

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques



Mémoire de Master

Présenté par :

FOUGHAR Lyazid

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Technologie de la pétrochimie

Thème

**Etude de l'influence d'injection du CO₂ dans le réacteur de
méthanol sur le rendement du méthanol
Complexe (CP-1Z)**

Devant le jury :

Mme A. BENHATHAT	Prof	UMBB	Président
Mme N. KHETTAB	MCA	UMBB	Encadrant
Mr A. SAOUD	MCA	UMBB	Examineur

Année universitaire : 2023/2024

R EMERCIEMENTS

Je suis reconnaissant envers الله Tout-Puissant pour sa grâce qui m'a permis de réussir ce travail avec son aide.

Ma respectueuse gratitude va d'abord à mon promotrice Mme **N. KHATAB**, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour son aide, sa disponibilité et ses conseils précieux.

Je tiens également à remercier **M. O. KADDOUR** pour le temps qu'il a consacré à me fournir les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche et pour ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mme **BENHATHAT** pour son aide et sa patience à répondre à mes innombrables questions.

Nous remercions aussi l'ensemble de membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'accepter juger notre travail.

Merci à tous les employés d'unité méthanol qui nous ont accueillis avec beaucoup de gentillesse sans oublier de remercier l'ensemble des personnes de complexe pétrochimie CP1Z pour leur encouragement.

J'adresse mes sincères remerciements à mes chers parents pour leur amour, leur soutien, leur patience, leurs sacrifices et leur valeurs nobles.

Enfin,

Je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes que je n'ai pas citées et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci infiniment.

ÉDICACES

D À ceux qui me sont les plus chers
À ceux qui ont toujours cru en moi
À ceux qui m'ont toujours encouragé

C'est avec une grande joie que je dédie ce travail spécialement

À ma chère mère, mon cher père et ma chère grand-mère pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Et grâce à leurs compréhensions et affection j'ai eu le courage et la volonté d'affronter tous les obstacles que j'ai endurée au cours de mes études, sans eux peut être que je ne serai jamais arrivée à cette réussite.

À ma chère Maroua, à mon petit prince Ayoub, et à ma petite Imane pour leur grand amour et leur soutien indéfectible.

À tout ma famille surtout mes oncles Mokhtar, Laid et Nacer, mes tantes Salima et Lila, mes cousins.

À tous mes amis qui ont toujours été à mes côtés dans les bons et mauvais moments surtout :

Amine, Hakou, Ali, Koukou, Firas, Nadhir, Hamid, Loutch, Oussama, Yacine, Amir, Nidal, Twil, Issa, Zaghla, khalil, Ibrahim, Anis, Anoir, Islem, Aymen.

À tous mes enseignants et professeurs

Du primaire, passant par le collège, le lycée et enfin nous voilà à la faculté des hydrocarbures et de la chimie Université M'HAMED BOUGARA.

Résumé :

Les installations des complexes pétrochimiques, en particulier les fours de reformage à la vapeur, génèrent une quantité significative de fumées contenant une proportion importante de CO₂.

Mon objectif dans cette étude est d'explorer l'effet de l'injection de CO₂ dans le réacteur de méthanol (CP1/Z) sur son rendement.

Je cherche à valoriser Le CO₂ récupéré des fumées du reformage à la vapeur en l'injectant dans le réacteur de méthanol.

Cette démarche présente deux avantages majeurs : d'une part, elle permet de réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère, et d'autre part, elle permet d'ajuster le rapport H₂/(CO+CO₂) en introduisant ce composé dans le réacteur de synthèse du méthanol.

L'impact de l'injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse de méthanol a été analysé et simulé en utilisant le logiciel "ASPEN HYSYS".

Mots Clés : CO₂, réacteur, ASPEN HYSYS, synthèse de méthanol, CP-1Z.

Abstract:

The installations of petrochemical complexes, particularly steam reforming furnaces, produce a significant amount of emissions containing a high proportion of CO₂.

The objective of this study is to investigate the impact of CO₂ injection into the methanol reactor (CP1/Z) on its efficiency.

I am trying to valorize the CO₂ recovered from steam reforming fumes by injecting it into the methanol reactor.

This approach offers two main advantages: firstly, it helps reduce CO₂ emissions into the atmosphere, and secondly, it allows for the adjustment of the H₂/(CO+CO₂) ratio by introducing this compound into the methanol synthesis reactor.

The impact of CO₂ injection into the methanol synthesis reactor has been analyzed and simulated using the "ASPEN HYSYS" software."

Keywords: CO₂, reactor, ASPEN HYSYS, methanol synthesis, CP-1Z.

ملخص :

تولد منشآت المجمعات البتروكيماوية، وخاصة أفران الإصلاح بالبخار، كمية كبيرة من الأبخرة التي تحتوي على نسبة كبيرة من ثاني أكسيد الكربون.

هدفي في هذه الدراسة هو استكشاف تأثير حقن ثاني أكسيد الكربون في مفاعل الميثانول (CP1/Z) على كفاءته.

أحاول تثمين ثاني أكسيد الكربون المستخرج من أبخرة إصلاح البخار عن طريق حقنه في مفاعل الميثانول.

يتمتع هذا النهج بميزتين رئيسيتين: من ناحية، فإنه يجعل من الممكن تقليل انبعاثات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي، ومن ناحية أخرى، فإنه يجعل من الممكن ضبط نسبة $(H_2/(CO+CO_2))$ عن طريق حقن هذا المركب في مفاعل الميثانول.

تم تحليل ومحاكاة تأثير حقن ثاني أكسيد الكربون في مفاعل تصنيع الميثانول باستخدام برنامج "ASPEN HYSYS".

الكلمات المفتاحية : CP-1Z، إنتاج الميثانول، ASPEN HYSYS، مفاعل، CO_2 .

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Notations

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : DIFFERENTS PROCEDES POUR L'OBTENTION DE GAZ DE SYNTHES

I.1	GENERALITES SUR LE GAZ DE SYNTHESES :	5
I.1.1	Définition :	5
I.1.2	Aspect historique :	5
I.1.3	Les matières premières du gaz de synthèse :	6
I.1.4	Composition du gaz de synthèse :	7
I.1.5	Consommation du gaz de synthèse :	7
I.1.6	L'utilisation du gaz de synthèse ^[7] :	8
I.1.7	Production du gaz de synthèse :	9
I.1.7.1	Procédés de conversion des combustibles solides ou liquides :	9
I.1.7.2	Procédés de conversion du gaz naturel :	9
I.2	GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL :	10
I.2.1	Définition :	10
I.2.2	Origine et historique :	10
I.2.3	Production et réserves du gaz naturel dans le monde ^[8] :	11
I.2.4	Production et réserves du gaz naturel en Algérie :	13
I.2.5	Propriétés physico-chimique et thermique du gaz naturel :	14
I.2.5.1	Propriétés physiques :	14
I.2.5.2	Propriétés chimiques :	14
I.2.5.3	Propriétés thermiques :	15
I.2.6	Types de gaz naturel ^[9] :	15
I.2.7	Utilisation du gaz naturel :	16
I.2.7.1	Production d'électricité :	16
I.2.7.2	Le gaz naturel comme carburant pour véhicules :	16
I.2.7.3	Production de gaz de synthèse ^[2] :	17
I.3	DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHESE :	18
I.3.1	L'oxydation partielle (POX) :	19
I.3.2	Le reformage à sec (DR) :	20
I.3.3	Le reformage autotherme (ATR) :	21
I.3.4	Le vaporeformage (steam reforming SR):	22
I.3.4.1	Réactions mises en jeu ^[15] :	23
I.3.4.2	Thermodynamique du SR ^[14] :	23
I.3.4.3	Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage :	25
I.3.4.4	Propriété et rôle du support catalytique ^[14] :	25
I.3.4.5	Différents types de catalyseur de vaporeformage :	26
I.3.4.6	Désactivation des catalyseurs ^[17] :	28
I.3.4.7	Vitesse et cinétique de la réaction de vaporeformage :	31
I.3.4.8	Influence des paramètres opératoires :	32
I.4	COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHESE :	33

