



UNIVERSITE DE MOSTAGANEM ABDELHAMID IBN BADIS
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE

Présente en vue d'obtenir le diplôme de magister

En génie des procédés

Option : élaboration et valorisation des matériaux

**Thème : simulation d'un réacteur catalytique pour
La synthèse du méthanol**

Par : SIDI-YACOUB ILHEM

Président :	M. DJENNAD	MCA	U. Mostaganem
Examineur :	A. CHOUIAH	MCA	U. Mostaganem
Examineur :	A. BELHAKEM	MCA	U. Mostaganem
Rapporteur :	A. FEDDAG	MCA	U. Mostaganem

Soutenu-le : 14 / 12 / 2011

Remerciement

Nous remercions dieu pour la science qu'il nous a enseignée et patience qu'il nous a donnée.

Que soient remerciés notre encadreur, maître de conférences A.EFDDAG pour le sujet d'actualité qu'il nous a proposé pour les conseils précieux durant l'élaboration de ce travail, et surtout pour les richesses qu'il nous apportés tant sur le plans scientifique que sur le plan humain.

Je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à monsieur A. BELHAKEM, maître de conférences à l'université de Mostaganem pour ses suggestions et son savoir scientifique qu'il n'a cesse de me prodiguer et pouvoir accepte de faire partie de mon jury.

Je voudrais exprimer ma sincère connaissance à monsieur A.DJENNAD maitre de conférences à l'université de Mostaganem pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepter de présider le jury.

Je remercie, également, monsieur A CHOUHIAH maitre de conférences de l'université de Mostaganem d'avoir accepter de juger ce travail.

Enfin nous voudrons exprimer nos reconnaissances à toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de se projet.

Dédicace

À ma très chère mère

Merci Mama

À ABDESSAMAD

À AHLEM ET BOUCHRA

Athem

Résumé

Le méthanol est une matière première très importante dans les industries chimiques et pétrochimique. Le réacteur de synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse, actuel du complexe méthanol et résines synthétiques d'Arzew, utilise un catalyseur à base de cuivre produit par la société Imperial Chemical industries et donc importé sou prix très élevé affect d'une manière très importante le coût de production (prix de revient) du méthanol.

Le but de ce travail est de simuler un réacteur fonctionnent à l'aide d'un catalyseur à base de zéolites, matériaux pouvant être obtenus à partir de matières premières local.

Mots clés : zéolithe, méthanol, Fischer-Tropsche, (CO+H₂)

ملخص

الميثانول هو مادة خام هامة جدا في مجال الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية. مفاعل توليف الميثانول من الغاز الاصطناعي، بمجمع الميثانول والراتنجات الاصطناعية الحالي بأرزيو ، يستخدم عامل حفاز على أساس النحاس الذي تنتجه شركة الصناعات الكيماوية الإمبراطورية و بالتالي يستورد بأسعار مرتفعة و التي غالبا ما تؤثر بشكل كبير جدا على تكلفة (سعر كلفة) إنتاج الميثانول. . الهدف من هذا العمل هو محاكاة المفاعل يعمل بمحفز على أساس زيولايت، مواد يمكن الحصول عليها من المواد الخام المحلية. الكلمات المفتاحية : الميثانول, زيوليت , فيشر تروبش , (CO+H₂)

Abstract

Methanol is a very important raw material in the chemical and petrochemical industries. The synthesis reactor of methanol from synthesis gas, current of the complex methanol and synthetic resins of Arzew, use a copper-based catalyst produced by the company Imperial Chemical Industries and then imported high price often affect a very important way the cost of production (cost) of methanol.

The aim of this work is to simulate a reactor operating with a catalyst based on zeolites, materials that can be obtained from local raw materials.

Key words: zeolite, methanol, Fischer tropche, (CO+H₂)

NOMENCLATURE

a_v	surface externe de particules par unité de volume de lit
C_i	concentration molaire du constituant i
C_{is}^s	concentration molaire à la surface du catalyseur
C_{is}	concentration molaire à l'intérieur de la particule du catalyseur
C_p	chaleur spécifique à pression constante
D_{ei}	diffusivité effective du constituant i
D_{ij}	coefficient de diffusion binaire
D_K	coefficient de diffusion de Knudsen
Dz	pas d'intégration axial
f	facteur de frottement
G	débit massique du fluide
h	coefficient de transfert de chaleur fluide - solide
kgi	coefficient de transfert de matière externe du constituant i
Nc, Nr	nombre de constituant et de réaction chimique
P	pression totale
Re	nombre de Reynolds
Rj	vitesse de la réaction n° j
Rbj	vitesse de la réaction n° j au sein du fluide
T	température
Ts^s, Ts	température à la surface du catalyseur et à l'intérieur de la particule
u	vitesse superficielle du fluide calculée à chaque pas d'intégration (débit sur la section de passage)
U	coefficient de transfert de chaleur global
z	longueur du lit catalytique

Caractères grecs

$\varepsilon, \varepsilon_p$	porosité du lit et de la particule
η_j	facteur d'efficacité de la réaction j
λ_e	conductivité thermique effective de la particule
ν_{ij}	coefficient stoechiométrique du constituant i
ρ_g, ρ_p, ρ_b	densité du fluide, de la particule et de la particule au sein du fluide
ΔH_j	chaleur de la réaction n° j (kcal/kmol)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
1. PROCEDE DE FISCHER-TROPSCH.....	3
1. INTRODUCTION	3
2. HISTORIQUE.....	3
3. LA SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT).....	5
4. LA TECHNOLOGIE GTL (GAS-TO-LIQUIDS).....	6
1) Transformation du gaz naturel en gaz de synthèse (CO + xH ₂)	6
2) le vaporéformage (Steam Reforming)	7
3) l'oxydation partielle (POX)	7
4) le reformage autotherme (ATR)	7
5. ELABORATION DES PRODUITS FINIS.....	7
6. Synthèse de FT à basse température (LTFT).....	9
7. Synthèse de FT à haute température (HTFT).....	11
8. Conclusion.....	12
2. RÉACTEURS.....	13
1. Généralités.....	13
2. Classification des réacteurs.....	15
A) Selon la nature des phases en présence.....	15
B) Selon le mode de fonctionnement.....	15
C) Selon le degré de mélange des substances en réaction.....	16
D) Selon la mise en contact des phases.....	17
3. Types des réacteurs.....	18
A) Réacteurs monophasique.....	18
B) Réacteurs à deux phases.....	19
4. Choix d'un réacteur.....	21
5. Réacteurs catalytiques industriels	22
6. Conclusion.....	24
3. PRODUCTION DU METHANOL	25
1 .Historique	25
2. Synthèse du méthanol.....	27
1) Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel.....	27
2) Synthèse du méthanol à partir de charbon.....	28
3) Synthèse du méthanol à partir de la biomasse.....	28
4) Synthèse du méthanol à partir de dioxyde de carbone.....	29

3. Le catalyseur.....	29
4. Utilisation du méthanol.....	30
5. Conclusion.....	31
4. Technologie de la production de méthanol.....	32
1- Introduction.....	32
2-Production de gaz de synthèse	33
3- Technologie de la production de méthanol	33
1) PROCEDE LURGI (BASSE PRESSION).....	34
2) PROCEDE ICI (BASSE PRESSION).....	35
3) PROCEDE DE HALDOR TOPSØE.....	36
4) PROCEDE MGC (BASSE PRESSION).....	37
4-Thermodynamique et cinétique de la synthèse de méthanol.....	38
5-Conclusion	45

CHAPITRE 2

PRESENTATION DU COMPLEXE

PRESENTATION DU COMPLEXE ET DESCRIPTION DU PROCEDE DE SYNTHESE DE METHANOL.....	46
1. DEFINITION ET L'HISTORIQUE DE CP1Z.....	46
2. DESCRIPTION DU PROCESS	47
-1- LA SECTION 100: distribution du gaz naturel.....	48
-2- LA SECTION 200: reforming catalytique.....	49
-3- LA SECTION 300: Elimination de l'eau	50
-4- LA SECTION 400 : La compression du gaz synthèse	51
-5- LA SECTION 500 : Synthèse du méthanol.....	52
- 6-LA SECTION 600 : Distillation du méthanol bru.....	55
-7- LA SECTION 700 : Système de vapeur :.....	57
LEGENDE.....	58
3. REACTEUR DE SYNTHESE DU METHANOL D'ARZEW.....	60

CHAPITRE 3

BILAN MATIERE ET ENERGETIQUE

1. introduction.....	62
1.2. Définitions des paramètres de calcul.....	62
1.3. Les fractions et les débits des constituants dans le design.....	63
1.4. Bilan matière dans le cas design.....	64
1) Calcul du débit de méthanol brut et raffinaît.....	64
2) La capacité de l'unité.....	64
3) Calcul de composition à l'équilibre.....	64
4) Calcul des conversions en CO et CO ₂	65
5) La composition à l'équilibre.....	65

1.5. Bilan matière dans le cas réel	66
1) Les fractions et les débits des constituants d'après le laboratoire.....	66
2) Calcul du débit de méthanol brut	66
3) Débit de gaz d'appoint.....	66
4) Débit de gaz de flash.....	67
5) Débit de gaz de purge.....	67
6) Débit de gaz d'hydrogène.....	67
7) Calcul du méthanol brut	67
2. BILAN ENERGITIQUE.....	68
2.1. Bilan énergétique dans le cas design.....	68
1) Les fractions et les enthalpies des constituants dans le design.....	68
2) Calcul de chaleur de réaction	68
3) Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur	68
4) Calcul de chaleur relative au gaz de quench	69
5) Calcul de chaleur relative à la sortie du réacteur	69
6) Calcul de la chaleur des réactifs	69
2.2 Bilan énergétique dans le cas réel.....	69
1) Les fractions et les enthalpies des constituants dans le cas réel.....	69
2) Calcul de chaleur de réaction	70
3) Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur.....	70
4) Calcul de chaleur relative au gaz de quench	70
5) Calcul de chaleur relative à la sortie du réacteur	70
6) Calcul de la chaleur des réactifs.....	70
3. Conclusion.....	71

CHAPITRE 4

MODELISATION ET SIMULATION

1. Introduction.....	72
2. Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs.....	72
3. Modèle et simulation.....	74
4. Types de simulation	75
1) Simulation statique.....	75
2) Simulation dynamique.....	75
3) Degrés de liberté	76
5. Méthodes de simulation.....	77
a. Simulation modulaire séquentielle.....	77
i. Systèmes cycliques et bloc de convergence	77
ii. Spécifications de conception	78
b. Simulation basée sur les équations du procédé.....	78
6. logiciels de simulation des procédés.....	79
7. Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS.....	79
1) Concepts de base du simulateur HYSYS.....	79
2) Choix des composés (<i>Components</i>).....	80
3) Les modèles thermodynamiques (<i>Property Packages</i>).....	80
4) Les diagrammes du procédé (PFD – Process Flow Diagram)	81
5) Réalisation par HYSYS.....	81
6) Environnement de simulation.....	83
8. Caractéristiques de Réalisation des calculs" HYSYS"	86
9. Conclusion.....	86

CHAPITRE 5 MODELISATION ET SIMULATION DU RÉACTEUR

1. Introduction	87
2. Classification générale des modèles de réacteur.....	87
1) Modèle hétérogène.....	88
a-Phase fluide.....	88
b-Phase solide.....	89
2) Modèle pseudo homogène.....	89
3. MODEL CINETIQUE	92
Reaction 1	93
Reaction 2.....	93
Cinétiques et les constantes d'équilibre.....	93
4. Choix du modèle d'équation d'état (fluide package)	94
5. SIMULATION DU RÉACTEUR.....	96
1- Introduction des compositions :	98
2- Propriété thermodynamique.....	98
3- Réaction chimiques	99
Première réaction	100
Deuxième réaction.....	100
4- Composants du procédé.....	101
1) Alimentation	101
2) Flux recyclé	102
3) Mixeur.....	103
4) compresseur de recyclage.....	104
5) TEE Séparateur	105
6) Echangeurs.....	106
7) REACTEUR.....	107
A-Premier lit.....	107
Gaz de quench.....	108
B-Deuxième lit.....	109
C-Troisième lit.....	110
D-Quatrième lit.....	111
8) Refroidissement.....	112
A-L'échangeur(H501).....	112
B-Refroidisseur	113
9) Séparation « flash ».....	114
1- Première séparation « flash ».....	114
2-Deuxième séparation« flash ».....	115
10) Méthanol brut	116
11) TEE séparation	117
12) Gaz de purge.....	118
13) Gaz recyclé.....	119
5-Résultats de la simulation.....	120
1) Profil de Température	120
2) Profil de vitesse	122
6. Comparaison des résultats	125
7. Discussion.....	125
8. Conclusion	126

LE DIMETHYLETHER.....	127
1. Introduction	127
2. Théorie cinétique des réactions.....	128
3. SIMULATION DU RÉACTEUR.....	130
1) Premier lit.....	131
2)Deuxième lit.....	131
3)Troisième lit.....	132
4)Quatrième lit.....	132
5) DME brute	133
4. Comparaison et conclusion.....	134
CONCLUSION GENERALE.....	135

INTRODUCTION GENERALE

La synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) constitue un enjeu économique important à l'heure actuelle surtout en présence des fluctuations importantes du prix du pétrole, car elle apparaît comme l'un des moyens de valoriser le gaz naturel et le gaz associé au pétrole, sur les gisements pétroliers.

Elle permet d'obtenir à partir d'un gaz de synthèse, constitué d'un mélange de CO et d'H₂, différents produits tels que les hydrocarbures, les alcools comme l'éthanol, le méthanol

De plus, elle permet une valorisation du gaz associé qui se situe loin des zones d'exploitation et contribue à la diminution de la pollution atmosphérique due au dégagement de CO₂ en constituant une alternative au torchage.

L'objectif de ce travail consiste en premier lieu à simuler un réacteur catalytique pour la synthèse du méthanol sur un catalyseur à base de cuivre

Pour réaliser ce but nous avons choisi un réacteur catalytique étagé à lits fixes du procédé ICI qui existe à ARZEW.

Cette installation est calculée et simulée avec le simulateur AspenTech HYSYS®.

On utilise les données d'entrées réelles du complexe pour prouver sa fiabilité dans le domaine des énergies, vu sa rapidité et son efficacité de calcul.

Le deuxième but de ce travail est le développement et la simulation d'un modèle théorique de ce réacteur fonctionnant à l'aide d'un catalyseur à base de zéolites, pour la synthèse directe de diméthyle éther (DME) qui reçoit une attention particulière aujourd'hui, car c'est un nouveau combustible de substitution qui peut être employé pour résoudre des problèmes de pollution environnementale avec de nombreuses autres utilités.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique centrée sur les définitions essentielles des Fischer Tropsch, de la synthèse du méthanol, des réacteurs chimiques et les technologies de la production de méthanol.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du complexe et description du procédé de synthèse de méthanol.

Dans le troisième chapitre nous allons traiter un bilan matière et énergétique sur le réacteur pour déterminer la composition des gaz à la sortie du réacteur.

La description de la modélisation et simulation des procédés avec le simulateur AspenTech HYSYS®, feront l'objet du chapitre quatre.

Le chapitre cinq comprend la modélisation et la simulation des réacteurs de synthèse de méthanol et de diméthyléther établis avec HYSYS®.

CHAPITRE 1

1. PROCEDE DE FISCHER-TROPSCH

1. INTRODUCTION

Le procédé Fischer-Tropsch, du nom des chimistes allemands qui l'ont inventé en 1923, est une réaction chimique qui permet de synthétiser par catalyse des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Ce procédé est notamment utilisé pour transformer des hydrocarbures solides, comme le charbon, ou gazeux en carburants liquides, sortes de pétrole de synthèse.

Ce sont les filières CTL (*Coal to Liquids*, soit transformation du charbon en liquides) et GTL (*Gas to Liquids*, soit transformation du gaz en liquides). [1]

Le processus de FT a reçu une attention intermittente comme une source du carburant diesel à faible teneur en soufre et à l'adresse de l'offre ou coût des hydrocarbures dérivés du pétrole.

2. HISTORIQUE

L'invention du procédé Fischer-Tropsch remonte à 1923, date qui correspond à la date de dépôt du premier brevet attribuée à deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch, travaillant pour le Kaiser Wilhelm Institut (Allemagne) à l'époque dédié à la valorisation du charbon.

Depuis l'invention du procédé original de Franz Fischer et Hans Tropsch, de nombreux perfectionnements et des ajustements ont été effectués.

Fischer-Tropsch est déposé un certain nombre de brevets, par exemple, le brevet américain no. 1.746.464, appliqués 1926, publié 1930. [2]

Ce procédé repose sur la réduction catalytique des oxydes de carbone par l'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbure. Son intérêt est de produire un mélange d'hydrocarbures qui est ensuite hydro craqué (hydroisomérisé) afin de fournir du carburant liquide synthétique (synfuel), à partir de charbon, de gaz ou, plus récemment, de biomasse.

Ce procédé a été mis au point et exploité au cours de la Seconde Guerre mondiale par l'Allemagne, pauvre en pétrole et en colonies pétrolifères mais riche en charbon, pour produire du carburant liquide, massivement utilisé par les Allemands et les Japonais durant le conflit mondial.

Ainsi a été montée la première usine pilote par Ruhrchemie AGS en 1934 et industrialisée en 1936. Au début de 1944, le Troisième Reich produisait quelque 124 000 barils/jour de combustibles à partir de charbon, ce qui représentait plus de 90% de ses besoins en essence d'aviation et plus de 50% du besoin total du pays en combustibles. [3]

Cette production provenait de 18 usines de liquéfaction directe mais aussi de 9 petites usines FT, qui produisaient quelques 14 000 barils/jour.

Le Japon a aussi tenté de produire des combustibles à partir de charbon, la production s'effectuant principalement par carbonisation à basse température, un processus peu efficace mais simple.

Cependant, l'entreprise Mitsui a acheté une licence du procédé Fischer-Tropsch à Ruhrchemie pour construire trois usines à Miike, Amagasaki et Takikawa, qui n'ont jamais atteint leurs capacités nominales en raison de problèmes de conception.

En 1944, le Japon produisait 114 000 tonnes de combustible à partir de charbon, mais seulement 18 000 d'entre elles étaient faites selon le procédé Fischer-Tropsch.

Entre 1944 et 1945, les usines allemandes et japonaises ont été très endommagées par les bombardements alliés, et la majorité a été démontée après la guerre.

Les scientifiques allemands qui avaient mis au point le procédé Fischer-Tropsch ont été capturés par les Américains et sept d'entre eux envoyés aux États-Unis dans le cadre de l'opération Paperclip, un programme initié par la loi combustibles liquides synthétiques, dans une usine de Fischer-Tropsch en Louisiane, du Missouri en 1946. [4]

Cependant, après la structuration du marché pétrolier et la forte baisse des prix, les États-Unis ont abandonné les recherches et le procédé Fischer-Tropsch est tombé en désuétude.

En Grande-Bretagne, Alfred Aicher obtenu plusieurs brevets pour des améliorations au processus dans les années 1930 et 1940. [5] la société Aicher a été nommé *huiles synthétiques Ltd.*

Cependant il a retrouvé de l'intérêt en Afrique du Sud au cours des années 1950, suite à l'isolement du pays consécutif à sa politique d'apartheid : ce pays, disposant d'abondantes ressources de charbon, a construit des mines hautement mécanisées (Sasol) qui approvisionnent des unités CTL (*Coal to Liquids*), dont la production repose sur deux synthèses Fischer Tropsch distinctes :

- Procédé Arge (développé par Ruhrchemie-Lurgi) pour la production d'hydrocarbures à haut point d'ébullition, tels que le gasoil et les cires.
- Procédé Synthol pour la production d'hydrocarbures à points d'ébullition plus bas, tels l'essence, l'acétone et les alcools.

La production suffisait à son alimentation en carburants routiers. En 2006, ces unités couvrent environ un tiers des besoins sud-africains, et la société Sasol est devenue l'un des spécialistes mondiaux en la matière.

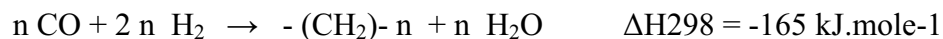
Aujourd'hui, le renouveau d'intérêt pour le procédé Fischer-Tropsch répond principalement à la nécessité de satisfaire la demande en carburant propre tout en offrant un moyen d'exploiter économiquement les réserves de gaz éloignées des centres de consommation et d'utiliser les ressources de gaz associées aux ressources pétrolières en limitant le torchage.

3. LA SYNTHÈSE DE FISCHER-TROPSCH (SFT).

La synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) permet d'obtenir à partir d'un gaz de synthèse, constitué d'un mélange de CO et d'H₂, différents produits tels que les hydrocarbures (majoritairement paraffines et oléfines), les alcools et de l'eau.

Son intérêt est de produire des hydrocarbures à longues chaînes, sources d'un gazole propre, sans aromatiques et sans soufre afin de mieux satisfaire les nouvelles normes de la commission européenne.

Les hydrocarbures à longues chaînes sont obtenus suivant la réaction :



Cette réaction se caractérise par une très forte exothermicité.

Cette synthèse constitue un enjeu économique important à l'heure actuelle surtout en présence des fluctuations importantes du prix du pétrole, car elle apparaît comme l'un des moyens de valoriser le gaz naturel et le gaz associé au pétrole, sur les gisements pétroliers.

De plus, elle permet une valorisation du gaz associé qui se situe loin des zones d'exploitation et contribue à la diminution de la pollution atmosphérique due au dégagement de CO₂ en constituant une alternative au torchage.

4. LA TECHNOLOGIE GTL (GAS-TO-LIQUIDS)

La réaction de synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) s'intègre dans la technologie GTL (Gas-To-Liquids) qui est le processus global de transformation du gaz naturel en fractions pétrolières liquides telles que naphta ou gasoil.

Les hydrocarbures obtenus par le procédé GTL se caractérisent par :

- le caractère essentiellement paraffinique des structures carbonées,
- l'absence de composés aromatiques,
- l'absence de soufre.

Le caractère paraffinique des chaînes confère à la coupe gasoil produite par voie GTL un degré de cétane élevé, et des caractéristiques de combustion permettant de satisfaire aux spécifications les plus contraignantes.

Le procédé GTL est un procédé complexe faisant intervenir plusieurs étapes de réaction :

- (1) génération du gaz de synthèse ($\text{CO} + x\text{H}_2$) à partir du gaz naturel.
- (2) transformation du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides par la synthèse de Fischer-Tropsch (SFT).
- (3) transformation du mélange d'hydrocarbures liquides issu de la SFT en produits finis.

Ces différentes étapes sont détaillées ci-dessous.

1) Transformation du gaz naturel en gaz de synthèse ($\text{CO} + x\text{H}_2$).

Cette synthèse peut être réalisée par différents procédés tels que le vaporeformage, le reformage autothermal (ATR), l'oxydation partielle non catalytique, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique [6].

Les trois premiers procédés sont largement utilisés dans l'industrie tandis que les deux derniers procédés ne sont qu'au stade de développement. Il est à noter que le rapport du mélange $\text{H}_2:\text{CO}$ sortant varie en fonction du procédé de reformage.

Or la SFT nécessite un mélange avec un rapport $\text{H}_2:\text{CO}$ proche de 2, ce qui implique une conception globale de la chaîne de procédé différente selon le choix du mode de génération de gaz de synthèse:

2) le vaporéformage (Steam Reforming)

Conduit à un large excès d'hydrogène par rapport à la quantité nécessaire à la SFT. Cet excès peut être utilement séparé en aval de la section de reformage, et utilisé comme appoint de combustible non carboné participant à l'apport calorifique nécessaire à la réaction fortement endothermique.

3) l'oxydation partielle (POX)

Conduit en pratique à un ratio un peu inférieur au ratio nécessaire à la SFT, ce qui implique la nécessité d'une installation complémentaire de vaporeformage pour enrichir le mélange final en hydrogène.

4) le reformage autotherme (ATR)

Met en jeu simultanément l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Sa conception présente des similitudes avec celle du procédé d'oxydation partielle de par son caractère fortement exothermique. L'introduction de vapeur d'eau permet d'ajuster le rapport $H_2:CO$ à l'exacte stœchiométrie nécessaire à la SFT, mais moyennant la coproduction du CO_2 en quantité un peu plus élevée qu'avec l'oxydation partielle, et une perte de taux de conversion du méthane du fait d'une température de réaction un peu plus basse ($1050^\circ C$ au lieu de $1400^\circ C$).

5. ELABORATION DES PRODUITS FINIS

La SFT produit des chaînes paraffiniques saturées accompagnées d' α -oléfines et d'alcools linéaires en proportions variables suivant les paramètres opératoires, dont la nature du catalyseur.

Les chaînes d'hydrocarbures de longueur $> C_{20}$ se présentent sous forme de cires aux conditions ambiantes.

Il convient d'harmoniser les longueurs de chaînes autour des valeurs caractéristiques des coupes naphta et diesel et de fournir des produits saturés exempts d'oxygène.

La troisième étape consiste en une section de post-traitement des effluents issus de SFT comme l'hydrogénation, l'isomérisation, le craquage, etc.... pour l'obtention des produits finis.

En règle générale le procédé GTL nécessite un volume d'environ 260 Nm^3 de gaz pour faire $0,158 \text{ m}^3$ de produits liquides finis.

La technologie GTL devient de plus en plus importante, non seulement pour des raisons de protection de l'environnement, mais aussi parce qu'elle offre une solution à la fois efficace et sûre au problème du transport du gaz naturel sur longue distance.

Une véritable course contre la montre s'est engagée entre les différents groupes, mus par des intérêts stratégiques ou commerciaux, qui s'évertuent à développer leur propre procédé en vue de réduire les coûts de production et d'augmenter les rendements des produits finis.

L'intérêt du procédé GTL est également lié aux ressources des diverses sources d'énergie fossiles disponibles.

La technologie GTL permet de convertir ces réserves de gaz stranded en produits qui peuvent être stockés, transportés et vendus par tankers, pipelines, et systèmes de distribution conventionnels.

Du point de vue logistique, la voie GTL est donc plus attrayante que celle du GNL (gaz naturel liquéfié) qui demande une chaîne logistique dédiée et hautement sécurisée [7].

La synthèse de Fischer-Tropsch permet également d'utiliser les ressources de charbon disponibles après transformation par l'intermédiaire des procédés de gazéification en gaz de synthèse.

Le charbon représente la source de carbone primaire dans les unités de FT opérées par la compagnie Sasol.

Le méthane est aujourd'hui préféré au charbon à cause du coût de l'unité de génération de gaz de synthèse et aussi à cause de son meilleur rendement thermique dans le contexte technique et économique actuel prouvées [8].

La technologie GTL qui repose sur des principes chimiques et physiques connus depuis les années 1920, est encore loin de sa maturité malgré l'existence de quelques unités industrielles en Afrique du sud, une en Malaisie et de quelques prototypes de démonstrations industriels.

Compte tenu de l'enjeu aussi bien pour les Etats que pour les compagnies pétrolières, d'importantes ressources financières sont consacrées à l'amélioration de la rentabilité des procédés à une échelle de production compétitive avec celle d'une raffinerie d'huile.

Malgré les progrès techniques accomplis et qui seront démontrés dans cette première vague d'industrialisation à grande échelle, l'économie de la filière GTL reste fragile, car soumise à la nécessité de bénéficier de l'accès à un gaz à bas prix et d'un prix du pétrole durablement élevé sur le marché.

6. Synthèse de FT à basse température (LTFT)

La réaction de synthèse LTFT est la plus adaptée à la production des hydrocarbures à longue chaîne et favorise donc la production de coupes liquides et solides par rapport aux coupes gazeuses. Il existe plusieurs avantages à l'utilisation de la synthèse LTFT.

Les hydrocarbures linéaires constituant la coupe diesel (obtenue à partir de transformations des produits issus de la synthèse FT) ont un indice de cétane égal à 75 [9] et moins de produits aromatiques par rapport à la convention US (2% produits aromatiques au lieu de 32%) [10].

La coupe naphta formée pendant la réaction LTFT ne contient pas de produits aromatiques et la formation d'alcane linéaires est importante. Cependant, la coupe naphta issue du FT est une très mauvaise essence.

Par contre, c'est sans doute une charge potentiellement intéressante pour le vaporeformage. La température de réaction dépend fortement de la formulation du catalyseur utilisé (Co ou Fe), mais elle est toujours inférieure à 260°C afin d'éviter la formation de CH₄ / CO₂ et maximiser la sélectivité vers les hydrocarbures à chaîne longue (Notamment en évitant le craquage des hydrocarbures liquides).

Avant 1970, le réacteur le plus employé pour la synthèse LTFT était le réacteur multitubulaire fonctionnant en mode « lit fixe » (TFBR = Tubular Fixed Bed Reactors).

Les premiers réacteurs industriels TFBR utilisés par SASOL mesuraient 12 m de long, 5 cm de diamètre et étaient constitués de 2050 tubes parallèles pour une production de l'ordre de 460 barils/jour chacun. L'emploi des réacteurs multitubulaires est dicté par la nécessité d'évacuer aussi rapidement que possible la chaleur formée au niveau du lit catalytique.

En effet, la forte exo thermicité de la réaction de FT provoque une élévation de température dans le lit catalytique et conduise à une perte significative en sélectivité vers les hydrocarbures liquides.

Le diamètre des tubes et la forte vitesse de passage des réactifs permettent un passage des réactifs en régime turbulent plus efficace dans les échanges de chaleur avec le solide.

La chaleur extraite est évacuée par échange avec les parois du tube qui sont refroidies par un système de circulation d'eau à l'extérieur du réacteur produisant de la vapeur d'eau en sortie.

Pour ces unités industrielles, une température de 220°C, une pression de 25 bars et un catalyseur à base de Fe étaient utilisés [11].

En 1987, SASOL a mis en service un réacteur TFBR plus performant permettant de doubler la capacité grâce à un fonctionnement sous 45 bars de pression. Ce nouveau réacteur était constitué de 5000 tubes parallèles avec une capacité de 900 bbl / jour.

Mais la majorité des produits formés dans ce réacteur sont des hydrocarbures légers (Entre C2 et C4) car la température de fonctionnement ne peut être maintenue suffisamment basse.

Compte tenu des limitations de l'opération en lit fixe, SASOL a reporté ses efforts de développement sur le réacteur de type slurry, dans lequel le catalyseur est noyé et brassé dans un bain de liquide, ce qui permet une meilleure évacuation de la chaleur.

Ces actions se sont concrétisées par la mise en service en 1990 d'un réacteur slurry de 1 m de diamètre, suivie en 1993 d'une unité commerciale de 5 m de diamètre fonctionnant avec un catalyseur au fer. Sasol [12].

La conversion du gaz augmente avec la température de réaction. Mais il y a une limite à cette augmentation. En effet, une température trop élevée, entraîne la formation de carbone sur la surface du catalyseur modifiant ainsi l'accès des sites actifs et la densité de ces derniers avec comme conséquence directe une chute des performances catalytiques.

Le dépôt de carbone pourrait également modifier la sélectivité des produits. Outre le fait que le dépôt de carbone peut désactiver le catalyseur, une quantité du dépôt trop importante entraîne un risque de bouchage des tubes du réacteur.

Un autre inconvénient du TFBR est la perte de charge très importante du lit catalytique (3 ou 7 bars suivant le réacteur).

Pour régler ces problèmes, l'idée d'utiliser un réacteur en mode lit agité (SSBR) a été proposée par Kölbel [13].

La société SASOL a démarré les premiers tests sur une unité expérimentale de petite échelle en 1980, un réacteur de 5 cm de diamètre.

Cette unité pilote du laboratoire a été suivie par une autre unité de taille plus importante, 1 m de diamètre, qui permet une meilleure compréhension du mode de fonctionnement du réacteur en lit agité.

Finalement en 1993, un réacteur SSBR de 5 m de diamètre et 22 m de hauteur a été mis en œuvre par la même société en lieu et place des anciens réacteurs TFBR contenant 5.000 tubes chacun.

Quatre phases sont présentes dans le réacteur SSBR : catalyseur, gaz, liquide (hydrocarbures liquides et eau) et solide (wax).

Les réactifs entrent par le bas du réacteur. Ensuite les bulles de mélange réactionnel diffusent à travers ces phases. Les produits hydrocarbonés les plus lourds et La cire restent dans la partie basse du réacteur alors que les hydrocarbures les plus légers et l'eau diffusent à travers sous la forme de bulles pour arriver au niveau supérieur du réacteur et finalement sortir de réacteur.

7. Synthèse de FT à haute température (HTFT)

Les produits de la synthèse FT à haute température (HTFT) sont plus légers et contiennent un nombre plus important de molécules branchées par rapport à ceux obtenus à basse température.

Ce phénomène peut être attribué à une existence de réactions secondaires plus importantes sur la surface du catalyseur avec une insertion du CH_x sur les carbones non-terminaux.

Ceci peut être également favorisé par une plus faible énergie d'adsorption du CO sur la surface du catalyseur à cause de la température de réaction plus élevée.

La température idéale pour cette synthèse est comprise entre 250°C et 350°C.

L'indice de cétane est de 55 dans cette synthèse.

La quantité d'alcènes formées (surtout des C3-C5) est relativement importante (70% au total).

Les oxygénés, alcools, aldéhydes, cétones, aromatiques et acides sont les produits secondaires formés à haute température. Leur pourcentage augmente avec la température [14].

Comme la majorité des produits sont des hydrocarbures légers, cette méthode de synthèse serait intéressante pour la production d'essence. Cependant, la présence de produits aromatiques et d'alcènes n'est pas favorable à cette production. En effet, la limite de benzène et d'aromatiques autorisée dans l'essence est de 5%. L'essence idéale, d'un point de vue environnemental, est à base d'alcènes branchés. A cause des problèmes d'environnement, la synthèse de LTFT est plus commerciale pour la production de diesel [15] [16].

Pour valoriser les produits formés pendant la synthèse de HTFT, il existe des procédés de post-traitement spécifiques en fonction de la longueur de chaîne des hydrocarbures obtenus. Pour les alcènes C3 et C4 qui sont les produits majoritaires, on fait de l'hydrogénation pour avoir des alcanes branchés ayant une indice d'octane plus élevée ou l'oligomérisation avec un catalyseur acide, l'isomérisation est utilisée pour les alcènes C5 et C6, le reformage avec du platine pour les alcènes de C7 à C10 (l'hydrogénation est aussi une méthode pour les alcènes de C5 à C10).

Les alcènes avec des longues chaînes formés lors de la synthèse de HTFT, peuvent être dissociés pour former des alcools linéaires grâce à l'hydroformylation avec un catalyseur à base d'un complexe de cobalt.

Les alcools ont un point d'ébullition plus élevé que les hydrocarbures, on peut donc réussir à les séparer très facilement sans purification.

Pour chaque molécule de monoxyde de carbone consommé, une molécule d'eau est formée.

A la sortie du réacteur, des produits oxygénés comme : alcools lourds, aldéhydes, cétones et acides se condensent et se dissolvent dans l'eau.

SASOL a lancé des recherches pour utiliser cette partie aqueuse après les avoir séparés.

Le gaz sortant du réacteur lors d'une synthèse de HTFT contient également des phénols, crésols et ammoniac qui vont être condensés avant d'être séparés.

Le catalyseur qui est actif et présentant une bonne résistance à la désactivation dans le procédé HTFT, est celui à base de Fe.

En effet, à cause de la température élevée employée pour cette synthèse, on a besoin d'un réacteur avec une bonne conductivité thermique, milieu liquide avec un fort pouvoir calorifique entourant les grains de catalyseur permettant de maintenir la température de surface de la phase à des valeurs proches de celles fixées par le chauffage.

8. Conclusion

Le principe général de la réaction Fischer-Tropsch s'est beaucoup enrichi depuis l'origine, et a donné naissance à des procédés et appellations plus génériques, telles que CTL (*Coal to Liquids*), GTL (*Gas to Liquids*), parfois décrits génériquement par « xTL ».

Les difficultés croissantes d'approvisionnement en pétrole, ainsi que la tendance à la hausse du prix de cette matière première, laissent envisager un renouveau d'intérêt pour cette application.

Elle présente le désavantage d'un bilan CO₂ très lourd qui pourrait cependant être limité en mettant en place des solutions de captage et de stockage de ce CO₂.

2. RÉACTEURS

1. Généralités

Les réacteurs sont des appareils permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation de produits de caractéristiques données en d'autres produits de caractéristiques et propriétés différentes.

Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques, ces derniers se divisent en deux catégories : les phénomènes physiques à dominante hydrodynamique (écoulements monophasiques ou polyphasiques, création et suppression d'interface entre phases, etc.) et les phénomènes physiques à dominante cinétique relevant de la science des transferts, soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et des températures), soit entre phases (dissolution d'un gaz dans un liquide).

Il faut limiter l'appellation aux cas où la transformation chimique est effectuée dans le but de produire une ou plusieurs espèces chimiques déterminées ou d'éliminer d'un mélange un ou plusieurs composés.

Par conséquent, on doit exclure de la définition les systèmes qui réalisent une réaction chimique à d'autres fins, comme la production d'énergie.

Son fonctionnement (conversion, distribution des produits) conditionne en grande partie la nature des installations de préparation de la charge et de séparation des produits.

Un gain en conversion ou en sélectivité du réacteur peut conduire à supprimer une colonne à distiller en aval.

La conception et l'optimisation du réacteur doivent donc faire l'objet d'une étude attentive. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement *le cœur du procédé*, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

Les réacteurs chimiques utilisés dans l'industrie sont d'une très grande variété, leur forme étant fonction :

- des conditions de fonctionnement : température, pression, etc.
- des propriétés des produits mis en œuvre : liquides, gaz corrosifs.
- des propriétés physiques et chimiques à obtenir.
- de la réaction elle-même : exothermique ou endothermique.
- de la présence ou l'absence de catalyseurs et de la nature de ceux-ci.
- des énergies mises en jeu : chauffage, refroidissement, réfrigération.

L'amélioration de la qualité des matériaux est un facteur important de progrès puisqu'elle permet de fonctionner à des températures plus élevées (ou plus basses), sous des pressions plus fortes (ou des vides plus poussés), avec des produits dont certains sont très corrosifs.

Les exemples les plus caractéristiques sont l'emploi de métaux et d'alliages de moins en moins sensibles aux agents agressifs, ou de matières plastiques à haute résistance mécanique et chimique (polymères chlorés, fluorés, silicones, etc.).

