

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES  
FACULTE DES HYDROCARBURES  
ET DE LA CHIMIE



**Mémoire de fin d'études en vue d'obtention du diplôme du Master  
en :**

**Filière :** Science Technologie des Hydrocarbures  
**Spécialité :** Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques  
**Option :** Technologie de la Pétrochimie

**Thème**

---

**Étude du Procédé d'Obtention des Oléfines par Conversion  
du Méthanol (MTO)**

---

Fait et Présenté par :

**RABIA Chams Eddine**

**Devant les jurys :**

Mr. KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
Mme. BENHATHAT	Amel	MCB	UMBB	Examineur
Mme. BENMABROUKA	Hafsa	MCB	UMBB	Examineur
Mr. HAMADA	Boudjema	Prof	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste mémoire à la mémoire de ma très chère mère et de mon irremplaçable cher grand-père, qui ont marqué ma vie de manière indélébile.*

*Vous avez été mes guides, mes mentors et mes sources d'amour inconditionnel. Vous avez traversé les moments les plus difficiles de ma vie avec moi, vos voix douces et réconfortantes continuent de résonner en moi, même si vous n'êtes plus là.*

*Votre absence est un vide qui ne pourra jamais être comblé, mais je trouve du réconfort dans le fait que vous êtes toujours avec moi, en esprit et en mémoire. Vous avez été les héros de ma vie, et je suis fier de pouvoir perpétuer votre souvenir à travers mes actions, mes paroles et mes pensées.*

*Ainsi pour ma grand-mère que je la considère comme ma seconde mère, mes deux frères Salem et Mohamed Sami ainsi qu'à mon oncle Sabri et ma tante bien-aimée Kaouter, mes oncles et à toute ma famille.*

*Je voudrais également remercier mon encadrant Monsieur HAMADA Boudjema et toutes les personnes qui m'ont soutenu pendant la réalisation de mon mémoire, pour votre présence, vos encouragements et vos conseils qui ont été des lueurs d'espoir dans les moments les plus sombres. Sans vous, je n'aurais pas été en mesure de réaliser quelque chose d'aussi important pour moi.*

*À tous ceux et celles qui ont été présents pour moi, mon bras droit Mohamed chérif BENAÏSSA ainsi qu'à tous mes amis, mes camarades et tous mes enseignants et professeurs de manière spéciale Mme BOUTEFNOUCHET, je vous remercie du fond du cœur. Votre amour et votre soutien ont été un baume pour mon âme et m'ont permis de continuer à avancer même lorsque tout semblait insurmontable.*

## RESUME

Le processus industriel de conversion de méthanol en oléfines (MTO) est une méthode innovante pour la production d'oléfines à partir de méthanol. Cette technologie offre une alternative prometteuse aux procédés traditionnels de production d'oléfines à partir de matières premières pétrolières.

Ce mémoire se concentre sur l'étude approfondie du processus MTO, en examinant ses aspects clés, ses performances et ses implications techniques, économiques et environnementales. Les principaux points abordés comprennent les bases physico-chimiques du processus, la cinétique des réactions, les caractéristiques des matières premières et des produits, ainsi que la description détaillée de la configuration technologique du processus.

Le mémoire présente également une analyse des bilans matière et thermique du processus, mettant en évidence l'importance du contrôle et de l'optimisation des flux de matière et de chaleur pour assurer une efficacité opérationnelle et économique. Des considérations sur le contrôle analytique du processus sont également abordées, soulignant l'importance des méthodes chromatographiques et du spectromètre pour évaluer la composition et la qualité des produits.

En outre, ce mémoire propose une évaluation de la sécurité et de l'impact environnemental du processus MTO, soulignant l'importance de mettre en place des mesures de prévention des accidents et des procédures de gestion des déchets pour assurer un fonctionnement sûr et respectueux de l'environnement.

En conclusion, ce mémoire fournit une analyse approfondie du processus industriel de conversion de méthanol en oléfines (MTO), en mettant en évidence ses avantages, ses défis et ses perspectives d'application future.

**Mots-clés : Méthanol-en-Oléfines (MTO), catalyseur, ZSM-5, SAPO-34, processus DMTO, sélectivité de l'éthène, sélectivité du propène, désactivation du catalyseur, coke, production d'oléfines.**

## **ABSTRACT**

The industrial process of converting methanol to olefins (MTO) is an innovative method for producing olefins from methanol. This technology offers a promising alternative to traditional processes that rely on petroleum-based feedstocks.

This thesis focuses on a comprehensive study of the MTO process, examining its key aspects, performance, and technical, economic, and environmental implications. The main topics covered include the physicochemical fundamentals of the process, reaction kinetics, feedstock and product characteristics, as well as a detailed description of the process configuration.

The thesis also presents an analysis of the material and thermal balances of the process, emphasizing the importance of controlling and optimizing material and heat flows to ensure operational and economic efficiency. Considerations regarding analytical control of the process are discussed, highlighting the significance of chromatographic methods and spectrometry in assessing product composition and quality.

Furthermore, the thesis provides an evaluation of the safety and environmental impact of the MTO process, underscoring the importance of implementing accident prevention measures and waste management procedures to ensure safe and environmentally friendly operations.

In conclusion, this thesis offers an in-depth analysis of the industrial process of converting methanol to olefins (MTO), highlighting its advantages, challenges, and future application prospects.

**Keywords: Methanol-to-Olefins (MTO), catalyst, ZSM-5, SAPO-34, DMTO process, ethene selectivity, propene selectivity, catalyst deactivation, Coke, olefins production.**

## ملخص

العملية الصناعية لتحويل الميثانول إلى أوليفينات (MTO) هي طريقة مبتكرة لإنتاج الأوليفينات من الميثانول. توفر هذه التكنولوجيا بديلاً واعدًا للعمليات التقليدية التي تعتمد على مواد خام مشتقة من البترول.

يركز هذا البحث على دراسة شاملة لعملية MTO، مع استكشاف جوانبها الرئيسية وأدائها وآثارها التقنية والاقتصادية والبيئية. يتم تناول المواضيع الرئيسية التي تشمل الأسس الفيزيوكيميائية للعملية، وحركية التفاعلات، وخصائص مواد الخام والمنتجات، بالإضافة إلى وصف مفصل لتكوين العملية.

يقدم البحث أيضًا تحليلًا للميزانيات المادية والحرارية للعملية، مع التأكيد على أهمية مراقبة وتحسين تدفقات المواد والحرارة لضمان كفاءة التشغيل والاقتصادية. يتم مناقشة الاعتبارات المتعلقة بمراقبة العملية التحليلية، مع التأكيد على أهمية أساليب الكروماتوغرافيا والطيفية في تقييم تركيب المنتج وجودته.

علاوة على ذلك، يقدم البحث تقييمًا لسلامة وتأثير البيئة لعملية MTO، مع التأكيد على أهمية تنفيذ إجراءات الوقاية من الحوادث وإدارة النفايات لضمان سلامة وعمليات صديقة للبيئة.

في الختام، يقدم هذا البحث تحليلًا معمقًا لعملية تحويل الميثانول إلى أوليفينات (MTO)، مع تسليط الضوء على مزاياها وتحدياتها وأفاق تطبيقها المستقبلية.

يعتبر هذا البحث مصدرًا قيمًا في صناعة الببتروكيماوية وجميع المهتمين بتقنية MTO المبتكرة. يقدم فهمًا شاملاً لعملية التحويل الصناعي للميثانول إلى أوليفينات ويسلط الضوء على الفوائد التي توفرها، والتحديات التي تواجهها، وأفاق استخدامها في المستقبل. كما يسلط البحث الضوء على أهمية الأداء الفني والاقتصادي والبيئي لعملية MTO، ويوفر فهمًا عميقًا للمبادئ الفيزيوكيميائية التي تقوم عليها وتأثيرها على العملية بشكل عام.

**الكلمات المفتاحية:** ميثانول إلى أوليفينات (MTO)، محفز، ZSM-5، SAPO-34، مفاعل سرير ثابت، مفاعل سرير متحرك، عملية DMTO، انتقائية الإيثين، انتقائية البروبين، تلف المحفز، الكوك، إنتاج الأوليفينات.

# TABLE DES MATIERES

DEDICACES

RESUME

ABSTRACT

ملخص

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PROBLEMATIQUE.....	1
INTRODUCTION GENERALE .....	2
OBJECTIF DE CE MEMOIRE .....	3
<b>I. GENERALITES.....</b>	<b>4</b>
1. Méthanol et Oléfines .....	5
2. Importance de la Production d'Oléfines.....	7
3. Généralité sur les procédés de production couramment utilisés pour les oléfines .....	9
4. Procédé MTO : Réponse aux Défis de l'Industrie Chimique pour une Production durable d'Oléfines .....	11
<b>II. PARTIE THEORIQUE.....</b>	<b>13</b>
1. Etapes de Conversion du Méthanol en Oléfines.....	13
2. Les catalyseurs dans le Processus MTO.....	14
3. Paramètres du Processus.....	21
4. Reproductibilité du Catalyseur SAPO-34 Après Régénération.....	22
5. Influence du Degré de Cokéfaction du Catalyseur sur le Rendement en Produits Cibles	25
6. Réacteur de Méthanol en Oléfines.....	26
7. Bases Physico-Chimiques du Procédé.....	28
8. Schéma Général du Procédé MTO .....	33
9. Cinétique du Procédé.....	35
10. Description Générale du Schéma Technologique du Procédé.....	42
11. Procédé MTO - Technologies Commerciales .....	47
<b>III. PARTIE PRATIQUE.....</b>	<b>56</b>
1. Bilan de Matière .....	56
2. Bilan Enérgitique.....	63
3. Valeur Ajoutée.....	69
4. Contrôle du Processus Analytique.....	75
<b>IV. PARTIE TECHNOLOGIQUE .....</b>	<b>76</b>
1. Simulation et Analyse du Procédé MTO .....	76

2. Etude Economique.....	78
<b>V. SECURITE DES PERSONNELS ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL .....</b>	<b>83</b>
1. Dangers potentiels pour le personnel dans le processus technologique MTO .....	83
2. Comparaison des empreintes environnementales : MTO vs. MTP .....	84
3. Comparaison environnementale : Procédé MTO vs procédés classiques d'obtention des oléfines.....	86
4. Conclusion .....	87
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>88</b>
<b>REFERENCES</b>	
<b>LISTE DES FIGURES</b>	
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

**MTO** : Methanol-To-Olefins.

**MTG** : Methanol-To-Gasoline (Méthanol en Essence).

**MTP** : Methanol-To-Propylene (Méthanol en Propylène).

**DME** : DiMéthylÉther (Éther Diméthylque).

**MeOH** : Méthanol.

**SAPO** : Silico-Alumino-Phosphate.

**SAPO-34** : Silico-Alumino-Phosphate-34.

**ZSM-5** : Zeolite Socony Mobil-5.

**SAPO-11** : Silico-Alumino-Phosphate-11.

**AlPO4-5** : Aluminum Phosphate-5.

**SAPO-5** : Silico-Alumino-Phosphate-5.

**MeAPO-5** : MetalloAluminoPhosphate-5.

**H-ZSM-22** : Hydrogen-form ZSM-22.

**DMTO** : Dimethyl Ether to Olefins (DiMéthylÉther en Oléfines).

**PEHD** : Polyéthylène Haute Densité.

**ISO** : Norme ISO (International Organization for Standardization).

**IEC** : Norme IEC (International Electrotechnical Commission).

**MOGD** : Mobil Olefins to Gasoline/Distillate.

**GPL** : Gaz de Pétrole Liquéfié.

**GTO** : Gas-To-Olefins (Gaz en Oléfines).

**OCP** : Olefins Cracking Process (Procédé de Craquage des Oléfines).

**DICP** : Dalian Institute of Chemical Physics (Institut de physique chimique de Dalian).

**FCC** : Fluid Catalytic Cracking (Réacteur à Lit Fluidisé).

**FMTP** : Fluidized Methanol-To-Propene (Méthanol en Propène en Lit Fluidisé).

**SMTO** : Syngas-To-Methanol-To-Olefins (Syngaz Vers Méthanol Vers Oléfines).

**ROI/RSI** : Return on Investment / Retour sur Investissement.

**FCI/ICF** : Fixed Capital Investment/Investissement en Capital Fixe.

**IWC/IFR** : Investment in Working Capital/Investissement en Fonds de Roulement.

**MPC/CMA** : Maximum Permissible Concentration/Concentration Maximale Admissible.

**BTU** : British Thermal Unit

# PROBLEMATIQUE

Ce mémoire a pour objectif de répondre à cette question majeure :

"Comment le procédé de conversion du méthanol en oléfines (MTO) peut-il offrir une alternative viable, rentable sur le plan économique et respectueuse de l'environnement aux méthodes classiques d'obtention des oléfines, face à la demande croissante et à la transition mondiale vers des sources renouvelables"?

Cette problématique met l'accent sur le rôle crucial du procédé MTO en tant que solution potentielle pour répondre à la demande croissante en oléfines tout en favorisant une production durable et respectueuse de l'environnement.

# INTRODUCTION GENERALE

La conversion du méthanol en oléfines (MTO) est un processus industriel innovant qui permet la production d'oléfines à partir du méthanol, offrant ainsi une alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles de production d'oléfines à partir de matières premières pétrolières. Cette technologie a suscité un vif intérêt en raison de ses implications majeures dans divers domaines, tels que l'énergie, la chimie et l'environnement.

Le présent mémoire se concentre sur l'étude approfondie du processus MTO, en analysant en détail ses aspects clés, ses performances et ses implications techniques, économiques et environnementales. Nous examinerons les fondements physico-chimiques du processus, en mettant l'accent sur la catalyse, la cinétique et les réactions impliquées dans la conversion du méthanol en oléfines.

La configuration technologique du processus MTO sera également abordée en détail, en décrivant les différentes étapes et les réacteurs utilisés. Nous étudierons les principaux paramètres opérationnels tels que la température, la pression, le débit et la composition des charges, ainsi que leur influence sur les performances et les rendements du processus.

De plus, une analyse approfondie des bilans matière et énergétique du processus MTO sera réalisée, mettant en évidence l'importance du contrôle et de l'optimisation des flux de matière et de chaleur pour assurer une efficacité opérationnelle et économique optimale. Nous examinerons également les considérations liées au contrôle analytique du processus, en mettant en évidence les méthodes chromatographiques, spectroscopiques et autres techniques analytiques utilisées pour évaluer la composition et la qualité des produits obtenus.

Outre les aspects techniques, nous aborderons également les implications économiques et environnementales du processus MTO. Nous évaluerons les coûts de production, la rentabilité économique et la compétitivité de ce processus par rapport aux méthodes conventionnelles. En ce qui concerne l'aspect environnemental, nous examinerons les impacts potentiels du processus MTO sur les émissions de gaz à effet de serre, la consommation d'énergie et l'utilisation des ressources, en mettant en évidence les mesures et les innovations visant à réduire l'empreinte environnementale de ce processus.

En conclusion, ce mémoire vise à fournir une analyse approfondie du processus industriel de conversion du méthanol en oléfines (MTO), en mettant en évidence ses avantages, ses défis et ses perspectives d'application future.

## **OBJECTIF DE CE MEMOIRE**

L'objectif de cette recherche est d'étudier les procédés technologiques utilisés pour obtenir des oléfines inférieures à partir du méthanol. Le processus de conversion du méthanol en oléfines inférieures sera examiné en détail, en mettant l'accent sur les réactions chimiques impliquées, y compris les réactions secondaires, ainsi que sur le schéma technologique du processus de production, comprenant la séparation ultérieure des produits cibles et des sous-produits.

La partie théorique de cette étude se concentrera sur l'étude des différents catalyseurs utilisés dans la conversion du méthanol en oléfines inférieures, en évaluant leur efficacité et leur stabilité. L'effet d'un diluant sur le déroulement de la réaction et la cokéfaction du catalyseur seront également pris en compte, ainsi que l'impact de la cokéfaction sur le rendement en produits cibles. De plus, la reproductibilité du catalyseur après des régénérations répétées sera explorée.

Des calculs de bilan matière et énergétique seront effectués pour évaluer les flux de matière et d'énergie du processus lorsqu'il fonctionne à pleine charge. Ces calculs permettront de quantifier la consommation de matières premières, ainsi que l'efficacité énergétique du processus.

L'ensemble de cette étude vise à approfondir notre compréhension des procédés technologiques d'obtention d'oléfines inférieures à partir du méthanol, en mettant en évidence les aspects clés du processus, les défis techniques et les possibilités d'amélioration.

# Chapitre I

## Généralités

## I. GENERALITES

Le méthanol, en raison de sa facilité de production et de son coût relativement bas, est une matière première idéale pour la chimie organique. La demande en oléfines légères est déterminée par les besoins de la production de polyoléfines. Aujourd'hui, près de 60% de l'éthylène et du propylène sont utilisés dans la production de polyéthylène (polyéthylène basse densité, PEHD, polyéthylène haute densité, PEHD, etc.) et de polymères de polypropylène. La plupart des oléfines légères actuellement produites dans l'industrie pétrochimique sont des sous-produits du craquage vapeur et du craquage catalytique du pétrole brut et de fractions hydrocarbonées larges. La demande annuelle de propylène augmente de 6% et celle d'éthylène de 4%. La raison en est l'augmentation de la consommation de polypropylène, qui remplace d'autres matériaux et des polymères plus coûteux. Les principaux producteurs d'oléfines légères sont l'Amérique du Nord et l'Europe occidentale. Cependant, à l'avenir, on prévoit la construction de nouvelles usines au Moyen-Orient, où les coûts des matières premières sont moins élevés.

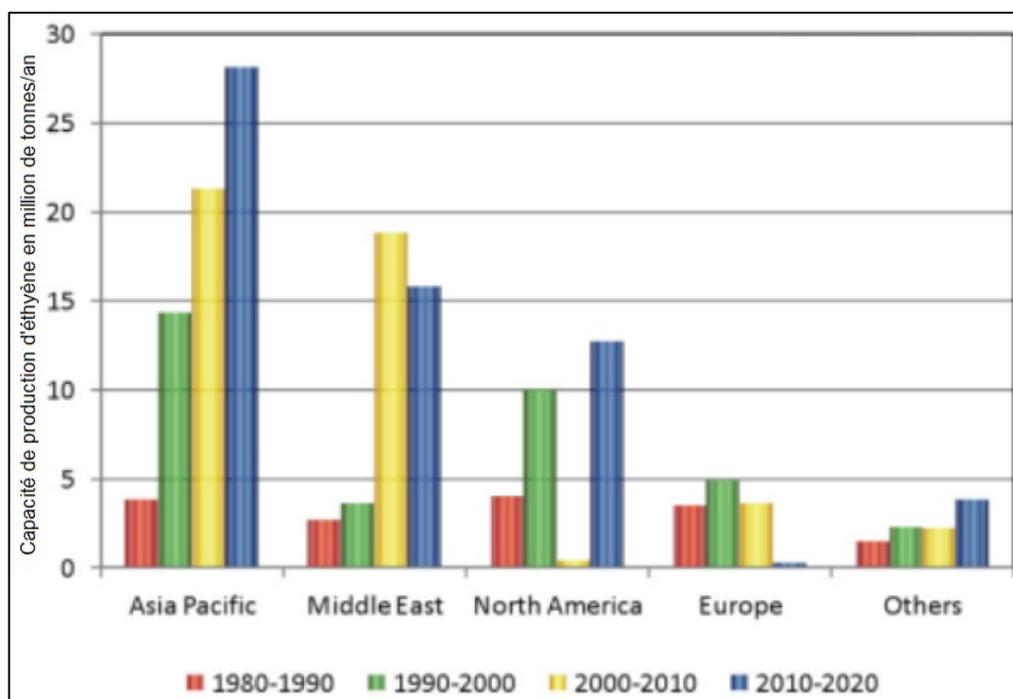


Figure 1 : La répartition des capacités de production d'éthylène dans le monde.

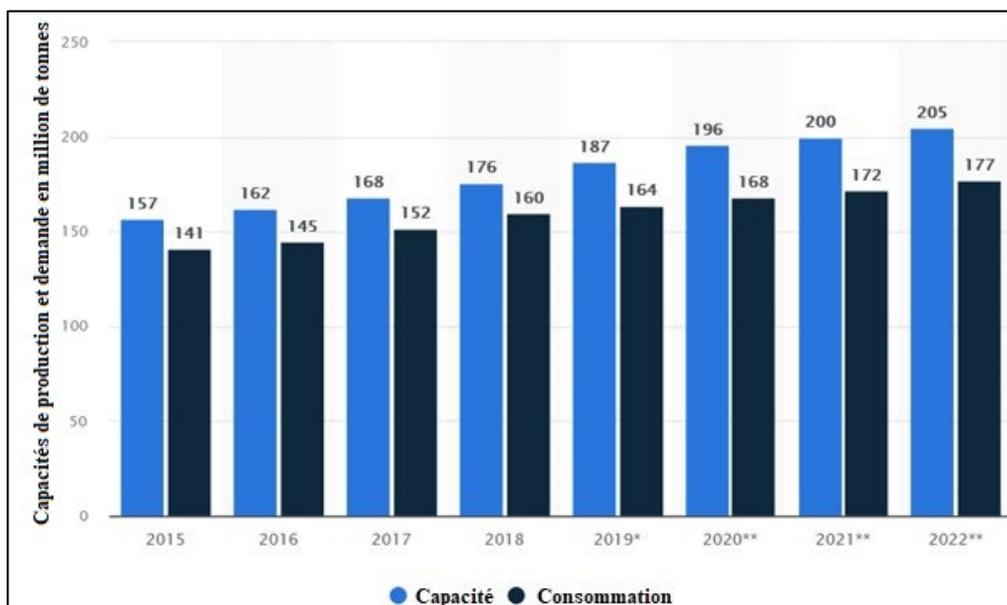


Figure 2 : Différence de capacité et consommation d'éthylène dans le monde.

### 1. Méthanol et Oléfines

#### Définitions et propriétés du méthanol

Le méthanol est un composé chimique organique de formule  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Il est également connu sous le nom d'alcool méthylique ou d'alcool de bois. Voici quelques définitions et propriétés clés du méthanol :

#### Définition

Le méthanol est un liquide incolore, volatil et inflammable. Il appartient à la famille des alcools, caractérisée par la présence d'un groupe hydroxyle (-OH) lié à un carbone.

#### Structure moléculaire

La molécule de méthanol est constituée d'un atome de carbone (C) lié à trois atomes d'hydrogène (H) et à un groupe hydroxyle (-OH).

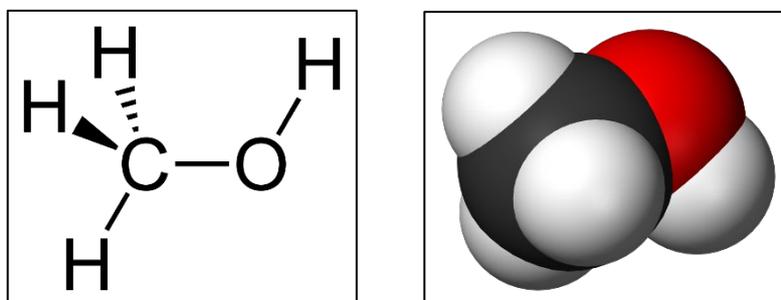


Figure 3 : Molécule de méthanol

### Propriétés physiques :

**Point d'ébullition :** Le méthanol bout à une température de 64,7°C.

**Point de fusion :** Le méthanol se solidifie à une température de -97,6°C.

**Solubilité :** Le méthanol est miscible dans l'eau, ce qui signifie qu'il peut se mélanger en toutes proportions avec l'eau.

**Densité :** Le méthanol a une densité d'environ 0,79 g/cm<sup>3</sup> à 20°C.

### Propriétés chimiques :

**Réactivité :** Le méthanol est un alcool qui peut subir diverses réactions chimiques, notamment des réactions d'oxydation, d'estérification et de déshydratation.

**Combustibilité :** Le méthanol est hautement inflammable et brûle avec une flamme bleue dégageant du dioxyde de carbone et de l'eau.

**Toxicité :** Le méthanol est toxique pour les êtres vivants, notamment s'il est ingéré ou inhalé en grande quantité.

### Définitions et propriétés des oléfines

Les oléfines inférieures, également appelées oléfines légères ou oléfines de faible poids moléculaire, font référence à un groupe de composés chimiques insaturés appartenant à la famille des hydrocarbures. Voici quelques définitions et propriétés clés des oléfines inférieures :

#### Définition

Les oléfines inférieures sont des hydrocarbures aliphatiques qui contiennent au moins une double liaison carbone-carbone. Elles sont caractérisées par leur structure linéaire ou ramifiée.

**Structure moléculaire :** Les oléfines inférieures ont une formule générale de C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, où "n" représente le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée. Par exemple, l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) sont des exemples courants d'oléfinés inférieures.

### Propriétés physiques

**État physique :** Les oléfines inférieures sont généralement des gaz à température et pression ambiantes en raison de leur faible poids moléculaire.

**Point d'ébullition :** Les oléfines inférieures ont des points d'ébullition bas en raison de leurs interactions moléculaires plus faibles.

**Solubilité :** Les oléfines inférieures sont peu solubles dans l'eau, mais elles se dissolvent bien dans de nombreux solvants organiques.

### Propriétés chimiques

**Réactivité :** Les oléfines inférieures sont réactives et peuvent subir diverses réactions chimiques, notamment des réactions de polymérisation, d'hydrogénation et d'oxydation.

**Stabilité :** Les oléfines inférieures peuvent être moins stables que les oléfines supérieures en raison de leur plus grande réactivité chimique.

## 2. Importance de la Production d'Oléfines

Les oléfines, également connues sous le nom d'hydrocarbures aliphatiques, revêtent une importance considérable en tant que matières premières pour de nombreux produits chimiques et plastiques. Parmi les oléfines les plus couramment utilisées, on retrouve l'éthylène et le propylène, qui sont des hydrocarbures insaturés composés respectivement de deux et trois atomes de carbone.

Voici quelques raisons qui expliquent l'importance des oléfines :

**Production de plastiques :** Les oléfines jouent un rôle central dans la production de plastiques. L'éthylène est largement utilisé pour la fabrication du polyéthylène, l'un des plastiques les plus répandus, qui trouve des applications variées telles que les sacs en plastique, les films d'emballage et les bouteilles. Le propylène est utilisé pour produire le polypropylène, un autre plastique très utilisé dans les secteurs automobile, textile et de l'emballage.

**Produits chimiques dérivés :** Les oléfines servent de matières premières pour la fabrication de nombreux produits chimiques dérivés. Par exemple, l'éthylène peut être converti en éthanol, qui est utilisé comme solvant et comme composant dans de nombreux produits chimiques et biens de consommation. Les oléfines sont également utilisées pour produire des tensioactifs, des solvants, des lubrifiants et d'autres produits chimiques essentiels.

**Carburants** : Les oléfines peuvent également être employées comme matières premières pour la production de carburants. Par exemple, l'éthylène peut être converti en éthanol carburant, qui est un biocarburant utilisé dans les mélanges d'essence.

De plus, des procédés de conversion des oléfines en hydrocarbures liquides, tels que le procédé Fischer-Tropsch, permettent de produire des carburants synthétiques à partir de ces matières premières.

**Industrie pétrochimique** : Les oléfines jouent un rôle essentiel dans l'industrie pétrochimique, qui transforme les hydrocarbures en produits chimiques. Les oléfines sont principalement obtenues à partir de matières premières pétrolières et gazières, telles que le naphta et le gaz naturel. Ces matières premières subissent ensuite des processus de raffinage et de craquage pour produire les oléfines.

### 3. Généralité sur les procédés de production couramment utilisés pour les oléfines

#### Procédé du craquage thermique

Le craquage thermique est un procédé chimique dans lequel des hydrocarbures plus lourds, tels que les fractions pétrolières, sont chauffés à des températures élevées (600-900°C). La chaleur et les conditions réactionnelles favorisent la rupture des liaisons chimiques des molécules d'hydrocarbures, ce qui conduit à la formation d'oléfines plus légères, comme l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Ces oléfines peuvent ensuite être séparées et récupérées pour une utilisation ultérieure.

#### Procédé du craquage catalytique

Le craquage catalytique est un procédé chimique utilisé pour convertir des hydrocarbures plus lourds en oléfines plus légères, telles que l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Les hydrocarbures sont mélangés avec un catalyseur solide, généralement des zéolites, dans une chambre de réaction à haute température (600-900°C). Les réactions de craquage se produisent, rompant les liaisons chimiques des hydrocarbures, ce qui conduit à la formation d'oléfines.

#### Procédé de déshydrogénation

La déshydrogénation est un procédé chimique dans lequel des hydrocarbures saturés sont chauffés en présence de catalyseurs pour éliminer des atomes d'hydrogène et former des oléfines. Par exemple, dans le cas de la déshydrogénation du propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), le propane est chauffé en présence de catalyseurs tels que l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou l'oxyde de zinc (ZnO). Les catalyseurs facilitent la rupture des liaisons carbone-hydrogène et favorisent la formation de liaisons doubles carbone-carbone, ce qui donne du propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).

#### Procédé de métathèse des oléfines

La métathèse des oléfines est un procédé chimique dans lequel les doubles liaisons carbone-carbone des oléfines sont interchangeées pour former de nouvelles oléfines. Ce procédé est catalysé par des complexes de métaux de transition, tels que le molybdène ou le tungstène, qui agissent en tant que catalyseurs de métathèse. Les oléfines réagissent avec le catalyseur, provoquant la rupture des doubles liaisons existantes et la formation de nouvelles liaisons doubles. Ce procédé permet de produire des oléfines de différentes tailles et structures à partir de matières premières variées, offrant ainsi une grande flexibilité dans la conception des produits chimiques.

Et dernièrement on a le processus que notre mémoire va se baser sur :

### **Procédé de conversion du méthanol (MTO)**

Le procédé de conversion du méthanol en oléfines (MTO) est un procédé chimique dans lequel le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est converti en oléfines, principalement de l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et du propylène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Le méthanol peut être obtenu à partir de sources non pétrolières, telles que le gaz naturel ou le charbon. Le procédé MTO se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, le méthanol est converti en diméthyléther (DME) par une réaction de déshydratation. Ensuite, le DME est décomposé en oléfines à l'aide de catalyseurs acides ou zéolites modifiées. Les oléfines produites peuvent être récupérées et utilisées comme matières premières dans d'autres processus chimiques.

Ces procédés de production d'oléfinas sont largement utilisés dans l'industrie chimique pour répondre à la demande croissante de ces composés essentiels. Chaque procédé a ses propres avantages et limitations, et leur choix dépend souvent de facteurs tels que la disponibilité des matières premières, les coûts, les conditions opérationnelles et les exigences spécifiques des produits finaux.

### **4. Procédé MTO : Réponse aux Défis de l'Industrie Chimique pour une Production durable d'Oléfines**

#### **Importance du procédé MTO dans l'industrie chimique**

#### **Présentation de l'industrie chimique et de ses besoins en oléfines**

L'industrie chimique occupe une place prépondérante dans l'économie mondiale, fournissant une vaste gamme de produits chimiques et plastiques essentiels à de nombreux secteurs, tels que l'emballage, l'automobile, la construction, l'électronique, etc. Parmi ces produits chimiques, les oléfines jouent un rôle crucial en tant que matières premières de base.

#### **Évolution de la demande d'oléfinas et les défis associés**

La demande mondiale d'oléfinas connaît une croissance soutenue en raison de plusieurs facteurs :

Croissance de la population mondiale et augmentation de la consommation de produits chimiques et plastiques : Avec l'expansion démographique et l'élévation du niveau de vie dans de nombreux pays, la demande de produits chimiques et plastiques dérivés des oléfines a considérablement augmenté. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreux aspects de la vie quotidienne, tels que les emballages, les textiles, les produits électroniques, etc.

