EXEMPLE D'APPLICATION DES LOGICIELS

BATCHREACTOR ET BATCHCOLUMN DANS PROSIMPLUS

PRODUCTION DU THYMOL

OBJECTIFS DE CET EXEMPLE
L'intérêt principal de cet exemple est de présenter l'utilisation des logiciels BatchReactor et BatchColumn dans l'environnement de simulation ProSimPlus.

DIFFUSION	☑ **Libre Internet**	☐ **Réservée clients**	☐ **Restreinte**	☐ **Confidentielle**

FICHIERS CORRESPONDANTS	*PSPS_EX_FR-Thymol-Production.pmp3* *Thymol Reactor.pbpr* *Thymol Distillation Column.pbpc*

Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

TABLE DES MATIERES

1. MODELISATION DU PROCEDE 3
1.1. Présentation du procédé 3
1.2. Schéma du procédé 3
1.3. Constituants 4
1.4. Modèle thermodynamique 4
2. SIMULATION 5
2.1. Description du procédé 5
2.1.1. Réacteur 7
2.1.2. Colonne 12
2.2. Résultats 16
2.2.1. Accès aux résultats des simulations batch 16
2.2.2. Réacteur 17
2.2.3. Colonne 19
3. BIBLIOGRAPHIE 20

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

1. MODELISATION DU PROCEDE

1.1. Présentation du procédé

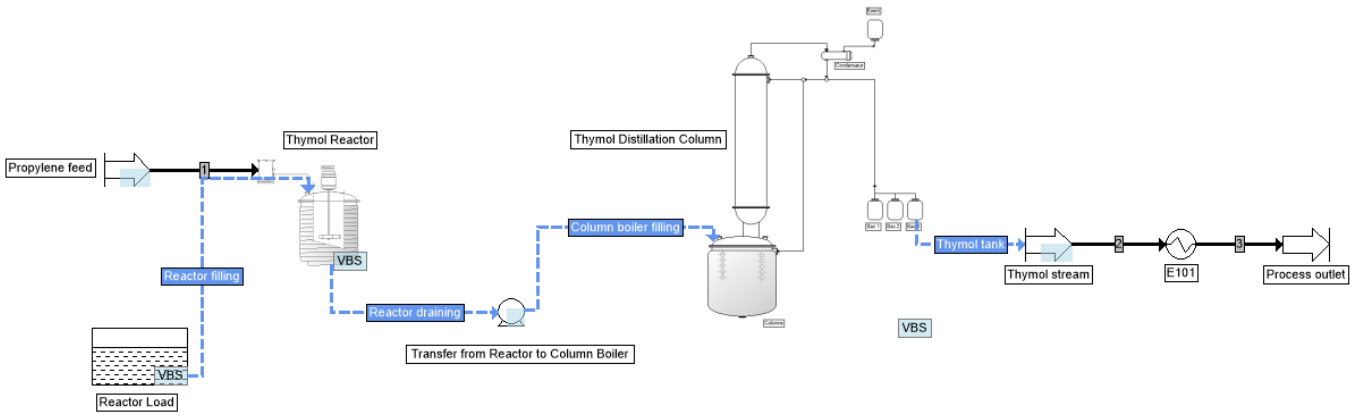
Le thymol est un phénol contenu dans l'huile de thym et dans les huiles essentielles (volatiles) de plusieurs autres plantes. Il se présente sous forme de cristaux incolores avec une odeur aromatique caractéristique. Il est soluble dans les alcools, le gras et l'huile et peu soluble dans l'eau. On l'utilise notamment pour ses propriétés antiseptiques, antibactériennes et antifongiques ainsi que pour stabiliser les préparations pharmaceutiques.

Cet exemple présente un procédé de production du thymol. La synthèse et la distillation sont opérées en mode batch. Le mode opératoire de la synthèse comprend deux étapes. Durant la première étape l'un des réactifs est alimenté. Dans la seconde étape, la réaction est poursuivie sans alimentation. La purification du thymol et la récupération du m-crésol n'ayant pas réagi sont réalisées par une distillation batch. Le mode opératoire comprend cinq étapes : remplissage de la colonne, classement des produits par un reflux total, coupe m-crésol, inter-coupe et coupe thymol. Les éléments technologiques liés aux systèmes de chauffe du bouilleur sont pris en compte (double-enveloppe et serpentin).

Des informations détaillées sur les simulations du réacteur et de la distillation batch peuvent être trouvées dans une série de trois exemples traitants de la synthèse et de la purification du thymol. Le premier exemple « SIMKIN_EX_FR - Thymol » permet d'identifier les paramètres des réactions chimiques. Le second exemple « BATCHREA_EX_FR - Thymol » traite de la synthèse du thymol. Le troisième exemple « BATCHCOL_EX_FR - Thymol » traite de la purification du thymol à l'issue de sa synthèse.

Dans le cadre de cet exemple, la simulation est effectuée dans l'environnement ProSimPlus, les simulations du réacteur et de la distillation en mode batch étant effectuées en utilisant respectivement les logiciels BatchReactor et BatchColumn, exécutés à partir du simulateur de procédés continus en régime permanent ProSimPlus. L'intérêt de cet exemple est de montrer comment il est possible d'enchainer la simulation d'un procédé intégrant des parties continues et des parties batch à l'aide des logiciels ProSim.

1.2. Schéma du procédé



Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

1.3. Constituants

Les constituants pris en compte dans les simulations sont :

Nom	Formule	Numéro CAS
Propylène(*)	C_3H_6	115-07-1
m-crésol(*)	C_7H_8O	108-39-4
Thymol(*)	$C_{10}H_{14}O$	89-83-8
3-methyl-2-isopropylphenol (3M2P)	$C_{10}H_{14}O$	-
1-methyl-3-hydroxy-5-isopropyl benzène (3M5P)(*)	$C_{10}H_{14}O$	3228-03-3
1-methyl-3-hydroxy-6-isopropyl benzène (3M4P)(*)	$C_{10}H_{14}O$	3228-02-2

Les constituants suivis d'un astérisque proviennent de la base de données standard de Simulis Thermodynamics. Les propriétés thermodynamiques stockées dans cette base de données sont issues de la base DIPPR [ROW17].

Le constituant 3M2P (3-methyl-2-isopropylphenol) a été créé en clonant le constituant thymol de la base de données standard. Seulement le nom, le numéro CAS, le point normal d'ébullition et la pression de vapeur saturante ont été modifiés :

- ✓ Nom IUPAC : 3M2P
- ✓ Nom spécifique : 3-methyl-2-isopropylphenol
- ✓ Numéro CAS : 55000-01-6 (numéro arbitraire)
- ✓ Température normale d'ébullition : 501,1 K
- ✓ Pression de vapeur saturante :
  - Corrélation : Equation #99
  - T_{min} : 50 K
  - T_{max} : 700 K

$$Ln(P^0) = 20{,}88 - \frac{7569}{T + 30{,}15}$$

Pour afficher dans l'interface du logiciel les acronymes des constituants à la place de leur nom complet dans la base de données standard, les acronymes 3M2P, 3M4P et 3M5P sont spécifiés comme « Nom IUPAC » des constituants correspondants. Ceci permet de conserver les noms définis dans « Nom spécifique ».

1.4. Modèle thermodynamique

Le profil thermodynamique « Idéal » a été retenu dans cet exemple.

