



MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE II

Erwan BENHENOU & Elodie LE GUEN - Promo 2024

TABLES DES MATIÈRES

Introduction	1
Équations	2
Équations constitutives du système	2
Modèle de K.....	3
Modèle d'enthalpies	4
Température de bulle	5
Capacité spécifique liquide du mélange.....	5
D.I.S.C.o.®	6
Structure du code	8
Étude de la distillation du ternaire Chloroforme - Méthanol - Acétone	9
Simulation de référence	9
Influence de la composition initiale.....	11
Influence de Q.....	12
Influence de P.....	13
Influence de l'enthalpie (Idéale / Excès).....	15
Influence du modèle	16
Modèle NRTL	16
Modèle « Solution Idéale »	16
Modèle Margules	16
Modèle UNIQUAC	17
Modèle Wilson	17
Comparaison des modèles fonctionnels	18
Interprétation du fonctionnement de la méthode de Gear par le solveur D.I.S.C.o.©	19
Méthode de Gear.....	19
Influence de RTOL et ATOL	21
Conclusion	22
Bibliographie	23

Introduction

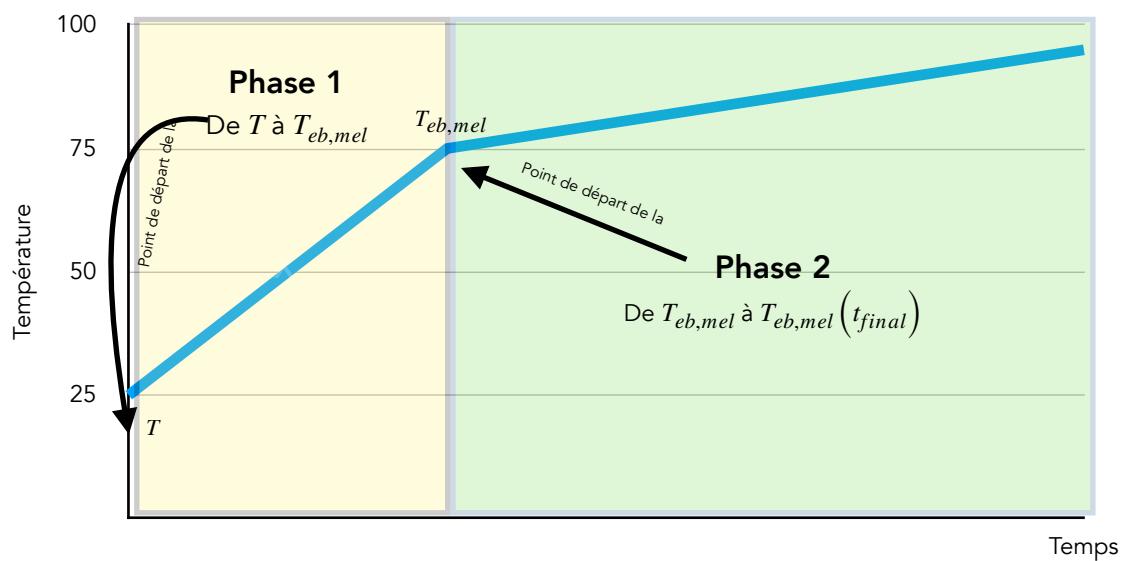
La distillation est une opération unitaire permettant de séparer plusieurs constituants en jouant sur la différence de volatilité de chaque constituant. En dépassant la température d'ébullition d'uniquement un des constituants, son état change de liquide à gaz tandis que les autres restent sous état liquide.

Le projet consiste à modéliser, en Fortran90®, la distillation de Rayleigh : une distillation mono-étagée de type Batch (discontinue) qui détient les particularités d'être effectuée à $P = cste$ et $Q_{bouilleur} = cste$.

La distillation pourra s'effectuer à partir de 2 points de départs différents :

- Départ à température T choisie dans le fichier « données.txt »
- Départ à température $T = T_{eb,mel}$, température d'ébullition du mélange.

Ce choix permet de distinguer 2 phases de la distillation :



Le projet est basé sur la distillation de 3 constituants (le Chloroforme, $CHCl_3$ noté 1, le Méthanol, CH_3OH noté 2 et l'Acétone C_3H_6O noté 3) mais peut s'adapter à un nombre de constituant choisi.

Équations

U : Charge du bouilleur (kmol)

t : Temps

h : Enthalpie du mélange liquide

NC : Nombre de constituant

x_i : Fraction molaire liquide du constituant i

Q : Puissance de chauffe

P : Pression du système

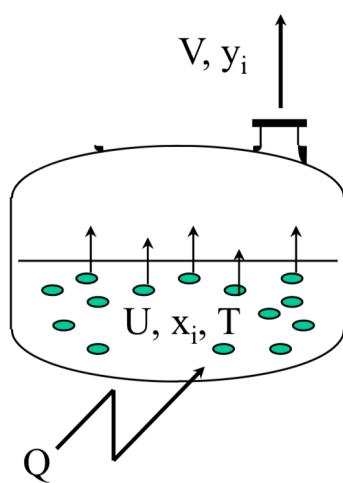
y_i : Fraction molaire gaz du constituant i

mK_i : Modèle de constante d'équilibre liquide/vapeur

T : Température du mélange

mH_v : Modèle enthalpique (vapeur)

Équations constitutives du système



$$\text{Bilan de matière global : } \frac{dn}{dt} = \phi_{\text{Entree}} - \phi_{\text{Sortie}} + \phi_{\text{production}}$$

D'où,

$$\boxed{\frac{dU}{dt} = -V} \quad (1)$$

$$\text{Bilan de matière partiel : } \frac{dn_i}{dt} = \phi_{\text{Entree},i} - \phi_{\text{Sortie},i} + \phi_{p,i}$$

D'où,

$$\boxed{\frac{d(U \times x_i)}{dt} = -V y_i} \quad (2)$$

$$\text{Bilan d'énergie : } \frac{dE_{\text{Totale}}}{dt} = \dot{Q} + W + \sum_i \dot{m}_i h_i \quad \text{D'où,} \quad \boxed{\frac{d(U \times h)}{dt} = -V \cdot H^V + Q} \quad (3)$$

Équation de sommation :

$$\boxed{\sum_{i=1}^{NC} y_i = \sum_{i=1}^{NC} x_i = 1} \quad (4)$$

Modèle de K

Dans les équations constitutives du système, un modèle de K , constante d'équilibre liquide/vapeur, est nécessaire. D'après la thermodynamique des solutions -1-, en approche « Classique γ/ϕ » : (avec $i = 1, NC$)

$$f_i^{liq}(T, P, x_i) = f_i^{vap}(T, P, x_i)$$

En émettant les hypothèses : Gaz Parfait et en négligeant le terme de Poynting : (Le facteur de Poynting est négligeable lorsque $P - P_{ref}$ ne dépasse pas 10 bars).

$$\gamma_i^{liq}(T, P, x_i) \cdot x_i \cdot P_i^{sat}(T) = y_i \cdot P$$

Car $\frac{\phi_i^{vap}(T, P, y_i)}{\phi_i^{sat,vap}(T, P_i^{sat}(T))} = 1$ du fait de l'hypothèse gaz parfait, phase vapeur parfaite.

$$y_i - \gamma_i(T, P, x_i) \cdot \frac{P_{sat,i}(T)}{P} \cdot x_i = 0$$

D'où,

$$mK_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i(T, P, x_i) \cdot \frac{P_{sat,i}(T)}{P}$$

On utilisera le modèle NRTL pour la détermination des coefficients d'activité γ_i .

On a bien $P = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} < 10 \text{ bar}$, le modèle NRTL est valable.

D'où,

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{l=1}^{nc} \tau_{li} G_{li} x_l}{\sum_{l=1}^{nc} G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nc} G_{lj} x_l} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{nc} \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{l=1}^{nc} G_{lj} x_l} \right)$$

$$\begin{aligned} nc &: \text{nombre de constituants} \\ \tau_{ij} &= \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{R \cdot T} & G_{ij} &= \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \\ \tau_{ii} &= 0 & G_{ii} &= 1 \end{aligned}$$

Les valeurs de τ_{ij} et α_{ij} sont déterminées par les modèles des binaires de ProSim®.

Modèle d'enthalpies

On choisira le même état de référence pour tout constituant i tel que : $h_{ref}(T_{ref}, P_{atm}, liq) = 0$ avec $T_{ref} = 298 K$, $P = P_{atm} = 1,013 bar$ en état Liquide (en corps pur).