Contraintes sur les ressources pétrolières et gazières traditionnelles : Les oléfines étaient traditionnellement produites à partir de ressources fossiles telles que le pétrole et le gaz naturel. Cependant, ces sources d'hydrocarbures sont limitées et font face à des contraintes d'approvisionnement et des préoccupations environnementales liées aux émissions de gaz à effet de serre. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des alternatives durables et économiquement viables pour la production d'oléfinas.

#### **Importance économique et environnementale du procédé MTO**

Le procédé MTO offre une solution prometteuse pour répondre à la demande croissante en oléfines tout en réduisant la dépendance aux ressources pétrolières et gazières traditionnelles. En utilisant le méthanol, qui peut être produit à partir de diverses sources non pétrolières, comme le gaz naturel, le charbon ou même la biomasse, le procédé MTO permet de diversifier les sources d'approvisionnement et de réduire l'impact environnemental.

Le développement et l'optimisation du procédé MTO revêtent donc une importance économique et environnementale significative. Il offre la possibilité de créer une voie

durable pour la production d'oléfines, réduisant les émissions de gaz à effet de serre et minimisant la dépendance aux ressources limitées.

En résumé, les oléfines sont des éléments indispensables pour la vie quotidienne de l'homme. Elles jouent un rôle essentiel dans la fabrication de plastiques, de produits chimiques dérivés et de carburants. Leur disponibilité et leur transformation efficace sont cruciales pour répondre à la demande croissante de ces produits dans différents secteurs industriels. Les oléfines sont véritablement des matières premières incontournables qui contribuent à façonner notre monde moderne

# Chapitre II

**PARTIE THEORIQUE**

## II. PARTIE THEORIQUE

### 1. Etapes de Conversion du Méthanol en Oléfines

La transformation des alcools en hydrocarbures permet d'obtenir des oléfines, des paraffines inférieures et des hydrocarbures comportant un plus grand nombre d'atomes de carbone que l'alcool initial. Actuellement, les procédés suivants ont été développés : MTO (Methanol-To-Olefins/méthanol en oléfines), MTP (Methanol-To-Propylene/méthanol en propylène) et MTG (Methanol-To-Gasoline/méthanol en essence).

Le procédé de conversion du méthanol en oléfines (MTO) se déroule en plusieurs étapes. Au premier stade, le méthanol est déshydraté en éther diméthylique (EDM) sur un catalyseur. Ensuite, lors de la deuxième étape, une réhydratation se produit, ce qui conduit à la transformation de l'éther diméthylique en éthylène et en propylène (réactions principales avec un rendement de produits cibles pouvant atteindre 90%). Le rendement et la composition du gaz réactionnel issu du réacteur dépendent fortement des conditions de procédé et du type de catalyseur utilisé.

Formule principale du procédé MTO :



"n" dans l'équation représente le nombre de répétitions ou la valeur spécifique de la chaîne carbonée correspondante pour les alcènes (oléfines) et les alcanes/aromatiques.

#### Explication de la réaction générale du procédé MTO

La réaction générale du procédé MTO, qui convertit le méthanol en alcènes (oléfines) et en alcanes/aromatiques avec la formation d'eau en tant que sous-produit, implique plusieurs étapes.

- 1. Déshydratation du méthanol :** Le méthanol ( $CH_3OH$ ) subit une déshydratation en présence d'un catalyseur approprié, généralement un tamis moléculaire ou un catalyseur à base de zéolithe. Cette étape conduit à la formation d'éther diméthylique



- 2. Décomposition de l'éther diméthylique :** L'éther diméthylique formé lors de la déshydratation est ensuite décomposé en alcènes et en alcanes/aromatiques. Cette étape est catalysée par le même catalyseur utilisé dans la première étape. La longueur de la chaîne carbonée des alcènes et des alcanes/aromatiques produits dépend de la taille des pores du catalyseur et des conditions réactionnelles.

L'éther diméthylique se divise en alcènes ( $C_nH_{2n}$ ) et en alcanes/aromatiques ( $C_nH_{2n+2}$ ) :



3. **Formation d'eau :** Pendant les étapes de déshydratation et de décomposition de l'éther diméthylque, de l'eau (H<sub>2</sub>O) est également produite en tant que sous-produit.

### 2. Les catalyseurs dans le Processus MTO

Le développement des processus MTO, MTP et MTG est motivé par le fait qu'une grande partie de l'éthylène (jusqu'à 90 %) et du propylène (jusqu'à 55 %) produits actuellement sont obtenus par craquage à la vapeur de matières premières pétrolières, telles que le naphte. Tout d'abord, ces matières premières sont des ressources non renouvelables sur la planète, et nécessitent des températures élevées (environ 800-900 °C).

Les avantages des processus modernes MTO, MTP et MTG résident dans l'utilisation du méthanol comme matière première, qui peut lui-même être produit par gazéification du bois, du charbon ou par le traitement de gaz associés et de gaz naturel. De plus, la température du processus technologique est maintenue entre 520 et 540 °C, qui est maintenue par la réaction elle-même car elle est exothermique.

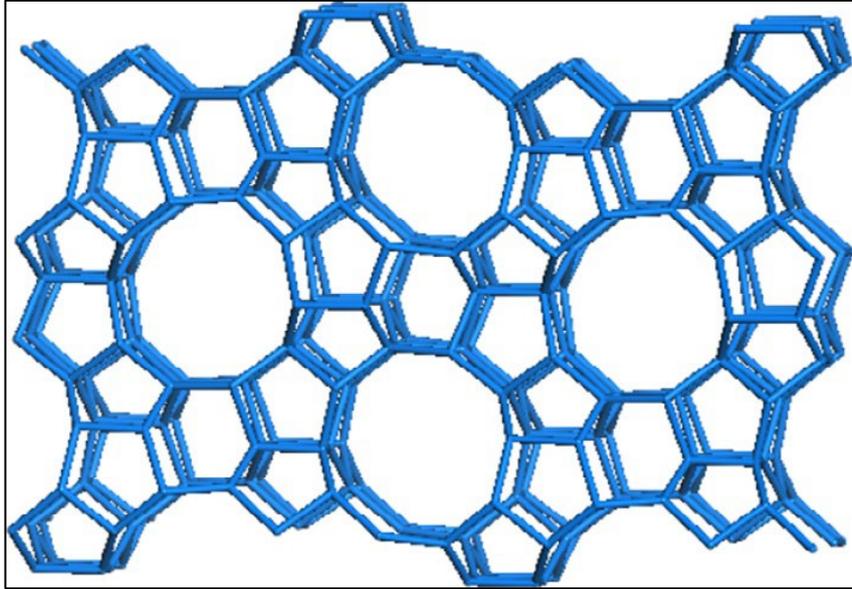
Actuellement, de nombreux catalyseurs différents sont connus. Les différents types de zéolites ont donné de très bons résultats, et le choix du catalyseur dépend de l'objectif du processus, car les propriétés du catalyseur permettent de réguler la sélectivité du processus.

**Les principaux catalyseurs utilisés dans les processus MTO, MTP et MTG sont SAPO-34, ZSM-5, zéolite Y, zéolite β, mordenite, SAPO-11, AIPO4-5, SAPO-5, MeAPO-5, zéolite EU-2 et H-ZSM-22.**

**ZSM-5 :** La zéolite ZSM-5 a été synthétisée par Argauer et Landolt en 1972. En 1975, Chang et al. ont découvert que la ZSM-5 était capable de convertir le méthanol en essence, et immédiatement après cela, la société Mobil a développé le procédé MTO sur ZSM-5 en 1977. La ZSM-5 a joué un rôle crucial dans la phase initiale du développement des procédés MTG et MTO. Même aujourd'hui, en ce qui concerne le procédé MTG, aucune autre zéolite ne surpasse la ZSM-5 en termes d'activité catalytique, et presque tous les procédés pratiques de MTO utilisant un réacteur à lit fixe adoptent la ZSM-5 comme catalyseur.

La caractéristique distinctive de la ZSM-5 réside dans sa structure MFI, qui se compose d'un canal droit à anneaux de 10 membres avec des dimensions de 5,1 × 5,5 Å, intersecté par un canal sinusoïdal à anneaux de 10 membres de 5,3 × 5,6 Å, formant ainsi un grand espace avec un diamètre d'environ 8,9 Å à l'intersection des canaux. La forte acidité de la ZSM-5 lui confère une grande activité pour la conversion du méthanol. La taille spacieuse des canaux ne limite pas de manière significative la formation d'hydrocarbures à chaîne longue et d'aromatiques, en particulier sur la ZSM-5 ayant une densité plus élevée de sites acides de Brønsted (BAS), et cette caractéristique est bénéfique pour le procédé MTG. En revanche, la ZSM-5 ayant un rapport Si/Al élevé correspondant à une densité plus faible de BAS peut contourner efficacement la réaction secondaire des oléfines produites, ce qui donne davantage de propène. Les ZSM-5 nanométriques et composites microporeux/mésoporeux, favorables à la diffusion des réactifs et des produits, sont considérés comme des candidats potentiels pour améliorer la

sélectivité du propène et prolonger la durée de vie du catalyseur. En plus des nombreuses stratégies de modification, telles que le traitement par vapocraquage à haute température et la modification avec du phosphore et des métaux (tels que Ma, Ca, Ce et Ni), ont également été appliquées pour ajuster l'acidité et ralentir la perte d'activité catalytique.



**Figure 4 : Structure de la zéolithe ZSM-5**

**SAPO-34** : Le développement de la technologie MTO et les encouragements des chercheurs à consacrer davantage d'efforts à l'optimisation du protocole de synthèse de SAPO-34 et à la découverte du mécanisme MTO sur ce catalyseur exceptionnel sont des avancées importantes. Liu et ses collègues du DICP ont étudié de manière systématique la synthèse de SAPO-34 et ont proposé le mécanisme de cristallisation de SAPO-34 et d'incorporation de Si. Ils ont constaté que SAPO-34 avec un état de coordination unique Si (4Al) favorise la production sélective d'oléfines légères. Pour cela, les conditions de cristallisation et les matières premières doivent être soigneusement contrôlées pour obtenir une synthèse réussie.

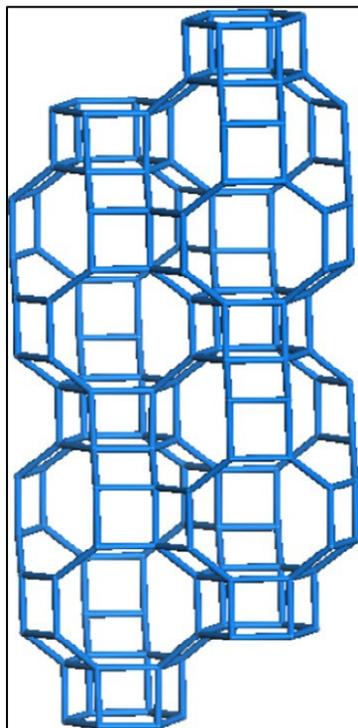
La modification par hétéroatomes métalliques, par substitution isomorphe (MeAPSO-34) ou par échange d'ions et imprégnation (Me/SAPO-34), a été largement étudiée pour ajuster l'acidité et la structure locale de la cavité de SAPO-34 afin de réduire les produits secondaires indésirables, améliorer la répartition des produits et prolonger la durée de vie du catalyseur. Un travail important réalisé par Inui et Kang a montré une sélectivité surprenante de l'éthène jusqu'à 88% dans le NiAPSO-34 avec un rapport Si/Ni de 40. Par la suite, van Niekerk a fait des efforts pour tenter de synthétiser SAPO-34 contenant des éléments métalliques Ni et Co, mais aucune preuve ne peut être donnée pour étayer l'incorporation du métal dans la structure de SAPO-34 et, au contraire, l'ajout de Ni et Co ne peut pas améliorer la sélectivité de l'éthène apparemment, tandis que CoAPSO-34, ZnAPSO-34 et MgAPSO-34 ont été synthétisés avec succès par Liu et ses collègues, ce qui a permis d'obtenir une sélectivité accrue en oléfines C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> supérieure à 90%, en particulier pour CoAPSO-34 avec une sélectivité en oléfines C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> allant jusqu'à 93% et 60% d'éthène.

De manière intrigante, un scénario de "navire dans une bouteille" a été proposé par Song et Haw pour modifier l'acidité de SAPO-34, de telle sorte que la réaction du PH<sub>3</sub> introduit et du méthanol à l'intérieur de la cavité de SAPO-34 génère in situ des espèces de grande taille P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et P(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> suivies d'une calcination à haute température pour consommer partiellement les sites acides de Brønsted et réduire simultanément le volume de la cage. Ce traitement particulier a augmenté la sélectivité de l'éthène de 37% à 46% par rapport à la SAPO-34 parente, bien qu'il y ait une légère diminution de la conversion du méthanol.

De plus, la modification par silanisation de SAPO-34 en introduisant SiH<sub>4</sub> et Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dans la cavité entraîne une transformation irréversible d'une partie des sites acides de Brønsted en sites acides de Lewis, accompagnée de la diminution de l'espace de la cavité efficace. En ce qui concerne la réaction MTO, parallèlement au degré de silanisation, le rapport éthène/éthane augmente régulièrement et la formation de coke diminue simultanément. Cependant, le traitement par silanisation a pour effet de réduire la sélectivité des oléfines légères totales.

Les oléfines légères, en particulier l'éthène et le propène, qui peuvent être produits par la réaction MTO sur SAPO-34, sont très recherchées pour les applications commerciales de la technologie MTO. Grâce à des procédés et à des technologies d'optimisation, de recyclage et de craquage des butènes de faible valeur et autres sous-produits, il est possible de générer davantage d'oléfines légères. Cependant, une telle procédure supplémentaire entraînerait une charge de recyclage plus lourde et alourdirait l'appareillage. Ainsi, il faut encore déployer

davantage d'efforts pour développer des catalyseurs plus efficaces afin d'améliorer la sélectivité en oléfines légères sur une seule voie. De plus, même lors du fonctionnement industriel, il est observé que la sélectivité en propène est presque invariable et, cependant, la sélectivité en éthène, initialement plus faible, augmente au fur et à mesure de la réaction, ce qui limite la fenêtre d'opération optimale pour la production d'oléfines légères. La façon de promouvoir significativement la sélectivité en éthène au début du processus MTO, un enjeu crucial en termes de rentabilité pour une application industrielle, reste à explorer.



**Figure 5 : Structure de la zéolithe SAPO-34**

En pratique et l'expérience mondiale, le catalyseur SAPO-34 a montré une haute sélectivité pour les oléfines, en particulier le propylène, à faible pression partielle de méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Des expériences de conversion du méthanol sur SAPO-34 ont montré qu'il était possible d'atteindre une sélectivité allant jusqu'à 90 %, avec un degré de conversion du méthanol de 100 % (en présence d'un flux de circulation). Les températures de fonctionnement du processus varient de 400 à 540 °C en fonction du produit cible.

À de basses températures, la conversion du méthanol n'est pas élevée, et de grandes quantités de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ , ainsi que des produits secondaires, sont formés. Avec l'augmentation de la température, la sélectivité du processus pour les oléfines augmente, avec un rapport éthylène : propylène dans les produits réactionnels de 0,5 à 1,5. Cependant, en raison de la désactivation du catalyseur, cette sélectivité diminue progressivement. La désactivation est causée par la formation de coke sur la surface du catalyseur, ce qui bloque les sites actifs de la zéolite et entraîne une diminution progressive de la réaction.

En outre, le catalyseur SAPO-34 et le catalyseur ZSM-5 sont également connus pour leurs capacités d'atteindre un degré de conversion du méthanol allant jusqu'à 85 % à une température de réaction de 370 °C. Les principaux produits de la réaction sont le propylène, les butènes et divers hydrocarbures C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>. Leur sélectivité globale est la suivante : 39 % pour les hydrocarbures légers C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, et à une température de réaction de 450 °C en présence d'eau (rapport 1:4), la sélectivité globale pour le propylène, les butènes et les hydrocarbures C<sub>5</sub>+ est de 51 %, 21,5 % et 15,5 % respectivement. Le rapport propylène/éthylène est de la figure 6 montre le graphique des rendements en hydrocarbures pour différents alcools.

A une température égale à 350°C, un temps de réaction de 2 heures et 1,46 mol "C" sous forme d'alcool.

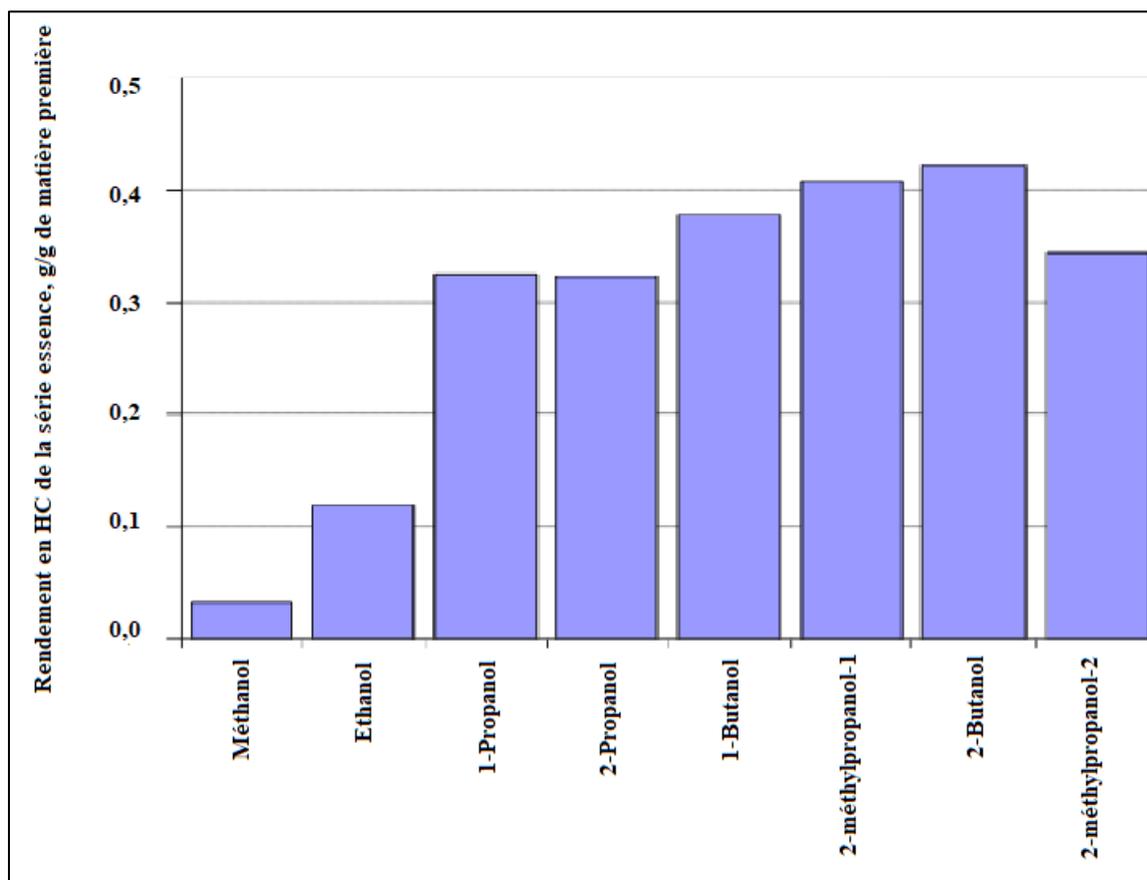


Figure 6 : Le rendement en hydrocarbures pour divers alcools.

Ainsi, le catalyseur SAPO-34 conduit à la formation d'oléfines légères. Les composés aromatiques ne se forment pratiquement pas sur ce catalyseur. Cela est probablement dû à la plus petite taille des pores de la zéolite SAPO-34 par rapport au catalyseur ZSM-5 (Figure 7). Une telle structure empêche la diffusion des hydrocarbures lourds et ramifiés, ce qui a pour effet d'augmenter la sélectivité en oléfines légères (Figure 8).

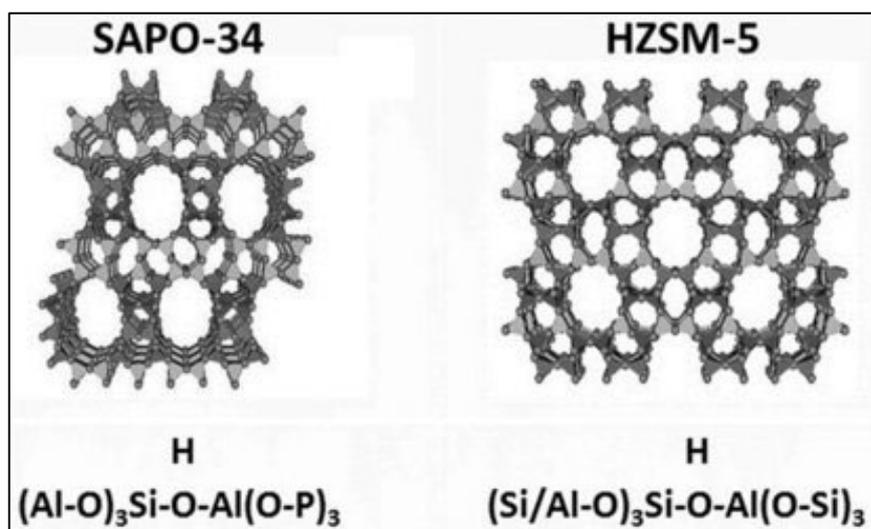


Figure 7 : Systèmes de canaux et structure de cadre de SAPO-34 et ZSM-5.

En résumé, les processus MTO, MTP et MTG ont été développés pour diverses raisons, notamment la dépendance excessive du craquage du naphte pour la production d'éthylène et de propylène, qui sont des ressources non renouvelables nécessitant des températures élevées. Les processus MTO, MTP et MTG utilisent le méthanol comme matière première, qui peut être produit à partir de diverses sources renouvelables et sont caractérisés par des températures de réaction plus basses. Les catalyseurs SAPO-34 et ZSM-5 ont été largement étudiés et se sont révélés efficaces pour la conversion du méthanol en oléfines, avec des performances spécifiques en termes de sélectivité et de rendement des produits.

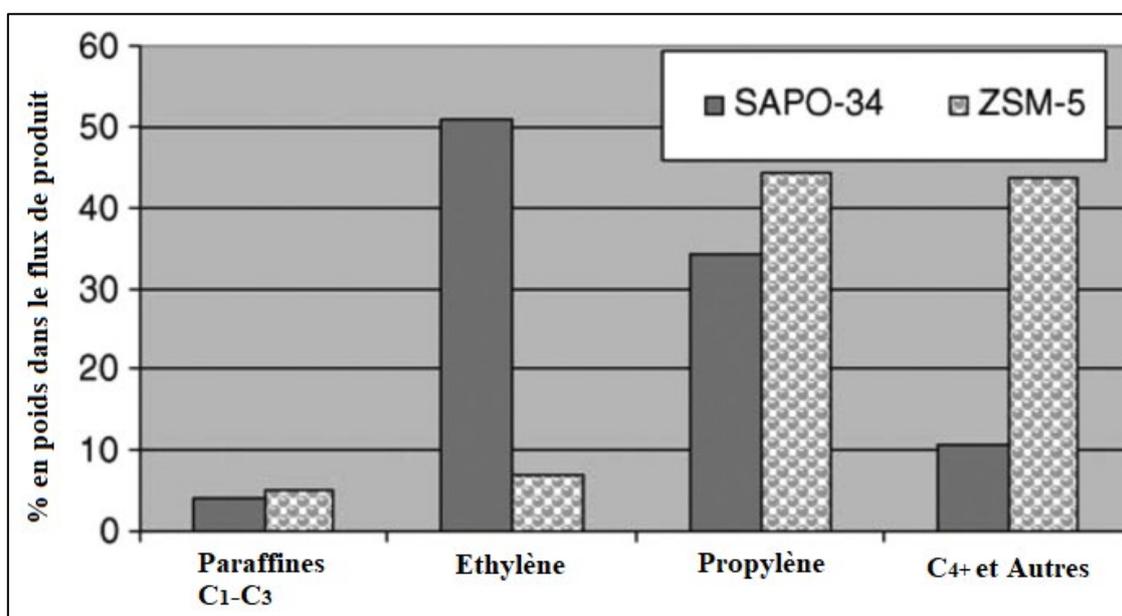


Figure 8 : Comparaison des hydrocarbures produits par les catalyseurs SAPO-34 et ZSM-5 (Chen et al. 2005).

## CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE

Les réactions de conversion du méthanol en hydrocarbures ont été initialement réalisées au début des années 1970 en utilisant des catalyseurs ZSM-5 (MFI). Dans les années 1980, les scientifiques chez Union Carbide ont découvert le catalyseur SAPO-34, un tamis moléculaire basé sur le SilicoAluminoPhosphate. Les recherches ont montré que ce tamis moléculaire est un bon catalyseur pour la conversion du méthanol en éthylène et propylène. La structure de SAPO-34 avec une petite taille de cavité (environ 4 Å) et une forme spécifique offre des conditions favorables pour la conversion du méthanol. La petite taille des pores du catalyseur limite la pénétration des hydrocarbures lourds ou à chaîne et augmente la sélectivité des oléfines légères. L'utilisation du tamis moléculaire ZSM-5 dans d'autres processus en raison de ses cavités plus grandes (environ 5,5 Å) conduit à des rendements plus faibles en oléfines légères. La figure 4 montre la différence dans le nombre d'hydrocarbures produits par les catalyseurs SAPO-34 et ZSM-5. Une autre caractéristique clé de SAPO-34 est sa bonne acidité par rapport aux aluminosilicates de zéolite. Une acidité optimale dans SAPO-34 réduit la production de sous-produits paraffiniques en prévenant les réactions de transfert d'hydrures (Chen et al., 2005). La comparaison de notre comportement catalytique dans la réaction MTO avec les résultats de performances catalytiques de SAPO-34, ZSM-5 et plusieurs catalyseurs par d'autres chercheurs est rapportée dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Résultats des performances catalytiques de SAPO-34, ZSM-5 et de plusieurs catalyseurs.**

Structure du catalyseur	Température (°C)	WHSV(h <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (%)	Référence
HZSM-5	399.85	–	38	1.35	3.47	1.89	(Zaidi and Pant 2005)
HZSM-5	370	8	88	16.5	32	15	(Bjorgen et al. 2008)
SAPO-34	450	1	99.8	48.7	37.1	8.6	(Li et al. 2015)
ZSM-5	450	1	99	2.7	43.7	23.3	(Li et al. 2015)
ZSM-5R	350	1.8	99	15	27	14	(Bleken et al. 2012)
ZSM-5N	350	1.8	100	14	23	11	(Bleken et al. 2012)
ZSM-5MS	350	1.8	99	12	30	18	(Bleken et al. 2012)
ZSM-5F	350	1.8	98	7	36	23	(Bleken et al. 2012)
SSZ-39-1	350	0.8	99.8	–	–	–	(Martín et al. 2016)
SSZ-39-1	350	0.8	99.8	–	–	–	(Martín et al. 2016)
SSZ-13	350	0.8	99.8	–	–	–	(Martín et al. 2016)
ZSM-22	449.85	0.5	99	1	3.47	15	(Dyballa et al. 2016)

WHSV = weight hourly space velocity (poids vitesse spatiale horaire) en H<sup>-1</sup>

**- Après avoir examiné et démontré toutes les informations depuis le début, nous arrivons à la conclusion que le catalyseur SAPO-34 est le catalyseur le plus approprié pour le processus MTO.**

### 3. Paramètres du Processus

#### Influence du diluant

La modification de la pression partielle du méthanol en ajoutant un diluant augmente légèrement la sélectivité envers les oléfines légères et réduit la cokéfaction du catalyseur. Dans le processus continu de MTO, la réduction de la désactivation du catalyseur est un facteur très important qui influence la stabilité du processus et la durée de vie du catalyseur, tout en réduisant les coûts de régénération.

En utilisant un diluant, il est possible de doubler la durée de fonctionnement du catalyseur tout en augmentant légèrement la sélectivité envers l'éthylène, par rapport à l'utilisation de méthanol pur.

**Tableau 2 : Dépendance du rendement en oléfines C<sub>2</sub> ÷ C<sub>4</sub> % sur le temps opératoire du catalyseur SAPO-34 en présence d'eau dans la charge et en son absence.**

$$V_{N_2} = 2000 \text{ h}^{-1}, \quad V_{MeOH} = 1 \text{ h}^{-1}, \quad T = 375^\circ\text{C}, \quad P = 0.1 \text{ MPa}$$

$V_{N_2} = 2000 \text{ h}^{-1}$  : La vitesse volumique d'alimentation de l'azote (N<sub>2</sub>) dans le réacteur catalytique par heure.

$V_{MeOH} = 1 \text{ h}^{-1}$  : La vitesse volumique d'alimentation de méthanol (MeOH) dans le réacteur catalytique par heure.

$T = 375^\circ\text{C}$  : La température à laquelle la réaction se déroule dans le réacteur catalytique.

$P = 0.1 \text{ MPa}$  : La pression à laquelle la réaction se déroule dans le réacteur catalytique.

Temps de fonctionnement du catalyseur (h)	MeOH			MeOH + H <sub>2</sub> O		
	Ethylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Propylène C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Butène C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Ethylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Propylène C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Butène C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
	I	II	III	I	II	III
0,5	19,0	40,0	18,0	244	350	13,0
1,0	22,0	38,0	16,0	249	350	12,4
1,5	26,0	37,0	11,0	280	345	12,0
2,0	30,0	35,0	9,0	310	344	11,0
2,5	15,0	25,0	7,0	290	300	10,5
3,0	6,0	5,0	2,5	270	270	10,0
3,5	3,0	5,0	2,5	240	250	9,6
4,0	1,0	3,0	3,0	200	220	9,2

L'introduction de molécules d'eau bloque les propriétés des sites acides de la zéolithe, empêchant ainsi la conversion de l'éthylène en hydrocarbures à haute masse moléculaire. Par conséquent, l'ajout d'un diluant contribue de manière significative à la stabilité du catalyseur et augmente également le rendement des produits principaux.

#### 4. Reproductibilité du Catalyseur SAPO-34 Après Régénération

Selon les résultats des expériences menées, le catalyseur SAPO-34 conserve ses propriétés après plusieurs régénérations. Les données sont présentées dans la figure 9.

