

---

Modélisation des opérations unitaires II

**Unité de séparation multi-étagée continue**

Présentation du programme FORTRAN

Analyse des résultats de simulations

Younes AJEDDIG

Octobre 2018

---

Enseignant : Frédéric MARIAS



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>3</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>4</b>
<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>1 Modélisation d'une colonne à distiller</b>	<b>8</b>
1.1 Équation MESH . . . . .	8
1.1.1 Plateaux quelconques . . . . .	10
1.1.2 Condenseur partiel . . . . .	10
1.1.3 Rebouilleur . . . . .	10
1.2 Modèles thermodynamiques . . . . .	11
1.2.1 Modèle d'équilibre thermodynamique . . . . .	11
1.2.2 Modèle d'enthalpie . . . . .	12
1.3 Variance du système . . . . .	12
1.4 Système à résoudre . . . . .	13
<b>2 Méthode de résolution</b>	
<b>Structure du programme FORTRAN</b>	<b>15</b>
2.1 Généralités sur la résolution de systèmes non linéaires . . . . .	15
2.2 Initialisation du vecteur solution . . . . .	16
2.3 Méthode de Joulia (1987) . . . . .	18
2.4 Température de bulle et de rosée . . . . .	18
2.5 Sous programme pour la résolution du système linéaire . . . . .	20
2.6 Structure du programme FORTRAN . . . . .	20
<b>3 Présentation et analyse des résultats</b>	<b>22</b>
3.1 Présentation des résultats . . . . .	22
3.1.1 Simulations classiques . . . . .	22
3.1.2 Mise en évidence de domaine de distillation . . . . .	25

3.2 Analyses de sensibilités . . . . .	29
3.2.1 Influence de la pression de la colonne . . . . .	29
3.2.2 Influence de la puissance récupéré au condenseur . . . . .	30
3.2.3 Influence de la puissance du rebouilleur . . . . .	32
3.2.4 Comportement de la colonne avec plusieurs alimentations et soutirages . . . . .	33
<b>Conclusion</b>	<b>38</b>

# Liste des tableaux

1.1	Nombre d'équations . . . . .	13
1.2	Nombre de variables . . . . .	13
2.1	Comparaison des temps de calculs pour les deux méthodes MRSLO1 et MRSLO21 . . . . .	20

# Table des figures

1.1	Illustration du modèle de colonne à distiller multi-étagée . . . . .	9
2.1	Algorithme générale des méthodes itératives . . . . .	16
2.2	Organigramme principale du programme FORTRAN . . . . .	21
3.1	Courbe de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme . . . .	23
3.2	Comparaison des courbes de distillation des deux simulations coté liquide	24
3.3	Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d'après le module de calcul de résidu de ProSIM . . . . .	25
3.4	Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d'après le module de calcul de résidu de ProSIM avec les courbes de distillations demandés . . . . .	26
3.5	Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d'après le module de calcul de résidu de ProSIM et plusieurs simulations initialisés à des compositions différentes . . . . .	27
3.6	Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d'après le module de calcul de résidu de ProSIM et trois résultats de simulations coté liquide initialisé sur la frontière . . . . .	28
3.7	Courbes de distillations liquides et vapeurs pour les même conditions opératoires (alimentation classique 1) mais à différentes pressions . . . .	29
3.8	Courbes de distillations liquides et vapeurs pour les même conditions opératoires (alimentation classique 2) mais à différentes pressions . . . .	30
3.9	Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même condi- tions opératoire mais à puissances échangés au condenseur différentes . .	31
3.10	Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même condi- tions opératoire mais à puissances du bouilleur différentes . . . . .	32
3.11	Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même condi- tions opératoire mais avec une (bleu, plateau 14) ou deux alimentations (rouge, plateaux 14 et 25) . . . . .	33

3.12 Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec une (bleu, plateau 14) ou deux alimentations (rouge, plateaux 5 et 14) . . . . .	34
3.13 Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage liquide de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 25 où sans soutirage (bleue) . . . . .	35
3.14 Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage liquide de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 5 où sans soutirage (bleue) . . . . .	36
3.15 Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage vapeur de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 25 où sans soutirage (bleue) . . . . .	36
3.16 Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage vapeur de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 5 où sans soutirage (bleue) . . . . .	37

# Notations

Symbol	Description	Unité
N	Nombre de plateaux (étage théorique) dans la colonne	
NC	Nombre de constituants dans le mélange à distiller	
$F_i$	Débit molaire d'alimentation au plateau i	mol/s
$L_i$	Débit molaire de liquide quittant le plateau i pour aller en $i+1$	mol/s
$V_i$	Débit molaire de vapeur quittant le plateau i pour aller à $i-1$	mol/s
$DL_i$	Débit molaire de liquide sortant de la colonne au plateau i	mol/s
$DV_i$	Débit molaire de vapeur sortant de la colonne au plateau i	mol/s
$Q_i$	Puissance échangée entre l'extérieur et le plateau i	k/s
$x_{i,j}$	Fraction molaire du liquide quittant le plateau i pour le constituant j	mol/mol
$y_{i,j}$	Fraction molaire de vapeur quittant le plateau i pour le constituant j	mol/mol
$z_{i,j}$	Fraction molaire d'alimentation au plateau i pour le constituant j	mol/mol
$\Phi_{-i}^V$	Coefficient de fugacité vapeur du constituant i	
$f_{-i}^*$	Fugacité corps pur du constituant i	Pa
$\gamma_{-i}$	Coefficient d'activité du constituant i	
$K_{-i}$	Constante d'équilibre entre phase	
P	Pression	pascal
T	Température	K ou °C
$mh_{-i}^L$	Enthalpie molaire du liquide quittant le plateau i	J/mol
$mH_{-i}^V$	Enthalpie molaire de la vapeur quittant le plateau i	J/mol

# Introduction

Les unités de séparations multi-étages continues sont incontournables en industrie. Les plus connues sont les colonnes à distiller et les colonnes d'extraction liquide liquide. Ce projet de modélisation concerne une colonne à distiller, mais le modèle de la colonne d'extraction liquide liquide est très ressemblant.

La colonne de distillation permet la séparation de plusieurs constituants dont les températures d'ébullition sont différentes. C'est l'opération unitaire la mieux maîtrisée en industrie. Même si son fonctionnement est plutôt bien compris, la séparation de certains mélanges ne se passe pas toujours comme prévu. Les interactions entre constituants peuvent rendre le comportement du mélange non idéal, comme l'existence d'un azéotrope.

Le développement de modèles thermodynamiques nous a permis de prévoir ces comportements non idéal, mais la prévision du comportement de la colonne est laborieuse lorsqu'elle couple un nombre important d'équation à ces modèles thermodynamique. C'est là qu'intervient la modélisation et la simulation des opérations unitaires. La modélisation consiste à poser des équations décrivant au mieux le système, et la simulation est l'utilisation de ces équations pour prévoir le comportement du système. La simulation est très souvent assisté par ordinateur.

L'objet de ce projet est de concevoir un programme FORTRAN permettant de résoudre un système d'équation modélisant une colonne à distiller multi-étageée continue. Le programme devra être le plus général possible : on doit pouvoir distiller autant de constituant que l'on veut avec autant d'entrées et de sorties que possible. Il sera possible de l'alimenter et de soutirer tout le long de la colonne.

Nous verrons donc dans un premier temps les modèles utilisés pour décrire cette colonne à distiller. Les équations et le modèle thermodynamique seront présentés. Une seconde partie sera consacrée aux méthodes de résolutions qui serviront dans ce projet et la structure du programme FORTRAN. La présentation et l'analyse des résultats obtenu par ce programme appliquée au ternaire acétone—benzène—chloroforme sera traité dans la dernière partie. Nous conclurons ainsi sur les perspectives de travail possible pour l'amélioration de ce programme, et de la modélisation de la colonne à distiller.

# Chapitre 1

## Modélisation d'une colonne à distiller

Le modèle utilisé dans ce projet est un modèle chimique basé sur un nombre d'étage théorique dans la colonne. Un étage théorique est un étage qui présente un équilibre entre phase : c'est à dire un équilibre de température, de pression et de potentiel chimique. Chaque étage théorique présente des entrées et sorties de vapeurs et de liquides, tout comme des alimentations et des soutirages. On retrouve donc des équations régissant le comportement de la colonne à chaque étage. Trois cas particuliers sont à considérer :

- Le condenseur, en haut de la colonne.
- Le bouilleur, en bas de la colonne.
- Tous les autres plateaux de la colonne.

De plus nous ne considérerons la colonne que dans un fonctionnement stationnaire avec un régime établi. Après avoir posé les équations régissant chaque étage, nous présenterons les modèles thermodynamiques utilisés.

Le système étudié travaillera donc avec NC constituants sur N plateaux.

### 1.1 Équation MESH

Un système d'équations MESH (Mass—Equilibrium—Summ—entHalpy) est un système d'équation par bilan macroscopique. C'est un système de quatre types d'équations : un bilan de matière total et des bilans de matières partiels en massique ou en molaire, des équilibres thermodynamiques, la sommation des indices si nécessaire et un bilan d'énergie.

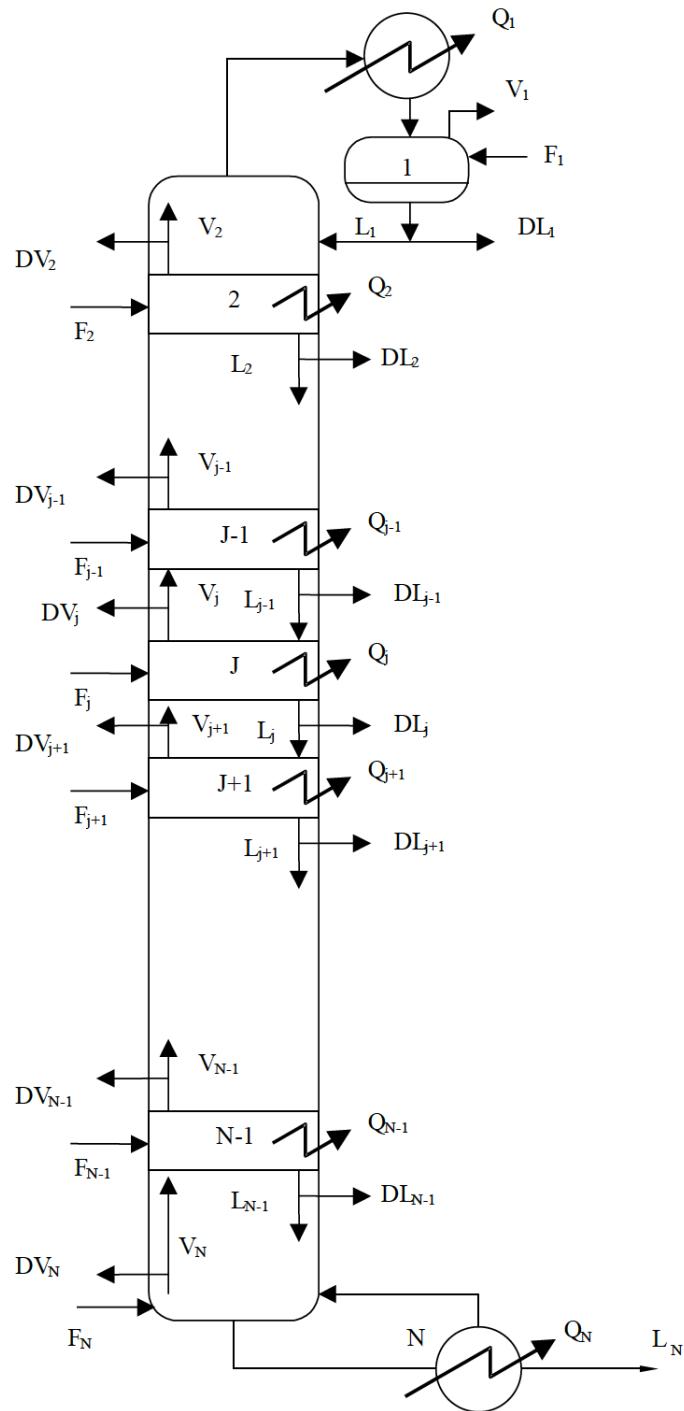


FIGURE 1.1 – Illustration du modèle de colonne à distiller multi-étagée

### 1.1.1 Plateaux quelconques

Soit le  $j^{eme}$  plateau de la colonne, et  $i$  l'indice sur les constituants :