Les facteurs à considérer dans le choix des matériaux de construction sont :

- la capacité de mise en forme et les techniques de façonnage les concernant.
- l'aptitude à supporter des contraintes thermiques, mécaniques, chimiques, souvent concomitantes.
- le coût du matériau et de sa transformation ainsi que les frais d'entretien compte tenu de sa durée de vie prévisible.

Dans leur grande majorité, les réacteurs sont construits en différents types d'acier :

- non alliés ou faiblement alliés.
- résistants à haute pression (multi parois ou multicouches).
- résistants aux fortes températures (revêtement intérieur réfractaire).
- résistants aux basses températures.
- inoxydables, résistants à l'oxydation et aux agents corrosifs.

Il est fait également usage :

- des verres borosilicate pour les réacteurs en acier vitrifié destinés principalement à la chimie fine, à l'agroalimentaire et à la pharmacie.
- des matériaux organiques polymérisés tels que : polychlorure de vinyle, polypropylène, polytétra fluor éthylène (PTFE), résines phénoliques, etc.

Les réacteurs pour températures élevées sont généralement appelés *fours*.

Leurs caractéristiques communes sont d'être des enceintes thermiquement isolées, la plupart du temps revêtues à l'intérieur de briques réfractaires.

Ils se différencient surtout par la façon dont est assuré le chauffage des réactifs. Mais, exception faite des cas où la chaleur est directement produite au sein de la masse à chauffer, leur transmission se fait essentiellement par rayonnement.

2. Classification des réacteurs

La configuration d'un réacteur dépend de nombreux facteurs liés à la nature chimique de la transformation qui s'y opère : réaction homogène ou hétérogène, écart à l'équilibre, présence de catalyseurs, turbulence, état thermodynamique (pression, température, etc.).

A) Selon la nature des phases en présence

■ Systèmes monophasiques

- système gazeux (par exemple : chloration de l'éthylène, vapocraquage).
- système liquide (par exemple : acétate d'éthyle à partir de CH_3COOH - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

■ Systèmes polyphasiques (ou hétérogènes)

- mélange liquide-liquide (par exemple : sulfonation, nitration des aromatiques).
- système gaz-liquide (par exemple : oxydation, hydrogénation, chloration d'un réactif organique en phase liquide).
- système gaz-solide (par exemple : combustion de charbon, grillage de pyrites).
- système gaz-solide (catalyseur) (par exemple : synthèse de NH_3).
- système gaz-liquide-solide (par exemple : réaction Fischer-Tropsch, liquéfaction du charbon, hydro sulfuration d'une coupe pétrolière).

B) Selon le mode de fonctionnement

■ En discontinu

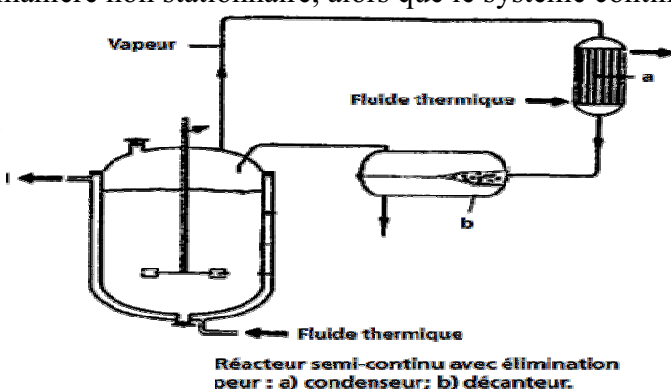
On qualifie parfois ces appareils de *systèmes fermés*, car durant le laps de temps pendant lequel la réaction se déroule il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système, ce type d'appareil a la faveur des industriels pour les opérations jugées très délicates et les petites productions.

■ En continu

Les appareils fonctionnant en continu, qualifiés de *systèmes ouverts*, sont dotés d'une ou plusieurs entrées pour introduire les réactifs, et d'une ou plusieurs sorties par lesquelles les produits de la transformation sont évacués.

Ainsi, il est possible de caractériser les deux modes d'opération définis ci-dessus par le fait que le système discontinu opère d'une manière non stationnaire, alors que le système continu est généralement conçu pour travailler en régime stationnaire.

Dans certains systèmes polyphasiques, on trouve des régimes en *semi-continu*.



Une opération est dite en semi-continu lorsqu'il y a chargement des matières premières et vidange de l'appareil de manière périodique, mais il y a évacuation continue d'un produit ou sous-produit de telle sorte que pendant une période relativement longue, on peut rajouter de nouvelles quantités de matières premières.

C) Selon le degré de mélange des substances en réaction

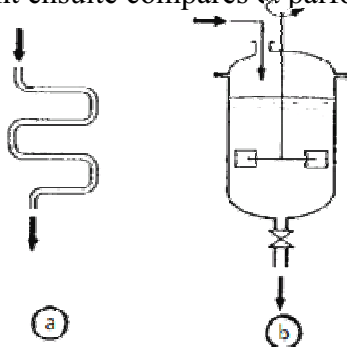
Dès l'instant où l'on considère une opération continue, on a à l'intérieur du réacteur un cheminement des diverses phases, de leurs points d'entrée à leurs points de sortie.

Cet écoulement interne peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage.

Afin de modéliser les phénomènes physiques en milieu monophasique, il est utile d'introduire la notion de *réacteurs idéaux*.

Dans une opération continue, on considère que, à l'intérieur du réacteur, le mouvement des diverses phases de leurs points d'entrée à leurs points de sortie.

On est ainsi amené à définir deux modèles d'écoulement bien caractéristiques, auxquels les cas rencontrés en pratique sont ensuite comparés et parfois identifiés :



Modèles idéaux d'écoulement :
a) du type piston; b) du type parfaitement agité.

– l'écoulement de type *piston* est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube (la charge progresse en bloc sans se mélanger le long de l'axe du réacteur), il est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules.

– l'écoulement à travers un récipient *parfaitement mélangé (agité)* fait appel à un réacteur ouvert dans lequel la composition du mélange en cours de réaction est uniforme (donc la même que celle du courant de sortie), et les temps de séjour peuvent varier de 0 à ∞ .

Le temps de séjour définit donc l'écoulement d'un fluide à travers une cuve de volume donné. Ce temps pouvant s'écarter du temps de séjour moyen, il existe une courbe de distribution du temps de séjour qui dépend du type d'écoulement et qui caractérise les performances du système en tant que réacteur.

Ces deux sortes d'écoulement, très différents au niveau de la structure, influent sur le déroulement d'une transformation chimique à l'intérieur des réacteurs de la manière suivante.

■ Écoulement de type piston

Dans le réacteur *tubulaire* la transformation de l'espèce chimique se fait progressivement le long du tube; il s'établit, entre les extrémités de l'appareil, un profil de concentration décroissant du réactif qualifiant cet appareil de réacteur à *gradient de concentration*.

■ Écoulement à travers un réacteur parfaitement mélangé

Dans le cas du réacteur *parfaitement agité*, la concentration du milieu réactionnel est uniforme en tout point de l'appareil, à l'exception du point d'admission dans le réacteur où il y a une discontinuité de la concentration.

■ Écoulement à travers un réacteur étagé

Un cas intermédiaire entre ces deux modèles idéaux est appelé *réacteur étagé* (constitué par une série de zones parfaitement agitées).

Ses caractéristiques se situent entre le réacteur à gradient et le réacteur parfaitement agité.

-L'adjectif *agité* signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume.

De cette manière, les modèles définis ci-dessus nous permettent la classification suivante :

- réacteurs à fonctionnement discontinu (y compris la variante semi continue).
- réacteurs à fonctionnement continu :
 - tubulaire
 - parfaitement agité
 - étagé

Le fonctionnement des appareils industriels s'écartant de ces modèles idéaux, certains termes correctifs sont nécessaires.

Parmi les réacteurs industriels les plus proches des réacteurs idéaux on trouve les réacteurs à cuve agitée mécaniquement et le réacteur tubulaire.

D) Selon la mise en contact des phases

De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à courants parallèles, à courants croisés ou à contre-courant.

Si ce dernier mode de circulation est le plus utilisé, dans le cas des processus purement physiques c'est la rétention des phases (spécialement celle de la phase réactionnelle) qui constituera l'un des paramètres essentiels lors de l'étude d'un réacteur polyphasique.

3. Types des réacteurs

A) Réacteurs monophasique

■ Réacteurs discontinus

Ce sont les plus simples que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Ils consistent en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération, après mise en conditions de température et de pression, la réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré.

Les éléments essentiels du réacteur :

- un récipient capable de contenir un volume V de fluide réactionnel.
- une surface utilisable pour l'échange thermique, cette surface peut être disposée à l'intérieur du réacteur (serpents, plaques), ou à l'extérieur (où le dispositif d'échange thermique est un échangeur classique pour le liquide ou un condenseur pour la phase vapeur). Elle peut être encore la paroi du réacteur (double enveloppe). Il est évident que ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément.
- un système d'agitation pour mélanger, si nécessaire, les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique avec la surface d'échange.
- diverses tubulures pour l'alimentation et le soutirage de produit ou pour le contrôle de la réaction (température, pression, viscosité ou toute autre propriété dont la connaissance est nécessaire pour conduire la marche des opérations).
De faible capacité est offrant une grande souplesse, cet appareil apparaît bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide, mais difficilement applicable au cas d'une phase gazeuse; il permet, sans inconvénient, d'avoir un temps de séjour pouvant atteindre 10 ou 20 heures.
L'appareil type en phase liquide est le classique *réacteur Grignard* conçu pour travailler à la pression atmosphérique.

■ Réacteurs parfaitement agités

Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage.

Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures.

Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement.

En ce qui concerne l'agitation, on utilise, le plus souvent, un dispositif rotatif : les ailettes, fixées en bout de l'axe et ayant pour rôle de brasser le liquide, le gaz ou le solide, sont de tailles et de formes très variables.

■ Réacteurs tubulaires

Très répandus à l'échelle industrielle, ces réacteurs sont exploités pour les réactions en phase gazeuse homogène nécessitant une température élevée, des conditions d'écoulement piston (temps de séjour compris entre une demi-seconde et une heure) et un important débit d'échange thermique.

Il s'agit, comme leur nom l'indique, de simples tubes dont le diamètre varie entre 80 et 150 mm et la longueur entre 70 et 90 m. En fonction de la température de fonctionnement (température de la réaction) .

B) Réacteurs à deux phases

Parmi les plus répandus dans cette catégorie, on trouve les réacteurs à deux phases fluides et les réacteurs catalytiques.

■ Réacteurs à deux phases fluides

Il s'agit habituellement des réacteurs dans lesquels sont présentes soit une phase gazeuse et une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

La condition essentielle pour obtenir une réaction efficace étant le transfert rapide de masse, les critères importants pour évaluer un tel réacteur sont :

- l'aire inter faciale.
- le rapport du débit masse (ou volume) de gaz au débit de liquide.
- l'énergie nécessaire pour mélanger les phases.

Les réacteurs gaz-liquide les plus courants sont : les colonnes à bulles, à plateaux et à garnissage, les appareils à agitation mécanique et les laveurs de gaz, les réacteurs à couche-mince.

■ Réacteurs catalytiques

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique); la nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération ou de régénération du catalyseur.

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur.

On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

-Réacteurs à lit fixe

Dans un *réacteur à lit fixe*, le catalyseur de forme solide (particules sphériques ou cylindriques de 1 à 5 mm) est disposé en général dans des tubes de plusieurs mètres de long ou même de plusieurs dizaines de mètre. Le fonctionnement (pour une bonne rentabilité le catalyseur doit durer des milliers d'heures) est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé. Si le lit de catalyseur est constitué par un seul tube (l'enveloppe du réacteur) le réacteur est dit *à lit fixe adiabatique*

-Réacteurs à lit mobile

Les *réacteurs à lit mobile* ont un lit de catalyseur en mouvement; c'est-à-dire que le catalyseur s'écoule de haut en bas par gravité, tandis que la phase fluide peut s'écouler à cocourant, à contre-courant ou horizontalement. Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseur par frottement).

- Réacteurs à lit fluidisé

La technique du *lit fluidisé*, dans laquelle le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entraînement avec les réactifs, présente des avantages dans les deux cas suivants :

- lorsque l'appareil requiert une élimination ou un apport important de chaleur.
- lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur.

Parmi les applications, on cite le craquage catalytique.

4. Choix d'un réacteur

Pour concevoir le meilleur réacteur possible afin de réaliser une réaction donnée, il faut d'abord choisir le ou les facteurs que l'on a intérêt à privilégier, qui peuvent être :

- le taux de conversion d'un réactif donné.
- le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions parasites, la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de la réaction en vue de leur recyclage.
- la minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.).
- la minimisation du volume global, autrement dit la maximisation de la capacité de production, ou la minimisation des investissements.
- la sécurité du fonctionnement.
- la qualité du produit obtenu.

Mais il faut tenir compte de bien d'autres facteurs, notamment :

- de la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des liquides mais avec production d'un gaz, entre des solides fondus, etc.
- de la gamme de température et de pression à l'intérieur de laquelle la réaction se déroule.
- de la quantité de chaleur mise en jeu dans la transformation.
Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique.

On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction.

La prise en compte de l'ensemble de ces facteurs peut entraîner des exigences plus ou moins contradictoires, et il faut d'abord satisfaire celles qui s'imposent du fait de la nature de la réaction, des phénomènes thermiques qui l'accompagnent, des problèmes de sécurité, et des problèmes de qualité du produit obtenu. Ces exigences étant supposées remplies, c'est en définitive la solution offrant le prix de revient global le plus bas (matière première, énergie, main d'œuvre, amortissements) qui conduira au choix de la solution.

5. Réacteurs catalytiques industriels

Le réacteur à lit fixe

Le réacteur à lit fixe est un type de réacteur à écoulement piston. Il est principalement utilisé pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse: la réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide, les réactifs et les produits étant des gaz. Le catalyseur est déposé à la surface de supports inertes (grilles métalliques ou éléments en silice) qui forment une structure fixe (lit fixe) placé dans le réacteur.

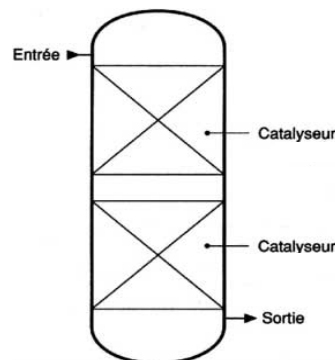
Les réactifs circulent dans le réacteur autour des éléments du lit et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur.

Réacteurs adiabatiques

Le réacteur le plus simple, au demeurant le plus utilisé industriellement, est le

Réacteur adiabatique à écoulement axial continu

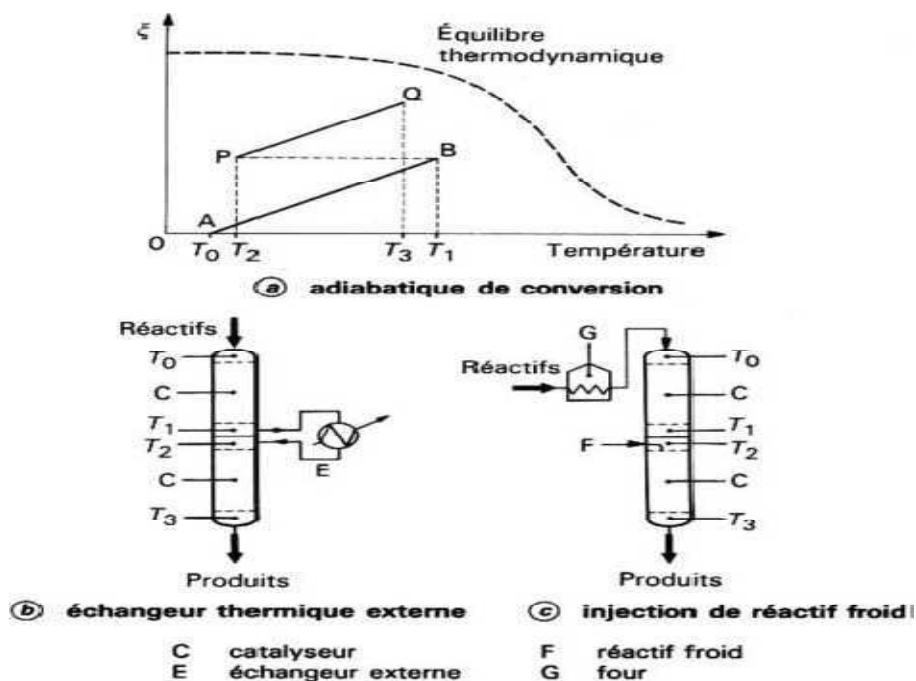
Constitué d'un seul lit de catalyseur reposant sur une grille support



La répartition des gaz dans le plan horizontal s'effectue naturellement dans la couche supérieure du catalyseur. Éventuellement, des dispositifs statiques sont prévus à l'entrée du gaz pour favoriser cette répartition en évitant les passages préférentiels.

Plusieurs lits superposés sont disposés dans le même réacteur, par exemple lorsque l'on cherche à minimiser les efforts exercés sur les supports de grille, efforts qui peuvent devenir importants lorsque la résistance opposée par la couche catalytique au passage du gaz augmente (augmentation des pertes de charge).

À l'intérieur d'un lit catalytique *adiabatique*, la température T évolue, en effet, en même temps que l'avancement de la réaction ξ ; cette évolution peut être traduite sous forme de graphique $\xi = f(T)$ (*adiabatique de conversion*), ce qui donne sensiblement un segment de droite (AB ou PQ).



Pour maintenir la température du catalyseur dans des limites fixées par la cinétique et/ou la thermodynamique, on est amené à **fractionner le lit catalytique** en plusieurs portions, avec un réajustement de la température du fluide entre les sections catalytiques, soit par échange thermique soit en injectant un fluide plus froid.

Si la réaction est exothermique, dans un tel cas, la transformation chimique pourrait être limitée par l'équilibre thermodynamique ; aussi le contrôle thermique vise à ramener les températures des diverses sections du lit catalytique dans une zone où la vitesse de réaction n'est pas trop freinée par la thermodynamique.

L'**injection de fluide froid** peut mettre en œuvre soit un gaz, soit un liquide ; on choisit de préférence un des réactifs participant à la réaction. Ainsi dans le cas des traitements à l'hydrogène de coupes pétrolières (hydrocraquage, hydrodésulfuration), la température à l'intérieur du réacteur est maintenue dans des limites acceptables en injectant entre les lits catalytiques de l'hydrogène de recyclage. Par contre, dans l'étape de conversion du CO lors de la fabrication de l'hydrogène, c'est de l'eau liquide qui est injectée entre les lits catalytiques.

Pour des réactions exothermiques, le fonctionnement autothermique peut être obtenu en disposant à la sortie du réacteur un échangeur de chaleur entre charge fraîche et produit de la réaction. Plus récemment, il a été proposé d'obtenir le même résultat sans échangeur, mais en inversant périodiquement le sens d'écoulement des fluides à l'intérieur du lit catalytique; le lit catalytique joue alors le double rôle d'échangeur de chaleur et de catalyseur

Catalyseur solide

A pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et, de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées. Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

- son *activité*.
- sa *sélectivité*.
- sa *stabilité*.

Des considérations d'ordre fondamental permettent de définir les impératifs d'une mise en œuvre idéale. Il faut, avant tout, éviter que des phénomènes diffusionnels ne viennent altérer les qualités intrinsèques de la surface catalytique ; ces phénomènes diffusionnels peuvent intervenir à l'intérieur ou à l'extérieur du grain de catalyseur.

En ce qui concerne l'*intérieur des grains*, il faut faciliter autant que possible l'accès des réactifs aux sites actifs, répartis sur la surface des pores de la particule catalytique. Les moyens les plus efficaces pour tendre vers cet objectif sont une diminution du diamètre des grains de catalyseur et une augmentation de leur porosité.

6. Conclusion

Dans cette partie on a évoqué la classification des différents types de réacteurs chimiques et les critères de classification, ceci a permis ainsi de définir un certain nombre de catégories de réacteurs.

Cette démarche de classification va nous faciliter la procédure de modélisation

3. Production du méthanol

1. Historique

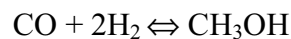
Le méthanol (alcool méthylique, carbinol, CH_3OH) est l'alcool le plus simple. Dans la nature, il est produit par certaines variétés de bactéries au métabolisme anaérobie.

Les anciens égyptiens l'utilisaient, parmi de nombreuses autres substances, pour l'embaumement.

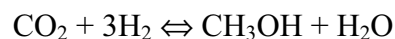
Il était obtenu par pyrolyse du bois, d'où l'autre nom du méthanol : « alcool de bois ».

Il a été isolé pour la première fois par Robert Boyle en 1661 et sa composition chimique déterminée en 1834 par les chimistes français Jean-Baptiste Dumas et Eugène Peligot [17].

En 1913, A. Mittsch de la société BASF a mis en évidence la présence de produits oxygénés dans la synthèse de NH_3 . Des recherches et des développements systématiques menés en Allemagne, on conduit en 1923 à la première construction d'une unité de méthanol à partir de gaz de synthèse



Dans le cas où le gaz de synthèse est obtenu à partir de gaz naturel riche en méthane, sa composition ($\text{CO} + 3\text{H}_2$) n'a pas la stœchiométrie requise. Dans ce cas, CO_2 est introduit dans la charge car il consomme plus de H_2 que de CO .



Les conditions opératoires du procédé BASF sont pour la température 320-380°C et la pression environ 340 bars. Le catalyseur $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ présente une activité maximale pour un rapport Zn/Cr d'à peu près 70/30. Du gaz froid est injecté à différents endroits du lit du catalyseur pour éviter un trop fort échauffement qui aurait pour conséquence de déplacer l'équilibre de la réaction.

Le mélange d'oxydes étant très résistant vis-à-vis des poisons classiques des catalyseurs, sa durée de vie est de plusieurs années. Les sous-produits tels que le diméthyle éther, le formiate de méthyle et les alcools plus lourds, sont séparés dans une colonne à distiller.

Afin de réduire les réactions secondaires, un temps de séjour relativement court (1 à 2 s) est appliqué pour se placer hors équilibre.

Habituellement, un seul passage dans le réacteur ne permet d'atteindre que des conversions de l'ordre de 12 à 15%.

Le procédé industriel est très performant. En particulier, l'intégration de compresseur centrifuges hautes pressions normalement utilisés dans les unités NH_3 a largement contribué à ce succès.

UK Wesseling a mis au point un procédé opérant à basse pression partielle en CO 513 bar dans le recyclage du gaz). Les conditions opératoires (300 bar et 350 °C) sont similaires à celles du procédé BASF.

Le catalyseur $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ est disposé en étage dans le réacteur. Celui-ci peut être en acier dans la mesure où la basse pression partielle en CO utilisée ne peut pas conduire à la formation du complexe Fe(CO)_5 . Le méthanol est obtenu avec une grande pureté.

Fin 1970, plus d'un million de tonnes de méthanol ont été produites dans le monde en utilisant cette variante.

Dernièrement, des procédés classiques. La mise au point de catalyseurs à base de cuivre plus actifs, a permis ce passage à basse pression. Ils sont, toutefois sensibles à la présence de soufre et de chlore et nécessitent des teneurs totales en soufre inférieures à 1 ppm.

Le procédé basse pression ICI, dont la première unité pilote a été construite en 1966, tient une place prééminente. Actuellement, 65% de la production mondiale en méthanol reposent sur le procédé ICI, qui se départit des autres procédés par investissement et des coûts de fonctionnement peu élevés. En 1972 le prototype d'une unité industrielle (310 000 T/an) a été réalisé à Bellingham en Grande-Bretagne.

Les unités plus récentes possèdent une capacité annuelle d'environ un million de tonnes. Les catalyseurs à base d'oxydes de Cu-Zn-Al nécessitent l'utilisation de gaz de synthèse ayant des teneurs très faibles en soufre et en chlore. Une nouvelle génération de catalyseurs ayant une durée de vie de 50% plus importante vient de voir le jour.

Les conditions opératoires dans le convertisseur sont généralement de 50-100 bar et de 240-260 °C. Le concept du réacteur est très simple : il renferme une seule charge de catalyseur qui peut être rapidement échangée. Comme dans le cas du procédé haute pression, on introduit du gaz froid en différents endroits afin d'adsorber les calories dégagées par la réaction.

Lurgi a développé un procédé basse pression analogue, avec un réacteur à faisceaux tubulaire. La température est contrôlée par une circulation de vapeur d'eau à l'extérieur des tubes. Le procédé emploie un catalyseur modifié CuO-ZnO sous pression 50-80 bar et 250-260°C.

En 1973, une unité de 200 000 T/an, associée à une unité de NH_3 de 415 000 T/an, basée sur ce principe a été mise en service. Les réacteurs Lurgi ont été alors plus en plus utilisés, de sorte qu'en 1984 leur part de marché a atteint 50% des unités de méthanol.

2. Synthèse du méthanol

La production mondiale de méthanol, qui est l'un des produits les plus utilisés dans l'industrie chimique, s'est élevée à 36 millions de tonnes en 2006 [18]. Le méthanol peut être synthétisé à partir d'hydrogène et de mono- ou dioxyde de carbone.

Les oxydes de carbone sont obtenus par transformation du méthane issu de sources riches en carbone comme le gaz naturel, le charbon ou la biomasse.

Le dioxyde de carbone issu des effluents gazeux rejetés par les activités industrielles (cimenteries ou centrales électriques utilisant les énergies fossiles) peut également être utilisé comme réactif.

1) Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel

Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel Jusqu'en 1923, l'unique source de méthanol est la distillation du bois, mais le rendement en méthanol obtenu par cette méthode ne dépasse pas 2 % [19].

De nos jours, 75 % du méthanol est synthétisé via le méthane, composant principal du gaz naturel [20].

Le méthane est utilisé pour produire le gaz de synthèse (mélange CO/CO₂/H₂) par une méthode appelée vaporéformage (« steam methane reforming »).

Le gaz de synthèse est ensuite employé pour la synthèse du méthanol.

Les réactions qui interviennent sont les suivantes :



Le vaporéformage du méthane (Equation 1) se déroule à haute température (800-1000 °C) et moyennes pressions (20-30 bars) en présence d'un catalyseur à base de nickel et aboutit à la formation d'hydrogène et de monoxyde de carbone avec un rapport H₂/CO égal à 3 .

La deuxième réaction, dite de « water gas shift », correspond à la conversion de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en hydrogène.

Elle permet d'ajuster le rapport H₂/CO du gaz de synthèse pour obtenir la stœchiométrie appropriée à la synthèse du méthanol qui nécessite un rapport H₂/CO égal à 2 (Equation 3).

Afin d'éliminer l'excès d'hydrogène, du dioxyde de carbone peut être injecté dans le réacteur de synthèse du méthanol.

Le dioxyde de carbone réagit alors avec l'hydrogène pour former le méthanol selon l'équation 4.

Cette méthode permet d'atteindre des sélectivités en méthanol supérieures à 99% [19].

Pour convertir le gaz de synthèse en méthanol, plusieurs industriels (ICI, Lurgi, Mitsubishi, Vulcan...) ont développé des procédés qui diffèrent les uns des autres principalement par le type de réacteur utilisé [20].

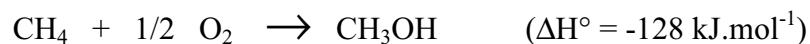
Le processus est généralement effectué à des températures comprises entre 200 et 350 °C et des pressions situées entre 50 et 250 bars.

Les catalyseurs employés sont à base d'oxydes de cuivre, d'oxydes de zinc, d'oxydes de chromes et d'alumine [21, 22].

Le vaporéformage du méthane est une réaction endothermique ($\Delta H^{\circ}_{298K} = 206 \text{ kJ. mol}^{-1}$) [23] et requiert un apport d'énergie important. Un autre désavantage est que ce procédé se déroule en deux étapes :

Préparation du gaz de synthèse à partir du méthane puis synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse.

Afin de réduire les coûts de production, une synthèse en une seule étape par oxydation directe du méthane est envisageable.



Cette réaction exothermique n'est, pour l'instant, pas transposable à l'échelle industrielle en raison du moins bon rendement en méthanol comparé à celui du procédé en deux étapes [24, 25].

2) Synthèse du méthanol à partir de charbon

La production de méthanol à partir du charbon fait intervenir les mêmes réactions que celles décrites précédemment. Les réacteurs employés sont les mêmes que ceux utilisés pour le procédé de synthèse à partir de gaz naturel. Le gaz de synthèse issu du charbon est cependant moins riche en hydrogène.

3) Synthèse du méthanol à partir de la biomasse

Depuis le début des années 2000, la hausse du prix des produits d'origine fossile, la volonté de lutter contre le réchauffement climatique (protocole de Kyoto) et l'augmentation de la consommation énergétique ont conduit aux tentatives de valorisation des produits issus de la biomasse [26]. Ainsi, la synthèse de méthanol (biométhane) à partir de gaz de synthèse issu de la biomasse (biogaz de synthèse) a été étudiée [27, 28].

La composition du biogaz de synthèse n'est souvent pas appropriée à la synthèse du méthanol. En effet, la synthèse de méthanol nécessite un gaz de synthèse de rapport H_2/CO égal à 2 or le

biogaz de synthèse est trop riche en dioxyde de carbone et déficient en hydrogène. Même s'il est possible d'ajuster la composition du biogaz de synthèse, en ajoutant de l'hydrogène par exemple, le coût engendré par ce procédé le rend non viable industriellement.

4) Synthèse du méthanol à partir de dioxyde de carbone

Dans le but de lutter contre le réchauffement climatique, le méthanol peut être synthétisé par une réaction catalytique d'hydrogénation du dioxyde de carbone rejeté par les activités utilisant les énergies fossiles comme les centrales électriques ou les cimenteries.

Les catalyseurs couramment étudiés pour cette réaction sont à base de cuivre et de zinc [29-30]. Contrairement aux procédés décrits précédemment, la mise en œuvre de cette réaction nécessite l'introduction d'hydrogène dans le réacteur. Si cette méthode paraît intéressante du point de vue de l'environnement, ce procédé est deux à trois fois plus onéreux que ceux utilisant le gaz naturel ou le charbon comme réactifs de départ.

3. Le catalyseur

Les premiers catalyseurs industriels utilisés étaient des oxydes mixtes $ZnO-Cr_2O_3$ qui sont actifs à des températures de réaction supérieures à 593 K.

Le procédé BASF, en Allemagne, opérait à 30-40 MPa.

Vers les années 1960, un catalyseur plus actif $CuO/ZnO/Al_2O_3$ a été développé et commercialisé permettant des opérations à plus basse température (503 à 563 K) et à pression moins élevée (5 à 10 MPa).

Le catalyseur est obtenu par Co-précipitation des trois éléments Al, Zn, Cu en une étape ou en deux étapes (en premier lieu Al et Zn suivi de Cu et Zn), la précipitation réalisée par le carbonate de sodium.

La composition des catalyseurs industriels $CuO-ZnO-Al_2O_3$ est variable dans un large domaine.

Le solide obtenu après Co-précipitation et calcination est pré réduit par un mélange à 5 % H_2 dans N_2 .

Le catalyseur de synthèse du méthanol doit posséder de bonnes propriétés d'hydrogénation, doit activer CO sans dissociation (rupture de la liaison C—O) [la dissociation de CO conduit à une réaction de méthanisations (formation de CH_4)], ne pas donner lieu à des réactions secondaires

(Par exemple déshydratation du méthanol en éther méthylique CH_3-O-CH_3).

Le catalyseur ternaire $CuO-ZnO-Al_2O_3$, après calcination à 623 K, est constitué de cristallites de CuO et d'une phase $CuO-ZnO$ dispersée sur Al_2O_3 .

Le solide réduit par H_2 à 513 K (catalyseur industriel) contient de petites particules de Cu métallique et probablement des ions Cu^+ dissous dans ZnO.

Le couple Cu^0-Cu^I est probablement le site actif pour la formation de méthanol. Le nombre de sites actifs dépend de la composition initiale du solide ternaire, de la composition du mélange réactionnel (présence ou non de CO_2 et de H_2O).

4. Utilisation du méthanol

Le méthanol peut être utilisé comme carburant sans modification majeure de la motorisation du véhicule. Il est alors mélangé à l'essence. Le ratio le plus couramment utilisé, notamment aux Etats-Unis, est un carburant à 85 % de méthanol et 15 % d'essence sans plomb (M85) [31]. Le méthanol présente l'avantage de posséder un indice d'octane élevé (Research Octane Number: 107 et Motor Octane Number: 92) [32].

Comparé à l'essence, il présente une température d'ébullition plus basse, une vitesse de propagation de flamme plus rapide, une structure chimique plus simple.

Tous ces facteurs font que, par rapport à l'essence seule, les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés sont moins importantes avec l'utilisation d'un mélange méthanol/essence. Cependant, l'utilisation du méthanol n'est pas sans inconvénients. Ainsi, l'addition de ce produit peut augmenter les émissions d'oxydes d'azote de 5-10 %, entraîner une perte de puissance du moteur ou le corroder [33].

Le méthanol est aussi utilisé dans certaines piles à combustible pour lesquelles de nombreuses applications devraient se développer à l'avenir, en particulier pour alimenter ordinateurs, voitures électriques...

Il existe actuellement deux sortes de piles : les piles RMFC (Reformed Methanol Fuel Cell) [34] où le méthanol est réformé pour produire le dihydrogène qui alimente la pile et les piles DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) [35] où le méthanol est directement oxydé dans le cœur de la pile.

Environ 70 % du méthanol produit dans le monde est utilisé comme réactif pour la synthèse de nombreux produits: 35 % sert à la synthèse de formaldéhyde, 25 % pour la production de methyl ter-butyléther (MTBE, utilisé comme additif dans les essences afin d'augmenter leur indice d'octane [36]) et 9 % transformé en acide acétique *via* les procédés Cativa [37] ou Monsanto [38].

Le formaldéhyde et d'autres produits valorisables peuvent être obtenus par oxydation ménagée du méthanol.

CH_3OH est un intermédiaire dans l'industrie chimique et pour la production de combustibles. L'acide acétique (utilisé dans l'industrie des fibres synthétiques) est obtenu par carbonylation du méthanol catalysée par le rhodium : Le formaldéhyde est obtenu par déshydrogénation oxydante du méthanol à 573-673 K sur catalyseur $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ contenant un excès de MoO_3 . La réaction est réalisée dans un réacteur multi - tubulaire avec un mélange méthanol-air (6 à 9 % de méthanol).

5. Conclusion

Industriellement, la synthèse de méthanol se fait principalement à partir de méthane ce procédé restant, pour l'instant, le moins coûteux. Ce procédé présente également un intérêt écologique. Le méthane extrait des gisements pétroliers est rarement exploité. La conversion du méthane en méthanol s'avère une option séduisante puisqu'elle évite le rejet dans l'atmosphère de gaz à effet de serre. Par ailleurs, le méthanol, liquide à température ambiante, est plus aisément transportable que le gaz naturel.

4. Technologie de la production de méthanol

1- Introduction

Les technologies commerciales de production de méthanol se composent de trois sections :

- Préparation de gaz de synthèse.
- Synthèse de méthanol.
- Purification de méthanol.

Lors de la conception d'une usine de méthanol, ces trois sections de processus peuvent être considérées indépendamment. Les frais financiers et l'efficacité de l'usine sont les critères normaux utilisés dans le choix d'une technologie particulière. [39]

La préparation et la compression de gaz de synthèse représente généralement environ 60% d'investissement, et presque toute l'énergie est consommé dans cette section de processus.

Par conséquent le choix de la technologie de reformage est très important, indépendamment de l'emplacement des installations.

Le gaz de synthèse utilisé pour la production de méthanol est caractérisé par ce qui est appelé module (M) du gaz de synthèse qui est défini par le rapport stœchiométrique de $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$.

Un module de $M=2$ définit la stœchiométrie du gaz de synthèse pour la formation du méthanol [40].

Quelques propriétés appropriées du gaz de synthèse utilisé pour la formation du méthanol sont le rapport CO en CO_2 et à la concentration des inertes.

La vitesse de réaction augmente si la conversion de CO en CO_2 est très élevée.

Ceci réduit également la formation de l'eau et le taux de désactivation du catalyseur diminue également.

Si la concentration des inertes dans le gaz de synthèse est très élevé, elle affectera la pression partielle des réactifs actifs et réduira ainsi le taux de réaction.

Les inertes typiques dans la synthèse du méthanol sont le méthane, l'argon et d'azote [41].

2-Production de gaz de synthèse

Un gaz de synthèse ou syngas est le nom donné à un mélange gazeux qui contient une quantité variable de monoxyde de carbone et d'hydrogène, ainsi qu'un peu de dioxyde de carbone.

Le gaz de synthèse peut être produit à partir d'une grande variété de matériaux qui comprennent le gaz naturel, le pétrole, l'huile résiduelle, le coke de pétrole, la biomasse et le charbon. La plupart des matériaux applicables dans la production de méthanol est le gaz naturel.

La production de gaz de synthèse occupe le majeur coût d'investissement des usines GTL.

3- Technologie de la production de méthanol

Il existe Trois principaux types de procédés utilisés pour la synthèse de méthanol, la différence entre les trois procédés réside dans les conditions opératoires et la matière du catalyseur :

-Le procédé de haute pression (300 bars) abandonné à cause des coûts de compression qui sont importants.

-Le procédé de moyenne pression (100 bars) .Le catalyseur est à base de cuivre, zinc et alumine.

-Le procédé à basse pression (50 bars) est le procédé le plus utilisé. Le catalyseur est à base de cuivre, zinc et alumine.

Les procédés dits "basse pression" de ICI (grande Bretagne) .Lurgi (Allemagne) et MGC (Japon) sont les plus utilisés. 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 de l'exothermicité des réactions soit par injection directe de gaz frais dans les lits catalytiques soit par une circulation d'eau.

1) PROCEDE LURGI (BASSE PRESSION):

Le procédé développé par la société Lurgi pour la synthèse de méthanol, composé d'un réacteur isotherme tubulaire fonctionnant à une température de 250 - 260 ° C et une pression de 50 - 60bar.

Le réacteur est un type calandre - tube avec un catalyseur remplis dans les tubes. La chaleur évacuée par la réaction exothermique est éliminée par circulation d'eau froide du côté calandre, ceci produit de la vapeur à haute pression pour d'autres utilisation.

La matière première utilisée pour la production de gaz de synthèse comprend des hydrocarbures gazeux tels que le méthane ainsi que les hydrocarbures liquides, comme du naphta . Le gaz de synthèse peut être produit par deux voies, reformage à la vapeur et oxydation partielle.