Enthalpie liquide :

$$h_{melange}^L(T, P, x) = \sum_i^{nc} (x_i \cdot h_i^L(T, P) + h_i^E(T, P, x))$$

Dans un premier temps, $h^E(T, P, x) = 0$ par hypothèse.

$$h_i^L(T, P) = h_{ref}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T Cp_i^{liq}(T) dT, \text{ on émet l'hypothèse que } Cp_i^{liq}(T) \approx Cp_i^{liq} \text{ entre } T_{ref} \text{ et } T.$$

D'où,

$$mh_{melange\ ideal}^L(T, P, x) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \left(h_{ref}(T_{ref}) + Cp_{liq,i} \cdot (T - T_{ref}) \right)$$

Dans un second temps, on rajoute l'enthalpie d'excès :

$$\text{Par définition -2-, } h = g + T \cdot s \quad \text{et} \quad dg = v \cdot dP - s \cdot dT$$

$$\text{Dans notre système } P = cte, \text{ d'où } vdP = 0 \text{ et donc } s = -\frac{dg}{dT}$$

$$\text{Ainsi, pour l'enthalpie d'excès : } h_i^e = g_i^e - \frac{dg_i^e}{dT} \cdot T \quad \text{avec } g_i^e = RT \cdot \ln \gamma_i$$

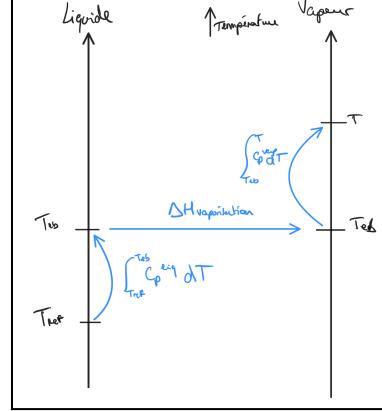
$$\text{D'où, } h_i^e = RT \cdot \ln \gamma_i - T \cdot \left(R \cdot \frac{dT}{dT} \cdot \ln \gamma_i + R \cdot T \cdot \frac{d \ln \gamma_i}{dT} \right) \iff h_i^e = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln \gamma_i}{dT}$$

Donc, par perturbation numérique de $\frac{d \ln \gamma_i}{dT}$ on obtient :

$$mh_{melange\ reel}^L(T, P, x) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \left(h_{ref}(T_{ref}) + Cp_{liq,i} \cdot (T - T_{ref}) + R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln \gamma_i}{dT} \right)$$

Enthalpie vapeur :

Le chemin thermodynamique suivi est différent pour l'enthalpie vapeur. On part de l'état de référence pour aller jusqu'à T , en incluant le changement d'état (ébullition).



$$H_i^V(T, P) = h_{ref}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{eb}} Cp_i^{liq} dT + \Delta H_{vap,i}(T_{eb,i}, P) + \int_{T_{eb}}^T Cp_i^{vap} dT$$

$$H^V(T, P, y) = \sum_{i=1}^{nc} y_i \cdot \left(h_{ref}(T_{ref}) + Cp_{liq,i} \cdot (T_{eb,i} - T_{ref}) + \Delta H_{vap,i}(T_{eb,i}, P) + Cp_{vap,i} \cdot (T - T_{eb,i}) \right)$$

Température de bulle

Pour la température de bulle, T_{Bulle} , on utilisera l'équilibre thermodynamique liquide vapeur en convention symétrique γ/ϕ -1-, ainsi que l'équation de sommation.

Alors,

$$mK_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i(T, P, x_i) \times \frac{P_{sat}(T, x_i)}{P_{tot}} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^{NC} y_i = \sum_{i=1}^{NC} \left(\gamma_i(T, P, x_i) \times \frac{P_{sat}(T, x_i)}{P_{tot}} \times x_i \right) = 1$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^{NC} (\gamma_i(T_{Bulle}, P, x_i) \times P_{sat,i}(T_{Bulle}, x_i) \times x_i) - P_{tot} = 0$$

Par une résolution par Dichotomie de cette équation, on obtient T_{Bulle} .

Capacité spécifique liquide du mélange

Par définition :

$$\partial h_{mel}^{liq}(T, x_i) = C_p^{liq}(T) \partial T$$

On émet l'hypothèse que le capacité spécifique ne varie pas en fonction de la température. D'où, $C_p^{liq}(T) \approx C_p^{liq}$, ainsi par Perturbation Numérique, on obtient le $C_{p,melange}^{liq}$.

$$\frac{\partial h^{liq}(T, x_i)}{\partial T} = C_{p,mel}^{liq}$$

D.I.S.C.o.®

D.I.S.C.o.®, Do Integrate by a Software COmponent, est un intégrateur algèbro-diférentiel (E.D.A), il permet d'intégrer des équations entre deux temps donnés. Son appel dans le code se fait par :

```
CALL DISCO (FX,DFDX,DFDXDOT,N,X,XDOT,T,TOUT, ITOL,RTOL,ATOL,ITASK,
ISTATE,IOPT,RWORK,LRW,IWORK, LIW,MF,GEX,LG,J ROOT,BOOL,PAR,LRP, IPAR,LIP)
```

RPAR :

Vecteur d'entiers de dimension
 $LRP = 4 \times NC^2 + 15 \times NC + 3.$

$$RPAR = \begin{pmatrix} Q \\ P \\ T_{eb,i} \\ \dots \\ T_{eb,NC} \\ \Delta H_{vap,i} \\ \dots \\ \Delta H_{vap,NC} \\ Cp_i^V \\ \dots \\ Cp_{NC}^V \\ Cp_i^L \\ \dots \\ Cp_{NC}^L \\ C_{i,j} \\ \dots \\ C_{NC,NC} \\ \alpha_{i,j} \\ \dots \\ \alpha_{NC,NC} \\ P_{sat,i} \\ \dots \\ P_{sat,5*NC} \\ T_{Ebulation} \\ Margules_{i,j} \\ \dots \\ Margules_{NC,NC} \\ UNIQUAC_{i,j} \\ \dots \\ UNIQUAC_{NC,2} \\ Wilson_{i,j} \\ \dots \\ Wilson_{NC,NC+1} \end{pmatrix}$$

GEX :

GEX est la subroutine appelée par DISCo permettant la gestion d'évènement. Dans notre système, nous avons 2 évènements, 1 par phase.

- Lorsque $T = T_{eb}$ l'une des équations qui régit le système change, il faut donc un évènement permettant de savoir lorsque qu'on atteint T_{eb} . L'évènement entré dans GEX est donc :

$$T - T_{eb} = 0$$

- Lorsque que la charge est nulle, soit que la totalité du contenuant du « ballon » est évaporé, la distillation est finie. L'évènement entré dans GEX est donc :

$$U = 0$$

IPAR :

Vecteur d'entiers de dimension
 $LIP = 4.$

$$IPAR = \begin{pmatrix} NC \\ gestion phase \\ choix enthalpie \\ choix modele \end{pmatrix}$$

$X(t)$:

Tout les arguments de cette subroutine permettent à D.I.S.C.o.® de résoudre le système qu'il lui est demandé. Dans ces arguments, certains sont entièrement créés par l'utilisateur. Le choix du placement des variables ou encore l'écriture des équations du système est laissé à l'utilisateur. Ainsi le vecteur des variables d'état du système $X(t)$ est choisi tel que :

$$X(t) = \begin{pmatrix} U \\ V \\ T_{systeme} \\ h^{liq} \\ x_i \\ \vdots \\ x_{NC} \\ y_i \\ \vdots \\ y_{NC} \end{pmatrix}$$

$XDOT(t)$:

Pour le vecteur des dérivées des variables du système, il est défini tel que :

$$XDOT(t) = \begin{pmatrix} \frac{dU}{dt} = -V \\ \frac{dV}{dt} \\ \frac{dT}{dt} = \frac{V(h^{liq} - H^{vap})}{Cp_{liq} \times U} + \frac{Q}{Cp_{liq} \times U} \\ \frac{dh^{liq}}{dt} = \frac{V(h^{liq} - H^{vap})}{U} + \frac{Q}{U} \\ \frac{dx_i}{dt} = \frac{V(x_i - y_i)}{U} \\ \vdots \\ \frac{dx_{NC}}{dt} = \frac{V(x_{NC} - y_{NC})}{U} \\ \frac{dy_i}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dx_{NC}}{dt} \end{pmatrix}$$

D'après (2) : $\frac{d(U \times x_i)}{dt} = -V y_i \Leftrightarrow x_i \cdot \frac{dU}{dt} + U \cdot \frac{dx_i}{dt} = -V y_i$ avec (1) : $\frac{dU}{dt} = -V$

$$\Leftrightarrow x_i \cdot (-V) + U \cdot \frac{dx_i}{dt} = -V y_i \Leftrightarrow \boxed{\frac{dx_i}{dt} = \frac{V(x_i - y_i)}{U}}$$

D'après (3) : $\frac{d(U \times h)}{dt} = -V \cdot H^V + Q$

$$\Leftrightarrow h \cdot \frac{dU}{dt} + U \cdot \frac{dh}{dt} = -V \cdot H^V + Q \Leftrightarrow \boxed{\frac{dh^{liq}}{dt} = \frac{V(h^{liq} - H^{vap})}{U} + \frac{Q}{U}}$$

D'après (3) : $\frac{d(U \times h)}{dt} = -V \cdot H^V + Q$ avec : (1) : $\frac{dU}{dt} = -V$ et $dh = Cp_{liq}dT$

$$\Leftrightarrow \frac{Cp_{liq}^{mélange}dT}{dt} = \frac{V \cdot (h - H^V)}{U} + \frac{Q}{U} \Leftrightarrow \boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{V(h^{liq} - H^{vap})}{Cp_{liq} \times U} + \frac{Q}{Cp_{liq} \times U}}$$

$F(t)$:

Pour le vecteur des résidus, il est défini tel que :