CHAPITRE II : PRESENTATION DU COMPLEXE CP1/Z

II.1	HISTORIQUE :	37
II.2	SITUATION GEOGRAPHIQUE :	37
II.3	ORGANISATION DU COMPLEXE CP1/Z :	38

II.3.1	Description des départements :	38
II.3.1.1	Département Sécurité :	38
II.3.1.2	Département Personnel & Moyens Généraux (PMG) :	38
II.3.1.3	Département Administration/Social (ADM/SOC) :	39
II.3.1.4	Département Développement et Ressources Humaines (DRH) :	39
II.3.1.5	Département Finances et Juridique (F) :	39
II.3.1.6	Département Résine :	39
II.3.1.7	Département Technico-Commerciale (TC) :	39
II.3.1.8	Département Maintenance (G) :	39
II.3.1.9	Département Approvisionnement (A) :	39
II.3.1.10	Département Technique :	39
II.3.1.11	Département Production :	39
II.4	LA CAPACITE DE PRODUCTION :	39
II.5	DESCRIPTION DU PROCEDE DE FABRICATION DU METHANOL :	41
II.5.1	Section 100 : Détente et distribution GN	42
II.5.2	Section 200 : Steam Reforming [19]	43
II.5.2.1	Remarque :	43
II.5.3	Section 300 : Refroidissement du gaz de synthèse et séparation d'eau ^[19]	44
II.5.4	Section 400 : Compression du gaz de synthèse [19]	45
II.5.5	Section 500 : synthèse du méthanol ^[19]	46
II.5.6	Section 600 : Distillation du méthanol brut ^[19]	47
II.5.6.1	Élimination des produits légers (colonne V601) :	47
II.5.6.2	Élimination des produits lourds (colonne V602)	47
II.5.7	Section 700 : Synthèse de vapeur ^[19]	48

CHAPITRE III : LES VOIES D'UTILISATION ET DE VALORISATION DU METHANOL

III.1	GENERALITES SUR LE METHANOL :	52
III.1.1	Définition :	52
III.1.2	Propriétés physiques et thermodynamiques :	53
III.1.3	Propriétés chimiques :	54
III.2	CINETIQUE DE LA SYNTHESE DU METHANOL :	55
III.2.1	Cinétique de NATTA :	55
III.2.2	Cinétique de BAKEMEIER :	56
III.2.3	Cinétique de LEONOV :	56
III.2.4	Cinétique de KLIER :	57
III.2.5	Cinétique de VILLA :	58
III.2.6	Cinétique de GRAAF :	58
III.2.7	Cinétique de FROMENT et VANDEN BUSSCHE :	60
III.3	LES DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION DU METHANOL :	63
III.3.1	Procédé ICI :	63
III.3.2	Procédé de Lurgi :	64
III.3.3	Procédé MGC :	65
III.3.4	Procédé Ammonia- Casale :	66
III.3.5	Procédé Haldor-Topsøe :	66
III.3.6	Procédé de synthèse en phase liquide :	67
III.4	L'INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRE SUR LA PRODUCTION DU METHANOL :	68
III.4.1	Influence de la température :	68
III.4.2	Influence de la pression :	69
III.4.3	Influence du taux de circulation :	70
III.4.4	Influence du concentration H ₂ /CO/CO ₂ dans la boucle :	70
III.5	CATALYSEURS UTILISES DANS LA SYNTHESE DE METHANOL :	71
III.5.1	Catalyseurs employés à haute pression :	71
III.5.2	Catalyseurs employés à basse pression :	71
III.5.3	Catalyseurs à base de Zirconium :	72
III.5.4	Catalyseurs à base de Pd :	72

III.5.5	D'autres catalyseurs :	73
III.5.6	Le catalyseur de la synthèse du méthanol (CP-1Z ARZEW) :	73
III.5.7	Désactivation du catalyseur :	74
III.5.7.1	Effet de la température :	75
III.5.7.2	Effets de la réaction du gaz de synthèse :	75
III.6	LES VOIES D'UTILISATION ET DE VALORISATION DU METHANOL :	76
III.6.1	Utilisation comme matière première pour les synthèses organiques :	76
III.6.1.1	Du méthanol à l'éther di-méthylique (DME) :	76
III.6.1.2	Méthyl tert-butyle éther (MTBE):	77
III.6.1.3	Formaldéhyde :	77
III.6.1.4	Acide acétique :	77
III.6.1.5	Du méthanol en diméthylcarbonate (methanol-to-dimethyl Carbonate, MTDC) :	78
III.6.1.6	Du méthanol en hydrocarbures supérieurs (methanol-to-hydrocarbons, MTHC) :	78
III.6.1.7	Du méthanol en polyéthers et polyols :	78
III.6.1.8	Méthanol à X : Essence, oléfines, propène, aromatiques :	78
III.6.2	Applications chimiques et énergétiques :	80
III.6.2.1	Traitement des eaux usées :	80
III.6.2.2	Production de biodiesel :	80
III.6.2.3	Applications dans les piles à combustible :	81
III.6.2.4	Le méthanol comme carburant pour les moteurs Otto :	81
III.6.3	Autres utilisations du méthanol :	82

CHAPITRE IV : CLASSIFICATIONS DES REACTEURS CHIMIQUES

IV.1	GENERALITE SUR LES REACTEURS CHIMIQUES :	85
IV.2	CLASSIFICATION DES REACTEURS CHIMIQUES :	86
IV.2.1	Selon la nature des phases en présence :	86
IV.2.1.1	Systèmes monophasiques :	86
IV.2.1.2	Systèmes poly phasiques (ou hétérogènes) :	86
IV.2.2	Selon le mode de fonctionnement :	87
IV.2.2.1	En discontinu (système fermé) :	87
IV.2.2.2	En continu (système ouvert) :	87
IV.2.3	Classification des réacteurs du point de vue thermique :	88
□	Domaine adiabatique :	88
IV.2.4	Classification selon le régime d'écoulement :	89
IV.2.4.1	Réacteur parfaitement agité :	89
IV.2.4.2	Réacteur tubulaire (ou à piston) :	89
IV.2.4.3	Réacteur étagé :	89
IV.2.5	Selon la mise en contact des phases :	90
IV.3	LES TYPES DES REACTEURS CHIMIQUES IDEAUX :	90
IV.3.1	Réacteur parfaitement agité continu :	91
IV.3.1.1	Réacteur parfaitement agité continu non isotherme :	91
IV.3.1.2	Réacteur parfaitement agité continu isotherme :	91
IV.3.1.3	Réacteur parfaitement agité adiabatique :	92
IV.3.2	Réacteur parfaitement agité fermé :	92
IV.3.3	Réacteur tubulaire à écoulement piston :	92
IV.4	TYPE DE REACTEURS CATALYTIQUES INDUSTRIELS :	93
IV.4.1	Réacteurs à lit fixe :	93
IV.4.2	Réacteurs à lit mobile :	94
IV.4.3	Réacteurs à lit fluidisé :	94
IV.5	REACTEUR DE SYNTHESE DU METHANOL D'ARZEW :	95