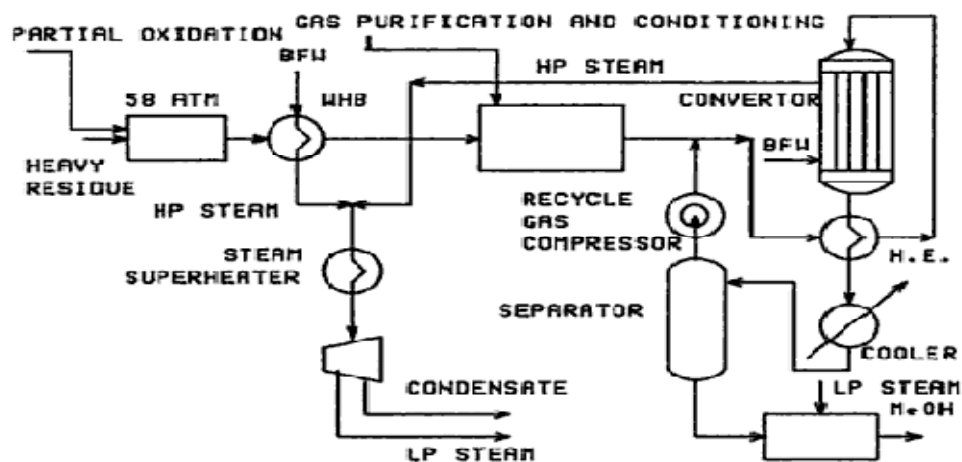
Reformage à la vapeur est effectué à des températures de 850 à 860 ° C.

Le naphta désulfuré est entré en contact avec la vapeur à cette température pour produire l'hydrogène et l'oxydes de carbone.

Le gaz de synthèse produit est comprimé à 50 - 80bar avant qu'il soit introduit dans le réacteur de méthanol.

Pour la deuxième voie, des résidus lourds sont introduits dans un four avec de l'oxygène et la vapeur à 1400 - 1450°C et la pression de fonctionnement est à 55 - 60bar, cela ne nécessite aucune compression supplémentaire. [42]

Voici le schéma d'écoulement pour le processus :



Flow sheet of Lurgi low-pressure methanol process

2) PROCÉDE ICI (BASSE PRESSION)

Ce procédé utilise un réacteur adiabatique à lit simple de catalyseur.

La chaleur de réaction est évacuée par l'injection des réactifs froids en différents endroits.

Tout d'abord le gaz de synthèse frais qui est comprimé et mélangé avec le gaz recyclé est chauffé par échange thermique avec l'effluent du réacteur.

Puis, environ 60% du flux est envoyé vers le réacteur après avoir subi un préchauffage supplémentaire également par l'effluent du réacteur.

Le reste est utilisé comme gaz d'extinction pour diminuer la chaleur de la réaction.

Les produits issus du réacteur sont refroidis par échange thermique avec le gaz d'alimentation du réacteur et de l'eau pour la génération de vapeur à haute pression.

Il est encore refroidi par un échangeur de chaleur air-frais dans lequel le méthanol et l'eau sont condensés.

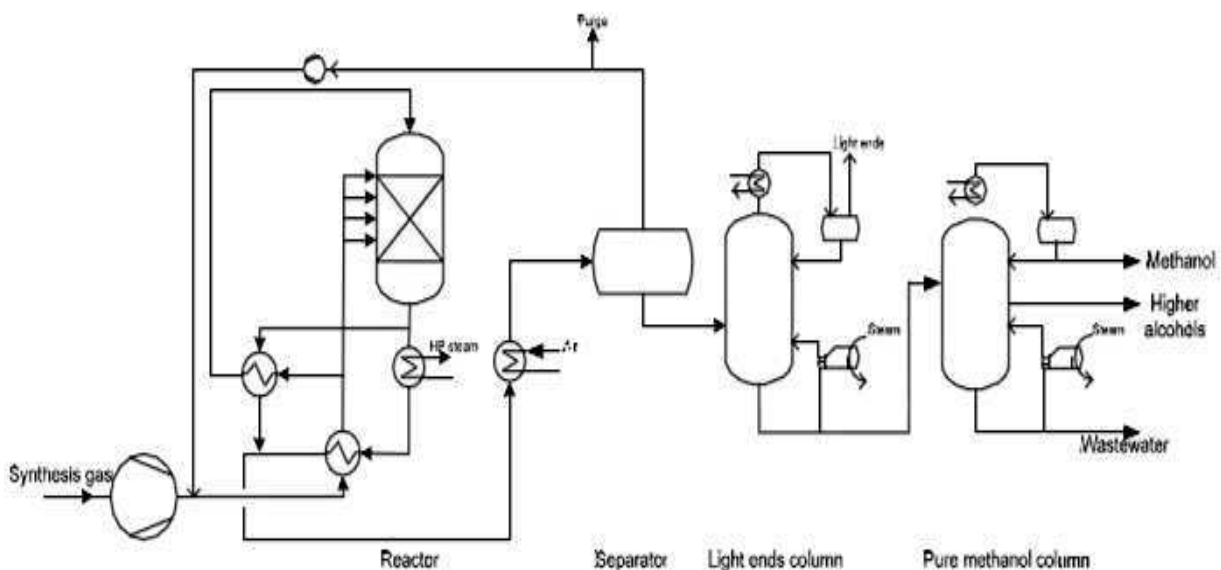
La séparation des gaz / liquide tient place dans un ballon de flash sous pression.

Le gaz est recyclé après la purge d'une petite partie pour maintenir le niveau des inertes dans la boucle dans les limites [43].

La purification du méthanol se fait en deux colonnes différentes.

La première colonne élimine les gaz et d'autres impuretés légères, la seconde sépare le méthanol des autres alcools lourds.

Voici le schéma de procédé.



Flow scheme of the low-pressure methanol process

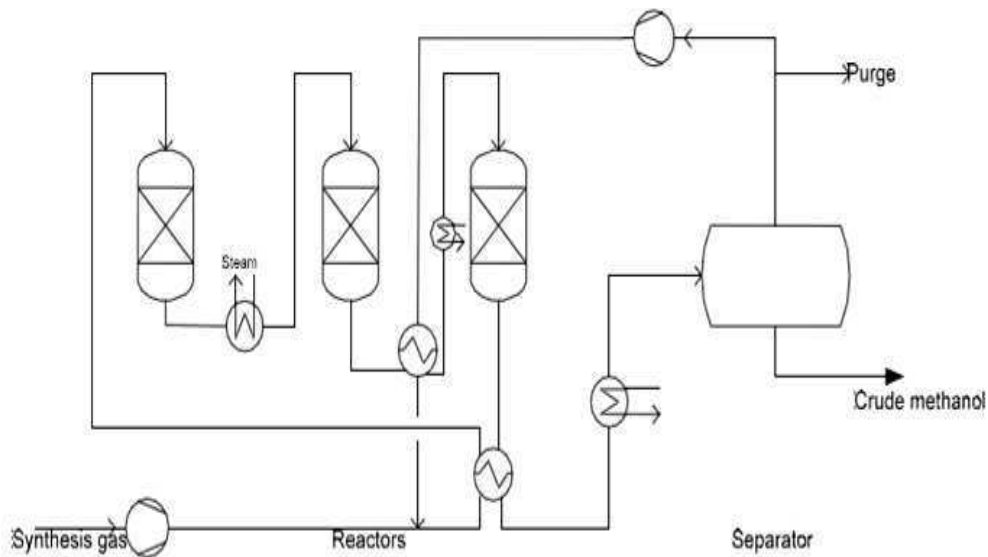
3) PROCEDE DE HALDOR TOPSØE

Ce processus utilise plusieurs réacteurs adiabatiques disposés en série et la chaleur de réaction est éliminée par des refroidisseurs intermédiaires.

Le gaz de synthèse passe radialement à travers le lit de catalyseur, ce qui réduit la chute de pression par rapport à l'écoulement axial [43].

La purification est la même que celle d'autres procédés.

Le schéma d'écoulement est indiqué ci-dessous :



Flow scheme of the reaction section of the Haldor Topsøe methanol process

4) PROCÉDE MGC (BASSE PRESSION)

Le schéma ci-dessous montre le procédé développé par Mitsubishi Gas Chemical Company.

Il emploie le catalyseur à base de cuivre-pour la synthèse de méthanol.

Il fonctionne à des températures allant de 200 à 280 ° C sur une gamme de pression de 50 - 150 atm.

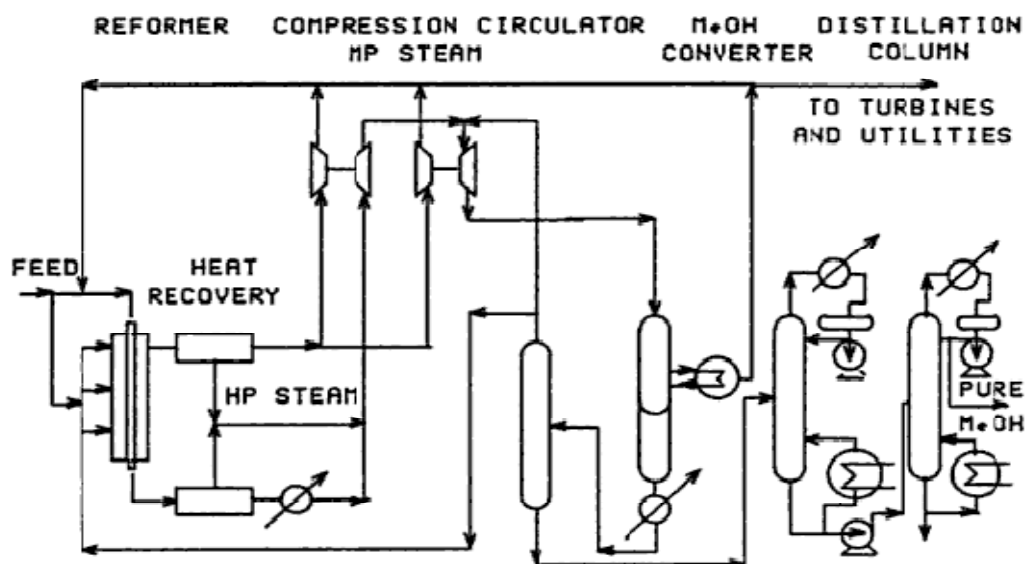
La température du lit de catalyseur est contrôlée par l'utilisation la conception de quench type de convertisseur, et également une partie de la chaleur de réaction est récupérée dans une chaudière d'étape intermédiaire.

Ce procédé utilise des hydrocarbures comme matières premières.

La matière première est désulfuré puis introduite dans un reformeur à vapeur à 500 ° C.

Le flux de sortie du reformeur contient de l'hydrogène, le monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone à 800 à 850 ° C.

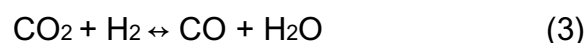
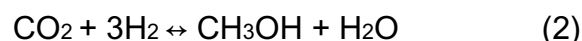
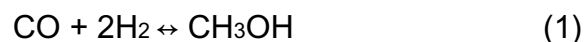
Les gaz sont comprimés dans un compresseur centrifuge et mélangé avec le flux recyclé avant d'être introduits dans le convertisseur.



Mitsubishi Gas Chemical low-pressure methanol synthesis process,

4-Thermodynamique et cinétique de la synthèse de méthanol

Les trois principales réactions de la formation de méthanol à partir de gaz de synthèse sont :



Bien que la synthèse de méthanol est un processus industriel et commercial important depuis 1923, les études cinétiques et les mécanismes des réactions dans la littérature sont souvent inachevées (Rozovskii et autres 2003).

Le rôle du CO_2 est le plus souvent insuffisamment compris.

La plupart des modèles publiés aujourd'hui déclarent que le méthanol est produit à partir de CO seulement ou du CO_2 uniquement.

Le tableau ci-dessous montre les conflits qui ont existé entre les années 50 et les années 80.

Authors	Carbon source for methanol	Adsorption of CO_2	Catalyst
Natta (1955)	CO	-	Zn-Cr
Bakemeier et al. (1970)	CO	Yes	Zn-Cr
Leonov et al. (1973)	CO	No	Cu-Zn-Al
Schermuly and Luft (1977)	CO	Yes	Cu-?
Denise and Sneed (1982)	CO + CO_2	-	Cu-Zn-Al
Klier et al. (1982)	CO + CO_2	Yes	Cu-Zn
Monier et al. (1984)	CO	Yes	Cu-Cr
Chinchen et al. (1984)	CO_2	Yes	Cu-Zn-Al
Villa et al. (1985)	CO	Yes	Cu-Zn-Al
Liu et al. (1985)	CO + CO_2	Yes	Cu-Zn
Seyfert and Luft (1985)	CO	Yes	Cu-Zn
Dybkjaer (1985)	CO_2	Yes	Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Cr

Role of CO_2 in methanol synthesis as reported by several authors

D'autres croyaient aussi qu'il est principalement produite à partir de l'hydrogénation de CO₂ (Skrzypek et al. 1995, et Coterón Hayhurst 1994, Vanden Bussche et Froment 1996, Šetinc et al. 1999, Wu et al. 2001).

Šetinc et al. (1999) déclare que le rôle du CO est d'enlever l'oxygène adsorbé de la surface de catalyseur, ce qui entraîne la réaction entre le CO₂ et le H₂.

Certains modèles déterminent les expressions de taux de conversion à partir de la synthèse de CO et du H₂ tandis que d'autres prennent en considération le flux de CO₂ dans d'alimentation.

L'expression de la vitesse varie également en raison des différentes conditions limite assumées.

Ceci provoque la variété des équations cinétiques avec différents niveaux des détails. Certains auteurs se penchent sur la thermodynamique qui limitent le taux de réactions, d'autres prennent en considération les limitations de transfert de masse.

Il y a eu plusieurs tentatives pour modeler la théorie cinétique de la réaction de synthèse du méthanol avec le catalyseur ZnO/Cr₂O₃ à haute pression, Vanden Bussche et Froment, 1996 ont fondé leurs recherche sur l'équation proposée par Natta. Natta a seulement considéré l'hydrogénation de CO et a proposé l'équation cinétique, (Vanden Bussche et Froment, 1996).

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO}f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH}/K_2^*}{(A + Bf_{CO} + Cf_{H_2} + Df_{CH_3OH})^3}$$

f_i Désigne la fugacité du composante i, et A, B, C et D sont estimées constantes (Vanden Bussche et Froment, 1996).

Ils ont supposé la première fois que seulement l'hydrogénation de CO s'est produite dans la synthèse. Plus tard ils ont découvert que le CO₂ doit être considéré comme flux d'alimentation et qu'il contribue également à la théorie cinétique des réactions.

Bakemier et al introduisent la présence du CO₂ dans l'équation cinétique avec un Langmuir-type isotherme et ils ont également étudié le processus catalytique avec le catalyseur ZnO/Cr₂O₃ et ils ont fini avec l'équation cinétique (Vanden Bussche et Froment, 1996).

$$r_{CH_3OH} = A e^{-E/RT} \frac{\left[P_{CO}^m P_{H_2}^m \left(1 - \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} P_{H_2}^2 K_2^*} \right) \right) \right]}{1 + D e^{-F/RT} P_{CO_2} / P_{H_2}}$$

Les tentatives sont aujourd'hui basées sur la synthèse à basse pression au cours des catalyseurs à base Cu, cela est dû à leur capacité d'améliorer le processus. La première équation cinétique a été éditée par Leonov et autres (Vanden Bussche et Froment, 1996) :

$$r_{CH_3OH} = K \left(\frac{P_{CO}^{0.5} P_{H_2}}{P_{CH_3OH}^{0.66}} - \frac{P_{CH_3OH}^{0.34}}{P_{CO}^{0.5} P_{H_2} K_2^*} \right)$$

Leonov et al (1970) ont également supposé que le méthanol a été produit à partir de CO et du CO₂ négligé.

Klier et al (1982) ont considéré que la synthèse de méthanol s'effectue seulement par l'hydrogénation de CO mais ils ont également inclus le CO₂ dans l'équation cinétique. Ils ont constaté que le taux de réaction atteint un maximum avec certain rapport de P_{CO}/P_{CO2}.

Le modèle proposé par Klier et al (1982) était :

$$r_1 = K_1 \left(1 + \frac{1}{K_{redox}^{eq}} \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^{-3} \frac{K_{CO} K_{H_2}^2 \left(P_{CO} P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_1^{eq}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})}$$

$$r_2 = K_2 \left(P_{CO_2} - \frac{1}{K_2^{eq}} \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \right)$$

Les conditions de fonctionnement pour les expressions ci-dessus sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Catalyseur	Réactions	charge[mol%]	T [K]	P [bar]	Type de réacteur
CuO – ZnO	CO + 2H ₂ ↔ CH ₃ OH	CO: 0 – 30	498-	75	Tubular
30 – 70	CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH+ H ₂ O	CO ₂ : 0 – 30	523		integral fixed
Metal atomic%	CO ₂ + H ₂ ↔ CO +H ₂ O	H ₂ : 70			bed

Les conditions expérimentales utilisées par les Klier et al (1982)

Villa et al ont noté que la réaction de la conversion de monoxyde de carbone et de l'eau en dioxyde de carbone et en hydrogène, devrait également être étudiée.

Ils 'ont encore supposé que le méthanol est produit uniquement par hydrogénation de CO.

Le modèle cinétique proposé par Villa et al :

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 \frac{f_{CH_3OH}}{K_2^*}}{(A + B f_{CO} + C f_{H_2} + G f_{CO_2})^3}$$

$$r_{RWGS} = \frac{f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} K_3^*}{M^2}$$

Graaf et al (1988) et Graaf et al (1990) ont proposé le modèle cinétique en prenant en compte à la fois l'hydrogénation de CO et de CO₂ ainsi que la réaction de conversion de monoxyde de carbone et de l'eau en dioxyde de carbone et en hydrogène.

Ils ont étudié l'équation cinétique d'étape élémentaire pour chaque réaction.

Ils ont trouvé 48 arrangements possibles pour les réactions de synthèse de méthanol.

$$r'_{CH_3OH, A3} = \frac{K'_{ps, A3} K_{CO} \left(f_{CO} f_{H_2}^{1.5} \frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^{0.5} K_{P1}^0} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left(f_{H_2}^{0.5} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} \right) f_{H_2O} \right)}$$

$$r'_{CH_3OH, C3} = \frac{K'_{ps, C3} K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2}^{1.5} \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^{0.5} K_{P3}^0} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left(f_{H_2}^{0.5} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} \right) f_{H_2O} \right)}$$

$$r'_{H_2O, B2} = \frac{k'_{ps, B2} K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{P2}^0} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left(f_{H_2}^{0.5} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} \right) f_{H_2O} \right)}$$

Les conditions opératoires utilisées dans l'étude de Graaf et al sont présentés dans le tableau suivant :

L'équation originale pour la synthèse du méthanol en deux phases a été présentée par Graaf et al en 1988.

Plus tard, ils ont constaté que la limitation de transport de masse à une certaine influence sur la cinétique, Cela a soulevé la nécessité pour eux de recalculer les valeurs des paramètres.

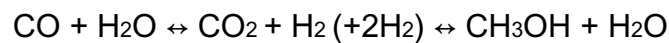
Les conditions expérimentales utilisées par Graaf et al (1988)

Catalyseur	Réactions	charge[mol%]	T [K]	P [bar]	Type de réacteur
CuO – ZnO-Al ₂ O ₃ Haldor Topsøe Mk 101%	CO + 2H ₂ ↔ CH ₃ OH CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH+ H ₂ O CO ₂ + H ₂ ↔ CO +H ₂ O	CO: 0 – 22 CO ₂ : 2,1–26, 1 H ₂ : 67,4-90	483- 518	15 – 50	Gradientless spinning basket

(Vanden Bussche et Froment, 1996) déclarent que l'équation proposée par Graaf et al a un certain désaccord concernant les espèces intermédiaires de la réaction globale.

La prétention près par (Vanden Bussche et Froment, 1996) est que le CO₂ est la source principale du carbone dans la synthèse de méthanol.

Ils ont défini les équations cinétiques basé sur le mécanisme de réaction donné par :



Ils ont négligé les espèces intermédiaires de l'équation cinétique.

Ils ont proposé l'équation ci-dessous

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} (1 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} / K_1^{eq} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3)}{\left(1 + \frac{K_{\text{WH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3}$$

$$r_{\text{RWGSR}} = \frac{K_2 P_{\text{CO}_2} (1 - K_3^{eq} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}))}{\left(1 + \frac{K_{\text{WH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3}$$

Les conditions de fonctionnement qui ont conduit à la cinétique proposé par Vanden Bussche et Froment (1996) sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Les conditions expérimentales utilisées par Vanden Bussche and Froment (1996)

Catalyseur	Réactions	charge[mol%]	T [K]	P [bar]	Type de réacteur
CuO / ZnO/Al ₂ O ₃	CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH+ H ₂ O CO ₂ + H ₂ ↔ CO +H ₂ O	CO: 0 – 30 CO ₂ : 0–30 H ₂ : 70 pCO ₂ /pCO: 0-4,1	453- 553	15 – 50	tubular

Les constantes d'équilibre dans les équations K_1^{eq} et K_3^{eq} peuvent être déterminé

Thermodynamiquement, mais dans leur cas ils ont utilisé les valeurs de Graaf et al. (1986). Un autre groupe de scientifiques Ledakowicz et al (1992) ont également étudié la synthèse du méthanol dans le réacteur de boue, colonne de bulle.

Les deux catalyseurs utilisés dans leurs expériences ont été suspendus dans deux liquides inertes différents, huile de pétrole (BMT-15) et cire fondue (Vestowax 105 SH). Ils ont découvert ce modèle cinétique dans leurs études :

$$r_{CH_3OH} = \left[(C_{H_2}^2 C_{CO}) - \frac{C_{CH_3OH}}{K_C} \right]$$

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau ci-dessous

Les conditions expérimentales utilisées par Ledakowicz et al (1992)

Catalyseur	Réaction	charge[mol%]	T [K]	P [bar]	Type de réacteur
BASF S3- 85 and BT-d <63µm	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$	CO: 70 – 50 CO ₂ : 1–5 H ₂ : 30-65	490- 533	20 – 60	Stirred autoclave and bubble column slurry reactor

Skrzpek et al (1991) ont présenté l'équation cinétique type Langmuir-Hinshelwood pour la synthèse de méthanol à basse pression.

Les catalyseurs commerciaux utilisés dans leur étude étaient polonais CuO (poids de 60%) – ZnO (30%) - Al₂O₃ (7.5%).

Ils ont découvert que la réaction de synthèse favorise le CO₂ malgré que le CO soit considérée comme une source de carbone.

Ils ont donc basé leur modèle cinétique sur les réactions (2) et (3).

Ils ont exécuté deux simples expériences par l'utilisation d'une alimentation composée seulement du CO₂ et H₂, le méthanol s'est formé sans aucune difficulté.

Une autre observation a été faite en employant des flux d'alimentation composée de CO et H₂ sans CO₂ et H₂O (la vapeur a été complètement éliminée de l'alimentation), le méthanol n'est pas formé.

Le méthanol a été formé dès que l'eau a été présentée dans l'alimentation. Cela dû à la réaction de la conversion de monoxyde de carbone et de l'eau en dioxyde de carbone et en hydrogène (water gas shift Reaction), où les CO et les H₂O produisent le CO₂, qui réagit ensuite avec H₂ pour former du méthanol.

Ils ont donc proposé le modèle cinétique ci-dessous :

$$r_1 = k_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2} \left[\frac{P_{H_2}^2 P_{CO_2} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_1^{eq} P_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}\right)^3} \right]$$

$$r_2 = k_2 K_{H_2} K_{CO_2} \left[\frac{P_{H_2} P_{CO_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_1^{eq} P_{H_2O}}}{\left(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}\right)^2} \right]$$

Les conditions expérimentales utilisées par Skrzypek et al. (1991) sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Les conditions expérimentales utilisées par Skrzypek et al

Catalyseur	Réaction	charge[mol%]	T [K]	P [bar]	Type de réacteur
CuO / ZnO/Al ₂ O ₃ commercial Blasiak's catalyst CuO: 62, ZnO: 30 and Al ₂ O ₃ : 7wt%	CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH+ H ₂ O CO ₂ + H ₂ ↔ CO +H ₂ O	CO: 0 – 20 CO ₂ :5–35 H ₂ : 10-80	460- 550	30 – 90	Integral fixed bed (and also differential)

Le modèle cinétique proposé par Graaf et al tient compte les différentes concentrations d'espèces intermédiaires, certaines d'eux se présentent dans les deux réactions globales, Mais ces espèces intermédiaires ne sont pas présentées dans leur modèle cinétique.

Skrzypek et al ont basé leur mesure sur un catalyseur désactivé, ceci rend leur réaction très lente.

Le modèle de Ledakowicz a seulement proposé le modèle de la première réaction, ce qui implique que les deux autres ne sont que des réactions de transition dans la synthèse du méthanol.

5-Conclusion

Le modèle de Vanden Bussche et de Froment sera appliqué dans ce travail, Ce modèle affirme que le CO₂ est la source du carbone pour la production de méthanol ce qui été prouvé par plusieurs industries productrices de méthanol, par exemple statoil. En raison des incertitudes au sujet des espèces intermédiaires, ils ont été négligés.

CHAPITRE 2

PRESENTATION DU COMPLEXE ET DESCRIPTION DU PROCEDE DE SYNTHESE DE METHANOL :

1. DEFINITION ET L'HISTORIQUE DE CP1Z :

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays, et du développement de Société nationale SONATRACH et la Société italienne SLR donnant naissance en 1969 à la société mixte ALMER, dont le premier projet sera le complexe Méthanol et Résines Synthétiques.

Le complexe CP1Z situé sur la cote ouest à 2 km d'Arzew et 40km d'Oran, l'objectif de ce complexe était la production de méthanol et de Résines.

Le 10 septembre 1970, ALMER signe un contrat avec la société HUMPHREYS et GLASEGOW pour la construction de l'unité Méthanol, contrat qui entrera en vigueur en février 1971 En novembre 1971, la société ALMER est dissoute .la SONATRACH Poursuit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT, celle des unités de production de résine.

Le CP1Z produit : 100 000 Tonnes / an de Méthanol.

20 000 Tonnes / an de Formaldéhyde.

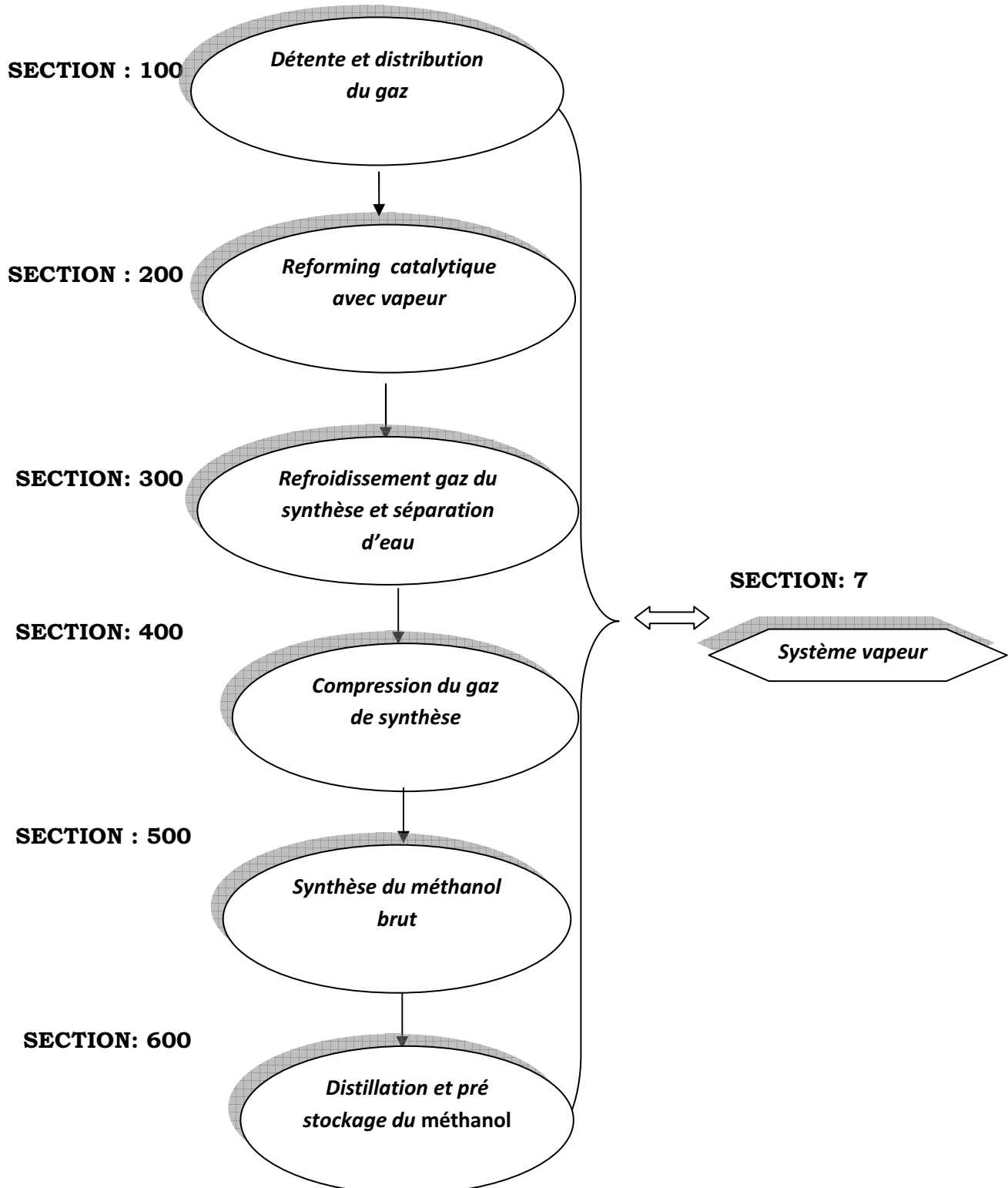
6000 Tonnes / an de phénoliques liquides.

10000Tonnes /an de uréiques liquides, et uréiques poudre à mouler.

2. DESCRIPTION DU PROCESS

La synthèse du méthanol dans cette unité passe par sept sections successives : 100, 200, 300, 400, 500, 600 et 700

Organigramme général de processus méthanol



1- LA SECTION 100: distribution du gaz naturel:

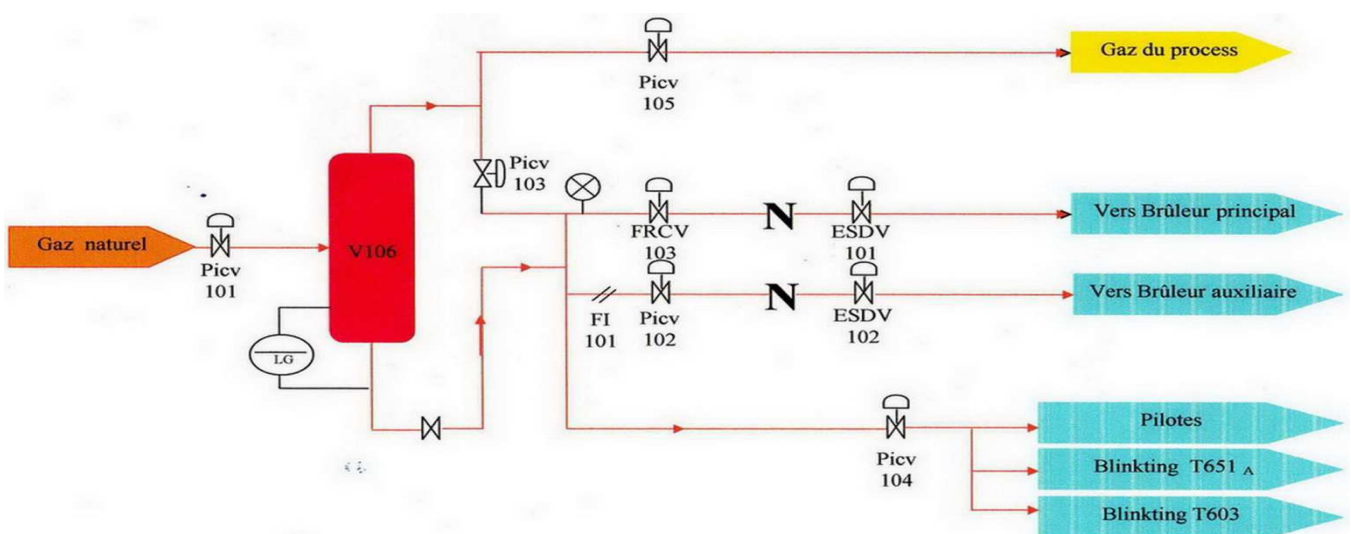
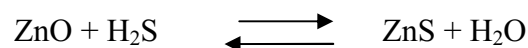
D'abord, le gaz naturel qui provient de RTO avec une pression 30 bar s'écoule vers le séparateur V106 à une pression 28 bar pour que toutes les traces des hydrocarbures liquides seront éliminées.

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 blinking.

Le gaz du processus doit passer par un désulfureur, pour éviter l'empoisonnement du catalyseur du four de reforming

Le catalyseur dans désulfureur est à base de zinc, la réaction de la désulfuration est la suivante :



SECTION 100 : DISTRIBUTION DU GAZ

-2-LA SECTION 200: reforming catalytique:

Le gaz naturel désulfuré qui sort du désulfureur (V105) est mélangé avec la vapeur Surchauffée qui vient de la ligne de vapeur à une pression de 27 bars.

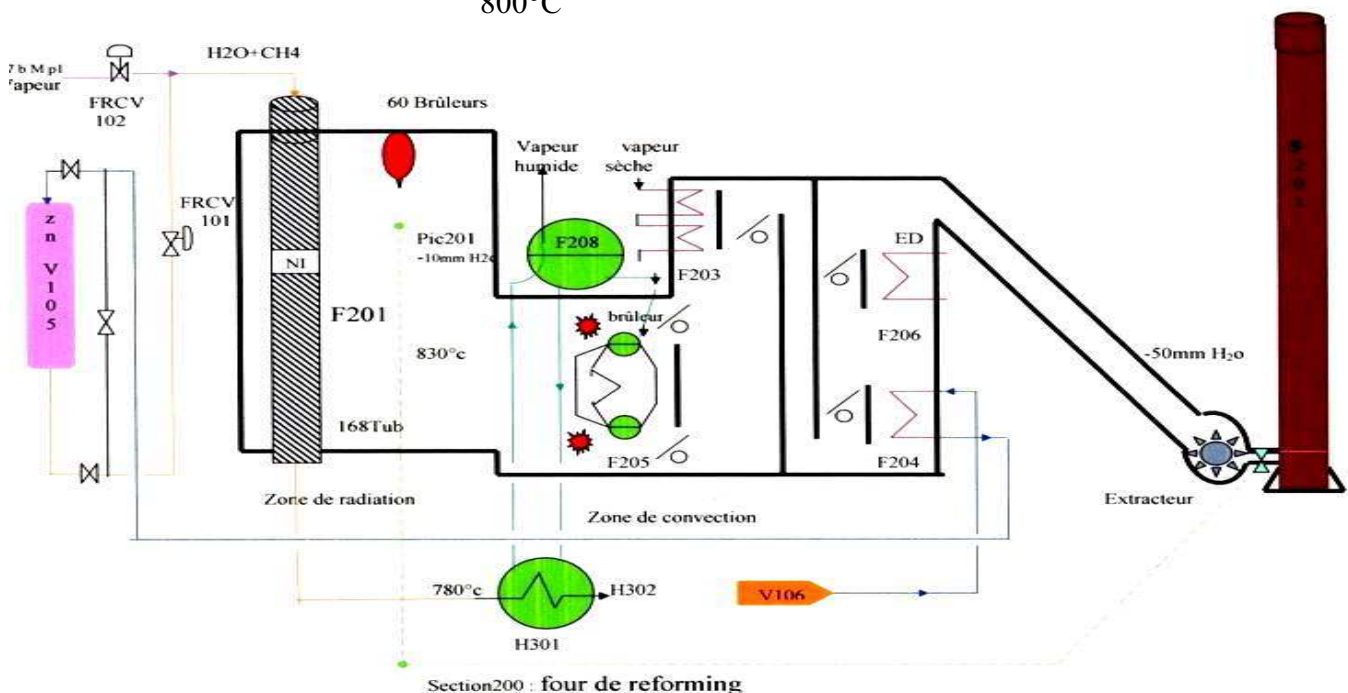
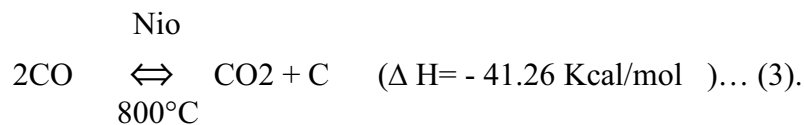
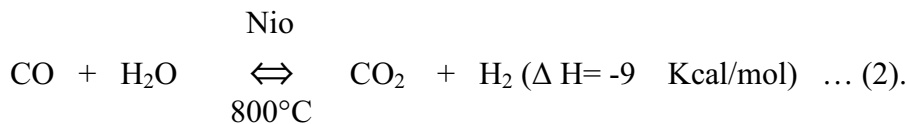
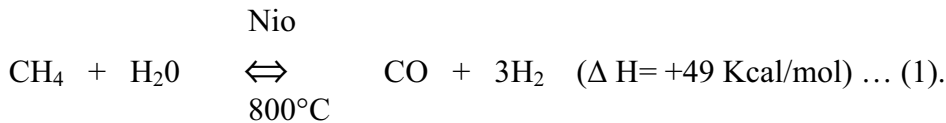
Le rapport vapeur/gaz a une valeur normale de 3/1 (03 moles de vapeur par l'atome de carbone).

Le four de reforming est alimenté par le mélange gaz/vapeur à 360°C ce dernier passe à l'intérieur des 168 tubes verticaux où la réaction est faite au dessus d'un catalyseur à base de l'oxyde de nickel NiO.

Ce catalyseur existe dans les 168 tubes.

A la sortie du four de reforming à 800°C et 19bar on obtient un produit qui est un gaz de synthèse composé principalement de l'hydrogène (H₂), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), du méthane et de la vapeur d'eau.