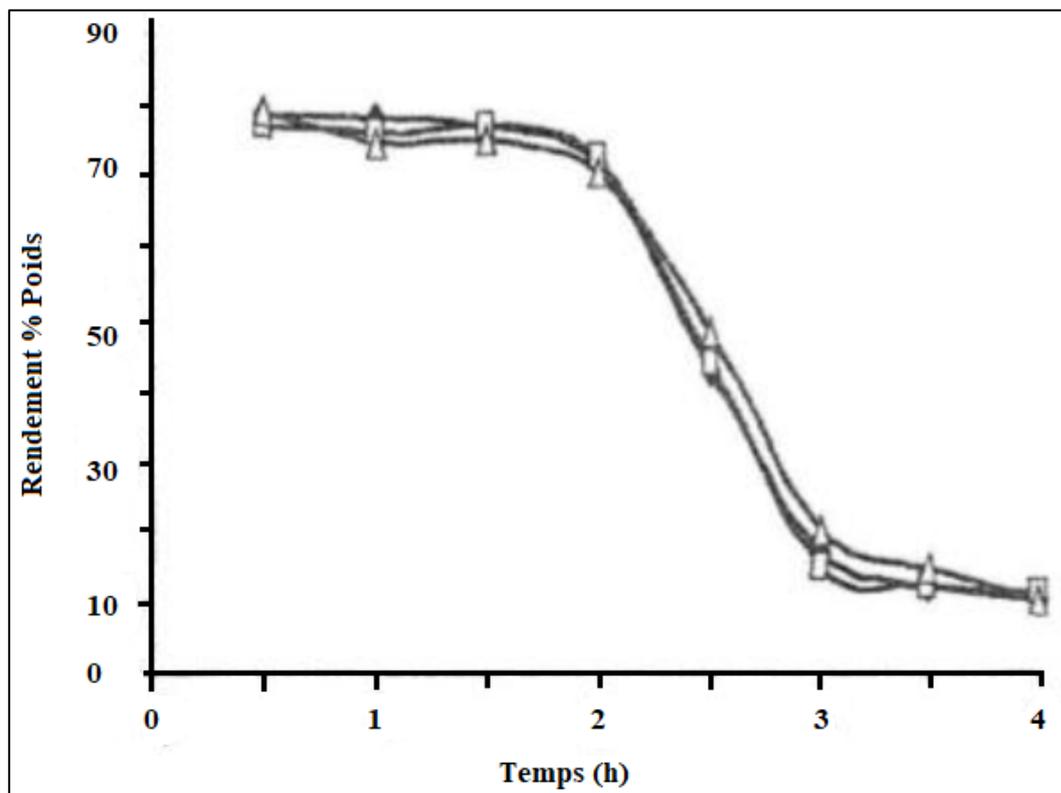
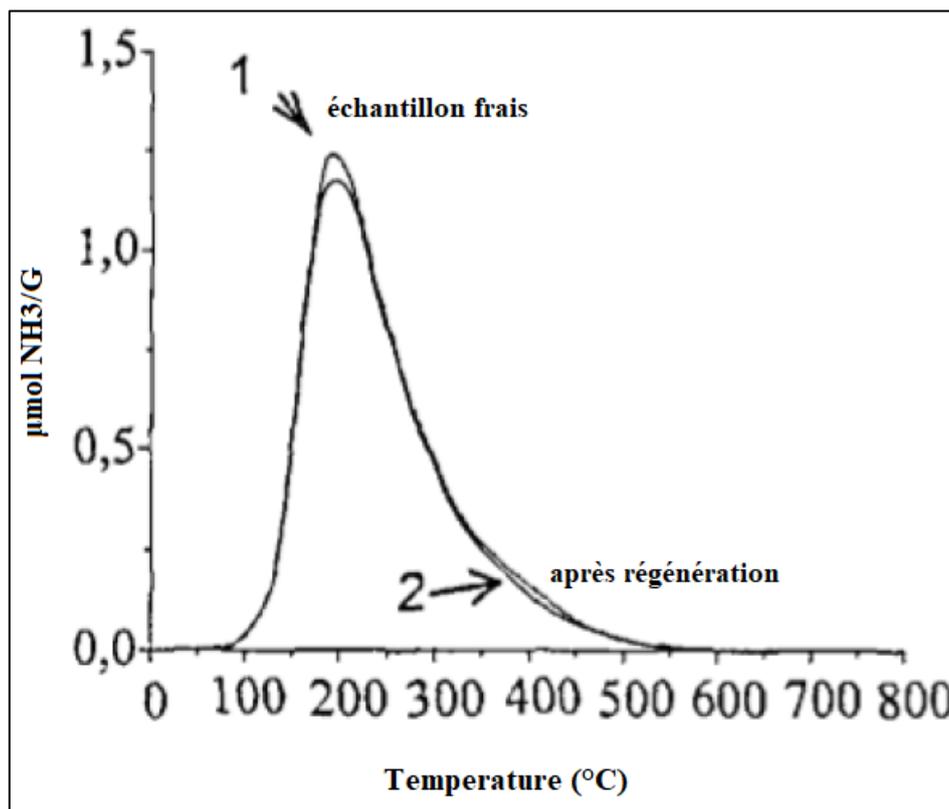


Figure 9 : Rendement total en oléfines Rendement total en oléfines  $C_2 \div C_4$  %,

◆ - échantillon frais, □ - après la première régénération, Δ - après la deuxième régénération  $V_{N_2} = 2000 h^{-1}$ ,  $V_{MeOH} = 1 h^{-1}$ ,  $T = 375^\circ C$ ,  $P = 0.1 MPa$

La qualité similaire du catalyseur SAPO-34 s'explique par le fait qu'après la régénération de l'échantillon, ses propriétés acides, responsables de la formation d'oléfines, ne changent pratiquement pas.

Par conséquent, le catalyseur SAPO-34 est un catalyseur efficace pour la conversion du méthanol en oléfines inférieures, l'utilisation d'eau comme diluant augmente le temps de son fonctionnement stable.



**Figure 10 : Propriétés acides du SAPO-34 avant et après régénération**

Lors de la conversion du méthanol en oléfines, l'encrassement du catalyseur par le coke est inévitable. À mesure que le coke s'accumule, la quantité de matière première transformée en produits cibles diminue, ce qui réduit l'activité du catalyseur. Afin de maintenir la performance du catalyseur, la régénération est nécessaire. Cela implique la combustion du coke à l'air, ce qui restaure l'activité catalytique.

Le degré d'encrassement du catalyseur dépend de la température et de la teneur en eau de la matière première. Cependant, le coke n'a pas seulement un effet négatif. En fait, le coke actif peut augmenter la sélectivité envers l'éthylène, améliorant ainsi la production d'oléfines légères. L'encrassement du catalyseur crée une gêne stérique qui favorise la sélectivité du catalyseur SAPO-34.

Il est essentiel de maintenir un niveau d'encrassement du catalyseur relativement élevé, généralement entre 2 et 20% en poids, pour obtenir de bons résultats. La régénération du catalyseur permet de restaurer son activité catalytique, tandis que le refroidissement d'une partie du matériau catalytique contribue à améliorer la sélectivité envers les oléfines légères.

En résumé, la régénération du catalyseur est nécessaire pour éliminer le coke et restaurer son activité. Un niveau d'encrassement optimal doit être maintenu pour obtenir une sélectivité élevée envers les produits cibles, notamment les oléfines légères.

“Le  $\text{NH}_3$  (ammoniac) est souvent utilisé comme une sonde moléculaire pour évaluer les propriétés acides des catalyseurs, y compris le SAPO-34. Il est adsorbé sur la surface du catalyseur et sa quantité adsorbée peut être mesurée en micromoles ( $\mu\text{mol}$ ) par rapport au temps.

En mesurant la quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbé sur le catalyseur avant et après la régénération, on peut évaluer les propriétés acides du SAPO-34. Les catalyseurs acides ont la capacité de fixer et de retenir les molécules de  $\text{NH}_3$ , ce qui se traduit par une plus grande quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbé.

Le  $\text{NH}_3$  joue un rôle important dans l'étude des propriétés acides des catalyseurs, car il réagit avec les sites acides du catalyseur, tels que les sites de Brønsted et les sites de Lewis. La quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbé indique la force et la densité des sites acides du catalyseur.

Ainsi, en mesurant les micromoles de  $\text{NH}_3$  adsorbé par rapport au temps avant et après la régénération du SAPO-34, on peut évaluer les changements des propriétés acides du catalyseur et comprendre l'efficacité de la régénération dans la restauration de ses propriétés catalytiques.”

### **5. Influence du Degré de Cokéfaction du Catalyseur sur le Rendement en Produits Cibles**

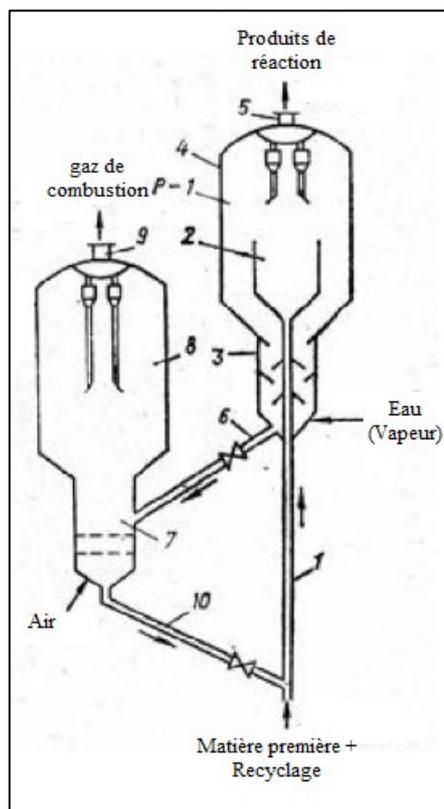
Lors de la conversion du méthanol en oléfines, l'encrassement du catalyseur par le coke est inévitable. À mesure que le coke s'accumule, la quantité de matière première transformée en produits cibles diminue, ce qui réduit l'activité du catalyseur. Afin de maintenir la performance du catalyseur, la régénération est nécessaire. Cela implique la combustion du coke à l'air, ce qui restaure l'activité catalytique.

Le degré d'encrassement du catalyseur dépend de la température et de la teneur en eau de la matière première. Cependant, le coke n'a pas seulement un effet négatif. En fait, le coke actif peut augmenter la sélectivité envers l'éthylène, améliorant ainsi la production d'oléfines légères. L'encrassement du catalyseur crée une gêne stérique qui favorise la sélectivité du catalyseur SAPO-34.

Il est essentiel de maintenir un niveau d'encrassement du catalyseur relativement élevé, généralement entre 2 et 20% en poids, pour obtenir de bons résultats. La régénération du catalyseur permet de restaurer son activité catalytique, tandis que le refroidissement d'une partie du matériau catalytique contribue à améliorer la sélectivité envers les oléfines légères.

En résumé, la régénération du catalyseur est nécessaire pour éliminer le coke et restaurer son activité. Un niveau d'encrassement optimal doit être maintenu pour obtenir une sélectivité élevée envers les produits cibles, notamment les oléfines légères.

## 6. Réacteur de Méthanol en Oléfines



**Figure 11 : Réacteur de conversion du méthanol en oléfines légères**

Le réacteur utilisé dans la réaction de conversion du méthanol en oléfines (MTO) (Figure 11) se compose d'une chambre supérieure de désactivation et d'une chambre inférieure de réaction. La chambre inférieure de réaction contient une zone de phase dense qui fonctionne à une vitesse superficielle d'environ 0,5 à 1,5 m/s. La zone de transition de phase se trouve au-dessus de la zone de phase dense et s'étend de la chambre de réaction inférieure à la chambre supérieure de désactivation. La vitesse superficielle de la zone de transition se situe entre 0,5 et 3 m/s. À mesure que le gaz, les matières premières non réagies et les produits se déplacent à travers la chambre du réacteur vers la chambre de désactivation, le flux transporte des particules de catalyseur cokéfiées. Lorsque le mélange de particules de catalyseur et de produits de réaction atteint la partie supérieure de la chambre de réaction, un manchon de distribution décharge les particules de catalyseur et les produits de réaction dans la partie inférieure de la chambre de récupération par gravité. Les particules de catalyseur qui restent dans le flux de produits de réaction continuent de monter vers des séparateurs de phase tels que des cyclones, qui séparent le catalyseur de la vapeur de produit. Les vapeurs de produit sont acheminées vers la section de récupération du produit.

Le catalyseur séparé des vapeurs de produit via les cyclones est transféré vers le bas de la chambre de désactivation. Une partie du catalyseur qui s'accumule à l'intérieur de la chambre est dirigée vers un refroidisseur de catalyseur tandis que l'autre partie est envoyée vers le

régénérateur. Le refroidisseur de catalyseur a un diamètre de 1,8 à 2,5 mètres, avec de préférence entre 75 et 200 tubes de refroidissement. L'utilisation de tubes de refroidissement permet de dissiper la chaleur excessive du catalyseur et de produire de la vapeur qui peut être utilisée dans d'autres processus technologiques. Une vanne de recirculation est utilisée pour réguler le catalyseur sortant du réacteur et entrant ainsi dans le refroidisseur. Elle permet de contrôler la température à l'intérieur du réacteur. La température de sortie du catalyseur du refroidisseur peut être jusqu'à 40 °C inférieure à la température moyenne du réacteur.

Le catalyseur introduit dans le régénérateur est chauffé en présence d'oxygène à une température de 550 à 780 °C. La quantité d'oxygène résiduel dans les gaz d'échappement après la combustion doit être comprise entre 0,1% et 5% en volume. À ces températures, le coke déposé sur le catalyseur sera brûlé. Pour obtenir une régénération complète des particules de catalyseur et une combustion complète, une température de 730 °C est requise à l'intérieur du régénérateur.

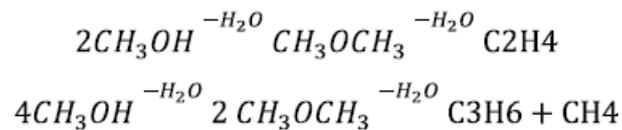
Le catalyseur et le gaz de régénération sont acheminés vers le haut depuis la zone de combustion inférieure jusqu'à la zone supérieure. Au fur et à mesure que le mélange de catalyseur et de gaz traverse le régénérateur, le coke brûle et la chaleur produite est absorbée par le catalyseur relativement exempt de carbone, ce qui permet de contrôler la température à l'intérieur du régénérateur et de renvoyer le catalyseur dans le réacteur à une température appropriée. Les particules de catalyseur régénérées peuvent être renvoyées dans le réacteur à une température inférieure de 80 °C à celle du catalyseur entrant dans le réacteur en utilisant la chambre de désactivation. Le niveau moyen de coke sur les particules de catalyseur régénérées doit être inférieur à 0,2 % en poids du tamis moléculaire dans la particule de catalyseur. La température du régénérateur peut être régulée en extrayant le catalyseur régénéré et en le faisant passer à travers un refroidisseur pour former un mélange de catalyseur régénéré refroidi. Le catalyseur refroidi est renvoyé dans le régénérateur et se mélange avec le catalyseur contenant du coke, agissant ainsi comme un matériau inerte absorbant la chaleur.

La quantité de catalyseur introduite dans le régénérateur doit représenter de 5 % à 100 %, de préférence de 30 % à 50 %, de la quantité totale de catalyseur dans la zone de réaction et dans la zone de recirculation. Le catalyseur circule continuellement à travers la zone de réaction et la zone de recirculation avec un rapport de masse du catalyseur dans la zone de réaction à la quantité totale de catalyseur dans la zone de réaction et la zone de recirculation de 0,3:1 à 0,7:1. La vitesse de recirculation est de 10 à 50 fois supérieure à la vitesse d'alimentation globale du méthanol dans la zone de réaction. Le catalyseur est retiré du réacteur vers le régénérateur à une vitesse d'environ 0,1 à 0,3 fois la vitesse d'alimentation globale du méthanol.

### 7. Bases Physico-Chimiques du Procédé

Lors de la première étape du processus, une solution d'eau et de méthanol est déshydratée dans un réacteur utilisant le catalyseur SAPO-34 à une température de 500 à 520 °C et à une pression de 0,3 MPa pour produire de l'éther diméthylé (DMÉ). Ensuite, lors de la deuxième étape de la transformation chimique, une nouvelle perte d'eau se produit, conduisant à la formation d'éthylène et de propylène. Le schéma technologique ultérieur comprend un système de colonnes de rectification qui sépare le produit final des sous-produits de la réaction.

La réaction principale du processus technologique est la suivante :



La conversion du méthanol sur le catalyseur lors d'une seule passe est d'environ 80%. Lors de la deuxième étape, le diméthyléther est converti en éthylène et en propylène par déshydratation. Les sous-produits comprennent également de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane, du propane, du butane, du butène et du pyrobenzène. Une conversion proche de 100% du méthanol est atteinte grâce à la recirculation des substances non réagies, qui sont récupérées dans l'absorbeur AB-1 par lavage avec du méthanol frais.

La sélectivité du processus est présentée dans le tableau 3.

Les données du tableau sont basées sur l'analyse des résultats d'expériences menées dans des travaux de recherche sur ce sujet.

Tableau 3 : Sélectivité du processus MTO

Num	Produit de réaction		Mélange réactionnel au réacteur	Le mélange réactionnel après réacteur
			%Masse	%Masse
I	II	III	IV	V
1	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Diméthyléther	-	4,44
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylène	-	13,25
3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propylène	-	8,03
4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	-	0,59
5	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butane	-	2,56
6	C <sub>5</sub> +		-	0,64
7	H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>		-	0,93
8	CO <sub>x</sub>		-	0,13
9	Coke		-	0,82
10	H <sub>2</sub> O		44,44	62,36
12	CH <sub>3</sub> OH	Méthanol	55,56	6,17
11	Total :		100	100

Le régime de température dans le réacteur est directement influencé par les rendements des produits cibles, la formation de coke et la quantité de sous-produits. À une température de 375 °C et une pression de 0,1 MPa, le rendement total des oléfines C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (Figure 12.a) est de 78%. Le rendement de méthane CH ne dépasse pas 5%, et celui des hydrocarbures C<sub>5</sub>+ est inférieur à 3%.

Comme on peut le voir sur la Figure 12.b, le rendement d'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmente progressivement, tandis que le rendement de propylène C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Figure 12.c) diminue. Cette diminution est due à la formation de coke sur le catalyseur, ce qui réduit son activité et sa sélectivité au fil du temps. Le rendement combiné d'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et de propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est d'environ 10-12%. Le rendement de butènes C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (Figure 12.d) diminue avec le temps, tandis que le rendement de butanes C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> reste pratiquement inchangé et ne dépasse pas 2%.

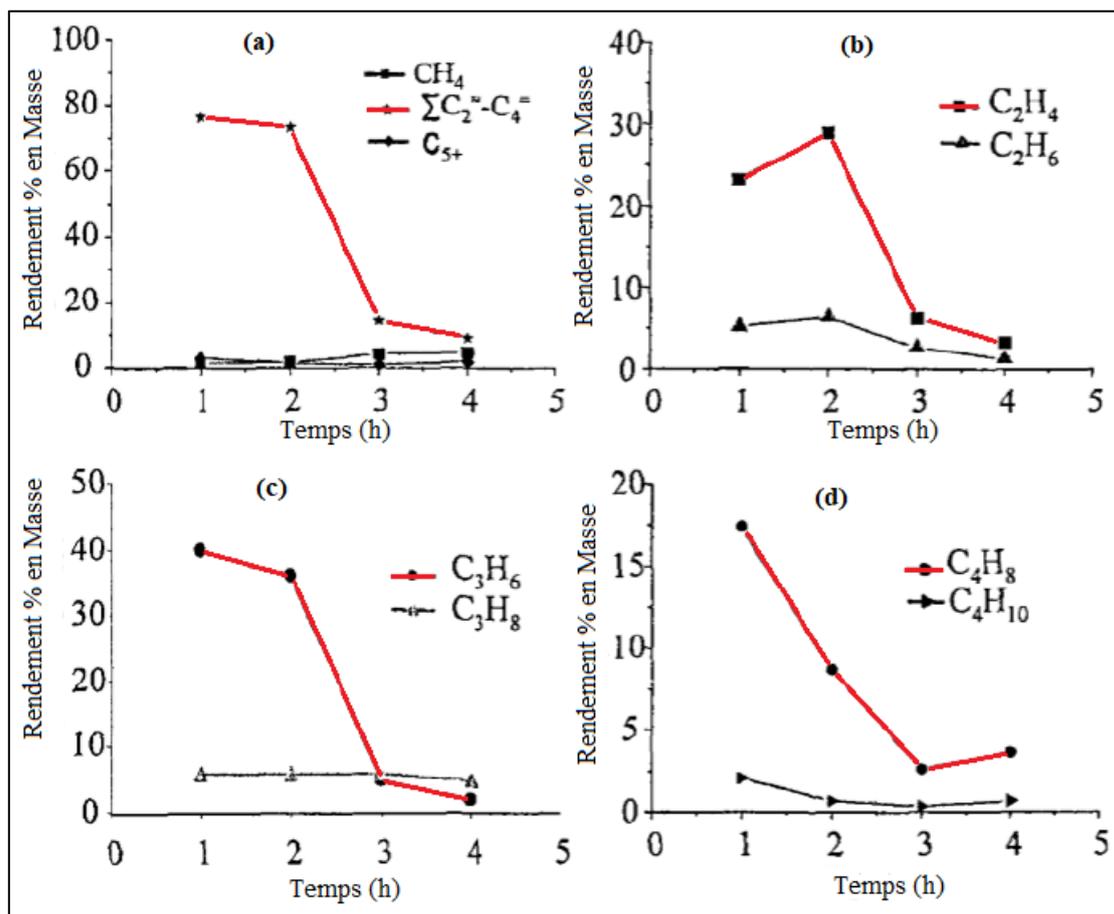
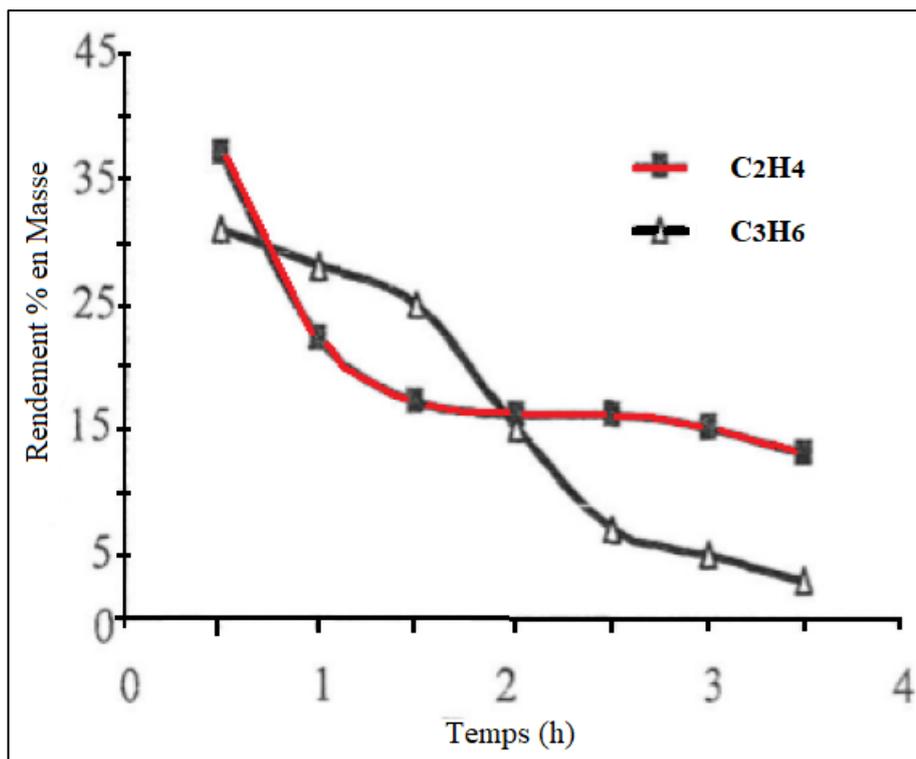


Figure 12 : Dépendances des rendements en produits de réaction sur le temps de fonctionnement du catalyseur sans régénération.

$$V_{N_2} = 2000 \text{ h}^{-1}, \quad V_{MeOH} = 1 \text{ h}^{-1}, \quad T = 375^\circ\text{C}, \quad P = 0.1 \text{ MPa}$$

Selon les données présentées, une augmentation de la température à 450 °C entraîne une augmentation de la formation de méthane, tandis que les rendements d'éthylène et de propylène diminuent. Cependant, lorsque le débit volumétrique de CH<sub>3</sub>OH est augmenté à 7 h<sup>-1</sup> à 450 °C, on observe une augmentation marquée du rendement d'éthylène.



**Figure 13 : Dépendance du rendement en éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et propylène C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> du temps de fonctionnement du catalyseur sans régénération.**

$$V_{N_2} = 2000 \text{ h}^{-1}, \quad V_{MeOH} = 1 \text{ h}^{-1}, \quad T = 375^\circ\text{C}, \quad P = 0.1 \text{ MPa}$$

Selon les données fournies, le rendement de l'éthylène ne varie pratiquement pas avec le temps de fonctionnement du catalyseur, tandis que le rendement du propylène diminue dans ces conditions. La diminution de l'activité du catalyseur au fil du temps est due à l'encrassement des sites acides du catalyseur responsables de la formation des oléfines, ainsi qu'à l'obstruction des pores étroits et des canaux de la zéolite.

Dans la technologie de conversion du méthanol en diméthyléther, il est essentiel de prévoir une régénération continue du catalyseur. Cela permet de travailler de manière continue, de maintenir la performance constante du catalyseur, ce qui à son tour permet de réduire la production de produits secondaires et d'augmenter le rendement des produits cibles.

Dans le cas de l'utilisation de DME comme matière première, sa conversion (Figure 14) et le rendement des oléfines inférieures (Figure 15) sur la zéolite SAPO-34 sont considérablement plus faibles et le catalyseur se désactive plus rapidement que dans le cas de l'utilisation du méthanol comme matière première.

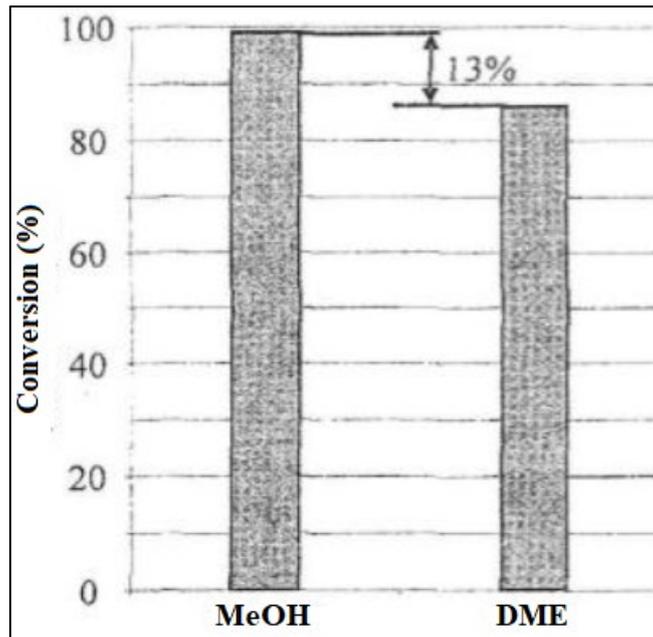


Figure 14 : Conversion de DME et MeOH sur SAPO-34

$$V_{N_2} = 2000 \text{ h}^{-1}, \quad V_{MeOH} = 1 \text{ h}^{-1}, \quad T = 375^\circ\text{C}, \quad P = 0.1 \text{ MPa}$$

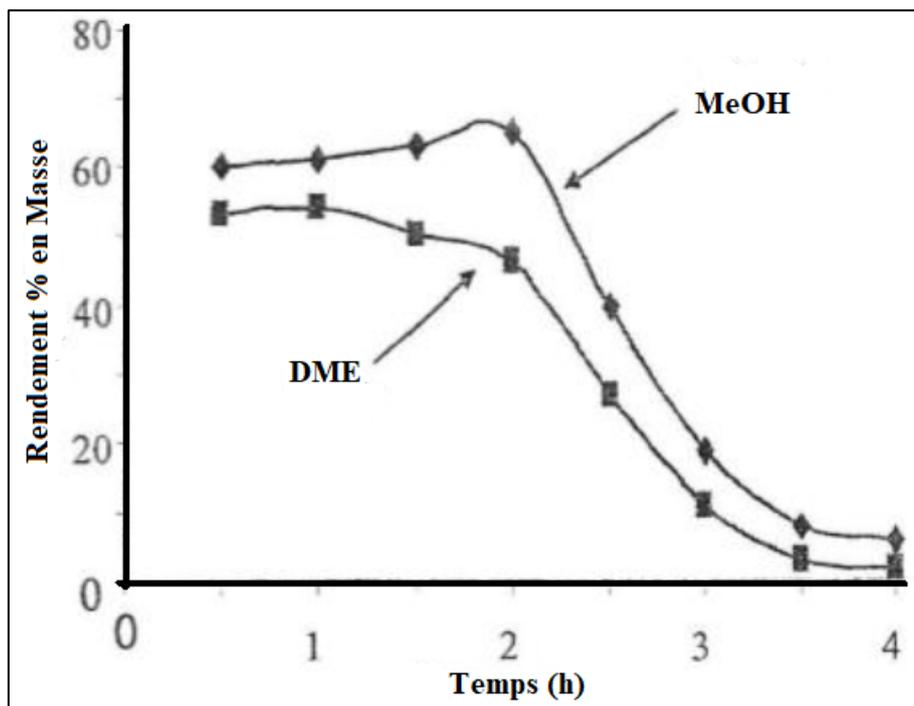


Figure 15 : Rendement en oléfines en fonction de  $C_2 \div C_4$  sur la nature de la charge et le temps de fonctionnement du catalyseur

$$V_{N_2} = 2000 \text{ h}^{-1}, V_{MeOH} = 1 \text{ h}^{-1}, V_{DME} = 500 \text{ h}^{-1}, T = 375^\circ\text{C}, P = 0.1 \text{ MPa}$$

Cette observation est liée aux propriétés du catalyseur SAPO-34 choisi. Il possède des pores de petite taille, et il est probable que les molécules de DME ne puissent pas pénétrer efficacement dans les canaux et les pores de la zéolithe pour atteindre les sites actifs.

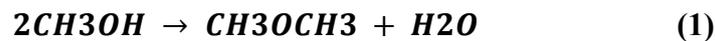
En conséquence, le catalyseur SAPO-34 présente une sélectivité réduite dans la conversion du DME par rapport au méthanol.

### 8. Schéma Général du Procédé MTO

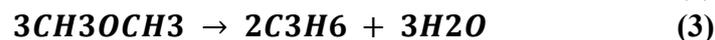
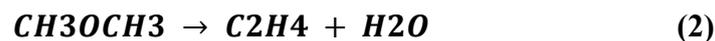
Tout d'abord, nous fournissons une brève description du procédé UOP/Hydro MTO et du procédé Lurgi MTP. Les deux procédés se composent de trois sections principales :

- 1- production de méthanol
- 2- réaction de conversion du méthanol en oléfines
- 3- purification et séparation des produits.

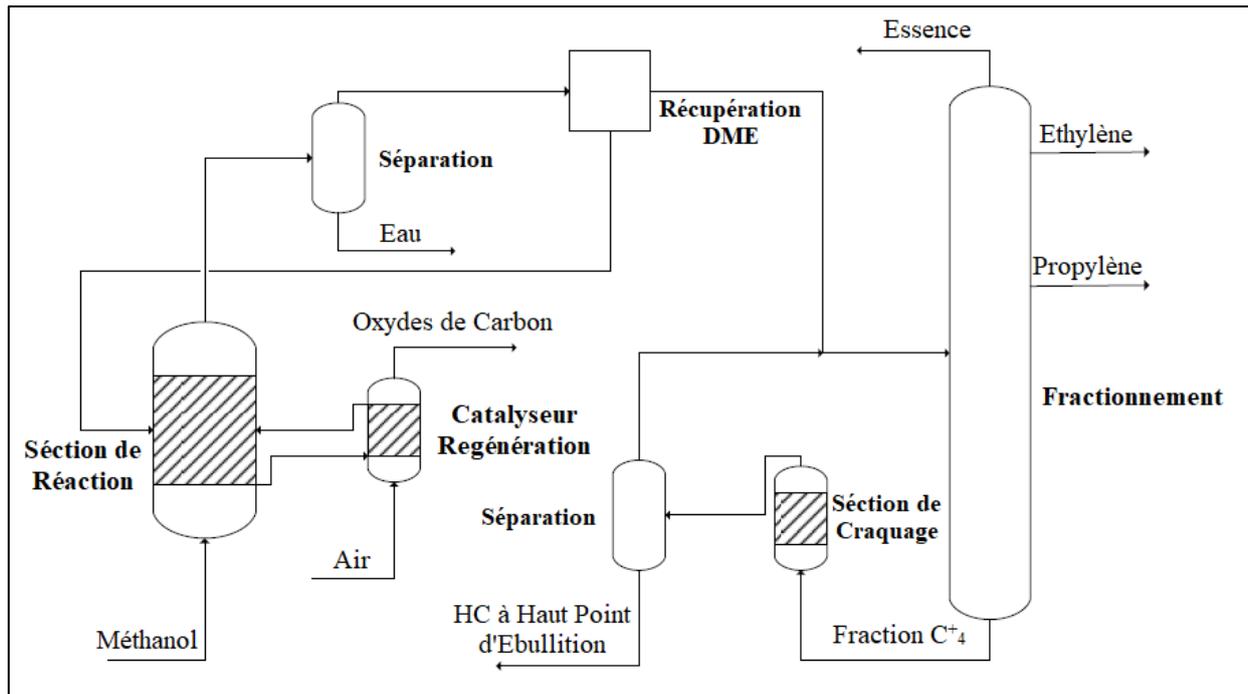
La première section est omise si le méthanol est acheté et utilisé comme matière première dans l'usine. La réaction pour le MTO peut être représentée en deux étapes. La première étape est la conversion du méthanol en diméthyléther (DME) et en eau :



Ensuite, le DME est converti à la fois en éthylène et en propylène. Le rapport entre la production d'éthylène et de propylène dépend du catalyseur, des paramètres de réaction et de la technologie utilisée.