CHAPITRE V : PARTIE CALCUL ET SIMULATION

V.1	BILAN MATIERE :	97
V.1.1	Cas design :	97

V.1.1.1	Calcul le débit du méthanol raffiné :	98
V.1.1.2	La capacité de la production par jour et par an de MeOH :	98
V.1.1.3	Calcul les débits et les fractions des constituants non réagie à la sortie du réacteur :	99
V.1.1.4	Calcul des débits et les fractions des constituants total à la sortie du réacteur :	100
V.1.1.5	Calcule le taux de conversion de CO et CO ₂ :	101
V.1.1.6	Calcule la sélectivité de CO et CO ₂ :	102
V.1.1.7	Calcule le rendement de CO etCO ₂ :	104
V.1.2	Cas actuel :	105
V.1.2.1	Calcul du débit de gaz recyclé :	106
V.1.2.2	Calcul les débits et les fractions des constituants non réagie à la sortie du réacteur	107
V.1.2.3	Calcul du débit de méthanol brut et raffinaït :	108
V.1.2.4	La capacité de l'unité par jour et par an :	108
V.1.2.5	Calcul les débits et les fractions des constituants total à la sortie du réacteur :	109
V.1.2.6	Calcule le taux de conversion de CO et CO ₂ :	110
V.1.2.7	Calcule la sélectivité de CO et CO ₂ :	111
V.1.2.8	Calcule le rendement de CO etCO ₂ :	113
V.2	BILAN ENERGETIQUE	114
V.2.1	Cas design :	114
V.2.1.1	Calcul les quantités de chaleur relative à l'entrée du réacteur :	114
V.2.1.2	Calcul de la chaleur dégagée pendant les réactions :	116
V.2.1.3	Calcul les quantités de chaleur relative à La sortie du réacteur :	117
V.2.1.4	Calcul de la chaleur sensible :	118
V.2.2	Cas actuel :	119
V.2.2.1	Calcul les quantités de chaleur à l'entrée du réacteur :	119
V.2.2.2	Calcul de la chaleur dégagée pendant les réactions :	121
V.2.2.3	Calcul les quantités de chaleur relative à La sortie du réacteur :	122
V.2.2.4	Calcul de la chaleur sensible :	123
V.3	DIMENSIONNEMENT DE REACTEUR :	124
V.3.1	Calcul de la section transversale du réacteur S_t :	124
V.3.2	Calcul La hauteur de l'espace remplie par le catalyseur H_{cat} :	124
V.3.3	Calcul du volume de réacteur $V_{Réc}$:	125
V.3.4	Calcul de la hauteur de réacteur H_R :	125
V.3.5	Calcul du volume réactionnel V_R :	125
V.3.6	Calcul de la vitesse spatiale V_{VH} :	126
V.4	SIMULATION DU REACTEUR DE SYNTHESE DE METHANOL PAR HYSYS :	127
V.4.1	Simulation du réacteur de méthanol avant injection du CO ₂ :	127
V.4.1.1	Les réactions chimiques introduites dans hysys :	127
V.4.1.2	Paramètres du gaz d'alimentation :	129
V.4.1.3	Résultats de la simulation :	131
V.4.1.4	Discussion des résultats :	132
V.4.2	Simulation du réacteur de méthanol après injection du CO ₂ :	133
V.4.2.1	Paramètres du CO ₂ a injecté :	133
V.4.2.2	Composition du CO ₂ a injecté :	134
V.4.2.3	Résultats de la simulation après l'injection de CO ₂ :	135
V.4.2.4	Discussion des résultats :	136
V.4.3	Proposition d'augmentation de la quantité du CO ₂ a injecté :	137
V.4.3.1	Résultats de la simulation après injection maximale du CO ₂	138
V.4.3.2	Discussion des résultats :	140
V.4.4	Comparaison des résultats :	140
V.5	ARGUMENTATION :	141
CONCLUSION		142
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		144
ANNEXES		148

Liste des figures

Figure I.1 : Répartition par matière première de la capacité mondiale de production de syngas en 2010, et prévision de son évolution.....	6
Figure I.2 : Répartition par type d'application de la production mondiale de syngas En 2010, et prévision de son évolution.....	7
Figure I.3 : L'utilisation du syngas dans l'industrie chimique.	8
Figure I.4 : Principe de fonctionnement des trois grandes familles de procédés de gazéification à partir de combustibles solides ou liquides.	9
Figure I.5 : Emission de polluants et de CO ₂ des différents combustibles fossiles.	10
Figure I.6 : l'évolution de la consommation et la production mondiale de gaz naturel.....	11
Figure I.7 : Evolution et projection de l'approvisionnement en énergie primaire par source d'énergie.	12
Figure I.8 : Répartition géographique des volumes de gaz découverts à la fin 2009.	12
Figure I.9 : répartition des réserves gazières en Algérie.....	13
Figure I.10 : La production de gaz naturel en Algérie.....	13
Figure I.11 : Les sources d'énergie utilisées pour produire l'électricité dans le monde 2008.	16
Figure I.12 : Principales voies de conversion indirecte du gaz naturel.....	17
Figure I.13 : Voies de production du gaz de synthèse.	18
Figure I.14 : Design du réacteur pour POX.	19
Figure I.15 : Schéma d'un réacteur de type ATR.	21
Figure I.16 : Schéma de procédé d'une usine typique de reformage de méthane à la vapeur (SMR) (Source Air Liquide).	22
Figure I.17 : Evolution des ΔG_r des réactions de gaz à l'eau et de vaporeformage de CH ₄ en fonction de la température.....	24
Figure I.18 : Exemple de catalyseur de reformage à base de nickel.....	27
Figure I.19 : Forme la plus performante Du catalyseur à base de nickel.....	28
Figure I.20 : Frittage des particules de la phase active (Lassi, 2003).	29
Figure I.21 : Frittage et transitions de phase solide-solide de la couche d'imprégnation et l'encapsulation des particules de métal actif.	29
Figure I.22 : Empoisonnement de catalyseurs à base de Ni par le soufre.....	30
Figure I.23 : Phénomène d'adsorption sur le catalyseur du nickel.	31
Figure II.1 : Situation géographique du complexe CP-1Z [19].....	37
Figure II.2 : L'organigramme du complexe CP1Z.....	38
Figure II.3 : Schéma du complexe CP-1Z [19].....	40
Figure II.4 : Organigramme général du processus de fabrication du méthanol.....	41
Figure II.5 : Schéma de la section 100.....	42
Figure II.6 : Schéma de la section 200.....	43
Figure II.7 : Schéma de la section 300.....	44
Figure II.8 : Schéma de la section 400.....	45
Figure II.9 : Schéma de section 500.	46
Figure II.10 : Schéma de section 600.	48
Figure II.11 : Schéma de section 700.	49
Figure III.1 : Modèle moléculaire et chimique du méthanol.....	52
Figure III.2 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol selon FROMENT et VANDEN BUSSCHE.....	60

Figure III.3 : Schéma réactionnel des étapes élémentaires de la réaction de synthèse de Méthanol et la réaction inverse d'hydrolyse.	61
Figure III.4 : Schéma de procédé ICI (basse pression).....	63
Figure III.5 : Schéma de procédé de Lurgi (basse pression). [32]	64
Figure III.6 : Schéma de procédé MGC (basse pression). [32]	65
Figure III.7 : Boucle de synthèse Topsøe avec 3 étages de catalyse. [32].....	66
Figure III.8 : Système en phase liquide. [32]	67
Figure III.9 : Influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol.	69
Figure III.10 : Processus de désactivation du catalyseur avec le temps. [39]	74
Figure III.11 : Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.....	76
Figure IV.1 : Réacteur à lit fixe avec écoulement monophasique / Réacteur à lit fixe avec écoulement biphasique	86
Figure IV.2 : Opération discontinue (système fermé). [44].....	87
Figure IV.3 : Opération semi-continue. [44].....	88
Figure IV.4 : Les deux modèles idéaux d'écoulement. [44].....	89
Figure IV.5 : Schéma de principe d'un réacteur parfaitement agité continu avec surface d'échange. [45].....	91
Figure IV.6 : Schéma de principe d'un réacteur parfaitement agité adiabatique. [45]	92
Figure IV.7 : Schéma de principe d'un réacteur agité fermé. [50]	92
Figure IV.8 : Schéma de principe d'un réacteur continu tubulaire à écoulement piston. [45]	93
Figure IV.9 : Réacteurs à lit fixe. [44]	93
Figure IV.10 : Réacteurs à lit mobile. [44]	94
Figure IV.11 : Réacteurs à lit fluidisé. [44]	94
Figure IV.12 : Réacteur de synthèse du méthanol d'Arzew.	95
Figure V.1 : Présentation de la 1ère réaction introduite dans Hysys.	128
Figure V.2 : Présentation de la deuxième réaction introduite dans Hysys.....	128
Figure V.3 : Les paramètres du gaz d'alimentation.	129
Figure V.4 : Simulation du réacteur de méthanol avant l'injection de CO ₂ par HYSYS.....	130
Figure V.5 : Paramètres du méthanol brut avant injection.....	131
Figure V.6 : Composition du méthanol brut avant injection.....	131
Figure V.7 : Schéma synoptique de l'injection de CO ₂ dans le réacteur.....	133
Figure V.8 : Paramètres du CO ₂ a injecté.....	133
Figure V.9 : Composition du CO ₂ a injecté.....	134
Figure V.10 : Simulation du réacteur de méthanol après injection par HYSYS.....	134
Figure V.11 : Paramètres du méthanol brut après l'injection.	135
Figure V.12 : Composition du méthanol brut après l'injection.	135
Figure V.13 : Simulation du réacteur de méthanol après injection maximale du CO ₂ par HYSYS.....	138
Figure V.14 : Paramètres du méthanol brut après injection maximale.	138
Figure V.15 : Composition du méthanol brut après injection maximale.	139