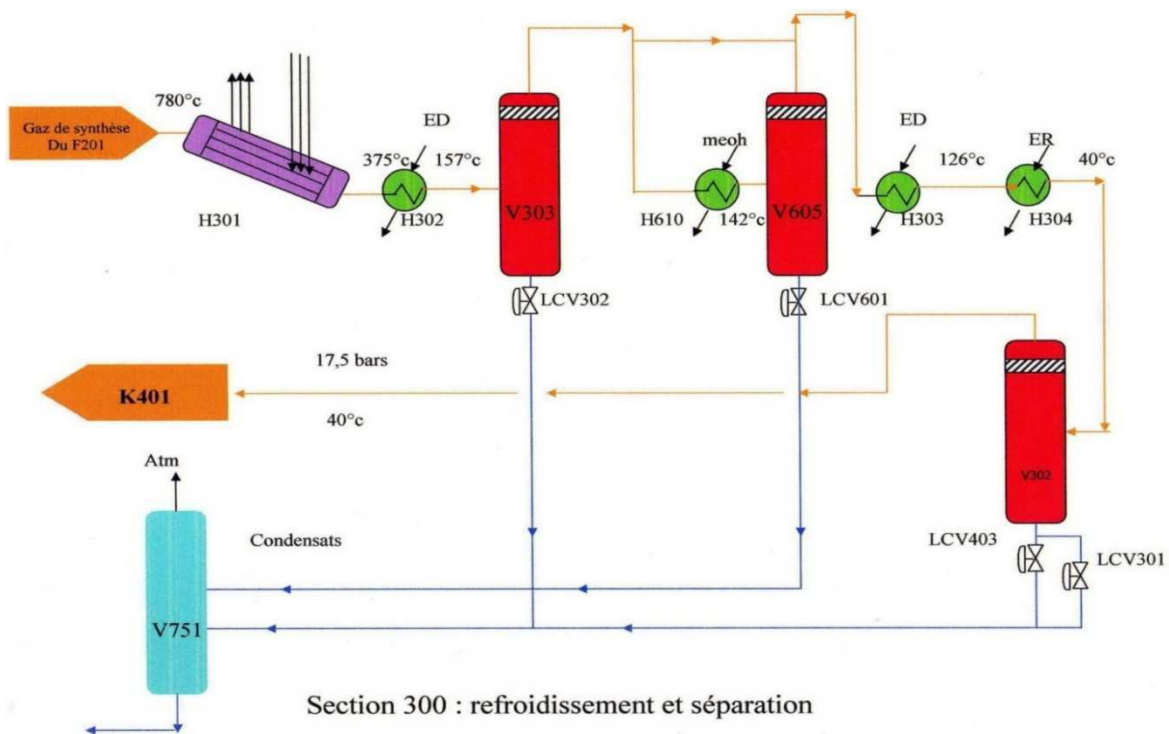
Les réactions qui ont lieu dans le four de reforming sont :



-3- LA SECTION 300: Elimination 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.



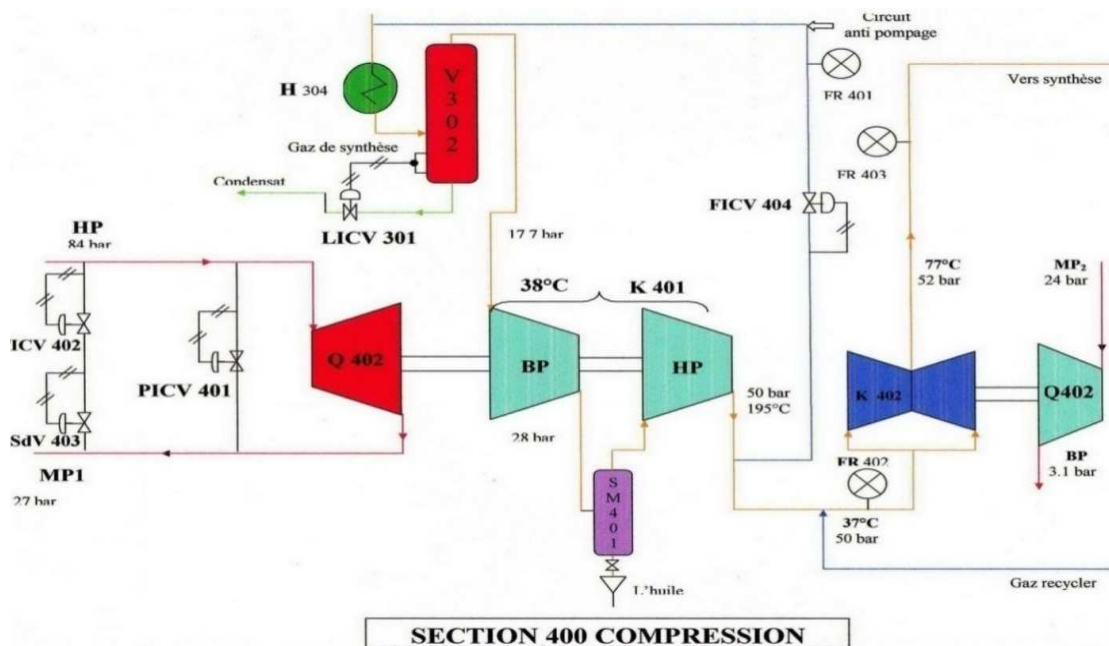
-4-LA SECTION 400 : La compression du gaz synthèse

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.

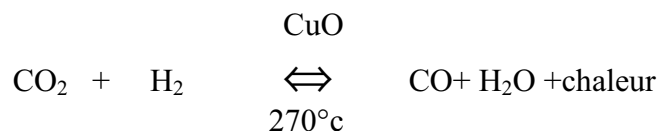
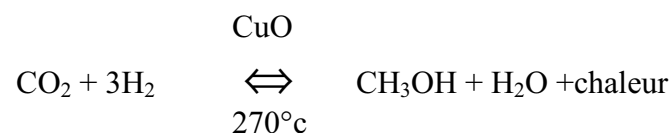
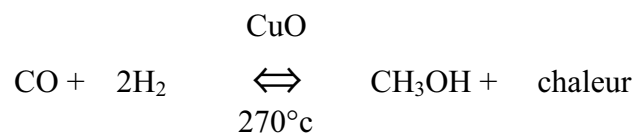
Le mélange passe dans une recirculation (K402) où il est comprimé à une Pression de 52 bar et une température T=77°



-5-LA SECTION 500 : Synthèse du méthanol:

La réaction de synthèse du méthanol s'effectue selon le procédé ICI dans un réacteur adiabatique catalytique, sous forme d'un récipient cylindrique verticale contenant 4 lits de catalyseur à base d'oxyde de cuivre CuO, et des températures de l'ordre de 210 à 270°C et pression de 50 bar.

La production de méthanol à partir de mélange de CO et CO₂ et H₂ peut être représentée sous une forme simplifiée par les réactions globales suivantes



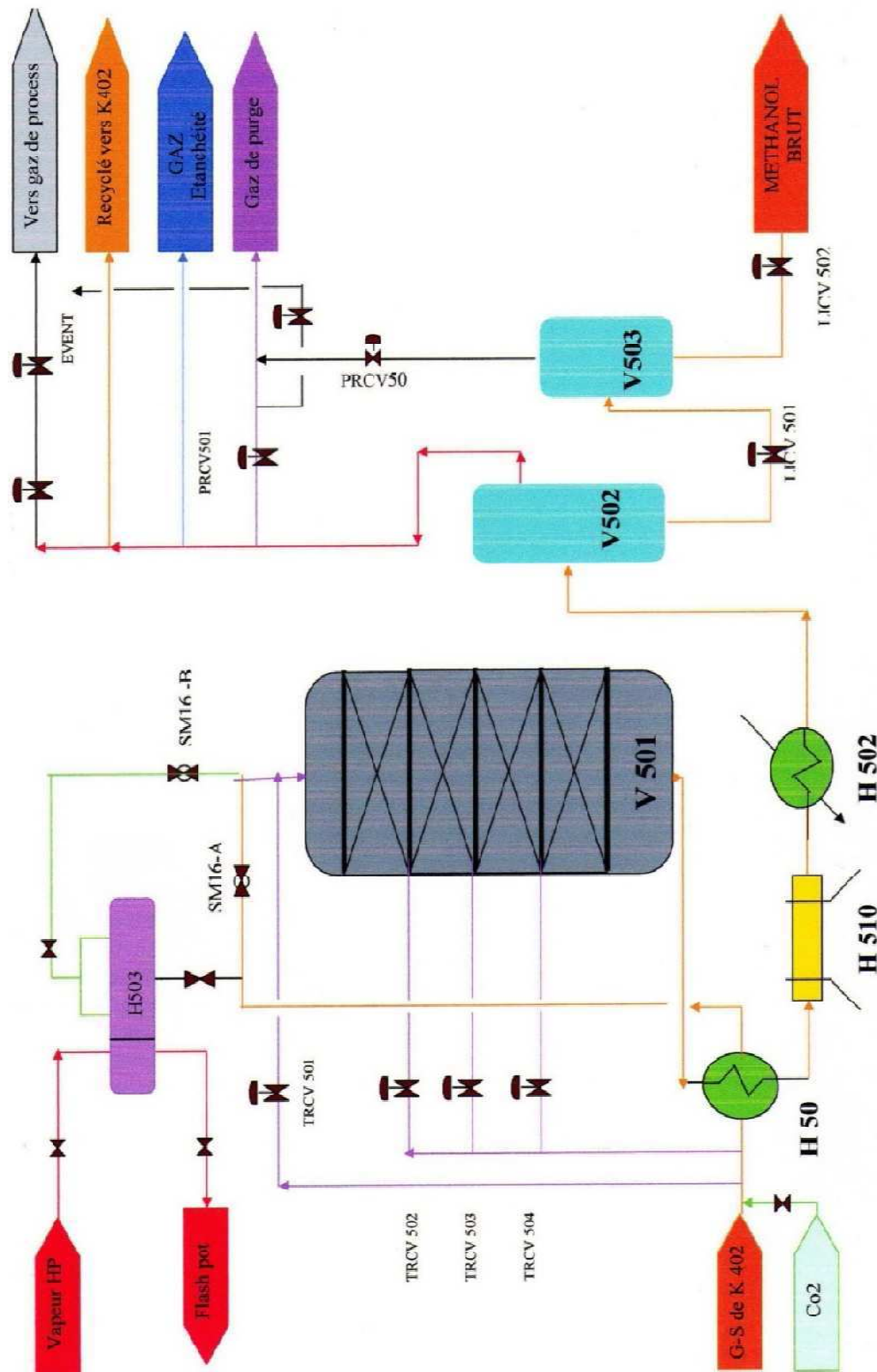
On obtient un taux de réaction suffisant pour donner environ 3% du méthanol dans l'influent du réacteur avec un volume raisonnable de catalyseur.

D'abord le gaz de synthèse qui vient de recirculation (K402) où il est comprimé à une pression de 52 bar et une température T=77 °C entre dans l'échangeur (H501) où il est réchauffé à 240°C par le gaz sortant du réacteur (V501) à 270°C, le mélange passe au dessus du catalyseur où la température est augmentée d'avantage (réaction exothermique) donc les températures de catalyseur sont maintenues à un maximum de 270°C par injection de gaz d'alimentation froid (gaz de quench).

Le gaz de synthèse sortant du (H501) à 130°C entre dans les aéros (H510) pour être refroidi à 50°C. Ce gaz entre dans un autre échangeur (H502) pour être refroidi à 35°C (refroidi par l'eau de refroidissement). Le gaz qui est refroidi entre dans les séparateurs (V502) et (V503) pour séparer le méthanol brut et le gaz qui n'a pas réagit.

Le séparateur (V502) sépare le gaz qui n'a pas réagit et le méthanol converti en liquide. Une quantité du gaz envoyée vers le recyrclateur (K402) sous forme de gaz recyclé, une autre envoyée vers le compresseur (K401) sous forme de gaz d'étanchéité, une autre se mélange avec le gaz de procédé et la quantité restante (gaz de purge) se mélange avec le gaz combustible.

Le séparateur (V503) reçoit le méthanol provenant du (V502) pour s'épurer du gaz (gaz de purge) qui se mélange avec le gaz combustible. le méthanol brut obtenu (contient 20% d'eau et 80% méthanol) s'écoule vers bac de pré stockage T 651c (le bac de cigare).



SECTION 500 : SYNTHÈSE DE METHANOL

- 6- LA SECTION 600 : Distillation du méthanol brut :

La distillation du méthanol brut se passe dans deux colonnes :

I^{ère} colonne (Elimination des produits légers):V601

Une colonne avec 48 plateaux, pour l'élimination des gaz dissous dans le méthanol brut (CO₂, CO, H₂, CH₄, N₂).

II^{ème} colonne (Elimination des produits lourds):V602

Une colonne avec 63 plateaux, pour séparer l'eau et le méthanol pour obtenir un méthanol raffiné.

Le méthanol brut est pompé du réservoir de méthanol brut atmosphérique T651 par P651 au sommet de la tour de séparation des produits légers V601, la distillation s'effectue toujours dans une colonne munie d'un condenseur en tête de colonne et d'une source chaude au fond de la colonne appelée rebouilleur.

La V601 munie des 48 plateaux du type clapets fixe assurent la circulation permanente et a contre courant des deux phases vapeur/liquide, les pressions normales utiles au sommet et au fond sont de l'ordre de 1.46 et 1.88 bar respectivement.

Les points d'admission de l'alimentation sont pourvus aux plateaux 40, 36,32 dépend de la concentration relative des produits légers dans l'alimentation.

A l'aide de H602 on élève au sommet de la colonne une quantité de chaleur, la vapeur provenant de plateau supérieur se condensera partiellement, une partie de distillat obtenus reviendra en tête de la colonne en qualité de reflux froid, ce dernier permet d'ajuster la température 74°C en tête de colonne.

A l'aide d'un rebouilleur H610 on apporte au fond de la colonne une quantité de la chaleur et le liquide provenant de plateau inférieur se vaporisera partiellement et reviendra dans la colonne de qualité de reflux chaud, ce dernier permet d'assurer la température 95°C au fond de la colonne. Le résidu quitte l'appareillage est pompé par la pompe P604 vers la V602.

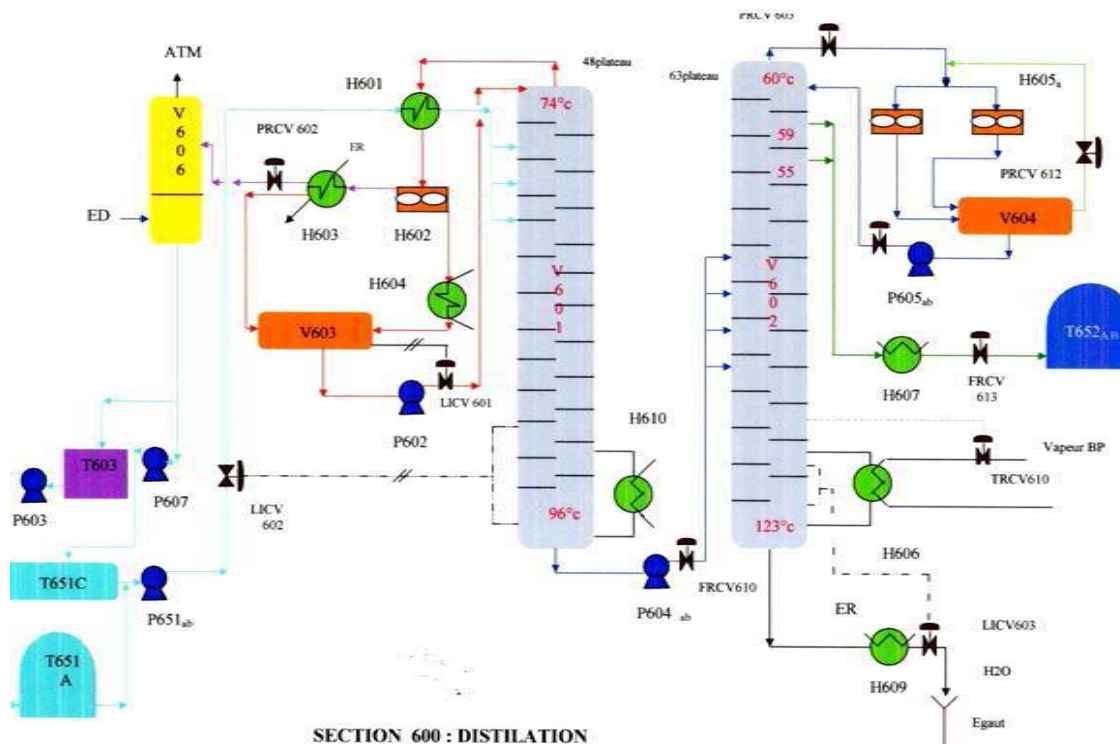
La colonne V602 contient 63 plateaux de type clapets fixe pour but d'avoir un méthanol raffiné et les plateaux 14, 16, 18,20 sont pourvus des points d'admission pour l'alimentation.

Les pressions du sommet et du fond de la colonne doivent être respectivement de 1.53 et 1.95 bar durant le fonctionnement normal

A l'aide des fans H605 a/b on élevé au sommet de la colonne une quantité de chaleur, une partie de distillat obtenus reviendra en tête de la colonne en qualité de reflux froid, ce dernier d'ajuster la température 60°C en tête de la colonne.

A l'aide d'un rebouilleur H606 on apporte au fond de la colonne une quantité de chaleur, une partie de résidu se vaporisera et reviendra dans la colonne pour assurer la température du 119°C au fond de la colonne.

Le méthanol final est retiré de la tour aux plateaux N° 59 et 55 pour diverses raisons, les produits légers sont pas éliminés d'une manière efficace dans la colonne de séparation des produits légers V601 et que leur concentration sur le plateau 59 est excessive. Le produit est refroidi jusqu'à environ 50°C dans un réfrigérant H607 et passe aux réservoirs de méthanol raffiné T652a/b



-7-LA SECTION 700 : Système de vapeur :

Le système vapeur est un système qui fournit la force motrice de l'unité en passant par les turbines économisant l'énergie électrique du compresseur, recirculateur, extracteur, turbopompe, alimentation F 208, turbopompes de lubrification de compresseur et son étanchéité et surtout pour fournir la vapeur de reforming.

L'unité est conçue de façon que la plupart de la chaleur soit récupérée en un système économique d'énergie.

Les vapeurs produites sont à BP MP et la HP.

*HP : haute pression=88 bars.

* MP_{1et2} : moyenne pression. MP₁=30 bars, MP₂=24 bars.

*BP : basse pression=4,2 bars.

Distribution de la vapeur:

Il y a une turbine Q401 qui entraîne le compresseur du gaz de synthèse K401, toute la vapeur surchauffée de F203 atteint Q401 à environ 82 bars et 490°C.

La vapeur quittant Q401 et son by-pass, à présent refroidie à environ 375°C alimente toutes les sections vapeur sur le collecteur à pression moyenne la pression de collecteur

28 bars est commandée par Prcv701 qui permet l'excès de vapeur de passer à une pression légèrement inférieure MP₂ – 24 bars pour entraîner la turbine de ventilateur d'extraction des fumées Q201, la turbine de recirculation du boucle Q402, et les turbines auxiliaires de pompe de lubrification et l'huile d'étanchéité Q421, Q422, 431, 432. Une légère quantité d'excès de vapeur de 24 bars est versée au niveau de 4.2 bar via Picv703 pour alimenter le rebouille

LEGENDE

F201: FOUR DE REFORMING;

F204 : RECHAUFFEUR DU GAZ NATUREL ;

F205: CHAUDIERE FERMEE ;

F208 : BALLON VAPEUR ;

H301 : CHAUDIERE GAZ ;

H302 : ECONOMISEUR GAZ ;

H303 : RECHAUFFEUR DE L'EAU DEMINERALISEE ;

H304 : REFREGERANT DE GAZ ;

H501 : ECHANGEUR D'ALIMENTATION ;

H502 : ECONOMISEUR METHANOL ;

H503 : RECHAUFFEUR DE DEMARRAGE ;

H610 : REBOUILLEUR DE LA COLONNE V601 ;

K201 : VENTILATEUR D'EXTRACTION DE FUMEE ;

K401: COMPRESSEUR à DEUX ETAGES ;

K402: RECIRCULATEUR;

Q401: TURBINE DE PREMIER COMPRESSEUR;

Q402: TURBINE DE DEUXIEME COMPRESSEUR;

S201: CHEMINEE;

SM401: SEPARATEUR D'HUILE;

V105: DESULFUREUR;

V106: SEPARATEUR DE GAZ;

V302: PREMIER SEPARATEUR DE CONDENSATS ;

V303: DEUXIEME SEPARATEUR DE CONDENSATS ;

V501: REACTEUR DE SYNTHESE DE METHANOL ;

V502: BALLON DE PURGE ;

V503: BALLON DE FALSH ;

V601: PREMIERE COLONNE DE DISTILLATION ;

V602: DEUXIEME COLONNE DE DISTILLATION.

3. REACTEUR DE SYNTHÈSE DU METHANOL D'ARZEW

Le réacteur le plus utilisé dans la synthèse du méthanol c'est le réacteur adiabatique multi étages.

C'est un récipient cylindrique vertical contenant quatre lits de catalyseurs, le catalyseur est physiquement un lit continu, la division en lits individuels étant effectuée par les losanges d'injection de gaz de quench se trouvant à trois niveaux équidistants dans le récipient.

Il y a 10 losanges formant une couche à chaque niveau.

Les losanges sont conçus de manière à fournir une bonne distribution du gaz de quench à chaque niveau d'injection, chaque losange est une poutrelle horizontale en section transversale en losange, fabriqué en métal déployé et contenant un tube d'aspersion de gaz, les losanges sont disposés en parallèle à 3 pouces les uns des autres.

Le catalyseur remplit tout l'espace au-dessus, en dessous et entre les losanges, mais ne passe pas à travers les trous de métal déploré.

D'autre part, le gaz s'écoule vers le bas dans le récipient, à travers les lits, dans et hors des losanges donnant un bon mélange du gaz froid émanant des tubes d'aspersion.

Cela signifie qu'une certaine quantité de catalyseur déposée entre les losanges est morte et ne contribue pas à la réaction de la synthèse de méthanol.

La partie supérieure du catalyseur est couverte d'une mince couche de matériau inerte (quartz) et la grille de fixation est couverte d'un treillis en acier au carbone.

Cette grille n'est pas fixée à la paroi du récipient de manière à ce qu'elle puisse se déplacer verticalement à mesure que le volume du catalyseur change. Afin d'utiliser le plus favorablement possible le volume du catalyseur installé.

Il est important de maintenir la réaction aussi proche de l'isotherme que possible. Si la température de réaction s'élève au-dessus du point optimal, bien que la vitesse de réaction augmente, l'équilibre du méthanol dans le gaz diminue.

Parallèlement, si la température tombe trop bas, la vitesse de réaction peut être réduite à tel point que la réaction ne puisse pas se maintenir. Par conséquent, il est très important que la température de sortie de chaque lit est réglée automatiquement, et que la distribution de température dans le catalyseur est étroitement surveillée.

La régulation automatique de la température de sortie de chaque lit est effectuée en faisant varier le débit du gaz de quench à l'entrée de ce lit particulier.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le complexe de Méthanol et Résines Synthétiques d'Arzew.

Et nous avons décrit brièvement le procédé de synthèse de méthanol.

CHAPITRE 3

1. BILAN MATIERE

1.1. Introduction

Dans cette partie nous allons traiter un bilan matière sur le réacteur pour déterminer la composition des gaz à la sortie du réacteur, ainsi que le taux de conversion de CO et CO₂. Avant d'entamer le bilan de matière, il est nécessaire de présenter toutes les relations et les paramètres utilisés dans nos calculs.

Le bilan de matières sera fait autour de la boucle de synthèse de méthanol ; dans la section 500.

1.2. Définitions des paramètres de calcul:

- FR:** Enregistreur du débit.
- I:** Indication lue en salle de contrôle.
- F:** facteur spécifique du débitmètre.
- Fi:** Facteur de correction d'abaque.
- Q:** Débit du fluide.

Condition design (Md, Pt, Td):

- Md:** Masse molaire du gaz dans le cas design.
- Pd:** Pression du gaz dans le cas design.
- Td:** température du gaz dans le cas design.

Conditions réels (Mr, Pr Tr) :

- Mr :** Masse molaire du gaz dans le cas réel.
- Pr:** Pression du gaz dans le cas réel.
- Tr:** température du gaz dans le cas réel.

Les conversions des unités :

$$K \text{ mol/h} = \frac{\text{m}^3 / \text{kmol}}{22.4} \quad K\text{g/h} = K \text{ mol/h} \times \text{la masse molaire du mélange gazeux}$$

Les relations utilisées pour calculer les débits corrigés des gaz :

$$Q = I \times F \times F_i \quad Q = \text{Débit de gaz en Nm}^3/\text{h.}$$

Où
$$F_i = \sqrt{\frac{M_d \times P_r \times T_d}{M_r \times P_d \times T_r}}$$

$$M_m = \sum y_i \times M_i$$

M_m = masse moléculaire moyenne
 M_i = masse molaire du constituant 'i'

1.3. Les fractions et les débits des constituants dans le design

<i>Compos ition</i>	<i>Masse molaire Kg/Kmol</i>	Gaz d'appoint K401		Alimentation du réacteur (sortie K402)		Gaz de purge		Gaz de flash	
		Kmol/ h	% mol (yi)	Kmol/h	% mol (yi)	Kmol/h	% mol (yi)	Kmol/h	% mol (yi)
CO	28.01	327.00	14.00	1066.5	7.50	58.4	7.10	0.40	4.90
CO2	44.01	196.10	8.40	853.21	6.00	63.5	7.70	2.30	28.0
H2	2.02	1673.1	71.50	10480	73.7	566.8	68.8	3.90	47.6
CH4	16.05	97.20	4.10	1279.9	9.00	96.1	11.6	0.90	11.0
N2+He	28.02	34.10	1.50	455.04	3.20	34.0	4.10	0.10	1.20
MeOH	32.05	/	/	71.101	0.5	4.40	0.60	0.50	6.10
H2O	18.02	12.60	0.5	14.22	0.1	0.60	0.10	0.10	1.20
Total en Kmol/h		2340.1		14220		823.8		8.2	
Masse molaire du mélange Kg/Kmol		10.21		8.72		9.96		18.90	
Total kg/h		23910.00		167825.00		8230.00		18217.00	

Tableau-1- Les valeurs du design

1.4. Bilan matière dans le cas design:

D'après le tableau -1-nous avons les débits suivants :

Débit de gaz d'appoint : $Q_{GA}=23910 \text{ Kg/hr}$

Débit de gaz de flash : $Q_{GF}=155 \text{ Kg/hr}$

Débit de gaz de purge : $Q_{GP}=8230/hr$

Débit non réagit recyclé vers l'entrée du four $Q_{H2}=42,41 \text{ Kg/hr}$

1) Calcul du débit de méthanol brut et raffiné:

$$Q_{MeOH \text{ brut}} = Q_{\text{gaz d'appoint}} - Q_{\text{gaz de flash}} - Q_{\text{gaz de purge}} - Q_{H2}$$

D'où : $Q_{MeOH \text{ brut}} = 15482.6 \text{ Kg/hr}$

Selon le design nous avons 20% de H_2O et 80% de $MeOH$ ce qui est équivalent à :

$$Q_{H2O} = 20\% Q_{MeOH \text{ brut}} = 3092.88 \text{ Kg/hr} = 171.63 \text{ Kmole/hr}$$

$$Q_{MeOH \text{ raffiné}} = 80\% Q_{MeOH \text{ brut}} = 12371.52 \text{ Kg/hr} = 386.00 \text{ Kmole/hr}$$

2) La capacité de l'unité:

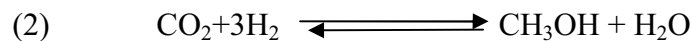
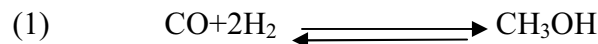
$$1 \text{ k moles} \longrightarrow 32,05 \text{ kg}$$

$$387,06 \text{ kmole} \longrightarrow \text{Quantité en kg/hr (} Q_{MeOH \text{ raffiné}} \text{)}$$

$$Q_{MeOH \text{ raffiné}} = 12386.08 \text{ kg/hr} = 297.27 \text{ ton/jour}$$

3) Calcul de composition à l'équilibre:

En partant des réactions de synthèse suivantes:



Et en posant:

a: le débit de CO (k mole/hr) entrant dans le réacteur.

b: le débit de CO_2 (k mole/hr) entrant dans le réacteur.

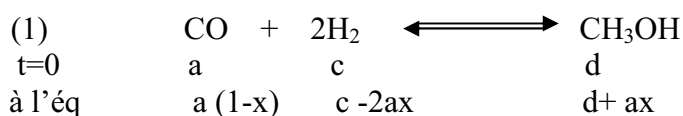
c: le débit de H_2 (k mole/hr) entrant dans le réacteur.

d: le débit de $MeOH$ (k mole/hr) entrant dans le réacteur.

e: le débit de CO (k mole/hr) entrant dans le réacteur.

X: taux de conversion de CO .

Y: taux de conversion de CO_2 .



$$\begin{array}{ccccc} t=0 & b & c-2ax & ax+d & e \\ \text{à l'éq} & b(1-y) & c-2ax-3by & ax+by+d & by+e \end{array}$$

- a: 7, 5% Q alimentation du réacteur=1066, 515kmol /hr.
 b: 6% Q alimentation du réacteur=853,212 k mol /hr.
 c: 73, 7%Q alimentation du réacteur=10480, 22 k mol /hr.
 d: 0, 5% Q alimentation du réacteur=71, 08 k mol /hr.
 e: 0, 1% Q alimentation du réacteur=14, 22 k mol /hr.

4) Calcul des conversions en CO et CO₂ :

$$Q_{\text{MeOH formé}} = ax+by+d = 387,06\text{kmol/hr}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O formé}} = by+e = 172,03\text{kmol/hr}$$

$$Y = \frac{QH_2O-e}{QCO_2} = \frac{172,03-14,22}{853,22} = 0,1849$$

$$X = \frac{QMeOH-by}{a} = \frac{387,06-853,22-71,1}{1066,515} = 0,1483$$

Taux de conversion de CO=x=14,83%

Taux de conversion de CO₂=y=18,49%

5) La composition à l'équilibre

	<i>Q sortie réacteur kmol/hr</i>	<i>% compositions</i>
CO	908,35	6,78
CO₂	695,45	5,11
CH₄	1279,818	9,4
N₂	455,046	3,35
H₂	9721,44	71,39
CH₃OH	387,66	2,72
H₂O	172,03	1,25
Σ	13619,191	100

Tableau-2- la composition à l'équilibre

1.5. Bilan matière dans le cas réel :**1) Les fractions et les débits des constituants d'après le laboratoire :**

	Q entrés réacteur k mol/h	% compositions
CO	532.36	2.65
CO ₂	596.65	2.97
CH ₄	2053.12	10.22
N ₂	751.33	3.84
H ₂	16135.7	80.32
CH ₃ OH	/	/
H ₂ O	/	/
Σ	20089.25	100

Tableau-3- les valeurs réels**2) Calcul du débit de méthanol brut :**

$$Q_{\text{MeOH brut}} = Q_{\text{gaz d'appoint}} - Q_{\text{gaz de flash}} - Q_{\text{gaz de purge}} - Q_{\text{H}_2}$$

Calcul des débits corrigés:**3) Débit de gaz d'appoint: Q_{appoint} :**

FRCV 402: I=8.3 F=70000 Nm³/hr

Design: Md=10.12kg/kmol Pd=50bars Td=463k

Reel: Mr=9.34kg/kmol Pr=42bars Tr=450k

$$Q_{\text{appoint}} = I \times F \times F_i$$

$$\text{Où } F_i = \sqrt{\frac{M_d \times P_r \times T_d}{M_r \times P_d \times T_r}}$$

$$Q_{\text{appoint}} = 2509.97 \text{ kmol/h}$$

$$Q_{\text{appoint}} = 56223.36 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{appoint}} = 23443.13 \text{ kg/hr}$$

4) Débit de gaz de flash: Q_{flash} :

$$\text{FRCV 502: } I=3 \quad F=25\text{Nm}^3/\text{hr}$$

$$\text{Design: } M_d=16.94\text{kg/k mol} \quad P_d=4.5\text{bars} \quad T_d=313\text{k}$$

$$\text{Reel: } M_r=12.34\text{kg/k mol} \quad P_r=3.5\text{bars} \quad T_r=308\text{k}$$

$$Q_{\text{flash}} = I \times F \times F_i$$

$$F_i = \sqrt{\frac{M_d \times P_r \times T_d}{M_r \times P_d \times T_r}}$$

$$Q_{\text{flash}} = 3.48\text{kmol/h}$$

$$Q_{\text{flash}} = 78.12 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{flash}} = 42.9\text{kg/hr}$$

5) Débit de gaz de purge: Q_{purge}

$$\text{FRCV 501: } I=7.5 \quad F=1860 \text{ Nm}^3/\text{hr}$$

$$\text{Design: } M_d=9.98\text{kg/kmol} \quad P_d=3\text{bars} \quad T_d=311\text{k}$$

$$\text{Reel: } M_r=5.84\text{kg/k mol} \quad P_r=2.5\text{bars} \quad T_r=305\text{k}$$

$$Q_{\text{purge}} = I \times F \times F_i$$

$$F_i = \sqrt{\frac{M_d \times P_r \times T_d}{M_r \times P_d \times T_r}}$$

$$Q_{\text{purge}} = 2509.97\text{kmol/hr}$$

$$Q_{\text{purge}} = 56223.36 \text{ Nm}^3/\text{hr}$$

$$Q_{\text{purge}} = 23443.13\text{kg/hr}$$

6) Débit de gaz d'hydrogène: Q_{H_2} :

$$I=3.8 \quad F=125 \text{ Nm}^3/\text{hr}$$

$$\text{Design: } M_d=9.98\text{kg/k mol} \quad P_d=3\text{bars} \quad T_d=311\text{k}$$

$$\text{Reel: } M_r=5.84\text{kg/k mol} \quad P_r=2.5\text{bars} \quad T_r=305\text{k}$$

$$Q_{\text{H}_2} = I \times F \times F_i$$

$$F_i = \sqrt{\frac{M_d \times P_r \times T_d}{M_r \times P_d \times T_r}}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 21.2\text{kmol/h}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 475 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 123.9\text{kg/hr}$$

7) Calcul du $Q_{\text{MeOH brut}}$: Q_m , Q_{MeOH} et $Q_{\text{H}_2\text{O}}$

$$Q_m = Q_{\text{gaz d'appoint}} - Q_{\text{gaz de flash}} - Q_{\text{gaz de purge}} - Q_{\text{H}_2}$$

$$= 23443.13 - 4480.9 - 42.9 - 123$$

$$Q_m = 18795.4 \text{ kg/h}$$

D'après les analyses du laboratoire : on a :

$$Q_{\text{MeOH}} = 0.77 \times Q_m$$

$$Q_{\text{MeOH}} = 14472.46\text{kg/h}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0.23 \times Q_m$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 4322.93\text{kg/h}$$

2. BILAN ENERGETIQUE

2.1. Bilan énergétique dans le cas design:

1) Les fractions et les enthalpies des constituants dans le design

		<u>Entrée réacteur</u>		<u>Sortie réacteur</u>	
constituants	ΔH_i	Y_i	$\Delta H_i \cdot Y_i$	Y_i	$\Delta H_i \cdot Y_i$
CO	-26,416	7,5	-198,2	6,78	-179,1
CO ₂	-94,052	6	-564,31	5,11	-480,605
CH ₄	-17,889	9	-161,001	9,4	-168,156
N ₂	0	3,2	0	3,35	0
H ₂	0	73,7	0	71,39	0
CH ₃ OH	-48,1	0,5	-24,05	2,72	-130,832
H ₂ O	-57,798	0,1	-5,7798	1,25	-72,247
Σ		100	-953,3408	100	-1030,94

Tableau-4- Les valeurs d'enthalpie dans le cas design

2) Calcul de chaleur de réaction Q_R:

$$\Delta H_e = -9,533408 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_s = -10,3094 \text{ Kcal/mole}$$

$$D_e = 14220.20 \text{ K mole/hr}$$

$$D_s = 13619.194 \text{ K mole/hr}$$

$$Q_R = (\Delta H_s \cdot D_s) - (\Delta H_e \cdot D_e)$$

$$Q_R = [(-10,3094 \times 13619.194) - (-9,533408 \times 14220.20)] \times 10^3$$

$$Q_R = -4.8502 \cdot 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

3) Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur Q_E:

$$Q_E = D_E \times C_{pe} \times T_e$$

D_E : débit molaire de l'alimentation à 245 °C (sans gaz de quench)

D_e : débit molaire de l'alimentation à 245 °C

D_q : débit molaire de gaz de quench

$$D_q = 20\% \times D_e$$

$$D_q = 0.2 \times 14220.20$$

$$D_q = 2844.04 \text{ K mole/hr}$$

$$D_E = 14220.20 - 2844.04$$

$$D_E = 11376.16 \text{ K mole/hr}$$

$$Q_E = D_E \times C_{p_e} \times T_e$$

$$Q_E = 11376.16 \times 7.637 \times 245$$

$$Q_E = 21.285 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

4) Calcul de chaleur relative au gaz de quench à 70°C

$$q_e = D_q \times C_{p_e} \times T_q$$

$$q_e = 2844.04 \times 7.372 \times 70$$

$$q_e = 1.467 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

5) Calcul de chaleur relative à la sortie du réacteur à 270°C

$$Q_S = Q_{\text{produit}}$$

$$Q_S = D_s \times C_{p_s} \times T_s$$

$$Q_S = 13619.194 \times 7.875 \times 270$$

$$Q_S = 28.957 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

6) Calcul de la chaleur des réactifs :

$$Q_{\text{Réactif}} = Q_E + q_e$$

$$Q_{\text{Réactif}} = (21.285 + 1.467) \times 10^6$$

$$Q_{\text{Réactif}} = 22.752 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

2.2 Bilan énergétique dans le cas réel:

1) Les fractions et les enthalpies des constituants dans le cas réel :

constituants	ΔH_i	Entrée réacteur		Sortie réacteur	
		Y_i	$\Delta H_i \cdot Y_i$	Y_i	$\Delta H_i \cdot Y_i$
CO	-26,416	2.65	-70.0024	1.67	-44.1147
CO ₂	-94,052	2.02	-189.985	1.86	-174.9367
CH ₄	-17,889	9.99	-178.711	10.7	-191.4123
N ₂	0	3.74	0	3.9	0
H ₂	0	80.51	0	78.29	0
CH ₃ OH	-48,1	0.0	0	2.35	-113.035
H ₂ O	-57,798	0.0	0	1.25	-72.2475
Σ		100	-438.6984	100	-595.7462

Tableau-5- Les valeurs d'enthalpie dans le cas réel

2) Calcul de chaleur de réaction Q_R :

$$\Delta H_e = -4.386984 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_s = -5.957462 \text{ Kcal/mole}$$

$$D_e = 22759.91 \text{ K mole/hr}$$

$$D_s = 19168.11 \text{ K mole/hr}$$

$$Q_R = (\Delta H_s * D_s) - (\Delta H_e * D_e)$$

$$Q_R = [(-5.957462 * 19168.11) - (-4.386984 * 22759.91)] * 10^3$$

$$Q_R = -14.346 * 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

3) Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur Q_E :

$$Q_E = D_E * C_{p_e} * T_e$$

D_E : débit molaire de l'alimentation à 220 °C (sans gaz de quench)

D_e : débit molaire de l'alimentation à 220 °C

D_q : débit molaire de gaz de quench

$$D_q = 3416.561 \text{ K mole/hr}$$

$$D_E = D_e - D_q$$

$$D_E = 22759.91 - 3416.561$$

$$D_E = 19343.349 \text{ K mole/hr}$$

$$Q_E = D_E * C_{p_e} * T_e$$

$$Q_E = 19343.349 * 7.26 * 220$$

$$Q_E = 30.895 * 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

4) Calcul de chaleur relative au gaz de quench à 77°C

$$q_e = D_q * C_{p_e} * T_q$$

$$q_e = 3416.561 * 7.4 * 77$$

$$q_e = 1.946 * 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

5) Calcul de chaleur relative à la sortie du réacteur à 254°C

$$Q_S = Q_{\text{produit}}$$

$$Q_S = D_s * C_{p_s} * T_s$$

$$Q_S = 13619.194 * 7.884 * 254$$

$$Q_S = 38.384 * 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

6) Calcul de la chaleur des réactifs:

$$Q_{\text{Réactif}} = Q_E + q_e$$

$$Q_{\text{Réactif}} = (30.895 + 1.945) * 10^6$$

$$Q_{\text{Réactif}} = 32.384 * 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

3. Conclusion

L'objectif assigné à ce chapitre consiste à diagnostiquer le comportement de l'organe, le plus actif de la section production de l'unité méthanol, pour savoir si le réacteur de la boucle de synthèse fonctionne bien et supporte les charges réelles. Pour faire ce diagnostic, nous allons suivre le cheminement suivant :

- Etablissement d'un bilan de matière autour du réacteur.
- Etablissement d'un bilan énergétique autour du réacteur.