Le processus UOP/Hydro MTO peut atteindre une conversion presque complète du méthanol et peut fournir un rendement de 80% en éthylène et propylène à partir du méthanol. Le processus MTO convertit le méthanol brut en oléfines, ce qui permet des économies dans la section de purification du méthanol. La figure présente le processus MTO avancé, qui est une combinaison du processus UOP/Hydro MTO et du processus de craquage des oléfines (OCP) de Total.



**Figure 16 - Diagramme du processus de conversion du Méthanol en Oléfines**

La réaction se déroule sur un catalyseur à base de zéolite de type SAPO-34 dans un réacteur à lit fluidisé. Le catalyseur se désactive progressivement en formant du coke, c'est pourquoi une partie du catalyseur utilisé est continuellement retirée du réacteur vers un réacteur de régénération. De l'air ou de l'oxygène est introduit dans ce réacteur de régénération afin que le catalyseur puisse être régénéré en formant des oxydes de carbone. Le courant de produit quittant le réacteur est acheminé vers une section de séparation pour éliminer l'eau et récupérer le DME non réagi. Le courant riche en oléfines est ensuite envoyé dans une section de fractionnement qui sépare le mélange en flux d'éthylène et de propylène souhaités, ainsi qu'en un flux de gaz combustible et un flux composé d'hydrocarbures à ébullition moyenne. Selon les besoins, le rapport entre le propylène et l'éthylène produit par la réaction peut être ajusté dans une plage d'environ 1,3 à 1,8. Étant donné que l'objectif de cet article est d'examiner la production de propylène, un rapport de 1,8 est choisi pour garantir un rendement élevé en propylène.

Le courant d'hydrocarbures plus lourds quittant le fractionnement est introduit dans une zone de craquage pour fournir une autre source de production d'éthylène et de propylène. Le courant de produit de la section de craquage est séparé en hydrocarbures à ébullition élevée, qui sont éliminés du processus, et en un courant riche en oléfines qui est renvoyé vers le fractionnement.

### 9. Cinétique du Procédé

Selon le modèle cinétique de la réaction, la constante de vitesse a la dépendance suivante de la température :

$$k_i = k_{0i} \times \exp \left( -\frac{E_{ai}}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{1}{733} \right) ;$$

Où :

$K_i$  : Constante de vitesse d'une réaction chimique à une température donnée ;

$K_{0i}$  : Facteur pré-exponentiel (mol/kg kW/h) ;

$E_{ai}$  : Energie d'activation (J/mol) ;

$R$  : Constante des gaz, 8,314 (J/(mol.K)) ;

$T$  : Température de réaction (K).

Est un ensemble de 17 réactions entre 15 composés différents, indiqué dans le tableau 4, tout en tenant compte de l'effet de dilution avec de l'eau (Z).

Tableau 4 : Réactions et mécanisme du procédé.

Nº	Réaction	Taux de réaction (mol/kg kWh)	$k_0$	$E_a$
1	2	3	4	5
1.	$2CH_3OH \rightarrow CH_3 - O - CH_3 + H_2O$	Considéré comme en équilibre	-	-
2.	$CH_3OH + C_3H_6 \rightarrow C_4H_8 + H_2O$	$r_1 = k_1 C_{CH_3OH} C_{C_3H_6} Z^2$	71,31	$1,16 \times 10^2$
3.	$CH_3OH + C_4H_8 \rightarrow C_5H_{10} + H_2O$	$r_2 = k_2 C_{CH_3OH} C_{C_4H_8} Z^2$	$3,39 \times 10^2$	$2,23 \times 10^2$
4.	$CH_3OH + C_5H_{10} \rightarrow C_6H_{12} + H_2O$	$r_3 = k_3 C_{CH_3OH} C_{C_5H_{10}} Z^2$	$2,61 \times 10^2$	92,33
5.	$CH_3OH + C_6H_{12} \rightarrow C_7H_{14} + H_2O$	$r_4 = k_4 C_{CH_3OH} C_{C_6H_{12}} Z^2$	$3,39 \times 10^2$	52,26
6.	$C_7H_{14} \leftrightarrow C_3H_6 + C_4H_8$	$r_5 = k_5 C_{C_7H_{14}} Z - k_5^{-1} C_{C_3H_6} C_{C_4H_8}$	$2,87 \times 10^3$	45,34
7.	$C_6H_{12} \leftrightarrow 2C_3H_6$	$r_6 = k_6 C_{C_6H_{12}} Z - k_6^{-1} C_{C_3H_6}^2 Z^2$	$2,21 \times 10^2$	14,09
8.	$C_6H_{12} \leftrightarrow C_2H_4 + C_4H_8$	$r_7 = k_7 C_{C_6H_{12}} Z - k_7^{-1} C_{C_2H_4} C_{C_4H_8} Z^2$	75,70	4,05
9.	$2C_5H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$	$r_8 = k_8 C_{C_5H_{10}}^2 Z^2 - k_8^{-1} C_{C_4H_8} C_{C_6H_{12}} Z^2$	33,43	$1,19 \times 10^2$
10.	$2C_4H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + C_5H_{10}$	$r_9 = k_9 C_{C_4H_8}^2 Z^2 - k_9^{-1} C_{C_3H_6} C_{C_5H_{10}} Z^2$	30,83	3,03
11.	$C_7H_{14} \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$	$r_{10} = k_{10} C_{C_7H_{14}} Z$	25,33	$1,44 \times 10^2$
12.	$2C_4H_8 \rightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	$r_{11} = k_{11} C_{C_4H_8}^2 Z^2$	0,90	48,33

13.	$2C_8H_{10} \leftrightarrow C_7H_8 + C_9H_{12}$	$r_{12}$ $= k_{12}C_{C_8H_{10}}^2 Z^2$ $- k_{12}^{-1}C_{C_7H_8}C_{C_9H_{12}}Z^2$	2,45 $\times 10^2$	1,26 $\times 10^2$
14.	$C_9H_{12} + H_2 \rightarrow C_8H_{10} + CH_4$	$r_{13} = k_{13}C_{C_9H_{12}}Z$	3,80	1,06 $\times 10^2$
15.	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	$r_{14} = k_{14}C_{C_2H_4}Z$	1,29	36,08
16.	$C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$	$r_{15} = k_{15}C_{C_3H_6}Z$	1,1553	77,22
17.	$C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	$r_{16} = k_{16}C_{C_4H_8}Z$	1,85	3,15

Le schéma général hypothétique de la conversion du méthanol et son modèle mathématique, ainsi que le schéma réactionnel du processus de conversion sont illustrés à la figure 17 et 18 respectivement.

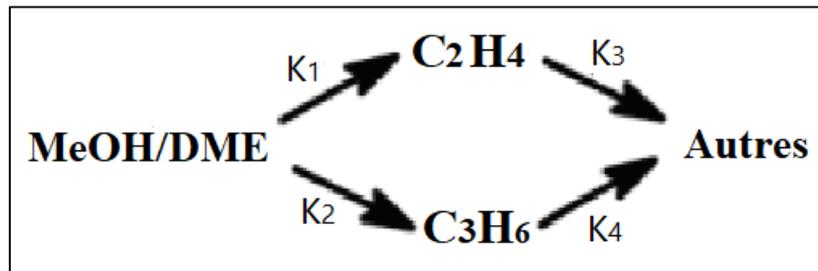
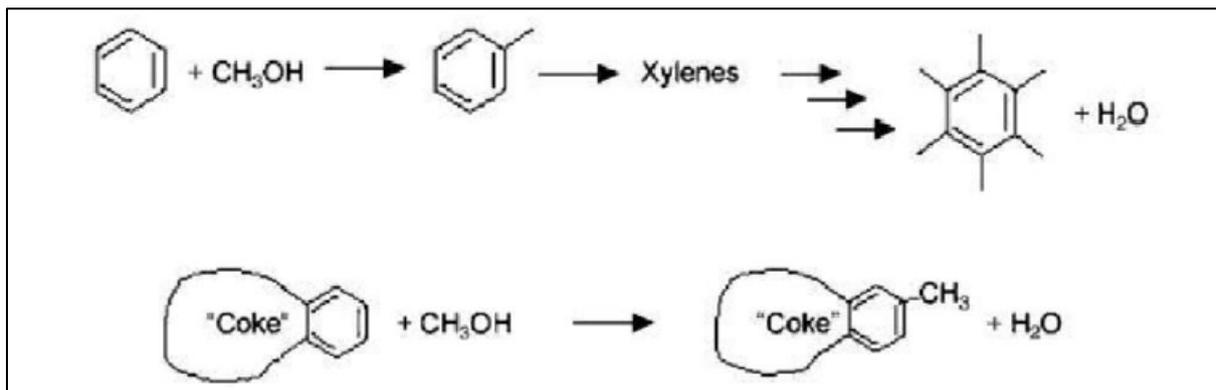


Figure 17 : Schéma général du procédé de conversion du méthanol



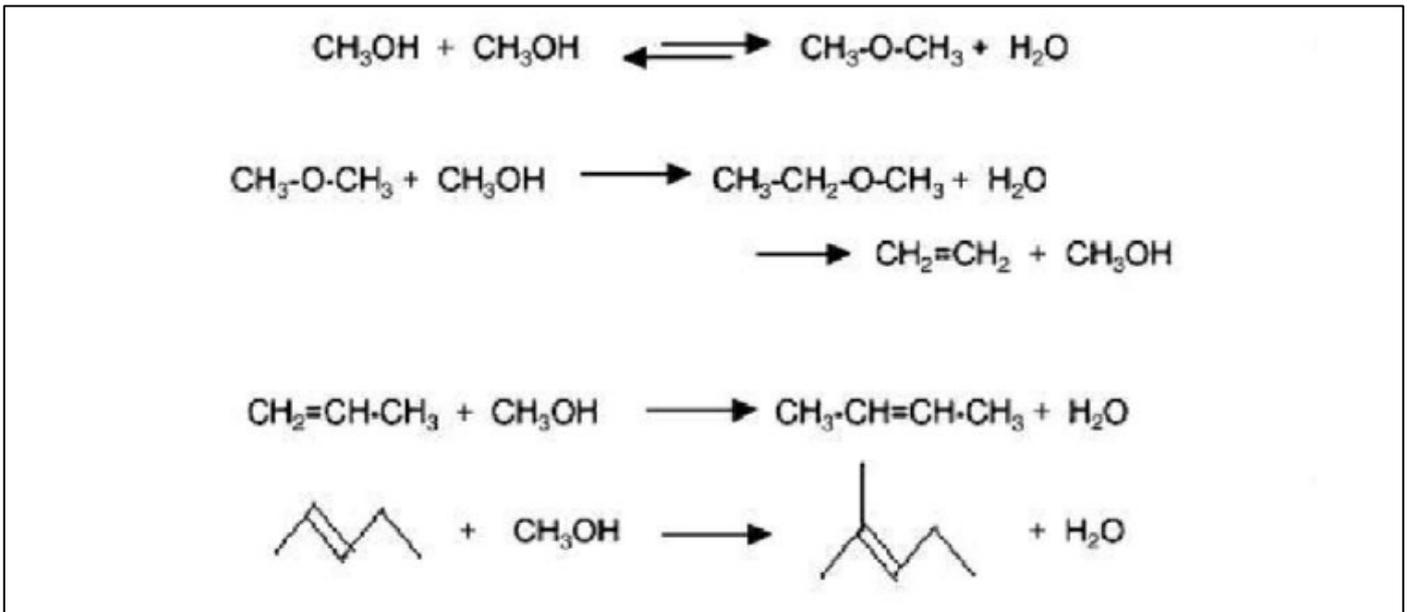


Figure 18 - Réactions supposées du procédé de conversion du méthanol

Le modèle mathématique du processus est décrit par les équations suivantes :

$$-\frac{d \text{ MeOH }_{\text{DME}}}{d\tau} = k_{\text{obs}} \text{ MeOH }_{\text{DME}} ;$$

Où :

$K_{\text{obs}}$  : Constante de vitesse pour la consommation de méthanol et d'éther diméthylique ;

$$\frac{d \text{ C}_2\text{H}_4}{d\tau} = k_i \text{ MeOH }_{\text{DME}} - k_3 \text{ C}_2\text{H}_4 ;$$

Où :

$K_i$  : Constante de taux de consommation de méthanol et d'éther diméthylique ;

$$\frac{d C_3H_6}{d\tau} = k_2 \text{ MeOH}_{DME} - k_4 C_3H_6 ;$$

$$\frac{C_2H_4}{\text{MeOH}_{DME}} = \frac{k_i k_{obs} \left( 1 - \frac{1 - X_{\text{MeOH}_{DME}}}{k_{obs-1}} \right)}{k_3 k_{obs} - 1} ;$$

Où :

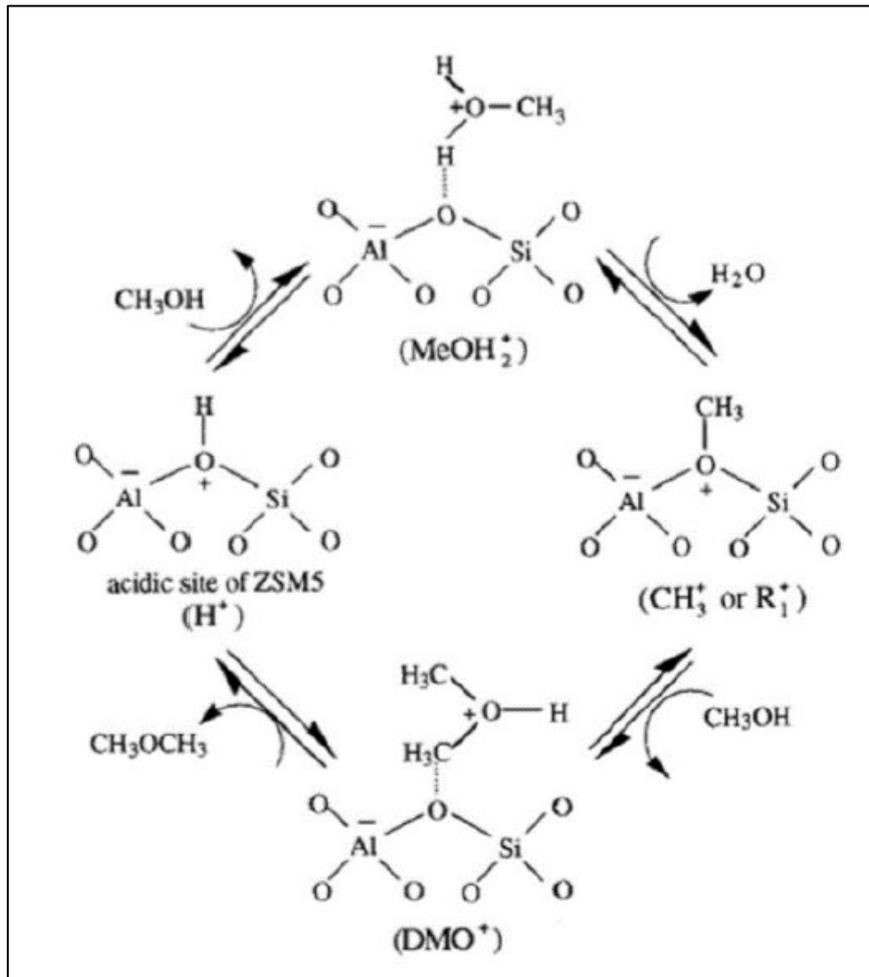
$X_{\text{MeOH}_{DME}}$  : Degré de conversion du mélange à l'équilibre de méthanol et d'éther diméthylique ;

$$\frac{C_3H_6}{\text{MeOH}_{DME}} = \frac{k_2 k_{obs} \left( 1 - \frac{1 - X_{\text{MeOH}_{DME}}}{k_{obs-1}} \right)}{k_4 k_{obs} - 1} ;$$

Ainsi, le procédé de conversion du méthanol comprend les étapes suivantes :

- 1) Formation d'éther diméthylique à partir de méthanol ;
- 2) Formation d'une liaison C-C ;
- 3) Méthylation, oligomérisation et cyclisation des produits primaires de craquage avec formation d'oléfines supérieures et de composés aromatiques.

Pour la première étape, le schéma de transformation suivant est proposé (Figure 19).



**Figure 19 : Schéma proposé pour la formation d'éther diméthylique à partir du méthanol**

Le nombre total de paramètres cinétiques et d'adsorption requis pour décrire le procédé MTO est de 33. Les valeurs numériques de ces paramètres peuvent être obtenues à partir de données expérimentales. Il existe de nombreux modèles cinétiques basés sur plus de 30 paramètres théoriquement calculés. Selon tous ces modèles, l'éthylène est un produit du craquage primaire du méthanol, tandis que le propylène est présenté comme un produit de transformations secondaires.

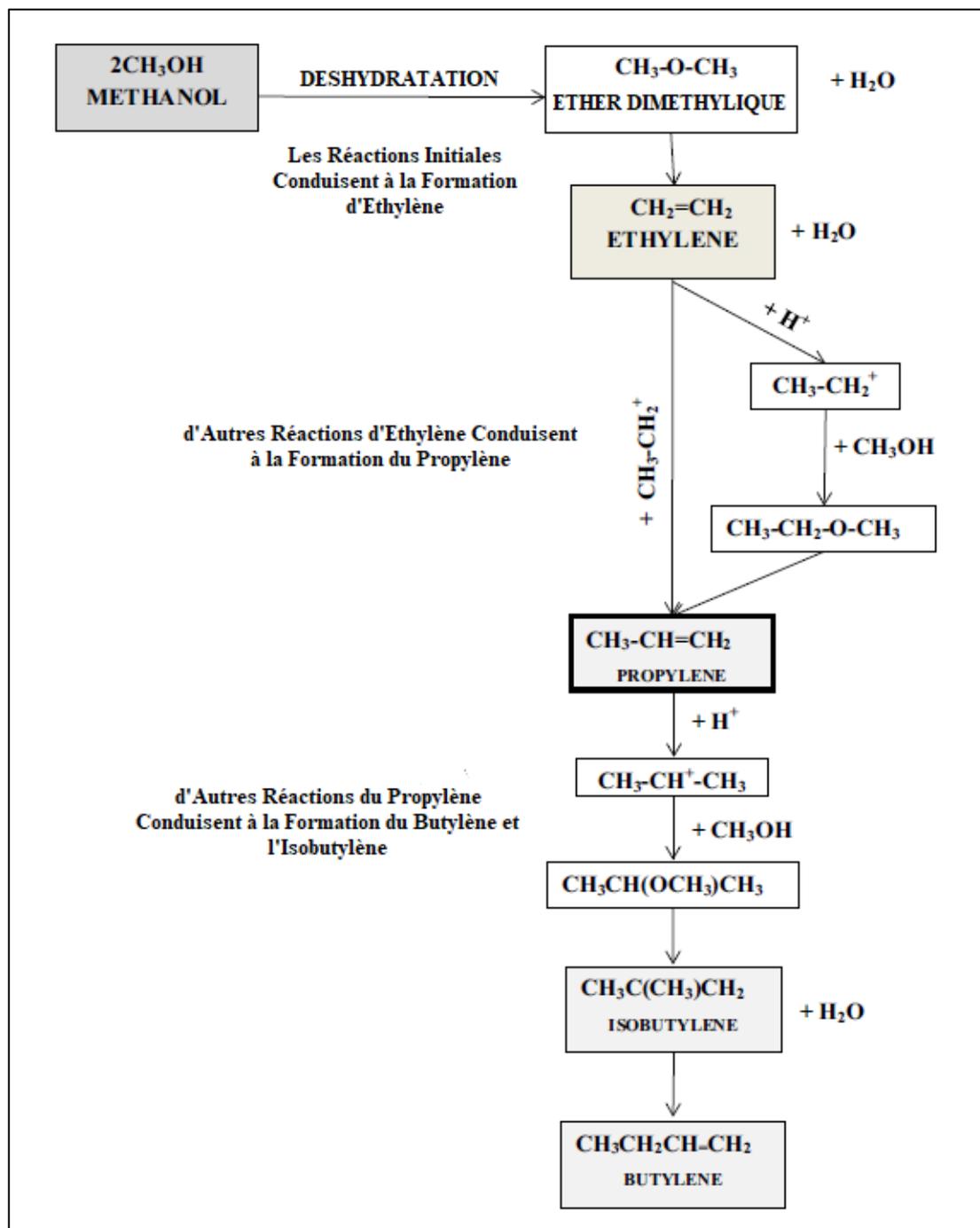


Figure 20 : Schéma réactionnel typique de la production des oléfines à partir du méthanol.

## 10. Description Générale du Schéma Technologique du Procédé

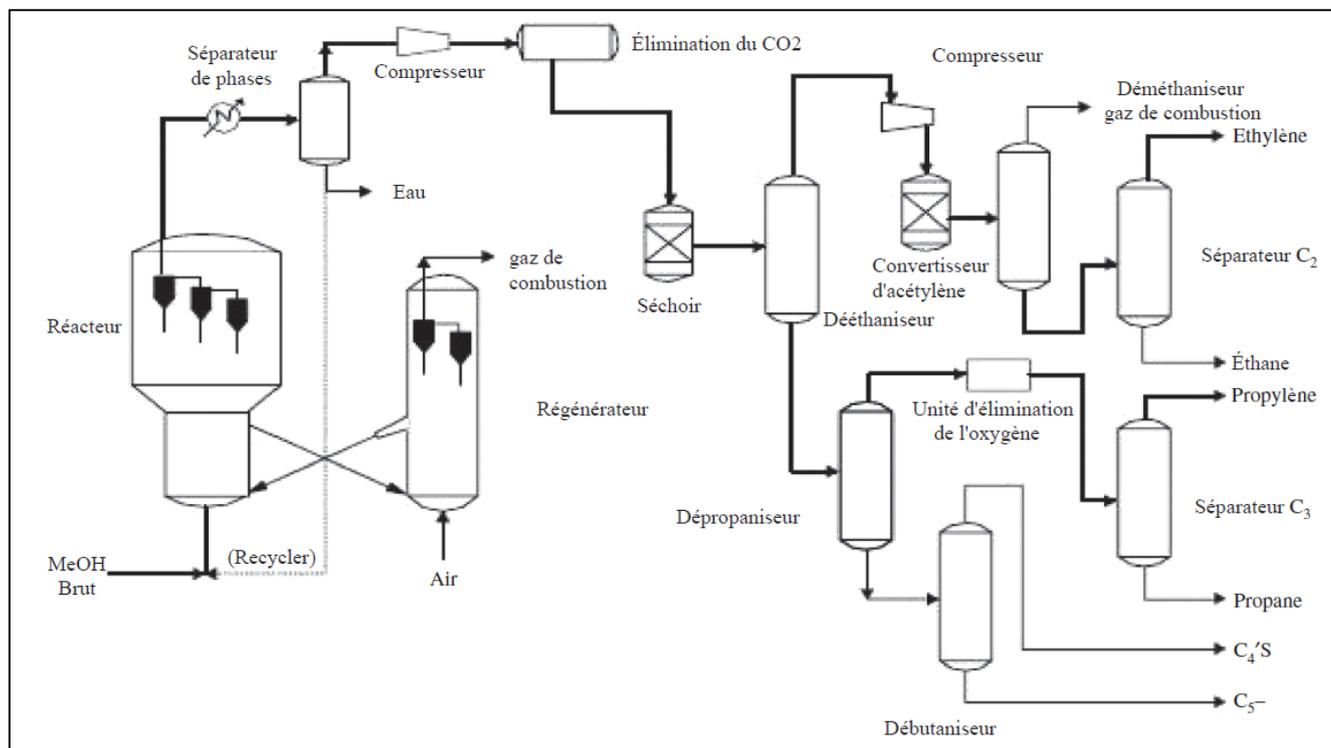


Figure 21 : Schéma de principe du processus MTO

Le procédé MTO (Méthanol-To-Olefins) est utilisé pour convertir le méthanol en oléfines légères, principalement de l'éthylène et du propylène. Lors de cette réaction, le méthanol est introduit dans un réacteur où il réagit en présence du catalyseur SAPO-34. Ce catalyseur est très sélectif envers l'éthylène et le propylène, ce qui en fait le catalyseur industriel le plus prometteur pour ce procédé.

Cependant, un problème majeur avec ce catalyseur est la formation de coke pendant la réaction, ce qui désactive le catalyseur. Il est donc nécessaire de régénérer régulièrement le catalyseur pour maintenir ses performances initiales. Le schéma de régénération du catalyseur est illustré dans la figure 3.1.

Après la conversion du méthanol, les différents produits contenus dans le gaz de réaction doivent être séparés en utilisant des méthodes de séparation appropriées. Le processus MTO comprend une séquence de purification descendante. Tout d'abord, les impuretés sont séparées de l'eau, puis l'eau traitée et le gaz d'alimentation sont introduits dans une séquence de processus de purification.

Pour maximiser la production d'éthylène, il est avantageux d'utiliser un lit fluidisé circulant avec régénération du catalyseur. Ce type de réacteur permet de brûler le coke formé pendant la réaction pour restaurer les propriétés du catalyseur et de dissiper la chaleur générée par le procédé. Un réacteur similaire est utilisé dans une installation MTO en Norvège et a fait ses preuves.

Le catalyseur régénéré est renvoyé en permanence dans le réacteur. La chaleur de réaction est éliminée à l'aide d'un échangeur de chaleur intégré, et de la vapeur d'eau est produite. L'air nécessaire à la régénération est réchauffé à l'aide d'un échangeur de chaleur en utilisant l'air évacué après la régénération.

Le gaz de réaction, après avoir été condensé et séparé de l'eau, est comprimé par un compresseur et envoyé dans un absorbeur pour récupérer le diméthyléther (DME) non dissocié. Ensuite, le gaz de réaction est dirigé vers une colonne de distillation pour éliminer le dioxyde de carbone. Une solution d'hydroxyde de sodium est introduite par le haut de la colonne pour réagir avec le dioxyde de carbone, tandis qu'une solution aqueuse de soude est retirée par le bas de la colonne.

Le gaz de réaction est ensuite envoyé à un processus de séchage final à l'aide d'adsorbants remplis de sorbant. Les adsorbants fonctionnent en alternance, un adsorbant étant en fonctionnement tandis que l'autre est en régénération. Ce processus permet d'éliminer l'humidité de la zéolite en utilisant du méthane chauffé, qui est ensuite brûlé, et refroidi avec du méthane froid.

Les adsorbants sont ensuite régénérés à l'aide de vapeur d'eau, ce qui permet de réutiliser le sorbant pour le processus de séchage.

Une fois le gaz de réaction séché, il est dirigé vers une série d'étapes de séparation pour obtenir les différents produits souhaités, principalement l'éthylène et le propylène. Ces étapes de séparation comprennent généralement une combinaison de distillation, d'adsorption et d'autres techniques de séparation.

La distillation est souvent utilisée pour séparer les produits en fonction de leur point d'ébullition. Étant donné que l'éthylène et le propylène ont des points d'ébullition différents, il est possible de les séparer par distillation fractionnée. La colonne de distillation est conçue de manière à permettre la séparation des différents composés en fonction de leurs températures d'ébullition.

Outre la distillation, d'autres méthodes de séparation telles que l'adsorption peuvent être utilisées. L'adsorption repose sur la capacité des matériaux adsorbants à retenir sélectivement certains composés. Par exemple, des tamis moléculaires spécifiques peuvent être utilisés pour adsorber l'éthylène et le propylène, permettant ainsi leur séparation des autres composés présents dans le gaz de réaction.

Une fois séparés, l'éthylène et le propylène peuvent être collectés et utilisés comme matières premières dans diverses applications industrielles. Ils sont couramment utilisés dans la production de plastiques, de caoutchoucs synthétiques, de solvants et d'autres produits chimiques.

Il convient de noter que le processus MTO est complexe et peut varier en fonction de divers facteurs, tels que le catalyseur utilisé, les conditions de réaction et les objectifs de production spécifiques. Les schémas et les étapes mentionnés précédemment sont des exemples généraux et peuvent différer d'une installation à une autre.

En résumé, le processus MTO est utilisé pour convertir le méthanol en éthylène et propylène via une réaction catalytique. Le gaz de réaction est ensuite séparé en utilisant des techniques de séparation telles que la distillation et l'adsorption, afin d'obtenir les produits souhaités. Ces produits peuvent être utilisés comme matières premières dans diverses industries.

**Tableau 5 : Cible et sous-produits du processus MTO**

<b>Num</b>	<b>Nom</b>	<b>Formule chimique</b>
<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
1	Méthanol	CH <sub>3</sub> OH
2	Méthane	CH <sub>4</sub>
3	Ethylène (éthène)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
4	Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
5	Propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
6	Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
7	Butène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
8	Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
9	Cyclopentane (pentaméthylène)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
10	Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
11	Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
12	Cycloheptane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
13	Éthylbenzène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
14	Propylbenzène	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>

## CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE

Les produits cibles du procédé MTO sont l'éthylène et le propylène. Le produit cible du procédé MTO, l'éthylène et le propylène, doit répondre aux critères suivants présentés dans les tableaux 6 et 7.

**Tableau 6 : ISO 11505:1997 Éthylène.**

<b>Nom d'Indicateur</b>	<b>Norme</b>	<b>Méthode d'analyse</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Fraction volumique d'éthylène, %, pas moins de</b>	<b>99,9</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique de propylène, %, pas plus</b>	<b>0,005</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique du méthane et d'éthane, %, max</b>	<b>0,1</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique d'acétylène, %, max</b>	<b>0,001</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique d'hydrocarbures diènes (propadiène et butadiène), %, max</b>	<b>0,0005</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique de dioxyde de carbone, %, max</b>	<b>0,001</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique de monoxyde de carbone, %, max</b>	<b>0,0005</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique du méthanol, %, pas plus</b>	<b>0,001</b>	<b>Selon IEC 60079-0</b>
<b>Fraction volumique d'oxygène dans le produit fourni par le pipeline, %, max</b>	<b>0,0002</b>	<b>Selon 80079-36</b>
<b>Concentration massique du soufre, mg/m, pas plus</b>	<b>1</b>	<b>Selon ISO 80079-36</b>
<b>Fraction massique d'eau, %, pas plus</b> <b>a) Dans un produit livré par pipeline</b> <b>b) Dans un produit livré en citerne et cylindres</b>	<b>0,001</b> <b>0,02</b>	<b>Selon ISO 80079</b>
<b>Fraction volumique d'ammoniac, %, pas plus</b>	<b>0,0001</b>	<b>Selon ISO 9000</b>

Tableau 7 : ISO 11504:2013. Propylène.

