EXEMPLE D'APPLICATION DE PROSIMPLUS

SYNTHESE DU METHANOL

INTERET DE L'EXEMPLE
Cet exemple illustre la synthèse du méthanol à partir d'un gaz de synthèse. Le gaz de synthèse peut provenir d'un gazéifieur (voir par exemple « PSPS_EX_FR - Centrale CCGI »). Les différentes étapes sont modélisées : compression du gaz de synthèse, réaction, purification par flash puis purification finale du méthanol produit par distillation. Le réacteur de synthèse est modélisé en utilisant la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Les points particuliers détaillés dans cet exemple sont l'utilisation d'un réacteur de Gibbs, la modélisation du condenseur de la colonne à distiller en-dehors du modèle de la colonne lui-même et l'utilisation de « Calculator Switch » pour changer de modèle thermodynamique dans une partie du procédé.

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

FICHIER PROSIMPLUS CORRESPONDANT	*PSPS_EX_FR-Synthese-du-methanol.pmp3*

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

Energy

Fives ProSim

Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE

Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30

S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487

www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

TABLE DES MATIERES

1. MODELISATION DU PROCEDE 3
1.1. Description du procédé 3
1.2. Schéma de simulation 5
1.3. Constituants 6
1.4. Modèle thermodynamique 6
1.5. Conditions opératoires 7
1.5.1. Alimentation du procédé 7
1.5.2. Réacteur R101 7
1.5.3. Echangeurs de chaleur 8
1.5.4. Compresseurs 8
1.5.5. Flashs 8
1.5.6. Vannes de détente 10
1.5.7. Calculator Switch 10
1.5.8. Colonne à distiller C101 10
1.5.9. Diviseurs de courants 11
1.5.10. Mélangeurs 11
1.6. Initialisations 11
2. RESULTATS 12
2.1. Bilans matière et énergie 12
2.2. Performance du procédé 13
2.3. Profils de la colonne C101 14
3. BIBLIOGRAPHIE 16

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

1. MODELISATION DU PROCEDE

1.1. Description du procédé

De nos jours, le méthanol est l'un des produits les plus consommés dans le monde avec une demande annuelle de 70 millions de tonnes [DEM13]. Ses principales applications sont comme combustible, additif ou réactif dans la chimie fine, mais d'autres applications émergent, telles que transporteur d'hydrogène pour les piles à combustible ou agent de dénitrification dans le traitement des eaux usées. Le méthanol peut être obtenu à partir de la conversion d'un gaz de synthèse venant de l'oxydation partielle dans un gazéifieur alimenté en oxygène utilisant n'importe quelle source de biomasse carbonée renouvelable. L'exemple ProSimPlus « PSPS_EX_FR – Centrale CCGI » illustre la production d'un gaz de synthèse à l'aide d'un gazéifieur.

Le schéma du procédé est montré au paragraphe 1.2. Le gaz de synthèse à 51,2 bar est compressé à 110 bar par un ensemble de deux compresseurs avec refroidisseur intermédiaire (module K101, E101 et K102). L'alimentation du procédé contient principalement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Mais de faibles quantités de méthane, d'eau et d'azote sont présentes. Les constituants inertes doivent être purgés du système. Trois recyclages des courants gazeux sont présents « 16 », « 21 » et « 28 ». La totalité du débit gazeux est d'abord chauffé par l'effluent du réacteur puis par l'échangeur de chaleur E102. Les réactions prennent place dans le réacteur tubulaire garni R101. Ce réacteur est refroidi pour maintenir une température de 267°C. La production de méthanol à partir d'un gaz de synthèse implique l'hydrogénation du CO (1) du CO_2 (2) et la réaction réversible de gaz à l'eau (3) :

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H_{R@298\,K} = -90{,}55\ kJ/mol \qquad (1)$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H_{R@298\,K} = -49{,}43\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H_{R@298\,K} = +41{,}12\ kJ/mol \qquad (3)$$

Différentes cinétiques sont disponibles dans la littérature pour ce système réactif (par exemple dans [LUY10], [DEM13]). Dans cet exemple, les réactions sont supposées être à l'équilibre chimique. L'équilibre chimique est calculé à partir de la minimisation de l'énergie de Gibbs du système. Cette approche correspond à un cas « idéal », la production correspondante de méthanol est alors la production théorique. Pour aller plus loin, il est possible de décrire dans ProSimPlus des réactions de Langmuir-Hinshelwood :

$$r = \frac{k\left(\prod_{i=1}^{N_{réactif}} A_i^{\alpha_i} - \frac{1}{K}\prod_{j=1}^{N_{produit}} A_j^{\alpha_j}\right)}{\left(K_c + \sum_{i=1}^{NC} k_i A_i^{d_i}\right)^{N_{site}}}$$

Pour des cinétiques de formes plus complexes, la possibilité de décrire des réactions utilisateurs disponible dans ProSimPlus peut être utilisée.