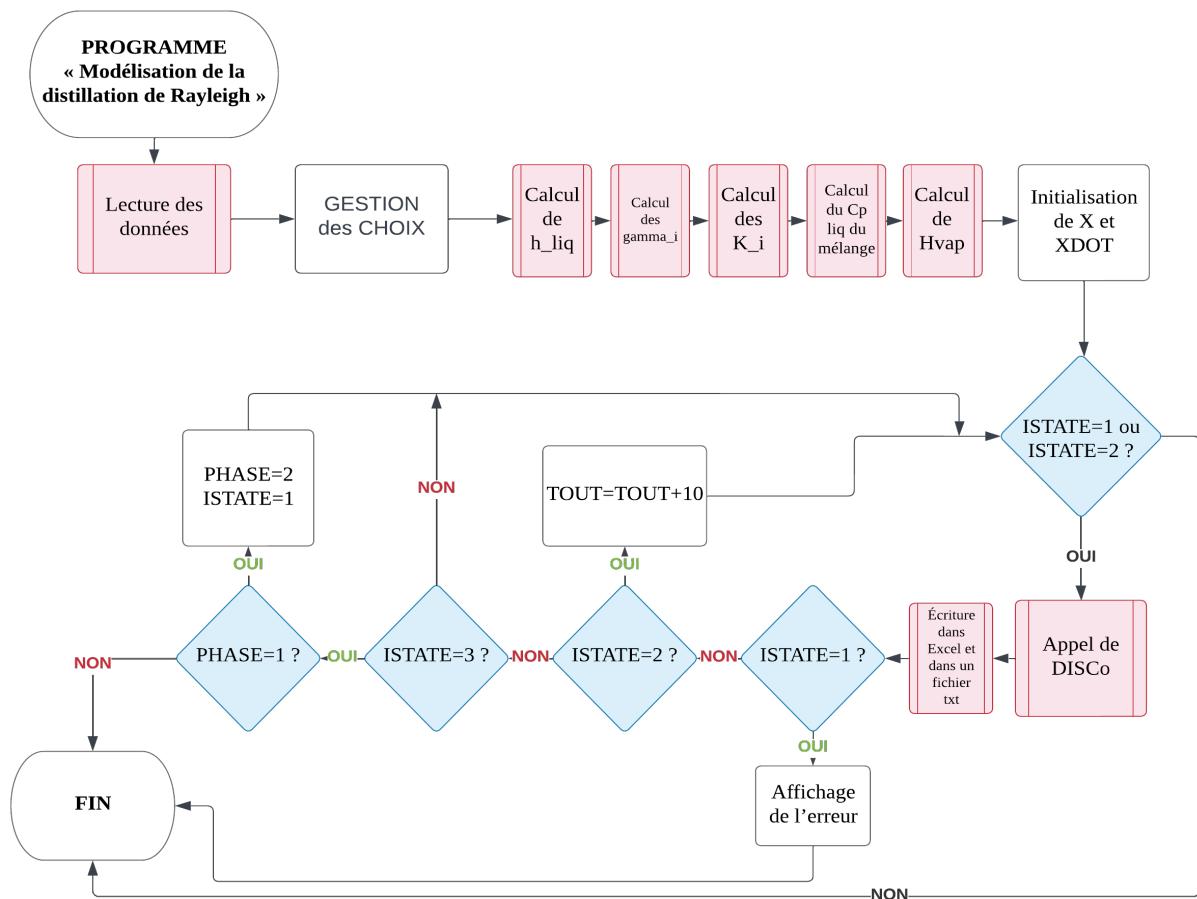
Si on se situe dans la phase 1

$$F(t) = \begin{pmatrix} \frac{dU}{dt} + V \\ \frac{d(U \cdot x_1)}{dt} + V \cdot y_1 \\ \vdots \\ \frac{d(U \cdot x_{nc})}{dt} + V \cdot y_{nc} \\ \frac{d(U \cdot h^{liq})}{dt} + V \cdot H^{vap} - Q \\ y_1 - K_1 \cdot x_1 \\ \vdots \\ y_{nc} - K_{nc} \cdot x_{nc} \\ h^{liq} - m h^{liq} \\ V \end{pmatrix}$$

Si on se situe dans la phase 2

$$F(t) = \begin{pmatrix} \frac{dU}{dt} + V \\ \frac{d(U \cdot x_1)}{dt} + V \cdot y_1 \\ \vdots \\ \frac{d(U \cdot x_{nc})}{dt} + V \cdot y_{nc} \\ \frac{d(U \cdot h^{liq})}{dt} + V \cdot H^{vap} - Q \\ y_1 - K_1 \cdot x_1 \\ \vdots \\ y_{nc} - K_{nc} \cdot x_{nc} \\ h^{liq} - m h^{liq} \\ \sum_{i=1}^{NC} y_i - \sum_{i=1}^{NC} x_i \end{pmatrix}$$

Structure du code



Notre code débute par la lecture d'un fichier de données, ce sont ces dernières qui doivent être modifiées par l'utilisateur pour l'étude d'un autre mélange. On laisse ensuite plusieurs possibilités à l'utilisateur : le commencement de la simulation à la température d'ébullition du mélange ou une température inférieure (lue dans le fichier des données), le choix du modèle de mélange, la détermination de la température d'ébullition par le calcul ou par lecture dans le fichier et enfin l'utilisation ou non de l'enthalpie d'excès. Ces choix sont déterminants pour les calculs suivants : les initialisations des vecteur X et $XDOT$ de D.I.S.C.o.©, qui sont faites à l'aide des différentes procédures de « calculs thermodynamiques » et tenant compte de la température de départ de la simulation.

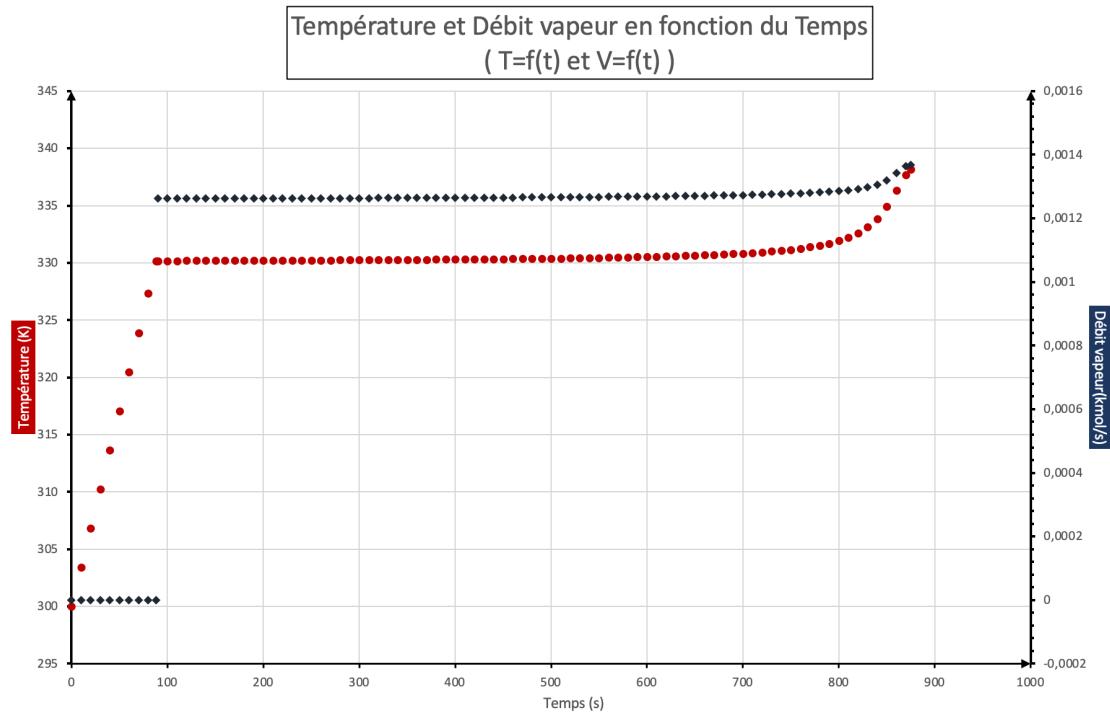
Ensuite, le code fait appel à D.I.S.C.o.© à travers ses différentes subroutines : FX , $DFDX$, $DFDXDOT$ et GEX . À chaque appel, on écrit les résultats dans un fichier texte et dans un fichier Excel©. Avec l'entier $ISTATE$, le code gère les différents événements : les erreurs, en les affichant et en arrêtant le programme, une bonne intégration, en incrémentant le temps, un événement dans la distillation, en remaniant les équations nécessaires. Enfin, lorsque l'on atteint l'événement de fin de distillation, le code sort alors de la boucle d'appel à D.I.S.C.o.© et se termine.