Nom de l'indicateur	Norme		Méthode d'essai
	Qualité supérieure	Première année	
1	2	3	4
Fraction volumique de propylène, %, pas moins de	99,8	99,0	Selon ISO 834-1:2021
Fraction volumique d'éthylène, %, max	0,005	0,01	Selon ISO 834-1:2021
Fraction volumique d'acétylène et de méthylacétylène, %, max	0,001	0,005	Selon ISO 834-1:2021
Fraction volumique des hydrocarbures, %, max	0,002	0,05	Selon ISO 834-1:2021
Fraction volumique d'hydrocarbures diènes (propadiène et butadiène), %, max	0,001	0,015	Selon ISO 834-1:2021
1	2	3	4
Fraction volumique d'éthane et de propane, %, max	0,2	0,7	Selon ISO 834-1:2021
Concentration massique de soufre, mg/m, pas plus	1	3	Selon ISO 834-2:2021
Fraction massique d'eau, %, pas plus de :			
a) Dans un produit livré par pipeline	0.0005	Pas Normal	Selon ISO 834-1:2021
b) Dans un produit livré en réservoirs et bouteilles	0.02	Pas Normal	
Teneur en eau libre	Absence	Absence	Selon ISO 8601:2019

### 11. Procédé MTO - Technologies Commerciales

#### MTO Technology of Mobil Company and ExxonMobil Company

Le procédé MTO a été mentionné pour la première fois au début des années 1970 par Chang et Silvestri de la société Mobil. Dans le cadre de ces travaux pionniers, les chercheurs cherchaient à produire de l'essence à indice d'octane élevé en faisant passer un mélange de méthanol et d'isobutène à travers un catalyseur H-ZSM-5. Les produits obtenus à partir de ces expériences étaient en réalité des produits à indice d'octane élevé, principalement composés d'aromatiques, ainsi que des produits gazeux d'oléfines légères et d'alcanes. Cependant, des expériences de contrôle rigoureuses ont suggéré que des distributions similaires de produits se formaient sans l'ajout d'isobutène, et une analyse de bilan massique a indiqué que l'isobutène n'était pas consommé lorsqu'il était co-alimenté avec le méthanol. Ce qu'ils ont observé est en fait une nouvelle voie de production d'hydrocarbures directement à partir du méthanol, connue sous le nom de procédé MTG. Après cette découverte, les procédés MTG et MTO ont été rapidement développés dans les années 1970. Par la suite, la société Mobil a développé des procédés MTO à lit fixe et à lit fluidisé.

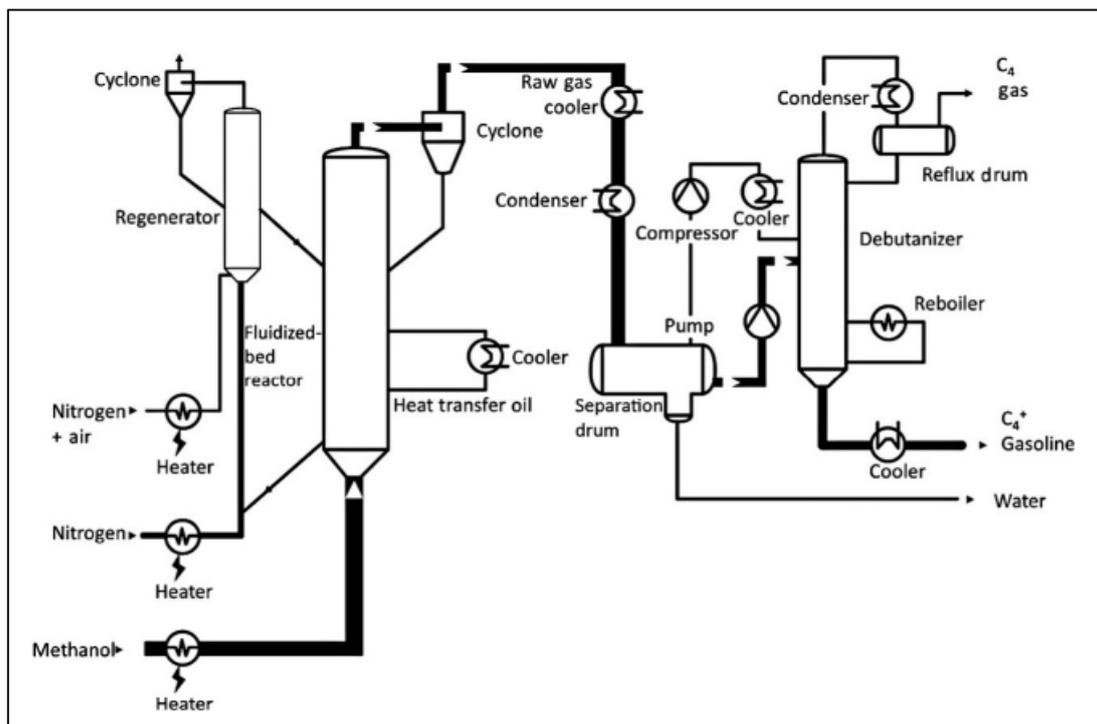
Après le développement du procédé MTG pour convertir le méthanol en essence à indice d'octane élevé à partir de sources non pétrolières, une usine commerciale a été créée en Nouvelle-Zélande en 1982. Cette usine convertit le gaz naturel des champs de Maui et Kapuni en méthanol, puis en environ 570 000 tonnes par an d'essence via le procédé MTG à lit fixe de Mobil.

Dans les années 1980, le procédé MTO à lit fluidisé a été développé et réalisé avec succès dans l'usine de Wesseling (Allemagne). Le procédé à lit fluidisé présente les avantages suivants par rapport au procédé à lit fixe : d'excellentes propriétés de transfert de chaleur, une régénération continue du catalyseur (activité constante du catalyseur), une température uniforme du lit, des profils de température transitoires uniformes et stables pendant la montée en température et le refroidissement, un débit spécifique plus élevé, des coûts plus bas, etc.

En 1999, Exxon Company a fusionné avec Mobil Company pour former la plus grande entreprise internationale du pétrole et du gaz. Ensuite, ExxonMobil a mis en place une unité de test de démonstration de la technologie MTO, comprenant le système de séparation des produits et de polymérisation. Cette unité opérationnelle était également équipée du système MOGD (Mobil olefins to gasoline/distillate), qui permettait la transformation des oléfines en essence et en distillat. Dans ce processus, la sélectivité pour l'essence et le distillat est supérieure à 95%, et les ratios produits essence/distillat varient de 0,2 à 100. Afin d'obtenir de l'essence avec un indice d'octane élevé, l'environnement acide local du catalyseur était délicatement ajusté en fonction de la théorie de contrôle de la sélectivité de forme pour une production préférentielle d'iso-oléfines ramifiées par méthyle (C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>). Un test à grande échelle du système MOGD a été réalisé dans une raffinerie Mobil en 1981.

Le procédé MTO a ainsi établi un lien entre l'industrie pétrochimique et l'industrie chimique du charbon, permettant de convertir le méthanol produit à partir de sources non pétrolières en hydrocarbures tels que l'essence et le distillat. Ce procédé offre des avantages économiques et environnementaux en utilisant des matières premières alternatives et en réduisant la dépendance aux ressources pétrolières.

Il convient de noter que les informations fournies sont basées sur les connaissances disponibles jusqu'en septembre 2021 et pourraient ne pas inclure les développements les plus récents dans le domaine du procédé MTO.



**Figure 22 : Installation de démonstration MTG et MTO à lit fluidisé de Mobil Company.**

### Technologie MTP de Lurgi

La société Lurgi a développé le procédé MTP en réponse à la demande croissante de propène dans le monde entier. Ce procédé utilise un catalyseur à base de ZSM-5 produit par Sud-Chemie et présente une grande sélectivité pour le propène. Le procédé MTP est une technologie en lit fixe qui combine un système de réacteurs adapté et un catalyseur sélectif à base de zéolithe.

Dans le procédé MTP, le méthanol est introduit dans un pré-réacteur chargé de catalyseurs acides, où il est converti en un mélange d'équilibre comprenant du méthanol, du DME (diméthyléther) et de la vapeur d'eau. Ensuite, ce mélange est converti en oléfines (principalement du propène) dans des réacteurs en lit fixe installés en série, à une température de réaction de 450 à 500°C. Finalement, le propène est séparé et les autres produits sont recyclés.

## CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE

dans les réacteurs pour augmenter encore le rendement en propène. Le méthanol et le DME sont convertis à plus de 90%, le propène étant le produit prédominant. Sur la base des essais à l'échelle du laboratoire, une unité de démonstration du procédé MTP a été construite par Lurgi dans l'usine de méthanol de Statoil à Tjeldbergodden, en Norvège, en 2001. L'unité de démonstration a réalisé les 8000 tests prévus et a atteint l'objectif commercial avec une période de régénération de 500 à 600 heures. La sélectivité du propène était supérieure à 60% et la pureté du propène atteignait la qualité de polymérisation.

Lurgi a annoncé les rendements produits par les unités MTP à grande échelle comme suit : pour une unité MTP ayant une capacité de traitement de 5000 tonnes de méthanol par jour (soit 1,67 million de tonnes par an), environ 474 000 tonnes de propylène, 185 000 tonnes d'essence, 41 000 tonnes de GPL, une petite quantité de gaz de combustion et 935 000 tonnes d'eau peuvent être produites annuellement.

Depuis 2010, des usines MTP commercialisées par Lurgi ont été construites en Chine. Il convient de noter que les informations fournies sont basées sur les connaissances disponibles jusqu'en septembre 2021 et pourraient ne pas inclure les développements les plus récents dans le domaine du procédé MTP.

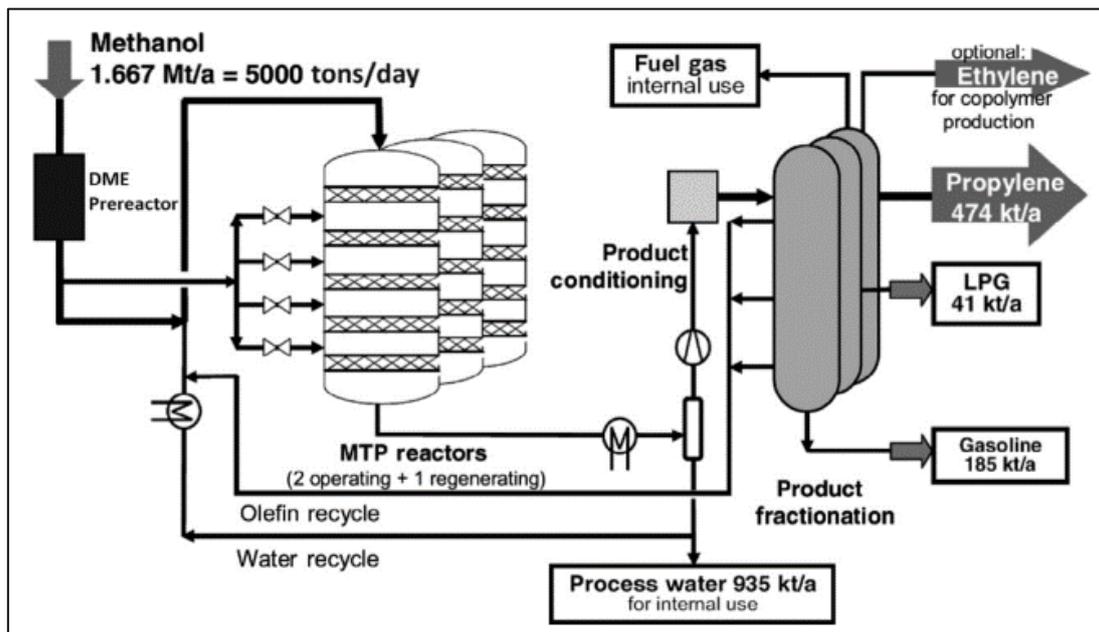


Figure 23 : Flowsheet simplifié du procédé Lurgi MTP®

### Technologie MTO de UOP/Hydro et MTO combiné et technologie de craquage d'oléfines

Dans les années 1980, la société UCC a découvert les tamis moléculaires SAPO, qui présentent une grande sélectivité pour les oléfines légères dans la réaction MTO. Sur la base du tamis moléculaire SAPO-34, UOP (Des Plaines, Illinois) et Norsk Hydro (Oslo, Norvège) ont développé le procédé de conversion du gaz en oléfines (GTO) et le procédé MTO. Le procédé MTO utilise une technologie de réaction-régénération en lit fluidisé continu, et le schéma de flux simplifié est présenté dans la Figure 24.

Le catalyseur est transféré en continu vers le régénérateur pour éliminer le coke et maintenir la haute activité du catalyseur. La réaction MTO est effectuée dans un réacteur à lit fluidisé, traitant 0,75 tonne/jour de méthanol, et a été avec succès vérifiée à Porsgrunn, en Norvège. En 1995, les résultats des essais pilotes ont été publiés et il a été affirmé que l'installation industrielle MTO pouvait être conçue pour produire de 0,3 à 0,5 million de tonnes d'oléfines légères chaque année, et que le catalyseur présentait une meilleure résistance à l'attrition et une bonne stabilité. Au cours de l'essai continu de 90 jours, la conversion du méthanol a été maintenue près de 100%, et la sélectivité totale de l'éthène et du propène (en fonction du nombre de carbones) était d'environ 75% à 80%. Le rapport éthène/propène pouvait être varié de 0,75 à 1,25 en contrôlant les conditions de réaction, et la sélectivité totale de l'éthène et du propène atteignait son maximum lorsque la sélectivité de l'éthène était proche de celle du propène.

Pour améliorer la sélectivité de l'éthène et du propène, le procédé de craquage des oléfines (OCP) a été suggéré par la société UOP pour convertir les oléfines supérieures en oléfines plus petites, éthène et propène. Le procédé OCP a été validé en 1988 et développé et démontré ultérieurement par Total Petrochemicals. On a rapporté que le procédé MTO combiné au procédé OCP pouvait améliorer davantage la sélectivité des oléfines légères à environ 85% à 90%, et le rapport propène/éthène pouvait être ajusté à 2,1. L'intégration des techniques MTO et OCP recycle et craque les produits C<sub>4</sub>+ du procédé MTO pour une production supplémentaire d'éthène et de propène. Le craquage catalytique favorise généralement la production de propène, ce qui à son tour améliore les rapports propène/éthène. Dans le procédé OCP, des réacteurs à lit fixe et un catalyseur zéolithique sont utilisés pour le craquage des mélanges C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> afin de produire des oléfines légères, dans des conditions de réaction à vitesse spatiale élevée, basse pression (0,1-0,3 MPa) et haute température de réaction (500-600 °C).

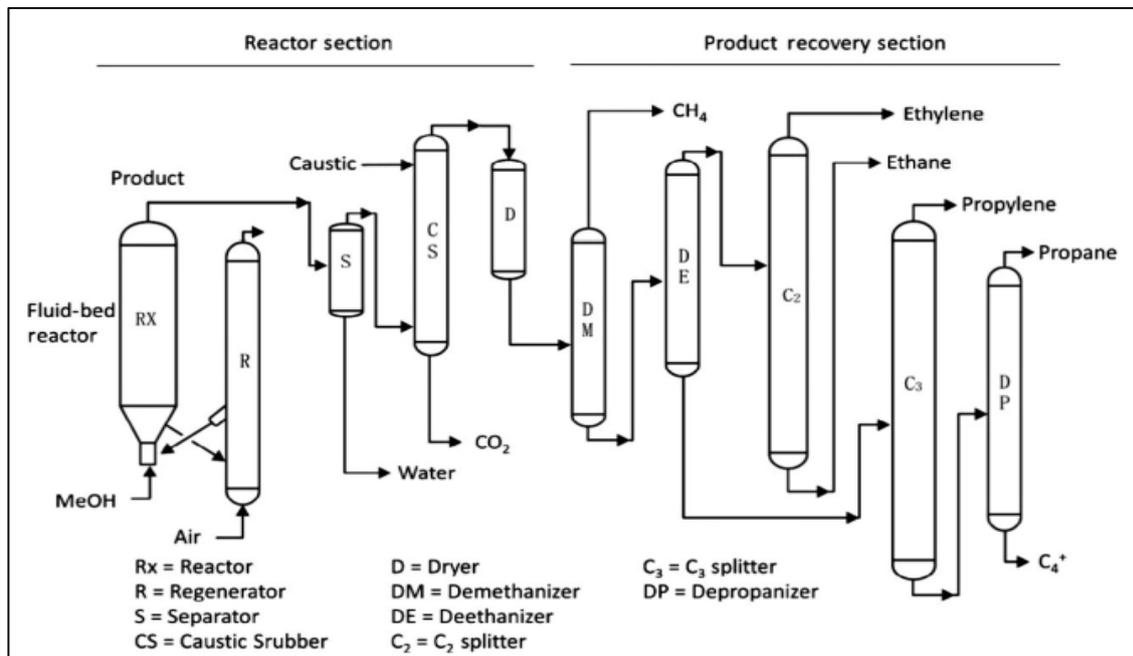


Figure 24 : Organigramme du procédé UOP/Hydro MTO.

### Technologie MTO de DICP

En Chine, DICP (Dalian Institute of Chemical Physics) a commencé à développer le procédé de transformation du méthanol en oléfines à partir du début des années 1980. La technologie DMTO (DME/méthanol en oléfine, DMTO) développée par DICP a été appliquée avec succès dans le premier procédé MTO commercialisé au monde en 2010.

#### 1. Technologie MTO à lit fixe de DICP

La recherche sur le MTO au DICP a commencé en 1982 en tant que projet soutenu par le gouvernement chinois et l'Académie chinoise des sciences, en raison des préoccupations liées à la pénurie d'approvisionnement en pétrole découlant de la crise pétrolière des années 1970. Le DICP a développé un ZSM-5 modifié en tant que catalyseur pour la réaction MTO en lit fixe, avec une sélectivité en éthène d'environ 30% ou plus et une sélectivité en propène de 50% à 60%. Le test pilote de la réaction MTO en lit fixe a été réalisé avec une alimentation annuelle de 300 tonnes de méthanol. Le test de stabilité du catalyseur pendant 1000 heures a été réalisé avec succès, comprenant sept cycles de régénération. Pour éviter la surchauffe du lit de catalyseur et éliminer rapidement la chaleur de réaction, du méthanol dilué (30% en poids) a été utilisé comme matière première, et deux systèmes de réacteurs ont été utilisés. Le méthanol a été partiellement déshydraté dans le premier réacteur chargé

de catalyseur  $Al_2O_3$  pour obtenir un mélange de méthanol, DME et eau, puis dans le deuxième réacteur, le mélange a été transformé en produits hydrocarbonés. De cette manière, la libération intense de chaleur de réaction a pu être évitée. De plus, le catalyseur a été chargé de manière segmentée dans le deuxième réacteur pour obtenir une distribution appropriée de la température du lit.

### **2. Technologie MTO à lit fluidisé de DICP Développement technologique**

La technologie MTO en lit fixe était basée sur le catalyseur ZSM-5 modifié ; bien que prouvée efficace, la sélectivité de l'éthène et la sélectivité globale de l'éthène et du propène n'étaient pas assez élevées. Pendant ce temps, les chercheurs du DICP ont rapporté l'application du SAPO-34 dans la réaction MTO, où la sélectivité des alcènes  $C_2-C_4$  pouvait atteindre 89% avec une sélectivité de l'éthène de 57% à 59% pour une conversion du méthanol de 100%. La réaction MTO est hautement exothermique et la chaleur dégagée doit être efficacement évacuée du lit réactionnel pour maintenir la température du catalyseur constante. De plus, la réaction MTO sur le catalyseur SAPO-34 se caractérise généralement par une désactivation rapide du catalyseur due au dépôt de coke. Par conséquent, le réacteur à lit fluidisé avec un excellent transfert de chaleur a été considéré. Avec la mise à l'échelle réussie du catalyseur et du réacteur, la réaction DMTO (DME en oléfines) réalisée sur le réacteur à lit fluidisé présentait d'excellentes performances, avec une conversion du DME de 100%, une sélectivité en  $C_2-C_4$  de 90% et une sélectivité en  $C_2$  de 60% à 550°C et un WHSV de DME de 6 h<sup>-1</sup>, confirmant la méthode de mise à l'échelle pour la synthèse du SAPO-34 et la préparation du catalyseur. Différents types de réacteurs à lit fluidisé ont également été adoptés et testés pour le processus DMTO, notamment deux réacteurs de type "downer" et un réacteur à lit fluidisé en phase dense. En tirant parti de l'expérience pratique du FCC et de la compréhension approfondie du mode de fluidisation, le système de réacteur à lit fluidisé en phase dense a finalement été adopté pour le processus DMTO, en tenant compte des caractéristiques uniques de la réaction MTO. Les tests du réacteur à lit fluidisé en phase dense optimisent les conditions de réaction et jettent les bases de la mise à l'échelle ultérieure du processus DMTO.

#### **Test industriel de la technologie DMTO**

Afin de vérifier et d'optimiser le processus DMTO et de fournir des données de base pour la conception et la construction d'une usine industrielle à grande échelle, la construction de l'usine d'essai industrielle de la technologie DMTO avec une alimentation de 10 000 tonnes de méthanol par an (50 à 75 tonnes/jour) a commencé en août 2004 en collaboration entre le DICP et des sociétés d'ingénierie en Chine. L'usine comprend une partie réaction-régénération, une unité de dissipation de chaleur, une partie de refroidissement-stripping, des compresseurs d'air et une centrale électrique. Le schéma de flux de l'unité d'essai industrielle est présenté dans la figure 25. Les essais industriels ont été achevés en juin 2006 après un fonctionnement de près de 1200 heures.

Les données de base nécessaires à la conception d'une usine industrielle à grande échelle ont été obtenues et la faisabilité des catalyseurs et des technologies a été vérifiée. Les résultats des tests industriels dans des conditions de fonctionnement typiques sont présentés dans la figure 26. Une conversion totale du méthanol a été réalisée avec une sélectivité de l'éthène et du propène de 80% et une sélectivité totale de l'éthène, du propène et des C<sub>4</sub> de 90% lors d'un fonctionnement continu et stable pendant plus de 150 heures.

### **Commercialisation de la technologie DMTO**

En mai 2010, la première unité commerciale de DMTO au monde a été construite à Baotou, en Chine, par le groupe Shenhua. L'unité a une capacité de production de 0,6 million de tonnes de polyéthène et de polypropène par an. Le réacteur utilisé est basé sur un lit fluidisé turbulent peu profond, avec un diamètre de 11 mètres et une hauteur de lit de 3 mètres. En août 2010, cette unité a été mise en service avec succès, avec une conversion du méthanol de 100% et une sélectivité de l'éthène et du propène supérieur à 80%. La sélectivité des oléfines légères est supérieure aux résultats obtenus en unité pilote, grâce à l'effet de fluidisation optimal dans le réacteur commercial DMTO. En mars 2011, un test de performance de 72 heures a été réalisé sur cette unité DMTO. L'analyse des données obtenues a montré que la consommation de méthanol est de 2,96 tonnes pour la production d'une tonne d'éthène et de propène. Après le succès de la pratique industrielle, le DICP a développé la deuxième génération du processus DMTO (DMTO-II), dans lequel les sous-produits de C<sub>4</sub><sup>+</sup> sont séparés du flux de produits et convertis ultérieurement en éthène et propène dans le réacteur de craquage à lit fluidisé. De 2009 à 2010, le processus DMTO-II a été confirmé. Les résultats obtenus à partir de l'unité de démonstration ont montré que la sélectivité à la fois de l'éthène et du propène est passée de 79,21% dans le processus DMTO à 85,68% dans le processus DMTO-II avec un recyclage de 60% en poids de C<sub>4</sub><sup>+</sup>, et la consommation de méthanol pour produire une tonne d'éthène et de propène est passée de 2,96 à 2,67 tonnes. En décembre 2014, la première unité commerciale de DMTO-II a été mise en service avec succès chez Pucheng Clean Energy Chemical Co. Ltd. En Chine.

Depuis 2006, le DICP a commencé à accorder des licences pour la technologie DMTO dans le monde entier. Jusqu'en juillet 2017, 23 licences ont été approuvées, avec une capacité de production totale de 11 millions de tonnes/an d'éthène et de propène. Plus de 10 unités commerciales de DMTO et une unité commerciale de DMTO-II ont été commercialisées, avec une capacité de production d'oléfines dépassant les 5,6 millions de tonnes/an. En Chine, en plus de la technologie DMTO développée par le DICP, l'Université de Tsinghua a également développé le processus FMTP (Fluidized Methanol-to-Propene) basé sur un tamis moléculaire SAPO à petits pores et une technique de lit fluidisé, et a également réalisé des essais industriels avec une alimentation de 100 tonnes de méthanol par jour ces dernières années. La China Petrochemical Corporation (Sinopec Group) a

également développé le processus de méthanol- Enol (SMTO) et a réalisé des tests industriels. Il a été rapporté que la technologie SMTO a été utilisée pour l'expansion et la reconstruction d'une usine d'éthène dans le champ pétrolier de Zhongyuan en Chine. Ces avancées dans le domaine de la conversion du méthanol en oléfines ont ouvert la voie à une production commerciale à grande échelle d'éthène et de propène à partir de ressources non pétrolières. Ces technologies offrent des avantages importants en termes de diversification des sources de matières premières, de réduction de la dépendance aux hydrocarbures fossiles et de réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'utilisation croissante de ces procédés dans l'industrie chimique contribue à répondre à la demande croissante en oléfines, qui sont des composés essentiels dans la fabrication de plastiques, de fibres synthétiques et d'autres produits chimiques. Ces avancées technologiques ont également des implications positives en termes de sécurité énergétique, de développement économique et de durabilité environnementale. Il convient de noter que les informations fournies dans ce texte sont basées sur des publications scientifiques et des rapports disponibles jusqu'en 2014. Pour obtenir des informations plus récentes sur les développements dans le domaine de la conversion du méthanol en oléfines, il est recommandé de consulter des sources actualisées et des études de cas spécifiques.

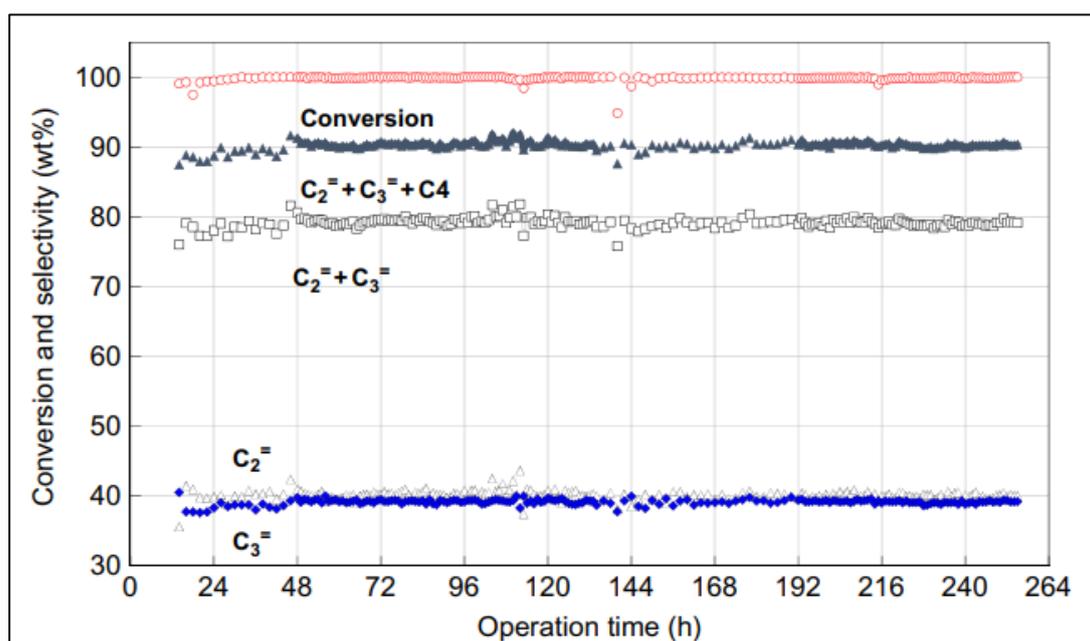


Figure 25 : Organigramme de l'unité de test industriel DMTO.

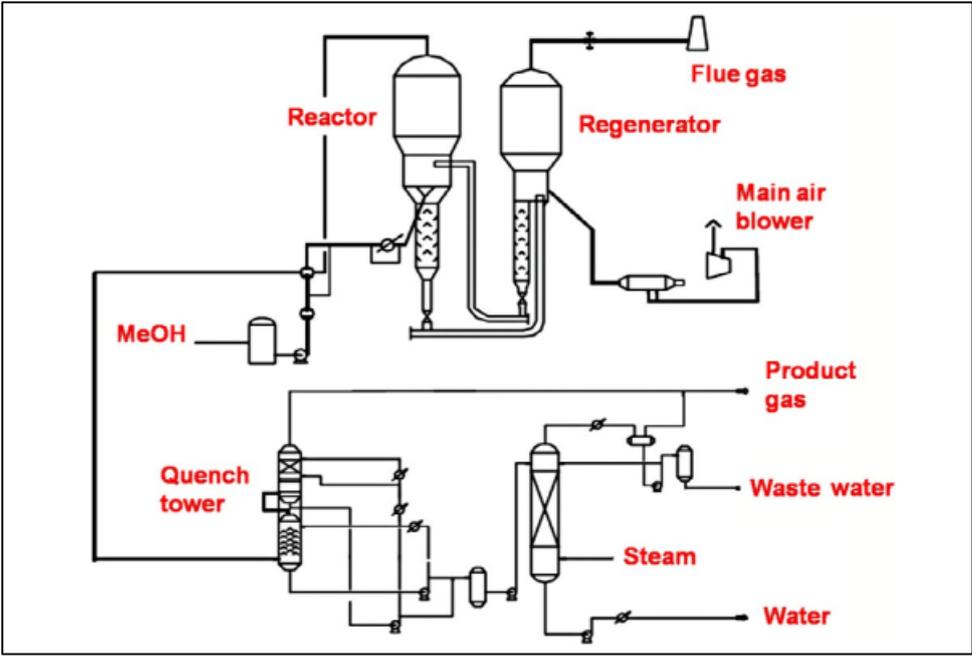


Figure 26 : Résultats typiques obtenus à partir de l'installation d'essai industriel DMTO.

# Chapitre III

## PARTIE PRATIQUE

### III. PARTIE PRATIQUE

#### 1. Bilan de Matière

Le schéma des flux de matières est illustré à la figure 27.