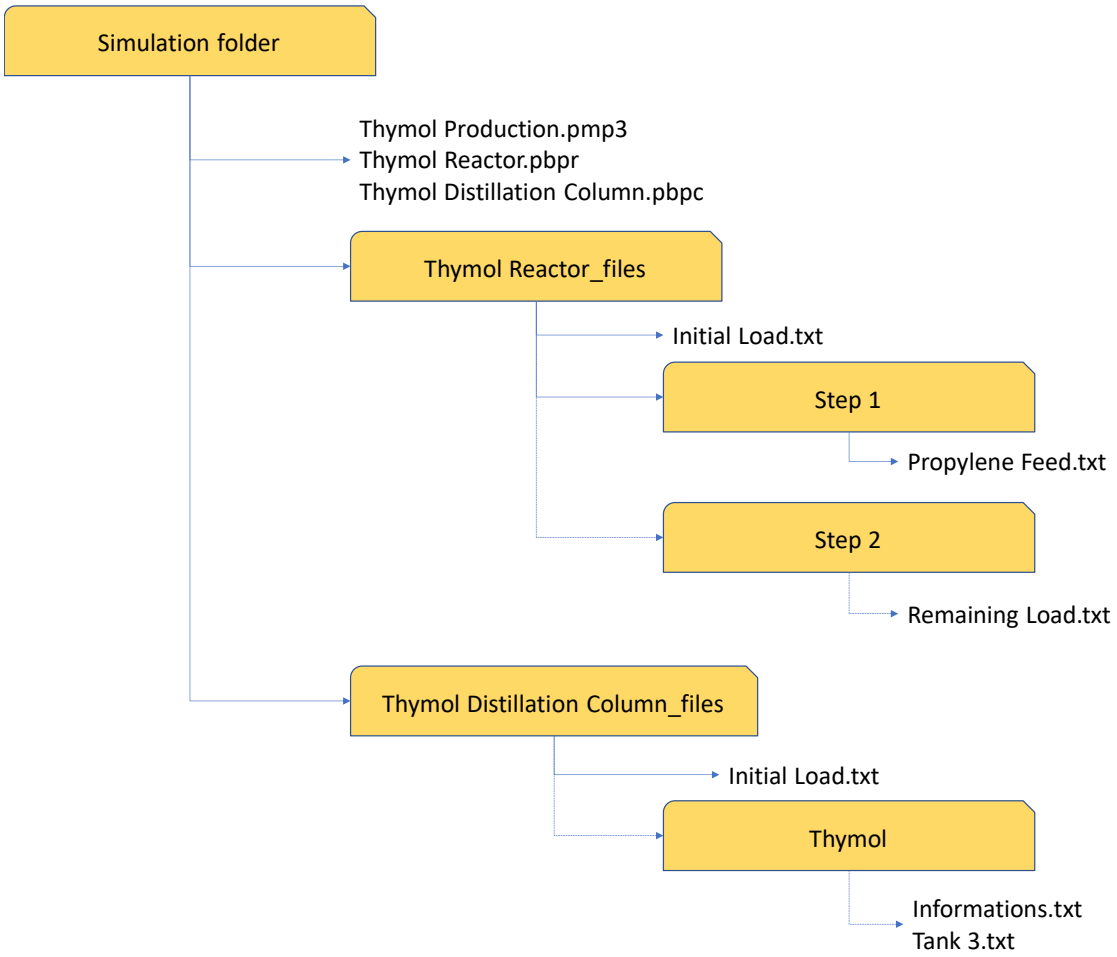
Les « calculator » Simulis Thermodynamics décrits dans ProSimPlus, BatchReactor et BatchColumn sont identiques en termes de constituants et de profil thermodynamique.

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2. SIMULATION

2.1. Description du procédé

Le procédé comprend des modules de simulation batch (le réacteur « Thymol Reactor », et une colonne, « Thymol Distillation Column ») ainsi que des modules en régime permanent (l'alimentation « Thymol stream » et le consignateur de température « E101 »). Les fichiers de simulation ProSimPlus, BatchReactor et BatchColumn doivent être placés dans le même répertoire de travail. Pour chaque opération unitaire batch, un répertoire du même nom que le fichier de simulation de l'opération unitaire suivi de « _Files » doit être présent. Ces dossiers contiennent les fichiers qui vont permettre d'échanger les informations entre ProSimPlus et les logiciels BatchReactor et BatchColumn. La structuration des informations est présentée sur le schéma ci-après.



Les caractéristiques de la charge du réacteur sont définies dans le module Windows Script de ProSimPlus « Reactor Load ». L'utilisateur spécifie la charge dans les paramètres de ce module, qui sont ensuite transférés dans le fichier « Initial Load.txt » utilisé par BatchReactor.

Le module d'alimentation ProSimPlus « Propylene Feed » permet de modifier automatiquement les paramètres de l'alimentation en propylene effectuée durant l'étape « Step 1 » de la simulation du réacteur. Le transfert d'informations entre les données renseignées dans ce module d'alimentation et le fichier « Propylene Feed.txt » est effectué dans l'onglet « Script » de l'alimentation « Propylene Feed ».

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

A l'issue de la synthèse du Thymol, le réacteur est vidangé vers le bouilleur de la colonne. Cette vidange est représentée grâce à un module Windows Script de ProSimPlus « Transfer from Reactor to Column Boiler » qui récupère les informations générées par BatchReactor (fichier « Remaining Load.txt ») et les transfère dans le fichier « Initial Load.txt » utilisé par BatchColumn.

A l'issue de la simulation de la colonne batch, le contenu du bac de distillation « Thymol » est utilisé pour générer une alimentation continue. Ce transfert d'information est effectué dans l'onglet « Script » de l'alimentation « Thymol Stream ». Il est supposé que les batchs sont enchainés de façon à ce que cette alimentation puisse être considérée comme continue.

Le nom de l'opération unitaire BatchReactor ou BatchColumn doit être identique au nom de base (nom sans extension) du fichier de simulation correspondant (« Thymol Reactor » pour le fichier « Thymol Reactor.pbpr » et « Thymol Distillation Column » pour le fichier « Thymol Distillation Column.pbpc »).