Après le réacteur, l'effluent est refroidi à 38°C (échangeurs de chaleur E102 et E104) et partiellement condensé. Les phases gaz et liquide sont séparées dans un ballon opérant à 106,5 bar et 38°C. La majorité du flux gaz est recompressé à 110 bar et recyclé. Une petite partie (2,2%) est envoyée à l'évent. C'est à cet endroit que les inertes (méthane et azote) du gaz de synthèse de l'alimentation du procédé sont éliminés du système.

L'alimentation du séparateur F102 contient une quantité significative de constituants légers à cause de la haute pression dans le séparateur (106,5 bar). Si ce courant était envoyé directement dans la colonne de distillation, ces

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

constituants inertes s'accumuleraient dans le condenseur et le bloqueraient. De plus, une plus haute pression ou une plus basse température seraient nécessaires au condenseur, ceci aboutissant à la nécessité de recourir à un système de réfrigération onéreux. Pour palier à cela, le ballon de flash F102 est utilisé pour éliminer les constituants légers avant l'alimentation dans la colonne de distillation C101. Il est opéré à 2 bar. Le gaz issu du flash F102 est recompressé à 110 bar puis recyclé dans le réacteur.

Le liquide issu du ballon de flash F102 est pompé vers la colonne à distiller C101 (42 étages théoriques, alimentation à l'étage 27). Cette colonne travaille à 1 bar. Son objectif est d'obtenir du méthanol déshydraté contenant peu de légers. Il y a trois spécifications pour cette colonne :

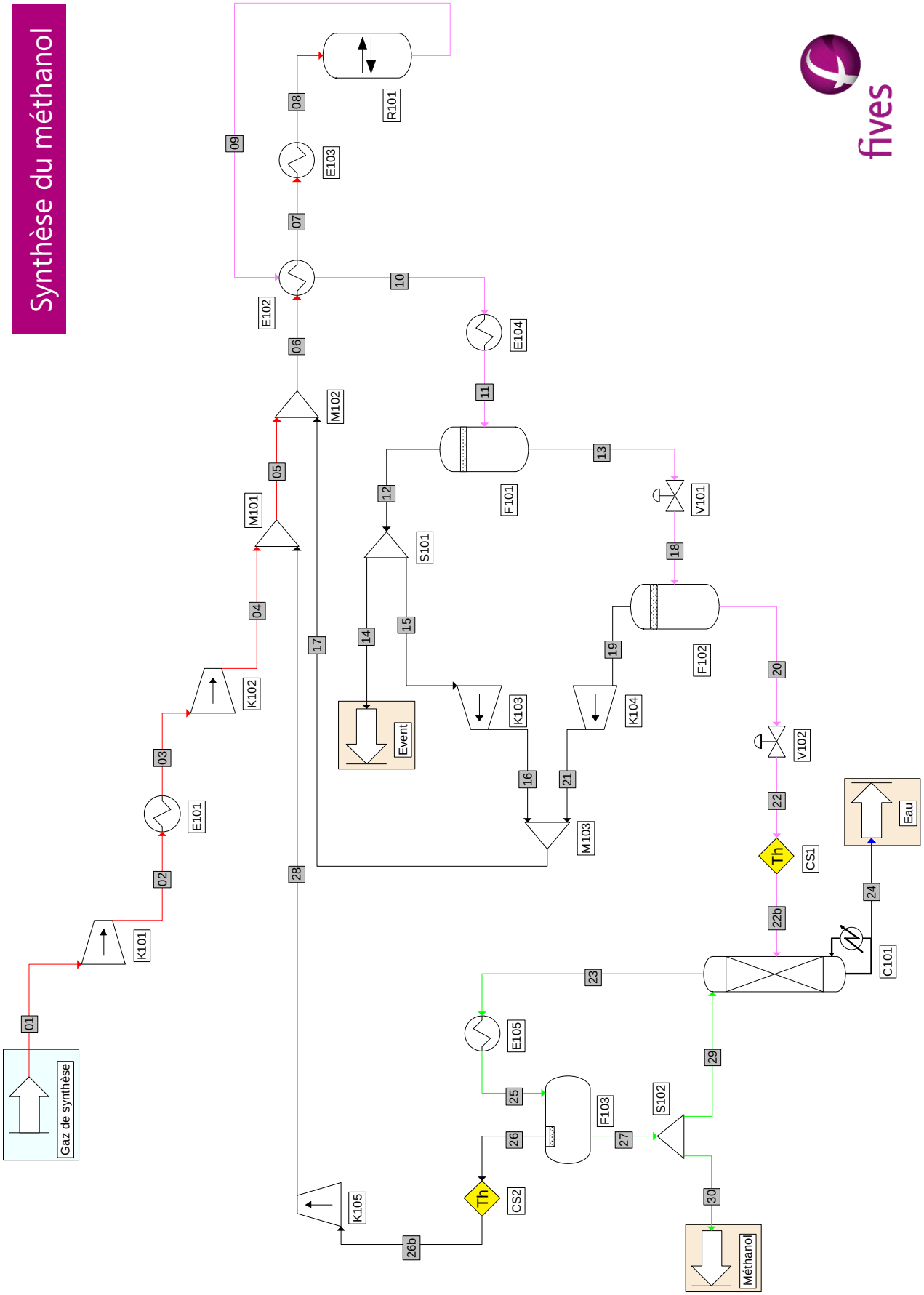
- ✓ 0,01% mol. de méthanol en pied,
- ✓ 0,1% mol. d'eau au distillat liquide,
- ✓ 50°C au ballon de reflux, ce qui établit la quantité de vapeur qui doit partir en tête du ballon de reflux pour recompression et recyclage.