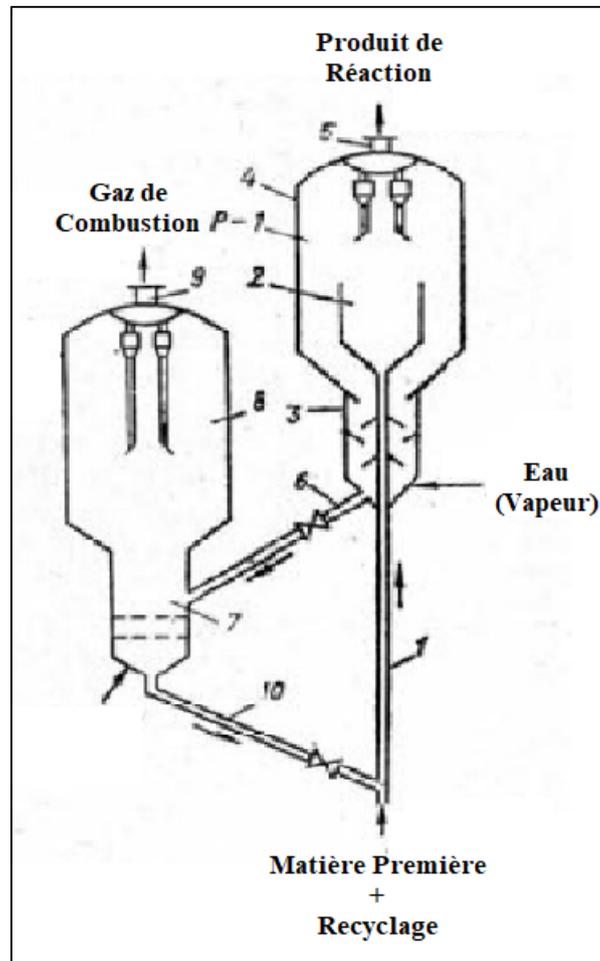


Figure 27 : Schéma des flux matières

Données initiales pour le calcul :

1. Productivité des matières premières  $G = 100$  tonnes/jour
2. La teneur en eau de la matière première est de 44,45 % ;
3. La composition de la charge entrant dans le réacteur est présentée dans le tableau 8 ;
4. La composition et la teneur du gaz de réaction à la sortie du réacteur sont présentées dans le tableau 9 ;
5. La composition et le contenu du flux de retour sont présentés dans le tableau 10 ;

Productivité horaire basée sur  $G = 100$  tonnes/jour :

$$G_h = \frac{G \cdot 1000}{24} ;$$

$$G_h = \frac{100 \cdot 1000}{24} = 4167 \text{ Kg/h} ;$$

Débit massique d'eau (Teneur en eau) dans le flux d'alimentation :

$$G_{H_2O}^h = \frac{G^y \cdot W_{H_2O}}{100} ;$$

Où  $W_{H_2O}$  est la fraction massique d'eau dans le flux d'alimentation, %.

$$G_{H_2O}^h = \frac{4167 \cdot 44,45}{100} = 1852,23 \text{ Kg/h} ;$$

Débit molaire d'eau dans le flux d'alimentation :

$$g_{H_2O}^h = \frac{G_{H_2O}^h}{M_{H_2O}} ;$$

Dont  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau, kg/kmol. ( $M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol} = 0.018 \text{ kg/mol}$ )

$$g_{H_2O}^h = \frac{1852,23}{0.018} = 102901,75 \text{ kmol/h} = 1029,0175 \text{ mol/h} ;$$

Débit massique du méthanol (Quantité de méthanol) dans la matière première :

$$G_{Méthanol} = G_h - G_{H_2O}^h ;$$

$$G_{Méthanol}^h = 4167 - 1852,23 = 2314,77 \text{ Kg/h}$$

Débit molaire de méthanol dans le flux d'alimentation :

$$g_{Méthanol}^h = \frac{G_{Méthanol}^h}{M_{Méthanol}} ;$$

Où  $M_{Méthanol}$  est la masse molaire du méthanol, kg/kmol. ( $M_{Méthanol} = 32.04 \text{ g/mol} = 0.03204 \text{ kg/mol}$ ).

$$g_{Méthanol}^h = \frac{2314,77}{0,3204} = 7224,62 \text{ kmol/h} = 72.25 \text{ mol/h} ;$$

La composition initiale de la charge entrant dans le réacteur est présentée dans le tableau 8.

**Tableau 8 : Composition de la matière première**

Num	Composant	Arrivée au réacteur		
		Kg/h	Kmol/h	%
I	II	III	IV	V
1	H <sub>2</sub> O	1852,23	10290,16	44,45
2	CH <sub>3</sub> OH	2314,77	7224,62	55,55
3	Total :	4167	17514,78	100

L'eau dans le processus est ajoutée comme diluant de méthanol pour effectuer la réaction sur le catalyseur, mais est également libérée lors de la réaction de conversion du méthanol en éther diméthylque, de sorte que la quantité d'eau sera supérieure à la quantité initiale, de 44,45 % la quantité d'eau à la sortie du réacteur passera à 62,36 %, d'où :

$$G_{Méthanol}^h ' = \frac{4167 \cdot 62,36}{100} = 2598,54 \text{ Kg/h};$$

$$G_{H_2O}^h = G_{H_2O}^h ' - G_{H_2O}^h;$$

$$G_{H_2O}^+ = 2598,54 - 1852,23;$$

$$G_{H_2O}^+ = 746,31 \text{ Kg/h}$$

Où est  $G_{H_2O}^+$  la quantité d'eau formée au cours de la réaction.

Puis la quantité de gaz de réaction à la sortie du réacteur :

$$G_{GazdeRéaction} = G - G_{H_2O}^h ';$$

$$G_{GazdeRéaction} = 4167 - 2598,54 = 1568,46 \text{ kg/h};$$

Dans le schéma technologique, la conversion du méthanol est de 80%, donc, sur la quantité totale de méthanol  $G_{Méthanol}^h = 2314,92 \text{ Kg/h}$ , seuls 1851,94 Kg/h vont réagir, et 462,98 Kg/h de méthanol vont revenir au réacteur par la conduite de retour. Dans le calcul du bilan matière et de la composition du gaz de réaction à la sortie du réacteur, le degré de conversion du méthanol, pour un calcul pratique, est supposé être de 100%, car par la conduite de retour, le méthanol n'ayant pas réagi réagira à nouveau sur le catalyseur et ainsi, la conversion sera atteinte à 100%.

## CHAPITRE III : PARTIE PRATIQUE

L'eau n'est pas consommée dans le procédé MTO et est éliminée aux étapes initiales par un séparateur, une colonne de lavage de COx et des adsorbants ; par conséquent, elle est indiquée conditionnellement dans la composition du gaz de réaction.

**Tableau 9 : Composition et teneur du gaz de réaction à la sortie du réacteur.**

Num	Composant		Contenu, % masse
I	II	III	IV
1	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Ether diméthylique	7,30
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylène	48,00
3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propylène	30,25
4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	1,90
5	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butane	5,30
6	C <sub>5</sub> +		1,75
7	H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>		2,40
8	CO <sub>x</sub>		0,40
9	C	Coke	2,70
10	H <sub>2</sub> O	Eau	-
<b>Total :</b>			<b>100</b>

Le coke, à raison de 2,7 % en poids, se dépose sur le catalyseur et est envoyé avec lui au régénérateur, où il est éliminé par de l'air chaud.

**Tableau 10 : Composition et contenu du flux de retour**

Num	Composant		Contenu, % masse
I	II	III	IV
1	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Éther diméthylique	7,30

Selon l'équation principale du bilan matière, nous calculons le nombre de composants du gaz de réaction :

$$G = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6 + G_7 + G_8 + G_9 + G_{10};$$

Où

$G_1$  : Consommation d'éther diméthylique (Kg/h);

$G_2$  : Consommation d'éthylène (Kg/h);

$G_3$  : Consommation de Propylène (Kg/h).

$G_4$  : Consommation de propane (Kg/h);

$G_5$  : Consommation de butane (Kg/h);

$G_6$  : Consommation de pyro-essence (Kg/h);

$G_7$  : Consommation des fractions hydrogène et hydrocarbure  $C_1 \div C_3$  (Kg/h);

$G_8$  : Consommation de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone (Kg/h);

$G_9$  : Consommation du coke (Kg/h);

$G_{10}$  : Consommation d'eau (Kg/h).

Total :

$$G_1 = \frac{7,30 \cdot G_{GazdeRéaction}}{100};$$

$$G_1 = \frac{7,30 \cdot 1568,46}{100} = 114,50 \text{ kg/h};$$

Consommation molaire de diméthyléther dans le gaz de réaction :

$$g_1^h = \frac{G_1}{M_1};$$

Où  $M_1$  est la masse molaire de l'éther diméthylique, kg/kmol ;  $M_{DME} = 46.07 \text{ g/mol} = 0.4607 \text{ kg/mol}$

$$g_1^h = \frac{114,50}{0,4607} \text{ kmol/h}$$

$$g_1^h = 248.53 \text{ kmol/h}$$

### CHAPITRE III : PARTIE PRATIQUE

Les calculs des dépenses pour  $G_2 \div G_{10}$  sont effectués de manière similaire, les résultats sont présentés dans le tableau 11.

**Tableau 11 : Composition du flux de gaz de réaction.**

Etats de revenus	Kg\h	Kmol/h	% en Masse	Postes de dépenses	Kg/h	Kmol/h	% en Masse
1	2	3	4	5	6	7	8
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	114,50	2,48	7,30
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	752,86	26,84	48,00
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	474,46	11,27	30,25
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-	-	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	29,80	0,67	1,90
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	83,13	1,43	5,30
1	2	3	4	5	6	7	8
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	27,45	0,39	1,75
H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	-	-	-	H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	37,64	4,18	2,40
Cox	-	-	-	CO <sub>x</sub>	6,27	0,17	0,40
Coke	-	-	-	Coke	42,35	3,53	2,70
H <sub>2</sub> O	1852,08	102,89	44,45	H <sub>2</sub> O	2598,5	144,36	-
CH <sub>3</sub> OH	2314,92	72,25	55,55	CH <sub>3</sub> OH	-	-	-
<b>Total</b>	<b>4167,00</b>	<b>175,14</b>	<b>100</b>		<b>4166,96</b>	<b>195,32</b>	<b>100</b>

Après l'étape de conversion, les produits dans le gaz de réaction doivent être séparés en utilisant des méthodes de séparation appropriées. Ainsi, à partir de 2314,92 Kg/h méthanol, on obtient les produits cibles en sortie :

- Éthylène ( $C_2H_4$ ) en quantité 752,86 Kg/h ;
- Propylène ( $C_3H_6$ ) en quantité 474,46 Kg/h ;

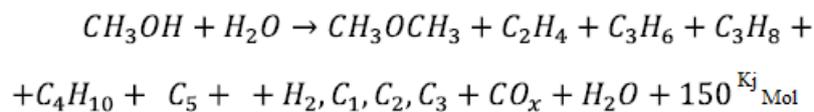
Ainsi que des sous-produits valorisables :

- Propane ( $C_3H_8$ ) en quantité 29,80 Kg/h ;
- Butane ( $C_4H_{10}$ ) en quantité 83,13 Kg/h ;
- Pyrobenzine ( $C_5+$ ) en quantité 27,45 Kg/h.

## 2. Bilan Énergétique

Données initiales pour le calcul :

1. Données sur le bilan matière.
2. La température du mélange à l'entrée du réacteur  $T_{\text{Entrée}}=320\text{ °C}$  ;
3. La température du mélange à la sortie du réacteur  $T_{\text{Sortie}}= 520\text{ °C}$  ;
4. Effet thermique de la réaction principale :



La réaction est exothermique ;

L'équation de base du bilan énergétique pour le processus MTO :

$$Q_{\text{dégagée}} + Q_{\text{entrée}} = Q_{\text{sortie}} + Q_{\text{perte}} + Q_{H_2O}$$

$Q_{H_2O}$  : Chaleur retirée de la zone de réaction par le fluide caloporteur ( $H_2O$ ) ;

$Q_{\text{dégagée}}$  : Chaleur dégagée lors de la réaction exothermique ;

$Q_{\text{sortie}}$  : chaleur physique des composants du mélange réactionnel à la sortie du réacteur ;

$Q_{\text{perte}}$  : perte de chaleur (5 %) ;

La quantité de chaleur dégagée par la réaction est de 150 KJ/mol, d'où :

$$q = 150 \text{ kJ/mol}$$

Effet thermique d'une réaction exothermique d'une mole. 72,25 mol/h sont impliqués dans la réaction, alors :

$$Q_{\text{dégagée}} = G_{\text{Méthanol}}^h \times q;$$

$$\Rightarrow Q_{\text{dégagée}} = 72250 \text{ kmol/h} \times 150 \text{ kJ/mol};$$

$$Q_{\text{dégagée}} = 10\,837\,500 \text{ kJ/h}$$

La chaleur physique des réactifs et des produits est calculée par la formule :

$$Q_i = g_i \times c_i \times T$$

Où

$Q_i$  : Chaleur du  $i^{\text{ème}}$  composant (kJ/h) ;

$g_i$  : Débit molaire du  $i^{\text{ème}}$  composant (kmol/h) ;

$c_i$  : Capacité calorifique molaire du  $i^{\text{ème}}$  composant, (kJ/kmol.K) ;

$T$  : Température (K).

Les capacités calorifiques des substances initiales à une température donnée (65 et 520 °C) sont calculées par la formule :

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} ;$$

$$\text{Où : } c_p = a + bT + cT^2 + dT^2 ;$$

$$C_{C_2H_4}^{793} = (4,196) + (154,59 \times 10^{-3} \times 793) - (81,09 \times 10^{-6} \times 793^2) + (16,82 \times 10^{-9} \times 793^2);$$

$$C_{C_2H_4}^{793} = 75,80 \text{ J.mol/K}$$

$$C_{C_2H_4}^{593} = (4,196 + 154,59 \times 10^{-3}) \times (593 - 81,09 \times 10^{-6} \times 593^2) + (16,82 \times 10^{-9} \times 593^2);$$

$$C_{C_2H_4}^{593} = 67,36 \text{ J.mol/K}$$

Les calculs de la capacité calorifique d'autres substances sont effectués de la même manière.

Le calcul de la capacité calorifique des composants est présenté dans le tableau 12.

Tableau 12 : Calcul des capacités thermiques des composants

Substance	Coefficients de tableau				Estimation Mol/K	Capacité thermique (J)
	a	b x 10 <sup>3</sup>	$\frac{C \times 10^6}{C \times 10^{-5}}$	d x 10 <sup>9</sup>	Cp à T = 793 K	Cp à T = 593 K
1	2	3	4	5	6	7
CH <sub>3</sub> OH (g)	15,28	105,2	-31,04	-	98,70	77,66
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-	-	-	-	65,94 à T = 298 K	65,94
C <sub>2</sub>	4,196	154,59	-81,09	16,82	75,80	67,36
C <sub>3</sub>	3,305	235,9	-117,6	22,68	116,43	101,85
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-4,80	307,30	-160,16	32,75	138,19	121,12
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,469	385,4	-198,9	39,97	181,04	159,08
C <sub>5</sub> +	-54,39	545,8	-307,7	66,59	184,97	161,09
H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	$\frac{-27,28}{17,45}$	$\frac{-3,26}{60,46}$	$\frac{-0,502}{1,117}$	$\frac{-}{-7,20}$	$\frac{29,86}{66,09} \rightarrow 47,95$	$\frac{29,21}{53,69} \rightarrow 41,45$
CO <sub>x</sub>	$\frac{28,41}{44,14}$	$\frac{4,10}{9,04}$	$\frac{-0,46}{-8,53}$	-	$\frac{31,66}{51,31} \rightarrow 41,48$	$\frac{30,84}{49,50} \rightarrow 40,17$
Coke (Graphite)	17,15	4,27	-8,79	-	20,54	19,68
H <sub>2</sub> O	30	10,71	0,33	-	38,55	36,44

\*  $c \times 10^6$  – pour les substances organiques, \*  $c \times 10^5$  – pour les substances inorganiques ;

Ensuite, nous calculons la chaleur physique des composants en utilisant la formule :

$$Q_i = g_i \times c_i \times T$$

$$Q_{\text{entrée}}^{\text{MeOH}} = 72,25 \times 77,66 \times 593 ;$$

$$Q_{\text{entrée}}^{\text{MeOH}} = 3\,327\,284,45 \text{ kJ/h}$$

Les calculs de la chaleur physique d'autres substances sont effectués de la même manière, les calculs sont présentés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Calcul de la chaleur sensible des composants.

Substance	Flux entrant à T=593 K			Flux sortant à T=793 K		
	g, kmol/h	$C_p^{593}$ kJ/mol.K	$Q_{entrée}$ kJ/h	g, kmol/h	$C_p^{793}$ kJ/mol.K	$Q_{sortie}$ kJ/h
I	II	III	IV	V	VI	VII
CH <sub>3</sub> OH (g)	7 225	77,66	3327438,69	0	98,70	0
H <sub>2</sub> O	102,89	36,44	2223639,13	144,36	38,55	4412592,49
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0	65,94	0	2,48	65,94	129680,24
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	67,36	0	26,84	75,80	1613401,89
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	101,85	0	11,27	116,43	1040595,26
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	121,12	0	0,67	138,19	73423,34
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	159,08	0	1,43	181,04	205295,59
C <sub>5+</sub>	0	161,09	0	0,39	184,97	57207,04
H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	0	41,45	0	4,18	47,95	159037,67
CO <sub>x</sub>	0	40,17	0	0,17	41,48	5592,59
Coke	0	19,68	0	3,53	20,54	57486,53
(Graphite)						
$\Sigma Q_{entrée}^{593} =$			5551077,83	$\Sigma Q_{sortie}^{793} =$		7754312,65

L'équation de base du bilan énergétique pour le processus MTO :

$$Q_{dégagée} + Q_{entrée} = Q_{sortie} + Q_{perte} + Q_{H2O}$$

Chaleur de réaction exothermique :

$$Q_{dégagée} = 10\,837\,500 \text{ kJ/h}$$

### CHAPITRE III : PARTIE PRATIQUE

La perte de chaleur est de 5 % du débit de sortie du réacteur, alors :

$$Q_{perte} = Q_{dégagée} + \Sigma Q_{entrée}^{593} \times 0,05; \rightarrow Q_{perte} = 10\,837\,500 + 5\,551\,077,83 \times 0,05$$

$$Q_{perte} = 819\,428,89 \text{ kJ/h};$$

La chaleur retirée par le fluide caloporteur de la zone de réaction (H<sub>2</sub>O) :

$$Q_{H2O} = Q_{dégagée} + Q_{entrée} - Q_{sortie} - Q_{perte}$$

$$Q_{H2O} = 10\,837\,500 + 5\,551\,077,83 - 7\,754\,312,65 - 819\,428,89;$$

$$Q_{H2O} = 7\,814\,836,29 \text{ kJ/h}$$

Le bilan thermique est présenté dans le tableau 14.

**Tableau 14 : Bilan thermique du procédé MTO**

Revenu	KJ/h	%	Consommation	KJ/h	%
I	II	III	IV	V	VI
Chaleur dégagée lors d'une réaction exothermique $Q_{dégagée}$	10 837 500	66,13	Chaleur physique des composants du mélange réactionnel à la sortie du réacteur, $\Sigma Q_{entrée}^{793}$	7 754 312,65	47,32
Chaleur physique des composants du mélange réactionnel à l'entrée du réacteur, $\Sigma Q_{entrée}^{593}$	5 551 077,83	33,87	Perte de chaleur, $Q_{perte}$	819 428,89	5,00
			La chaleur évacuée de la zone de réaction par le fluide caloporteur (H <sub>2</sub> O), $Q_{H2O}$	7 814 836,29	47,68
<b>Total :</b>	<b>16 388 577,83</b>	<b>100</b>	<b>Total :</b>	<b>16 388 577,83</b>	<b>100</b>

$$G_{H2O} = \frac{Q_{H2O}}{c_{H2O} \times (T_{sup} - T_{inf})} = G_{H2O} = \frac{4\,831\,196,00}{4,208 \times 520 - 65} \quad G_{H2O} = 9285,69 \text{ Kg/h}$$

### CHAPITRE III : PARTIE PRATIQUE

---

Ainsi, afin d'évacuer la chaleur générée lors de la réaction exothermique, il est nécessaire d'appliquer le débit suivant du fluide caloporteur (eau) :

$$G_{H_2O} = 9285,69 \text{ Kg/h}$$

### 3. Valeur Ajoutée

**Afin de simplifier le processus de calcul des bilans de matière et d'énergie, on a créé une approche efficace qui consiste à utiliser un code de programmation sur le programme IntelliJ IDEA avec le langage Kotlin. Cette combinaison offre de nombreux avantages et automatise et facilite considérablement la tâche de réalisation de ces calculs complexes.**

#### Qu'est-ce qu'est IntelliJ IDEA

IntelliJ IDEA est un environnement de développement intégré (IDE) utilisé principalement pour la programmation logicielle. Il fournit un ensemble d'outils et de fonctionnalités destinés à faciliter le développement, le débogage et la gestion de projets informatiques.

IntelliJ est développé par JetBrains et prend en charge plusieurs langages de programmation populaires tels que Java, Kotlin, Python, JavaScript, etc. Il offre une interface conviviale et intuitive, ce qui en fait un choix populaire parmi les développeurs.

Les fonctionnalités clés d'IntelliJ comprennent la coloration syntaxique, l'autocomplétion du code, le débogage, la gestion des dépendances, la refactoring du code, le contrôle de version, les outils de test et bien plus encore. Il dispose également d'une intégration étroite avec des systèmes de construction tels que Maven et Gradle, ce qui facilite la gestion des projets.

L'IDE IntelliJ offre également des fonctionnalités avancées telles que l'analyse statique du code, la détection d'erreurs, la génération automatique de code, la navigation rapide dans le code source et la possibilité de travailler avec des frameworks spécifiques à un langage de programmation donné.

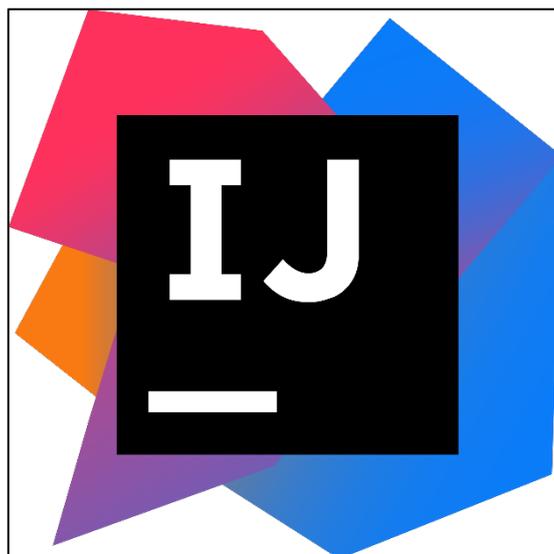
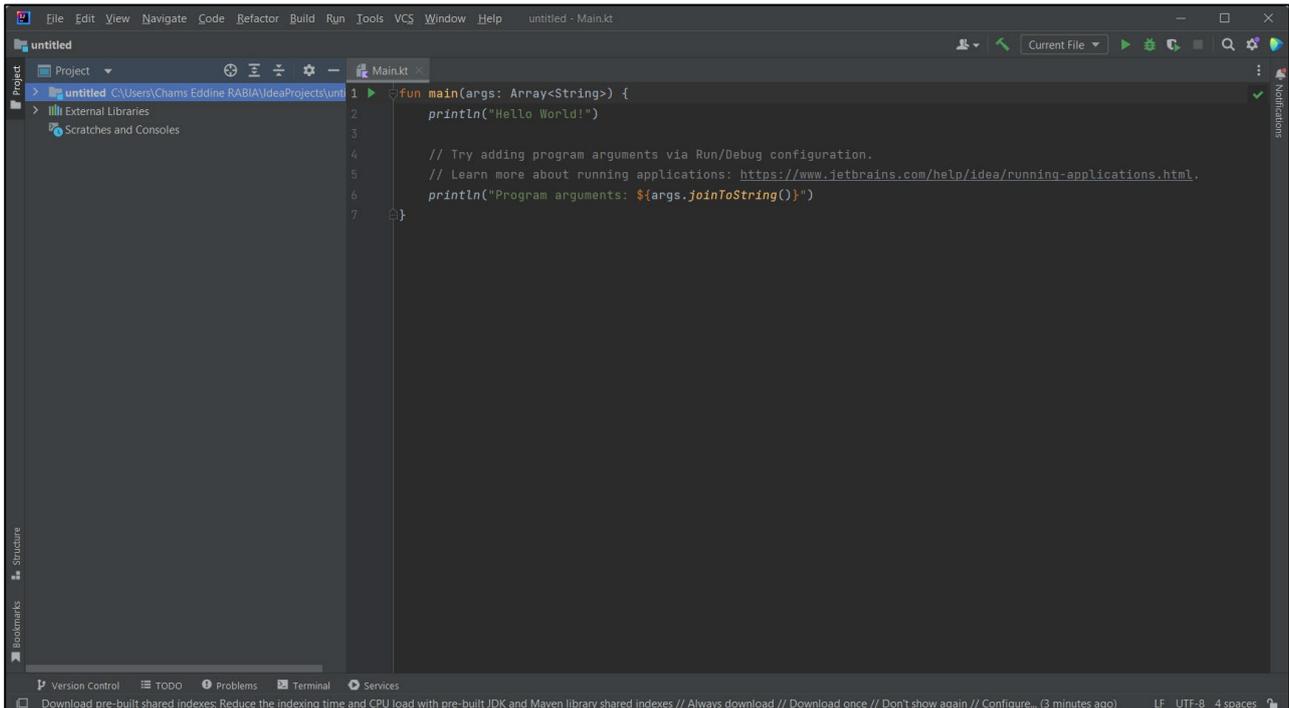


Figure 28 : Logo du programme IntelliJ IDEA



**Figure 29 : Interface du programme IntelliJ IDEA**

### Qu'est-ce qu'est langage Kotlin

Kotlin est un langage de programmation moderne et polyvalent qui est utilisé pour créer des applications informatiques. Il a été conçu pour être simple à utiliser et pour fonctionner avec les autres langages de programmation, notamment Java.



**Figure 30 : Logo du langage Kotlin disponible sur IntelliJ IDEA**

Kotlin permet aux développeurs d'écrire du code de manière plus concise et expressive, ce qui facilite le processus de développement. Il est utilisé pour créer des applications Android, des applications de bureau, des applications web et bien plus encore.

### Calcul du bilan matière avec le langage Kotlin

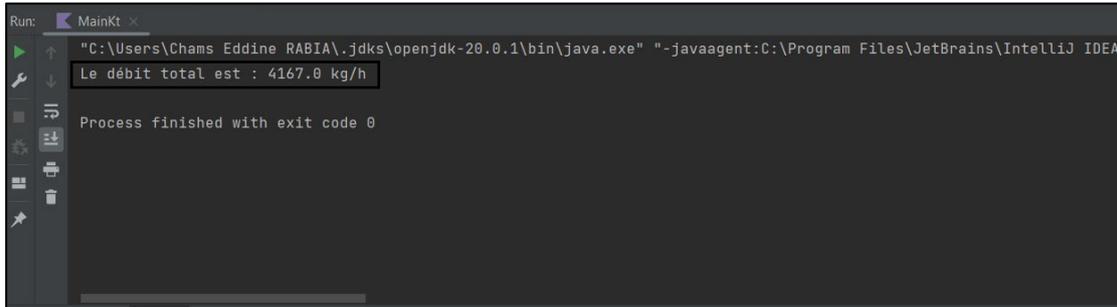
```
1  fun main(args: Array<String>) {
2
3      // Productivité
4      val productivité = 100
5
6      // Teneur en eau
7      val fractionmassique = 0.4445
8      val débitmassiqueeau = productivité * fractionmassique
9      val débitmolaireeau = débitmassiqueeau / 0.018
10
11     // Quantité de méthanol dans la matière première
12     val débitmassiqueméthanol = productivité - débitmassiqueeau
13     val débitmolaireméthanol = débitmassiqueméthanol / 0.03204
14
15     // Débit d'eau de sortie
16     val debiteausortiemassique = productivité * 0.6236
17
18     // Quantité d'eau formée
19     val quantiteeauforme = débitmassiqueeau - debiteausortiemassique
20
21     // Quantité de gaz de réaction
22     val quantitégazreaction = productivité - debiteausortiemassique
23
24     // Produits
25     // DME
26     val dme = quantitégazreaction * 0.073
27     val dmeM = dme / 0.04607
28
29     // Éthylène
30     val éthylène = quantitégazreaction * 0.48
31     val éthylèneM = éthylène / 0.028052
```

Figure 31 : Application et codage des formules du bilan matière dans IntelliJ IDEA avec Kotlin

```
32
33     // Propylène
34     val propylène = quantitégazreaction * 0.3025
35     val propylèneM = propylène / 0.042078
36
37     // Propane
38     val propane = quantitégazreaction * 0.019
39     val propaneM = propane / 0.044097
40
41     // Butane
42     val butane = quantitégazreaction * 0.053
43     val butaneM = butane / 0.058123
44
45     // H2, C1, C2, C3
46     val hcléger = quantitégazreaction * 0.024
47
48     // COx
49     val cox = quantitégazreaction * 0.04
50
51     // Coke
52     val coke = quantitégazreaction * 0.027
53
54     // Débit total
55     val debittotal = dme + éthylène + propylène + propane + butane + hcléger + cox + coke
56
57
58
59     println("Le débit total est : $debittotal kg/h")
60 }
61
```

Figure 32 : Application et codage des formules du bilan matière dans IntelliJ IDEA avec Kotlin (Suite)

Une fois toutes les formules appliquées, le résultat de la productivité de 100 tonnes/jour sera de 4167 kg/h, ce qui correspond exactement au calcul manuel de notre bilan. Cela démontre que le code a été correctement mis en œuvre et que les calculs effectués fournissent le résultat attendu. Grâce à cette automatisation avec le code Kotlin, nous pouvons rapidement et précisément obtenir les valeurs nécessaires pour évaluer le bilan de matière. Cela facilite grandement le processus de calcul et offre une approche plus efficace pour réaliser les calculs complexes associés aux bilans de matière et de chaleur.



```
Run: MainKt x
"C:\Users\Chams Eddine RABIA\.jdk\openjdk-20.0.1\bin\java.exe" "-javaagent:C:\Program Files\JetBrains\IntelliJ IDEA
Le débit total est : 4167.0 kg/h
Process finished with exit code 0
```

**Figure 33 : Résultat des applications et codage du bilan matière dans IntelliJ IDEA avec Kotlin**

### Calcul du bilan Energétique avec le langage Kotlin

Avec le même principe on chaine le code pour le bilan énergétique.

```
Main.kt x
1 fun main() {
2     // Données d'entrée
3     val débitmolaireentréech3oh = 72250.0 // kmol/h
4
5     // Capacité calorifique des composants d'entrée à T = 593K (kJ/mol.K)
6     val capacitécalorifiqueentréech3oh = 77.66
7     val capacitécalorifiqueentréeeau = 102.89
8
9     // Température d'entrée (K)
10    val températureentrée = 593
11
12    // Conversion de la température en Kelvin
13    val températureKelvin = températureentrée + 273.15
14
15    // Calcul de la quantité de chaleur dégagée par la réaction (kJ/h)
16    val quantitéchaleurréaction = 150.0 // kJ/mol
17    val quantitéchaleurdegagée = quantitéchaleurréaction * débitmolaireentréech3oh
18
19    // Calcul de la quantité de chaleur d'entrée (kJ/h)
20    val quantitéchaleurentréech3oh = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiqueentréech3oh * températureKelvin
21    val quantitéchaleurentréeeau = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiqueentréeeau * températureKelvin
22
23    // Calcul de la perte de chaleur (5% du débit de sortie)
24    val pertechaleur = quantitéchaleurdegagée + (quantitéchaleurentréech3oh + quantitéchaleurentréeeau) * 0.05
25
26    // Affichage des résultats
```

