valides	Vapeur-liquide	Vapeur-liquide
	Convergence	Azéotropique	Azéotropique
Exploitation des spécifications	Le débit de distillat (kmol/h)	50	50
	Taux de reflux	0.802	0.628

III.5.2.3.2 Spécification des étages d'alimentation et le courant de recyclage

Tableau III.22 : Donnés des courants.

	C1	C2
Etage d'alimentation	10	6
Etage de recyclage (solvant)	4	-

III.5.2.3.3 Spécification de pression entre les plateaux

Tableau III.23 : Donnés des pressions.

	C1	C2
Pression (atm)	1.1	1.1
Chute de pression (atm)	0.0068	0.0068

III.5.2.3.4 Les vannes et les pompes

Tableau III.24 : Données des pompes.

Les pompes	augmentation de la pression (atm) (pressure increase)
P1	5
P2	5
P3	5
P4	5

.

Tableau III.25 : Les pressions des vannes.

Les vannes	Pression de sortie (atm) (Outlet pressure)
V1	1,168
V2	3
V3	1,1408
V4	3
V5	3
VS	1,1272

III.5.2.3.5 Spécification de mélangeur et de l'échangeur de chaleur 'Heater'

On spécifie la température de 320k et la pression de 5 atm, pour le mélangeur les données d'entrée sont optionnelles.

III.5.2.4 Résultat

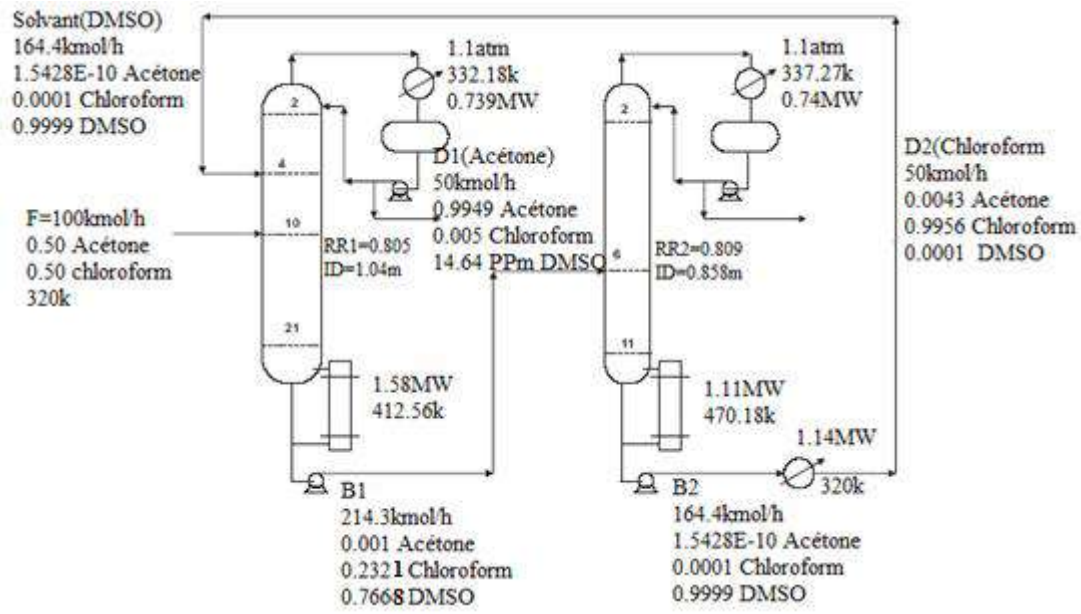
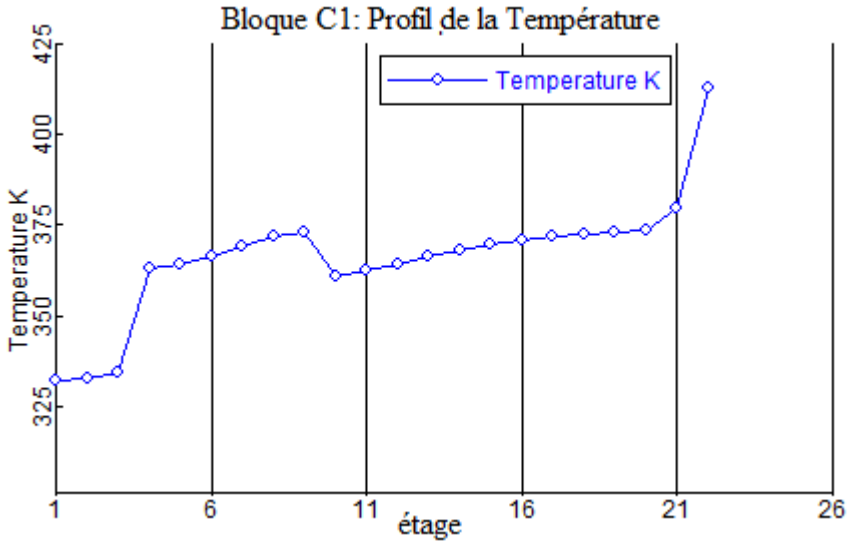