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

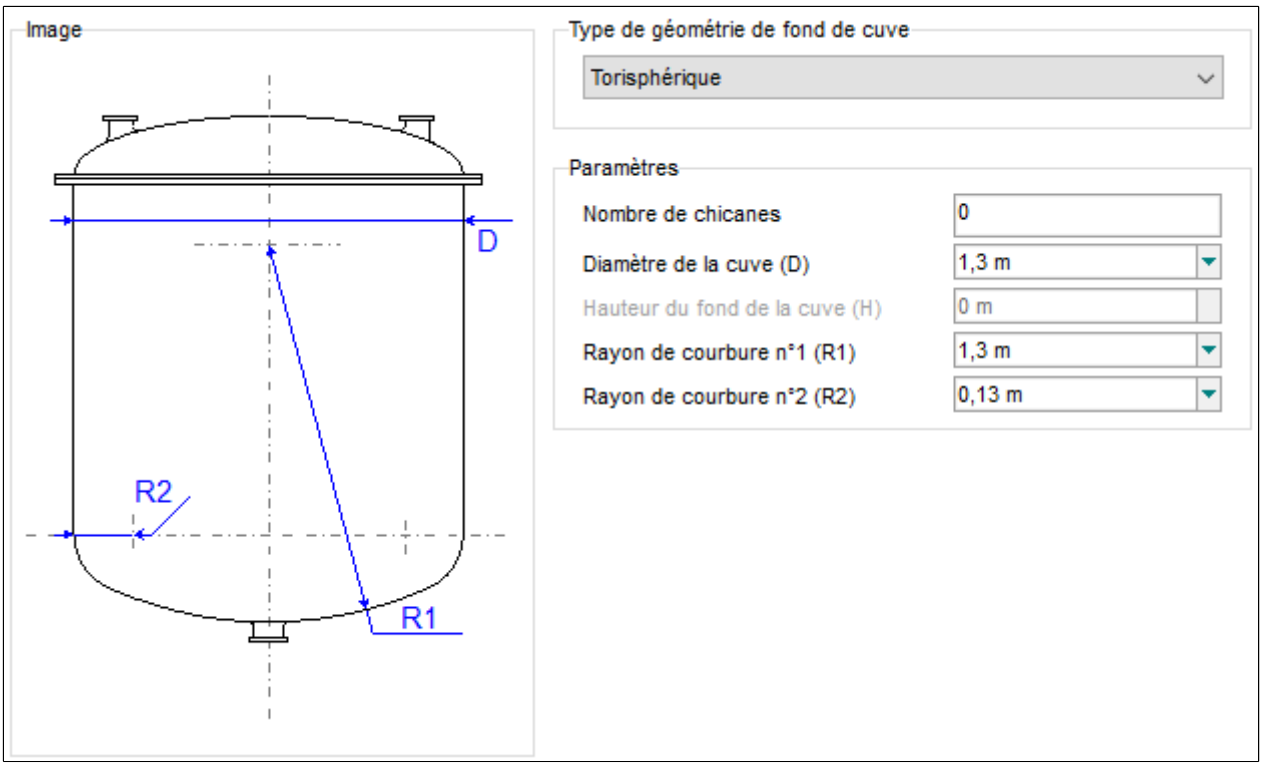
2.1.1. Réacteur

Le réacteur utilisé pour la synthèse du thymol est un réacteur monophasique liquide.

Les conditions initiales sont présentées ci-dessous :

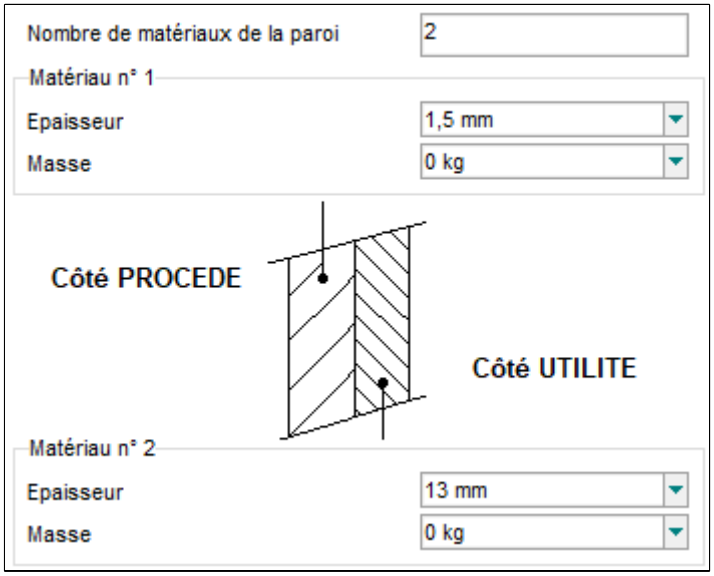
Conditions initiales	
Température	25°C
Pression	12 atm
Charge initiale	
Charge totale	1 486 kg
Propylène	2% massique
m-crésol	98% massique

La géométrie du bas de cuve est décrite dans l'écran ci-dessous :



Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

Le réacteur est en acier vitrifié.



La conductivité thermique de l'acier (matériau 2) est considérée comme étant égale à 52,25 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et celle de l'émail (matériau 1) à 1,161 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les conductivités thermiques sont spécifiées pour chaque étape.

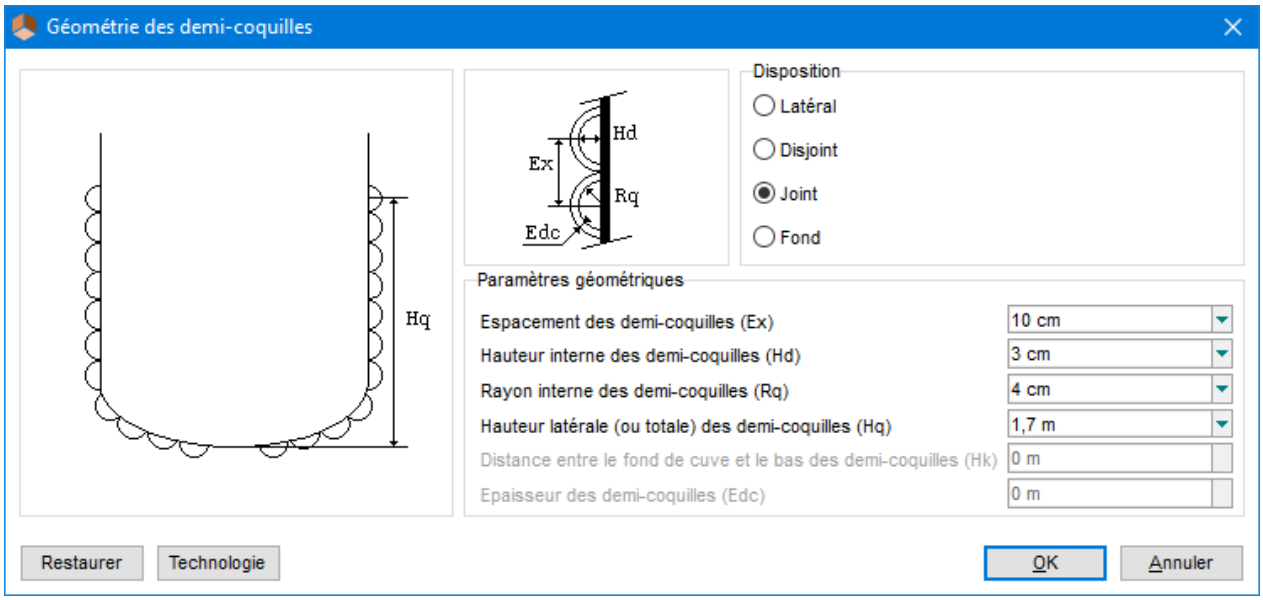
Les alarmes sont les suivantes :

	Volume	Température
Minimum	1 l	0°C
Maximum	3 m^3	40°C

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.1.1. Dispositif de refroidissement

Le réacteur est équipé d'un dispositif d'échange par la paroi (demi-coquilles) dont les caractéristiques sont données ci-dessous :



Le fluide thermique utilisé est le même pour les deux étapes :