Liste des tableaux

Tableau I.1 : composition du gaz de synthèse.	7
Tableau I.2 : Les propriétés physiques du gaz naturel. [10].....	14
Tableau I.3 : Différentes réactions stœchiométriques impliquant le méthane et l'oxygène comme réactifs	19
Tableau I.4 : Evolution du ΔG_R et du ΔH de la réaction de steam reforming.	23
Tableau I.5 : Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures. [16]	31
Tableau I.6 : Influence des paramètres opératoires sur le process du vaporeformage.	32
Tableau I.7 : Les avantages et les inconvénients des procédés de production du syn gaz.	33
Tableau II.1 : Capacité des différentes unités au niveau du complexe CP1/Z. [19]	40
Tableau III.1 : Propriétés physiques et thermodynamiques du méthanol. [21].....	53
Tableau III.2 : Conditions opératoires utilisées par LEONOV.	56
Tableau III.3 : Conditions opératoires utilisées par KLIER.....	57
Tableau III.4 : Conditions opératoires utilisées par GRAFF.....	59
Tableau III.5 : Conditions opératoires utilisées par FROMENT et VANDEN BUSSCHE...	62
Tableau III.6 : Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon FROMENT et VANDEN BUSSCHE.	62
Tableau III.7 : Influence de la température sur le rendement en méthanol et degré de conversion de CO et CO ₂	68
Tableau III.8 : Influence de pression sur le rendement en méthanol.	69
Tableau III.9 : Spécifications générales du catalyseur de la synthèse du méthanol (CP-1Z).	73
Tableau III.10 : Répartition de la consommation, en 2014. [43]	81
Tableau V.1 : Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas design.	97
Tableau V.2 : Les débits et les fractions des constituants non réagis à la sortie du réacteur dans le cas design.	99
Tableau V.3 : Les débits et les fractions des constituants Total à la sortie du réacteur dans le cas design.	100
Tableau V.4 : tableaux d'avancement pour la première réaction dans le cas design.....	102
Tableau V.5 : tableaux d'avancement pour la deuxième réaction dans le cas design.	102
Tableau V.6 : Les analyse de laboratoire.	105
Tableau V.7 : Les débits des gaz obtiennent par la salle de contrôle.	105
Tableau V.8 : Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas actuel.	106
Tableau V.9 : Les débits et les fractions des constituants non réagis à la sortie du réacteur dans le cas actuel.	107
Tableau V.10 : Les débits et les fractions des constituants Total à la sortie du réacteur dans le cas actuel.	110
Tableau V.11 : tableaux d'avancement pour la première réaction dans le cas actuel.....	112
Tableau V.12 : tableaux d'avancement pour la deuxième réaction dans le cas actuel.	112
Tableau V.13 : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design.	114
Tableau V.14 : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas actuel.	119
Tableau V.15 : Les données de départ.	124
Tableau V.16 : les résultats de Dimensionnement de réacteur.	126
Tableau V.17 : Les Constantes d'équilibre des réactions.....	129
Tableau V.18 : compositions de CO ₂ provenant de principales sources.....	137
Tableau V.19 : Les quantités de méthanol obtenues dans les quatre cas.....	140

Liste des abréviations

- CP1/Z** : Complexe Pétrochimique 1 d'Arzew.
- POX** : Oxydation partielle non catalytique.
- DR** : Le reformage à sec.
- ATR** : Le reformage autotherme.
- SR** : steam reforming.
- SMR** : Steam méthane reforming.
- WGS** : Réaction de Water-gas shift.
- BP** : Basse pression.
- HP** : Haute pression.
- MP** : Moyenne pression.
- MeOH** : Méthanol.
- MTBE** : Méthyl tert-butyle éther.
- DMT** : Diméthyltériphtalate.
- DME** : Ether diméthyle.
- DMFC** : Direct Methanol Fuel Cell.
- MAM** : Méthacrylate de méthyle.
- SI** : Unités du Système International.
- ICI** : Imperial Chemical industries.
- MGC** : Mitsubishi Gaz Chemical.
- MTG** : Procédé de transformation du méthanol en essence.
- MTO** : Procédé de transformation du méthanol en oléfines.
- MTP** : Procédé de transformation du méthanol en propène.
- MTA** : Procédé de transformation du méthanol en aromatiques.
- GN** : Gaz naturel.
- GF** : Gaz de flash.
- GP** : Gaz de purge.
- GR** : Gaz recyclé.
- HYSYS** : Hyprotech Systems.

Notations

D_{GK401} : Débit de gaz d'appoint (gaz de synthèse sortie de four).....	[Kmol/h]
D_{GA} : Débit de gaz d'alimentation.....	[Kmol/h]
D_{GP} : Débit de gaz de purge.....	[Kmol/h]
D_{GPr} : Débit de gaz de procès.....	[Kmol/h]
D_{Gé} : Débit de gaz d'étanchéité.....	[Kmol/h]
D_{GF} : Débit de gaz de flash.....	[Kmol/h]
D_{MeOH brut} : Débit de méthanol brut.....	[kg/h]
D_{MeOH raffiné} : Débit de méthanol raffiné.....	[kg/h]
D_{iSn} : Débit de chaque constituant non réagie à la sortie.....	[Kmol/h]
D_{iv503} : Débit de chaque constituant de Gaz éliminé par v503.....	[Kmol/h]
D_{iv503} = D_{iF} : Débit de chaque constituant de gaz de flash.....	[Kmol/h]
D_{iv502} : Débit de chaque constituant des Gaz éliminé par v502.....	[Kmol/h]
D_{iP} : Débit de chaque constituant de gaz de purge.....	[Kmol/h]
D_{iPr} : Débit de chaque constituant de gaz de procès.....	[Kmol/h]
D_{ié} : Débit de chaque constituant de gaz d'étanchéité.....	[Kmol/h]
D_{iR} : Débit de chaque constituant de gaz recyclé.....	[Kmol/h]
D_{Tn} : Débit total des gaz non réagie la sortie de réacteur.....	[Kmol/h]
D_{iS} : Débit de chaque constituant à la sortie.....	[Kmol/h]
D_{iSn} : Débit de chaque constituant non réagie à la sortie.....	[Kmol/h]
T_{co} : Taux de conversion de CO.....	[%]
T_{CO2} : Taux de conversion de CO ₂	[%]
a : Quantité de CO entré réacteur.....	[Kmol/h]
b : Quantité de H ₂ entré réacteur.....	[Kmol/h]
c : Quantité de CH ₃ OH entré réacteur.....	[Kmol/h]
d : Quantité de CO ₂ entré réacteur.....	[Kmol/h]
e : Quantité de H ₂ O entré réacteur.....	[Kmol/h]
X : Quantité de CO transféré en méthanol.....	[Kmol/h]
Y : Quantité de CO ₂ transféré en méthanol.....	[Kmol/h]
Sco : sélectivité de CO.....	[%]

