



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/GC/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Modélisation et simulation d'un procédé de distillation réactive
en régime dynamique par ASPEN**

Présenté par :

M^{elle}.ZIANI Fatiha Hayet

M^{elle} BENAZZOUZ Fatiha

Soutenu le XX/06/2020 devant le jury composé de :

Président :	H. BOUZID	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	A. BELHAINE	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M. R. GHEZZAR	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

SOMMAIRE

Résumé/Abstract	
Introduction générale	1
Objectif du mémoire	1
Partie I Etude bibliographique	
I Etude bibliographique	3
I.1 Intensification des procédés	3
I.1.1 Définitions et contextes historiques	3
I.1.2 Pourquoi intensifier un procédé ?	4
I.1.3 Classification de l'intensification des procédés	4
I.1.4 Concept de séparation réactive	6
I.2 La distillation réactive	6
I.2.1 Principes et intérêts de la distillation réactive	7
I.2.2 La distillation réactive, un procédé intensifié et propre ?	8
I.2.3 Contraintes d'application	9
Référence	10
Partie II Simulation d'une colonne de distillation réactive avec Aspen plus version 8.0	
II Simulation d'une colonne de distillation réactive avec Aspen plus version 8.0	11
Introduction	11
II.1 Modélisation du procédé	11
II.1.1 Hypothèses du modèle	11
II.1.2 Modèle mathématique	11
II.2 Simulation	13
II.3 Paramétrage du procédé-discussion des résultats	22
II.3.1 Effet de température	22
II.3.2 Effet de nombre de plateaux	23
Référence	24
Conclusion générale	25

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au centre de calcul de la faculté des sciences et de la technologie (FST) de l'Université de Mostaganem. Nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience nécessaire pour la réalisation de ce modeste projet de fin d'études.

Nos remerciements vont également à notre cher encadreur, Professeur Mouffok Redouane GHEZZAR pour sa patience, sa disponibilité, sa rigueur scientifique et surtout ses conseils judicieux qui ont alimenté notre réflexion.

Nous voudrions aussi exprimer nos vifs remerciements à Docteur Hbib BOUZID, Maître de Conférences A, à l'université de Mostaganem qui a accepté de présider ce jury.

Nos sincères remerciements pour Docteur Ali BELHAYENE, Maître de conférences B, à l'université de Mostaganem pour sa disponibilité à évaluer ce modeste travail.

Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble des enseignants du Département de génie des procédés.

Enfin nous remercions nos parents qui ont œuvés pour notre réussite, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, et leurs prières tout au long de notre parcours.

Résumé :

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègre la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concerne l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous produits.

Un formalisme de modélisation et de calcul d'une colonne de distillation réactive pour la séparation de mélange ternaire (CO_2 , H_2O , N_2) par MDEA a été choisie et étudiée au cours de l'analyse de sensibilité par des simulations effectuées en utilisant le logiciel ASPEN plus version .8.

Abstract :

Reactive distillation, a process integrating separation and reaction in a single unit, is one of the best known intensified chemical processes. Major advantages of reactive distillation include higher conversion, reduced investment, operating costs, energy consumption, and quantity of secondary products.

A formalism of modeling and calculation of a reactive distillation column for the separation of ternary mixture (CO_2 , H_2O , N_2) by MDEA was chosen and studied during the sensitivity analysis by simulations carried out using the software ASPEN plus version 8.

1. Introduction générale

Dans tous les secteurs d'activité et surtout dans l'industrie chimique la préservation de l'environnement est de plus en plus importante. L'industrie chimique a un impact important et permanent sur l'environnement. Les procédés chimiques sont consommateurs d'énergie et de matière première. Une partie significative de l'impact environnemental vient de ces deux besoins parce qu'il faut produire l'énergie des procédés et régénérer des produits notamment les solvants. Ces besoins peuvent être diminués par l'intensification des procédés existants ou par le développement des nouveaux procédés propres.

L'intensification des procédés peut être définie comme une stratégie qui vise à réduire le ratio taille des équipements/capacité de production. Elle a donc comme objectif d'aboutir à de nouvelles technologies et de nouveaux équipements aussi bien que de nouvelles méthodes et procédures de conception de procédé. L'impact attendu d'une telle approche sur les industries de transformation de la matière peut être décliné en cinq points : réduction des coûts, réduction de l'énergie, compacité des équipements, réduction des rejets et augmentation de la sécurité.

La distillation est un des procédés de séparation le plus ancienne et le plus utilisée. La combinaison en un seul appareil des phénomènes de réaction et de séparation, ou distillation réactive, a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et d'industriels de par sa capacité à augmenter la productivité d'un procédé ; les bénéfices qui en découlent s'expriment tout autant en terme d'amélioration de la conversion et de la sélectivité qu'en terme de réduction des coûts énergétiques du procédé ou de recours aux solvants. Ce type de procédé est d'autant plus attractif qu'il répond à l'une des principales tendances industrielles de ces dernières décennies : l'intensification des procédés. Le respect, dès la conception de l'installation, d'un certain nombre de principes conduisant à des gains d'exploitation, de sécurité et de respect environnemental, constitue le cahier des charges de l'intensification des procédés.

2. Objectif du mémoire

Le but de ce travail est de calculer une colonne de distillation réactive et de l'optimiser afin d'intensifier le procédé en question. L'étude se fera par le logiciel Aspen version 8.

Pour bien mener cette contribution, le travail a été présenté dans deux parties distinctes mais complémentaires, à savoir :

Introduction générale-Objectif du mémoire

- Une première partie, purement littéraire, relate l'idée de la distillation réactive comme grande branche de l'intensification des procédés.
- Une deuxième partie dédiée à la modélisation et la simulation de la séparation d'un mélange ternaire azote-eau-dioxyde de carbone en présence du réactif méthyldiethanolamine (MDEA) afin de stocker le CO₂. Le calcul et le dimensionnement de la colonne réactive sera conduit par Aspen version 8.

I.1 Intensification des procédés

I.1.1 Définitions

Les débuts de l'intensification des procédés remontent aux années 1970 où, sous l'impulsion de grands groupes industriels, ont été définis ses premiers objectifs relatifs à la réduction des coûts d'exploitation : l'intensification des procédés est alors définie comme étant l'ensemble des stratégies visant à opérer une réduction radicale de la taille des équipements tout en conservant les mêmes spécifications de production [1].

L'intensification des procédés, longtemps restée méconnue faute d'une communication suffisante et d'une définition précise, peut alors se targuer de quelques spectaculaires réussites industrielles ; ainsi, l'exemple, devenu emblématique, du procédé Eastman Kodak de production d'acétate de méthyle par distillation réactive (figure I.1) réussit la performance de réduire les coûts d'investissement et de fonctionnement par [2].

En 1984, l'accident industriel de l'usine Union Carbide à Bhopal mis l'accent sur la nécessité de réduire les facteurs de risques en évitant la manipulation massive de produits intermédiaires dangereux, et en réduisant l'échelle des appareils aux points critiques du procédé. L'intensification des procédés s'étoffe alors de préoccupations sociétales et environnementales et perd l'aspect restrictif de sa définition originelle. La figure I.1 montre une comparaison sommaire entre un procédé conventionnel et un autre intensifié pour la production d'un même composé en l'occurrence l'acétate de méthyle.

