

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

HACHICHI Aya Maria

&

BELGHALEM Ines

Filière : Hydrocarbures.

Spécialité : Génie des Procédés-Technologies de la pétrochimie

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

Devant le jury :

Mr. BENTAHAR	Nourredine	MAA	UMBB	Président
Mr. BENLAMRI	Laid	Prof	UMBB	Examineur
Mr SAOUD	Abdesselam	MCA	UMBB	Examineur
Mme BEDDA	Kahina	MCA	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre Dieu, notre créateur qui nous a donné le courage, la volonté, la force, ainsi que la patience pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promotrice Mme **Bedda Kahina**, à qui nous adressons nos sincères remerciements pour sa grande disponibilité d'écouter et de discuter, ses encouragements, son œil critique, ses conseils judicieux et l'aide compétente qu'elle nous a apportées. On a eu le plaisir de travailler avec une personne d'une qualité tant scientifique qu'humaine exceptionnelle.

Nous tenons à remercier chaleureusement **Pr B.Hamada**, notre cher professeur pour ses précieux conseils et pour ses courants encouragements et ses exigences qui nous ont grandement stimulées.

Nous tenons à remercier monsieur **Pr H. MIMOUN**, pour leurs précieux encouragements et conseils, et avoir accepté d'évaluer ce travail et de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous tenons à remercier monsieur **Mr. N BEN TAHAR**, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de prendre part du jury.

Nos vifs remerciements s'adressent à **Mr Saaoud**, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de prendre part du jury.

Nos plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants du département de chimie qui nous ont aidés, conseillés et guidés afin de finaliser ce présent mémoire dans des bonnes conditions.

Sans oublier de remercier l'ensemble du personnel du complexe de Pétrochimie CP1/Z pour leurs encouragements.

Ainsi qu'à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mon défunt père, AHMED ZINE que dieu l'accueil dans son vaste paradis, qui me manque d'être à mes côtés aujourd'hui,

A ma très chère mère. Celle qui m'a entouré d'amour et de tendresse et qui m'a étoilé le chemin d'étude avec son aide et son soutien, à toi maman.

A mes très chers frères Oussama, Aymen, Amir, Mahdi et sœurs Roumaïssa, Asma,

A ma chère nièce Aryam.

A ma très chère binôme Ines, et toute sa famille.

A tous ceux qui ont contribué, de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

A tous mes chères.

Hachichi Aya Maria

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma très chère mère qui m'a toujours soutenue et qui a sacrifié son bonheur pour le mien.

A mon père donné de son mieux pour m'encourager et me guider vers toutes les bonnes voies.

A ma chère sœur Wissem et mon et à mon adorable frère Ahmed que j'ai toujours trouvés à mes côtés.

A la meilleure sœur au monde ma très chère sœur Djihen et sa petite famille auxquelles je souhaite tous le bonheur du monde.

A ma très chère binôme Maria; ma meilleure amie et ma sœur d'une autre mère, qui sans elle ce travail n'aurait aucun sens ; elle a toujours été là à mes côtés dans les bons comme dans les mauvais moments.

A tous ceux qui ont contribué, de loin ou de près à la réalisation de ce travail

BELGHALEM Ines



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 يفي 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 abréviations	I
Nomenclature	II
Liste des figures	III
liste des tableaux	IV
Introduction générale.....	V

CHAPITRE I : Généralités sur le méthanol.

I.1 Introduction.....	03
I.2 Le méthanol.....	04
I.2 .1 Qu'est-ce que le Méthanol.....	04
I.2.2 Propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques du méthanol.....	04
I.2.3 Autres propriétés chimiques.....	06
I.2.4 grades du méthanol.....	06
I.2.5 la spécification IMPCA.....	07
I.3 Utilisation et valorisation du méthanol.....	09
I.3.1 méthanol comme matière première.....	09
I.3.2 méthanol comme carburant.....	11
I.3.3 Autres utilisations.....	13
I.3.4 dangers et risques du méthanol.....	14
I.3.5 stockage.....	16
I.4 Production du méthanol.....	16
I.4.1 Prétraitement de la charge.....	17
I.4.2 production du gaz de synthèse.....	18
I.4.3 synthèse du méthanol.....	20
I.4.4 Purification de méthanol.....	21
I.5 Catalyseurs industriels.....	22
I.5.1 les systèmes zinc-chrome.....	22
I.5.2 les systèmes à base de cuivre.....	22
I.5.3 catalyseurs de synthèse du méthanol (CP1Z/ARZEW).....	23
I.5.4 désactivation du catalyseur.....	23
I.6 Procédés de synthèse du méthanol.....	24
I.6.1 Procédé à haute pression.....	24
I.6.2 Procédé à basse pression.....	24

I.6.2.1 Imperial chemical industries ICI.....	25
I.6.2.2 Lurgi.....	26
I.6.2.3 Ammonia casale.....	27
I.7 Réacteurs adiabatiques à lits fixes.....	27
I.8 Économie du méthanol.....	29
I.8.1 Économie derrière la production.....	29
I.8.2 Marché et statistiques.....	29
I.8.3 Principaux producteurs mondiaux.....	30
I.8.4 Demande mondiale en méthanol.....	32
I.8.5 Prix du méthanol.....	33
I.8.6 marché algérien.....	34
I.9 Conclusion.....	35

CHAPITRE II : La distillation

II.1 Introduction.....	36
II.2 Historique.....	37
II.3 Généralités sur la distillation.....	37
II.4 Description de la colonne de distillation.....	41
II.4.1 Description d'une unité de distillation fractionnée.....	41
II.4.2 Principe de fonctionnement d'une colonne de distillation.....	45
II.4.3 Classification des colonnes de distillation.....	46
II.4.3.1 Les colonnes à garnissages.....	46
II.4.3.2 Colonnes à plateaux.....	54
II.5 Rappel théorique.....	61
II.5.1 Équilibre liquide-vapeur.....	61
II.5.2 Corps pur.....	61
II.5.3 Coefficient de partage et volatilité relative.....	62
II.5.4 Plateau théorique.....	62
II.5.5 Efficacité des colonnes a plateaux.....	63
II.5.6 Systèmes idéaux.....	64
II.5.7 Systèmes non idéaux.....	65
II.5.8 Azéotropes.....	65
II.5.9 Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange.....	66

II.6 Facteurs influençant la qualité de séparation.....	68
II.7 Contrôle du fonctionnement d'une colonne.....	69
II.8 Bilan de matière des différentes zones de la colonne de rectification.....	73
II.9 Choix de la pression dans la colonne.....	76
II.10 Régime de température de la colonne de rectification.....	77
II.11 Taux de vaporisation et composition des phases liquide et vapeur de la charge.....	77
II.12 Fonctionnement à reflux.....	79
II.13 Taux de reflux optimal.....	79
II.14 Bilan thermique de la colonne.....	79
II.15 Dimensionnement de la colonne.....	82
II.16 Phénomènes de dysfonctionnement des colonnes de distillation.....	84

CHAPITRE III : Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z et description du procédé de synthèse du méthanol

III.1 Introduction.....	85
III.2 Historique du CP1Z.....	85
III.3 Situation géographique.....	86
III.4 Installations de CP1Z.....	86
III.5 Organigramme de CP1Z.....	88
III.6 Activités principales du complexe.....	89
III.7 Capacités du complexe CP1Z.....	89
III.8 Description du procédé de fabrication du méthanol.....	90
III.8.1 Section 100 : Distribution du gaz naturel.....	92
III.8.2 Section 200: Steam reforming.....	93
III.8.3 Section 300: Refroidissement du gaz de synthèse et récupération du condensat	94
III.8.4 Section 400 : Compression du gaz de synthèse	95
III.8.5 Section 500 : Synthèse du méthanol brut.....	96
III.8.6 Section 600 : Distillation et séparation.....	97
III.8.7 Section 700 : Système vapeur.....	99
III.9 Service des utilités.....	100
III .10 Service de laboratoire.....	102

CHAPITRE IV : Conception d'une troisième colonne de purification du méthanol

IV .1 Problématique.....	104
IV .2 Généralités sur la simulation et le simulateur Aspen HYSYS2.....	105

IV .2.1 Introduction.....	105
IV .2.2 Historique d'Aspen Tech.....	106
IV .2.3 Définition du simulateur HYSYS.....	106
IV .2.4 Utilisation de HYSYS.....	107
IV .2.5 Modèles thermodynamiques.....	109
IV.3 Méthodologie et Protocole.....	113
IV.4 Paramètres de la deuxième colonne.....	114
IV.5 Propriétés des différents flux de la deuxième colonne.....	115
IV.6 Simulation d'une troisième colonne pour une charge de 14600 kg/h.....	116
IV.7 Calcul des dimensions de la colonne.....	117

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes

Liste des abréviations

Liste des abréviations

ALMER : Algérie Méthanol Et Résines.

ATR: Reformage Autotherme.

BASF: BadischeAnilin-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 GasChemical.

MI: Methanol Institute.

MMSA: MethanolMarket 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.

Liste des abréviations

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

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 : Recycleur.

Rf: Taux de reflux froid.

X': Concentration molaire du liquide [Kmol].

X'₀: Concentration molaire du liquide [Kmol].

X_L': 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].

Nomenclature

y_0' : Concentration molaire de la vapeur [Kmol].

y_D'' : Concentration molaire du distillat [Kmol].

$y_n'*$: 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].

Pisat: Pression de vapeur du composé i pur [mbar].

Tc : Température de chauffage[C°].

Tf : Température du liquide de refroidissement [C°].

Tmax: Température maximale [C°].

E : Efficacité.

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

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

g0 : 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).

Nomenclature

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°].

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

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

G0 : 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].

Q1 : Quantité de chaleur soustraite du distillat [Kcal].

Q2: Quantité de chaleur fournie par le rebouillage [Kcal].

R: Débit molaire du résidu [Kmol/h].

rb : Taux de rebouillage chaud.

h_l: Enthalpie du liquide [kcal/kg].

H_v : Enthalpie de la vapeur [Kcal/kg].

H_i: Constante caractéristique du soluté.

K_i: Coefficient de partage.

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

N_{min}: Nombre de plateau théorique minimal.

N_{réel}: Nombre de plateaux réels.

n: Plateau théorique.

n+1: Plateau inférieur.

n-1: Plateau supérieur.

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°].

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

Liste des figures

Figure I.1 : Modèle structurel du méthanol.

Figure I.2: Schéma des principales utilisations du méthanol en chimie.

Figure I.3: Réduction des émissions (%) générant du smog lors de l'utilisation du méthanol comme carburant marin.

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

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

Figure I.6: Schéma générique du procédé de synthèse du méthanol.

Figure I.7 : Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse.

Figure I.8: Schéma de l'installation de la synthèse du méthanol par procédé ICI.

Figure I.9: Schéma réacteurs décrits dans le brevet Lurgi US5631302.

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

Figure I.11: Réacteurs catalytiques à lit fixe.

Figure I.12: Demande mondiale en méthanol, l'an 2019.

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

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.

Figure II.1 : Séparation de deux fluides utilisant la distillation.

Figure II.2 : Schéma de la colonne de distillation.

Figure II.3 : Schéma d'une colonne de distillation.

Figure II.4 : Colonne à garnissages.

Figure II.5 : Différents types de garnissage en vrac.

Figure II.6 : Interposition d'anneaux ordonnés entre une grille et du garnissage en vrac.

Figure II.7 : Différents types d'anneaux ordonnés.

Figure II.8 : Exemples de garnissages structurés.

Figure II.9 : Différents types de grilles distributrices.

Figure II.10 : Colonne à plateaux.

Figure II.11 : Types de plateaux selon l'écoulement des phases.

Figure II.12 : Fonctionnement d'un plateau.

Figure II.13 : Plateau à clapets.

Figure II.14 : Plateau perforé à déversoir.

Figure II.15 : Plateau à calottes (à cloches).

Liste des figures

Figure II.16 : Plateaux à tunnels.

Figure II.17 : Point d'ébullition : Maximum (a) et Minimum (b), Mélange azéotrope.

Figure II.18 : Exemple du diagramme carré.

Figure II.19 : Exemple du diagramme ternaire.

Figure II.20 : Exemple de la courbe isotherme d'équilibre liquide-vapeur.

Figure II.21 : Exemple de la courbe isobare d'équilibre liquide-vapeur.

Figure II.22 : Régulation du chauffage par de la vapeur d'eau.

Figure II.23 : Régulation de la température de condensation.

Figure II.24 : Régulation de pression dans une colonne sous pression.

Figure II.25 : Schéma de la zone de rectification.

Figure II.26 : Schéma de la zone d'épuisement.

Figure II.27 : Bilan d'une colonne de rectification.

Figure III.1 : Situation géographique.

Figure III.2 : Synoptique des unités de CP1Z.

Figure III.3 : Projets de valorisation du méthanol.

Figure III.4 : Organigramme les différents départements du complexe pétrochimique d'Arzew.

Figure III.5 : Organigramme général de processus méthanol.

Figure III.6 : Schéma général de production du méthanol.

Figure III.7 : Schéma de la section 100.

Figure III.8 : Schéma de la section 200.

Figure III.9 : Schéma de la section 300.

Figure III.10 : Schéma de la section 400.

Figure III.11 : Schéma de la section 500.

Figure III.12 : Schéma de la section 600.

Figure III.13 : Schéma de la section 700.

Figure IV.1 : Structure générale d'Aspen HYSYS.

Figure IV.2 : organigramme de sélection du modèle thermodynamique.

Figure IV.3 : Schéma du shortcut column.

Figure IV.4 : Schéma représentatif de la troisième colonne.

Liste des figures

Liste des tables

Liste des tables

Tableau I.1: Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique du méthanol.

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

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

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

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

Tableau I.6: Principaux producteurs du méthanol dans le monde en 2022.

Tableau I.7: La production du méthanol dans les régions d'activité du Methanex.

Tableau I.8: Commercialisation du méthanol produit par le CP1/Z entre 2020 et 2021.

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

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

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

Tableau IV.2 : Équations d'état.

Tableau IV.3 : Modèles d'activités.

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

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

Tableau IV.6 : Paramètres de l'alimentation à l'entrée de la colonne V-602 (cas design).

Tableau IV.7 : Composition massique du distillat.

Tableau IV.8 : Composition massique du résidu.

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

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

Tableau IV.11 : Qualité du méthanol raffiné issu de la troisième colonne.

Tableau IV.12 : Autres spécifications de la troisième colonne.

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 autre fois par distillation destructive (pyrolyse) du bois, d'où vient l'appellation d'alcool du bois ou naphte 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 d'abord 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.

Introduction Générale

- Le deuxième 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 troisième chapitre, on donnera une description détaillée du procédé de synthèse du méthanol au niveau du complexe CP1/Z.
- 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

I.1 INTRODUCTION :

Le méthanol, ou alcool méthylique, le carbinol, est le plus simple d'une longue série de composés organiques appelée «alcools». Connu depuis le XVII^e siècle [1], il était obtenu autrefois par distillation destructive (pyrolyse) du bois, d'où vient l'appellation d'alcool du bois, naphte du bois.

C'est en 1923 que Badische Anilin-und-Soda-Fabrik BASF développait le premier procédé de synthèse industrielle du méthanol en Allemagne. Le procédé travaillait à des conditions sévères de pression et de température (300 à 1000 bars, 400C°), en utilisant le chromate de zinc comme catalyseur à fin de convertir le gaz de synthèse en méthanol.

Le méthanol a l'avantage d'être liquide dans les conditions ambiantes, ce qui lui confère une grande facilité du stockage, du transport et de distribution. Par conséquent, il peut être utilisé comme un vecteur d'énergie, permettant de transporter facilement et avec moins de risques de grandes quantités d'énergie [2]. Le méthanol est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique, grâce à sa forte réactivité pour produire d'autres dérivés chimiques qui à leur tour sont utilisés pour fabriquer des milliers de produits qui touchent notre vie quotidienne, tels que les produits de santé et les produits pharmaceutiques, les mousses, les plastiques, les résines, les polyesters et les matériaux de construction. Il trouve une large utilisation en qualité de solvant, de semi produit pour la fabrication de matière indispensable à la synthèse organique, principalement utilisé pour la fabrication du formaldéhyde par oxydation de méthanol atteint jusqu'à 50% de la production totale. Il est également utilisé avec plusieurs acides organiques pour produire les esters méthyliques comme le méthyle acrylate, il rentre aussi dans la production du Diméthyl téri phtalate DMT, Méthylamine, Chlorométhane, Méthacrylate de méthyle MAM. Utilisé dans La synthèse de l'acide acétique par carbonylation comme matière première. Dans ces dernières années, l'alcool méthylique est utilisé comme matière première pour la synthèse microbologique de l'albumine, ainsi que la synthèse d'additifs pour le carburant moteur MTBE. Le méthanol est également un combustible biodégradable à combustion propre. Grace à ses qualités, le méthanol peut réduire considérablement ou éliminer les émissions d'oxydes du soufre (SOX) et d'oxydes d'azote (NOX) répondant ainsi aux exigences des réglementations environnementales de plus en plus strictes.

Plus de 90% des unités de production utilisent le gaz naturel comme matière principale pour la production du méthanol. Une usine du méthanol à l'échelle mondiale produit 5000 tonnes

métriques par jour ce qui équivaut à 600 millions de gallons, 2.3 milliards de litre par an [3] en faisant le reformage du gaz naturel par la vapeur d'eau surchauffée pour obtenir le gaz de synthèse qui sera à son tour converti en méthanol. Mais, il peut être fabriqué à partir d'un large éventail de matières premières fossiles ou encore renouvelables, y compris le charbon, la biomasse, les déchets solides municipaux, le biogaz, les déchets de CO₂ et également à partir de l'électricité renouvelable.

De nos jours, le méthanol est devenu l'un des produits les plus consommés dans le monde avec une demande annuelle de 70 millions de tonnes [4]. Ses principales applications sont comme combustibles les additif ou réactif dans la chimie fine, mais d'autres applications émergentes, telles que transporteur d'hydrogène pour les piles à combustible ou agent de dénitrification dans le traitement des eaux usées.

1.2 Le méthanol

1.2.1 Qu'est-ce que le Méthanol

Egalement connu sous le nom d'alcool méthylique, le méthanol est un composé organique de formule chimique CH₃OH (souvent abrégé en MeOH) [5], est un alcool servant de solvant ou de matière première dans la synthèse de nombreux composés organiques.

1.2.2 Propriétés physique, chimique et thermodynamique du méthanol

Le méthanol présente sous forme d'un liquide léger, incolore, toxique, volatil, 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 I.1). Il est explosif avec l'air comme il représente une perte énergétique d'environ 50 % par rapport au CO₂. [6] (tableau I.1)

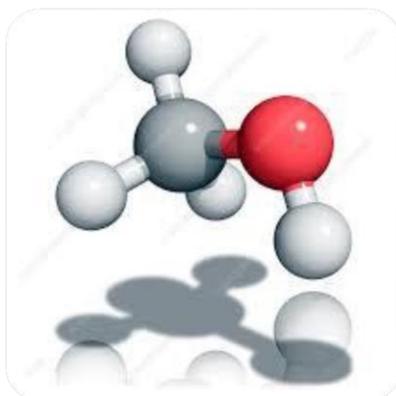


Figure I.1: Modèle structurel du méthanol.

Tableau I.1: Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique du méthanol. [6]

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 ³	0,7864 g/ml
Densité solide (110°C)	980 kg/m ³	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 ⁴ 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 ³ /kmol	118 ml /mol
Densité critique	272 kg/m ³	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

I.2.3 Autres propriétés chimiques

- 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 (HNO₃), l'acide perchlorique (HClO₄), les perchlorates (ClO₄⁻), l'acide chromique (H₂CrO₄) 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 CO₂ et de l'eau. Alors qu'une oxydation ménagée du méthanol conduit à la formation du méthanal puis de l'acide formique.

I.2.4 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.

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

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 ₂ 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 – (mg/Kg) max	/	1	0.3	0.5
Sulfures (mg/kg) max	/	/	/	0.5
Test KMnO ₄ 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

I.2.5 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.

IMPCA maintient une spécification de référence mondiale du méthanol, ainsi qu'une méthode d'échantillonnage du méthanol et génère un intérêt académique pour les activités liées à l'industrie du méthanol.

L'évolution du marché (développement d'usines des zones isolées, nécessité de transporter le méthanol par navires, augmentation des quantités échangées...) a permis à IMPCA de reconsidérer les spécifications déjà disponibles. Il y a quelques années, les consommateurs devaient acheter principalement selon la célèbre ASTM 1152. Mais ASTM qui veut dire « American Standard Test Method » est basée seulement sur les échanges faits sur le sol américain ou les moyens de transport sont principalement des wagons-citernes ferroviaires ou routiers, ou des barges sur des rivières. [8]

Aucune considération n'a été accordée à une éventuelle contamination de l'eau de mer. IMPCA a décidé en 1992 de créer un sous-comité de spécifications. Après avoir recueilli toutes les informations possibles auprès des producteurs, des commerçants, des transporteurs et des utilisateurs du méthanol en tant que matière première, le sous-comité a tenté d'établir un cahier de charges qui pourrait être respecté et accepté par les principaux producteurs en tenant compte des articles demandés. IMPCA a évité de créer un méthanol de « second grade » ou influencer la production et la compétition en mettant des limites trop marginales. L'objectif était d'essayer

de parvenir à un certain consensus entre les producteurs et les commerçants qui souhaitent une spécification aussi large que possible et les consommateurs qui souhaitent un cahier des charges aussi strict que possible

I.3 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.3.1 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]

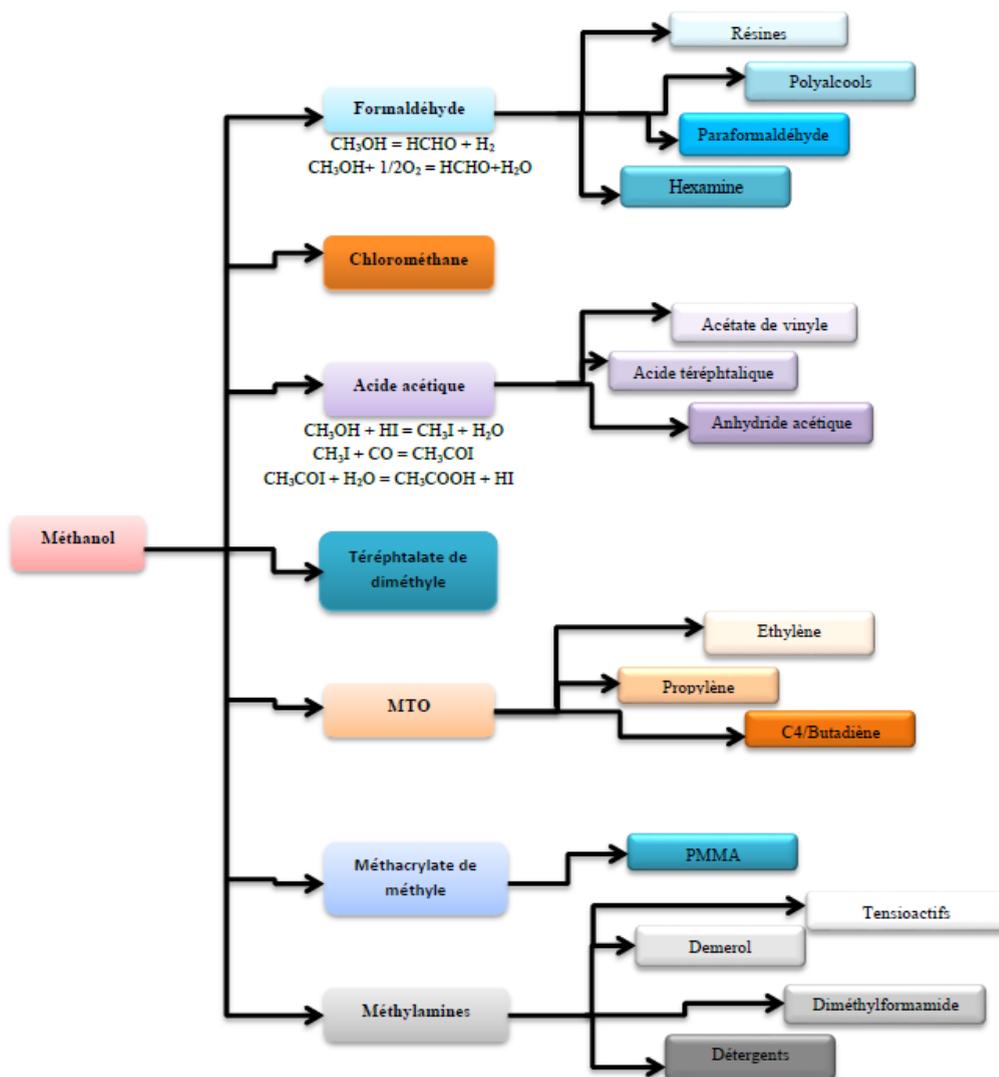


Figure I.2: Schéma des principales utilisations du méthanol en chimie.

Aujourd’hui, le formaldéhyde est le plus grand débouché du méthanol dans le monde : presque un tiers de la demande mondiale en méthanol est destiné à la production du formaldéhyde qui sert à son tour à synthétiser d’autres produits chimiques tels que les polyesters, les colles urée-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde destinées à la fabrication du contre-plaqué, des panneaux de particules, etc. Souvent commercialisé sous forme d’une solution aqueuse à 37%, le formaldéhyde est obtenu par deux (2) voies principales qui se différencient essentiellement par la nature du catalyseur utilisé : soit la déshydrogénation catalytique combinée à une oxydation partielle, soit l’oxydation du méthanol (figure I.2).

L’un des marchés les plus dynamiques du méthanol est la production d’oléfines légères, qui vient juste après la production du formaldéhyde. Le procédé est connu sous le nom de MTO (Methanol To Olefins), découvert par Mobil Oil en 1977. Il permet la production d’éthylène et

de polyéthylène, de propylène et de polypropylène qui sont l'épine dorsale de l'industrie des plastiques. L'acide acétique est principalement produit par carbonylation du méthanol, suivant le procédé Monsanto en utilisant des catalyseurs au rhodium, ou à l'iridium plus récemment.

I.3.2 Méthanol comme carburant

Grace à ses avantages de combustion propre et de sécurité énergétique, le méthanol est en train de devenir un carburant du transport propre et durable pour l'avenir. [9]

I.3.2.1 Carburant pour véhicules

Le méthanol peut être mélangé à de l'essence en faibles quantités dans des véhicules routiers existants, ou il peut être utilisé dans des mélanges à forte proportion [9] tel que le M85 (85% du méthanol, 15% d'essence) dans des véhicules à carburant flexible ou dédiés au méthanol. Le méthanol a un indice d'octane élevé (RON de 107 et MON de 92) [10] et une vitesse de flamme plus élevée que celle de l'essence ce qui lui confère une meilleure efficacité énergétique et une meilleure qualité d'air. Sa forte chaleur de vaporisation est un paramètre à ne pas négliger lors du démarrage et d'utilisation à froid. En outre, le méthanol pur utilisé comme carburant automobile dénommé M100 représente un coût de revient relativement faible, d'environ 30 à 40% moins cher que l'essence sans plomb 95 et il n'émet pratiquement pas de polluants. Cependant, l'utilisation du méthanol comme carburant automobile révèle certains points négatifs, à savoir :

- Le méthanol ne contient que la moitié du contenu énergétique en volume par rapport à l'essence d'où il augmente la consommation de 50%.
- Le méthanol a la particularité d'être corrosif ce qui risque d'endommager les pièces internes des voitures.

La Chine a mis en œuvre des programmes et des normes des mélanges du carburant dans de nombreuses provinces pour promouvoir le méthanol comme carburant [9]. Le méthanol est également utilisé pour produire du méthyl tertio butyl éther MTBE qui est ajouté à l'essence pour augmenter son indice d'octane. Le MTBE est un oxygénât ayant un indice d'octane de 116, mélangé à l'essence pour permettre une combustion plus efficace tout en réduisant les émissions du monoxyde de carbone, d'hydrocarbures non brûlés, de composés organiques volatils et d'oxyde d'azote contribuant ainsi à réduire la formation du smog au niveau du sol.

Le MTBE est également utilisé comme source d'isobutylène dans la fabrication de polyisobutylène de haute pureté. L'éther diméthyle DME est un combustible à combustion propre qui est généralement produit à partir de déshydratation du méthanol, il peut être utilisé comme substitut du carburant diesel. Le DME a un indice de cétane de 55-60 tandis que l'indice de cétane du diesel ordinaire est de 45-55. Par rapport aux carburants diesel, le DME émet beaucoup moins de particules, de NOX et de CO et n'émet aucun type d'oxydes du soufre SOX, mais son utilisation n'est pas répondue aujourd'hui. Le méthanol est également utilisé pour produire du biodiesel par la Trans estérification d'huiles végétales et pour produire le catalyseur du procédé. Un procédé de transformation du méthanol en essence, fréquemment désigné par MTG (*Methanol To Gasoline*) a été mis au point et développé par la société Mobil Oil [10]. La réaction chimique globale s'écrit comme suit :



I.3.2.2 Carburant marin

Le méthanol est un carburant marin à combustion propre, qui répond d'une manière rentable et sûre aux réglementations environnementales de plus en plus strictes de l'industrie du transport maritime. Les nouvelles réglementations de l'organisation maritime internationale OMI et d'autres organes directeurs imposent aux navires de réduire leurs émissions générant du smog. Le méthanol est un carburant alternatif disponible dans le monde entier et conforme aux réglementations parce qu'il émet moins d'oxydes d'azote NOX, d'oxydes du soufre SOX et moins de particules que les carburants conventionnels.

Méthanol Carburants conventionnels

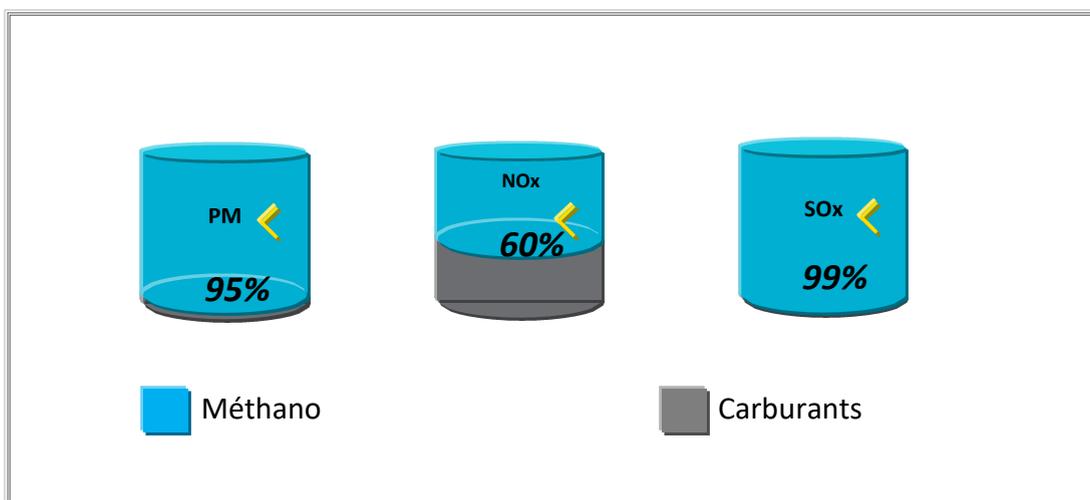


Figure I.3: Réduction des émissions (%) générant du smog lors de l'utilisation du méthanol comme carburant marin. [9]

En 2015, Stena Line a décidé de convertir l'un de ces navires naviguant sur la mer baltique en propulsion au méthanol. *Stena Germanica*, le ferry de 240 mètres de long, fut le premier navire à rouler au méthanol dans le monde. Le projet est réalisé en coopération avec Wärtsilä, le port de Göteborg, le port de Kiel et le leader de production du méthanol dans le monde, Methanex. Le cout total du projet était de vingt-deux (22) millions euros.

I.3.3 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.
- Antigel 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.

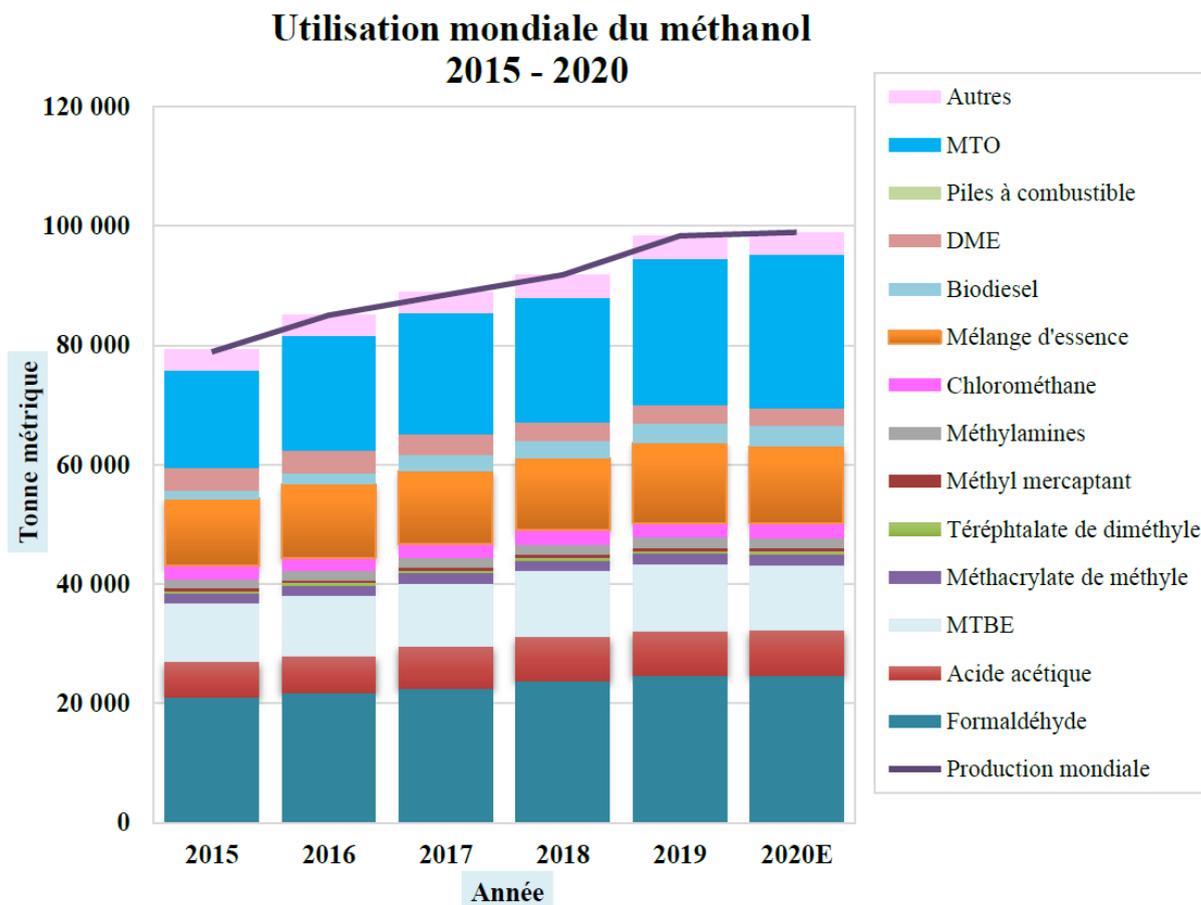


Figure I.4 : Secteurs d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale entre 2015 et 2020.

I.3.4 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 fœtus.
- H370** : Risque avéré d'effets graves pour les organes.

I.3.4.1 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).

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

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

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.3.5 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.4 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

La figure I.5 représente les sources d'obtention du méthanol à travers le monde en 2018.

Matières premières pour la production du méthanol 2018

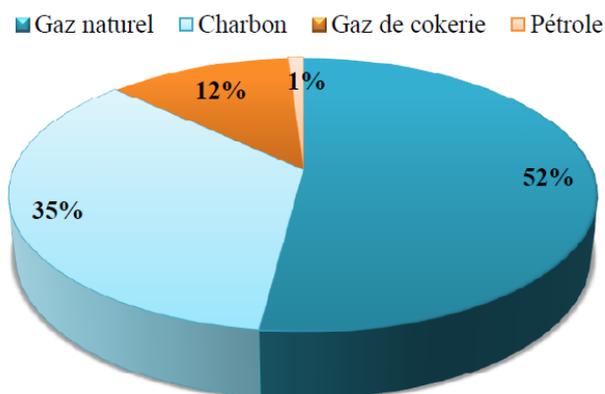


Figure I.5: Matières premières utilisées pour la production du méthanol en 2018.

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 CO₂ et l'hydrogène H₂ 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.

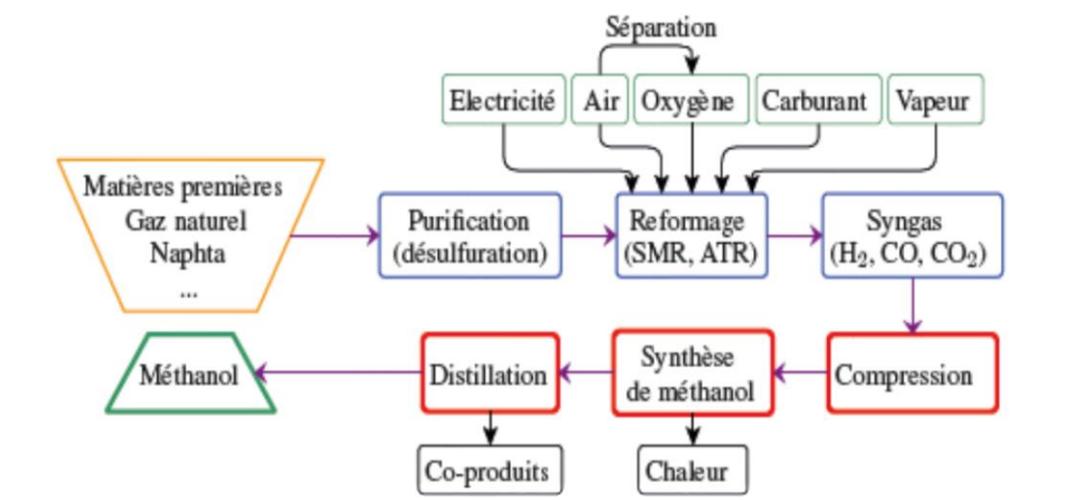


Figure I.6: Schéma générique du procédé de synthèse du méthanol. [2]

I.4.1 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 H₂S, 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_2S par hydrogénation catalytique.



- **Deuxième étape**: se traduit par une combinaison irréversible des H_2S 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 $CoMo/Al_2O_3$. 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 procédés, les impuretés existantes dans l'eau sont réduites à des quantités indétectables (partie par milliard) Ces impuretés peuvent conduire à mie réduction de l'efficacité de la chaleur et des endommages significatifs de la majorité des pièces des équipements.

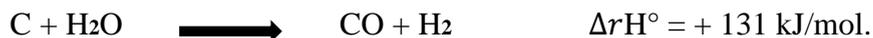
I.4.2 Production gaz de synthèse

Le reformage à la vapeur est le processus qui transforme le méthane CH_4 et la vapeur d'eau en réactifs intermédiaires qui sont l'hydrogène, anhydride carbonique CO_2 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 œuvre 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.

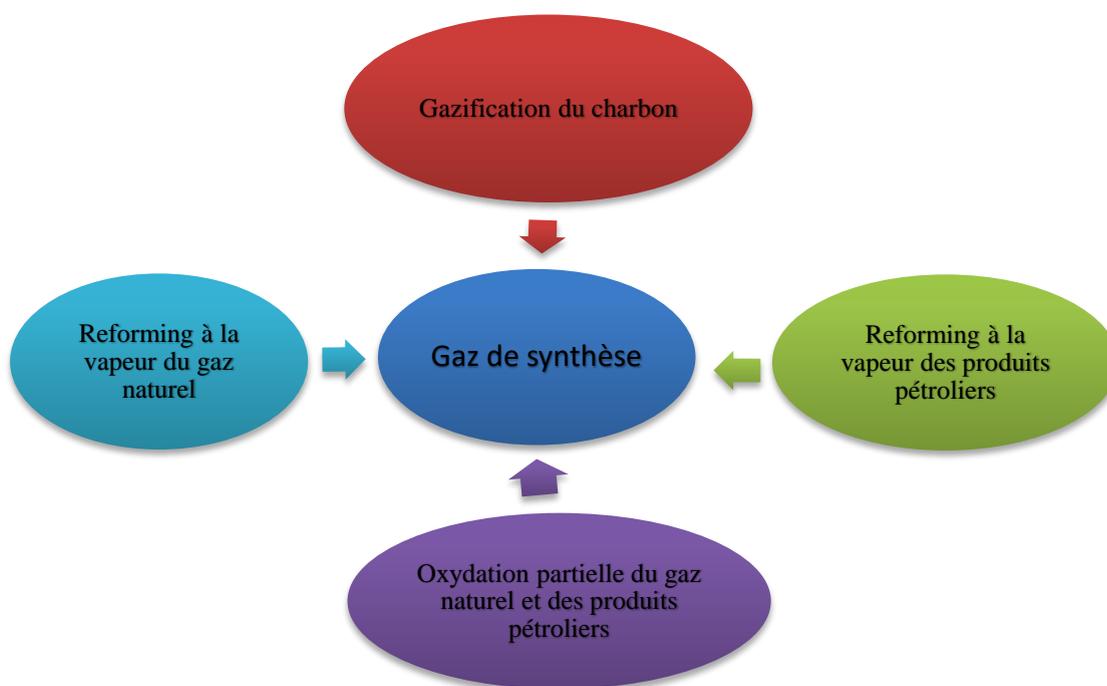


Figure I.7 : Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse. [9]

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'exothermicité 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 CO_2 au mélange du gaz de synthèse peut augmenter la capacité de production du méthanol en compensant l'excès de H_2 . Le 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 CO/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.4.4 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.5 Catalyseurs industriels

I.5.1 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 résisté 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.5.2 Les systèmes à base de cuivre

La principale innovation qui a permis la généralisation des conditions opératoires moins sévères provient des catalyseurs utilisés pour la réaction [14]. Les catalyseurs ZnO/Cr_2O_3 ont été supplantés par les catalyseurs à base de cuivre, obtenus par coprécipitation et connus par leurs excellentes performances, mais ils sont à l'origine très sensibles à certains poisons catalytiques, en particulier aux dérivés soufrés et halogénés [15]. C'est l'amélioration des procédés de purification du gaz de synthèse qui a permis d'industrialiser la nouvelle génération de catalyseurs. La meilleure activité des catalyseurs à base de cuivre par rapport à l'ancienne génération permet, grâce à un fonctionnement à des conditions nettement moins sévères (240 à 270°C, 50 à 100 bars), une meilleure rentabilité économique globale et une réduction de la consommation énergétique de l'unité. En outre, la meilleure sélectivité de ces catalyseurs ainsi que la diminution de la température permettent de réduire significativement la quantité et la variété des co-produits de la réaction, ce qui simplifie l'étape de purification du méthanol. La société JM (ex *Imperial Chemical Industries*) a commercialisé la première unité industrielle à Taiwan en 1970 et la dernière unité fonctionnant à haute température et haute pression a fermé au milieu des années 1980.

I.5.3 Catalyseur de synthèse du méthanol (CP1/Z Arzew)

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

Type	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
Forme	Granules
Dimensions (mm)	5.4 de diamètre, 3.6 de hauteur (ENIP ARZIW)
Couleur	Noir
Densité de la particule (Kg/m³)	1500
Densité apparente de la particule (Kg/m³)	1200
Fraction du vide de la particule	0.24
Facteur de tortuosité	3
Durée de vie (ans)	2

Généralement, les catalyseurs à base de cuivre contiennent 50 à 75% de CuO, 15 à 35% de ZnO, 5 à 20% d'Al₂O₃ 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 Cu⁰ qui constitue la phase active du catalyseur:



I.5.4 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 de 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 270C°, le frittage d'oxyde de zinc peut également avoir lieu à des températures supérieures à 300C°. 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 CO₂/CO conduit à une désactivation permanente du catalyseur Cu-Zn.

I.6 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.6.1 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 400C°). 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.6.2 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 270C°, 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.6.2.1 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 niveaux, 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* JM en 2002. [14]

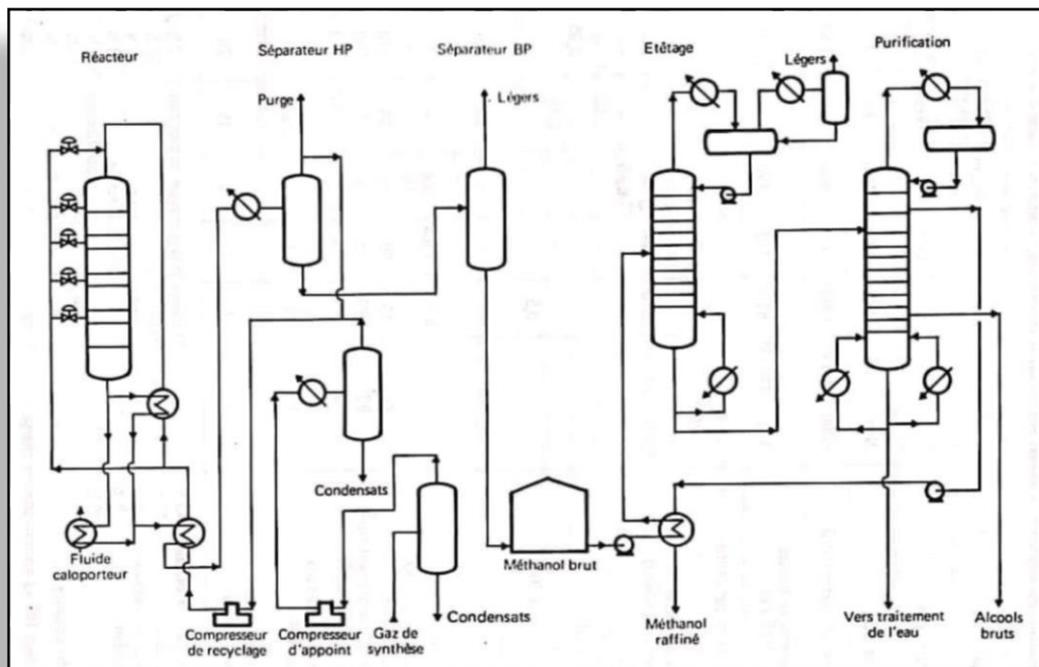


Figure I.8: Schéma de l'installation de la synthèse du méthanol par procédé ICI. [15]

I.6.2.2 Lurgi

Deux réacteurs sont mis en œuvre : 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 % Al₂O₃ [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.

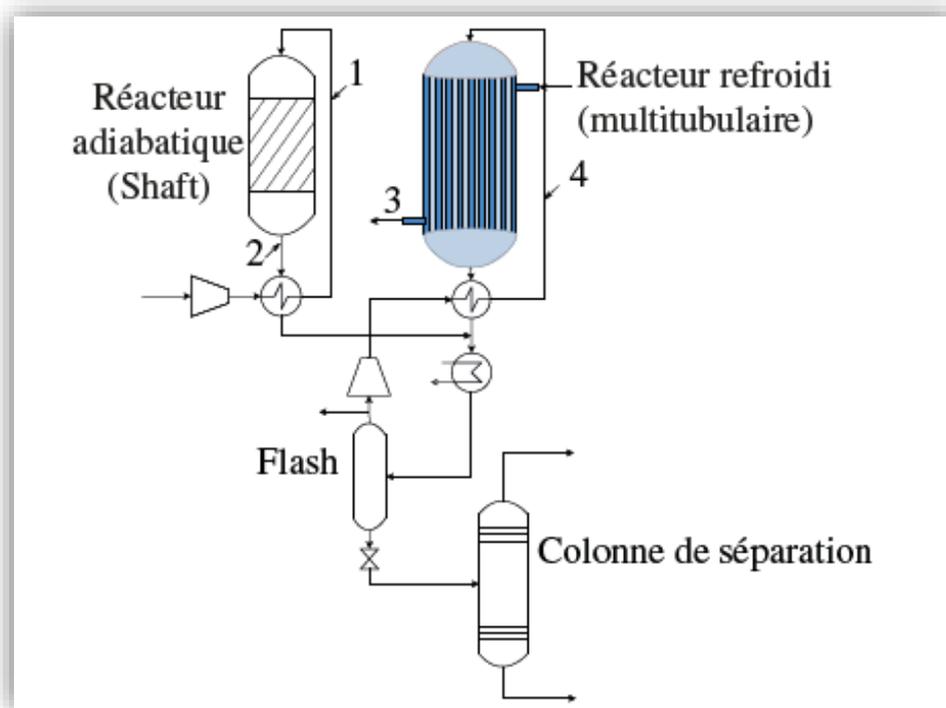


Figure I.9: Schéma réacteurs décrits dans le brevet Lurgi US5631302. [2]

La figure I.10 représente le schéma d'une unité de production du méthanol fonctionnant selon le procédé Lurgi.

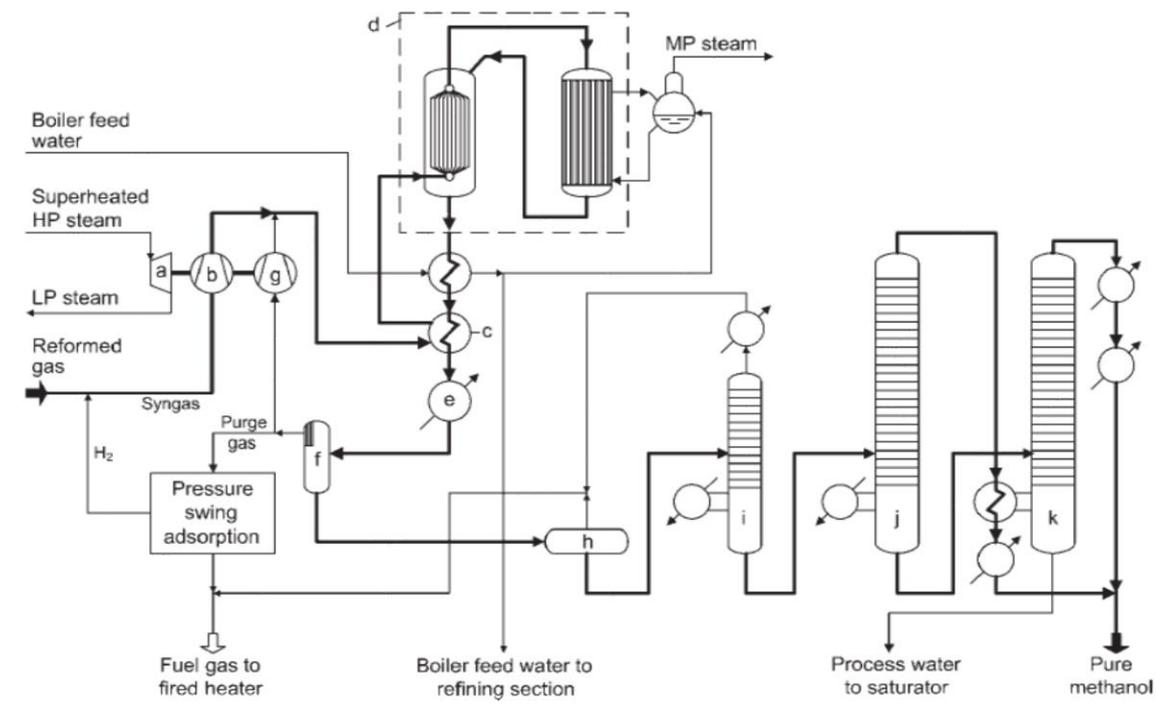


Figure I.10: Production du méthanol, procédé Lurgi.

I.6.2.3 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 du réacteur s'appliquerait de préférence aux installations de grande capacité, du débit élevé du gaz avec de faibles pertes de charge. [16]

I.7 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 œuvre. 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.

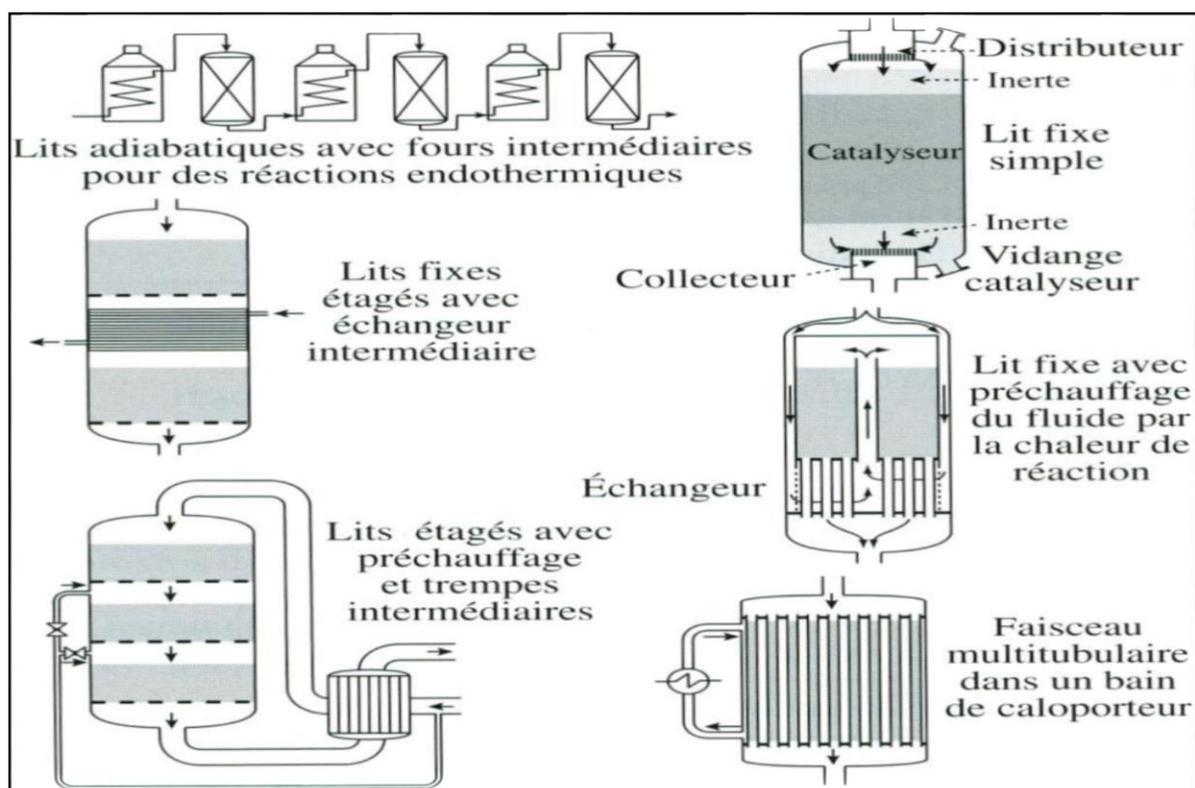


Figure I.11: Réacteurs catalytiques à lit fixe.

I.8 Économie du méthanol

I.8.1 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.8.2 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.

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

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

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.8.3 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.

Tableau I.6: Principaux producteurs du méthanol dans le monde en 2022. [21]

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

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.

Tableau I.7: La production du méthanol dans les régions d’activité du Methanex.

Trimestre	1 ^{er} (2020)		1 ^{er} (2019)	4 ^{ème} (2019)
Région d’activité	Capacité d’exploitation (milliers de tonne)	Production (milliers de tonne)	Production (milliers de tonne)	Production (milliers de tonne)
Nouvelle-Zélande	550	443	513	437
États-Unis (Geismar)	500	530	480	405
Trinidad	500	429	456	429
Chili	430	319	373	241
Egypte (50% d’intérêt)	158	133	151	141
Canada (Medicine Hat)	150	153	151	155
	2288	2007	2124	1808

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]

I.8.4 Demande mondiale en méthanol

La demande chinoise en méthanol est en forte progression depuis 2002. [2] 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.

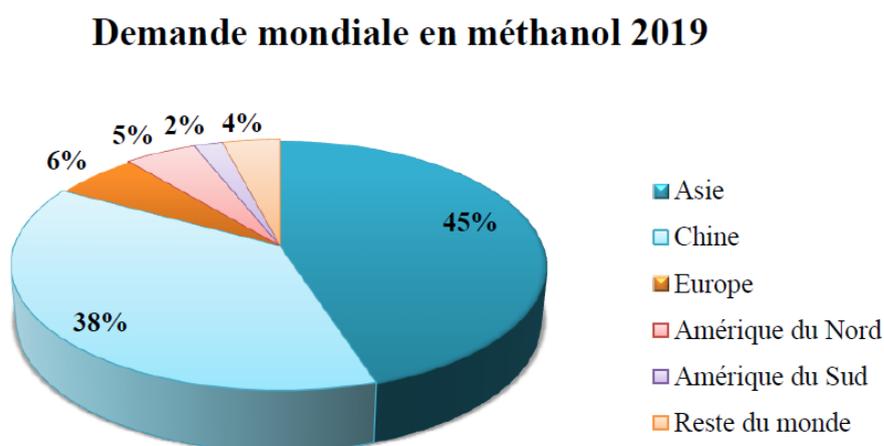


Figure I.12: Demande mondiale en méthanol, l'an 2019.

I.8.5 Prix du méthanol

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

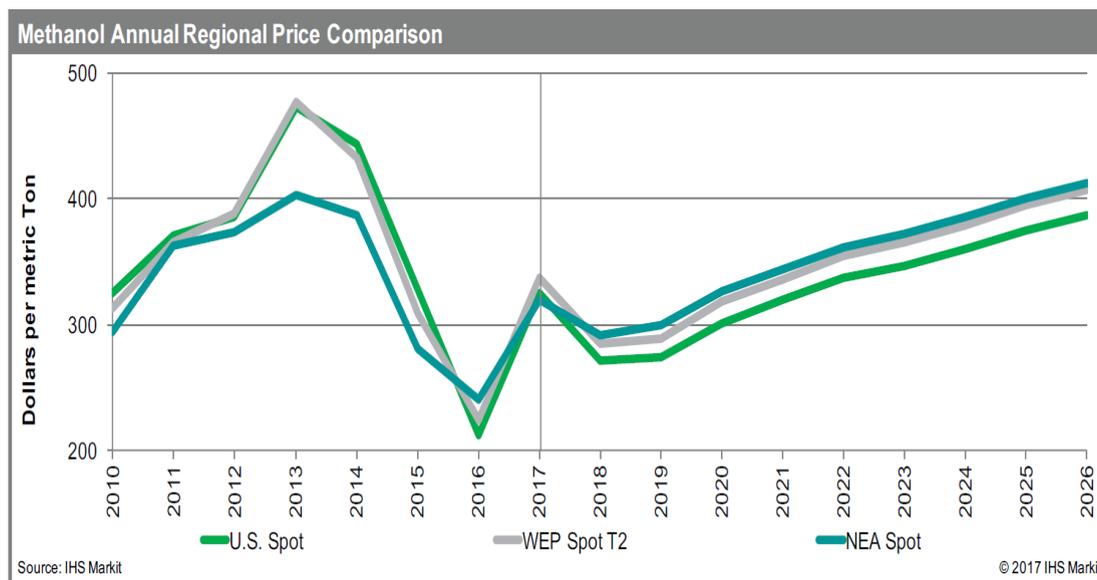


Figure I.13: Evolution du prix du méthanol dans le monde entre 2002 et 2026. [9]

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).

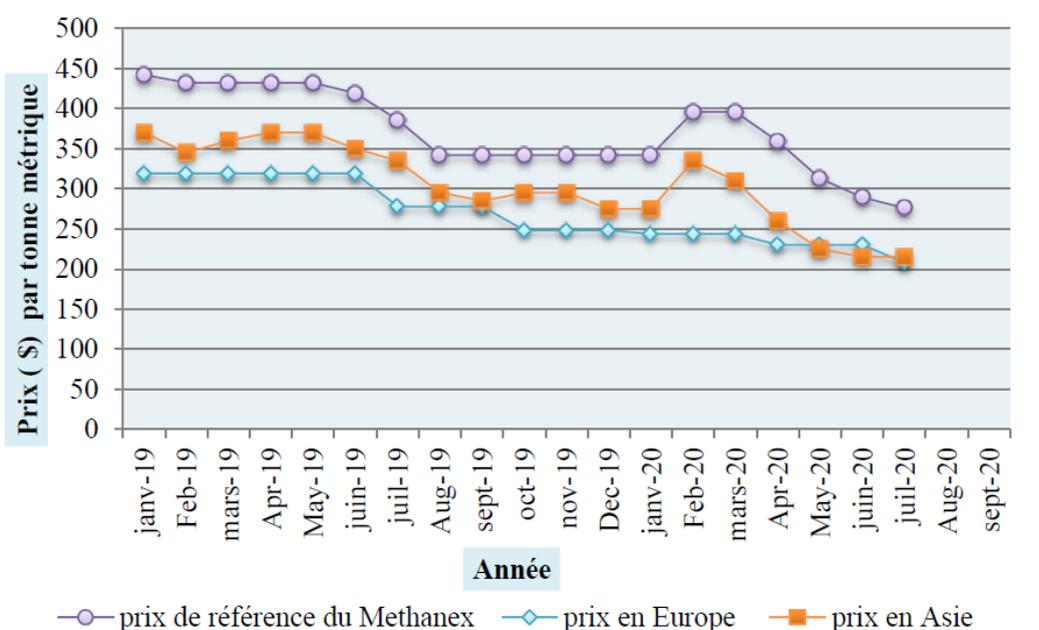


Figure I.14: Evolution du prix du méthanol produit par Methanex en Europe et en Asie et le prix de référence entre 2019 et 2020.

I.8.5 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 :

Tableau I.8: Commercialisation du méthanol produit par le CP1/Z entre 2020 et 2021. [23]

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

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

I.9 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 :

La Distillation

II.1 Introduction

La distillation, souvent appelée rectification, est de loin la technique la plus importante pour séparer des mélanges de fluides dans les industries de process. Environ 95 % de toutes les séparations liquides sont effectuées par des procédés de distillation. Ce rôle exceptionnel est fondé sur le fait que la distillation est la seule technique de séparation capable de fractionner un mélange de fluides à des constituants purs. Les inconvénients de la distillation sont un risque de dégradation thermique des fractions à séparer et une forte demande énergétique.

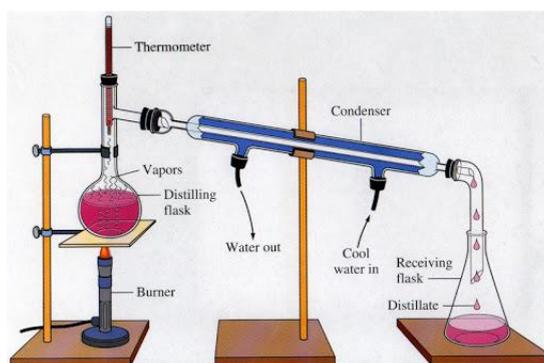


Figure II.1 : Séparation de deux fluides utilisant la distillation.

La distillation utilise un très simple principe qui se compose de trois étapes. Premièrement, la génération d'un système biphasé, deuxièmement, transfert de masse à travers l'interface et troisièmement, séparation des deux phases. Ce principe est très efficace et, par conséquent, il est également appliqué à d'autres procédés de séparation. Cependant, dans la plupart des autres procédés de séparation, par ex. absorption, adsorption et extraction, le système biphasique est créé par l'ajout d'une substance externe (solvant) à éliminer plus tard dans le procédé par une séparation supplémentaire. Dans la distillation cependant, les deux phases (vapeur-liquide) sont générées par un apport de chaleur qui peut être facilement séparé ultérieurement.

La distillation, du latin. «Destillare » qui veut dire goutte à goutte est une technique très ancienne datant du premier siècle apr. J.-C. Aujourd'hui, la distillation est très développée, elle se repose sur des lois fondamentales : (thermodynamique, équilibre vapeur-liquide), la conception des procédés ainsi que les équipements (colonnes garnies, colonnes de plateau). Des colonnes de distillation qui vont jusqu'à 10 m de diamètre et 100 m de hauteur peuvent être conçues, construites et exploitées en toute sécurité. Ils dominent l'image de nombreux sites industriels, par ex. usines chimiques ou raffineries de pétrole. [24]

II.2 Historique

La distillation a été importante pour l'humanité depuis les premières civilisations ; les produits distillés ont déterminé et influencé les développements culturels à travers le monde. Des exemples importants de tels produits sont l'alcool éthylique et l'essence. De nombreux esprits brillants ont travaillé sur le développement de procédés et d'appareils jusqu'à nos jours.

Inventée par des prêtres ou artisans inconnus en Mésopotamie il y a 5500 ans, la première conception a eu lieu en Alexandrie avec l'École des alchimistes, qui a systématiquement collecté les connaissances et étudié de nouvelles applications. En Chine, au Japon, en Inde ou en Mongolie, la distillation était connue dans l'Antiquité et s'est développée à un certain art. Au début du Moyen Âge, les connaissances se sont répandues par les Arabes vers les villes du sud de l'Europe et puis toute l'Europe et étaient utilisées pour concevoir l'alcool buvable, des produits médicaux et des parfums. L'invention de l'impression de livres a donné un nouvel élan à la collecte et à la diffusion des connaissances et était la base des travaux scientifiques systématiques dans les laboratoires. La révolution industrielle a lancé une gigantesque attraction du marché pour les produits de masse, tels que les acides minéraux ou l'alcool buvable, ainsi qu'une poussée technologique distinctive de nouveaux matériaux, méthodes de fabrication et applications.

II.3 Généralités sur la distillation

II .3.1 Définition

La distillation est un procédé de séparation d'un mélange de constituants liquides dans le but d'obtenir une phase vapeur riche en constituants plus volatils appelée distillat et une phase liquide riche en constituants non volatils appelée résidu en utilisant comme agent de séparation la chaleur et qui s'effectue dans une colonne de distillation.

II.3.2 Avantages de la distillation

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]

II.3.3 Inconvénients de la distillation

La distillation a un rendement énergétique faible et il est nécessaire que les composés soient thermiquement stables à leur température d'ébullition, Elle n'est pas très intéressante pour des 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]

II 3.4 Facteurs favorisant le choix de la distillation

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.

II.3.5 Types de distillation**➤ Distillation en continu**

La plupart des colonnes de distillation utilisées dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques fonctionnent en continu, et en régime permanent pour lequel les paramètres sont constants dans le temps.

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 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 continu 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]

II.3.6 Types de distillation 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 lieux 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 repartis 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]

II.4 Description de la colonne de distillation

Dans une colonne de rectification le contact entre les deux phases liquide vapeur conduit à un échange des constituants, les plus volatils s'accumulent dans la vapeur et sont éliminés au sommet de la colonne alors que les éléments lourds passent en phase liquide et ils sont soutirés au fond de la colonne, cette répartition des constituants entre les deux phases se traduit entre la tête et le fond de la colonne par un gradient de température qui dérive directement du gradient de concentration.

L'échange réciproque de constituants d'une phase vers l'autre par diffusion conduit à un équilibre théorique.

Un tel système en équilibre constitue un étage théorique, il est caractérisé par des relations entre les concentrations des constituants dans chaque phase traduisant ainsi une sélectivité élémentaire de fractionnement. [27]

II.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) où 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]

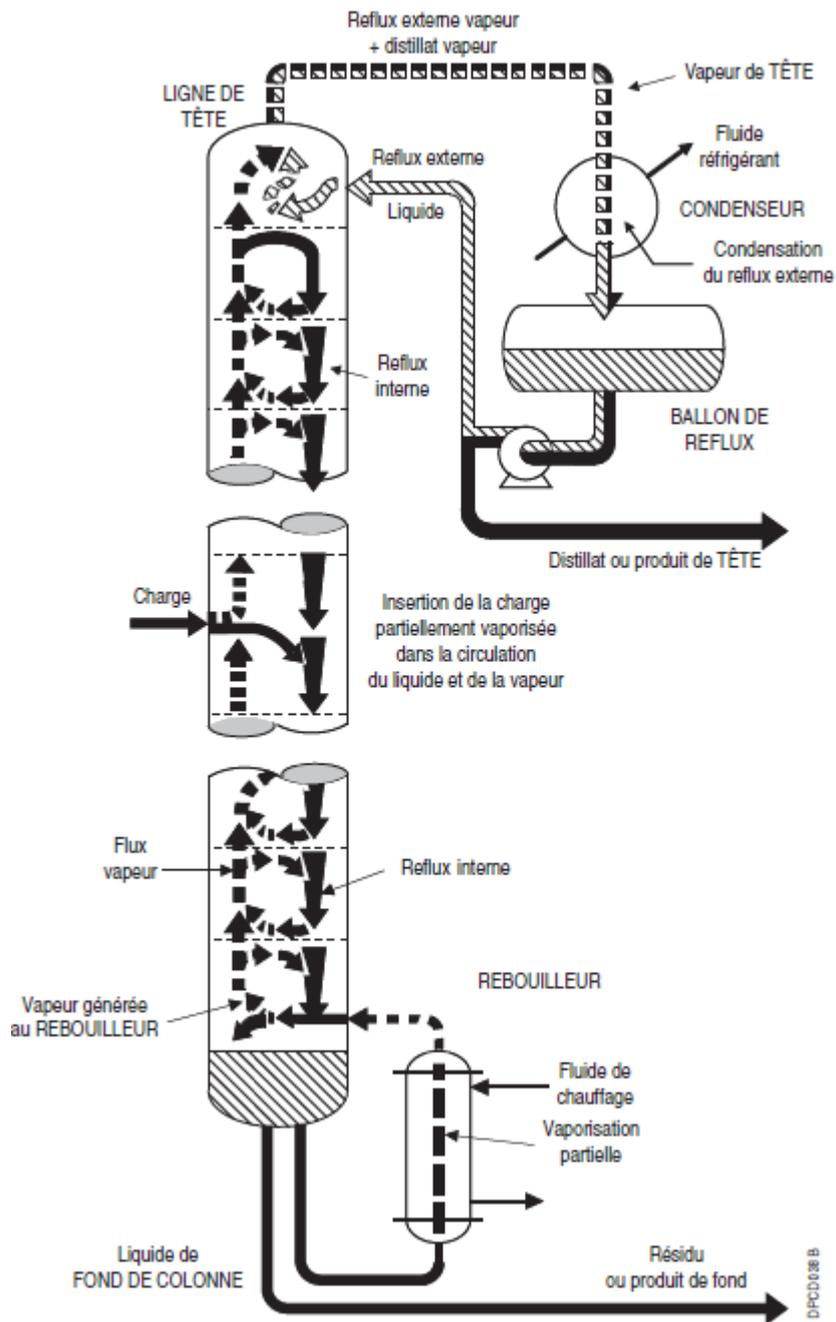


Figure II.2 : Schéma de la colonne de distillation.

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 réparties 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 pétrochimique, les colonnes de distillation sont largement présentés, 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.

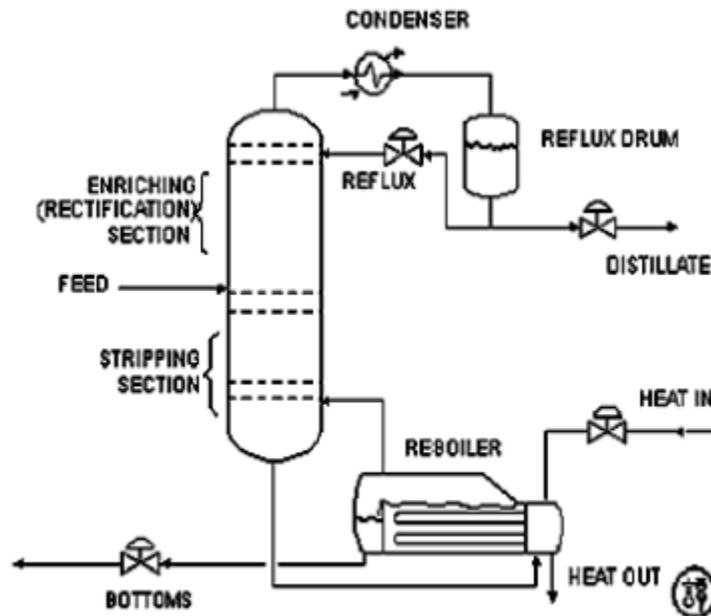


Figure II.3 : Schéma d'une colonne de distillation.

II.4.2 Principe de fonctionnement d'une colonne de distillation

La colonne de distillation est un appareillage cylindrique, vertical, constitué de plateaux ou de garnissage. Pour assurer le contact intime entre les deux phases sur chaque plateau il y a barbotage de la vapeur dans la couche liquide afin de permettre le bon transfert de matière et d'énergie entre les deux phases et atteindre l'état d'équilibre.

Sur le long de la colonne les vapeurs s'enrichissent d'un plateau à un autre, de bas en haut en élément le plus volatil et Le liquide s'enrichi en élément le moins volatil de haut en bas. Pour avoir en tête de la colonne un distillat D, de composition YD et en bas ; un résidu R de composition XR. [27]

II.4.3 Classification des colonnes de distillation

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

II.4.3.1 Les colonnes à garnissages

Dans les colonnes garnies, le transfert de matière s'effectue à la surface du liquide sans occlusion appréciable de bulles gazeuses. L'efficacité d'un tel dispositif est donc directement liée à la surface offerte par le film liquide.

Avec des garnissages, le contact entre les phases devient continu tout le long de la colonne. Les performances de cette technologie dépendent de sa capacité à disperser les flux liquide et vapeur afin de maximiser la surface de contact et à éviter la formation de courts-circuits préjudiciables.

[29]

II.4.3.1.1 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 de particules solides dans la phase liquide ou gazeuse.
- la surface effective de contact de garnissage diminue. Si le débit du liquide diminue.
- Les colonnes de petit diamètre et de grande hauteur nécessitent l'installation de ré distributeurs de liquide.

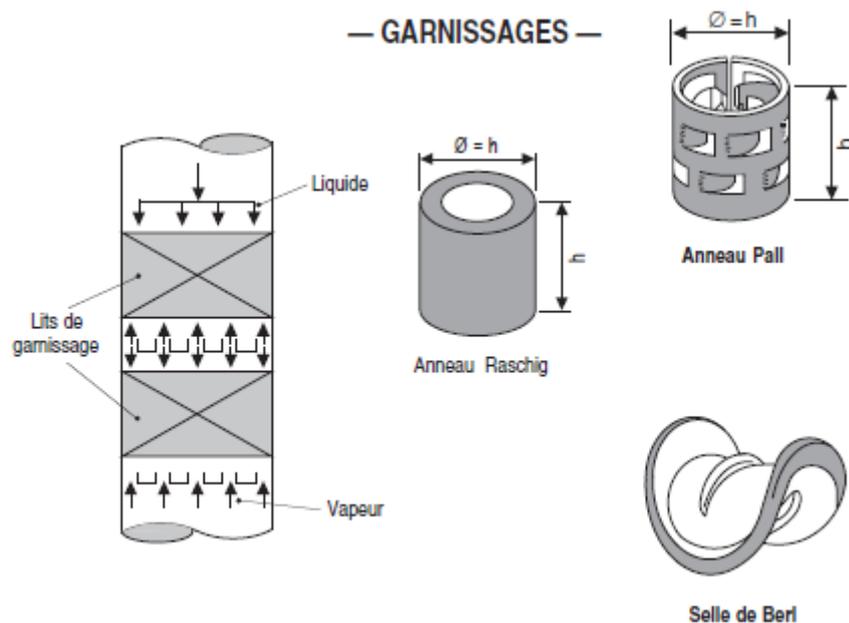


Figure II.4 : Colonne à garnissages.

II.4.3.1.2 Différents types de garnissages

Le nombre de types de garnissages inventés depuis une cinquantaine d'années est impressionnant. Nous avons dû limiter l'énumération aux principales productions dont les caractéristiques ont été diffusées par les constructeurs et recoupées par des résultats d'exploitation.

Ces dix dernières années ont été marquées par l'apparition de programmes de calcul sur micro-ordinateurs (diffusés par les constructeurs Norton et VFF) et par le développement des garnissages structurés.

Une liste non exhaustive des principaux constructeurs et (ou) fournisseurs de garnissages est donnée dans la fiche documentaire.

Dans ce qui suit, les principales caractéristiques des garnissages seront exprimées dans les unités légales du Système International (SI). Toutefois les valeurs en unités anglo saxonnes ou d'utilisation courante seront quelquefois utilisées (avec leur conversion en unités SI indiquée entre parenthèses. [29]

II.4.3.1.2.1 Garnissages en vrac**1 - Anneaux Raschig**

Ce sont des manchons cylindriques de hauteur égale au diamètre extérieur (dimension nominale). Le choix du matériau est extrêmement vaste : céramique (grès ou porcelaine), graphite, métaux et alliages, plastiques et verres. Les dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 102 mm (1/4 à 4 in). [29]

2 - Anneaux Pall

La surface intérieure d'un anneau Raschig se révèle beaucoup moins accessible au mouillage que sa surface extérieure, d'où l'idée de ménager des fentes transversales dans les parois en repoussant

la matière à l'intérieure. Les anneaux Pall ainsi constitués permettent de réduire le volume de garnissage à mettre en œuvre, pour une opération donnée, d'environ 30 à 40 %. Ces anneaux, de plus en plus répandus, existent en céramique, métaux et plastiques ; les dimensions nominales courantes vont de 15,9 à 76 mm (5/8 à 3 in). [29]

3 - Selles de Berl

Ces corps ont une forme dérivée du paraboloïde hyperbolique avec renforcement des arêtes et adjonction de nervures. Cette forme assure au lit une structure enchevêtrée provoquant un autoblocage qui diminue la poussée exercée par la charge sur les parois de la colonne. On constate également une amélioration de l'homogénéité de la fraction de vide. Le volume à mettre en œuvre pour une opération déterminée est sensiblement de 20 % inférieur à ce qu'il serait avec des anneaux Raschig. La production, essentiellement en céramique ou en plastique, s'effectue par moulage. Les dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 76 mm (1/4 à 3 in). [29]

4 - Selles Intalox

La forme générale de ces corps est celle d'un demi-tore engendré par un demi-cercle dont la concavité est tournée vers l'extérieur. Leur production, essentiellement en céramique ou en plastique, peut être obtenue par extrusion.

L'emboîtement des selles Intalox est moins marqué que celui des selles de Berl, c'est à la fois un avantage (meilleure porosité de la charge, diminution des points de contact générateurs

d'angles morts) et un inconvénient (moins bonne stabilité d'où poussée latérale plus importante). En première approximation, le volume à mettre en œuvre pour une opération déterminée est le même qu'avec des selles de Berl. [29]

5 - Garnissages en vrac actuels

On peut admettre que l'anneau Pall est le prototype des garnissages modernes apparus dans les années quatre-vingts. Les ouvertures dans les parois des anneaux Pall sont encore relativement modestes.

- Sur les anneaux récents en métal ou en plastique : anneaux Hy-pak de Norton.
- anneaux Ralu-ring de Raschig, Higflow de Rauschert et V-pack de VFF,

Plus de la moitié de la surface latérale est évidée.

Les selles ont suivi la même évolution : les Super-Intalox de Norton, en céramique ou en plastique, et les Super-Torus de Raschig, en plastique, sont ajourés.

La selle IMTP de Norton en métal est, vis-à-vis de la selle de Berl, ce qu'est l'anneau Hy-pak vis-à-vis de l'anneau Raschig.

Le trait d'union entre les garnissages actuels semble donc la recherche de corps qui présentent :

- une fraction de vide superficiel aussi élevée que possible en conservant cependant une surface volumique égale à celle des corps classiques dont ils dérivent.
- une structure favorisant la formation de gouttes (dont la surface participe également au transfert de masse).

Les garnissages modernes présentent une perte de pression par hauteur équivalente à un plateau théorique $\Delta p/HEPT$ de l'ordre de huit fois plus faible que celle observée avec des plateaux à clapets, mais cela au prix d'une flexibilité (rapport de la capacité minimale à la capacité nominale) réduite de moitié. [29]

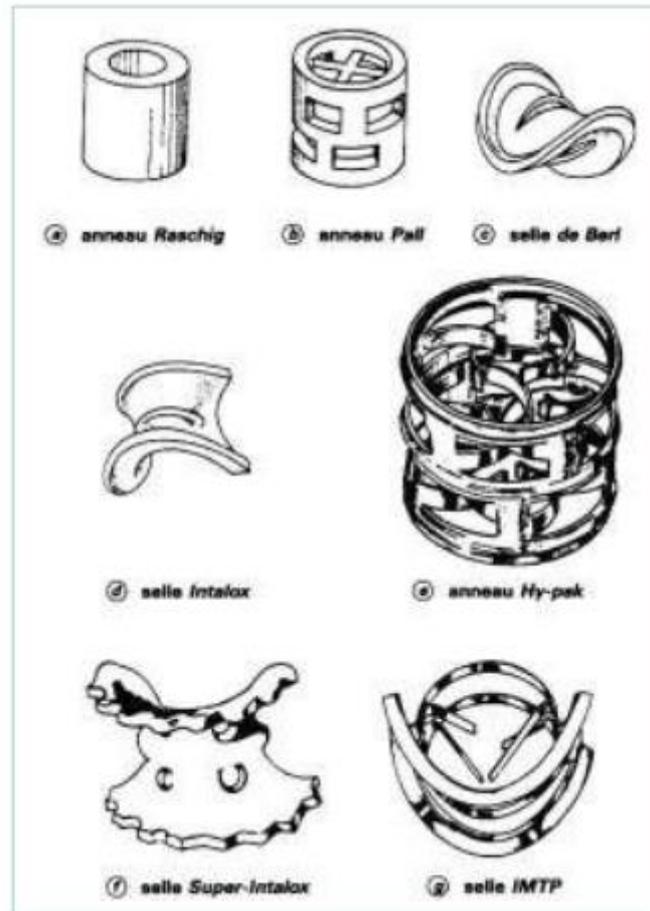


Figure II.5 : Différents types de garnissage en vrac. [29]

II.4.3.1.2 Garnissages systématiques

1 - Anneaux ordonnés

Les empilages d'anneaux ordonnés sont souvent utilisés comme premières couches interposées entre une grille formée de poutres et le garnissage en vrac. Cette disposition est particulièrement recommandée pour les colonnes de grand diamètre lorsque la charge de garnissage est importante ou lorsque les problèmes de corrosion requièrent une grille briquetée. L'emploi d'anneaux ordonnés comportant un cloisonnement simple ou multiple se révèle alors intéressant pour augmenter la surface d'appui :

- du garnissage en vrac sur les anneaux ordonnés.
- des couches d'anneaux ordonnées les unes sur les autres.
- des anneaux ordonnés sur la grille support briquetée.

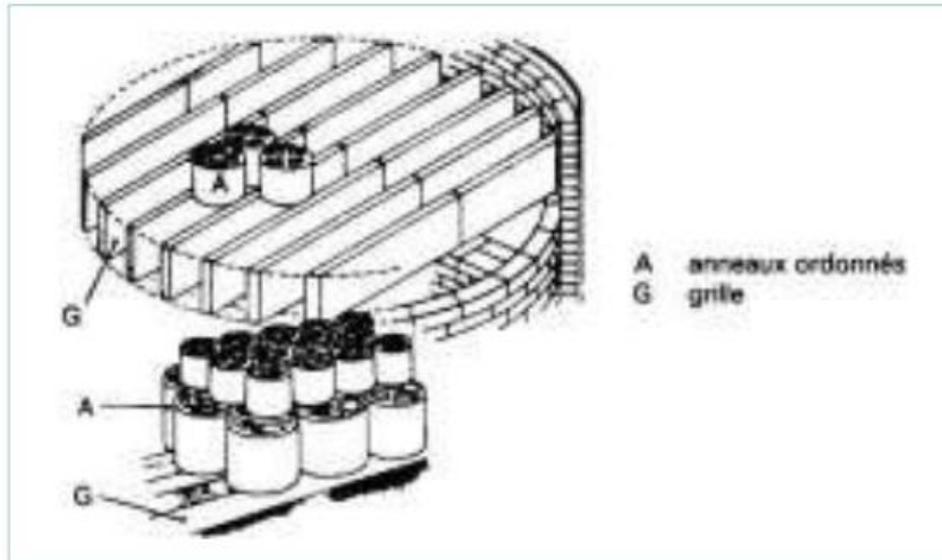


Figure II.6 : Interposition d’anneaux ordonnés entre une grille et du garnissage en vrac. [29]

Les empilages entièrement constitués d’anneaux ordonnés sont rares en distillation, ils sont par contre utilisés dans les installations de lavage de gaz sales. Dans une telle conception, l’augmentation de la surface de contact par un cloisonnement droit se révèle intéressante alors que nous avons vu qu’elle était illusoire pour des anneaux en vrac. L’anneau Lessing est un anneau Raschig possédant une cloison interne droite. L’anneau à croix de partition possède deux cloisons internes perpendiculaires.

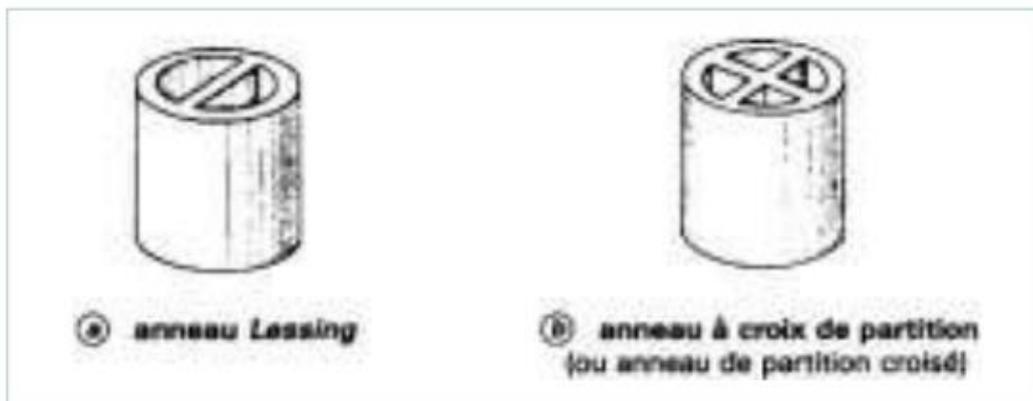


Figure II.7 : Différents types d’anneaux ordonnés.

2 - Matelas

Ils sont obtenus par juxtaposition de bandes de tissus métalliques ou plastiques gaufrées. Les ondes de gaufrage forment des canaux inclinés à 45° parfois simples, plus souvent en chevrons. Les éléments, de 0,1 à 0,15 m (4 à 6 in) de hauteur, sont cylindriques, d'une seule pièce pour un diamètre inférieur ou égal à 0,3 m (1 ft), en plusieurs pièces pour des diamètres supérieurs.

Ces garnissages dérivent directement des matelas dévésiculeurs (demister) et sont caractérisés par :

- une masse volumique apparente faible.
- une surface volumique élevée.

Associées à un facteur de garnissage satisfaisant. [29]

3 - Garnissages structurés

Ce sont des éléments autoporteurs formés de canaux inclinés à 30 ou 45° sur la verticale, le diamètre hydraulique de ces canaux est variable depuis environ 0,01 m suivant les produits ; ces canaux peuvent être éventuellement munis de perforations. Ces éléments sont fournis en acier, en plastique ou en céramique.

Ces garnissages, conçus initialement pour des distillations sous vide poussé, jusqu'à communément 2 500 Pa (soit 19 mm Hg), pour lesquelles ils semblent avoir conquis le marché, progressent également dans le domaine des distillations et des absorptions à pression atmosphérique. [29]

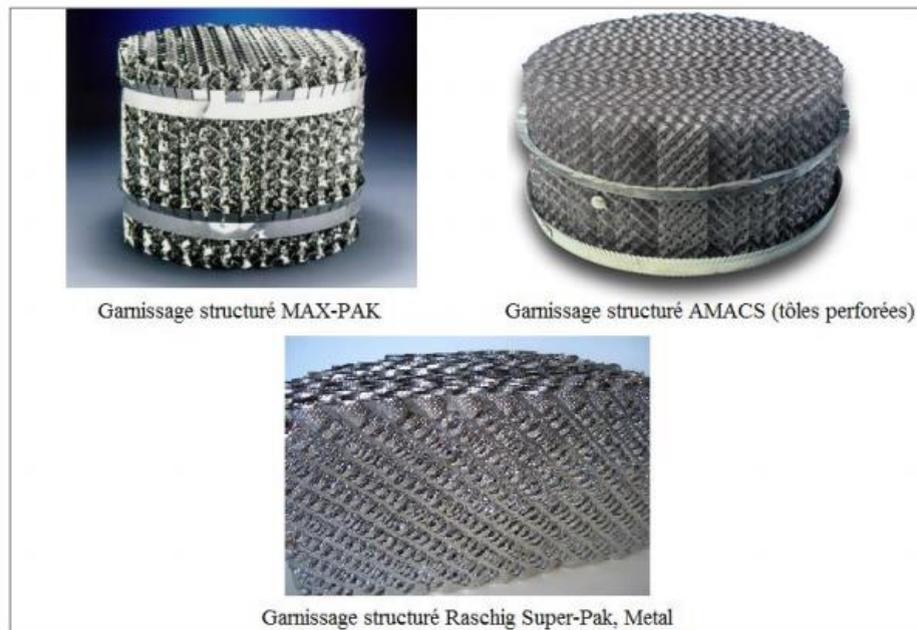


Figure II.8 : Exemples de garnissages structurés. [29]

II.4.3.1.3 Construction des colonnes garnies

- Le fonctionnement d'un lit de garnissage dépend fondamentalement : [29]
 - de la distribution du liquide et du gaz.
- du choix d'une dimension nominale du garnissage compatible avec le diamètre intérieur de la colonne.
- du soin apporté à la mise et au maintien en place de la charge.

II.4.3.1.3.1 Support du garnissage et distribution de la phase gazeuse

Chaque lit de garnissage est supporté par un système de grille distributrice.

En l'absence d'une pré couche d'anneaux ordonnés, une grille distributrice doit comporter des mamelons ou des ondes afin d'assurer l'injection du gaz dans les différentes directions des chenaux qui s'offrent entre les éléments de garnissage en contact avec la grille. Ces dispositions augmentent également la résistance mécanique de la grille. La théorie de l'engorgement au sein du garnissage, est désormais bien connue, mais on oublie encore trop souvent qu'un engorgement peut tout aussi bien s'amorcer au niveau du supportage. Il est donc fondamental de vérifier qu'une grille distributrice offre, associée avec le garnissage qu'elle supporte, une fraction de vide superficiel au moins égale à celle du garnissage seul. [29]

II.4.3.1.3 .2 Distribution de la phase liquide et fixation du garnissage

La phase liquide doit traverser le lit de garnissage sous forme d'un ruissellement en l'absence de cascades. La quantité de liquide qui excède la quantité maximale acceptable par le film est chassée par le gaz vers les parois de la colonne ; au voisinage des parois, le liquide trouve une zone de moindre turbulence dans laquelle il poursuit sa chute en cascade alors qu'il peut exister au centre de la colonne des régions où le garnissage n'est pas assez mouillé pour offrir un film continu. L'existence d'une cascade à faible surface volumique dans une zone de faible turbulence et celle de surfaces sèches dans les zones de forte turbulence sont deux phénomènes notablement défavorables à l'échange de masse entre phases.

Les garnissages actuels se distinguent des garnissages conventionnels par un gouttage important d'une partie de la surface d'un élément sur une autre partie du même élément ou sur le suivant pour y reformer un film. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec un écoulement en une cascade qui ne peut se résorber en un film à partir de ses points de chute. [29]

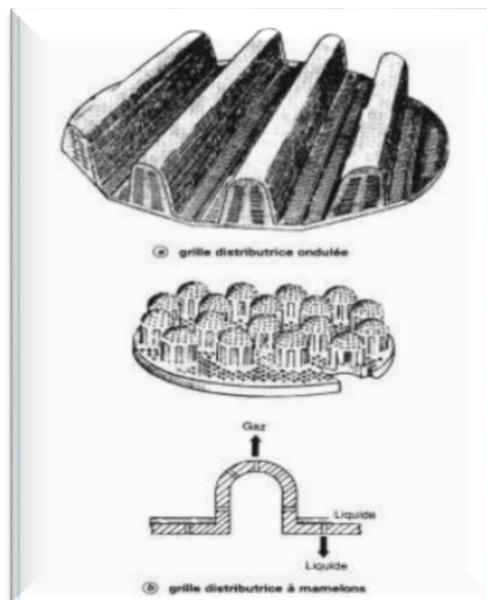


Figure II.9 : Différents types de grilles distributrices [29]

II.4.3.2 Colonnes à plateaux

Les colonnes à plateaux sont utilisées pour réaliser un contact entre une phase gazeuse et une phase liquide de façon à amener celles-ci le plus près possible de l'état d'équilibre. Les transferts de matière et de chaleur entre les phases sont d'autant plus importants que la surface de contact

et la turbulence des phases sont plus grandes. Les colonnes à plateaux ont été mises au point pour la distillation, opération dans laquelle la résistance au transfert de matière est plus importante dans la phase vapeur que dans la phase liquide. Les plateaux sont donc conçus pour assurer une dispersion de la phase vapeur au sein du liquide. Les colonnes à plateaux sont utilisées avec un égal succès en distillation et en absorption. Dans l'immense majorité des cas, on utilise directement l'énergie de pression de la vapeur pour disperser les phases l'une dans l'autre. Dans tous les cas, on profite de la gravité pour le mouvement de la phase liquide qui a toujours lieu de haut en bas.

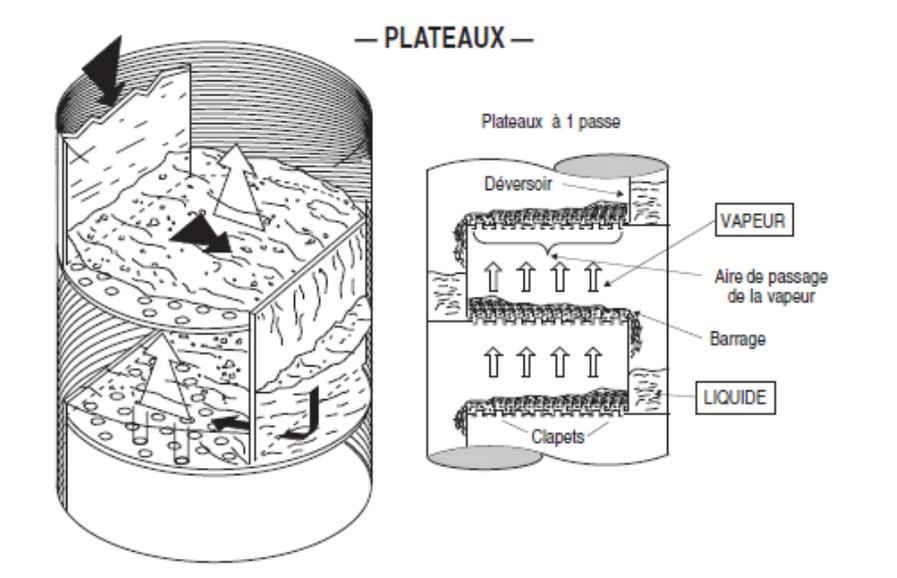


Figure II.10 : Colonne à plateaux.

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.

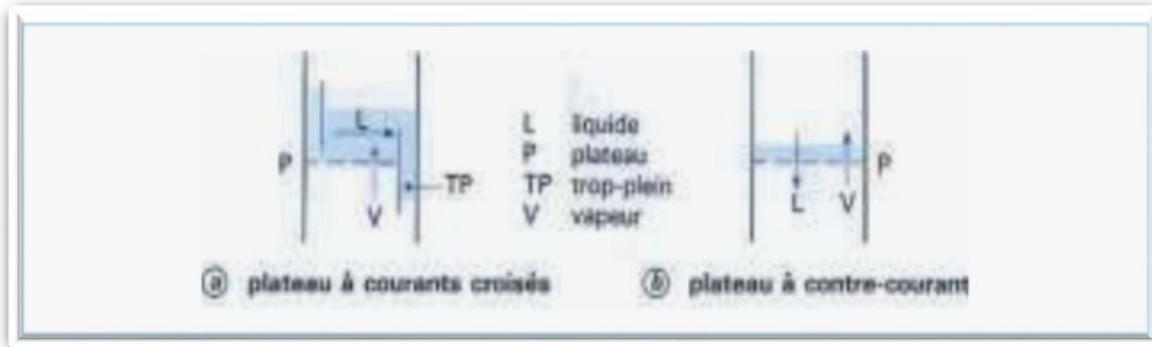


Figure II.11 : Types de plateaux selon l'écoulement des phases. [30]

II.4.3.2.1 Généralités sur le fonctionnement d'un plateau

Le plateau est 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.

Considérons une colonne à plateaux à clapets et commençons à faire circuler du liquide. Comme il n'y a pas de débit vapeur, les clapets sont fermés et à l'étanchéité près de ces clapets, le liquide circule selon le même chemin en fonctionnement normal. Supposons le liquide dans la descente alimente le plateau ;

Soit M_0 son niveau comme le montre la figure II.12, en passant de la descente dans l'aire de travail; ce niveau est ramené à M_1 . La différence ($M_0 - M_1$) représente la transformation de l'énergie potentielle du liquide. Energie nécessaire à la circulation du liquide, ainsi que la perte de charge subie au passage dans l'aire de travail. Arrivé près du déversoir, le niveau liquide tombe à M_2 la différence ($M_1 - M_2$) appelée gradient hydraulique, représente la perte de charge due à la traversée du plateau. Le liquide atteint alors le haut de déversoir au niveau M_3 qui est supérieur à M_2

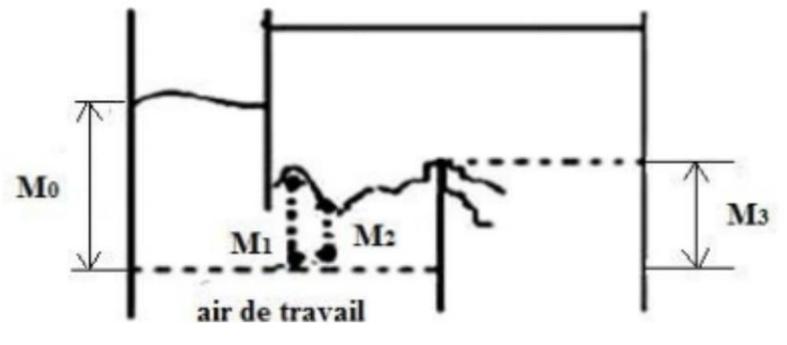


Figure II.12 : fonctionnement d'un plateau

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]

II.4.3.2.2 Classification des plateaux

On trouve dans l'industrie plusieurs types de plateaux :

II.4.3.2.2.1 Les plateaux à clapets ou à soupapes

Ce type de plateaux est relativement nouveau, leur construction est similaire à celle des plateaux à cloches. L'ouverture des clapets (ou soupapes) peut être modifiée selon le débit de la phase vapeur, ce type de plateaux peut donc fonctionner sous un large intervalle de débits. En raison de leur flexibilité et de leur prix, les plateaux à soupapes ont tendance à remplacer les plateaux à calottes.

II.4.3.2.2.1 Les avantages et Les inconvénients des plateaux à clapet

- une bonne souplesse de fonctionnement.
- perte de charge assez faible.
- poids et prix de revient assez faible.
- montage et démontage rapide.
- l'entraînement de liquide dans le cadre de fonctionnement normal.
- Le plus grand inconvénient est le tartrage (grippage) du clapet en cas de fonctionnement avec les produits lourds. [32]

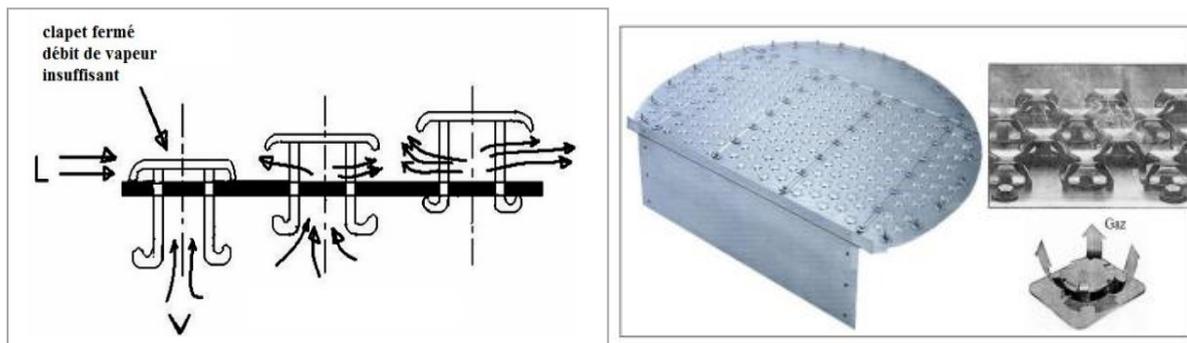


Figure II.13 : Plateau à clapets.

II.4.3.2.2.2 Plateaux perforé à déversoirs

Ces plateaux gèrent le flux liquide de manière tout à fait classique à l'aide de déversoirs par contre le passage de la vapeur est assuré de simples perforations dans les plaques formant l'aire active.

Ce type de plateaux est moins cher que les autres technologies, leur défaut majeur est leur manque de flexibilité. Un débit de vapeur trop faible laisse se développer un phénomène de pleurage important, alors qu'une élévation de débit provoque rapidement des phénomènes de l'entraînement favorisés par le fait que les jets de vapeurs ne sont pas brisés comme dans les autres technologies. Un autre intérêt des plateaux perforés est leur faible perte de charge.

Il est extrêmement important de déterminer les limites de fonctionnement entre lesquelles le plateau donne entière satisfaction.

Elles dépendent principalement du diamètre des perforations, celui-ci a été longtemps limité à 4,76 mm, mais actuellement on considère que des perforations de 1,25cm sont acceptables et

permettent de repousser les limites de l'engorgement. Le rapport entre l'épaisseur du plateau et son diamètre est compris entre 0,1 et 0,7.

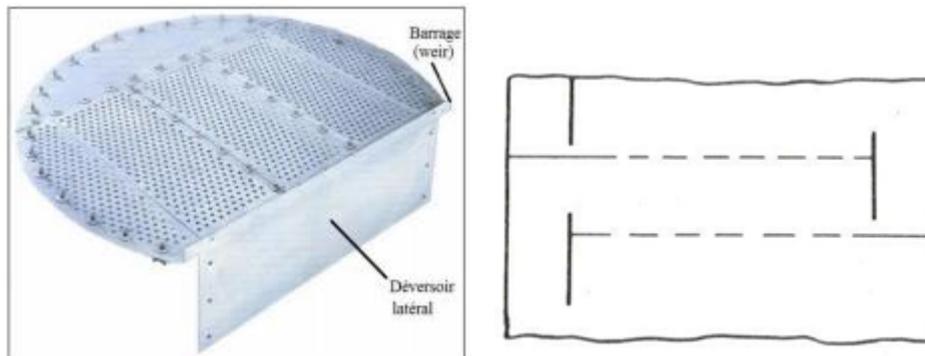


Figure II.14 : Plateau perforé à déversoir.

II.4.3.2.3 Plateaux sans déversoirs

Ces plateaux ne sont constitués que de simple plaques perforées et donc de construction peu onéreuse.

Le liquide et la vapeur s'écoulent à contre-courant par les mêmes orifices, qui peuvent être de simples trous ou des clapets fixes.

Les débits ne s'écartent pas beaucoup de ceux prévus par le calcul. Ces plateaux ont une efficacité acceptable, mais néanmoins faible car le temps de contact gaz - liquide est limité.

Ils sont réservés aux systèmes pouvant donner lieu à des encrassements ou des dépôts solides.

Tous ces plateaux qui sont construits soit en acier au carbone, soit en acier allié selon l'agressivité des produits, doivent être démontables, donc les plaques sont décomposés en éléments pouvant être introduire par un trou d'homme.

II.4.3.2.4 Plateaux à calottes

C'est le modèle le plus répandu encore aujourd'hui, il se rencontre encore dans les industries pétrolières ou chimiques. Construire en fonte moulée, il est constitué d'une plaque perforée, chaque trou étant muni d'une cheminée, celle-ci sert à guider une calotte dont la fixation est assurée par une tige et un contre-écrou.

Une centaine de forme différente de calottes ont été imaginées et conduite à une efficacité de contact plus au moins bonnes. Une certaine quantité de liquide est maintenue sur le plateau grâce à un déversoir qui assure l'écoulement du liquide vers le plateau inférieur.

- La qualité prédominante d'un plateau à calotte est sa faculté d'adaptation à une très large gamme de débits liquide et vapeur. Son utilisation est toutefois restreinte en raison de son coût élevé et des fortes pertes de charge qu'il crée dans la colonne.

On doit aussi noter la difficulté à vidanger, lors d'un arrêt le liquide retenu, et ce malgré la présence de trous spécifiques.

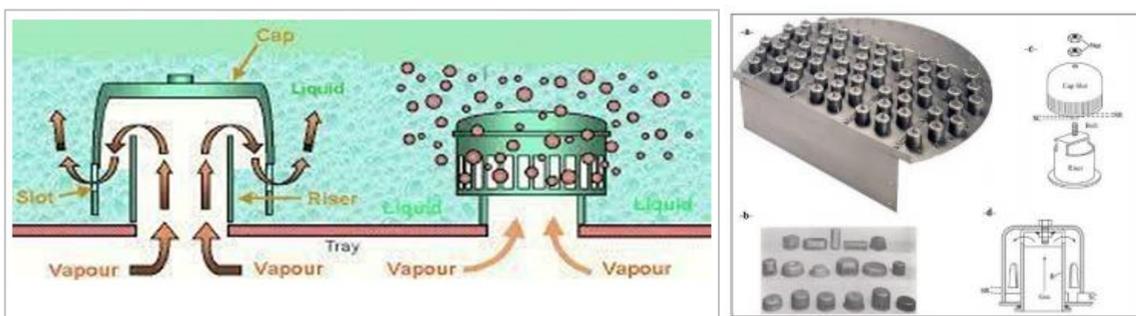


Figure II.15 : Plateau à calottes (à cloches).

II.4.3.2.2.5 Plateaux à tunnels

On peut distinguer deux types de plateaux à tunnels:

- plateaux où le liquide circule perpendiculairement aux tunnels:

La phase gaz arrive par les nombreuses cheminées circulaires comprenant un espace pour le passage du liquide, le tunnel est surélevé par rapport au plateau.

- plateaux où le liquide circule parallèlement aux tunnels:

Dans ce cas les cheminées sont longues et rectangulaires. Elles ne gênent pas l'écoulement du liquide.

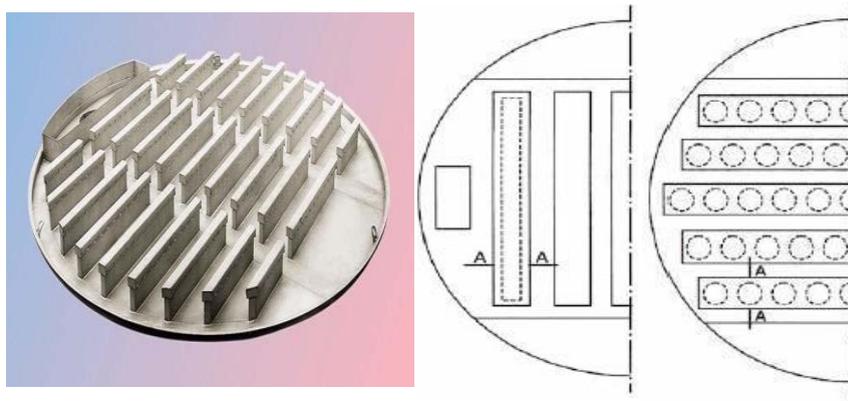


Figure II.16 : Plateaux à tunnels.

II.4.3.2.2.6 Plateaux à jet dimensionnel

C'est un plateau où sa construction est inspirée de simplicité et faible prix de revient que les plateaux perforé et réduction du gradient liquide par échappement orienté de la vapeur sous les languets dans le modèle (Float valve tray), ces dernier sont mobiles et articulés au plateau par une charnière.

II.5 Rappel théorique

II.5.1 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 du 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]

II.5.2 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:

- $Pv = Pl$ (Equilibre mécanique).
- $Tv = Tl$ (Equilibre thermique).
- $\mu v = \mu l$ (Equilibre chimique).

Où :

Pl, Pv : La pression du liquide et de la vapeur.

Tl, Tv : 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]

II.5.3 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 Ki .

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

$$Ki = \frac{yi}{xi} \quad (\text{II.1})$$

Où

yi, xi : 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 α

$$\alpha = \frac{Ki}{Kj} = \frac{\frac{yi}{xi}}{\frac{yj}{xj}} \quad (\text{II.2})$$

La volatilité relative α 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]

II.5.4 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]

II.5.5 Efficacité des colonnes à plateaux

II.5.5.1 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.

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

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]

II.5.5.2 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 :

$$E_{mv} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \times 100 \tag{II.4}$$

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]

II.5.6 Systèmes idéaux

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

II.5.6.1 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 :

$$P = P_1 + P_2 + \dots \tag{II.5}$$

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

$$y_i = \frac{P_i}{P} \tag{II.6}$$

Où P_i est la pression partielle du composé i .

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

$$P_i = x_i + P_i^{sat} \tag{II.7}$$

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 :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{p} \quad (\text{II.8})$$

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]

II.5.6.2 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.

$$P_i = x_i * H_i. \quad (\text{II.9})$$

Où: H_i est la constante caractéristique du soluté. [33]

II.5.7 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 γ :

$$P_i = x_i * P_i^{sat} * \gamma_i \quad (\text{II.10})$$

Où: γ_i est le coefficient d'activité du composé i dans la phase liquide. [11]

II.5.8 Azéotropes

Un mélange azéotropique 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]

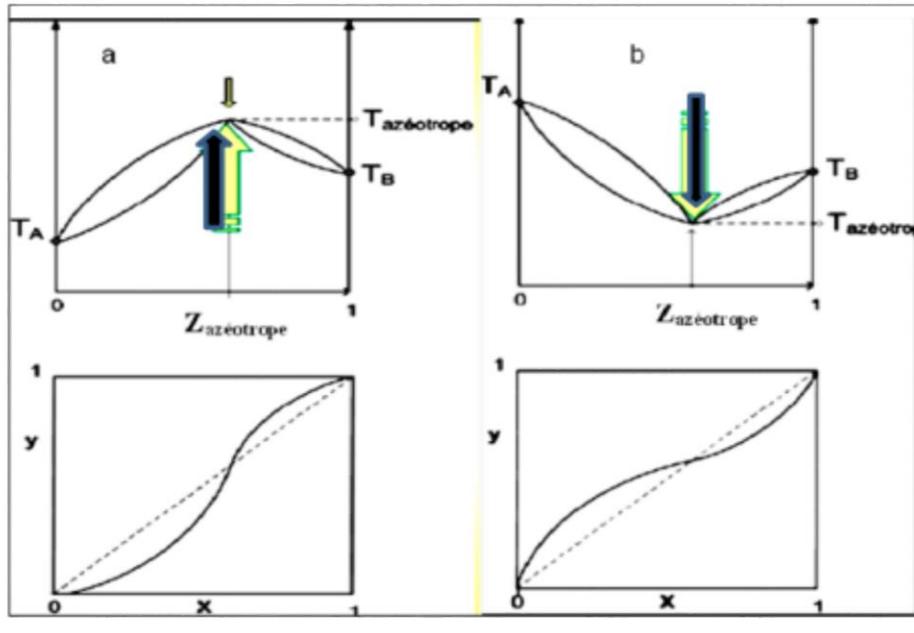


Figure II.17 : Point d'ébullition : Maximum (a) et Minimum (b), Mélange azéotrope.

II.5.9 Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange

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

II.5.9.1 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 :

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{Et} \quad y_1 + y_2 = 1$$

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.

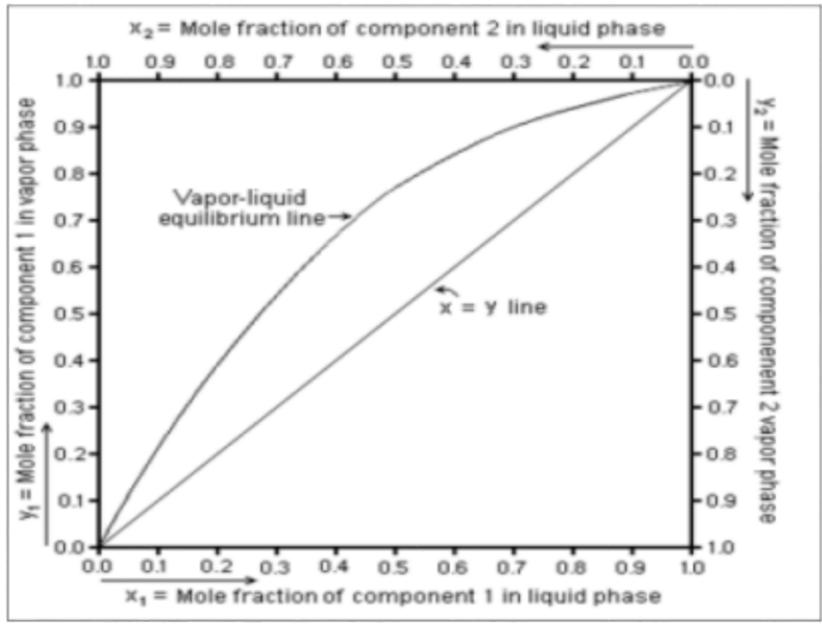


Figure II.18 : Exemple du diagramme carré.

II.5.9.2 Diagramme ternaire

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

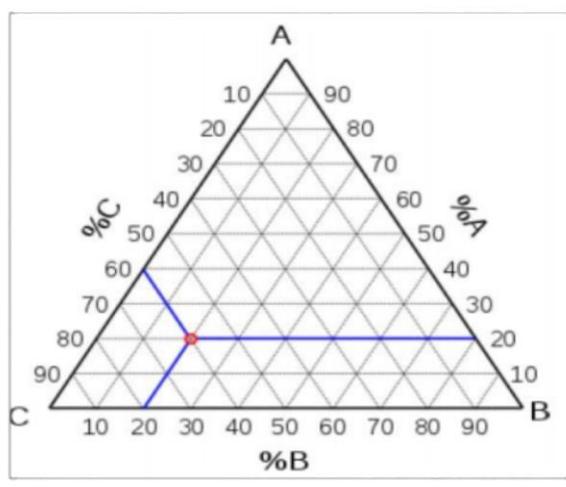


Figure II.19 : Exemple du diagramme ternaire.

II.5.9.3 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 .

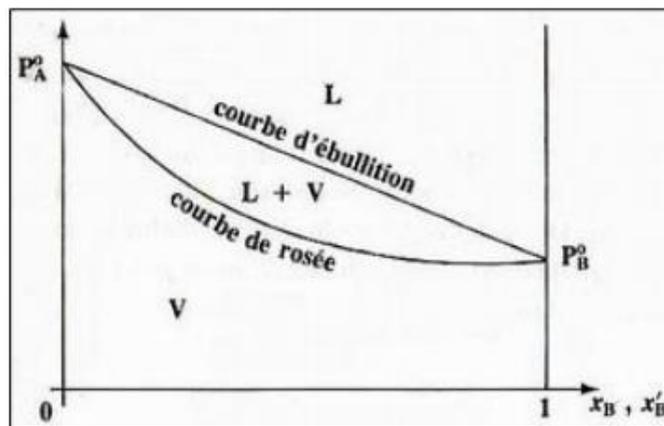


Figure II.20 : Exemple de la courbe isotherme d'équilibre liquide-vapeur.

➤ Diagramme isobare

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

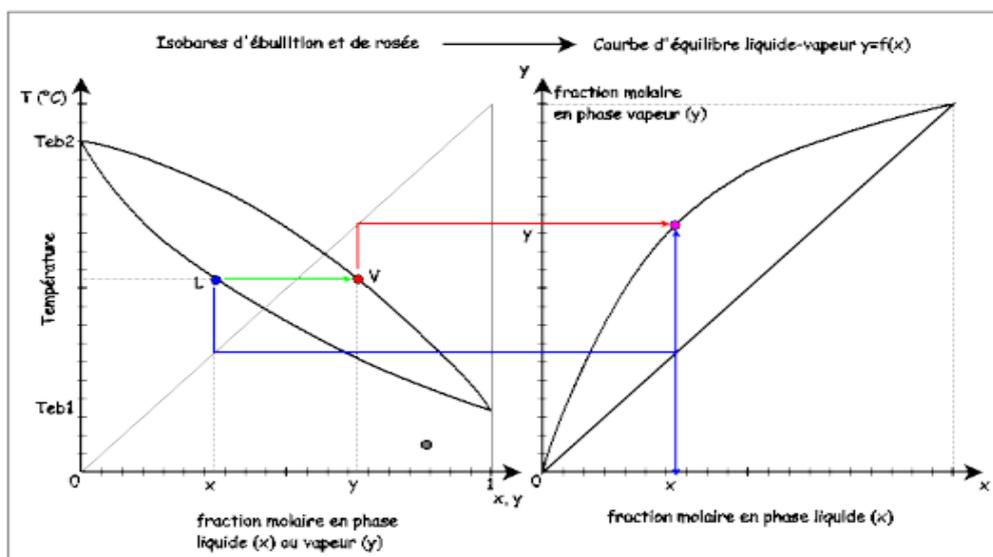


Figure II.21 : Exemple de la courbe isobare d'équilibre liquide-vapeur.

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

II.6 Facteurs influençant la qualité de séparation

II.6.1 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]

II.6.2 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]

II.7 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.

II.7.1 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.

II.7.2 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.

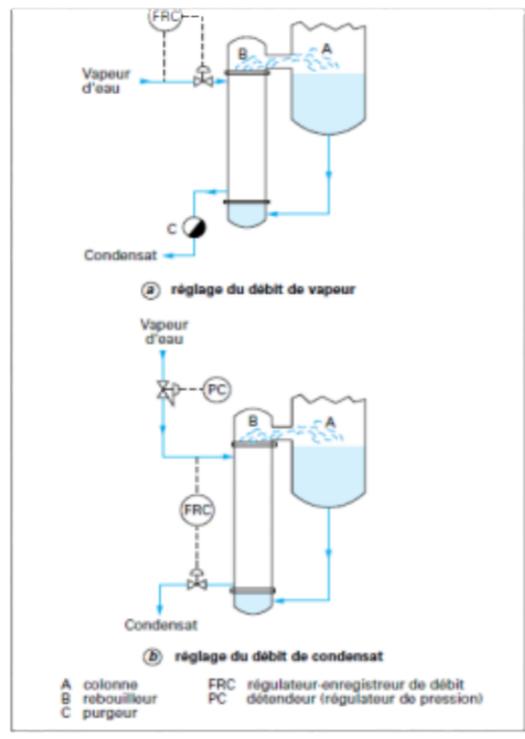


Figure II.22 : Régulation du chauffage par de la vapeur d'eau.

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.

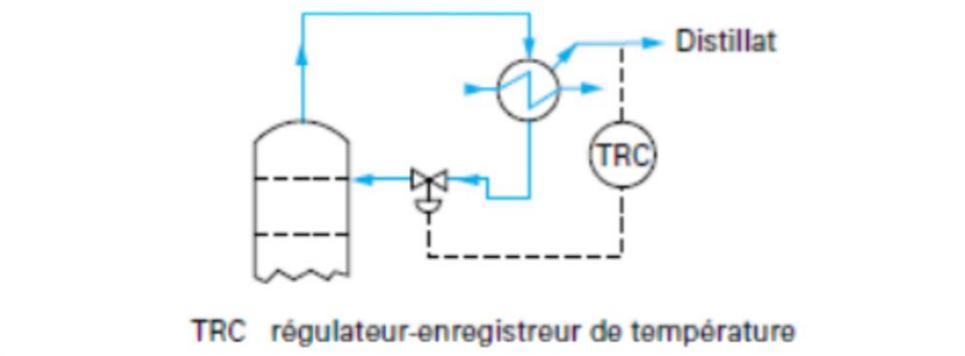


Figure II.23 : Régulation de la température de condensation.

II.7.3 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]

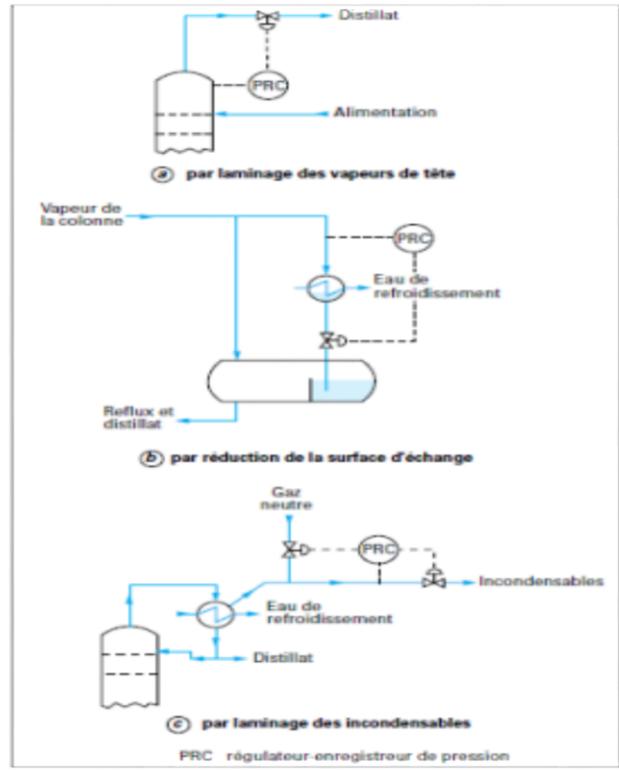


Figure II.24 : Régulation de pression dans une colonne sous pression.

II.8 Bilan de matière des différentes zones de la colonne de rectification

On a déjà mentionné que La colonne de rectification est un appareil cylindrique qui est divisé en trois zones: Zone d'alimentation (Flash), Zone de rectification et Zone d'épuisement.

II.8.1 Bilan matière de la zone de rectification

II.8.1.1 Le taux de reflux r_f

Le reflux froid a pour but de réguler la température en tête de colonne, de corriger la composition et de ne permettre qu'aux éléments légers de quitter l'appareillage, le reflux froid prend la chaleur des vapeurs et provoque une condensation des constituants lourds. Il est égal au rapport de la quantité de reflux renvoyé dans la colonne sur la quantité du distillat : [36]

$$r_f = \frac{g_0}{D} \tag{II.11}$$

II.8.1.2 Bilan matière de la zone de rectification

On donne les significations suivantes : [36]

- G, y' : Le débit et la concentration molaire de la vapeur.
- g, X' : Le débit et la concentration molaire du liquide.
- $, y'_D$: Le débit et la concentration molaire du distillat.
- H_i, h_i : Enthalpie respectives de la vapeur et du liquide (Kcal/kg).
- Q_1 : Quantité de chaleur soustraite du distillat (Kcal).

Le bilan matière pour la zone de rectification pour le constituant le plus volatil i s'écrit :

$$G_i = g_{i-1} + D \tag{II.12}$$

$$G_i \cdot y'_i = g_{i-1} \cdot X'_{i-1} + D \cdot y'_D \tag{II.13}$$

A partir des équations (II.11), (II.12) et (II.13), on trouve l'équation de concentration de la zone de rectification :

$$y'_i = \frac{r_f}{1+r_f} \cdot X'_{i-1} + \frac{1}{1+r_f} \cdot D \cdot y'_D \tag{II.14}$$

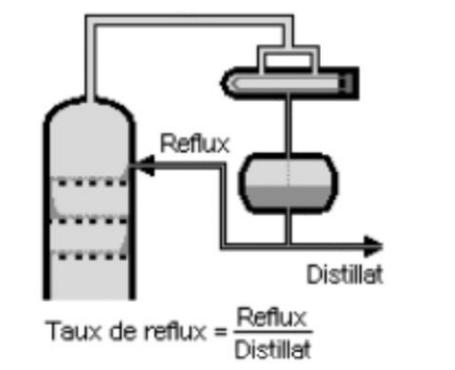


Figure II.25 : schéma de la zone de rectification.

II.8.2 Bilan matière de la zone d'épuisement

II.8.2.1 Le taux du rebouillage r_b (reflux chaud)

Le reflux chaud a pour but d'apporter la chaleur, de maintenir la température au fond de la colonne et d'assurer la vaporisation des légers entraînés par les produits du fond. Il est égal au rapport de la quantité du reflux chaud provenant du rebouilleur à la quantité de résidu. [36]

$$r_b = \frac{G_R}{R} \quad (\text{II.15})$$

II.8.2.2 Bilan matière de la zone d'épuisement

Admettant que : [13]

- X'_R : Sont le débit et concentration molaire de résidu.
- Q_2 : Quantité de chaleur fournie par le rebouillage (Kcal).

Le bilan matière pour la zone d'épuisement et pour le constituant i le plus volatil s'écrit :

$$g_{i+1} = G_i + R \quad (\text{II.16})$$

$$g_{i+1} \cdot X'_{i+1} = G_i \cdot y'_i + R \cdot X'_R \quad (\text{II.17})$$

A partir des équations (II.15), (II.16) et (II.17), on peut écrire l'équation de concentration de la zone d'épuisement :

$$X'_{i+1} = \frac{r_b}{1+r_b} \cdot y'_i + \frac{1}{1+r_b} \cdot X'_R \quad (\text{II.18})$$

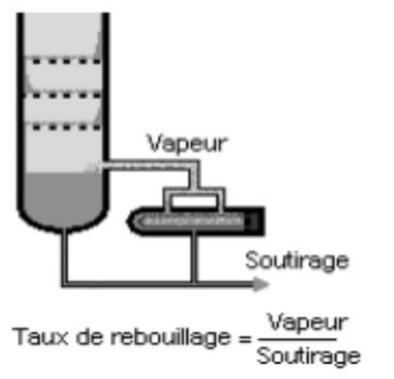


Figure II.26 : Schéma de la zone d'épuisement.

II.8.3 Bilan matière de la zone d'alimentation

Le bilan matière de la zone d'alimentation est donné comme suit : [36]

$$L = G_0 + g_0 \quad (\text{II.19})$$

$$L \cdot X'_L = G_0 \cdot y'_0 + g_0 \cdot X'_0 \quad (\text{II.20})$$

Où :

- , X'_L : Débit et concentration molaire de l'alimentation.
- G_0, y'_0 : Débit et concentration molaire de la vapeur.
- g_0, X'_0 : Débit et concentration molaire du liquide.

La vapeur qui monte du plateau supérieur de la zone d'épuisement (G_k) se mélange avec la vapeur (G_0) de l'alimentation pour alimenter la zone de rectification :

$$G_m = G_0 + G_k \quad (\text{II.21})$$

$$G_m \cdot y'_{mi} = G_0 \cdot y'_{0i} + G_k \cdot y'_{0k} \quad (\text{II.22})$$

Il en est de même pour l'alimentation de la zone d'épuisement, le liquide venant du plateau inférieur de la zone de rectification, g_k se mélange avec le liquide de l'alimentation g_0 pour alimenter la zone d'épuisement :

$$g_m = g_0 + g_k \quad (\text{II.23})$$

$$g_m \cdot X'_m = g_0 \cdot X'_{m0} + g_k \cdot X'_k \quad (\text{II.24})$$

II.9 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 :

$$\Sigma(K_i X'_{p,i}) = 1 \tag{II.25}$$

Pression au sommet de la colonne :

$$P_s = P_b + \Delta P_1 \tag{II.26}$$

Où : $\Delta P_1=0.2$ à $0,4$ atm : pertes de charge dues aux résistances des conduites et du condenseur.

Pression au fond de la colonne :

$$P_f = P_s + \Delta P_2 \tag{II.27}$$

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

Pression dans la zone d'alimentation :

$$P_L = (P_s + P_f)/2 \tag{II.28}$$

II.10 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.

$$\Sigma(Y'_{p,i}/K_i) = 1 \quad (\text{II.29})$$

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).

$$\Sigma(K_i X'_{R,i}) = 1 \quad (\text{II.30})$$

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 :

$$\Sigma(K_i X'_{L,i}) = 1 \quad (\text{II.31})$$

2- Si la charge est à l'état vapeur :

$$\Sigma(Y'_{L,i}/K_i) = 1 \quad (\text{II.32})$$

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

$$\Sigma X'_{0,i} = \Sigma(X'_{L,i}/(1 + e'(K_i - 1))) = 1 \quad (\text{II.33})$$

$$X'_{0,i} = Y'_{0,i}/K_i \quad (\text{II.34})$$

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.

II.11 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 :

$$e'_0 = G'_0/L \text{ d'ou } G'_0 = e'_0 \cdot L \quad (\text{II.35})$$

$$r'_0 = g'_0/L \text{ d'ou } g'_0 = r'_0 \cdot L \quad (\text{II.36})$$

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 :

$$\sum X'_{0,i} = \sum (X'_{L,i} / (1 + e'_0(K'_i - 1))) = 1 \quad (\text{II.37})$$

$$\text{Avec : } e'_0 + r'_0 = 1 \quad (\text{II.38})$$

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

Remarque :

- 1 Si $e'_0 = 0$: la Charge se trouve à sa température de bulle et ($g'_0 = L$), on utilise l'équation d'isotherme de la phase liquide pour déterminer cette température.
- 2 Si $e'_0 = 1$: la charge se trouve à sa température de rosé et ($G'_0 = L$), on utilise l'équation l d'isotherme de la phase vapeur pour déterminer cette température.

Pour calculer le taux de vaporisation en fonction de la température, on peut utiliser la relation l approximative suivante :

$$e'_0 = \frac{\ln(\frac{T}{T_b})}{\ln(\frac{T_r}{T_b})} \quad (\text{II.39})$$

Où :

- T : la température considérées (°k).

- T_b : la température de bulle ($^{\circ}k$).
- T_r : et de rosé de la charge ($^{\circ}k$).

II.12 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 :

$$(rf)_{min} = \varphi \sum (Y'_{D,i} / (\alpha_{i,L} - \varphi)) \tag{II.40}$$

$$(rb)_{min} = \sum [(\alpha_{i,L} X'_{R,i}) / (\alpha_{i,L} - \varphi)] \tag{II.41}$$

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.

φ : 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 :

$$(rb)_{min} = [((D_{(rf)_{min}}/L) + (1 - e'_0) - R/L) / (R/L)] \tag{II.42}$$

II.13 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 :

$$[((rf)_{op} - (rf)_{min}) / ((rf)_{op} + 1)] = 0,1 - 0,33 \tag{II.43}$$

Pour le rapport moyen, on aura :

$$(rf)_{op} = 1.3(rf)_{min} + 0.3 \tag{II.44}$$

II.14 Bilan thermique de la colonne

L’établissement du bilan thermique de la colonne est nécessaire pour déterminer :

- La quantité de chaleur à apporter au rebouilleur. (la puissance thermique à fournir au rebouilleur).
- La quantité de chaleur à retirer au condenseur. (l'énergie à évacuer par l'eau du condenseur).

Ainsi que pour vérifier :

- Le débit de fluide chauffant et le débit de fluide refroidissant.
- Le débit de reflux.

La somme des flux enthalpiques entrants doit être égale à la somme des flux enthalpiques sortants.

Les flux enthalpiques entrant sont généralement :

- La chaleur apportée au rebouilleur.
- Le flux enthalpique des produits alimentant la distillation.

Les flux enthalpiques sortant sont généralement :

- La chaleur retirée au condenseur.
- Les flux enthalpiques des produits extraits de la distillation.

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

$$L \cdot h_L + Q_R = D \cdot h_D + R h_R + Q_C \quad (\text{II.45})$$

$$h_L = e'_0 H_0 + (1 - e') \cdot h_0 \quad (\text{II.46})$$

$$Q_R = G_R \cdot (H_R - h_r) \quad (\text{II.47})$$

$$Q_C = (D + g_x) \cdot (H_D - h_D) \quad (\text{II.48})$$

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].

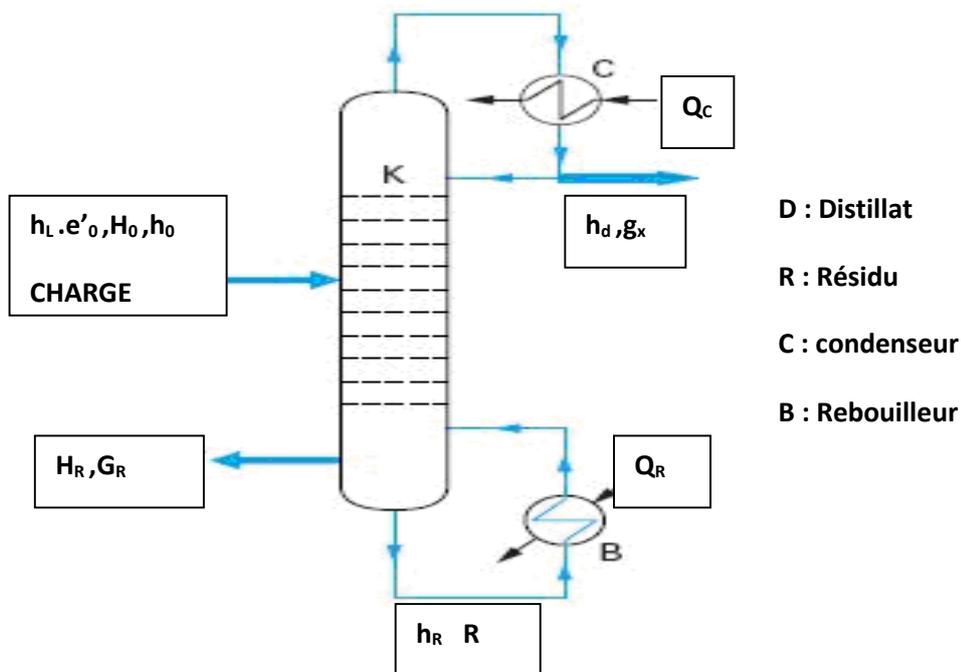


Figure II.27 : Bilan d'une colonne de rectification.

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

$$g_x = (rf)_{opt} \cdot D \quad (II.49)$$

$$G_R = (rb)_{opt} \quad (II.50)$$

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

$$(rb)_{op} = [(D(rf)_{opt}/L) + (1 - e'_{0}) - R/L]/R/L \quad (II.51)$$

II.15 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 :

II.15.1 Hauteur de la colonne : [37]

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 :

$$HT = H1 + H2 + H3 + H4 + H5 \quad (II.52)$$

- 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.

II.15.2 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.

$$E : \text{efficacité moyenne (\%)} = \frac{N_{br} \text{ de plateaux théoriques}}{N_{br} \text{ de plateaux réel}} \tag{II.53}$$

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. [38]

II.15.3 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. [38]

II.15.4 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 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 changée. [38]

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

$$Q = V \times S = \frac{\pi D^2}{4} \tag{II.54}$$

$$D^2 = \frac{4Q}{V\pi} \longrightarrow D = \sqrt{\frac{4Q}{V\pi}} \tag{II.55}$$

V : la vitesse du fluide (m/s)

S : section du passage (m)

Q : Débit (m³/s)

II.16 Phénomènes de dysfonctionnement des colonnes de distillation

II.16.1 Engorgement

La remontée de liquide dans les déversoirs est due à la somme de deux deltaP précédents, traduits en hauteur de liquide. Au-delà d'un certain deltaP, 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 deltaP. 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.

II.16.2 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).

II.6.3 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.

II.16.4 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 œuvre).

**CHAPITRE III : Présentation du
complexe pétrochimique CP1/Z et
description du procédé de synthèse
du méthanol**

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons faire une présentation du complexe CP1/Z, son historique, l'activité principale du complexe et ces capacités de production et de stockage de produit fini. Ensuite, on présente les différents procédés de fabrication de méthanol au niveau du complexe CP1Z, et ces unités de productions.

III.2 Historique du CP1Z

Le complexe méthanol et résines synthétique d'Arzew se situe à 40 km d'Oran, a été le premier projet de la société Algero-Italienne ALMER (60% SONATRACH et 40% SIR) et dans le but était de créer une industrie pétrochimique pour satisfaire aux besoins. Les phases de la réalisation et de mise en exploitation :

-1968: Elaboration d'une convention entre la SONATRACH et la société italienne SIR qui donne naissance à la société mixte ALMER (Algérie Méthanol et Résines). -1969 : Naissance de la société ALMER (60 % SH, 40 % SIR).

-1970: ALMER confie la construction de l'unité méthanol HUMPHREYS & GLASGOW ce contrat n'entrera en vigueur en février 1971. -1971 : La SONATRACH prend en charge entièrement la poursuite de la réalisation du projet.

-1972: signature d'un contrat avec italconsul pour la réalisation des utilités, il entre en vigueur en 1972.

-1973: Signature d'un contrat avec le même constructeur pour la réalisation des unités résines.

-1975: Mise en service des utilités. -1976: Entrée en exploitation de l'unité Méthanol.

-1977: Début d'exploitation des unités Résine.

-1984 : Issu de la restructuration de l'Entreprise Nationale SONATRACH, l'Entreprise Nationale de la Pétrochimie par abréviation ENIP a été créé par décret N°84-257 du 1er Septembre.

III.3 Situation géographique

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



Figure III.1 : Situation géographique

III.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.

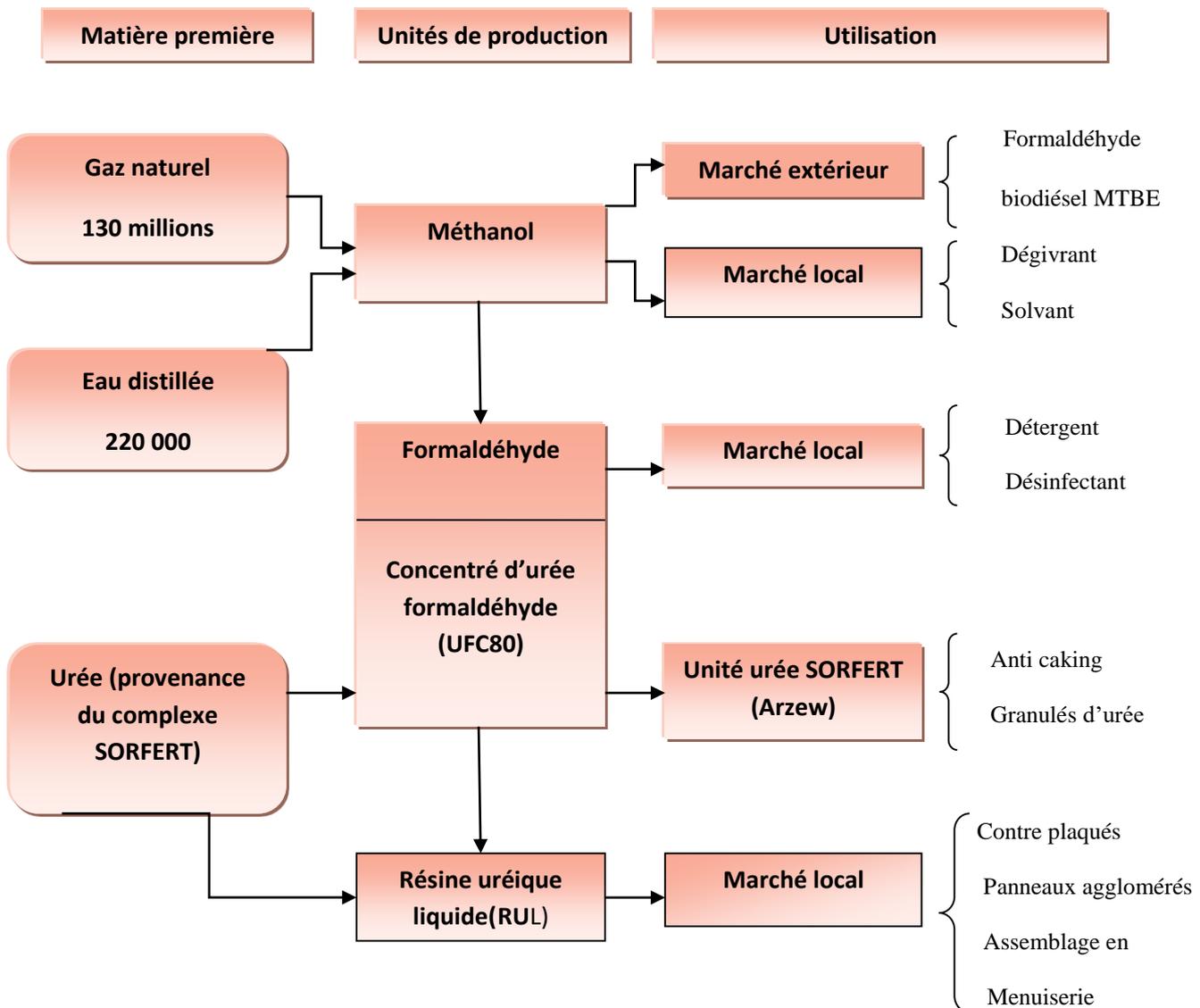


Figure III.2 : Synoptique des unités de CP1Z

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)

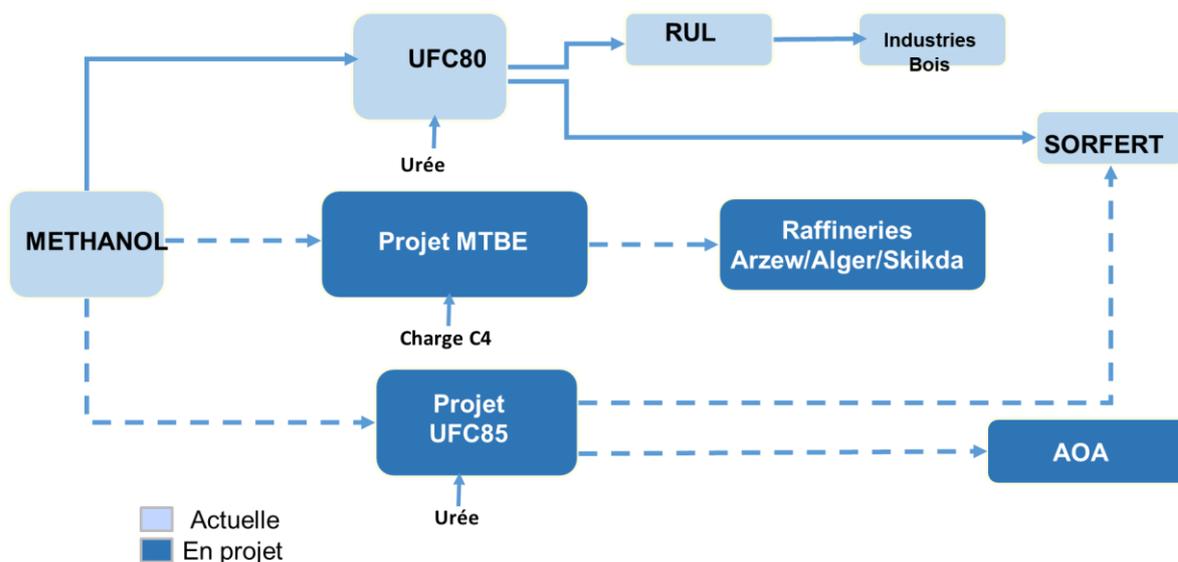


Figure III.3 : Projets de valorisation du méthanol

III.5 Organigramme de CP1Z

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

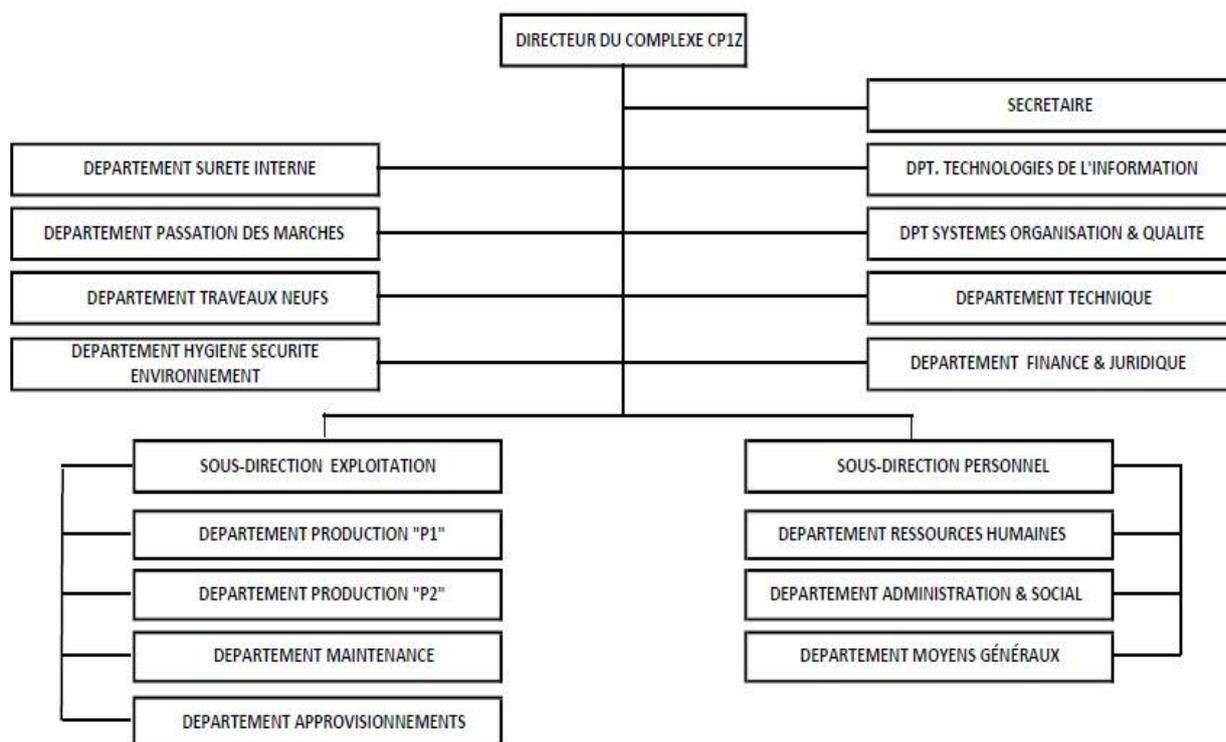


Figure III.4 : Organigramme les différents départements du complexe pétrochimique d’Arzew

III.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 Formurée80 (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-la, 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.

III.7 Capacités du complexe CP1Z

III.7.1 Capacités de production

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

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

III.7.2 Capacité de stockage

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

Désignation	Stockage moyen (t/m3)	Capacité stockage théorique (t/m3)	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

III.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 m³ 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.

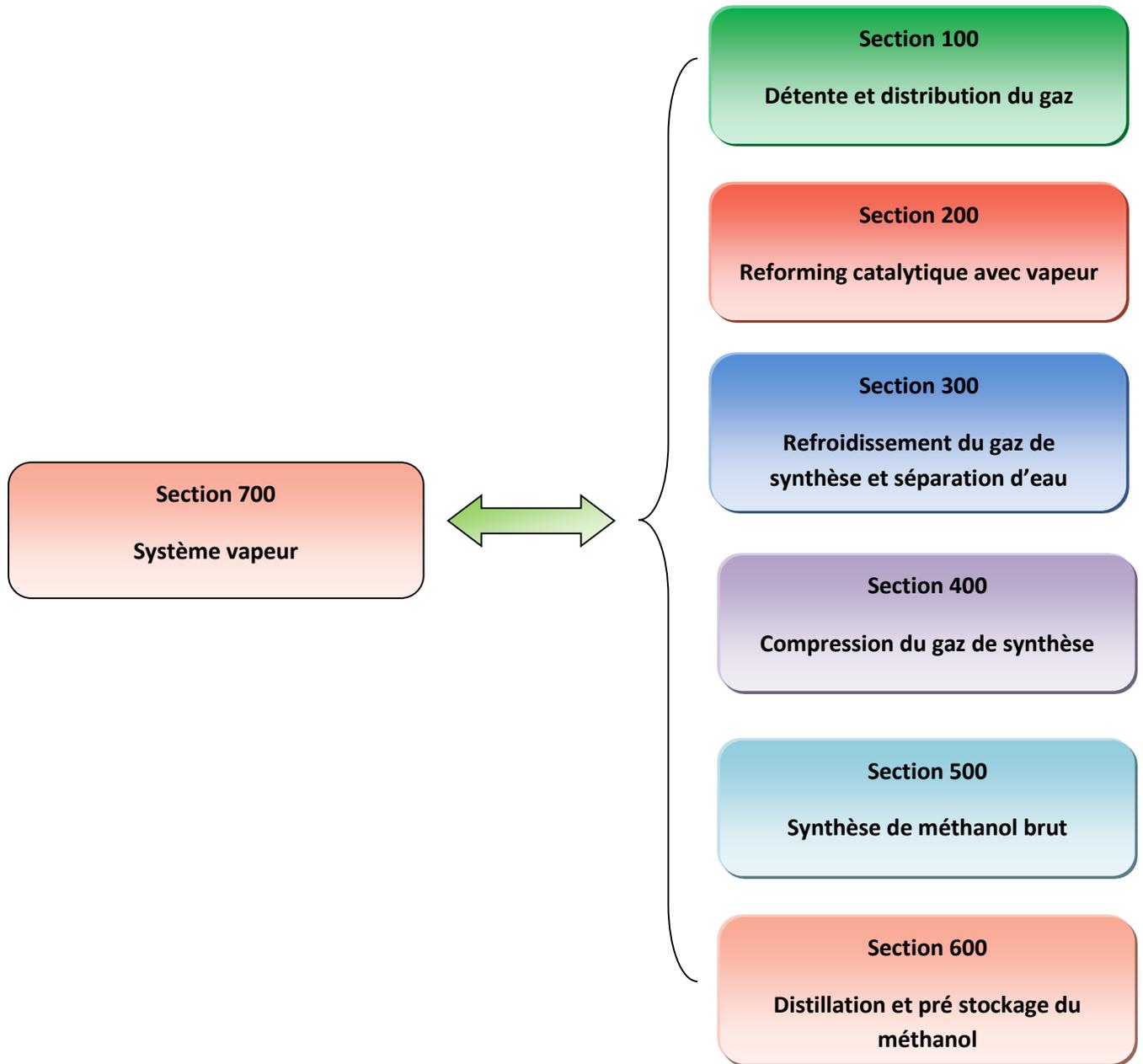


Figure III.5 : Organigramme général de processus méthanol

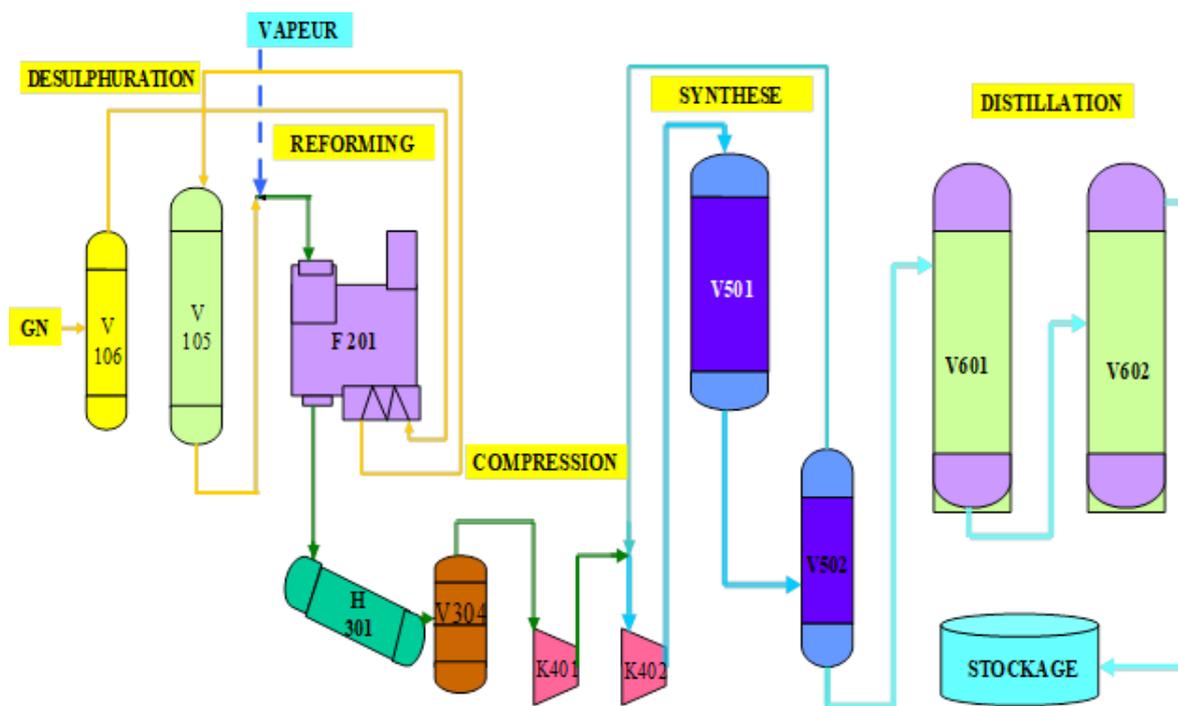


Figure III.6 : Schéma général de production du méthanol.

III.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 :

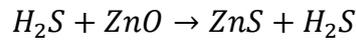
- Gaz combustible dans le four de reforming.
- Gaz combustible pour les brûleurs auxiliaires.
- Gaz combustible vers cantine.
- Gaz de process.
- Gaz de blinking.

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 adsorbant à base d'oxyde de zinc (ZnO) à environ 400 °C.

Chapitre III Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z

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_2S au niveau du four de reforming on assisterait alors à la réaction d'empoisonnement du catalyseur à base de nickel par H_2S dans le four de reforming selon la réaction :

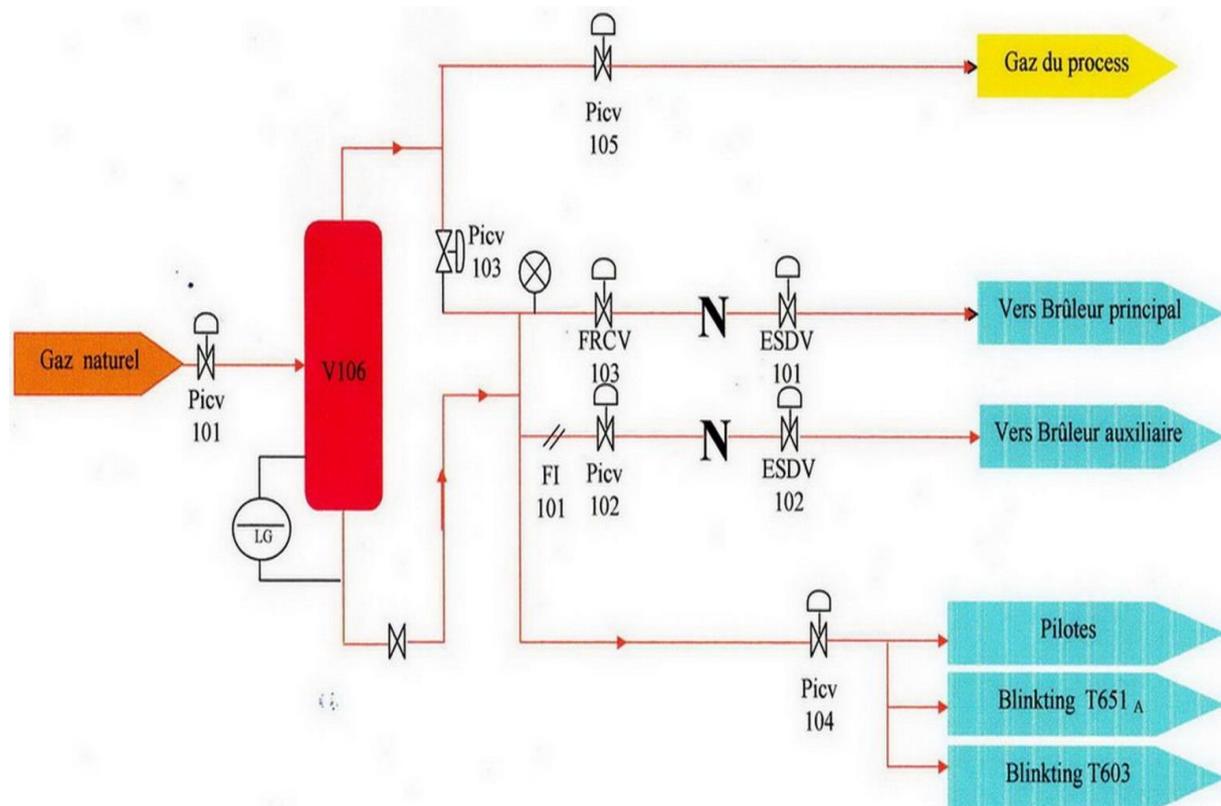
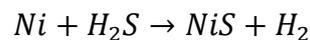


Figure III.7 : Schéma de la section 100.

III.8.2 Section 200: Steam reforming

Le procédé reforming consiste à mélanger le gaz naturel d'alimentation désulfuré et chaud avec de la vapeur (MP 30 bars), ensuite le mélange entre dans un four de reforming « F201 » tubulaire à environ 360 °C où la réaction à lieu au-dessus d'un catalyseur de reforming à base de nickel. La quantité de vapeur ajoutée est contrôlée pour maintenir une proportion d'environ 3 moles de vapeur par atome de carbone.

Chapitre III Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z

Le catalyseur de reforming est tassé dans 168 tubes verticaux et la chaleur nécessaire à la réaction endothermique est fournie par la combustion de gaz combustibles dans la boîte du four, et elle est transmise aux produits réactifs à travers les parois des tubes de reforming.

Le produit obtenu à la sortie du four de reforming à 850 °C et 17 bars est un gaz de synthèse composé principalement d'hydrogène (H₂), d'oxyde de carbone (CO), d'anhydride carbonique (CO₂), de méthane et de vapeur d'eau.

Les réactions qui ont lieu dans le four de reforming sont les suivantes :

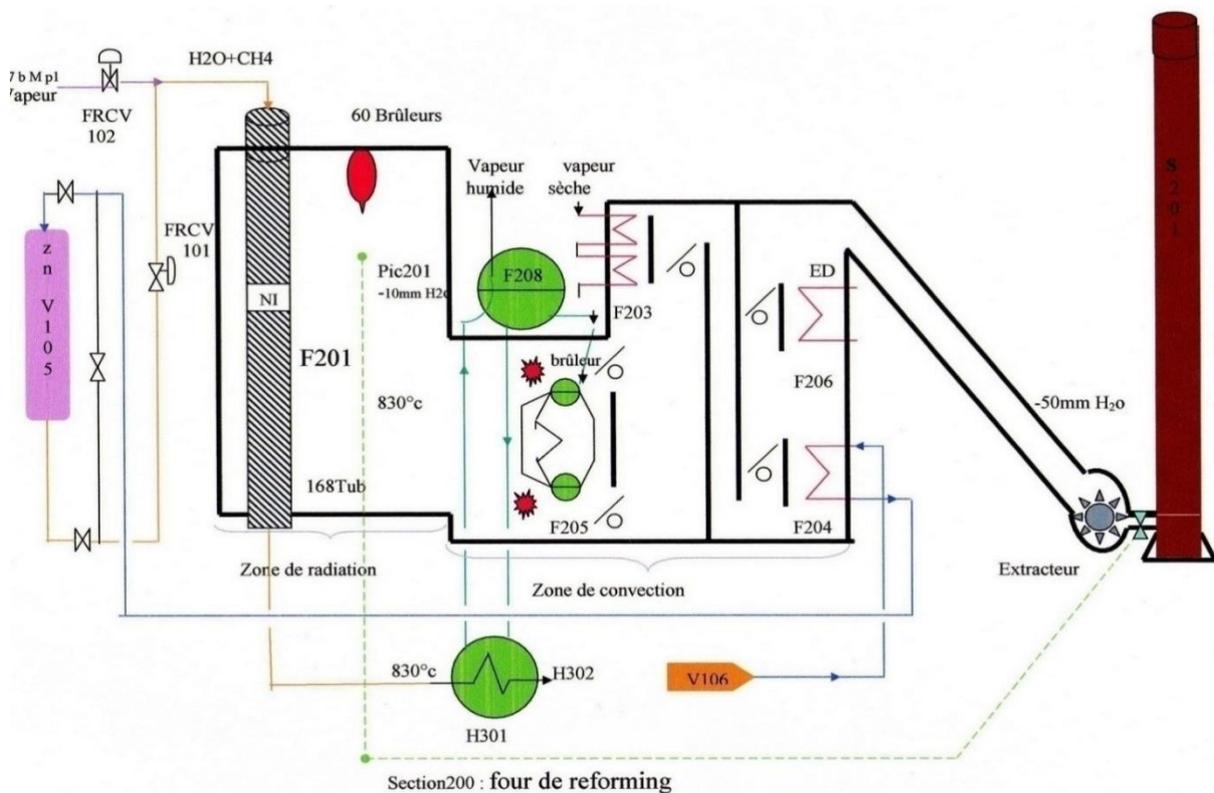
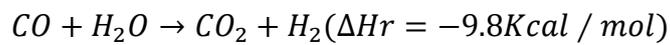
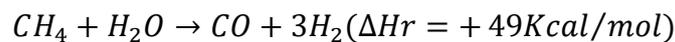


Figure III.8 : Schéma de la section 200

III.8.3 Section 300 : Refroidissement du gaz de synthèse et récupération du condensat

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 :

- Dans une chaudière (H301), le gaz chaud refroidit à 375 °C.

Chapitre III Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z

- Ensuite refroidi à 157 °C, dans un échangeur (H302), Puis entre dans le séparateur (V303) pour la récupération des condensats.
 - o Le gaz s'écoule vers le rebouilleur (H610) est refroidi à 142 °C ensuite dans le (V605) pour éliminer l'eau, et ensuite vers l'échangeur (H303) où il est refroidi à environ 126 °C, puis passe dans le (H304) où il est refroidi à 40 °C.
- Après, le gaz passe dans le séparateur (V302) pour éliminer les dernières gouttes de l'eau.

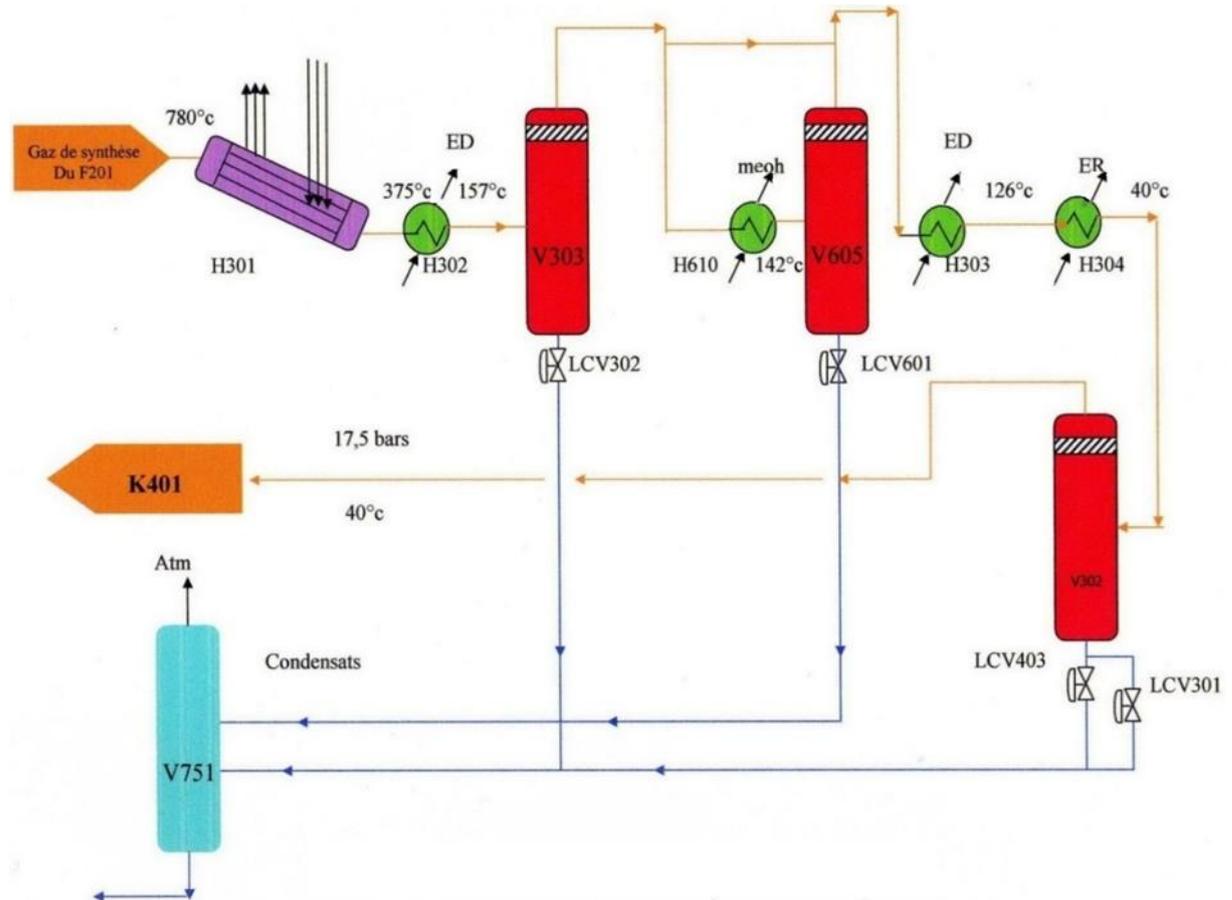


Figure III.9 : Schéma de la section 300

III.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 $T=77^{\circ}\text{C}$.

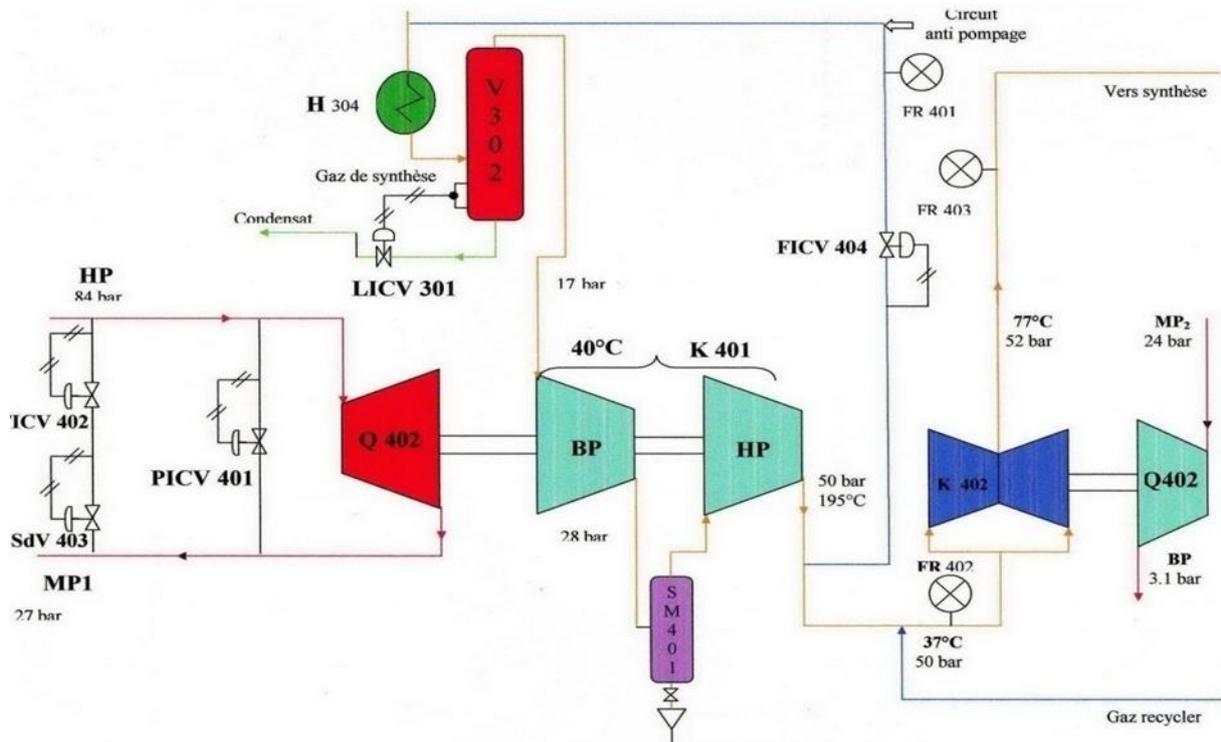
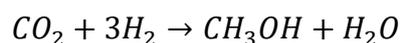
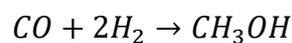


Figure III.10 : Schéma de la section 400

III.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°C par le gaz sortant du réacteur (V 501) à 270°C . Ce dernier sera refroidi à 140°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°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°C , une plus grande partie du méthanol gaz est condensée en liquide.

Chapitre III Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z

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).

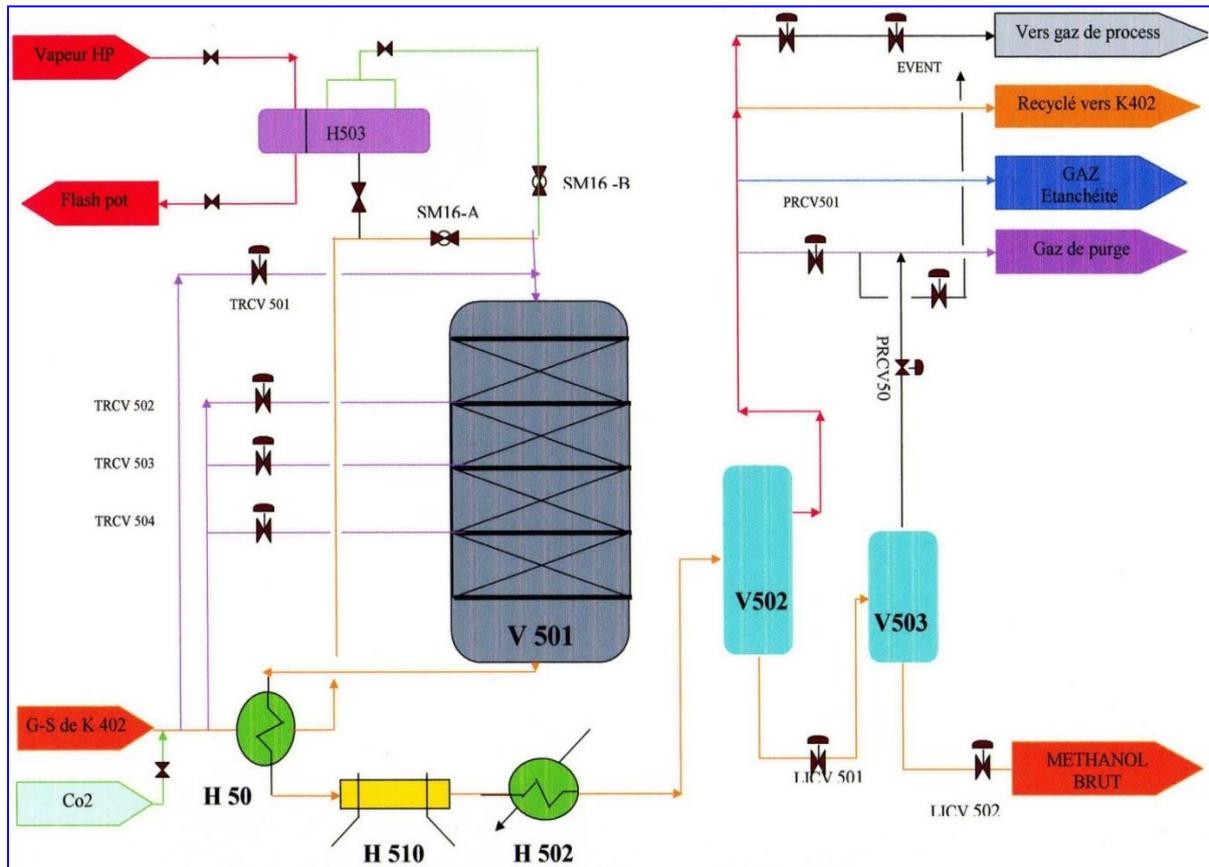


Figure III.11 : Schéma de la section 500

III.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.

III.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.

III.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.

Chapitre III Présentation du complexe pétrochimique CP1/Z

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.

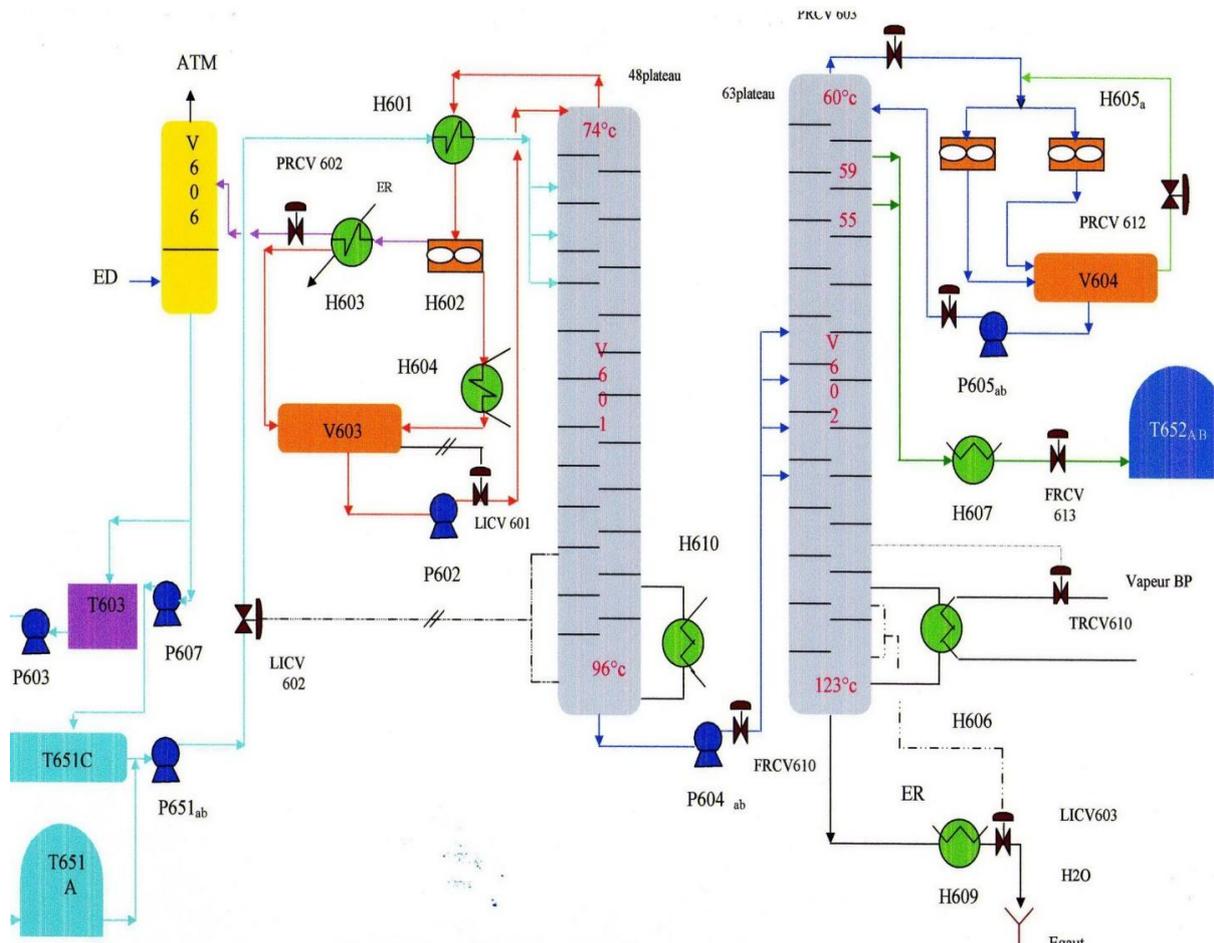


Figure III.12 : Schéma de la section 600

III.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.

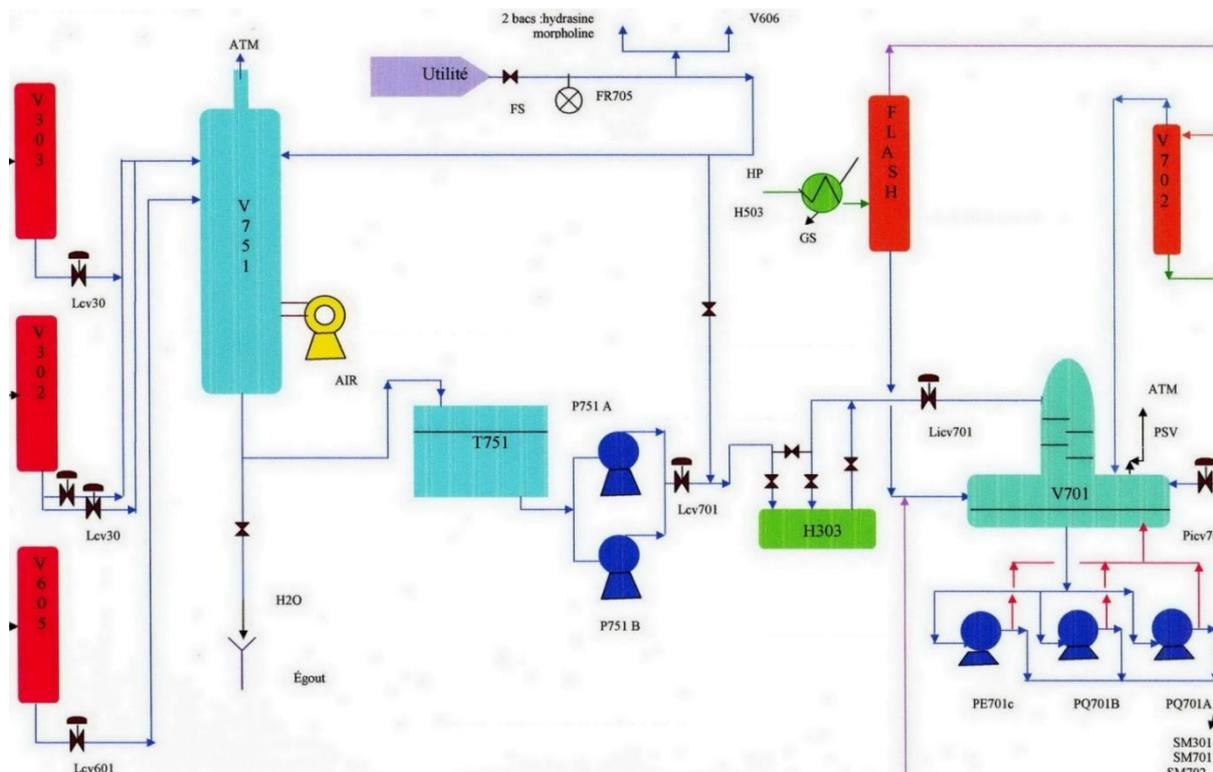


Figure III.13 : Schéma de la section 700

III.9 Service des 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. Cette zone fournit d'une manière continue les éléments suivants :

- Air service
- Air comprimé : utilisé pour les instruments de régulation.
- Azote pour inerte les installations.
- Électricité.
- Vapeur (MP- BP- HP).
- Gaz naturel.
- Eau déminéralisée.
- Tour de refroidissement.

Le service utilité est subdivisé en unités suivantes :

III.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.

III.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.

III.9.3 Unité 13

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

III.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.

III.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.

III.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.

III.9.7 Unité 18

L'alimentation du complexe en électricité se fait par la SONELGAZ (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.

III.9.8 Unité 25

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

III.10. Service de laboratoire [39]

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.

III.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 traités durant le processus. 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.

III.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.

III.10.3 Les types d'analyses

Il existe plusieurs :

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

III.10.3.1 Analyse du méthanol

- Apparence
- Couleur.
- Odeur.
- Densité à 20 °C.
- Eau.
- Substances carbonisables.
- Acétone.
- Acidité (CH_3COOH).
- Hydrocarbures.
- Intervalle de distillation.
- Résidu non volatil.
- Test au KMnO_4 .
- Pureté.

CHAPITRE IV :
Simulation de la
nouvelle colonne
V603

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 procédés chimiques aspen HYSYS.

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

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

IV.2 Généralités sur la simulation et le simulateur Aspen HYSYS :

IV .2.1 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 .2.2 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 .2.3 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 modestatique. 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 plateforme 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.

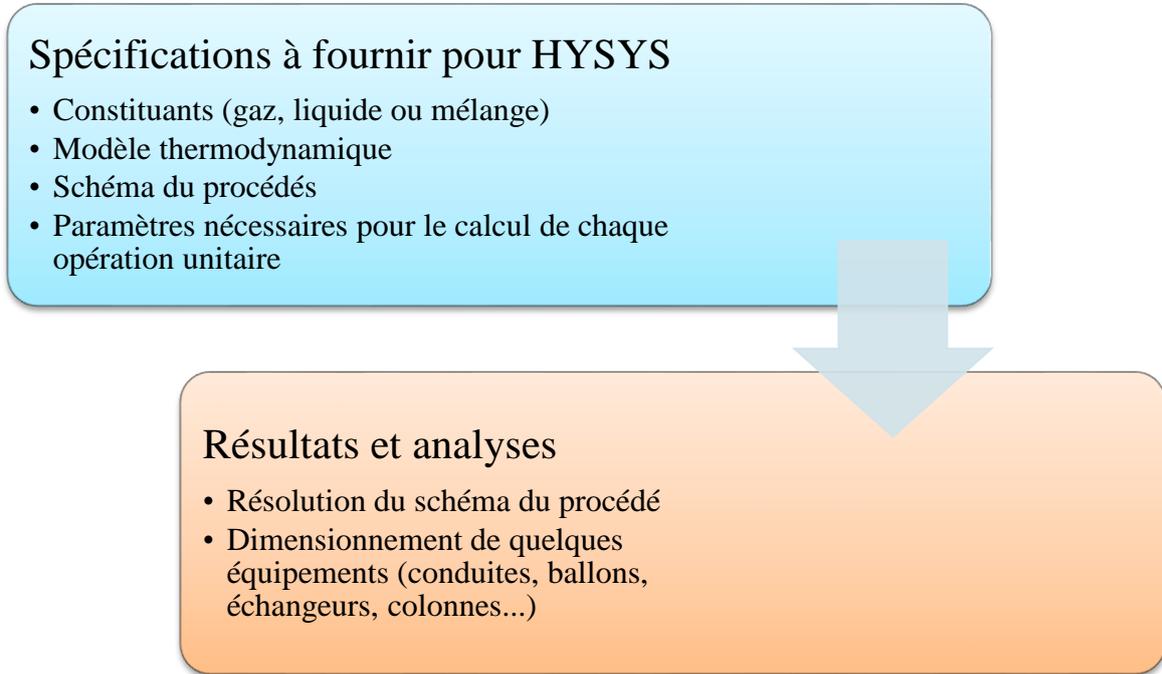
Il existe plusieurs aspects clés de HYSYS qui ont été spécialement conçus pour maximiser l'efficacité de l'ingénieur dans l'utilisation de la technologie de simulation. La convivialité et l'efficacité sont deux attributs évidents pour lesquels HYSYS excelle et continue d'exceller. Le concept de modèle unique est essentiel non seulement pour l'efficacité de l'ingénieur individuel, mais aussi pour l'efficacité d'une organisation. [40]

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 .2.4 Utilisation de HYSYS

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



D'où la structure générale prend la forme suivante :

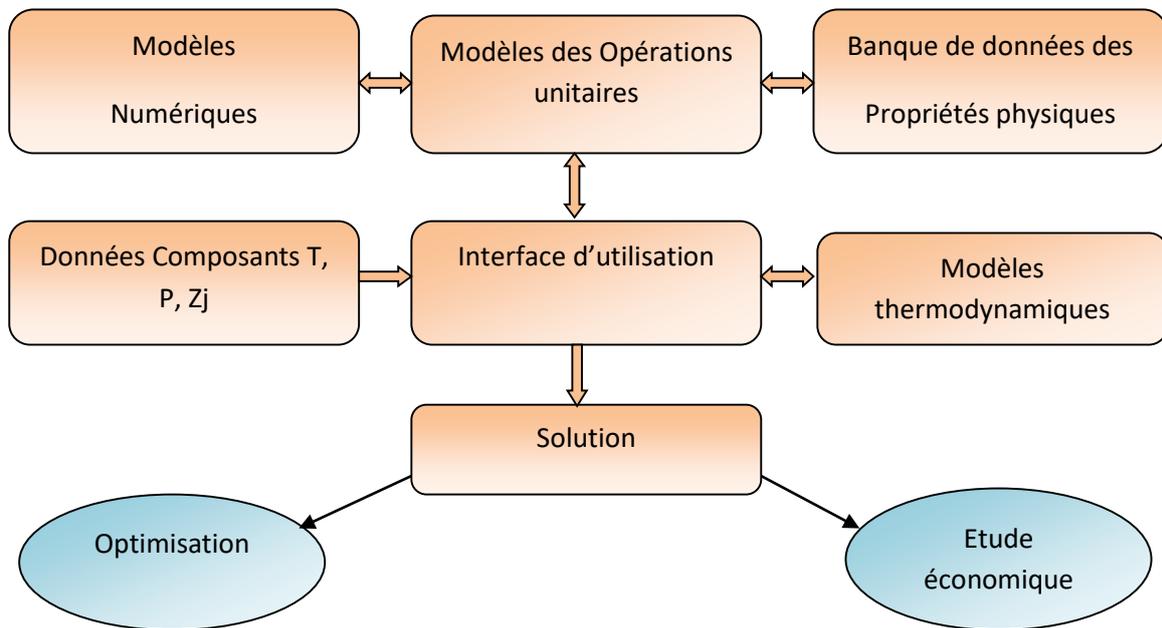


Figure IV.1 : Structure générale d'Aspen HYSYS

IV .2.5 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 .2.5.1 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

Tableau IV.2 Équations d'état

EOS	Description
Kabadi Danner	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).
Lee Kesler Plocker	Ce modèle est une méthode générale pour les substances non polaires.
MBWR	C'est une version modifiée de l'équation Benedict/Webb/Rubin. Elle permet de déterminer le comportement thermodynamique de ces constituants : Ar, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , IC ₄ H ₁₀ , NC ₄ H ₁₀ , CO, CO ₂ , H ₂ , He, N ₂ , O ₂ , Xe.
PR	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.
SRK	Ce modèle peut donner des résultats très proches à ceux fournis par PR, mais son intervalle d'application est très limité.
PRSV (Peng robinson Stryjet Vera)	C'est une modification de PR. Elle permet de faire le calcul d'équilibre pour les systèmes modérément non idéaux.
Sour PR (Sour SRK)	L'option Sour combine l'équation d'état PR et le Modèle API- Sour de Wilson pour représenter l'ionisation de l'H ₂ S, CO ₂ et NH ₃ 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.
Zudkevitch Joffee	Zudkevitch Joffee est une modification du RK. Ce modèle a été amélioré pour une meilleure prédiction d'équilibre liquide vapeur des systèmes contenant H ₂ .

IV .2.5.2 Modèles d'activités :

Les mélanges nonidéaux présentent de grands problèmes lors des simulations. Il est alors nécessaire de prédire les coefficients d'activités nonidéaux 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.

Tableau IV.3 Modèles d'activités

Modèles d'activité	Description
Margules	La première équation utilisant l'excès d'énergie libre de Gibbs. Pas de fondement théorique au modèle.
Van Laar	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.
Wilson	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.
NRTL (Non random two liquid)	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
UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)	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.
Henry	Basé sur la loi d'Henry, Utilisé lorsque modèle d'activité et noncondensable CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ (éthylène), C ₂ H ₂ (acétylène), H ₂ , He, Ar, N ₂ , O ₂ , NO, H ₂ S, CO ₂ , CO

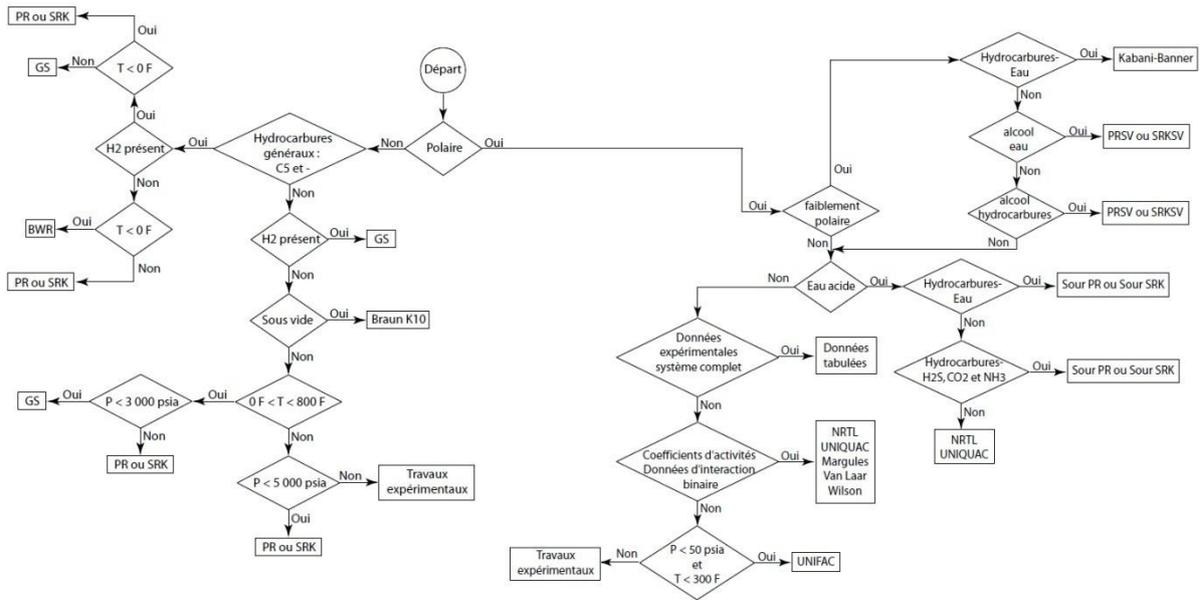


Figure IV.2 : organigramme de sélection du modèle thermodynamique

IV.3 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 :

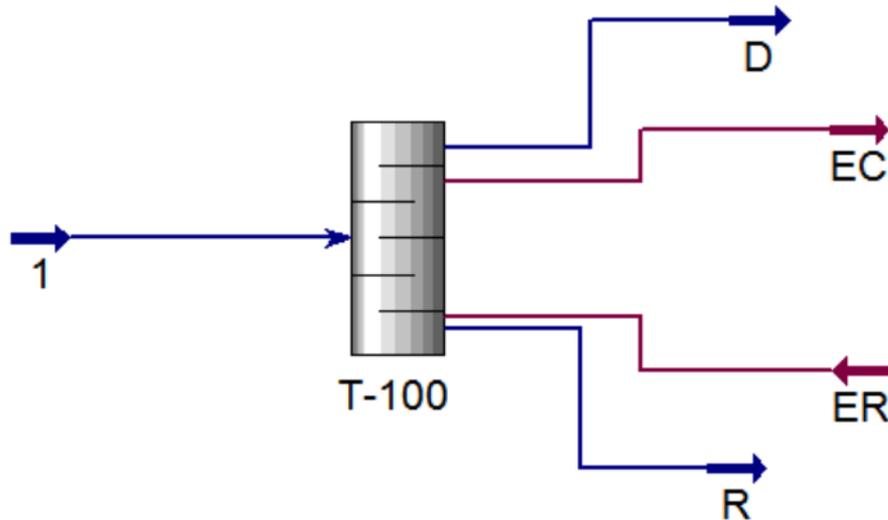


Figure IV.3 : Schéma du shortcut column

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.

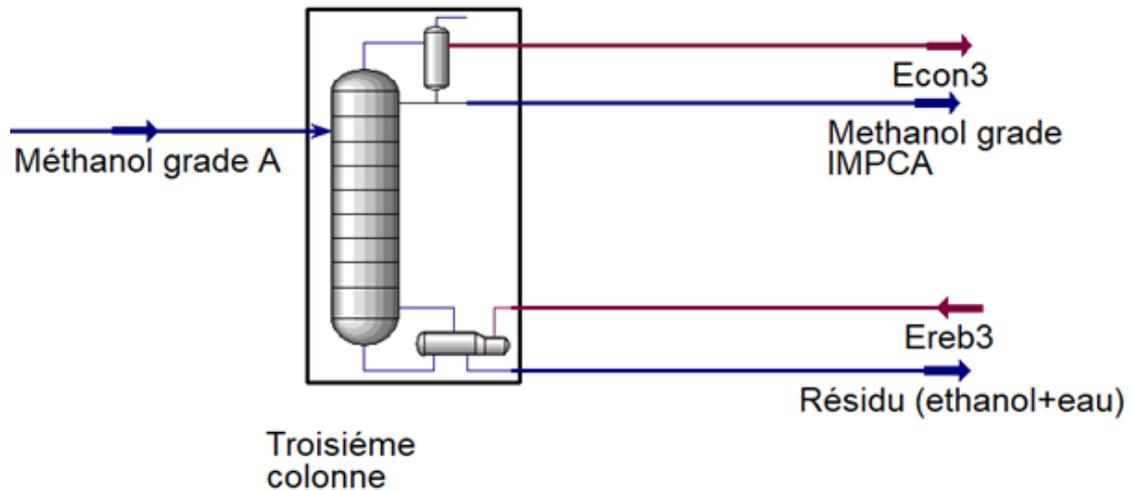


Figure IV.4 : Schéma représentatif de la troisième colonne V603

IV.4 Paramètres de la deuxième colonne

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

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.5 Composition massique de la charge de V-602

Composé	Composition massique de l'alimentation	
	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

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

Tableau IV.6 Paramètres de l'alimentation à l'entrée de la colonne V-602 (cas design)

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

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

IV.5 Propriétés des différents flux de la deuxième colonne

Tableau IV.7 Composition massique du distillat :

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

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.

Tableau IV.8 Composition massique du résidu

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

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

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

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 ⁶ kcal/h
Charge thermique des aérocondenseurs	9.934*10 ⁶ kcal/h

IV.6 Simulation d'une troisième colonne pour une charge de 14600 kg/h

Tableau IV.10 Qualité du méthanol d'alimentation de la troisième colonne

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

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

Tableau IV.11 spécifications de la colonne V 603

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 E ⁶ Kcal/h
Charge thermique des aérocondenseurs	8.317 E ⁶ Kcal/h
Taux de reflux	1,2
Plateau d'alimentation	43
Nombre de plateaux théoriques	68
Type de plateaux	Perforé

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

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

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.7 Calcul des dimensions de la colonne :

IV.7.1 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 m³/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.

ρ_L Et ρ_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.

$$w = 8,45 * 10^{-5} . 650 \sqrt{\frac{735.8 - 1.437}{1.437}} = 1.242/s$$

$$Q=21998 \text{ m}^3/s.$$

$$D = \sqrt{\frac{4 * 21998}{3.14 * 1.242 * 3600}} = 2,5m$$

IV.7.2 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

Hp : Distance entre deux plateaux, Hp = 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.

Référence bibliographiques

- [1]. R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y. Portas : "Le méthanol, Réalité et perspective", (1987).
- [2]. S.Arab, Développement d'un procédé de synthèse du méthanol à partir de CO₂ et H₂, thèse de Doctorat en génie des procédés et des produits de l'université de Lorraine (Novembre 2014), p.13-88.
- [3]. <https://www.methanol.org>.
- [4]. 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.
- [8]. "IMPCA." <https://www.impca.eu/IMPCA> (accessed Mar. 02, 2021).
- [9]. www.methanex.com.
- [10]. J.C.Guibet, Carburants et moteurs, (tome 1), édition Technip, (1997), p.110.
- [11]. 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]. J. 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*. .
- [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.

Références Bibliographiques

- [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.
- [28] : <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Prepa/DISTECHNO.htm>
- [29] : Technique de l'ingénieur, opérations unitaires, génie des réactions chimiques (ti 425), séparations gaz-liquide (42324), distillations absorption « colonnes garnies», (j 2626).
- [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.
- [32]: D.Ronze, Introduction au génie chimique, 3^{ème} édition DUNOD, Paris, P : 286, 2008.
- [33] : I.Zedek, N.Rezaiki, Simulation d'une 3^{ème} 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, 3^e 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] : R.Abdoullaev, V.kossiakov, Théorie et calcul de la rectification des mélanges complexes, (1976).
- [37] : Mr Djebbour Mansour. Thèse de formation pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé en pétrochimie : « étude de faisabilité d'une 3^{ème} colonne de rectification pour l'obtention du méthanol grade AA », IAP Boumerdès.
- [38] : [https://WWW.azprocede.fr/aidehtml/reglrectdim.html#:~:text=Diam%C3%A8tre%20de%20la%20colonne%20\(m,et%20Qv%20en%20m3](https://WWW.azprocede.fr/aidehtml/reglrectdim.html#:~:text=Diam%C3%A8tre%20de%20la%20colonne%20(m,et%20Qv%20en%20m3) .
- [39]. Document personnel des analyses du laboratoire de CP1/Z, 2019.
- [40]: A. K. Hamid, "HYSYS: An introduction to chemical engineering simulation," *Simulation*, pp. 4–5, 2007, [Online]. Available: <http://eprints.utm.my/3030/>.

Annexes

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

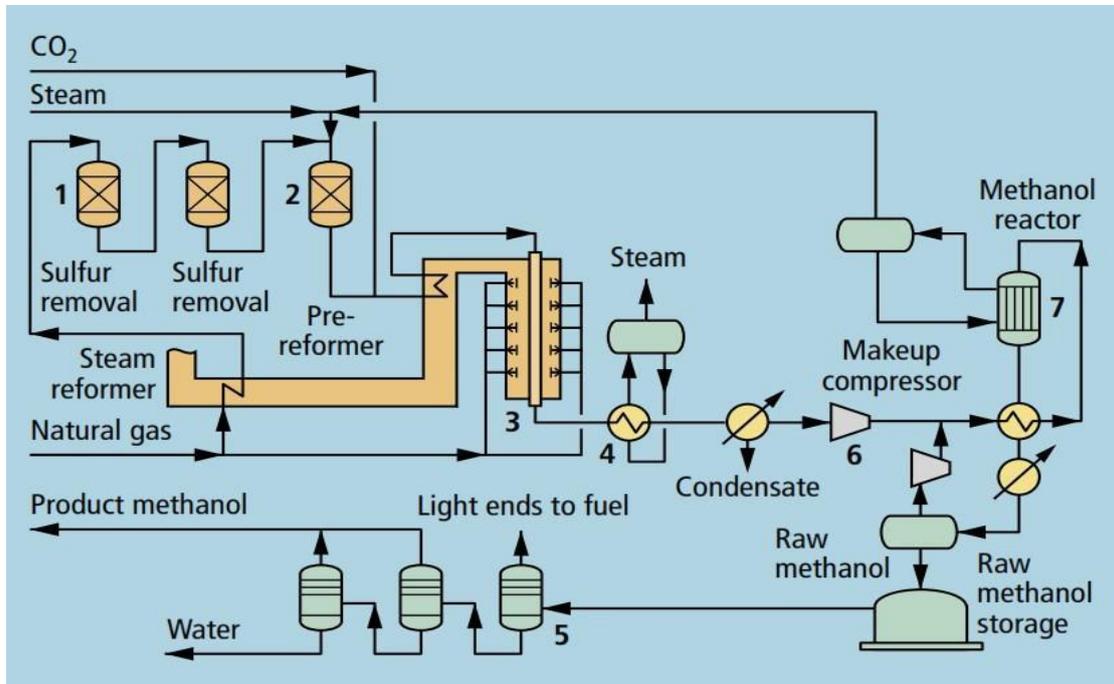


Figure A.1 : Production du méthanol brut à partir du gaz naturel en une seule étape du vaporeformage (Technologie de Haldor Topsøe).

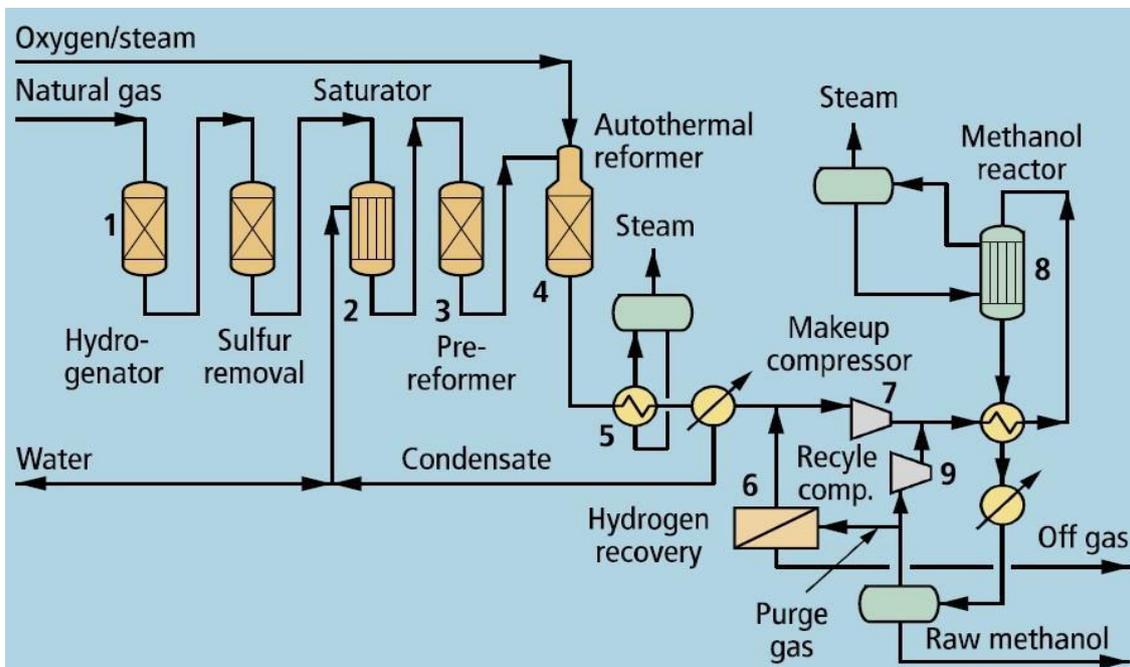


Figure A.2 : Production du méthanol brut à partir du reformage autotherme du gaz naturel (Technologie de Haldor Topsøe).

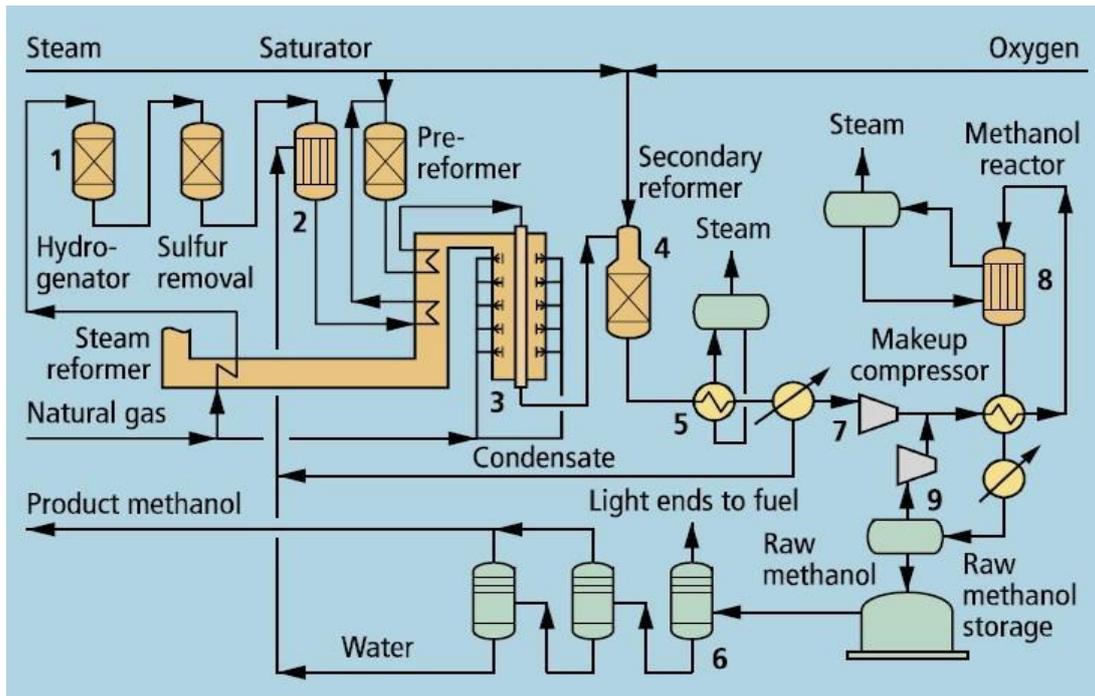


Figure A.3 : Production du méthanol brut par vaporeformage du gaz naturel en deux étapes, préreformage et reformage principale (Technologie de Haldor Topsøe).

Annexe B : Réacteurs de synthèse du méthanol.

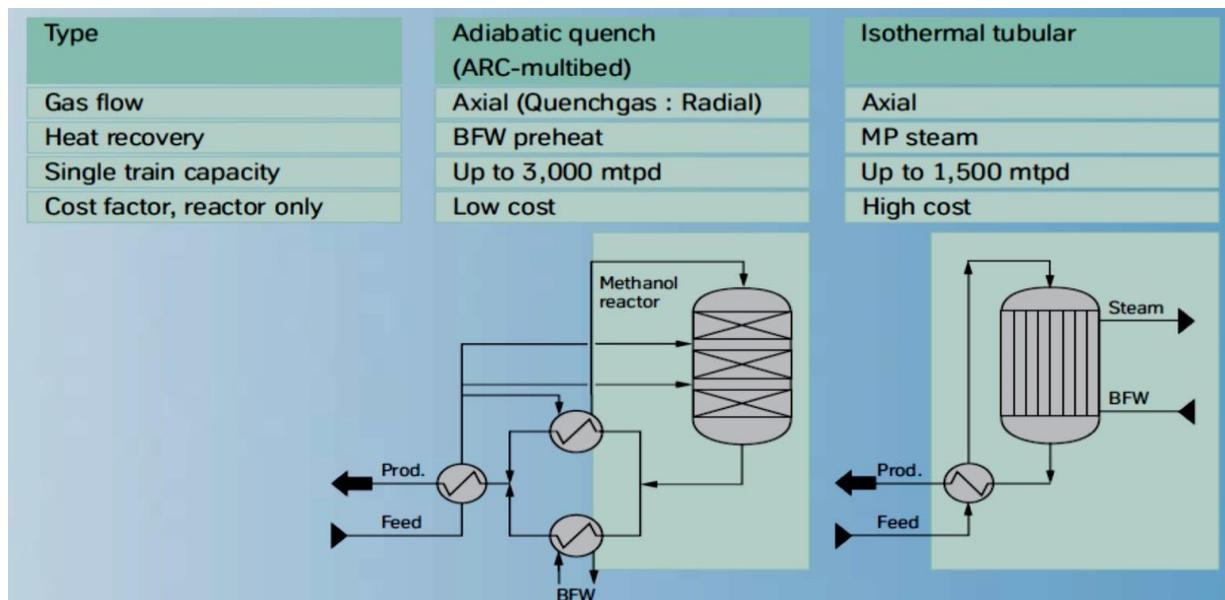


Figure B.1 : Types des réacteurs dans la boucle de synthèse du méthanol.

Annexes

Annexe C : Historique des prix du méthanol produit par Methanex entre 2018 – 2020.

Jan-18	\$1.44	\$479	€ 380	\$470
Feb-18	\$1.52	\$506	€ 380	\$480
Mar-18	\$1.49	\$496	€ 380	\$460
Apr-18	\$1.49	\$496	€ 380	\$460
May-18	\$1.49	\$496	€ 380	\$460
Jun-18	\$1.49	\$496	€ 380	\$490
Jul-18	\$1.49	\$496	€ 419	\$490
Aug-18	\$1.46	\$485	€ 419	\$480
Sep-18	\$1.46	\$485	€ 419	\$480
Oct-18	\$1.49	\$496	€ 428	\$495
Nov-18	\$1.56	\$519	€ 428	\$510
Dec-18	\$1.41	\$469	€ 428	\$430
Jan-19	\$1.33	\$442	€ 360	\$370
Feb-19	\$1.30	\$432	€ 360	\$345
Mar-19	\$1.30	\$432	€ 360	\$360
Apr-19	\$1.30	\$432	€ 360	\$370
May-19	\$1.30	\$432	€ 360	\$370
Jun-19	\$1.26	\$419	€ 360	\$350
Jul-19	\$1.16	\$386	€ 315	\$335
Aug-19	\$1.03	\$342	€ 315	\$295
Sep-19	\$1.03	\$342	€ 315	\$285
Oct-19	\$1.03	\$342	€ 280	\$295

Page 6

Methanex Monthly Average Regional Posted Contract Price History				
Date	Methanex Non-Discounted Reference Price (MNDRP)		Methanex European Posted Contract Price (MEPCP)	Methanex Asian Posted Contract Price (APCP)
	\$/gal	\$/MT	€/MT	\$/MT
Nov-19	\$1.03	\$342	€ 280	\$295
Dec-19	\$1.03	\$342	€ 280	\$275
Jan-20	\$1.03	\$342	€ 275	\$275
Feb-20	\$1.19	\$396	€ 275	\$335
Mar-20	\$1.19	\$396	€ 275	\$310
Apr-20	\$1.08	\$359	€ 260	\$260
May-20	\$0.94	\$313	€ 260	\$225
Jun-20	\$0.87	\$289	€ 260	\$215
Jul-20	\$0.83	\$276	€ 235	\$215
Aug-20				
Sep-20				
Oct-20				
Nov-20				
Dec-20				

Annexe D : Analyse chromatographique du méthanol raffiné.

19/03/2022 14:20:33 Page 1 / 1

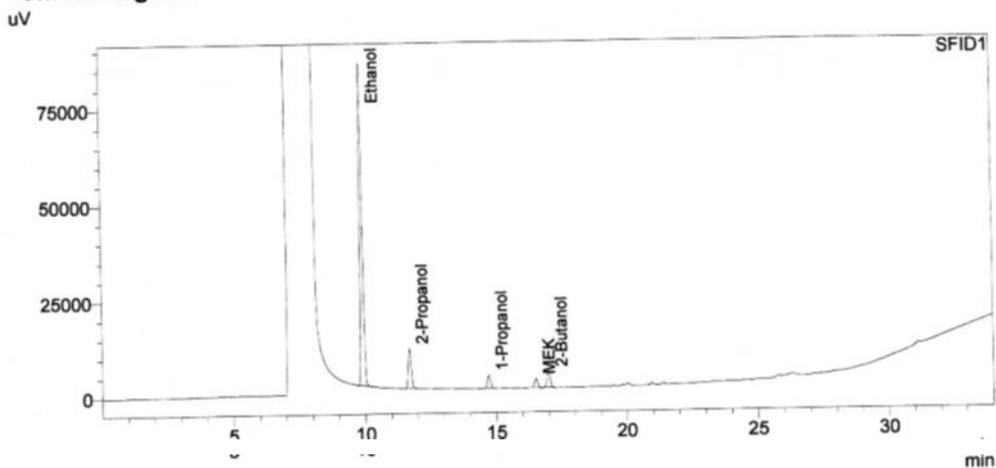


RAPPORT D'ANALYSE METHANOL

<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		

Annexes

Annexe E: La colonne à gauche est la V601 et la V602 a coté en état de maintenance.



Annexes

Annexe F : 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 tempé- ratures	simples	oui	non
Viriel (2nd ordre)	EoS	V	-	$P < 1/3P_{crit}$, haute tempé- ratures	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), N2, CO2, H2S	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	VLLE	$\leq P_c, \leq T_c$	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	VLLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	non
PR Huron-Vidal (PRH)	EoS	VL	VLLE	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	VLLE	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 (prédictif)	EoS	VL	VLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	oui
SRKH	EoS	VL	VLLE	moyennes à hautes pressions	systèmes simples et purs / process hydrocarbures	oui	non
SRK Panagiotopoulos-Reid	EoS	VL	VLLE	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	VLLE	large gamme	prop. polymère/solvant	oui	non
SAFT	EoS	VL	VLLE	large gamme	fortement polaires/associatives	oui	non/oui
PC-SAFT	EoS	VL	VLLE	large gamme	fortement polaires/associatives	oui	non/oui

Annexes

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 SRKP/PRP	avec eau et composés polaires 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	Si paramètres d'interaction présents
	UNIFAC	sinon
SLE	UNIFAC/NRTL-SAC	si molécules peu polaires
	NRTL-SAC/PC-SAFT	si molécules très polaires
Electrolytes	PDH/eNRTL/eUNIQUAC/eUNIFAC	si mélanges peu complexes
	ePC-SAFT	si mélanges complexes

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

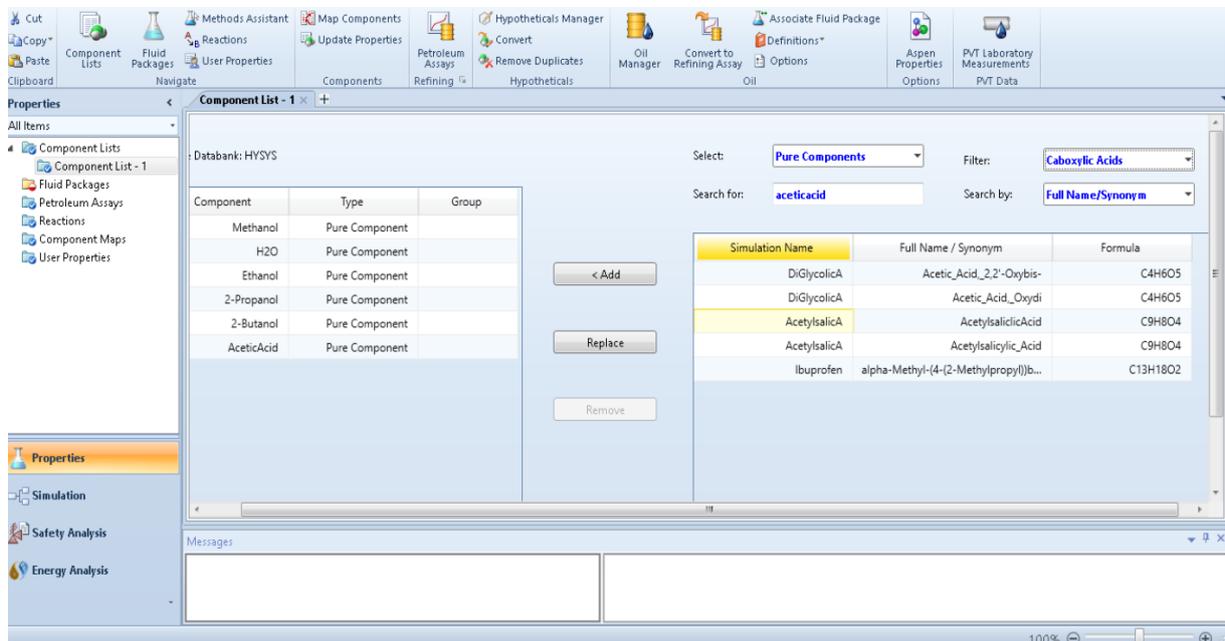


Figure F.2 : Introduction des constituants du méthanol brut stabilisé depuis le « *Databank* » du Hysys.

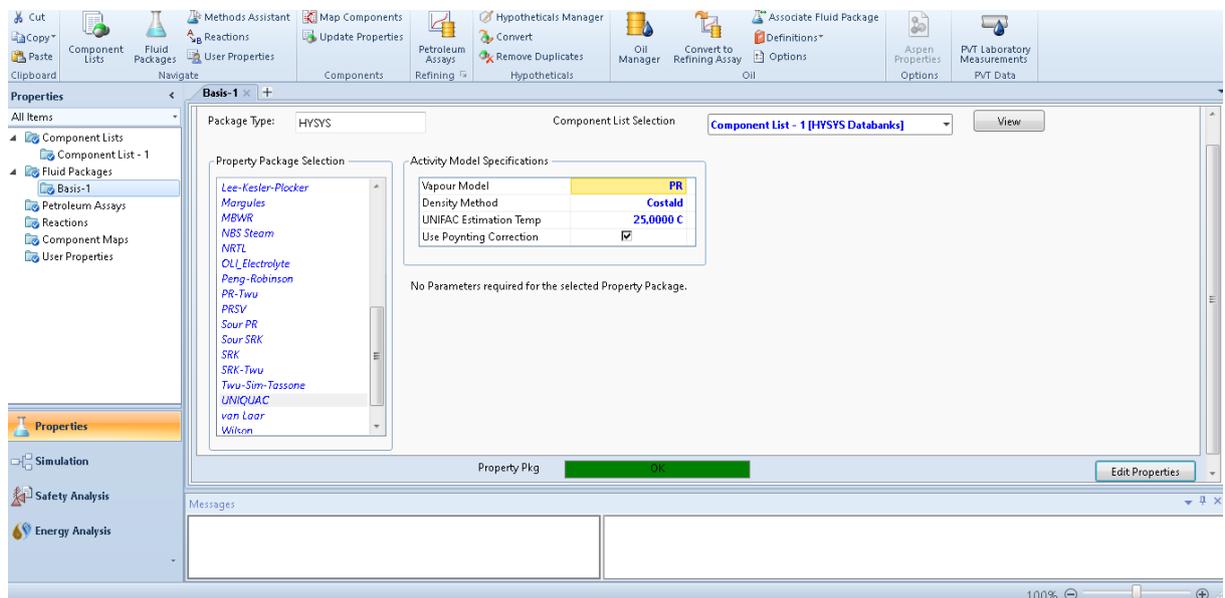


Figure F.3: Introduction du modèle thermodynamique.

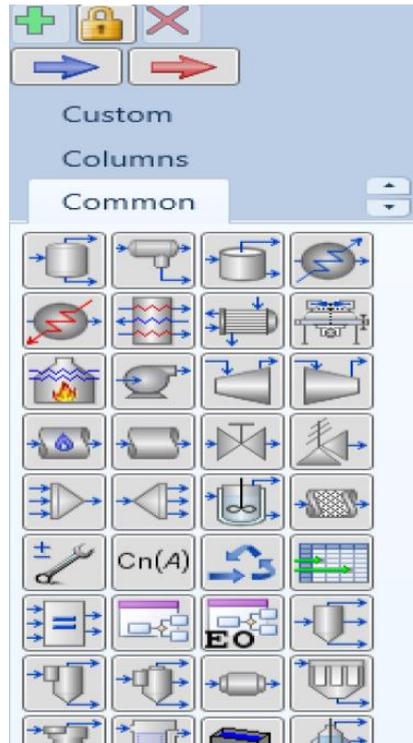


Figure F.3 : Palette de simulation.

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

Figure F.4 : Définition des conditions opératoires du flux de matière.

Annexes

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 F.5 : Définition de la composition massique de la charge.

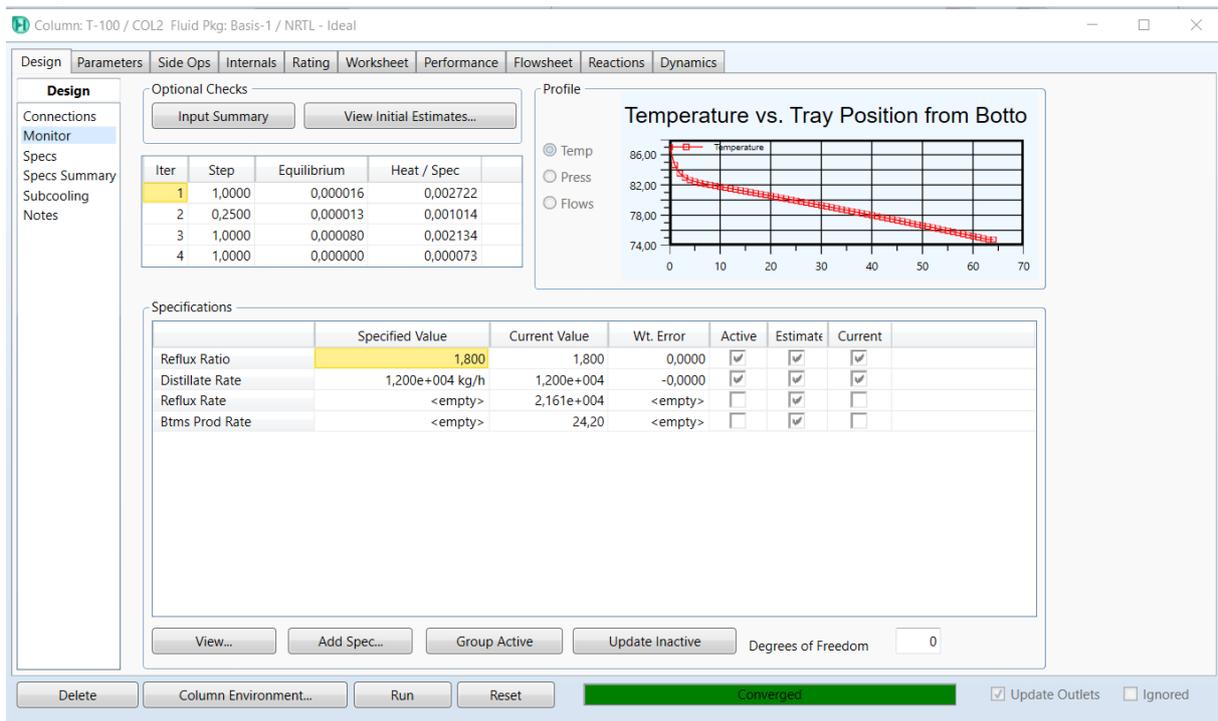


Figure F.6 : Convergence du système.

Annexes

Material Stream: Methanol grade IMPCA

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet	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 F.7 : paramètres du méthanol grade issus de la nouvelle colonne.