Figure 34: Application et codage des formules du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin

```
26 // Affichage des résultats
27 println("Quantité de chaleur dégagée par la réaction: $quantitéchaleurdegagée kJ/h")
28 println("Quantité de chaleur d'entrée CH3OH: $quantitéchaleurentréech3oh kJ/h")
29 println("Quantité de chaleur d'entrée H2O: $quantitéchaleurentréeeau kJ/h")
30 println("Perte de chaleur: $pertechaleur kJ/h")
31
32 // Capacité calorifique des composants de sortie à T = 793K (kJ/mol.K)
33 val capacitécalorifiquesortiech3ohg = 0.0
34 val capacitécalorifiquesortiech2o = 144.36
35 val capacitécalorifiquesortiech3och3 = 2.48
36 val capacitécalorifiquesortiech2h4 = 26.84
37 val capacitécalorifiquesortiech3h6 = 11.27
38 val capacitécalorifiquesortiech3h8 = 0.67
39 val capacitécalorifiquesortiech4h10 = 1.43
40 val capacitécalorifiquesortiech5plus = 0.39
41 val capacitécalorifiquesortiech2c1c2c3 = 4.18
42 val capacitécalorifiquesortiecox = 0.17
43 val capacitécalorifiquesortiecoke = 3.53
44
45 // Température de sortie (K)
46 val températuresortie = 793
47
48 // Conversion de la température en Kelvin
49 val températureSortieKelvin = températuresortie + 273.15
50
51 // Calcul de la quantité de chaleur de sortie (kJ/h)
```

Figure 35 : Application et codage des formules du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin (Suite)

```
Main Menu Alt+
51 // Calcul de la quantité de chaleur de sortie (kJ/h)
52 val quantitéChaleursortiech3ohg = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech3ohg * températureSortieKelvin
53 val quantitéChaleursortiech2o = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech2o * températureSortieKelvin
54 val quantitéChaleursortiech3och3 = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech3och3 * températureSortieKelvin
55 val quantitéChaleursortiech2h4 = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech2h4 * températureSortieKelvin
56 val quantitéChaleursortiech3h6 = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech3h6 * températureSortieKelvin
57 val quantitéChaleursortiech3h8 = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech3h8 * températureSortieKelvin
58 val quantitéChaleursortiech4h10 = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech4h10 * températureSortieKelvin
59 val quantitéChaleursortiech5plus = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech5plus * températureSortieKelvin
60 val quantitéChaleursortiech2c1c2c3 = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiech2c1c2c3 * températureSortieKelvin
61 val quantitéChaleursortiecox = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiecox * températureSortieKelvin
62 val quantitéChaleursortiecoke = débitmolaireentréech3oh * capacitécalorifiquesortiecoke * températureSortieKelvin
63
64 // Calcul de la quantité de chaleur totale de sortie (kJ/h)
65 val quantitéChaleurtotalSortie = quantitéChaleursortiech3ohg + quantitéChaleursortiech2o + quantitéChaleursortiech3och3 +
66     quantitéChaleursortiech2h4 + quantitéChaleursortiech3h6 + quantitéChaleursortiech3h8 +
67     quantitéChaleursortiech4h10 + quantitéChaleursortiech5plus + quantitéChaleursortiech2c1c2c3 +
68     quantitéChaleursortiecox + quantitéChaleursortiecoke
69
70 // Calcul de la quantité de chaleur totale d'entrée (kJ/h)
71 val quantitéChaleurtotalEntrée = quantitéChaleurenréech3oh + quantitéChaleurenréeeau
72
73 // Affichage des résultats corrigés
74 println("Quantité de chaleur dégagée par la réaction: $quantitéChaleurdegagée kJ/h")
75 println("Quantité de chaleur d'entrée CH3OH: $quantitéChaleurenréech3oh kJ/h")
76 println("Quantité de chaleur d'entrée H2O: $quantitéChaleurenréeeau kJ/h")
77
```

Figure 36 : Application et codage des formules du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin (Suite 2)

```
Run MainKt x
C:\Users\Chams Eddine RABIA\jdk\openjdk-20.0.1\bin\java.exe "-javaagent:C:\Program Files\JetBrains\IntelliJ IDEA Community Edition 2023.1.2\lib\idea_rt.jar=53143:C:\Program
Quantité de chaleur d'entrée CH3OH: 3327438.69 kJ/h
Quantité de chaleur d'entrée H2O: 2223639.13 kJ/h
Perte de chaleur: 819428.89 kJ/h
Quantité de chaleur générée dans l'eau (GH2O): 2278.398384615692 Kg/h
Quantité de chaleur de sortie CH3OHg: 0.0 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie H2O: 4412592.49 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie CH3OCH3: 129680.24 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie C2H4: 1613401.89 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie C3H6: 1040595.26 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie C3H8: 73423.34 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie C4H10: 205295.59 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie C5Plus: 57207.04 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie H2C1C2C3: 159037.67 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie COx: 5592.59 kJ/h
Quantité de chaleur de sortie Coke: 57486.53 kJ/h
Quantité totale de chaleur de sortie: 7754312.64 kJ/h
Quantité totale de chaleur d'entrée: 1.4986645978384616E7 kJ/h
Process finished with exit code 0
```

Figure 37 : Résultat des applications et codage du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin

### 4. Contrôle du Processus Analytique

Le contrôle de qualité des produits cibles du procédé MTO peut être réalisé de manière universelle par la méthode d'analyse chromatographique. Cette méthode repose sur la distribution des substances entre deux phases non miscibles, l'une étant mobile (phase fluide, PF) et l'autre immobile (phase stationnaire, NF). Le processus implique la répétition multiple des phénomènes d'adsorption et de désorption de la substance lors de son déplacement dans le flux de la phase fluide le long du sorbant immobilisé de la phase stationnaire. La méthode chromatographique est très polyvalente, expressive et hautement sensible. Cette méthode permet de déterminer facilement la composition et la qualité des produits cibles ainsi que des sous-produits de la réaction

L'analyse spectrale, notamment la méthode de réfractométrie, est nécessaire dans le processus MTO pour déterminer qualitativement et quantitativement la composition du mélange réactionnel. Cette méthode est basée sur la mesure du coefficient de réfraction. L'indice de réfraction relatif est le rapport des vitesses de la lumière dans les milieux en contact. Pour les liquides et les solides, on le détermine généralement par rapport à l'air, et pour les gaz, par rapport au vide.

Dans le processus MTO, une grande quantité d'eau est utilisée sous forme liquide et gazeuse. Pour contrôler la qualité des flux d'eau, il est nécessaire de surveiller la dureté de l'eau et son acidité. Le pH-mètre est une méthode simple et universelle pour déterminer l'acidité de l'eau. Cette méthode permet de réaliser rapidement le contrôle analytique des flux d'eau dans le processus technologique.

# **Chapitre IV**

**PARTIE TECHNOLOGIQUE**

## IV. PARTIE TECHNOLOGIQUE

### 1. Simulation et Analyse du Procédé MTO

Pour développer les détails nécessaires à l'analyse technico-économique, le processus MTO a été modélisé à l'aide du logiciel de simulation ASPEN Plus. Le schéma de flux créés pour simuler le processus sont présentés dans la Figure 1. Il convient de noter que l'objectif n'était pas de reproduire exactement le processus UOP/Hydro. Au lieu de cela, le schéma de flux a été développé pour capturer l'essence du processus MTO et fournir des résultats pour des itinéraires de traitement d'échantillon avec des valeurs typiques des principaux paramètres de conception et d'exploitation utilisés dans le processus. Les résultats de la simulation du processus ont été exportés vers l'outil d'analyse économique des processus d'ASPEN (ASPEN Process Economic Analyzer) et complétés par des données de la littérature. Le processus avait deux scénarios considérés pour la matière première : l'achat du méthanol et la fabrication de méthanol à partir du gaz naturel. Les données technico-économiques de la conversion du gaz naturel en méthanol ont été tirées de la littérature. Les principaux flux de matières premières et de produits pour le cas de base sont indiqués dans le Tableau 1. Les capacités des installations pour le cas de base ont été prises dans les plages des opérations commerciales proposées. Les prix suivants ont été utilisés : 450 \$, 1300 \$, 1300 \$ et 885 \$/tonne de méthanol, propylène, éthylène et essence, respectivement. La base de temps pour les calculs est janvier 2015. Un résumé des principaux résultats économiques est donné. Les résultats détaillés sont présentés dans les Figures 38 et 39 et les Tableaux 15 et 16.

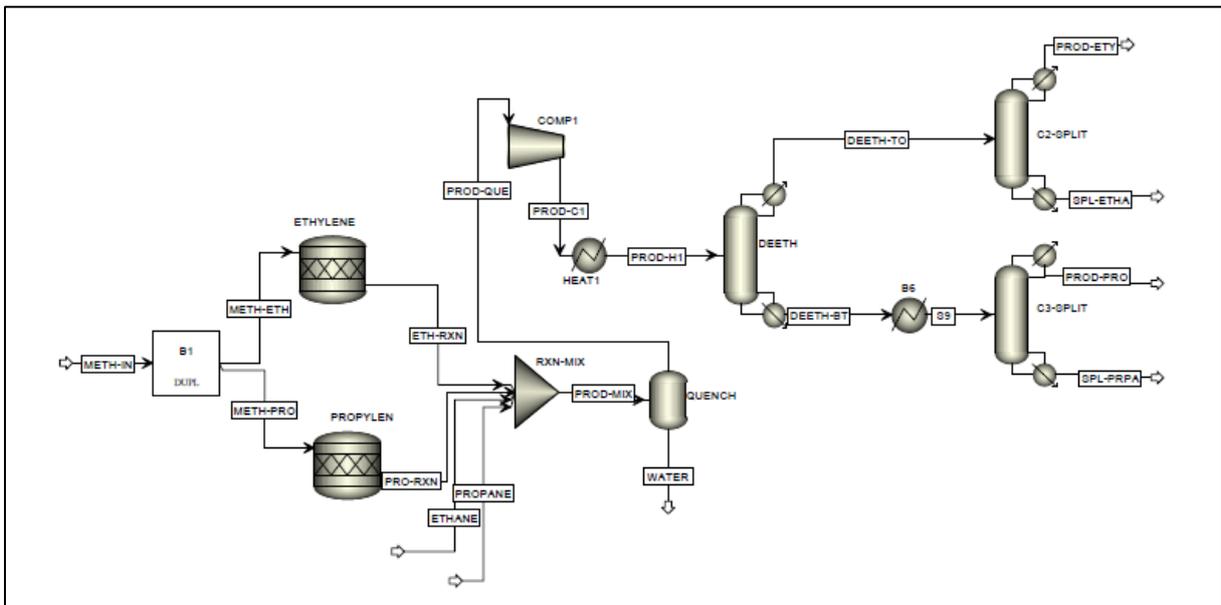


Figure 38 - Schéma de procédé du processus MTO (Flowsheet)

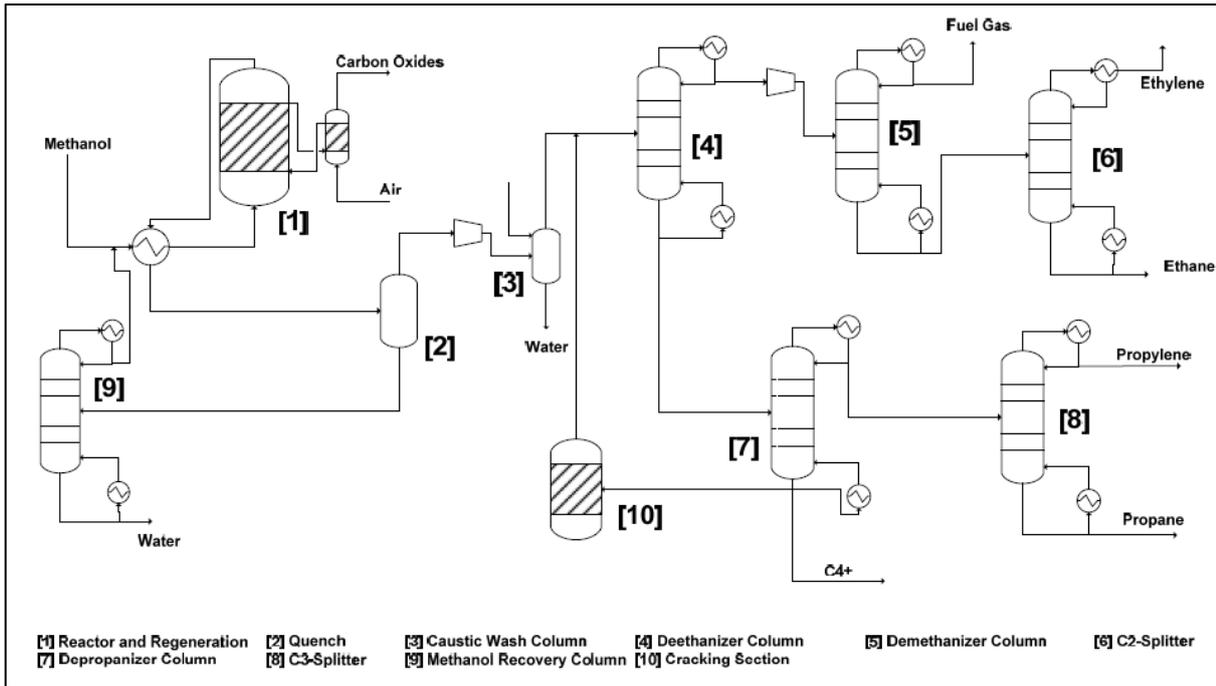


Figure 39 : Schéma de simulation ASPEN Plus pour le processus MTO.

Cet appendice fournit des informations détaillées sur les données des flux résultant de la simulation effectuée avec ASPEN Plus. Les réacteurs ont été modélisés à l'aide des modules RSTIOC et les colonnes de distillation ont été simulées à l'aide des modules RADFRAC. Les compresseurs ont été modélisés en tant qu'unités isentropiques, avec des rendements calculés par ASPEN Plus (ASPEN Technology, Cambridge, MA, USA). Le jeu de propriétés thermodynamiques utilisé est le modèle Redlich-Kwong Soave. La figure 39 présente le schéma de simulation réalisé avec ASPEN Plus, et le tableau fournit un résumé des résultats des flux en termes de débits molaires, de température et de pression.

Tableau 15 : Les données de flux pour le procédé méthanol-oléfines (MTO).

Flux	METH-IN	METH-ETH	METH-PRO	ETH-RXN	PRO-RXN	ETHANE	PROPANE	PROD-MIX	WATER	PROD-QUE
Débit molaire des composants (kmol/h)										
Méthanol	5558.121	5558.121	5558.121	3779.522	2334.411	0	0	6113.933	1716.889	4397.044
Eau	0	0	0	1778.599	3223.71	0	0	5002.309	3350.634	1651.675
Éthylène	0	0	0	889.2994	0	0	0	889.2994	0.0980242	889.2013
Propylène	0	0	0	0	1074.57	0	0	1074.57	0.1935819	1074.376
Propane	0	0	0	0	0	0	41.85	41.85	0.00458169	41.84542
Éthane	0	0	0	0	0	34.88	0	34.88	0.00372998	34.87627
Débit total (kmol/h)	5558.121	5558.121	5558.121	6447.42	6632.691	34.88	41.85	13,156.84	5067.823	8089.018
Température (K)	723.2	723.2	723.2	723.2	723.2	723.2	723.2	723.2	343.2	343.2
Pression (atm)	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	0.99	0.99

**Tableau 16 : Les données de flux pour le procédé méthanol-oléfines (MTO). (Suite)**

Flux	PROD-C1	PROD-H1	DEETH-TO	DEETH-BT	S9	PROD-ETY	SPL-ETHA	PROD-PRO	SPL-PRPA
Débit molaire des composants (kmol/h)									
Méthanol	4397.044	4397.044	2.6061E-15	4397.044	4397.044	0	0	0.0246668	4397.019
Eau	1651.675	1651.675	2.792E-11	1651.675	1651.675	5.2367E-39	2.792E-11	0.1782296	1651.497
Éthylène	889.2013	889.2013	889.2013	4.44229E-09	4.44229E-09	883.9327	5.268618	4.44229E-09	1.4085E-29
Propylène	1074.376	1074.376	0.9134768	1073.463	1073.463	6.8143E-13	0.9134768	1043.909	29.55438
Propane	41.84542	41.84542	0.00891728	41.8365	41.8365	1.0975E-16	0.00891728	35.88848	5.948022
Éthane	34.87627	34.87627	34.87627	6.3888E-08	6.3888E-08	6.067282	28.80899	6.3888E-08	2.0243E-24
Débit total (kmol/h)	8089.018	8089.018	925	7164.018	7164.018	890	35	1080	6084.018
Température (K)	561.3	283.2	227.8	275.3	223.2	226.9	243.5	299.5	416.1
Pression (atm)	11.84	11.84	11.84	11.84	11.84	11.84	11.84	0.99	11.84

## 2. Etude Economique

### Définitions

**RSI** : Le Retour sur Investissement (Return on Investment) est un indicateur financier qui mesure la rentabilité d'un investissement en comparant le bénéfice ou le rendement obtenu par rapport au coût initial de l'investissement. Il permet d'évaluer l'efficacité et la rentabilité d'un investissement et de prendre des décisions éclairées quant à son potentiel.

Le calcul du RSI se fait en divisant le bénéfice net (ou le gain) réalisé sur l'investissement par le coût initial de l'investissement, puis en multipliant le résultat par 100 pour obtenir un pourcentage.

$$RSI = (Bénéfice\ net / Coût\ initial\ de\ l'investissement) \times 100$$

Un RSI élevé indique un rendement élevé par rapport à l'investissement initial, ce qui est généralement considéré comme favorable. Un RSI faible peut indiquer une rentabilité plus faible ou même une perte sur l'investissement.

Le RSI est utilisé pour évaluer la performance des investissements, comparer différentes options d'investissement et prendre des décisions quant à l'allocation des ressources financières. Il est couramment utilisé dans le domaine des finances et de l'investissement pour évaluer la rentabilité d'un projet, d'une entreprise ou d'un portefeuille d'investissements.

**ICF** : L'investissement en capital fixe (Fixed Capital Investment) correspond aux fonds investis dans l'acquisition d'actifs durables et à long terme nécessaires au bon fonctionnement d'une entreprise. Il englobe les dépenses liées à l'achat de terrains, de bâtiments, d'équipements, de machines, de véhicules et d'autres biens physiques nécessaires à la production ou aux opérations de l'entreprise.

Ce type d'investissement permet de créer une base solide et de soutenir la croissance à long terme de l'entreprise. Il se distingue des investissements à court terme tels que l'achat de matières premières ou les dépenses courantes.

L'investissement en capital fixe est essentiel pour moderniser les installations, améliorer l'efficacité opérationnelle, augmenter la capacité de production, développer de nouveaux produits ou services, ainsi que répondre aux réglementations ou aux besoins de l'entreprise.

**IFR :** L'investissement en fonds de roulement (Investment in Working Capital) désigne les fonds nécessaires pour financer les dépenses courantes et maintenir les opérations d'une entreprise. Il englobe les liquidités et les actifs à court terme utilisés pour couvrir les stocks, les comptes clients et fournisseurs, ainsi que les dépenses opérationnelles telles que les salaires et les frais généraux.

L'IFR joue un rôle essentiel dans la gestion financière d'une entreprise, car il assure sa stabilité à court terme en garantissant qu'elle dispose des ressources nécessaires pour faire face à ses obligations courantes. Il permet de couvrir les dépenses quotidiennes, de gérer les flux de trésorerie, et de maintenir des niveaux de stock adéquats pour répondre à la demande.

Une gestion efficace de l'IFR est cruciale pour éviter les pénuries de liquidités, les retards de paiement et les problèmes de solvabilité. Un IFR positif indique que l'entreprise dispose de suffisamment de ressources pour honorer ses obligations à court terme, tandis qu'un IFR négatif peut signaler des difficultés financières potentielles.

L'analyse de l'IFR se fait en comparant les actifs courants (liquidités, stocks, comptes clients) aux passifs courants (dettes à court terme, comptes fournisseurs). Un équilibre positif indique une bonne santé financière, tandis qu'un déséquilibre peut nécessiter des ajustements pour assurer la stabilité financière de l'entreprise.

**CMA :** La Concentration Maximale Admissible (Maximum Permissible Concentration), désigne la concentration maximale d'une substance chimique donnée qui est considérée comme sûre ou acceptable pour une exposition humaine ou environnementale.

La CMA est établie par des organismes de réglementation, tels que les agences de protection de l'environnement ou les organismes de santé publique, afin de protéger la santé et la sécurité des individus ainsi que l'environnement. Elle est généralement exprimée en termes de concentration dans l'air, l'eau, le sol ou d'autres matrices environnementales, et est mesurée en unités spécifiques telles que milligrammes par mètre cube ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) ou parties par million (ppm).

L'objectif de la CMA est de définir une limite supérieure pour la concentration d'une substance afin de minimiser les risques pour la santé et l'environnement. Cette limite est déterminée en tenant compte des connaissances scientifiques disponibles sur les effets toxiques de la substance, ainsi que des facteurs tels que la durée d'exposition et les groupes de population les plus sensibles.

Tableau 17 : Taux d'entrée/sortie pour les processus du cas de base.

	Méthanol	Propylène	Ethylène	Essence
MTO (kt/a)	1560	386	214	-

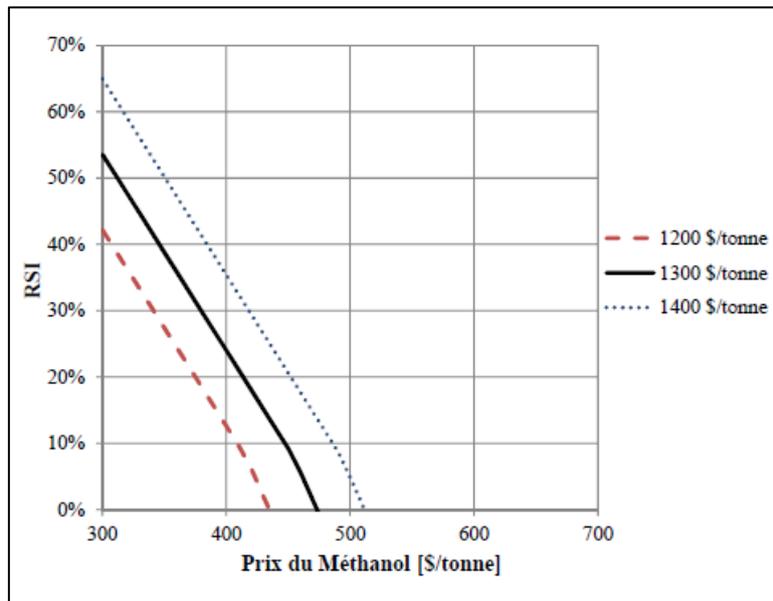
Tableau 18 : Aperçu des principaux résultats économiques.

Processus	MTO		
	Matière Première	Méthanol	Gaz Naturel
Investissement en capital fixe (Millions de \$)	320		1570
Ventes (Millions de \$/a)		780	
Coût des matières premières (Millions de \$/a)	700		130
Coût de la consommation d'énergie (Millions\$/a)	37.5		75

Ensuite, le retour sur investissement (RSI) pour les quatre scénarios présentés dans le Tableau 17 a été calculé. Les calculs ont supposé un schéma d'amortissement linéaire sur une période de dix ans, un taux d'imposition de 30% et un investissement en fonds de roulement (IFR) équivalent à 15% de l'investissement en capital fixe (ICF). Deux types d'analyses de sensibilité ont été réalisés pour évaluer l'impact des prix des matières premières et des prix de vente des produits sur le RSI. L'éthylène et le propylène ont été considérés comme produits. Les deux produits ont été pondérés en fonction de la quantité de production correspondante du cas de base pour déterminer le prix de vente combiné des produits. La figure 32 montre les tendances du RSI pour le processus MTO sur une plage de prix du méthanol et pour différents prix de vente des produits. Lorsque les prix du méthanol sont très bas (300 \$/tonne  $\approx$  41000 DZD/tonne), le RSI est assez attractif (40% - 65%). Une fourchette de prix plus réaliste pour le méthanol se situe entre 400 et 500 dollars par tonne (55000 à 70000 DZD/tonne). Dans cette fourchette, le RSI pour le processus MTO est fortement influencé par le prix de vente des produits. Lorsque les prix de vente des produits sont relativement bas (par exemple, 1200 \$/tonne  $\approx$  164000 DZD/tonne), le RSI pour un prix du méthanol de 400 \$/tonne  $\approx$  55000 DZD/tonne est d'environ 10%, ce qui est à peine acceptable.

Ceci est particulièrement important pour le processus MTO si les prix de l'éthylène baissent. Par exemple, si le prix du propylène reste à 1300 \$/tonne  $\approx$  180000 DZD/tonne mais que le prix de l'éthylène chute à 800 \$/tonne  $\approx$  110000 DZD/tonne, le prix de vente moyen pondéré des deux produits tombe à 1120 \$/tonne, ce qui rend le RSI légèrement inférieur au niveau minimum acceptable de 10% pour un prix du méthanol de 400 \$/tonne  $\approx$  55000 DZD/tonne. À un prix du méthanol de 600 \$/tonne  $\approx$  820000 DZD/tonne, le processus MTO est économiquement irréalisable. Il convient également de noter que l'intégration thermique peut être appliquée au processus MTO. Une étude récente a présenté une analyse détaillée des

options d'intégration thermique pour l'option de fabrication de méthanol du processus. Une amélioration de moins de 1% du RSI a été observée pour tous les scénarios testés.



**Figure 40 : Analyse de sensibilité du RSI du MTO pour les prix de vente des produits sur une fourchette de coûts d'achat de méthanol.**

Si un RSI de 15% est considéré comme économiquement viable, le processus MTO peut fonctionner économiquement avec un prix d'achat du méthanol compris entre 390 et 470 dollars par tonne (55000 à 65000 DZD/tonne), en fonction du prix de vente des produits. De manière similaire, le processus MTO peut fonctionner économiquement (avec un RSI de 15%) dans une fourchette de prix d'achat du méthanol de 380 à 460 dollars par tonne (52000 à 63000 DZD/tonne), en fonction du prix de vente des produits.

Une étude récente a utilisé un prix de vente du méthanol de 600 dollars par tonne  $\approx$  820000 DZD/tonne pour une analyse de référence visant à convertir le gaz naturel (au prix de 3,50 dollars/MM Btu  $\approx$  500 DZD/MM Btu) en méthanol. Comme mentionné précédemment, les résultats de la Figure 40 montrent que l'achat de méthanol à 600 dollars par tonne  $\approx$  820000 DZD/tonne rend le processus MTO économiquement irréalisable. Par conséquent, nous examinons ensuite le cas de l'intégration d'une usine de conversion de gaz naturel en méthanol avec le processus MTO. L'analyse de sensibilité est effectuée pour une fourchette de prix du gaz naturel allant de 2,00 à 8,00 dollars/MM Btu (300 à 1000 DZD/MM Btu). Les tendances du RSI sont présentées dans la Figure 41. Les résultats montrent que le processus MTO est économiquement viable sur une plage de prix du gaz naturel allant de 2,00 à 8,00 dollars/MM Btu  $\approx$  300 à 1000 DZD/MM Btu (de 1,89 à 7,58/109 J).

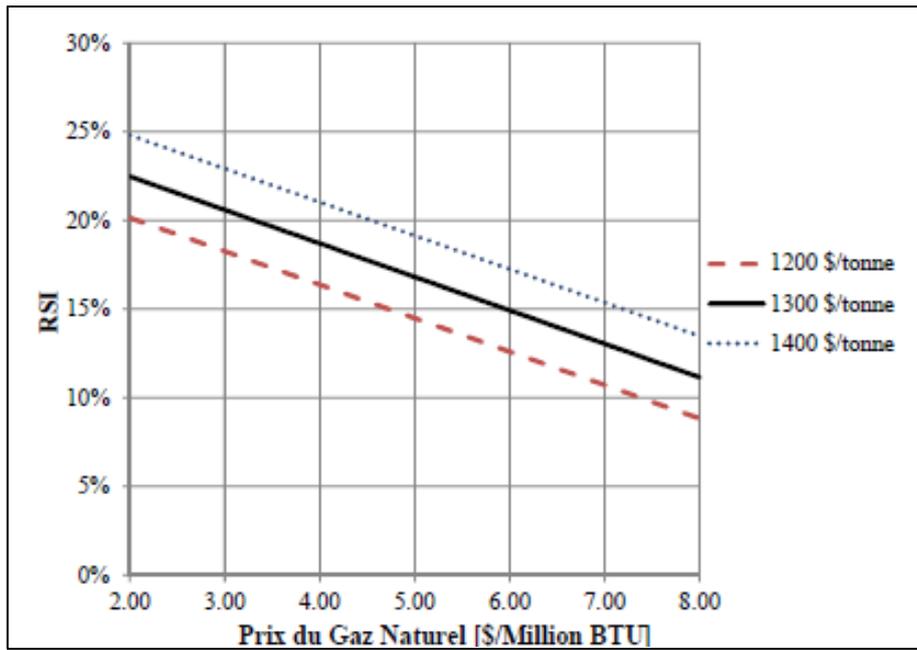


Figure 41 : Analyse de sensibilité pour le RSI du MTO lorsque le gaz naturel est la matière première pour les prix de vente des produits sur une fourchette.

# Chapitre V

**SECURITE DES PERSONNELS  
ET IMPACT  
ENVIRONNEMENTAL**

## **V. SECURITE DES PERSONNELS ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL**

### **1. Dangers potentiels pour le personnel dans le processus technologique MTO**

Dans le processus technologique MTO, il existe plusieurs dangers potentiels pour le personnel. Voici une description plus détaillée de certains de ces dangers :

1. Méthanol : Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique ou carbinol, est la matière première utilisée dans le processus MTO. C'est un liquide incolore et transparent qui ressemble à l'alcool éthylique. Cependant, le méthanol est un poison puissant qui peut causer des dommages au système nerveux central et cardiovasculaire. Le MPC (Maximum Permissible Concentration) dans l'air de la zone de travail est de 5 mg/m<sup>3</sup>. La dose létale de méthanol en cas d'ingestion est d'environ 30 g, et même de petites quantités peuvent causer des effets graves tels que la cécité, des bourdonnements d'oreilles, des tremblements et des troubles visuels. Il est essentiel que toutes les personnes travaillant avec l'utilisation de méthanol reçoivent une formation spéciale sur les dangers du méthanol et signent un document d'information.
2. Mélange gazeux d'hydrocarbures : Dans le processus MTO, un mélange gazeux d'hydrocarbures est produit. Ce mélange peut présenter des risques d'incendie et d'explosion s'il entre en contact avec une source d'inflammation. Des mesures de sécurité appropriées, telles que l'utilisation d'équipements antidéflagrants et de systèmes de détection de gaz, doivent être mises en place pour prévenir les accidents.
3. Hydroxyde de sodium : L'hydroxyde de sodium, également appelé soude caustique, est utilisé dans la purification du gaz de réaction pour éliminer le dioxyde de carbone. Il est alcalin, corrosif et toxique. Lors de la manipulation de l'hydroxyde de sodium, il est essentiel de prendre des précautions de sécurité telles que le port de lunettes de sécurité, de gants en caoutchouc et de vêtements résistants aux produits chimiques. En cas de contact avec la peau ou les yeux, l'hydroxyde de sodium peut causer de graves brûlures. Le contact avec les yeux peut entraîner une atrophie du nerf optique et une perte de vision. En cas de contact, il est important de rincer abondamment la zone touchée à l'eau et de demander des soins médicaux appropriés.

Il est essentiel que le personnel travaillant dans le processus MTO soit formé sur les dangers spécifiques liés à ces substances et qu'ils respectent les mesures de sécurité appropriées pour prévenir les accidents et réduire les risques pour leur santé.