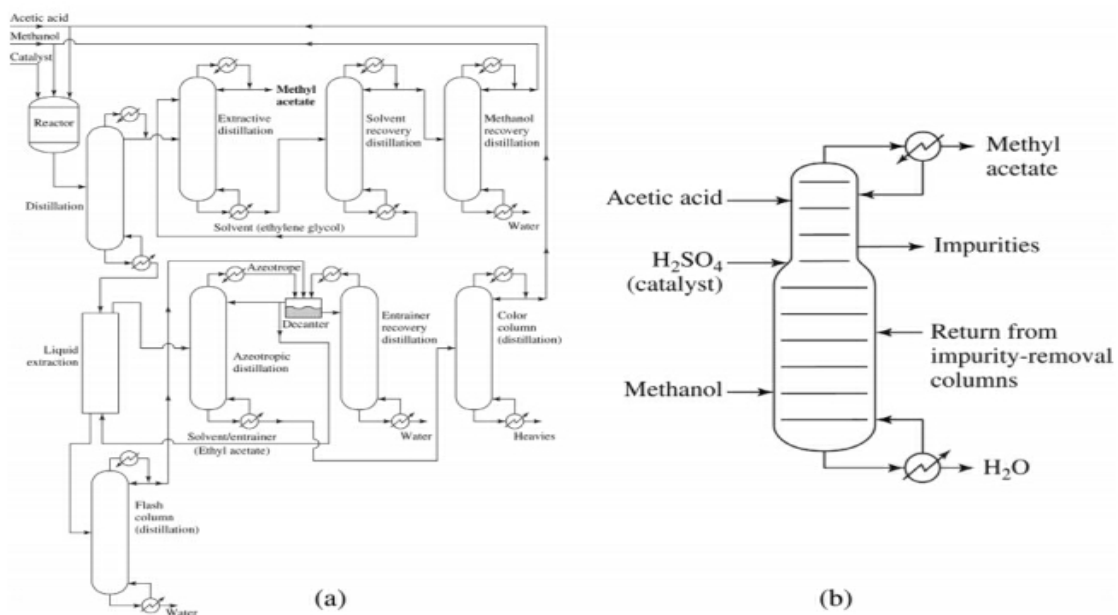


Figure I.1. (a) Procédé conventionnel et (b) intensifié de production d'acétate de méthyle [2]

Le réacteur et les neuf colonnes de séparations associées (plus tous les organes de distribution et d'échange de chaleur inhérents) sont remplacés par une seule colonne de distillation réactive. La section suivante reprend et résume les conclusions des travaux de l'Institut pour un Développement Durable (Institute for Sustainability) - groupe de travail de l'AIChE (American Institute of Chemical Engineers) - visant à promouvoir l'intensification des procédés auprès de la communauté industrielle. Le cas des séparations réactives, composantes de l'intensification des procédés, est ensuite abordé afin d'introduire le principe fondateur, les intérêts et les applications majeures de la distillation réactive.

I.1.2 Pourquoi intensifier un procédé ?

La mise en œuvre d'un procédé intensifié trouve son application naturelle dans le cas où la production d'un produit nouveau est rendu possible grâce à un tel procédé. Par exemple, des réactions fortement exothermiques combinées à des vitesses de réactions très élevées ne peuvent être raisonnablement conduites dans des appareils classiques, mais peuvent être envisagées dans un procédé intensifié, où leur contrôle est facilité.

La conversion, les rendements et la pureté des productions d'un procédé peuvent être fortement accrus par son intensification, entraînent des économies substantielles sur la consommation de matières premières, sur les utilités et sur la complexité des traitements additionnels de séparation. Une amélioration sensible des performances du procédé, et non plus de la production, peut être atteinte à l'aide d'un procédé intensifié ; c'est notamment le cas pour le secteur de la chimie fine et de la pharmacie, auquel ces technologies sont particulièrement bien adaptées. L'intensification des procédés entraîne un gain de sûreté par la réduction du volume des équipements et donc des quantités de matières dangereuses manipulées. La réduction d'échelle minimise non seulement les conséquences d'un incident, mais permet également un meilleur contrôle des appareils. Il a déjà été souligné que l'intensification de procédés permettait une réduction de la consommation énergétique, et donc de son coût ; le bénéfice environnemental est donc augmenté parallèlement au retour sur investissement et l'image des compagnies.

I.1.3 Classification de l'intensification des procédés

La philosophie émanant de l'intensification des procédés laisse la place à de nombreuses et très diverses applications, que Stankiewicz et Moulin (2000) [3] classe selon deux axes (figure I.2)

:

- les équipements (hardware) relevant de l'intensification des procédés peuvent être des réacteurs utilisant une nouvelle technologie. Les microréacteurs en sont sans doute l'application la plus connue ou des appareils non-réactifs mettant en œuvre de façon novatrice mélange, échange de chaleur ou de matière.
- les méthodes (software) relevant de l'intensification des procédés représentent un champ d'étude beaucoup plus vaste, regroupant les réacteurs multifonctionnels (distillation réactive), les séparations hybrides (distillation adsorptive), les sources d'énergies alternatives (micro-ondes) ou diverses méthodes de mesure et de contrôle.

La figure I.2 présente un organigramme de ladite classification

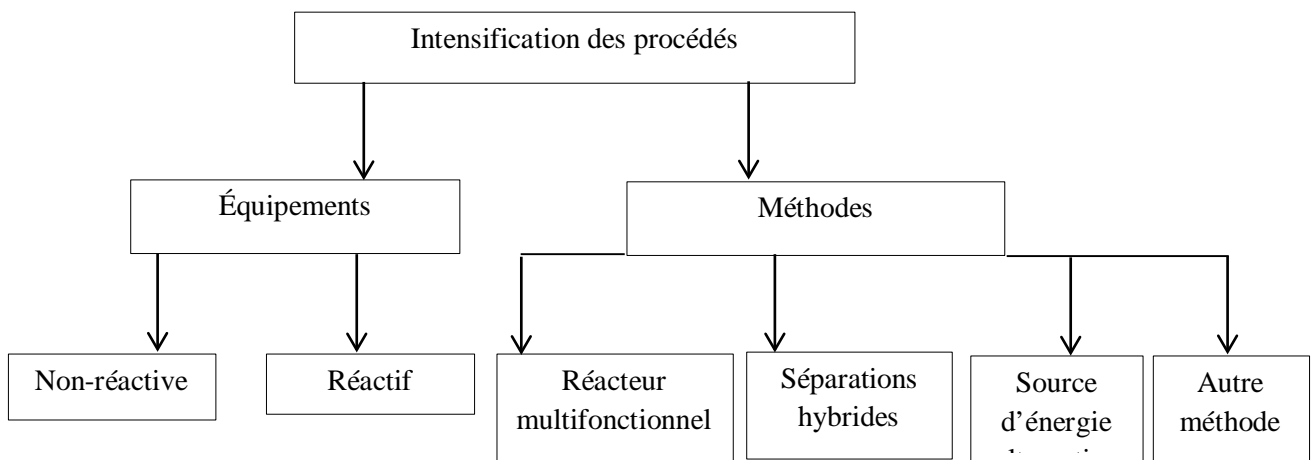


Figure I.2 Classification de l'intensification des procédés suivant méthodes et équipements par Stankiewicz et Moulin [3]

I.1.4 Concept de séparation réactive

Le principe de base d'une séparation réactive repose sur l'utilisation d'un réacteur multifonctionnel, que l'on peut définir comme étant un appareil dans lequel se déroule, en plus de réactions, au moins une opération additionnelle par rapport au réacteur traditionnel. Cela peut concerner le transfert de matière, de chaleur, de quantité de mouvement, des changements de phases. Bien que l'on parle toujours de séparation réactive, un des deux phénomènes de réaction ou de séparation est souvent considéré comme prenant le pas sur l'autre ; deux fonctionnements différents peuvent alors être distingués :

- la séparation peut être au service de la réaction : c'est notamment le cas de la distillation réactive, dont le principe est détaillé dans la section suivante ;

- la réaction peut être au service de la séparation: citons pour exemple le cas de mélanges quasiment à séparer dans une installation classique que l'on isole grâce à l'ajout d'un agent réactif sélectif n'agissant que sur l'un des constituants. Le constituant qui n'a pas réagi est récupéré à l'issue de cette première opération alors que le deuxième constituant ainsi que l'agent réactif sont régénérés par la mise en œuvre de la réaction inverse lors d'une deuxième étape. La réaction est donc utilisée afin d'améliorer la séparation.

La figure I.3 donne un aperçu global sur les phénomènes et phases mis en jeu au sein de réacteurs multifonctionnels.