$$\begin{aligned}
 [\text{BMT}_j] \quad & L_{j-1} - (L_j + DL_j) - (V_j + DV_j) + V_{j+1} + F_j = 0 \\
 [\text{BMP}_{i,j}] \quad & L_{j-1}x_{i,j-1} - (L_j + DL_j)x_{i,j} - (V_j + DV_j)y_{i,j} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} = 0 \\
 [\text{EQ}_{i,j}] \quad & y_{i,j} - K_{i,j}(T, P, x)x_{i,j} = 0 \\
 [\text{ST}_j] \quad & \sum_{k=1}^{NC} x_{k,j} - y_{k,j} = 0 \\
 [\text{BE}_j] \quad & L_{j-1}mh_{j-1}^L - (L_j + DL_j)mh_j^L - (V_j + DV_j)mH_j^V + V_{j+1}mH_{j+1}^V + F_jH_{F_j} - Q_j = 0
 \end{aligned}$$

### 1.1.2 Condenseur partiel

Le condenseur modélisé ici est partiel : c'est à dire que nous spécifions la puissance échangée à cette étage. La modélisation d'un condenseur total nous permettrait de connaître la puissance à échanger si on voulait condenser toutes les vapeurs à cet étage. Le condenseur est le premier plateau de la colonne.

$$\begin{aligned}
 [\text{BMT}_1] \quad & -(L_1 + DL_1) - V_1 + V_2 + F_1 = 0 \\
 [\text{BMP}_{i,1}] \quad & -(L_1 + DL_1)x_{i,1} - V_1y_{i,1} + V_2y_{i,2} + F_1z_{i,1} = 0 \\
 [\text{EQ}_{i,1}] \quad & y_{i,1} - K_{i,1}(T, P, x)x_{i,1} = 0 \\
 [\text{ST}_1] \quad & \sum_{k=1}^{NC} x_{k,1} - y_{k,1} = 0 \\
 [\text{BE}_1] \quad & -(L_1 + DL_1)mh_1^L - V_1mH_1^V + V_2mH_2^V + F_1H_{F_1} - Q_1 = 0
 \end{aligned}$$

### 1.1.3 Rebouilleur

Le rebouilleur est le dernier plateau de la colonne.

$$\begin{aligned}
 [\text{BMT}_N] \quad & L_{N-1} - L_N - (V_N + DV_N) + F_N = 0 \\
 [\text{BMP}_{i,N}] \quad & L_{N-1}x_{i,N-1} - L_Nx_{i,N} - (V_N + DV_N)y_{i,N} + F_Nz_{i,N} = 0 \\
 [\text{EQ}_{i,N}] \quad & y_{i,N} - K_{i,N}(T, P, x)x_{i,N} = 0 \\
 [\text{ST}_N] \quad & \sum_{k=1}^{NC} x_{k,N} - y_{k,N} = 0 \\
 [\text{BE}_N] \quad & L_{N-1}mh_{N-1}^L - L_Nmh_N^L - (V_N + DV_N)mH_N^V + F_NH_{F_N} + Q_N = 0
 \end{aligned}$$

## 1.2 Modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques correspondent d'une part au modèle enthalpie et aussi au modèle d'équilibre thermodynamique qui permet de prévoir les interactions entrez constituants. Ces deux modèles sont lié.

### 1.2.1 Modèle d'équilibre thermodynamique

Afin de décrire l'équilibre liquide – vapeur, nous utilisons une approche  $\gamma/\phi$  (phase gaz décrite par un coefficient de fugacité et phase liquide décrite par un coefficient d'activité) en convention symétrique (pas de solvant et de solutés), on choisit donc comme état de référence corps pur vapeur à  $T_{ref} = 298,15\text{ K}$  et  $P_{ref}=1\text{ atm}$  pour tous les constituants du système. On obtient l'équation suivante :

$$y_i \phi_i^V(y, T, P) = x_i \gamma_i^L(x, T) f_i^*(T, P) \quad (1.4)$$

On pose les hypothèses suivantes :

- Le facteur de Poynting est très proche de 1, une hypothèse classique pour les phases condensés lorsque  $P - P_{ref} < 10\text{ bar}$
- Le coefficient de fugacité de la vapeur vaut 1 car on suppose le gaz parfait pour les vapeurs

On obtient donc une expression de la constante d'équilibre liquide vapeur :

$$K_i(T, P, x) = \frac{\gamma_i(x, T) P_i^{sat}}{P} \quad (1.5)$$

$$\text{avec } P_i^{sat} = \exp(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T^{E_i}) \quad (1.6)$$

La non-idéalité du mélange est décrite par un modèle de G d'excès, approche destinée aux phases denses (mélange liquide). Le coefficient d'activité  $\gamma$  est ainsi calculé à l'aide du modèle NRTL. Celui-ci s'applique lorsque  $P < 10\text{ bar}$  et  $T < 150^\circ\text{C}$ .

$$\ln(y_i) = \frac{\sum_{l=1}^{NC} \tau_{l,i} G_{l,i} x_l}{\sum_{l=1}^{NC} G_{l,i} x_l} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{G_{i,j} x_j}{\sum_{l=1}^{NC} G_{l,j} x_l} \left( \tau_{i,j} - \frac{\sum_{l=1}^{NC} \tau_{l,j} G_{l,j} x_l}{\sum_{l=1}^{NC} G_{l,j} x_l} \right) \quad (1.7)$$

$$\tau_{i,j} = \frac{g_{i,j} - g_{j,i}}{RT} \quad (1.8)$$

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha_{i,j} \tau_{i,j}) \quad (1.9)$$

Les coefficients  $g_{i,j} - g_{j,i}$  et  $\alpha_{i,j}$  sont des coefficients d'interactions binaire qu'on peut trouver dans des bases de données thermodynamique comme celle de ProSIM.

### 1.2.2 Modèle d'enthalpie

Dans ce projet, on différencie l'enthalpie liquide de la vapeur. En effet la vapeur est considéré comme un gaz parfait, son enthalpie est calculé comme celle d'un mélange idéal. Quand au mélange liquide, il est décrit par le modèle NRTL : on peut donc introduire une enthalpie d'excès dans le calcul de son enthalpie.

La référence de l'enthalpie donnée nulle est corps pur vapeur à 298,15 K et 1 atm

#### Enthalpie de la vapeur

$$mH^V(x, T) = H_{ref}^V + \sum_{i=1}^{NC} \int_{T_{ref}}^T y_i C p_i^{vap}(T) dT \quad (1.10)$$

#### Enthalpie du liquide

$$\begin{aligned} mh^L(x, T) &= H_{ref}^L + \sum_{i=1}^{NC} \int_{T_{ref}}^{T_{eb,i}} x_i C p_i^{vap}(T) dT \\ &+ \sum_{i=1}^{NC} x_i (-\Delta H_{vap}) + \sum_{i=1}^{NC} \int_{T_{eb,i}}^T x_i C p_i^{liq}(T) dT \\ &+ H^{exces}(x, T) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Avec comme enthalpie d'excès :

$$H^{exces} = -RT^2 \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \quad (1.12)$$

Nous faisons l'hypothèse que les capacités calorifiques sont indépendante de la température dans ce projet.

L'alimentation sera considéré comme liquide saturé, à température de bulle. Cette hypothèse nous permet de savoir comment calculer l'enthalpie des alimentations.

## 1.3 Variance du système

Nous avons donc posé les équations du modèle. Nous allons vérifier le degré de liberté du système afin de savoir s'il est solvable.

Équations	Description	Nombre
BMT(j)	Bilan de matière total	N
BMP(i,j)	Bilan de matière partiel	NC*N
EQ(i,j)	Equilibre	NC*N
ST(j)	Sommation des indices	N
BE(j)	Bilan d'énergie	N
	Somme =	N(3+2NC)

TABLE 1.1 – Nombre d'équations

Variable	Description	Nombre
F	Flux de matière alimentation	N
L	Débits liquides	N
V	Débits vapeurs	N
DL	Soutirages liquides	N-1
DV	Soutirages vapeurs	N-1
x	Compositions liquides	NC*N
y	Compositions vapeurs	NC*N
z	Compositions des alimentations	NC*N
T	Températures	N
P	Pression	N
Pf	Pressions des alimentations	N
Q	Puissances échangés	N
	Somme =	N(10+3NC)-2

TABLE 1.2 – Nombre de variables

On suppose les débits et compositions des alimentations sont supposé connus. Tout comme les pertes de chaleurs (Sauf bouilleur et condenseur), les pressions d'alimentation et la pression de la colonne à chaque étage. Les soutirages liquides et vapeurs sont aussi supposé connus.

On en vient donc à un degré de liberté égale à 2. On fixera dans ce projet les puissances échangé au bouilleur et au condenseur.

## 1.4 Système à résoudre

On cherche donc à résoudre ces équations MESH. On peut donc utiliser un vecteur résidu  $F(X)$  qu'on cherchera à minimiser en fonction des variables  $X$  du système. Les variables ici sont les débits liquides et vapeurs à chaque étage, les températures et les

compositions liquide et vapeur aussi à chaque étage.

$$F(X) = \begin{pmatrix} \vdots \\ [\text{BMT}_j] \\ [\text{BMP}_{i,j}] \\ [\text{EQ}_{i,j}] \\ [\text{ST}_j] \\ [\text{BE}_j] \\ \vdots \end{pmatrix}_{i=1,NC;j=1,N} \quad (1.13)$$

$$X = \begin{pmatrix} \vdots \\ V_j \\ y_{i,j} \\ T_j \\ x_{i,j} \\ L_j \\ \vdots \end{pmatrix}_{i=1,NC;j=1,N} \quad (1.14)$$

L'objectif est donc de trouver la solution du système  $F(X) = 0$ . L'ordre dans lequel à été ranger ces vecteurs n'est pas anodin comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

## Chapitre 2

# Méthode de résolution Structure du programme FORTRAN

Nous présenterons dans ce chapitre la méthode de résolution employé afin de résoudre notre système d'équation et les variantes utilisé pour optimiser le cout de calcul machine. Nous enchaînerons avec la structure du programme FORTRAN qui emploie cette méthode et son fonctionnement. Ce sont des méthodes

### 2.1 Généralités sur la résolution de systèmes non linéaires

Parmi les méthodes de résolution d'un tel système non linéaire, les méthodes itératives sont largement employés. On retrouve dans les méthodes de ce type, un calcul d'opérateur de convergence  $M^k$  afin de procéder à des itération sur  $X$  pour recalculer  $F(X)$ .