Figure III.29 : La distillation extractive ; acétone- DMSO -chloroforme.

A)



B)

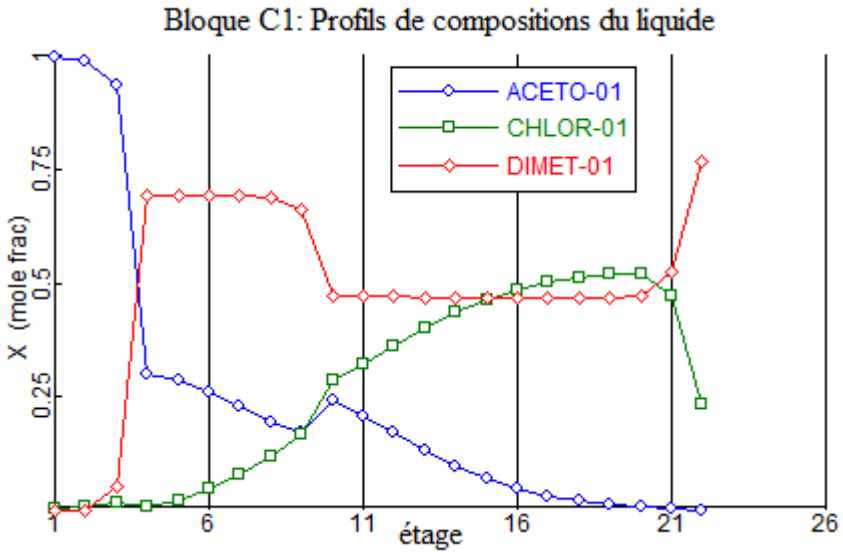
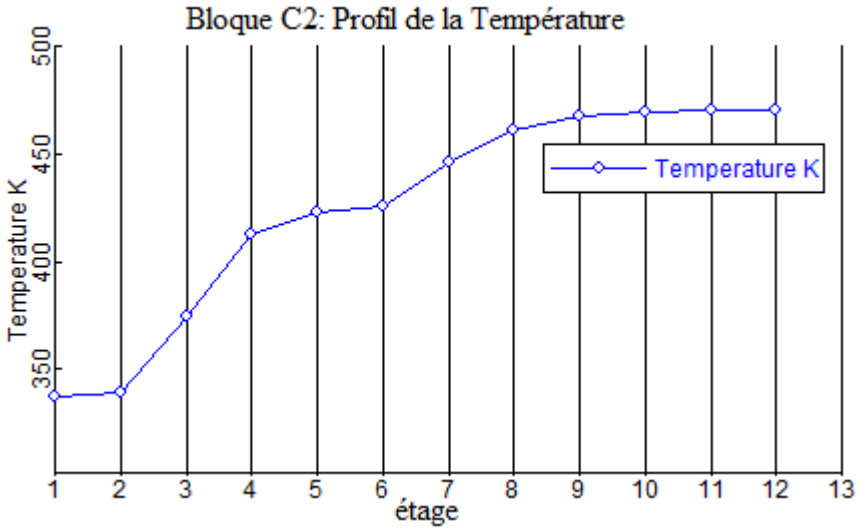


Figure III.30 : Profil de température de la colonne HP (A) et profil de composition de la colonne HP(B).