Le condenseur de la colonne est modélisé comme une opération unitaire séparée : échangeur de chaleur E105, ballon de reflux F103 et séparateur de courants S102. De cette manière le contrôle de la température au condenseur est plus aisé au niveau de la simulation.

Cet exemple est adapté de [LUY10] et [DEM13].

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

1.2. Schéma de simulation



1.3. Constituants

Les constituants pris en compte dans la simulation ainsi que leurs formules chimiques et leurs numéros CAS sont présentés dans le tableau ci-après. Les propriétés de corps purs sont extraites de la base de données standard de ProSimPlus [ROW17].

Constituant	Formule chimique	Numéro CAS
Hydrogène	H_2	1333-74-0
Azote	N_2	7727-37-9
Monoxyde de carbone	CO	630-08-0
Dioxyde de carbone	CO_2	124-38-9
Méthane	CH_4	74-82-8
Méthanol	CH_4O	67-56-1
Eau	H_2O	7732-18-5

1.4. Modèle thermodynamique

Du fait des conditions de température et de pression et de la présence de constituants polaires (méthanol, eau) dans ce procédé, un modèle combiné (approche par équation d'état avec une règle de mélange complexe intégrant un modèle d'enthalpie libre d'excès), PSRK [HOL91], [GME95], [CHE02], est utilisé. Ce modèle est un modèle prédictif basé sur des contributions de groupe. Ce modèle est utilisé pour tout le procédé excepté la colonne et les modules modélisant sont condenseur (E105, F103, S102).

Pour la colonne et les modules modélisants son condenseur (E105, F103, S102), étant donné la polarité des constituants (eau, méthanol) et le niveau de pression (1 bar), le modèle de coefficients d'activité NRTL [REN68] est retenu. Les paramètres d'interaction binaire eau – méthanol sont issus de la base de données standard livrée avec Simulis Thermodynamics.

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

1.5. Conditions opératoires

1.5.1. Alimentation du procédé

	Gaz de synthèse
Fraction molaire (-)	
Hydrogène	0,6746
Azote	0,0031
Monoxyde de carbone	0,2297
Dioxyde de carbone	0,0686
Méthane	0,0217
Eau	0,0023
Débit total (kmol/h)	11 450
Température (°C)	50
Pression (bar)	51,2

1.5.2. Réacteur R101

Paramètres opératoires	Valeur
Type de réacteur	Réacteur de Gibbs
Méthode	Minimisation de l'énergie libre de Gibbs
Etat physique des constituants	Vapeur
Spécification	Température d'équilibre
Température d'équilibre (°C)	267
Pression d'équilibre (bar)	107,5
Constituants inertes	Azote Méthane

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

1.5.3. Echangeurs de chaleur

✓ Consignateurs de température

	E101	E103	E104	E105
Paramètres opératoires	**Valeur**			
Température de sortie (°C)	Point de rosée	150	38	50

⚠	Sélectionner le modèle thermodynamique NRTL pour le consignateur de température E105.