$$X^{k+1} = X^k + \alpha^k \delta X^k \quad (2.1)$$

$$M^k \delta X^k = -F(X^k) \quad (2.2)$$

Les algorithmes itératifs se présentent comme sur la figure 2-1

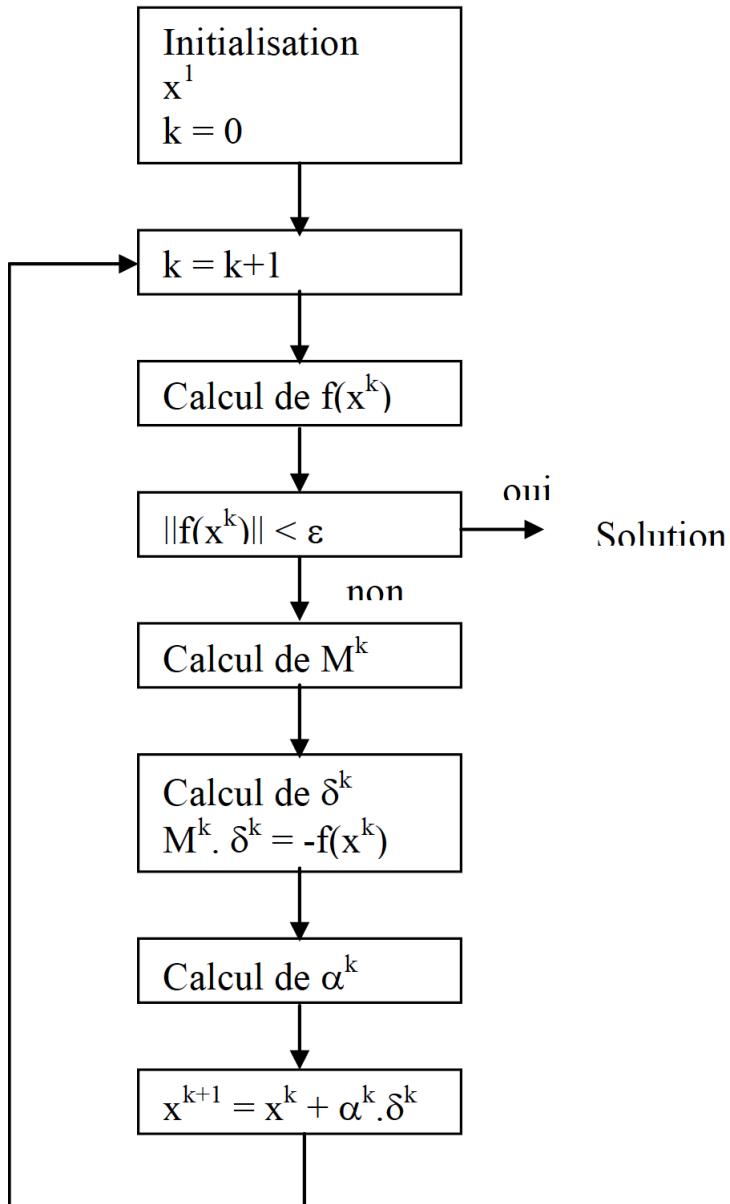


FIGURE 2.1 – Algorithme générale des méthodes itératives

Il existe de très nombreuses méthodes globales qui diffèrent par leur domaine d'utilisation (distillation, absorption, extraction ...), les modèles thermodynamiques, l'ensemble des variables itératives retenus, l'arrangement des variables et des équations ...

## 2.2 Initialisation du vecteur solution

Comme dans toutes les méthodes itératives et convergentes localement, il faut porter un soin particulier à l'initialisation. En effet démarrer trop loin de la solution peut faire

diverger la méthode, ou encore pire, elle peut converger vers une solution physiquement irréaliste ou non attendu.

L'initialisation de notre vecteur solution  $X$  est mené ainsi :

**Initialisation des températures** : le calcul de la température de bulle d'un mélange liquide à la composition de l'alimentation la plus haute dans la colonne nous permet d'initialiser la température en tête de colonne, au condenseur. De même le calcul de la température de rosée d'une vapeur à la composition de l'alimentation la plus basse dans la colonne nous permet d'initialiser la température en pied de colonne, au rebouilleur. L'initialisation des températures pour les plateaux intermédiaires se fait par interpolation linéaire.

$$T_{tete} = T_{bulle}(\text{composition de l'alimentation la plus haute}, P) \quad (2.3)$$

$$T_{pied} = T_{rosée}(\text{composition de l'alimentation la plus basse}, P) \quad (2.4)$$

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket \quad T_i = T_{tete} + (T_{pied} - T_{rosée}) \frac{(i - 1)}{(N - 1)} \quad (2.5)$$

**Initialisation des compositions molaires** : grâce aux températures de bulle et de rosée calculées auparavant, on peut initialiser la composition liquide en tête avec la composition de l'alimentation la plus haute. La composition de la vapeur en pied est celle de l'alimentation la plus basse. La même interpolation linéaire est utilisé pour initialiser les compositions sur les plateaux intermédiaires.

**Initialisation des débits** : un bilan total sur la colonne couplé à un bilan partiel sur un des constituants nous donne une initialisation du débit de vapeur en tête et donc du débit de liquide en pied. On initialise le débit liquide en tête grâce à un bilan d'énergie simplifié sur le condenseur.

$$\dots \Rightarrow V_1 = \frac{\sum_{k=1}^N F_k z_{1,k} - (\sum_{k=1}^N F_k) x_{1,N}}{y_{1,1} - x_{1,N}} \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow L_N = \sum_{k=1}^N F_k - V_1 \quad (2.7)$$

$$\dots \Rightarrow L_1 = \frac{Q_C}{m h_1^V - m h_1^L} \quad (2.8)$$

$$\dots \Rightarrow \forall i \in \llbracket 2, N - 1 \rrbracket \quad L_i = L_1 + \sum_{k=1}^i F_k \quad (2.9)$$

$$\dots \Rightarrow \forall i \in \llbracket 2, N \rrbracket \quad V_i = V_1 + L_1 \quad (2.10)$$

## 2.3 Méthode de Joulia (1987)

La méthode proposée par Joulia en 1987 est une méthode de type Newton-Raphson. Cependant la particularité de cette méthode est l'arrangement des résidu et du vecteur solution tel qu'ils sont présentés dans les équations (1.13) et (1.14). Nous allons voir l'avantage d'un tel arrangement.

La méthode itérative utilisée dans ce projet est de type Newton-Raphson. C'est à dire que l'opérateur de convergence ici est la matrice jacobienne des résidus.

$$J_F(X^k) = \left[ \frac{\partial F_i}{\partial X_j}(X^k) \right]_{i \in [1, N]; j \in [1, N]} \quad (2.11)$$

On peut donc résoudre un système linéaire pour obtenir le pas  $\delta X^k$  afin d'itérer.

$$J_F(X^k)\delta X^k = -F(X^k) \quad (2.12)$$

$$X^{k+1} = X^k + \alpha^k \delta X^k \quad (2.13)$$

Notez que  $\alpha^k$  est un facteur de relaxation. Il peut avoir un sens physique ou numérique, et permet de stabiliser le processus itératif qui peut être trop fort au début et diverger ensuite. Cependant une forte relaxation augmente le temps de calcul. Il peut être réel et dans ce cas il ne change pas la direction du pas. S'il est vectoriel il peut changer la direction du pas.

L'avantage de l'arrangement de Joulia, c'est d'obtenir une jacobienne tri-diagonale par bloc. La résolution d'un système linéaire tri-diagonale par bloc est assez aisée et l'utilisation d'une méthode adapté à la situation peut sensiblement améliorer les propriétés de convergence du système. De plus, le gain de temps de calcul est important car on s'affranchit de manipuler les blocs nuls de la jacobienne. L'espace mémoire utilisé par le programme est considérablement réduit. Nous comparerons les temps de calculs liés à l'utilisation de la jacobienne pleine, ou de la jacobienne tri-diagonale par bloc.

## 2.4 Température de bulle et de rosée

L'initialisation demande de pouvoir calculer une température de bulle et de rosée en fonction d'une composition et d'une pression. Dans les deux cas, c'est la méthode de la sécante qui est employé. La méthode de la sécante part de la méthode de Newton, et approxime les dérivées par différences finies. On veut résoudre  $f(T) = 0$

$$\text{DL}_1^{T_0} f(T) = f(T_0) + (T - T_0) \frac{df}{dT} \quad (2.14)$$

$$f(T) = 0 \implies f(T_0) + (T - T_0) \frac{df}{dT} = 0 \quad (2.15)$$

$$f(T_0) + (T - T_0) \frac{df}{dT} = 0 \quad (2.16)$$

$$T = T_0 - \frac{f(T_0)}{\frac{df}{dT}(T^0)} \quad (2.17)$$

$$\implies T_{k+1} = T_k - \frac{f(T_k)}{\frac{df}{dT}(T^k)} \quad (2.18)$$

$$\frac{df}{dT}(T^k) \approx \frac{f(T^k + dT) - f(T^k)}{dT} \quad (2.19)$$

$$\implies T_{k+1} = T_k - dT \frac{f(T_k)}{f(T^k + dT) - f(T^k)} \quad (2.20)$$

On comprends avec l'équation (2.17) que dans les méthodes itérative de type Newton, l'initialisation doit être relativement proche de la solution.

Pour la température de bulle, on cherche à annuler la fonction

$$f(T) = \sum_{i=1}^{NC} x_i K_i(x, T, P) - 1 \quad (2.21)$$

Pour la température de rosée, c'est un peu plus laborieux. On a une composition vapeur et il faut initialiser la température et la composition liquide.

$$\forall i \in [2, N] \ y_i - x_i K_i(x, T, P) = 0 \implies \frac{y_i}{K_i(x, T, P)} - x_i = 0 \quad (2.22)$$

$$\implies f(T) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{y_i}{K_i(x, T, P)} - 1 \quad (2.23)$$

Et à chaque itération, avec la nouvelle constante d'équilibre on calcule de nouvelle composition liquide en posant  $\frac{y_i}{K_i(x, T, P)} = x_i$  pour pouvoir calculer une nouvelle constante d'équilibre.

Cette méthode permet donc d'avoir d'une part une température de rosée à composition de vapeur donnée, et la composition du liquide en équilibre.

## 2.5 Sous programme pour la résolution du système linéaire

Pour la résolution du système présenté dans l'équation (2.12), il nous a été fourni deux sous programme. Le premier sous programme (MRSLO1) traite la matrice jacobienne tel qu'elle est, sans se servir de sa structure particulière de matrice tri-diagonale par bloc.

Le deuxième sous programme (MRSLO21) utilise la structure tri-diagonale par bloc de la jacobienne pour économiser de l'espace mémoire.

Sous programme	Critère de convergence	Facteur de relaxation	Nombre d'itération	Temps de calcul [s]
MRSLO1	$10^{-6}$	0,05	269	17.798
MRSLO21	$10^{-6}$	0,05	269	9.053
MRSLO1	$10^{-6}$	0,01	1365	98.111
MRSLO21	$10^{-6}$	0,01	1365	45.859

TABLE 2.1 – Comparaison des temps de calculs pour les deux méthodes MRSLO1 et MRSLO21

La méthode de Joulia permet d'économiser près de 50% du temps de calcul grâce à l'espace mémoire économisé par l'ordinateur.