D'après les résultats obtenus à l'aide du bilan matière, on constate que la capacité de l'unité dans le cas réel est assez importante (15.7% de plus) que celui dans le cas design.

On a aussi trouvé que la conversion de CO est grande à celle du CO₂.

L'étude du bilan énergétique et la comparaison entre les valeurs réels du complexe et celle du design nous a permis de conclure qu'il y a des pertes d'énergie ce qui veut dire que le réacteur n'est pas totalement adiabatique.

CHAPITRE 4

Modélisation et simulation de procédés

1. Introduction

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.

2. Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs :

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, 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.

Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...).

Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Tout simulateur industriel de procédés chimiques 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 pour *Process Flow Diagram*).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent à partir des données d'un corps pur présent dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, qui puisse aussi communiquer avec d'autres applications comme *Excel*, *Visual Basic* et *Matlab*,...

3. Modèle et simulation

Un modèle est élaboré pour essayer de rendre compte de la complexité du système tout en essayant de réduire le nombre des paramètres d'un processus.

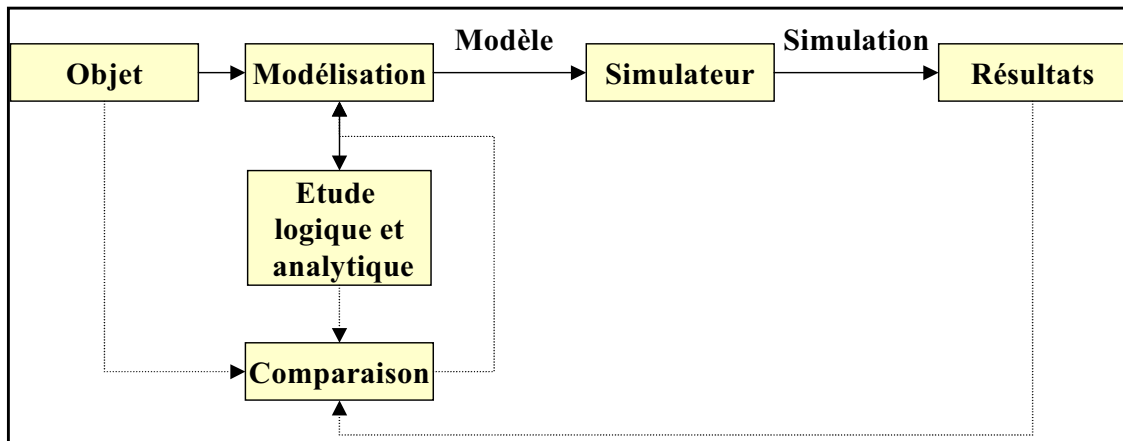


Figure 1. Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation.

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 les types de liaison et d'interaction entre ces éléments et à les hiérarchiser.
- ♦ **La modélisation** vise 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** étudie le comportement d'un système. Elle permet, en particulier, d'étudier l'évolution du système en faisant varier un ou plusieurs facteurs et en confrontant les valeurs calculées aux valeurs observées.

4. Types de simulation

On peut distinguer principalement deux types de simulation dans le cas des procédés chimiques : la simulation statique (steady state) et la simulation dynamique (transient state).

1) Simulation statique

Les simulateurs statiques ou (stationnaires) et dynamiques résolvent des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre),
La simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée, ...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en régime stabilisé.

Le procédé est décomposé en blocs représentant les différentes opérations unitaires mises en œuvre. Les blocs sont liés entre eux par des flux de matière ou d'énergie.

2) Simulation dynamique

Les simulateurs dynamiques permettent l'évolution des variables dans le temps, pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles.

Les simulateurs industriels les plus connus mondialement sont :

- Statiques : *ASPEN PLUS* (Aspen Technologies), Design II de (*WinSim*), HYSYS (*Hyprotech*), PRO/II (*Simulation Sciences*), *PROSIM*
- Dynamiques : *HYSYS* (*Hyprotech*), *ASPEN DYNAMICS* (Aspen Technologies), Design II de (*WinSim*), *DYMSYM* (*Simulation Sciences Inc.*).

Selon Winter (Winter, 1992) les simulateurs dynamiques sont en passe de se substituer aux simulateurs en régime permanent.

Par exemple, HYSYS (*Hyprotech*) peut passer de la simulation d'un régime permanent à celle d'un régime transitoire (dynamique) par un seul « click » sur un bouton.

3) Degrés de liberté

Si un procédé est “correctement spécifié”, toutes les variables du procédé doivent pouvoir être déterminées en utilisant l'information fournie.

Les **variables**, incluent toutes les propriétés des courants de matière (débit total, composition, température et pression), tous les courants d'énergies ainsi que les caractéristiques des équipements (efficacité adiabatique des pompes, taux de conversion des réacteurs chimiques, efficacités des plateaux et pertes thermiques pour les colonnes à distiller,...).

Les variables dont les valeurs sont connues sont appelées « **variables de conception** », alors que celles calculées sont appelés « **variables d'état** ».

Le **nombre de degrés de liberté (ndl)** est égal au nombre de variables inconnues moins le nombre d'équations indépendantes pouvant être établies pour les calculer.

- Si **ndl = 0** le procédé est **spécifié correctement**.
- Si **ndl > 0** le procédé est **sous-spécifié** et **ndl** variables d'état doivent être spécifiées, donc changées en variables de conception.
- Si **ndl < 0** le procédé est **sur-spécifié** et **ndl** variables de conception doivent être transformées en variables d'état.

Les **équations** peuvent inclure des bilans de matière, des bilans énergétiques, des équations d'état, des relations d'équilibre de phases (équilibre thermique, équilibre mécanique), des équations de compression adiabatique, des équations d'équilibre chimique, des relations de séparation des composés, des équations de récupération de composé,...

Les **équations indépendantes** ce sont un ensemble d'équations dont aucune ne peut être obtenue par combinaisons algébriques des autres. Par exemple, si N composés sont impliqués dans une unité, alors N bilans de matière indépendants peuvent être écrits (un pour chaque composé). Cependant, le bilan de matière global ne peut pas être ajouté à cet ensemble, car il peut être dérivé en faisant la somme des bilans par composé.

5. Méthodes de simulation

- a. Simulation modulaire séquentielle
- b. Simulation basée sur les équations
- c. Simulation combinée

La plupart des simulateurs de procédés modernes utilisent la troisième méthode, mais on doit comprendre les premières deux méthodes afin de bien comprendre la méthode combinée.

a. Simulation modulaire séquentielle

Dans la simulation modulaire séquentielle, le diagramme du procédé (*process flowchart*) est dessiné en utilisant une série d'unités du procédé : agitateur, séparateur, unité de séparation « flash », colonne à distiller, réacteur à conversion fixe, échangeur de chaleur... Ces unités standards sont appelées « blocs », « modules » ou « unités de simulation ».

Un programme informatique, par module, prend les données des courants d'entrée et calcule les propriétés des courants de sortie. Ces calculs sont réalisés de gauche à droite, unité par unité, jusqu'à ce que toutes les variables soient calculées.

Si la base de conception implique un courant de sortie, plutôt qu'une entrée, alors les résultats du calcul doivent être supposés.

Il n'y a rien de magique dans les calculs exécutés dans chaque module. Ils impliquent simplement la résolution des équations de bilans de matière, de bilans d'énergie, et toutes les autres relations standards concernant cette unité en particulière.

Dans les modules plus complexes, tel qu'une séparation « flash », les relations d'équilibre sont ajoutées aux bilans de matière et énergétiques.

i. Systèmes cycliques et bloc de convergence

Si le procédé inclut des courants de recyclage, alors la simulation modulaire séquentielle décrite au-dessus ne fonctionnera pas, parce qu'il y a des courants d'alimentation, pour quelques unités, dont les propriétés dépendent des unités en aval qui n'ont pas été analysées.

Alors, un calcul itératif est exigé et les propriétés du courant d'entrée sont supposées. Une fois les calculs séquentiels accomplis, les propriétés calculées pour le courant de recyclage sont comparées à celles supposées. Si elles sont égales (avec une tolérance prédéfinie), alors les résultats sont acceptés. Sinon, des calculs complémentaires doivent être faits jusqu'à la convergence.

Sur le diagramme du procédé, on doit inclure une unité fictive pour le courant de recyclage, celui-ci est appelé « bloc de convergence » ou « module de recyclage ». Le courant choisi pour contenir le bloc de convergence est appelé « courant de glissement » et le meilleur courant à choisir est celui avec le moins de variables inconnues. Les estimations initiales pour le courant de glissement doivent être introduites dans le bloc de convergence.

Dans la méthode de « substitution consécutive », les valeurs supposées pour le courant de glissement sont remplacées lors de la deuxième itération par les valeurs calculées.

Cette méthode est lente et, afin d'accélérer la convergence, d'autres méthodes plus puissantes sont utilisées. La méthode d'accélération de Wegstein et la méthode de Newton sont les techniques d'itération les plus utilisées.

ii. Spécifications de conception

Pour la simulation modulaire séquentielle, il est supposé que les calculs sont exécutés de gauche à droite. Les propriétés du courant d'alimentation sont connues et les propriétés du courant de sortie sont calculées pour chaque unité.

Il est souvent nécessaire de spécifier une propriété d'un courant de sortie, par exemple la spécification du taux de récupération d'un composé dans un procédé de séparation, et de calculer les conditions des courants d'alimentation.

Ceci peut être fait en utilisant ce qu'on appelle les « spécifications de conception ». Pour cela, une boucle est créée dans le cycle des calculs par rapport à la propriété désirée pour le courant de sortie. Le bloc de convergence (*Adjust Module*) est utilisé pour ajuster le courant d'entrée, jusqu'à ce que le courant de sortie calculé soit égal à la valeur spécifiée.

b. Simulation basée sur les équations du procédé

Cette méthode implique le rassemblement de toutes les équations du procédé et la résolution simultanée pour calculer les variables inconnues.

Cette méthode est facile à visualiser et à programmer sur un ordinateur, mais il relève de l'exploit lorsqu'on est face à un procédé chimique complexe. Ceci est dû au fait que l'analyse des degrés de liberté devient extrêmement complexe.

Dans le développement des logiciels de simulation modernes, l'approche modulaire séquentielle est retenue de manière globale et la simulation basée sur les équations est utilisée pour analyser chaque bloc individuellement. Ainsi, on élimine beaucoup de boucles de convergence, nécessaires pour les spécifications de conception.

De manière simple, tout module spécifié correctement est calculé à partir des variables fournies (entrée ou sortie).

6. LOGICIELS de simulation des procédés

Il existe un très grand nombre de logiciels de simulation des procédés chimiques sur le marché.

Ci-après, on présente une liste non-exhaustive des logiciels les plus utilisés au niveau mondial :

<http://www.aspentec.com/> (Aspen)

<http://www.chemstations.net/> (Chemcad)

<http://www.winsim.com/> (DesignII)

<http://www.hyprotech.com/> (Hysys)

<http://www.ideas-simulation.com/home.php> (Ideas)

<http://www.rsi-france.com/> (Indiss)

<http://www.prosim.net/english.html> (Prosim)

<http://www.simsci-esscor.com/us/eng/default.htm> (ProII)

<http://www.rsi-france.com/> (Sim42)

Le logiciel dont nous disposons est le logiciel HYSYS de la société Hyprotech qui est une filiale du groupe Aspentech. Il existe deux versions du logiciel : HYSYS.Process (simulation à l'état stationnaire) et HYSYS.Plant (simulation dynamique).

On présente par la suite le logiciel ainsi qu'un exemple de simulation.

7. Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS:

1) Concepts de base du simulateur HYSYS :

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.

On présente ici les étapes nécessaires pour une simulation.

2) Choix des composés (*Components*)

Il existe plusieurs composés dans la bibliothèque du HYSYS et ils sont classés en groupes. Lorsqu'il est possible, les composés peuvent être trouvés en utilisant des filtres et ajoutés à la liste des composés du procédé à simuler.

Des difficultés peuvent se produire lorsque :

- a. le fluide ne peut pas être séparé en composés individuels, comme dans le cas du pétrole,
- b. le composé n'est pas dans la bibliothèque du logiciel. Dans ces cas, les difficultés peuvent souvent être surmontées en définissant un composé hypothétique, avec une quantité minimale de propriétés de base spécifiées par l'utilisateur. L'ensemble complet des propriétés pour le composé sera alors estimé par le logiciel. Dans ces cas, l'utilisateur doit être vigilant pour s'assurer que les composés se comportent correctement dans la simulation.

3) Les modèles thermodynamiques (*Property Packages*)

L'utilisateur doit sélectionner le modèle thermodynamique à utiliser pour calculer les propriétés de mélange (masse volumique, enthalpie,...) ainsi que pour calculer l'équilibre de phases dans les courants et dans les unités de séparation.

Le modèle le plus simple suppose un comportement de gaz idéal pour la phase gazeuse et un comportement de solution idéal pour la phase liquide. Donc, on utilise la loi de Raoult pour les calculs de l'équilibre de phases.

Dans HYSYS, ce modèle est appelé « Antoine », parce qu'il utilise l'équation d'Antoine pour le calcul des pressions de vapeur. Les propriétés de mélange pour le liquide sont calculées à partir des moyennes des propriétés individuelles.

Pour les mélanges d'hydrocarbures légers, les équations d'état, telle que celle de Peng-Robinson, ou celle de Soave-Redlich-Kwong ou une méthode d'états correspondants comme celle de Lee-Kesler Plocker, sont utilisées couramment.

Celles-ci peuvent être trouvées à l'aide du filtre EOS (*Equations of State*).

Pour des composés présentant un caractère de solution non-idéale (i.e. éthanol + eau), un modèle de type « loi de Raoult modifiée » doit être utilisé. Ceux-ci sont appelés « modèles à coefficient d'activité ». Ils peuvent être trouvés avec le filtre « *Activity Models* ». Quelques exemples sont les modèles NRTL et UNIQUAC.

Il existe d'autres modèles spéciaux dans HYSYS, notamment pour estimer les propriétés de l'eau (y compris en phase vapeur) et pour les électrolytes.

4) Les diagrammes du procédé (PFD – Process Flow Diagram)

La base d'une simulation est le développement du PFD. Ceci est fait en sélectionnant des unités dans la palette d'objets et en les déposant sur la feuille du procédé. De même, tout courant de matière et d'énergie doit être placé sur le PFD.

Chaque courant d'entrée ou de sortie est connecté à une unité. Les courants et les unités sont nommés et ordonnés sur le PFD afin de faciliter la compréhension du diagramme du procédé.

Les calculs sont exécutés successivement de gauche à droite, alors la procédure consiste à définir les courants d'alimentation (sur le côté gauche des unités).

Ensuite, introduire autant de spécifications que nécessaires pour la première unité rencontrée, afin de pouvoir la calculer. Cette procédure est valable pour toutes les unités.

S'il existe des courants de recyclage ou des spécifications ne pouvant pas être calculées directement par le logiciel avec la procédure normale, on doit ajouter des modules logiques au PFD. Ceux-ci incluent le « *Recycle Module* », le « *Set Module* » et le « *Adjust Module* ».

5) Réalisation par HYSYS

Pour réaliser une simulation en HYSYS, les pas suivants sont nécessaires :

1. Choix des composés
2. Sélection d'un modèle thermodynamique
3. Construction du PFD
4. Spécification des courants et des unités
5. Exécution du programme de simulation
6. Interprétation des résultats

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 HYSYS [HYSYS ver 3.2] :

• **« *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 « FluidPackage ».

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* » (PFD), 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 HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.

- **« Property view » :**

Il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant)

- **« Simulation Case »**

(Fichier de simulation) : c'est l'ensemble des « Fluid Packages », «Flowsheets » et «Flowsheet Elements » qui constituent le modèle.

6) Environnement de simulation:

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

- **Environnement « Basis Manager »:**

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

- **Environnement « Oil Characterization »:**

Il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.

- **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.

- **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).

- **Environnement « Column »:**

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

Process flowsheet diagram
flowsheet diagram

Workbook

Desktop

The screenshot displays the HYSYS 3.2 software interface. The main window is titled 'EXP FINALE - HYSYS 3.2'. It features a menu bar (File, Edit, Simulation, Flowsheet, Workbook, Tools, Window, Help) and a toolbar with various icons. The interface is divided into several panes:

- PFD - Case (Main):** Shows a complex process flowsheet diagram with various units, streams, and equipment.
- Workbook - Case (Main):** Displays a data table with the following content:

Name	2	9	17	8
Vapour Fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Temperature [C]	107.2	107.2	107.2	107.2
Pressure [bar]	22.10	22.10	22.10	22.10
Molar Flow [kgmole/h]	5.349e+004	1.783e+004	1.783e+004	1.783e+004
Mass Flow [kg/h]	1.804e+006	6.013e+005	6.013e+005	6.013e+005
Liquid Volume Flow [m3/h]	4097	1366	1366	1366
Heat Flow [kcal/h]	-1.080e+009	-3.601e+008	-3.601e+008	-3.601e+008

Name	5	6	5-2	4-2
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.8545
Temperature [C]	29.00	66.42	29.00	38.83
Pressure [bar]	2.500	2.493	2.500	22.09
Molar Flow [kgmole/h]	4.365e+004	4.365e+004	4.365e+004	1.783e+004
- Envelope: Envelope Utility-2:** Shows a performance plot of Pressure (bar) versus an unlabeled x-axis. The plot contains a red curve and a blue curve. The plot area includes a 'Performance' section with 'Plots' and 'Table' options, and a 'Curves' section with 'Quality 1', 'Quality 2', and 'Hydrate' settings. Below the plot are 'Envelope Type' options (PT, TV, PV, TH, PH, TS) and a 'Clear' button.

At the bottom of the interface, there is a status bar with the text 'Optional Info : OptV100 -- No Solved' and 'Completed.'.

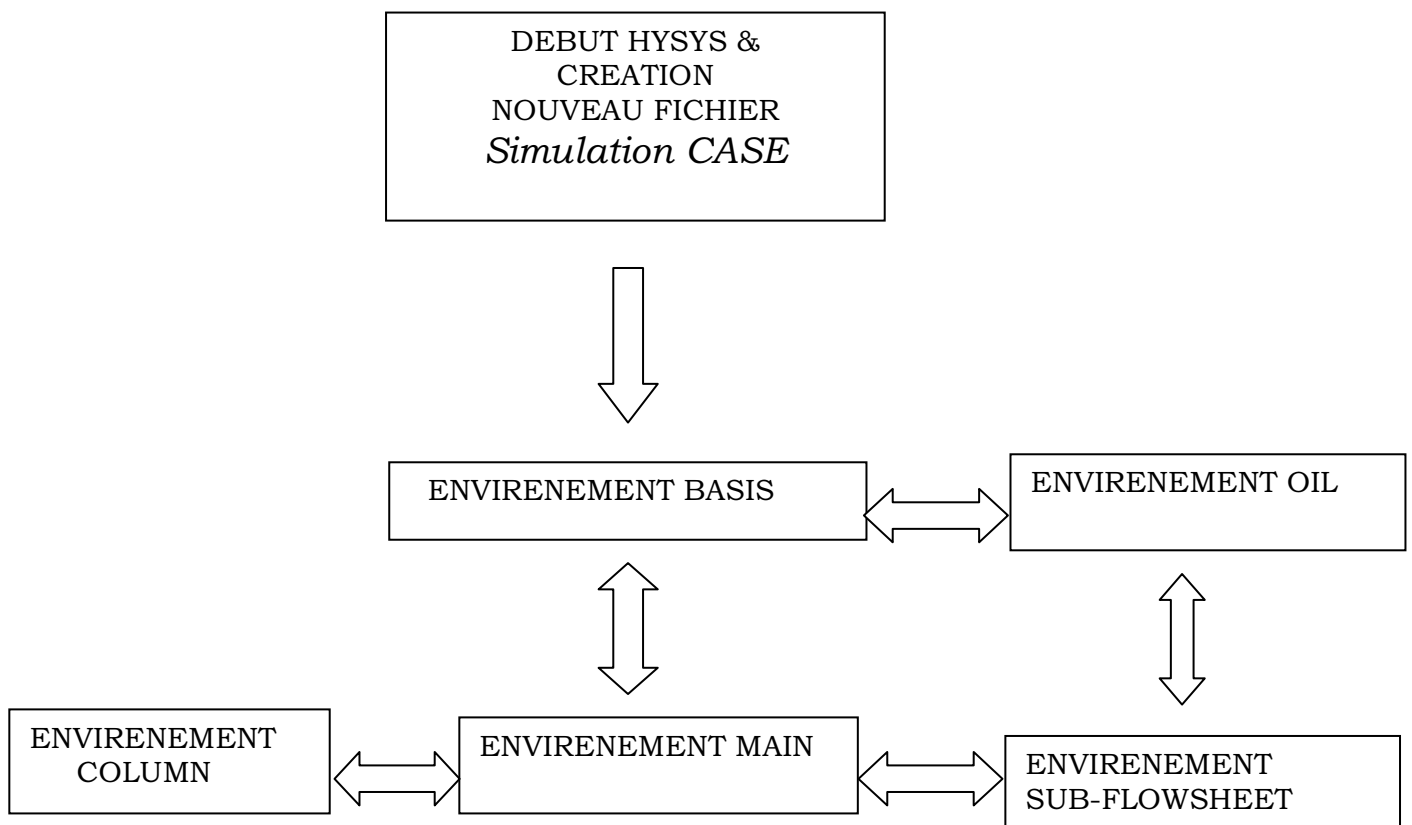
Envelope (Courbe)

Interface HYSYS montrant quelques vocabulaires qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle

7. Caractéristiques principales de HYSYS:

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

- (The Integrated Engineering Environment) : 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 HYSYS : HYSYS contient un Internal Macro Engine qui supporte la même syntaxe que Microsoft Visual Basic.
On peut automatiser différentes tâches dans HYSYS sans avoir besoin d'un autre programme.



Environnements de développement dans HYSYS

8. Caractéristiques de Réalisation des calculs « HYSYS » :

- Gestion des événements (Event Driven): 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.

9. Conclusion :

Ce chapitre présente un aperçu sur la modélisation et la simulation des procédés, principe de fonctionnement des simulateurs de procédés et leur rôle dans le domaine d'engineering, ainsi qu'une brève explication sur la manière dont HYSYS® procède.

CHAPITRE 5

MODÉLISATION DU RÉACTEUR DE SYNTHÈSE DE MÉTHANOL

1. Introduction

Le but de la modélisation des systèmes chimiques est de pouvoir, au moyen de modèles mathématiques, représenter le comportement de ces systèmes.

La capacité des modèles de simulation à reproduire le plus exactement possible un comportement est lié à l'ensemble des hypothèses effectuées pour établir ces modèles.

En génie chimique, la modélisation des opérations unitaires s'articule sur trois types d'équations, que sont les équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement [44, 45]. La performance d'un système catalytique hétérogène dépend en grande partie des caractéristiques du solide, dont l'élément important sur lequel seront appliquées les équations de conservation est la particule du catalyseur et son milieu adjacent.

Les équations sont appliquées sur les deux phases fluide et solide. [46]

Les modèles de réacteurs sont utilisés dans la conception, l'exploitation et l'optimisation des réacteurs industriels. La Fiabilité des modèles mathématiques et les techniques mathématiques sont les facteurs clés pour la conception de nouveaux équipements efficaces et l'optimisation de celles déjà existantes. [47]

Aujourd'hui, presque tous les modèles mathématiques fiables pour la pétrochimie et du pétrole lignes d'équipement de raffinage et de production sont également des modèles informatiques, la complexité du processus rend les modèles résolubles que par l'utilisation des ordinateurs modernes.

Grâce à l'utilisation de tels modèles, différents équipements, et des variations dans la technologie des processus peut-il examinés et optimisés afin d'assurer le débit nécessaire à un minimum de frais par unité de production.

2. Classification générale des modèles de réacteur

de nombreux ouvrages sur la modélisation du réacteur ont été publiés en particulier pour les réacteurs à lit fixe Cresswell 1968, Deasch et Froment 1971, Froment 1972, Varma 1981, Paterson et Carberry, 1983, el Westerterp au 1984, Pereira et Lemcoff, 1984, Fogler 1986, Trop 1989. [47]

La classification la plus acceptée des modèles de réacteur à lit fixe a été proposée par Froment. Dans celle-ci, les modèles sont groupés en deux grandes catégories que sont les modèles pseudo-homogènes et les modèles hétérogènes.

1) Modèle hétérogène

Dans le modèle hétérogène les réactions sont considérées rapides et ayant un effet thermique important. Donc, il est nécessaire de distinguer entre les conditions du fluide, sur la surface et à l'intérieur de la particule du catalyseur.

Ainsi, les équations de conservation de masse et l'énergie sont écrites séparément pour les phases liquide et solide.

Ces équations sont reliées entre eux par le transport de masse et de chaleur entre les phases. Le système réactionnel de synthèse de méthanol est hétérogène et les réactions sont considérées rapides et ayant un effet thermique important. Donc, il est nécessaire de distinguer entre les conditions du fluide, sur la surface et à l'intérieur de la particule du catalyseur.

La catégorie du modèle pour la synthèse du méthanol est classée parmi la famille des modèles hétérogènes à gradient interne et externe.

Le modèle mathématique à l'état stationnaire et négligeant la dispersion axiale est donné par les équations suivantes pour un système réactionnel de N_c constituants et de N_r réactions [48, 49, 50].

a-Phase fluide

L'équation de conservation de masse [48] :

$$\frac{d(uC)_i}{dz} = k_{gi} a_v (C_i - C_{iS}^S)$$

L'équation de conservation d'énergie pour un fonctionnement adiabatique:

$$u \rho_g C_p \frac{dT}{dz} = h a_v (T_S^S - T)$$

L'équation de quantité de mouvement s'écrit :

$$\frac{dP_t}{dz} = -f \frac{\rho_g u^2}{d_p}$$

Où f est un facteur de frottement qui est calculé à partir de corrélations, ces dernières pouvant se mettre sous la forme suivante [48, 49]

$$f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^2} \left(a + b \frac{1 - \varepsilon}{Re} \right)$$

b-Phase solide

L'équation de conservation de masse

$$\frac{D_{ei}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_i}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{Nr} v_{ij} R_j$$

Et l'équation de conservation d'énergie :

$$\frac{\lambda_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{Nr} R_j (-\Delta H_j)$$

2) Modèle pseudo homogène

Suite à la complexité de la géométrie des pores du catalyseur, la modélisation acceptable de ce système nécessite l'utilisation d'un modèle simplifié des propriétés physico-chimiques de la particule du catalyseur.

Ceci est réalisé en considérant que le solide est un corps pseudo homogène où la structure poreuse est considérée globalement et les transferts de matière et de chaleur sont décrits par un coefficient apparent ou effectif D_e [51, 52].

Le coefficient de diffusion est donné par la relation suivante :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D}{\tau}$$

τ : est la tortuosité qui varie de 2 à 10 ;

ε_p : est la fraction de vide de la particule.

Lorsque les pores sont relativement larges et la pression est élevée, le coefficient de diffusion (D) sera équivalent à celui de la diffusion en phase homogène (D_{im}). Il peut être estimé à partir des corrélations relatives à la diffusion moléculaire [53,54].

L'évaluation de la diffusion à l'intérieur de la particule de catalyseur est exprimée souvent par le calcul du facteur d'efficacité de diffusion.

Il est défini comme le rapport de la vitesse de réaction à l'intérieur de la particule avec les limitations de diffusion à la vitesse de réaction intrinsèque.

Pour un système réactionnel de N_r réactions, nous utilisons la notion du facteur d'efficacité pour chaque réaction (η_j), ce facteur revêt la forme mathématique suivante :

$$\eta_j = \frac{\int R_j \rho_P \left(\frac{dV}{V_P} \right)}{R_{bj} \rho_P}$$

où l'intégration est sur le volume V_P de la particule, V est le volume élémentaire considéré, R_j est la vitesse à l'intérieur de la particule et R_{bj} est la vitesse au sein du fluide pour la réaction j .

De cette équation, la vitesse de la réaction globale à l'intérieur de la particule peut être obtenue en multipliant la vitesse calculée aux conditions de la phase fluide par son facteur d'efficacité. En utilisant la vitesse corrigée dans les bilans de la phase fluide, les équations de conservation sont données ci-dessous en utilisant le facteur d'efficacité.

$$\frac{d(u C_i)}{dz} = \sum_{j=1}^{N_r} \eta_j R_{bj} \rho_b$$

$$u \rho_g C_P \frac{dT}{dz} = \sum_{j=1}^{N_r} \eta_j R_{bj} (-\Delta H_j) \rho_b$$

Les modèles pseudo-homogènes sont les plus simples à utiliser dans la modélisation des réacteurs catalytique lit fixe, L'hypothèse de base consiste que le réacteur peut être décrit comme une entité d'une seule phase.

En fait, deux phases sont présentes : la phase du catalyseur solide et la phase gazeuse en totalité. En d'autres termes, ce modèle suppose que toute la surface du catalyseur est totalement exposée aux conditions en bloc et ayant les mêmes conditions que le fluide en masse, ceci peut être décrit par les variables de la phase gazeuse (température, concentration, pression).

Le modèle pseudo-homogène le plus simple est le modèle unidimensionnel à écoulement piston, dans lequel le fluide est supposé se déplacer comme un bouchon dans le tube du réacteur.

Le réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew est constitué de quatre lits catalytiques, adiabatiques et superposés. Entre chaque lit, il est prévu une injection de gaz de synthèse frais pour refroidir les réactifs.

La modélisation de ce système nécessite l'utilisation d'un modèle simple, unidimensionnelle, pseudo homogène, non-isotherme, réacteur à écoulement piston (PER),

Ceci est réalisé en considérant que chaque lit catalytique est représenté par un petit réacteur à écoulement piston.

3. MODEL CINETIQUE

Les trois réactions principales pour la formation du méthanol à partir du gaz de synthèse se composent de l'hydrogénation de la CO, de l'hydrogénation du CO₂ et de la réaction Water-gas.



Le tableau ci-dessous montre les données d'équilibre pour les réactions de formation du méthanol :

Température (K)	Conversion du CO	Pression (bar)			Conversion du CO ₂		
		100	300	500	10	100	300
525	0.524	0.769	0.951	0.035	0.052	0.189	
575	0.174	0.440	0.825	0.064	0.081	0.187	
625	0.027	0.145	0.600	0.100	0.127	0.223	
675	0.015	0.017	0.310	0.168	0.186	0.260	

De nombreuses études ont été réalisées sur le processus de synthèse de méthanol.

Les théories cinétiques les plus admises sont ceux de Vanden Bussche et Froment (1996), qui sont basés sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. [55,56]

Dans ce modèle cinétique deux réactions sont indépendantes (Hydrogénation de dioxyde de carbone et la réaction de conversion inverse eau-gaz)

Ce modèle est basé sur la conversion du gaz de synthèse sur un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al₂O₃ et tient compte de l'hydrogénation du CO₂ pour l'obtention du méthanol ainsi que la réaction gaz à l'eau (Water Gas Shift) selon les réactions suivantes :



$$r_1 = \frac{k_d P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} \left(1 - \left(\frac{1}{K_1^{\text{eq}}}\right) (P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2})\right)}{\left(1 + \frac{k_c P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + k_a \sqrt{P_{\text{H}_2}} + k_b P_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3}$$



$$r_2 = \frac{k_e P_{\text{CO}_2} (1 - K_2^{\text{eq}} (P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} / P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}))}{1 + k_c P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} + k_a \sqrt{P_{\text{H}_2}} + k_b P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Cinétiques et les constantes d'équilibre

$k = A \exp (B / R_g T)$	A	B
k_a (bar ^{-1/2})	0.499	17197
k_b (bar ⁻¹)	6.62e-11	124119
k_c	3453.38	-
k_d (mol/kg s bar ²)	1.07	36696
k_e (mol/kg s bar)	1.22e-10	-94765
$K^{\text{eq}} = 10^{(A/T - B)}$	A	B
K^{eq}_1 (bar ⁻²)	3066	10.592
K^{eq}_2	2073	2.029

La production de méthanol à partir de gaz de synthèse est simulée à l'aide du simulateur HYSYS

Le paquet Peng Robinson fluide a été choisi comme modèle thermodynamique.

4. Choix du modèle d'équation d'état (fluide package) :

Pour des applications pétrolières, gazières et pétrochimiques, le Peng-Robinson EOS(PR) est généralement le paquet bien recommandé. Cette équation est considérée adéquate pour le calcul d'équilibre liquide-vapeur 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, biphasique ou un système à trois phases avec haut degré d'efficacité et de précision, et est applicable sur une grande gamme de conditions. [57]

Pour l'étude des propriétés des gaz réel ou des mélanges les plus complexes, il existe des équations d'état qui relie les paramètres d'équilibre du système particulièrement dans le domaine des hydrocarbures.

On sait que le modèle des gaz idéaux est caractérisé on variables molaires par la loi :

$$PV = nRT.$$

Cette dernière n'est pas valable pour les gaz réels pour cela on utilise le plus souvent un diagramme thermodynamique, un tableau de propriétés thermodynamiques, ou un jeu d'équations d'état couvrant les diverses zones de pression et température nécessaires. De nombreuses équations d'état ont été proposées et continuent d'être mises au point. Parmi ces équations on cite : l'équation **Peng Robinson**, l'équation de **Redlich Kwong**, et celle de **Lee Kesler Plocker** ...etc.

L'équation d'état généralement utilisée dans le cas des hydrocarbures est Peng Robinson qui s'écrira :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Ou P : la pression du système

T : la température

V : le volume molaire du gaz

On y reconnaît un terme de répulsion, qui prend en compte le volume propre des molécules à l'aide du paramètre b , ou covolume, d'une part, et un terme d'attraction, ou pression interne, qui est exprimé par le paramètre a .

Les équations de Peng-Robinson (PR) et de Soave-Redlich-Kwong (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage, traitement du gaz et la simulation des procédés industriels des hydrocarbures et réservoirs. [58]

Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique), un temps de simulation relativement court et surtout qu'elles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés.

Par ailleurs, ces équations présentent d'importantes limitations. Par exemple, les densités liquides ne sont pas correctement évaluées, les paramètres ne sont pas adéquats pour les autres fluides non hydrocarbures, notamment les fluides polaires. De plus, quelles que soient les modifications apportées, il apparaît impossible de représenter de manière satisfaisante la région critique.

5. SIMULATION DU RÉACTEUR

Le réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew est constitué de quatre lits catalytiques, adiabatiques et superposés.

Entre chaque lit, il est prévu une injection de gaz de synthèse frais pour refroidir les réactifs.

Suite à la complexité des réacteurs catalytiques hétérogènes, la modélisation de ce système nécessite l'utilisation d'un modèle simple, unidimensionnelle, pseudo homogène, non-isotherme, réacteur à écoulement piston (PER),

Ceci est réalisé en considérant que chaque lit catalytique est représenté par un petit réacteur à écoulement piston.

La production de méthanol à partir de gaz de synthèse est simulée à l'aide HYSYS avec le paquet Peng Robinson fluide.