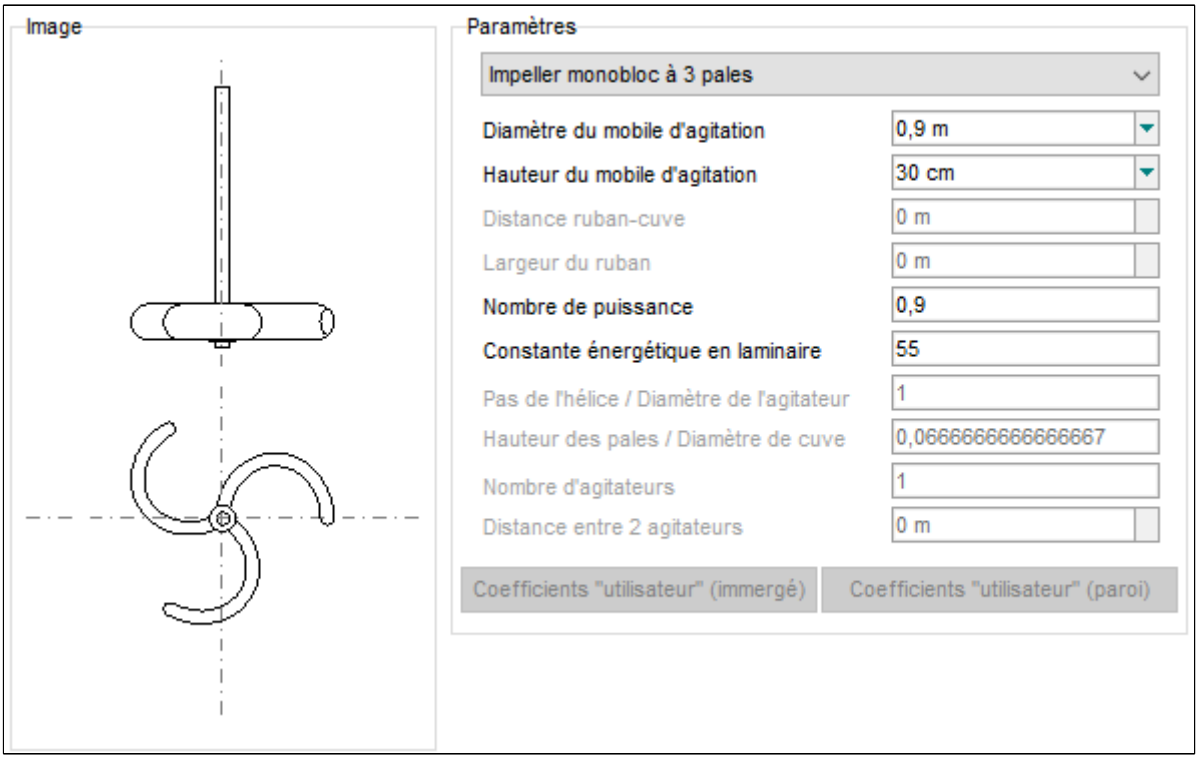
Fluide caloporteur (identique pour les 2 étapes)	
Type	Eau
Débit massique (valeur initiale)	1 500 kg/h
Température d'entrée	14°C

Le débit massique d'eau sera ajusté automatiquement afin de maintenir constante la température du réacteur définie dans chaque étape opératoire.

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.1.2. Agitateur

Les caractéristiques de l'agitateur sont présentées dans l'écran ci-dessous.



	La hauteur de l'agitateur correspond à la distance entre l'agitateur et le fond de la cuve.

La vitesse de rotation de l'agitateur, 60 rpm, est définie dans chaque étape opératoire (vitesse identique pour les deux étapes).

2.1.1.3. Alimentations

Un flux continu de propylène (réactif) est alimenté au cours de la première étape :

Température	25°C
Pression	12 atm
Débit de propylène	39 kg/h

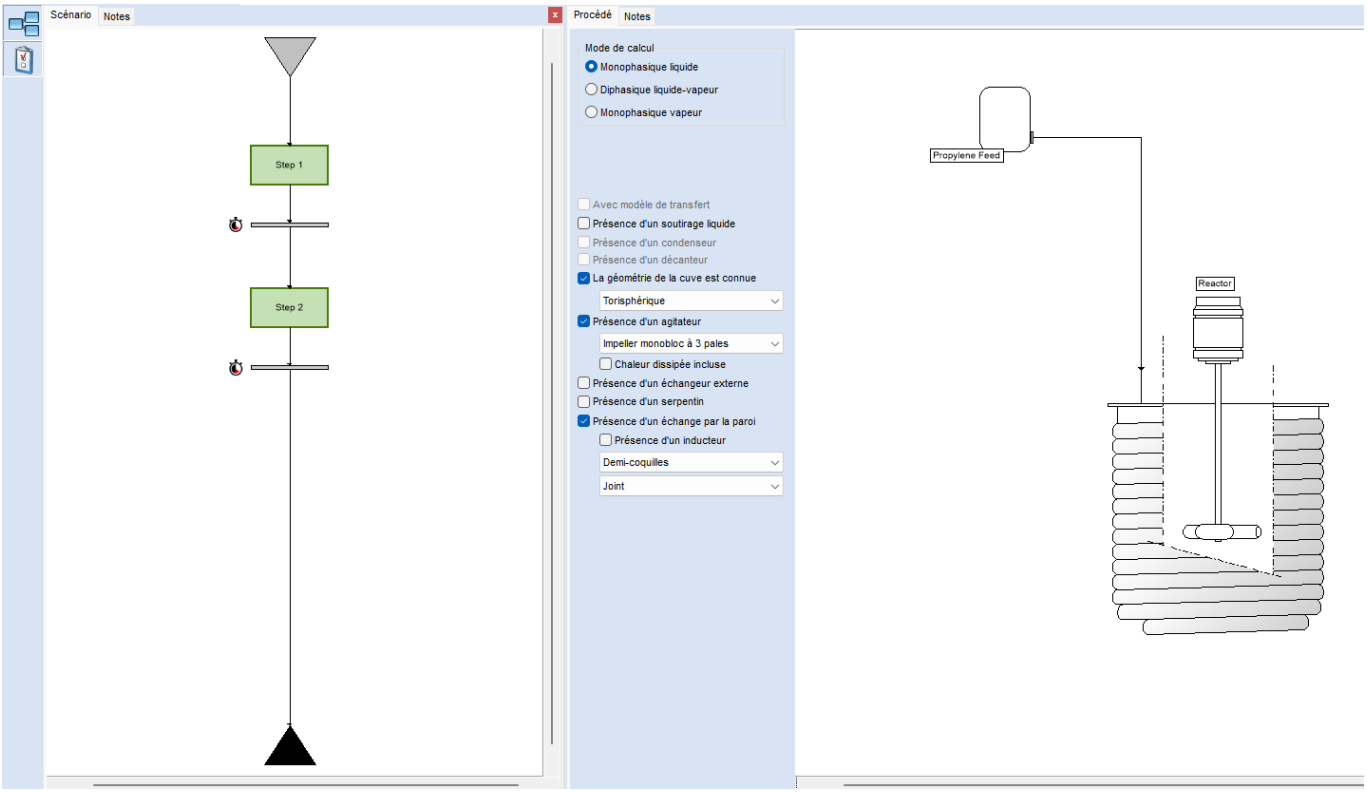
Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.1.4. Mode opératoire

Le mode opératoire est constitué de deux étapes. Au cours de la première étape, le second réactif (propylène) est alimenté. La réaction démarre. Durant la seconde étape, la réaction est poursuivie mais sans alimentation en propylène. Ces deux étapes sont opérées à température constante par action sur le débit de fluide utilité. Les paramètres opératoires sont donnés dans le tableau suivant :

Paramètre	Première étape	Deuxième étape
Type d'étape	TR fixé avec dispositif thermique	
Température du réacteur	25°C	
Pression du réacteur	12 atm	
Alimentation en propylène	Ouverte	Fermée
Evènement d'arrêt	Temps écoulé depuis le début de l'étape : 10 h	Temps écoulé depuis le début de l'étape : 30 h

Le scénario est présenté à gauche de l'écran, et le schéma procédé sur la droite.



Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.2. Colonne

La colonne comporte 56 étages théoriques, bouilleur et condenseur compris.

Trois bacs de recette seront utilisés lors de l'opération de distillation.

La charge initiale est détaillée ci-dessous. Elle correspond au contenu du réacteur de synthèse à la fin de la réaction moins le propylène (cf. exemple « BATCHREA_EX_FR - Thymol »).

- ✓ Température 25°C
- ✓ Masse totale 1 825 kg
- ✓ Composition m-crésol 27,9541% pds.
  Thymol 24,3378% pds.
  3M2P 18,7774% pds.
  3M5P 2,3200% pds.
  3M4P 26,6107% pds.