## 2.6 Structure du programme FORTRAN

Le programme est organisé en plusieurs sous programmes communiquant par des modules :

**Les lectures de fichiers** : lectures des dimensions du problème (nombre de plateau théorique et nombre de constituants), lectures des conditions opératoires (alimentations, soutirages, pressions et puissances échangées) et paramètres thermodynamique ( capacités calorifiques, enthalpie de vaporisation, constante de la loi de pression de vapeur saturante et paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL).

**Les différents calculs** : Initialisation du vecteur solution, calcul des résidus, calcul de la norme d'un vecteur, calcul de la jacobienne des résidus pour les deux méthodes, calcul des constantes d'équilibres thermodynamique, des températures de bulle et de rosée.

**Un programme principale** qui fait appel à tous ces sous programmes afin de mettre en oeuvre une boucle de résolution conditionné sur la norme du vecteur résidu.

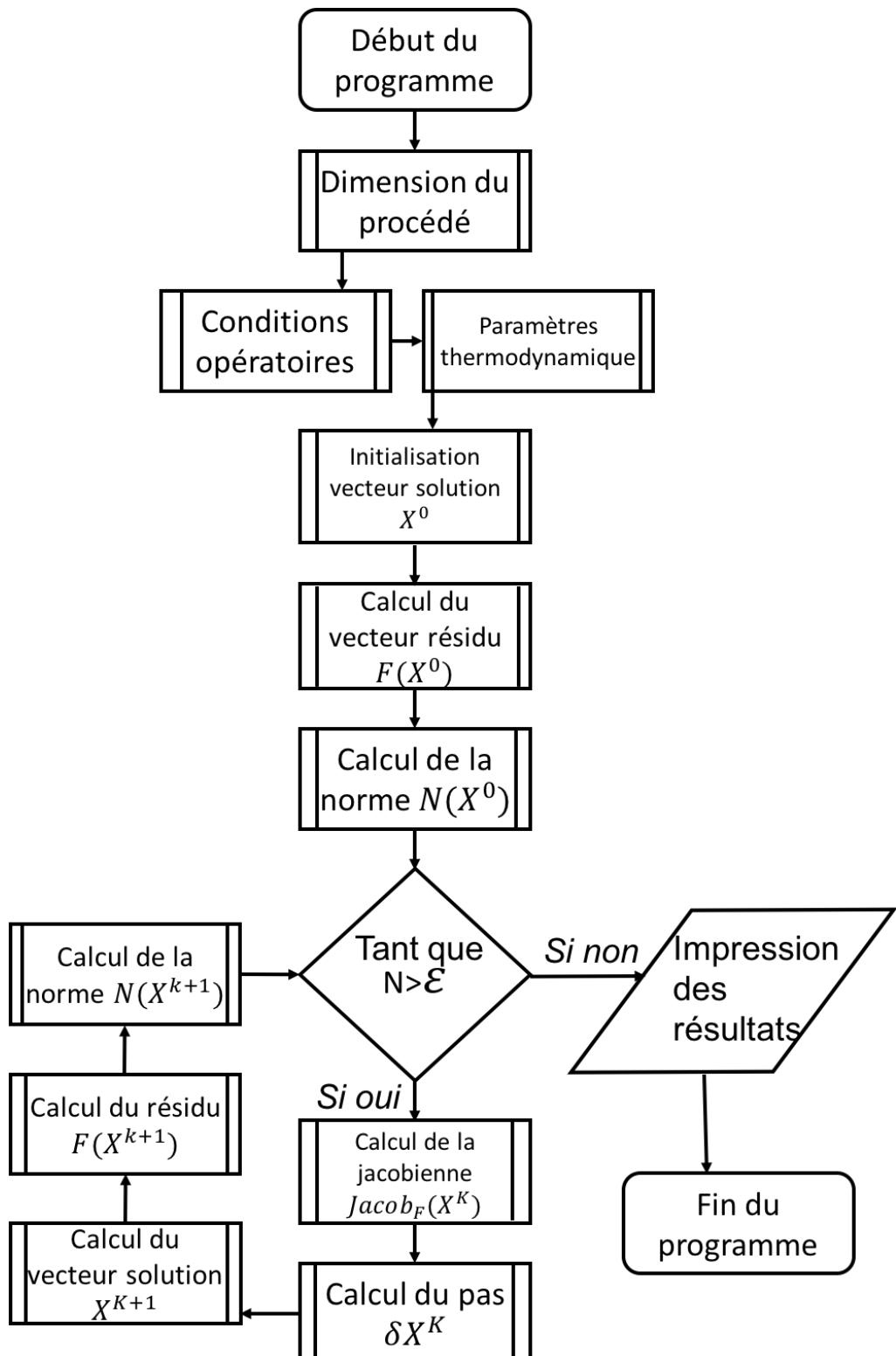


FIGURE 2.2 – Organigramme principale du programme FORTRAN

# Chapitre 3

## Présentation et analyse des résultats

Le programme FORTRAN a été appliqué au ternaire acétone—benzène—chloroforme. On retiendra cet ordre (1-2-3). Les coefficients d’interactions binaires ont été récupéré sur les serveurs thermodynamique de ProSIM.

### 3.1 Présentation des résultats

Nous verrons dans un premier temps les résultats des simulations *classiques*, c'est-à-dire demandé par l'énoncé du sujet. Ensuite une analyse plus poussée permettra de

#### 3.1.1 Simulations classiques

Les conditions d’alimentations et opératoires de la première simulation sont :

Nombre d'alimentation	1	Nombre de plateaux	30
Plateaux d'alimentation	14	Pression du système	101 325 Pa
Débit d'alimentation	1 mol/s	Puissance de chauffe	19 kcal/s
État alimentation	Liquide saturé à $T_{bulle}$	Puissance au condenseur	16 kcal/s
Composition molaire 1	0,6		
Composition molaire 2	0,3		
Composition molaire 3	0,1		

Les profils de débits et de températures le long de la colonne ne servirai que lors d'une modélisation physique de la colonne, afin d'en effectuer un dimensionnement physique. C'est à dire établir un diamètre de colonne et des hauteurs de plateaux. Ici la modélisation est surtout chimique, thermodynamique. Ce sont les compositions des vapeurs et liquides qui sont à étudier.

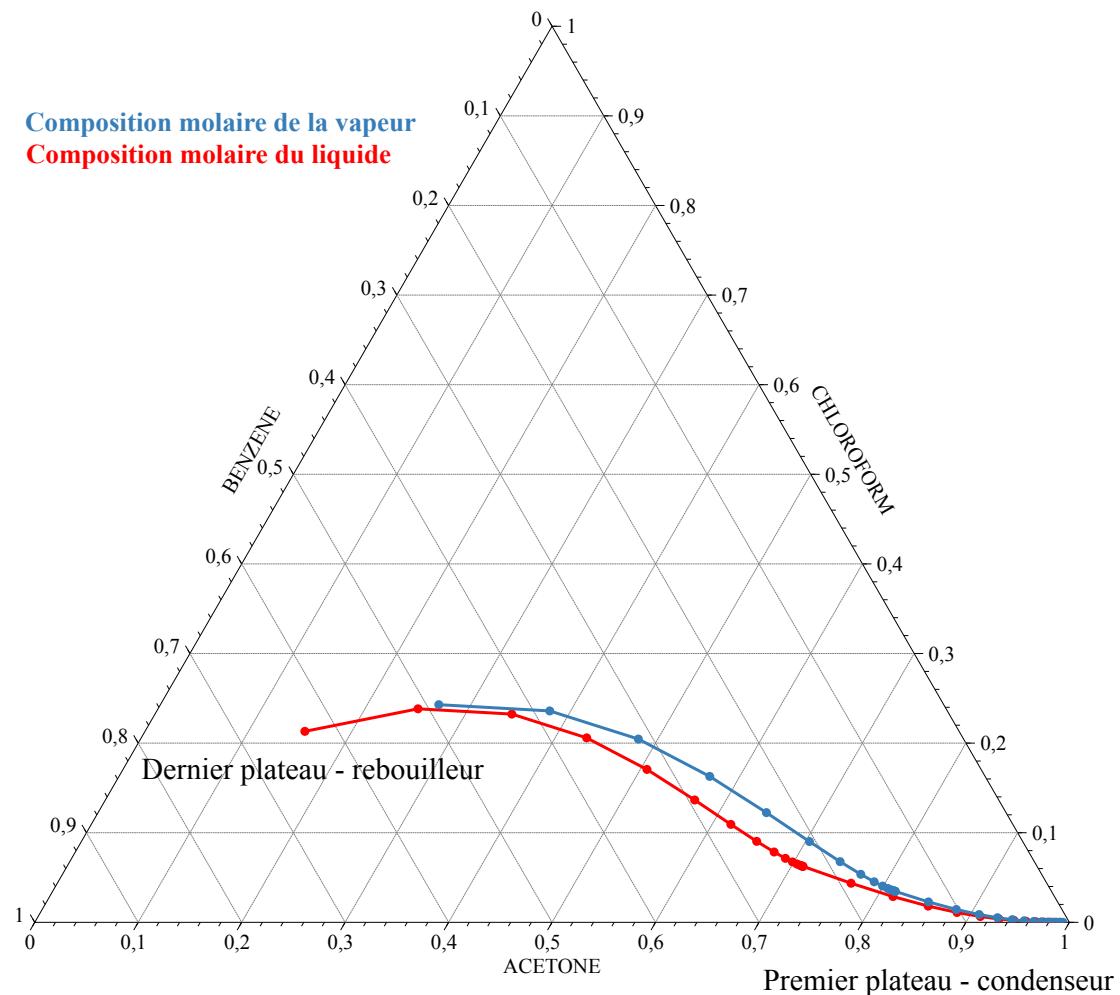


FIGURE 3.1 – Courbe de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme

Les résultats de la simulation sont présenté sur la figure 3.1. La distillation nous permet d'obtenir au distillat de l'acétone pure à 99% molaire.

L'énoncé du projet conseille de lancer en plus de cette simulation, une simulation avec une composition de 0,1—0,2—0,7 et d'en déduire l'existence d'une frontière de distillation.