✓ Echangeur de chaleur généralisé E102

Paramètres opératoires	Valeur
Spécification	Température de sortie du courant froid
Température de sortie (°C)	145

1.5.4. Compresseurs

	K101	K102	K103	K104	K105
Paramètres opératoires	**Valeur**				
Pression (bar)	75	110	110	110	110
Efficacité isentropique	0,77	0,94	0,81	0,74	0,80
Efficacité mécanique	1				
Efficacité électrique	1				

1.5.5. Flashs

	F101	F102	F103
Paramètres opératoires	**Valeur**		
Type	Pression et quantité de chaleur échangée données		
Pression	La plus faible des alimentations		
Quantité de chaleur échangée	Adiabatique		

⚠	Sélectionner le modèle thermodynamique NRTL pour le flash F103.

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

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

1.5.6. Vannes de détente

	V101	V102
Paramètres opératoires	**Valeur**	
Pression (bar)	2	1

1.5.7. Calculator Switch

Ce module est utilisé pour changer le modèle thermodynamique :

- ✓ De PSRK, défini comme calculator par défaut (celui utilisé dans la majorité du procédé), à NRTL (celui utilisé dans la colonne et les modules modélisant son condenseur) pour le calculator switch CS1,
- ✓ De NRTL à PSRK pour le calculator switch CS2.

Le calcul des enthalpies n'étant pas le même entre ces deux modèles, l'utilisation de modules « Calculator Switch » est nécessaire pour ne pas fausser le bilan enthalpique.

	CS1	CS2
Paramètres opératoires	**Valeur**	
Modèle thermodynamique	NRTL	PSRK
Etat physique en sortie	Calculé	

1.5.8. Colonne à distiller C101

Paramètres opératoires	Valeur
Type	Absorbeur rebouilleur
Nombre d'étages théoriques	41
Etage d'alimentation	26
Débit de distillat vapeur (kmol/h)	5 900
Pertes de charge (bar)	0,4
Objectif / Contrainte Spécification Variable d'action	 0,01 %mol. de méthanol dans le courant de pied Débit de distillat vapeur

	Sélectionner le modèle thermodynamique NRTL pour la colonne de distillation C101.

	La valeur du débit de distillat vapeur est automatiquement ajustée pour atteindre la spécification définie.

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

1.5.9. Diviseurs de courants

	Paramètres opératoires	Valeur
S101	Taux de partage du courant d'évent (courant « 14 »)	0,022
S102	Taux de partage du courant de reflux (courant « 29 »)	0,440

⚠	Sélectionner le modèle thermodynamique NRTL pour le diviseur de courant S102.

1.5.10. Mélangeurs

Les paramètres par défaut sont maintenus pour les mélangeurs M101, M102 et M103.

1.6. Initialisations

La séquence de calcul est automatiquement déterminée par ProSimPlus. Trois courants coupés sont détectés : « 07 » (entrée gaz du réacteur), « 10 » (entrée du flash F101) et « 25 » (courant de tête de la colonne de distillation). Les initialisations suivantes sont utilisées dans la simulation.

Courant	07	10	25
Fraction molaire (-)			
Hydrogène	0,549186	0,457502	0,000046
Azote	0,034575	0,040267	0,000005
Monoxyde de carbone	0,077576	0,025484	0,000005
Dioxyde de carbone	0,089494	0,086770	0,003760
Méthane	0,242841	0,282825	0,000314
Méthanol	0,005338	0,088541	0,994847
Eau	0,000990	0,018611	0,001023
Débit total (kmol/h)	46 819	40 200	5 940
Température (°C)	145	175	50
Pression (bar)	110	107.5	1

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

2. RESULTATS

2.1. Bilans matière et énergie

Ce document ne présente que les informations sur les courants les plus pertinents. ProSimPlus fournit cependant les bilans matière et énergie pour tous les courants. Les résultats des courants sont aussi disponibles au niveau des opérations unitaires (onglet « Courants » de leurs fenêtres d'édition).