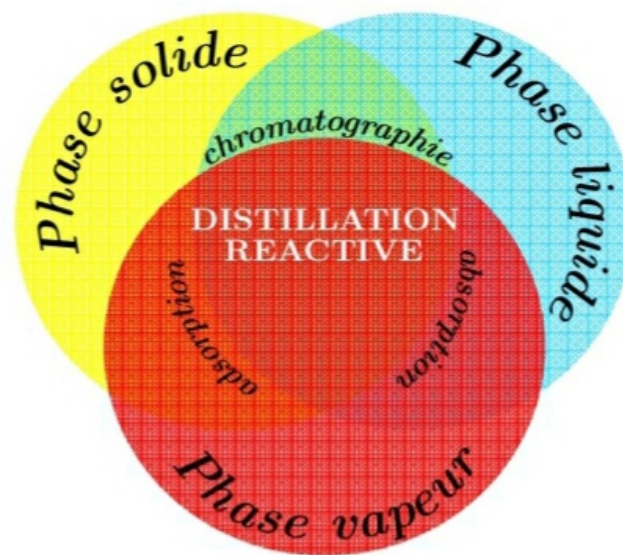


Figure I.4 Phénomènes et phases mis en jeu au sein de réacteurs multifonctionnels

I.2 La distillation réactive

Au sein du vaste champ d'applications que regroupe l'intensification des procédés, il en est un particulièrement attractif, la distillation réactive. Bien que connue depuis plus d'un siècle, ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'elle se voit accorder une place conséquente au sein de la recherche, tant académique qu'industrielle. Ces dernières années ayant permis d'accroître le savoir-faire technologique (internes catalytiques, instrumentation, contrôle. . .) et théorique (notamment grâce au développement de modèles et simulations rigoureuses), le nombre de communications sur la distillation réactive a connu une nette augmentation ; ainsi, alors que **Malone et Doherty** référençaient plus d'un millier de publications (pour moitié des brevets) pour la période 1970-2000, ce sont près de 300 travaux supplémentaires (dont un tiers de brevets) qui ont été publiés entre 2000 et 2003 [4].

I.2.1 Principes et intérêts de la distillation réactive

La distillation réactive, par héritage du concept de séparation réactive, peut être définie comme étant la mise en œuvre simultanée, au sein d'un même appareil, de réactions chimiques et d'une distillation multi-étagée.

Son principe de base repose sur la théorie des équilibres chimiques énoncé dès 1884 par Le Châtelier : lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet. Une réaction endothermique, par exemple, est favorisée par la température car une hausse de celle-ci entraîne le déplacement de l'équilibre réactionnel dans le sens direct ; de même, le retrait d'un produit de réaction déplace la réaction dans le sens de formation de ce produit.

C'est précisément ce dernier cas qui constitue le cœur de la distillation réactive : au fur et à mesure que se déroule la réaction, un constituant est séparé par distillation (écart de volatilité) du reste du mélange de sorte que partant d'un mélange stœchiométrique, les réactifs se trouvent totalement convertis en produits (réaction totale). L'augmentation de la conversion n'est pas le seul avantage de la distillation réactive :

- Augmentation de la sélectivité : le retrait rapide des produits de réaction de la zone réactive permet une augmentation de la sélectivité de la réaction (pas de sous-produits résultant de réactions secondaires) ;
- Intégration énergétique : si la réaction est exothermique, la chaleur de réaction dégagée participe à la séparation du mélange (économies d'utilités au bouilleur) ;
- Facilitation de la séparation : la distillation réactive, bien que définie comme étant une technique de séparation réactive (séparation au service de la réaction), voit la séparation de certains mélanges facilitée par la présence de réactions ;
- Qualité de production accrue : les produits ne sont chauffés qu'une seule fois, réduisant les risques de dégradation thermique ;
- Économie d'échelle : l'équipement du procédé (pompes, vannes, capteurs. . .), pouvant représenter une part considérable du coût du procédé, se trouve réduit ;
- Catalyseur : la température en tout point de la colonne est limitée à la température de bulle du mélange : le risque de dégradation du catalyseur est écarté en même temps que le risque de formation de points chauds.

I.2.2 La distillation réactive, un procédé intensifié et propre ?

Parallèlement à la notion de procédé intensifié s’est développé très récemment les concepts de chimie verte (Green Chemistry) et de procédé propre (GreenEngineering) [5], sur la base des 12 principes de conception d’un tel procédé énoncées par Anastas et Zimmerman (2003) [6], ont évalués les aspects positifs et négatifs de la distillation réactive en vertu de ce concept (tableau I.1). Il en résulte que nombre des aspects intensifiés (réduction du nombre d’équipements, prévention de la formation de sous-produits, intégration énergétique, augmentation des rendements) de la distillation réactive prennent en compte de manière intrinsèque les principes de conceptions des procédés propres. Seuls les aspects spécifiques résultant de l’inéluctable différenciation des méthodes de l’intensification des procédés (intensification > réacteur multifonctionnel > séparation réactive > distillation réactive) pointent parmi les points négatifs. Enfin, un certain nombre de principes sont à évaluer selon le type de production mise en œuvre (dangerosité, recyclage. . .).

Tableau I.1. Aspects positifs et négatifs de la distillation réactive

Principe	caractéristiques de la distillation réactive								
	équipements en nombre réduit	plus d’équipements spécialisés	conception et contrôle complexe	augmente la conversion	facilite des séparations	évite des séparations difficiles	augmente la sélectivité	intégration énergétique	usage réduit de solvant
1			-						
2					+		+		+
3					+	+			+
4				+	+	+	+	+	
5					+				
6	+		-						
7		-							
8	+			+					
9		-							
10	+	+						+	
11	+	-							
12	+								

- Principe 1 : s’assurer que toutes les matières premières et les utilités sont intrinsèquement sûres
- Principe 2 : il est préférable d’éviter la formation d’un effluent plutôt que de le traiter
- Principe 3 : les opérations de séparation et de purification doivent consommer un minimum d’énergie
- Principe 4 : procédés et productions doivent être conçus afin de maximiser les rendements matières, énergétiques et temporels
- Principe 5 : procédés et productions doivent être optimisés en minimisant la consommation de matières premières et d’utilités

- Principe 6 : la valeur intrinsèque des procédés et productions doit influencer sur l'opportunité de leur recyclage
- Principe 7 : la conception doit être faite avec des objectifs de longévité, pas d'immortalité
- Principe 8 : bannir le surdimensionnement des équipements
- Principe 9 : procédés et productions ne doivent pas être formés de matériaux trop divers en vue de leur recyclage
- Principe 10 : procédés et productions doivent être conçus dans un souci d'intégration des flux matières et énergies
- Principe 11 : procédés et productions doivent être conçus afin d'être recyclés après le retrait de leur commercialisation
- Principe 12 : les matières premières et les utilités doivent être renouvelables

I.2.3 Contraintes d'application

Au travers de la présentation du concept d'intensification des procédés ou de succès industriels majeurs de la distillation réactive (acétate de méthyle [7], MTBE [8]), nous pourrions être amenés à penser qu'il serait judicieux d'étendre le concept de séparation réactive à tous les procédés classiques. Cependant, combiner réaction et séparation n'est pas toujours économiquement avantageux, voire dans certains cas techniquement infaisables. Un certain nombre de conditions favorables doivent être réunies afin de prétendre à son applicabilité en distillation réactive :

- de par son principe même, la distillation réactive est particulièrement adaptée aux réactions équilibrées et/ou compétitives ;
- les plages opératoires de température pour la réaction et la séparation¹³ doivent être compatibles entre elles et avec celle du catalyseur ;
- une forte concentration en réactifs doit être maintenue dans la zone réactive tout en y retirant les produits de réaction ;
- la réaction doit être suffisamment rapide afin de limiter le volume de rétention et ainsi limiter la géométrie des colonnes ;
- si le catalyseur est solide, sa durée de vie doit être suffisante afin de ne pas mettre en péril la viabilité économique du procédé

Références bibliographiques

- [1] Ramshaw C. The incentive for process intensification. page 1. 1st International Conference on Process Intensification for Chemical Industry, BHR Group, London, 1995.
- [2] Siirola J.J. An Industrial Perspective on Process Synthesis in "Foundations of Computer-Aided Process Design" L.T. Biegler and M.F. Doherty. AIChE Symposium Series, New York, 1995.
- [3] Stankiewicz A.I. et Moulin J.A. Process intensification: Transforming chemical engineering. Chemical Engineering Progress, january:22–34, 2000.
- [4] Hiwale E.S., Bhate N.V., Mahajan Y.S. et Mahajani S.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends. International Journal of Chemical Reactor Engineering,2, 2004.
- [5] Malone M.F., , Huss R.S. et Doherty M.F. Green chemical engineering aspects of reactive distillation. Environmental Science & Technology, 37(3):5325–5329, 2003.
- [6] Anastas P.T. et Zimmerman J.B. Design through the 12 principles of green engineering. Environmental Science & Technology, 37(5):94–101, 2003.
- [7] Agreda V.H., Partin L.R. et Heise W.H. High-purity methyl acetate via reactive distillation. Chemical Engineering Progress, February:40–46, 1990.
- [8] Hiwale E.S., Bhate N.V., Mahajan Y.S. et Mahajani S.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends. International Journal of Chemical Reactor Engineering,2, 2004.