S_{CO2} : Sélectivité de CO₂[%]
R_{CO} : rendement de CO.....[%]
R_{CO2} : rendement de CO₂.....[%]
Q_A : Chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quence à l'entrée.....[kcal/h]
D_A : Débit de gaz d'alimentation sans gaz de quench à l'entrée.....[Kmol/h]
C_{P245} : Chaleur spécifique du gaz à 245 °C.....[Kcal/Kmol.K]
D_Q : Débit de gaz de quench.....[Kmol/h]
Q_Q : Chaleur relative au gaz quence à l'entrée de réacteur.....[kcal/h]
C_{P70} : Chaleur spécifique du gaz à 70 °C.....[Kcal/Kmol.K]
Q_E : Quantité de chaleur total relative à l'entrée du réacteur..... [kcal/h]
Q_R : Chaleur dégagée par les réactions..... [kcal/h]
Q_{AS} : Chaleur relative au gaz à la sortie sans gaz de quench..... [kcal/h]
D_{AS} : Débit de gaz à la sortie sans gaz de quench..... [Kmol/h]
D_T : Débit total de gaz à la sortie de réacteur..... [Kmol/h]
C_{P270} : Chaleur spécifique du gaz à 270 °C.[Kcal/Kmol.K]
Q_{QS} : Chaleur relative au gaz quence a la sortie de réacteur..... [kcal/h]
Q_S : Quantités de chaleur totale relative à la sortie du réacteur.....[kcal/h]
ΔH_S : Chaleur sensible..... [kcal/h]
V_C : Volume de catalyseur.....[m³]
D : Diamètre de grain.....[mm]
d_r : Diamètre du réacteur..... [m]
D_V : Débit volumique de la charge.....[m³/h]
D_M : Débit massique de la charge.....[kg/h]
S_t : Section transversale du réacteur.....[m²]
H_{cat} : Hauteur de l'espace remplie par le catalyseur H_{cat}.....[m]
V_{Réc} : Volume de réacteur.....[m³]
H_R : Hauteur de réacteur.....[m]
V_R : Volume réactionnel.....[m³]
V_{VH} : Vitesse spatiale.....[h⁻¹]

Introduction générale

Introduction générale :

Le gaz naturel, un combustible fossile, est constitué d'un mélange d'hydrocarbures présents naturellement dans les roches poreuses sous forme gazeuse, principalement de méthane. Il est largement reconnu comme une source d'énergie de premier plan à l'échelle mondiale. Pour exploiter pleinement le potentiel du gaz naturel, il est essentiel de mettre en place des méthodes efficaces pour sa production, son transport, sa transformation et son stockage.

Le processus de conversion catalytique du gaz naturel par vaporeformage ouvre la voie à la production d'une matière première cruciale pour l'industrie pétrochimique, connue sous le nom de gaz de synthèse ou Syngaz. Ce gaz est un mélange gazeux comprenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et il joue un rôle essentiel dans la synthèse de divers composés organiques tels que le méthanol, l'ammoniac, ainsi que dans la production de carburants liquides.

La synthèse du méthanol est une étape chimique de grande importance, impliquant la transformation de gaz de synthèse en méthanol (CH_3OH). Ce processus exothermique est généralement catalysé par des matériaux comme l'oxyde de cuivre-zinc-aluminium ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sous des conditions de température et de pression élevées. Cette réaction constitue un pilier dans la production de méthanol, une substance polyvalente utilisée dans divers secteurs, notamment dans la fabrication de produits chimiques, de carburants et dans d'autres applications industrielles.

Étant donné que le gaz de synthèse résultant du processus de reformage à la vapeur du gaz naturel présente une carence en carbone, ce qui le rend inadéquat pour la synthèse du méthanol, notre étude vise à résoudre cette problématique en injectant du dioxyde de carbone (CO_2) dans le réacteur de méthanol issu des fumées du four de steam-reforming. Cette approche novatrice s'inscrit dans une perspective de développement durable, offrant une solution prometteuse pour valoriser les gaz de combustion, maximiser le rendement de la production, et réduire les émissions de CO_2 qui est désigné comme l'un des principaux contributeurs à l'effet de serre.

Cette étude est menée au sein du complexe de pétrochimie CP1Z situé à Arzew, et est structurée en cinq chapitres :

- Chapitre I : vise à fournir une compréhension approfondie des généralités concernant le gaz de synthèse, en explorant ses matières premières, sa composition, sa production, sa consommation et ses applications industrielles, ainsi que les différents procédés de sa production.
- Chapitre II : se concentre sur la présentation du seul complexe de production de méthanol en Algérie, à savoir le complexe CP1Z d'Arzew, en commençant par son historique, sa situation géographique, son aspect administratif et sa capacité de production, tout en mettant en lumière sur la description du procédé de fabrication du méthanol.

- Chapitre III : examine divers aspects du méthanol, notamment ses caractéristiques générales, la cinétique de sa synthèse, les différents procédés de production, l'impact des paramètres opératoires sur son rendement et les catalyseurs utilisés. De plus, il aborde les différentes voies d'utilisation et de valorisation du méthanol.
- Chapitre IV : aborde une généralité sur les réacteurs chimiques, leurs classifications et types variés, avec une étude spécifique, celle du réacteur de synthèse de méthanol à Arzew.
- Chapitre V : consacrée aux calculs et simulations de cette étude se concentre sur l'analyse des résultats obtenus à partir de calculs théoriques et de simulations numériques. Dans un premier temps, une évaluation des bilans matière et énergétique est entreprise pour le procédé de synthèse du méthanol. Ensuite, une phase de dimensionnement du réacteur est réalisée afin d'optimiser la production de méthanol. Enfin, des simulations de l'unité de production avec le logiciel HYSYS sont effectuées avant injection, avec une première injection de CO₂ et avec une injection maximale.

Cette démarche de simulation vise à examiner l'impact de l'injection de gaz carbonique sur le rendement du processus et à déterminer sa valeur.

Chapitre I : Différents procédés pour l'obtention de gaz de synthés

Introduction :

Ce premier chapitre vise à fournir une compréhension approfondie des généralités concernant le gaz de synthèse, en explorant ses matières premières, sa composition, sa production, sa consommation et ses applications industrielles. Ensuite, je me pencherai sur le gaz naturel, qui constitue une matière première essentielle pour la production de syngaz. Enfin, j'examinerai les différents procédés de production du gaz de synthèse, en mettant en lumière les technologies et les méthodes actuellement disponibles.

I.1 Généralités sur le gaz de synthèses :

I.1.1 Définition :

Le gaz de synthèse, également connu sous le nom de syngas, représente un mélange gazeux composé principalement d'hydrogène et de monoxyde de carbone, accompagné de dioxyde de carbone et de traces d'autres composants tels que le méthane. Ce mélange polyvalent est largement employé dans la synthèse de divers produits chimiques et carburants, et il joue un rôle essentiel dans plusieurs secteurs industriels, notamment la production de méthanol, d'ammoniac et de fibres textiles. L'histoire du gaz de synthèse remonte à la découverte réalisée par les chimistes allemands Fischer et Tropsch en 1923, qui ont réussi à obtenir un carburant à partir de charbon.