Courants		01	08	09	12	13	14
Débit total	t/h	129.26	574.51	574.51	446.47	128.04	9.8224
Débit total	kmol/h	11450	46819	40200	35841	4359.1	788.5
Fractions massiques							
HYDROGEN		0.12046	0.090225	0.064538	0.082812	0.00081188	0.082812
NITROGEN		0.0076924	0.078926	0.078926	0.10126	0.0010334	0.10126
CARBON MONOXIDE		0.56991	0.17707	0.049941	0.064022	0.00083638	0.064022
CARBON DIOXIDE		0.26743	0.32092	0.26716	0.3306	0.045932	0.3306
METHANE		0.030836	0.31746	0.31746	0.40532	0.011106	0.40532
METHANOL		0	0.013937	0.19851	0.01525	0.83757	0.01525
WATER		0.0036703	0.001453	0.02346	0.0007351	0.10271	0.0007351
Fractions molaires							
HYDROGEN		0.6746	0.54921	0.45753	0.51174	0.011829	0.51174
NITROGEN		0.0031	0.034572	0.040265	0.04503	0.0010835	0.04503
CARBON MONOXIDE		0.2297	0.077574	0.025481	0.028473	0.00087703	0.028473
CARBON DIOXIDE		0.0686	0.08948	0.086755	0.093578	0.030655	0.093578
METHANE		0.0217	0.24284	0.28282	0.31474	0.020334	0.31474
METHANOL		0	0.0053375	0.088541	0.0059287	0.76777	0.0059287
WATER		0.0023	0.00098966	0.018611	0.00050831	0.16745	0.00050831
Etat physique		Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Liquide	Vapeur
Température	°C	50	150	267	38	38	38
Pression	bar	51.2	110	107.5	106.5	106.5	106.5
Flux enthalpique	MW	2.4505	53.425	94.959	1.0783	-43.688	0.023723
Fraction molaire vapeur		1	1	1	1	0	1

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

Courants		19	20	23	24	26	30
Débit total	t/h	8.1089	119.93	190.46	13.052	0.48694	106.39
Débit total	kmol/h	302.14	4057	5939.8	724.42	14.362	3318.2
Fractions massiques							
HYDROGEN		0.012751	4.6083E-006	2.9016E-006	0	0.0011349	0
NITROGEN		0.016221	6.5298E-006	4.1597E-006	0	0.0015842	1.0991E-007
CARBON MONOXIDE		0.013113	6.2748E-006	3.9696E-006	0	0.0015361	4.2555E-008
CARBON DIOXIDE		0.64605	0.0053549	0.0051597	0	0.42875	0.0040739
METHANE		0.17212	0.00021865	0.00015689	0	0.044286	4.3778E-005
METHANOL		0.13491	0.88509	0.9941	0.00017785	0.5226	0.99531
WATER		0.0048423	0.10932	0.00057488	0.99982	0.00010982	0.00057603
Fractions molaires							
HYDROGEN		0.16976	6.7574E-005	4.6155E-005	0	0.019089	0
NITROGEN		0.01554	6.8904E-006	4.7615E-006	0	0.0019174	1.258E-007
CARBON MONOXIDE		0.012564	6.6221E-006	4.5444E-006	0	0.0018594	4.8711E-008
CARBON DIOXIDE		0.39397	0.0035968	0.0037594	0	0.33032	0.0029679
METHANE		0.28795	0.00040291	0.0003136	0	0.093602	8.7495E-005
METHANOL		0.113	0.81654	0.99485	0.0001	0.55301	0.99592
WATER		0.0072137	0.17938	0.0010232	0.9999	0.0002067	0.0010252
Etat physique		Vapeur	Liquide	Vapeur	Liquide	Vapeur	Liquide
Température	°C	34.038	34.038	64.137	109.33	50	50
Pression	bar	2	2	1	1.4	1	1
Flux enthalpique	MW	0.02296	-43.711	2.9513	-7.5358	0.0041433	-31.94
Fraction molaire vapeur		1	0	1	0	1	0