## **2. Comparaison des empreintes environnementales : MTO vs. MTP**

**Qu'est-ce que c'est le procédé MTP**

Le processus MTP (Methanol-to-Propylene) est une méthode de production de propylène à partir de méthanol. Il implique une série de réactions chimiques pour convertir le méthanol en propylène, une molécule utilisée dans de nombreux produits chimiques et plastiques. Dans le processus MTP, le méthanol subit une déshydratation pour éliminer l'eau et obtenir un mélange réactif contenant du diméthyléther (DME). Ce mélange réactif est ensuite converti en propylène à l'aide d'un catalyseur approprié. Le propylène obtenu est ensuite purifié par distillation pour éliminer les impuretés. Le processus MTP offre certains avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de production de propylène. Il permet une plus grande flexibilité dans le choix des matières premières et offre une meilleure efficacité énergétique. Cependant, il nécessite des conditions opérationnelles spécifiques et l'utilisation de catalyseurs adaptés pour assurer des rendements élevés en propylène.

Cette étude environnementale vise à comparer de manière évidente les impacts environnementaux entre le procédé MTO (Methanol-to-Olefins) et un autre procédé parallèle, le procédé MTP (Methanol-to-Propylene). Le procédé MTO et le procédé MTP sont tous deux utilisés pour convertir le méthanol en produits chimiques, mais ils diffèrent dans leurs produits et leurs flux.

Les émissions de CO<sub>2</sub> sont utilisées pour évaluer l'impact environnemental du processus. Sur la base des résultats de simulation et des données de la littérature (par exemple, les émissions de carbone sont calculées sur la base des émissions réelles de CO<sub>2</sub> et des émissions liées à l'énergie, avec la limite du système étant le processus lui-même (à l'intérieur et à l'extérieur des limites de la batterie pour inclure les services publics). Les émissions de CO<sub>2</sub> résultantes sont présentées dans le Tableau 19 en tant qu'émissions annuelles de CO<sub>2</sub>, ainsi que deux valeurs normalisées pour les émissions de CO<sub>2</sub> (par tonne de produit et par tonne de propylène). La méthode d'allocation basée sur les débits relatifs des produits a été utilisée.

**Tableau 19 : Émissions de CO<sub>2</sub>.**

<b>Émissions de CO<sub>2</sub></b>	<b>MTO</b>	<b>MTP</b>
<b>Par An (MMt)</b>	8.0	9.2
<b>Par tonne de produit (tonne/tonne)</b>	13.4	12.7
<b>Propylène (tonne/tonne)</b>	20.9	16.1

D'après le tableau d'émissions de CO<sub>2</sub> l'analyse révèle une différence significative dans l'impact environnemental entre les deux procédés. En ce qui concerne les émissions totales annuelles, le procédé MTP émet environ 12% de plus que le procédé MTO. Cependant, il est important de prendre en compte la normalisation des émissions par tonne de produit ou par tonne de propylène. Dans cette perspective, le procédé MTO se distingue en produisant moins d'émissions, à la fois par tonne de produit total (-3%) et par tonne de propylène (-30%). Il convient de noter que ce dernier résultat est favorable au procédé MTP en raison de sa production principale de propylène.

Ces résultats mettent en évidence l'avantage du procédé MTO en termes d'impact environnemental par unité de produit. Bien que le procédé MTP présente des émissions totales plus élevées, il est essentiel de considérer la nature des produits générés par chaque procédé. Le procédé MTO se concentre sur la production d'oléfines, tandis que le procédé MTP met l'accent sur la production de propylène. Étant donné que le propylène est le produit principal du procédé MTP, cela fausse les résultats en sa faveur.

Il est également important de souligner la nécessité de poursuivre les efforts de capture et de séquestration du carbone dans les deux procédés. Ces possibilités offrent un potentiel pour réduire davantage l'empreinte carbone des processus industriels. Les réglementations et l'intérêt croissant pour l'empreinte carbone devraient encourager la recherche de solutions de réduction des émissions et de capture du carbone.

Bien que le procédé MTP présente des émissions totales plus élevées, le procédé MTO se distingue en termes d'impact environnemental par unité de produit. Les différences observées soulignent l'importance de considérer les spécificités des produits générés et de continuer à explorer les possibilités de réduction des émissions et de capture du carbone. Ces résultats fournissent une base solide pour orienter les décisions futures en matière de choix de processus et de pratiques industrielles plus durables.

### **3. Comparaison environnementale : Procédé MTO vs procédés classiques d'obtention des oléfines**

D'après tout ce qu'on a vu au cours de ce travail on peut identifier ces avantages majeurs du procédé MTO en termes de durabilité environnementale par rapports aux autres procédés de production des oléfines.

1. Émissions de gaz à effet de serre (GES) : Le procédé MTO utilise des matières premières renouvelables telles que le méthanol, qui peut être produit à partir de sources non pétrolières. En comparaison, le vapocraquage et le craquage catalytique dépendent principalement de combustibles fossiles, ce qui entraîne des émissions élevées de CO<sub>2</sub> et d'autres gaz à effet de serre. Ainsi, le procédé MTO présente un avantage environnemental en termes de réduction des émissions de GES.
2. Consommation d'énergie : Le procédé MTO est plus économe en énergie par rapport aux procédés classiques. Cela est dû à l'utilisation de catalyseurs spécifiques qui permettent une conversion plus efficace du méthanol en oléfines. Le vapocraquage et le craquage catalytique, quant à eux, nécessitent des températures et des pressions plus élevées, ce qui entraîne une consommation d'énergie plus importante.
3. Gestion des déchets : Le procédé MTO génère moins de sous-produits indésirables par rapport aux procédés classiques. Cela est dû à la sélectivité du catalyseur utilisé dans le processus MTO, qui favorise la production d'oléfines tout en limitant la formation de produits indésirables tels que les cokes et les gaz résiduels. Ainsi, le procédé MTO offre une meilleure gestion des déchets et réduit les impacts environnementaux associés.
4. Utilisation de matières premières renouvelables : Le procédé MTO utilise le méthanol, qui peut être produit à partir de diverses sources non pétrolières telles que le gaz naturel, le charbon ou même la biomasse. En comparaison, les procédés classiques dépendent principalement de ressources fossiles limitées. L'utilisation de matières premières renouvelables dans le procédé MTO contribue à la diversification des sources d'approvisionnement et à la réduction de la dépendance aux ressources pétrolières.

### **4. Conclusion**

Le processus technologique MTO présente certains dangers potentiels pour le personnel. Le méthanol, utilisé comme matière première, est un liquide incolore et transparent qui rappelle l'alcool de vin, mais il est extrêmement toxique et peut endommager les systèmes nerveux central et cardiovasculaire. Il est essentiel que toutes les personnes travaillant avec le méthanol reçoivent une formation spéciale sur ses dangers, et des précautions strictes doivent être prises lors de sa manipulation. De plus, l'hydroxyde de sodium utilisé dans la purification du gaz de réaction est alcalin, corrosif, toxique et peut causer de graves brûlures en cas de contact avec les muqueuses, les yeux et la peau. Des mesures de protection appropriées, telles que le port d'équipements de sécurité et la manipulation correcte des produits chimiques, doivent être prises pour éviter les accidents. Il est important de souligner ces risques pour assurer la sécurité et la santé du personnel.

Concernant la comparaison entre le processus MTO et le processus MTP, une analyse détaillée a été réalisée pour évaluer leur impact environnemental. Les résultats indiquent une différence significative dans les émissions de CO<sub>2</sub> entre les deux processus. Bien que le processus MTP émette environ 12% de plus en termes d'émissions annuelles totales, une perspective plus nuancée consiste à considérer les émissions normalisées par tonne de produit ou par tonne de propylène. Dans cette perspective, le processus MTP produit moins d'émissions par tonne de produit total (-3%) et par tonne de propylène (-30%). Toutefois, il convient de noter que ce dernier résultat est biaisé en faveur du processus MTP en raison de sa production principale de propylène. En outre, la possibilité de capturer et de séquestrer le carbone devrait être davantage explorée pour réduire l'empreinte carbone de ces processus.

En conclusion, le processus MTO présente des dangers potentiels pour le personnel, tels que le méthanol et l'hydroxyde de sodium, qui nécessitent une formation et des précautions spécifiques. Cependant, malgré ces risques, l'analyse comparative souligne que le processus MTO a un impact environnemental plus favorable en termes d'émissions de CO<sub>2</sub> par tonne de produit et de propylène. Il est donc essentiel de prendre en compte ces aspects environnementaux et de continuer à explorer les opportunités de capture et de séquestration du carbone pour promouvoir l'adoption responsable et durable du processus MTO dans l'industrie.

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, le processus industriel de conversion de méthanol en oléfines (MTO) a été examiné sur plusieurs aspects.

Les résultats de ce travail comprennent les éléments suivants :

1. Les bases physico-chimiques du processus ont été étudiées, y compris la cinétique, les caractéristiques des matières premières et des produits du processus.
2. Une description du schéma technologique du processus MTO a été fournie.
3. Un bilan matière du processus a été calculé pour une capacité de production de 100 tonnes par jour.
4. Un bilan thermique du processus a été calculé.
5. Les questions relatives au contrôle analytique du processus ont été examinées.
6. Une évaluation de la sécurité et de l'écologie de la production a été réalisée.

Le processus MTO est une méthode prometteuse pour la production d'oléfines à partir de méthanol. Une compréhension approfondie des aspects techniques, des paramètres de contrôle et des considérations environnementales est essentielle pour assurer une production efficace et durable.

Ce projet de fin d'étude fournit une analyse détaillée du processus MTO, en mettant en évidence les principaux aspects à prendre en compte pour son fonctionnement optimal.

## REFERENCES

Revue "NefteGazoKhimiya" (revue scientifique et technique). Processus du MTO [Ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : <http://neftegazohimiya.ru> (11.01.2015);

Studopedia.ru (portail d'information public pour les étudiants). Processus du MTO [Ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : <https://studopedia.ru> (09/03/2016÷14/07/2017) ;

Wikipédia.org (encyclopédie gratuite). Processus MTO, SAPO-34, ZSM-5 [Ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : <https://ru.wikipedia.org> (09.01.2016÷21.09.2017) ;

Dic.academic.ru (Encyclopédie chimique). Processus du MTO [Ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : <https://dic.academic.ru> (02.07.2016÷11.19.2016) ;

Ashpina, O.V. The Chemical Journal (revue scientifique et technique). Stratégie. Chimie des gaz. Une chance de plus [Ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : [http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/11/2009\\_6-7\\_26-31.pdf](http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/11/2009_6-7_26-31.pdf) (juin-juillet 209) ;

Khomiakov IS. Conversion de la fraction essence en composants essence à haut indice d'octane sur des catalyseurs zéolithes modifiés : Cand. cand. chim. Sciences - Tomsk, 2014. - p.12-53.;

ÉRIKA JOHANSSON. Étude d'intégration des procédés de transformation de la biomasse en méthanol (via la gazéification) et du méthanol en oléfines (MTO) dans une usine de vapocraquage existante - Göteborg, Suède 2013. – c.10-102.;

Narenkov Ryu. Etude de la conversion des alcools inférieurs et des n-paraffines sur des catalyseurs zéolithiques : Cand. cand. chim. Sciences - Moscou, 2015. - P.6-41.;

Kulumbegov R.V. Synthèse catalytique d'oléfines inférieures à partir de méthanol et d'éther diméthylque sur des catalyseurs zéolithiques. Dis. cand. chim. Sciences - Moscou, 2008. - P.5-10.;

Studopedia.org (encyclopédie gratuite). Mesures de sécurité lors du travail avec du méthanol [Ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : <https://studopedia.org/14-1848.html>;

Vunivere.ru (base de matériel pédagogique). Développement de catalyseurs à base d'oxyde d'aluminium pour les procédés d'obtention d'oléfines à partir d'alcools [ressource électronique]. – Mode d'accès : URL : <https://vunivere.ru/work17711/page5>;

K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel. Bref ouvrage de référence sur les grandeurs physiques et chimiques. L. : Chimie, 1974 - 200 pages ;

OkayDoc (portail médical). Développement de catalyseurs à base d'oxyde d'aluminium pour les procédés d'obtention d'oléfines à partir d'alcools [Electronic Ressource]. –

Lebedev, N.N. Chimie et technologie de synthèse fondamentale et pétrochimique : un manuel pour les universités / N. N. Lebedev. - M. : Chimie, 1981. - 608s ;

Emirdzhanov, R.T. Fondamentaux des calculs technologiques en raffinage du pétrole et en pétrochimie / R.T. Emirdzhanov, R.A. Lemberanski. - M. : Chimie, 1989 - 192s ;

Smirnov, N.N. Réacteurs chimiques en exemples et tâches : manuel. Allocation pour les universités / R.R. Smirnov, A.I. Voljansky. - e éd., révisé. - L. : Chimie, 1986. - 224 p. ;

Magerramov, A.M. Pétrochimie et raffinage du pétrole / A.M. Magerramov, R.A. Akhmedova, N.F. Akhmedov. - Bakou, 2009 - 659s ;

Gates, BK Chimie des procédés catalytiques / B.K. Portes. - M. : Mir, 1981. - 64s ;

Chernozhukov, N.I. Technologie de traitement du pétrole et du gaz. Ch.Z. Purification et séparation des matières premières pétrolières, production de produits pétroliers commerciaux / N.I. Tchernojoukov. - M. : Chimie, 1987. - 424s ;

Ramm, V.M. Absorption des gaz / V.M. Ramm. - M. : Chimie, 1976. - 655s ;

Korobitsyna, L.L. Synthèse et propriétés des zéolithes à haut module / L.L. Korobitsyna, L.G. Kolpokova, A.V. Vosmerikov, L.M. Velichkina, N.V. Riabov. - Technologie chimique. - 2010. - Tome 11. - N° 1. - 260s ;

Setterfield, Ch. Cours pratique de catalyse hétérogène / Ch. Setterfield. - M. : Mir, 1984. - 520s ;

Slinkin, A.A. Texture, propriétés électroattractrices, acido-basiques et catalytiques des zéolithes modifiées de type ZSM-5 / A.A. Slinkin, H.M. Minatchev, D.A. Kondratiev. L'URSS. Ser. Chimique - 1984. - 266-274s ;

Korobitsyna, L.L. Synthèse, propriétés acides et catalytiques des zéolithes riches en silice de type ZSM dans les procédés d'obtention d'hydrocarbures / L.L. Korobitsyn. – Résumé du mémoire du candidat en sciences chimiques. -Tomsk. - 1998. - 24s;

Topchieva, K.V. Activité et propriétés physiques et chimiques des zéolithes à haute teneur en silice et des catalyseurs contenant des zéolithes / K.K. Topchiev. – M. : MGU. - 1976. - 104s;

Limova, T. V. Sur certaines propriétés physiques et chimiques de la zéolithe à très haute teneur en silice / T.V. Limova, c'est-à-dire Neimark. - Magazine colloïde. - 1979. - T.41. - N° 2. - 354-357s ;

Levinbuk, MI Tendances du développement de l'industrie du raffinage du pétrole et caractéristiques économiques du raffinage du pétrole en Russie / M.I. Levinbuk, A.A. Borodatchev. – Revue chimique russe. - 2008. - T.52. - Numéro 6. - 37-43 ans ;

Levinbuk, MI Les principales tendances du complexe pétrolier et gazier en Russie et dans le monde / M.I. Levinbuk, O.F. Glagoleva, E.A. Kozyukov. - M.: Université d'État russe du pétrole et du gaz. EUX. Gubkine. - 2006. - 38s ;

Velitchkina, L.M. Aspects écologiques de la catalyse technique en pétrochimie (bilan) / L.M. Velitchkina, L.P. Gossen. – Pétrochimie. - 2009. - T. 49. - N° 6. - 459-468s ;

Usachev, V.V. Transformation de gaz et de condensats de gaz en produits chimiques / V.V. Usachev, A.M. Tsybulevsky, V.I. Murin. - VNIIEgazprom. - 1992;

Klimov, O.V. Développement de la technologie BIMT-ARKON pour le traitement complexe des matières premières hydrocarbonées / O.V. Klimov, D. G. Aksenov, E.G. Kodénov. – Catalyse dans l'industrie. - 2005. - N° 1. - 18-25s ;

Falkevitch, G.S. Nouvelle technologie de traitement des gaz contenant des oléfines de craquage catalytique / G.S. Falkevitch, M.V. Barilchuk, E.I. Tarabrina, AM Klychmuradov. – Chimie et technologie des carburants et des huiles. - 1999. - 2. - 9-10s ;

Falkevitch, G.S. Traitement catalytique des gaz contenant des oléfines du raffinage du pétrole et de la pétrochimie en tant que facteur important pour augmenter l'efficacité de la production de carburant et améliorer leurs propriétés environnementales / G.S. Falkevitch, N.N. Rostanin, B.K. Nefedov, G.V. Inyaeva. - 2001. - N° 2. - 36-44 ans ;

Breck, tamis moléculaires D. Zeolite / D. Breck. – M. : Mir. - 1976. - 781s;

Filonenko, S.Yu. Transformations catalytiques d'hydrocarbures modèles sur zéolithes / S.Yu. Filonenko, I.S. Zavalinskaïa. - 2007. - N° 5. - 3-5s ;

Jone, K.G. Catalyse polyfonctionnelle sur zéolithes / K.G. Jonas. - Novossibirsk : Sciences. - 1982. - 272s;

Barrer, R. Chimie hydrothermale des zéolithes / R. Barrer. - M : Paix. - 1985. - 420s;

Korobitsyna, L.L. Synthèse et propriétés des zéolithes à haut module / L.L. Korobitsyna, L.G. Kolpokova, A.V. Vosmerikov, L.M. Velichkina, N.V. Riabov. - 2010. - Tome 11. - N° 1. – C. 15-20 ;

Itoh H., Hidalgo C.V., Hattori T., Niwa M., Murakami Y.J. Rôle de la propriété acide de diverses zéolithes dans la conversion du méthanol en hydrocarbures, 1984, 526;

Madeleine Lassinanti. Synthèse, caractérisation et propriétés des films et membranes zéolithiques, 2001, 25 – 63 ;

Colin S., Cundy P., Cox A. La synthèse hydrothermale des zéolithes : précurseurs, intermédiaires et mécanisme de réaction, 2005, 1–78 ;

Jacoby M. Catalyseurs nanométriques. Nouvelles de la chimie et de l'ingénierie, 2002, 30 ;

VanBekum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C. Introduction to the Zeolite science and practice, Elsevier, 2001, 747-819;

Brueva T.R., Mishin I.V., Kapustin G.I. Distribution des forces des sites acides dans les zéolithes à hydrogène et relation entre l'acidité et l'activité catalytique, 2001, 379 ;

Meier W.M., Olson D.H., Baclocher C.E. Atlas of zeolite structure types, Elsevier, 1996;

Marcello S. Rigutto., Rob van Veen., Laurent H. Zéolithes dans le traitement des hydrocarbures, Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, 855-913 ;

Maxwell I.E., Stork W.H.J. Traitement des hydrocarbures avec des zéolithes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 747-819 ;

Liu, G. Y.; Tian, P.; Zhang, Y.; Li, J. Z.; Xu, L.; Meng, S. H.; Liu, Z. M. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 114(1-3), 416-423.

Tan, J.; Liu, Z.; Bao, X.; Liu, X.; Han, X.; He, C.; Zhai, R. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 53(1-3), 97-108.

Liu, G.; Tian, P.; Li, J.; Zhang, D.; Zhou, F.; Liu, Z. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 111(1-3), 143-149.

Inui, T.; Kang, M. *Appl. Catal. A Gen.* 1997, 164(1-2), 211-223.

Van Niekerk, M. J.; Fletcher, J. C. Q.; OConnor, C. T. *Appl. Catal. A Gen.* 1996, 138(1), 135-145.

Xu, L.; Liu, Z. M.; Du, A. P.; Wei, Y. X.; Sun, Z. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004, 147, 445-450.

Song, W. G.; Haw, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42(8), 892-894.

Mees, F. D. P.; Voort, P. V. D.; Cool, P.; Martens, L. R. M.; Janssen, M. J. G.;

Verberckmoes, A. A.; Kennedy, G. J.; Hall, R. B.; Wang, K.; Vansant, E. F. J. *Phys. Chem. B* 2003, 107, 3161-3167.

Chang, C. D. *J. Catal.* 1981, 69(1), 244-245.

Chang, C. D. *Catal. Rev.* 1983, 25(1), 1-118.

Keil, F. J. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 29(1-2), 49-66.

Mokrani, T.; Scurrrell, M. *Catal. Rev.* 2009, 51(1), 1-145.

Maiden, C. J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 36, 1-16.

Tabak, S. A.; Krambeck, F. J.; Garwood, W. E. *AIChE J.* 1986, 32(9), 1526-1531.

Vora, B. V.; Lentz, R. A.; Marker, T. L.; Nilsen, H.; Kvisle, S.; Fuglerud, T., 5<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering 1996, San Diego.

Bertau, M.; Wernicke, H. J.; Schmidt, F. In: Chapter 6: Methanol Utilisation Technologies;

Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., Wernicke, H. J., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 327-601.

Trabold, P. In: Sustainable Routes to Petrochemical Products; The 7th International Petrochemical Conference, Athene; 2007.

Vora, B. V.; Marker, T. L.; Barger, P. T.; Nilsen, H. R.; Kvisle, S.; Fuglerud, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 107, 87–98.

Chen, J. Q.; Bozzano, A.; Glover, B.; Fuglerud, T.; Kvisle, S. *Catal. Today* 2005, 106(1–4), 103–107.

Liu, Z. M.; Sun, C. L.; Wang, G. W.; Wang, Q. X.; Cai, G. Y. *Fuel Process. Technol.* 2000, 62, 161–172.

Liu, Z. M. *Methanol to Olefins*. SciencePress: Beijing, 2015; pp 40–83.

Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjorgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51(24), 5810–5831.

Berg, J. P.; Wolthuisen, J. P.; Hooff, J. H. In: *The Conversion of Dimethyl Ether to Hydrocarbons on Zeolite H-ZSM-5: The Reaction Mechanism for Formation of Primary Olefins*;

*Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*; 1980; pp 649–660.

Hutchings, G. J.; Gottschalk, F.; Hall, M. V. M.; Hunter, R. J. *Chem. Soc. Farad. T* 1987, 83, 571–583. Olah, G. A. *Pure Appl. Chem.* 1981, 53(1), 201–207.

Swift, T.K. *Shale Gas Spurs Chemical Investment and Job Creation*. *Chem. Eng. Prog.* 2013, 109, 45–47.

Siirola, J.J. *The Impact of Shale Gas in the Chemical Industry*. *AIChE J.* 2014, 60, 810–819.

Noureldin, M.M.B.; El-Halwagi, M.M. *Synthesis of C–H–O Symbiosis Networks*. *AIChE J.* 2015, 64, 1242–1262.

Ehlinger, V.M.; Gabriel, K.J.; Noureldin, M.M.B.; El-Halwagi, M.M. *Process Design and Integration of Shale Gas to Methanol*. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014, 2, 30–37.

Kelley, L. Market outlook: “Mega-mega” methanol plants planned in US to feed China MTO. *ICIS Chemical Business*. Available online: <http://www.icis.com/resources/news/2014/09/26/9824067/market-outlook-mega-mega-methanol-plants-planned-in-us-to-feed-china-mto/>

Spath, P.L.; Dayton, D.C. *Preliminary Screening—Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 2003.

He, C.; You, F. *Shale Gas Processing Integrated with Ethylene Production: Novel Process Designs, Exergy Analysis, and Techno-Economic Analysis*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 11442–11459.

Marano, J.; Spivey, J.J.; Morreale, B. *Natural Gas Chemical Synthesis*. *Chem. Eng. Prog.* 2015, 111, 58–62.

- Thinnes, B. On-Purpose Propylene Production. *Hydrocarb. Process.* 2010, 89, 19–21.
- Jenkins, S. Propylene Production via Metathesis. *Technology Profile. Chem. Eng.* 2013, 120, 37.
- Ding, J.; Hua, W. Game Changers of the C3 Value Chain: Gas, Coal, and Biotechnologies. *Chem. Eng. Technol.* 2013, 36, 83–90.
- Chen, J.Q.; Bozzano, A.; Globver, B.; Fuglerud, T.; Kvisle, S. Recent Advancements in Ethylene and Propylene Production Using UOP/Hydro MTO Process. *Catal. Today* 2005, 106, 103–107.
- Eng, C.N.; Arnold, E.C.; Vora, B.V. Integration of the UOP/HYDRO MTO process into ethylene plants. Presented at the 1998 AIChE Spring National Meeting, Session 16, Fundamental Topics in Ethylene Production, New Orleans, LA, USA, 8–12 March 1998; Paper 16g.
- Barger, P. Methanol to olefins (MTO) and beyond. *Catal. Sci. Ser.* 2002, 3, 239–260.
- Vora, B.; Pujado, P. Process for Enhanced Olefin Production. U.S. Patent 7,317,133 B2, 21 November 2002.
- Kempf, R. Advanced MTO: Breakthrough Technology for the Profitable Production of Light Olefins. Available online: <http://www.wraconferences.com/sites/default/files/day%20%201130%20petchemRick%20Kempf.pdf>.
- Koempel, H.; Liebner, W. Lurgi's Methanol to propylene (MTP) Report on a Successful Commercialisation. In *Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium, Natal, Brazil, 27–31 May 2007*; pp. 261–281.
- Koempel, H.; Liebner, W.; Wagner, M. Lurgi's Gas to Chemicals (GTC): Advanced technologies for natural gas monetization. In *Proceedings of the Gastech 2005, Bilbao, Spain, 14–17 March 2005*. *Processes* 2015, 3, 698
- El-Halwagi, M.M. *Sustainable Design through Process Integration: Fundamentals and Applications to Industrial Pollution Prevention, Resource Conservation, and Profitability Enhancement*; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2009.
- Hydrocarbon Processing: "Petrochemical Processes Handbook 2014"*; Gulf Publishing Company: Houston, TX, USA, 2014.
- EIA (Energy Information Administration). *Natural Gas Weekly Update*. Available online: <http://www.eia.gov/naturalgas/weekly/>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La répartition des capacités de production d'éthylène dans le monde.....	4
Figure 2 : Différence de capacité et consommation d'éthylène dans le monde. ....	5
Figure 3 : Molécule de méthanol.....	5
Figure 4 : Structure de la zéolithe ZSM-5.....	15
Figure 5 : Structure de la zéolithe SAPO-34.....	17
Figure 6 : Le rendement en hydrocarbures pour divers alcools.....	18
Figure 7 : Systèmes de canaux et structure de cadre de SAPO-34 et ZSM-5. ....	19
Figure 8 : Comparaison des hydrocarbures produits par les catalyseurs SAPO-34 et ZSM-5 (Chen et al. 2005). ....	19
Figure 9 : Rendement total en oléfines Rendement total en oléfines C <sub>2</sub> ÷ C <sub>4</sub> %,.....	22
Figure 10 : Propriétés acides du SAPO-34 avant et après régénération.....	23
Figure 11 : Réacteur de conversion du méthanol en oléfines légères .....	26
Figure 12 : Dépendances des rendements en produits de réaction sur le temps de fonctionnement du catalyseur sans régénération. ....	30
Figure 13 : Dépendance du rendement en éthylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> et propylène C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> du temps de fonctionnement du catalyseur sans régénération. ....	31
Figure 14 : Conversion de DME et MeOH sur SAPO-34.....	32
Figure 15 : Rendement en oléfines en fonction de C <sub>2</sub> ÷ C <sub>4</sub> sur la nature de la charge et le temps de fonctionnement du catalyseur .....	32
Figure 16 - Diagramme du processus de conversion du Méthanol en Oléfines.....	34
Figure 17 : Schéma général du procédé de conversion du méthanol .....	37
Figure 18 - Réactions supposées du procédé de conversion du méthanol.....	38
Figure 19 : Schéma proposé pour la formation d'éther diméthylique à partir du méthanol .....	40
Figure 20 : Schéma réactionnel typique de la production des oléfines à partir du méthanol. ....	41
Figure 21 : Schéma de principe du processus MTO .....	42
Figure 22 : Installation de démonstration MTG et MTO à lit fluidisé de Mobil Company. ....	48
Figure 23 : Flowsheet simplifié du procédé Lurgi MTP®.....	49
Figure 24 : Organigramme du procédé UOP/Hydro MTO.....	51
Figure 25 : Organigramme de l'unité de test industriel DMTO.....	54
Figure 26 : Résultats typiques obtenus à partir de l'installation d'essai industriel DMTO. ....	55
Figure 27 : Schéma des flux matières .....	56
Figure 28 : Logo du programme IntelliJ IDEA.....	69
Figure 29 : Interface du programme IntelliJ IDEA.....	70
Figure 30 : Logo du langage Kotlin disponible sur IntelliJ IDEA.....	70
Figure 31 : Application et codage des formules du bilan matière dans IntelliJ IDEA avec Kotlin .....	71
Figure 32 : Application et codage des formules du bilan matière dans IntelliJ IDEA avec Kotlin (Suite).....	71
Figure 33 : Résultat des applications et codage du bilan matière dans IntelliJ IDEA avec Kotlin .....	72

<b>Figure 34: Application et codage des formules du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin .....</b>	<b>73</b>
<b>Figure 35 : Application et codage des formules du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin (Suite) .....</b>	<b>73</b>
<b>Figure 36 : Application et codage des formules du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin (Suite 2) .....</b>	<b>74</b>
<b>Figure 37 : Résultat des applications et codage du bilan énergétique dans IntelliJ IDEA avec Kotlin .....</b>	<b>74</b>
<b>Figure 38 - Schéma de procédé du processus MTO (Flowsheet) .....</b>	<b>76</b>
<b>Figure 39 : Schéma de simulation ASPEN Plus pour le processus MTO. ....</b>	<b>77</b>
<b>Figure 40 : Analyse de sensibilité du RSI du MTO pour les prix de vente des produits sur une fourchette de coûts d'achat de méthanol.....</b>	<b>81</b>
<b>Figure 41 : Analyse de sensibilité pour le RSI du MTO lorsque le gaz naturel est la matière première pour les prix de vente des produits sur une fourchette. ....</b>	<b>82</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Résultats des performances catalytiques de SAPO-34, ZSM-5 et de plusieurs catalyseurs.....	20
Tableau 2 : Dépendance du rendement en oléfines C <sub>2</sub> ÷ C <sub>4</sub> % sur le temps opératoire du catalyseur SAPO-34 en présence d'eau dans la charge et en son absence. ....	21
Tableau 3 : Sélectivité du processus MTO.....	29
Tableau 4 : Réactions et mécanisme du procédé.....	36
Tableau 5 : Cible et sous-produits du processus MTO.....	44
Tableau 6 : ISO 11505:1997 Éthylène. ....	45
Tableau 7 : ISO 11504:2013. Propylène. ....	46
Tableau 8 : Composition de la matière première .....	58
Tableau 9 : Composition et teneur du gaz de réaction à la sortie du réacteur.....	59
Tableau 10 : Composition et contenu du flux de retour .....	59
Tableau 11 : Composition du flux de gaz de réaction.....	61
Tableau 12 : Calcul des capacités thermiques des composants .....	65
Tableau 13 : Calcul de la chaleur sensible des composants.....	66
Tableau 14 : Bilan thermique du procédé MTO .....	67
Tableau 15 : Les données de flux pour le procédé méthanol-oléfines (MTO).....	77
Tableau 16 : Les données de flux pour le procédé méthanol-oléfines (MTO). (Suite).....	78
Tableau 17 : Taux d'entrée/sortie pour les processus du cas de base.....	80
Tableau 18 : Aperçu des principaux résultats économiques.....	80
Tableau 19 : Émissions de CO <sub>2</sub> . ....	84