La composition spécifique du gaz de synthèse peut varier en fonction de son application. Par exemple, dans la fabrication du méthanol, il est enrichi en hydrogène. Pour la synthèse de Fischer-Tropsch à basse température, il est crucial que le gaz de synthèse soit exempt de dioxyde de carbone, et le rapport optimal entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone est de 2. [1]

Les sources de production du gaz de synthèse comprennent diverses matières premières telles que la biomasse, le charbon, les huiles lourdes ou résidus lourds, ainsi que le gaz naturel (méthane). Actuellement, le reformage à la vapeur est le procédé dominant pour la production de gaz de synthèse, bien que la production commerciale par oxydation partielle de liquides lourds soit également courante. La gazéification de combustibles solides représente une proportion relativement faible de la production totale de gaz de synthèse. [2]

I.1.2 Aspect historique :

L'histoire du gaz de synthèse remonte à 1868 lorsque Sir Charles William Siemens présente ses premières recherches lors d'une communication scientifique à Londres. Par la suite, vingt ans plus tard, le chimiste russe Mendeleïev développe davantage les principes de la gazéification. En 1912, une première expérience est menée dans une mine, donnant des résultats prometteurs, mais les travaux sont interrompus par la Première Guerre mondiale. Entre 1933 et 1940, des essais débutent en Union soviétique dans cinq stations expérimentales, mais sont suspendus en raison de la Seconde Guerre mondiale.

La diffusion des résultats obtenus en URSS stimule la réalisation d'expériences à travers le monde, notamment aux États-Unis, en Grande-Bretagne, en Italie, au Maroc, en Belgique,

entre autres. Cette activité connaît un déclin dans les années 1960 avec l'abondance de gaz naturel et de pétrole bon marché en provenance du Moyen-Orient, entraînant une chute des prix sur le marché de l'énergie. Les essais reprennent aux États-Unis et en Europe après les chocs pétroliers des années 1970. Entre 1975 et 1990, la gazéification connaît une croissance significative en réponse à l'embargo pétrolier de 1973. Depuis les années 1990, les gouvernements américains et européens soutiennent financièrement les projets de gazéification pour encourager leur développement. [3]

I.1.3 Les matières premières du gaz de synthèse :

Les matières premières utilisées dans la production de gaz de synthèse sont extrêmement variées, allant du gaz naturel, principalement composé de méthane (CH_4), au charbon, en passant par divers hydrocarbures, y compris le pétrole. Certains sous-produits des raffineries pétrolières, tels que le coke de pétrole, peuvent également être exploités pour la production de syngas. De plus, une grande diversité de déchets organiques et de biomasse, tels que le bois, les végétaux et les plumes animales, peuvent être utilisés comme matières premières. Une analyse détaillée de ces différentes sources de matières premières pour la gazéification est présentée par Higman et Van Der Burgt. [4]

Historiquement, le charbon a été la principale source de matières premières pour la gazéification. Cependant, cette situation a évolué au fil du temps. Une représentation de la répartition actuelle et prévue de la production mondiale de syngas par type de matière première, basée sur une étude du département américain de l'énergie, montre que bien que le charbon demeure la principale matière première utilisée en 2010, avec une capacité thermique de plus de 36 000 MW, le pétrole et le gaz naturel ont également pris une importance significative, avec respectivement 18 000 MW et 15 000 MW. [5]

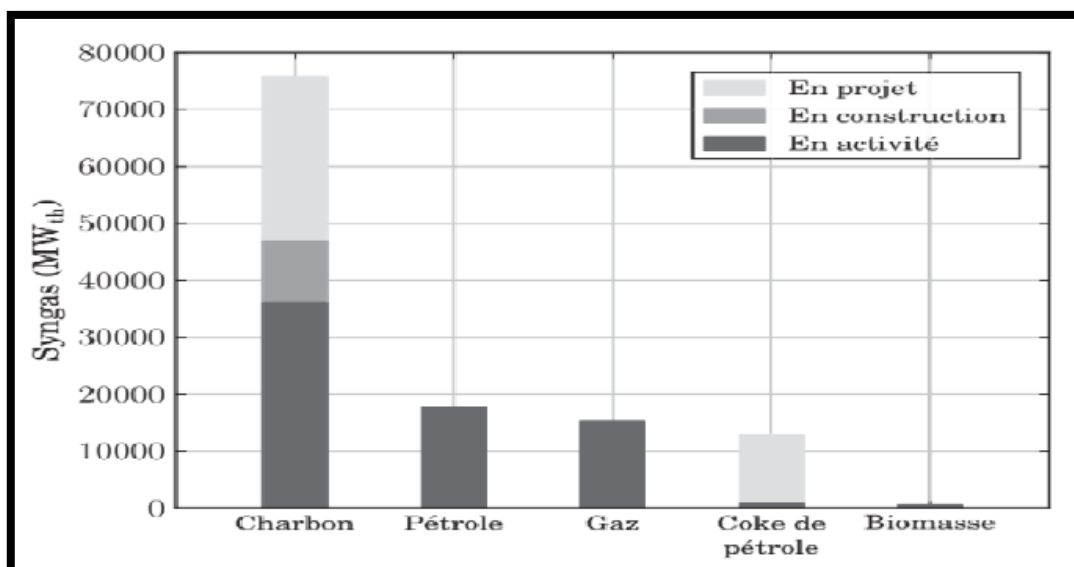


Figure 0.1 : Répartition par matière première de la capacité mondiale de production de syngas en 2010, et prévision de son évolution.

I.1.4 Composition du gaz de synthèse :

Le terme "gaz de synthèse" fait référence au produit résultant des processus de gazéification. Sa composition connaît des variations significatives en fonction du type de matière première employée et du procédé de gazéification sélectionné. [6]

Tableau 0.1 : composition du gaz de synthèse.

Substance	Composition (%)
H ₂	20-40
CO	35-40
CO ₂	25-35
CH ₄	0-15
N ₂	2-5

I.1.5 Consommation du gaz de synthèse :

L'industrie chimique représente actuellement le plus grand consommateur de gaz de synthèse (syngas), et cette tendance devrait se maintenir dans les années à venir, comme le montre la Figure, qui offre un aperçu de la répartition des différentes applications de la gazéification. En 2010, 45 % du syngas était utilisé pour la production de produits chimiques, tandis que 38 % étaient dédiés à la synthèse de carburants liquides, 11 % à la génération d'électricité, et seulement 6 % à la production de carburants gazeux de synthèse. On prévoit que la production d'électricité connaîtra la plus forte croissance dans les années à venir. [5]

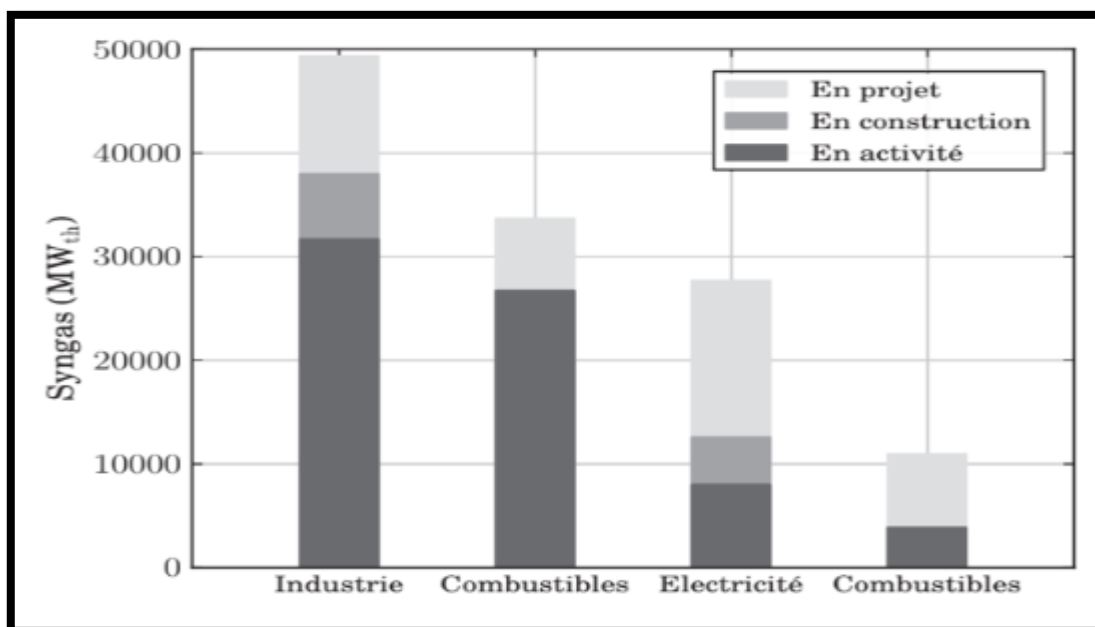


Figure 0.2 : Répartition par type d'application de la production mondiale de syngas En 2010, et prévision de son évolution.