A)



B)

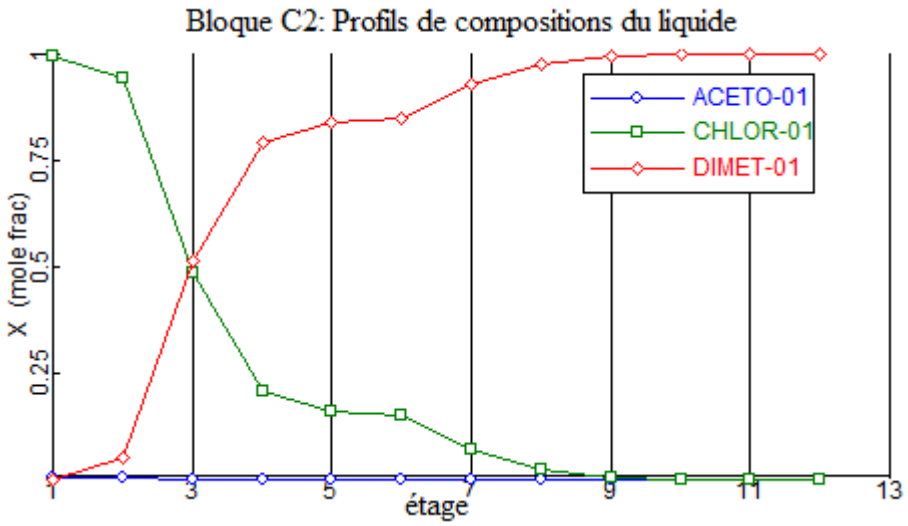


Figure III.31 : Profil de la température de la colonne LP (A) et profil de composition de la colonne LP (B).

La figure III.32 montre le diagramme ternaire avec les profils de composition liquide et vapeur dans la colonne d'extraction pour le système acétone-chloroforme-DMSO.

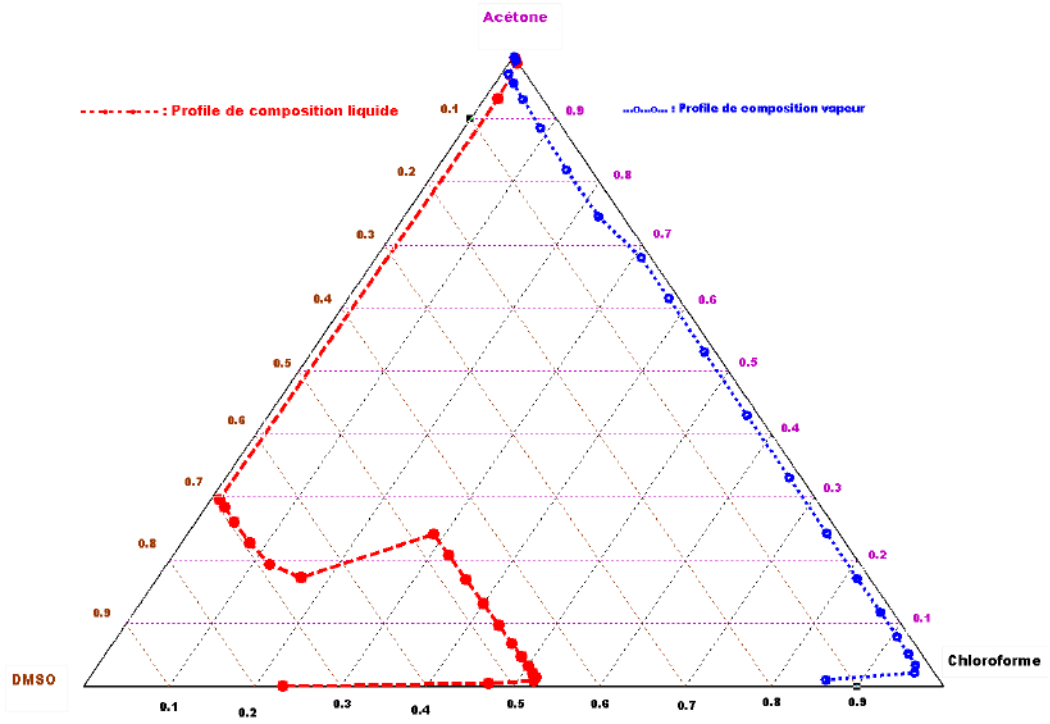
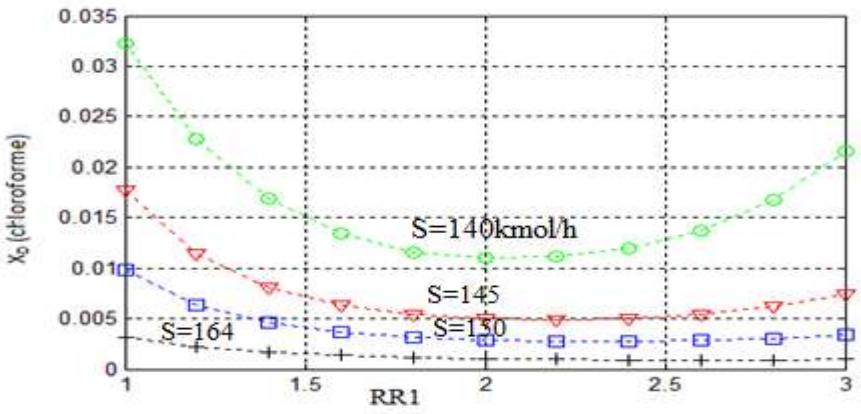