Étude de la distillation du ternaire Chloroforme - Méthanol - Acétone

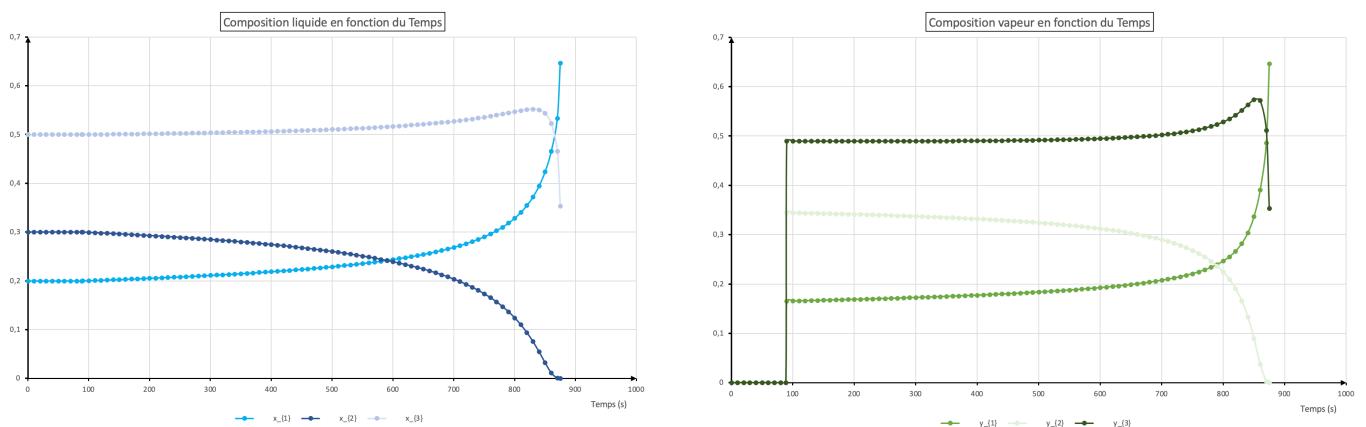
Simulation de référence

Pour la simulation de référence nous avons utilisé les paramètres imposés par le sujet :

$$NC = 3, P = 1 \text{ atm}, U = 1 \text{ kmol}, x_1 = 0,2 / x_2 = 0,3 / x_3 = 0,5 \text{ et } Q = 40\,000 \text{ W}.$$

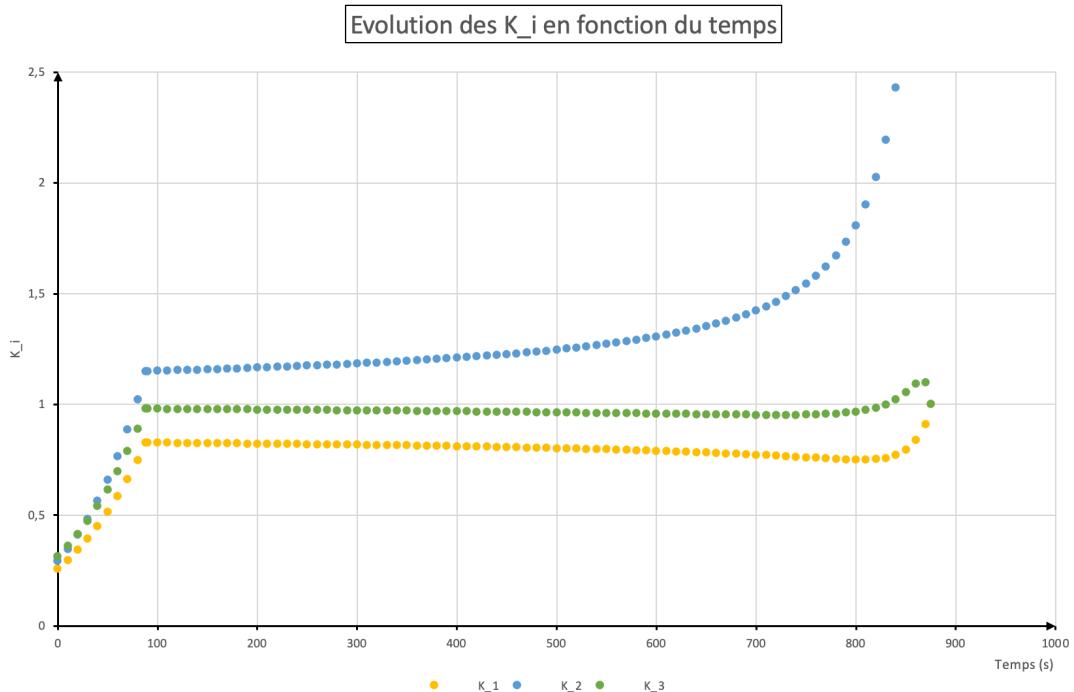


Au cours du temps, la température du système augmente jusqu'à T_{eb} ($x_1 = 0,2 / x_2 = 0,3 / x_3 = 0,5$), lorsque cette température est atteinte, un changement d'état du mélange s'opère, passant de liquide à vapeur. Les températures d'ébullition de chaque constituant étant différentes, l'un ou certains des constituants va ou vont s'évaporer et donc sortir du système par une sortie vapeur. En conséquence, la composition de chaque constituant va varier ; faisant donc varier $T_{eb}(x_1, x_2, x_3)$ du mélange au cours du temps et donc T_{sys} .

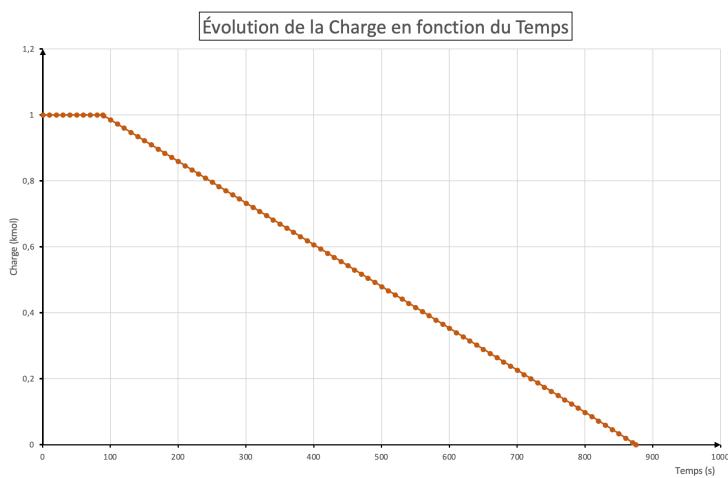


Au cours du temps, on remarque que $x_i \approx y_i$. De plus les titres molaires liquides et vapeurs de chaque constituant sont égaux à t_{final} . Cette évolution était attendue, car les x_i et y_i sont liés par un équilibre thermodynamique K_i . De plus à t_{final} , on atteint un azéotrope tel que le mélange présente une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

Ainsi nous devrions avoir : $\forall t \in [0, t_{final}[, K_i \approx 1$ et $t = t_{final}, K_i = 1$



En traçant $K_i = f(t)$, on remarque que les valeurs de K pour le Chloroforme et l'Acétone restent bien autour de 1 et sont égales à 1 à $t = t_{final}$. Cela permet d'affirmer que nous atteignons un azéotrope pour ces 2 constituants. Pour la valeur de K_2 , elle diverge au cours du temps. On remarque qu'à $t = t_{final}$, $x_2 = y_2 = 0$ ainsi $K_2 = \frac{0}{0}$, ce qui explique cette divergence.



Entre $T_{initial}$ et T_{eb} , la charge du système reste constante. Elle ne varie pas car l'ébullition n'a pas encore lieu, ainsi aucune vapeur ne peut « s'échapper », le système détient uniquement du liquide. À partir de $T = T_{eb}$, la charge décroît de manière linéaire. Cette décroissance linéaire s'explique par la présence d'un débit constant de vapeur sortant.

Influence de la composition initiale

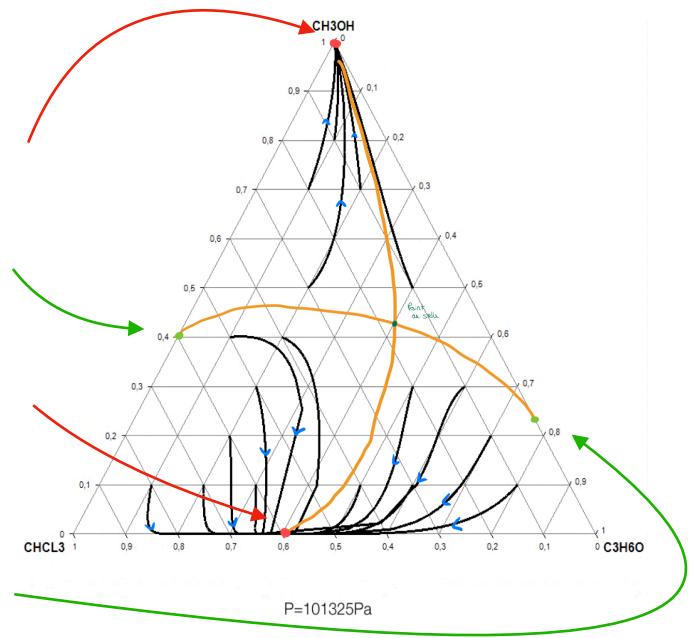
En effectuant différentes simulations, à composition de départ différentes, nous avons pu tracer les courbes de résidus du ternaire. Chaque simulation semble converger vers 2 points, et souhaite à tout prix s'éloigner de 2 autres points.

Les 2 points convergents sont appelés « Points Stables », ici il s'agit d'un azéotrope stable et du corps pur méthanol.

Les 2 points divergents sont appelés « Points Instables », ce sont les azéotropes instables de notre système.

L'espace entre ces courbes dessine alors les frontières de distillation. En fonction de la position par rapport à ces frontières de la composition de départ, la composition finale se dirigera vers l'un ou l'autre des points stables.