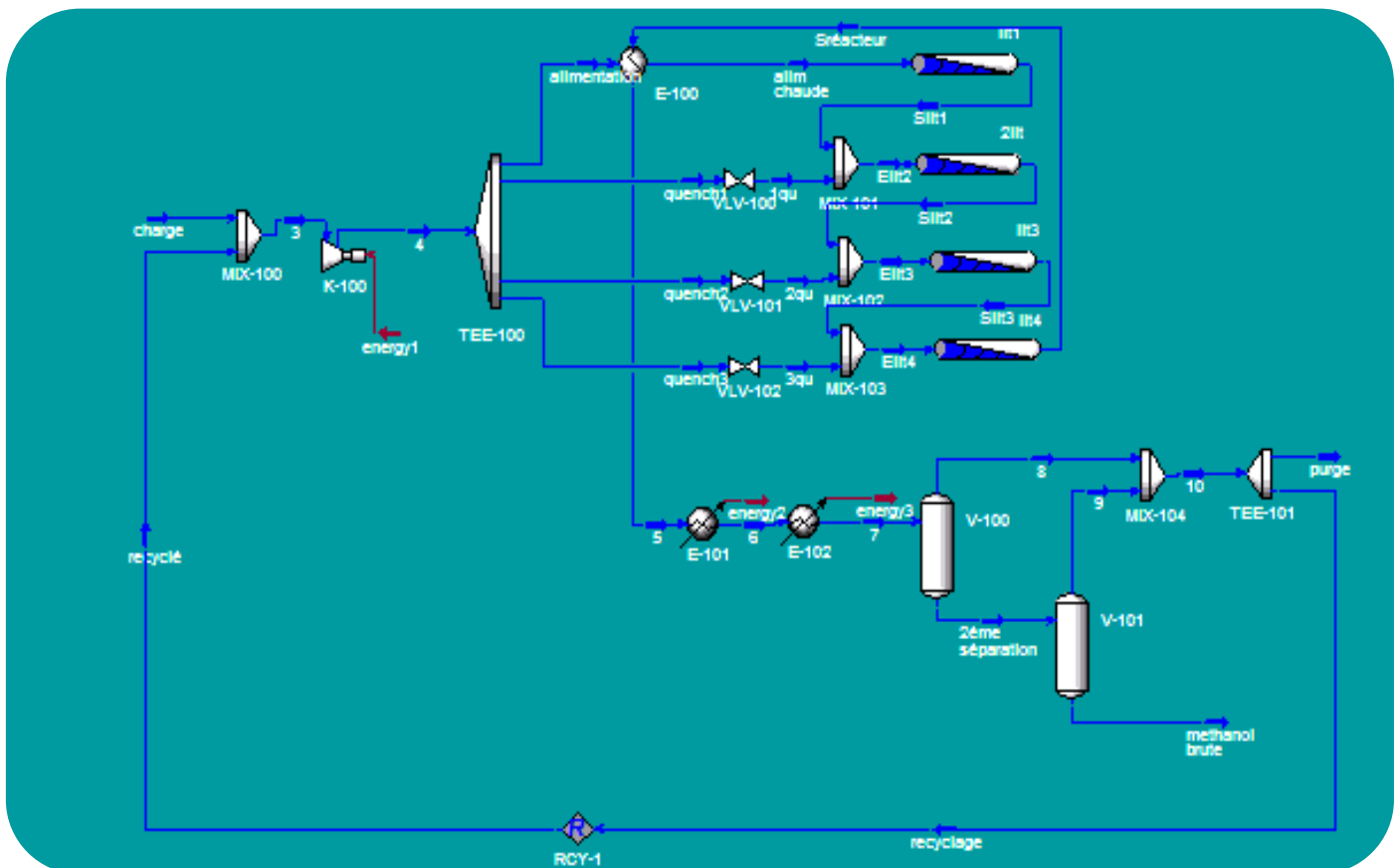
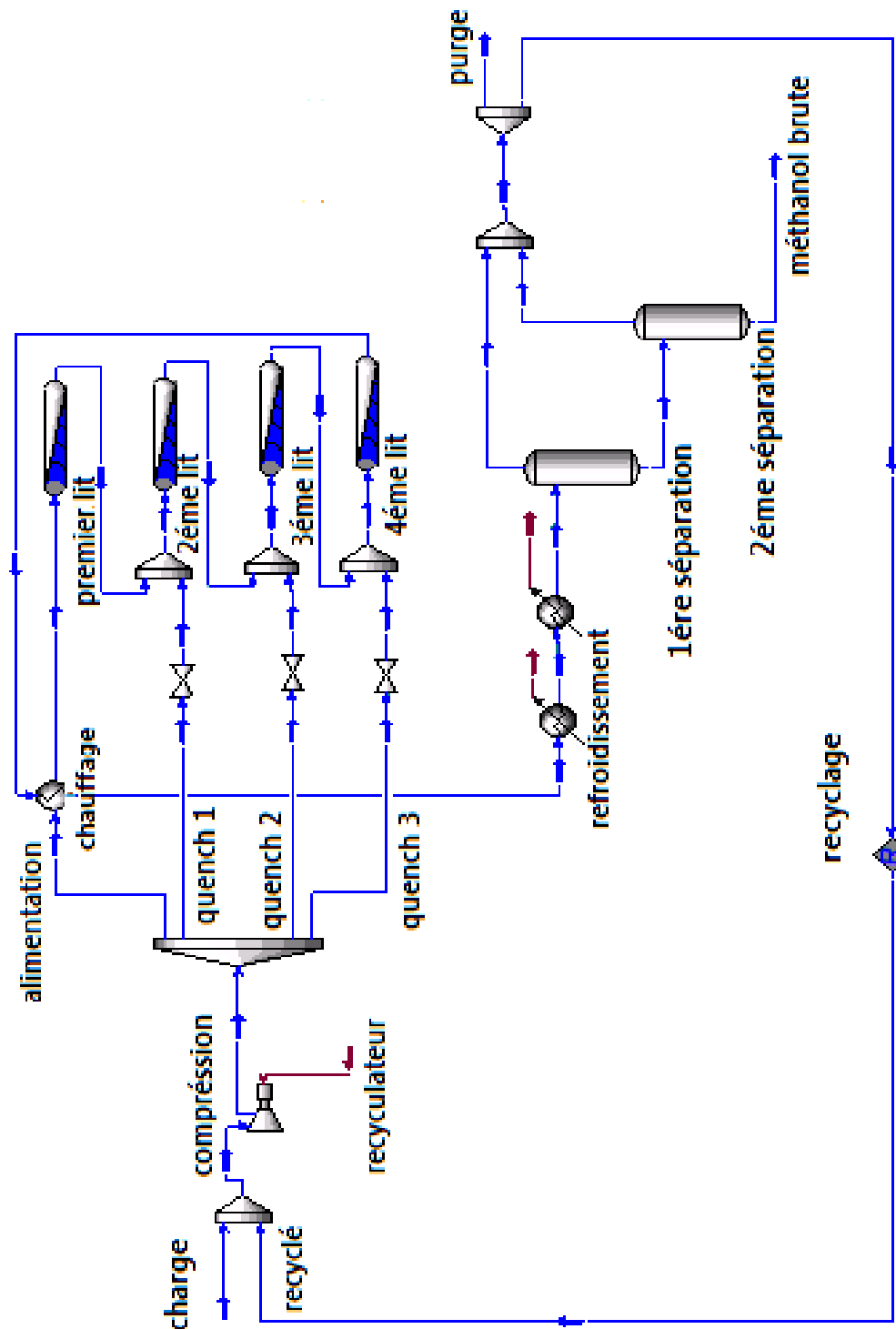


Fig.1.PFD SYNTHÈSE DU METHANOL



PFD SYNTHÈSE DU METHANOL

- Pour réaliser la simulation du réacteur de synthèse de méthanol par le simulateur HYSYS il est nécessaire de passer par les étapes suivantes :

1- Introduction des compositions :

Au début il faut designer à HYSYS la composition chimique des fluides qu'on veut utiliser dans le cycle.

Dans notre cas il faut définir la composition du gaz de synthèse compressé et le gaz recyclé

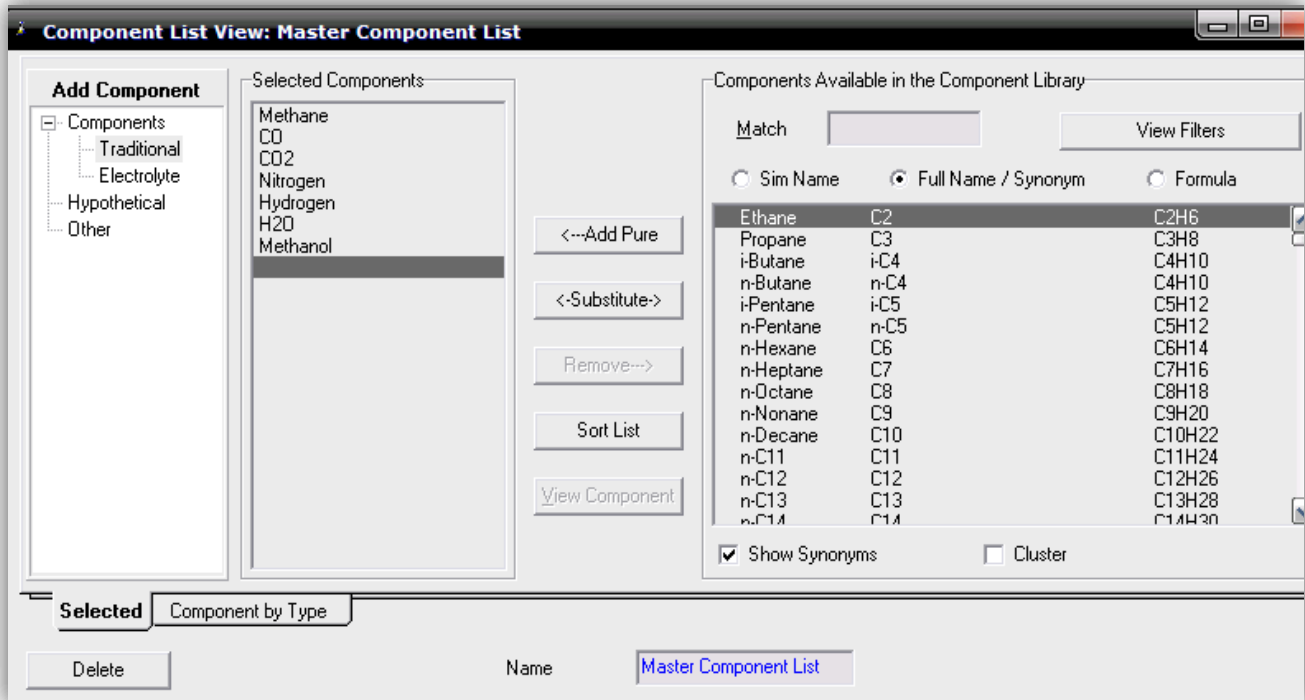


Fig.2. Liste des composons chimiques

2- Propriété thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques (facteur de compressibilité et les écarts enthalpiques) sont calculées par l'équation d'état thermodynamique de

Peng Robinson

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$$

Avec

$$b = 0.0778 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

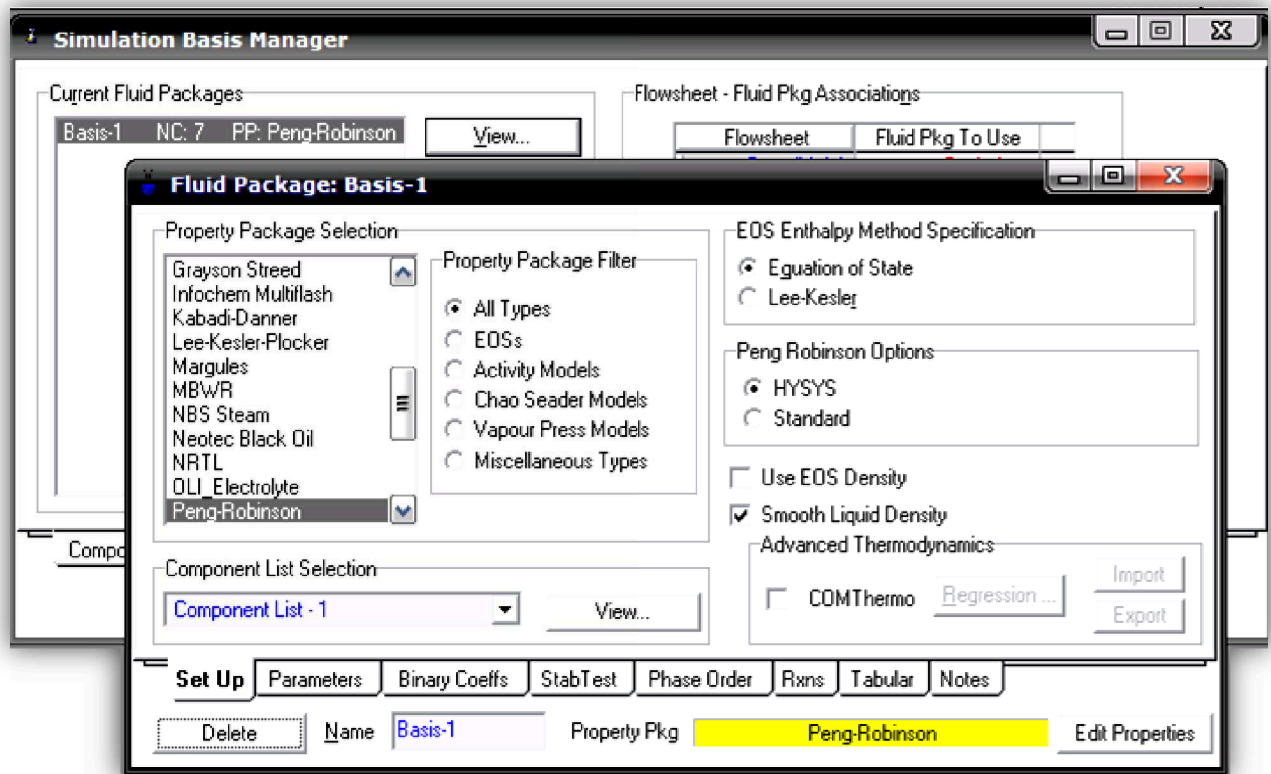


Fig.3. Choix de l'équation d'état pour le modèle

3- Réaction chimiques

Réaction Catalytique hétérogène

HYSYS fournit une théorie cinétique des réactions catalytique hétérogène pour décrire le taux de réactions catalytiques impliquant le catalyseur solide

L'équation de taux est exprimée sous la forme générale selon Yang et Hougen (1950) :

$$-r = \frac{(kinetic\ term)(potential\ term)}{adsorption\ term}$$

Cette formule comprend Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal et Mars-van Krevelen etc.

Puisque ces types de réactions impliquent réaction de surface ainsi que l'adsorption (et de désorption) des réactifs et des produits,

L'expression de la vitesse résultante sera fortement dépendante du mécanisme de la réaction.

Première réaction :

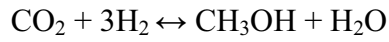


Fig.4. constantes d'équilibre de la première réaction

Deuxième réaction

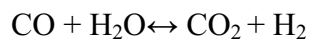


Fig.5. constantes d'équilibre de la deuxième réaction

4- Composants du procédé

1) Alimentation

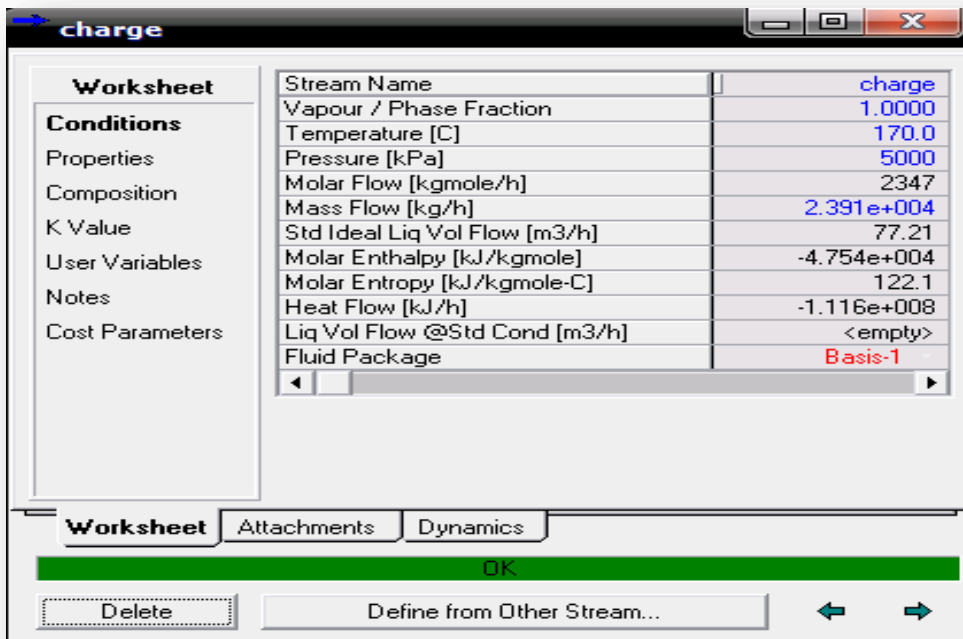
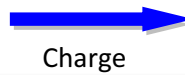


Fig. 6. Paramètres du Flux d'alimentation

La composition est en fraction Molaire

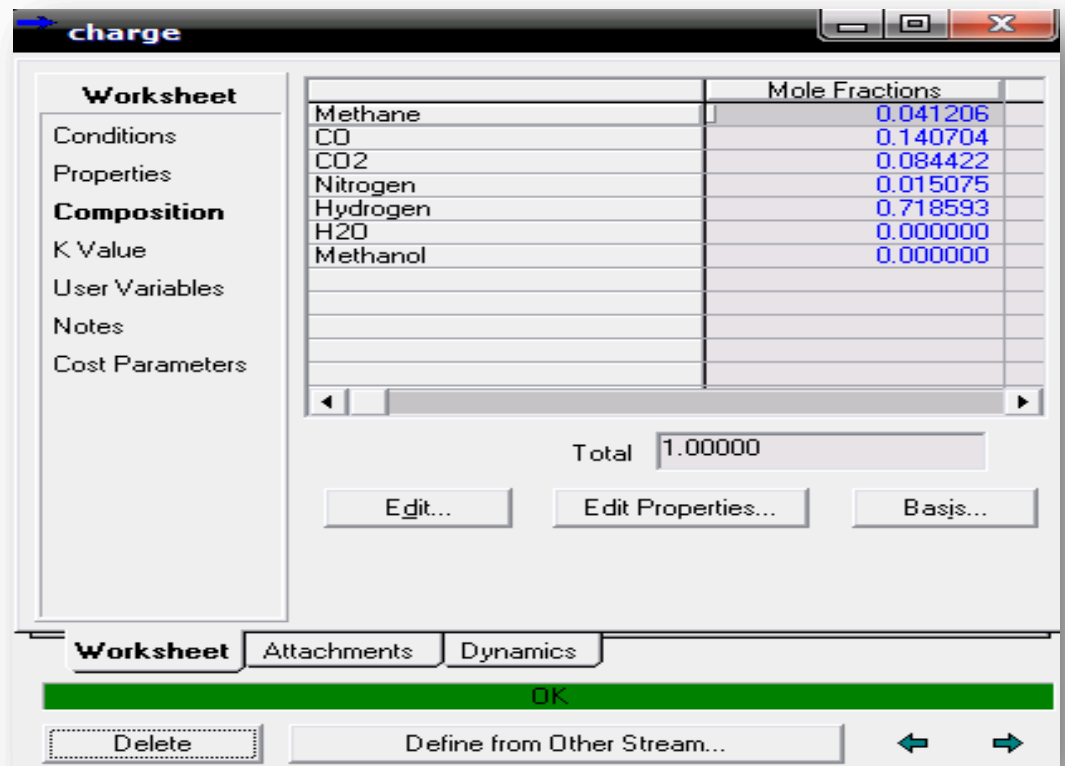


Fig. 7. Composition du Flux d'alimentation

2) Flux recyclé

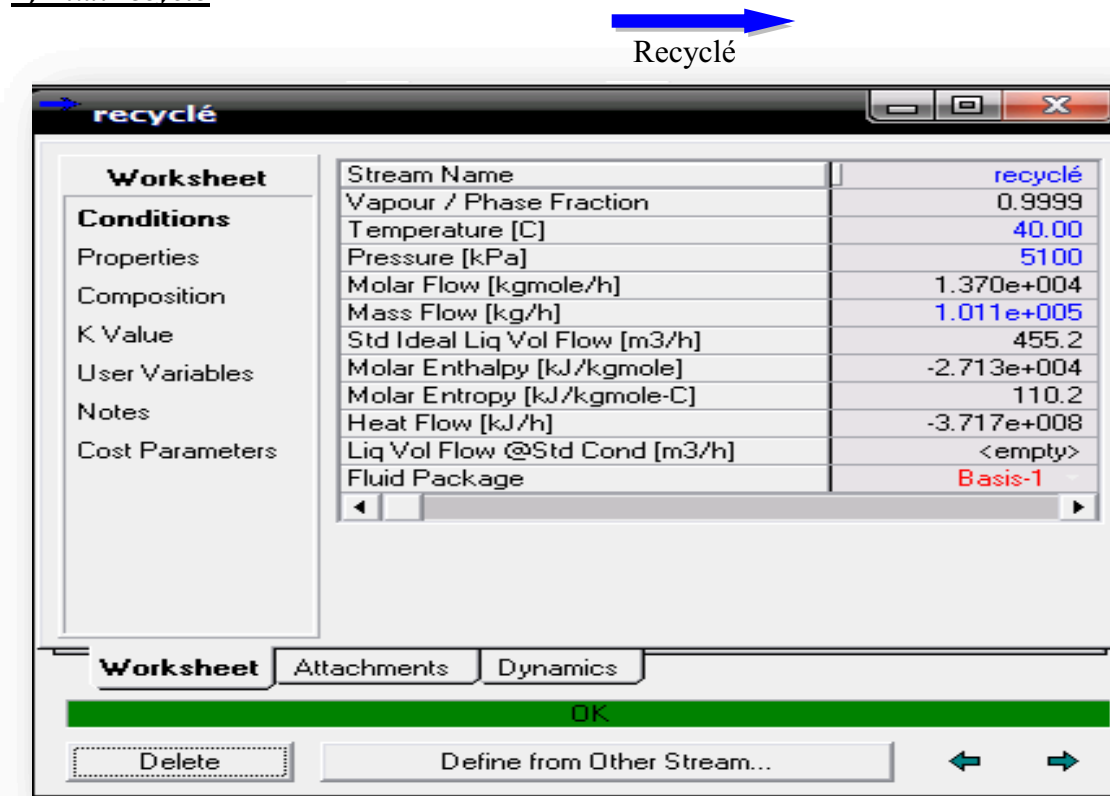


Fig. 8. Paramètres du Flux recyclé

La composition est en fraction Molaire

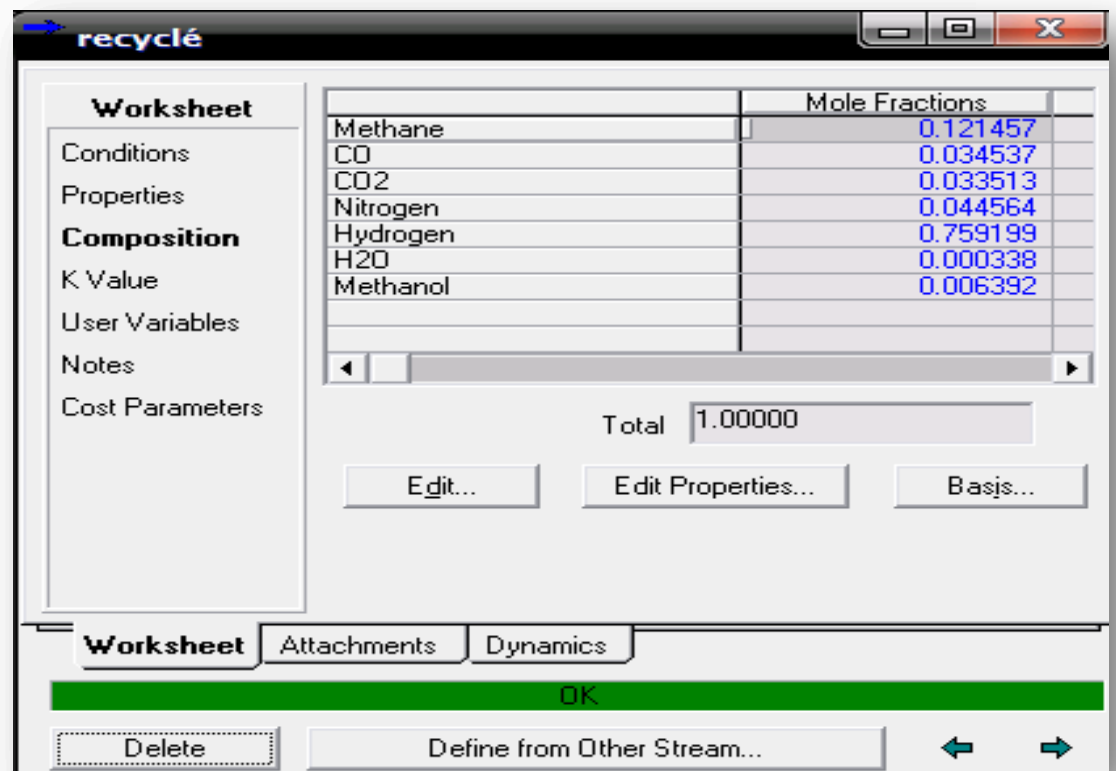
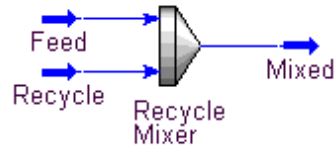


Fig.9. Composition du Flux recyclé

3) Mixeur :



Le rôle du Mixeur est de mélanger les fluides d'alimentation et de recyclage afin de les faire sortir dans les mêmes conditions de température et de pression, par une seule sortie vers le recycleur.

Les paramètres de fonctionnement entrée-sortie du Mixeur sont donnés au tableau ci dessous:

	charge	recyclé	3
Vapour	1.0000	0.9999	1.0000
Temperature [C]	170.0	40.00	58.88
Pressure [kPa]	5000	5100	5000
Molar Flow [kgmole/h]	2347	1.370e+004	1.605e+004
Mass Flow [kg/h]	2.391e+004	1.011e+005	1.250e+005
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	77.21	455.2	532.4
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-4.754e+004	-2.713e+004	-3.011e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	122.1	110.2	112.5
Heat Flow [kJ/h]	-1.116e+008	-3.717e+008	-4.832e+008

Fig. 10. Paramètres d'entrée-sortie du Mixeur

Les compositions
Sont en fraction
Molaire

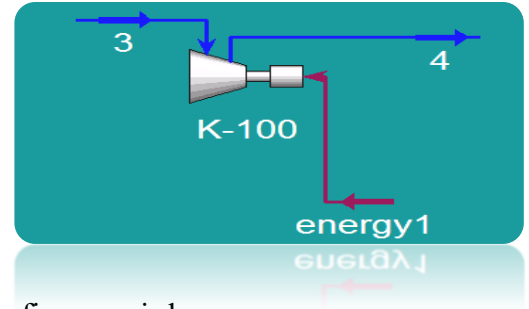
	charge	recyclé	3
Methane	0.0412	0.1215	0.1097
CO	0.1407	0.0345	0.0501
CO2	0.0844	0.0335	0.0410
Nitrogen	0.0151	0.0446	0.0403
Hydrogen	0.7186	0.7592	0.7533
H2O	0.0000	0.0003	0.0003
Methanol	0.0000	0.0064	0.0055

Fig. 11. Compositions d'entrée-sortie du Mixeur

4) compresseur de recyclage

La pression du flux recyclé est inférieure à celle du flux d'alimentation, donc nous avons besoin d'un compresseur. Le mélange passe dans un recirculateur (K402) où il est comprimé à une pression de 52 bars

Les paramètres d'entrée-sortie de ce compresseur sont donnés en figures ci-dessous



Efficiency

Adiabatic Efficiency	75.000
Polytropic Efficiency	75.136

Duty
654.166 kW

Operating Mode

Centrifugal Reciprocating

MW Operation Mode

Single MW Multiple MW

Fig. 12. Les Paramètres du compresseur de recyclage

Worksheet		3	4	energy1
Conditions	Name			
	Vapour	1.0000	1.0000	<empty>
	Temperature [C]	58.88	63.73	<empty>
	Pressure [kPa]	5000	5200	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]	1.605e+004	1.605e+004	<empty>
	Mass Flow [kg/h]	1.250e+005	1.250e+005	<empty>
	LiqVol Flow [m3/h]	532.4	532.4	<empty>
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.011e+004	-2.997e+004	<empty>
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	112.5	112.6	<empty>
	Heat Flow [kJ/h]	-4.832e+008	-4.809e+008	2.355e+006

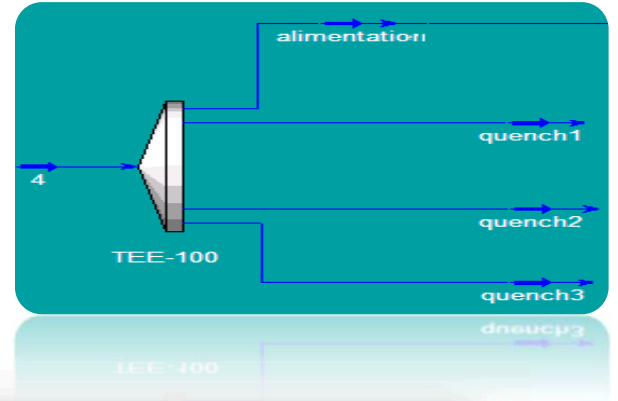
Design Rating **Worksheet** Performance Dynamics

Delete OK Ignored

Fig. 13. Paramètres d'entrée-sortie du compresseur

5) TEE Séparateur

Le gaz comprimé est séparé en gaz d'alimentation et gaz frais (gaz de quench) pour refroidir les réactifs.



The screenshot displays two overlapping windows for the TEE-100 component. The top window shows the 'Design' tab with the following settings:

- Name: TEE-100
- Inlet: 4
- Fluid Package: Basis-1
- Outlets: alimentation, quenche1, quenche2, quenche3, << Stream >>

The bottom window shows the 'Design' tab with a 'Splits' table:

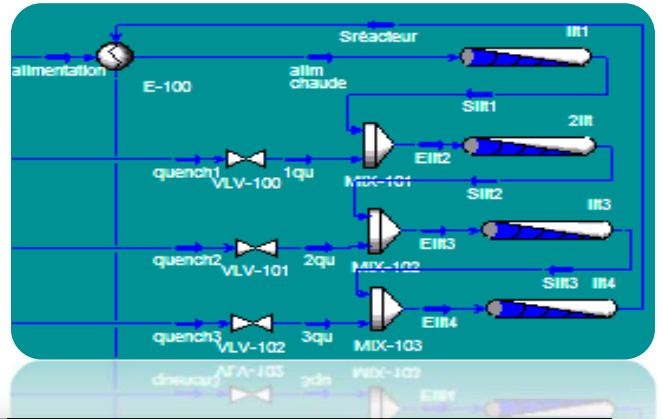
	Flow Ratios
alimentation	0.700
quenche1	0.100
quenche2	0.100
quenche3	0.100

Fig. 14. Paramètres du séparateur

7) REACTEUR

Le réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew est constitué de quatre lits catalytiques, adiabatiques et superposés.

Entre chaque lit, il est prévu une injection de gaz de synthèse frais pour refroidir les réactifs



A-Premier lit

lit1 - Global Rxn Set

Worksheet		Name	alim chaude	Slt1
Conditions		Vapour	1.0000	1.0000
Properties		Temperature [C]	240.0	284.5
Composition		Pressure [kPa]	5200	5200
PF Specs		Molar Flow [kgmole/h]	1.123e+004	1.082e+004
		Mass Flow [kg/h]	8.752e+004	8.752e+004
		Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	372.7	358.4
		Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.443e+004	-2.537e+004
		Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	125.8	130.0
		Heat Flow [kJ/h]	-2.744e+008	-2.744e+008

Design Reactions Rating **Worksheet** Performance Dynamics

Delete OK

Fig. 16. Paramètres d'entrée-sortie du premier lit

lit1 - Global Rxn Set

Worksheet		alim chaude	Slt1
Conditions		Methane	0.1097
Properties		CO	0.0501
Composition		CO2	0.0410
PF Specs		Nitrogen	0.0403
		Hydrogen	0.7533
		H2O	0.0003
		Methanol	0.0055
			0.0249

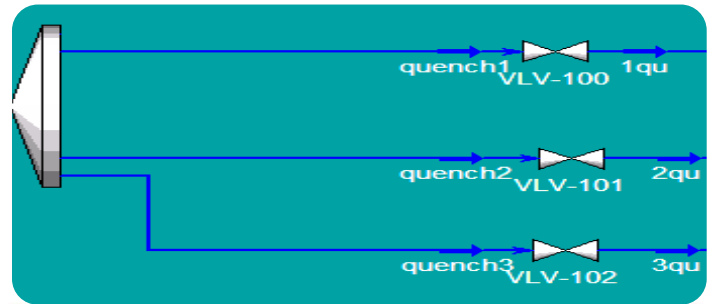
Design Reactions Rating **Worksheet** Performance Dynamics

Delete OK Ignored

Fig. 17. Compositions d'entrée-sortie de premier lit

Gaz de quench

Injection du gaz de quench pour refroidir les réactifs sortant de chaque lit catalytique.



The screenshot shows the '1qu' stream properties dialog box. The 'Worksheet' tab is active, displaying a table of stream parameters. The 'Fluid Package' is set to 'Basis-1'.

Stream Name	1qu
Vapour / Phase Fraction	1.0000
Temperature [C]	63.73
Pressure [kPa]	5200
Molar Flow [kgmole/h]	1605
Mass Flow [kg/h]	1.250e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	53.24
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.997e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	112.6
Heat Flow [kJ/h]	-4.809e+007
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
Fluid Package	Basis-1

Fig. 18. Paramètres du Gaz de quench

The screenshot shows the '1qu' stream composition dialog box. The 'Worksheet' tab is active, displaying a table of mole fractions for various components. The total mole fraction is 1.00000.

Component	Mole Fractions
Methane	0.109722
CO	0.050063
CO2	0.040958
Nitrogen	0.040252
Hydrogen	0.753261
H2O	0.000289
Methanol	0.005457
Total	1.00000

Fig. 19. Composition du Gaz de quench

B-Deuxième lit

2lit - Global Rxn Set

Worksheet	Name	Elit2	Slit2
Conditions	Vapour	1.0000	1.0000
	Temperature [C]	257.2	276.9
	Pressure [kPa]	5200	5200
	Molar Flow [kgmole/h]	1.242e+004	1.225e+004
	Mass Flow [kg/h]	1.000e+005	1.000e+005
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	411.6	406.7
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.596e+004	-2.633e+004
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	128.2	129.7
	Heat Flow [kJ/h]	-3.225e+008	-3.225e+008

Design Reactions Rating **Worksheet** Performance Dynamics

Delete OK

Fig. 20. Paramètres d'entrée-sortie du deuxième lit

2lit - Global Rxn Set

Worksheet		Elit2	Slit2
Composition	Methane	0.1134	0.1150
	CO	0.0444	0.0392
	CO2	0.0329	0.0322
	Nitrogen	0.0416	0.0422
	Hydrogen	0.7356	0.7306
	H2O	0.0097	0.0111
	Methanol	0.0224	0.0298

Design Reactions Rating **Worksheet** Performance Dynamics

Delete OK

Fig. 21. Compositions d'entrée-sortie du deuxième lit

C-Troisième lit

Name	Elit3	Slit3
Vapour	1.0000	1.0000
Temperature [C]	253.4	271.2
Pressure [kPa]	5200	5200
Molar Flow [kgmole/h]	1.385e+004	1.368e+004
Mass Flow [kg/h]	1.125e+005	1.125e+005
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	459.9	454.8
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.675e+004	-2.710e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	128.1	129.5
Heat Flow [kJ/h]	-3.706e+008	-3.706e+008

Fig. 22. Paramètres d'entrée-sortie du troisième lit

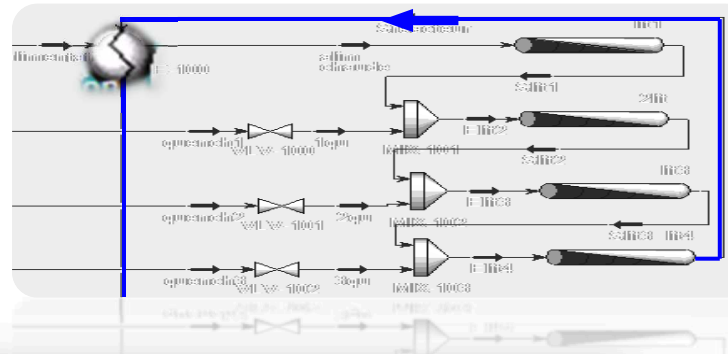
Name	Elit3	Slit3
Methane	0.1144	0.1159
CO	0.0404	0.0357
CO2	0.0332	0.0324
Nitrogen	0.0420	0.0425
Hydrogen	0.7332	0.7286
H2O	0.0098	0.0112
Methanol	0.0270	0.0338

Fig. 23. Compositions d'entrée-sortie du troisième lit

8) Refroidissement

A-L'échangeur(H501)

Le gaz sortant du réacteur entre dans l'échangeur (H501) où il est refroidi à 142°C



Worksheet	
Conditions	Stream Name
Properties	Vapour / Phase Fraction
Composition	Temperature [C]
K Value	Pressure [kPa]
User Variables	Molar Flow [kgmole/h]
Notes	Mass Flow [kg/h]
Cost Parameters	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]
	Heat Flow [kJ/h]
	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]
	Fluid Package

5
1.0000
141.8
5200
1.510e+004
1.250e+005
502.8
-3.184e+004
120.6
-4.809e+008
<empty>
Basis-1

Fig. 26. Paramètres du flux refroidi dans l'échangeur (H501)

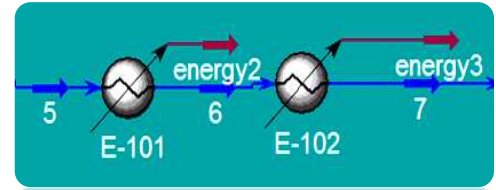
Worksheet	
Conditions	
Properties	
Composition	Mole Fractions
K Value	Methane
User Variables	CO
Notes	CO2
Cost Parameters	Nitrogen
	Hydrogen
	H2O
	Methanol
	Total

0.116583
0.032900
0.032546
0.042769
0.726859
0.011279
0.037064
1.00000

Fig. 27. Composition du flux refroidi dans l'échangeur (H501)

B-Refroidisseur

Ensuit il est refroidi à 60 °c par L'échangeur H510 et à 40°c par L'échangeur H502.



