

N° Ordre...../Faculté/UMBB/2024



REPUBLIQUE ALGERIENNE  
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

## Mémoire de Master

Présenté par

**Mostefai Hamza**

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Pétrochimie

**Thème**

---

*Etude de la possibilité de production du méthanol de  
spécifications IMPCA au niveau du complexe  
pétrochimique d'Arzew CP1Z*

---

**Devant le jury :**

Mme BENMABROUKA  
Mme BENHATHAT  
Mr SAOUD

Pr UMBB  
MAA UMBB  
MCA UMBB

Encadrant  
Examineur  
Président

Année Universitaire : 2023/2024

# Remerciements

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Tout d'abord, nous remercions chaleureusement notre directeur de mémoire, Mme BENMABROUK, pour son encadrement et ses conseils avisés, ainsi que Mme. BENHATHAT pour son soutien tout au long de ce travail.

Nous souhaitons également remercier l'ensemble des enseignants et professeurs du département de génie procédés chimiques et pharmaceutique procédés de la faculté des hydrocarbures et de la chimie M'hamed Bouguerra Boumerdes pour leur enseignement de qualité et leur disponibilité.

Un grand merci à nos camarades de promotion pour leur aide, leur soutien moral et les discussions enrichissantes que nous avons eues ensemble.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance à nos familles et à nos amis pour leur soutien inconditionnel, leur patience et leur encouragement tout au long de nos études.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

# Dédicace

À nos familles, pour leur amour, leur soutien et leur patience  
inébranlables.

À nos amis, pour leur encouragement et leur présence  
réconfortante.

À tous ceux qui ont cru en nous et nous ont soutenus tout au  
long de ce parcours.

## Résumé

Vu la valeur primordiale du méthanol qui est l'un des produits de base les plus importants dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production doit répondre à des normes et des spécifications bien déterminées.

Notre travail portera sur l'évaluation de la possibilité de la réalisation d'une nouvelle colonne de distillation, afin d'améliorer la qualité du méthanol produit au niveau du complexe pétrochimique d'Arzew CP1Z à un produit de haute qualité répond aux spécifications de la norme IMPCA en utilisant le logiciel de simulation des procédés chimiques Aspen HYSYS.

Les résultats de simulation ont donné un produit d'une meilleure pureté avec une teneur de 4 ppm en éthanol.

## Abstract

Given the primordial value of methanol that represents one of the most important primary products in the chemical and the petrochemical industry that's why its production must meet well-defined standards and specifications.

Our work will focus on the evaluation of the possibility of achievement of a new column of distillation, in order to improve the quality of methanol produced in the petrochemical complex CP1Z to a high quality product meets the specifications of the IMPCA 2015 standard by using the chemical process simulator aspen HYSYS.

The simulation results gave a high purity product with 4 ppm ethanol content.

## ملخص

نظرا للأهمية المطلقة للميثانول الذي يعد من أهم المواد الأولية في الصناعات الكيماوية والبتروكيماوية يجب أن يفى إنتاجه بالمعايير والمواصفات المحددة جيدا

سيركز عملنا على إمكانية تحقيق عمود تصحيح جديد من أجل تحسين جودة الميثانول الذي يتم إنتاجه بمجمع

البتروكيماويات بمنطقة أرزيو للحصول على منتج عالي الجودة يتماشى مع مواصفات معيار ام بي سي ا

باستخدام جهاز محاكاة العمليات الكيماوية اسبن هيسيس

أظهرت نتائج المحاكاة منتجا ذو نقاوة عالية بمحتوى أربع جزء في المليون من الايثانول ما يلبي المعيار المطلوب

# Sommaire

Liste des tableaux.....	I
Liste des figures .....	II
Liste des abréviations .....	III
Nomenclature .....	IV
Introduction générale .....	V
<b>Chapitre I Généralités sur le méthanol .....</b>	<b>5</b>
I.1 Introduction .....	5
I.2 Le méthanol .....	7
I.3 Autres propriétés critiques.....	9
I.4 Utilisation et Valorisation du méthanol.....	12
I.5 Production du méthanol.....	20
I.6 Catalyseurs industriels .....	24
I.7 Procédés de synthèse du méthanol .....	30
I.8 Réacteurs adiabatiques à lits fixes .....	33
I.9 Économie du méthanol .....	34
I.10 Conclusion .....	40
<b>Chapitre II Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z et description du procédé de synthèse du méthanol .....</b>	<b>42</b>
II.1 Introduction .....	42
II.2 Historique .....	43
II.3 Situation géographique .....	43
II.4 Installations de CP1Z.....	44
II.5 Organigramme de CP1Z.....	46
II.6 Activités principales du complexe.....	46
II.7 Capacités du complexe CP1Z.....	47
II.8 Description du procédé de fabrication du méthanol :.....	48
II.9 Service de l'utilités.....	57
II.10 Service de laboratoire .....	59
<b>La Distillation .....</b>	<b>60</b>

**Chapitre III Théorie de la rectification .....61**

III.1 Introduction ..... 61  
III.2 Historique ..... 62  
III.3 Généralités sur la distillation ..... 62  
III.4 Description de la colonne de distillation ..... 66  
III.3 Classification des colonnes de distillation ..... 70  
III.4 Rappel théorique ..... 74  
III.5 Facteurs influençant la qualité de séparation ..... 82  
III.6 Contrôle du fonctionnement d'une colonne ..... 83  
III.7 Bilan matière de la colonne ..... 87  
III.8 Choix de la pression dans la colonne ..... 89  
III.9 Régime de température de la colonne de rectification ..... 90  
III.10 Taux de vaporisation et composition des phases liquide et vapeur de la charge ..... 91  
III.11 Fonctionnement à reflux ..... 91  
III.12 Taux de reflux optimal ..... 92  
III.13 Bilan thermique de la colonne ..... 92  
III.14 Dimensionnement de la colonne ..... 94  
III.15 Phénomènes de dysfonctionnement des colonnes de distillation ..... 96

**Chapitre IV Conception d'une 3ème colonne de purification du méthanol .....98**

IV.1 Problématique ..... 98  
IV.2 Introduction ..... 99  
IV.3 Historique d'AspenTech ..... 100  
IV.4 Définition du simulateur HYSYS ..... 101  
IV.5 Utilisation du HYSYS ..... 102  
IV.6 Modèle thermodynamique ..... 103  
IV.7 Méthodologie et Protocole ..... 108  
IV.8 Paramètres de la deuxième colonne ..... 109  
IV.9 Propriétés des différents flux de la deuxième colonne ..... 111  
IV.10 Simulation d'une troisième colonne pour une charge de 14600 kg/h ..... 113  
IV.11 Calcul des dimensions de la colonne ..... 115

**Conclusion .....77**

**Bibliographie ..... 119**

**Annexe .....**

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1 :</b> Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique du méthanol. (6).....	8
<b>Tableau I-2:</b> Spécifications commerciales moyennes des différents grades du méthanol.....	10
<b>Tableau I-3:</b> Risques d'incendie des solutions aqueuses du méthanol pour différentes concentrations du méthanol en eau (%). (5).....	19
<b>Tableau I-4:</b> Description générale du catalyseur de synthèse du méthanol au complexe pétrochimique d'Arzew.....	28
<b>Tableau I-5:</b> Capacités annuelles de production du méthanol dans le monde en 2022. ....	35
<b>Tableau I-6:</b> Principaux producteurs du méthanol dans le monde en 2022. (21).....	36
<b>Tableau I-7:</b> Commercialisation du méthanol produit par le CP1/Z entre 2020 et 2021. (23)39	
<b>Tableau II-1:</b> Les différentes capacités de production des unités du complexe CP1/Z.....	47
<b>Tableau II-2:</b> Les différentes capacités de Stockage des produits finis.....	48
<b>Tableau IV-1:</b> propriétés de méthanol du complexe CP1Z et les normes Grade A, grade AA, IMPCA .....	99
<b>Tableau IV-2:</b> Équations d'état.....	105
<b>Tableau IV-3:</b> Modèles d'activités .....	106
<b>Tableau IV-4 :</b> Caractéristiques techniques de la colonne V-602 .....	109
<b>Tableau IV-5:</b> Composition massique de la charge de V-602.....	110
<b>Tableau IV-6 :</b> Paramètres de l'alimentation à l'entrée de la colonne V-602 .....	111
<b>Tableau IV-7:</b> Composition massique du distillat. ....	111
<b>Tableau IV-8 :</b> Composition massique du résidu .....	112
<b>Tableau IV-9 :</b> Autres propriétés a la sortie de la V602 (cas actuel).....	112
<b>Tableau IV-10 :</b> Qualité du méthanol d'alimentation de la troisième colonne.....	113
<b>Tableau IV-11 :</b> spécifications de la colonne V 603.....	114
<b>Tableau IV-12 :</b> Qualité du méthanol raffiné issu de la troisième colonne. ....	114

## Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> Schema de production de méthanol .....	6
<b>Figure I-2 :</b> Modèle structurel du méthanol. ....	7
<b>Figure I-3:</b> Schéma des principales utilisations du méthanol en chimie. ....	13
<b>Figure I-4:</b> Secteurs d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale entre 2015 et 2020. ....	18
<b>Figure I-5:</b> Matières premières utilisées pour la production du méthanol en 2018. ....	20
<b>Figure I-6 :</b> Proposition de mécanisme réactionnel sur Cu (100) .....	26
<b>Figure I-7 :</b> Mécanisme de Cossee-Arlman.....	28
<b>Figure I-8:</b> Schéma de l'installation de la synthèse du méthanol par procédé ICI. (15).....	31
<b>Figure I-9:</b> Schéma réacteurs décrits dans le brevet Lurgi US5631302. (2).....	32
<b>Figure I-10:</b> Production du méthanol, procédé Lurgi. ....	32
<b>Figure I-11:</b> Réacteurs catalytiques à lit fixe. ....	34
<b>Figure I-12:</b> Demande mondiale en méthanol, l'année 2019.....	37
<b>Figure I-13:</b> Evolution du prix du méthanol dans le monde entre 2002 et 2026. (9).....	38
<b>Figure I-14:</b> Evolution du prix du méthanol produit par Methanex en Europe et en Asie et le prix de référence entre 2019 et 2020.....	39
<b>Figure II-1 :</b> Situation géographique.....	43
<b>Figure II-2 :</b> Synoptique des unités de CP1Z.....	44
<b>Figure II-3:</b> Projets de valorisation du méthanol .....	45
<b>Figure II-4:</b> Organigramme les différents départements du complexe pétrochimique d'Arzew .....	46
<b>Figure II-5:</b> Schéma général de production du méthanol .....	49
<b>Figure II-6:</b> Schéma de la section 100 .....	50
<b>Figure II-7:</b> Schéma de la section 200 .....	51
<b>Figure II-8 :</b> Schéma de la section 300 .....	52
<b>Figure II-9:</b> Schéma de la section 400 .....	53
<b>Figure II-10 :</b> Schéma de la section 500 .....	54
<b>Figure II-11 :</b> Schéma de la section 600 .....	56
<b>Figure II-12:</b> Schéma de la section 700 .....	57
<b>Figure III-1:</b> Séparation de deux fluides utilisant la distillation.....	61
<b>Figure III-2:</b> Schéma de la colonne de distillation. ....	68
<b>Figure III-3:</b> Colonne à garnissages. ....	71
<b>Figure III-4:</b> Colonne à plateaux. ....	72

<b>Figure III-5 :</b> Types de plateaux selon l'écoulement des phases. (30) .....	73
<b>Figure III-6:</b> fonctionnement d'un plateau .....	74
<b>Figure III-7:</b> Point d'ébullition : Maximum (a) et Minimum (b), Mélange azéotrope. ....	79
<b>Figure III-8:</b> Exemple du diagramme carré. ....	80
<b>Figure III-9:</b> Exemple du diagramme ternaire. ....	81
<b>Figure III-10:</b> Exemple de la courbe isotherme d'équilibre liquide-vapeur. ....	81
<b>Figure III-11:</b> Exemple de la courbe isobare d'équilibre liquide-vapeur. ....	82
<b>Figure III-12:</b> Régulation du chauffage par de la vapeur d'eau. ....	85
<b>Figure III-13:</b> Régulation de pression dans une colonne sous pression. ....	86
<b>Figure III-14:</b> Bilan d'une colonne de rectification.....	93
<b>Figure IV-1:</b> Structure générale d'Aspen HYSYS.....	103
<b>Figure IV-2:</b> Organigramme de sélection de modèle thermodynamique.....	107
<b>Figure IV-3:</b> Schéma du shortcut column.....	108
<b>Figure IV-4:</b> Schéma représentatif de la troisième colonne V603.....	109

## Liste des abréviations

**ALMER** : Algérie Méthanol Et Résines.

**ATR**: Reformage Autotherme.

**BASF**: Badische Anilin-und-Soda-Fabrik

**BP** : Basse Pression.

**CLP** : Classification Labelling Packaging.

**CP1/Z** : Complexe Pétrochimique d'Arzew.

**CP2K** : Complexe Pétrochimique de Skikda.

**DME** : L'éther Diméthylique.

**ENIP** : l'entreprise Nationale Des Industries Pétrochimiques.

**HP**: Haute Pression.

**ICI**: Imperial Chemical Industries.

**IMPCA**: International Methanol Producers and Consumers Association.

**MBWR**: equation Modifiée Benedict/Webb/Rubin.

**MGC**: Mitsubishi Gas Chemical.

**MI**: Methanol Institute.

**MMSA**: Methanol Market Service Asia.

**MON**: Motor Octane Number.

**MP1** : Moyenne Pression 1.

**MP2** : Moyenne Pression 2.

**MTBE**: Méthyl Tertio Butyl Ether.

**MTG**: Methanol To Gasoline.

**MTO**: Methanol To Olefins.

**MX** : Methanex.

**NRTL** : Non-RandomTwoLiquids.

**OMI** : l'organisation Maritime Internationale.

**PEHD** : Polyéthylène Haute Densité.

**PFD** : Process Flow Diagram.

**PMMA** : Polyméthacrylate De Méthyle.

**PPM**: Partie Par Million.

**PR** : Peng Robinson.

**PRSV** : Peng Robinson Stryjet Vera.

**RK**: Redlich-Kwong.

**RON**: Research Octane Number.

**RTO** : Région de Transport Ouest.

**SIR** : Résine Société Italienne.

**SMR** : SteamMethane Reforming.

**SNS** : Société Nationale de Sidérurgie.

**SONATRACH** : Société Nationale Pour La Recherche, La Production, Le Transport, La Transformation, Et La Commercialisation Des Hydrocarbures.

**SONELGAZ** : Société Nationale de l'électricité et du GAZ.

**SRK**: Redlich Kwong-Soave.

**UNIQUAC**: Universal Quasi Chemical.

**USA**: United State of America

**VLE** : Equilibres Liquide-Vapeur.

**LLE** : Equilibre liquide-liquide.

**WGS** : Water Gas Shift.

## Nomenclature

**18G2, 18G4, 18G5** : Générateurs d'électricité.

**25TK1, 25TK2, 25TK3** : Bacs de stockage d'eau distillée.

**F204** : Réchauffeur du gaz naturel.

**F2, F3**: Chaudière.

**FRC101** : Régulateur du débit du gaz naturel.

**FRC102** : Régulateur de débit de vapeur.

**H301** : Chaudière de récupération.

**H302** : Economiseur gaz.

**H303** : Réchauffeur d'eau d'alimentation.

**H304** : Réfrigérant final.

**H501** : Echangeur (gaz de synthèse comprimé-méthanol chaud).

**H502** : Condenseur du méthanol.

**H510** : Aérocondenseurs.

**H601** : Echangeur (vapeur de tête-alimentation) de la V601.

**H602** : Aérocondenseur.

**H603** : Aérocondenseur final.

**H605** : Condenseur de tête de la V602.

**H606** : Rebouilleur de la V602.

**H607** : Réfrigérant du méthanol final.

**H608** : Réfrigérant d'alcools lourds.

**H609** : Réfrigérant d'eau résiduaire.

**H610** : Rebouilleur de V601.

**K401** : Compresseur de synthèse centrifuge.

**K402** : Recyrclateur.

**Rf**:Taux de reflux froid.

**X'**: Concentration molaire du liquide [Kmol].

**X'o** : Concentration molaire du liquide [Kmol].

**X<sub>L</sub>'**: Débit et concentration molaire de l'alimentation [Kmol].

**Y'**: Concentration molaire des vapeurs ascendantes sur les plateaux [Kmol].

**Y''**: Concentration molaire des vapeurs après le contact avec le liquide [Kmol].

**y<sub>o</sub>'**: Concentration molaire de la vapeur [Kmol].

**y<sub>D</sub>''**: Concentration molaire du distillat [Kmol].

**y<sub>n</sub>'\***: Concentration en constituant [Kmol].

**α** : Volatilité relative.

**γ** : Coefficient d'activité.

**η** : Efficacité moyenne des plateaux réels.

**PL,Pv**: Pression du liquide et de la vapeur [Bars].

**P<sub>isat</sub>**: Pression de vapeur du composé i pur [mbar].

**T<sub>c</sub>** : Température de chauffage[C°].

**T<sub>f</sub>** : Température du liquide de refroidissement [C°].

**T<sub>max</sub>**: Température maximale [C°].

**E** : Efficacité.

**g** : Débit molaire du liquide [Kmol/h].

**G** : Débit molaire de la vapeur [Kmol/h].

**g<sub>0</sub>** : Débit molaire du liquide [Kmol/h].

**P561** : Pompe d'alimentation de la V601.

**P602** : Pompe à reflux de la V601.

**P604** : Pompe d'alimentation de la V602.

**PICV103** : Vanne de détente du gaz naturel (8 bars).

**PICV105** : Vanne de détente du gaz naturel (27 bars).

**PRCV601** : Régulateur de pression du ballon V604.

**SM401** : Séparateur d'huile.

**T602** : Réservoir des alcools lourds.

**T625** : Réservoir du méthanol raffiné.

**T651c** : Bac de pré stockage du méthanol brut.

**V105** : Désulfureur du gaz naturel.

**V106** : Séparateur du gaz naturel.

**V302** : 3ème séparateur de condensats.

**V303** : 1er séparateur de condensats.

**V501** : Convertisseur (réacteur de synthèse du méthanol).

**V502** : 1er séparateur du méthanol.

**V503** : 2ème séparateur du méthanol.

**V601** : 1ère colonne de distillation (distillation des produits légers).

**V602** : 2ème colonne de distillation (distillation des produits lourds).

**V603** : Ballon de reflux de la V601.

**V604** : Ballon de reflux de la V602.

**V605** : Séparateur du méthanol.

**$y_i, x_i$** : Fraction molaire des phases vapeur et liquide.

**$XR'$** : Concentration molaire de résidu [Kmol].

**$T_l, T_v$** : Température du liquide et de la vapeur [C°].

**$\Delta H^\circ$** : Enthalpie de la réaction [Kj/mol].

**D:** Débit molaire du distillat [Kmol/h].

**G<sub>0</sub> :** Débit molaire de la vapeur [Kmol/h].

**GK:** Débit de vapeur de la zone d'épuisement [Kmol/h].

**gm:** Débit du liquide alimentant la zone de rectification [Kmol/h].

**Gm:** Débit de vapeur alimentant la zone de rectification [Kmol/h].

**Q<sub>1</sub> :** Quantité de chaleur soustraite du distillat [Kcal].

**Q<sub>2</sub>:** Quantité de chaleur fournie par le rebouillage [Kcal].

**R:** Débit molaire du résidu [Kmol/h].

**rb :** Taux de rebouillage chaud.

**hi:** Enthalpie du liquide [kcal/kg].

**Hi :** Enthalpie de la vapeur [Kcal/kg].

**Hi:** Constante caractéristique du soluté.

**Ki:** Coefficient de partage.

**L:** Débit molaire de l'alimentation [Kmol/h].

**N<sub>min</sub>:** Nombre de plateau théorique minimal.

**N<sub>réel</sub>:** Nombre de plateaux réels.

**n:** Plateau théorique.

**n+1:** Plateau inférieur.

**n-1:** Plateau supérieur.

**y<sub>i</sub>,x<sub>i</sub>:** Fraction molaire des phases vapeur et liquide.

**XR':** Concentration molaire de résidu [Kmol].

**T<sub>l</sub>,T<sub>v</sub>:** Température du liquide et de la vapeur [C°].

**ΔH°:** Enthalpie de la réaction [Kj/mol].

# **Introduction Générale**

# Introduction générale

La pétrochimie est l'ensemble des procédés industriels de transformation et de séparation qui permettent de fabriquer une large gamme de produits tels que les matières plastiques, les fibres synthétiques, les engrais, les solvants, les élastomères, les insecticides et les détergents, à partir de matières premières obtenues principalement par le traitement du gaz naturel et le raffinage du pétrole. Parmi les intermédiaires de première génération issus de l'industrie pétrochimique, on distingue le méthanol qui a été obtenu autrefois par distillation destructive (pyrolyse) du bois, d'où vient l'appellation d'alcool du bois ou naphthe du bois.

Aujourd'hui, le méthanol est l'un des produits les plus commercialisés et les plus demandés sur le marché international avec une demande annuelle de quatre-vingt millions de tonnes, et un potentiel de croissance significatif. Grâce à sa souplesse d'utilisation et le développement de ses réseaux de distribution et de stockage, le méthanol demeure une matière première principale pour la fabrication de nombreux produits tels que le formaldéhyde, les résines uréiques et phénoliques, les produits pharmaceutiques, les produits cosmétiques et certaines macromolécules qui permettent la production des matières plastiques.

Le méthanol est également un combustible propre de plus en plus utilisé, les avantages environnementaux et économiques du méthanol en font un carburant alternatif attrayant pour l'alimentation des véhicules et des navires, la cuisson des aliments et le chauffage des maisons.

En Algérie, le méthanol de grade A est produit par vaporeformage du gaz naturel (Steam Reforming) au niveau du complexe pétrochimique (CP1Z). Vu la multitude d'applications du méthanol qui exigent une purification poussée, il serait intéressant d'étudier la possibilité de l'amélioration de la qualité du méthanol produit pour répondre aux spécifications de la norme IMPCA. Notre projet de fin d'études s'inscrit précisément dans ce cadre. Notre travail consiste à faire une étude de conception d'une nouvelle colonne de distillation la V603 au niveau de la section de purification du méthanol (section 600) en vue de réduire la teneur en impuretés dans le méthanol. Le travail a été réalisé par simulation à l'aide du logiciel Aspen Hysys version 10.

Ce mémoire est structuré en 4 chapitres :

- Dans le premier chapitre, on introduira avec la présentation du complexe CP1/Z et on donnera une description détaillée du procédé de synthèse du méthanol au niveau du complexe.

- Le deuxième chapitre, on donnera des généralités sur le méthanol : son historique, ses propriétés, ses domaines d'utilisation ainsi que ses différentes sources et étapes de production. Ensuite, on donnera un aperçu sur l'industrie du méthanol, particulièrement les différentes générations de catalyseurs et de procédés de fabrication mis en jeu. Dans ce chapitre, on traite la situation internationale et nationale du méthanol, concernant la production et la consommation ainsi que les perspectives de l'offre et la demande, et l'évaluation des prix de cette énergie propre.
- Le troisième chapitre concerne la distillation, on y retrouve des notions de base telles que les équilibres de phases, le coefficient de partage et la volatilité relative ainsi que les types de colonnes et le contrôle de leur fonctionnement.
- Dans le quatrième chapitre, on présentera brièvement le logiciel Hysys ainsi que les résultats de simulation et de dimensionnement de la nouvelle colonne de distillation

V603

# **Chapitre I : Généralités sur le méthanol**

# Chapitre I Généralités sur le méthanol

## I.1 Introduction

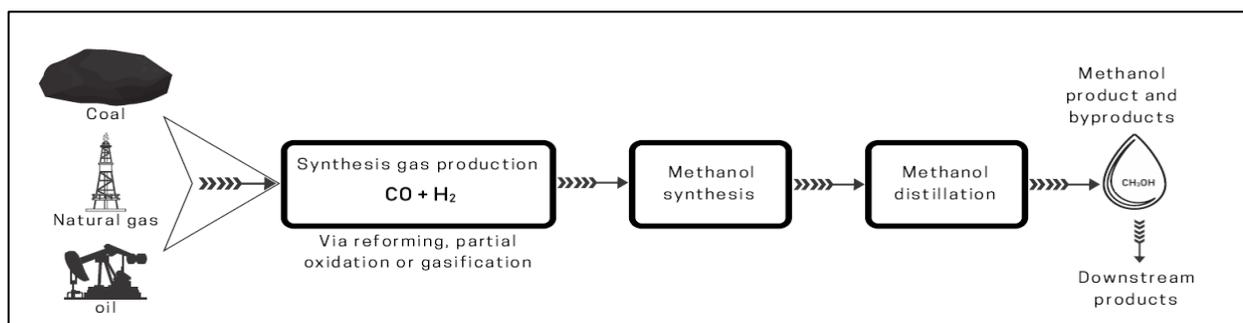
Le méthanol a une longue histoire qui date depuis l'antiquité, lorsque les Égyptiens l'ont formé comme sous-produit de la fabrication de charbon à partir de bois (1); vils l'ont utilisé après pour préserver les momies. Le procédé de production n'a pas trop changé dans les années qui ont suivi.

Le méthanol doit sa découverte à Robert Boyle en 1661 qui a produit du méthanol pur par la rectification de l'acide pyroligneux issu de la pyrolyse du bois, il a nommé son produit *adiaphorus spiritus lignorum* (2). Justus Von Liebig (1803–1873) et J. B. A. Dumas (1800–1884) ont déterminé la composition du méthanol. En 1835, le terme « méthyle » était introduit dans la chimie en se basant sur leurs recherches.

Il était connu comme un combustible de chauffage au début du XXe siècle en Europe, puis comme carburant d'automobiles dans les années 1920 (3).

Puis, avec le développement de la chimie organique et spécialement les molécules monocarbonées et grâce à la conversion à grande échelle du méthanol et du monoxyde de Carbon à des composés chimiques plus importants, le méthanol était utilisé dans l'industrie pétrochimique en tant que matière première ou un solvant. (2)

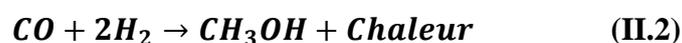
Par conséquent, l'industrie pétrochimique a longtemps était le consommateur principal du méthanol, dominé par la production du formaldéhyde ainsi que d'autres dérivés à l'exemple de l'acide acétique, les méthyle éthers, méthylamine... etc. qui sont aussi des produits semi-finis forma nt une longue chaine de procédés vers des produits finis d'une plus grande valeur. (3)



**Figure I-1:** Schema de production de méthanol

Par conséquent, la production mondiale du méthanol n'a pas cessé d'augmenter dans les dernières décennies passant d'environ 5 millions de tonnes en 1975 à environ 110 millions de tonnes en 2018 (4), ces jours-ci le méthanol est déjà considéré comme l'élément clé de plusieurs produits chimiques journaliers, et sa demande mondiale est arrivée à 95,2 millions de tonnes en 2021 avec une augmentation moyenne de plus de 7 % par année (5) et une estimation de 91,53 milliards de \$ du marché mondial du méthanol en 2026.

La méthode la plus utilisée pour la production du méthanol est la réformation du gaz naturel, caractérisé par une équation à deux étapes :



Le procédé de production de méthanol se base sur 4 étapes :

- La purification de gaz d'entrée pour enlever ses composants tels que le sulfure qui peut empoisonner les catalyseurs.
- Le Reformage de la vapeur pour saturer les hydrocarbures en produisant un gaz de synthèse à base de dioxydes de carbone et d'hydrogène.
- La synthèse du méthanol est réalisée par le passage du gaz de synthèse par un lit de catalyseur à température et pression élevées pour produire du méthanol liquide pure.
- La distillation est généralement accomplie en deux étapes pour enlever l'eau et un peu d'éthanol qui s'est créé au cours du procédé.

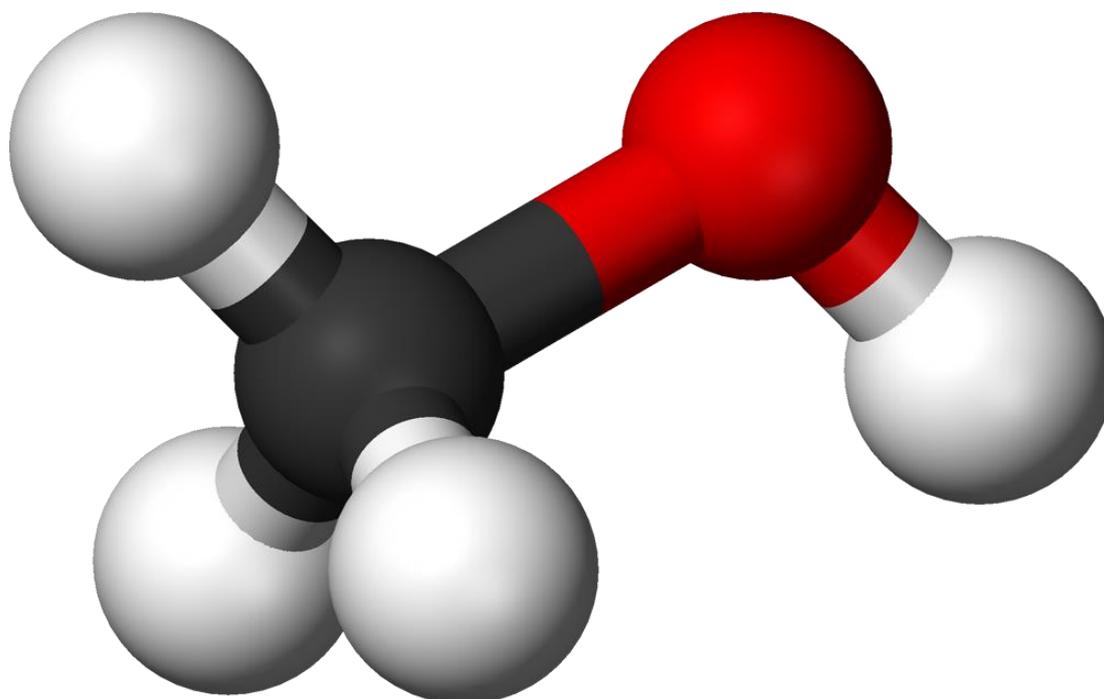
## I.2 Le méthanol

### I.2.1 Qu'est-ce que le Méthanol

Également connu sous le nom d'alcool méthylique, le méthanol est un composé organique de formule chimique  $\text{CH}_3\text{OH}$  (souvent abrégé en  $\text{MeOH}$ ) (5), est un alcool servant de solvant ou de matière première dans la synthèse de nombreux composés organiques.

### I.2.2 Propriétés physique, chimique et thermodynamique du méthanol

Dans les conditions ambiantes, le méthanol est un liquide avec une polarité relativement élevée, incolore, toxique, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Il est miscible à l'eau et facilement biodégradable, dont les vapeurs et les solutions aqueuses sont facilement inflammables. Constitué d'un atome de carbone, un atome d'oxygène et quatre atomes d'hydrogène (figure II.2). Il est explosif avec l'air comme il représente une perte énergétique d'environ 50 % par rapport au  $\text{CO}_2$ , et peut être utilisé en tant que solvant organique qui peut dissoudre des substances à moyenne ou grande polarité. (6)(tableau I.1)



**Figure I-2 :** Modèle structurel du méthanol.

Propriété	Valeur en SI	Valeur Alternative
Poids moléculaire	32,042 kg /k mol	32,042 g/mol
Densité de liquide (25°C, 1atm)	786,4 kg/m <sup>3</sup>	0,7864 g/ml
Densité solide (110°C)	980 kg/m <sup>3</sup>	0,980 g/ml
Point de fusion (MP)	175,47 k	97,68°C
Chaleur de fusion à MP	3.205 kj /mol	23,91cal/g
Température du point triple	175,6 k	97,6°C
Pression de point Triple	0,108 Pa	8,08 ×10 <sup>4</sup> torr
Point d'ébullition (BP, 1atm)	337,85 k	64,70°C
Chaleur de vaporisation 25°C	37.43 kj /mol	0,2792 kcal/g
Pression critique	8,10 MPa	79,9 atm
Volume critique	0,118 m <sup>3</sup> /kmol	118 ml /mol
Densité critique	272 kg/m <sup>3</sup>	0,272 g /ml
Température critique	512,6 k	239,4°C
Enthalpie de formation (25°C, 1atm) liquide	239,0 kj /mol	57.13 kcal /mol
Enthalpie de formation (25°C, 1atm) vapeur	201.1Kj/mol	48,06 Kcal/mol
Energie libre de formation (25 C°,1atm) liquide	166,8 kj/mol	39,87 Kcal/mol
Energie libre de formation (25 C°,1atm) vapeur	162,4 Kj/mol	38,82Kcal/mol
l'entropie (25°C, 1atm) Liquide	127.2 j /mol /k	30.41 cal/mol /k
l'entropie (25°C, 1atm) Vapeur	239,7 j /mol /k	57,29 cal/mol /k
Pression de vapeur	16,94 Kpa	127,0 torrs
Indice de réfraction	1,3265	/
Viscosité (25°C) vapeur	0,00961 MPa.s	0,00961 CP
Viscosité (25°C) liquide	0,549 MPa.s	0,549 CP
La conductivité thermique (25°C) liquide	0,203 W/M/K	0,000484 Cal /S/Cm
La conductivité thermique (25°C) vapeur	0,0157 W/M/K	0,0000375 Cal/S/CM

**Tableau I-1** : Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique du méthanol. (6)

### I.3 Autres propriétés critiques

- Le méthanol est miscible à l'eau en toute proportion ; il forme des mélanges azéotropiques avec de nombreux composés chimiques tels que l'acétone, le chloroforme et le benzène.
- Le méthanol est un solvant organique polaire qui peut dissoudre des substances hautement ou moyennement polaires.
- Le méthanol est chimiquement stable dans les conditions normales d'utilisation.
- La mobilité de son groupement hydroxyle (OH) est la plus élevée de la série des alcools ce qui lui confère une réactivité chimique particulièrement grande.
- Les réactions chimiques les plus connues que le méthanol peut subir sont l'oxydation, la carbonylation, l'hydratation, la déshydrogénation et l'estérification.
- Le méthanol est incompatible avec les oxydants, notamment les agents oxydants forts tels que l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>), les perchlorates (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), l'acide chromique (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) et les mélanges sulfochromiques, les hypochlorites alcalins, les peroxydes, le brome, le chlore, ou tout autre composé riche en oxygène et instable. La réaction avec ces composés est violente.
- La réaction de l'alcool méthylique avec un métal alcalin tel que le sodium, ou avec un alcalino-terreux tel que le magnésium, donne lieu à la formation d'un méthylate avec un dégagement d'hydrogène. Les mélanges de poudre de magnésium ou d'aluminium avec l'alcool méthylique peuvent être explosifs. (7)
- Avec les solutions d'alkylaluminium, le diéthyle de zinc, le trioxyde de phosphore ou le chlorure cyanurique, la réaction est violente. Avec les nitrures, il y a formation d'ammoniac. Il peut attaquer certains métaux tels que le cuivre, le zinc, le magnésium, l'étain, le plomb et l'aluminium. (7)
- Lors de la combustion du méthanol, on aura la formation du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et de l'eau. Alors qu'une oxydation ménagée du méthanol conduit à la formation du méthanal puis de l'acide formique.

#### I.3.1 Grades du méthanol

Les principaux grades du méthanol sont les suivants :

- Le méthanol de grade AA : c'est le produit le plus pur, avec des teneurs particulièrement faibles en éthanol (10ppm max). Il est destiné à l'usage inique.

- Le méthanol de IMPCA ; c'est un produit très pur et plus commercialisé depuis 2015 avec des conditions très sévère pour des tenures faibles en éthanol (50ppm max).
- Le méthanol de grade A : généralement utilisé comme solvant.
- Le méthanol de grade C : pour l'alcool du bois, utilisé comme dénaturant.

Qualité	Carburant	Grade A	Grade AA	IMPCA
Purification de méthanol (%pds) mini	95	99.85	99.85	99.85
Densité (20°/20°)	/	0.7928	0.7928	0.843
Ethanol (ppm) max	/	100	10	50
Acétone et aldéhydes (ppm)	/	<30	<30	<30
Acétone (ppm) max	/	<30	<20	<30
H <sub>2</sub> O (ppm %) max	<1	0.15	0.1	0.1
Acide acétique (ppm)	/	30	30	30
Résidu non volatil % (mg /l) max	/	10	3	8
Intervalle de distillation sous 1 atm	/	1C° autour de 64.6C°	1C° autour de 64.6C°	1C° autour de 64.6C°
Chlorures Cl <sup>-</sup> (mg/Kg) max	/	1	0.3	0.5
Sulfures (mg/kg) max	/	/	/	0.5
Test KMnO <sub>4</sub> à 15°C (min)	/	75	60	60
Fer (mg/kg)	/	0.1	0.075	0.1
Couleur (échelle pt-Co) max	/	5	5	5
Test au permanganate à 15 -18 C° mini	/	30	30	60

**Tableau I-2:** Spécifications commerciales moyennes des différents grades du méthanol.

### I.3.2 La Spécification IMPCA

L'IMPCA est une association de compagnies qui sont actives dans le marché international du méthanol. Fondée en 1987, l'adhésion est ouverte aux entreprises actives dans la production, la commercialisation ou consommation pour usage en tant que matière première ou autres, ainsi qu'aux prestataires de services de cette industrie.

IMPCA s'engage à atteindre des objectifs de communication et de partage de l'information, se fait par des conférences thématiques bien préparées. Ces dernières ont lieu en Europe, les pays du sud-est de l'Asie, et aux États-Unis. La mini-conférence européenne (ainsi appelée en raison de sa durée de 24 heures) a débuté en juin 1989 avec quelque trente-cinq participants. Organisé chaque année le deuxième jeudi et vendredi de juin, il attire désormais un public bien supérieur à 170. Le lieu tourne entre les différentes régions d'Europe.

Le partage de l'information s'est fait dans des domaines où les autres sources peuvent être rares, ceci est grâce au travail d'experts des sous-comités et à travers des études financées par l'Université.

La spécification IMPCA est divisée en plusieurs parties, qui couvrent différents aspects de la qualité du méthanol, tels que la pureté, les impuretés, la couleur, la densité, la distillation, et d'autres propriétés physiques et chimiques. Voici quelques-uns des aspects clés de la spécification IMPCA :

1. **Pureté** : La spécification IMPCA définit la pureté du méthanol en termes de pourcentage en masse de méthanol pur, exprimé en pourcentage en masse (%W/W). La pureté minimale requise est de 99,85% W/W.
2. **Impuretés** : La spécification IMPCA énumère plusieurs impuretés qui peuvent être présentes dans le méthanol, telles que l'acétone, l'éthanol, les hydrocarbures, le soufre, les ions chlorures, et d'autres.
3. **Apparence** : La spécification IMPCA définit l'apparence du méthanol comme étant clair et sans particules en suspension.
4. **Densité** : La spécification IMPCA définit la densité du méthanol comme étant comprise entre 0,791 et 0,793 g/cm<sup>3</sup> à 20°C/20°C.
5. **Distillation** : La spécification IMPCA définit la plage de distillation du méthanol comme étant comprise entre 64,5°C et 64,7°C à 760 mm Hg.

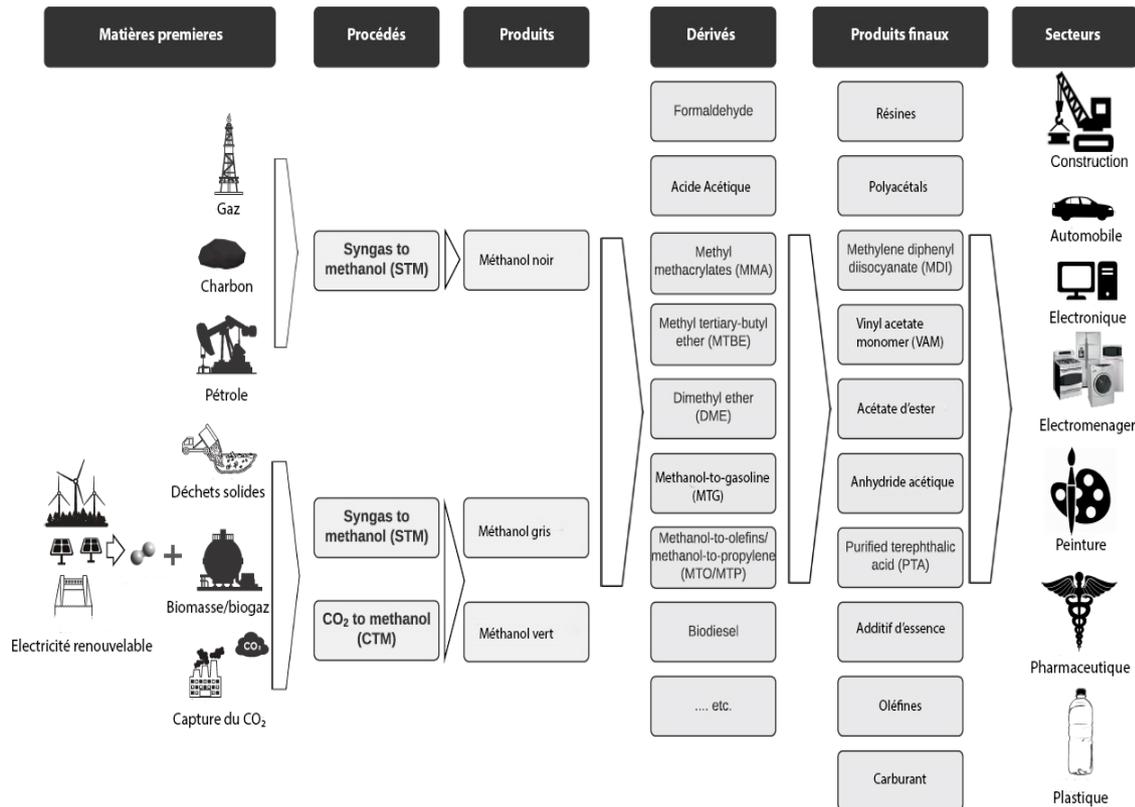
6. **Chlorure** : La spécification IMPCA définit la teneur en chlorure comme étant maximale à 0,5 mg/kg.
7. **Sulfure** : La spécification IMPCA définit la teneur en soufre comme étant maximale à 0,5 mg/kg.
8. **Hydrocarbures** : La spécification IMPCA définit la présence d'hydrocarbures comme étant acceptable si la quantité est inférieure à 8 mg/1000 mL.
9. **Acidité** : La spécification IMPCA définit la teneur en acide acétique comme étant maximale à 30 mg/kg.
10. **Total Iron** : La spécification IMPCA définit la teneur en fer total comme étant maximale à 0,1 mg/kg.
11. **Non-Volatile Matter** : La spécification IMPCA définit la quantité de matière non-volatile comme étant maximale à 8 mg/1000 mL.
12. **Colorimétrie** : La spécification IMPCA définit la couleur du méthanol comme étant comprise entre 0 et 5 Pt-Co.
13. **Méthodes d'analyse** : La spécification IMPCA recommande l'utilisation de méthodes d'analyse telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC), la chromatographie liquide (LC), et d'autres méthodes pour déterminer la composition chimique du méthanol.

#### I.4 Utilisation et Valorisation du méthanol

Chaque jour, près de 200.000 tonnes du méthanol sont utilisées comme matière première chimique ou comme carburant du transport (67 millions de gallons, 254 millions de litres). (3)Le méthanol est une option d'énergie propre de plus en plus utilisée dans d'innombrables applications innovantes pour satisfaire nos demandes quotidiennes croissantes.

**I.4.1 Méthanol comme matière première**

Le méthanol occupe une position clé dans l'industrie chimique en tant que bloc de construction très polyvalent pour la fabrication d'innombrables produits de tous les jours. La demande mondiale annuelle en méthanol en tant que matière première chimique a atteint environ 42 millions de tonnes métriques à partir de 2015. (3)



**Figure I-3:** Schéma des principales utilisations du méthanol en chimie.

**I.4.1.1 Le méthanol comme matière première pour l'essence**

L'utilisation de mélanges méthanol/essence à haute concentration, de même que l'utilisation directe du méthanol dans des moteurs à allumage, nécessite des modifications à apporter au système de commercialisation ainsi qu'aux véhicules. Ainsi qu'il a été montré plus haut, ces modifications peuvent impliquer un coût considérable (surtout dans le cas où il y aurait lieu de modifier individuellement des véhicules existants ou importés). De plus, ces modifications demanderaient dans de nombreux cas de longues périodes de préparation (par exemple, s'il y avait lieu de produire des moteurs à méthanol sur chantiers d'assemblage). Afin d'éviter d'avoir à procéder à ces modifications, certains pays, comme par exemple la Nouvelle-Zélande et, Argentine, envisagent de produire de l'essence à haut indice d'octane à partir du méthanol--au

moyen du procédé méthanol-to-gazoline (MTG) développé par Mobil (USA)--plutôt que de s'orienter vers l'utilisation directe du méthanol. Le procédé en question consiste essentiellement à déshydrater le méthanol pour produire 44% d'hydrocarbures (parmi lesquels 85 à 90% constituent de l'essence à haut indice d'octane 93 à 95 RON sans soufre et sans azote) et 56% d'eau. La base de ce procédé relativement simple est un catalyseur poreux de la famille des zéolites, dont les canaux microscopiques sont assez larges pour produire des composants de l'essence allant de C5 à C10 ; les hydrocarbures allant au-delà de C10 ne peuvent pas passer à travers le catalyseur et sont subséquentement réduits à des hydrocarbures entrant dans la composition de l'essence.

Le projet prévu en Nouvelle-Zélande est destiné à avoir une capacité de 14.500 barils d'essence par jour et serait fondé sur du méthanol produit à partir du gaz naturel ! Ce projet serait en fait une usine de grande échelle construite à partir d'une petite usine pilote utilisant le système MTG avec un catalyseur fixe. Les catalyseurs de type zéolite sont en usage dans plus de 20 raffineries et usines chimiques dans le monde et les experts ne prévoient pas de risques majeurs dans cette augmentation d'échelle. Un procédé quelque peu plus efficace utilisant un catalyseur "procédé" est en train d'être testé aux États-Unis et en Europe mais serait apparemment plus difficile à introduire dans des usines à grande échelle.

L'éventail des rendements prévus va de 2,4 à 2,7 tonnes de méthanol par tonne d'essence produite. Si les usines de méthanol et de MTG sont bien intégrées, il paraîtrait que la perte d'énergie dans la transformation du méthanol en essence pourrait n'être que de 5% et que le coût en capital du complexe entier ne devrait dépasser le coût d'une simple usine de méthanol que de 30% au plus. De façon à refléter les avantages de ce genre d'intégration, un coût de production pour le procédé MTG de 50 dollars par tonne d'essence a été utilisé dans le cas le plus favorable, et 100 dollars par tonne dans le cas le moins favorable ; ce dernier chiffre étant proche des estimations le plus souvent mentionnées. Ce coût de production comprend les frais de fonctionnement de l'usine autres que le coût du méthanol en tant que matière première, moins les crédits relatifs aux sous-produits, plus un taux de rendement actualisé avant impôts de 20%. La valeur moyenne du méthanol en tant que matière première pour la production de l'essence résultant de ces hypothèses est de 115 dollars par tonne de méthanol avec un éventail probable de 90 à 140 dollars par tonne.

#### I.4.1.2 Le méthanol comme matière première pour additifs a haut indice d'octane

A l'heure actuelle, le méthanol est utilisé en petites quantités dans les mélanges méthanol/essence a faible concentration (para. 5.16), ainsi que comme matière première pour la fabrication d'additifs a haut indice d'octane contenant de l'oxygène. Le plus important de ces additifs est le méthyl tertiaire butyle éther (MTBE), lequel constitue aussi le marché le plus dynamique pour le méthanol, mis à part l'acide acétique. A partir d'une production négligeable au début des années 1970, la production mondiale du MTBE a augmenté jusqu'à 220.000 tonnes en 1979 (ce qui demande à peu près 85.000 tonnes de méthanol) et les usines complétées depuis, OU en construction, ou annoncées, vont augmenter la capacité mondiale jusqu'à 1,5 million de tonnes de MTBE en 1982 (Etats-Unis, Europe de l'Ouest, Europe de l'Est, et peut-être Japon). Le MTBE est obtenu au moyen d'un procédé simple et peu coûteux dans lequel le méthanol réagit avec l'iso butylène, un produit qui existe à l'état de sous-produit dans le débit d'hydrocarbures C4 des usines d'éthylène et des fluides catalytiques crackers (FCC) des raffineries. En tant qu'additif a haut indice d'octane, le MTBE est supérieur au toluène (para. 5.10) et peut être mélangé dans l'essence jusqu'à un taux de 10 à 11%. 5.28 Les coûts de production pour produire le MTBE à partir du méthanol et de l'iso butylène vont tout au plus de 30 à 70 dollars par tonne de MTBE en fonction des hypothèses faites pour la taille de l'usine et son coût en capital. Le prix de l'iso butylène en 1980 était d'à peu près 275-325 dollars par tonne. Cependant, à mesure que de nouvelles usines de MTBE portent enchère sur l'iso butylène existant, le prix de l'iso butylène pourrait augmenter jusqu'à 375 à 400 dollars par tonne aux prix de 1980. Il est cependant possible de produire de l'iso butylène supplémentaire à partir de l'isomérisation de butylène normal OU de la déhydrogénation d'isobutane. A partir d'hypothèses modérées au sujet du coût de ces matières premières et du coût de leur transformation en iso butylène, le coût maximum de l'iso butylène a été estimé à 425-450 dollars par tonne. Sur la base d'un prix de MTBE suppose de 425 dollars par tonne et sur la base de l'éventail de coûts de production présente plus haut, la valeur du méthanol comme matière première pour la production de MTBE a été estimée, dans le cas où l'iso butylène sous-produit est disponible, a une moyenne de 325 dollars par tonne de méthanol, avec un éventail de 270 à 380 dollars par tonne. Dans la mesure où il serait nécessaire de procéder à la production d'iso butylène supplémentaire, la valeur du méthanol comme matière première pour la production du MTBE diminuerait jusqu'à une moyenne de 240 dollars par tonne, avec un éventail de 185 à 295 dollars par tonne.

D'autres additifs ont haut indice d'octane pu être produits à partir du méthanol, comme par exemple le tertiaire amyle méthyl éther (TAME). Le TAME a un indice d'octane quelque peu plus bas que celui du MTBE : mais peut être produit à partir d'isoamyles contenus dans le débit de C5 des usines d'éthylène et des raffineries, dans la mesure où l'iso butylène nécessaire à la fabrication de MTBE ne serait pas ou plus disponible. L'isopropylique éther est un autre produit à base de méthanol qui peut être utilisé comme additif de l'essence.

#### **I.4.1.3 Production de Formaldéhyde**

Environ 25 %-30 % du méthanol produit est transformé en formaldéhyde qui est une matière première pour les résines qui sont utilisées comme adhésifs dans l'industrie menuisière et pour la fabrication de pièces en plastique dans l'industrie automobile et électroménagère. Il est utilisé aussi comme matière première pour :

- Méthénamine : utilisé comme plastique dans l'industrie électronique.
- Pentaérythritol : un composant des résines glycéro, tackifiantes, des vernis, des stabilisateurs du PVC, des esters de tallöl et des antioxydants d'oléfines.
- Butanediol : un intermédiaire chimique.

#### **I.4.1.4 Methyl tert-Butyl Ether (MTBE)**

MTBE est produit par réaction de méthanol avec l'isobutène. Cet éther est idéal pour l'amélioration de l'indice d'octane des essences. À cause des problèmes liés à la sécurité, ce produit n'a pas été très accepté spécialement dans les pays occidentaux, cela a mené à une baisse de consommation de 27 % en 1996 à seulement 9 % en 2017 .Aujourd'hui l'intérêt commercial se tourne vers l'ETBE. Mais, la production mondiale de MTBE va sûrement rebondir grâce à l'augmentation des capacités d'utilisation et de production des pays émergentes dans l'industrie pétrochimique comme la Chine et le Moyen-Orient.

#### **I.4.1.5 Dimethyl ether**

D'autres alternatives moins nocives que les chlorofluorocarbures peuvent être utilisés comme propulseurs dans les vaporisateurs tels que les pesticides. Ils peuvent aussi être utilisés comme solvant ou intermédiaire organiques.

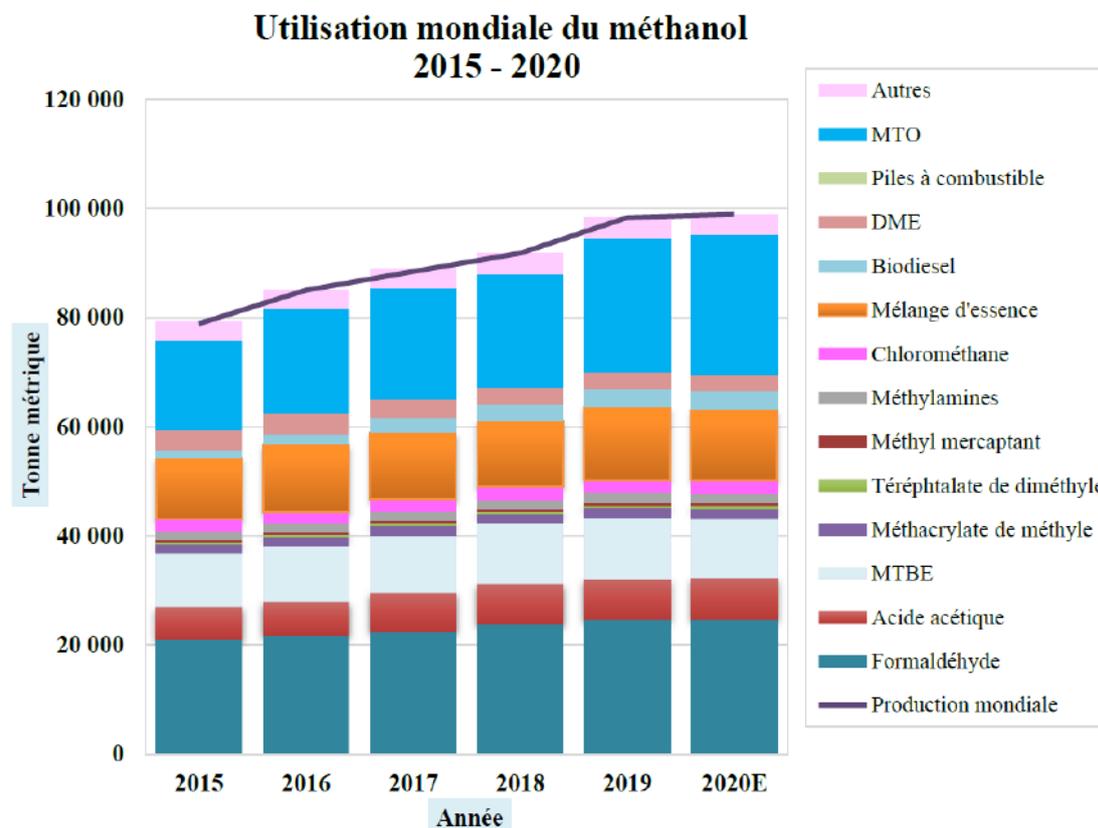
#### I.4.1.6 La synthèse de l'acide acétique à partir du méthanol

Un procédé de production d'acide acétique comprenant les étapes consistant à faire réagir le monoxyde de carbone et au moins un élément parmi le méthanol et un dérivé de méthanol dans un premier réacteur dans des conditions efficaces pour produire un produit brut d'acide acétique ; à séparer le produit d'acide acétique brut dans au moins un courant dérivé, au moins un élément d'au moins un des courants dérivés comprenant du monoxyde de carbone résiduel; et à faire réagir au moins une partie du monoxyde de carbone résiduel avec au moins un élément de méthanol et d'un dérivé de méthanol sur un métal catalyseur dans un second réacteur pour produire de l'acide acétique supplémentaire. Le second réacteur est un réacteur homogène et la pression partielle de monoxyde de carbone du réacteur est inférieure à 1,05 MPa. Dans un second mode de réalisation indépendant, la carbonylation de méthanol et un dérivé de méthanol produisent de l'acide acétique et un flux d'évent inférieur à 60 % en moles de CO. (36)

#### I.4.2 Autres utilisations

- Le méthanol est une alternative économique au combustible liquide pour la production d'électricité, en particulier dans les régions éloignées qui utilisent du diesel.
- Combustible de chaudières industrielles, largement utilisé en- Chine pour répondre aux nouvelles règlementations environnementales introduites par le gouvernement chinois.
- Dénitrification des eaux usées.
- Le méthanol est utilisé dans des piles à combustible.
- Agent d'extraction dans l'industrie pétrolière, chimique et agroalimentaire.
- Antigél pour la déshydratation des pipelines.

D'après les données fournies par *MethanolMarket Service AsiaMMSA*, la figure suivante représente les principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.



**Figure I-4:** Secteurs d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale entre 2015 et 2020.

### I.4.3 Dangers et risques du méthanol

Les mentions de danger selon la réglementation CLP sont les suivantes :

- **H225** : Liquide et vapeurs très inflammables.
- **H301** : Toxique en cas d'ingestion.
- **H311** : Toxique par contact cutané.
- **H331** : Toxique par inhalation.
- **H319** : Provoque une sévère irritation des yeux.
- **H360** : Peut nuire à la fertilité ou aux foetus.
- **H370** : Risque avéré d'effets graves pour les organes.
- ❖ **Risques d'incendie**

Le méthanol est un liquide facilement inflammable (point d'éclair 12C° en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 6.7% à 36.5% en volume (11). En outre, les oxydants forts réagissent violemment avec le méthanol ce

qui peut conduire à une explosion. Les solutions aqueuses du méthanol peuvent aisément s'enflammer.

Le tableau suivant représente les valeurs des points d'éclair pour différentes concentrations du méthanol dans l'eau (% vol\_vol).

Concentration en méthanol (%)	Point d'éclair (coupelle fermé C°)
100	11.11
95	12.4
90	13.6
80	16.3
70	20.2
60	23.3
50	26.6
40	30.8
30	36.9
20	45.8
10	64.1

**Tableau I-3:** Risques d'incendie des solutions aqueuses du méthanol pour différentes concentrations du méthanol en eau (%). (5)

Plus le point d'éclair est bas, plus le risque d'incendie est grand (produit inflammable). Le méthanol brûle en émettant une flamme bleutée presque invisible ; il s'enflamme facilement en présence de la chaleur, d'une flamme nue ou toute source d'ignition.

En cas d'incendie, Les agents d'extinction préconisés sont les mousses anti feu synthétiques, les poudres sèches, le dioxyde du carbone, le sable. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs. (11)

#### I.4.4 Stockage

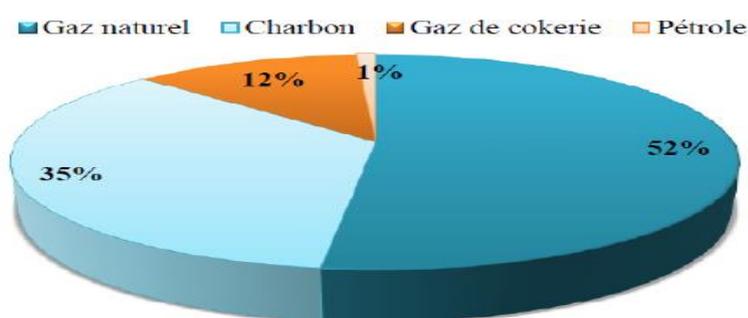
Le méthanol doit être stocké à l'abri de la chaleur et toute source d'ignition (rayons solaires, étincelle, flamme, etc.), dans un récipient hermétique placé dans un endroit frais, sec et bien ventilé et à l'écart des matières incompatibles. La mise en place des extincteurs et

d'équipements du nettoyage des déversements adaptés dans la zone du stockage ou à proximité est indispensable.

## I.5 Production du méthanol

A l'échelle industrielle, le méthanol est principalement produit à partir du gaz naturel par une conversion indirecte qui passe par l'étape de production du syngas qui sera par la suite converti en méthanol. L'alcool méthylique est, dans le monde en 2021, synthétisé à 52 % à partir du gaz naturel, à 45 % à partir du charbon et à 3 % à partir de la biomasse. En Chine, en 2018, 82 % de la production provient du charbon, 10 % du gaz de cokerie et 8 % du gaz naturel. Les unités de production sont situées à proximité des gisements de gaz naturel, des gazoducs ou, en Chine, des mines de charbon.

**Matières premières pour la production du méthanol 2018**



**Figure I-5:** Matières premières utilisées pour la production du méthanol en 2018.

La fabrication du méthanol s'effectue dans un premier temps par le reformage catalytique du gaz naturel en présence de la vapeur d'eau pour la production d'un mélange gazeux constitué principalement du monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et l'hydrogène H<sub>2</sub> connus sous le nom gaz de synthèse. Ensuite ce dernier est suivi d'une synthèse en présence d'un catalyseur et sous pression dans un réacteur de synthèse du méthanol.

Le procédé de synthèse du méthanol à partir du gaz naturel par voie indirecte passe par quatre (4) étapes principales :

- Prétraitement de l'alimentation (désulfuration).
- Production du gaz de synthèse.
- Synthèse du méthanol.

- Distillation du méthanol brut.

### I.5.1 Prétraitement de la charge

Le gaz naturel et l'eau sont les deux principales matières de base, qui exigent la purification avant leurs emplois. Le prétraitement de la charge permet d'éliminer les traces de composés soufrés ou d'autres impuretés nuisibles au catalyseur de synthèse telles que le chlore. Les composés soufrés généralement présents dans le gaz naturel sont les sulfures d'hydrogène H<sub>2</sub>S, les mercaptans (thiols) légers R-SH et les sulfures de carbonyle COS (oxysulfure de carbone).

Ces composés sont éliminés dans le traitement incorporé à l'unité du vaporeformage suivant deux (2) étapes successives :

- **Première étape** : consiste à transformer tous les composés soufrés présents dans le gaz naturel en sulfure

D'hydrogène H<sub>2</sub>S par hydrogénation catalytique.



- **Deuxième étape** : se traduit par une combinaison irréversible des H<sub>2</sub>S avec l'oxyde de zinc ZnO selon la réaction suivante :



L'oxyde de zinc a la faculté de pouvoir fixer une charge en soufre représentant entre 18 et 35 % de sa masse (12). La teneur maximale admise en soufre est de 0.1 ppm en volume. Le catalyseur utilisé est à base de Cobalt-Molybdène déposé sur l'alumine CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les impuretés présentes dans l'eau du procédé comme le chlore doivent également être réduites à des quantités indétectables afin d'éviter l'endommagement des équipements et du catalyseur. Avant la conversion d'eau en vapeur pour être utilisée dans le procédé, les impuretés existantes dans l'eau sont réduites à des quantités indétectables (partie par milliard) Ces impuretés peuvent conduire à une réduction de l'efficacité de la chaleur et des dommages significatifs de la majorité des pièces des équipements.

### I.5.2 Production gaz de synthèse

Le reformage à la vapeur est le processus qui transforme le méthane CH<sub>4</sub> et la vapeur d'eau en réactifs intermédiaires qui sont l'hydrogène, l'anhydride carbonique CO<sub>2</sub> et l'oxyde de carbone

CO. Ce mélange est appelé également gaz de synthèse. Ce processus est réalisé dans un four de reformage où le méthane et la vapeur d'eau circulent à l'intérieur de tubes garnis d'un catalyseur au nickel. Le bilan des transformations est résumé par les deux équilibres suivants :



La composition du gaz de synthèse dépend de la matière première et du procédé utilisé dans sa préparation. Le gaz de synthèse peut être obtenu à partir :

- **Du charbon par gazéification** : Lorsque le gaz naturel est remplacé par le charbon, comme cela est principalement le cas en Chine, la gazéification du charbon permet d'obtenir du gaz de synthèse selon la réaction suivante :



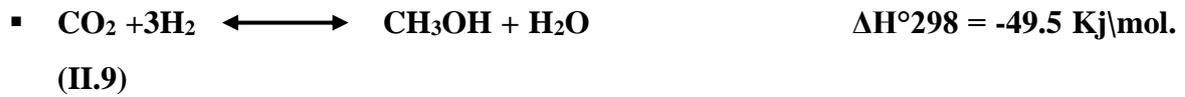
Cette réaction qui permettait, avant le développement de l'utilisation du gaz naturel, d'obtenir le gaz de ville, appelé également gaz à l'eau ou gaz manufacturé, est ainsi de nouveau mise en oeuvre à grande échelle, en particulier en Chine. Depuis 1983, aux Etats-Unis, Eastman produit ainsi du gaz de synthèse pour synthétiser du méthanol, à Kingsport dans le Tennessee avec une capacité de production de 195 000 t/an, destinée à la fabrication d'acide acétique.

- **Du gaz naturel par le reformage à la vapeur.**
- **Des produits pétroliers par le reformage à la vapeur.**
- **Du gaz naturel par une oxydation partielle.**

Le gaz naturel est préféré aux hydrocarbures pour des raisons économiques.

### I.4.3 Synthèse du méthanol

Le choix de la pression de la réaction de synthèse du méthanol est fait en fonction de la température, de la composition du gaz de synthèse et de la capacité de production. Tandis que la température est déterminée en fait de l'activité du catalyseur (13). Le syngas est comprimé à la pression de la boucle de synthèse du méthanol, puis envoyé vers le réacteur catalytique où se produira la réaction. Le réacteur le plus généralement utilisé est le réacteur à lits fixes du catalyseur, refroidis par injection du gaz de trempe vu l'exo thermicité élevée de la réaction. Le procédé le plus répandu industriellement est le procédé ici bas pression. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes :



Pour la synthèse du méthanol, le rapport optimal  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)$  est de 2/1. En effet, le syngas produit à partir du gaz naturel est riche en dihydrogène et déficitaire en carbone : une addition de  $\text{CO}_2$  au mélange du gaz de synthèse peut augmenter la capacité de production du méthanol en compensant l'excès de  $\text{H}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  peut être injecté en amont ou en aval du traitement à la vapeur, provenant par exemple d'une unité de décarbonatation associée à une production d'ammoniac ou encore récupéré sur les fumées du four du reforming.

La synthèse du méthanol est favorisée par :

- L'augmentation de la pression.
- La diminution de la température.
- L'augmentation du rapport  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dans le syngas.
- L'élévation du contenu en hydrogène dans la charge reformée, tout au moins pour des pressions supérieures à 6.106 Pa abs.

A l'échelle industrielle :

- Les basses températures causent la diminution de vitesse de la réaction (ralentissement).
- Les hautes températures favorisent les réactions secondaires, tout en rendant l'étape de purification du méthanol brut de plus en plus complexe. Le catalyseur sera également désactivé par frittage de sa phase active.
- Les hautes pressions sont énergétiquement et économiquement coûteuses.

Les études thermodynamiques montrent que la synthèse du méthanol est favorisée par de hautes pressions et de basses températures tandis que la cinétique est favorisée par de hautes températures. Ceci implique qu'il existe un compromis à choisir entre la cinétique et la thermodynamique (200 à 300°C, 40 à 100 bars).

### I.5.3 Purification de méthanol

A la sortie de la section réactionnelle, le méthanol brut contient de l'eau et de nombreuses impuretés qui doivent être éliminées pour qu'il soit prêt à l'utilisation commerciale. Des spécifications plus précises sont régulièrement mises à jour par l'association des producteurs et consommateurs du méthanol IMPCA (2). Le nombre de colonnes de distillation peut aller de un (1) jusqu'à quatre (4) colonnes pour l'obtention du méthanol de grade AA ; grade A ; norme IMPCA 2015. En effet, le nombre de colonne de distillation demandé pour purifier le méthanol brut dépend principalement de la formation des sous-produits (*By-products*) dans le réacteur de synthèse catalytique : éthers, esters, aldéhydes, eau, cétones, alcools lourds, hydrocarbure paraffiniques. La quantité et la variété des sous-produits dépendent du type et de l'âge du catalyseur utilisé, et des conditions opératoires de la boucle de synthèse (*Synthesisloop*). La séparation méthanol-éthanol étant la plus difficile et demande un nombre important d'étages de séparation.

La première tour de la section de distillation (colonne de topping) permet d'éliminer les produits légers, la 2ème colonne (distillation atmosphérique) est destinée à l'élimination de l'eau et des alcools lourds. Pour un système de distillation à trois (3) colonnes, les produits du fond de la 1ère colonne de topping sont envoyés vers une 2ème colonne pressurisée puis vers une 3ème colonne de distillation atmosphérique où le méthanol de grade IMPCA 2015 est soutiré près du sommet de la colonne. Dans le cas de production du méthanol utilisé comme carburant, il est possible de faire la distillation en une seule colonne.

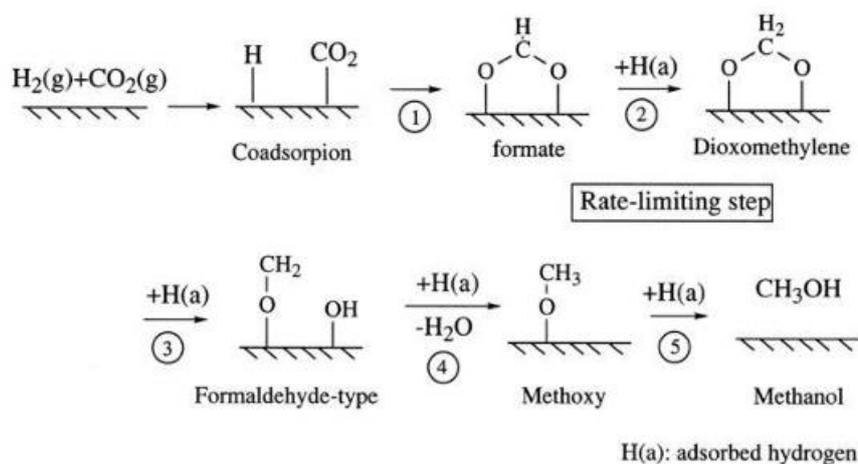
## I.6 Catalyseurs industriels

### I.6.1 Les systèmes zinc-chrome

Jusqu'à la fin de la décennie soixante, les systèmes zinc-chrome ont assuré la quasi-totalité de la production mondiale du méthanol. Constitués d'un mélange homogène d'oxyde de chrome et de zinc  $ZnO/Cr_2O_3$ , ces catalyseurs sont très actifs et très sélectifs, ayant également la propriété de mieux résister au soufre, un élément important de la composition du syngas produit en particulier à partir du charbon (14). Les conditions opératoires de la synthèse du méthanol pour un tel système catalytique étaient très sévères. En effet, les températures utilisées allaient de 300 à 400°C et les pressions étaient de l'ordre de 300 à 350 bars, ce qui était économiquement et énergétiquement coûteux.

## I.6.2 Systèmes à base de cuivre

La majorité des catalyseurs à base de cuivre, repose sur l'importance du couple Cu/ZnO considéré comme la base d'un catalyseur d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol. Arena et al. (39) ont ainsi mis en évidence que la présence de l'oxyde de zinc ainsi que d'une forte interaction Cu/ZnO permet par un effet promoteur du ZnO d'augmenter la dispersion du cuivre. Fujitani et al. (40) ont montré que la migration de ZnOx vers les particules de cuivre en surface conduit à un recouvrement partiel de cette surface permettant ainsi la création d'espèces actives telles que Cu<sup>+</sup>-O-Zn partiellement dissoutes dans les particules de Cu formant ainsi un alliage Cu-Zn. Cette création de sites actifs Cu-Zn est induite lors du prétraitement réducteur et améliore notablement l'activité catalytique du système. Kuld et al. et Behrens et al ont récemment confirmé cet effet bénéfique de la formation d'un alliage Cu-Zn. Fujita et al ont proposé un mécanisme de formation du méthanol dans lequel, l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> a lieu à partir des formiates sur Cu vers des espèces méthoxy sur Zn qui seront alors hydrolysées en méthanol, mettant ainsi en évidence la nécessité d'avoir une bonne interface Cu-ZnO. Fujitani et al ont également montré que les sites actifs de la synthèse de méthanol ne sont pas uniquement composés de cuivre métallique mais aussi de sites particuliers tels que Cu-Zn où le cuivre métallique et Cu-Zn travaillent en coopération pour catalyser la synthèse de méthanol. Ils ont ainsi proposé un mécanisme pour Zn/Cu (111) où les formiates sont d'abord formés sur les atomes de Cu du Cu (111) de surface puis migrent vers les sites Cu-Zn où les formiates seront alors hydrogénés en espèces méthoxy. Le Zn ne participe donc pas à la formation des formiates mais à leur stabilisation puis à la promotion de leur hydrogénation. La création de ces sites particuliers, n'a cependant pas été observée pour Zn sur Cu (110) et Cu (100), indiquant que la promotion du Zn est sensible à la structure. Hu et al. (41) ont également proposé un mécanisme pour la formation et l'hydrogénation en quatre étapes des formiates sur Cu (100) en méthanol (Figure 11). Yang et al ont ainsi montré en accord avec ce mécanisme, que l'étape limitante de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> est l'hydrogénation des formiates.



**Figure I-6 :** Proposition de mécanisme réactionnel sur Cu (100)

### I.6.3 Catalyseurs de Craquage Catalytique

Le craquage catalytique est la décomposition thermique des constituants pétroliers en présence d'un catalyseur. Le craquage thermique a été remplacé par le craquage catalytique comme procédé de fabrication de l'essence. En effet, l'essence produite par craquage catalytique est plus riche en dérivés de paraffine ramifiée, en dérivés de cycloparaffine et en dérivés aromatiques, qui contribuent tous à augmenter la qualité de l'essence. Le craquage catalytique permet également de produire le maximum de dérivés du butène et de dérivés du butane ( $\text{C}_4\text{H}_8$  et  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) plutôt que la production d'éthylène et d'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

Bien que le craquage thermique soit un processus radicalaire (neutre), le craquage catalytique est un processus ionique impliquant des ions carbonium, qui sont des ions hydrocarbures ayant une charge positive sur un atome de carbone. La formation d'ions carbonium pendant le craquage catalytique peut se produire par : (a) l'addition d'un proton d'un catalyseur acide à une oléfine et/ou (b) abstraction d'un ion hydrure ( $\text{H}^+$ ) d'un hydrocarbure par le catalyseur acide ou par un autre ion carbonium. Cependant, les ions carbonium ne sont pas formés par clivage d'une liaison carbone-carbone.

Essentiellement, l'utilisation d'un catalyseur permet des voies alternatives pour les réactions de craquage, généralement en abaissant l'énergie libre d'activation pour la réaction. Les catalyseurs acides d'abord utilisés dans le craquage catalytique étaient des solides amorphes composés d'environ 87 % de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de 13 % d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et ont été désignés comme catalyseurs à faible teneur en alumine. Cependant, ce type de catalyseur est aujourd'hui remplacé par des aluminosilicates cristallins (zéolithes) ou des tamis moléculaires.

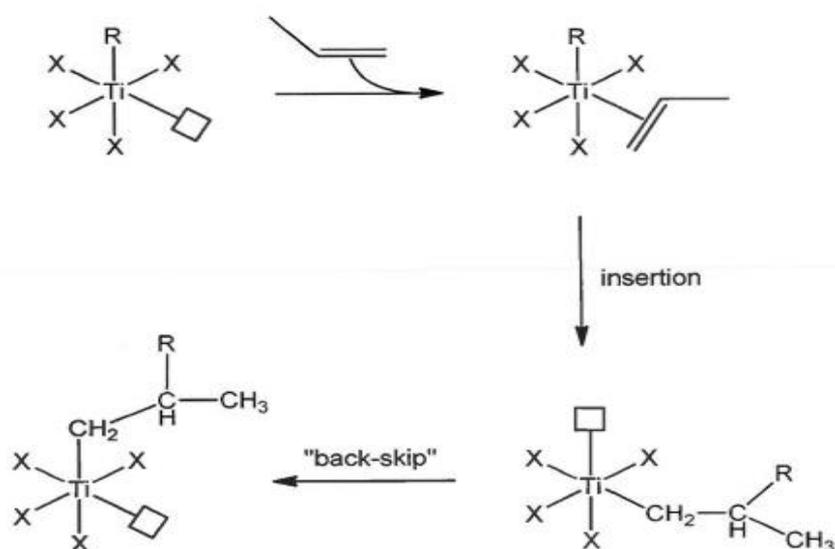
Les premiers catalyseurs utilisés pour le craquage catalytique étaient des minéraux argileux traités à l'acide, transformés en billes. En fait, les minéraux argileux sont encore utilisés comme catalyseurs dans certains processus de craquage. Les minéraux argileux sont une famille de solides aluminosilicatés cristallins, et le traitement acide développe des sites acides en éliminant l'aluminium de la structure. Les sites acides catalysent également la formation de coke, et le développement d'un procédé à lit mobile qui éliminait en continu les billes cuites du réacteur a réduit le rendement en coke ; la régénération de l'argile a été obtenue par oxydation à l'air.

Les argiles sont des composés naturels de silice et d'alumine, contenant des quantités importantes d'oxydes de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium et d'autres métaux alcalins et alcalinoterreux. Le fer et d'autres métaux de transition se trouvent souvent dans les argiles naturelles, en remplacement des cations aluminium. Des oxydes de pratiquement tous les métaux se trouvent sous forme de dépôts d'impuretés dans les minéraux argileux.

#### **1.6.4 Catalyse Ziegler-Natta**

La polymérisation catalytique des oléfines a grandement simplifié la production de polyoléfines. En effet, jusqu'en 1953, l'éthylène n'était polymérisé que par des procédés radicalaires employant de hautes températures (150- 280 °C) et pressions (1000 - 3000 atm). Le polymère formé était fortement branché avec une large distribution de la masse moléculaire. En 1953, Ziegler a découvert que l'éthylène pouvait être polymérisé à pression atmosphérique et température ambiante en présence d'alkyles métalliques et de sels de métaux de transition comme  $AlEt_3$  et  $TiCl_4$ . L'année suivante, Natta a rapporté que la stéréospécificité du catalyseur peut être augmentée en utilisant des sels de métaux de transition de basse valence, comme le  $TiCl_3$  et a démontré qu'il est possible de polymériser de façon catalytique des  $\alpha$ -oléfines pour produire un polymère iso tactique. Bien que le procédé Ziegler-Natta soit largement utilisé, le mécanisme de cette polymérisation hétérogène demeure encore aujourd'hui incertain. Il est généralement accepté que cette polymérisation se fasse selon un mécanisme de Cossee-Arlman, aussi connu sous le nom de mécanisme coordination-insertion. La polymérisation par coordination-insertion réfère à une polymérisation réalisée par l'insertion migratoire d'un monomère coordonné dans un lien métal-alkyle via un état de transition à quatre membres dans le cas d'un monomère vinylique (37) (38). Afin d'expliquer la stéréosélectivité observée lors de la polymérisation du propylène (iso tacticité élevée), une réaction de « back-skip » a été proposée. Dans le contexte du présent

travail, c'est-à-dire la polymérisation et la copolymérisation de l'éthylène, la stéréosélectivité n'est pas pertinente et la présence (ou l'absence) de réaction « back-skip » ne sera plus discutée.



**Figure I-7** :Mécanisme de Cossee-Arlman.

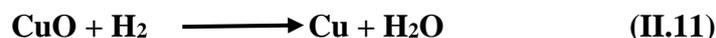
La catalyse Ziegler-Natta a permis pour la première fois un contrôle stéréochimique lors des réactions de polymérisation. Un polymère avec une structure spécifique peut maintenant être produit en sélectionnant les bons catalyseurs et cocatalyseurs et des structures isotactique ou syndiotactique peuvent être obtenues.

### I.6.5 Catalyseur de synthèse du méthanol (CP1/Z Arzew)

Type	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Forme	Granules
Dimensions (mm)	5.4 de diamètre, 3.6 de hauteur (ENIP ARZIW)
Couleur	Noir
Densité de la particule (Kg/m <sup>3</sup> )	1500
Densité apparente de la particule (Kg/m <sup>3</sup> )	1200
Fraction du vide de la particule	0.24
Facteur de tortuosité	3
Durée de vie (ans)	2

**Tableau I-4:** Description générale du catalyseur de synthèse du méthanol au complexe pétrochimique d'Arzew.

Généralement, les catalyseurs à base de cuivre contiennent 50 à 75% de CuO, 15 à 35% de ZnO, 5 à 20% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en masse (1), plus une faible quantité du graphite. Les catalyseurs solides hétérogènes se trouvent sous forme d'oxyde après calcination. Le précurseur métallique doit être réduit en métal : le Cu (II) est réduit en Cu<sup>0</sup> qui constitue la phase active du catalyseur :



### I.6.6 Désactivation du catalyseur

Au cours de leur fonctionnement, les catalyseurs ne conservent pas leur intégrité physique et chimique. En effet, ils subissent des altérations conduisant à une désactivation plus au moins rapide, permanente ou temporaire. En d'autres termes, la désactivation des catalyseurs est souvent inévitable. Actuellement, la désactivation du catalyseur dans les unités industrielles de synthèse du méthanol se fait d'une manière lente et devient significative au bout de 2 à 3 ans du fonctionnement (2). Les principaux poisons du catalyseur de synthèse du méthanol sont le soufre, le chlore et l'arsenic provenant des impuretés présentes dans l'alimentation mais vu que cette dernière subit un prétraitement, la désactivation du catalyseur par empoisonnement des sites actifs est négligeable. Le frittage de la phase active (Cu) est le mode prédominant de désactivation du catalyseur. Le frittage augmente considérablement avec l'augmentation de la température et se traduit par la cristallisation du cuivre au-delà de 270°C, le frittage d'oxyde de zinc peut également avoir lieu à des températures supérieures à 300°C. Le frittage conduit à une altération des pores et une dégradation de la matrice du catalyseur ce qui provoque une réduction de la surface active. Kordabadi et Jahanmiri (2007) ont modélisé des données issues de mesures d'activité pour une unité industrielle de synthèse du méthanol et ont montré qu'au bout de 1400 jours du fonctionnement, le catalyseur frais perd environ 60 % de son activité initiale. La désactivation du catalyseur n'est pas linéaire et au bout de 100 jours de fonctionnement l'activité baisse de 30 % (1). Certaines conditions anormales d'emploi telles que la diminution du rapport CO<sub>2</sub>/CO conduit à une désactivation permanente du catalyseur Cu-Zn.

## I.7 Procédés de synthèse du méthanol

L'existence de deux (2) générations de catalyseurs à l'échelle industrielle a corrélativement contribué au développement de deux principaux types de procédés (15):

### I.7.1 Procédé haute pression

Le premier procédé de synthèse du méthanol a été conçu dans les années 1920 : il utilise l'ancienne génération de catalyseurs zinc-chrome, tout en opérant à des conditions sévères de pression et de température (300 à 350 bars, 300 à 400°C). Il s'agit plus particulièrement des technologies industrialisées par Chemical Construction, Chemical Solvents, BASF, Foster Wheeler-Casale, ICI, Power Gas, Humphrey et Glasgow, etc. Les réacteurs utilisés sont:

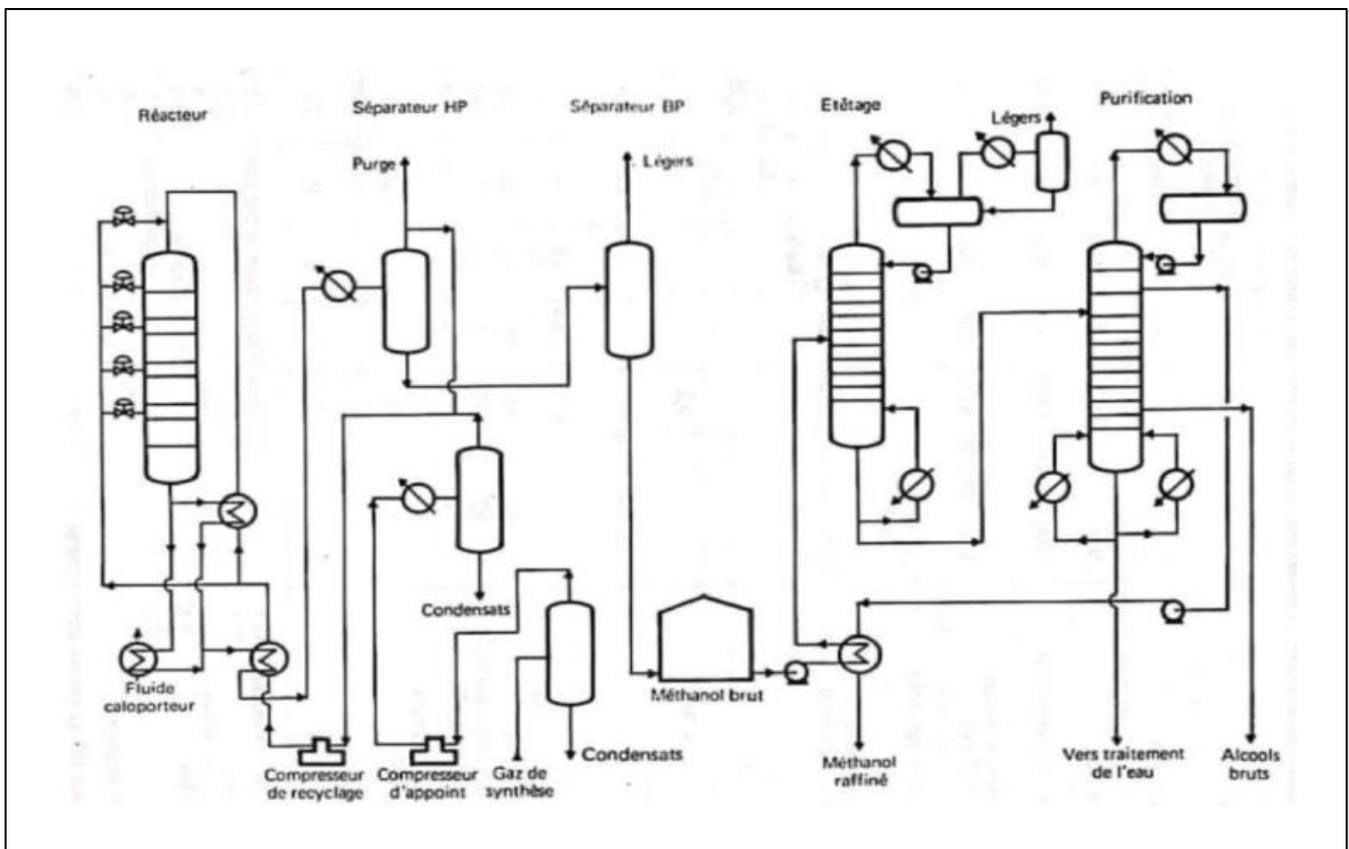
- Soit isothermes : les tubes de catalyseurs sont refroidis extérieurement, le plus souvent par un fluide caloporteur ou encore par la circulation d'un gaz.
- Soit adiabatiques : c'est-à-dire à lits catalytiques superposés avec refroidissement intermédiaire par injection d'un fluide de trempe. (15)

### I.7.2 Procédé basse pression

Ce procédé a permis une réduction substantielle du coût de production du méthanol en opérant à des conditions nettement moins sévères (240 à 270°C, 50 à 100 bars) dans des réacteurs verticaux qui diffèrent par leur conception. Les principaux vendeurs de licence de procédés de production du méthanol à basse pression sont ICI (aujourd'hui JM), Lurgi et Mitsubishi Gas Chemical (MGC) (14). Il existe d'autres vendeurs de technologie comme Acid Amin Technology, AO Giap, Jacobs Engineering, Ammonia-Casale, MethanolCasale, etc.

### I.7.2.1 Imperial Chemical Industries ICI

Industrialisé depuis 1970, le procédé ICI basse pression est le plus répandu, le plus prédominant dans le monde pour la production du méthanol. Cette technologie utilise un réacteur adiabatique à lits fixes. Le gaz de synthèse froid (gaz de trempe ou gaz de quench) est injecté à différents niveau, à travers les lits du catalyseur pour évacuer la chaleur générée par la réaction de synthèse du méthanol qui est très exothermique. L'injection du gaz de trempe se fait à flux axial, à l'aide des distributeurs sous forme de losanges. La division Syntex ICI qui a proposé ce procédé a été rachetée par *Johnson Matthey* en 2002. (14)



**Figure I-8:** Schéma de l'installation de la synthèse du méthanol par procédé ICI. (15)

### I.7.2.2 Lurgi

Deux réacteurs sont mis en oeuvre : le premier est un réacteur adiabatique et le second est un réacteur isotherme multitubulaire refroidi par vaporisation d'eau sous haute pression dans le côté calandre. Les deux réacteurs opèrent à des pressions qui diffèrent de cinq (5) bars au maximum. Il est recommandé d'utiliser des catalyseurs ayant un ratio atomique Cu/Zn entre 2/1 et 4/1. Le catalyseur utilisé dans les deux réacteurs est le même et il est composé de 67,4 % CuO, 21,4 % ZnO et 11,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2). Généralement, la masse du catalyseur introduite

dans le premier réacteur est 200Kg, celle du second réacteur est de 800Kg. Au début de la synthèse du méthanol, le catalyseur est réduit d'une manière conventionnelle. Lurgi a proposé un autre procédé de synthèse du méthanol dans le brevet US5827901. Ce procédé utilise une boucle de synthèse à deux réacteurs, refroidis par le gaz du recyclage et par l'eau.

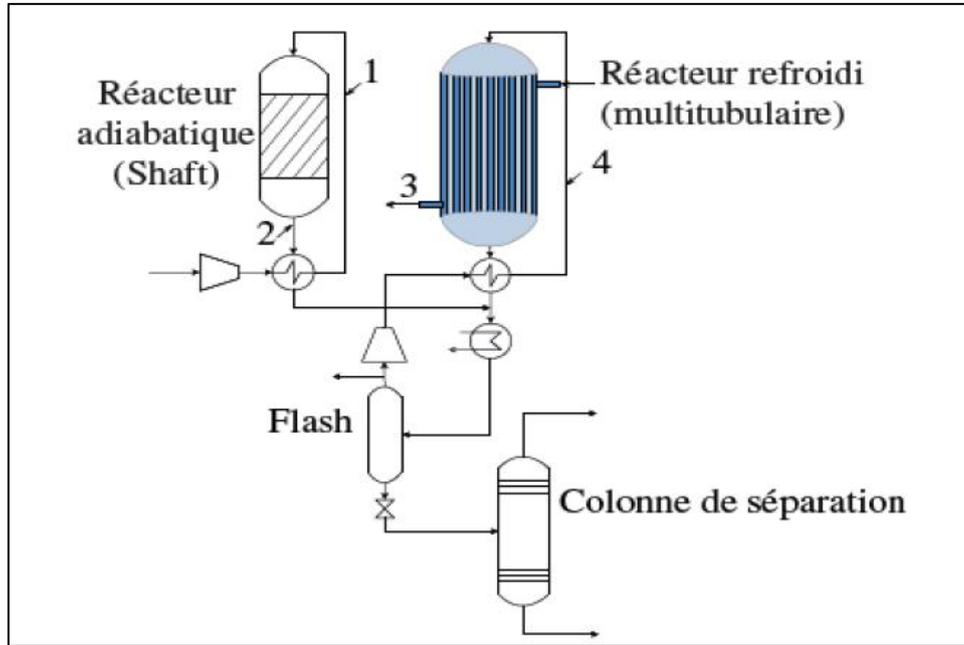


Figure I-9: Schéma réacteurs décrits dans le brevet Lurgi US5631302. (2)

La figure II.9 représente le schéma d'une unité de production du méthanol fonctionnant selon le procédé Lurgi.

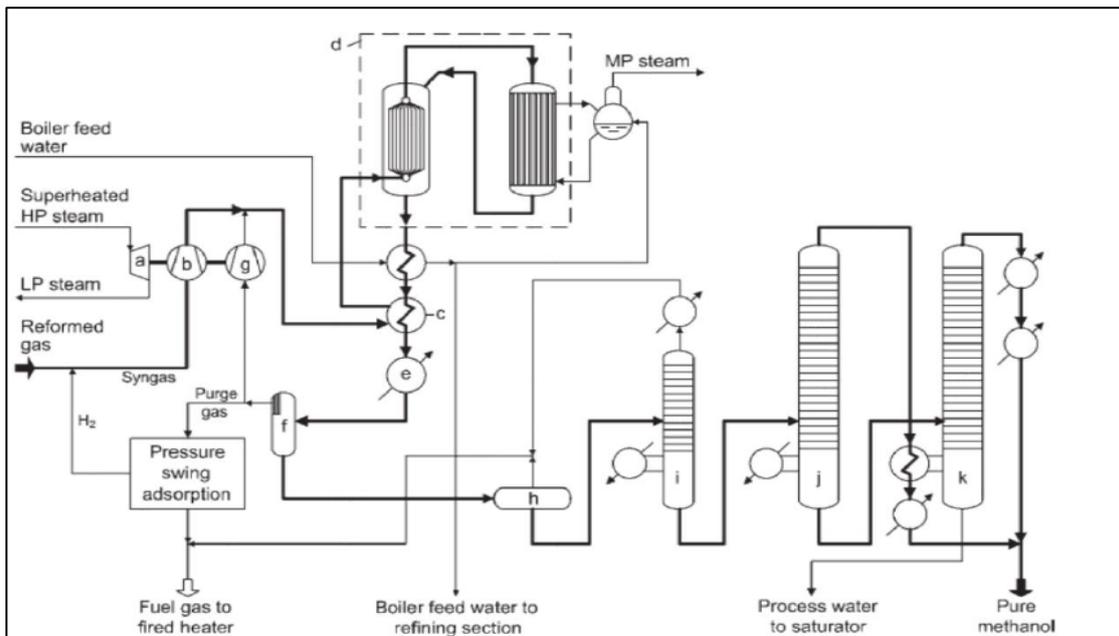


Figure I-10: Production du méthanol, procédé Lurgi.

### I.7.2.3 Ammonia Casale

Le réacteur est à lit multiple du catalyseur, avec refroidissement intermédiaire par échange gaz-gaz et à écoulement à la fois axial et radial avec faibles pertes de charge (15). Les parois de chacune des couches du catalyseur sont perforées de façon à optimiser la distribution des gaz. Ce type de réacteur s'appliquerait de préférence aux installations de grande capacité, du débit élevé du gaz avec de faibles pertes de charge. (16)

## I.8 Réacteurs adiabatiques à lits fixes

La technologie du réacteur à lit fixe de particules couvre un large domaine d'applications et ses avantages principaux consistent en sa facilité de réalisation et de mise en oeuvre. Cette technologie connaît de larges applications au niveau industriel et un bon retour d'expérience (2). Le réacteur à lit fixe est un type de réacteurs à écoulement piston principalement utilisé pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse : la réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide (17). Le lit fixe est fait par un empilement compact et immobile de grains d'un catalyseur solide, placé à la surface d'un support inerte (grille métallique ou élément en silice), tout en formant une structure fixe placée dans le réacteur. La réaction de synthèse du méthanol est très exothermique, la température des lits catalytiques évoluent considérablement : il est indispensable d'évacuer la chaleur générée par la réaction pour éviter la désactivation du catalyseur par frittage de sa phase active et pour favoriser la synthèse du méthanol d'un point de vue thermodynamique. Afin de maintenir la température du catalyseur dans les limites fixées par la thermodynamique et/ou la cinétique de la réaction (18), le lit catalytiques est fractionné en portions avec un réajustement de la température entre ces lits en injectant un fluide plus froid, il est préférable qu'il soit l'un des réactifs. L'adiabacité du réacteur est facilement obtenu en le dotant d'une couche calorifuge.

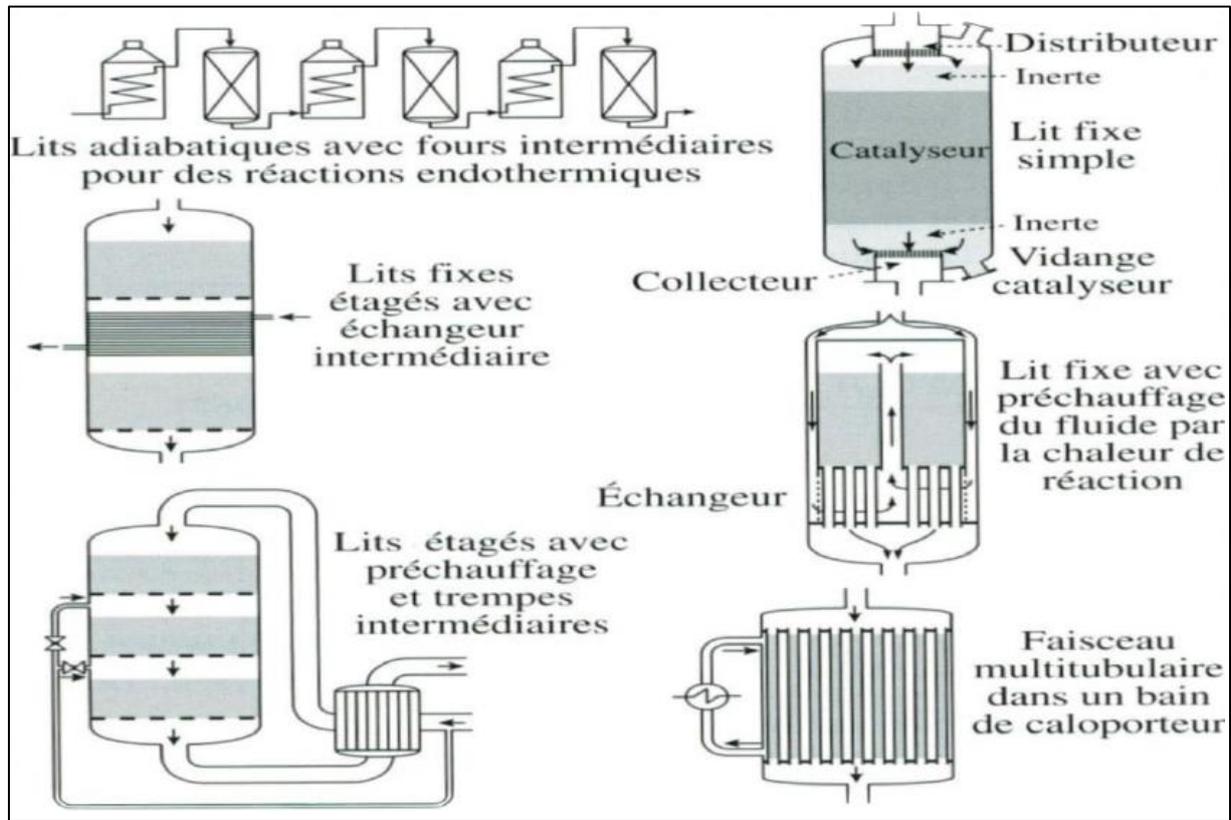


Figure I-11: Réacteurs catalytiques à lit fixe.

## I.9 Économie du méthanol

### I.9.1 Économie derrière la production

Les coûts de production de méthanol dépendent de nombreux facteurs, les plus importants, étant le coût de la matière première directe, les coûts d'investissement et les coûts impliqués dans la logistique et les infrastructures.

On peut obtenir du méthanol à partir de plusieurs matières premières, mais le bénéfice entre le coût d'investissement et celui de l'exploitation favorise clairement les usines qui utilisent le gaz naturel comme matière première. Toute usine en cours de construction ou de planification est conçue pour être alimentée par du gaz naturel. L'exception est la Chine où le charbon est la matière première de choix pour la production de produits chimiques. (19)

### I.9.2 Marché et statistiques

Après l'ammoniaque, le méthanol est quantitativement le plus grand produit du gaz de synthèse. La capacité mondiale de production en 1988 était de 19 millions de tonnes, en 2010

le chiffre a atteint les 46 millions de tonnes. En 2019, la production mondiale est de 97 millions de tonnes avec plus de 70 % produit en Chine seulement. (20)

En 2020, la Capacités annuelles de production de méthanol en milliers de tan, sur un total mondial de 153 millions tan.

Les pays	Capacité annuelle de production (milliers de tonne)
<b>Chine</b>	<b>97215</b>
<b>Iran</b>	<b>12290</b>
<b>États-Unis, en 2021</b>	<b>9500</b>
<b>Arabie Saoudite</b>	<b>7180</b>
<b>Russie</b>	<b>5155</b>
<b>Trinidad et Tobago</b>	<b>7600</b>
<b>Malaise</b>	<b>2400</b>
<b>Chili</b>	<b>1640</b>

**Tableau I-5:** Capacités annuelles de production du méthanol dans le monde en 2022.

En 2020, la production mondiale est de 102,253 millions de t dont, en 2019, 69,9 millions de t en Chine, environ 10 millions de t, en 2020, en Iran, 6,319 millions de t, en 2014, en Arabie Saoudite, 5,73 millions de t, en 2019, aux États-Unis, 5,481 millions de t, en 2014, par Trinidad et Tobago, 4,42 millions de t, en 2020, en Russie, 1,992 million de t, en 2020, en Malaisie, 1,751 million de t, en 2014, en Oman, 1,672 million de t, en 2020, en Nouvelle Zélande.

L'industrie du méthanol n'inclue pas que les petites et les grandes entreprises autour du monde qui produisent du méthanol à partir d'une gamme diversifiée de matières premières, mais elle regroupe également des milliers de distributeurs, innovateurs technologiques, fabricants en aval et prestataires de services. Selon Méthanol Institute MI, l'industrie mondiale du méthanol génère cinquante-cinq (55) milliards de dollars d'activité économique chaque année, tout en créant plus de 90.000 postes d'emplois dans le monde entier.

### **I.9.3 Principaux producteurs mondiaux**

En dehors de la Chine, les principaux pays producteurs sont les plus importants pays producteurs de gaz naturel (Arabie Saoudite, Iran, Russie...). Depuis le développement de la

production de gaz de schiste aux États-Unis, on assiste à un retour de la production dans ce pays avec diverses usines en construction ou qui redémarrent.

Plus de 90 usines de production du méthanol sont réparties dans le monde entier : en Asie, en Amérique du Nord et du Sud, en Europe, en Afrique et au Moyen-Orient. Ces usines produisent 110 millions de tonnes métriques (près de 36,6 milliards de gallons ou 138 milliards de litres). La majeure partie de la production mondiale est partagée entre la Chine et les pays producteurs d'énergies fossiles tels que l'Arabie Saoudite, la Trinité-et-Tobago, la Russie et l'Iran. Le tableau I.5 représente les principaux producteurs du méthanol dans le monde en 2022.

<b>Producteur</b>	<b>Capacité de chaque production (milliers de tonne)</b>
<b>Methanex (Canada)</b>	9150
<b>Proman&amp;Helm</b>	6903
<b>Sabic (Arabie Saoudite)</b>	6300
<b>NIPC (Iran)</b>	5040
<b>Shandong Energy Group (Chine)</b>	5400
<b>OCI</b>	2898
<b>Petronas (Malaisie)</b>	2400

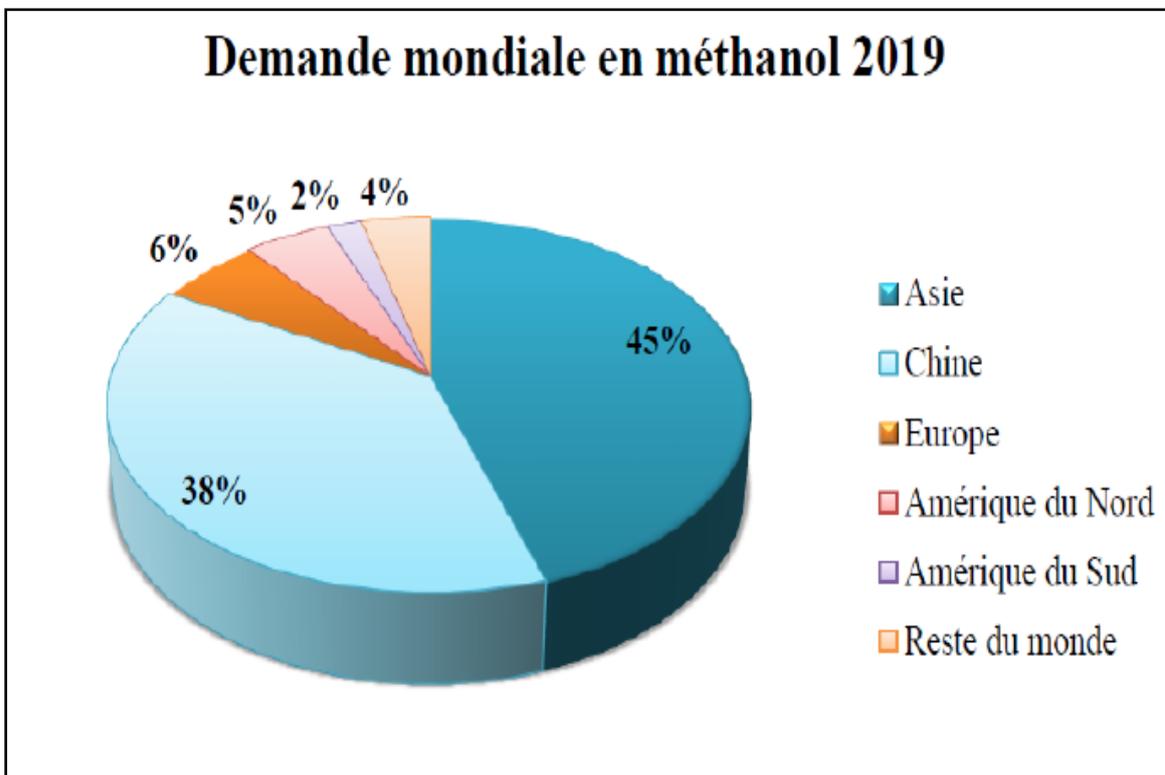
**Tableau I-6:** Principaux producteurs du méthanol dans le monde en 2022. (21)

Methanex est le plus grand producteur et fournisseur mondial du méthanol sur les principaux marchés internationaux en Amérique du Nord, Amérique du Sud, en Europe et en Asie Pacifique. Methanex est une société cotée à Vancouver et ses actions sont cotées à la Bourse de Toronto au Canada sous le symbole «MX» et au NASDAQ Global Market aux États-Unis sous le symbole «MEOH». A partir de gaz naturel, Methanex a produit, en 2020, 6,614 millions de t de méthanol, (9) En se basant sur les données opérationnelles et financières du Methanex, apparues dans son rapport intitulé « rapport de gestion », daté du 5 mai 2020, on a pu établir le tableau suivant qui représente la production du méthanol dans ses régions

d'activité tout en comparant les résultats du premier (1er) trimestre de 2020 avec ceux du premier (1er) et du quatrième (4ème) trimestre de 2019.

La capacité d'exploitation comprend uniquement les installations qui sont actuellement en marche. La production du premier trimestre de 2020 est de 2.007.000 tonnes contre 2.124.000 tonnes pour le quatrième trimestre de 2019. D'après Methanex, cette baisse de production est principalement attribuable à un petit nombre de pannes d'usines, partiellement compensée par l'augmentation de la production chez Geismar.

La capacité de production mondiale du méthanol devrait doubler au cours des douze années de 2018 à 2030, passant de 140 millions de tonnes métriques en 2018 à environ 280 millions de tonnes métriques d'ici 2030. (22)



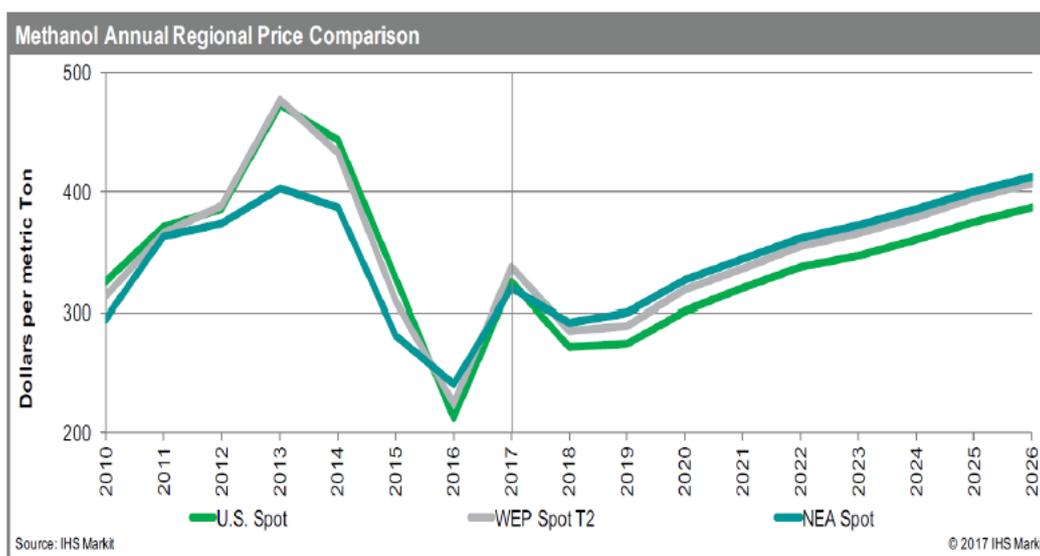
**Figure I-12:** Demande mondiale en méthanol, l'année 2019

### I.9.4 Demande mondiale en méthanol

La demande chinoise en méthanol est en forte progression depuis 2002. En 2018, les importations de la Chine provenaient principalement d'Iran (32%), de Nouvelle Zélande (21%), d'Arabie Saoudite (11%) et d'Oman (9%). Selon Methanex, les résultats du premier trimestre de 2020 montrent que la demande mondiale du méthanol a diminué d'environ 7% par rapport au quatrième trimestre de 2019. Cette baisse est due aux effets non négligeables de la pandémie COVID-19 combinés à la baisse drastique des prix du pétrole. D'après les données fournies par MMSA, la figure I.12 représente la demande mondiale en méthanol en 2019.

### I.9.5 Prix du méthanol

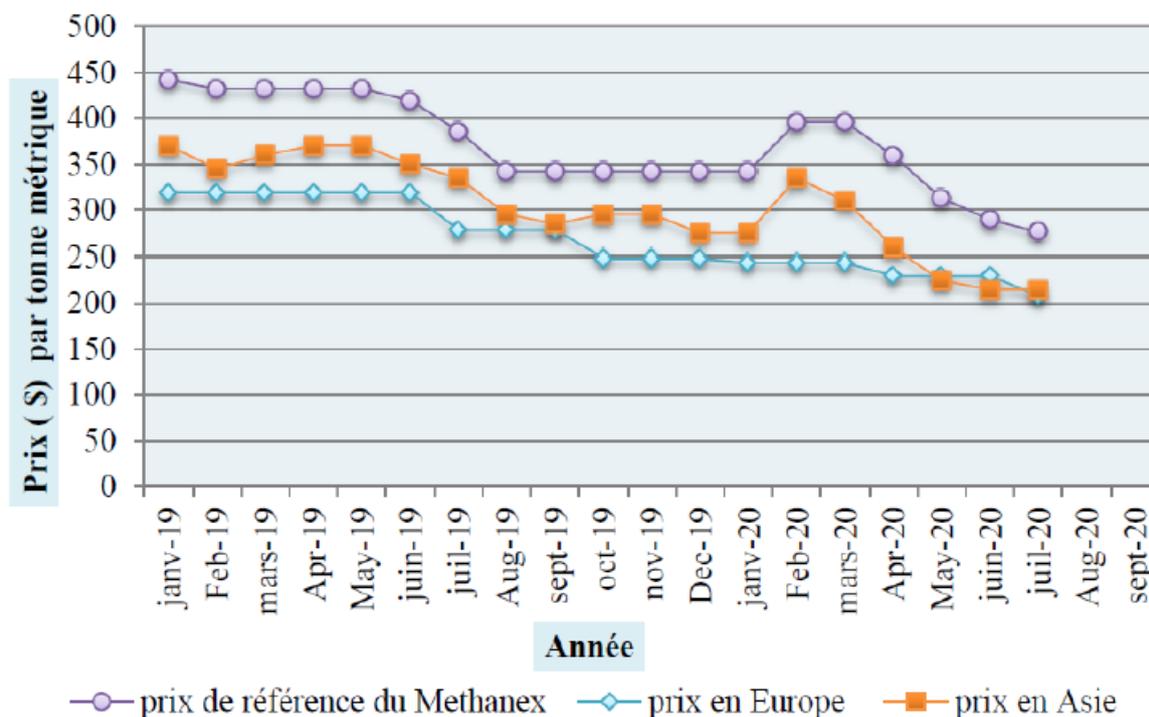
Les prix du méthanol ne cessent d'augmenter suite à la demande de plus en plus croissante dans le monde entier.



**Figure I-13:** Evolution du prix du méthanol dans le monde entre 2002 et 2026.

(9)

Le volume total des ventes pour le premier trimestre de 2020 est de 2.788.000 tonnes contre 2.986.000 tonnes pour le quatrième trimestre de 2019. Les ventes du méthanol produit par Methanex est de 1.976.000 tonnes au premier trimestre de 2020 contre 2.056.000 tonnes au quatrième trimestre de 2019 (9). D'après les données du Methanex, les prix régionaux du méthanol sous contrat pour l'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie sont représentés dans la figure suivante (données dans l'annexe C).



**Figure I-14:** Evolution du prix du méthanol produit par Methanex en Europe et en Asie et le prix de référence entre 2019 et 2020.

### I.9.6 Marché algérien

Le complexe pétrochimique CP1/Z a produit 66480 tonnes du méthanol en 2018 contre 90950 tonnes produits en 2017, soit un taux de réalisation de 71% par rapport à l'objectif annuel prévu de 94000 tonnes. Les quantités vendues par le CP1/Z entre 2017 et 2018 sont représentées comme suit :

Désignation	Réalisations 2020 (Tonne)	Réalisation 2021 (Tonne)
<b>Total méthanol</b>	80673	64492
<b>Marché national</b>	741	604
<b>Méthanol unité SH</b>	/	52
<b>Export</b>	80.478	65.817

**Tableau I-7:** Commercialisation du méthanol produit par le CP1/Z entre 2020 et 2021. (23)

On voit clairement que la majeure partie du méthanol produit en Algérie est destinée à l'exportation.

## **I.10 Conclusion**

Le méthanol produit au niveau du complexe CP1/Z correspond aux normes du grade A. pour atteindre les normes, ce produit être amélioré (qualité).dans ce cadre la performance des sections du procès est indispensable, notamment la section de séparation section « 600 » pour avoir une purification maximale du produit.

**Chapitre II Présentation du  
complexe pétrochimique  
CP1/Z et description du  
procédé de synthèse du  
méthanol**

## **Chapitre II Présentation du complexe**

# **pétrochimique CP1/Z et description du procédé de synthèse du méthanol**

### **II.1 Introduction**

L'industrie mondiale du méthanol a subi des changements spectaculaires au cours des 15 dernières années. Ces changements ont inclus un changement dans la dominance de la demande régionale, le développement de nouvelles utilisations finales et l'émergence de nouveaux centres de production.

Ces facteurs ont entraîné de nouveaux flux commerciaux, des prix et une dynamique économique qui n'existaient pas auparavant dans l'industrie avec des liens plus étroits avec d'autres domaines de produits chimiques, ajoutant une complexité supplémentaire à la détermination de l'orientation du marché.

Vu la demande croissante en méthanol et leurs dérivés, et l'importance de valoriser le gaz naturel algérien. Le complexe CP1Z a toujours produit du méthanol commercial de qualité disponible appelée grade A depuis 1968, les spécifications mondiales actuelles exigent une très haute pureté où seules des traces d'éthanol sont admises, la qualité ainsi obtenue respecte la norme IMPCA.

Le thème proposé consiste à étudier l'amélioration de la qualité du méthanol produit, en passant de la production du méthanol de grade A (pureté moindre) vers le méthanol IMPCA (pureté élevée).

Le but de cette étude est de prévoir une installation d'une nouvelle colonne de distillation dans la section 600 et une étude de dimensionnement de cette colonne dans le but d'obtenir du méthanol plus raffiné en réduisant la fraction de l'éthanol jusqu'à au-delà de 10 ppm correspondant au méthanol de grade IMPCA.

## II.2 Historique

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et du développement de l'économie nationale, la société nationale SONATRACH et la société italienne SIR donnèrent naissance en 1969 à la société mixte ALMER (Algérie Méthanol et Résines) dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques d'Arzew. L'objectif de ce complexe est la production du méthanol et de résines synthétiques.

Le 10 septembre 1970, ALMER signe un contrat avec la société HUPPHREYS et GLASGOW pour la construction de l'unité méthanol, contrat qui rentrera en vigueur en février 1971.

En novembre 1971, la société ALMER fut dissoute. SONATRACH poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne TALCONSULT, le premier en 1972 pour la construction des utilités, et le second contrat en 1973 pour celle des unités de production des résines. Le démarrage des utilités a eu lieu en 1975, celui du méthanol en 1976 et des Résines synthétiques en 1977. Le 24 février 1978 eut lieu l'inauguration du complexe par le président défunt Houari Boumediene.

## II.3 Situation géographique

Le CP1/Z occupe une superficie de 27 hectares sur le plateau de Mahgoun dominant la baie d'Arzew à 2Km de la ville située au nord de la raffinerie.



Figure II-1 : Situation géographique

II.4 Installations de CP1Z

Le complexe CP1/Z est divisé en plusieurs unités, dont chacune a sa propre tâche à accomplir.

- Unité de production méthanol, d’une capacité de 100 000 T/an.
  - 92 % de la production sont destinés à l’exportation
  - Le restant est destiné au marché national (1 %) et à l’autoconsommation pour fabriquer d’autres produits « les résines synthétiques » (7 %).
- Unité de production de formaldéhyde/formurée d’une capacité de (20 000/12 000) T/an.
- Unité de fabrication de résines uréiques d’une capacité de 10 000 T/an.
- Une unité de production et distribution des utilités nécessaire au fonctionnement de toutes les unités du complexe : le gaz naturel, l’eau déminéralisée, l’eau de refroidissement, la vapeur, l’électricité, l’air comprimé et l’azote.
- Zone de stockage avec des installations d’expédition terrestre et portuaire.

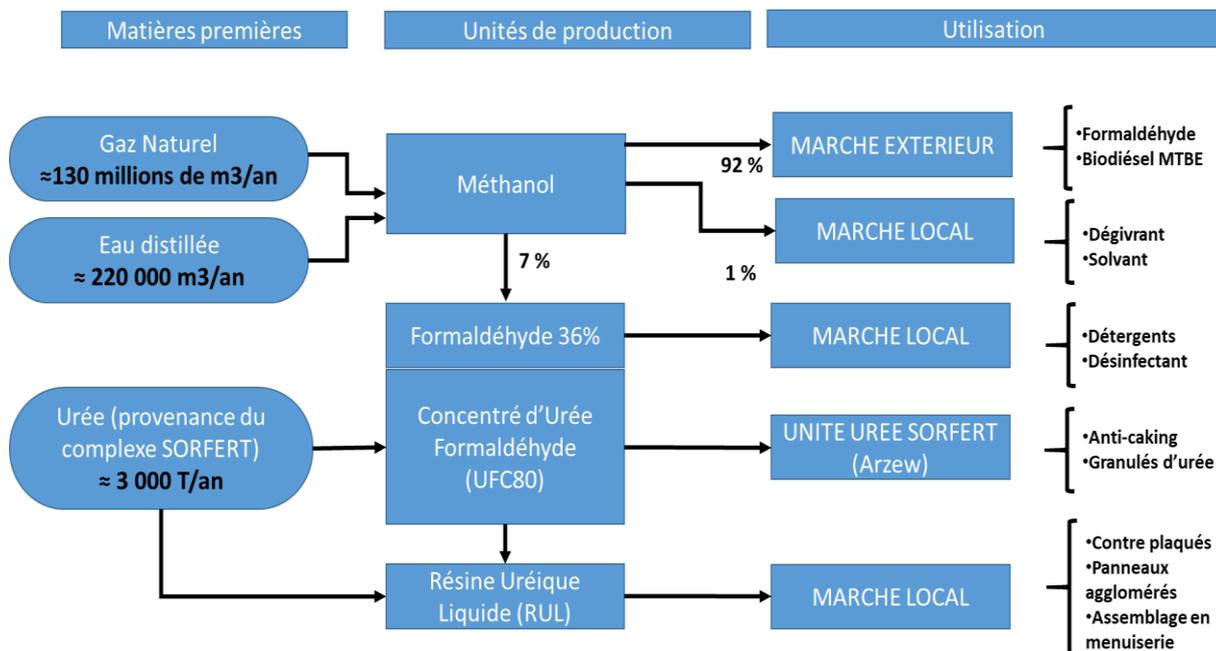
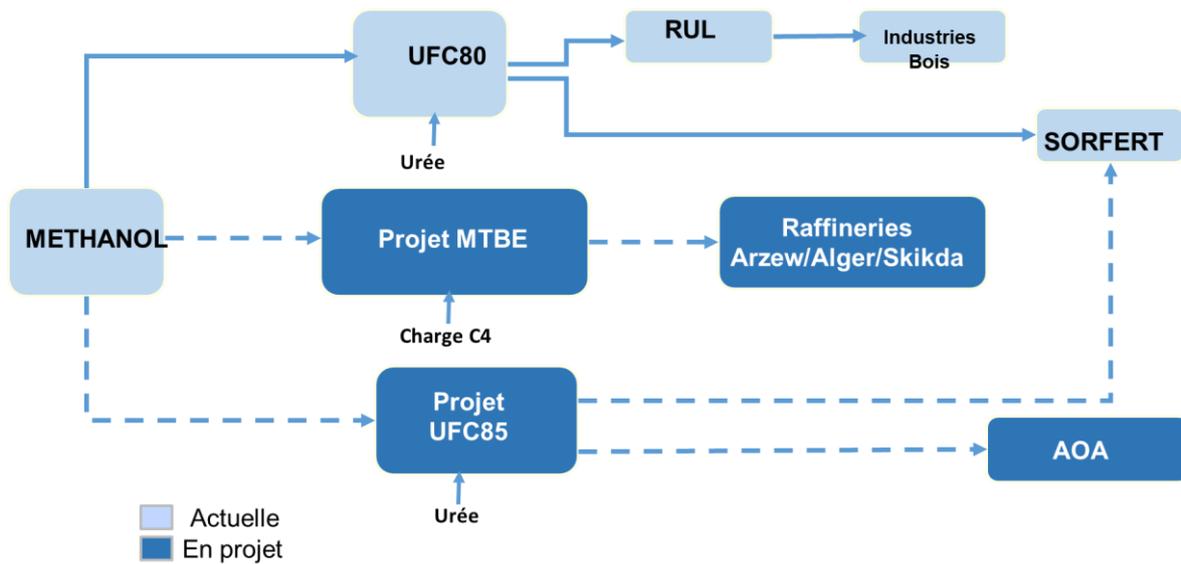


Figure II-2 :Synoptique des unités de CP1Z

Le complexe aura des projets à réaliser à court et à moyen terme :

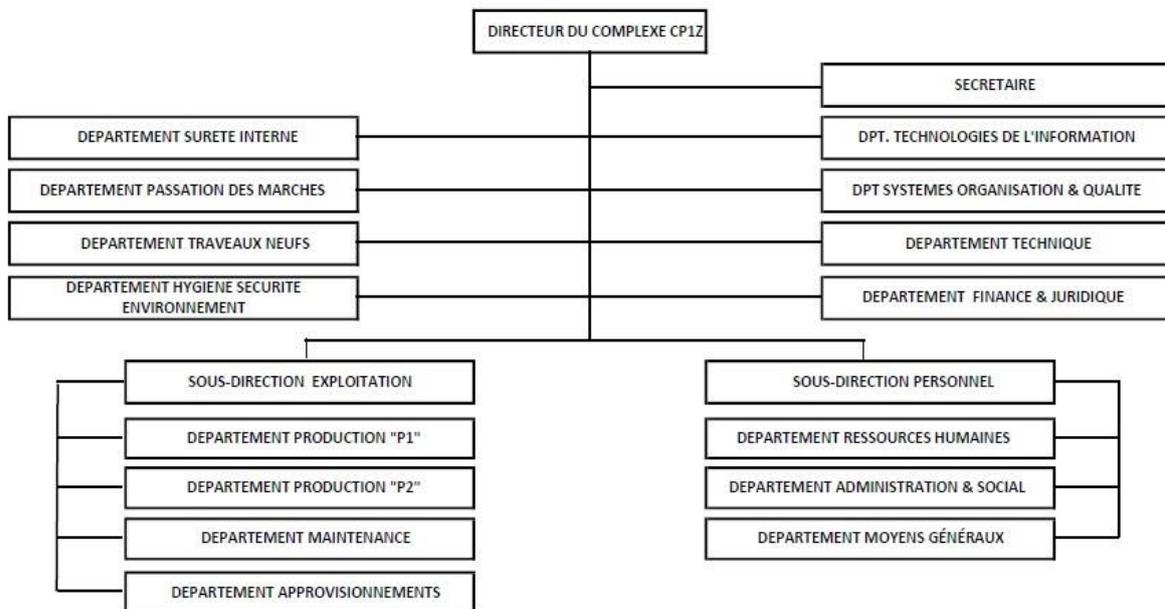
- Construction d'une nouvelle unité de MTBE d'une capacité de 200 000 TM/an.
- Construction d'une nouvelle unité de UFC 85 d'une capacité de 40 000 TM/an (Urée Formol Condensat).
- Fiabilisation de l'unité Méthanol.
- Intégration d'une alimentation électrique du GTG (Gaz Turbine Générateur) de RA1Z avec une alimentation de SONELGAZ (secours).



**Figure II-3:** Projets de valorisation du méthanol

## II.5 Organigramme de CP1Z

Ci-dessous l'organigramme comportant les différents départements du complexe pétrochimique d'Arzew.



**Figure II-4:** Organigramme les différents départements du complexe pétrochimique d'Arzew

## II.6 Activités principales du complexe

Le complexe CP1Z a pour mission la prise en charge de toute opération de transformation chimique des hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi que leurs dérivés pour la production de produits pétrochimiques de base et des produits finis destinés au marché national et à l'exportation. Le complexe produisait la gamme des produits suivants : -Méthanol, grade A - Formaldéhyde 36 % et de Formulée80 (UFC 80). -résines phénoliques liquides. -résines phénoliques en poudre à mouler. -résines uréiques liquides. -résines uréiques atomisées. -résines uréiques en poudre à mouler. -traitement des rejets Mais en ce moment-là, le complexe fabrique principalement le méthanol et quelques résines :

- 1- Méthanol
- 2- Formaldéhyde 36%
- 3- Formulée 80
- 4- Résines uréiques solides S30 et liquides L10.

## II.7 Capacités du complexe CP1Z

## II.7.1 Capacités de production

Désignation des produits	Appellation abrégée	Capacité (Tonnes/an)
Méthanol	<b>MeOH</b>	<b>112000</b>
Formaldéhyde / Formurée	<b>F36 + UF80</b>	<b>20000</b>
Résines phénoliques liquides (pour mousse et lamifié)	<b>RPHHL et RPM</b>	<b>6000 Actuellement fermée</b>
Résines phénoliques poudres a mouler	<b>RPHPM</b>	<b>2600 Actuellement fermée</b>
Résine mélaniques	<b>RM</b>	<b>1000 - Actuellement fermée</b>
Résines uréiques liquides	<b>RUL</b>	<b>10000</b>
Résines uréiques atomisées	<b>RUA</b>	<b>2600 - Actuellement fermée</b>
Résines uréiques poudres a mouler	<b>RUPM</b>	<b>2500 - Actuellement fermée</b>

**Tableau II-1:** Les différentes capacités de production des unités du complexe CP1/Z.

## II.7.2 Capacité de stockage

Désignation	Stockage moyen (t/m <sup>3</sup> )	Capacité stockage théorique (t/m <sup>3</sup> )	Lieu de stockage	Condition de stockage
Méthanol raffiné	5000	24000	Bac 16TK1/TK2 A double toit	T° Ambiante
Formaldéhyde F36	200	1000	Bacs D201 A/B (à toi fixe) calorifugé	T° Ambiante
Formurée	500	500	Bacs D202 A/B (à toi fixe)	T° Ambiante
Résine Urée liquide	60	120	Bacs D216 A/B (à toi fixe) calorifugé	T > 25 circuit
Résine Urée	200	1000	Magasin produits finis	Climatisée

Tableau II-2: Les différentes capacités de Stockage des produits finis.

## II.8 Description du procédé de fabrication du méthanol :

Le complexe CP1Z a une capacité de production de 300 à 340 t/j stocké dans deux bacs de stockage de 12000 m<sup>3</sup> chacun (16TK1, 16TK2), des résines synthétiques (L10 et S30), de Formaldéhyde et de Formurée (UF80). L'unité méthanol utilise le gaz naturel plus de la vapeur d'eau comme matière première.

La synthèse du méthanol dans cette unité passe par sept sections successives :

1. **Section 100** : Section de la détente, distribution et désulfuration du gaz naturel.
2. **Section 200** : Steam reforming.
3. **Section 300** : Refroidissement du gaz de synthèse et récupération du condensat.
4. **Section 400** : Compression du gaz de synthèse.
5. **Section 500** : Synthèse du méthanol brut.
6. **Section 600** : Distillation et séparation.
7. **Section 700** : Système vapeur.

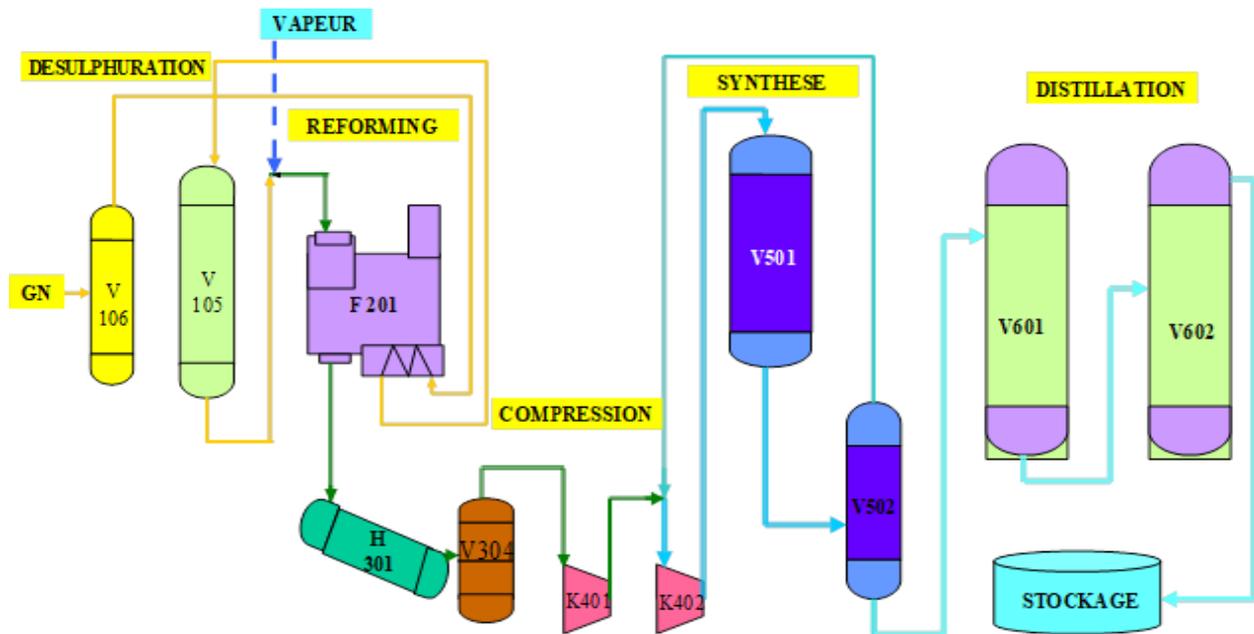


Figure II-5: Schéma général de production du méthanol

### II.8.1 Section 100 : Distribution du gaz naturel

D'abord, le gaz naturel qui provient de RTO avec une pression 30 bars s'écoulent vers le séparateur V106 à une pression 28 bar pour que toutes les traces des hydrocarbures liquides soient éliminées.

Le gaz naturel sortant du V106 est réparti et utilisé comme :

- Gaz combustible dans le four de reforming.
- Gaz combustible pour les brûleurs auxiliaires.
- Gaz combustible vers cantine.
- Gaz de process.
- Gaz de blinking.

Le gaz naturel contient des traces de soufre qui constitue un poison pour le catalyseur du four de reforming ; de ce fait, la désulfuration du gaz naturel est impérative pour diminuer la teneur en soufre qui ne doit pas dépasser 0,5 ppm en volume. Pour cela, on fait passer le gaz naturel au-dessus d'un adsorbent à base d'oxyde de zinc (ZnO) à environ 400 °C.

L'oxyde de zinc adsorbe le soufre présent dans le gaz naturel pour former le sulfure de zinc, garantissant ainsi la limite admissible du soufre dans le gaz naturel d'alimentation.

La réaction dans le désulfureur V105 s'écrit comme suit :



Notons que dans le cas d'une présence de H<sub>2</sub>S au niveau du four de reforming on assisterait alors à la réaction d'empoisonnement du catalyseur à base de nickel par H<sub>2</sub>S dans le four de reforming selon la réaction :

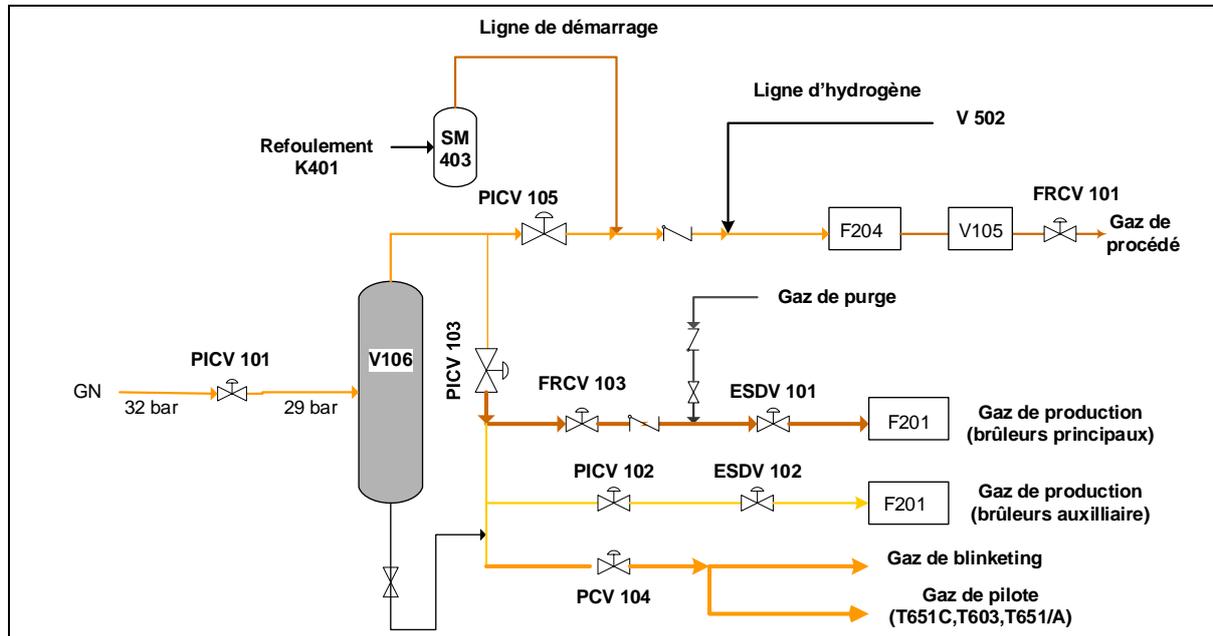


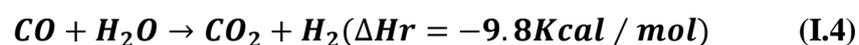
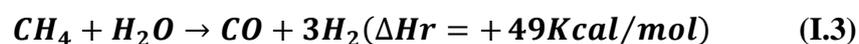
Figure II-6: Schéma de la section 100

### II.8.2 Section 200 : Four de reforming catalytique

La vapeur surchauffée est mélangée avec le gaz désulfuré qui alimente ensuite le four à 360°C, ce mélange passe à l'intérieur de 168 tubes verticaux où la réaction se déroule sur un catalyseur à base de Nickel **NiO**.

60 brûleurs sont installés verticalement dans le four pour fournir la chaleur nécessaire pour la réaction endothermique.

Le gaz fabriqué sort du four à 20 bars et à une température de 850°C en fonction de l'âge de catalyseur il est composé principalement de : l'hydrogène, le dioxyde de carbone, du méthane et de la vapeur d'eau.



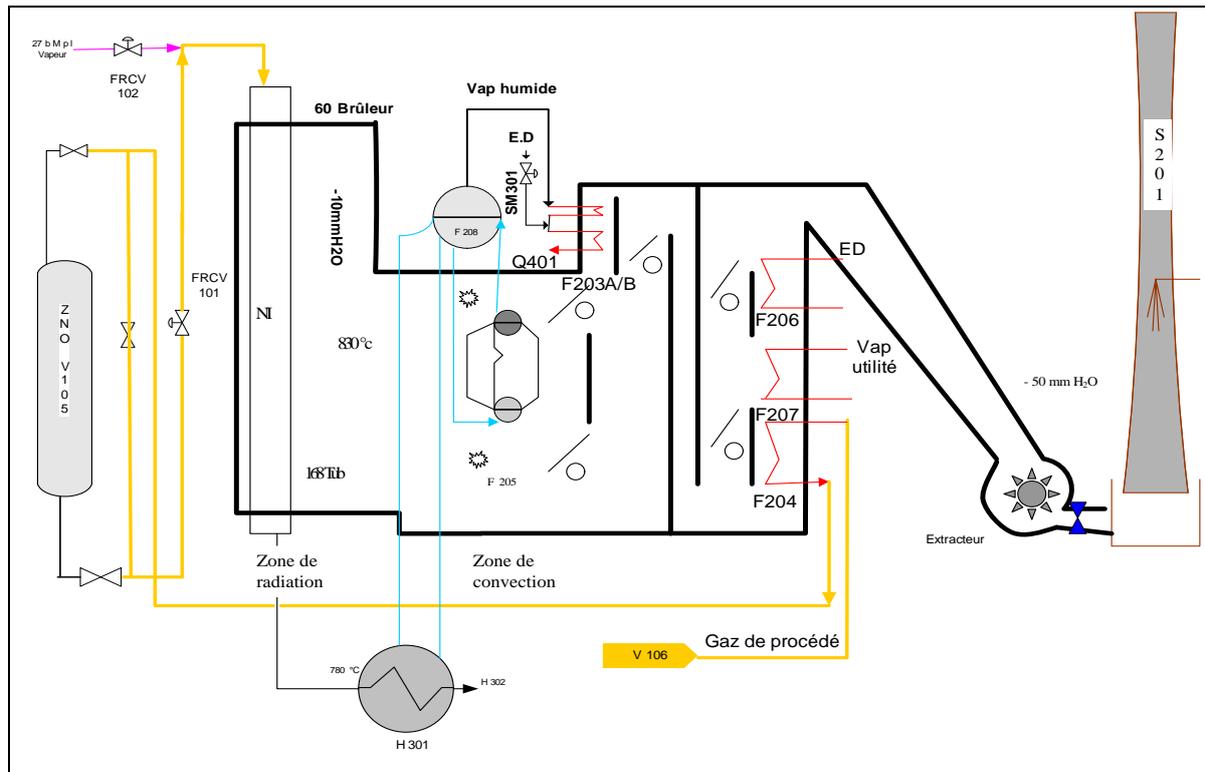


Figure II-7: Schéma de la section 200

### II.8.3 Section 300 : refroidissement du gaz fabriqué et élimination de l'eau

Le gaz de synthèse chaud sortant du four de reforming est refroidi jusqu'à 40 °C avant la compression. Ce refroidissement passe par plusieurs étapes :

Le gaz chaud sortant du four est refroidi à environ 375°C dans une chaudière H301 par échange de chaleur avec l'eau bouillante à environ 301°C.

Le gaz sortant de H301 est ensuite refroidi à 157°C dans un réchauffeur d'eau d'alimentation de la chaudière H302.

Le gaz sort de H302 avec l'eau condensé et entre dans un séparateur V303 pour éliminer l'eau.

Le gaz saturé sec s'écoule ensuite vers le rebouilleur de la colonne de distillation H610 et il est encore refroidi à environ 142°C avec plus de condensation de l'eau. La chaleur est échangée avec une solution de méthanol bouillant à la base de la tour V601.

Le gaz sortant de H610 contient de l'eau, ce dernier est séparé du gaz au niveau du séparateur V605.

Le gaz saturé sec à 142°C. S'écoule vers un dégazeur réchauffeur d'eau d'alimentation H303 où il est refroidi à 126°C.

H303 est monté au-dessus du réfrigérant final H304 ; le mélange gaz/eau s'écoule vers le bas du H304 où la chaleur est échangée par l'eau de refroidissement réduisant la température du gaz à 40°C.

Le gaz de synthèse froid sort de H304 avec l'eau condensée et pénètre dans le 3<sup>ème</sup> et le dernier séparateur V302.

L'eau séparée est renvoyée à l'unité de récupération des condensats.

Le gaz sortant du dernier séparateur est sec avec une température de 40°C et sous une pression de 17.5 bars s'écoule vers le compresseur K401.

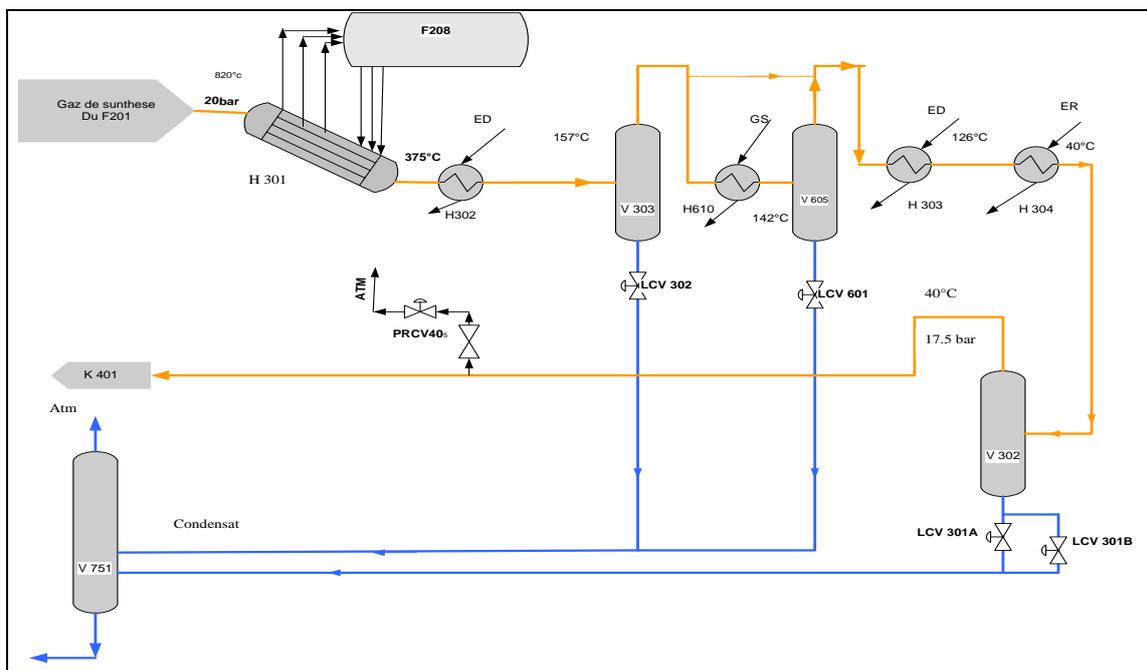


Figure II-8 : Schéma de la section 300

## II.8.4 Section 400 : compression du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse sortant du (V302) s'écoule vers le compresseur (K401) à pression 17 bars et à température 40 °C, sera comprimé à 50 bars à deux corps BP et HP.

Ce compresseur est entraîné directement par une turbine (Q401) à vapeur HP = 80 bars.

Le gaz sortant de compresseur (K401) est mélangé avec le gaz de purge. Sortant du séparateur (V502) de méthanol brut, à une température T=40 °C.

Le mélange passe dans une recirculation (K402) où il est comprimé à une Pression de 52 bars et une température  $T=77^{\circ}\text{C}$ .

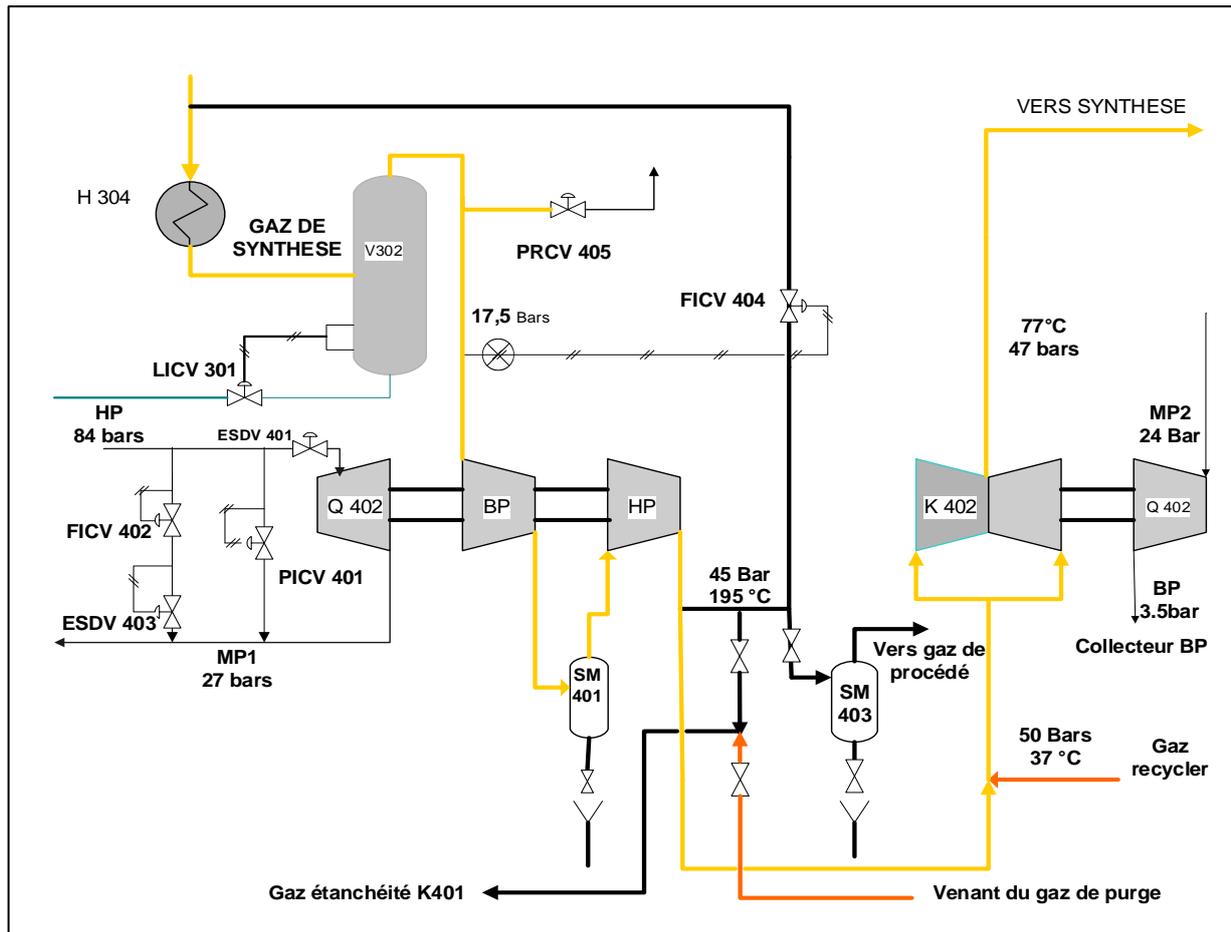
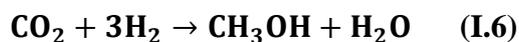


Figure II-9: Schéma de la section 400

### II.8.5 Section 500 : Synthèse du méthanol brut

Le gaz sortant du (K402) passe dans l'échangeur (H 501) où il est réchauffé à  $208^{\circ}\text{C}$  par le gaz sortant du réacteur (V 501) à  $270^{\circ}\text{C}$ . Ce dernier sera refroidi à  $140^{\circ}\text{C}$ . le gaz de process passe ensuite dans le réchauffeur (H503) où il sort avec une température de  $T=245^{\circ}\text{C}$ , après le gaz de 53,7 bars pénètre dans un réacteur adiabatique (V501) qui contient 4 lits de catalyseur à base d'oxyde de cuivre et à  $220^{\circ}\text{C}$  d'où les réactions de formation du méthanol :



On obtient un taux de réaction suffisant pour donner approximativement 3 % du méthanol gaz qui s'écoule vers le condenseur (H 502), où il est refroidi à  $40^{\circ}\text{C}$ , une plus grande partie du méthanol gaz est condensée en liquide.

Le mélange (gaz/méthanol brut) passe dans le séparateur (V 502) où le gaz est séparé, ce dernier sera recyclé pour se joindre au gaz de synthèse dans le compresseur de recirculation (K402).

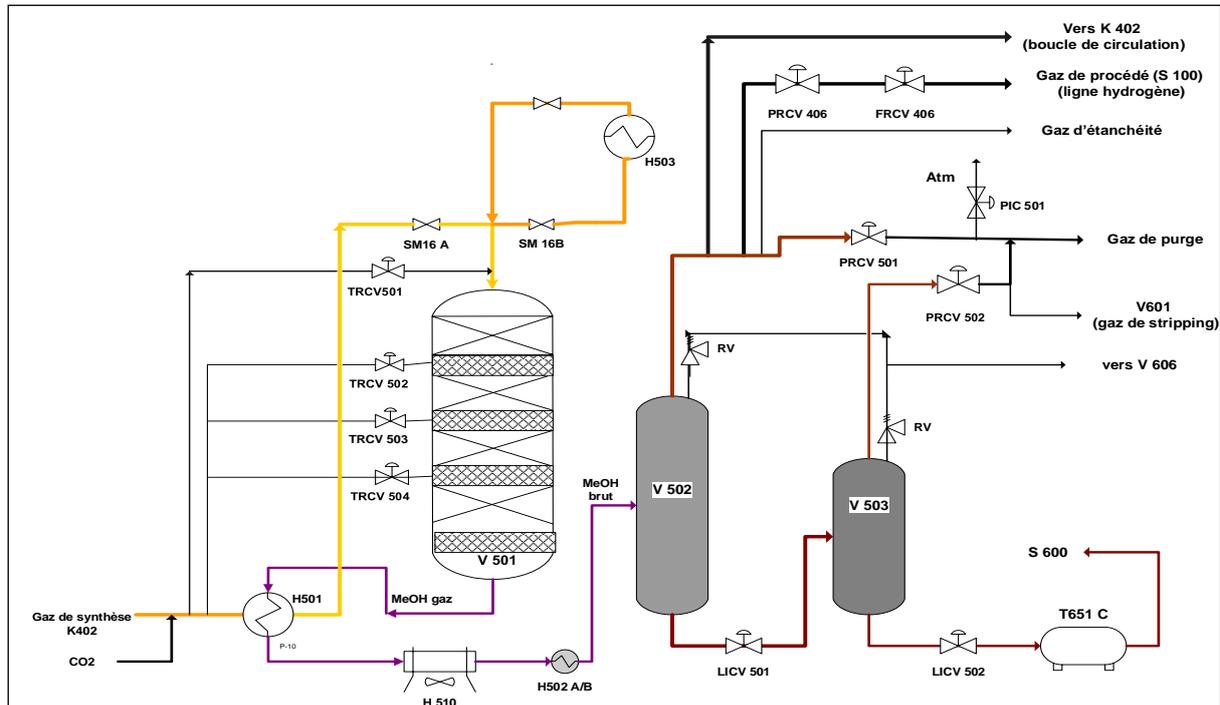


Figure II-10 : Schéma de la section 500

## II.8.6 Section 600 : Distillation et séparation

La distillation permet de séparer les constituants ayant des compositions différentes dans un mélange vaporisable. On peut effectuer la distillation en réduisant la pression à température constante. Sinon distillé en général à pression constante et en augmentant la température de haut en bas.

La plupart des colonnes de distillation utilisées dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques fonctionnent en continu. Elles sont alimentées en permanence par une charge dont la composition, le débit et la température sont constants.

Elles produisent en tête un distillat et au fond un résidu dont la composition, le débit et la température sont également constants. Cette propriété est valable en tout point de l'appareillage ; seule la pression varie légèrement entre le sommet et le fond, par suite des pertes de charge dans les étages (plateaux) de contact.

Pour le procédé de fabrication du méthanol, il y a deux colonnes de distillation : la première destinée à éliminer les produits légers et la deuxième à éliminer les produits lourds.

### **I.8.6.1 Élimination des produits légers**

Le méthanol brut est pompé du réservoir de méthanol brut par la pompe P651 au sommet de la colonne de séparation des produits légers V601 ; cette tour contient quarante-huit plateaux du type tamis avec des points de prélèvement et des puits thermométriques placés à intervalles réguliers. Le courant d'alimentation est contrôlé et il est préchauffé de 53 à 78 °C dans l'échangeur produit d'alimentation/produit de tête H601 par condensation d'une partie de la vapeur des produits de tête de la tour V601.

La vapeur de tête ne contient qu'une proportion d'eau relativement peu élevée. Par conséquent, la température de la vapeur correspond pratiquement à la température d'équilibre du méthanol à la pression au sommet de V601 (1,6 bar). La majeure partie de la vapeur est condensée successivement dans l'échangeur H601 et dans l'aérocondenseur H602.

Les condensats produits dans chacune des unités sont purgés séparément dans le ballon de reflux V603 ; la vapeur non condensée est sous-refroidie à environ 36 °C dans l'aérocondenseur final H603 refroidi à l'eau et enfin purgée dans le ballon de reflux V603.

### **I.8.6.2 Élimination des produits lourds**

Les produits lourds sont soutirés de la tour de séparation des produits légers et sont admis dans la tour de séparation des produits lourds (V602) par la pompe alimentaire de la tour de séparation des produits lourds (P604). Les pressions du sommet et du fond de la tour doivent être respectivement de 1,53 et 1,95 bar durant le fonctionnement.

La vapeur de méthanol est soutirée du sommet de la tour à environ 75 °C, condensée dans le condenseur de tête H605, refroidi à l'air d'où le condensat formé est récupéré dans le ballon de reflux V604 le méthanol final est soutiré de la tour, et refroidi jusqu'à 50 °C environ dans un réfrigérant de méthanol final H607, puis par de l'eau, avant d'être envoyé vers le réservoir de méthanol raffiné T625 A et B ayant chacun une capacité de stockage d'environ 12 heures ; les alcools lourds ont tendance à se concentrer au fond de la tour de séparation des produits lourds.

L'eau est récupérée au fond de la colonne tandis que le méthanol produit (purifié) est obtenu avec une pureté au minimum de 99,85 % est soutiré en tête de colonne. Les alcools lourds sont soutirés au voisinage du fond de colonne.

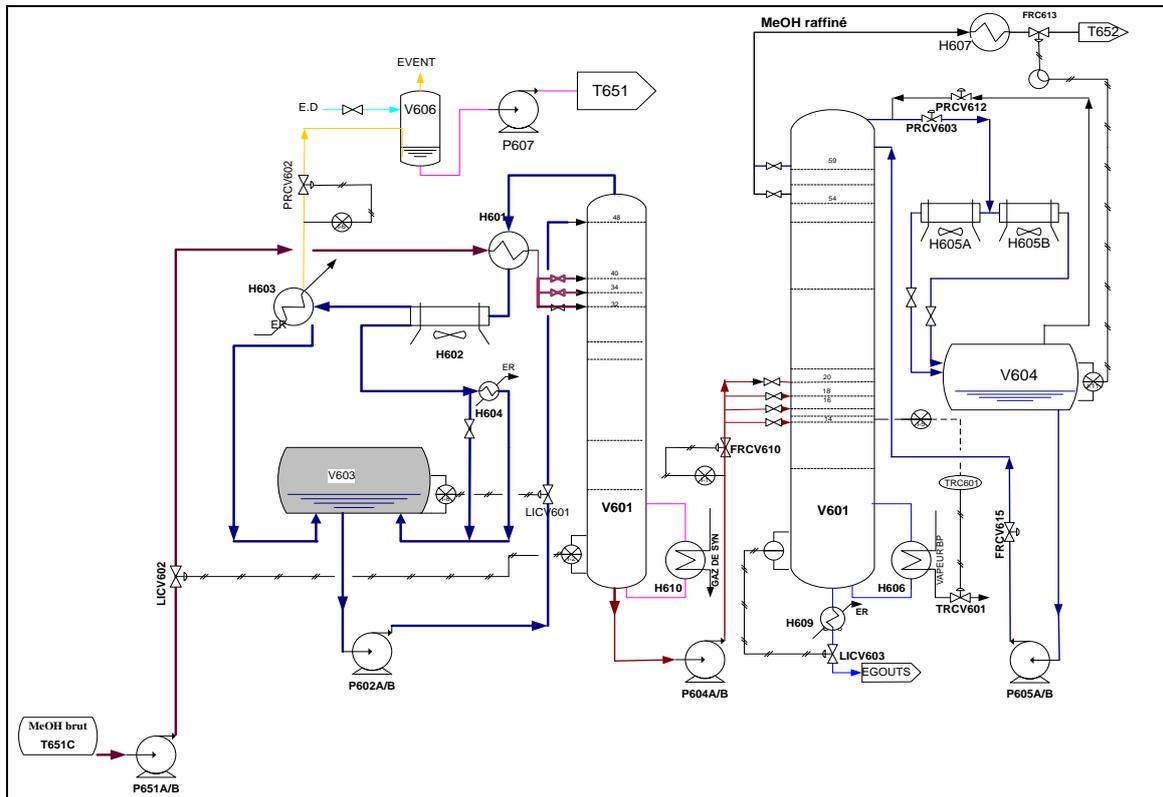


Figure II-11 : Schéma de la section 600

## II.8.7 Section 700 : Système vapeur

L'unité méthanol est conçue de telle façon que la plus grande partie de la chaleur perdue est récupérée dans l'équipement de production de vapeur.

Cette production permet de faire fonctionner les machines les plus importantes au moyen de turbines à vapeur et par conséquent d'économiser l'énergie électrique.

Il y a 3 niveaux de pression de vapeur dans l'unité :

- La vapeur HP 80 bars est produite dans le (F208).
- La vapeur MP 27 bars est fournie pour le four de reforming.
- La vapeur BP 3,5 bars est fournie pour les rebouilleurs de l'unité de distillation.

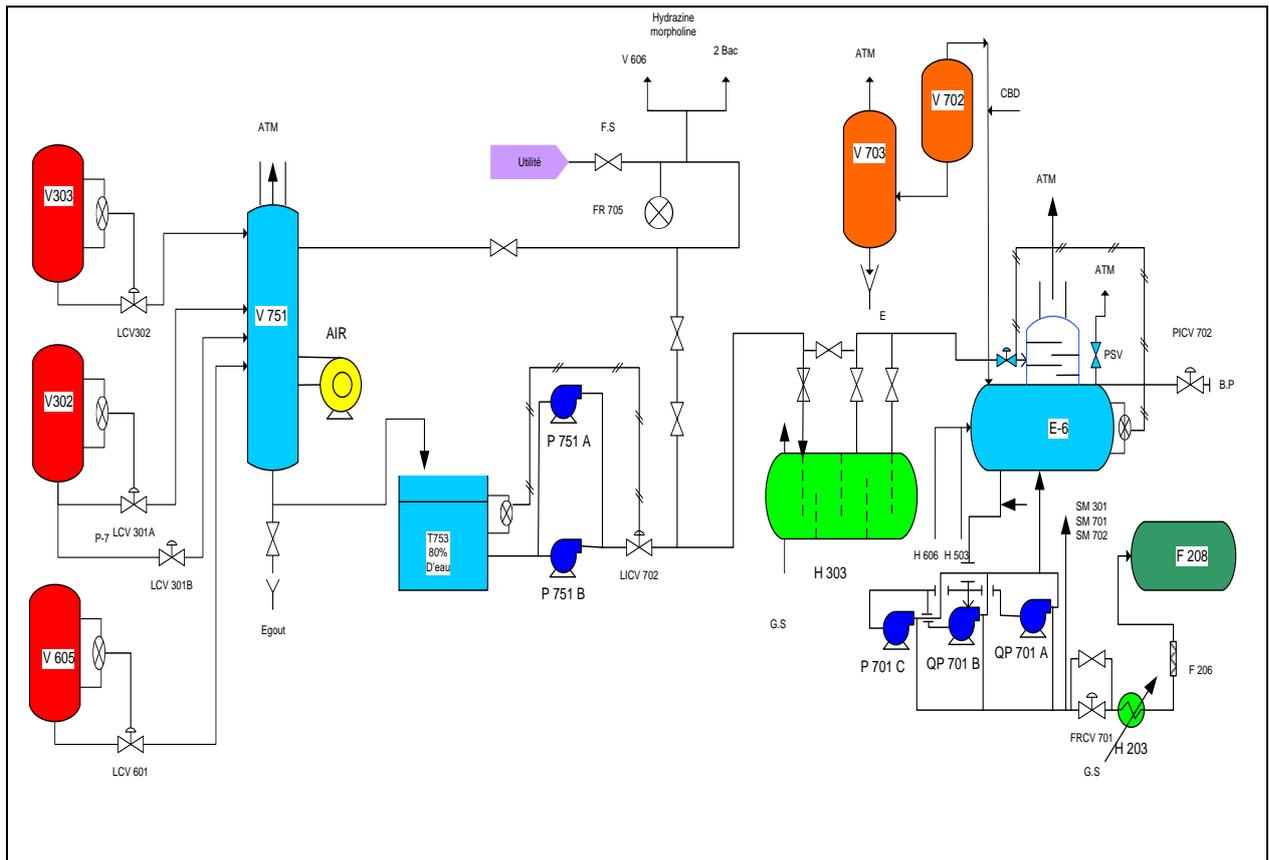


Figure II-12: Schéma de la section 700

## II.9 Service de l'utilités

Les utilités constituent une zone importante au sein du complexe. Elles permettent d'assurer la fourniture de tous les besoins en utilités pendant le démarrage et la marche normale des installations de la production du méthanol et résines.

Le service utilité est subdivisé en unités suivantes :

### II.9.1 Unité 11

La centrale thermique est constituée de deux (2) chaudières F2 et F3 dont le rôle consiste à produire de la vapeur pour alimenter les turbines et pour chauffer les équipements. Cette vapeur sera également utilisée comme vapeur du procédé avec une capacité totale de 50T/h. Les vapeurs produites sont : HP 60 bars qui sera détendue à MP 18 bars qui sera détendue à son tour à BP 3.4 bars.

**II.9.2 Unité 12**

L'eau de la station RA1/Z provenant des barrages, subit une série de traitements par décantation, floculation et javellisation avant d'arriver à l'unité 12. Cette eau est chargée des sels minéraux d'où elle doit impérativement subir d'autres traitements pour éliminer les sels dissouts tels que les  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  par filtration à sable, filtration à charbon actif et cartouche, par électrodialyse à pôles inverses.

**II.9.3 Unité 13**

Son rôle est d'alimenter l'unité méthanol et les unités résines par de l'eau de refroidissement.

**II.9.4 Unité 14**

Elle reçoit le gaz naturel provenant de RTO avec une pression de 32 bars qui sera utilisé comme combustible dans les chaudières et comme gaz du procédé.

**II.9.5 Unité 15**

Cette unité est constituée de quatre compresseurs d'air verticaux : l'air service ne subit aucun traitement, l'air instrument est comprimé à 6 bars et desséché dans les sécheurs à alumine active.

**II.9.6 Unité 17**

L'alimentation en azote se fait par la SNS (société nationale de sidérurgie) pour une capacité de 22000l. L'azote est utilisé pour l'inertage des équipements.

**II.9.7 Unité 18**

L'alimentation du complexe en électricité se fait par la SONEGAS (02 lignes distinctes de 30KV) avec un système de permutation semi-automatique. Cette unité contient 03 générateurs 18G2, 18G4 et 18G5. Dans le cas des coupures électriques, ces générateurs sont automatiquement mis en service.

**II.9.8 Unité 25**

Contient trois (03) bacs du stockage : 25TK1, 25TK2 et 25TK3 pour stocker l'eau distillée qui arrive de Kahrama.

## **II.10 Service de laboratoire**

Ce qui est demandé à une société industrielle est la qualité de ses produits. Le laboratoire de CP1/Z est comme celui de n'importe quel complexe, représente le fruit de l'efficacité.

### **II.10.1 Importance du laboratoire**

Le laboratoire représente le fruit de l'efficacité de n'importe quel complexe du fait qu'il est le jugement de la qualité des produits traité durant le processif. Il veille au bon déroulement des unités de traitement de matière première et analyse des produits finis pour être commercialisés soit à l'intérieur du pays et de même pour l'exportation.

### **II.10.2 Le rôle de laboratoire**

Le laboratoire joue un rôle important dans l'industrie chimique et pétrochimique, il permet le suivi et le contrôle continu de la qualité des produits finis.

### **II.10.3 Les types d'analyses**

Il existe plusieurs :

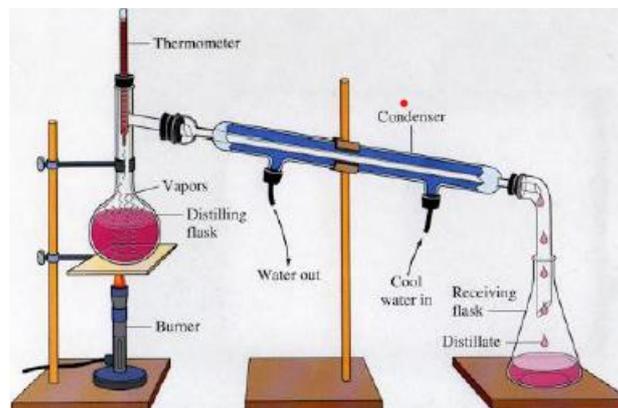
- Analyse des gaz.
- Analyse des eaux.
- Analyse du méthanol.

**CHAPITRE III:**  
**La Distillation**

## Chapitre III Théorie de la rectification

### III.1 Introduction

La distillation, également connue sous le nom de rectification, est largement considérée comme la technique la plus importante pour séparer des mélanges de fluides dans les secteurs de processus. Les procédés de distillation sont utilisés pour environ 95 % de toutes les séparations liquides. La raison de ce rôle remarquable réside dans le fait que la distillation est la seule méthode de séparation capable de séparer un mélange de fluides en constituants purs. La distillation présente des désavantages tels qu'un risque de détérioration thermique des fractions à séparer et une forte consommation d'énergie.



**Figure III-1:** Séparation de deux fluides utilisant la distillation.

La rectification repose sur un principe très simple qui comprend trois étapes. Tout d'abord, il est nécessaire de créer un système biphasé, ensuite il faut effectuer un transfert de masse à travers l'interface, et enfin il faut séparer les deux phases. Ce principe est extrêmement performant et, par conséquent, il peut être utilisé pour d'autres méthodes de séparation. Toutefois, dans la majorité des autres méthodes de séparation, telles que l'absorption, l'adsorption et l'extraction, le système biphasique est obtenu en ajoutant une substance externe (solvant) à éliminer ultérieurement dans le processus par une séparation supplémentaire. Dans le processus de distillation, cependant, les deux phases (vapeur-liquide) sont créées grâce à une énergie thermique qui peut être facilement dissipée plus tard.

La technique de distillation, qui provient du latin « Destillare », qui signifie goutte à goutte, remonte au premier siècle apr. J.-C. De nos jours, la distillation est extrêmement avancée et repose sur des principes essentiels tels que la thermodynamique, l'équilibre entre la vapeur et

le liquide, la conception des procédés et les équipements tels que les colonnes garnies et les colonnes de plateau. Il est possible de concevoir, construire et exploiter en toute sécurité des colonnes de distillation mesurant jusqu'à 10 mètres de diamètre et 100 mètres de hauteur. L'image de nombreux sites industriels, tels que les usines chimiques ou les raffineries de pétrole, est dominée par eux. (24)

## **III.2 Historique**

Depuis les premières civilisations, la distillation a joué un rôle crucial dans la vie de l'humanité ; les produits distillés ont joué un rôle déterminant dans les évolutions culturelles à travers le globe. Parmi ces produits, on peut citer l'alcool éthylique et l'essence. Jusqu'à nos jours, de nombreux esprits brillants se sont investis dans la création de procédés et d'appareils.

Créée il y a 5500 ans par des prêtres ou des artisans inconnus en Mésopotamie, la première conception a eu lieu en Alexandrie avec l'école des alchimistes, qui a toujours accumulé les connaissances et étudié de nouvelles applications. La distillation était connue dès l'Antiquité en Chine, au Japon, en Inde ou en Mongolie et s'est développée à un niveau d'art. Au début du Moyen Âge, les Arabes ont transmis les connaissances aux villes du sud de l'Europe, puis à l'ensemble de l'Europe, et elles ont servi à la fabrication d'alcools à boire, de médicaments et de parfums. Avec l'apparition de l'impression de livres, la collecte et la diffusion des connaissances ont été renforcées et sont devenues la fondation des travaux scientifiques systématiques dans les laboratoires. Les produits de masse, comme les acides minéraux ou l'alcool buvable, ont été massivement attirés par la révolution industrielle, entraînant ainsi une croissance technologique remarquable de nouveaux matériaux, techniques de fabrication et applications.

## **III.3 Généralités sur la rectification**

### **III.3.1 La rectification**

La rectification est un procédé composé d'une cascade de distillation dans lequel l'équilibre entre les phases liquide et vapeur est obtenu grâce à la mise en contact sur des plateaux ou dans le garnissage d'une colonne. La succession de plusieurs équilibres dans le système conduit à avoir une phase vapeur ou / et une phase liquide sortant de la colonne qui n'est pas en équilibre liquide / vapeur avec le liquide ou avec le vapeur qui se trouve en bas / en tête dans la colonne (Fonyo et Fabry, 1998).

La rectification - nommé « distillation » - est beaucoup plus efficace, plus utilisée industriellement que la distillation simple. Dans le reste de la mémoire, on utilise le terme « distillation » pour tous les procédés de distillation dans lesquels une cascade de plusieurs distillations différentielles où l'équilibre liquide vapeur est approché existe.

### **III.3.2 Avantages de la rectification**

Les avantages de la distillation sont : un schéma de principe simple, un faible coût d'investissement, un faible risque. Si les composés à séparer ont une volatilité relative de 1, 2 ou plus et sont thermiquement stables, la distillation est sans conteste le meilleur procédé. (25)

### **III.3.3 Inconvénients de la rectification**

La technique de distillation présente un faible rendement énergétique et nécessite une stabilité thermique des composés à leur température d'ébullition. Elle n'est pas particulièrement intéressante pour les azéotropes ou pour séparer des composés à hauts points d'ébullition présents en faibles concentrations dans de grands volumes de solvants tels que l'eau. (25)

### **III.3.4 Facteurs favorisant le choix de la rectification**

Ces facteurs sont : (25)

- Une volatilité relative supérieure à 1,2.
- La stabilité thermique des produits.
- Des débits de 100 à 200 kg/h ou plus.
- Des vitesses élevées de corrosion/des réactions secondaires non désirées/absence de conditions d'explosion.

### **III.3.5 Le mode de traitement**

#### **❖ Distillation continue**

Dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques, la majorité des colonnes de distillation fonctionnent en continu et en régime permanent, avec des paramètres constants dans le temps.

Elles sont continuellement alimentées par une charge dont la composition, le débit et la température sont inchangés ; elles génèrent un distillat en tête et un résidu dont la composition, le débit et la température sont également inchangés. Cette propriété s'applique à

tous les points de l'équipement. La seule différence de pression entre le sommet et le fond est due aux pertes de charge dans les étages de contact.

Un mélange alimente la colonne à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être de préférence la plus proche possible du produit le moins volatil. On récupère en tête de colonne, après condensation, un condensat dont une partie constitue le distillat et l'autre le reflux.

L'élimination du distillat et du résidu s'effectuent en continu et l'ensemble des paramètres reste constant. Le tronçon de colonne au-dessus du niveau d'alimentation est le tronçon de concentration (la vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil) et le tronçon en dessous du niveau d'alimentation est le tronçon d'épuisement (le liquide s'appauvrit en constituant le plus volatil en distillation continue où une colonne continue permet au mieux d'obtenir un seul produit pur pour un mélange multi constituants. (26)

#### ❖ **Distillation en discontinue**

La rectification discontinue est souvent employée en chimie fine lorsque les quantités à traiter sont insuffisantes pour justifier un procédé continu.

Ce type de rectification, réservée à la production de produits coûteux et de faible tonnage annuel ou encore applique aussi dans certaines circonstances où l'on cherche à enlever quelques impuretés dans un produit.

Cette opération se différencie essentiellement de la rectification en continu par la variation régulière des paramètres locaux au cours du temps concentrations, températures et quelquefois débits. Cette évolution des caractéristiques est un énorme désavantage pour le contrôle automatique du fonctionnement. D'autre part, la faible capacité des unités et le régime discontinu qui se traduit par une irrégularité de la production. Ne plaide pas davantage la cause de ce procédé. Par contre, l'enregistrement des variations des paramètres en fonction du temps ou de la production, se traduit par des courbes qui seront utiles à l'opérateur d'unité continue pour contrôler la qualité de sa production. La rectification en discontinu est réalisée par un bouilleur chargé du produit à distiller et surmonté d'une colonne de rectification à  $n$  étages théoriques, comportant au sommet le dispositif classique de reflux et de soutirage de distillat. Cette section de rectification est rigoureusement identique à celle de l'appareillage continu. (26)

### III.3.6 Types de rectification selon la nature de la charge

Selon la nature de la charge, on peut distinguer trois types de distillation :

❖ **Cas d'un mélange binaire :**

Dans ce type de rectification la charge à rectifier n'est autre qu'un mélange de deux constituants. L'industrie offre rarement l'occasion de séparer un véritable mélange binaire. Cependant l'étude de cette séparation est particulièrement intéressante, car la simplicité des équations mises en jeu permet une analyse précise de ses opérations et de généraliser les lois obtenues à la rectification des mélanges complexes. (27)

❖ **Cas d'un mélange ternaire :**

L'étude des mélanges ternaires idéaux apporte la transition idéale entre la théorie de la rectification des mélanges binaires et des mélanges complexes. En effet elle permet de savoir si l'on a le droit d'extrapoler de la distillation des binaires ou quelle modification qu'il y' a lieu d'apporter. (27)

❖ **Cas d'un mélange complexe**

On appelle « mélange complexe », un mélange contenant un nombre fini de constituant, ce nombre ne dépassant pas la vingtaine. De tels mélanges sont fréquents dans l'industrie du pétrole. (27)

La théorie de la rectification des mélanges complexes est basée sur les mêmes relations fondamentales (Équation d'équilibre des phases, équations du bilan de matière et du bilan thermique) appliquées pour la rectification des mélanges binaires. Pour rectifier un mélange complexe, le fractionnement figure dans deux classes :

- **Fractionnement de première classe**

Tous les constituants de la charge à séparer figurent à la fois dans le distillat et dans le résidu.

- **Fractionnement de deuxième classe**

Une partie des constituants à séparer est intégralement représentée soit dans le distillat soit dans le résidu. C'est ainsi que leurs concentrations dans un produit obtenu sont égales à zéro,

en revanche il y a les constituants intermédiaires qui sont repartis dans le distillat et dans le résidu en suivant leurs volatilités. Dans l'industrie le fractionnement de deuxième classe est le plus couramment employé, généralement le mélange complexe à fractionner est constitué d'hydrocarbures légers allant du méthane à l'heptane ou des gaz naturels contenant des légers (90%), ainsi que les hydrocarbures plus lourds et liquéfiables. Evidemment, dans ce cas, les constituants légers de la charge sont concentrés dans le distillat, alors que les constituants lourds sont représentés dans le résidu. Par contre, il y a les constituants intermédiaires qui sont répartis dans le distillat et dans le résidu en fonction de leur volatilité. Lors du calcul de la rectification des mélanges complexes, on fixe habituellement la concentration désirée d'un constituant dans le distillat et du deuxième dans le résidu (constituant — clés). Souvent les constituants — clés sont choisies : l'un des constituants les plus volatils dans le résidu (constituant -clés volatil) et l'un des constituants les moins volatils dans le distillat (constituant —clés lourd).

Les constituants — clés, dans ce cas, sont déterminées comme les constituants limités entre lesquels s'effectue une séparation spécifiée.

Lors de la rectification des mélanges complexes, le problème consiste généralement à déterminer la quantité et la composition des produits obtenus, le taux de reflux et le nombre de plateaux nécessaires dans les zones de la colonne. (27)

### **III.4 Description de la colonne de rectification**

Dans une colonne de rectification, lorsque les phases liquide et vapeur entrent en contact, cela entraîne un échange de composants. Les constituants les plus volatils s'accumulent dans la vapeur et sont évacués au sommet de la colonne, tandis que les composants plus lourds passent à l'état liquide et sont récupérés au fond de la colonne. Cette répartition des constituants entre les deux phases crée un gradient de température qui résulte directement du gradient de concentration, s'étendant de la tête à la base de la colonne.

L'échange mutuel de composants d'une phase à l'autre par diffusion conduit à un équilibre théorique.

Un système en équilibre similaire représente une étape théorique, définie par les relations entre les concentrations des composants dans chaque phase, témoignant ainsi de la sélectivité élémentaire de fractionnement. (27)

### III.4.1 Description d'une unité de distillation fractionnée

Chaque colonne de rectification compose toujours de trois zones :

- **Une zone d'alimentation dite** (zone de flash) ou l'alimentation est introduite à l'état vapeur, liquide ou biphasique (selon la température de la charge).
- **Une zone située au-dessus de la zone de flash** est appelée (zone de rectification), caractérisée par un condenseur qui sert à condenser partiellement ou totalement la vapeur sortante de la tête de colonne. Une partie de ce mélange est envoyée en tant que (reflux froid) vers la partie supérieure de la colonne pour garder le gradient de température et corriger la composition des produits de tête. L'autre partie est extraite comme distillat à l'état liquide (lorsqu'il s'agit d'une condensation totale).
- **Une zone située au-dessous de la zone de flash** est appelée (zone d'épuisement), caractérisée elle aussi par la présence d'un rebouilleur, qui sert à apporter une certaine quantité de chaleur au liquide soutiré du dernier plateau (reflux chaud ou rebouillage) afin de récupérer les constituants légers entraînés par les lourds. La quantité de matière échangée dépend de la concentration initiale et finale, des pressions partielles, de la surface de l'élément de contact et de l'écoulement (vitesse). Le fonctionnement normal de la colonne de rectification pour l'obtention d'un distillat et d'un résidu avec des compositions voulues dépend principalement de l'état de la charge et par conséquent du lieu d'alimentation.

Généralement la charge peut être envoyée dans la colonne à :

- Etat liquide ( $e_0=0$ ) : L'alimentation doit être introduire dans la partie supérieure de la colonne.
- Etat vapeur ( $e_0=1$ ) : L'alimentation doit être introduire dans la partie inférieure de la colonne.
- Etat biphasique liquide-vapeur ( $0 < e_0 < 1$ ) : L'alimentation doit être introduire dans la partie médiane de la colonne.

Le lieu exact de l'alimentation peut être déterminé en calculant le nombre de plateau de la zone de rectification et de l'épuisement. (28)

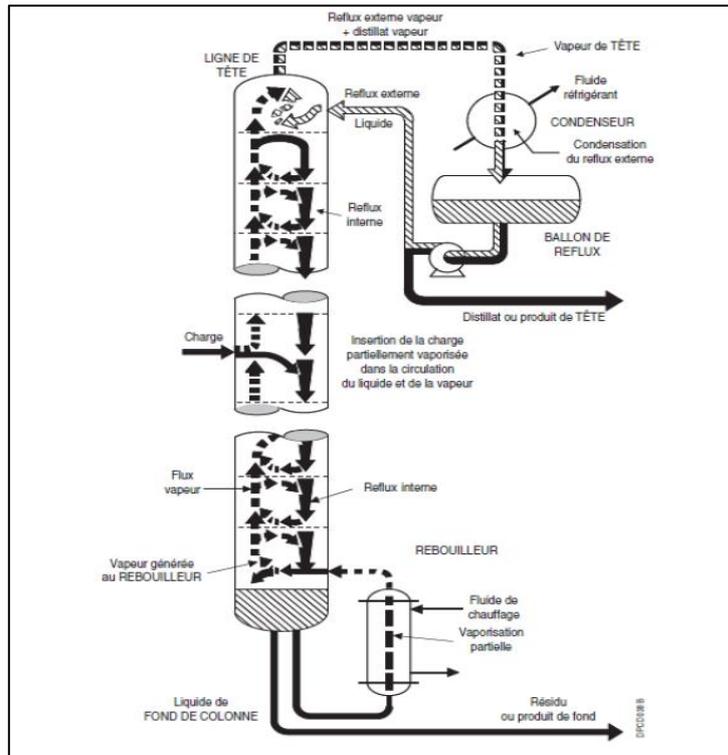


Figure III-2: Schéma de la colonne de distillation.

La distillation permet de fractionner un mélange complexe en plusieurs produits en exploitant leurs différences de volatilité, de température d'ébullition et de densité. Ces produits sont répartis selon les besoins dans :

- Le distillat D, obtenue en tête de colonne ; il est surtout riche en constituants volatiles.
- Les produits intermédiaires, obtenus par des soutirages latéraux dans la colonne, leur composition dépend des positions du soutirage dans les 3 zones de la colonne : l'épuisement, la rectification, l'expansion.
- Le résidu R, sorties en fond de colonne, il contient beaucoup plus les constituants lourds.

La simplicité du procédé est le prix de revient relativement acceptable font de la distillation.

Une opération de base dans les processus d'élaboration des produits chimiques et pétroliers ; c'est ainsi qu'en raffinerie, aussi bien que dans les usines pétrochimiques, les colonnes de distillation sont largement présentées, soit au stade de préparation de la charge avant le traitement, soit au stade de fractionnement et purification après le traitement.

Généralement chaque installation de distillation contient les éléments suivants : (26)

### 1. Colonne de fractionnement (colonne de distillation)

La colonne de distillation ou rectification est une tour cylindrique verticale permet la séparation du liquide et de vapeur en contact par un échange de matière et de chaleur afin d'en faciliter l'écoulement global à contre-courant.

### 2. Le rebouilleur

C'est un échangeur de chaleur, dont le rôle est d'assurer le reflux vapeur du fond de la colonne.

### 3. Le condenseur

C'est également échangeur de chaleur dans lequel la vapeur sortante en tête de colonne peut être refroidie pour être enfin condensée.

### 4, Ballon de reflux

C'est un ballon situé au-dessous du condenseur pour accumuler les produits de tête condensée et surtout pour contenir le liquide de reflux.

### 5. Appareillage annexes

Pour s'assurer de la gestion économique de la colonne ainsi que de son bon fonctionnement, certains sont à adjoindre, à savoir :

- **Echangeurs thermiques** : Ils sont utilisés pour récupérer la chaleur, par exemple, un échangeur préchauffé la charge d'alimentation par le liquide chaud sortant du bas de la colonne afin de valoriser les rejets thermiques.
- **Les pompes** : Elles sont indispensables pour assurer la circulation des liquides au sein de l'installation et pour compenser les pertes de charge dans les différents éléments.
- **Des appareils de mesure et de régulation** : Pour éviter la perturbation des conditions de fonctionnements, certains appareils de contrôle sont à installer ces derniers permettent de suivre en temps réel l'évolution des différents paramètres opératoires (température pressions) par conséquent, ils faciliteront l'intervention si l'incident qui survient risque d'altérer le bon fonctionnement.

### III.4.2 Principe de fonctionnement d'une colonne de distillation

La colonne de distillation est un équipement cylindrique vertical composé de plateaux ou de garnissage. Dans le but d'assurer un contact étroit entre les deux phases sur chaque plateau, la

vapeur est barbotée dans la couche liquide, favorisant ainsi un transfert efficace de matière et d'énergie entre les deux phases, jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Tout au long de la colonne, les vapeurs s'enrichissent de plateau en plateau, de la partie inférieure vers la partie supérieure, avec les éléments les plus volatils, tandis que le liquide s'enrichit des éléments moins volatils de la partie supérieure à la partie inférieure. En haut de la colonne, on obtient un distillat D, de composition YD, tandis qu'en bas se trouve un résidu R, de composition XR. (27)

On distingue deux types de colonnes selon leurs éléments de contact :

### **III.3 Classification des colonnes de rectification**

#### **III.3.1 Les colonnes à garnissages**

Dans les colonnes remplies, la matière se déplace à la surface du liquide sans qu'il y ait une occlusion significative de bulles gazeuses. Ainsi, la performance d'un tel appareil est directement liée à la surface fournie par le film liquide.

En utilisant des garnissages, les phases sont en contact permanent tout au long de la colonne. La performance de cette technologie repose sur sa capacité à répartir les flux liquides et vapeur pour optimiser la surface de contact et prévenir la formation de courts-circuits néfastes. (29)

##### **III.3.1.1 Avantages et inconvénients des colonnes à garnissage**

➤ **Avantage :**

- Prix de revient moins onéreux.
- Faibles pertes de charge.
- Rétention peu importante.

➤ **Inconvénients :**

- Le blocage de l'écoulement des phases au niveau du garnissage à cause de la présence des particules solides dans la phase liquide ou gazeuse.

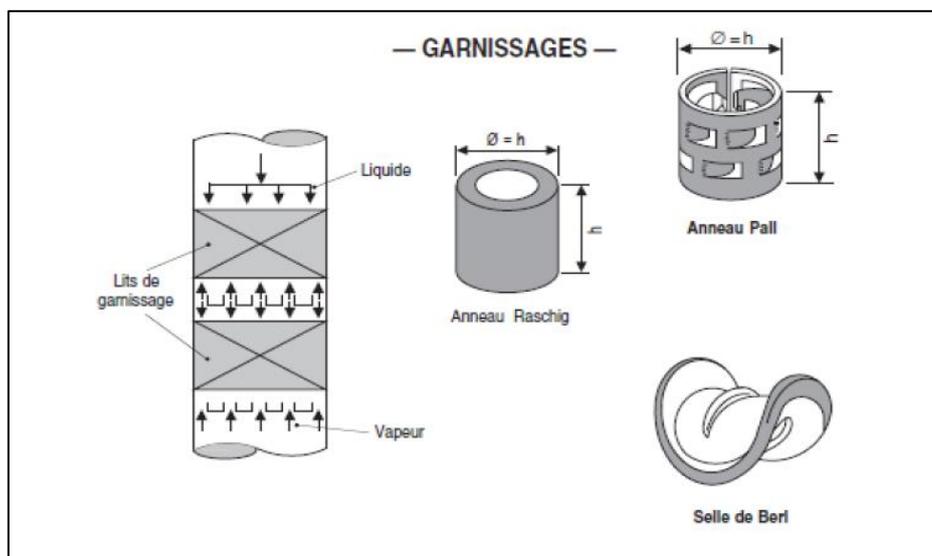
- La surface effective de contact de garnissage diminue. Si le débit du liquide diminuera.
- Les colonnes de petit diamètre et de grande hauteur nécessitent l'installation de ré distributeurs de liquide.

**III.3.1.2 Différents types de garnissages**

Au fil des années, les types de garnissage proposés par les fabricants ont fortement évolué et actuellement on trouve une grande variété. On distingue trois grandes classes :

- ❖ Les garnissages disposés en vrac.
- ❖ Les garnissages ordonnés ou structurés.
- ❖ Les grilles superposées, qui se rapprochent des précédents.

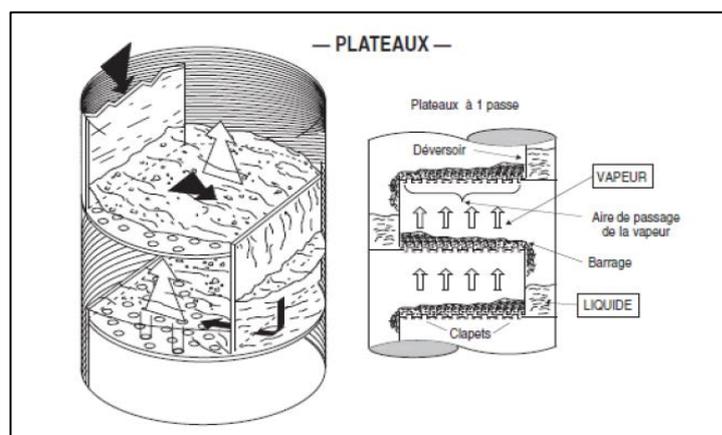
En ce qui concerne les matériaux utilisés, on a le choix entre la céramique ou porcelaine (bon marché et résistants à la corrosion, mais fragile), l'acier (moins épais, donc offrant une plus grande fraction du vide, mais plus cher) ou (le plastique peu coûteux, léger, mais limité en température comme le polypropylène).



**Figure III-3:** Colonne à garnissages.

### III.3.2 Colonnes à plateau

On utilise des colonnes à plateaux pour établir un contact entre une phase gazeuse et une phase liquide afin de les rapprocher le plus près possible de l'état d'équilibre. Les échanges de matière et de chaleur entre les différentes phases sont d'autant plus importants que la surface de contact et la turbulence des phases sont plus élevées. La distillation nécessite l'utilisation de colonnes à plateaux, car la résistance au transfert de matière est plus élevée dans la phase vapeur que dans la phase liquide. Les plateaux sont ainsi élaborés afin de garantir une répartition de la phase vapeur dans le liquide. On utilise les colonnes à plateaux avec succès à la fois pour la distillation et pour l'absorption. L'énergie de pression de la vapeur est utilisée directement pour disperser les phases l'une dans l'autre dans la grande majorité des cas. Quoiqu'il en soit, la gravité est utilisée pour le mouvement de la phase liquide qui se déroule toujours de haut en bas.

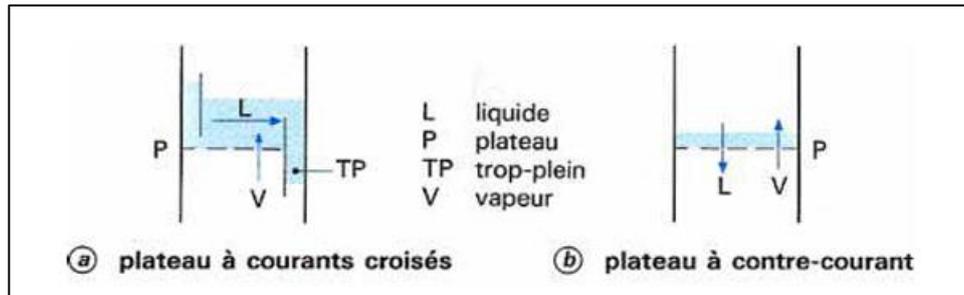


**Figure III-4:** Colonne à plateaux.

À part quelques dispositifs particuliers, les plateaux peuvent se ranger en deux grandes catégories :

- Les plateaux à courants croisés avec trop-plein.
- Les plateaux à contre-courant sans trop-plein.

Dans les plateaux à courants croisés, la phase gazeuse ascendante traverse le liquide qui se déplace horizontalement sur le plateau. Un barrage de sortie maintient une couche de liquide sur le plateau. Le liquide s'écoule par gravité d'un plateau à l'autre par une conduite (trop-plein). Les plateaux à contrecourant ne comportent ni barrage de sortie ni trop-plein, le liquide et la vapeur s'écoulent par les mêmes orifices.



**Figure III-5 :** Types de plateaux selon l'écoulement des phases. (30)

### III.3.2.1 Classification des plateaux

On trouve dans l'industrie plusieurs types de plateaux :

- Plateau à calottes.
- Plateau perforé à déversoir
- Plateau à clapets
- Plateau sans déversoirs
- Plateau à jet directionnel

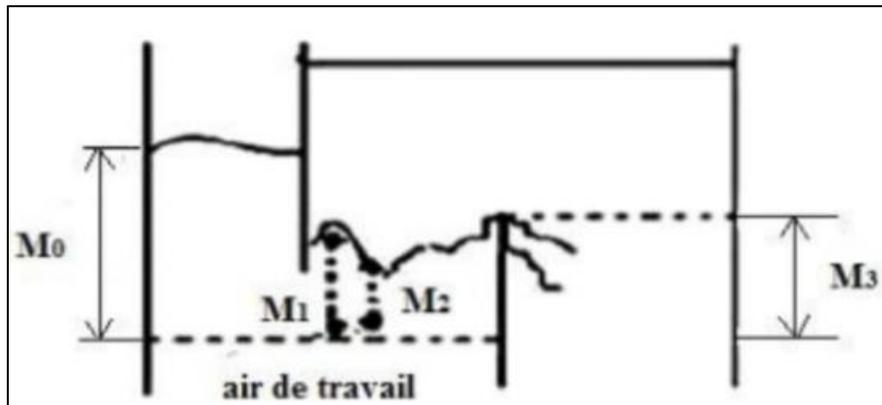
### III.3.2.2 Généralités sur le fonctionnement d'un plateau

Le plateau joue un rôle essentiel dans la colonne. Son objectif est de mettre en contact la phase liquide et la phase vapeur afin de les ramener à l'état d'équilibre le plus rapidement possible.

Prenons l'exemple d'une colonne à plateaux à clapets et entamons la circulation du liquide. Étant donné l'absence de débit vapeur, les clapets sont clos et grâce à leur étanchéité, le liquide circule dans le même sens que dans un fonctionnement normal. Imaginons que le liquide dans la descente fournit de l'eau au plateau.

Comme illustré dans la figure II.12, en passant de la descente à l'aire de travail, on peut ramener le niveau de  $M_0$  à  $M$ . La distinction entre  $M_0$  et  $M_1$  correspond à la conversion de l'énergie potentielle du liquide. La quantité d'énergie requise pour le déplacement du liquide, ainsi que la perte de charge lors du passage dans l'espace de travail. Lorsque le niveau liquide atteint  $M_2$  près du déversoir, la différence ( $M_1 - M_2$ ), connue sous le nom de gradient

hydraulique, correspond à la perte de charge causée par la traversée du plateau. Le liquide atteint alors la partie supérieure du déversoir au niveau  $M_3$ , qui dépasse  $M_2$ .



**Figure III-6:** fonctionnement d'un plateau

En effet avant le déversoir, il y a ralentissement momentané du liquide, il y a une reconversion partielle de l'énergie cinétique en énergie potentielle d'où rehaussement du niveau. En introduisant la vapeur, nous constatons un rehaussement général des niveaux dû à deux causes.

- **Mécanique** : Présence de vapeur dans le liquide, d'où densité moyenne plus faible et volume apparent plu grand.
- **Hydromécanique** : par absorption partielle de l'énergie cinétique de la vapeur par le liquide.

Le gaz passe par les orifices du plateau, barbote dans le liquide et forme de la mousse. Puis se désengage du brouillard au plateau supérieur. Etant donné qu'on a un contact intime entre la vapeur et le liquide sur le plateau, donc diffusion interphase puis séparation des fluides, on peut considérer que chaque plateau représente un étage. (31)

## III.4 Rappel théorique

### III.4.1 Équilibre liquide-vapeur

Comme son nom l'indique, l'équilibre liquide-vapeur est l'état où, un liquide et sa vapeur sont en équilibre, autrement dit il y a autant de vaporisation que de liquéfaction à l'échelle moléculaire. Où la composition de la vapeur dépend de la composition du liquide, et l'inverse est aussi vrai (alors la composition du liquide sera déterminée par la composition des vapeurs

et de la température). Ces données de l'équilibre liquide-vapeur peuvent être déterminées expérimentalement ou calculées approximativement grâce à des modèles comme la loi de Raoult, la loi de Dalton et la loi d'Henry. Dans les mélanges contenant au moins deux (2) composés, les concentrations sont souvent exprimées en fraction molaire, ce genre de mélange est dit binaire, ceux contenant trois (3) composés sont dits tertiaires. Ils existent évidemment avec d'avantage de composés mais ils sont complexes à représenter graphiquement. Quand on atteint la température à laquelle la somme des pressions de vapeur des composés liquides est égale à la pression totale, alors des bulles de vapeur sont générées et le mélange bout. Cette température est dite point d'ébullition. Pour confirmer si l'équilibre liquide-vapeur est possible et pour décrire ses propriétés, on se confère à la thermodynamique. L'analyse dépend de la nature du système ; s'il est pur ou non. (33)

### III.4.2 Corps pur

Pour un corps pur : la température, la pression et l'enthalpie libre molaire, sont les mêmes entre les deux phases, lorsqu'elles sont à l'équilibre :

- $P_v = P_l$  (Equilibre mécanique).
- $T_v = T_l$  (Equilibre thermique).
- $\mu_v = \mu_l$  (Equilibre chimique).

Où :

$P_l, P_v$ : La pression du liquide et de la vapeur.

$T_l, T_v$ : Température du liquide et de la vapeur.

$\mu_l, \mu_v$ : Les potentiels chimiques respectivement dans le liquide et la vapeur.

La pression d'un corps pur gazeux en équilibre avec sa phase liquide est appelée pression de vapeur saturante du corps pur, elle dépend fortement de la température. Le moyen le plus commun pour exprimer la condition de l'équilibre liquide-vapeur est l'utilisation du concept de fugacité :  $f_v = f_l$ . L'égalité des potentiels chimiques est remplacée par l'égalité des fugacités. (33)

### III.4.3 Coefficient de partage et volatilité relative

La tendance d'une espèce chimique  $i$  donnée à se déplacer préférentiellement vers une phase (liquide ou vapeur) est caractérisée par le coefficient de partage  $K_i$ .

Pour des systèmes complexes ainsi que les mélange binaires, l'équilibre est représenté par :

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{III.1})$$

Où  $y_i$ ,  $x_i$  : Fraction molaire du composé  $i$ , respectivement dans la phase vapeur et la phase liquide. Pour un mélange binaire, le rapport des constantes  $K$  des deux composés et appelé volatilité relative  $\alpha$

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} \quad (\text{III.2})$$

La volatilité relative  $\alpha$  quantifie la facilité ou la difficulté de séparer deux composés. Les valeurs de  $K$  sont largement utilisées pour les calculs déterminant le design des colonnes de distillation continue pour les mélanges. (33)

### III.4.4 Plateau théorique

Le plateau est l'élément actif de la colonne. Il a pour fonction la mise en contact de la phase liquide et la phase vapeur de façon à ramener celle-ci le plus rapidement possible à l'état d'équilibre.

A l'état d'équilibre d'un mélange liquide, les composants présents dans le mélange liquide initial seront répartis entre les phases liquides et vapeur selon leurs volatilités respectives ou leurs points d'ébullition ; la concentration en composé à bas point d'ébullition sera plus grande dans la phase vapeur tandis que la phase liquide sera enrichie en composé à point d'ébullition élevé. L'équilibre entre les phases liquide-vapeur est atteint quand il n'y a plus de modification de composition, de température ou de pression. Il n'est pas possible d'atteindre un degré de séparation supérieur à celui atteint à l'équilibre, où les potentiels chimiques de la vapeur et du liquide sont égaux.

La distillation utilise le concept de l'étage théorique qui se définit par le fait que tous les courants quittant l'étage théorique sont à l'équilibre thermodynamique : égalité des pressions, des températures et des potentiels chimiques de chaque composé dans toutes les phases (ce qui équivaut au respect de relation  $K_i = y_i / x_i$ ).

L'étage théorique correspond à une situation idéale pour laquelle :

- les temps de contact entre les phases liquide et vapeur sont suffisamment longs.
- il n'y a pas de limitation de transfert de matière. (27)

### III.4.5 Efficacité des colonnes à plateaux

#### III.4.5.1 Efficacité globale de plateau

Bien que plusieurs paramètres différents pour l'efficacité soient utilisés pour les colonnes à distiller à plateaux, celui qui est finalement nécessaire pour les colonnes à plateaux perforés est l'efficacité globale de plateau, aussi parfois appelée efficacité globale de la colonne qui est définie comme le rapport entre le nombre de plateaux théoriques et le nombre réel de plateaux.

$$E_G = \frac{N}{N_r} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Où :  $E_G$  est l'efficacité globale de plateau, exprimé en %,  $N$  est le nombre de plateaux théoriques, sans dimension et  $N_r$  est le nombre réel de plateaux, sans dimension. Dans cette équation, un bouilleur ou un condenseur partiel ne devraient pas être comptés dans le nombre de plateaux théoriques ( $N$ ).  $N$  comprend seulement les plateaux qui sont contenus dans la colonne. (2)

#### III.4.5.2 Efficacité de Murphree

Puisque l'efficacité de plateau varie d'un plateau à l'autre à l'intérieur d'une même colonne, il est habituel de définir une efficacité pour les plateaux pris individuellement. L'efficacité de plateau de Murphree, calculée sur la phase vapeur, est définie comme suit :

$$E_{mv} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Où  $E_{mv}$  est l'efficacité de plateau de Murphree calculée sur la phase vapeur, exprimée en %,  $y_n$  est la fraction molaire de la vapeur venant du plateau  $n$ , sans dimension,  $y_{n+1}$  est la fraction molaire de la vapeur qui arrive au plateau  $n$ , sans dimension et  $y_n^*$  la fraction molaire de la vapeur en équilibre avec le liquide venant du plateau  $n$ ,  $y_n^* = kx_n$  sans dimension. (25)

### III.4.6 Systèmes idéaux

Les systèmes idéaux du mélange vapeur et liquide obéissent respectivement aux lois de Raoult et de Dalton.

## ❖ Loi de Raoult et Dalton

À la température d'ébullition, et à des températures supérieures, la somme des pressions partielles de chaque constituant est égale à la pression totale, notée  $P$ . Dans ces conditions, la loi de Dalton donne :

$$P = P_1 + P_2 + \dots \quad (\text{III.5})$$

Ainsi, pour chaque composant  $i$ , la fraction molaire  $y_i$  en phase vapeur vaut :

$$y_i = \frac{P_i}{P} \quad (\text{III.6})$$

Où  $P_i$  est la pression partielle du composé  $i$ .

La loi de Raoult établit, pour chacun des composés d'un mélange, la relation :

$$P_i = x_i + P_i^{sat} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

- $P_i^{sat}$ : La pression de vapeur du composé  $i$  pur.
- $x_i$ : La fraction molaire du composé  $i$  dans la phase liquide.

La combinaison des deux lois donne pour chaque composant  $i$  :

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (\text{III.8})$$

La loi de Raoult est approximativement valable pour des mélanges dont les composés présentent peu d'interactions entre eux, tels que les mélanges d'alcanes, composés apolaires et relativement inertes. (33)

## ❖ Loi de Henry

Le chimiste anglais William Henry a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil  $i$  et sa fraction molaire dans une solution.

$$P_i = x_i \times H_i \quad (\text{III.9})$$

Où :  $H_i$  est la constante caractéristique du soluté. (33)

III.4.7 Systèmes non idéaux

La plupart des mélanges liquides sont non idéaux (n'obéissent pas à la loi de Raoult) l'équation est alors modifiée par un coefficient d'activité  $\gamma$  :

$$P_i = x_i \times P_i^{sat} \times \gamma_i \quad (III.10)$$

Où :  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité du composé  $i$  dans la phase liquide. (11)

III.4.8 Azéotropes

Un mélange azéotrope est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

Cela se traduit par des isobares d'ébullition et de rosée qui se rejoignent en ce point, nommé azéotrope, et une température d'ébullition spécifique caractéristique de l'azéotrope (pour une pression donnée). (33)

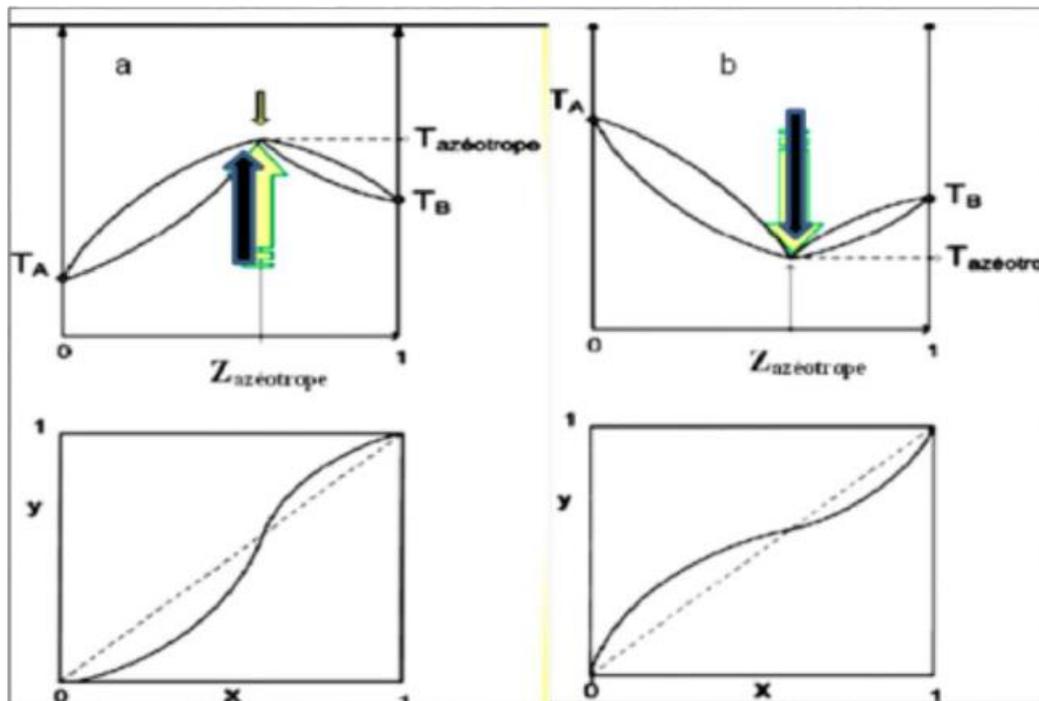


Figure III-7: Point d'ébullition : Maximum (a) et Minimum (b), Mélange azéotrope.

III.4.9 Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange

On compte principalement trois (3) types de diagrammes : (33)

III.4.9.1 Diagramme carré

Conçu pour les mélanges binaires, en fonction des fractions molaires sous forme  $y_i = (x_i)$ , et ce pour les composés 1 et 2 de façon à ce que :

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{Et} \quad y_1 + y_2 = 1 \quad \text{(III.11)}$$

Ce type de diagrammes est utilisé pour la détermination du nombre de phase d'équilibre (ou plateau théorique) dans la méthode de Mac Cabe et Thiele.

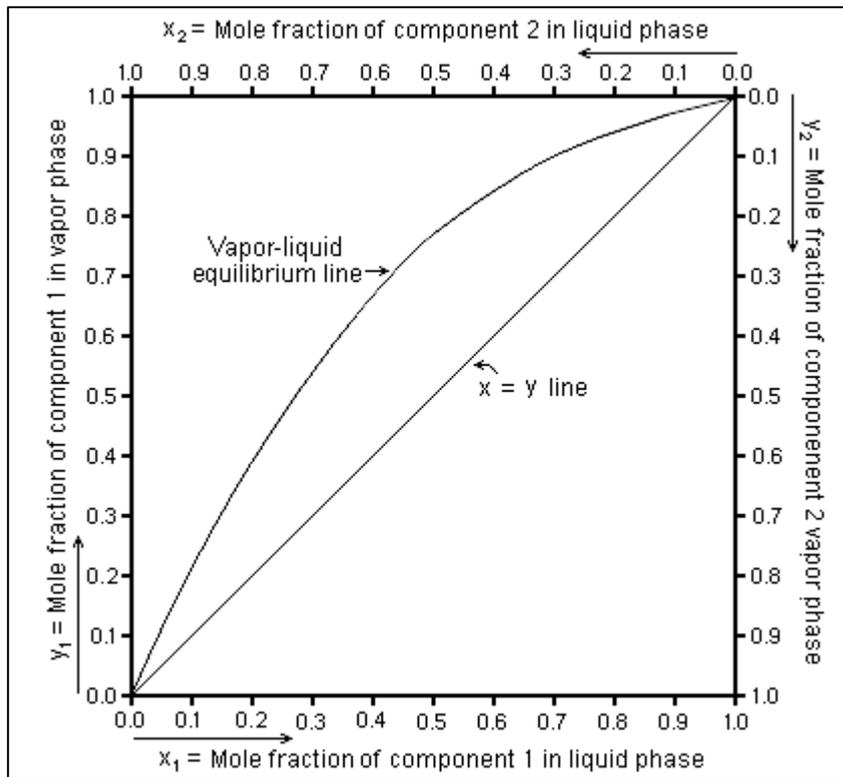


Figure III-8: Exemple du diagramme carré.

III.4.10 Diagramme ternaire

Généralement utilisé pour les mélanges ternaires, ce type de diagrammes est rarement représenté à cause de sa complexité tridimensionnelle. La figureII.4 représente un exemple du diagramme ternaire.

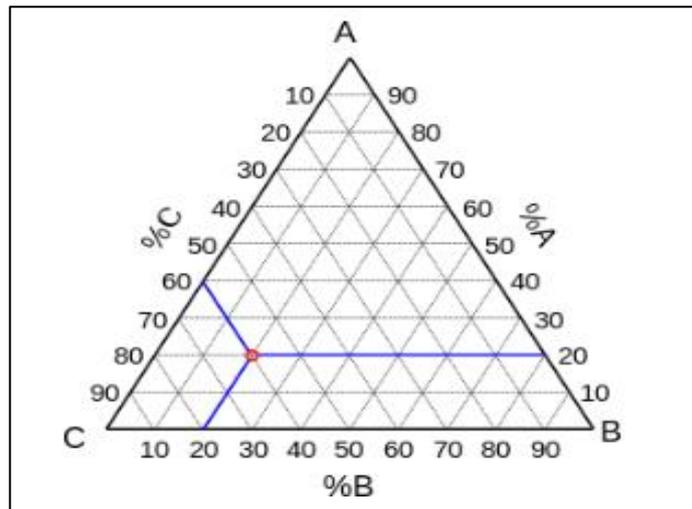


Figure III-9: Exemple du diagramme ternaire.

### III.4.11 Diagramme de phase binaire

Celui-ci peut-être selon les systèmes :

➤ **Diagramme isotherme**

La température étant fixée, on représente la variation de la pression en fonction des fractions- $y_i$  et  $x_i$ .

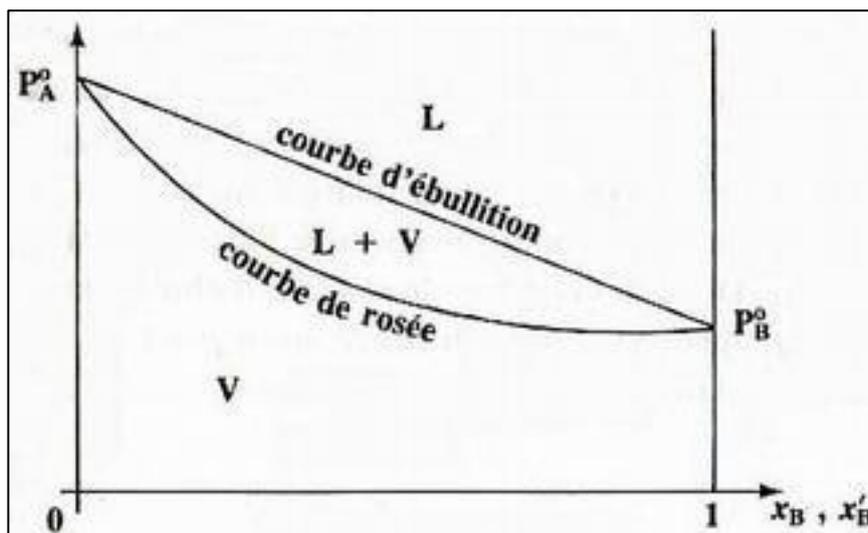
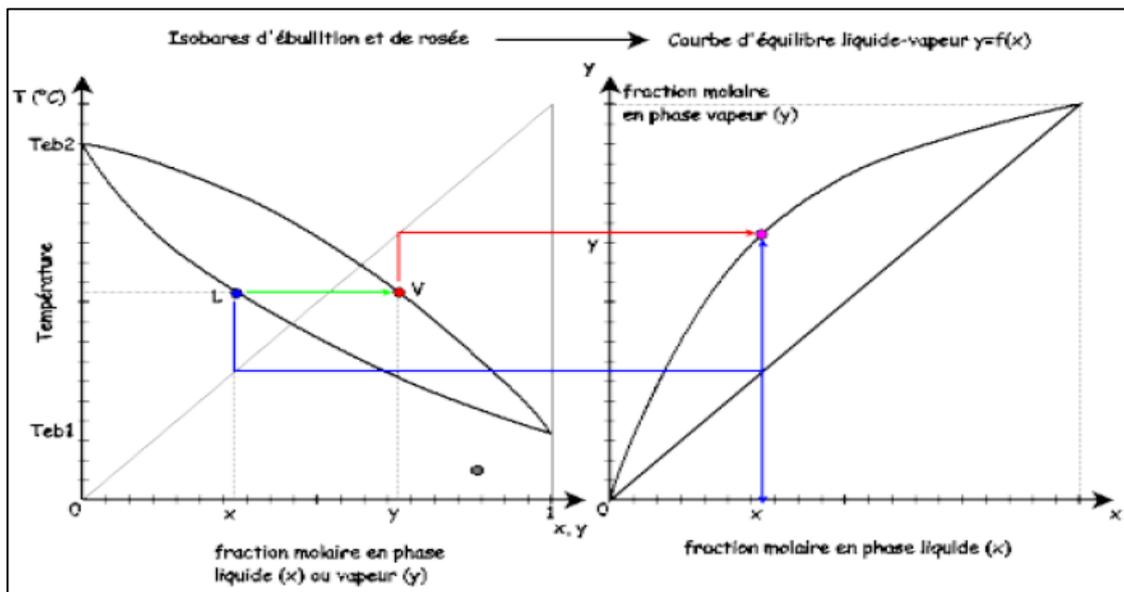


Figure III-10: Exemple de la courbe isotherme d'équilibre liquide-vapeur.

➤ **Diagramme isobare**

On fixe la pression et on représente les variations de la température en fonction de  $y_i$  et  $x_i$ .



**Figure III-11:** Exemple de la courbe isobare d'équilibre liquide-vapeur.

Ces diagrammes sont tous bien entendu, des diagrammes d'équilibre, le dernier est souvent nommé diagramme d'équilibre liquide-vapeur.

## III.5 Facteurs influençant la qualité de séparation

### III.5.1 La rectification

Lorsque les forces intermoléculaires des constituants dans le mélange sont approximativement du même ordre, malgré que leur tension de vapeur ou pression de vapeur saturante soit différente à une température donnée, leur séparation ne peut se faire d'une manière simple. On utilise ainsi une distillation fractionnée qui permet en outre de répondre à des besoins spécifiques comme la pureté de la vapeur produite dans une colonne de distillation. Par comparaison à une simple distillation : dans la rectification on ne prélève pas la totalité du distillat, car après condensation, une partie retourne dans l'appareil effectuant l'opération. (34)

### III.5.2 Mécanisme du fonctionnement de la rectification

Comme nous l'avons vu auparavant, le contact intime entre les deux phases liquide et vapeur, se réalise dans une colonne à plateaux ou à garnissage qui peut fonctionner en continu ou en discontinu, à contre-courant entre une vapeur montante riche en produit volatil, et du liquide moins riche qui s'écoule par gravité 'reflux'. À chaque plateau, le liquide et la vapeur atteignent la même température par un échange de matière et de chaleur, ainsi la concentration du produit le plus volatil dans la vapeur est proportionnelle à la hauteur de la colonne. Au

sommet de celle-ci, les vapeurs sont condensées par un condenseur : une partie est prise comme distillat et une autre étant le reflux froid de la tête. Les produits les moins volatils s'écoulent en bas de la colonne avec la charge où ils sont portés à l'ébullition par un rebouilleur, pour être vaporisés.

Parmi les facteurs influençant la qualité de la séparation des constituants on cite :

- Le rapport des volatilités des constituants.
- Le taux de reflux dans la colonne.
- Le nombre de plateaux théoriques.
- Le temps du contact entre les deux phases liquide, vapeur.
- L'efficacité du contact liquide-vapeur.

Et donc, dans le but d'évaluer la difficulté de la séparation, on doit connaître :

➤ **Les conditions opératoires**

- Les données d'équilibre (courbe de volatilité relative et de tension de vapeur).
- Les débits massiques.
- L'efficacité souhaitée.
- La pression de service. (34)

### **III.6 Contrôle du fonctionnement d'une colonne**

Le but de notre travail consiste à faire varier les paramètres de la colonne de rectification, pour améliorer la qualité du méthanol de grade A en méthanol de grade AA. Pour conduire une unité de distillation, il faut avant tout connaître les valeurs prises par les différents paramètres. Ce rôle des informations revient aux appareils de mesures, dont l'ensemble constitue le contrôle de l'installation. (35)

Parmi les paramètres de réglage du fonctionnement de la colonne on a: Le débit, Les niveaux, Le chauffage, Le refroidissement, La pression.

#### **III.6.1 Le débit**

Le débit de l'alimentation des colonnes doit être maintenu constant dans tous les cas où c'est possible. On utilisera un régulateur du débit avec enregistreur et totaliseur, ce qui permettra de connaître facilement les quantités traitées. Supposons maintenant que tous les paramètres restent fixes et que l'on fasse varier seulement le débit du distillat. Le tracé du diagramme de

Mac Cabe montre qu'une réduction du débit du soutirage en tête de colonne a pour effet d'augmenter les titres du distillat et du résidu en produit le plus volatil.

### **III.6.2 Chauffage et refroidissement**

En distillation, lorsque les produits à séparer ont des températures d'ébullition différentes de plus de 5C°, la connaissance du profil de la température de la colonne permet d'apprécier le profil des compositions et de juger le fonctionnement de la colonne.

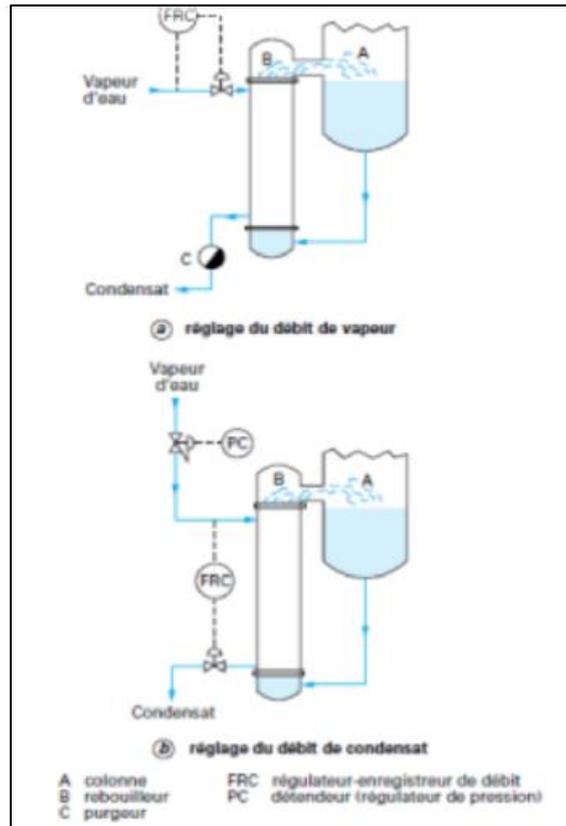
#### **A) Chauffage**

Si le chauffage diminue, la pente de la droite opératoire de concentration diminue et celle de la droite opératoire d'épuisement augmente. La séparation sera moins bonne, les conséquences de la réduction du chauffage sont donc :

- L'augmentation du titre de la fraction molaire du résidu en produits les plus volatils.
- La réduction du titre de la fraction molaire du distillat en produit le plus volatil. Bien entendu, l'augmentation du chauffage aurait l'effet inverse et améliore la séparation. Dans le cas d'un chauffage par la vapeur d'eau, la régulation se fait soit par une vanne placée sur l'arrivée de vapeur, soit par une vanne placée sur la sortie du condensat. Le débit de vapeur sera enregistré pour que l'on puisse effectuer le bilan thermique de la colonne.

#### **B) Refroidissement**

Le refroidissement du reflux au-dessous de sa température d'ébullition à peu d'influence sur le fonctionnement d'une colonne de distillation et l'on se passe le plus souvent de régulation de température au niveau du condenseur, il s'agit du condenseur total. Si le condenseur est un condenseur partiel, le titre du distillat en phase vapeur est directement lié à la température à la sortie du condenseur et il faut généralement la régler.



**Figure III-12:** Régulation du chauffage par de la vapeur d'eau.

La régulation de la température de condensation par actions sur le débit d'eau de refroidissement, on a un temps de réponse assez long, il vaut mieux maintenir le débit d'eau constant et noyer partiellement le condenseur pour réduire la surface d'échange.

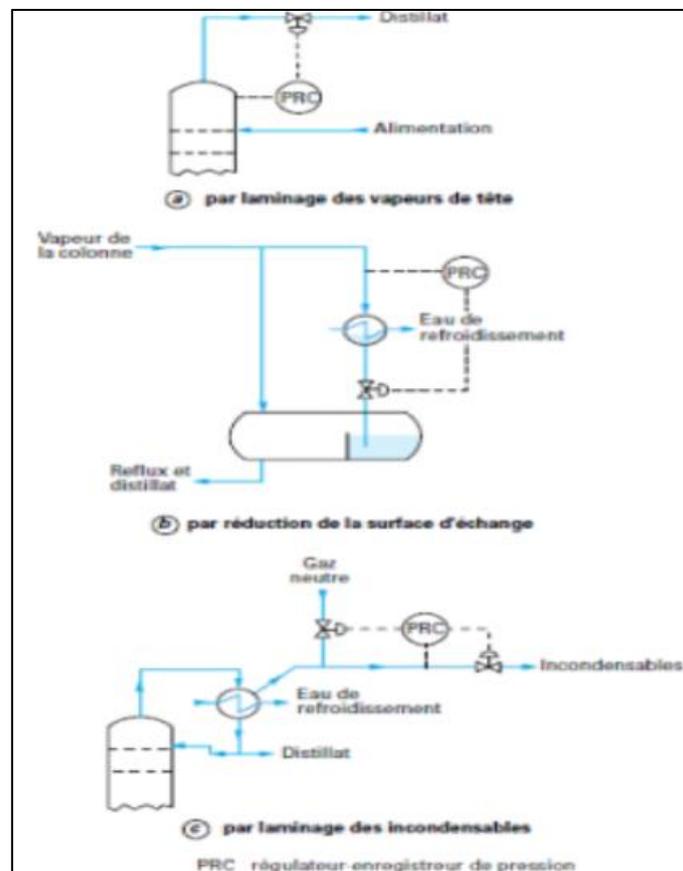
### III.6.3 Pression

La pression en tête de la colonne est un paramètre essentiel du fonctionnement de celle-ci. La pression différentielle quant à elle est un paramètre simple à mesurer qui permet d'apprécier le fonctionnement hydrodynamique de la colonne. Une perte de charge trop élevée annonce un engorgement ou un encrassement excessif de l'équipement interne. Ce qui en résulte une chute d'efficacité. La pression peut être maintenue constante par différents moyens :

- **Laminage de vapeur sortant en tête de colonne :** cette méthode est utilisée pour condenser le distillat à l'aide du fluide de refroidissement disponible.
- **Variation de la surface d'échange du condenseur :** en noyant une partie des tubes des condenseurs, la pression monte jusqu'à ce que la différence de

température entre les vapeurs et le fluide réfrigérant permette de condenser toute la vapeur admise dans le condenseur

- **Variation du coefficient d'échange** : on peut régler la pression en agissant sur la vitesse de rotation des pales des aérocondenseurs
- **Laminage des incondensables** : les incondensables sortant du condenseur traversent une vanne de régulation avant de sortir à l'atmosphère ou vers l'installation du traitement des rejets gazeux. Si on ferme cette vanne, les incondensables remplissent progressivement le condenseur et la pression monte jusqu'à l'obtention d'une température de condensation permettant à la vapeur de se contenter de la surface d'échange qui reste, on prévoit une injection de gaz inerte en aval du condenseur et en amont de la vanne, qui permet une mise en route bien plus rapide et une remontée de pression immédiate en cas de refroidissement brutal. (35)



**Figure III-13:** Régulation de pression dans une colonne sous pression.

### III.7 Bilan matière de la colonne

Admettons les symboles suivants :

$L, D, R$  : respectivement, le débit de la charge, du distillat et du résidu [kg/h].

$X_L, Y_D, X_R$  : concentrations molaires du constituant le plus volatil respectivement dans la charge, dans le distillat et dans le résidu.

Les bilans matières pour la colonne entière et pour le constituant "i" quelconque s'écrivent :

$$L = D + R \quad (\text{III.12})$$

$$LX'_{Li} = DY'_{Di} + RX'_{Ri} \quad (\text{III.13})$$

L'équation obtenue sert à calculer  $R$  et  $D$ , si la concentration du constituant «i» dans le distillat et dans le résidu est connue.

#### III.7.1 Bilan matière de la zone de rectification

$$G = g + D \quad (\text{III.14})$$

$$GY'_{Lni} = gX'_{n-1,i} + DY'_{Di} \quad (\text{III.15})$$

La résolution de cette équation par rapport à  $Y'_{D,i}$ , donne l'équation de concentration (opératoire) de la zone de rectification :

$$Y'_{ni} = mX'_{n-1} + (1 - m)Y'_{D,i} \quad (\text{III.16})$$

Avec :

$$m = g/G = rf/(rf + 1) \quad (\text{III.17})$$

$rf$  : est le taux de reflux.

#### III.7.2 Bilan matière de la zone d'épuisement

$$g' = G' + R \quad (\text{III.18})$$

$$g'X'_{n+1} = G'Y'_{n,i} + RX'_{R} \quad (\text{III.19})$$

La résolution de cette dernière par rapport à  $X_{n+1, i}$  permet d'obtenir l'équation de concentration de la zone d'épuisement :

$$X'_{n+1,i} = Y'_{n,i}/m' + ((m' - 1)/m')X'_{R,i} \quad (\text{III.20})$$

Avec :

$$m' = g'/G' = (rb + 1)/rb \quad (\text{III.21})$$

rb : est le taux de rebouillage.

### III.7.3 Bilan matière de la zone d'alimentation

Il y a lieu de procéder au bilan matière de la zone d'alimentation. On a donc le bilan matière effectué juste au-dessous du plateau supérieur de cette zone.

$$g_m = g_k + G_d = G_K + R \quad (\text{III.22})$$

$$g_m X'_{mi} = G_K Y'_{k,i} + R X'_{R,i} \quad (\text{III.23})$$

De même, la vapeur  $G_m$  alimentant la zone de rectification est la somme de vapeur  $G_K$  et de la phase  $G_D$ . Ainsi, le bilan matière effectué juste au-dessous du plateau inférieur de la zone de rectification donne :

$$G_m = G_k + G_d = g_k + D \quad (\text{III.23})$$

$$G_m Y'_{mi} = G_K Y'_{k,i} + G_D X'_{D,i} \quad (\text{III.24})$$

Dans le cas de rectification des mélanges complexes, on sera amené à effectuer des séries de calculs d'équilibre sur chaque plateau. Pour éviter le travail long et fastidieux des approximations successives, on peut utiliser une méthode simplifiée rapide donnant une précision souvent suffisante. Cette méthode fait intervenir la notion de volatilité «  $\alpha_i$  » qui est le coefficient rapport d'équilibre du constituant "i" à celui d'un constituant de référence "r".

$$\alpha_i = k_i/K_r \quad (\text{III.25})$$

En qualité de constituant de référence, on peut choisir n'importe quel constituant (habituellement le constituant le moins volatil du mélange).

L'équation d'équilibre peut être écrite sous la forme :

$$Y'_i = K_i X'_i = \alpha_i K_r X'_i \quad (\text{III.26})$$

$$X'_i = Y'_i / \alpha_i K_r \quad (\text{III.27})$$

La somme de ces équations donne :

$$K_r = 1 / \sum \alpha_i X'_i \quad (\text{III.28})$$

$$K_r = \sum Y'_i / \alpha_i \quad (\text{III.29})$$

$$Y'_i = \alpha_i X'_i / \sum \alpha_i X_i \quad (\text{III.30})$$

### III.8 Choix de la pression dans la colonne

Le choix de la pression dans la colonne dépend essentiellement de la composition et de la nature physique et chimique des mélanges à séparer. Quelle que soit leur complexité, le choix de la pression est avant tout un problème économique.

À faible pression, la sélectivité de la séparation est meilleure, on peut éviter l'altération thermique des produits, mais en contrepartie, à faible pression, il faut condenser à basse température les vapeurs de tête pour obtenir la concentration voulue, donc c'est le choix du fluide réfrigérant qui va imposer la pression de la colonne.

Généralement, on utilise une source froide bon marché et abondante (eau et air) qui permet d'obtenir un condensat de 30 à 50 °C environ.

Si la température de condensation des vapeurs de distillat à la pression atmosphérique est plus basse que celle de l'eau ou de l'air, la colonne doit fonctionner sous haute pression pour que la condensation des vapeurs du distillat puisse être réalisée par réfrigération ordinaire.

Quelle que soit la température de service, la température de la condensation totale des vapeurs du distillat doit être prise au moins de 15 à 20 °C plus grande que celle du fluide réfrigérant.

Ainsi, la pression  $P_b$  dans le ballon de reflux est déterminée par approximations successives d'après l'équation d'isotherme de la phase liquide :

$$\sum (K_i X'_{p,i}) = 1 \quad (\text{III.31})$$

#### III.8.1 Pression au sommet de la colonne

$$P_s = P_b + \Delta P_1 \quad (\text{III.32})$$

Où :  $\Delta P_1 = 0.2$  à  $0.4$  atm : pertes de charge dues aux résistances des conduites et du condenseur.

III.8.2 Pression au fond de la colonne

$$P_f = P_S + \Delta P_2 \quad (\text{III.33})$$

Où :  $\Delta P_2=0.3$  à  $0,5$  atm : pertes de charge dues aux résistances des plateaux.

III.8.3 Pression dans la zone d'alimentation

$$P_L = (P_S + P_f)/2 \quad (\text{III.34})$$

III.9 Régime de température de la colonne de rectification

À la pression de service  $P_S$  (Pression au sommet de la colonne) et en utilisant l'équation d'isotherme de la phase vapeur, on détermine par approximations successives la température au sommet de la colonne.

$$\Sigma(Y'_{p,i}/K_i) = 1 \quad (\text{III.35})$$

La température au fond de la colonne est déterminée par l'application de l'équation de l'isotherme de la phase liquide (par approximations successives).

$$\Sigma(K_i X'_{R,i}) = 1 \quad (\text{III.36})$$

Pour la température de la charge, trois cas peuvent se présenter :

- 1- Si la charge est à l'état liquide, on utilise l'équation suivante :

$$\Sigma(K_i X'_{L,i}) = 1 \quad (\text{III.37})$$

- 2- Si la charge est à l'état vapeur :

$$\Sigma(Y'_{L,i}/K_i) = 1 \quad (\text{III.38})$$

- 3- Si la charge est à l'état liquide – vapeur, on utilise l'équation suivante :

$$\Sigma X'_{0,i} = \Sigma(X'_{L,i}/(1 + e'(K_i - 1))) = 1 \quad (\text{III.39})$$

$$X'_{0,i} = Y'_{0,i}/K_i \quad (\text{III.40})$$

Ou:  $X'_{0,i}$  : concentration molaire du constituant "i" dans la phase liquide.

$Y'_{0,i}$  : concentration molaire du constituant "i" dans la phase vapeur.

$X'_{L,i}$  : concentration molaire du constituant "i" dans la charge.

### III.10 Taux de vaporisation et composition des phases liquide et vapeur de la charge

Lors du calcul de la zone d'alimentation, il est nécessaire de disposer du débit et de la composition des phases liquide et vapeur de la charge.

D'après la définition du taux de vaporisation (ou de condensation) de la charge, on a :

$$e'_0 = G'_0/L \text{ d'ou } G'_0 = e'_0 \cdot L \quad (\text{III.41})$$

$$r'_0 = g'_0/L \text{ d'ou } g'_0 = r'_0 \cdot L \quad (\text{III.42})$$

$e'_0$ : Taux de vaporisation molaire de la charge.

$r'_0$ : Taux de condensation molaire.

$g'_0$ : Débit molaire de la phase liquide de la charge.

$G'_0$ : Débit molaire de la phase vapeur de la charge.

À une pression et une température données, le taux de vaporisation ainsi que la composition de la charge sont déterminés par approximations successives, d'après l'équation connue de TREGOUBOV :

$$\Sigma X'_{0,i} = \Sigma (X'_{L,i} / (1 + e'_0(K'_i - 1))) = 1 \quad (\text{III.43})$$

$$\text{Avec : } e'_0 + r'_0 = 1 \quad (\text{III.44})$$

Cette équation peut être utilisée également pour déterminer la température de la charge si la pression et  $e'_0$  sont connus.

### III.11 Fonctionnement à reflux

Le fonctionnement à reflux minimal correspond à un nombre infini de plateaux pour la séparation spécifiée, donc d'après la formule d'UNDERWOOD :

$$(rf)_{min} = \varphi \Sigma (Y'_{D,i} / (\alpha_{i,L} - \varphi)) \quad (\text{III.45})$$

$$(rb)_{min} = \Sigma [(\alpha_{i,L} X'_{R,i}) / (\alpha_{i,L} - \varphi)] \quad (\text{III.46})$$

Ou :  $\alpha_{i,L}$ : Coefficient de volatilité d'un constituant "i" quelconque par rapport au constituant clé lourd déterminé à la température d'entrée de la charge.

$\phi$  : Paramètre conventionnel déterminé par approximations successives.

$e_0$  : Taux de vaporisation molaire de la charge.

La relation entre  $(rf)_{min}$  et  $(rb)_{min}$  est donnée par la formule suivante :

$$(rb)_{min} = [((D_{(rf)min}/L) + (1 - e'_0) - R/L)/(R/L)] \quad (III.47)$$

### III.12 Taux de reflux optimal

À partir du taux de reflux opératoire choisi en tête, l'étude du procédé de rectification montre qu'à chaque valeur du taux de reflux correspond un nombre fini de plateaux théoriques et que ce nombre diminue quand le taux de reflux s'accroît.

Pour ces calculs approximatifs, on peut utiliser la formule proposée par GILLILAND :

$$[(rf)_{op} - (rf)_{min}/((rf)_{op} + 1)] = 0,1 - 0,33 \quad (III.48)$$

Pour le rapport moyen, on aura :

$$(rf)_{op} = 1,3(rf)_{min} + 0,3 \quad (III.49)$$

### III.13 Bilan thermique de la colonne

L'établissement du bilan thermique de la colonne est nécessaire pour vérifier le débit du reflux liquide provenant du condenseur et pour déterminer les charges thermiques du condenseur et du rebouilleur.

L'équation du bilan thermique de la colonne entière s'écrit :

$$L \cdot h_L + Q_R = D \cdot h_D + R h_R + Q_C \quad (III.50)$$

$$h_L = e'_0 H_0 + (1 - e') \cdot h_0 \quad (III.51)$$

$$Q_R = G_R \cdot (H_R - h_r) \quad (III.52)$$

$$Q_C = (D + g_x) \cdot (H_D - h_D) \quad (III.53)$$

$Q_R$  : Charge thermique du rebouilleur [Kcal /h].

$Q_C$  : Charge thermique du condenseur [Kcal /h].

$H_L$  : Enthalpie de la charge [Kcal /Kmol].

$e'$  : Taux de vaporisation de la charge [molaire].

$H_0$  : Enthalpie de la phase vapeur de la charge [Kcal /Kmol].

$h_0$  : Enthalpie de la phase liquide de la charge [Kcal /Kmol].

$h_D$  : Enthalpie du distillat à l'état liquide [Kcal /Kmol].

$H_D$  : Enthalpie du distillat à l'état vapeur (vapeur de tête de colonne) [Kcal /Kmol].

$H_R$  : Enthalpie de l'effluent provenant du rebouilleur [Kcal /Kmol].

$h_R$  : Enthalpie du résidu à l'état liquide [Kcal /Kmol].

$g_x$  : Débit du reflux froid [Kmol /h].

$G_R$  : Débit du reflux chaud (vapeur provenant du rebouilleur) [Kmol /h].

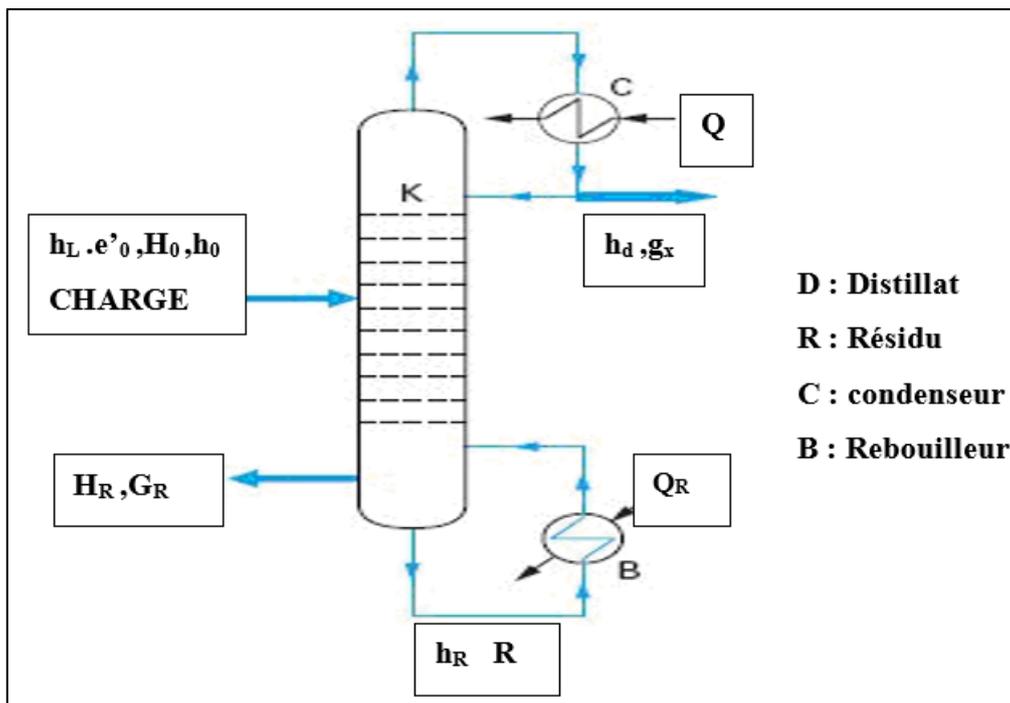


Figure III-14: Bilan d'une colonne de rectification

À partir du bilan thermique de la colonne, on a :

$$g_x = (rf)_{opt} \cdot D \quad (III.54)$$

$$G_R = (rb)_{opt} \quad (III.55)$$

$(rb)_{opt}$  : taux de rebouillage optimal défini par :

$$(rb)_{op} = [(D(rf)_{opt}/L) + (1 - e'0) - R/L]/R/L \quad (III.56)$$

### III.14 Dimensionnement de la colonne

Le dimensionnement de chaque plateau est fait de manière à atteindre les objectifs suivants :

- Capacité : On recherche une capacité élevée pour la vapeur et/ou pour le liquide suivant la demande. De même, on recherche la flexibilité et l'adaptation aux hautes et faibles fluctuations des charges liquides et vapeurs
- Pertes de charge : une perte de charge faible est nécessaire pour réduire le gradient de température entre le sommet et le fond de la colonne (on chauffe moins en fond de colonne). Une perte de charge élevée est généralement associée à un dimensionnement non économique.
- Efficacité : Une efficacité élevée est l'objectif premier de la performance du plateau. Plus le contact est meilleur sur un intervalle de capacité assez grand, plus l'efficacité sur cet intervalle sera élevée.

Les conditions de marche d'une colonne sont : pression, température et taux de reflux en fonction du nombre d'étages. Les dimensions d'une colonne sont :

#### III.14.1 Hauteur de la colonne :

Cette hauteur est liée au nombre de plateaux que l'on doit installer à l'espacement que l'on doit prévoir entre chacun d'eux.

La hauteur totale de la colonne est calculée par la formule suivante :

$$HT = H1 + H2 + H3 + H4 + H5 \quad (\text{III.57})$$

- H1 : la distance entre le sommet et le premier plateau de la zone de rectification.
- H2 : la hauteur de la zone de rectification.
- H3 : la hauteur de la zone d'alimentation.
- H4 : la hauteur de la zone d'épuisement.
- H5 : la distance entre le premier plateau de la zone d'épuisement et le fond de la colonne. Puisque la hauteur de la colonne dépend de la distance entre les plateaux, mais la distance entre les plateaux dépend aussi du diamètre de la colonne (1-1.5) m.

**III.14.2 Nombre de plateaux :**

Le nombre d'étages est fonction du taux de reflux, ces étages sont également appelés « plateaux théoriques ». En effet, un plateau parfois représente un équilibre entre les phases liquides et vapeurs qui peuvent s'établir parfaitement. En pratique, il n'en est pas ainsi, on doit intervenir sur la notion d'efficacité de 100 %, le plateau réel à une efficacité inférieure à 100 %, le rapport entre le nombre de plateaux théoriques et le nombre de plateaux réels est l'efficacité moyenne des plateaux d'une colonne.

$$E : \text{efficacité moyenne (\%)} = \frac{N_{\text{br de plateaux théoriques}}}{N_{\text{br de plateaux réel}}} \quad (\text{III.58})$$

On peut donc lier le nombre d'étages au nombre de plateaux. Il faut un taux de reflux tel que le nombre de plateaux ne soit pas grand pour que la balance économique soit bonne. En effet, les plateaux constituent un investissement et le taux de reflux une dépense d'exploitation.

**III.14.3 Espacement entre les plateaux :**

Les critères sont simples, il faut que la construction soit possible et que l'on puisse pénétrer entre les plateaux pour assurer l'entretien, la hauteur de la tour sera égale au produit du nombre de plateaux par l'espacement, plus l'espace libre en tête et au fond du tour.

**III.14.4 Diamètre de la colonne :**

Si la vitesse des vapeurs dans la tour est trop grande (diamètre trop petit) des gouttelettes de liquide peuvent être entraînées d'un plateau à l'autre, en effet il y aura un by-pass partiel des plateaux, l'équilibre n'est pas atteint, ce qui amène à une baisse d'efficacité de plateaux. Le calcul se fait en prenant le débit de vapeur de tête (distillat + reflux interne), car c'est la zone la plus chargée.

On calcule le diamètre de la colonne à l'aide de l'équation suivante :

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot w}}$$

- Q : débit des vapeurs qui quittent le sommet de la colonne en m<sup>3</sup>/s.
- w : la vitesse des vapeurs en m/s.

### III.15 Phénomènes de dysfonctionnement des colonnes de distillation

#### ❖ Engorgement

La remontée de liquide dans les déversoirs est due à la somme de deux  $\Delta P$  précédents, traduits en hauteur de liquide. Au-delà d'un certain  $\Delta P$ , le niveau dans le déversoir atteint le plateau supérieur, qui ne peut plus se vider. Son épaisseur de liquide augmente, ce qui accroît encore la  $\Delta P$ . On parle alors d'engorgement de la colonne. L'origine peut-être une perte de charge vapeur trop élevée (chauffe trop forte), une perte de charge liquide (débit liquide trop fort, hauteurs sous déversoirs trop faibles, dégâts internes sur la colonne) ou généralement les deux.

#### ❖ Moussage

La mousse est produite par le barbotage de la vapeur dans le liquide. L'utilisation de colonne à garnissage minimise le moussage (contact vapeur-film liquide).

#### ❖ Encrassement

Quand le système renferme des particules en suspension, l'utilisation de colonnes à plateaux est conseillée, car si une colonne à garnissage est utilisée, on aura une accumulation de solides dans les espaces vides qui empêcheront le liquide de circuler librement.

#### ❖ Milieu corrosif

Dans ce cas, il vaut mieux utiliser une colonne à garnissage (avec un remplissage en céramique) qu'une colonne à plateaux avec métal résistant à la corrosion (prix, fabrication, mise en oeuvre).

**CHAPITRE IV :**  
**Conception d'une 3<sup>ème</sup>**  
**colonne de purification**  
**du méthanol**

# Chapitre IV Conception d'une 3<sup>ème</sup> colonne de purification du méthanol

## IV.1 Problématique

Le méthanol est très largement distribué comme produit commercial aussi bien au niveau mondial qu'au niveau local.

Vu la demande croissante en méthanol et leurs dérivés, et l'importance de valoriser le gaz naturel algérien, le complexe pétrochimique d'Arzew (CP1/Z) a vu le jour en 1968 pour répondre aux besoins du marché local et pour la diversité de la matière exportée.

Les données et les résultats d'analyse chromatographique faite au sein du laboratoire (voir tableau ci-dessous) montrent que le méthanol produit au niveau du complexe **CP1Z** est de grade A, il ne respecte pas les spécifications mondiales de la norme IMPCA qui exigent une très haute pureté.

Alors notre objectif est de prévoir une installation d'une nouvelle colonne de distillation dans la section 600. Nous allons procéder, donc, par une étude de dimensionnement de cette colonne dans le but d'obtenir du méthanol plus raffiné en réduisant la fraction de l'éthanol jusqu'à 50 ppm au maximum correspondant au méthanol de grade IMPCA, en utilisant le logiciel de simulation des procédé chimiques aspen HYSYS.

Caractéristiques	Cas design	Cas Actuel	Grade A	Grade AA	IMPCA 2015
Méthanol (% mass)	99.77%	99.53%	99.85% min	99.85% min	99.85% min
Ethanol (ppm)	200	273	/	10 max	50 max
Acétone (ppm)				20 max	30 max
Acétone et aldéhydes (ppm)	/	/	30 max	30 max	30 max
Acide acétique (ppm)	30	0	30 max	30 max	30 max
Eau (% en volume)	0.18	0.43	0.15 max	0.1 max	0.1 max
Résidu non volatil (mg/l)	10	10	10 max	10 max	8 max
Densité	0.7920-0.7930	0.7924	0.7920-0.7930	0.7928 max	0.7910-0.7930
Intervalle de distillation (1 atm)	1C° autour de 64.6C°				
Couleur (échelle Pt-Co)	5	5	5 max	5 max	5 max
Test au permanganate à 17-18 C° (min)	30	30	30 min	30 min	60 min

**Tableau IV-1:** propriétés de méthanol du complexe CP1Z et les normes Grade A, grade AA, IMPCA

## IV.2 Introduction

La simulation est définie comme étant la représentation d'un phénomène physique à l'aide de modèles mathématiques simples permettant de décrire son comportement, autrement dit, la simulation permet de représenter les différents phénomènes : transfert de matière et de chaleur, se dans les différentes opérations unitaires par modèles thermodynamiques, qui traduisent leur comportement par l'intermédiaire de résolution des équations analytiques.

La simulation a comme objectifs :

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

Le but peut être de comprendre l'état statique et le comportement dynamique du système, de comparer des configurations, d'évaluer les différentes stratégies de pilotage, d'évaluer et d'optimiser des performances.

Plusieurs logiciels de simulation commerciaux sont disponibles sur le marché : Aspen Plus, ChemCAD, Hysim, AspenHysys, Pro-II. Les simulateurs sont de plus en plus indispensables pour concevoir de nouvelles unités ou pour optimiser les procédés industriels, qui parfois fonctionnent loin de leur optimum. Le simulateur AspenHysys est l'un des plus performants logiciels de simulation présents sur le marché.

Tout simulateur des opérations unitaires (process) est organisé autour des modules suivants :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD : Process Flow Diagram).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteurs, colonnes de distillation, ballons de séparation, échangeurs de chaleur, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations découlant de ces modèles.

### **IV.3 Historique d'AspenTech**

À la fin des années soixante-dix, des chercheurs du département de génie chimique et pétrole de l'Université de Calgary (Canada) et leurs associés à la startup « Hyprotech Ltd » ont dirigé le développement d'outils de simulation de processus innovateurs qui deviendra plus tard un standard de l'industrie. Cette société très prospère est devenue le premier fournisseur canadien de logiciels de simulation et d'ingénierie des procédés pour l'industrie du pétrole et du gaz. Les réalisations d'Hyprotech :

- Un simulateur de processus interactif (HYSIM).
- Un simulateur de processus orienté objet (HYSYS Process); un simulateur de procédés en régime stationnaire intégré et dynamique (HYSYS Plant).

En 2001, Hyprotech a atteint un chiffre d'affaires record de plus de 80 millions \$ US. Un an plus tard, Hyprotech a été rachetée par Aspen Technologies inc. pour 106,1 millions \$ US.

Fondé en 1981, AspenTech est né d'un projet de recherche conjointe entre le Massachusetts Institute of Technology (MIT) et le Département américain de l'Énergie - Système Avancé pour l'Ingénierie des Procédés (ASPEN). Aspen Technologies inc. (AZPN: NASDAQ) compte plus de 2500 employés dans le monde et est l'une des plus grandes sociétés mondiales de logiciels et de services scientifiques, avec un chiffre d'affaires de 325 millions USD en 2004.

#### **IV.4 Définition du simulateur HYSYS**

HYSYS est un puissant outil de simulation d'ingénierie, il a été créé de manière unique en respectant l'architecture du programme, la conception de l'interface, les capacités d'ingénierie et le fonctionnement interactif.

Les capacités intégrées de modélisation en mode statique et dynamique, dans lesquelles le même modèle peut être évalué dans les deux états avec un partage complet des informations de processus, représentent une avancée significative dans l'industrie des logiciels d'ingénierie.

Les différents composants qui composent HYSYS offrent une approche extrêmement puissante de la modélisation en mode statique. Au niveau fondamental, la sélection complète des opérations et des propriétés vous permet de modéliser un large éventail de procédés en toute confiance.

La façon dont l'approche HYSYS de la modélisation maximise votre retour sur le temps de simulation grâce à une meilleure compréhension des processus est peut-être encore plus importante.

Pour comprendre pourquoi HYSYS est un outil de simulation d'ingénierie aussi puissant, vous n'avez pas besoin de chercher plus loin que sa base thermodynamique solide. La flexibilité inhérente apportée par sa conception, combinée à la précision et à la robustesse inégalées fournies par ses calculs de packages de propriétés, conduit à la présentation d'un modèle plus réaliste.

HYSYS est largement utilisé dans les universités et les collèges dans les cours d'introduction et de perfectionnement, en particulier en génie chimique. Dans l'industrie, le logiciel est utilisé dans la recherche, le développement, la modélisation et la conception. HYSYS sert de plate-forme d'ingénierie pour la modélisation des procédés de l'aval, en passant par les

installations de traitement des gaz et cryogéniques, jusqu'aux processus de raffinage et de chimie.

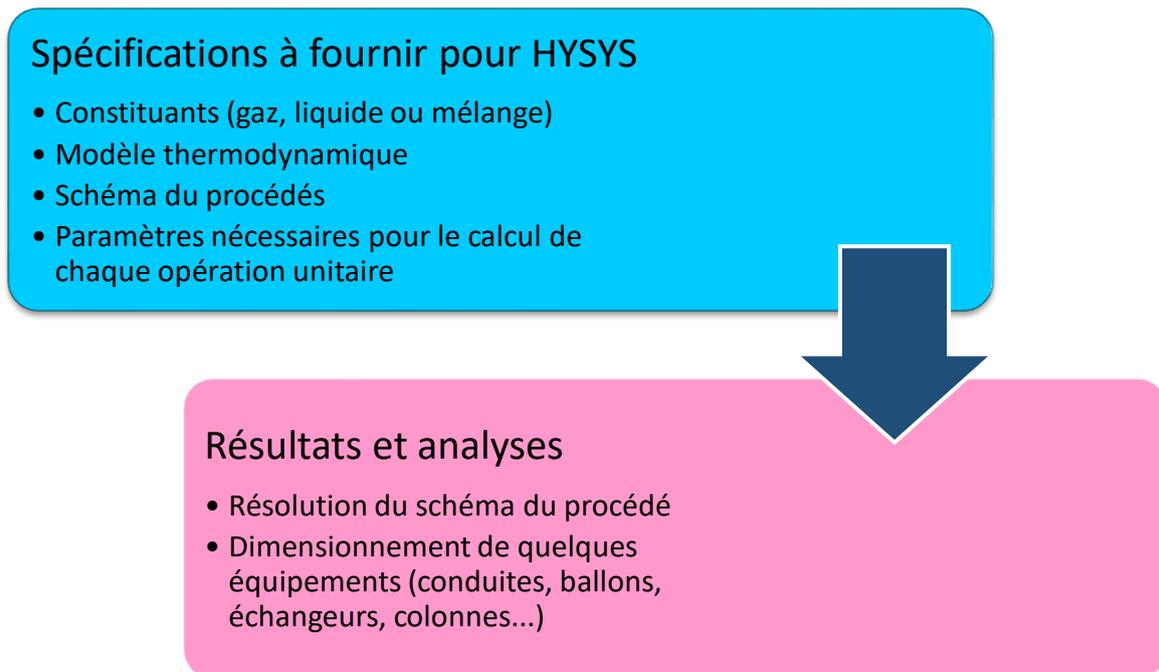
Il existe plusieurs aspects clés de HYSYS qui ont été spécialement conçus pour maximiser l'efficacité de l'ingénieur dans l'utilisation de la technologie de simulation. La convivialité et l'efficacité sont deux attributs évidents pour lesquels HYSYS excelle et continue d'exceller. Le concept de modèle unique est essentiel non seulement pour l'efficacité de l'ingénieur individuel, mais aussi pour l'efficacité d'une organisation. [14]

Les livres sur HYSYS sont parfois difficiles à trouver. HYSYS est utilisé pour la recherche et le développement dans les universités et les collèges depuis de nombreuses années.

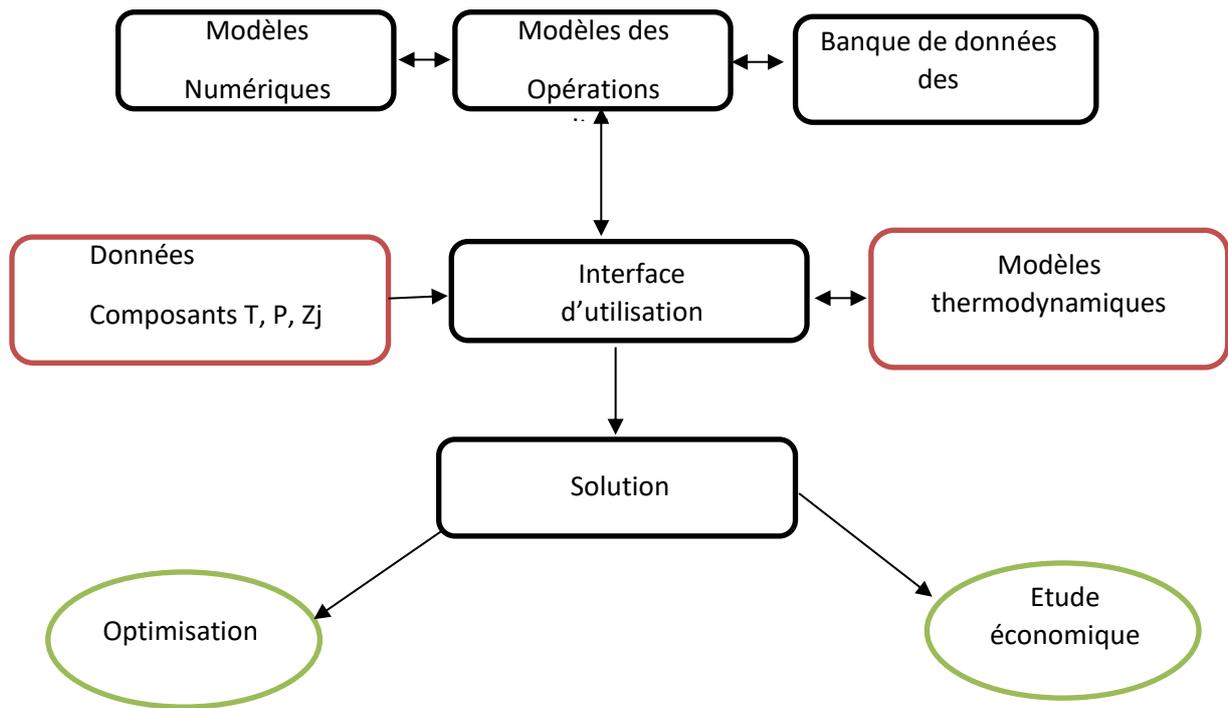
Au cours des dernières années, cependant, HYSYS est présenté aux étudiants des universités et des collèges comme le premier (et parfois le seul) simulateur informatique qu'ils apprennent. Pour ces étudiants.

## IV.5 Utilisation du HYSYS

L'utilisation du simulateur se fait de la manière suivante :



D'où la structure générale prend la forme suivante :



**Figure IV-1:** Structure générale d'Aspen HYSYS

## IV.6 Modèle thermodynamique

La modélisation d'un système physique repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés de corps purs et de binaires.

Ces propriétés servent de base à la détermination des propriétés thermodynamiques, de transfert et des équilibres entre phases. Ainsi la qualité des résultats est directement liée aux données corps purs et binaires et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré.

Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire considéré.

Parmi les modèles thermodynamiques existants, on cite :

- Modèles basés sur les équations d'état.
- Modèles d'activité.
- Modèles hétérogènes.

### IV.6.1 Équations d'état

Les équations d'état de Redlich-Kwong-Soave (SRK) et Peng Robinson (PR) sont communément utilisées. Elles découlent de l'équation de Vander Waals pour les hydrocarbures légers non-polaire, et améliorent l'équation d'état de Redlich-Kwong (RK).

Les modèles SRK et PR présente mieux les équilibres liquide- vapeur VLE, et sont utilisées pour :

- Les hydrocarbures non polaires légers C1-C4.
- Les hydrocarbures lourds C5+.
- CO, CO2 et H2S (jusqu'à 25 % en mole) pour les hydrocarbures légers.
- N2 et H2 dans les hydrocarbures légers.

Les équations d'état de SRK et PR sont valides dans les conditions suivantes :

Température de point critique jusqu'aux températures cryogéniques. PR est meilleur dans la région critique.

- PR :  $T \geq -456 \text{ °F}$  et  $P \leq 15\,000 \text{ psia}$
- SRK :  $T \geq -225 \text{ °F}$  et  $P \leq 5000 \text{ psia}$

Il existe une multitude d'équations d'état résumé dans le tableau suivant

EOS	Description
<b>Kabadi Danner</b>	Cette équation est une modification de l'équation SRK, elle peut être utilisée pour améliorer le calcul d'équilibre vapeur-liquide-liquide pour des systèmes d'hydrocarbure/eau (mélange dilué).
<b>Lee Kesler Plocker</b>	Ce modèle est une méthode générale pour les substances non polaires.
<b>MBWR</b>	C'est une version modifiée de l'équation Benedict/Webb/Rubin. Elle permet de déterminer le comportement thermodynamique de ces constituants : Ar, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , IC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , He, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Xe.
<b>PR</b>	Cette équation est considérée adéquate pour le calcul d'équilibre liquidevapeur des systèmes composés des hydrocarbures. Les améliorations apportées par Hyprotech à cette équation d'état lui permettent d'être très fiable pour une variété de système sur un large domaine de conditions. Elle résout rigoureusement tous les systèmes composés d'une seule phase, bi phasique ou un système à trois phases avec haut degré d'efficacité et de précision, et est applicable sur une grande gamme de conditions.
<b>SRK</b>	Ce modèle peut donner des résultats très proches à ceux fournis par PR, mais son intervalle d'application est très limité.
<b>PRSV (Peng robinson Stryjet Vera)</b>	C'est une modification de PR. Elle permet de faire le calcul d'équilibre pour les systèmes modérément non idéaux.
<b>Sour PR (Sour SRK)</b>	L'option Sour combine l'équation d'état PR et le Modèle API- Sour de Wilson pour représenter l'ionisation de l'H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> dans la phase aqueuse d'eau. Si la phase aqueuse n'est pas présente, les résultats obtenus sont identiques à ceux qui sont produits par l'EOS.
<b>Zudkevitch Joffee</b>	Zudkevitch Joffee est une modification du RK. Ce modèle a été amélioré pour une meilleure prédiction d'équilibre liquide vapeur des systèmes contenant H <sub>2</sub> .

**Tableau IV-2:** Équations d'état

#### IV.6.2 Modèles d'activités

Les mélanges non idéaux présentent de grands problèmes lors des simulations. Il est alors nécessaire de prédire les coefficients d'activités non idéaux de la phase liquide et les coefficients de fugacité de la phase vapeur. C'est une approche plus empirique que les équations d'états. Pour les solutions idéales, les coefficients seront 1. Ce cas n'arrive pas alors il faut obtenir des valeurs pour ces coefficients.

Les corrélations sont basées sur l'excès d'énergie libre de Gibbs qui représente la non-idéalité d'une solution. Le couplage de cette technique avec l'équation de Gibbs-Duhern permet d'obtenir des valeurs de coefficients d'activité.

Les plus vieux modèles comme Margules et van Laar représentent moins bien l'excès et sont donc plus limités dans leur application.

Les nouveaux modèles comme Wilson, NRTL (Non random two liquid) et UNIQUAC sont plus solides. Ils demandent cependant plus de ressources informatiques pour obtenir un résultat, mais ils donnent de bons résultats dans le cas des mélanges non idéaux tels qu'alcool-hydrocarbures en région diluée.

Dans HYSYS, les coefficients binaires proviennent de la collection DECHEMA, Chemistry Data Series. 16 000 coefficients binaires sont répertoriés. On utilise ces coefficients s'ils sont connus. Sinon on évalue les coefficients à l'aide d'UNIFAC (Universal functional activity coefficient) pour les inconnus seulement.

Modèles d'activité	Description
<b>Margules</b>	La première équation utilisant l'excès d'énergie libre de Gibbs. Pas de fondement théorique au modèle.
<b>Van Laar</b>	La première équation utilisant l'excès d'énergie libre de Gibbs avec un fondement théorique. Calcul très rapide, mais de mauvais résultats avec les hydrocarbures halogénés et les alcools. Attention à l'évaluation des systèmes multicomposants. Il a tendance à prédire deux phases liquides même si elles n'existent pas.
<b>Wilson</b>	Proposé par Grant M Wilson en 1964 Le premier modèle d'activité utilisant la composition locale pour dériver l'expression de l'excès d'énergie libre de Gibbs. Une approche thermodynamiquement consistante pour prédire les mélanges multicomposants. Représente les systèmes nonidéaux à l'exception des électrolytes.
<b>NRTL (Non random two liquid)</b>	Proposé par Renon and Prausnitz en 1968. Extension de Wilson utilise la mécanique statistique et la théorie des cellules liquide pour la structure du liquide. VLE, LLE et VLLE On peut l'utiliser pour les systèmes dilués et pour les systèmes alcool-hydrocarbure
<b>UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)</b>	Proposé par Abrams et Prausnitz en 1975 utilise la mécanique statistique la théorie quasichimique de Guggenheim pour représenter la structure du liquide VLE, LLE et VLLE On l'utilise pour les mélanges contenant Eau, alcools, des nitriles, des amines, des esters, des cétones, des aldéhydes, des hydrocarbures halogénés et les hydrocarbures.
<b>Henry</b>	Basé sur la loi d'Henry, Utilisé lorsque modèle d'activité et noncondensable CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (éthylène), C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (acétylène), H <sub>2</sub> , He, Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO, H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , CO

**Tableau IV-3:** Modèles d'activités

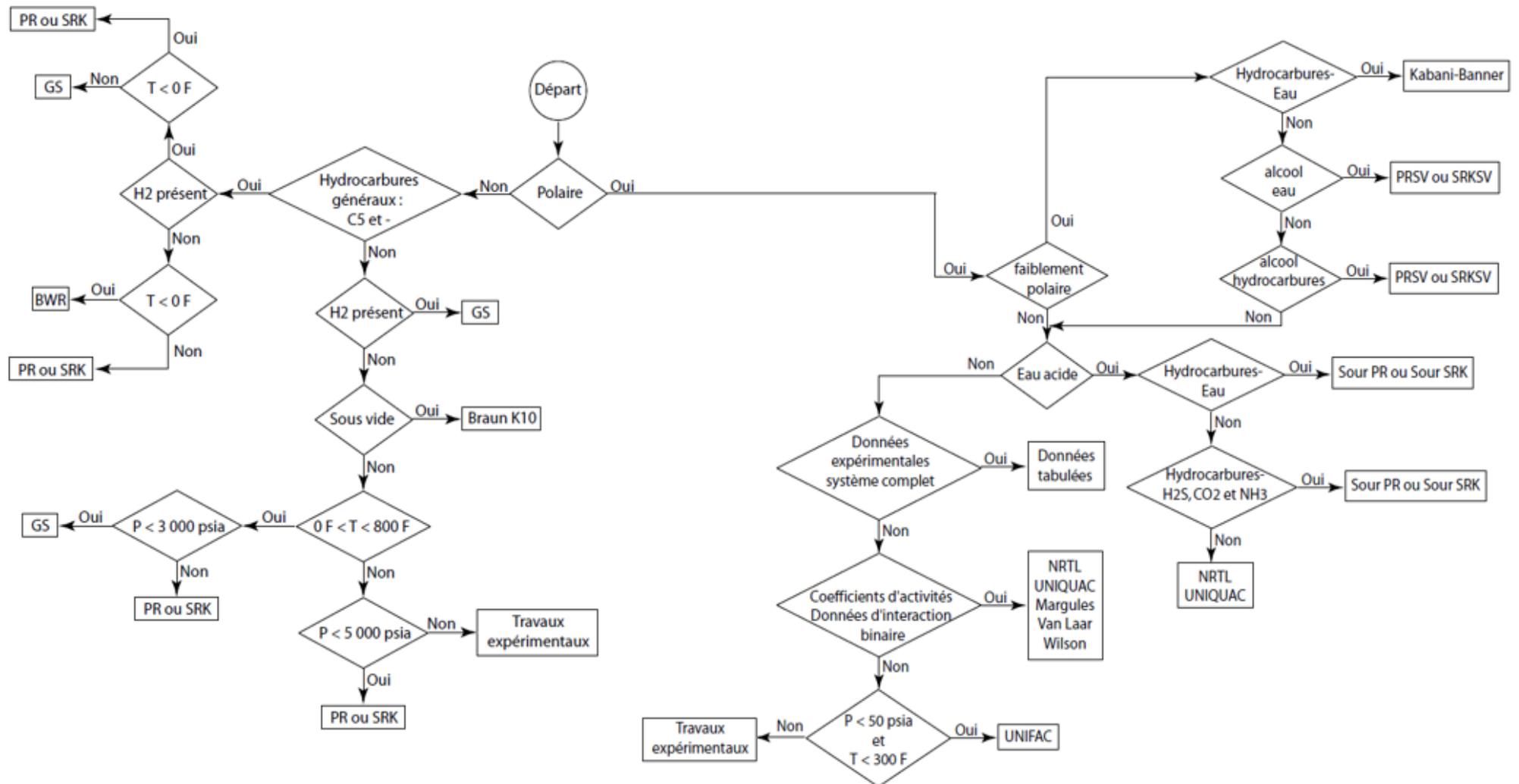
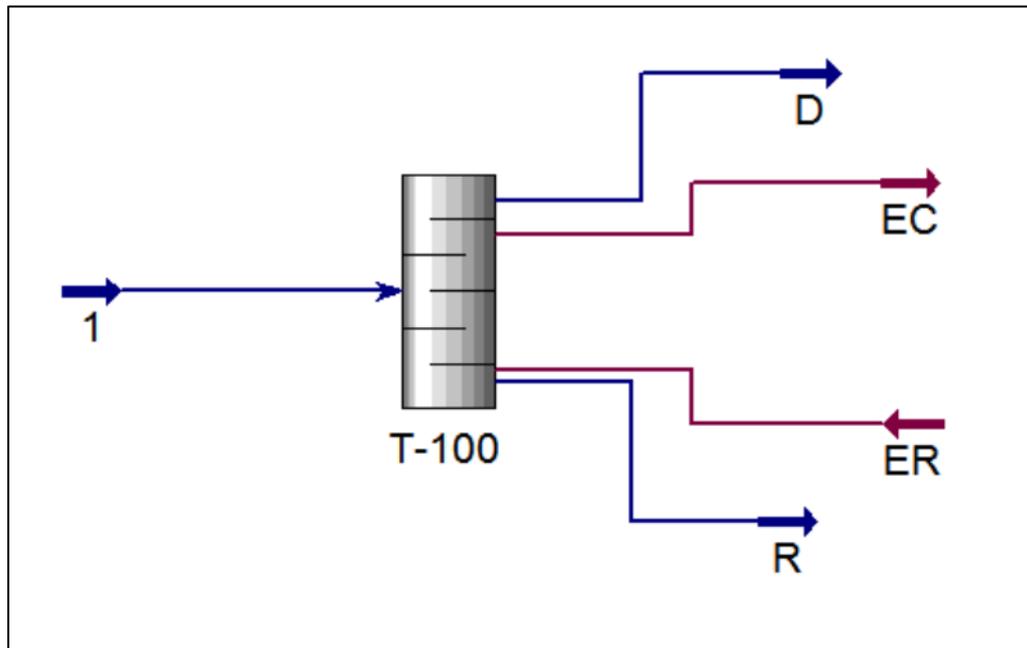


Figure IV-2: Organigramme de sélection de modèle thermodynamique

## IV.7 Méthodologie et Protocole

On sélectionne les compositions de l'alimentation de la nouvelle colonne. L'opération à suivre est basée sur la méthode du "shortcut column" pour distillation, pour cela la méthodologie est comme suit :



**Figure IV-3:** Schéma du shortcut column

On sélectionne les compositions pour la clé lourde et la clé légère étant comme des liquides saturés ; basant sur le fonctionnement de l'unité, le méthanol est considéré comme la clé légère en bas de colonne et l'éthanol étant la clé lourde dans la phase distillat. Dans ce cas, on considère que la fraction d'eau est égale à zéro pour obtenir le dimensionnement initial exact de la colonne.

- On sélectionne la pression du condenseur et la pression du rebouilleur.
- Après l'intégration de toutes les spécifications, le simulateur fait une estimation de taux de reflux minimum, puis on fait entrer le taux de reflux externe.
- On vérifie le nombre des étages ainsi l'étage d'alimentation et les températures en tête et en fond de la colonne, afin de passer à l'étape de dimensionnement.

Afin d'installer une colonne de distillation accompagnée d'un condenseur et d'un rebouilleur, on doit tenir en considération les spécifications de la "shortcut column".

L'installation de la colonne condenseur rebouilleur nous a permis de donner les valeurs exactes des quantités d'énergie et on peut exiger les fractions d'éthanol voulues.

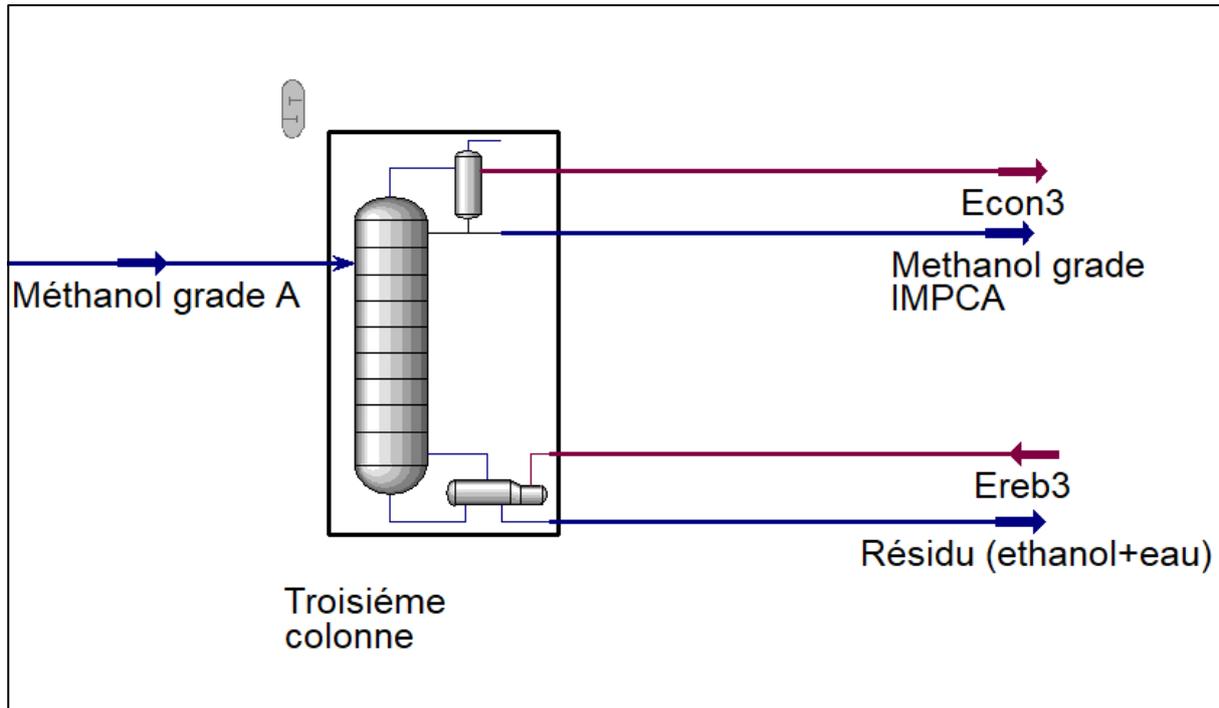


Figure IV-4: Schéma représentatif de la troisième colonne V603

### IV.8 Paramètres de la deuxième colonne

La colonne V602	Les paramètres
Diamètre intérieur	2,54 m
Nombre de plateaux	63
Diamètre du plateau	2,5 m
Hauteur totale de la colonne	32,42 m
Espace entre les plateaux	0,46 m
Type de plateau	Clapet

Tableau IV-4 : Caractéristiques techniques de la colonne V-602

Composition massique de l'alimentation		
Composé	Cas design	Cas actuel
Méthanol	0.788639	0.790642
Eau	0.209720	0.208851
éthanol	0.000400	0.000465
2-propanol	0.000161	0.000095
2-butanol	0.000080	0.000042
Acide acétique	0.001000	0.000000

**Tableau IV-5:** Composition massique de la charge de V-602

C'est la composition qu'a été considéré comme alimentation pour la colonne V-602 (cas actuel).

Paramètres		
Colonne V602	Cas design	Cas actuel
Débit d'alimentation	15 408 kg/h	18 400 kg/h
Débit de reflux	26 580 kg/h	34 625 kg/h
Température du mélange à l'alimentation	82 °C	92 °C
Pression de top	1.53bars	1.53bars
Pression de fond	1.95bars	1.95bars
Nature de fluide	Méthanol+eau+éthanol+2propanol +2-butanol+Acide acétique	Méthanol+eau+éthanol+2propanol +2-butanol+Acide acétique
Plateau d'alimentation	14/16/18/20	16
Pression d'alimentation	4bars	4bars
Le reflux	Total	Total

Tableau IV-6 : Paramètres de l'alimentation à l'entrée de la colonne V-602

Ces paramètres sont pris au point d'entrée de la colonne V-602 (cas actuel)

### IV.9 Propriétés des différents flux de la deuxième colonne

Composition massique du distillat		
composé	Cas design	Cas actuel
méthanol	0,997772	0.995372
Eau	0,001800	0.004321
éthanol	0.000200	0.000273
2-propanol	0.000126	0.000025
2-butanol	0.000072	0.000009
Acide acétique	0.000030	0.000000

Tableau IV-7: Composition massique du distillat.

On remarque d'après le tableau que le taux de l'éthanol (dans les deux cas design et actuel) ne respecte pas le tableau de spécifications du grade IMPCA (hors spec) et donc il nous faudra le raffiner encore plus, la proposition est d'ajouter une 3ème colonne.

Composition massique de résidu		
composé	Cas design	Cas actuel
méthanol	0,007183	0.015920
Eau	0,992772	0.984080
éthanol	0.000005	0.000000
2-propanol	0.000000	0.000000
2-butanol	0.000000	0.000000
Acide acétique	0.000040	0.000000

Tableau IV-8 : Composition massique du résidu

La quasi-totalité du résidu est constituée de l'eau.

Propriété	Paramètres
Débit de méthanol raffiné	14600 kg/h
Débit de reflux	26 580 kg/h
Température de reflux	75,4 °C
Température de fond	119,4 °C
Charge thermique de rebouilleur	6,366*10 <sup>6</sup> kcal/h
Charge thermique des aérocondenseurs	9.934*10 <sup>6</sup> kcal/h

Tableau IV-9 : Autres propriétés a la sortie de la V602 (cas actuel)

## IV.10 Simulation d'une troisième colonne pour une charge de 14600 kg/h

composés	Composition massique de l'alimentation (cas actuel)
méthanol	0.995372
Eau	0.004321
éthanol	0.000273
2-propanol	0.000025
2-butanol	0.000009
Acide acétique	0.000000

**Tableau IV-10** : Qualité du méthanol d'alimentation de la troisième colonne

Le distillat de la deuxième colonne est pris comme alimentation de la troisième colonne.

Troisième colonne	Paramètres
Débit du méthanol raffiné	14559 kg/h
Débit de résidu	41 kg/h
Débit de reflux	21 605 kg/h
Pression au top	1.3 bars
Pression au fond	1.5bars
Température de reflux	70.9°C
Température au fond	92.21°C
Charge thermique du rebouilleur	8.26 E6Kcal/h
Charge thermique des aérocondenseurs	8.317 E6Kcal/h
Taux de reflux	1,2
Plateau d'alimentation	43
Nombre de plateaux théoriques	68
Type de plateaux	Perforé

Tableau IV-11 : spécifications de la colonne V 603

composés	Composition massique du distillat (cas actuel)
méthanol	0.999982
Eau	0.000012
éthanol	0.000004
2-propanol	0.000002
2-butanol	0.000000
Acide acétique	0.000000

Tableau IV-12 : Qualité du méthanol raffiné issu de la troisième colonne.

Composition massique du méthanol après passage à travers la troisième colonne (simulé), il y a une diminution considérée dans le taux d'éthanol ainsi que l'eau dans la composition massique, cela implique que le méthanol produit respecte la norme **IMPCA 2015**.

## IV.11 Calcul des dimensions de la colonne

### IV.11.1 Calcul du diamètre de la colonne

On calcule le diamètre de la colonne à l'aide de l'équation suivante :

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot w}}$$

Avec

Q : débit des vapeurs qui quittent le sommet de la colonne en m<sup>3</sup>/s.

W : la vitesse des vapeurs en m/s.

#### Calcul de la vitesse admissible des vapeurs :

Pour la détermination de W on utilise la formule de Souders Brown :

$$w = 8,45 * 10^{-5} \cdot C \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}}$$

C'est le facteur de vitesse de vapeur qui dépend du type de plateau, de l'espacement entre les plateaux et la tension superficielle de liquide sur les plateaux.

$\rho_L$  Et  $\rho_v$  sont respectivement les poids spécifiques de la vapeur et du liquide dans les conditions de fonctionnement.

On prend C = 650 pour les plateaux perforés.

$$w = 8,45 * 10^{-5} \cdot 650 \sqrt{\frac{735,8 - 1,437}{1,437}} = 1,242/s$$

Q=21998 m<sup>3</sup>/s.

$$D = \sqrt{\frac{4 * 21998}{3,14 * 1,242 * 3600}} = 2,5m$$

### IV.11.2 Calcul de la hauteur de la colonne

La hauteur totale de la colonne est calculée par la formule suivante :

$$HT = H1 + H2 + H3 + H4 + H5 + H6$$

- H1 : la distance entre le sommet est le premier plateau de la zone de rectification.
- H2 : la hauteur de la zone de rectification.
- H3 : la hauteur de la zone d'alimentation.
- H4 : la hauteur de la zone d'épuisement.
- H5 : la distance entre le premier plateau de la zone d'épuisement et le fond de la colonne. Puisque la hauteur de la colonne dépend de la distance entre les plateaux, mais la distance entre les plateaux dépend aussi du diamètre de la colonne (1-1.5) m.

$$H_1 = D/2 = 2,5/2 = 1,25 \text{ m.}$$

Hauteur de la zone de rectification :

$$H_2 = H_P * (N_R - 1)$$

NR : Nombre de plateaux dans la zone de rectification, NR = 25

H<sub>p</sub> : Distance entre deux plateaux, H<sub>p</sub> = 0,55m.

$$H_2 = 0,55 * (25 - 1) \Rightarrow H_2 = 13,2m$$

Hauteur de la zone d'expansion

$$H_3 = 6 * H_P = 6 * 0,55 = 3,3m$$

Hauteur de la zone d'épuisement

$$H_4 = H_P * (N_E - 1)$$

NE : Nombre de plateaux de la zone d'épuisement, NE = 43.

$$H_4 = 0,55 * (43 - 1) \Rightarrow H_4 = 23,1m$$

Hauteur de l'espace libre au-dessous du plateau inférieur : H5 = 1,5m.

La hauteur totale sera : HT = 42.35m

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

Ce projet de mise en situation professionnelle est le résultat des travaux effectués durant une période de stage pratique au sein du complexe pétrochimique à Arzew.

Ce travail consiste à faire une étude de faisabilité d'installer une colonne de distillation afin de produire le Méthanol de grade IMPCA.

Il est certain que les opérations unitaires de Génie des Procédés ont un besoin accru de méthodes de contrôle afin d'assurer la gestion dynamique de l'unité en temps réel, pour cela le logiciel HYSYS est l'outil principal que nous avons utilisé pour faire la résolution de ce problème technique.

En premier lieu, un choix du modèle thermodynamique a été opté correspondant à notre installation afin d'entamer la phase de simulation et vérification des performances de la colonne.

En deuxième étape, nous avons réalisé la simulation de la nouvelle colonne V603 et nous avons vérifié la qualité du méthanol raffiné qui est conforme à la norme l'IMPCA.

Finalement, nous avons fait le calcul de dimensionnement de la colonne V603.

Ce travail nécessite d'être poursuivie pour une plus grande affinité des résultats en étudiant par simulation l'effet des paramètres de marche de la colonne sur la qualité du méthanol produit en particulier lors de changement dans la composition ou le débit de la charge à traiter. Il est également indispensable de faire une étude technico-économique approfondie pour s'assurer d'avoir une rentabilité financière du projet.

# Bibliographie

1. R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y. Portas : "Le méthanol, Réalité et perspective", (1987).
10. J.C.Guibet, Carburants et moteurs, (tome 1), édition Technip, (1997), p.110.
11. [www.inrs.fr/fichetox](http://www.inrs.fr/fichetox).
12. M.Mbodji, Conception et dimensionnement de réacteurs échangeurs microstructurés pour la production du gaz de synthèse par vaporeformage du méthane, thèse de Doctorat en génie des procédés et des produits de l'université de Lorraine (Octobre 2013), p.16.
13. B.Hamada : « Procédé de fabrication du méthanol », 2011
14. D.Ballerini, Les biocarburants : Répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports, édition Technip, (2011), p.278, 279
15. J. A.Chauvel, G.Lefebvre, L.Castex, Procédés de pétrochimie Caractéristiques techniques et économiques, (tome 1), édition Technip, (1985), p.97-101.
16. R.Dumont, J.C.Guibet, J.Y.Portas, « le méthanol, Réalité et perspective », 1987.
17. . I.Sidi Yakoub, Simulation d'un réacteur catalytique pour la synthèse du méthanol, mémoire de Magister en génie des procédés de l'université de Mostaganem (Décembre 2011), p.22.
18. Z.Belarbi, Calcul du réacteur de synthèse du méthanol du complexe CP1/Z, mémoire de Master en technologie de la pétrochimie de la faculté des hydrocarbures et de la chimie (Juin 2017), p.35.
19. R. T. Sataloff, M. M. Johns, and K. M. Kost, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy.
2. S.Arab, Développement d'un procédé de synthèse du méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, thèse de Doctorat en génie des procédés et des produits de l'université de Lorraine (Novembre 2014), p.13-88.
20. S. S. Chadwick, "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry," Ref. Serv. Rev., 1988
21. <https://www.lelementarium.fr/product/methanol>.
22. <https://www.statista.com/global-methanol-production-capacity>.
23. Rapport annuel 2018, Sonatrach.
24. J. G. Stichlmair, "CHEMICAL ENGINEERING AND CHEMICAL PROCESS TECHNOLOGY – Vol. II - Distillation or Rectification."
25. Jimmy L. Humphrey, George E. Keller II, Procédés de séparation : techniques, sélection, dimensionnement.
26. Mohaed Seghir Zahria. Mémoire fin d'étude : « calcul technologique et simulation du procédé de rectification des gaz » université de Mostaganem 2011.
27. Kellal Ahmed et Djezzar Bilel. Mémoire fin d'étude : « étude d'amélioration de la qualité du méthanol » université de Mostaganem 2019.

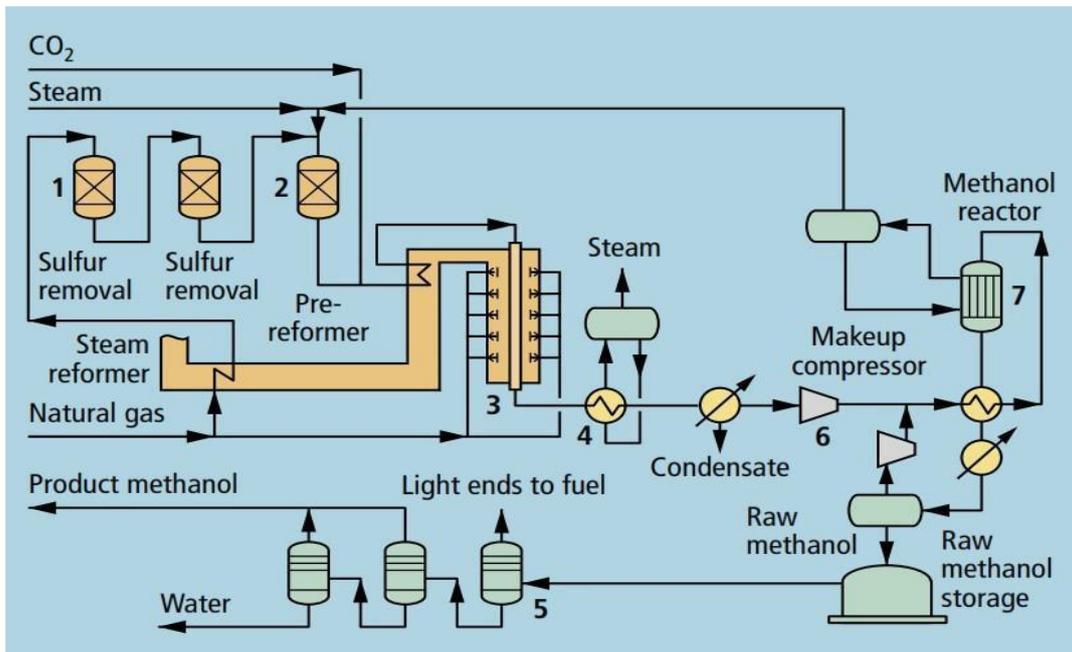
## Bibliographie

---

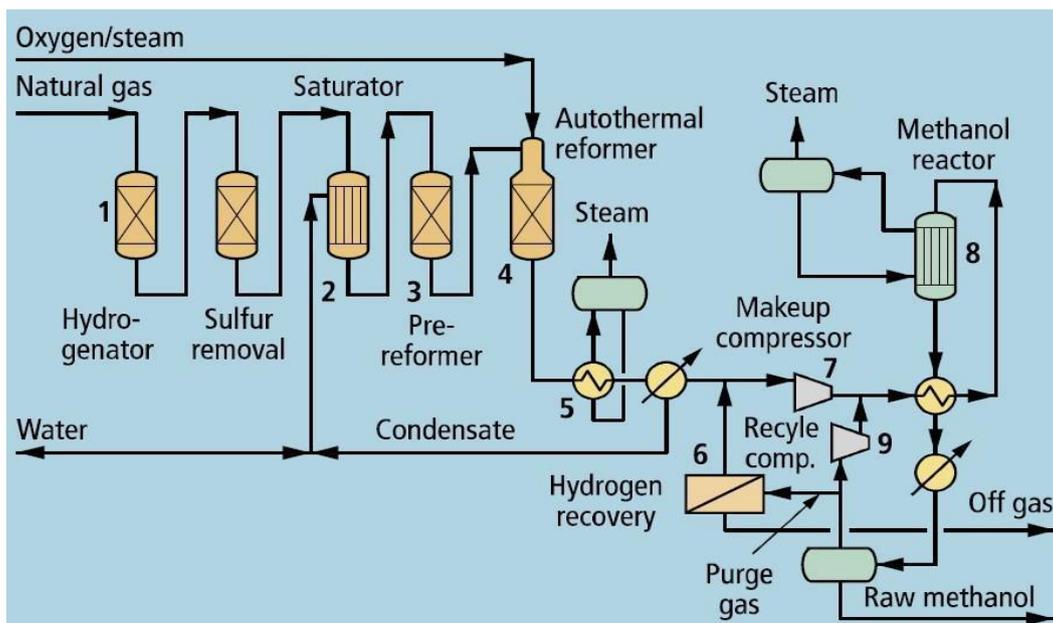
28. <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Prepa/DISTECHNO.htm>
87. Technique de l'ingénieur, opérations unitaires, génie des réactions chimiques (ti 425), séparations gaz-liquide (42324), distillations absorption « colonnes garnies», (j 2626).
3. <https://www.methanol.org>.
30. Technique de l'ingénieur, opérations unitaires, génie des réactions chimiques (ti 425), séparations gaz-liquide (42324), distillations absorption « colonnes à plateaux technologies», (j 2622).
31. cours de raffinage l'IFP, 2001.
33. I.Zedek, N.Rezaiki, Simulation d'une 3ème colonne de distillation pour la production du méthanol de grade AA, mémoire de Master en technologie de la pétrochimie de la faculté des hydrocarbures et de la chimie (2018).
34. E.koller, Aide-Mémoire De Génie Chimique, 3é Edition DUNOD, (2009).
35. J.Cicile, Technique de l'ingénieur, Technique de l'ingénieur, opérations unitaires, génie des réactions chimiques (ti 425), séparations gaz-liquide (42324), distillation absorption «contrôle et régulation », j2615.
36. <https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2013119275>
37. P. Cossee, Journal ofCatalysis, 1964, 3, 80-88.
38. E.J. Arlman and P. Cossee, Journal ofCatalysis, 1964, 3, 99-1 04.
39. F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, and F. Frusteri, Journal of Catalysis 249 (2007) 185194.
40. S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, and J. Sehested, Angewandte Chemie (International ed. in English) 53 (2014) 5941–5.
- M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, and R. Schlögl, Science (New York, N.Y.) 336 (2012) 893897.
34. DE MARIA R, DIAZ I, RODRIGUEZ M, SAIZ A, « Industrial Methanol Synthesis form Syngas: Kinetic Study and Process Simulation », Int. J. Chem. Reactor Eng.11, 469-477,2013.
5. <http://www.societechimiquedefrance.fr/Methanol.html>.
6. J. Ott et al., “Methanol - An Industrial Review by Lurgi GmbH, Air Liquide GmbH and BASF AG,” Ullmann’s Encycl. Ind. Chem., 2012
7. Fiche signalétique méthanol (alcool méthylique) [info@laboratoiremaguébec.com](mailto:info@laboratoiremaguébec.com).
9. [www.methanex.com](http://www.methanex.com).

# L'annexe

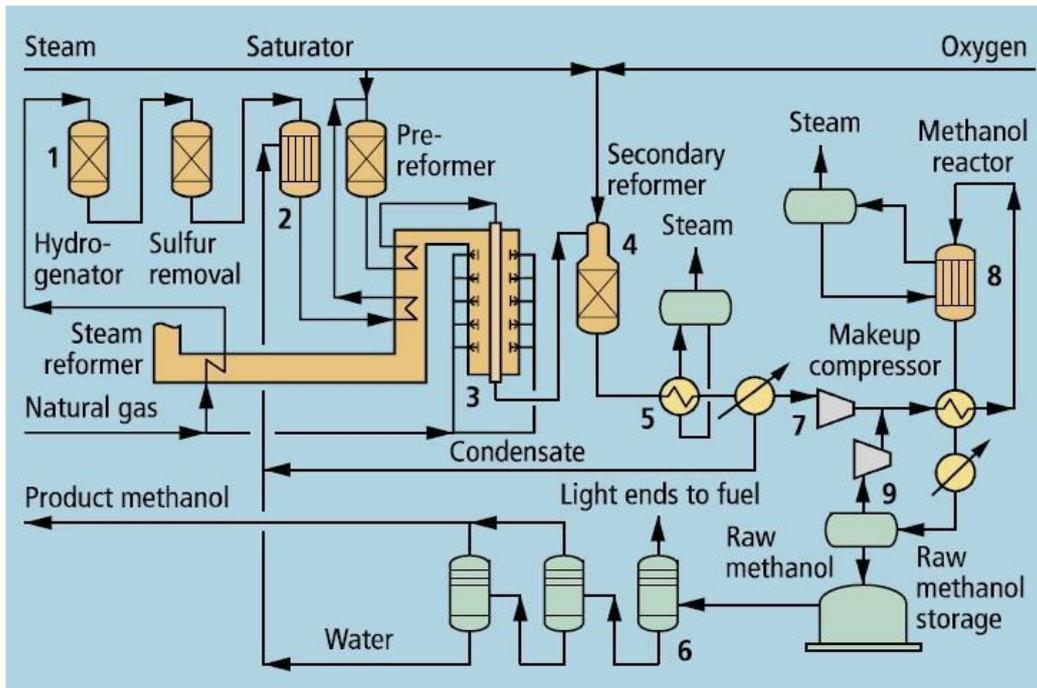
## Annexe A : Production du méthanol à partir du gaz naturel.



**Figure A-1** : Production du méthanol brut à partir du gaz naturel en une seule étape du vaporeformage (Technologie de Haldor Topsøe).

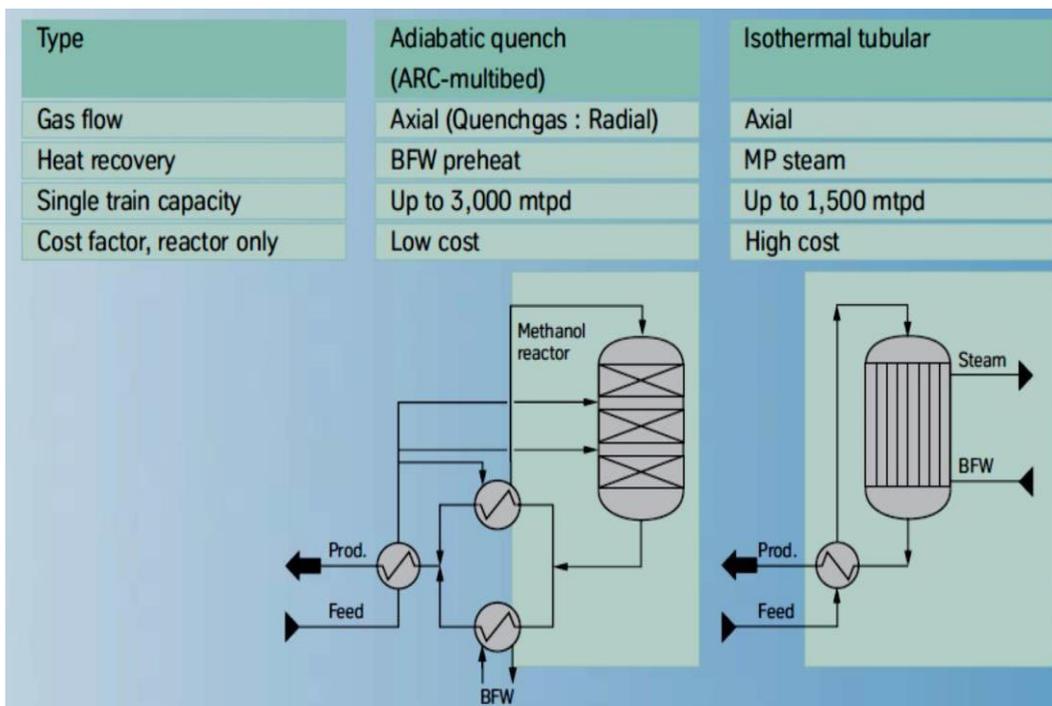


**Figure A-2** : Production du méthanol brut à partir du reformage autotherme du gaz naturel (Technologie de Haldor Topsøe).



**Figure A-3 :** Production du méthanol brut par vaporeformage du gaz naturel en deux étapes, préreformage et reformage principale (Technologie de Haldor Topsøe).

**Annexe B :** Réacteurs de synthèse du méthanol.



**Figure B :** Types des réacteurs dans la boucle de synthèse du méthanol.

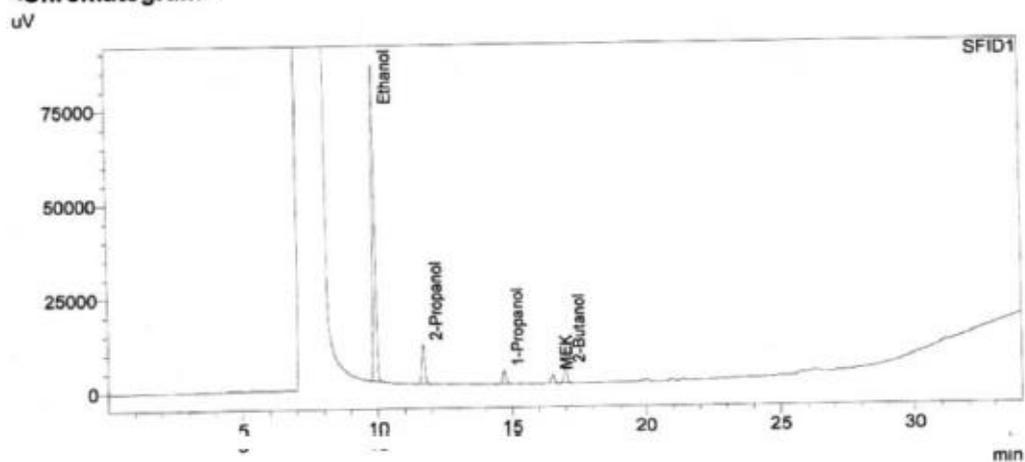
# Annexe C : Analyse chromatographique du méthanol raffiné.

## RAPPORT D'ANALYSE METHANOL

### <Sample Information>

Sample Name : 16TK2  
 Data Filename : 16TK2-CH1-01042018-11H48.gcd  
 Method Filename : GC-2 IMPCA Methanol testing METHOD.gcm  
 Vial # :  
 Injection Volume : 1 uL  
 Date Acquired : 16/03/2022 10:15:56  
 Date Processed : 16/03/2022 11:05:13  
 Unknown METHANOL  
 Acquired by : Operateur  
 Processed by : Operateur

### <Chromatogram>



Peak#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit
1	Ethanol	9,907	552438	84173	157,172	ug/ml
2	2-Propanol	11,691	79409	10379	24,941	ug/ml
3	1-Propanol	14,722	28481	3417	7,390	ug/ml
4	MEK	16,524	18841	2329	4,199	ug/ml
5	2-Butanol	17,006	35951	4141	9,615	ug/ml
Total			715120	104439		

## Annexe D : Simulation de la colonne V602

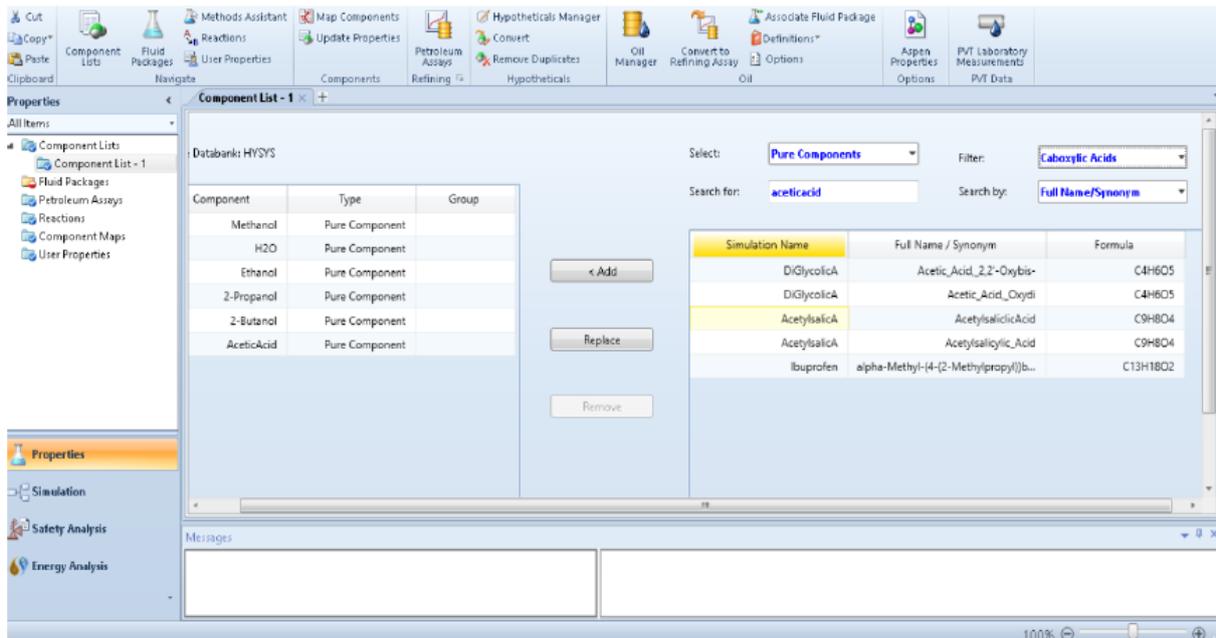
### a) Choix du modèle thermodynamique

Modèle	type	prop.	equilib.	domaine	applications/molécules	mélange	préd.
Viriel (1er ordre)	EoS	V	-	$P < 1,5MPa$ , haute tempéra- tures	simples	oui	non
Viriel (2nd ordre)	EoS	V	-	$P < 1/3P_{crit}$ , haute tempéra- tures	simples	oui	non
BWR	EoS	VL	VLE	$\ll P_{crit}$	hydrocarbures légers, non-polaires	oui*	non
Starling-BWR	EoS	VL	VLE	$< P_{crit}$	non-polaires, hydrocarbures légers et plus lourds (+ eau), N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	oui*	oui (pur)
Soave-BWR	EoS	VL	VLE	$\leq P_c, \leq T_c$	hydrocarbures (+ eau)	oui	non
Lee-Keesler	EoS	VL	-	$\leq P_c, \leq T_c$	hydrocarbures (C1 - C8), non- polaires ou faiblement polaires	possible	oui
Lee-Keesler-Pocker	EoS	VL	VLE	$\leq P_c, \leq T_c$	hydrocarbures légers ou composé fortement hydrogénés	oui	oui
MBWR	EoS	VL	-	$\leq P_c, \leq T_c$	très restreint (param. connus)	non	non
Nothnagel	EoS	V	-	-	mol. très associatives	oui	non
Van der Waals	EoS	VL	VLE	-	mél. faiblement non idéaux	oui	non
PR	EoS	VL	VLE	$< 10atm$	mél. faiblement non idéaux / pro- cess hydrocarbures	oui	non
PR-Boston-Mathias	EoS	VL	VLE	$< 10atm$	mél. faiblement non idéaux / pro- cess hydrocarbures	oui	non
PR-MHV2	EoS	VL	VLE	$< 10atm$	phase pure (préf.) / process hydro- carbures	oui	oui
PR-Wong-Sandler	EoS	VL	VLE	$< 10atm$	phases pures préf.	oui	
PR Panagiotopoulos-Reid	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	non
PR Huron-Vidal (PRH)	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions		oui	non
RK	EoS	VL	VLE	$P < 10atm$	mél. très faiblement non idéaux	oui	non
RK-Aspen	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	hydrocarbures dont mol. polaires	oui	non
RK-Soave-Boston-Mathias	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	hydrocarbures	oui	non
RK-Soave-Wong-Sandler	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	hydrocarbures (purs de préf.)	oui	non
RK-Kwong-Soave-MHV2	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	hydrocarbures (purs de préf.)	oui	non
SRK	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples / process hydro- carbures	oui	non
SRK (prédicatif)	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	oui
SRKH	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	non
SRK Panagiotopoulos-Reid	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	non
Schwartzentruber-Renon	EoS	VL	VLE	hautes $P$ et $T$	mél. fortement non idéaux	oui	non
Sanchez-Lacombe	EoS	VL	VLE	large gamme	prop. polymère/solvant	oui	non
SAFT	EoS	VL	VLE	large gamme	fortement polaires/associatives	oui	non/oui
PC-SAFT	EoS	VL	VLE	large gamme	fortement polaires/associatives	oui	non/oui

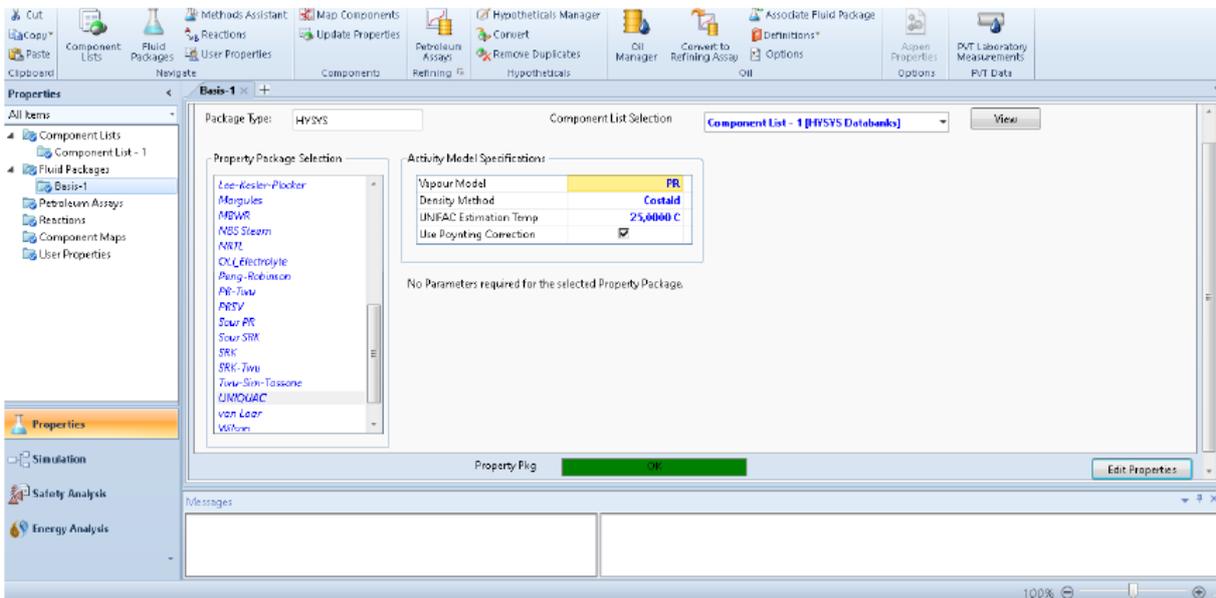
Type d'utilisation	méthodes recommandées	commentaires
gaz bruts (hydrocarbures) à basse pression	BK10	bien et rapide
	SRK / PR GS / IGS / GSE	idem à basse température bien en haut de colonne
gaz bruts (hydrocarbures) à haute pression	SRK / PR	bon à haute concentration
	GS / IGS / GSE	plus rapide et moins bon à haute concentration
Gaz naturel	SRK / PR / BWRS	généralement bons pour hydrocarbures (+eau)
	SRKKD	systèmes à haute pression
	SRKM/PRM/SRKS	avec eau et composés polaires
	SRKP/PRP	moins bien mais plus simple
hydrocarbures légers	SRK/PR/BWRS	molécules semblables
	SRKKD	meilleurs si présence d'eau
	CPA	si présence d'eau et d'alcools
systèmes aromatiques	Idéal	si pression < 2 atm
	GS/SRK/PR	si pression > 2 atm
	IDEAL/API/COSTALD	pour masse volumique des liquides
systèmes (non)aromatiques	SRKM/PRM/SRKH/PRH	extraction à haute pression et/ou gaz supercritiques
	NRTL/UNIQUAC	gaz supercritiques en faible quantité
non hydrocarbures	Wilson	Mélanges faiblement non idéaux et uniquement VLE (pas VLLE!)
	NRTL/UNIQUAC	Mélanges non idéaux et VLLE
	SRKM/PRM/SRKS/SRKH/PRH	Haute pression et gaz condensables présents en grande quantité (VLE et VLLE)
	SRKP/PRP	Comme précédemment, mais généralement moins bons
Alcools	UNIQUAC/NRTL/PC-SAFT UNIFAC	Si paramètres d'interaction présents sinon
SLE	UNIFAC/NRTL-SAC	si molécules peu polaires
	NRTL-SAC/PC-SAFT	si molécules très polaires
Electrolytes	PDH/eNRTL/eUNIQUAC/eUNIFAC ePC-SAFT	si mélanges peu complexes si mélanges complexes

**Figure D-1** : Modèles thermodynamiques et utilisation (\*: faisable, mais plus difficile).

## b) Simulation



**Figure D-2 :** Introduction des constituants du méthanol brut stabilisé depuis le « Databank » du Hysys.



**Figure D-3 :** Introduction du modèle thermodynamique.



Figure D-4 : Palette de simulation.

Worksheet Attachments Dynamics			
Worksheet	Stream Name	Méthanol grade A	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	75,34	75,34
Composition	Pressure [kg/cm2]	1,560	1,560
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	375,5	375,5
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1,203e+004	1,203e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	15,11	15,11
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,335e+005	-2,335e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	86,23	86,23
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-8,767e+007	-8,767e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	15,10	15,10
	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

OK

Delete Define from Stream... View Assay

Figure D-5 : Définition des conditions opératoires du flux de matière.

Worksheet		Mass Fractions	Liquid Phase
Conditions	Methanol	0.995372	0.995372
Properties	H2O	0.004321	0.004321
Composition	Ethanol	0.000273	0.000273
Oil & Gas Feed	2-Propanol	0.000025	0.000025
Petroleum Assay	2-Butanol	0.000009	0.000009
K Value	AceticAcid	0.000000	0.000000
User Variables			
Notes			
Cost Parameters			
Normalized Yields			

Figure D-6 : Définition de la composition massique de la charge.

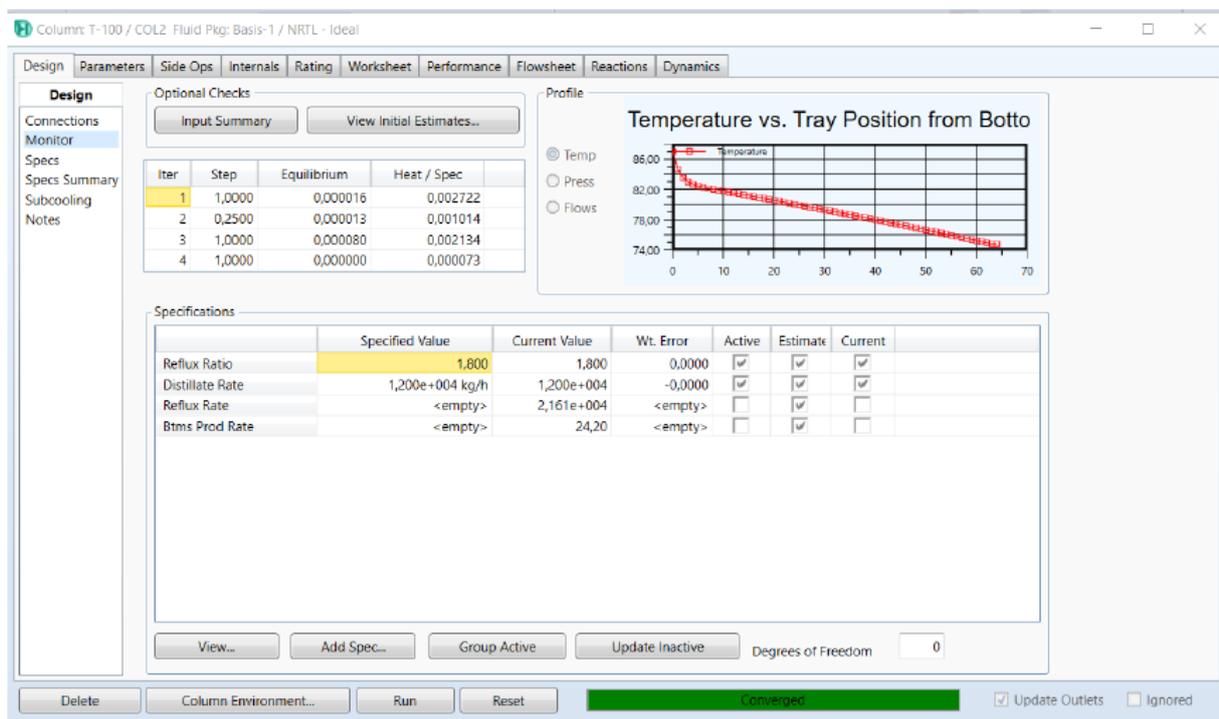


Figure D-7 : Convergence du système.

Material Stream: Methanol grade IMPCA

Worksheet	Attachments	Dynamics	
<b>Worksheet</b>	Stream Name	Methanol grade IMPCA	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	74,80	74,80
Composition	Pressure [kg/cm2]	1,530	1,530
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	374,6	374,6
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1,200e+004	1,200e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	15,08	15,08
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,335e+005	-2,335e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	85,71	85,71
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-8,748e+007	-8,748e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	15,07	15,07
	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Ok

Delete Define from Stream... View Assay

**Figure D-8** : paramètres du méthanol grade issus de la nouvelle colonne.