Introduction

Le CO₂ atmosphérique est souvent indiqué comme une molécule essentiellement néfaste dont il faudrait se débarrasser, en oubliant son effet bénéfique comme source de carbone.

En conséquence, la capture et la séquestration du CO₂ produit par les activités humaines, conduirait à en limiter les émissions et la diminution de l'effet de serre.

Dans cette partie de notre contribution, nous avons tenté de modéliser et simuler la capture du CO₂ chimiquement par distillation réactive. L'outil de calcul est Aspen Plus version 8 en mode dynamique moyennant des programmes optimisés.

II.1 Modélisation du procédé

II.1. a) Hypothèses du modèle

Les différentes hypothèses formulées lors de l'élaboration du modèle sont les suivantes : [1]

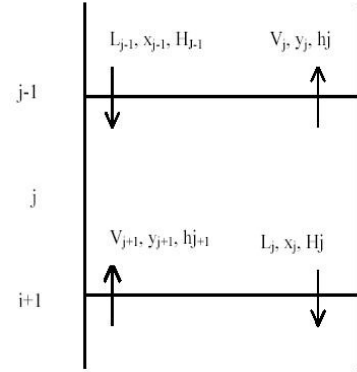
1. Le gaz et le liquide sur chaque plaque sont parfaitement mélangés ;
2. La rétention de vapeur molaire est négligeable par rapport à la rétention de liquide molaire ;
3. Les réactions simples ou complexes se déroulent uniquement en phase liquide et leur vitesse peut être décrit par une ou des expressions cinétiques appropriées (cinétique de premier ordre dans notre cas).
4. La phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse ;
5. La zone réactive est considérée comme une colonne à plusieurs étages ;
6. La zone non réactive est considérée comme une colonne à plusieurs étages ;
7. La diminution de pression le long de la hauteur de colonne est négligeable.

II.1. b) Modèle mathématique

Rappelons que d'une manière générale, le bilan de matière pour un constituant A appartenant à un système géométrique donné s'écrit comme suit : [2]

$$\left| \begin{array}{c} \text{Débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de A} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{Flux de} \\ \text{A entrant} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{Flux de A} \\ \text{sortant} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{Débit de} \\ \text{production} \end{array} \right| \quad (\text{II.1})$$

Cette équation peut être appliquée sur un composant i dans un étage j comme le présente le schéma ci-contre :



$$\frac{d(M_j x_{i,j})}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} + L_{j-1} x_{i,j-1} - V_j y_{i,j} + \Delta R_{i,j} \quad (\text{II.2})$$

(II.2) devient comme suit :

$$M_j \frac{dx_{i,j}}{dt} + x_{i,j} \frac{dM_j}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} + L_{j-1} x_{i,j-1} - V_j y_{i,j} + \Delta R_{i,j} \quad (\text{II.3})$$

L'équation (3) est combinée avec le bilan massique global dans l'étage j

$$\frac{dM_j}{dt} = V_{j+1} - L_j + L_{j-1} - V_j + \Delta R_{i,j} \quad (\text{II.4})$$

Les indices "i" vont de 1 au nombre de composants du mélange

Les indices "j" vont de 1 au nombre de plateaux N

L'équation d'équilibre :

$$y_{i,j} = K_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (\text{II.5})$$

Où K est la constante d'équilibre entre les deux phases liquide et gaz.

De même que l'équation de bilan de matière, le bilan énergétique s'écrit dans la plaque j comme suit :

$$\frac{d(M_j H_{i,j})}{dt} = V_{j+1} h_{i,j+1} - L_j H_{i,j} + L_{j-1} H_{i,j-1} - V_j h_{i,j} \quad (\text{II.6})$$

Après réarrangement l'équation (II.6) devient :

$$M_j \frac{dH_{i,j}}{dt} + H_{i,j} \frac{dM_j}{dt} = V_{j+1} h_{i,j+1} - L_j H_{i,j} + L_{j-1} H_{i,j-1} - V_j h_{i,j} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

M_j : masse molaire du composé dans le plateau j ,

$x_{i,j}$: fraction molaire du constituant i dans le plateau j ,

$H_{i,j}$: enthalpie du constituant i dans le plateau j ,

V_j : débit molaire de la phase gazeuse,

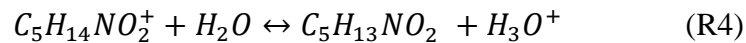
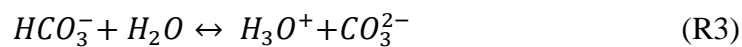
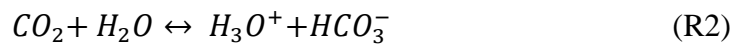
L_j : débit molaire de la phase liquide.

La combinaison des équations (II.2-6) avec un calcul itératif permet de calculer les fractions liquide et vapeur dans chaque constituant à différents plateaux de la colonne. Le programme de 'Newton-Raphson' est utilisé sous Aspen afin d'atteindre cet objectif.

II.2 Simulation

Pour mener correctement le calcul du procédé de distillation réactive, les étapes suivantes ont été appliquées sur le simulateur Aspen plus : [3]

1. Ouvrir un nouveau fichier
2. Spécification des composés : eau, CO₂, N₂ et MDEA (C₅H₁₃NO₂) comme l'indique la capture d'image d'écran de la figure II.1.
3. Utilisation de l'assistant 'Elec' (Elec Wizard) pour définir les électrolytes appartenant au système étudié selon la capture d'image d'écran de la figure II.2.
4. Suppression des réactions ou espèces indésirables et de choisir la méthode des propriétés. Dans le cas de cette étude, aucune modification ne sera apportée. Il s'agit des composés C₅H₁₄NO₂⁺ et CO₃²⁻ et des réactions :



5. Sélection de l'approche de simulation d'électrolyte. Dans le cas de cette étude, tous les composés ont été pris en considération.
6. Enfin pour clôturer la méthodologie de la simulation, une fenêtre récapitulative apparaîtra spontanément. Pour terminer cette partie, il faut fermer la fenêtre de l'assistant d'électrolyte en acceptant de continuer la simulation. Juste après les composants sont définis maintenant selon la figure II.3.
7. Confirmation des constantes de Henry des composés en accédant à la rubrique : Composants | Henry Comps | Global | Feuille de sélection selon la figure II.4.