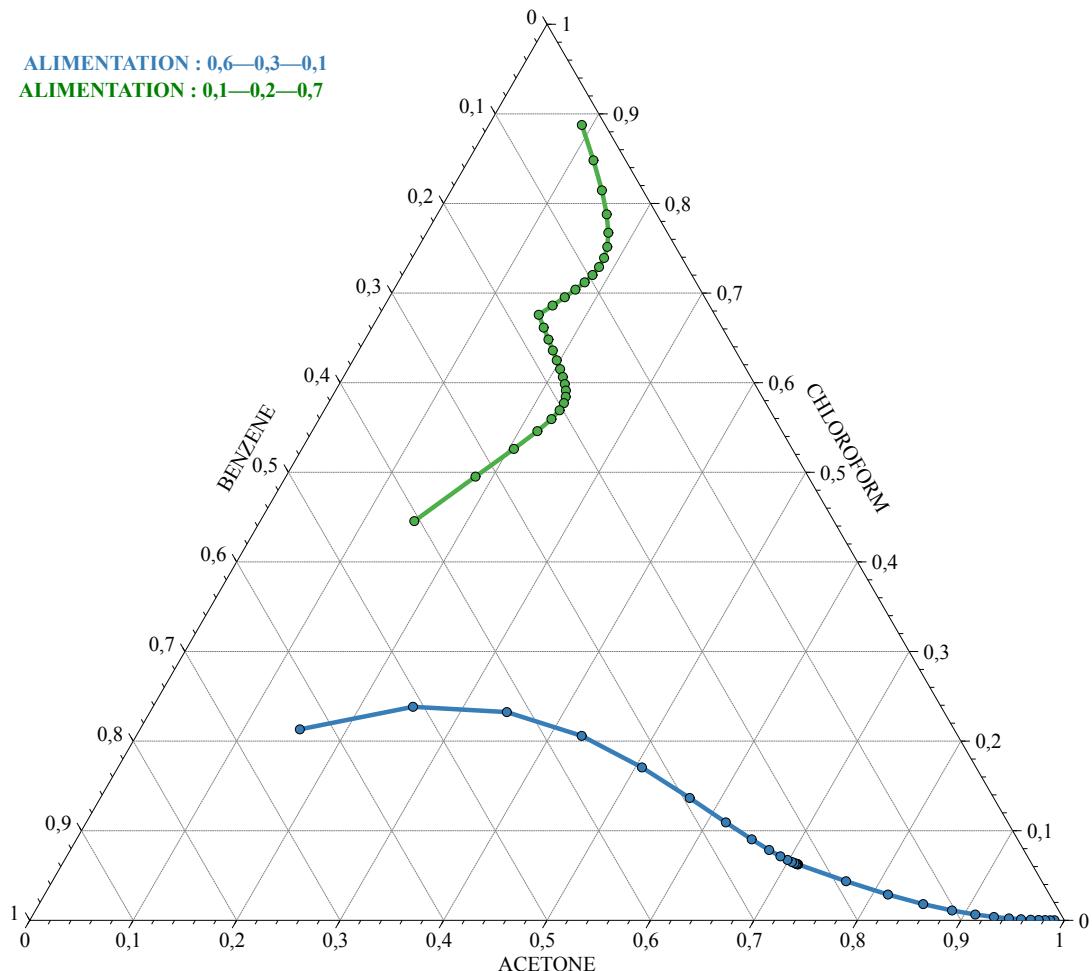


FIGURE 3.2 – Comparaison des courbes de distillation des deux simulations coté liquide

La figure 3.2 nous montre qu'il existe au moins deux domaines de distillation. Il existe aujourd'hui des outils qui permettent de déterminer ces frontières. L'outil *Courbes de résidus* de ProSIM permet d'obtenir les informations concernant les azéotropes d'un mélange, ses frontières de distillation et d'autres informations.

### 3.1.2 Mise en évidence de domaine de distillation

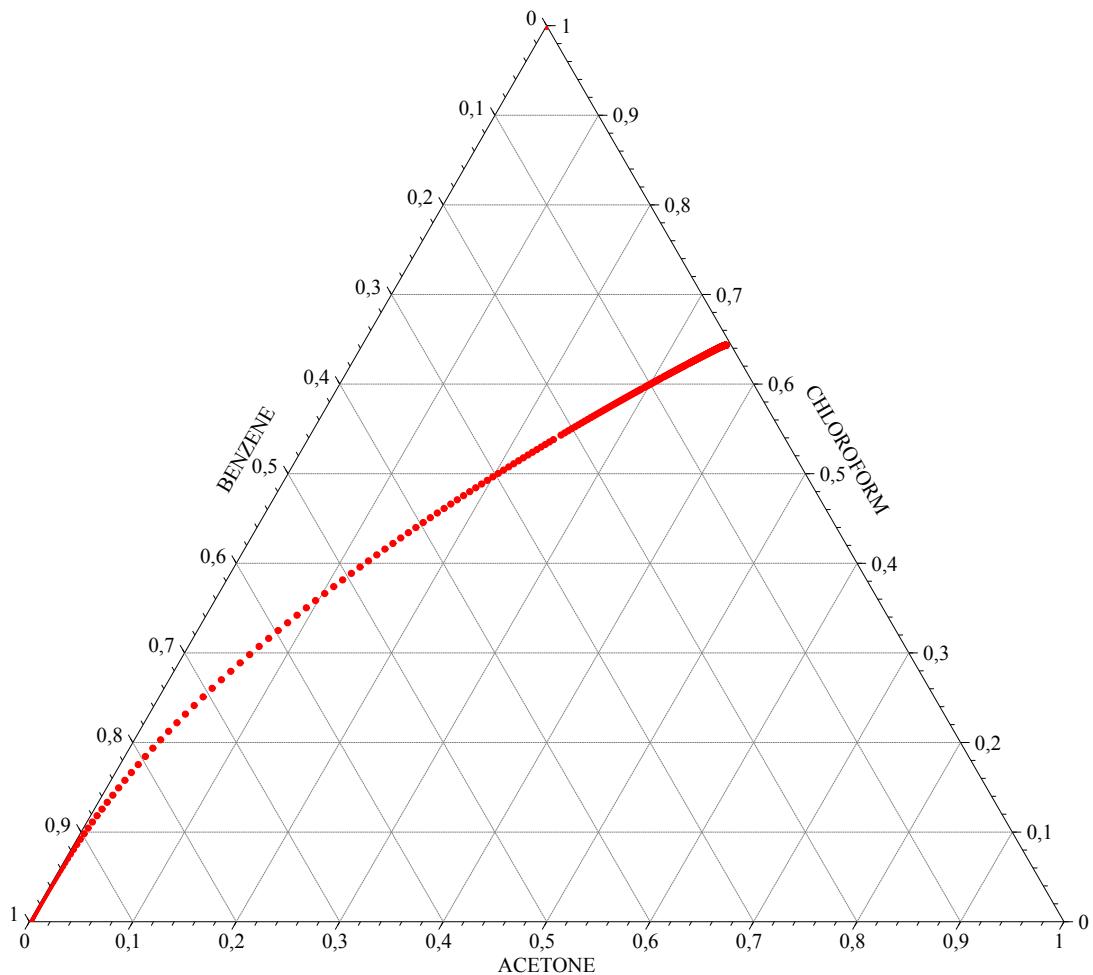


FIGURE 3.3 – Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d’après le module de calcul de résidu de ProSIM

La figure 3.3 présente la frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme calculé par l’outil de ProSIM. Cela reste assez cohérent au vu des deux distillations effectués auparavant.

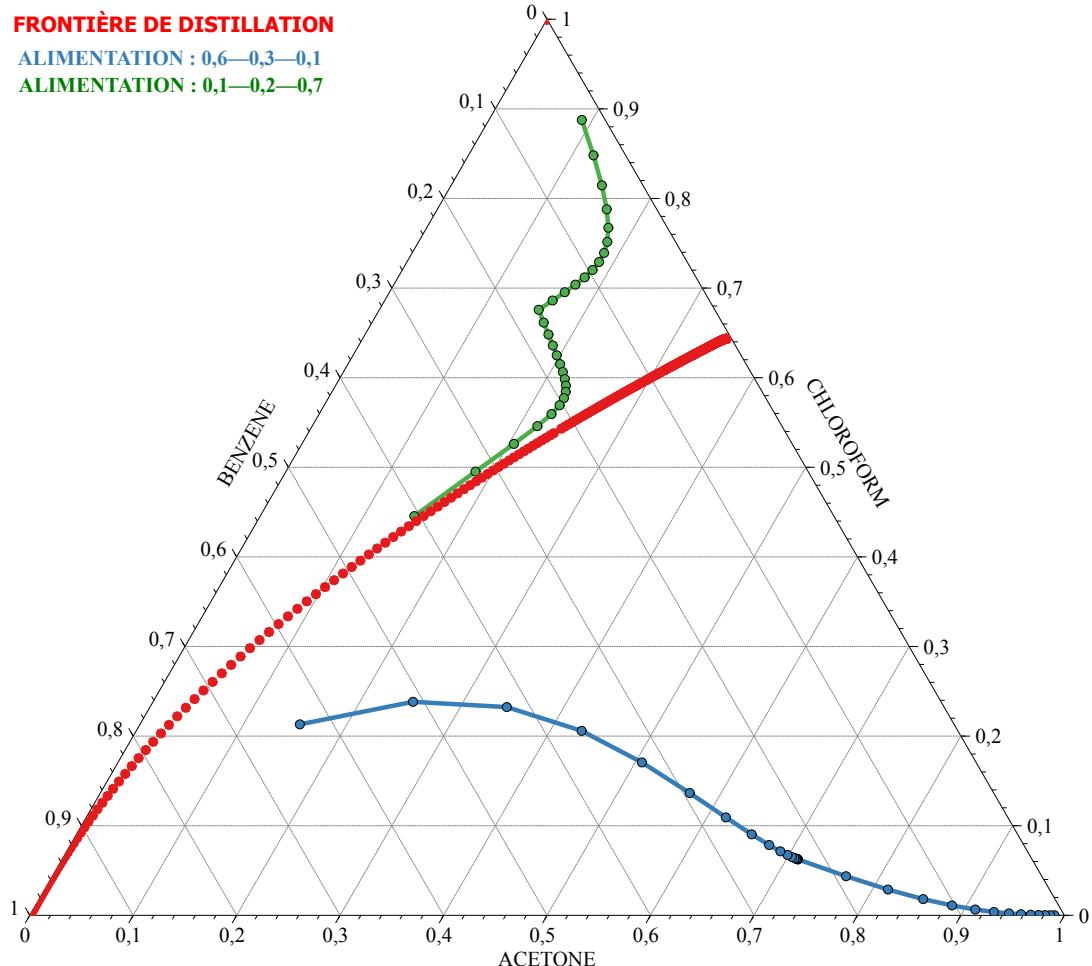


FIGURE 3.4 – Frontière de distillation du ternaire acétone–benzène–chloroforme d’après le module de calcul de résidu de ProSIM avec les courbes de distillations demandés

Les distillations demandés par l’énoncé respectent la frontière calculé par ProSIM. Les distillations dont la composition de l’alimentation est sous la frontière ont tendance à récupérer un léger riche en acétone et un lourd riche en benzène. Celles qui au contraire, ont une composition d’alimentation au dessus de cette frontière ont plutôt tendance à s’enrichir en chloroforme pour le léger. Par contre comme dans le cas précédent, la distillation permet de récupérer un lourd enrichit en benzène. Essayons de la confronter à plusieurs simulations afin de vérifier cela.