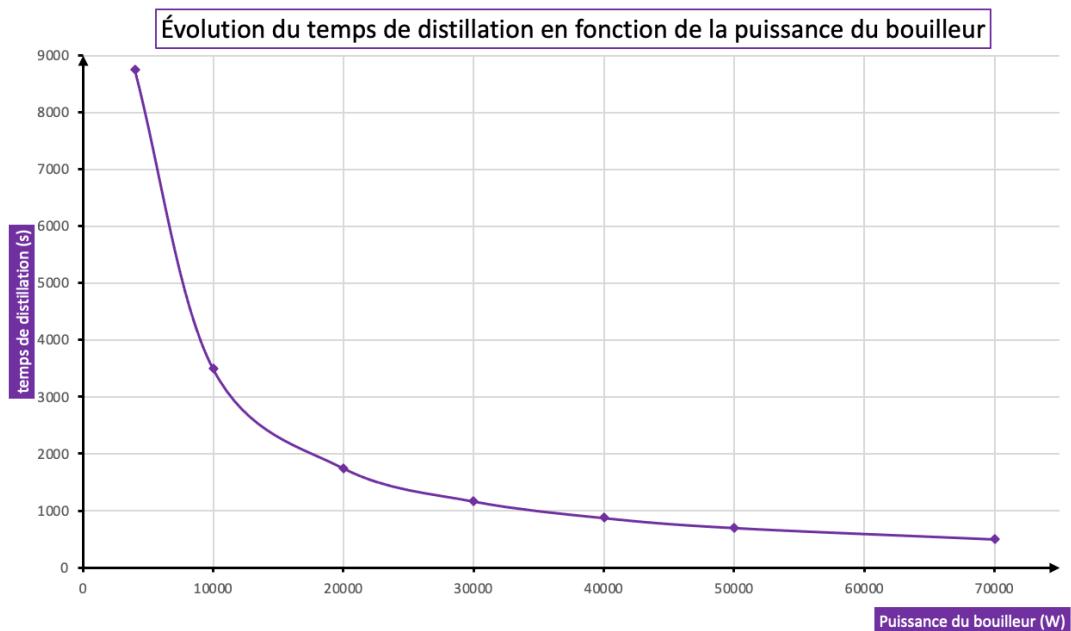
Même pour une composition initiale très proche d'un corps pur pour le chloroforme ou pour l'acétone, on obtient une composition finale qui est celle de l'azéotrope stable.



Influence de Q

À pression fixée, on remarque que plus la puissance de chauffe Q est élevée, plus la distillation, est rapide. À l'opposé, plus la puissance de chauffe est faible, plus l'atteinte de T_{eb} est difficile et plus la distillation est longue.

Q (W)	100	4.10^4	8.10^4
Temps de départ de la phase 2 (s)	35349,61	88,37	44,18
Temps de distillation (s)	349913,309	874,78	437,39

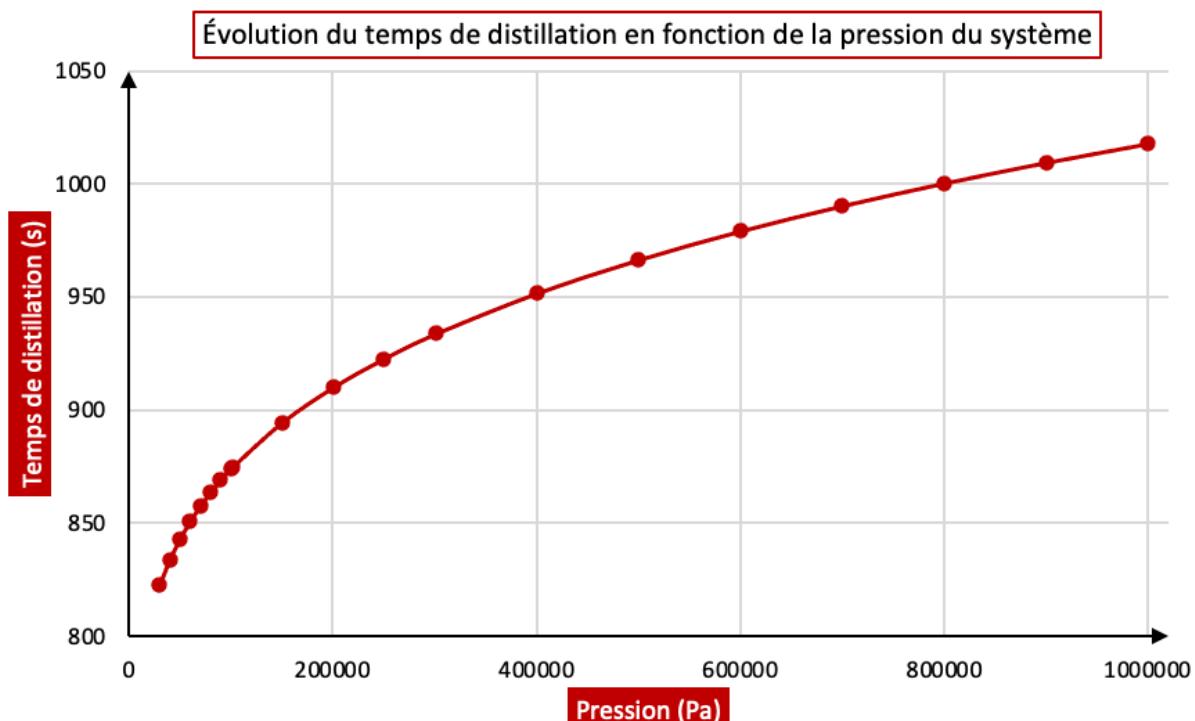


En traçant l'évolution du temps total de distillation en fonction de la puissance apportée au bouilleur, on remarque que pour une valeur de puissance 4 fois inférieure à la puissance de référence, on multiplie le temps de distillation par un facteur 9. Il vaut donc mieux une puissance plus élevée pour réduire ce temps. Cependant, le temps de distillation atteint un palier (au alentours de $Q = 40kW$) et donc augmenter la puissance de chauffe au-delà ne permet plus une réduction considérable du temps de distillation.

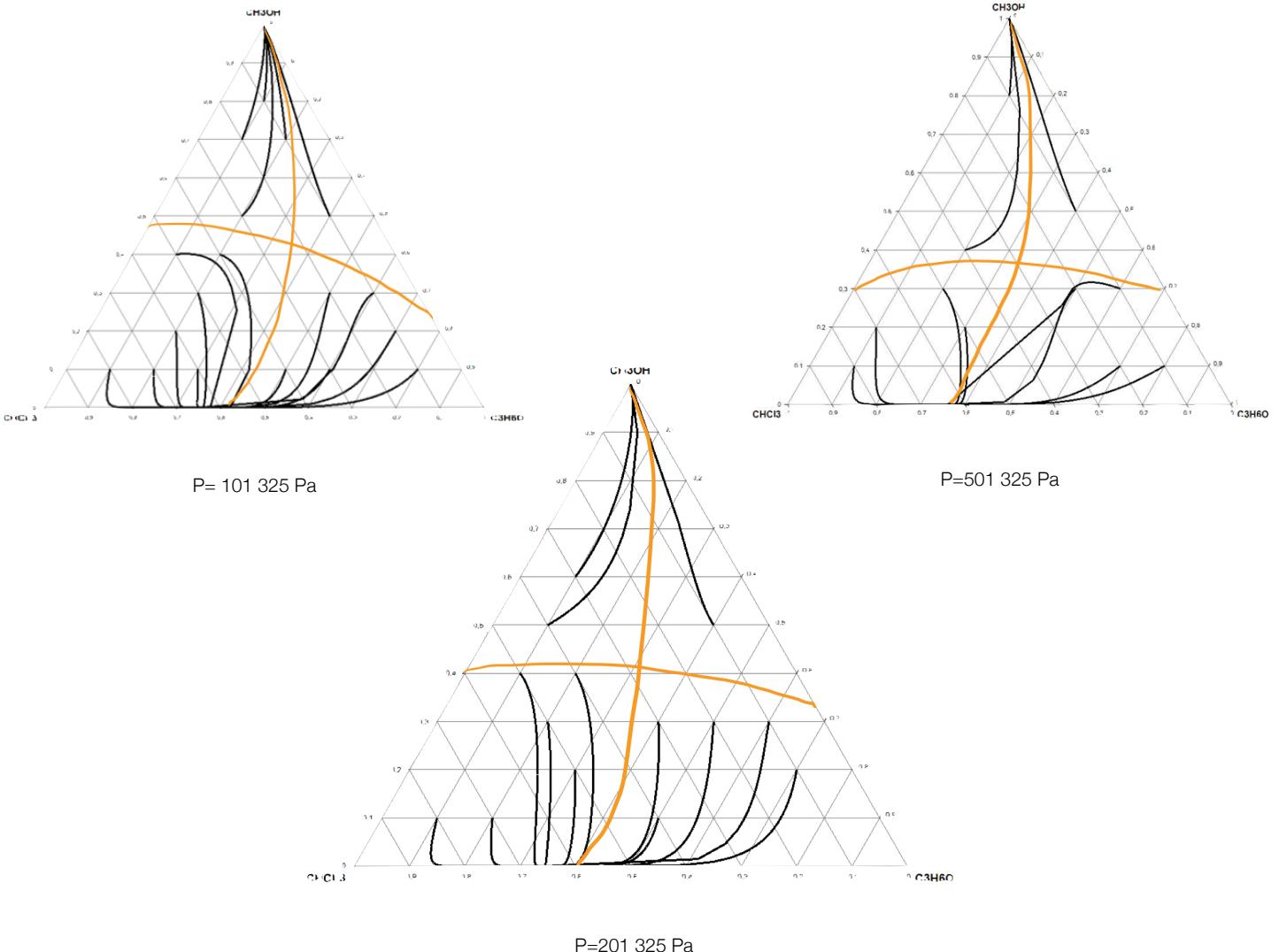
Influence de P

Une augmentation de pression va engendrer une élévation de la température d'ébullition du mélange. Ainsi, la phase monophasique sera plus longue soit un temps de distillation plus élevé. À l'inverse, la diminution de la pression permet d'obtenir une température d'ébullition plus faible et donc de réduire le temps de distillation.