1. Premier refroidisseur (H510)

Worksheet		Name	5	6	energy2
Conditions	Vapour		1.0000	0.9655	<empty>
	Temperature [C]		141.8	60.00	<empty>
	Pressure [kPa]		5200	5150	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]		1.510e+004	1.510e+004	<empty>
	Mass Flow [kg/h]		1.250e+005	1.250e+005	<empty>
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]		502.8	502.8	<empty>
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]		-3.184e+004	-3.577e+004	<empty>
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]		120.6	110.0	<empty>
	Heat Flow [kJ/h]		-4.809e+008	-5.402e+008	5.928e+007

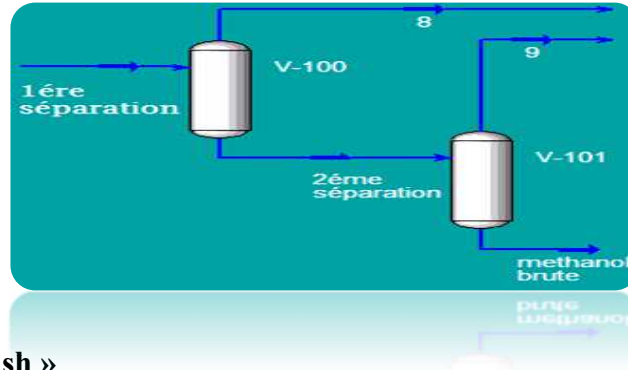
Fig. 28. Paramètres d'entrée-sortie du Premier refroidisseur

2. Deuxième refroidisseur (H502)

Worksheet		Name	6	7	energy3
Conditions	Vapour		0.9655	0.9574	<empty>
	Temperature [C]		60.00	40.00	<empty>
	Pressure [kPa]		5150	5100	<empty>
	Molar Flow [kgmole/h]		1.510e+004	1.510e+004	<empty>
	Mass Flow [kg/h]		1.250e+005	1.250e+005	<empty>
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]		502.8	502.8	<empty>
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]		-3.577e+004	-3.674e+004	<empty>
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]		110.0	107.1	<empty>
	Heat Flow [kJ/h]		-5.402e+008	-5.549e+008	1.473e+007

Fig. 29. Paramètres d'entrée-sortie du Deuxième refroidisseur

9) Séparation « flash »



1- Première séparation « flash »

Le Premier séparateur (V502) sépare le gaz qui n'a pas réagi et le méthanol converti en liquide.

V-100

Worksheet	Name	7	2ème séparatic	8
Conditions	Vapour	0.9574	0.0000	1.0000
	Temperature [C]	40.00	40.00	40.00
	Pressure [kPa]	5100	5100	5100
	Molar Flow [kgmole/h]	1.510e+004	643.2	1.446e+004
	Mass Flow [kg/h]	1.250e+005	1.827e+004	1.068e+005
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	502.8	22.27	480.6
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.674e+004	-2.522e+005	-2.715e+004
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	107.1	35.16	110.3
	Heat Flow [kJ/h]	-5.549e+008	-1.623e+008	-3.927e+008

Design Reactions Rating **Worksheet** Dynamics

Delete OK Ign

Fig.30. Paramètres d'entrée-sortie du premier séparateur (v502)

V-100

Worksheet		7	2ème séparation	8
Composition	Methane	0.1166	0.0015	0.1217
	CO	0.0329	0.0002	0.0344
	CO2	0.0325	0.0064	0.0337
	Nitrogen	0.0428	0.0006	0.0446
	Hydrogen	0.7269	0.0026	0.7591
	H2O	0.0113	0.2573	0.0003
	Methanol	0.0371	0.7315	0.0062

Design Reactions Rating **Worksheet** Dynamics

Delete OK Ign

Fig. 31. Compositions d'entrée-sortie du premier séparateur (v502)

2-Deuxième séparation« flash »

Le deuxième séparateur (V503) reçoit le méthanol provenant du (V502) pour s'épurer du gaz (gaz de purge) qui se mélange avec le gaz combustible

Name	2ème séparatic	methanol brute	9
Vapour	0.0000	0.0000	1.0000
Temperature [C]	40.00	40.00	40.00
Pressure [kPa]	5100	5100	5100
Molar Flow [kgmole/h]	643.2	643.2	0.0000
Mass Flow [kg/h]	1.827e+004	1.827e+004	0.0000
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	22.27	22.27	0.0000
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.522e+005	-2.522e+005	-2.715e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	35.16	35.16	110.3
Heat Flow [kJ/h]	-1.623e+008	-1.623e+008	0.0000

Fig. 32. Paramètres d'entrée-sortie du deuxième séparateur (V503)

	2ème séparation	methanol brute	9
Methane	0.0015	0.0015	0.1217
CO	0.0002	0.0002	0.0344
CO2	0.0064	0.0064	0.0337
Nitrogen	0.0006	0.0006	0.0446
Hydrogen	0.0026	0.0026	0.7591
H2O	0.2573	0.2573	0.0003
Methanol	0.7315	0.7315	0.0062

Fig. 33. Compositions d'entrée-sortie du deuxième séparateur (V503)

10) Méthanol brut

Le méthanol brut obtenu (contient 20 % d'eau et 80 % méthanol) s'écoule vers bac de pré stockage.

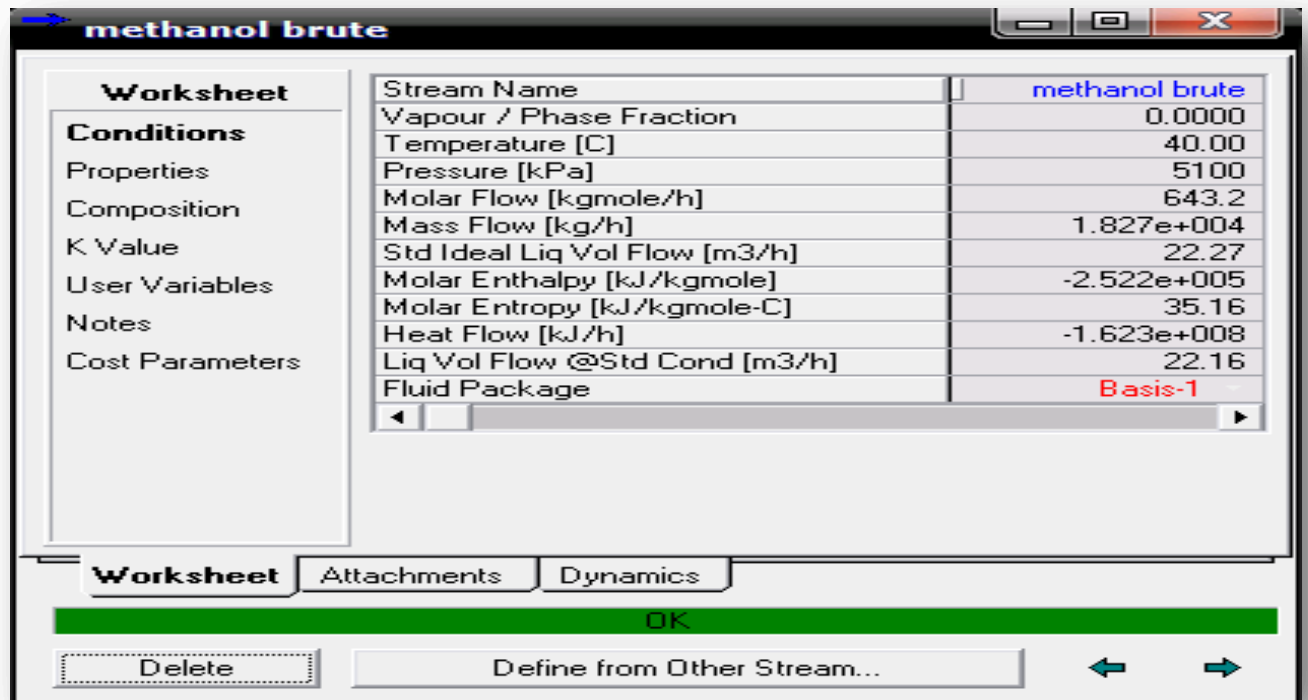


Fig. 34. Paramètres du méthanol brut

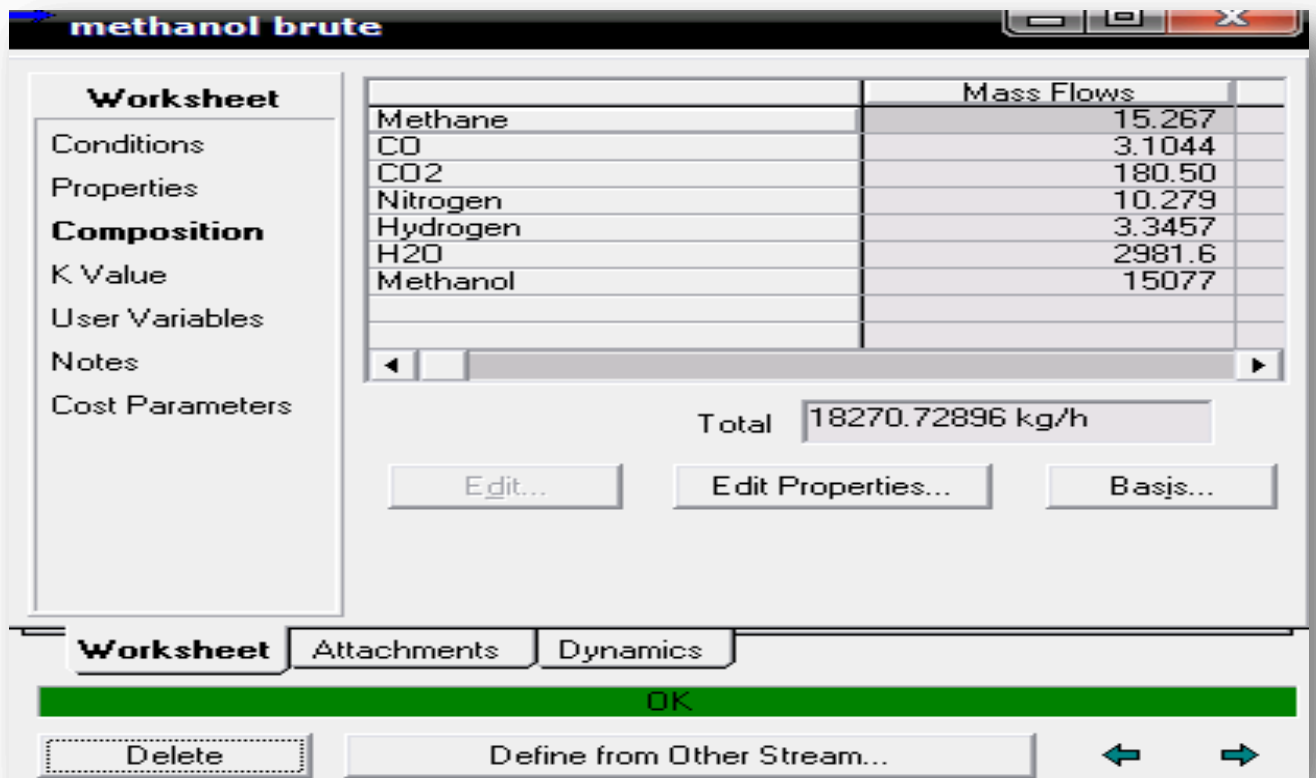
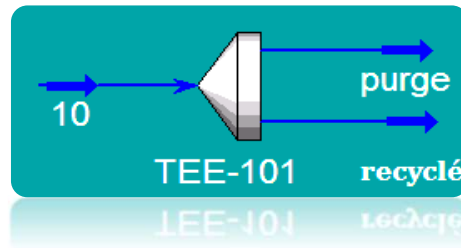


Fig. 35. Composition du méthanol brut

11) TEE séparation



Le gaz qui n'a pas réagit est envoyé vers le recirculateur (K402) sous forme de gaz recyclé, mais avant de recycler la vapeur, nous avons besoin d'éliminer une petite quantité (gaz de purge) pour éviter l'accumulation de gaz non condensables dans la boucle.

Design

Name: TEE-101

Connections

Inlet: 10

Fluid Package: Basis-1

Outlets

purge	
recyclage	
<< Stream >>	

Design

Parameters

Splits

	Flow Ratios
purge	0.060
recyclage	0.940

Design Rating Worksheet Dynamics

Delete OK Ignored

Fig.36. Paramètres du séparateur

12) Gaz de purge



The screenshot shows a software window titled 'purge'. On the left is a sidebar with a 'Worksheet' tab selected, containing options like 'Conditions', 'Properties', 'Composition', 'K Value', 'User Variables', 'Notes', and 'Cost Parameters'. The main area displays a table of stream properties:

Stream Name	purge
Vapour / Phase Fraction	1.0000
Temperature [C]	40.00
Pressure [kPa]	5100
Molar Flow [kgmole/h]	867.6
Mass Flow [kg/h]	6406
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	28.83
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.715e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	110.3
Heat Flow [kJ/h]	-2.356e+007
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
Fluid Package	Basis-1

At the bottom, there are tabs for 'Worksheet', 'Attachments', and 'Dynamics', and a large green 'OK' button.

Fig. 37. Paramètres du Gaz de purge

The screenshot shows the same 'purge' window, but with the 'Composition' tab selected in the sidebar. The main area displays a table of mole fractions:

Mole Fractions	
Methane	0.121703
CO	0.034356
CO2	0.033711
Nitrogen	0.044646
Hydrogen	0.759077
H2O	0.000335
Methanol	0.006173

Below the table, there is a 'Total' field with the value '1.00000'. There are three buttons: 'Edit...', 'Edit Properties...', and 'Basis...'. At the bottom, there are tabs for 'Worksheet', 'Attachments', and 'Dynamics', and a large green 'OK' button.

Fig. 38. Composition du Gaz de purge

13) Gaz recyclé

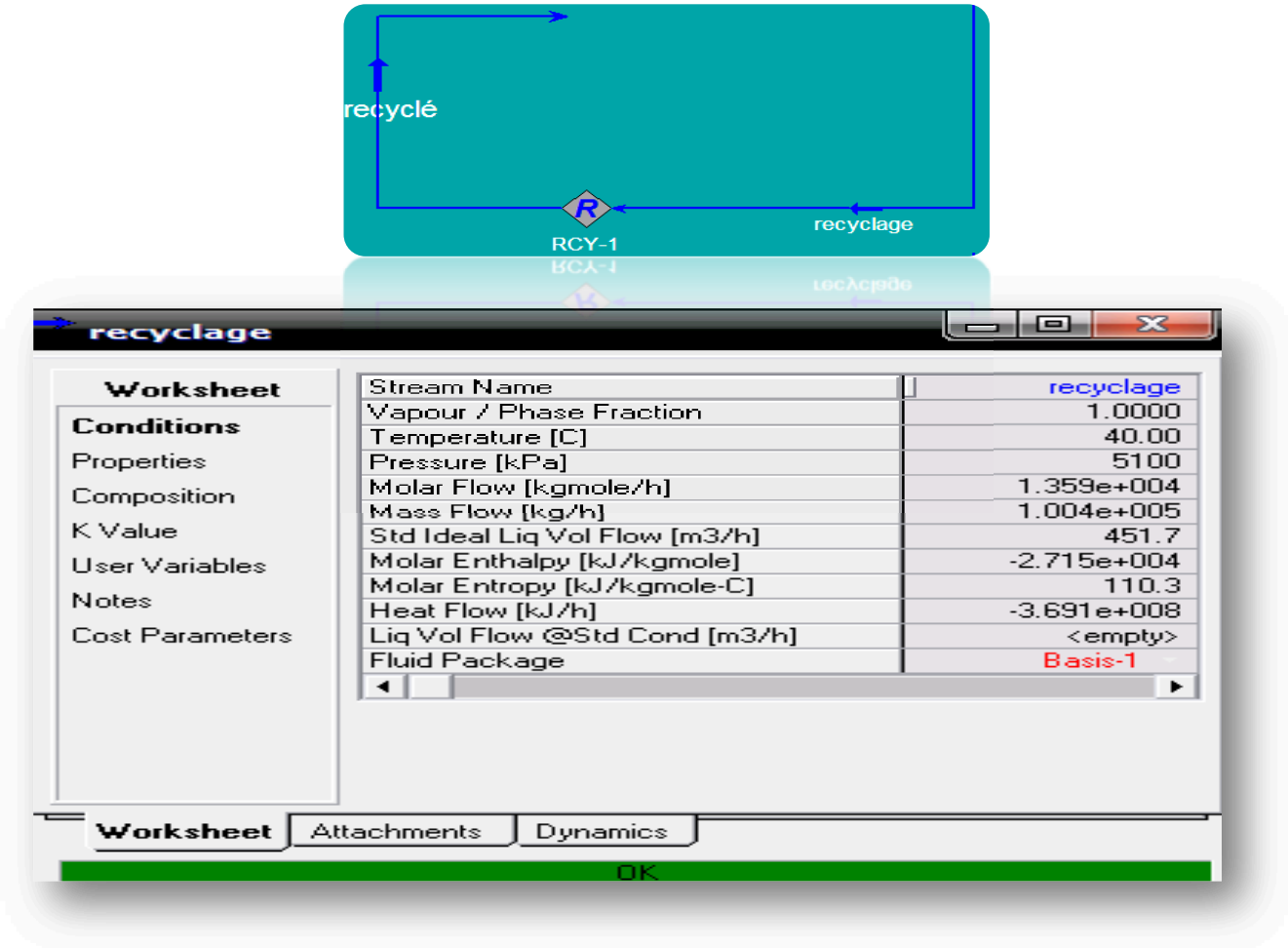


Fig. 39. Paramètres du gaz recyclé

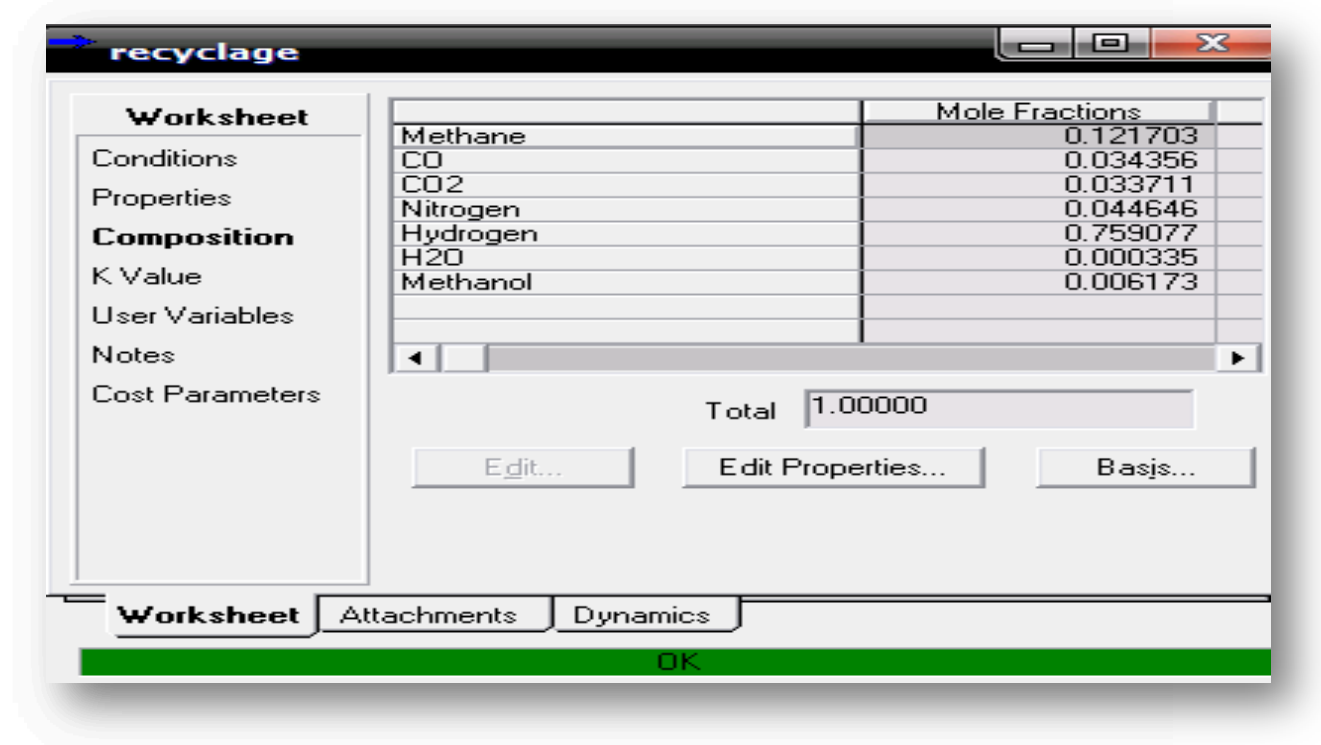


Fig. 40. Composition du gaz recyclé

5-Résultats de la simulation

Les résultats de la simulation du réacteur de synthèse de méthanol sont montrés à travers les figures suivantes :

1) Profil de Température

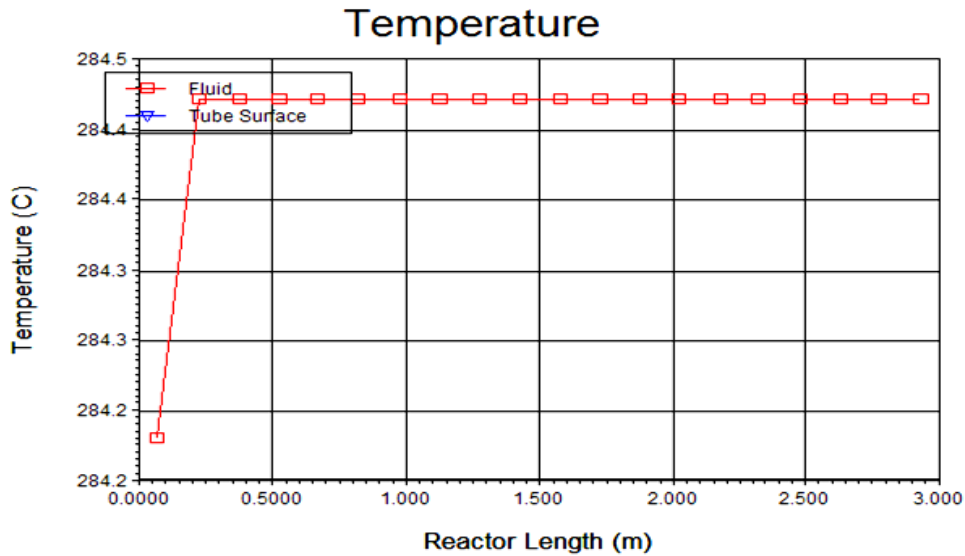


Fig. 41. Profil de température en fonction de la longueur du premier lit catalytique

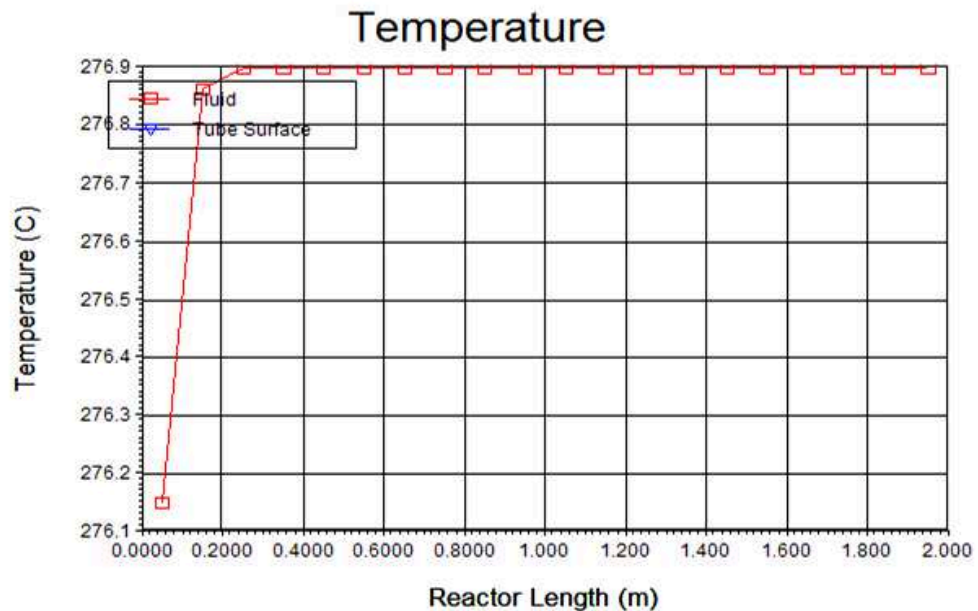


Fig. 42. Profil de température en fonction de la longueur du deuxième lit catalytique

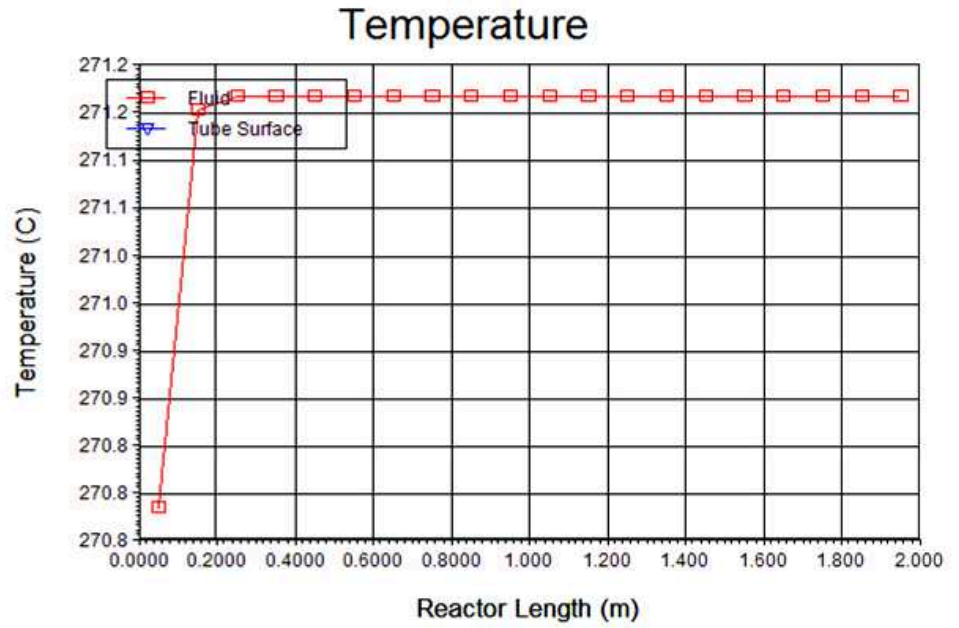


Fig. 43. Profil de température en fonction de la longueur du troisième lit catalytique

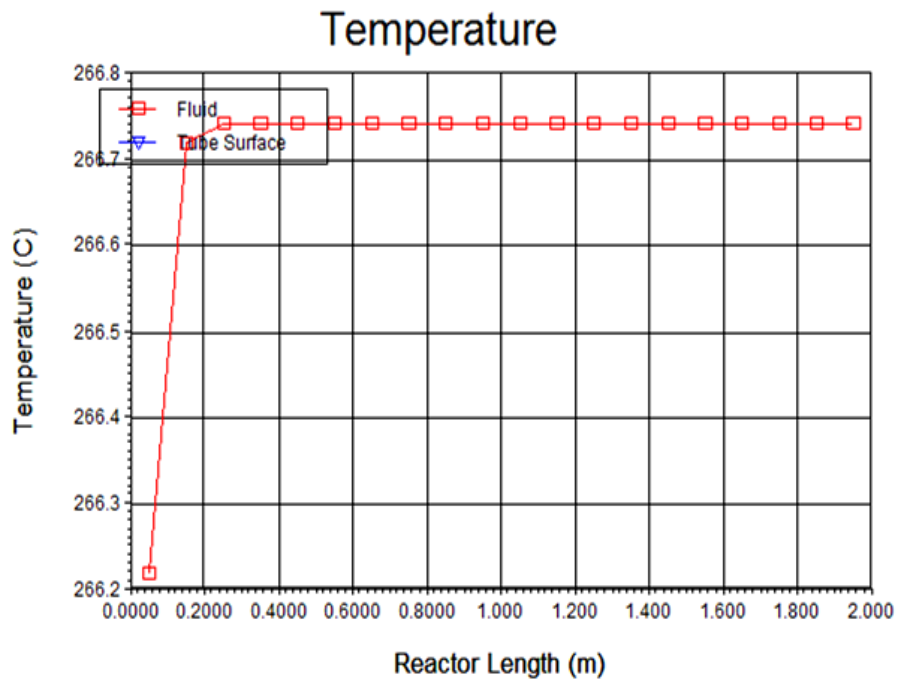


Fig. 44. Profil de température en fonction de la longueur du quatrième lit catalytique

-Le profil de température suit une allure croissante, dans les quatre lits catalytiques ceci est dû à la nature exothermique des réactions.

2) Profil de vitesse

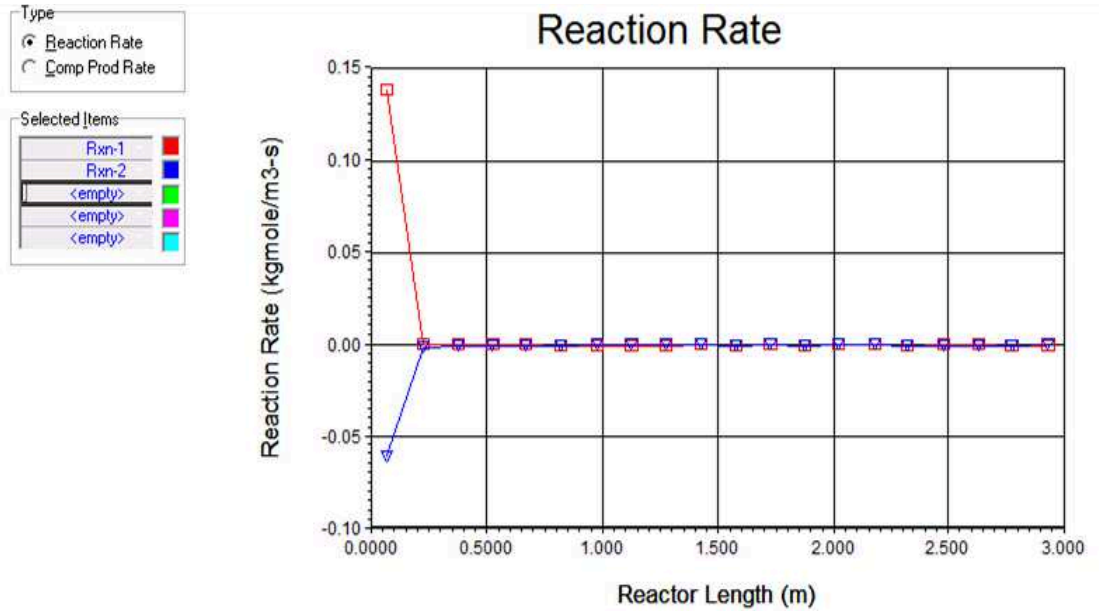
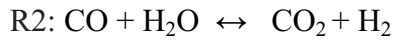


Fig. 45. Profils des vitesses des deux réactions (R1, R2) en fonction de la longueur du premier lit catalytique

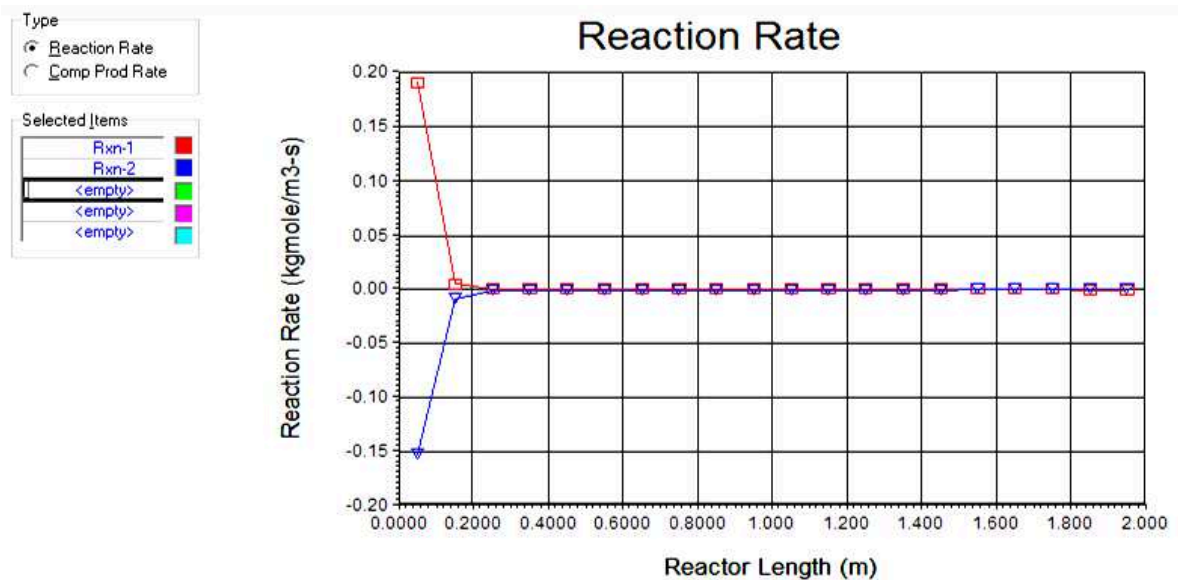


Fig. 46. Profils des vitesses des deux réactions (R1, R2) en fonction de la longueur du deuxième lit catalytique

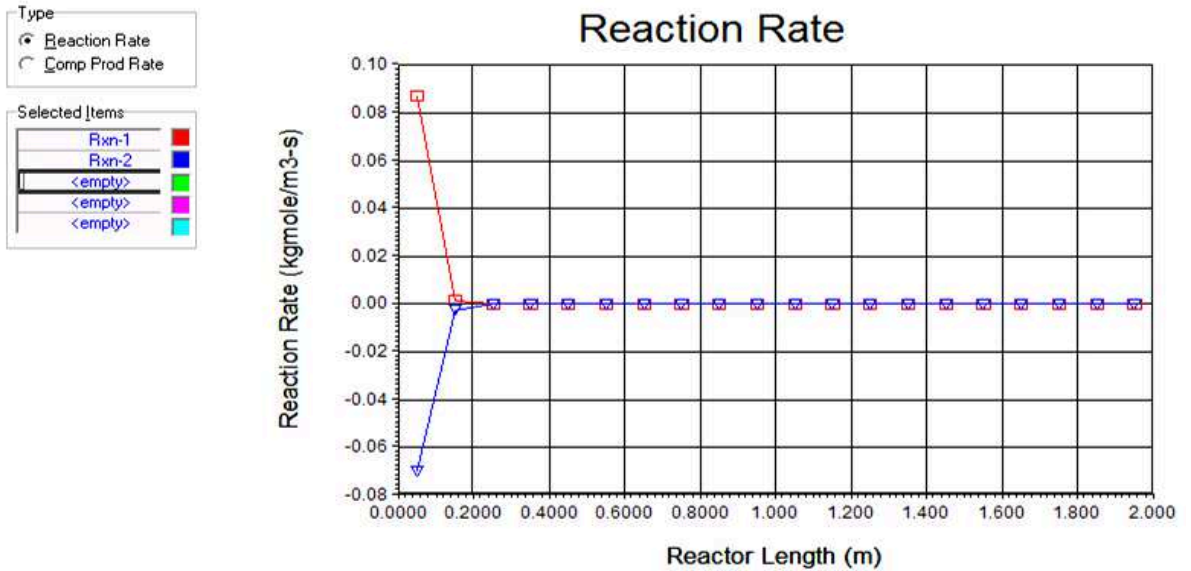


Fig. 47. Profils des vitesses des deux réactions (R1, R2) en fonction de la longueur du troisième lit catalytique

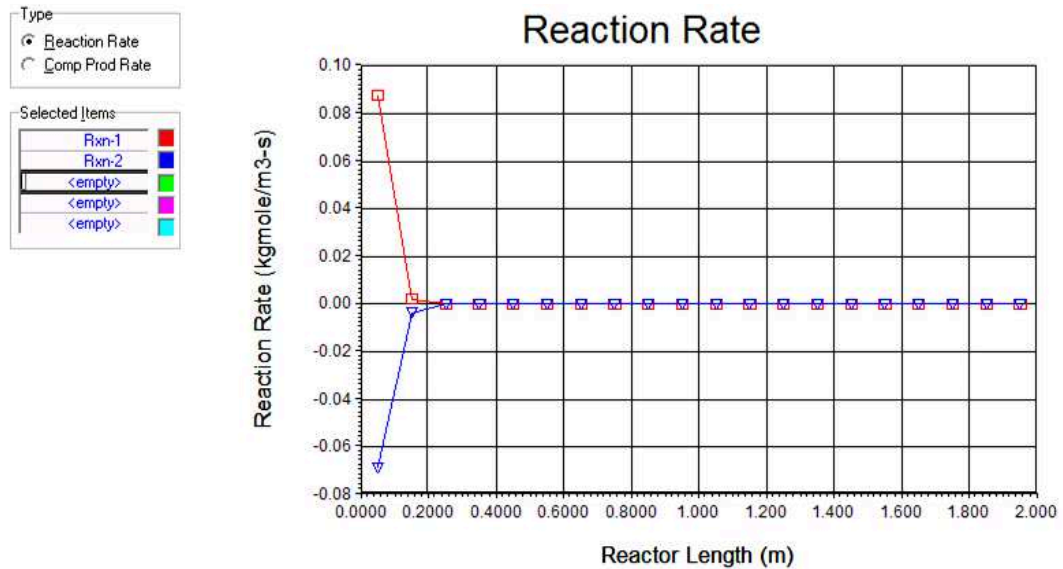


Fig. 48. Profils des vitesses des deux réactions (R1, R2) en fonction de la longueur du quatrième lit catalytique

-Dans les quartes figures des vitesses, on voit que le profil de la première réaction diminue avant de se stabiliser à partir de 10 % de la longueur du lit. Tandis que la deuxième réaction évolue dans le sens de la production du CO₂ ensuite elle se stabilise à 10 % de la longueur du lit.

La première réaction de synthèse de méthanol se déroulant en parallèle avec la deuxième réaction jusqu'à l'équilibre.

Ceci s'explique par le fait que le CO₂ est consommé par la réaction de synthèse de méthanol et en même temps il est produit par la réaction de la conversion de monoxyde de carbone et de l'eau en dioxyde de carbone et en hydrogène (water gas shift Reaction), où les CO et les H₂O produisent le CO₂, qui réagit ensuite avec H₂ pour former du méthanol.