Les retenues liquides sont supposées constantes tout au long de la distillation :

- ✓ Condenseur 5 l
- ✓ Colonne 4 l par étage théorique

Le profil de pression est également supposé constant tout au long de la distillation

- ✓ Condenseur 40 mmHg
- ✓ Perte de charge 10 mmHg

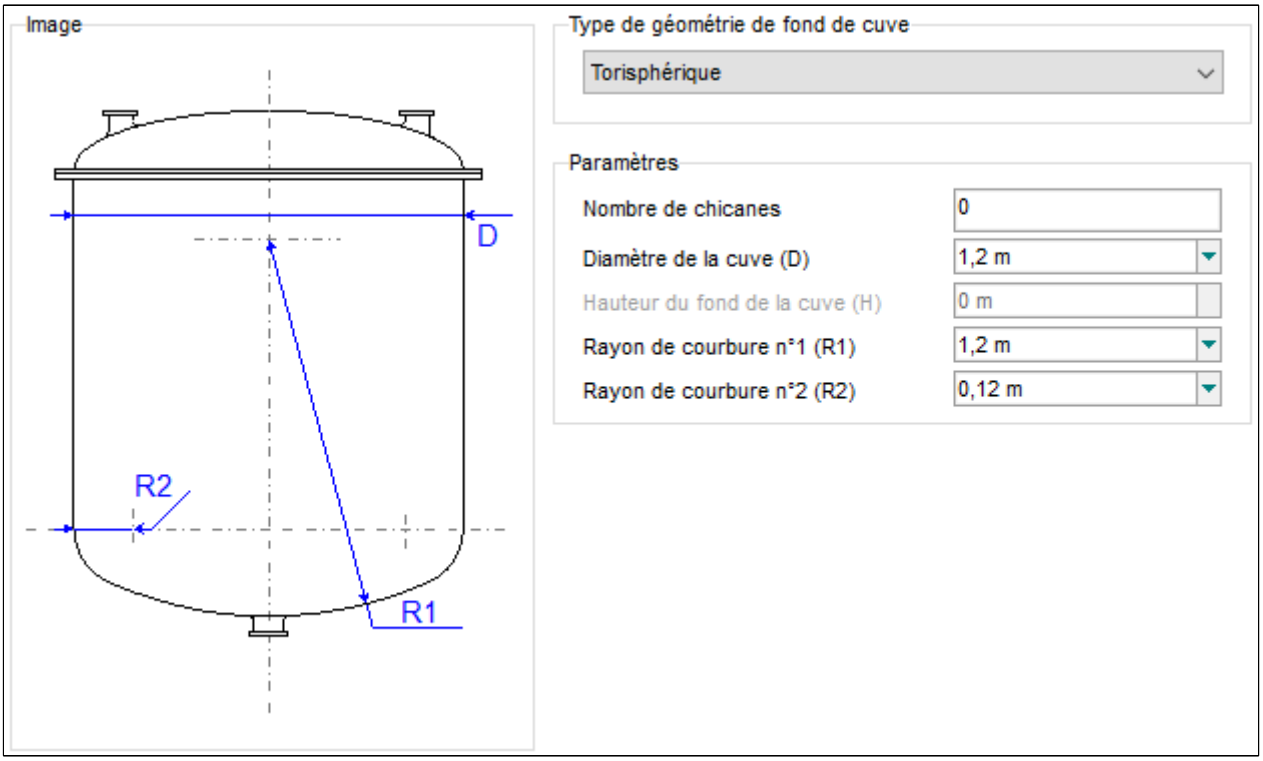
2.1.2.1. Condenseur

Le condenseur est supposé idéal total tout au long de la distillation.

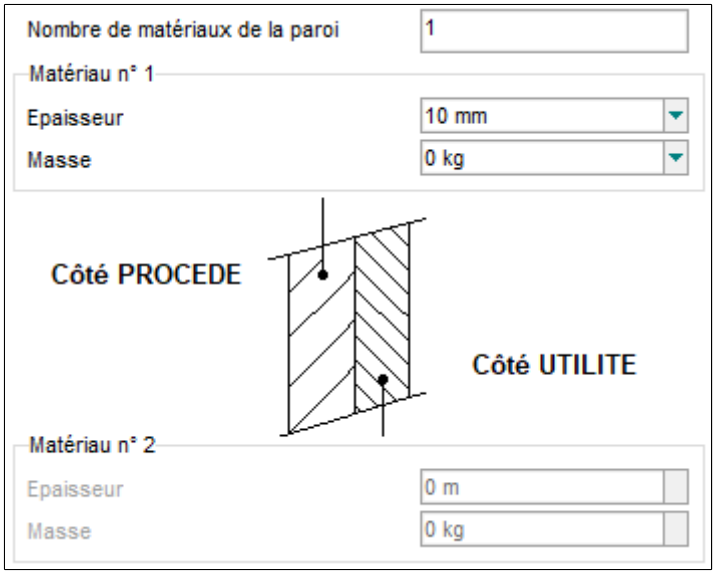
Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.2.2. Bouilleur

Les caractéristiques du fond du bouilleur sont présentées ci-dessous.



La paroi du bouilleur est définie ainsi :

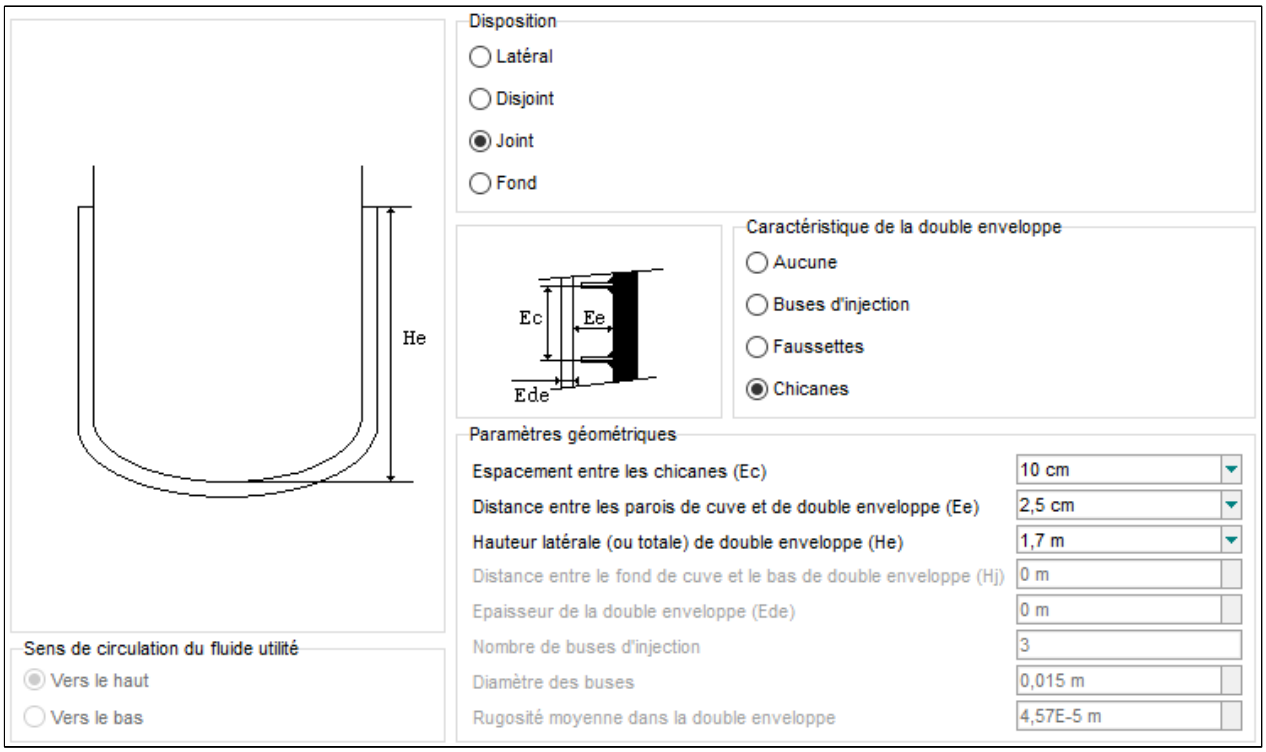


La conductivité thermique de la paroi est considérée comme étant égale à 19 $W.m^{-1}.K^{-1}$. La conductivité thermique est spécifiée pour chaque étape.