P (Pa)	3. 10^4	101 325	1. 10^6
T_eb (K)	300,070	330,179	409,965
Temps de distillation (s)	822,64	874,78	1017,92

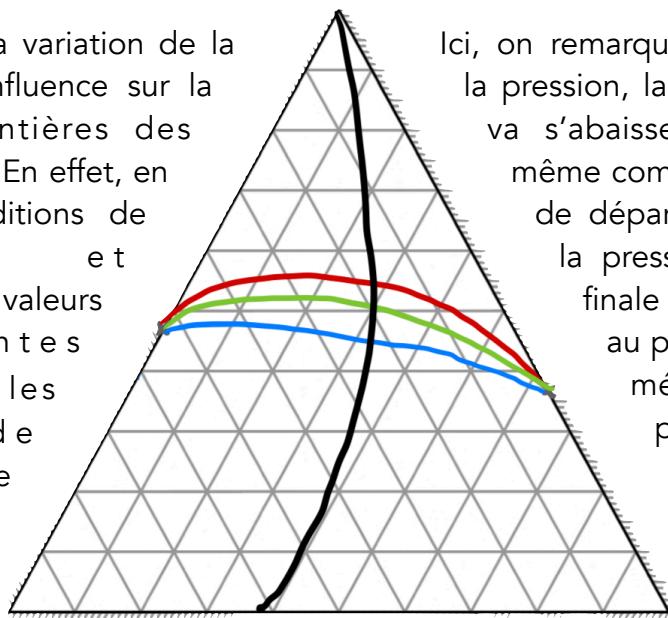


Toute fois, l'incidence est en réalité assez faible : en multipliant la pression du système par 10, le temps de distillation est multiplié par un facteur inférieur à deux en moyenne. De même, dans les basses pressions, l'influence sur le temps s'amoindrit : seulement une trentaine de secondes gagnées pour une pression 2 fois inférieure. Alors, des conditions de pression dures (très fortes ou très faibles) de fonctionnement de cette distillation ne sont pas plus avantageuses.



Un autre effet de la variation de la pression est son influence sur la position des frontières des courbes de résidus. En effet, en modifiant les conditions de distillation et particulièrement les valeurs des constantes d'équilibres K_i , les frontières de distillation vont se déplacer.

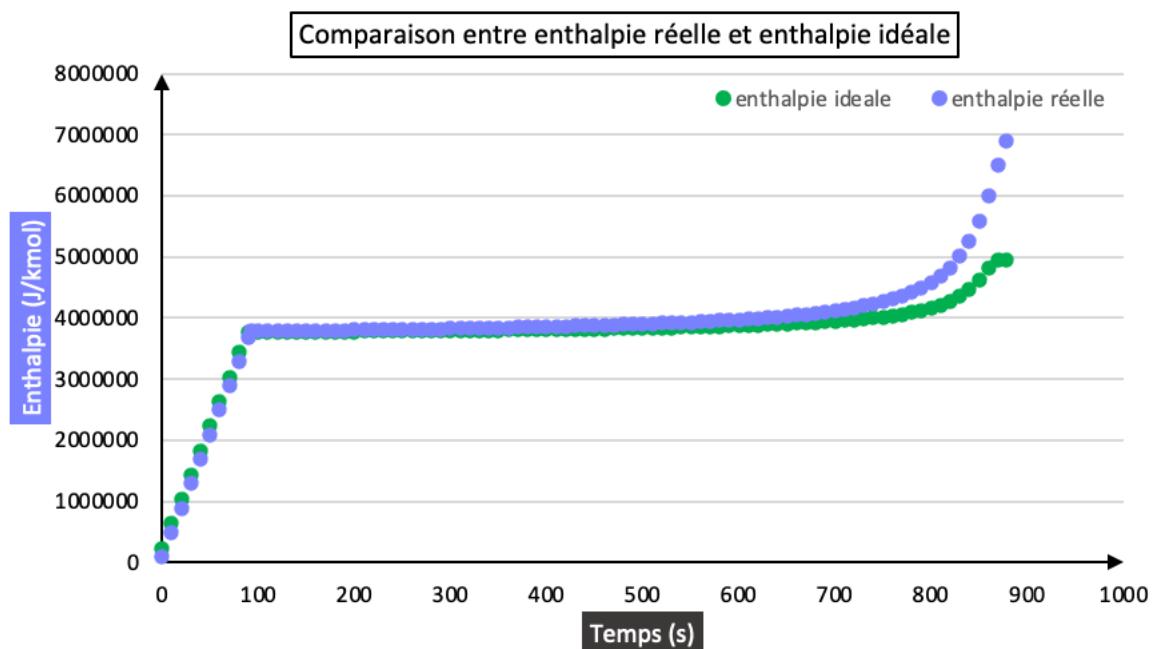
Ici, on remarque qu'en augmentant la pression, la frontière horizontale va s'abaisser. Ainsi, pour une même composition du mélange de départ et en augmentant la pression, la composition finale pourrait se retrouver au point stable corps pur méthanol au lieu du point stable azéotropique.



$P = 101\ 325\ \text{Pa} / 201\ 325\ \text{Pa} / 501\ 325\ \text{Pa}$

Influence de l'enthalpie (Idéale / Excès)

Le mélange étant une solution non-idiéale, par définition, il faudrait utiliser l'enthalpie d'excès, il nous faut donc vérifier que l'hypothèse d'enthalpie idéale que nous avons faite reste une bonne caractérisation de notre distillation. L'enthalpie d'excès ne modifie pas la plupart de nos équations. Ainsi, on n'observe pas de différence au niveau des compositions, que ce soit au niveau de leurs évolutions ou de leurs valeurs finales. Cependant, l'enthalpie d'excès va avoir une influence sur le bilan d'énergie mais, en comparant nos valeurs d'enthalpies idéales avec celle d'enthalpies réelles, on remarque que l'enthalpie d'excès est en réalité négligeable devant l'enthalpie idéale. On utilise donc cette dernière dans notre analyse des résultats.



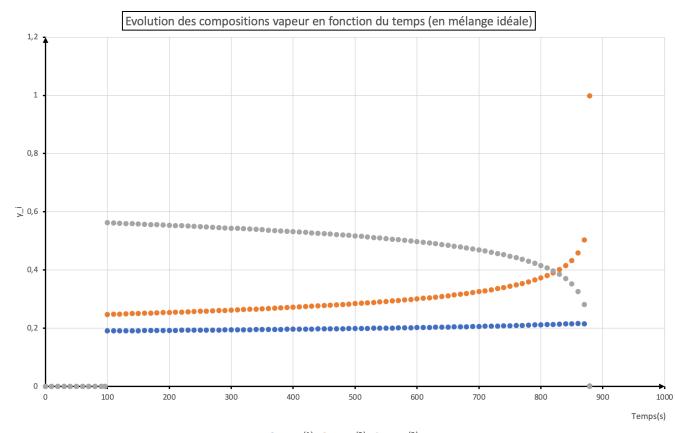
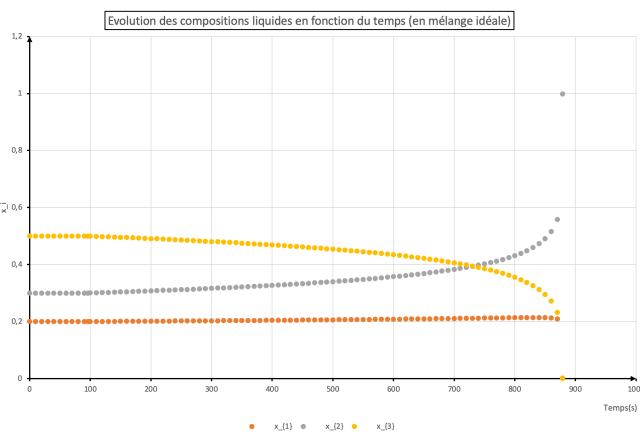
Influence du modèle

Modèle NRTL

Dans la simulation de référence, nous avons utilisé le modèle thermodynamique NRTL (Non-Random Two-Liquid), qui « est un modèle thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : les concepts de composition locale et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules. » -3-. Ce modèle permet de caractériser les coefficients d'activité γ_i .

Modèle « Solution Idéale »

Supposons maintenant que les interactions entre les molécules qui composent cette solution, soient toutes identiques, soit un modèle de solution idéale. Alors, par définition, $\forall i \in [1, NC]$, $\gamma_i = 1$.



En traçant $x_i = f(t)$, et $y_i = f(t)$, on remarque, qu'en solution idéale, $x_{methanol}(t_{final}) = 1$, $x_{acteone}(t_{final}) = x_{chloroforme}(t_{final}) = 0$.

Avec ce modèle, la présence d'un mélange azéotropique est impossible, la composition finale du mélange est toujours celle d'un corps pur. Le modèle de mélange idéal est alors incompatible avec notre ternaire.