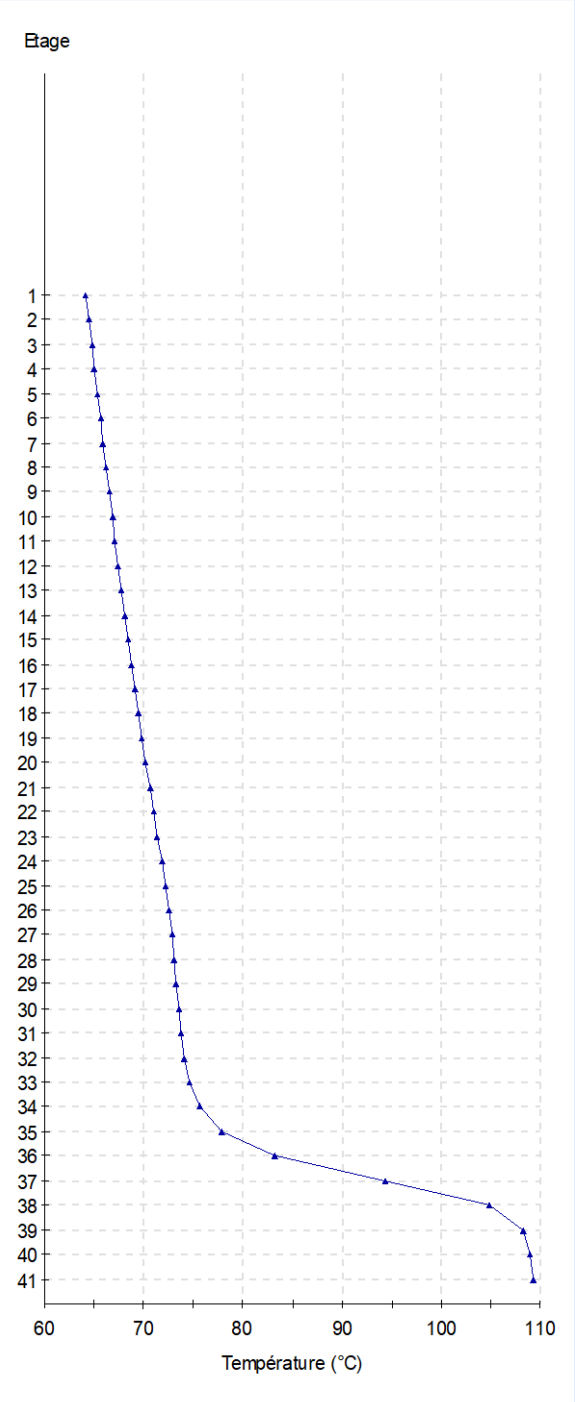
2.2. Performance du procédé

Ce procédé produit 2 555 t/j de méthanol à une pureté de 99,5% massique. 313 t/j d'eau à une pureté de 99,98% massique sont récupérées.

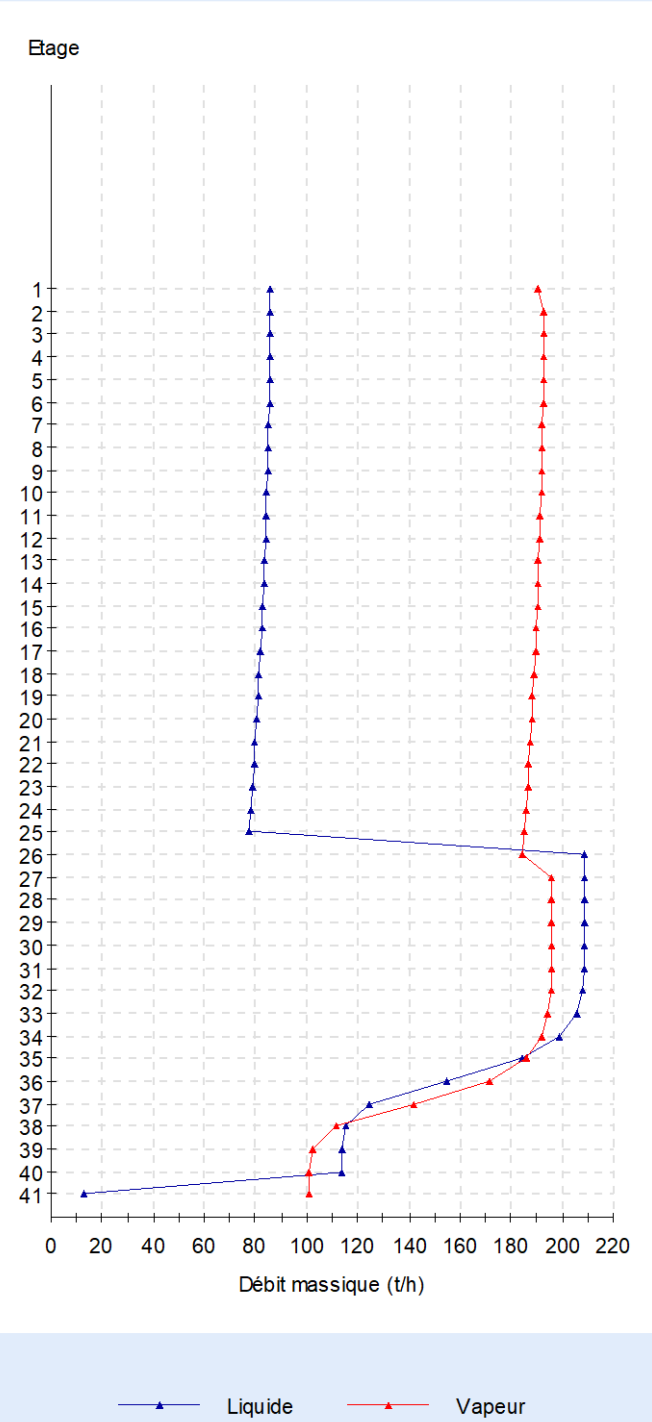
Copyright © 2024 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2.3. Profils de la colonne C101