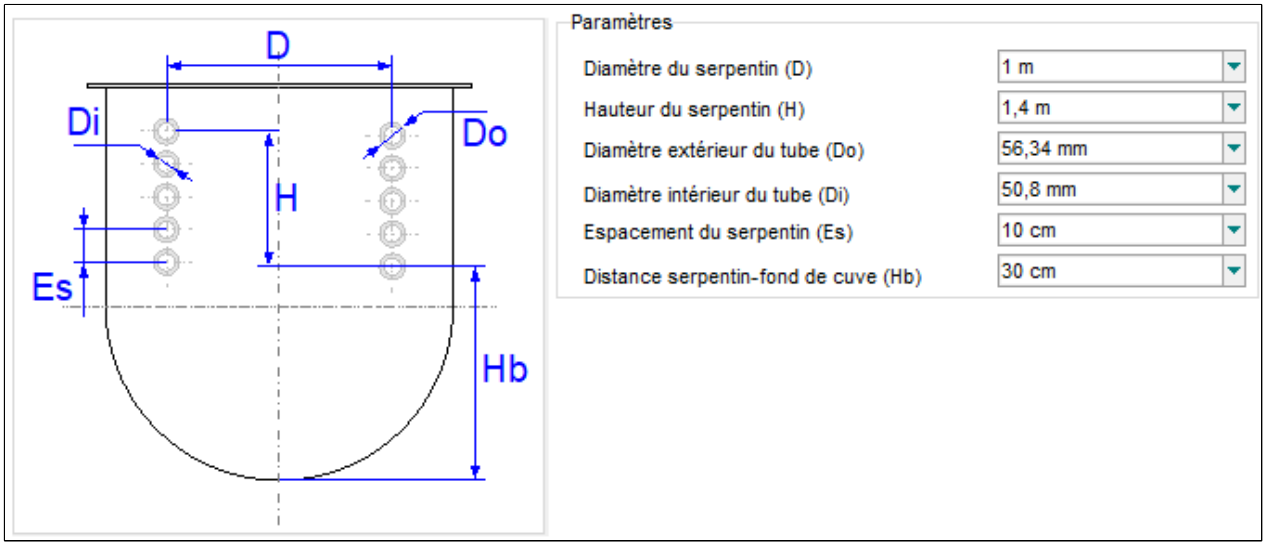
Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.2.3. Dispositif de chauffe du bouilleur

Le bouilleur de la colonne est équipé d'un dispositif d'échange par la paroi (double enveloppe) dont les caractéristiques sont données ci-dessous :



Ainsi que d'un échangeur de chaleur immergé (serpentin) dont les caractéristiques sont :



Le fluide thermique utilisé est le même pour les deux systèmes, il est décrit dans le tableau ci-dessous :

Fluide caloporteur (identique pour toutes les étapes)		
Echangeur	Par la paroi	Serpentin
Fluide	Gilotherm DO RP (150 300)	
Débit	400 kg/h	1 350 kg/h
Température d'entrée	300°C	

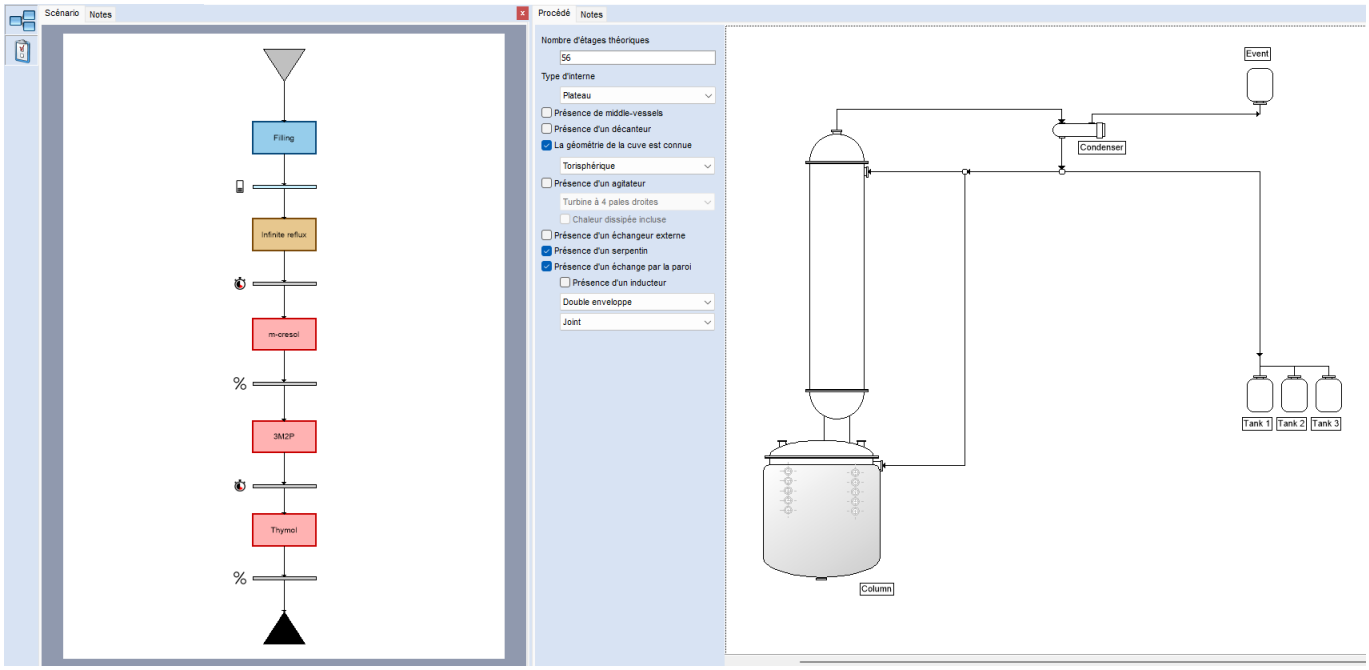
Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.1.2.4. Mode opératoire

Le mode opératoire est constitué de cinq étapes. Au cours de la première étape, la colonne est remplie. Une seconde étape, à reflux infini, permet de classer les produits dans la colonne. La troisième étape permet de récupérer un maximum de m-crésol en vue de son recyclage. L'étape suivante, une inter-coupe, permet d'éliminer essentiellement le 3M2P. La dernière étape est la production du thymol. Les paramètres opératoires de ces étapes sont précisés dans le tableau suivant :

Paramètre	**Etape 1 Remplissage**	**Etape 2 Reflux infini**	**Etape 3 Coupe m-crésol**	**Etape4 Elimination du 3M2P**	**Etape 5 Coupe thymol**
Type	Remplissage	Reflux infini	Distillation		
Fonctionnement	Flux thermique variable				
Taux de reflux	-		2,5	50	
Bac de recette	-		Bac 1	Bac 2	Bac 3
Evènement d'arrêt	Colonne remplie	Durée de l'étape = 40 min	Teneur en m-crésol dans le bac 1 < 99,9% pds.	Durée de l'étape = 26 h	Teneur en thymol dans le bac 3 < 87% pds.

Le scénario est présenté à gauche de l'écran, et le schéma procédé sur la droite.