Modèle Margules

Le modèle de Margules est un modèle empirique, très difficilement généralisable à un mélange à plus de deux constituants. Ainsi, dans notre code, il est indiqué de n'utiliser ce modèle que lorsque l'utilisateur veut étudier un mélange binaire. Nous avons utilisé le modèle de Margules 3 suffixes avec des valeurs de constantes trouvées dans la littérature -5,6,7-. Ainsi, nous avons utilisé ces formules pour les coefficients d'activité :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot (A_{1,2} + 2 \cdot (A_{2,1} - A_{1,2}) \cdot x_1) \quad \text{et} \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot (A_{2,1} + 2 \cdot (A_{1,2} - A_{2,1}) \cdot x_2)$$

Remarque : Notre code n'aboutit pas avec ce modèle. Cela peut être dû à des erreurs de code ou dû aux valeurs des constantes utilisées.

Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC, pour Universal QUAsiChemical, permet de décrire des équilibres entre 2 phases. L'une des hypothèses de validité d'UNIQUAC est que la concentration locale autour d'une molécule centrale est supposée être (§indépendante de la composition locale autour d'un autre type de molécule. (la concentration autour d'une molécule est différente de la concentration de la solution)

« UNIQUAC divise l'écriture du coefficient d'activité en deux parties : une partie dite combinatoire, qui décrit la contribution entropique, et une partie dite résiduelle, qui décrit la contribution enthalpique » -3- :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduelle}} \text{ obtenu dans -1- et -4-}$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\phi_i}{q_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{q_i} \right) \quad \ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right)$$

Avec :

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot q_j} \quad \phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot r_j} \quad \ln \tau_{i,j} = - \frac{\Delta u_{i,j}}{RT}$$

Pour les paramètres du modèle : le nombre de coordination z , le volume r et de la surface q de Van der Waals de la molécule, ainsi que paramètre d'énergie d'interaction binaire $\Delta u_{i,j}$, nous les avons obtenues dans la littérature scientifique. -5,6,7,8,9,10-

	Chloroforme (1)		Méthanol (2)		Acétone (3)	
q_i	2,2828		1,432		2,336	
r_i	2,5409		1,4311		2,5735	
$\Delta u_{i,j}$ (J/mol)	1,2	1,3	2,1	2,3	3,1	3,2
	1295,4282	1114,793	-271,461	-108,7812	-710,333	439,5615

Remarque : Notre code n'aboutit pas avec ce modèle. Cela peut être dû à des erreurs de code ou dû aux valeurs des constantes utilisées.

Modèle Wilson

Le modèle de Wilson est un modèle provenant de la probabilité de trouver un type de molécule autour d'une autre.

« Le modèle de Wilson contient deux paramètres ajustables pour un système binaire, $\Lambda_{i,j}$ et $\Lambda_{j,i}$ reliés aux volumes molaires liquides des corps purs et aux différences d'énergie d'interaction $\lambda_{i,j} = a_{i,j} - a_{i,i}$ » -1,11-

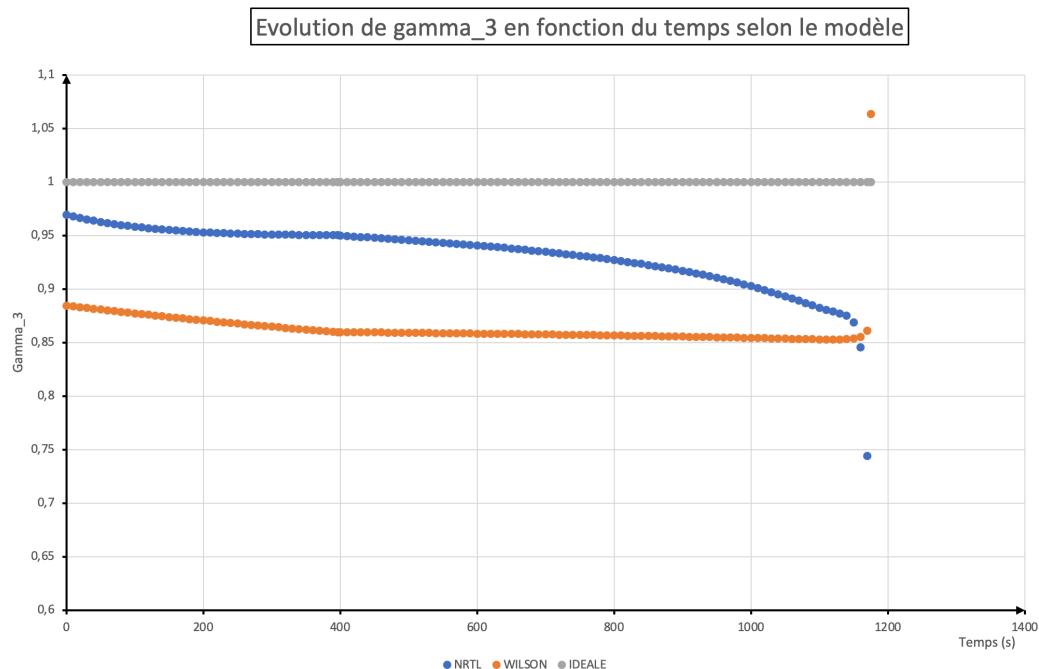
$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}}$$

Avec : $\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp \left[\frac{-\lambda_{ij}}{RT} \right]$

Pour les paramètres du modèle : le volume molaire, $V_m = \frac{M}{\rho}$ ainsi que les différences d'énergies d'interactions $\lambda_{i,j}$, nous les avons obtenues dans la littérature scientifique.
-5,6,7-

	Chloroforme (1)		Méthanol (2)		Acétone (3)	
$V_m (m^3/mol)$	8,013468E-05		4,0506329113924E-05		7,43589743589744E-05	
$\lambda_{i,j}$	1,2	1,3	2,1	2,3	3,1	3,2
	-351,3486	-484,3856	1748,1927	594,1757	28,8819	-170,1753

Comparaison des modèles fonctionnels



En traçant les valeurs du coefficient d'activité de l'acétone, on remarque que les modèles de mélange idéal et de Wilson ne suivent pas le modèle NRTL, qui donne des résultats cohérents. Ces évolutions permettent de montrer que les modèles de Wilson et mélange idéal ne permettent pas de caractériser le mélange ternaire de notre distillation.

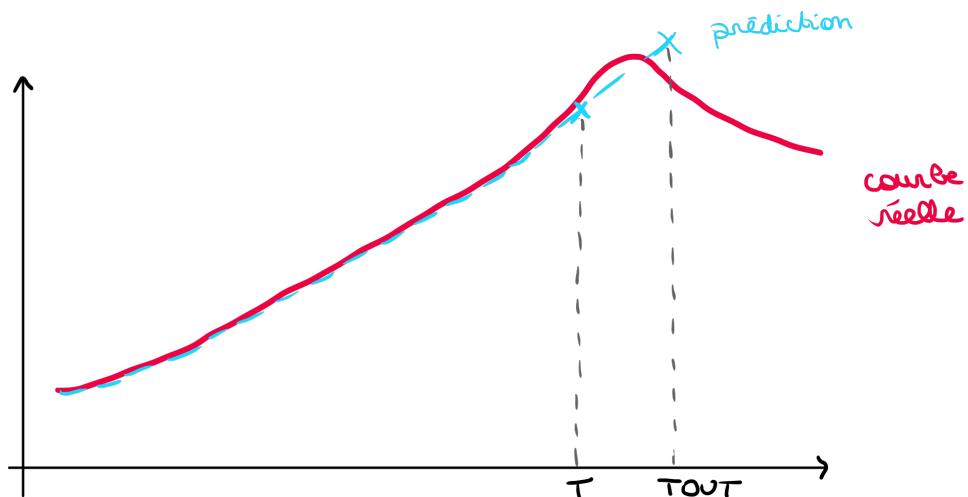
Interprétation du fonctionnement de la méthode de Gear par le solveur D.I.S.C.o.©

Méthode de Gear

Le solveur D.I.S.C.o.© utilise la méthode de Gear pour résoudre le système d'équations. Cette méthode de résolution à pas liés et ordre et pas variables permet l'intégration entre deux temps T et $TOUT$, cela en deux étapes :

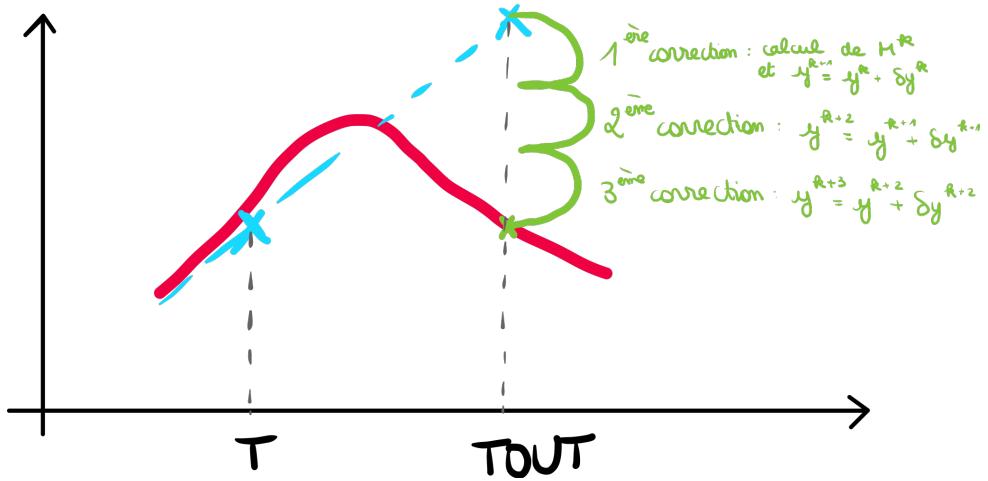
- Étape 1 : Prédiction

D.I.S.C.o.© intègre les équations du système par une approximation polynomiale explicite entre deux temps T et $TOUT$:



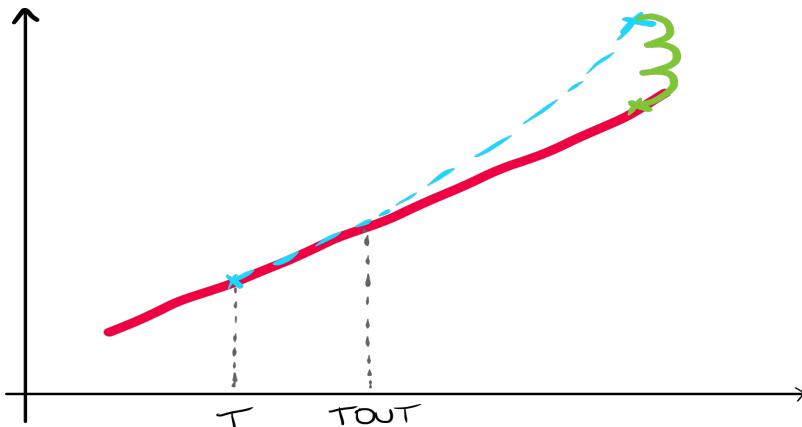
- Étape 2 : Correction

D.I.S.C.o.© transforme l'approximation explicite faite à l'étape de prédiction en approximation implicite. Il transforme donc le système de nos équations en système non linéaire. La correction se fait par la méthode de Newton-Raphson. Cela passe par la dérivation de chaque équation du vecteur X puis du vecteur $XDOT$ pour écrire la matrice jacobienne M^k nécessaire à la résolution. Il vérifie donc si les équations des résidus, présentes dans le vecteur F , sont nulles. Si ce n'est pas le cas, D.I.S.C.o.© refait une itération dans la méthode de Newton-Raphson, en ne recalculant pas la matrice jacobienne. Tant que le vecteur des résidus n'est pas nul ou très proche de zéro, il répète cette étape un maximum de trois fois avant d'estimer qu'il est plus judicieux de réduire le pas de moitié et de repartir de l'étape 1 plutôt que de refaire une itération.



Dans notre système, nous avons affiché X , $XDOT$, F à chaque appel de FX par D.I.S.C.o. Il appelle FX 23 fois pour calculer les valeurs des équations à $TOUT$. Ces 23 fois se séparent telles que le premier appel à FX est pour le calcul de la prédiction, les 10 suivants permettent de calculer les dérivées des 10 variables d'états contenues dans X , les 10 appels suivants permettent de calculer les 10 dérivées de $XDOT$, enfin les deux derniers appels permettent à D.I.S.C.o. d'effectuer les itérations de la correction.

Parfois, entre deux temps T et $TOUT$, un unique appel à FX est fait. Cela s'explique par le fait que la prédiction est « facile » et permet de calculer en une étape plus loin que le temps $TOUT$, ainsi les étapes de corrections sont faites à un temps plus éloignés.



Influence de RTOL et ATOL

Les paramètres *RTOL* et *ATOL* permettent de fixer la tolérance voulue sur chacun des paramètres calculés par D.I.S.C.o.©. Leurs valeurs sont alors déterminantes sur la précision des résultats obtenus.

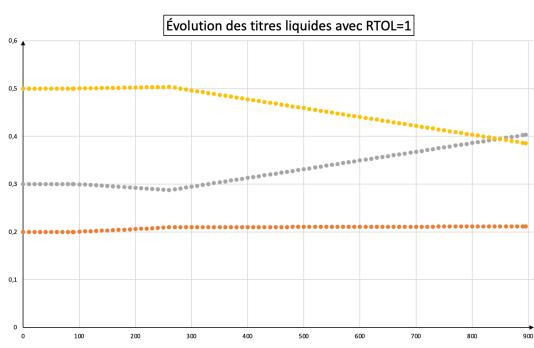
On a :

$$\epsilon = RTOL \cdot |X_i| + ATOL_i$$

En étudiant leur influence, nous remarquons que des valeurs de tolérance trop petites ne permettent pas d'aboutir à des résultats. Notamment, lorsque l'utilisateur fait le choix d'utiliser la valeur de T_{eb} de Prosim©, il obtient une valeur qui diffère de l'ordre du 10^{-2} avec la valeur trouvée par dichotomie et correspondant à la thermodynamique utilisée dans le reste du code. Cela peut s'expliquer par une différence de précision dans les constantes telles que celle des gaz parfaits.

Alors, une tolérance trop faible au niveau de *RTOL* ou *ATOL* peut se conclure en l'impossibilité d'obtenir des résultats de la part de D.I.S.C.o.©. Pour palier à cela, nous avons fait le choix d'abaisser la précision sur la température, en modifiant *RTOL*, dans le cas où l'utilisateur choisirait d'utiliser la valeur du fichier de données.

RTOL	1	10^{-2}	10^{-8}	10^{-12}
Temps de distillation (s)	895,56	873,47	874,78	874,78
x_1 à t_{final}	0,2115	0,6371	0,6466	0,6466
x_2 à t_{final}	0,4034	3,57E-09	-3,10E-60	3,77E-58
x_3 à t_{final}	0,3855	0,3629	0,3534	0,3534



Pour $RTOL = 1$, le code ne permet pas d'obtenir les résultats attendus. Les titres liquides n'atteignent pas la composition azéotropique de fin. Ainsi, un manque de précision sur l'erreur relative ne permet pas une bonne simulation de la distillation.

De même, en diminuant trop les composantes de *ATOL* concernant les titres molaires liquides, l'erreur absolue engendre des résultats non-cohérents. Cependant, l'augmenter de trop est inutile, les valeurs restent inchangées.

$ATOL_{x_i}$	10^{-2}			10^{-8}			10^{-12}		
$x_1/x_2/x_3$	0,55	1,31E-04	0,44	0,65	0	0,35	0,65	0	0,35

Conclusion

Au cours de ce projet, nous avons examiné les principes fondamentaux de la thermodynamique et de la distillation, en nous concentrant particulièrement sur le phénomène de l'évaporation des composants dans une colonne de distillation. Nous avons utilisé les équations de l'équilibre liquide-vapeur, ainsi que les paramètres thermodynamiques tels que les coefficients d'activité.

Nous avons utilisé un modèle qui nous a permis de prédire les profils de composition du mélange à différentes pressions ainsi que les débits de vapeur, la température ou encore la charge au cours du temps.

Ensuite, nous avons validé notre modèle en le comparant à des données expérimentales à des résultats de simulations. Nous avons constaté une bonne concordance entre nos prédictions et les résultats de référence, ce qui nous a donné confiance dans l'exactitude et la fiabilité de notre modèle.

Enfin, nous avons utilisé notre modèle pour effectuer des analyses de sensibilité et d'optimisation. Nous avons identifié les paramètres clés qui influencent les performances de la distillation de Rayleigh, tels que la puissance au bouilleur, la pression. Ces analyses permettent d'optimiser les conditions opérationnelles dans l'objectif de maximiser l'efficacité de la distillation.

Bibliographie

- 1- Cours de « Thermodynamique des Solutions », Pr Pierre CEZAC, ENSGTI, Pau.
- 2- Cours de « Thermodynamique Générale », Pr Jean-Paul SERIN, ENSGTI, Pau.
- 3- « INTRODUCTION AUX METHODES THERMODYNAMIQUES POUR LE GENIE DES PROCEDES », Choix d'un modèle thermodynamique et simulation, Pr Baptiste BOUILLOT, Mines, Saint-Étienne.
- 4- Page décrivant le modèle UNIQUAC, <https://fr.wikipedia.org/wiki/UNIQUAC>
- 5- « Vapor-liquid equilibrium data collection », J. GMEHLING, U. ONKEN, W. ARLT, Chemistry Data Series, Vol I , Part 2e
- 6- « Vapor-liquid equilibrium data collection », J. GMEHLING, U. ONKEN, W. ARLT, Chemistry Data Series, Vol I, Part 2c
- 7-« Vapor-liquid equilibrium data collection », J. GMEHLING, U. ONKEN, W. ARLT, Chemistry Data Series, Vol I, Part 3+4
- 8- « Identification of UNIQUAC binary interaction parameters in liquid-vapour equilibrium », Sebastiano TOMASSETTI, Giovanni DI NICOLA, Hiullio SANTORI, Fluid Phase Equilibria, Vol 510, 15 april 2020
- 9- « Representation of phase équilibra using a modified form of extended UNIQUAC model », Isamu NGATA, Karol TADA, Thermochimica Acta, Vol 268, 15 December 1995
- 10- « Vapour pressure and excess Gibbs energy of binary 1,2-dichloroethane + cyclohexanone, chloroform + cyclohexanone mixtures at temperatures from 298,15K to 328,15K »
- 11- « Contribution à l'Etude des Propriétés Thermodynamique des Mélanges Binaires et Ternaires Contenant des Composés Oxygénés »,Mme Saâdiya GHELLAI -BESSAID, Thèse - Doctorat en sciences, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN, Laboratoire Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M).