Figure III.32 : Profil de composition liquide et vapeur dans la colonne d'extraction ; acétone-chloroforme-DMSO.

La séparation dans la colonne d'extraction dépend de la quantité du solvant circulant dans le système. La figure III.33 montre que les débits de solvant élevés réduisent l'impureté de chloroforme dans le produit de l'acétone distillât. Pour chaque débit de solvant, il y a un effet non monotone du taux de reflux. Pour obtenir la pureté désirée de distillat% 99,5 mol acétone, le taux minimal d'écoulement de solvant est de 145 kmoles / h (rapport de solvant à l'alimentation de 1,45). Ces résultats sont obtenus avec l'impureté de l'acétone dans le rebouilleur tenue à % 0,1 mol d'acétone en utilisant la spécification de' Design Spec/Vary' de Aspen Plus et manipuler le débit de distillat varient.

Le taux optimal de flux de solvant se trouve en déterminant l'énergie totale minimale requise dans les rebouilleurs des deux colonnes (QR1 et QR2), en utilisant quatre spécifications Spec / Vary. Dans la colonne d'extraction, l'impureté du distillat est maintenue à 0,5% mol chloroforme et l'impureté dans le rebouilleur est maintenu à 0,1% mol d'acétone en faisant varier le débit de distillat D1 et le taux de reflux RR égal à 1. Dans la colonne de récupération de solvant, l'impureté du distillat est maintenue à 0,01 mole% de DMSO et l'impureté dans le rebouilleur est maintenue à 0,01% en moles de chloroforme en faisant varier le débit de distillat D2 et le taux de reflux RR2. La figure III.34 montre que la puissance du rebouilleur dans la colonne extractive QR1 diminue à mesure que le débit de solvant augmente, mais la puissance du rebouilleur dans la colonne de récupération QR2 augmente. Le débit de solvant qui minimise la consommation d'énergie totale est de 164 kmol / h [25].



Figue III.33 : Effet du taux de reflux et de solvant sur l'impureté de chloroforme dans le produit de l'acétone.

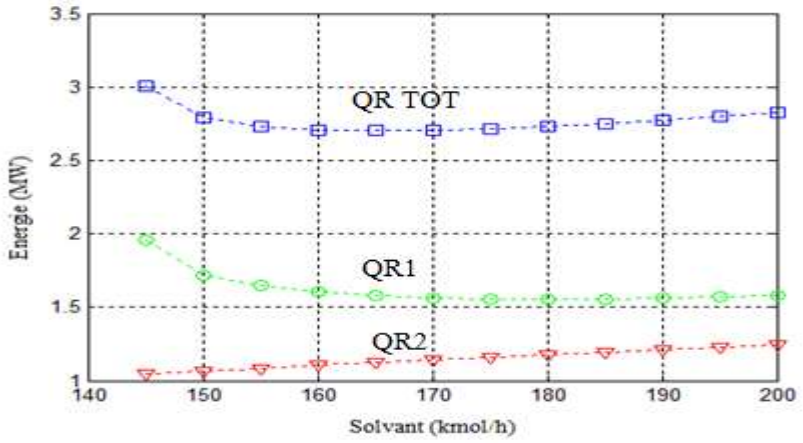


Figure III.34 : La consommation d'énergie minimale.