Partie II. Modélisation et simulation dynamiques d'une distillation réactive pour le stockage du CO₂



Fig.II.1. Spécification des composés

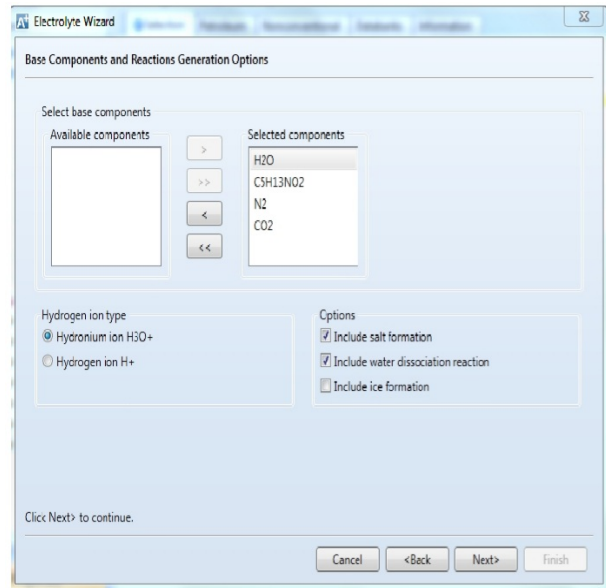


Fig.II.2. Définition des électrolytes

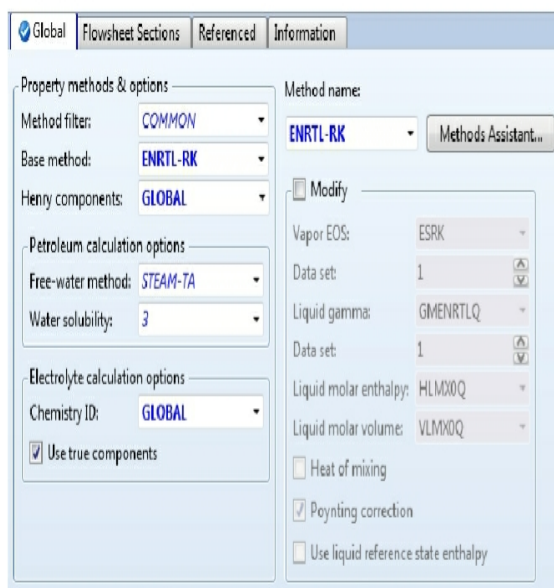


Fig.II.3. Récapitulatif et validation

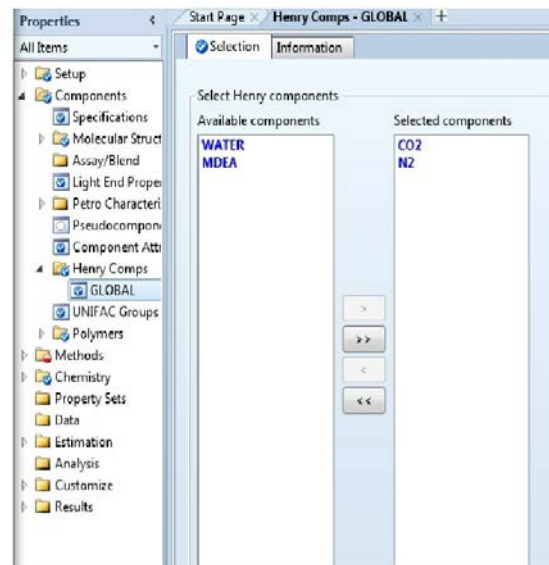


Fig.II.4. Confirmation des constantes de Henry

- Confirmation des méthodes et les paramètres en utilisant le la touche F4 pour confirmer la méthode de base dans la section Méthodes | Spécifications | Fichier selon la figure II.5

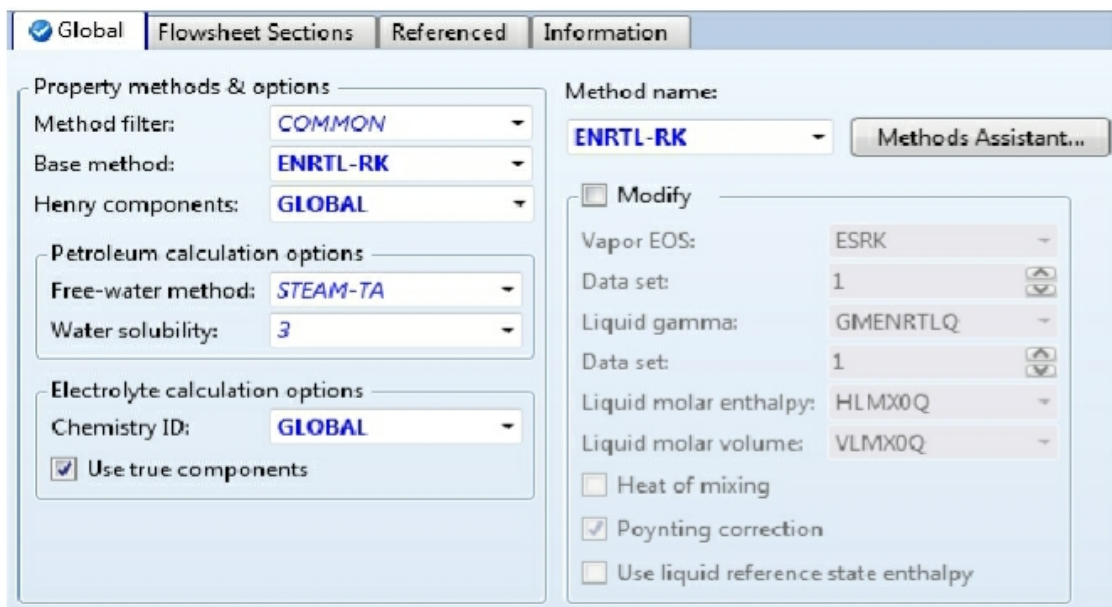


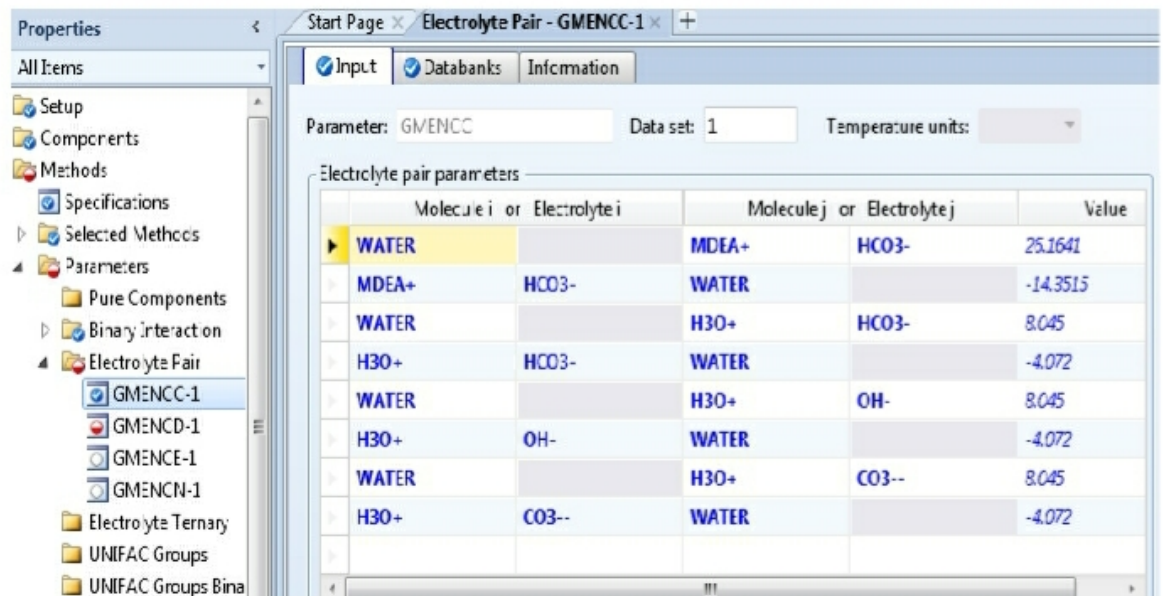
Fig.II.5. Confirmation des méthodes et les paramètres

- Pour confirmer les interactions binaires entre les composés, le logiciel offre plusieurs possibilités dont la plus simple consiste à appuyer 3 fois consécutives sur la touche F3. L'image suivante apparaîtra suite à cette manœuvre.