Les étages de la colonne sont numérotés du haut vers le bas (étage 1 : étage de tête : étage 40 : étage de pied ; étage 41 : bouilleur). D'autres profils sont disponibles dans l'onglet « Profils » de l'opération unitaire.

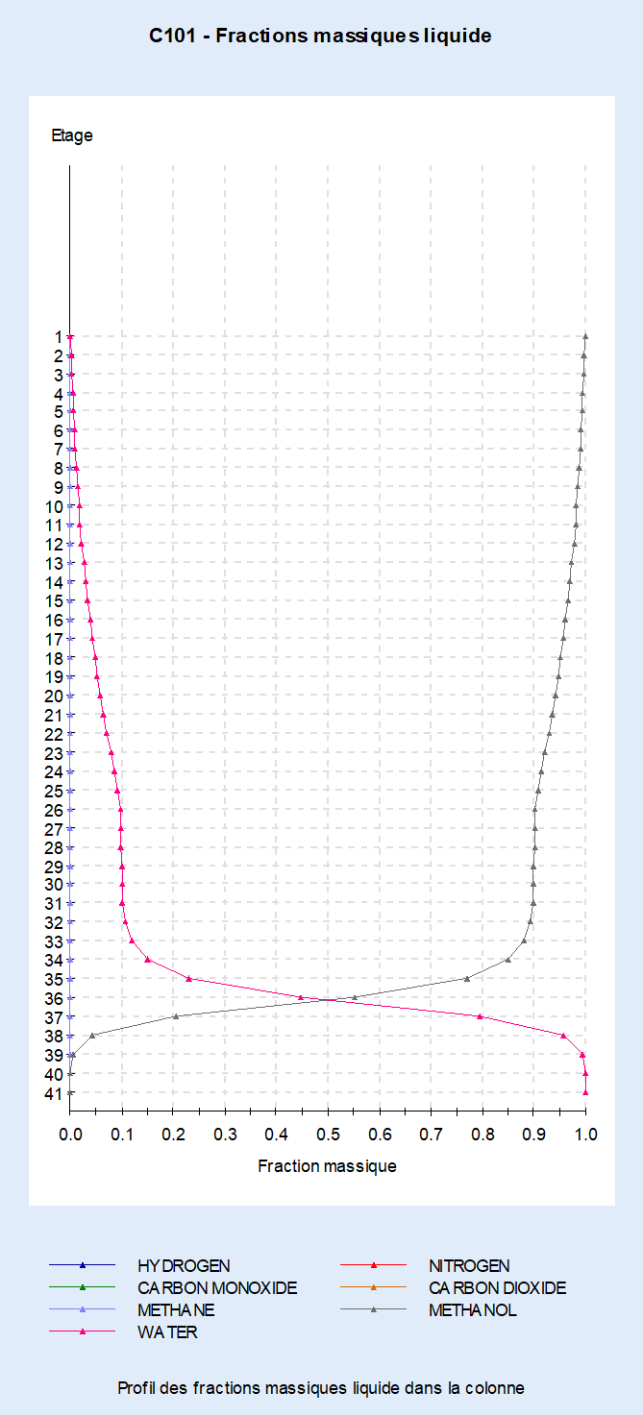


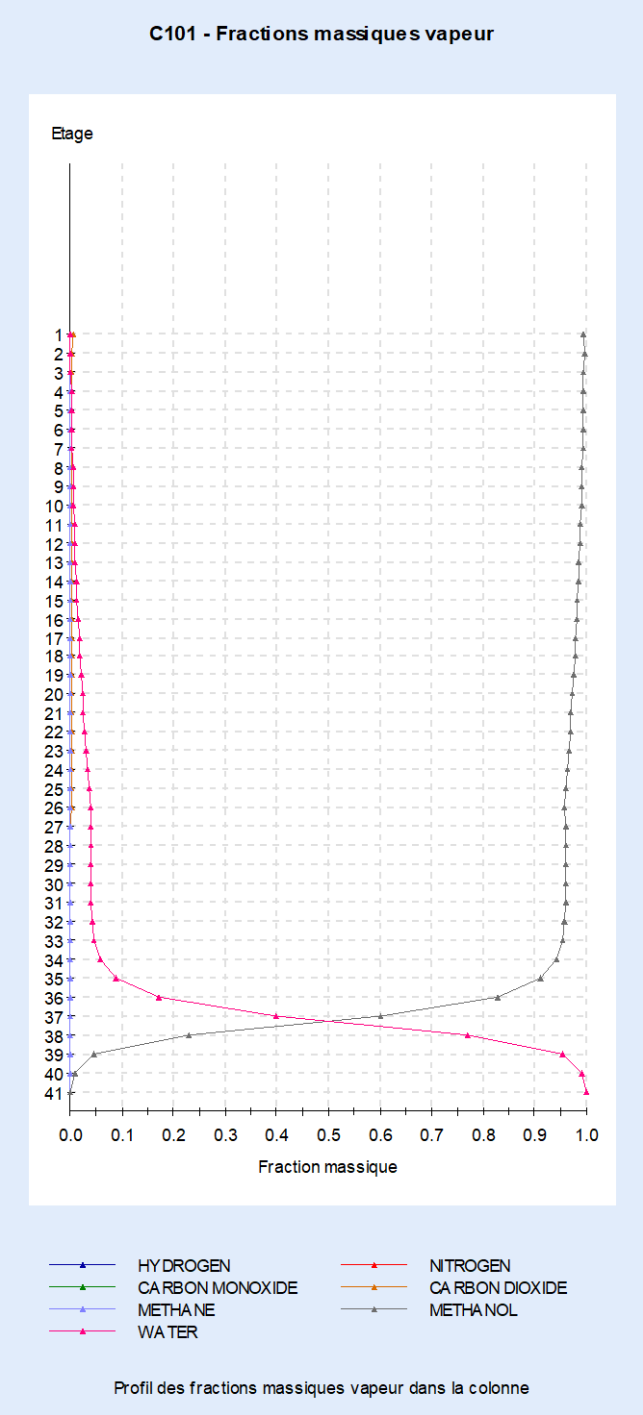
Profil de température dans la colonne



Profil des débits massiques dans la colonne

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





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

3. BIBLIOGRAPHIE

[CHE02] CHEN J., FISCHER K., GMEHLING J., “Modification of PSRK Mixing Rules and Results for Vapor – Liquid Equilibria, Enthalpy of Mixing and Activity Coefficients at Infinite Dilution”, Fluid Phase Equilib., 200, 411-429 (2002)

[DEM13] DE MARIA R., DIAZ I., RODRIGUEZ M., SAIZ A., “Industrial Methanol Synthesis from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation”, Int. J. Chem. Reactor Eng., 11, 469-477 (2013)

[GME95] GMEHLING J., “From UNIFAC to Modified UNIFAC to PSRK with the Help of DDB”, Fluid Phase Equilib., 107, 1-29 (1995)

[HOL91] HOLDERBAUM T., GMEHLING J., “PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC”, Fluid Phase Equilib., 70, 251-265 (1991)

[LUY10] LUYBEN W.L., “Design and Control of a Methanol Reactor/Column Process”, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 6150-6163 (2010)

[REN68] RENON H., PRAUSNITZ J.M., “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”, AIChE J., 14, 135-144 (1968)

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

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