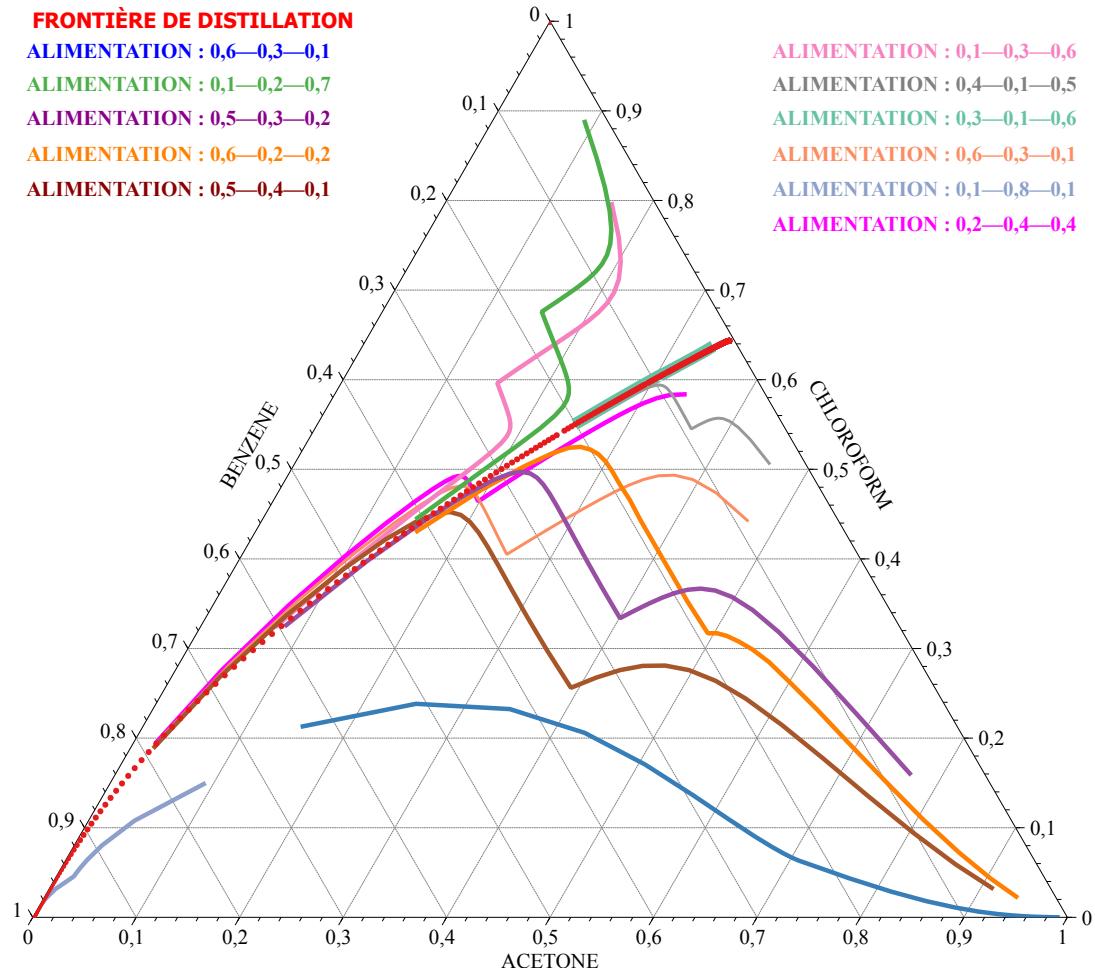


FIGURE 3.5 – Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d'après le module de calcul de résidu de ProSIM et plusieurs simulations initialisées à des compositions différentes

On vérifie donc cet frontière avec plusieurs simulations sur la figure 3.5. Une des distillation à un comportement atypique : celle dont la composition est 0,3—0,1—0,4 . C'est un point qui est situé sur la frontière de distillation et par conséquent la courbe de distillation est situé sur la frontière. Nous allons donc vérifier le comportement de la distillation lorsqu'elle est initialisé sur la frontière.

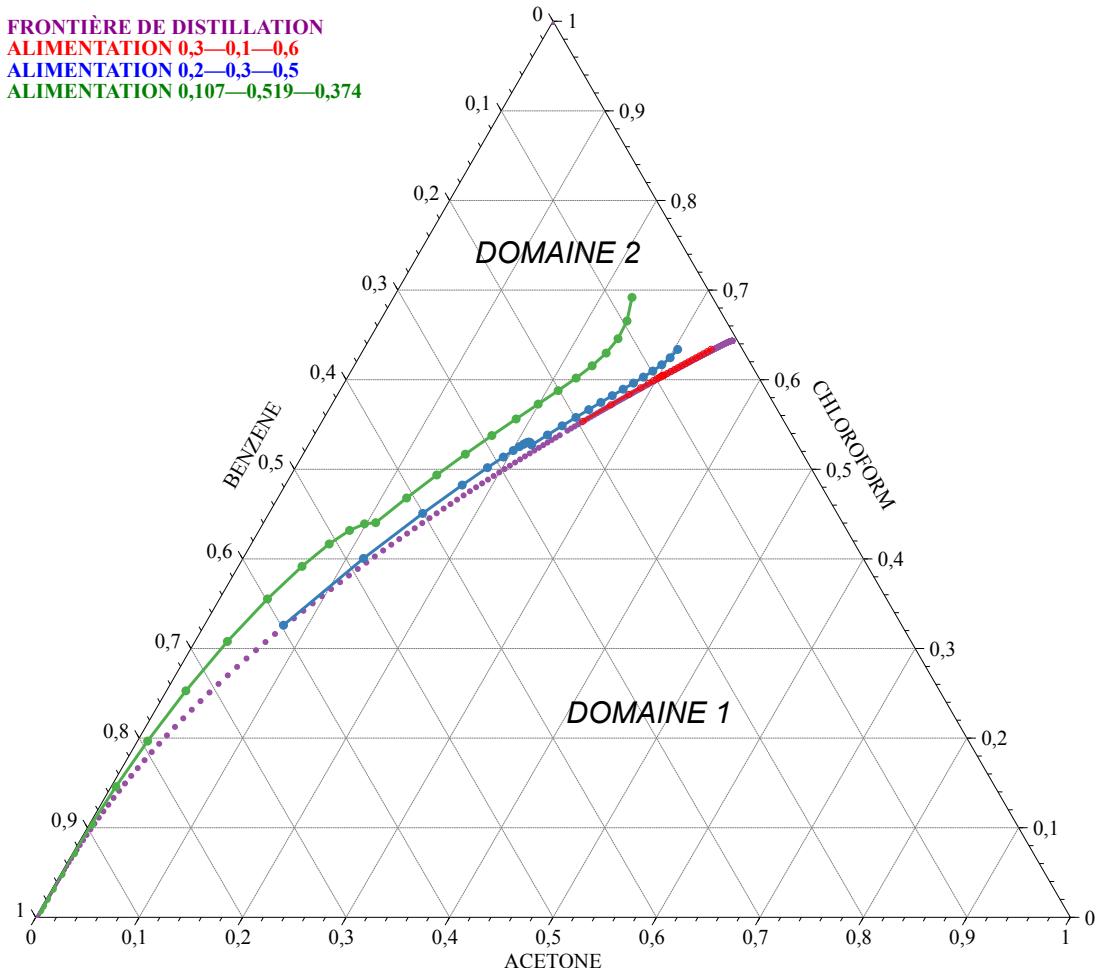


FIGURE 3.6 – Frontière de distillation du ternaire acétone—benzène—chloroforme d’après le module de calcul de résidu de ProSIM et trois résultats de simulations côté liquide initialisé sur la frontière

Les informations du module de calcul de ProSIM nous dit que le binaire acétone—chloroforme forme un azéotrope à pression atmosphérique à la composition 0,3535—0,6465. Cet azéotrope est donc à l’intersection entre la frontière de distillation entre les domaines 1 et 2 (Figure 3.6), et la droite de composition nulle en benzène. Cet azéotrope n’est pas un point stable du mélange car on ne tends pas vers celui ci. De plus les points de la frontière sont inclus dans le domaine 2 de distillation.

Pour conclure sur cette première étude, le ternaire possède donc une frontière de distillation qui permet de récupérer deux produits différents en tête selon la composition de l’alimentation.

## 3.2 Analyses de sensibilités

Le programme FORTRAN permet de jouer sur plusieurs paramètres opératoires de la colonne. Ces analyses de sensibilités permettent par exemple, de pouvoir établir la possibilité d'optimisation d'une colonne en fonction de l'objectif, en jouant sur ces paramètres opératoires.

Nous montrerons l'influence de la pression de la colonne, l'influence de la puissance récupéré au condenseur, et quelques résultats de simulations avec plusieurs alimentations et un soutirage.

### 3.2.1 Influence de la pression de la colonne

Les différentes simulations qui seront présenté avec les deux compositions d'alimentation de l'énoncé. Nous testerons les simulations à 1, 5 et 10 atm. Mis à part les différentes pression, les autres paramètres opératoires sont les même.

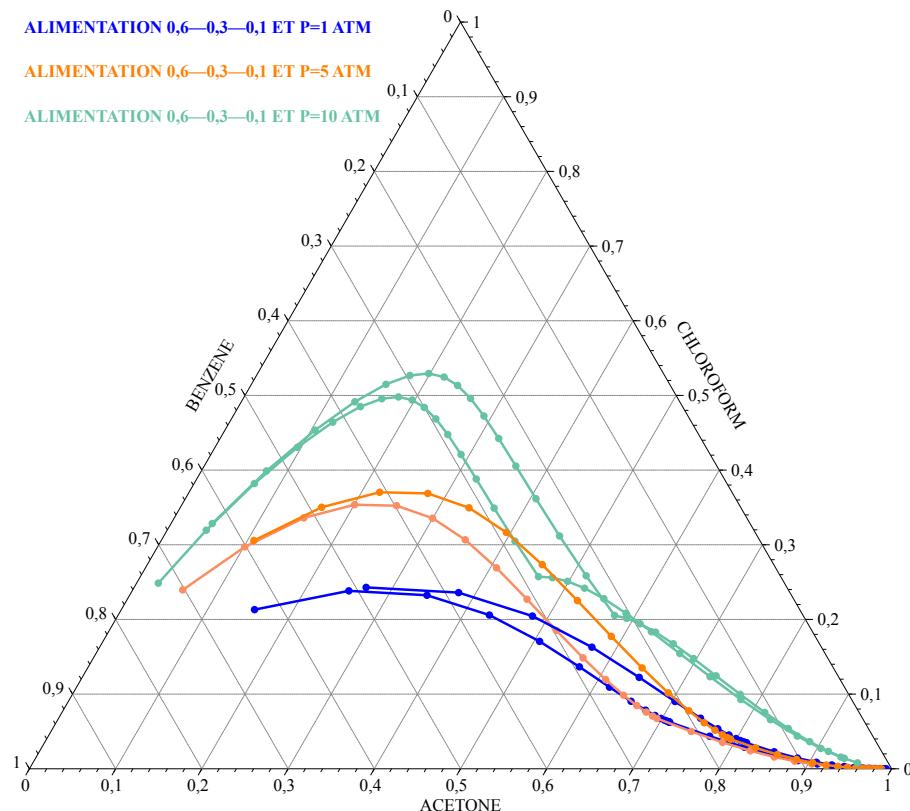


FIGURE 3.7 – Courbes de distillations liquides et vapeurs pour les même conditions opératoires (alimentation classique 1) mais à différentes pressions

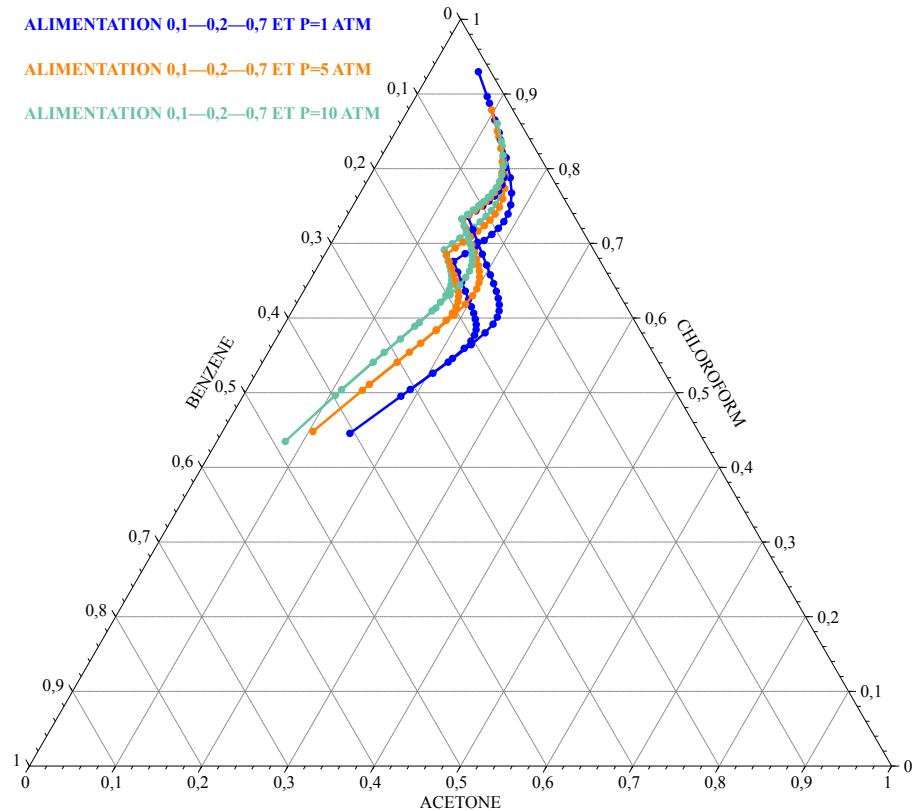


FIGURE 3.8 – Courbes de distillations liquides et vapeurs pour les mêmes conditions opératoires (alimentation classique 2) mais à différentes pressions

On peut donc déduire des figures 3.7 et 3.8 qu'une augmentation de la pression déplace la frontière de distillation vers un agrandissement du domaine 1 (cf figure 3.6). On peut deviner assez facilement donc que d'une part, la composition de l'azéotrope du binaire acétone—chloroforme varie pour devenir plus riche en chloroforme lorsque la pression augmente, et d'autre part que les températures de bulles des plateaux de la colonne augmentent avec la pression.