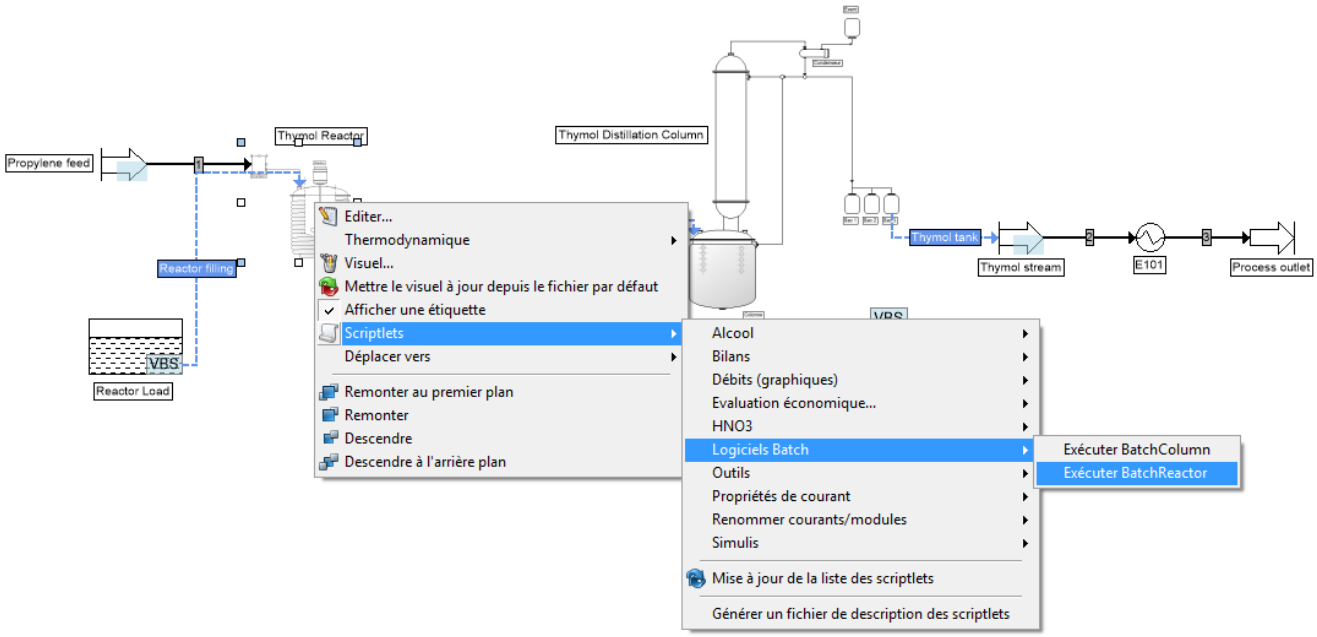


Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.2. Résultats

2.2.1. Accès aux résultats des simulations batch

L'utilisateur peut accéder simplement au fichier de simulation BatchReactor et BatchColumn en effectuant un clic droit sur l'opération unitaire souhaitée et en utilisant le scriptlet associé.

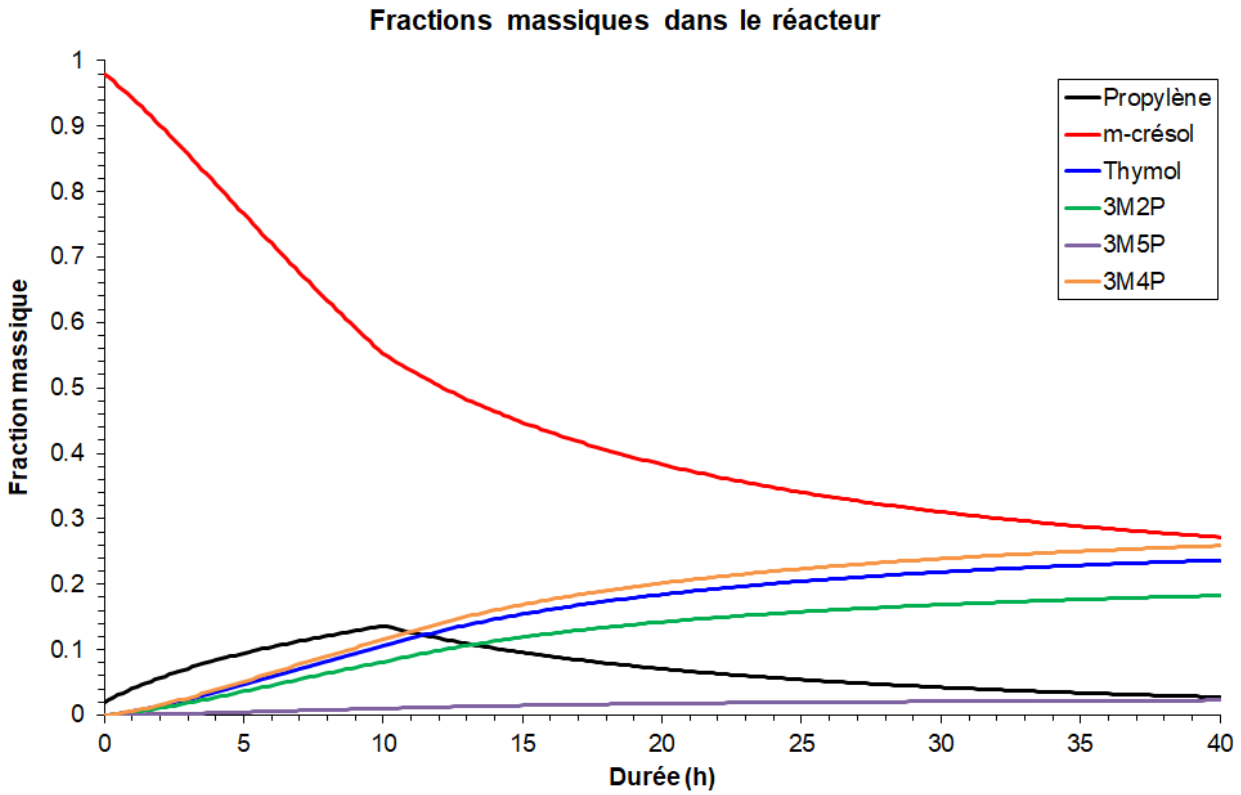


Pour que le scriptlet ouvre directement le fichier BatchReactor ou BatchColumn, il convient que le nom de l'opération unitaire soit identique au nom du fichier de simulation correspondant.