Component i	CO2	N2
Component j	WATER	WATER
Temperature units	C	C
Source	ENRTL-RK	BINARY
Property units	bar	bar
A _{ij}	159.2	164.994
B _{ij}	-8477.71	-8432.77
C _{ij}	21.9574	21.558
D _{ij}	0.00578075	0.00843624
T _{LOWER}	0.15	0.15
T _{UPPER}	226.85	72.85
E _{ij}	0	0

Fig.II.6. Interactions binaires entre composés

10. Pour l'affichage des paires d'électrolytes, il est plus simple d'appuyer deux fois sur la touche F4 pour faire apparaître l'image de la figure suivante :



Molecule i or Electrolyte i	Molecule j or Electrolyte j	Value
WATER	MDEA+	25.1641
MDEA+	HCO3-	-14.3515
WATER	H3O+	8.045
H3O+	HCO3-	-4.072
WATER	H3O+	8.045
H3O+	OH-	-4.072
WATER	H3O+	8.045
H3O+	CO3--	-4.072

Fig.II.7. Affichage des paires d'électrolytes

11. Création du schéma du procédé (flowsheet) en accédant à la barre de simulation pour faire apparaître la photo de capture d'écran suivante :

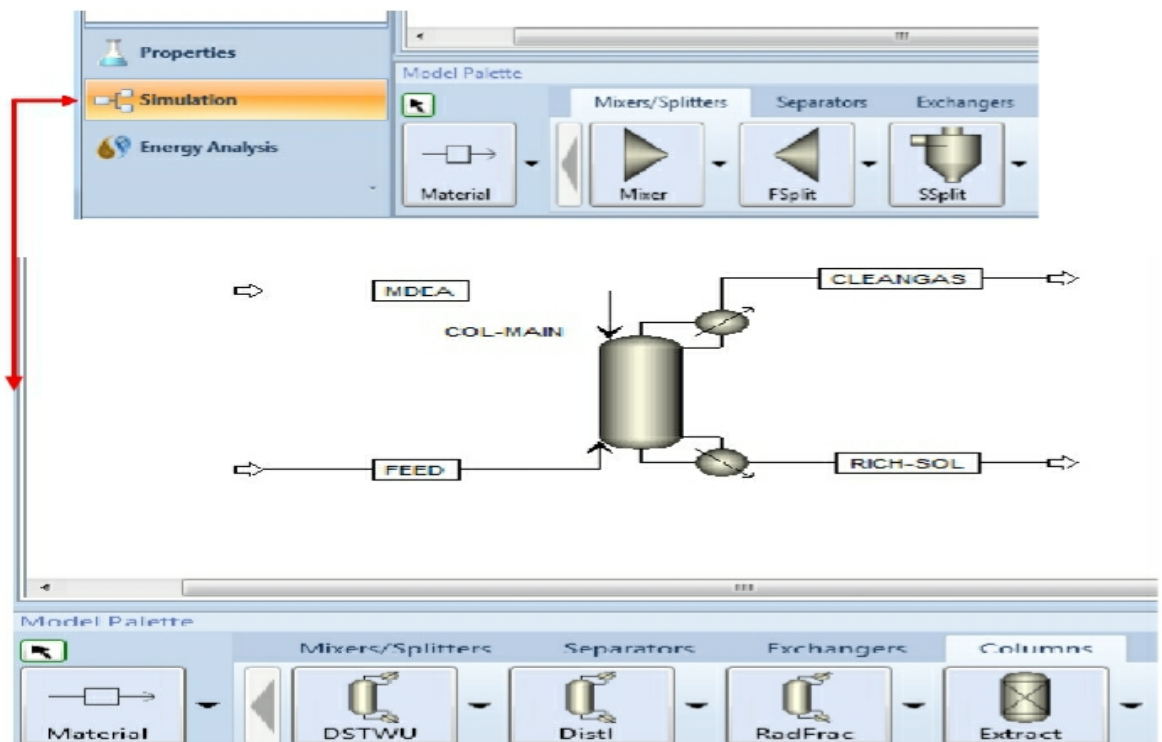


Fig .II.8. Flowsheeting du procédés

12. Spécification des flux en cliquant double sur le segment 'flux FEED' pour spécifier la température, la pression, le débit total et la composition du flux FEED comme il indiqué par la figure suivante :

Specifications

Flash Type: **Temperature** Pressure

State variables

Temperature: 40 C

Pressure: 10 bar

Vapor fraction:

Total flow basis: Mole

Total flow rate: 2500 kmol/hr

Solvent:

Composition

Mole-Frac

Component	Value
WATER	
CO2	0.15
N2	0.85
MDEA	
MDEA+	
H3O+	
HCO3-	
OH-	
CO3--	
Total:	1

Fig.II.9. Spécification du flux d'alimentation

13. Spécification du flux de MDEA en accédant à la rubrique : Streams | MDEA | Entrée | Feuille mixte. Spécifiez la température, la pression, le débit total, la composition et le solvant, comme indiqué ci-après :

Specifications

Flash Type: **Temperature** Pressure

State variables

Temperature: 40 C

Pressure: 10 bar

Vapor fraction:

Total flow basis: Mole

Total flow rate: 10000 kmol/hr

Solvent: WATER

Composition

Mole-Conc mol/cc

Component	Value
WATER	
CO2	
N2	
MDEA	0.003
MDEA+	
H3O+	
HCO3-	
OH-	
CO3--	
Total:	0.003

Fig.II.9. Spécification du MDEA

14. Accès à la feuille 'Options Flash' pour la spécification des phases valides comme liquide uniquement. Cette option signifie que, lors de la spécification de la température, de la pression et de la concentration d'un flux, le flux sera uniquement liquide.
15. Introduction des réactions en accédant au dossier 'Reactions' dans le volet de navigation de simulation. Il serait indispensable de cliquer après sur le bouton 'Nouveau' et de sélectionner 'REAC-DIST' comme type comme le stipule la figure suivante :

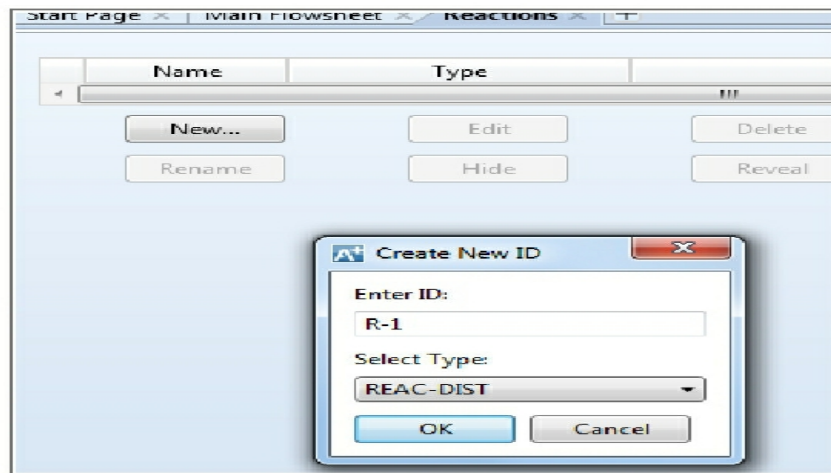


Fig.II.10. Introduction des réactions

16. Pour ce processus, il existe 5 réactions individuelles à introduire dans le groupe de réaction R-1. Sous le groupe de réaction nouvellement créé (R-1), on fait rentrer les nouvelles réactions : R2-5. La figure suivante visualise le résultat :

	Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry
>	1	EQUIL	MDEA+ + WATER <--> MDEA + H3O+
>	2	EQUIL	2 WATER <--> H3O+ + OH-
>	3	EQUIL	HCO3- + WATER <--> H3O+ + CO3--
>	4	KINETIC	CO2 + OH- --> HCO3-
▶	5	KINETIC	HCO3- --> CO2 + OH-

Fig.II.11. Introduction des 5 réactions

17. Cinétique de la réaction : pour la réaction 4, entrez une valeur de $k = 4.3 \times 10^{13}$ pour et une énergie d'activation E de 13300 cal/mol (Fig.12-R1). Pour la réaction 5 (Fig.12-R2), entrez une valeur de 3.75×10^{14} pour k et une valeur de 25300 cal/mol pour l'énergie d'activation E. En ce qui concerne les réactions R1-3, il faut saisir les paramètres d'équilibre. Pour cela, il est indispensable d'introduire les constantes d'équilibre (K_{eq}) du fichier à partir d'une expression intégrée, puis entrez les valeurs pour A, B, C et D. Ceci est illustré ci-dessous.

The figure displays four screenshots of a software interface for defining reaction parameters, labeled R-1 through R-4.