### 3.2.2 Influence de la puissance récupéré au condenseur

Il nous est demandé de vérifier l'influence de la puissance récupéré au condenseur sur les courbes de distillation. Nous allons donc simuler trois distillations avec des puissances récupéré au condenseur de 11 kcal/s, 15 kcal/s et 19 kcal/s.

La figure 3.9 représente l'influence de la chaleur récupéré au condenseur. On observe que la courbe de distillation se déplace de la même manière que ce soit dans le domaine 1 ou 2 :

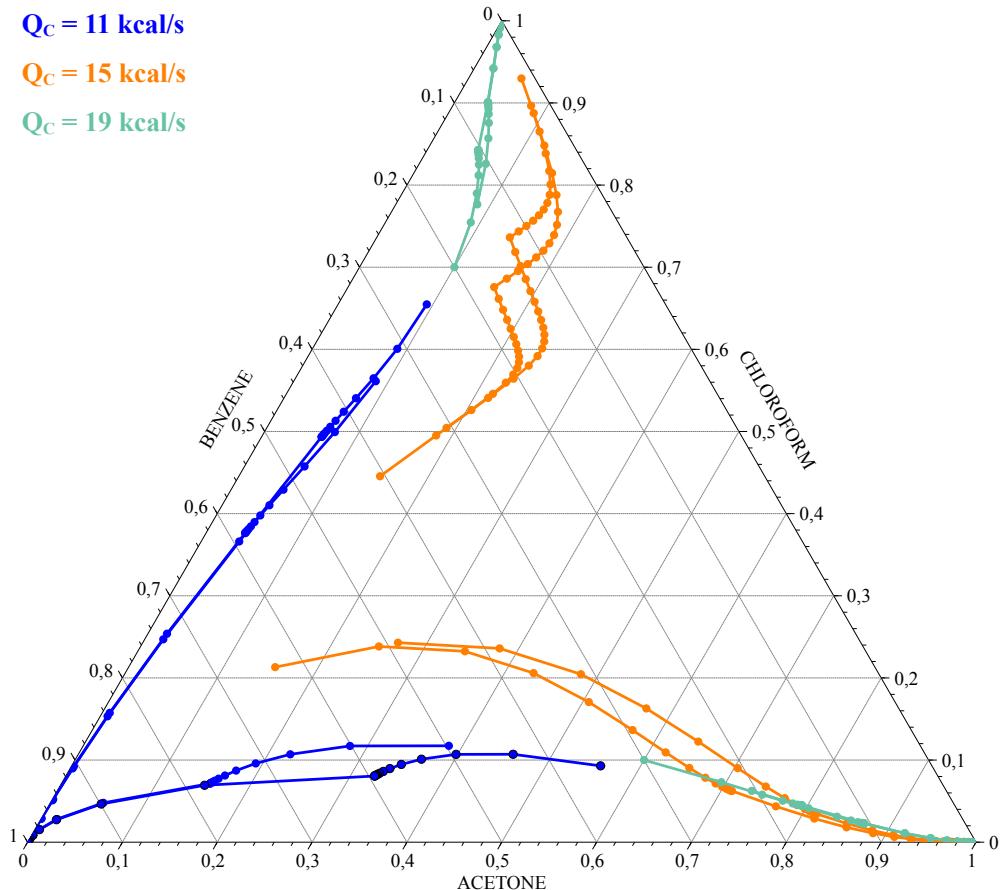


FIGURE 3.9 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais à puissances échangées au condenseur différentes

**Dans le domaine 1** une augmentation de la chaleur échangé au condenseur déplace la courbe de distillation d'une tête riche en chloroforme à un pied riche en benzène.

**Dans le domaine 2** une augmentation de la chaleur échangé au condenseur déplace la courbe de distillation d'une tête riche en acétone à un pied riche en benzène.

Il faut noter que la performance du condenseur règle les débits liquide en pied et vapeur en tête. Si cette chaleur est haute, cela signifie que le taux de condensation des vapeurs s'approche du condenseur total et il n'y a donc plus de vapeur à récupérer en tête. De même si cette chaleur est basse, cela signifie que beaucoup de vapeur sort de la colonne en tête et il ne reste plus beaucoup de matière au bouilleur en pied.

Dans le cas où il faut récupérer un constituant avec une spécification sur une pureté, plus ce critère est sévère et plus le débit en sortie sera faible. Il faut trouver le bon compromis entre quantité et qualité.

### 3.2.3 Influence de la puissance du rebouilleur

Nous vérifions l'influence de la puissance du rebouilleur sur la distillation. Pour cela nous comparerons trois distillations, avec des puissances de chauffes différentes mais des conditions opératoires classiques et identiques.

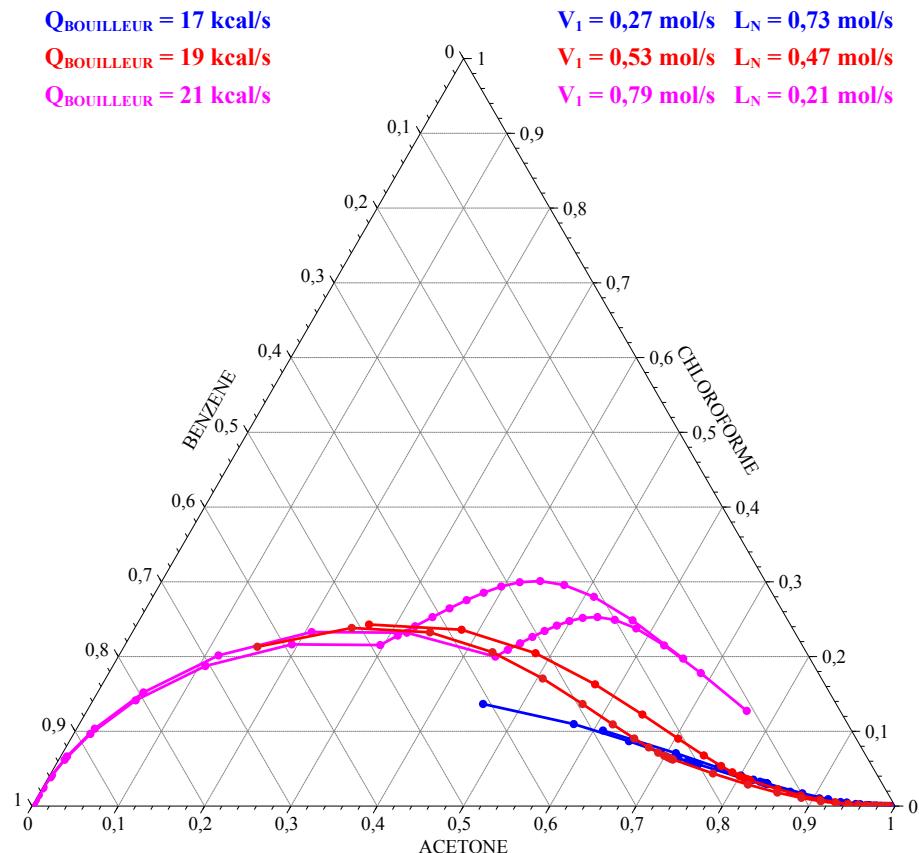


FIGURE 3.10 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais à puissances du bouilleur différentes

La puissance dépensé est un choix déterminant dans la conception de la colonne. Comme on peut le voir sur la figure 3.10, elle permet de translater la courbe de distillation afin d'obtenir un produit en tête ou en pied plus ou moins pure. Il faut noter aussi l'influence de cette puissance sur les débits de résidu et de distillat de la colonne.

### 3.2.4 Comportement de la colonne avec plusieurs alimentations et soutirages

Le but étant d'avoir une idée du comportement de la colonne dans le cas où il y aurait plusieurs alimentation, ou plusieurs sortie dans la colonne. Nous verrons tout d'abord l'effet du couplage d'alimentation sur deux cas différent ou l'alimentation secondaire sera plus haute ou plus basse dans la colonne que la principale. Nous verrons ensuite l'effet d'un soutirage au même étages que les alimentations secondaires.

#### Influence de l'ajout d'une alimentation haute

Les conditions opératoires seront classique et les alimentations auront la même composition (0,6—0,3—0,1) et le même débit molaire qu'auparavant. Il s'agit de voir l'influence d'une alimentation secondaire sur la courbe de distillation.