III.6 Etude économique

L'évaluation économique pour un procédé a pour but, généralement, la détermination du coût annuel total (Total Annuel Cost, TAC). Ce coût est la somme du cout d'investissement amortis sur une période (dans cette étude 3 ans) et le coût d'énergie consommée. Comme ces coûts ne sont pas disponibles en unité monétaire nationale (DZD), nous présentons les bases de l'évaluation économique telles que données dans la littérature [25].

Le tableau III.26 résume les relations de dimensionnement et de coûts utilisés, qui sont basés sur Douglas (1988) et Turton et al. (2003) mentionnées dans la référence [25].

Tableau III.26: La Base de l'économie et de dimensionnement des équipements.

Diamètre de la colonne (D): Aspen 'Tray Sizing'
Longueur (L): plateaux NT avec un espacement de 2 ft plus 20% longueur supplémentaire
Colonne : (diamètre et longueur en mètres)
Coût d'investissement=17.640 $(D)^{1.066}$ $(L)^{0.802}$
Condenseurs (surface en m^2)
Coefficient de transfert de chaleur = 0.852 kW/K-m^2
Différence de température = Température Condenseur - 315 K
Coût d'investissement =7296 $(surface)^{0.65}$
Rebouilleurs (surface en m^2)
Coefficient de transfert de chaleur = 0.568 kW/K-m^2
Différence de température = température de la vapeur - température du rebouilleur
Coût d'investissement =7296 $(surface)^{0.65}$
Echangeur de refroidissement du solvant (surface en m^2)
Coefficient de transfert de chaleur= 0.852 kW/K-m^2
Moyenne logarithmique de différence de température
= températures à l'entrée et à la sortie du refroidisseur - 315 K.
Coût d'investissement =7296 $(surface)^{0.65}$
Les coûts d'énergie
Vapeur à pression élevée = \$9.88 par GJ
Vapeur à pression modérée = \$8.22 par GJ

$$TAC = \frac{\textbf{Coût d'investissement}}{\textbf{Période de la récupération}} + \text{le coût d'énergie}$$

Période de la récupération = 3 ans

Le tableau III.27 résume les résultats de la conception de la distillation azéotropique du mélange acétone-méthanol par les deux modes de distillation azéotropique ainsi l'évaluation détaillée des coûts d'investissement et d'énergie. Ce tableau montre que la distillation par oscillation de pression est plus coûteuse en termes d'investissement et de consommation d'énergie.

Tableau III.27 : Résultat de la conception de la distillation azéotropique du mélange acétone-méthanol.

		Distillation par Oscillation de pression	Distillation Extractive
C1	N étage	52	57
	ID(m)	3.38	2.89
	QR(MW)	14.8	11.32
	QC (MW)	15.15	10
	QHX(MW)	-	1.35
	T reflux(K)	328.4	329.3
	AC (m^2)	996	609
	AR (m^2)	758	576
	A HX (m^2)	-	52.7
	Shell (10^6 $)	1.13	1.03
	HX (10^6 $)	1.19	1.02
	Total capital (10^6 $)	2.32	2.06
	energy ($\$10^6$ /yr)	2.22	1.69
	TAC ($\$10^6$ /yr)	3.00	2.38
C2	N étage	62	26
	ID(m)	1.96	2.05
	QR(MW)	7.17	8.16
	QC(MW)	5.58	7.94
	T reflux(K)	407.49	337.63
	AC (m^2)	72.2	288
	AR (m^2)	383	250
	Shell(10^6 $)	0.722	0.346
	HX ($10^6$$)	0.466	0.624
	Total capital (10^6 $)	1.19	0.970
	energy ($\$10^6$ /yr)	1.13	1.03
	TAC ($\$10^6$ /yr)	1.52	1.38
Total	Total capital (10^6 $)	3.51	3.03
	Total energy ($\$10^6$/yr)	3.35	2.72
	TAC ($\$10^6$/yr)	4.52	3.75

L'évaluation des coûts d'investissement et d'énergie pour le procédé de séparation du mélange acétone-chloroforme est réalisée de la même manière que celle du mélange acétone-méthanol. Le tableau III.28 présente un résume des coûts total.