I.1.6 L'utilisation du gaz de synthèse [7] :

Le gaz de synthèse représente l'un des éléments constitutifs les plus cruciaux des industries pétrochimiques, et les efforts de recherche considérables déployés pour convertir ce gaz en intermédiaires chimiques utiles ont rencontré un succès remarquable. Il est essentiel de souligner que l'importance du gaz de synthèse en tant qu'élément fondamental des produits pétrochimiques ne peut être comparée à celle du méthanol ou de l'éthylène, car le gaz de synthèse lui-même est le principal précurseur du méthanol et deviendra bientôt également la principale source d'éthylène. La liste des produits chimiques et intermédiaires d'importance industrielle réalisables à partir du gaz de synthèse semble infinie.

Parmi les principaux produits qui représentent actuellement sa consommation, on retrouve :

- **L'ammoniac** : qui constitue environ 80 % de la consommation de gaz naturel en tant que matière première pétrochimique. Le gaz de synthèse est crucial dans la production de l'ammoniac en tant que source d'hydrogène.
- **Le méthanol** : qui est le deuxième grand utilisateur de gaz de synthèse, ce dernier fournissant à la fois de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.
- **Les produits chimiques Oxo** : principalement produits par la carbonylation des oléfines pour former des aldéhydes qui sont ensuite hydrogénés en alcools. Le gaz de synthèse agit ici comme source de monoxyde de carbone.
- **Les produits chimiques et carburants Fischer-Tropsch** : qui sont des utilisateurs importants de gaz de synthèse, principalement dérivé du charbon et des résidus de pétrole lourd en raison de leur développement historique et de leur association avec la gazéification.
- **Les produits issus de l'hydrogénation dans les processus pétrochimiques et de raffinage** : où le gaz de synthèse est utilisé comme source d'hydrogène.

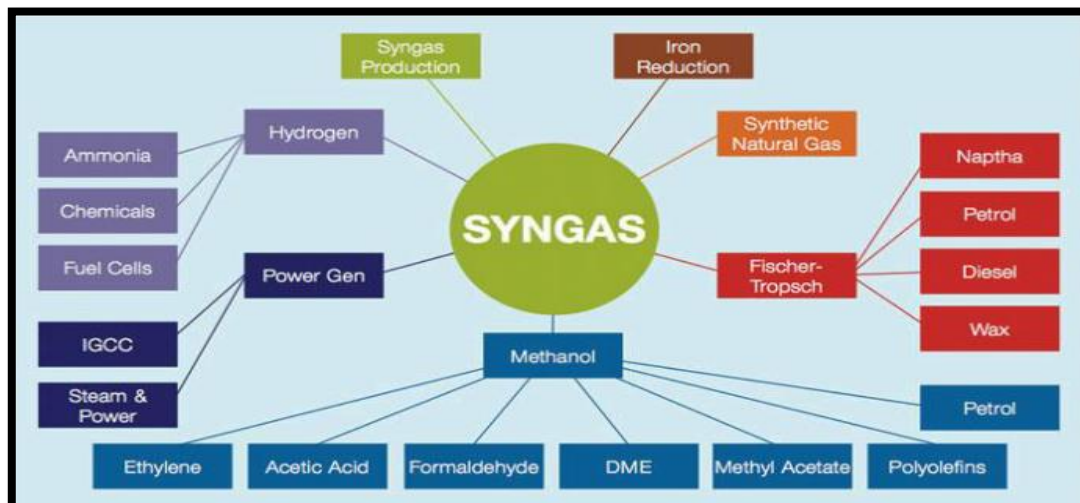


Figure 0.3 : L'utilisation du syngas dans l'industrie chimique.

I.1.7 Production du gaz de synthèse :

I.1.7.1 Procédés de conversion des combustibles solides ou liquides :

Les méthodes industrielles employées pour la gazéification des combustibles solides tels que le charbon et la biomasse, ou des liquides comme les hydrocarbures, diffèrent notablement de celles utilisant le gaz naturel comme matière première, bien que ces dernières reposent sur des processus chimiques de conversion similaires.

Dans le premier cas, trois grandes familles de procédés sont généralement distinguées : les procédés de gazéification à lit fixe (lit fixe ou mobile), à lit fluidisé et à lit entraîné. Les principales caractéristiques de ces trois familles de gazéifieurs sont présentées dans la Figure I.4. [1]

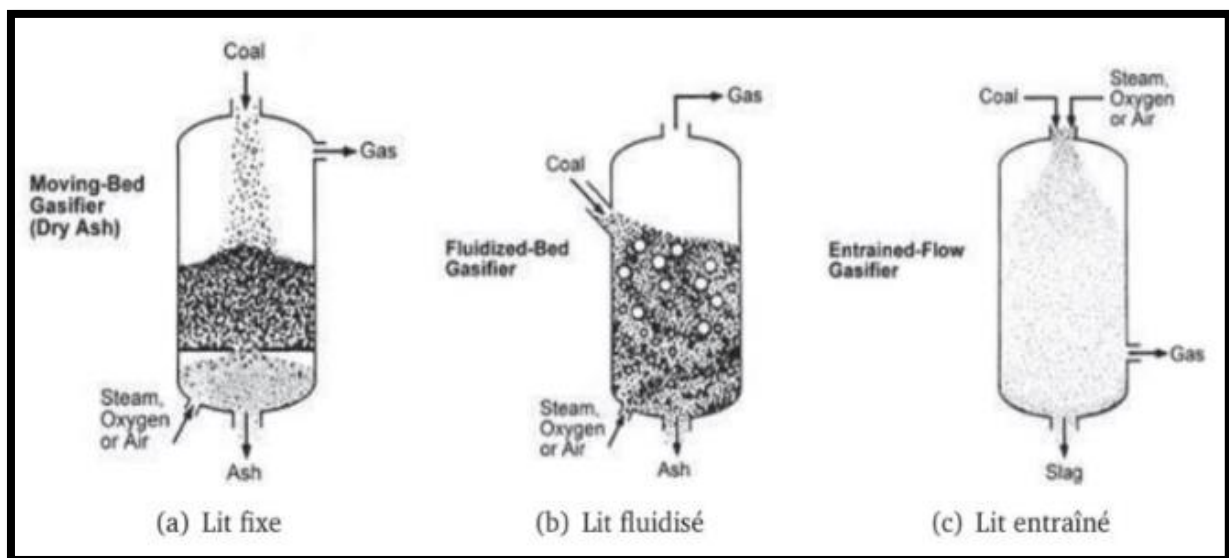


Figure 0.4 : Principe de fonctionnement des trois grandes familles de procédés de gazéification à partir de combustibles solides ou liquides.

I.1.7.2 Procédés de conversion du gaz naturel :

Actuellement, la méthode la plus économiquement prometteuse pour convertir le méthane implique sa valorisation en gaz de synthèse (Syngas : $H_2 + CO$), qui est ensuite transformé en divers produits tels que le méthanol, les alcools supérieurs, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les hydrocarbures. Cette transformation est particulièrement significative suite aux travaux de Franz Fischer et Hans Tropsch, qui ont développé un processus consistant à hydrogéner le monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, de nickel ou de cobalt, à pression atmosphérique et à des températures entre 180 et 250°C.

Les techniques couramment utilisées pour la production d'hydrogène à partir du méthane comprennent le reformage (à sec, à la vapeur d'eau ou autotherme) et l'oxydation partielle.