Les résultats de la simulation du réacteur de synthèse de méthanol par HYSYS
Sont présentés dans le tableau suivant :

Nom	charge	Gaz de recyclage	Alimentation du réacteur	Gaz de quench 1 lit	Méthanol brut	purge
Composant (fraction molaire)						
CH4	0.041	0.121	0.109	0.109	0.001	0.121
CO	0.14	0.034	0.05	0.05	0.0001	0.034
CO2	0.08	0.033	0.04	0.04	0.006	0.337
N2	0.015	0.044	0.04	0.04	0.0005	0.0466
H2	0.718	0.759	0.7532	0.7532	0.002	0.759
H2O	0	0.0003	0.0003	0.0003	0.257	0.00035
METHANOL	0	0.006	0.005	0.005	0.7315	0.0061
Fraction de vapeur	1	0.999	1	1	0	1
Température(c°)	170	40	240	63.73	40	40
Préssion (bar)	50	51	52	52	51	51
Débit molaire [kgmole/h]	2347	1.37e+04	1.123e+04	1605	643.2	867.6
Débit massique [kg/h]	2.39e+04	1.01e+05	8.752 e+04	1.25e+04	1.82 e+04	640.6
Flux de chaleur [kJ / h]	-4.75e+04	-2.71e+04	-2.433 e+04	-2.99e+04	-2.522 e +05	-2.715 e+04
Enthalpie molaire [kJ/ kgmole)	- 1.116e+008	-3.71e+08	-2.744 e+08	- 4.809e+07	-1.632 e +08	-2.356 e+07

Tableau 1 : Les résultats de la simulation du réacteur

6. Comparaison des résultats

	Les valeurs réelles du design	Les valeurs réelles du complexe	HYSYS
<i>Méthanol brut kg/h</i>	18375	18795.4	18270.7
<i>METHANOL mol/h</i>	448.8	480	470.53

Tableau 2 : Les quantités obtenues du méthanol brut dans le cas réel, design et HYSYS ainsi que les débits molaires du méthanol obtenues dans les trois cas précédents.

7. Discussion :

L'exécution de notre travail a été faite sur un micro-ordinateur

Les paramètres respectés sont :

- Pression d'entrée et de sortie dans chaque appareil.
- Température d'entrée et de sortie dans chaque appareil.
- Le débit d'alimentation et du recyclage.
- La composition d'alimentation et du recyclage.
- Le dimensionnement de chaque appareil tel que (longueur, surface, volume etc.).

Les résultats de simulation sont comparés avec ceux du design et les valeurs réelles du complexe pour les mêmes paramètres dans chaque point du procédé.

À partir du tableau, on voit que la production du méthanol simulée est proche de celle donnée par le design et par le complexe.

À partir de là, on peut considérer que la comparaison des résultats de simulation à ceux du design et du complexe est acceptable d'autant plus que la composition du méthanol brut à la sortie du quatrième lit est pratiquement du même ordre de grandeur que celle donnée par le design.

Après comparaison des résultats, nous constatant que les résultats sont presque identiques, ce qui nous confirme la fiabilité de ce logiciel, ainsi que le modèle cinétique choisi, ce qui nous donne un pas aux futures pour étudier d'autres paramètres de ce procédé et de l'optimiser.

8. Conclusion

Dans cette partie nous avons réalisé le procédé de synthèse de méthanol " Section 500 Synthèse du méthanol brut " qui existe au niveau du complexe CP1Z d'Arzew comme modèle d'étude.

Nous avons utilisé le simulateur HYSYS comme modèle de calcul, en respectant dans notre calcul les paramètres utilisés au niveau du complexe, les résultats de calcul sont montrés sous forme de tableau comparatif.

Les résultats de simulation du réacteur catalytique de méthanol dans HYSYS obtenus sont proches des données industrielles du réacteur d'Arzew.

Nous pouvons dire que le premier but pour ce travail a été réalisé.

Bien qu'il y ait eu quelques problèmes avec la meilleure cinétique à choisir pour la formation de méthanol, la cinétique proposée par Vanden Bussche et Froment avérée donner de meilleurs résultats.

LE DIMETHYLETHER

1. Introduction

Le diméthyléther, une nouvelle génération d'énergie supplémentaire, aura un grand potentiel d'exploitation, d'autant que l'humanité fait face à la pénurie de ressources pétrolières et à l'aggravation de la pollution de l'environnement.

Le diméthyléther, atoxique, inodore et incolore, est un carburant extrait du charbon, du gaz naturel ou de matières organiques. Cette énergie propre peut être utilisée comme fuel de moteur et gaz à usage civil en remplacement de l'essence, du diesel et du gaz liquéfié.

Selon des experts, la production d'une t de diméthyléther a besoin d'environ 2,1 t de charbon ou d'environ 1,4 t de méthanol, tandis que son coût par t ne devrait pas dépasser 363 dollars.

Le DME est, depuis les années soixante, principalement utilisé comme propulseur dans les aérosols, pour les besoins de l'industrie cosmétique. Il présente cependant un potentiel remarquable sur quatre grands marchés : comme combustible dans les usages industriels et domestiques (mélange DME/GPL), comme carburant pour les véhicules diesel, comme charge pétrochimique en remplacement du naphta et dans la génération électrique. [59]

Ses propriétés physiques ressemblent étroitement à celles du gaz de pétrole liquéfié (GPL). DME est considéré comme un substitut pour le carburant diesel. Comparé à la combustion du carburant diesel, le DME produit beaucoup moins de polluants tels que le monoxyde de carbone et l'oxyde d'azote. [60]

Pour plus d'une décennie, certains chercheurs ont préconisé l'utilisation d'oxyde de diméthyle CH_3OCH_3 comme carburant de transport parce qu'il est moins toxique que le méthanol.

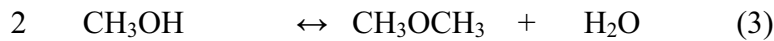
Le diméthyléther est traditionnellement produit par la déshydratation du méthanol catalysé par les acides liquides de sulfate ou phosphate et les acides solides. [61]

Le processus s'appelle ainsi une méthode en deux étapes ou préparation indirecte de DME. Cependant, le DME peut être préparé directement à partir du gaz de synthèse ne nécessite qu'un seul réacteur pour la synthèse de DME, au lieu de deux pour deux étapes. Il permet également d'alléger la limitation thermodynamique de la synthèse de méthanol en la convertissant comme produite en DME ce qui pourrait améliorer la conversion globale de gaz de synthèse à DME. [62]

Plusieurs catalyseurs acides-solides avec des sites actifs Brønsted ou Lewis tels que HZSM-5, H-beta alumina ont été utilisés pour la déshydratation du méthanol. [63]

2. Théorie cinétique des réactions

La préparation du DME à partir de gaz de synthèse peut être représentée par trois réactions catalytiques comme montrée ci-dessous [64-65-66].



Réaction (1) est une réaction de synthèse du méthanol à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogénation.

Réaction (2) est une réaction de déplacement de l'eau à gaz.

Ces deux réactions sont catalysées par le catalyseur de synthèse du méthanol (CuO/ZnO/Al₂O₃).

Réaction (3) est la réaction de déshydratation du méthanol en DME par le catalyseur acide (HZSM-5 ou γ -alumine). [67]

La combinaison de ces trois réactions peut expliquer le régime de préparation de DME à partir de gaz de synthèse.

Ce modèle est déterminé par les équations cinétiques données par les équations de vitesse de Busshe et al, 1996, Bercic et al, 1992 [68-69] Comme suit:

$$r_{\text{CO}_2 \text{ hydrogénation}} = \frac{K_1(P_{\text{H}_2}P_{\text{CO}_2})[1 - (1 - K_{\text{equ}1})(P_{\text{CH}_3\text{OH}}P_{\text{H}_2\text{O}})/(P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2}^3)]}{(1 + K_2(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + \sqrt{K_3P_{\text{H}_2}} + K_4P_{\text{H}_2\text{O}})^3}$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{K_5P_{\text{CO}_2}[1 - K_{\text{equ}2}(P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2})]}{1 + K_2(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + \sqrt{K_3P_{\text{H}_2}} + K_4P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$r_{\text{DME}} = K_6K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 \left[\frac{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - (C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{DME}}/K_{\text{equ}3})}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}}C_{\text{CH}_3\text{OH}}}) + K_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{H}_2\text{O}})^4} \right]$$

Ces trois réactions sont toutes exothermiques.

Les valeurs des paramètres cinétiques dans les expressions cinétiques ci-dessus sont récapitulées dans le tableau suivant : [70-71-72]

$k = A \exp (B/ R_g T)$	A	B
K_1	1.65	36696
K_2	3610	0
K_3	0.37	17197
K_4	7.14×10^{-11}	124119
K_5	1.09×10^{10}	-94765
K_{CH_3OH}	0.00079	70500
K_6	3.7×10^{10}	-105000
K_{H_2O}	0.084	41100

$$\log_{10} K_{equ1} = \frac{3066}{T} - 10.592$$

$$\log_{10} \frac{1}{K_{equ2}} = -\frac{2073}{T} + 2.029$$

$$\log_{10} K_{equ3} = \frac{10194}{T} - 13.91 \quad [73-74]$$

3. SIMULATION DU RÉACTEUR

Le but de ce travail est de simuler le réacteur de synthèse de diméthyléther et du méthanol à l'aide d'un catalyseur à base de zéolite, cette simulation est réalisée par un catalyseur hybride mélange de (CuO/ZnO/Al₂O₃ et HZSM-5) ou (CuO/ZnO/Al₂O₃ et γ -alumine)

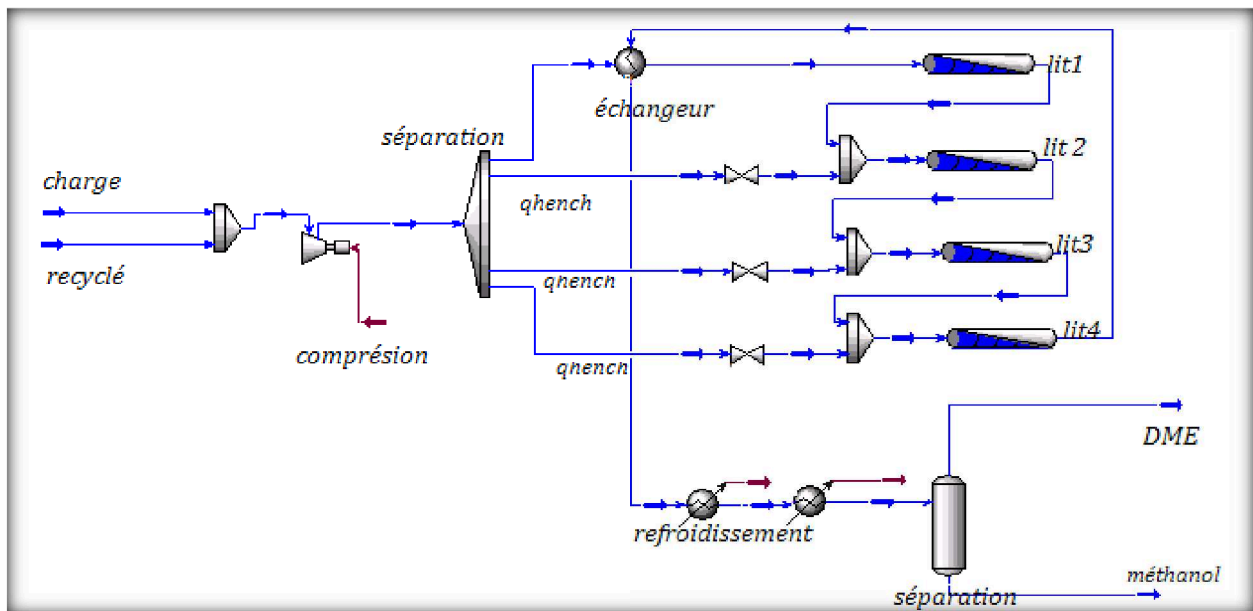
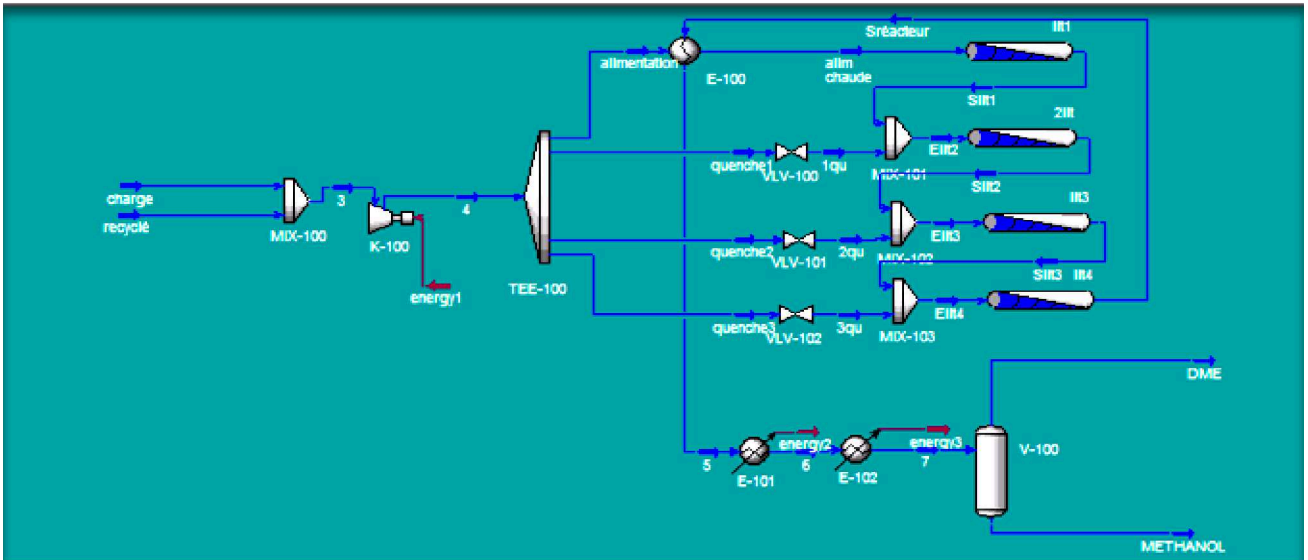


Fig. 49.PFD SYNTHÈSE DU DIMETHYLETHER

1) Premier lit

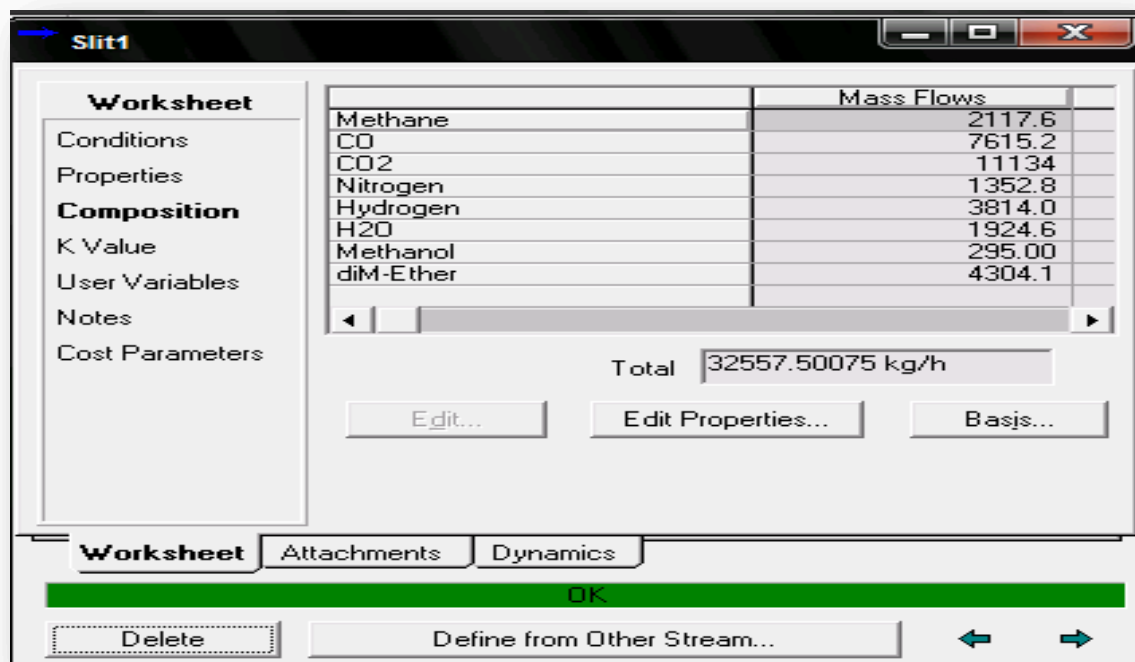


Fig. 50. Compositions d'entrée-sortie du premier lit

2)Deuxième lit

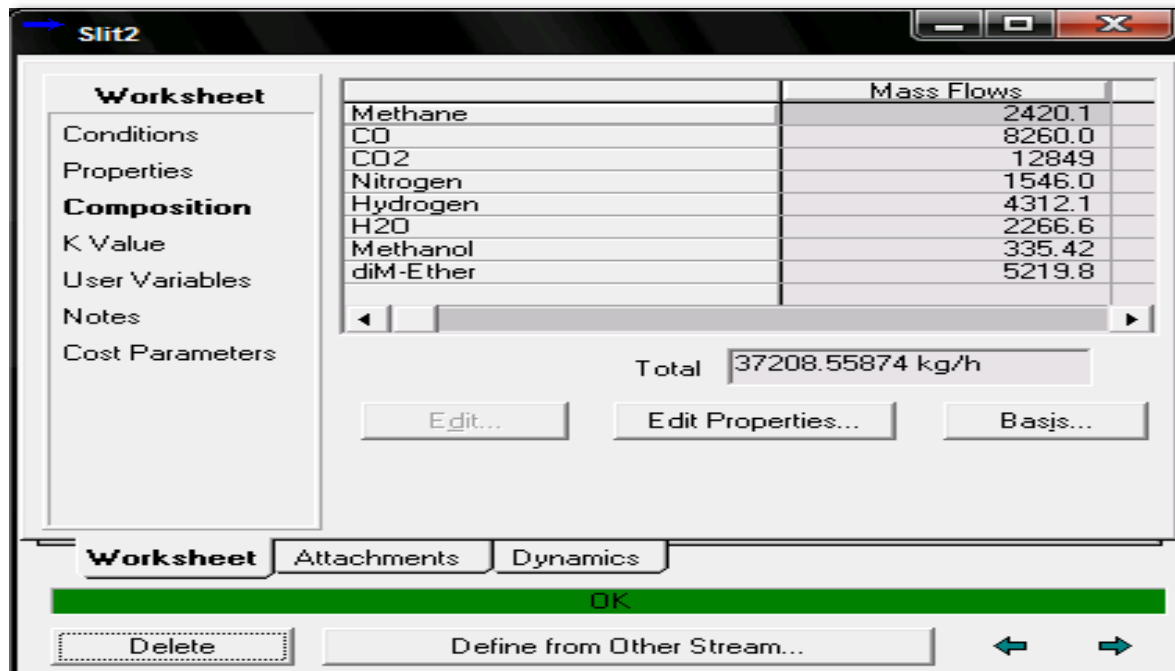


Fig. 51. Compositions d'entrée-sortie du deuxième lit

3)Troisième lit

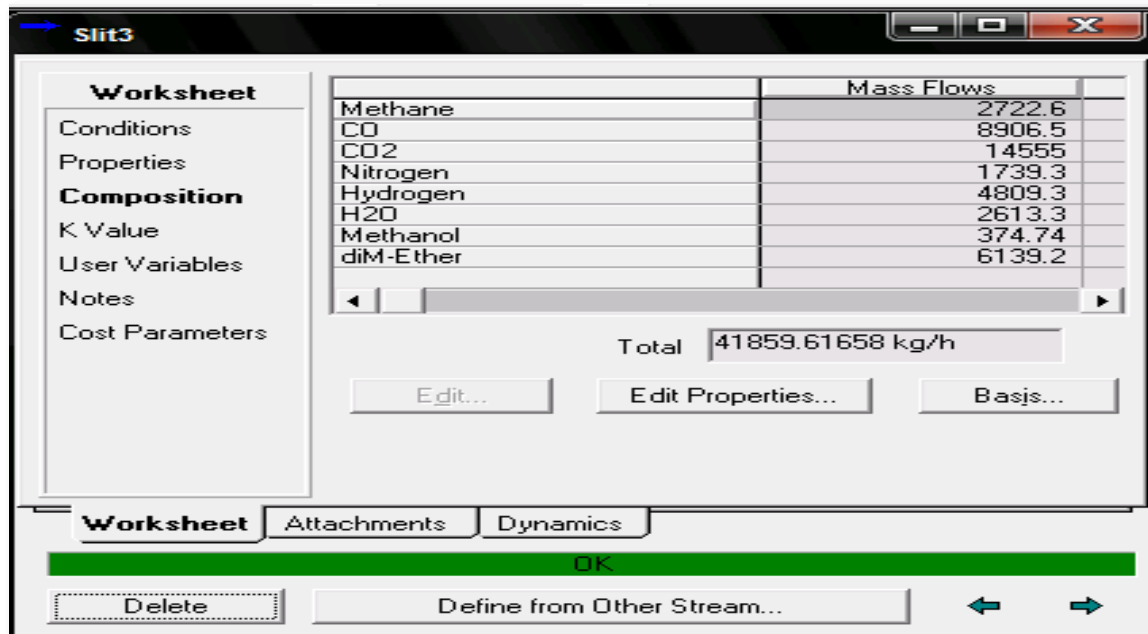


Fig. 52. Compositions d'entrée-sortie du Troisième lit

4)Quatrième lit

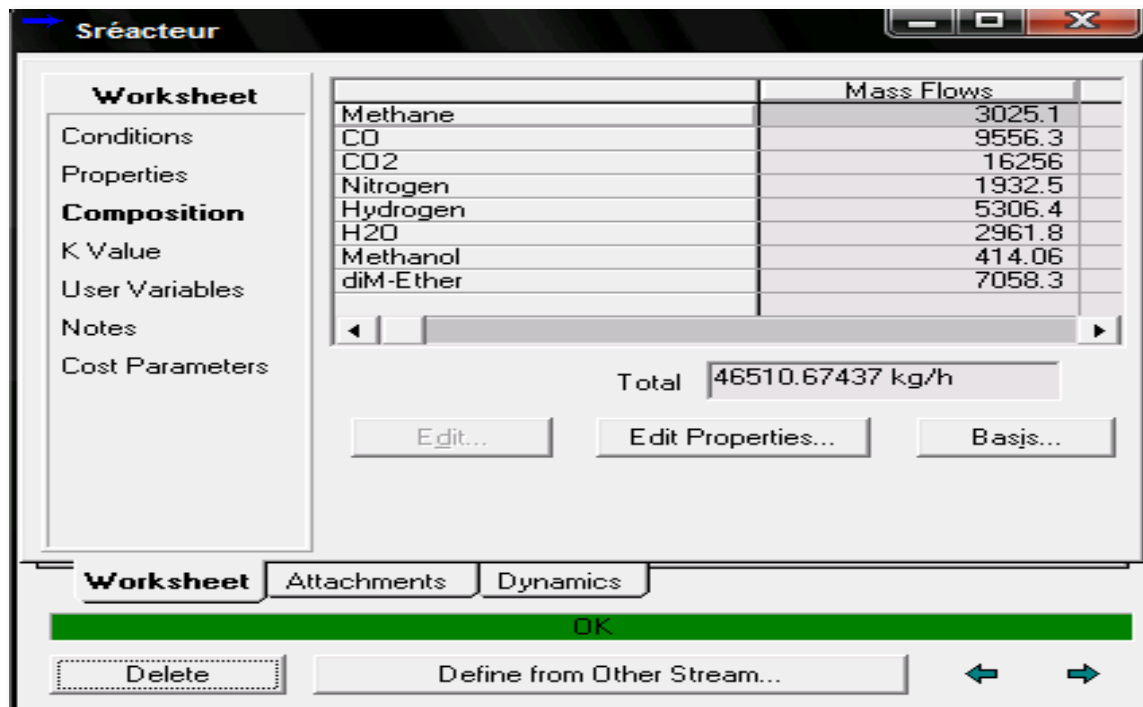


Fig. 53. Compositions d'entrée-sortie du Quatrième lit

5) DME brute

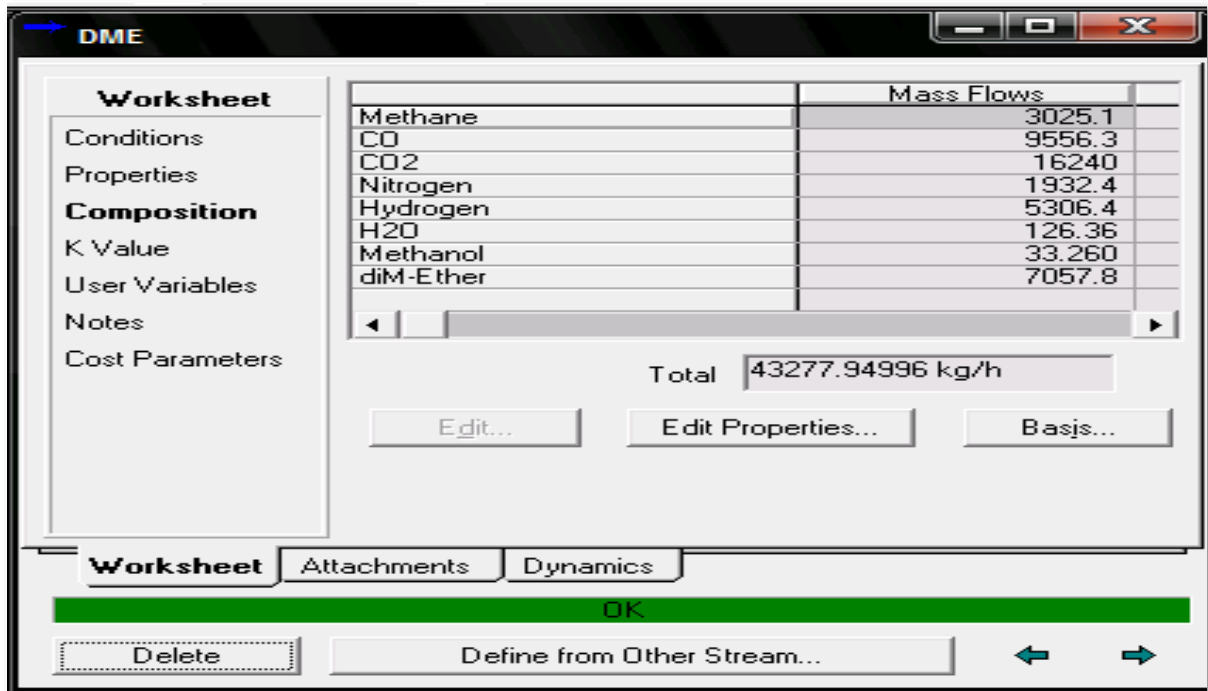


Fig. 54. Composition du DME brute

4. Comparaison et conclusion

<u>Catalyseurs</u>	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	(CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ et HZSM-5) (CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ et γ-alumine)
<u>Produits</u>	Méthanol : 15077 kg/h	DME : 7057.8 kg/h

Avec la même charge et le même réacteur et aux conditions identiques à celles de synthèse du méthanol, mais à l'aide d'un catalyseur hybride mélange de CuO/ZnO/Al₂O₃ et zéolite HZSM-5, γ-alumine, nous avons obtenu directement à partir du gaz de synthèse (plutôt qu'avec la production intermédiaire de méthanol) 7057.8 kg/h du diméthyle éther qui est Gaz propre, incolore, similaire au GPL dans sa facilité de liquéfaction (5 bars) haute densité

énergétique, convient pour les moteurs diesel les plus performants après adaptation (légère), non toxique, émissions polluantes réduites (particules très faibles même sans filtre), bilans énergétique et environnemental très favorables, Volvo fait rouler 14 camions avec du DME entre 2010 et 2013 pour tester les moteurs utilisant ce nouveau carburant.

Le groupe ChemrecAB estime pouvoir remplacer à terme 50% de la consommation actuelle de diesel par du DME.

CONCLUSION GENERALE

Une utilisation économique des ressources en gaz naturel éloignées des zones d'exploitation est limitée par leur transport excessivement coûteux .

Une solution pour ce problème peut être sa conversion en gaz de synthèse qui est ensuite convertie par la synthèse Fischer-Tropsch en produits liquides de haute qualité tel que le méthanol et le diméthyle éther.

L'objectif de ce travail consistait à simuler un réacteur catalytique pour la synthèse du méthanol , Pour réaliser ce but nous avons choisi le réacteur de synthèse du méthanol d'Arzew comme modèle, c'est un réacteur catalytique étagé et à lits fixes.

Ce processus a été calculé et simulé avec le simulateur AspenTech HYSYS. Pour cela nous avons utilisé les données d'entrées réelles du complexe pour prouver sa fiabilité dans le domaine des énergies, vu sa rapidité et son efficacité de calcul.

La simulation de réacteur de méthanol dans HYSYS a imposé quelques défis pour ce travail, mais pourtant un modèle précis proche était encore simulé. Nous pouvons dire que le premier but pour ce travail a été réalisé. Bien qu'il y ait eu quelques problèmes avec la meilleure cinétique à choisir pour la formation de méthanol, la cinétique proposée par Vanden Bussche et Froment avérée donner de meilleurs résultats.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons repris la démarche de modélisation et simulation du réacteur à lit fixe pour l'appliquer à la réaction de déshydratation de méthanol à l'aide d'un catalyseur hybride pour la synthèse de diméthyle éther.

Le modèle obtenu a également été intégré dans la structure de simulation qui permet de prédire l'évolution des différents constituants le long de la ligne réactionnelle.

Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants qui témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Thomas G. Kreutz, Eric D. Larson, Guangjian Liu, Robert H. Williams Fischer-Tropsch Fuels from Coal and Biomass, 2008
- [2] http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/patents/US/us
- [3] ab Leckel, D., "Diesel Production from Fischer-Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts", Energy Fuels, 2009, volume 23, 2342-2358. doi:10.1021/ef900064c
- [4] German Synthetic Fuels Scientist
- [5] 573,982, applied 1941, published 1945 "Improvements in or relating to Methods of Producing Hydrocarbon Oils from Gaseous Mixtures of Hydrogen and Carbon Monoxide
- [6] J. Rostrup-Nielsen, J.R. Anderson, M. Boudart, Catalysis Science and Technology, Eds., Vol. 5, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [7] S. Akretche, Appl. En Algérie, Janvier 2002
- [8] M.E. Dry, Appl. Catal. A: general, vol 189, 185, 1999.
- [9] M.E. Dry, Appl. Cata. A: general, vol 138, 319, 1996.
- [10] P.W. Schwaberg, I.S. Myburgh, J.J. Botha, P.N. Roets, L.P. Dancuart, Proceedings of the 11th World Clean Air Congress, Durban, South Africa, 1998
- [11] B. Jager, R. Espinoza, Catal. Today, 23, 17, 1995.
- [12] M.E. Dry, Catal. Today, 71, 227, 2002
- [13] H. Kölbel, M. Ralek, The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase, Catal. Reviews-Science and Engineering, 21(2), 225, 1980.
- [14] M.E. Dry, in : B.E. Leach (ED), Applied Industrial Catal. Vol 2, Academic Press, New York, Chapter 5, 1983.
- [15] B. Jager, M.E. Dry, T. Shingles, A.P. Steynberg, Experience with a new type of Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis, Catal. Letters 7, 293, 1990.
- [16] B. Jager, M.E. Dry, T. Shingles, A.P. Steynberg, Y. Yukawa, Proceedings of the 6th National Meeting of the South African of Chemical Engineers, Durban, August 1991.
- [17] L. Harvey-Smith, R. J. Cohen, Mon. Not. R. Astron. Soc., 371, 2006, 1550
- [18] Société Française de Chimie, online publications, <http://www.sfc.fr/>.
- [19] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy, Wiley-VCH, 2006.
- [20] P. Galindo Cifre, O. Badr, Energy Convers. Manage., 48, 2007, 519.
- [21] S. Lee, Methanol Synthesis Technology, CRC Press, 1990.

- [22] K. Weissermel, H. -J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle*, De Boeck Université, 2000.
- [23] J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 63, 2000, 165.
- [24] Q. Zhang, D. He, Q. Zhu, *J. Nat. Gas Chem.*, 12 (2), 2003, 81.
- [25] C. L. Rasmussen, P. Glarborg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2008, 6579.
- [26] J. Xuan, M. K. H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni, *Renew. Sust. Energ. Rev.*,13, 2009, 1301.
- [27] X. Yin, D.Y.C. Leung, J. Chang, J. Wang, Y. Fu, C. Wu, *Energy Fuels*, 19, 2005, 305.
- [28] A. Demirbas, *Energy Convers. Manage.*, 49, 2008, 2106.
- [29] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *Catal. Today*, 143, 2009, 80.
- [30] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zhen g, *J. Nat. Gas Chem.*, 16 (1), 2007, 12.
- [31] K. Y. Lee, *J. Hazard. Mater.*, 160, 2008, 94.
- [32] A. Bilgin, I. Sezer, *Energy Fuels*, 22, 2008, 2782.
- [33] W. Yanju, L. Shenghua, L. Hongsong, Y. Rui, L. Jie, W. Ying, *Energy Fuels*, 22, 2008, 1254.
- [34] *Fuel Cells Bull.*, 2006 (10), 2006, 3.
- [35] C. -C. Yang, Y. -J. Lee, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 4735.
- [36] A. Bielanski, A. Lubanska, J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka, *Appl. Catal., A*, 256, 2003, 153.
- [37] G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today*, 58, 2000, 293.
- [38] M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, 18, 1993, 325.
- [39] Theophilus Arthur. Trondheim, *Control structure design for methanol process*, June 2010.
- [40] Kim Aasberg-Pettersen, Charlotte Stub Nielsen, Lb Dybkjær and Jen Perregaard
Large scale methanol synthesis from natural gas(2009).
- [41] theophilus arthur ,simulation, optimal operation and self-optimizing control of methanol process.
10 dec. 2009.
- [42] Lee, S. *Methanol Synthesis Technology*, CRC Press. (1990).
- [43] Jacob A. Moulijn, M. M., and Annelies Van Diepen. *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons, Ltd. (2001).
- [44] Bird R.B., Steward W.E. and Lightfoot E.N. (1960) *Transport phenomena*, Wiley
- [45] Slattery J.C. (1980) *Momentum, energy, and mass transfer in continua*.
2nd edition , Mc Graw Hill.
- [46] A. Nacer1 et S. Bouroudi ,Simulation du réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew Vol. 61, No. 6, pp. 799-809 ,(2006).

- [47] S.S.E.H.Elnashaie and S.S. Elshishini Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed catalytic reactors . 1994
- [48] Froment G.F. and Bischoff K.B. (1990) *Chemical reactor analysis and design*. 2nd edition, Wiley, 393-506
- [49] Froment G.F. and Hofmann H.P. (1987) Design of fixed-bed gas-solid catalytic reactor, 373-440, in Carberry, J.J., Varma, A., *Chemical reactor and reactor engineering*, Marcel Dekker
- [50] Westerterp K.R., Van Swaaij W.P.M. and Beenackers A.A.C.M. (1984), *Chemical reactor design and operation*, Wiley, 622-624.
- [51] Froment G.F. and Bischoff K.B. (1990), *Chemical reactor analysis and design*, 2nd Edition, Wiley, 130-131.
- [52] Doraiswamy L.K. and Sharma M.M. (1984), *Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design*, Wiley, 52-54.
- [53] Reid R.C., Prausnitz J.M. and Sherwood T.K. (1977) *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill, 3rd Edition.
- [54] Reid R.C., Prausnitz J.M. and Poling B.E. (1987) *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, 4th Edition.
- [55] M. Shahrokhi, G.R. Baghmisheh. Modeling, simulation and control of a methanol synthesis fixed-bed reactor . *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 4275 – 4286 .
- [56] S.Vsinadinovic'-Fiser, and R.Z.Radicevic' Simulation of the fixed-bed reactor for the methanol synthesis. , *petroleum and coal*, vol .43,1,31-34
- [57] Aspen HYSYS Simulation Basis HYSYS® 2004.2 ET HYSYS 3.2 user guide
- [58] MILES ADEL. Optimisation des cycles de liquéfaction du Gaz Naturel. Mémoire de Magister En Génie Mécanique.2009
- [59] 2 Chemrec, Delphi, ETC, Haldor TopsØe, Preem, Total & Volvo 3 Les informations sur le projet BioDME sont disponibles sur www.biodme
- [60] Shin Beom Lee, Wonjun Cho*, Dal Keun Park and En Sup Yoon. Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis . *Korean J. Chem. Eng.*, 23(4), 522-530 (2006).
- [61] Dingfeng Jin, Bing Zhu, Zhaoyin Hou *, Jinhua Fei, Hui Lou, Xiaoming Zheng. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu–Mn–Zn catalysts. *Fuel* 86 (2007) 2707–2713
- [62] M. Farsi, R. Eslamloueyan, A. Jahanmiri- Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor - *Chemical Engineering and Processing* 5 (2011) 85–94
- [63] R. Vakili, P. Setoodeh, E. Pourazadi, D. Iranshahi, M.R. Rahimpour-Utilizing differential evolution (DE) technique to optimize operating conditions of an integrated thermally coupled direct DME synthesis reactor- *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 321–332.
- [64] Ng, K. L., Chadwick, D. and Toseland, B. A., “Kinetics and modeling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas,” *Chemical Engineering Science*, 54, 3587 (1999).

- [65] Daesung Song, Wonjun Cho, Gibaek Lee, Dal Keun Park, and En Sup Yoon Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether (DME) Synthesis- *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 4553–4559.
- [66] R. Vakili, E. Pourazadi, P. Setoodeh, R. Eslamloueyan, M.R. Rahimpour_ Direct dimethyl ether (DME) synthesis through a thermally coupled heat exchanger reactor - *Applied Energy* 88 (2011) 1211–1223.
- [67] Ali Hadipour, Morteza Sohrabi- Synthesis of some bifunctional catalysts and determination of kinetic parameters for direct conversion of syngas to dimethyl ether- *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 294–301.
- [68] Vanden Busshe, K.M. and Froment, G. F., “A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst,” *Journal of Catalysis*, 161, 1 (1996).
- [69] Bercic, G. and Levec, J., “Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over γ -Al₂O₃ pellets,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1035 (1992).
- [70] Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization engineering*, 2nd, Wiley (1990).
- [71] Cengel, *Heat transfer a practical approach*, McGrawHill (1998).
- [72] Welty, J. R., Wicks, C. E. and Wilson, R. E., *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*, 3rd, Wiley (1976).
- [73] Twigg, M. V., *Catalyst handbook*, 2nd, Wolfe (1986).
- [74] Stull, D. R., Westrum, E. F. Jr. and Sinke, G. C., *The chemical thermodynamics of organic compounds*, John Wiley & Sons Inc. (1969).