Tableau III.28 : Résultat de la conception de la distillation azéotropique du mélange acétone-chloroforme.

		Distillation par Oscillation de pression	Distillation Extractive
Total system	Total capital (10^6 \$) Total energy (\$$10^6$/yr) TAC (\$$10^6$/yr)	3.652 3.110 4.327	0.6505 0.7359 0.9527

Contrairement au mélange acétone-méthanol on constate que la différence entre le coût annuel total de la distillation par oscillation de pression et la distillation extractive est nettement supérieure. Ceci est due, comme cela est représenté dans les figures III.10 et III.23, à la différence entre les courbes d'équilibre qui montrent clairement que la séparation du mélange binaire est plus difficile pour le mélange Acétone-Chloroforme.

III.7 Etude comparative

Grâce à ces études concernant la séparation de l'acétone-méthanol et l'acétone-chloroforme par l'utilisation des deux méthodes de la distillation azéotropique, extractive et l'oscillation de pression, les résultats montrent que le procédé de la distillation extractive est beaucoup plus attrayant à la fois du point de vue investissements et du point de vue consommation de l'énergie. Mais la distillation par oscillation de pression évite le problème de la contamination du produit par le solvant d'extraction, qui doit être ajouté au système binaire.

Comme cette dernière peut provoquer des problèmes au niveau des équipements à cause de la pression élevée, on peut utiliser la distillation extractive si la contamination des produits par le solvant n'est pas problématique. Dans ce cas on peut conserver les équipements pour longtemps.

III.8 Conclusion

Les conclusions à tirer de ces études sont :

- ✓ Les simulateurs de procédés, dans ce cas **Aspen plus®**, sont des outils très précieux pour la simulation de la distillation azéotropique en régime stationnaire.
- ✓ Les résultats de cette étude sont identiques à ceux obtenues par Luyben (2008).

- ✓ La distillation par oscillation de pression est plus coûteuse que la distillation extractive. On évite cependant la contamination des produits.
- ✓ La distillation extractive bien que mois coûteuse elle est cependant difficile d'obtenir des puretés élevées des produits.

Le travail que nous avons réalisé nous a permis d'apprécier l'importance des solvants dans l'industrie pharmaceutique, à travers la recherche bibliographique qui montre l'intérêt donné par les académiciens et les industriels à l'utilisation et la récupération des solvants.

L'utilisation des solvants donne lieu à des mélanges de composés qui ont un comportement non idéal avec souvent la présence d'azéotrope homogène ou hétérogène. La récupération des solvants à travers ces mélanges passe par une compréhension de la thermodynamique des équilibres de phases qui représentent la base pour la synthèse et la conception des procédés de séparation de ces mélanges.

La séparation des mélanges que nous avons étudié est basée sur l'utilisation du simulateur de procédés Aspen plus® pour réaliser la distillation azéotropique (à oscillation de pression et extractive), les résultats montrent que ces outils facilitent les opérations de calcul et réduisent le temps que les essais peuvent prendre pour l'obtention des résultats optimaux relatifs à l'évaluation du coût annuel total comme critère de sélection entres les différentes variantes de conceptions. Les deux exemples présentés dans le troisième chapitre à travers l'étude de la simulation de la distillation azéotropique montrent à priori la faisabilité du procédé et l'avantage de ces outils.

D'autre part les résultats de la simulation sont semblables à ceux de Luyben, 2008, on a obtenu les puretés désirées dans les mêmes conditions. On a également procédé à l'étude économique entre les deux méthodes de distillation qui nous permet de faire la comparaison entre elles.

L'étude montre que les deux mélanges considérés peuvent être séparé par les deux modes de distillation. Cependant la séparation par oscillation de pression est plus facile pour le mélange Acétone-Méthanol.