Nombre d'alimentations	2	Nombre de plateaux	30
Plateaux d'alimentations	14 & 25	Pression du système	101 325 Pa
Débit des alimentations	1 mol/s	Puissance de chauffe	19 kcal/s
État des alimentations	Liq. sat. à $T_{bulle}$	Puissance au condenseur	15 kcal/s
Composition molaire A1—1	0,6	Composition molaire A2—1	0,6
Composition molaire A1—2	0,3	Composition molaire A2—2	0,3
Composition molaire A1—3	0,1	Composition molaire A2—3	0,1

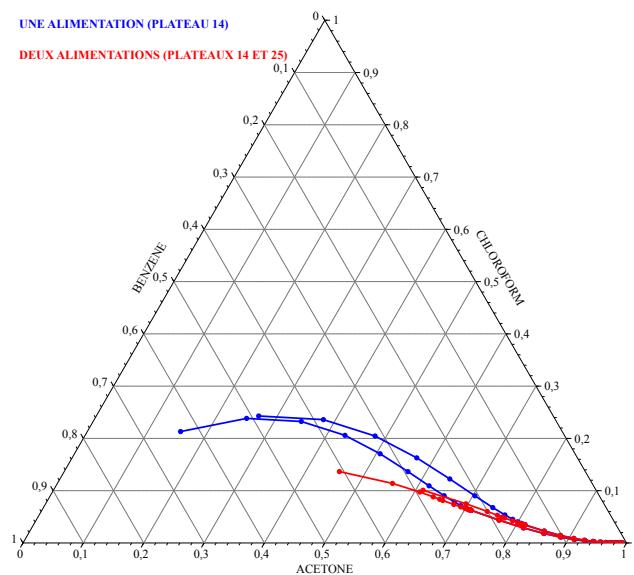


FIGURE 3.11 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les mêmes conditions opératoires mais avec une (bleu, plateau 14) ou deux alimentations (rouge, plateaux 14 et 25)

### Influence de l'ajout d'une alimentation basse

Nombre d'alimentations	2	Nombre de plateaux	30
Plateaux d'alimentations	5 & 14	Pression du système	101 325 Pa
Débit des alimentations	1 mol/s	Puissance de chauffe	19 kcal/s
État des alimentations	Liq. sat. à $T_{bulle}$	Puissance au condenseur	15 kcal/s
Composition molaire A1—1	0,6	Composition molaire A2—1	0,6
Composition molaire A1—2	0,3	Composition molaire A2—2	0,3
Composition molaire A1—3	0,1	Composition molaire A2—3	0,1

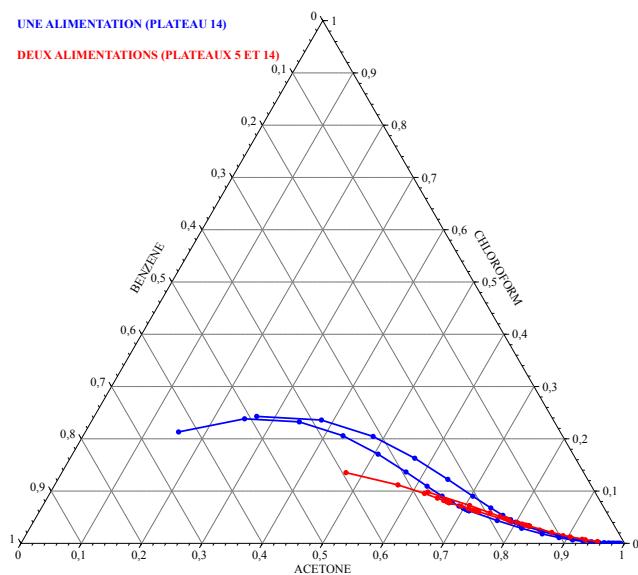


FIGURE 3.12 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec une (bleu, plateau 14) ou deux alimentations (rouge, plateaux 5 et 14)

### Analyse comparative de l'ajout d'une alimentation basse ou haute

On remarque que la courbe de distillation parcourt moins de chemin sur le ternaire : la colonne est “noyé“ de liquide et le rebouilleur n'a pas assez de puissance pour vaporiser autant de liquide. En effet on le remarque avec les valeurs de débit sortant de la colonne : les 3/4 des débits sortants sont en pied dans l'état liquide.

De plus, l'ajout de l'alimentation haute a préservé la pureté en acétone en tête tandis que l'ajout d'une alimentation basse a abaissé la pureté en acétone en tête comme on peut le voir sur les figures 3.10 et 3.11.

### Influence d'un soutirage liquide ou vapeur dans la colonne

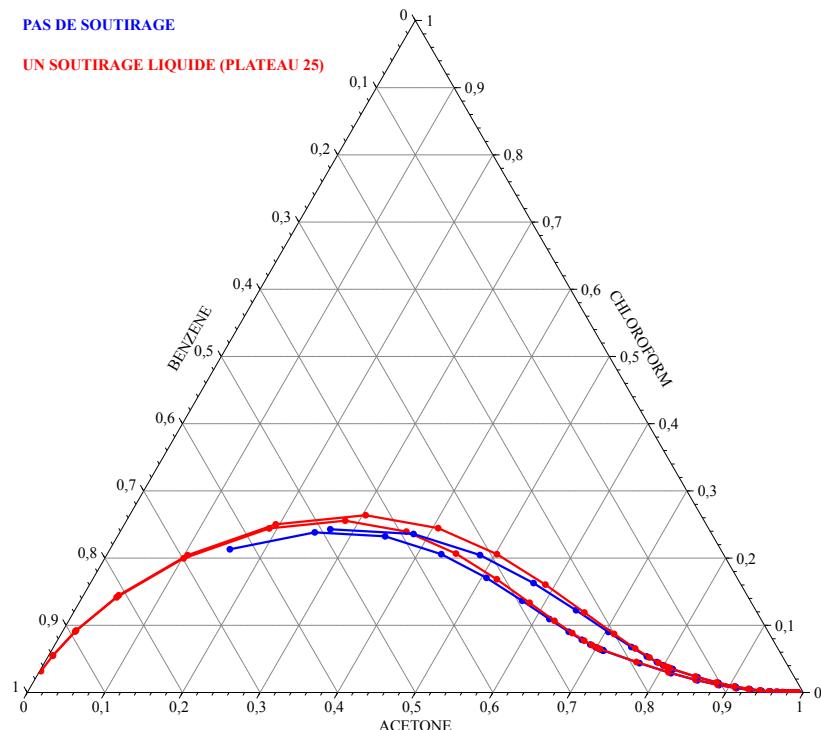


FIGURE 3.13 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage liquide de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 25 où sans soutirage (bleue)

Le soutirage de liquide au plateau 25 à permis d'étaler la courbe de distillation afin d'obtenir un distillat très pur en acétone et un résidu très pur en benzène comme on le voit sur la figure 3.12. Sur les figures qui suivent ( 3.13, 3.14 et 3.15), les résultats ne sont pas aussi concluants. Les courbes s'écrasent ou sont presque les mêmes.

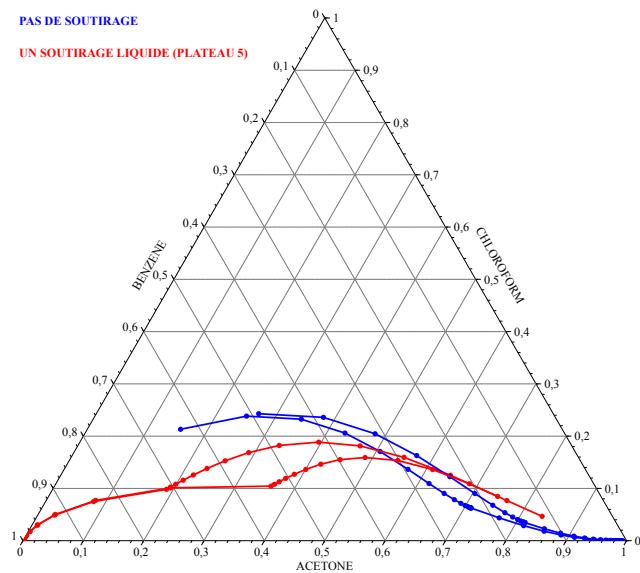


FIGURE 3.14 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage liquide de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 5 où sans soutirage (bleue)

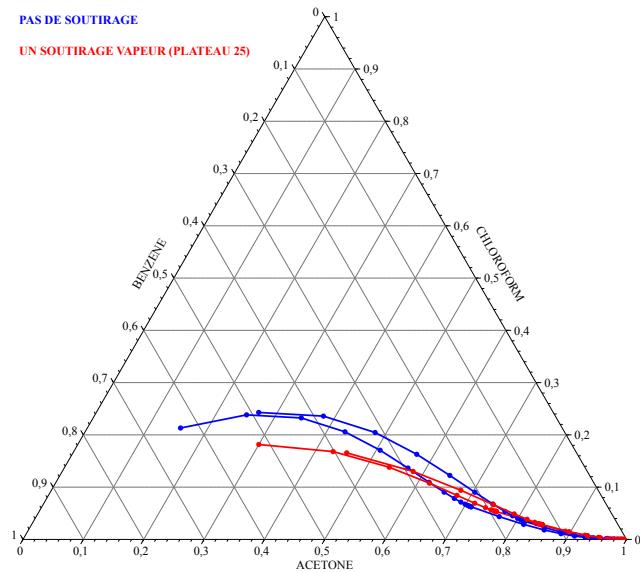


FIGURE 3.15 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les même conditions opératoire mais avec un soutirage vapeur de 0,4 mol/s(rouge) au plateau 25 où sans soutirage (bleue)

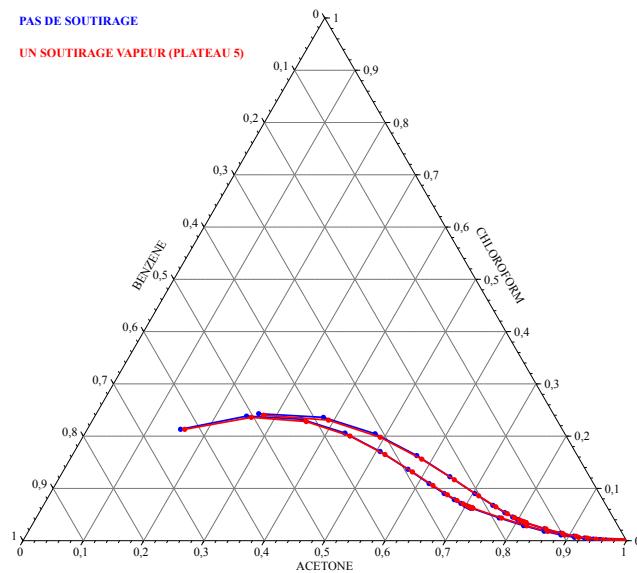


FIGURE 3.16 – Courbes de distillations liquides et vapeurs associés pour les mêmes conditions opératoires mais avec un soutirage vapeur de 0,4 mol/s (rouge) au plateau 5 où sans soutirage (bleue)

### Conclusion sur l'influence d'un soutirage dans une colonne de distillation

On peut très sûrement conclure sur la potentielle efficacité d'un tel soutirage dans cette colonne. L'étalement de la courbe peut être un objectif afin de mieux séparer le ternaire puisqu'on récupère des produits en tête et en pied avec une haute pureté. Il faudra tout de même savoir que faire du soutirage, on peut le tester en distillation avec le programme et voir comment le séparer.

# Conclusions

La modélisation des opérations unitaires est un outil puissant et une compétence recherché par l'industrie. Elle permet la prévision de résultats par l'établissement de modèles plus ou moins simple mais qui représente de manière suffisante la réalité. La distillation est l'opération la plus utilisé en industrie. Savoir modéliser une colonne à distiller et savoir la simuler grâce à un outil informatique est un projet d'étude simple mais nécessaire pour le futur ingénieur en procédé.

La modélisation présenté dans ce projet est une modélisation chimique : elle tient compte des équilibres atteints sur un certain nombre de plateaux et ces équilibres sont calculé à l'aide d'un modèle thermodynamique. Une perspective de poursuite est la modélisation physique de la colonne : elle permettrait d'obtenir les hauteurs entre les plateaux et par conséquent la hauteur de colonne, et aussi le diamètre de colonne. C'est pourquoi on différencie le dimensionnement chimique qui est donc l'établissement des conditions opératoires et du nombre de plateau, au dimensionnement physique qui est le calcul des dimensions de la colonne.

Une autre perspective est la modélisation en dynamique de cette colonne. Un tel programme permettrait de prévoir le comportement de la colonne lors d'une phase de démarrage. L'ajout d'une perte de pression étageé est aussi une piste car elle est utilisé dans beaucoup de colonne afin d'en améliorer les performances.

Les possibilités d'amélioration et de modification d'un tel programme est assez varié. On peut se lancer dans la distillation réactive, l'absorption réactive ou non, et d'autres systèmes descriptibles par des étages théoriques d'équilibre thermodynamique.