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

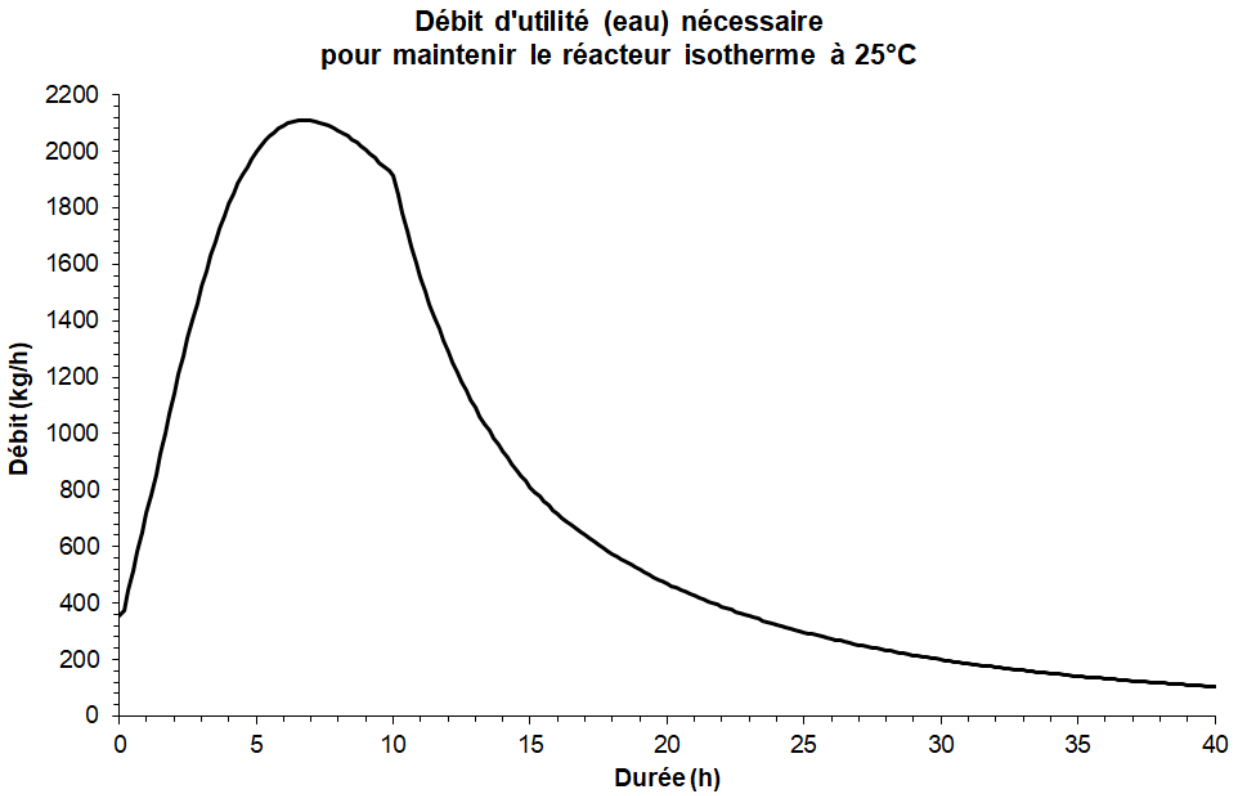
2.2.2. Réacteur

La fraction massique en m-crésol diminue tout au long de l'opération car ce réactif n'est présent que dans la charge initiale. La fraction massique en Propylène augmente durant la première étape (10 h) car ce réactif étant alimenté avec un débit supérieur à la quantité consommée, il s'accumule durant cette période. Par la suite, c'est-à-dire après arrêt de l'alimentation, il est consommé et s'épuise. Les produits de réaction (thymol, 3M2P, 3M5P, 3M4P) voient leurs fractions massiques augmenter tout au long des deux étapes.



Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

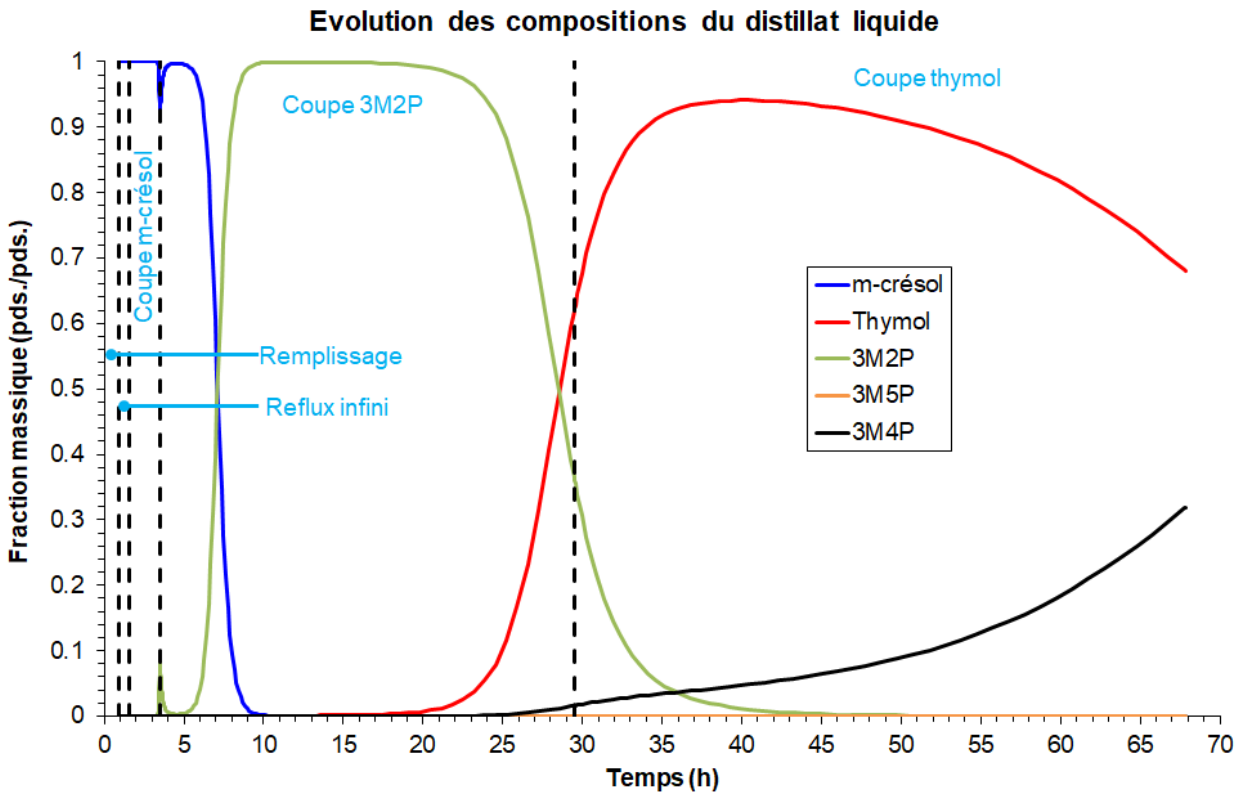
La figure suivante montre l'évolution du débit d'eau nécessaire pour maintenir le réacteur isotherme à 25°C. Durant 7 h le débit d'utilité nécessaire augmente car la réaction débute fortement suite à l'alimentation en propylène. Ensuite, le débit diminue car la quantité de m-crésol diminue et la réaction ralentit. Au-delà de 10 h, cette diminution est plus rapide car il n'y a plus d'alimentation en propylène.



Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.2.3. Colonne

Lors de l'étape de remplissage, il n'y a pas distillat liquide. Lors de l'étape 3, le distillat liquide se compose quasi-exclusivement de m-crésol. La coupe m-crésol est arrêtée dès que du 3M2P commence à être présent à une teneur significative. La coupe 3M2P contient le 3M2P, le m-crésol restant et le thymol qui commence à être présent en tête de la colonne. La coupe thymol est arrêtée lorsque le bac de recette est à la spécification souhaitée.



Le tableau ci-dessous présente le contenu des bacs de recette, du bouilleur et des retenues liquides (condenseur et plateaux) en fin d'opération. Le 3M5P et le 3M4P restent majoritairement dans le bouilleur et les retenues liquides dans la colonne.

	Bac 1	Bac 2	Bac 3	Bouilleur	Retenues liquides
Masse (kg)	405	408	401	376	184
Composition (% massique)					
m-crésol	99,90	13,51	0	0	0
Thymol	8 ppm pds.	5,89	87,00	5,69	27,01
3M2P	0,10	80,47	3,43	0,1 ppm pds.	1 ppm pds.
3M5P	0	Traces	Traces	10,89	0,75
3M4P	0,4 ppm pds.	0,13	9,57	83,42	72,24

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

3. BIBLIOGRAPHIE

[ROW17] ROWLEY R.L., WILDING W.V., OSCARSON J.L., GILES N.F., “DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties”, Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, NY (2017)

Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés