



La République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

**Ministère de L'Enseignement Supérieur et
la Recherche Scientifique**

جامعة عبد الحميد بن باديس -

مستغانم

Université Abdel Hamid Ben Badis -

Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2...../IP/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Pétrochimique

Thème

**Utilisation du simulateur « Aspen HYSYS » dans l'étude de
l'augmentation de la charge de la colonne V602 du complexe
CP1/Z**

Réalisé par :

BENSMINE Mohamed

LOURI Amina

Soutenu le 04/07/2022 devant le jury composé de :

Présidente : BENDENIA Souhila

Pr

U-Mostaganem

Examinateur : TERMOUL Mourad

MCA

U-Mostaganem

Encadrant : TERKHI Mohammed Cherif

MCA

U-Mostaganem

Année Universitaire : 2021 / 2022

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant pour ce qu'il nous a donné.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements et une pensée bien particulière à notre encadrant Dr. TERKHI Mohammed Cherif pour son accompagnement, son dévouement et son soutien dans la réalisation du présent mémoire.

Nous adressons également nos vives remerciements à tous les membres du jury , à la fois la présidente « BENDENIA Souhila » et l'examineur Dr « TERMOUL Mourad » .

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à notre superviseur de stage Monsieur « AFROUL Karim ».

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à Mes chers parents pour leur soutien , leur patience et leur foi en ma réussite .

Je le dédie également à la petite famille , à tous mes amis, y compris

'Moghtat Mohamed' et **'Gannouna Imad Shams al-Din'** et à mon professeur **' Razayqa Mansouriya'** , sans oublier l'éminence de Cheikh **'Al-Madah Sanousi'** , mon professeur de l'école coranique .



2022

B. Mohamed

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à :

Mes chers parents pour leur soutien , leur patience et leur foi en ma réussite .

ma petite famille , notamment " Yusra" et " Yasser " et à tous mes amis, sans oublier « BENSMAINE Mohamed » , qui était comme mon frère.



2022

L . Amina

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier la performance de la capacité de la colonne de distillation V602 du complexe CP1/Z. Ce ci , afin de supporter la charge proposée qui est de 22300 kg/h , tout en respectant les spécifications de la qualité du méthanol raffiné . L'étude est réalisée par l'utilisation de simulateur « Aspen HYSYS » . Les résultats obtenus à cette charge de 22300 kg/h montrent que le méthanol est raffiné et la spécification du méthanol pur est bien respectée avec une composition massique de l'ordre de 0,999984 pour le méthanol et de 0,000016 pour l'eau. Néanmoins, l'augmentation de la charge provoque l'augmentation de la quantité de chaleur au niveau de rebouilleur et de condenseur respectivement jusqu'à $1,021 \times 10^7$ kcal/h et $1,029 \times 10^7$ kcal/h.

Mots clés : méthanol , colonne de distillation V602 , ASPEN HYSYS .

Abstract

In this work , we were interested in studying the capacity performance of the CP1/Z complex V602 distillation column. This, in order to support the proposed load which is 22300 kg/h, while respecting the quality specifications of the refined methanol. The study is carried out by using the simulator "Aspen HYSYS". The results obtained at this load of 22300 kg/h show that the methanol is refined and the specification of pure methanol is well respected with a mass composition of about 0,999984 for methanol and 0,000016 for water. Nevertheless, the increase of the load causes the increase of the heat quantity at the reboiler and condenser respectively up to $1,021 \times 10^7$ kcal/h and $1,029 \times 10^7$ kcal/h.

Keywords: methanol, distillation column V602, ASPEN HYSYS

ملخص :

في هذا العمل ، كنا مهتمين بدراسة أداء السعة لعمود التقطير V602 لمركب CP1 / Z. وذلك لدعم الحمل المقترح وهو 22300 كجم / ساعة مع مراعاة مواصفات جودة الميثانول المكرر . أجريت الدراسة باستخدام جهاز محاكاة " Aspen HYSYS". تظهر النتائج التي تم الحصول عليها عند هذا الحمل البالغ 22300 كجم / ساعة أن الميثانول قد تم تنقيته وأن مواصفات الميثانول النقي تحظى باحترام جيد مع تركيبة كتلة بترتيب 0.999984 للميثانول و 0.000016 للمياه. ومع ذلك ، تؤدي الزيادة في الحمل إلى زيادة كمية الحرارة على مستوى المرجل والمكثف على التوالي حتى 1.021×10^7 كيلو كالوري / ساعة و 1.029×10^7 كيلو كالوري / ساعة.

الكلمات المفتاحية : الميثانول ، عمود التقطير V602 ، Aspen HYSYS

Liste des figures

Figure 1: Schéma d'implantation des équipements.....	04
Figure 2 : Schéma d'organisation du complexe CP1/Z.....	05
Figure 3 : Schéma d'organigramme général de processus Méthanol.....	06
Figure 4: Schéma synoptique de Distribution du GN (Section 100).....	07
Figure 5: Section 200 : reforming catalytique.....	08
Figure 6 : Schéma de refroidissement et séparation (Section 300).....	09
Figure 7 : Schéma de compression (Section 400).....	10
Figure 8: Schéma de synthèse du Méthanol (Ssection 500).....	10
Figure 9: Schéma de distillation du Méthanol brut.....	11
Figure 10: Schéma synoptique de système de vapeur (Section 700).....	12
Figure 11: Schéma synoptique du processus de production de Méthano.....	16
Figure 12: Environnements de développement dans Aspen HYSYS.....	26
Figure 13: Organigramme des environnements dans la hiérarchie.....	28
Figure 14 : Schéma général de la production de méthanol par le logiciel AspenHYSYS.....	30
Figure 15: Schéma d'une colonne avec un zoom sur un plateau.....	33
Figure 16: New case.....	36
Figure 17: Les composants.....	36
Figure 18: Fluide package.....	37
Figure 19: Espace simulation 1.....	38
Figure 20: Espace simulation 2.....	38
Figure 21: Espace simulation 3.....	39
Figure 22 : Espace simulation 4.....	39
Figure 23: Espace simulation 5.....	40
Figure 24: Espace simulation 6.....	40
Figure 25: Espace simulation 7.....	41
Figure 26: Espace simulation 8.....	41
Figure 27: ADD specs.....	42
Figure 28: Flowsheet.....	42
Figure 29: Schéma représentatif de la colonne de distillation V602.....	43

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition du MEOH et de l'eau dans l'alimentation.....	33
Tableau 2 :Paramètres d'alimentation de la colonne V602.....	34
Tableau 3 : Composition massique de méthanol et de l'eau au niveau du distillat.....	34
Tableau 4 : Composition massique de méthanol et de l'eau au niveau du résidu.....	34
Tableau 5 :Autres spécifications a la sortie de la colonne de distillation.....	35
Tableau 6 :Caractéristiques techniques de la colonne V602.....	43
Tableau 7 : Paramètre actuel de l'alimentation de la colonne V602.....	44
Tableau 8 :Composition de méthanol et de l'eau dans l'alimentation	44
Tableau 9 : Qualité de méthanol raffiné	45
Tableau 10 :Composition de résidu.....	45
Tableau 11 :Spécification de la colonne V602 après simulation.....	45
Tableau 12 : Qualité de méthanol raffiné.....	46
Tableau 13 :composition de résidu.....	46
Tableau 14 :Spécification de la colonne V602 après simulation.....	46

Sommaire

Introduction Générale	01
CHAPITRE I : Description du complexe CP1Z et Généralités sur le Méthanol	
1. Description du complexe CP1Z	03
1.1. Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques.....	03
1.2. Historique du complexe CP1Z	03
1.2.1 Situation géographique du complexe	03
1.2.2 Schéma d'implantation des équipements des complexes	03
1.3. Missions principales du complexe CP1Z	04
1.4. Description générale des activités du complexe CP1/Z.....	04
1.5. Organisation du complexe CP1/Z	05
1.6. Organigramme général de processus Méthanol.....	06
1. 1.6.1. Section 100 : Distribution du gaz naturel	07
1. 1.6.2. Section 200: Reforming catalytique.....	08
1.1.6.3. Section 300 : Refroidissement du gaz fabriqué et élimination de l'eau	09
1.6.4. Section 400 : Compression du gaz de synthèse	09
1.6.5. Section 500: Synthèse du Méthanol.....	10
1.6.6. Section 600 : Distillation du Méthanol brut	11
1.6.7. Section 700 : Système de vapeur	11
2. Généralités sur le Méthanol.....	13
2. 1. Définition	13
2. 2. Propriétés physico-chimiques du Méthanol	14
2. 3. Industrie du Méthanol dans le monde.....	14
2. 4. Utilisations du Méthanol	15
2. 4.1. Matière première	15
2. 4.2. Carburant automobile.....	15
2. 4.3. Autres utilisations du Méthanol	15
2. 5. Etapes de production de Méthanol.....	16
2. 5.1. Prétraitement de la charge	17
2. 5.2. Production gaz de synthèse.....	17
2. 5.3. Synthèse du Méthanol	17
2. 5.4. Purification de Méthanol	17
2. 6. Description du process de fabrication du Méthanol.....	18
2. 6.1. Procédé I.C.I	18

2. 6.2. Procédé LURGI.....	19
2. 6.3. Procédé MGC.....	19
2. 7. Sources d'obtention du gaz de synthèse.....	19
2. 8. Transport et distribution	19
2. 9. Stockage et manutention	20
2.10. Santé et sécurité	20

CHAPITRE II : Modélisation et de la simulation par Aspen HYSYS

1-Introduction.....	22
2. Définition de modèle et de la simulation	22
L'analyse du système	22
La modélisation	22
La simulation	23
3. Utilisation du simulation	23
4. Modes de fonctionnement des simulateurs	24
5. Concepts et caractéristiques du simulateur Aspen HYSYS.....	24
5.1. Concepts de base du simulateur Aspen HYSYS	24
5.2. Environnement de simulation.....	25
5.2.1. Environnement « Basis Manager »	25
5.2.2. Environnement « Oil Characterization »	25
5.2.3. Environnement « Main Flowsheet »	26
5.2.4. Environnement « Sub-Flowsheet »	26
5.2.5. Environnement « Column ».....	26
5.3. Caractéristiques principales de Aspen HYSYS	27
6. Les modèles thermodynamique de Aspen HYSYS	28
6.1. Les équations d'état.....	28
6.2. Equation de REDLICH-K WONG (RK)	28
6.3. Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)	29
6.4. Equation de PMG-ROBINSON	29
7. Description du procédé.....	30

CHAPITRE III: Résultats et discussions de l'étude la colonne de distillation

La colonne de distillation V602.....	32
1. Définition	32
2. Principe de la distillation – description	32
3. Quelques paramètres de design	33
3.1 Qualité du méthanol raffiné.....	34
3.2. Autres spécifications	35
4. Procédure de simulation avec Aspen HYSYS.....	35
4.1-Création de nouveau projet	36

4.2-Entrer les composés (component)	36
4.3-Créer un FLUID PACKAGE	37
4.4-Espace simulation	37
5. La simulation pour une charge de 18000 kg/h cas actuel.....	43
5.1. Les caractéristiques techniques de la colonne de distillation V602	43
5.2. Les résultats de la simulation	44
5.2.1.La qualité du méthanol raffiné	45
5.2.2. Autres spécifications	45
6. La simulation après augmentation de la charge jusqu'au 22300 kg/h.....	46
6.1. Les résultats de la simulation	46
6.1.1 .La qualité du méthanol raffiné	46
6.1.2. Autres spécifications	46
Conclusion générale	47
Perspectives	48
Référence bibliographique	48

Introduction Générale

Introduction :

Ces dernières années, l'industrie pétrochimique a été développée, à l'échelle mondiale, avec une cadence très rapide. En effet, ceci nous montre que le pétrole et le gaz naturel de simple produit combustible sont des matières premières de choix qui peuvent donner d'énormes produits synthétiques.

Ces deux sources d'énergie sont les plus exploitées en Algérie : dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et de développement de l'économie nationale par la création d'une industrie pétrochimique ; la société nationale « SONATRACH » et la société Italienne « SIR » donnent la naissance en 1969 à la société mixte « ALMER » dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques.

Actuellement, la production totale du méthanol. Ou on trouve leur utilisations dans l'industrie fine médecine ; l'agriculture ; ainsi dans notre vie courante.

Le CP1Z produit : 100 000 Tonnes / an de méthanol ; 20 000 Tonnes / an de Formaldéhyde ; 6000 Tonnes / an de phénoliques liquide et 10000 Tonnes /an de uréiques liquides, et uréiques poudre à mouler.

Le procédé d'obtention du méthanol appliqué dans le complexe (CP1/Z) passe par deux réactions chimiques distinctes. La première endothermique est une combinaison du méthane (CH_4) avec de la vapeur d'eau, dans un four tubulaire (F204), pour former un gaz de synthèse, constitué principalement de monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H_2). Ce gaz de synthèse entre dans un réacteur catalytique (V501) où se déroule la seconde réaction qualifiée exothermique qui conduit à la formation du méthanol brut. Le méthanol brut ainsi obtenu est introduit dans deux colonnes de distillation montées en série (V601) et (V602). La colonne V601 sert à l'élimination des produits légers, tandis que la colonne V602 est réservée à séparer les produits lourds.

Actuellement, le complexe CP1/Z à l'intention d'améliorer davantage la production du méthanol brut. La production projetée est de 22300 kg/h et ce, après injection du dioxyde de carbone (CO_2) au niveau du réacteur V602.

Dans notre travail, nous sommes intéressés à étudier la faisabilité de la capacité de la colonne de distillation V602 afin de supporter la charge proposée , qui est de 22300 Kg/h , tout en respectant les spécification en vigueur de la qualité du méthanol raffiné .

Pour cela, nous avons élaboré un plan d'action distribué comme suit :

- * Le premier chapitre : description du complexe CP1Z et générales sur le méthanol.
- * Le deuxième chapitre : modélisation et simulation par Aspen HYSYS.
- * Le troisièmes chapitres :résultats et discussions de l'étude de la colonne de distillation, et le travail se termine par une conclusion générale résumant les résultats les plus importants de la simulation de cette étude obtenus, en plus des recommandations et des perspectives d'avenir.

CHAPITRE I :

Description du complexe CP1Z

et

Généralités sur le méthanol

1. Description du complexe CP1Z :

1.1. Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques :

Issue de la structuration de Sonatrach, l'entreprise nationale de la pétrochimie fût créée par décret n°84_257 du 1er septembre 1984 modifiant le décret n°83_410 du 6 août 1983 portant auparavant création de l'entreprise nationale de la pétrochimie Ex. ENIP, dont la mission devait être la prise en charge des activités pétrochimiques et phytosanitaires.

1.2. Historique du complexe CP1Z :

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et du développement de l'économie nationale, la société nationale SONATRACH et la société italienne SIR donnèrent naissance en 1969 à la société mixte ALMER dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques.

L'objectif de ce complexe est la production du méthanol et de résines synthétiques. Le 10 septembre 1970, ALMER signe un contrat avec la société HUPPHREYS et GLASGOW pour la construction de l'unité méthanol, contrat qui rentrera en vigueur en février 1971.

En novembre 1971, la société ALMER fut dissoute ; SONATRACH poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT, le premier en 1972 pour la construction des utilités et le second contrat en 1973 pour celle des unités de production de résines.

1.2.1 Situation géographique du complexe :

Le Complexe du Méthanol et la résines occupe une superficie de 27 hectares sur le plateau du MOHGOUN ville d'Arzew. Il est situé au nord de la Raffinerie à deux Kilomètre de la ville.

1.2.2 Schéma d'implantation des équipements des complexes :

Le complexe CP1/Z est divisé en plusieurs unités, dont chacune a sa propre tâche à accomplir. Le schéma suivant montre la répartition des différentes unités et les lieux d'implantation des équipements (Figure 1).



Figure 1 : Schéma d'implantation des équipements.

1.3. Missions principales du complexe CP1 /Z :

Le complexe a pour mission la prise en charge de toutes les opérations de transformation chimiques des hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi que de leurs dérivés pour la production de produits pétrochimiques de base et des produits finis destinés au marché national et à l'exportation , notamment les matières premières pour l'industrie chimique et pharmaceutique telles que :

- Les matières thermoplastiques /thermodurcissables.
- Les élastomères .
- Les fibres synthétiques.

1.4. Description générale des activités du complexe CP1/Z [1].

Le complexe Méthanol et Résines synthétiques (Figure 1) occupe une superficie de 27 hectares sur le plateau du Mohgoun dominant la baie d'Arzew. Le CP1/Z est situé à deux kilomètres de la ville d'Arzew du nord de la raffinerie. Il est desservi par la route nationale Oran-Arzew-Mostaganem.

Le CP1/Z est constitué d'un ensemble d'unités destinées à la fabrication des produits thermodurcissables à base d'urée / formol, de phénol, et de méthanol. Il est composé de neuf Unité de production à savoir :

- ❖ Une unité de production de méthanol d'une capacité de 100 000 T/an ;
- ❖ Une unité de production de formaldéhyde et de formurée d'une capacité de 20 000 T/an ;
- ❖ Une unité de production de résines phénoliques liquides d'une capacité de 3 400 T/an ;
- ❖ Une unité de production de résines phénoliques en poudre à mouler dont la capacité est de 2500 T/an ;
- ❖ Une unité de production de résines uriques liquide ayant une capacité de 6 000 T/an ;
- ❖ Une unité de production de résines uriques atomisées dont la capacité est de 3 000 T/an ;
- ❖ Une unité de production de résines uriques en poudre à mouler d'une capacité de 2 500 T/an ;
- ❖ Une unité de production de résines mélaniques liquides d'une capacité de 500 T/an ;

1.5.Organisation du complexe CP1/Z :

Ce processus explique comment organisation du complexe CP1/Z.

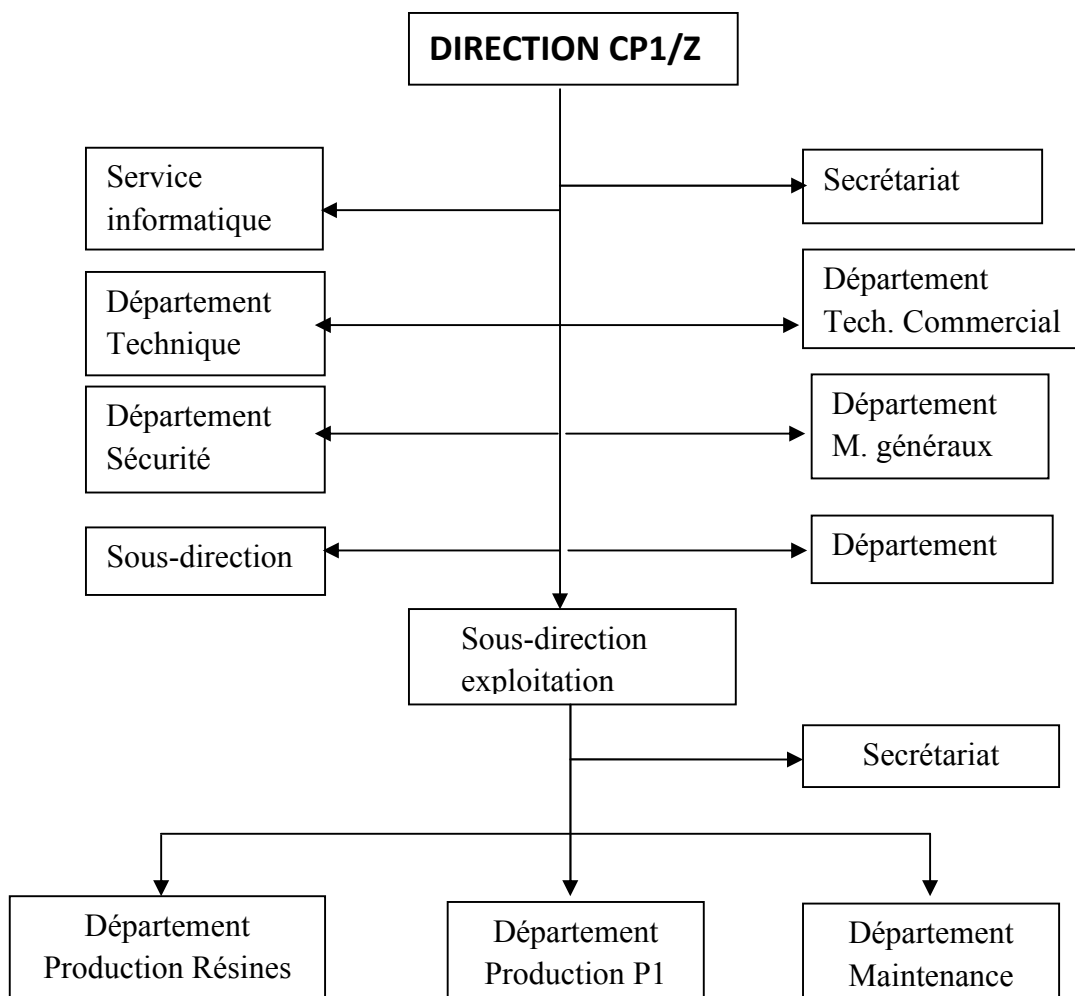


Figure 2 : Schéma d'organisation du complexe CP1/Z.

1.6. Organigramme général de processus Méthanol :

Ce processus explique comment organigramme général de processus Méthanol.

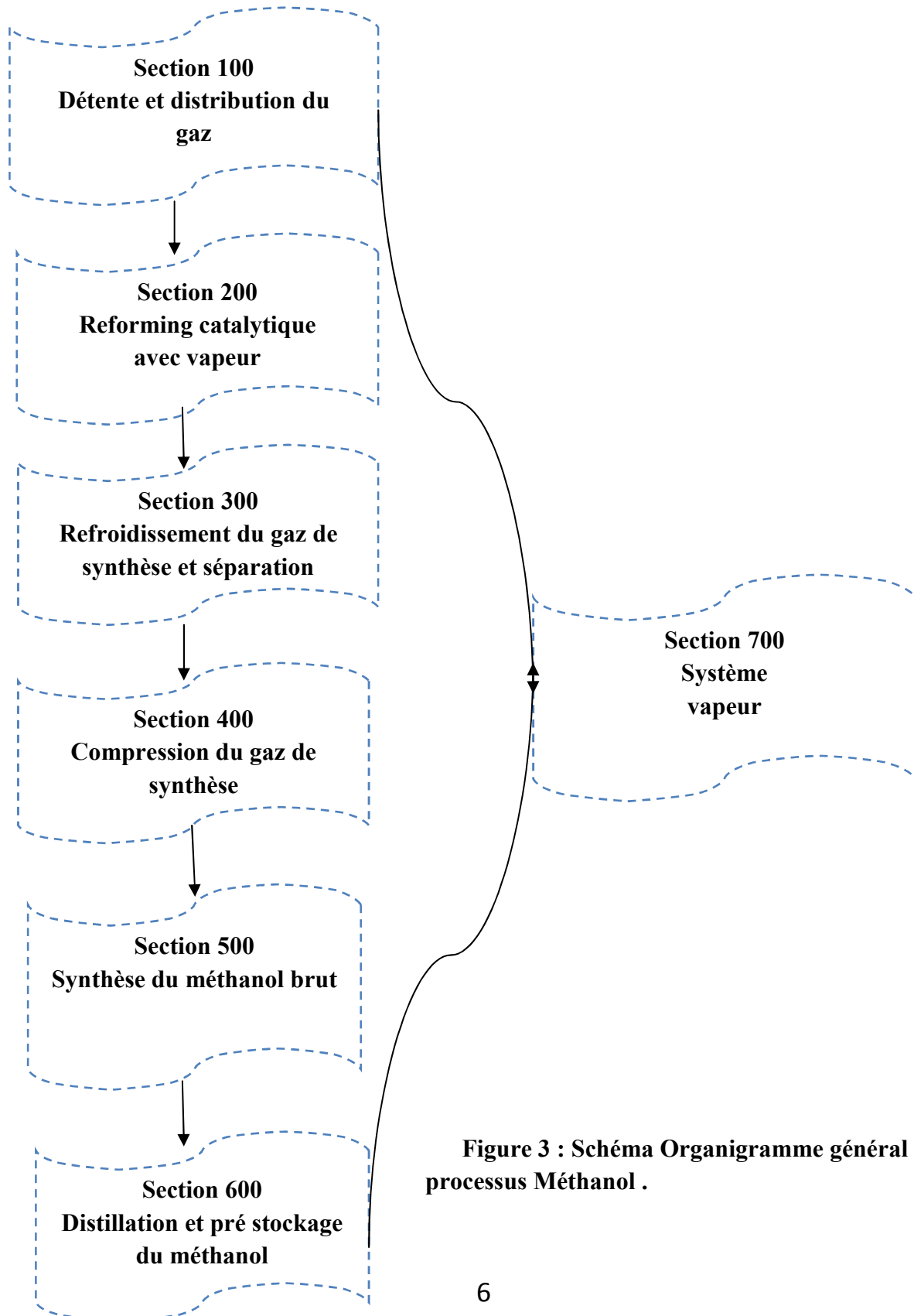


Figure 3 : Schéma Organigramme général processus Méthanol .

1.6.1. Section 100 : Distribution du gaz naturel :

D'abord, le gaz naturel qui provient de RTO avec une pression 30 bar s'écoule vers le séparateur (V106) à une pression 28 bar pour que toutes les traces des hydrocarbures liquides seront éliminées (Figure 4) .

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 processus.
- Gaz de blinkting.

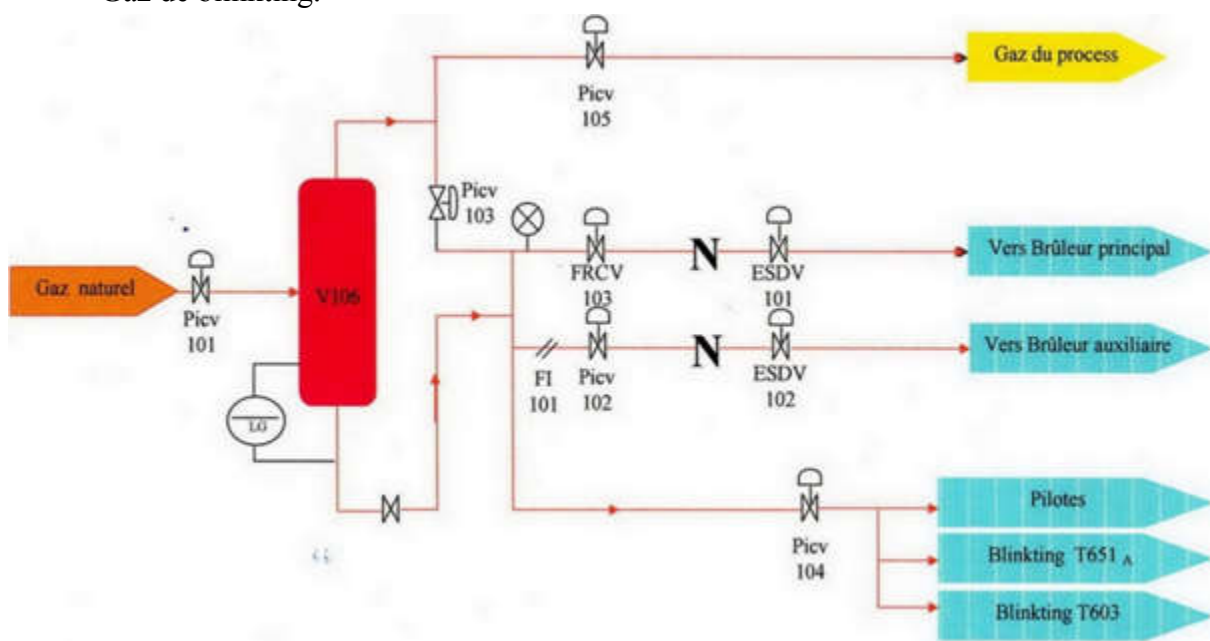
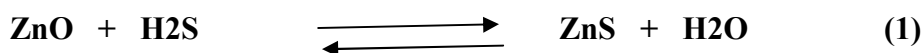


Figure 4 : schéma de Distribution du GN (Section 100)

Le gaz de processus doit passer par un dé sulfurer V105 pour éliminer les traces de soufre qui provoquent un empoisonnement du catalyseur du four selon la réaction suivante :



1.6.3. Section 300 : Refroidissement du gaz fabriqué et élimination de l'eau :

C'est la section de refroidissement et séparation de l'eau ; le gaz de synthèse fabriqué passe par trois échangeurs pour se refroidir, puis il passe par trois séparateurs pour éliminer l'eau condensée. Le gaz de synthèse sort de cette section s'écoule vers la section 400 avec une pression de 17 bars et une température de 35°C (Figure 6) .

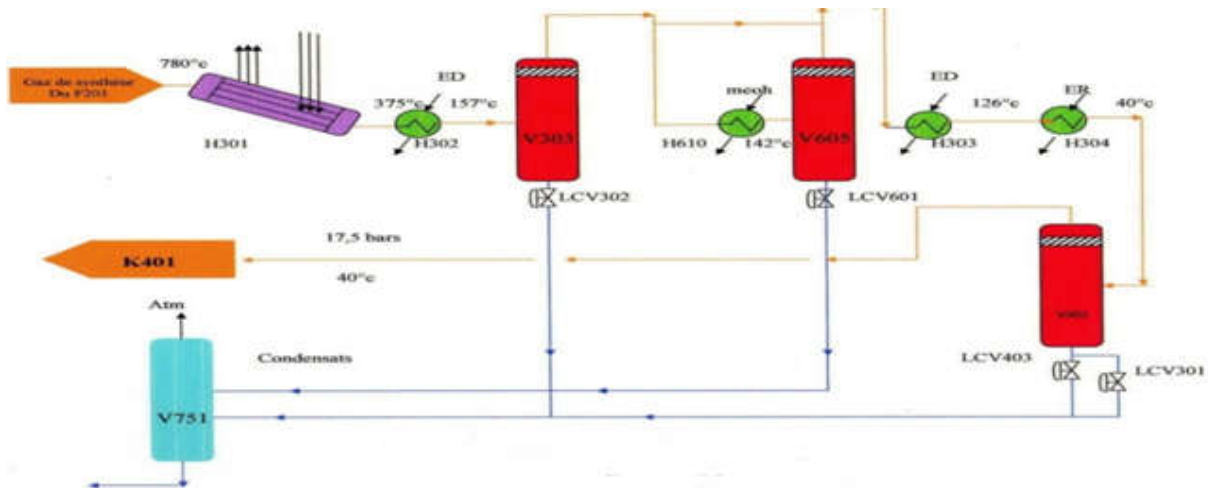


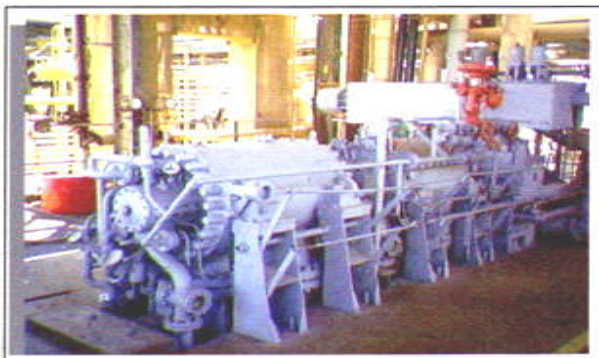
Figure 6 : schéma de refroidissement et séparation

1.6.4. Section 400 : Compression du gaz de synthèse :

Le gaz de synthèse sortant du (V302) s'écoule vers le compresseur K401 à pression 17,5 bar et à température 40 °C, sera comprimé à 50 bar à deux corps BP et HP .Ce compresseur est entraîné directement par une turbine Q401 à vapeur HP = 80 bar.

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 bar et une température T=77° (Figure 7) .



Compresseur K401



Compresseur K402

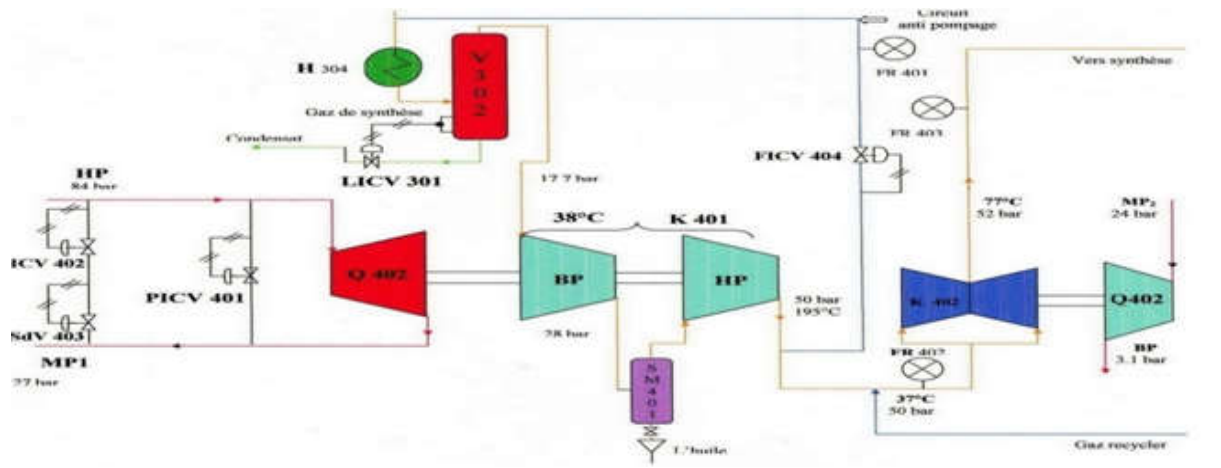


Figure 7 : schéma de compression (section 400)

1.6.5. Section 500 : Synthèse du méthanol:

La production de méthanol à partir du mélange de H_2 , CO , CO_2 peut être représentée par les réactions suivantes:



Les réactions sont obtenues par passage du gaz de synthèse comprimé à 50 bar sur un catalyseur spécifique à 270°C sur un catalyseur spécifique à base de (CuO) . On obtient un taux de réaction suffisant pour donner $\approx 3\%$ de CH_3OH

Après refroidissement le produit raffiné est obtenu après distillation de méthanol brut (Figure 8).

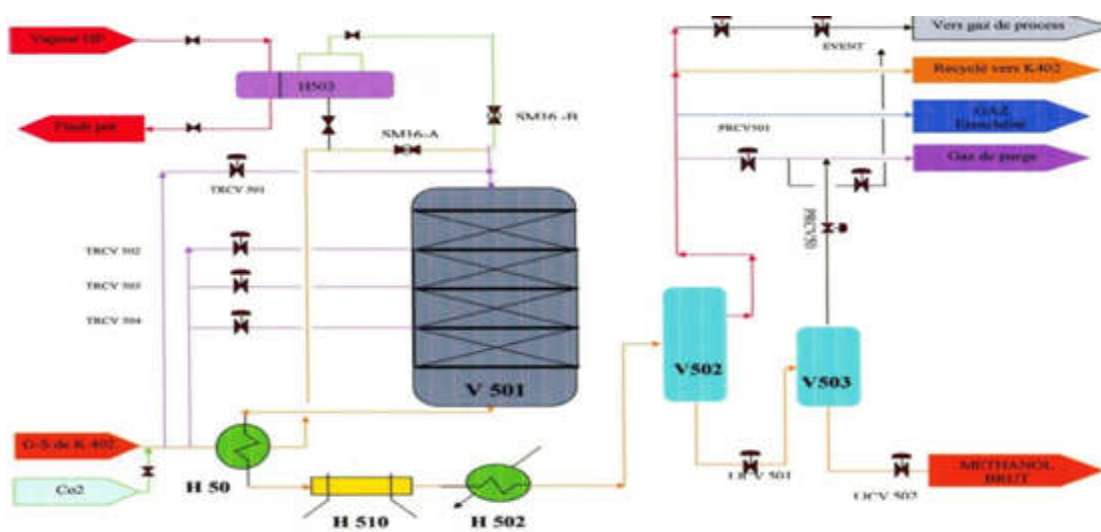


Figure 8 : schéma de synthèse du méthanol (section 500)

1.6.6. Section 600 : Distillation du méthanol brut :

Le méthanol brut est distillé à travers 02 colonnes v 601 ; v602. Les gaz résiduaux sont extraits au niveau de la 1^{er} colonne la (v601) . Après élimination des gaz non condensables au niveau de la 1^{er} colonne (V601) le produit de fond de cette dernière est acheminé vers la 2^{ème} la colonne (V 602) ou toute trace d'eau va- être enlevé pour obtenu un méthanol raffiné qui va être récupéré ou sommet de la colonne (ou niveau plateau 59) ou la teneur en eau est inférieure à 0.15% donc méthanol grade A (Figure 9).



Colonnes de distillation V601 et V602

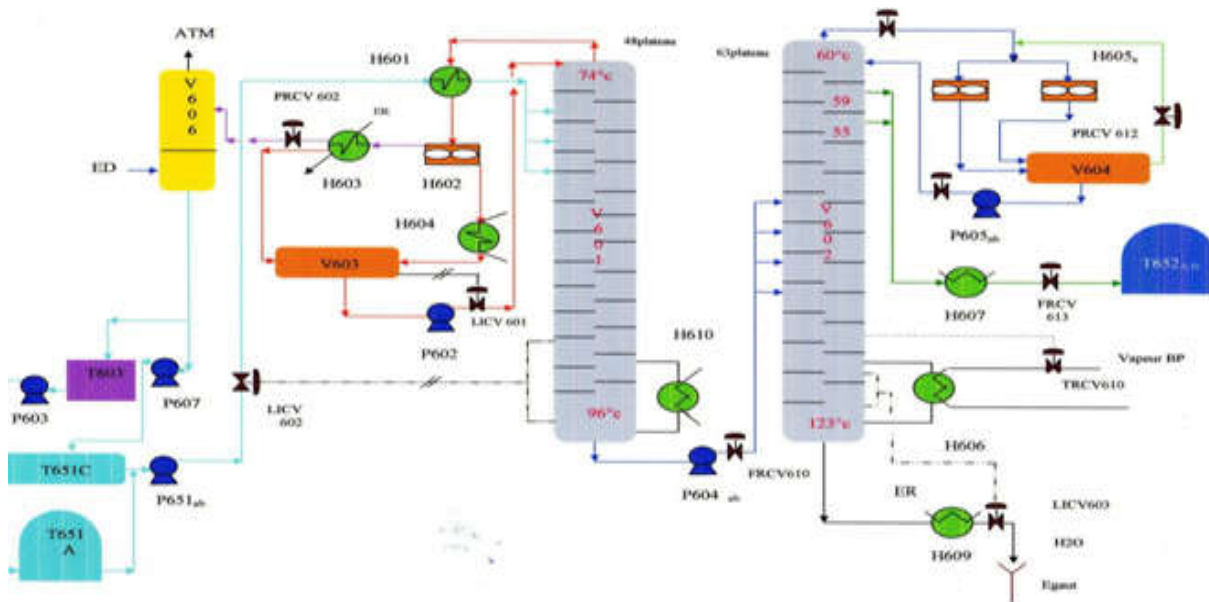


Figure 9 : schéma de distillation du méthanol brut .

1.6.7. Section 700 : Système de 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 , qui se trouve dans la section de refroidissement du gaz du synthèse. 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 (Figure 10):

- . la vapeur HP est produit à 88 kg/cm² dans le f208
- . la vapeur MP est fournie pour le four de reforming est de 30 kg/ cm²
- . la vapeur BP est fournie pour les rebouilleurs de l'unité de distillation est de 4,2 kg/cm²

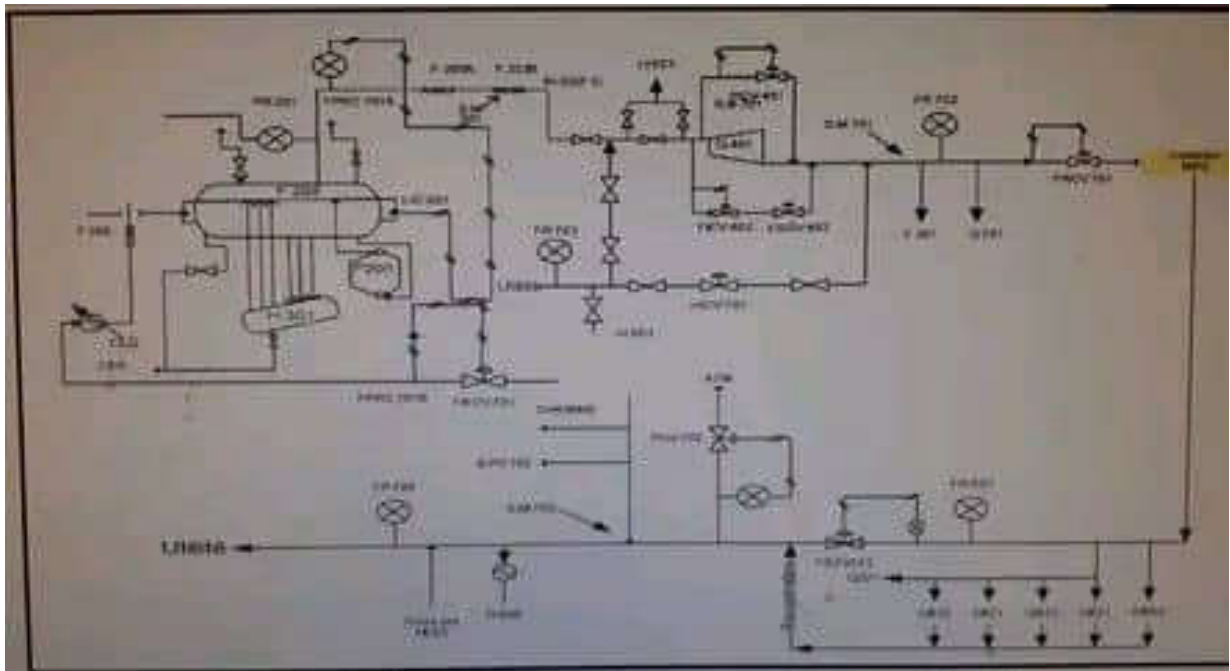


Figure 10 : schéma synoptique de système de vapeur

2. Généralités sur le méthanol :

2.1. Définition :

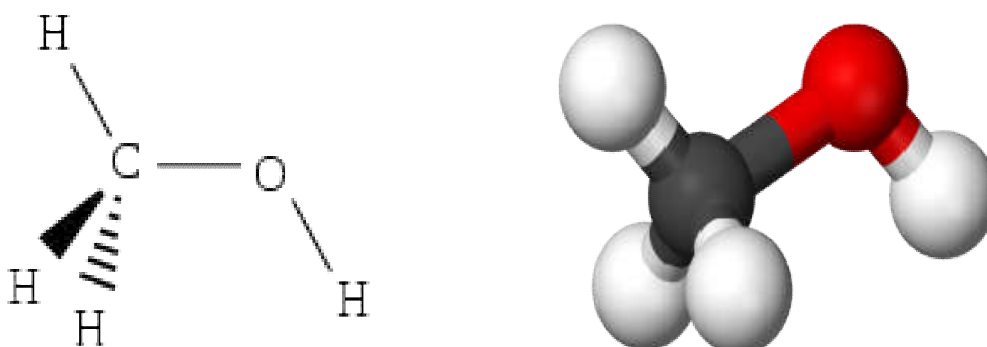
Le méthanol est l'un des produits les plus consommés dans le monde avec une demande annuelle de 70 millions de tonnes.

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carburol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un composé chimique de formule : CH_3OH (souvent abrégé en MeOH). C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique).

À température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant, et comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de trans-estérification.

On l'appelle aussi « alcool de bois » car il peut être préparé à partir de la distillation destructive du bois (ou brûler du bois et le distiller en l'isolant de l'air), de sorte qu'il est l'un des éléments constitutifs de nombreux composés chimiques et produits de utilisation quotidienne, et il peut être utilisé à de nombreuses fins, y compris l'industrie.

Le méthanol est un liquide incolore et volatil à température ambiante normale. Il n'est pas toxique en soi. L'effet toxique de ses métabolites est dû au métabolisme du méthanol en une substance hautement toxique...[2]



Formule développée et vue 3D du Méthanol

2.2. Propriétés physico-chimiques du méthanol :

Les données ci-dessous sont données dans des conditions standard (à 25 °C et 100 kPa) [3] .

Propriétés	(Formule /valeur)
Formule moléculaire	CH ₃ OH
masse molaire	32.04 g/mol
L'apparence	liquide incolore
Densité	0.79 g ³ /cm
point de fusion	- 98 °C
point d'ébullition	65 °C
solubilité dans l'eau	Se mélange à l'eau
solubilité	Mélangé avec de l'éthanol et de l'éther éthylique
acidité	15.5(pKa)

2.3. Industrie du méthanol dans le monde :

Le gaz naturel est la charge principale pour la fabrication du méthanol dont l'utilisation est très répandue en chimie, notamment dans la composition de l'éther métyltertiobutylique. Il y a 18 usines de méthanol aux Etats-Unis et trois au Canada, qui au total ont une capacité de production de méthanol de plus de 10 millions de tonnes par an.

A pleine capacité, ces usines consommeraient environ 280 milliards de gaz naturel par an. Toutefois, certaines ont fermé leurs portes pour une période indéterminée, tandis que d'autres ont cessé leur activité pour au moins une partie de 2001. On ne connaît pas exactement la production de méthanol, ni la consommation de gaz à cet égard. Toutefois, on estime qu'en 2001 la moitié de la capacité américaine de production de méthanol aurait été fermée (source : Banque de Réserve fédérale de Dallas). Par conséquent, la demande de gaz a baissé considérablement dans cette industrie en 2001 [4] .

Comme dans le cas de l'ammoniac, la production du méthanol a tendance à se déplacer du Canada et des Etats-Unis vers des pays où les approvisionnements en gaz sont bon marché, notamment la Trinité, le Chili. L'Australie et la Nouvelle – Zélande.

2.4. Utilisations du méthanol :

Le principal emploi du méthanol dans le monde est lié à la fabrication du formaldéhyde, lui même matière première de base pour plusieurs produits chimiques (Résine). Il est aussi utilisé comme solvant, combustible, intermédiaire chimique, produit pharmaceutique, et matière première pour la fabrication de l'acide acétique, et la fabrication du MTBE (indice d'octane).

2.4.1. Matière première :

Jusqu'en 1965 [5], le débouché le plus important du méthanol était son utilisation comme matière première pour la fabrication d'autres produits chimiques. Environ 40% du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé en produits aussi divers que des matières plastiques, des résines synthétiques (dont certaines entrent dans la fabrication du contre-plaqué), des peintures, des explosifs, et des tissus infroissables. Parmi les autres dérivés chimiques du méthanol on compte aussi le diméthyléther, qui a remplacé les CFC comme propulseur d'aérosols et l'acide acétique.

2.4.2. carburant automobile :

Le méthanol est utilisé en quantité limitée comme combustible de moteur à combustion interne, principalement en raison du fait qu'il n'est pas aussi inflammable que l'essence. L'utilisation de méthanol pur est imposée par le règlement pour certaines courses de voitures en Champ Car.

2.4.3. Autres utilisations du méthanol :

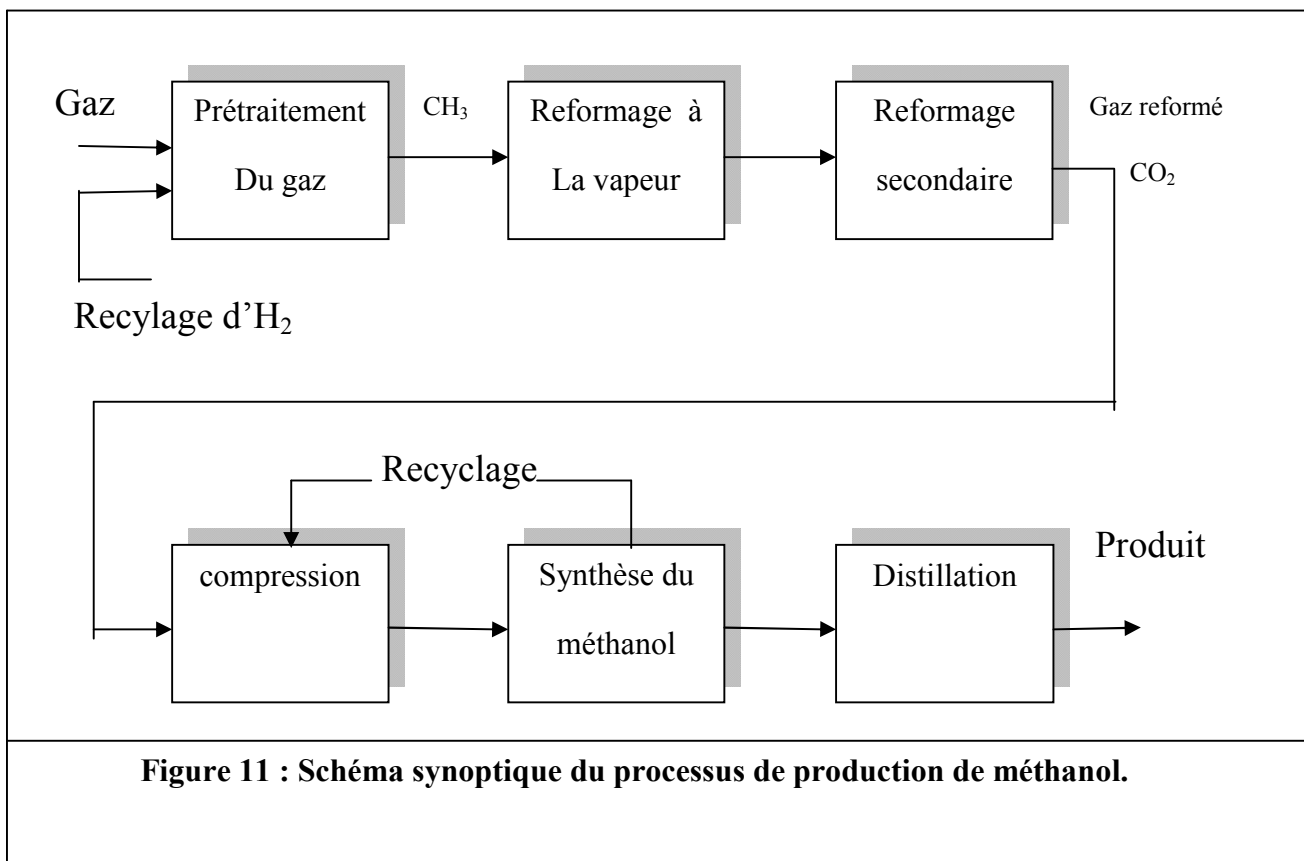
Le méthanol est utilisé également dans les applications suivantes :

- cristallisation, précipitation et nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins ;
- précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène ;
- nettoyage et séchage des fractions de charbon pulvérisé ;
- décapage des peintures ;
- nettoyage en surface des métaux ;
- nettoyage des résines échangeuses d'ions ;
- suppression de l'humidité et des résines du bois ;
- agent d'extraction dans les industries pétrolières, chimiques et agro-alimentaires ;
- combustible pour réchauds à fondue ;
- combustible pour réchauds de camping et chalumeaux à gaz ;

- dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles ;
- antigel pour la déshydratation des pipelines.

2.5. Etapes de production de méthanol

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 de gaz de synthèse. Ce type de catalyseur à été décrit par Natta [6]. Ensuite ce dernier est suivi d'une synthèse en présence d'un catalyseur et sous pression dans un réacteur de synthèse du méthanol. Le processus de production de méthanol peut être divisé en quatre étapes principales qui sont: Prétraitement de la charge, production du gaz de synthèse, synthèse du méthanol et sa purification. Ces étapes sont présentées sur le schéma (figure 11) suivant :



2.5.1. Prétraitement de la charge :

Les deux principales matières de base, le gaz naturel et l'eau, 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. Le taux de soufre doit être inférieur à 0.1 ppm. donc la charge doit subir une désulfuration. L'opération consiste à hydrogéner le soufre organique et le transformé en H₂S qui sera ensuite adsorbé sur de l'oxyde de Zinc, le catalyseur utilisé est à base de Cobalt-Molybdène ou Nickel-Molybdène.

Avant la conversion d'eau en vapeur pour être utilisée dans le procès, les impuretés existantes dans l'eau sont réduites à des quantités indétectables (partie par milliard) Ces impuretés peuvent conduire à une réduction de l'efficacité de la chaleur et des dommages significatifs de la majorité des pièces des équipements.

2.5.2. Production gaz de synthèse

Le reformage à la vapeur est le processus qui transforme le méthane CH₄ et la vapeur d'eau en réactifs intermédiaires qui sont l'hydrogène, anhydride carbonique CO₂ 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:



2.5.3. Synthèse du méthanol :

Le gaz reformé est comprimé à une pression appropriée pour la synthèse du méthanol. Puis introduit dans un réacteur de synthèse. La température de déroulement du procédé ainsi que la pression dépendent du type du catalyseur utilisé.

2.5.4. Purification de méthanol :

La solution du méthanol à 68% est épurée dans deux étapes distinctes, dans une grande colonne de distillation appelées colonne d'écémage et colonne de raffinage pour rapporter un produit de raffinage avec une pureté du Méthanol de 0.99 classifié comme Méthanol de raffinage par une catégorie « A ». Le processus de méthanol est examiné à de diverses étapes et le produit fini est stocké dans un grand secteur fixé en dehors de l'usine jusqu' à sa livraison aux clients.

2.6. Description du processus de fabrication du méthanol.:

On fait la synthèse du méthanol par réaction de l'hydrogène avec l'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Ces gaz peuvent être obtenus par le reforming à vapeur du gaz naturel ou par oxydation partielle des hydrocarbures lourds tels que :

le fuel-oil lourd les résidus de distillation. Trois types principaux de procédés sont utilisés pour la synthèse de méthanol et la différence entre les trois procédés réside dans les conditions opératoires de la matière du catalyseur.

- Le procédé de haute pression (300 bars) abandonne à cause des coûts de compression qui sont importants.
- Le procédé de moyenne pression (100 bars) Le catalyseur est à la base de cuivre, zinc et alumine.
- Le procédé à basse pression (50 bars) est le procédé le plus utilisé. Le catalyseur est alors à la base de cuivre, zinc et alumine.

2.6.1. Procédé I.C.I :

Les procédés dits basse pression ICI (Grande-Bretagne), LURGI (Allemagne) et MGC (Japon) sont les plus couramment utilisés.

Basé sur les mêmes réactions chimiques. Principaux revendeurs de technologie, les entreprises industrielles sont : ICI, Lurgi, Ammonia-casale, Topsoe, Mitsubishi, etc [7].

Ces trois procédés utilisent des catalyseurs à base de cuivre. La différence qui existe entre eux se situe dans la composition du catalyseur, soit dans la conception du réacteur, dans tous les cas, le réacteur est refroidi en raison que la réaction est exothermique par injection directe de gaz frais dans les lits catalytiques ou par une circulation d'eau.

Il opère 70 bars vers $250 \div 270^{\circ}\text{C}$ dans un réacteur adiabatique avec refroidissement par injection de gaz de synthèse froid entre les couches de Catalyseur (3 ou 4) ; le diamètre du réacteur est de 4,5 m pour 500 T/j et 7m pour une échange 1500 T/j.

Il augmente avec l'augmentation de la charge, les pertes de charges sont faibles, les parois du réacteur sont en acier faiblement allié au carbone ou ces dérivées. Le gaz est comprimé avant qu'il rentre dans le réacteur où il se trouve des losanges situés en parallèle pour le refroidissement, à la sortie, les produits obtenus sont refroidis et subissent une épuration pour éliminer les produits indésirables et obtenir le méthanol pur.

2.6.2. Procédé LURGI:

Ce procédé est plus récent que le procédé I.C.I. Les conditions de fonctionnement sont identiques à celles du procédé I.C.I.

Le procédé opère entre 240 et 265°C sous 40 à 55 bars dans un réacteur isotherme tubulaire. L'eau entrent les tubes de réaction se vaporise et élimine la chaleur dégagée par la synthèse. Les gaz de synthèse sont préchauffés avant d'entrer dans les tubes du réacteur remplis de catalyseur, tubes de 12m de long.

La pression de vapeur est en marche normale de 40 bars. Du point de vue énergétique, un réacteur de LURGI est optimisé pour la production de vapeur et s'intègre bien avec celles des fours de reforming. Le rapport vapeur/carbone est faible (2,5 à 2,6).

2.6.3. Procédé MGC:

Dès 1970, à partir du gaz naturel, Mitsubitchi Gaz Chemical a également développé un procédé de synthèse du méthanol basse pression. Le catalyseur de même type ; est composé essentiellement de cuivre avec du zinc et de chrome en plus faible quantité. Le réacteur est de type tubulaire aux lits multiples. La chaleur produite au cours de la réaction peut être éliminée de deux façons:

* par injection des gaz froids directement entre les lits catalytiques.

* par circulation d'eau bouillante dans un réseau de tubes situés également entre les lits catalytiques pour produire de la vapeur.

2.7. Sources d'obtention du gaz de synthèse :

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.
- Des produits pétroliers par le reformage à la vapeur.
- Du gaz naturel par une oxydation partielle.
- Du gaz naturel par le reformage à la vapeur.
- Le gaz naturel est préféré aux hydrocarbures pour des raisons économiques.

2.8. Transport et distribution :

À chaque étape de son transport et de sa distribution, le méthanol doit être stocké de manière sûre et manipulé de façon responsable afin de minimiser les risques pour les personnes et l'environnement et lui conservé ses qualités.

Les modes de transport en vrac les plus communs du méthanol dans le monde sont : le transport par bateau, par barge, par chemin de fer, par camion et par pipeline.

2.9. Stockage et manutention :

Des procédures et des systèmes complets de manutention du produit doivent avoir été mis en place à tous les points d'entreposage et de transfert.

2.10. Santé et sécurité :

Une formation du personnel et la mise en place de procédures ainsi qu'un plan de réponse [8].

Le méthanol est toxique par deux mécanismes. Premièrement, le méthanol (s'il pénètre dans l'organisme par ingestion, inhalation, absorption cutanée) peut provoquer la mort en raison de ses propriétés de dépresseur du SNC de la même façon que l'éthanol. Deuxièmement, il devient toxique après avoir été métabolisé dans le foie sous l'action d'une enzyme, l'alcool déshydrogénase qui le transforme en acide formique et en formaldéhyde qui peuvent provoquer la cécité par destruction du nerf optique.

Les tissus fœtaux sont très sensibles aux effets du méthanol. La dose dangereuse est rapidement atteinte si une personne est régulièrement exposée à des vapeurs ou manipule des liquides sans protection cutanée.

Si le méthanol a été ingéré, un médecin doit être contacté immédiatement. La dose mortelle communément admise est de 100 à 125 ml.

Les effets toxiques apparaissent au bout de plusieurs heures et de antidotes efficaces peuvent souvent éviter la survenue de dommages irréversibles. Ce traitement utilise éthanol. Ces deux médicaments ont pour effet de ralentir l'action de l'alcool déshydrogénase sur le méthanol par le mécanisme de l'inhibition compétitive, pour qu'il soit excrété par le rein, plutôt que transformé en métabolites toxiques.

CHAPITRE II :

Modélisation et de la simulation

par

Aspen HYSYS

1-Introduction :

La conception d'une unité de production chimique est une opération complexe qui demande des moyens financiers et humains très importants. Dans le contexte actuel ; un procédé industriel doit répondre à trois critères : l'économie ; la sécurité et l'environnement. Ainsi ; lorsqu'un nouveau procédé est développé ; le rôle de l'ingénieur consiste à trouver le système le plus adapté non seulement en termes d'efficacité » et de sécurité ; mais aussi de coût et de rentabilité pour fabriquer le produit .A ce titre ; la simulation peut être d'une aide très précieuse en prenant en charge et en traitant ces problèmes. Surtout lorsque de nombreuses variables sont en jeu (diversité des composantes ; complexité des interactions ;non linéarité des phénomènes ;...).

2.Définition de modèle et de la simulation :

Lorsque le système réel que l'on souhaite observer devient trop complexe et que de nombreuses variables sont en jeu : la modélisation intervient pour rendre en charge et traiter les problèmes : un modèle est élaboré pour essayer de rendre compte de la complexité du système tout en essayant de réduire le nombre de paramètres. L'analyse du système ; la modélisation et la simulation constituent les trois étapes fondamentales de l'étude du comportement dynamique des systèmes complexes.

- **L'analyse du système :**

Consiste à définir les limites du système à modéliser ; à identifier les éléments importants ainsi que le type de liaison de l'interaction entre ces éléments.

- **La modélisation :**

Visent à représenter de la meilleure façon possible un objet réel par un ou des modèles sous forme mathématique. D'une manière générale ; lors de l'élaboration du modèle : trois types de données sont nécessaires : les paramètres chimiques (réactions : produits formés ; cinétiques et mécanismes) ; les paramètres de transfert (matière ; énergie : quantité de mouvement) et l'hydrodynamique caractérisant les équipements.

• **La simulation :**

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé. Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé.

Il existe plusieurs types de modèle d'un système physique : allant du modèle de représentation qui ne s'appuie que sur des relations mathématiques traduisant les grandes caractéristiques de son fonctionnement, jusqu'au modèle de connaissance complexe issu de l'écriture des lois physiques régissant les phénomènes mis en jeu. Le choix du type de modèle dépend principalement des objectifs poursuivis.

Les simulateurs de procédés chimiques utilisés classiquement dans l'industrie chimique ou parachimique, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ... et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires.

3.Utilisation du simulation :

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédé devrait effectuer sont :

* Dans la conception (engineering) :

- La résolution des bilans de matières et d'énergie.
- Le dimensionnement des équipements.
- L'évaluation économique du procédé.
- L'optimisation du procédé.

* Dans le suivi des procédés :

- Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
- Détermination de la performance des équipements.

4. Modes de fonctionnement des simulateurs :

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur : statique (ou stationnaire) et dynamique. Les simulateurs statiques résolvent des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre), tandis que les simulateurs dynamiques permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles. Les simulation industriel sur la thermodynamique les plus connus mondialement sont :

- Statiques : ASPEN PLUS (Aspen Technologies), Design II de (Win Sim), Aspen HYSYS (Hyprotech), PRO/II (Simulation Sciences), PROMIS.
- Dynamiques : Aspen HYSYS (Hyprotech), ASPEN DYNAMICS (Aspen Technologies), Design II de (Win Sim), DEMY (Simulation Sciences Inc.).

Selon Winter (Winter, 1992) les simulateurs dynamiques sont en passe de se substituer aux simulateurs en régime permanent. Par exemple, Aspen HYSYS peut passer de la simulation d'un régime permanent à celle d'un régime transitoire par un seul « click » sur un bouton. Néanmoins, tout procédé ne peut être simulé à l'aide de ces simulateurs industriels. En effet, dans le cas de la mise au point de nouveau procédé, il est généralement nécessaire de disposer de son propre simulateur.

Le concept est le même : sur la base des propriétés thermodynamiques des corps purs impliqués dans l'opération et des modèles thermodynamiques, il y a résolution des équations de bilan de matière et d'énergie et des relations d'équilibre constituant le modèle. La différence vient du fait que généralement seules les propriétés des corps présents dans le procédé chimique considéré ne sont détaillées et que l'environnement de développement est moins convivial. On parlera de simulateur dédié (spécifique à un procédé donné). Il a l'avantage de pouvoir avoir une totale maîtrise sur la façon d'écrire les équations du modèle et de les résoudre.

5. Concepts et caractéristiques du simulateur Aspen HYSYS:

5.1. Concepts de base du simulateur Aspen HYSYS :

Aspen HYSYS est un simulateur de conception orientée-objets. Tout changement spécifié sur un élément est répercuté dans tout le modèle. C'est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements (Event driven) :

C'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Deuxièmement, il allie le concept d'opérations modulaires à celui de résolution non-séquentielle. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du Flowsheet.

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur Aspen HYSYS (voir la Figure 10) [Aspen HYSYS]:

- « Flowsheet » : c'est un ensemble d'objets « Flowsheet Elements » (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique « Fluid Package ». Ce simulateur possède une Architecture Multi-Flowsheet : il n'y a pas de limite par rapport au nombre de Flowsheets. On peut préalablement construire des Flowsheets pour les utiliser dans une autre simulation, ou organiser la description de procédés complexes en le scindant en sous-Flowsheets qui sont des modèles plus concis (ceci permet de hiérarchiser un processus très complexe). Il possède un certain nombre d'entités particulières : un « Process Flow Diagram » (PDF), un « Workbook ».
- « Fluid Package » : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.
- « Process Flow Diagram » : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- « Workbook » : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- « Desktop » : c'est l'espace principal de Aspen HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- « Propertyview » : il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant).

5.2. Environnement de simulation

Il existe 5 environnements de développement pour manipuler et mettre en forme l'information dans le simulateur.

5.2.1. Environnement « Basis Manager » :

Cet environnement permet de créer et modifier le « Fluid Package ».

5.2.2. Environnement « Oil Characterization » :

Il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.

5.2.3. Environnement « Main Flowsheet » :

Il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et « Sub-Flowsheets » qui constituent le procédé simulé.

5.2.4. Environnement « Sub-Flowsheet » :

Il permet de définir la topologie d'un sous-ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres Sub-Flowsheets).

5.2.5. Environnement « Column »:

C'est un objet particulier permettant de définir la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il possède ses propres « Flowsheet », « Fluid Package », « PDF » et « Workbook ».

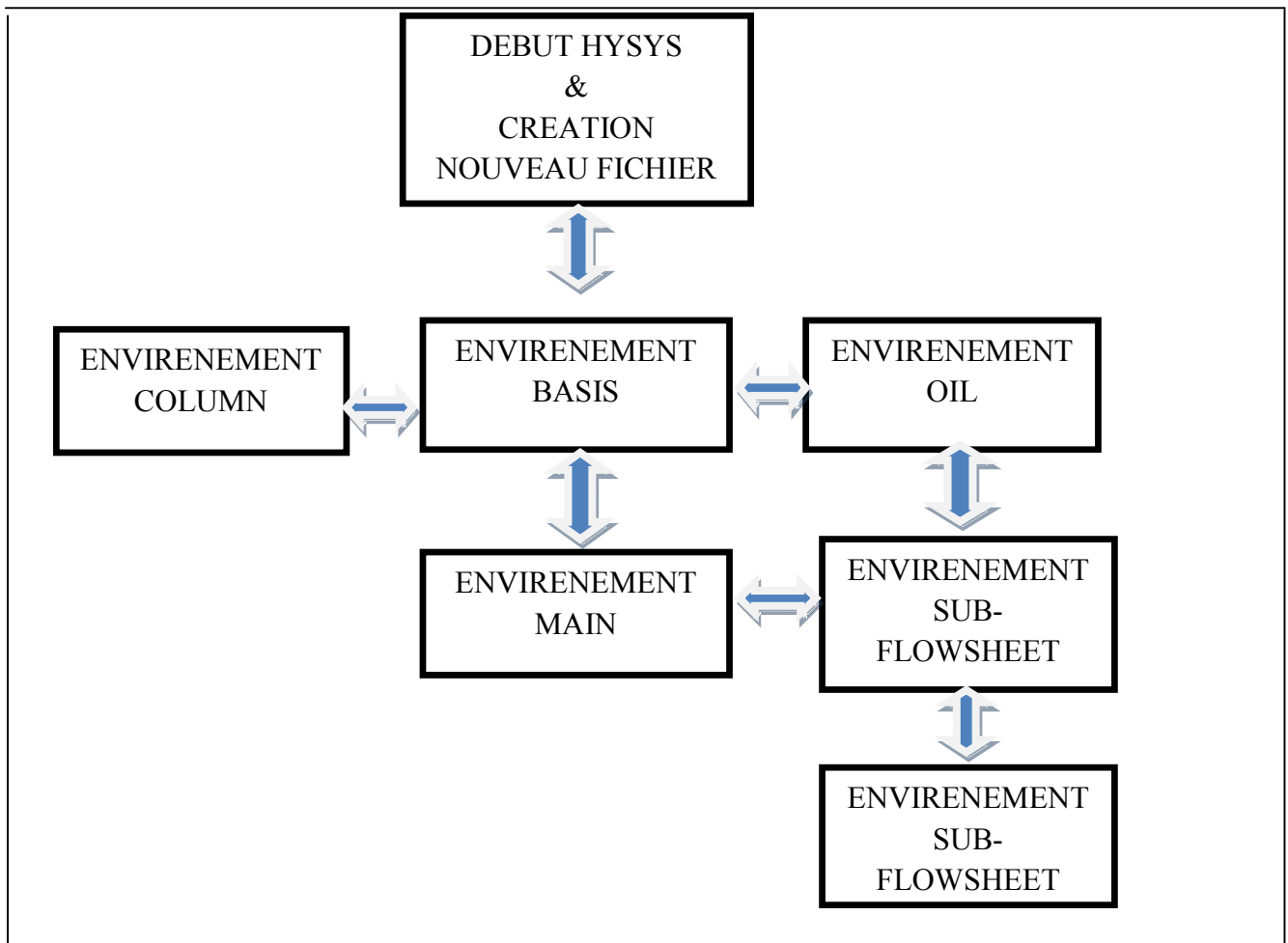


Figure 12 : Environnements de développement dans Aspen HYSYS .

5.3. Caractéristiques principales de Aspen HYSYS :

Cette partie décrit brièvement les caractéristiques importantes qui font de Aspen HYSYS une plateforme de simulation et de développement très puissant.

- (The Intégrates Engineering Environnent) : Toutes les applications nécessaires sont utilisées dans un environnement de simulation commun.
- Il intègre la possibilité d'une modélisation dans un état stable ou stationnaire et en régime dynamique : la modélisation dans un état stable et l'optimisation étant utilisées lors de la conception des procédés ; la simulation en régime dynamique étant réservée aux études de contrôlabilité de procédés et au développement de stratégies de contrôle.
- Programmation de Aspen HYSYS : contient un Interna Macro Engaine qui supporte la même syntaxe que Microsoft Visual Basic. On peut automatiser différentes tâches dans Aspen HYSYS sans avoir besoin d'un autre programme.

Voici quelques caractéristiques de Aspen HYSYS sur la manière dont sont réalisés les calculs

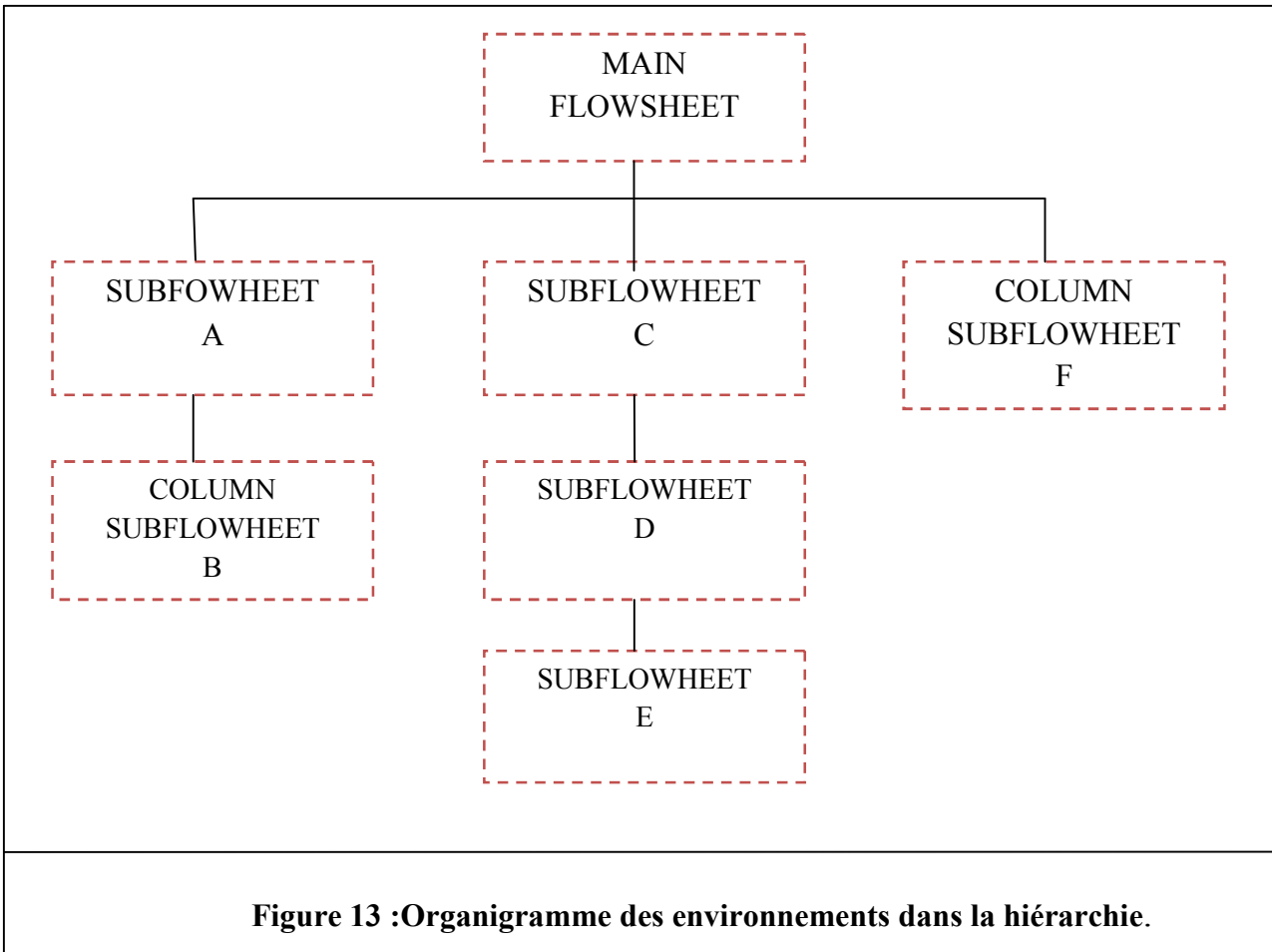
Gestion des événements (Event Drivent): Aspen HYSYS combine le calcul interactif (les calculs sont exécutés automatiquement chaque fois que l'on fournit une nouvelle information) avec un accès instantané à l'information (à tout moment on peut avoir accès à l'information depuis n'importe quel environnement de simulation).

- Gestion intelligente de l'information (Built-in Intelligence): Les calculs des propriétés thermodynamiques s'effectuent instantanément et automatiquement dès qu'une nouvelle information est disponible.

- Opérations Modulaires: Chaque courant ou unité d'opération peut réaliser tous les calculs nécessaires, en utilisant l'information soit indiquée dans l'opération ou communiquée depuis un courant. L'information est transmise dans les deux directions à travers les Flowsheets.

- Algorithme de résolution non séquentielle : on peut construire des Flowsheets dans n'importe quel ordre.

Voici les caractéristiques de Aspen HYSYS sur comment opèrent les environnements : Lorsque l'on effectue des développements dans un Flowsheet particulier, seul ce Flowsheet et les autres situés au-dessous dans la description hiérarchique, seront modifiés. Par exemple, si l'on considère la et que l'on suppose que l'on désire faire des changements dans le Sub Flowsheet D, on se place dans son environnement pour y effectuer ces changements. Puisque D est au-dessus de E dans la hiérarchie, tous les Flowsheets autres que D et E resteront inchangés. Dès que les calculs dans D seront effectués, il est possible alors de se déplacer dans l'environnement Main Flowsheet pour recalculer toutes les autres parties du modèle contenues dans les autres Sub Flowsheets



6. Les modèles thermodynamique de Aspen HYSYS :

6.1. Les équations d'état

Les modèles basés sur les équations d'état (SRK, PR...etc.); sont souvent utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbures et des systèmes presque idéaux. Leurs avantages par rapport aux autres modèles résident dans le fait de l'utilisation des coefficients d'interaction-binaire.

En générale les équations d'état permettent de calculer l'ensemble des propriétés des produits par rapport à la température et aux fractions molaires.

6.2. Equation de REDLICH-K WONG (RK) :

Considérer comme la plus simple des équations d'état, elle est très utilisée pour prédire d'état de la phase vapeur.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (9)$$

6.3. Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)

Cette équation modifiée celle de REDDITCH-KWONG, par l'introduction d'une fonction (T) qui dépend du facteur acentrique.

L'équation de SOAVE est de la même forme générale que l'équation :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (10)$$

SOAVE a introduit les relations suivantes pour exprimer la fonction $a(T_R)$:

$$a(T_R) = a(T_c) a(T_R) \quad (11)$$

Avec :

$$a(T_R) = (1+m(1-\sqrt{T_R}))^2 \quad (12)$$

Le coefficient m est calculé en fonction du facteur acentrique ω :

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (13)$$

6.4. Equation de PMG-ROBINSON :

L'équation de PENG-ROBINSON diffère de l'équation de SOAVE par l'expression du terme d'attraction. Elle a été introduite en vue d'améliorer les résultats obtenus par l'équation de SAOVE, notamment en ce qui concerne le calcul des densités en phase liquide, sans modifier le nombre de paramètres :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(v-b)} \quad (14)$$

Les termes (T_R) et b sont définis comme suit :

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_R) \quad (15)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992\omega^2 \quad (16)$$

7. Description du procédé :

La simulation de la production de méthanol par le logiciel Aspen HYSYS donne le schéma suivant (Figure 14) :

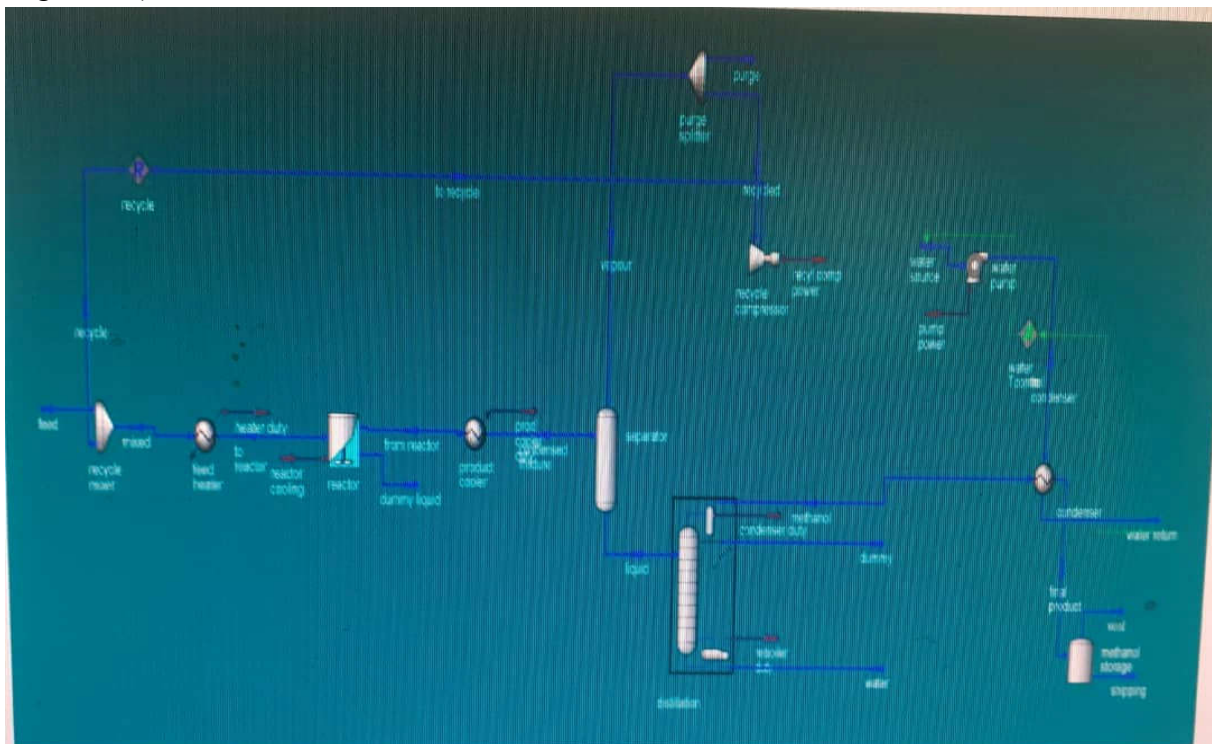


Figure 14 : Schéma général de la production de méthanol par le logiciel Aspen HYSYS.

CHAPITRE III:

**Résultats et discussions de l'étude
de la colonne de distillation**

la colonne de distillation V602 :

1. Définition :

La distillation est une technique de séparation des constituants d'un mélange liquide. Elle est fondée sur le fait qu'une vapeur en équilibre avec le liquide qui lui a donné naissance, est en général enrichie en constituant volatil, d'où l'idée de passage en phase vapeur. Dans les grosses unités, on s'efforce de maintenir le contact c'est à dire l'échange simultané de matière et de chaleur entre une phase vapeur ascendante et une phase liquide descendante tout au long d'une colonne munie de plateaux ou de garnissages. Cette opération porte le nom de "rectification". Elle s'opère en général en continu. Une unité de distillation / rectification, comporte toujours trois systèmes distincts (Figure 15) :

- Un système de vaporisation en bas de colonne appelé "bouilleur";
- Un système de condensation en tête de colonne appelé "condenseur";
- Un système de contact "colonne de fractionnement", située entre le bouilleur et le condenseur.

C'est à l'intérieur de la colonne de fractionnement qu'a lieu le contact entre les deux phases liquide et vapeur. Les constituants les plus volatils du mélange initial se concentrent dans la phase vapeur qui étant condensée, forme le distillat. Les constituants moins volatils descendant vers le bouilleur et constituent le résidu. Une partie du distillat est réintroduite en tête de la colonne, c'est le reflux.

2. Principe de la distillation – description :

La séparation du mélange en ses constituants se fait dans la colonne de fractionnement qui assure le meilleur contact possible entre la vapeur ascendante et le liquide descendant. Le mélange interne des deux phases est assuré par des plateaux disposés dans la colonne. L'apport de la chaleur est réalisé au bouilleur qui émet un débit de vapeur qui traverse la colonne pour arriver au condenseur où elle est totalement condensée en un liquide qui sera divisé en deux phases.

- Le reflux qui retourne dans la colonne pour redescendre au bouilleur.
- Le distillat formé essentiellement du constituant léger que l'on recueille.

Si on opère en continu, le mélange à séparer est introduit dans la colonne au niveau de l'alimentation. On soutire alors au bouilleur le résidu formé principalement de constituant lourd. On appelle section d'enrichissement; la portion de colonne située au-dessus de l'alimentation, la portion du dessous étant la section d'épuisement.

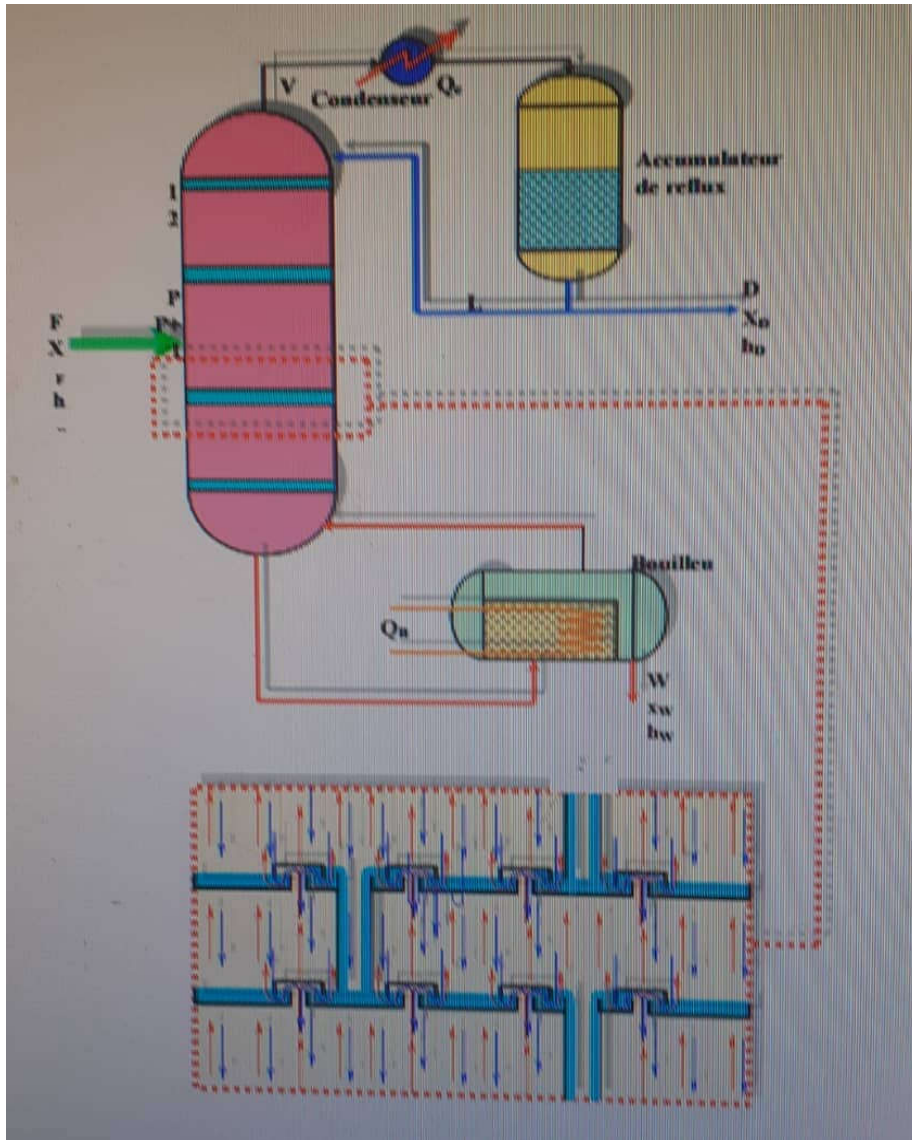


Figure 15 : schéma d'une colonne avec un zoom sur un plateau

3. Quelques paramètres de design :

Ce tableau représente la composition du MEOH et de l'eau dans l'alimentation.

Tableau 1 : composition massique (fraction) du MEOH et de l'eau dans l'alimentation.

Composés	Composition massique a l'alimentation
Méthanol	0,78
Eau	0,22

Ce tableau représente les paramètres d'alimentation de la colonne V602 dans le cas design :

Tableau 2: paramètres d'alimentation de la colonne V602

La colonne V602	Les paramètres de design
Débit d'alimentation	15408 kg/h (sans injection de CO ₂) 18000 kg/h (avec injection de CO ₂)
Température du mélange a l'alimentation	86 °C
Pression de top	1,53 bar
Pression de fond	1,95 bar
Nature de fluide	Méthanol+eau
Plateau d'alimentation	20
Pression d'alimentation	4,5 bar
Le reflux	Total

3.1 Qualité du méthanol raffiné :

Ce tableau représente la composition massique de méthanol et de l'eau au niveau du distillat de la colonne V602 pour le cas de design (à partir de certificat de qualité) :

Tableau 3 : composition massique (fraction) de méthanol et de l'eau au niveau du distillat.

Les composés	La composition massique au niveau du distillat
Méthanol	0,9985
Eau	0,0015

Ce tableau représente la composition massique de méthanol et de l'eau au niveau du résidu de la colonne V602 pour le cas de design :

Tableau 4 : composition massique (fraction) de méthanol et de l'eau au niveau du résidu.

Les composés	La composition massique au niveau du résidu
Méthanol	0,0015
Eau	0,9985

3.2. Autres spécifications :

Ce tableau représente les autres spécifications à la sortie de la colonne de distillation dans le cas de design :

Tableau 5: autres spécifications a la sortie de la colonne de distillation

La colonne V602	Les paramètres de design
Débit de méthanol raffiné	12518 kg/h (sans injection de CO ₂) 14191 kg/h(avec injection de CO ₂)
Débit de reflux	26590 kg/h (sans injection de CO ₂) 30170 kg/h (avec injection de CO ₂)
Température de reflux	74 °C
Température de fond	119 °C
Charge thermique de rebouilleur	6,93 .10 ⁶ kcal/h (sans injection de CO ₂) 7,86 .10 ⁶ kcal/h (avec injection de CO ₂)
Charge thermique des aérocondenseurs	6,91 .10 ⁶ kcal/h (sans injection de CO ₂) 7,84 .10 ⁶ kcal/h (avec injection de CO ₂)

4. Procédure de simulation avec Aspen HYSYS:

Il y a 11 étapes principales et essentielles dans la préparation ; l'exécution ; et la documentation de la simulation avec Aspen HYSYS :

- 1-Commencer un nouveau projet (new case).
- 2-Sélectionner les unités de mesure a utilisée (Tools).
- 3-Choisir les composés (components).
- 4-Choisir le model utilisé et les propriétés thermodynamique (fluide package).
- 5-Entrer dans simulation environnement.
- 6-Entrer les équipements.
- 7-Entrer les donnée d'alimentation dans le flux d'alimentation.
- 8-Entrer les spécifications des opérations unitaires.
- 9-Exécuter la simulation (RUN).
- 10-Afficher les résultats.
- 11-Préparer les rapports et les schémas des procédés.

4.1-création de nouveau projet

Sélectionner « New case » dans le menu file (Figure 16) .

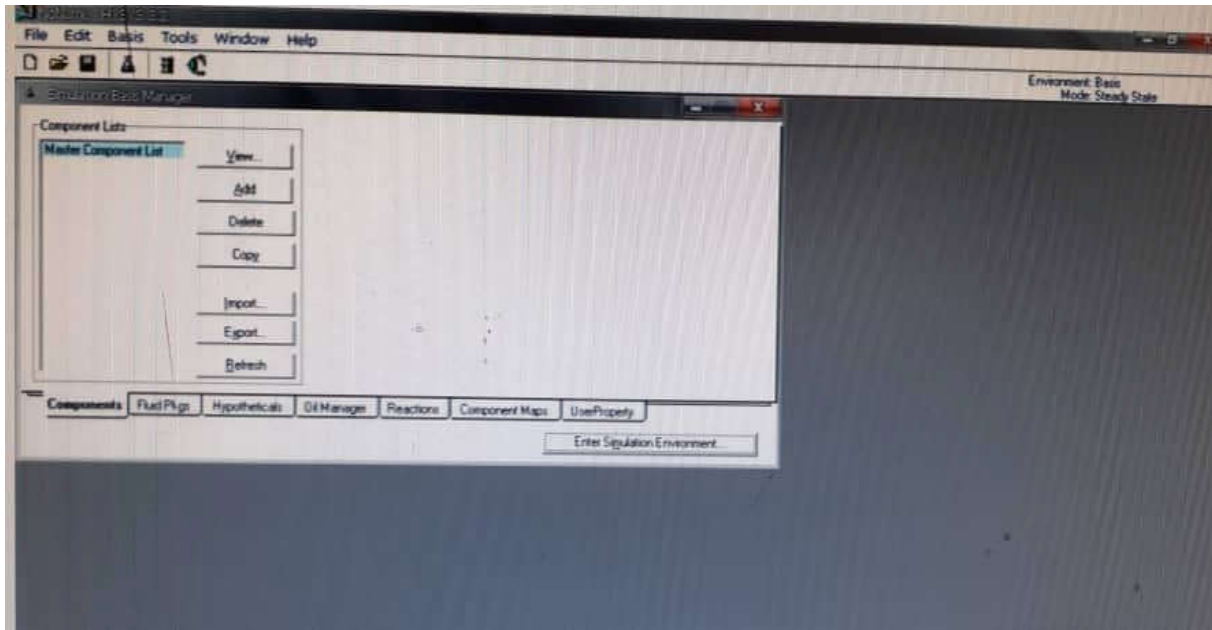


Figure 16 :New case

4.2-Entrer les composés (component) :

Presser la touche ADD pour crée la liste des composés ; puis sélectionner les deux composés METHANOL et WATER dans notre cas (Figure 17).

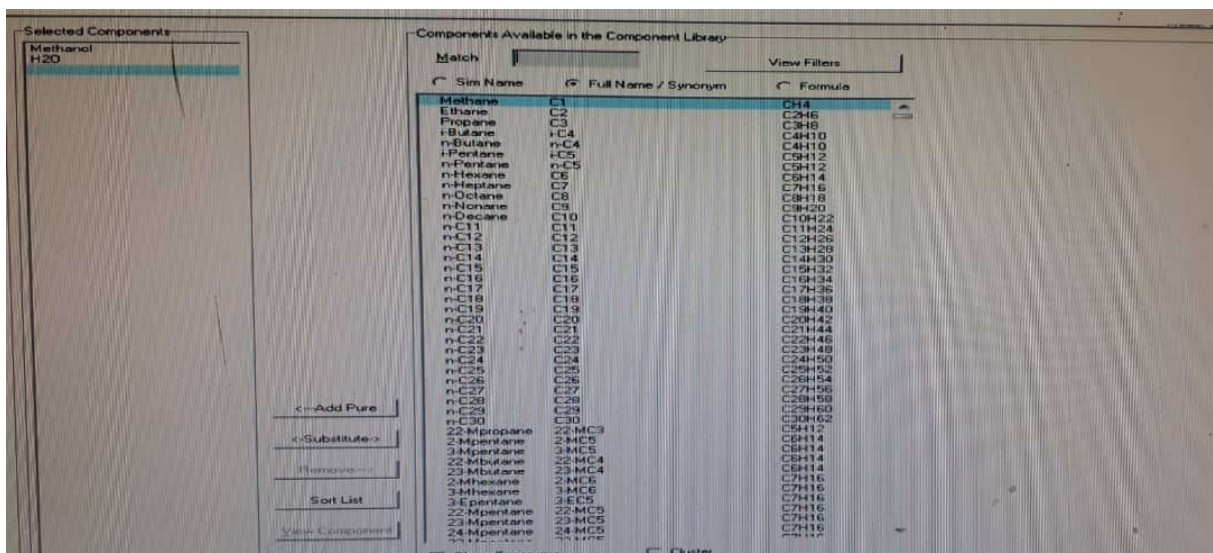


Figure 17 : les composants

4.3 Créer un FLUIDE PACKAGE :

Cette étape contient les méthodes pour le calcul des propriétés des fluides (équation d'état).

Presser la touche ADD pour créer un fluidpckg : dans notre cas ; ce sera UNIQUAC(Figure 18).

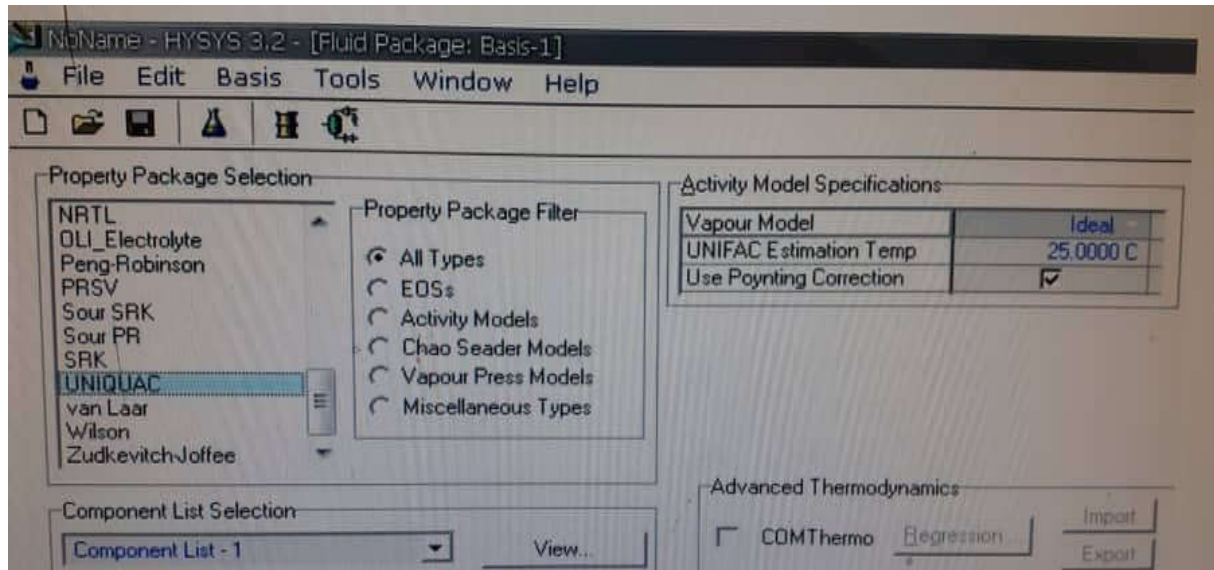


Figure 18 : FLUIDE PACKAGE

4.4-Espace simulation :

Dans case (main) choisir l'équipement ; dans notre cas c'est une colonne de distillation avec une seule alimentation et deux sorties (distillation column). Le Aspen HYSYS fournit certaines valeurs par défaut qu'il est possible de modifier.

C'est le cas pour le nombre d'étages (valeur par défaut 10) ; donc il faut changer cette valeur à 63. Dans la cellule Feed Stream ; indiquer le flux d'alimentation. Aspen HYSYS va par défaut placer l'alimentation au milieu de la colonne c'est-à-dire l'étage 6 (indiqué 6_Main TS).

Le condenseur est total ; il faut le sélectionner dans le groupe condenser. il vous reste de nommer les flux : Condenser Energystream: QC. Ovhdliquidproduct: MEOH. Reboilerenergystream: QR. Bottomliquidproduct: eau.

NB: le reflux va retourner totalement dans la tête de la colonne est ensuite il est soutiré au **niveau du plateau 59** (Figure 19) .

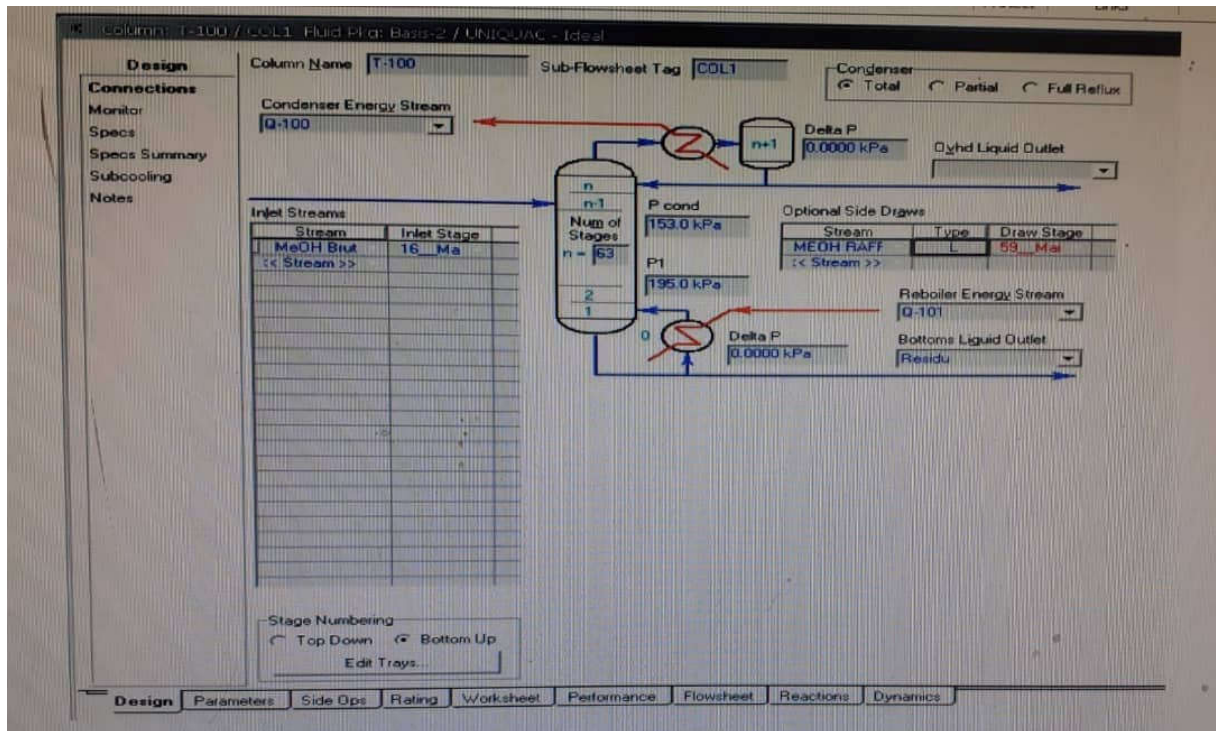


Figure 19 : Espace simulation 1

- Presser sur next pour avancer l'opération a la page suivante est entré les valeurs de la pression du fond et de tête.(1.95 bar au fond et 1.53 bar au tête) (Figure 20) .

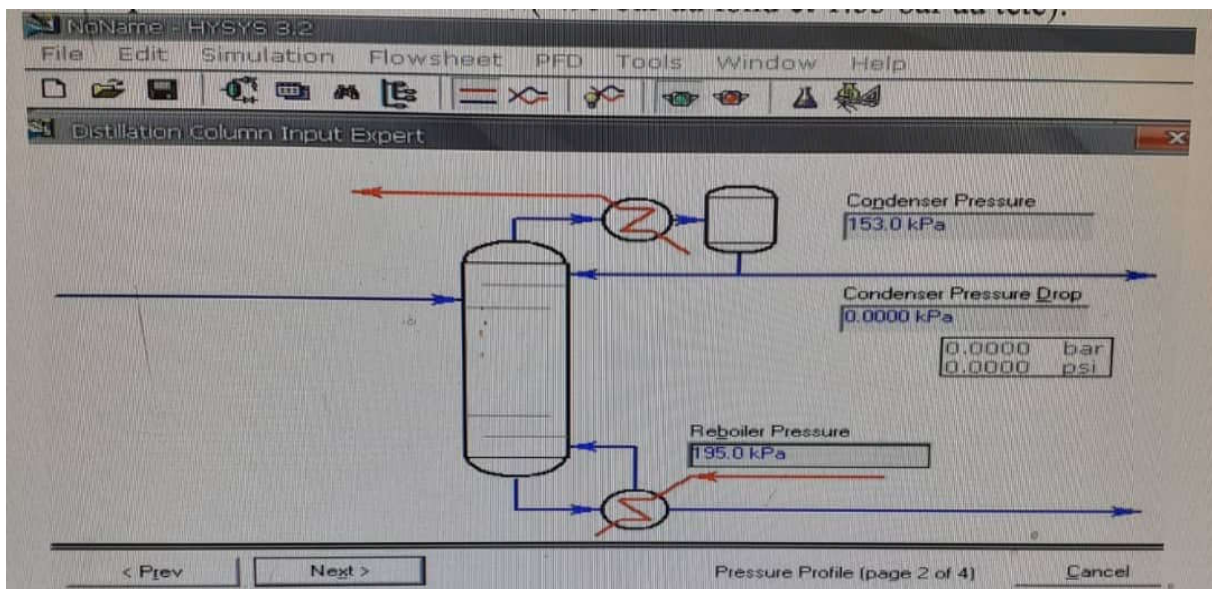


Figure 20: Espace simulation 2

- Presser next pour avancer a la page suivante. Estimation des températures au condenseur et au rebouilleur (Figure 21) .

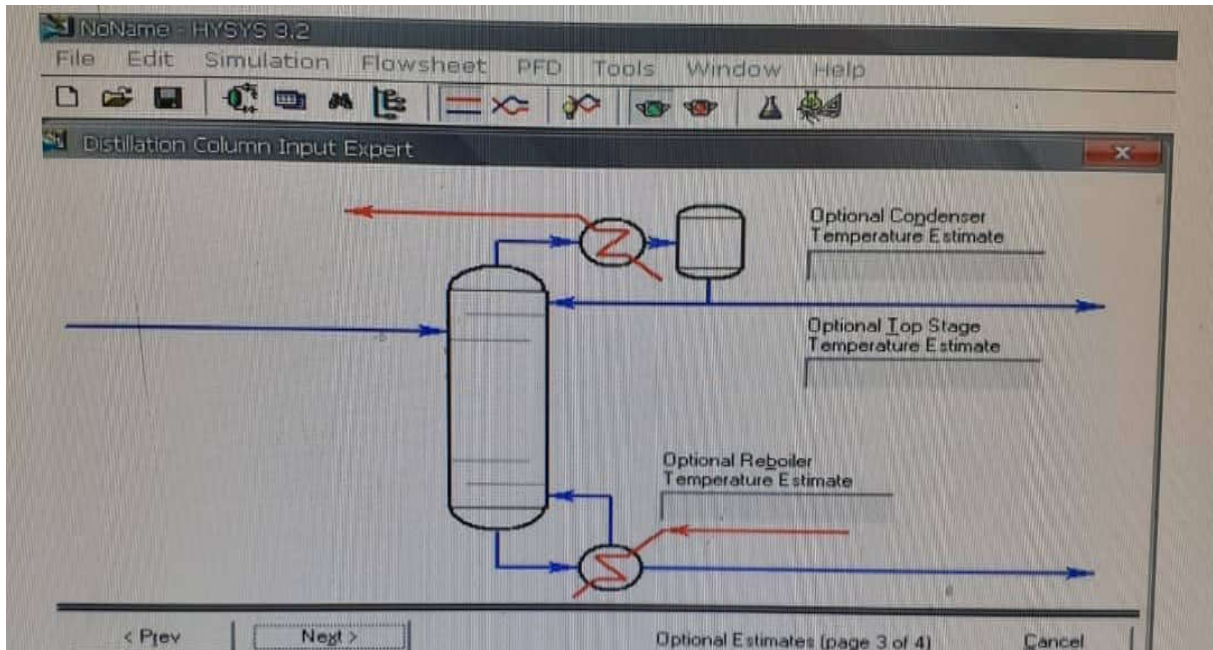


Figure 21: Espace simulation 3

NB : vous pouvez passer cette étapes sont estimation de la température.

- Presser next pour avancer a la dernière page liquide rate (distillat) , (Figure 22) .

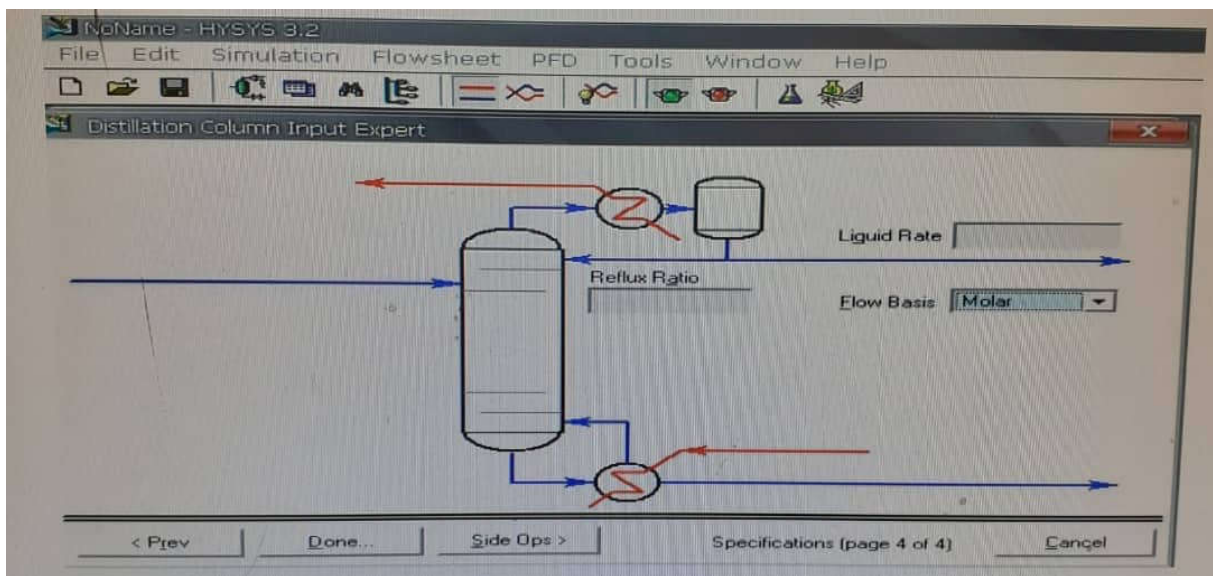


Figure 22 : Espace simulation 4

NB : vous pouvez passer cette étapes sont estimation de la température.

- Presser le bouton DONE(Figure 23) .

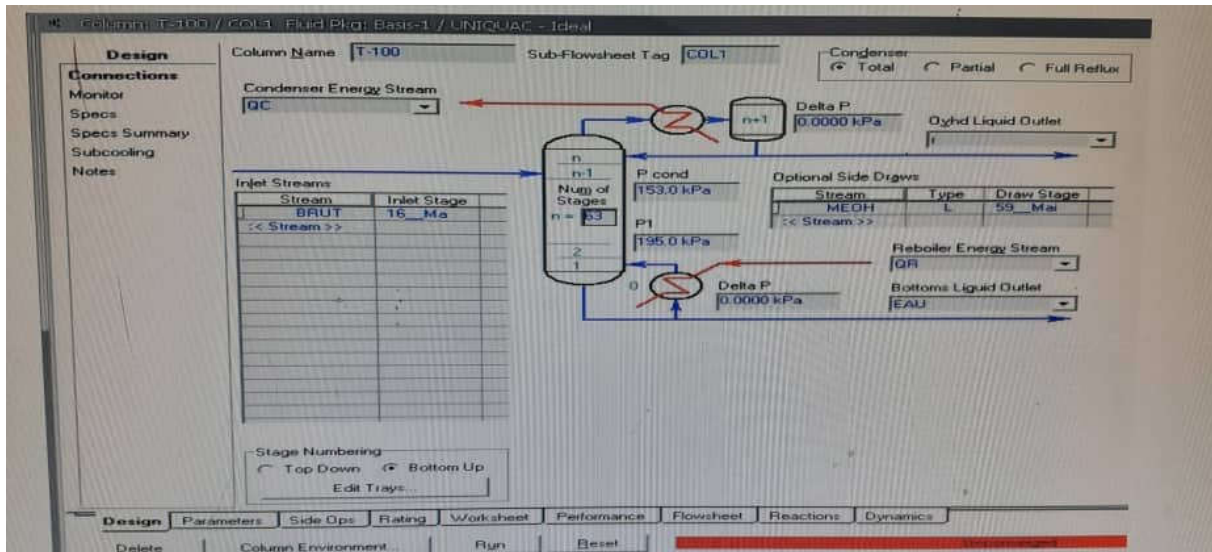


Figure 23: Espace simulation 5

- Pour entrer les données de l'alimentation qui sont très importants ; effectuer un double clic sur le courant d'alimentation fait apparaître ses caractéristiques. Entrer la pression 4.5 bar ; la température 86 C et le débit d'alimentation 18000 kg/h; fermer la fenêtre(Figure 24) .

Stream Name	MeOH Brut	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Temperature [C]	90.00	90.00
Pressure [kPa]	450.0	450.0
Molar Flow [kgmole/h]	658.0	658.0
Mass Flow [kg/h]	1.800e+004	1.800e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	21.61	21.61
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.478e+005	-2.478e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	81.85	81.85
Heat Flow [kJ/h]	-1.631e+008	-1.631e+008
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	21.52	21.52
Fluid Package	Basis-2	

Figure 24 : Espace simulation 6

- Après avoir entré les valeurs de température ,pression et le débit. Le message Unknown composition devrait encore apparaitre en jaune. Cliquer sur le sous-onglet composition puis Edit (Figure 25).

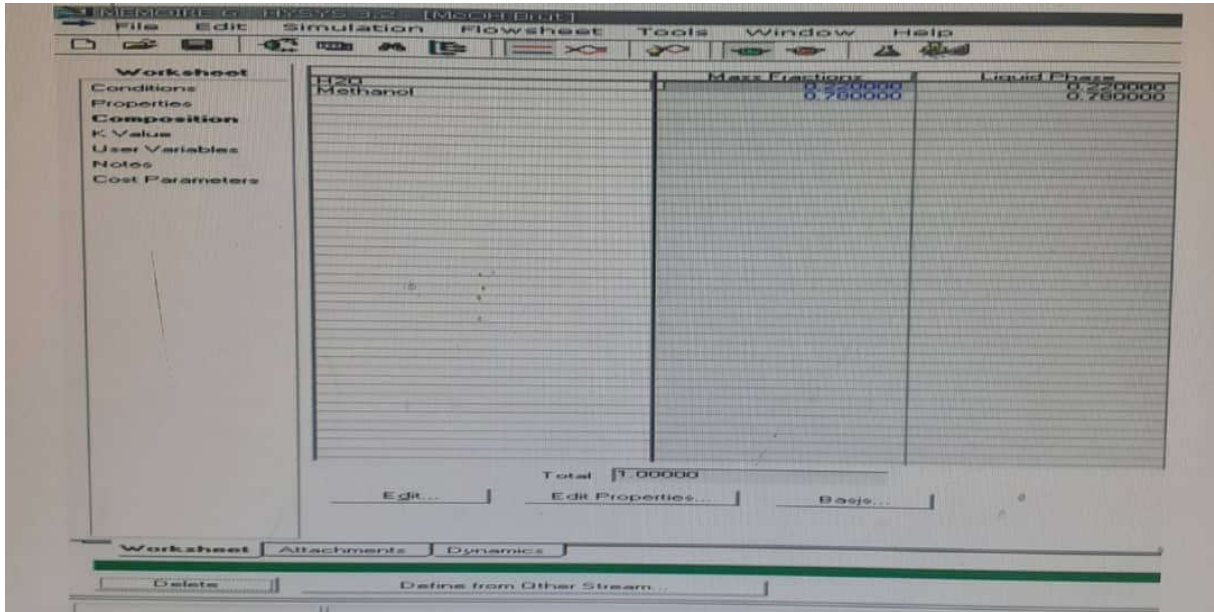


Figure 25: Espace simulation 7

- Il faut maintenant imposer des spécifications a la colonne afin d'obtenir un degré de liberté de zéro. Entrer dans le onglet « DESIGN » ; puis le sous-onglet «MONITOR » ,(Figure 26).

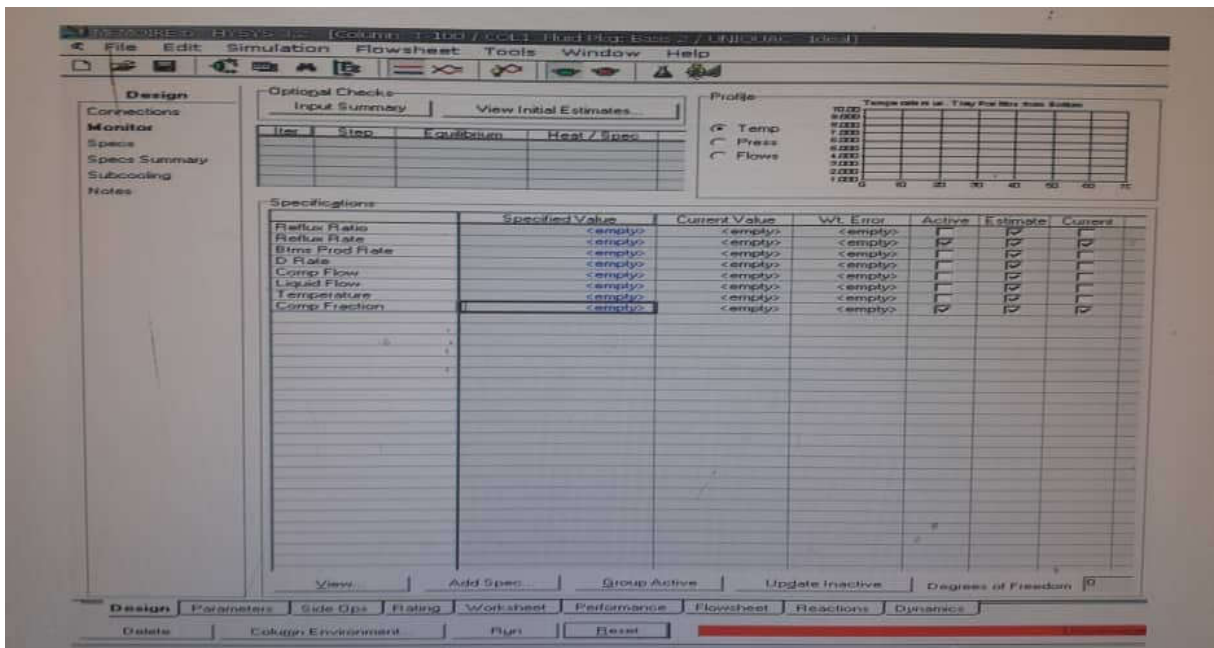


Figure 26 : Espace simulation 8

Plusieurs spécifications sont déjà mentionnées automatiquement ; mais presque aucune valeur n'a été entrée. Dans le sous-onglet SPECS ; cliquer sur ADD (Figure 27) .

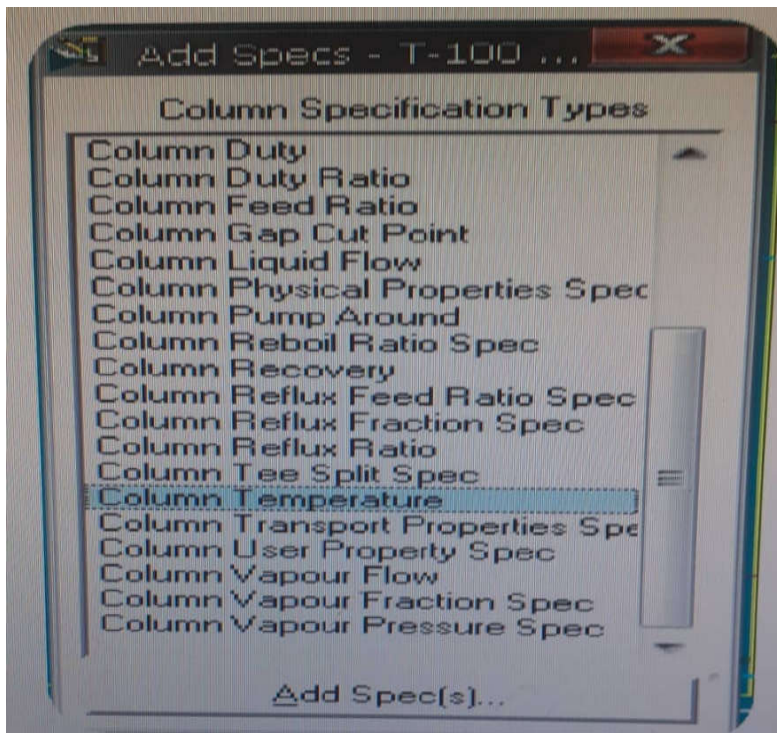


Figure 27: ADD specs

Dans notre cas les deux spécifications utilisées sont la température au sommet de la colonne et le débit de reflux pour le cas actuel. La composition de l'eau (0.0015) et la température au fond de la colonne dans le distillat après augmentation de la charge. Après que le message rouge UNCOVERGED devient CONVERGE en vert donc le travail est terminé .

- Finalement faire apparaître le flowsheet (Figure 28) .

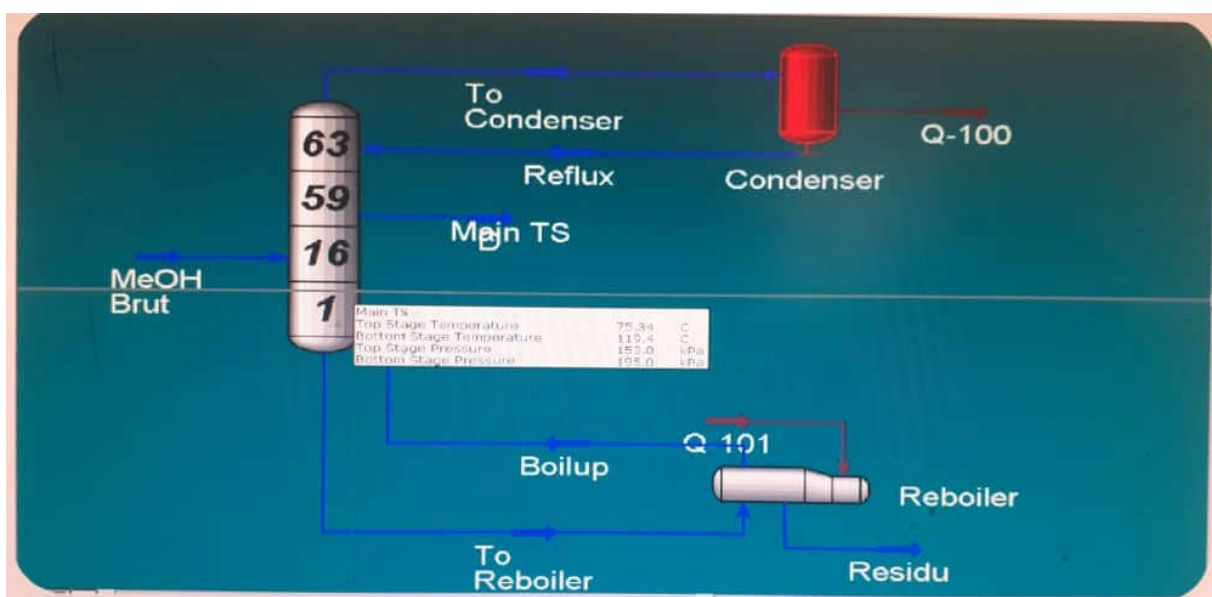


Figure 28 :flowsheet.

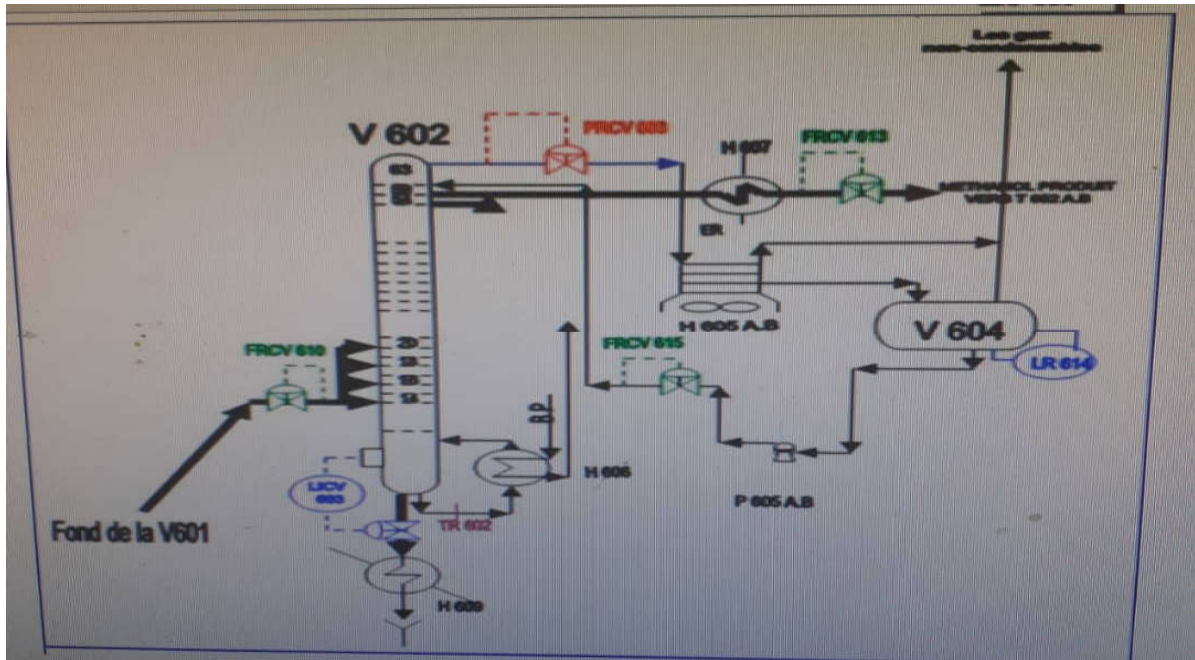


Figure 29: Schéma représentatif de la colonne de distillation V602

5. La simulation pour une charge de 18000 kg/h cas actuel:

5.1. Les caractéristiques techniques de la colonne de distillation V602 :

Ces paramètres restent toujours constants le long de la simulation :

Tableau 6: caractéristiques techniques de la colonne V602

La colonne V602	Les paramètres
Diamètre intérieur	2,54 m
Nombre de plateau	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

Ce tableau représente les paramètres nécessaires pour faire une simulation pour le cas actuel (c'est le cas réel) :

Tableau 7 : paramètre actuel de l'alimentation de la colonne V602

La colonne V602	Les paramètres actuels
Débit d'alimentation	18000 kg/h
Température du mélange a l'alimentation	95 C
Pression de top	1,53 bar
Pression de fond	1.95 bar
Nature de fluide	Méthanol+eau
Plateau d'alimentation	16
Pression d'alimentation	4,5 bar
Le reflux	total

D'après les analyses de laboratoire : ce tableau représente la composition du méthanol et de l'eau dans l'alimentation

Tableau 8: composition massique (fraction) de méthanol et de l'eau dans l'alimentation:

Les composés	La composition massique a l'alimentation
méthanol	0,779559
Eau	0,220441

5.2. Les résultats de la simulation :

Les résultats les plus importantes de la simulation pour le cas actuel sont représentés sur les tableaux suivant :

5.2.1.La qualité du méthanol raffiné :

Ce tableau représente la qualité de méthanol obtenu au niveau du distillat :
Tableau 9: qualité de méthanol raffiné (fraction) :

Les composés	La composition massique au niveau du distillat
méthanol	0,999436
Eau	0,000564

Ce tableau représente la quantité de méthanol dans le résidu :

Tableau 10: composition massique (fraction) de résidu

Les composés	La composition massique au niveau du résidu
méthanol	0,00000
Eau	1,00000

5.2.2.Autres spécifications :

Ce tableau représente les autres spécifications obtenue a la sortie de la colonne V602
Tableau 11: spécification de la colonne V602 après simulation

La colonne V602	Les paramètres actuels
Débit de méthanol raffiné	14040 kg/h
Débit de résidu	39580 kg/h
Débit de reflux	39580 kg/h
Température de reflux	74,24°C
Température de fond	117.3 °C
Charge thermique de rebouilleur	8,578.106 kcal/h
Charge thermique des aérocondenseurs	8,644.106 kcal/h

6. La simulation après augmentation de la charge jusqu'au 22300 kg/h:

6.1. Les résultats de la simulation :

Les résultats les plus importantes de la simulation pour le cas actuel sont représentés ci-dessous.

6.1.1 .La qualité du méthanol raffiné :

Ce tableau représente la qualité de méthanol obtenu au niveau du distillat :

Tableau 12: qualité de méthanol raffiné (fraction) .

Les composés	La composition massique au niveau du distillat
Méthanol	0,999984
Eau	0,000016

Ce tableau représente la quantité de méthanol dans le résidu :

Tableau 13: composition massique (fraction) de résidu .

Les composés	La composition massique au niveau du résidu
Méthanol	0,000009
Eau	0,999991

6.1.2. Autres spécifications :

Ce tableau représente les autres spécifications obtenue a la sortie de la colonne V602

Tableau 14:spécification de la colonne V602 après simulation

La colonne V602	Les paramètres actuels
Débit de méthanol raffiné	17400 kg/h
Débit de résidu	4873 kg/h
Débit de reflux	40000 kg/h
Température de reflux	75,85°C
Température de fond	119.4 °C
Charge thermique de rebouilleur	1,021*10 ⁷ kcal/h
Charge thermique des aérocondenseurs	1,029*10 ⁷ kcal/h

Conclusion

Généralement les résultats obtenus par les calculs précédents sont fiables. De point de vue de conception ou de réalisation, la partie de calcul est bénéfique pour une étude d'ingénieur. Cependant l'étape de la faisabilité technique et économique demande des calculs plus profonds, parce qu'un bon projet ou un investissement rentable nécessite des études globales à travers des calculs plus précis.

Conclusion générale :

En complément de la formation académique dans notre université, le stage au niveau industriel nous a permis de consolider nos connaissances théoriques. Ce stage de mise en situation professionnelle est le résultat des travaux effectués durant une période pratique dans l'unité Méthanol au sein du complexe pétrochimique (CP1/Z) à Arzew.

Dans notre travail, l'effet des matières premières sur le fonctionnement de l'unité complémentaire de synthèse de méthanol V602 au taux maximal de production et de séparation du méthanol a été démontré.

Les principaux résultats de cette étude sont :

- Pour le cas actuel 18000 Kg/h :

-La spécification du méthanol pur est bien respectée 0,999436 car la fraction de H₂O présent dans le distillat égale 0,000564 ;

-La charge d'alimentation (18000 kg/h) est supérieur à celle de design (15540 kg/h) ;

-Pour cette raison la quantité de chaleur au niveau de rebouilleur et de condenseur va augmenter avec une petite quantité de $6,93 \times 10^6$ kcal/h (sans injection de CO₂) jusqu'à $8,578 \times 10^6$ kcal/h.

- Après augmentation de la charge à 22300 kg/h :

-La spécification du méthanol pur est toujours respectée et même améliorée 0,999984 car la fraction de H₂O présent dans le distillat a été diminué jusqu'à 0,000016 ;

-Mais la quantité de chaleur au niveau de rebouilleur et de condenseur à augmenter respectivement jusqu'à $1,021 \times 10^7$ kcal/h et $1,029 \times 10^7$ kcal/h.

Perspectives :

Ce travail ne présente qu'une partie d'étude sur la production du Méthanol.

Vu la courte durée de notre stage au niveau du complexe CP1/Z et dans l'espoir de compléter et d'enrichir ce travail, nous recommandons, en cas d'éventuelles prochaines études, de prendre en considération les points suivants :

- Étude de dimensionnement de rebouilleur à cause de la quantité de chaleur qui a été augmenté ;
- Une étude similaire sur chaque équipement utilisé dans la production du méthanol ;
- Une étude de danger qui consiste à identifier et évaluer les risques liés à cette augmentation de charge ;
- Une étude technico-économique qui englobe toutes les sections du train afin de déterminer l'intérêt économique à la suite de cette augmentation.

Références bibliographie :

[1] : Disponible sur site web <http://www.niethanex.com>, consulté le 17-06-2003.

[2] : R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y. Portas : "Le méthanol. Réalité et perspective". (1987).

[3] Wu-Hsun Cheng. Harold H. Kung. "Methanol production and use". CRC Press. (1994)

[4] : Disponible sur site web <http://www.niethanex.com>, consulté le 17-06-2003.

[5] : A. Chauvel, G. Lefebvre. P. Leprince. "Petroc hernie al processes, technical and économie characteristics". Tls Edition Teclinip. (1989).

[6] : H I. de Lasa. IB. Dybkjaer. H. Topose. "Design of ammonia and méthanol synthesis reactors" citer dans "chemical reactor design and technology". (1956).

[7] :S. Matar. L.F. Hatch "Chemistry of petrochemical processes". Editions Gulf publishing company. Houston. Texas. (1994).

[8] : Le méthanol : renseignements techniques et consignes de sécurité, Methanex Corporation, Version 3, Septembre 2006, Waterloo, Belgique, pages (1- 27).