Bien que la distillation extractive est moins coûteuse en termes des coûts d'investissement et en termes de coût de consommation d'énergie pour les deux mélanges étudiés, il est cependant difficile d'obtenir des puretés élevées des produits par ce mode de distillation en plus de la contamination des produits par le solvant utilisé pour l'extraction.

En perspective il serait intéressant de poursuivre ce travail pour étudier la simulation en régimes stationnaires de la séparation d'autres mélanges d'intérêts industriels et d'étendre

l'étude à la simulation dynamique et la conception de système de régulation en utilisant Aspen Dynamics et ce pour les mélanges étudiés dans ce travail ou des mélanges qui peuvent être considérer dans des futurs travaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1]- Vagra Victoria, Distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse, L'université des sciences techniques et économiques de BUDAPEST, thèse de doctorat, Soutenue le 27 Novembre 2006.

[2]- Rubén Ruiz-Femenia, José A. Caballero, and Mariano Martín Martín, Modular Process Simulators.

[3]- Xavier Joulia, Simulateurs de procédés**,** article de référence, Référence J1022, Date de publication : 10 mars 2008.

[4]- Alexandre C. Dimian, Integrated design and simulation of chemical processes, Department of Chemical Engineering Faculty of Chemistry University of Amsterdam Nieuwe Achtergracht 166 1018 WVAmsterdam, 2003 Elsevier Science B.V.

[5]- J. Schwartzentruber, Introduction au logiciel de simulation ASPEN-Plus, Septembre 2005

[6]- Georges Heyen, Université de Liège, Année académique 2012-2013, Modélisation des grands systèmes chimiques, septembre 2012.

[7]- https://fr.wikipedia.org/wiki/Distillation (vue le 07/02/2016).

[8]- Cogswell, Kyle (2009) "Determination of Azeotropy," Undergraduate Journal of Mathematical Modeling*:* One + Two: Vol. 1: Iss. 2, Article 3. University of South Florida.

[9]- Jean Durandet, « Distillation », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le. URL: http://www.universalis.fr/encyclopedie/distillation/.

[10]- https://fr.wikiversity.org/wiki/Distillation/Introduction (vue le 14/03/2016).

[11]- http**://**www.atl-chaudronnerie.fr/la-distillation-pharmaceutique_ar358.html. (14/03/2016).

[12]http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Nonideal_Solutions (vue le 01/03/2016).

[13]- http://10upon10.com/class12/12phychem/chemistry-solutions-8.html (vue le 21/03/2016).

[14]- Pierre moyen, « Azéotrope mélange », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 7 février 2016. URL: http://www.universalis.fr/encyclopedie/melange-azeotrope/.

[15]- http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Azeotrope (14/02/2016).

[16]- Stathis Skouras, Gas Processing and LNG, Azeotropic Distillation Method.

[17]- International Journal of Scientific Engineering and Technology (ISSN: 2277-1581), Volume 2 Issue 4, pp: 24, 5-248, 1 April 2013.

[18]- William L. Luyben, Design and control of distillation systems for separating azeotropes / William L Luyben-Lung Chien. Copyright # 2010 by John Wiley & Sons, Inc.

[19]- William L. Luyben, Distillation design and control using Aspen simulation / William L Luyben. – 2nd ed. Copyright # 2013 by John Wiley & Sons, Inc.

[20]- Rabhi Keltoum, Etude de la simulation d'une installation de la distillation azéotropique du mélange n-butanol-eau, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état, 2004.

[21]- Anton Alexandru, Advanced Distillation Technologies, 2013 John Wiley and Sons Ltd.

[22]- William L. Luyben, Comparison of Extractive Distillation and Pressure Swing Distillation for Acetone Methanol Separation, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 2696-2707.

[23]- J. Schwartzentruber W. Furst, Les opérations de séparation, Février 2003.

[24]- Bruce A. Finlayson, Introduction to chemical engineering computing / Bruce A. Finlayson. – 2nd ed, Copyright © 2012 by John Wiley & Sons, Inc.

[25]- William L. Luyben, Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for Acetone/chloroform separation, 2012 Elsevier Ltd.