- R-1:** Kinetic parameters for reaction 4) CO2 + OH- -> HCO3-. The interface shows the "Kinetic" tab selected. The "Power Law kinetic expression" is chosen. The kinetic factor is set to $k(T/T_0)^n e^{-(E/R)(1/T-1/T_0)}$. The parameters are: $k = 4.3e+13$, $n = 0$, $E = 13300$ cal/mol, and $T_0 = C$. The basis is "Molarity".
- R-2:** Kinetic parameters for reaction 5) HCO3- -> CO2 + OH-. The "Kinetic" tab is selected. The "Power Law kinetic expression" is chosen. The kinetic factor is set to $k(T/T_0)^n e^{-(E/R)(1/T-1/T_0)}$. The parameters are: $k = 3.75e+14$, $n = 0$, $E = 25300$ cal/mol, and $T_0 = C$. The basis is "Molarity".
- R-3:** Equilibrium parameters for reaction 1) MDEA+ + WATER <-> MDEA + H3O+. The "Equilibrium" tab is selected. The "Equilibrium parameters" section is active. The reacting phase is "Liquid" and the Keq basis is "Mole gamma". The temperature approach to equilibrium is 0 C. The "Compute Keq from built-in expression" option is selected. The built-in Keq expression is $\ln Keq = A + B/T + C \ln(T) + DT$, with parameters: $A = -9.42$, $B = -4235$, $C = 0$, and $D = 0$.
- R-4:** Equilibrium parameters for reaction 2) 2 WATER <-> H3O+ + OH-. The "Equilibrium" tab is selected. The "Equilibrium parameters" section is active. The reacting phase is "Liquid" and the Keq basis is "Mole gamma". The temperature approach to equilibrium is 0 C. The "Compute Keq from built-in expression" option is selected. The built-in Keq expression is $\ln Keq = A + B/T + C \ln(T) + DT$, with parameters: $A = 133$, $B = -13446$, $C = -22.477$, and $D = 0$.

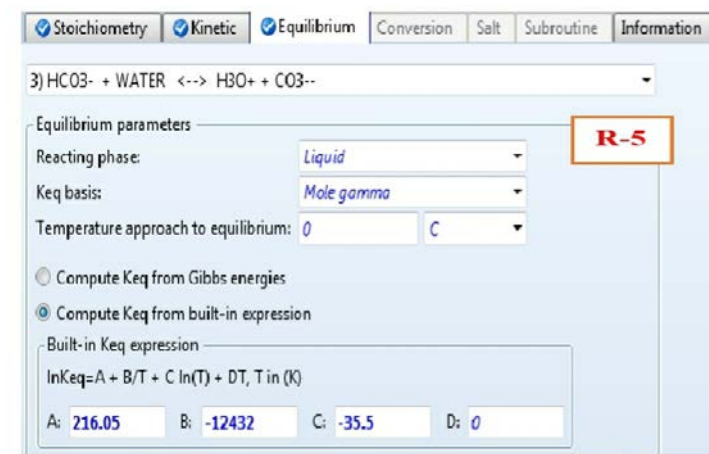


Fig.II.12. Introduction des paramètres des réactions R-1-5

18. Spécification des conditions de fonctionnement de la colonne. Pour cela, il faut utiliser le bloc | COL-MAIN | Spécifications | Configuration | Fiche de configuration.
Après plusieurs essais, nous avons choisis un nombre de plateaux de 30. Aucun pour le condenseur et aucun pour le rebouilleur.
19. Pour les conditions physiques du système, nous avons spécifié la pression à 10 bar pour l'étage supérieur/condenseur.
20. Pour le volume du liquide retenu dans la colonne, nous l'avons fixé à 100 L dans la rubrique suivante :

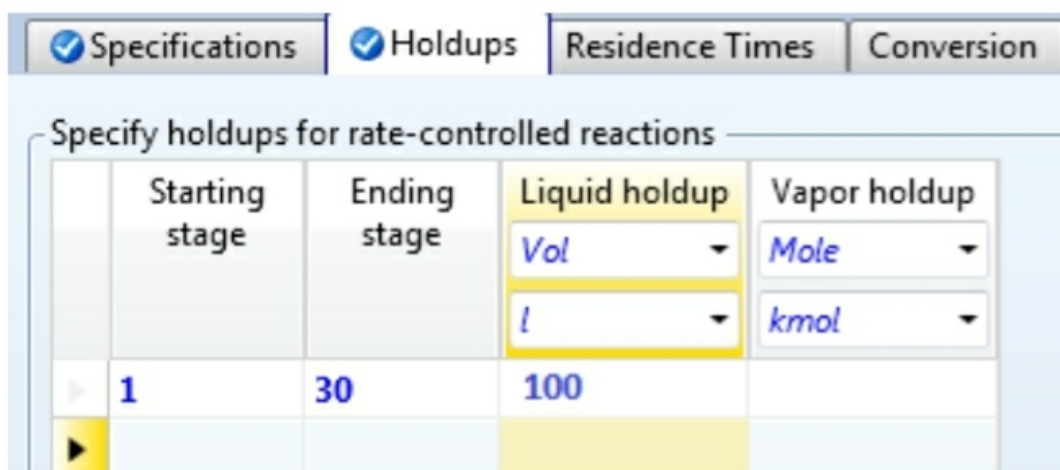


Fig.II.13. Attribution du volume de la phase liquide

21. La dernière étape consiste à appliquer l'algorithme de Newton pour le calcul du nombre de plateau de la colonne à distiller. Le nombre étant fixé à 30, les inconnus seront les débits molaires des différents constituants du système (Blocks | COL-MAIN | Convergence | Convergence | Basic sheet. Change Algorithm to Newton). La figure suivante montre la façon d'introduire le programme :

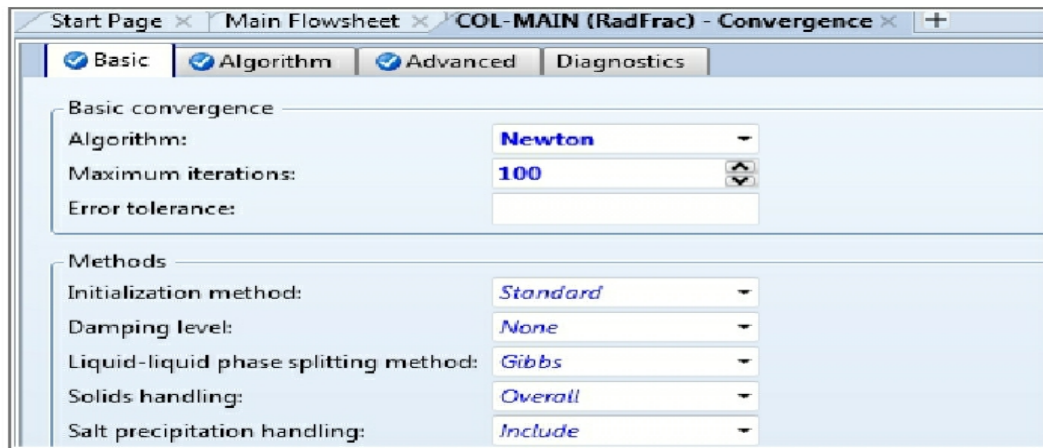


Fig.II.14. Algorithme de Newton

22. Pour visualiser les résultats de la simulation, on dirige le logiciel vers la rubrique : Results Summary | Streams | Material sheet. Le résultat s'affiche comme suit :

	CLEANGAS	FEED	MDEA
▶ Mole Flow kmol/hr			
▶ WATER	16	0	9238
▶ CO2	59.1306	375	0
▶ N2	2123	2125	0
▶ MDEA	0.00087943	0	760.869
▶ MDEA+	0	0	0.558496
▶ H3O+	0	0	3.83306e-09
▶ HCO3-	0	0	0
▶ OH-	0	0	0.558496
▶ CO3--	0	0	0
▶ Total Flow kmol/hr	2199.57	2500	10000
▶ Total Flow kg/hr	62397.4	76032.3	257170
▶ Total Flow l/min	95277.6	107765	4230.15

Fig.II.15. Résultats de la simulation

II.3 Paramétrage du procédé-discussion des résultats

II.3.1 Effet de la température

La figure II.16 présente les résultats de l'effet de la température des courants d'alimentation sur la conversion du CO₂ dans la colonne de distillation réactive.

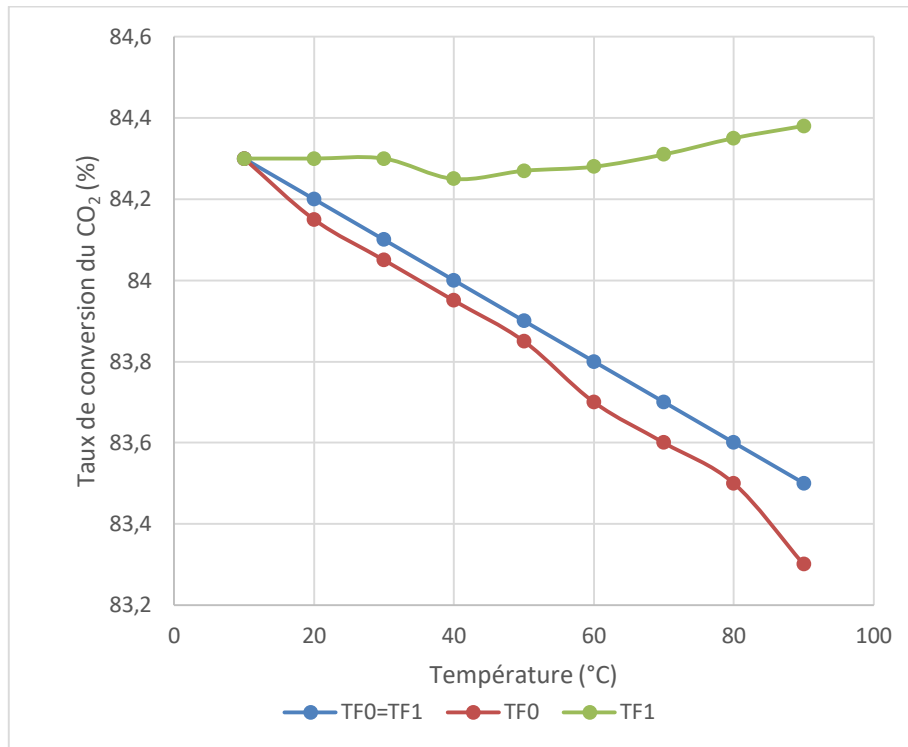


Fig.II.16. Effet de la température du courant d'alimentation

D'une manière générale, l'augmentation de la température d'alimentation, même légère soit-elle, diminue naturellement la conversion des réactifs. La température dans la colonne étant d'environ 40°C, il est opportun d'alimenter le réactif avec une température proche de la température de la colonne (TF0=TF1), ce qui se traduit déséquilibre entre les phases. À une température plus élevée, l'équilibre se déplacera en faveur de la formation du gaz [4]. Ainsi, la composition de vapeur à l'intérieur du plateau augmentera. Le but recherché est que la réaction se produise en phase liquide, cela réduira la conversion du CO₂.

L'introduction d'une alimentation à une température plus basse affectera moins l'équilibre de phase à l'intérieur de la colonne.

Les variations, TF0 et TF0 = TF1, affectent la conversion car elle diminue avec l'augmentation de la température d'alimentation. La variation de TF1 est insensible à la conversion du CO₂ car la conversion reste constante.

II.5.2 Effet du nombre d'étages

La figure II.17 présente les résultats de l'effet du nombre de plateaux sur la conversion du CO₂ dans la colonne RD.

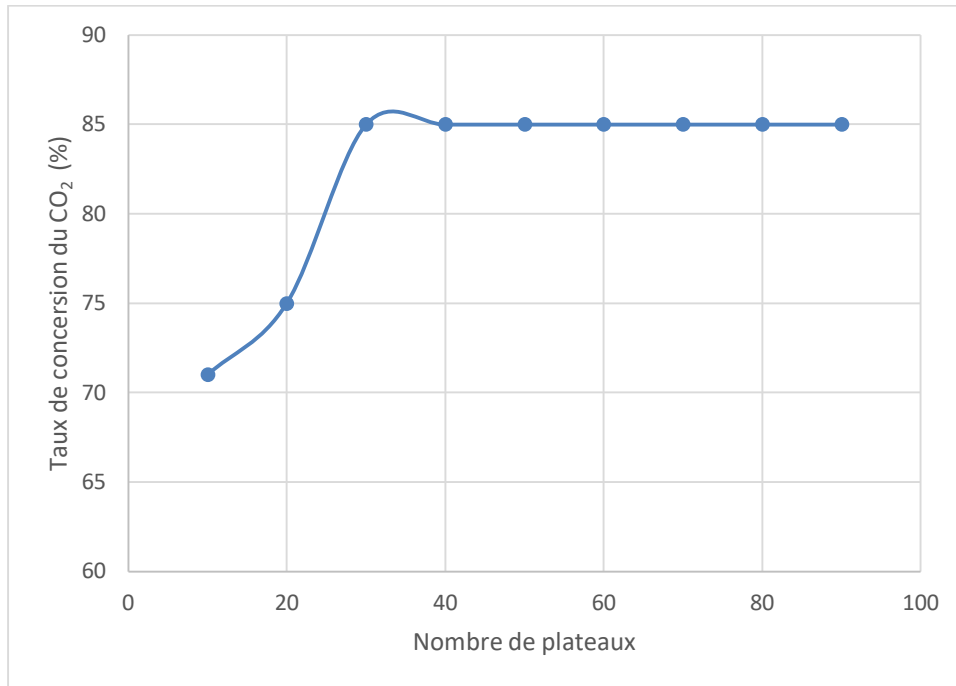


Fig.II.17. Effet du nombre d'étages

Comme mentionné précédemment, tous les plateaux de la colonne sont réactifs. Par conséquent, une augmentation du nombre d'étapes améliore la conversion. On peut voir de 10 à 30 plateaux, la conversion du CO₂ augmente de 72 à 85%. Cependant, l'augmentation de 30 à 50 plateaux n'est pas vraiment efficace, puisque le taux de conversion reste pratiquement constant. En effet, l'augmentation des plateaux augmentera la taille de la colonne RD et donc on aura un temps de séjour plus long. Par conséquent, le nombre optimal d'étapes pour ce cas est de 30.

Références bibliographiques :

- [1] F. M. Kerton, *Alternative Solvents in Organic Chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.
- [2] K. T. K. Kojima, *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method vol. 3, vol. III*, Tokyo: Elsevier, 1979.
- [3] Aspen Technology, Inc. ("AspenTech") *Hanbook*.
- [4] R. K. R. Taylor, "Modelling Reactive Distillation," *Chemical Engineering Science*, no. 55, pp. 5183-5229, 2000.

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons présenté l'intérêt de la distillation réactive par rapport aux procédés conventionnels. Effectivement, un modèle mathématique se basant sur la méthode itérative de Newton-Raphson a été appliquée sur des bilans de matière et d'énergie pour le calcul de la composition du mélange à séparer. Ce dernier est un ternaire (CO_2 , H_2O , N_2) inséparable par distillation réactive ou autre méthode physique. L'introduction du MDEA comme réactif permettra non seulement la séparation du mélange mais aussi le stockage du CO_2 . Une capture à double bénéfice : (i) usage énergétique et (ii) limitation de l'effet de serre. La procédure a été réalisée par Aspen sous le module RadFrac, outil puissant de modélisation et simulation en régime transitoire, pour la facilité d'utilisation et la vitesse de calcul.

Les résultats de simulation dynamique du système réactif étaient satisfaisants compte tenu de l'évolution favorable des variables d'état et le taux de conversion du CO_2 en fonction du temps. En chiffre, le taux de conversion était de 85% moyennant un nombre de plateaux 'réactifs' égal à 30.

Les effets de la température et du nombre de plateaux ont été pris en considération en étudiant leurs impacts sur le taux de conversion. En effet, les calculs montrent que le taux de conversion augmente avec l'augmentation de température et le de nombre de plateaux. Résultat en harmonie total avec les principes de la thermodynamique des équilibres et le génie de la réaction chimique. D'autres paramètres peuvent être étudiés si l'on dispose de données réelles et de machines robustes permettant la réalisation des simulations en des temps acceptables.