I.2 Généralités sur le gaz naturel :

I.2.1 Définition :

Le gaz naturel est constitué d'un mélange d'hydrocarbures légers, incluant du méthane, de l'éthane, du propane, du butane et du pentane. Il peut également contenir d'autres composés tels que le CO₂, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote. Bien que sa composition puisse varier, le méthane représente son composant principal, avec une concentration d'au moins 80%. Le méthane se caractérise par une structure d'hydrocarbure simple, composée d'un atome de carbone et de quatre atomes d'hydrogène (CH₄). Il est incolore, inodore et hautement inflammable, mais non corrosif ni toxique. Sa température de combustion élevée et son intervalle restreint d'inflammabilité en font une source d'énergie fossile sûre.

Le gaz naturel est reconnu comme un combustible plus propre et respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles. En sa forme commercialisable, il contient peu de soufre et génère pratiquement aucune émission de dioxyde de soufre (SO₂). De plus, ses émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont inférieures à celles du pétrole ou du charbon, et ses émissions de dioxyde de carbone (CO₂) sont significativement moindres que celles des autres combustibles fossiles, avec une réduction de 40 à 50% par rapport au charbon et de 25 à 30% par rapport au pétrole selon Eurogas. [8]



Figure 0.5 : Emission de polluants et de CO₂ des différents combustibles fossiles.

I.2.2 Origine et historique :

Le gaz naturel est un combustible fossile résultant de la décomposition d'organismes vivants microscopiques tels que le plancton et les algues. Au fil des millénaires, ces matières organiques se sont accumulées au fond de mers peu profondes. Sous l'effet de l'enfouissement progressif et de l'accumulation de sédiments plus récents, la pression et la température ont augmenté, entraînant la transformation de ces matières organiques en hydrocarbures.

Sa découverte remonte à l'Antiquité, notamment au Moyen-Orient, où l'apparition soudaine de gaz naturel enflammé était assimilée à des sources ardentes. En Perse, en Grèce et en Inde, des temples ont été érigés autour de ces phénomènes pour des pratiques religieuses, bien que l'importance de cette découverte ne fût pas immédiatement reconnue. Ce n'est que vers 900 avant J.-C. que la Chine saisit l'importance de ce produit et forât le premier puits vers 211 avant J.-C. En Europe, ce n'est qu'en 1659 que la Grande-Bretagne découvrit et commença à commercialiser le gaz naturel, puis aux États-Unis en 1821, lorsque les habitants de Fredonia observèrent des bulles de gaz remontant à la surface d'une crique.

Pendant le XIXe siècle, le gaz naturel fut principalement utilisé comme source de lumière, en raison du manque d'infrastructures de transport et de stockage adéquates. Ce n'est qu'après la Seconde Guerre mondiale que la consommation et l'industrie du gaz naturel ont réellement commencé à se développer, grâce aux progrès technologiques réalisés dans les réseaux de distribution (les gazoducs) et les systèmes de stockage. [8]

I.2.3 Production et réserves du gaz naturel dans le monde ^[8] :

Le gaz naturel a connu une croissance remarquable depuis les années 70, devenant la source d'énergie fossile à la progression la plus fulgurante, comme le montre la Figure I.6. Il occupe actuellement la deuxième place parmi les sources d'énergie les plus utilisées, juste après le pétrole. Selon les prévisions du Département américain de l'énergie (EIA), la part du gaz naturel dans la production énergétique mondiale devrait atteindre 26% d'ici 2030, comme illustré dans la Figure I.7. Considéré comme le combustible fossile de ce siècle, le gaz naturel occupe une place similaire à celle qu'occupait le pétrole au siècle précédent et le charbon il y a deux siècles.

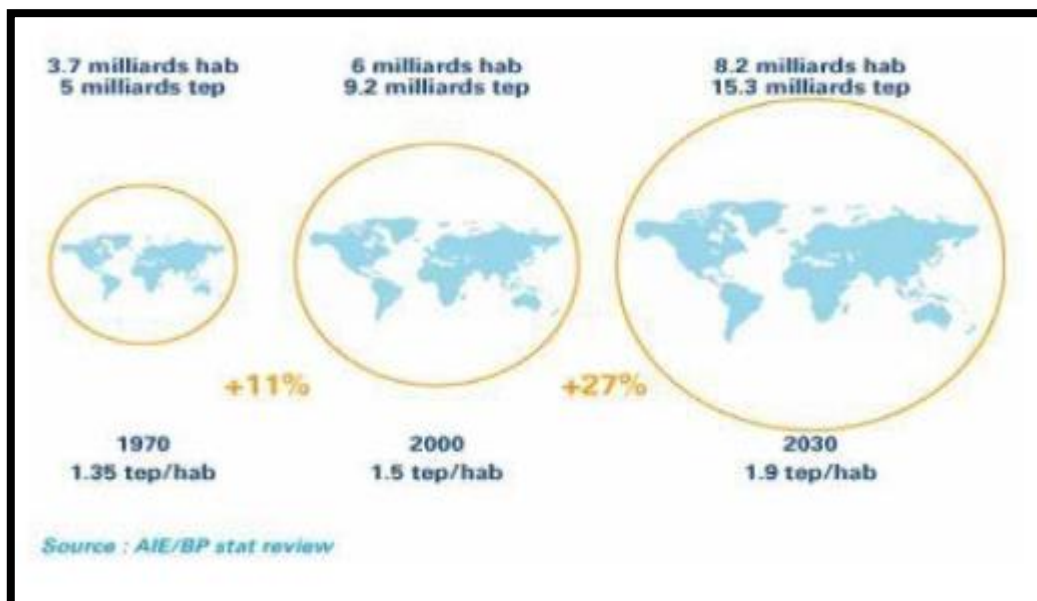


Figure 0.6 : l'évolution de la consommation et la production mondiale de gaz naturel.

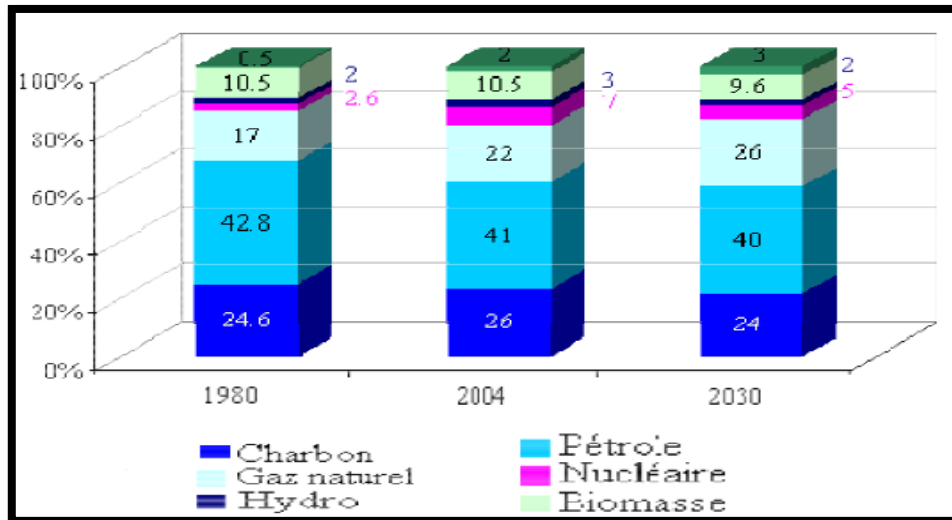


Figure 0.7 : Evolution et projection de l'approvisionnement en énergie primaire par source d'énergie.

Entre 1999 et 2009, la production mondiale de gaz s'est élevée à 23 715,7 milliards de mètres cubes, avec la Russie et les États-Unis en tête, représentant ensemble plus de 40% de la production. Les réserves mondiales prouvées de gaz à la fin de 2009 étaient de 187,49 billions de mètres cubes, avec environ 40% au Moyen-Orient et près de 34% en Europe et en Euro-Asie. L'Algérie est le principal producteur africain de gaz, avec une production de 81,4 milliards de mètres cubes en 2009, représentant 2,7% de la production mondiale. Ses réserves prouvées étaient d'environ 4,5 billions de mètres cubes, soit 2,4% des réserves mondiales, avec des gisements majeurs à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah.

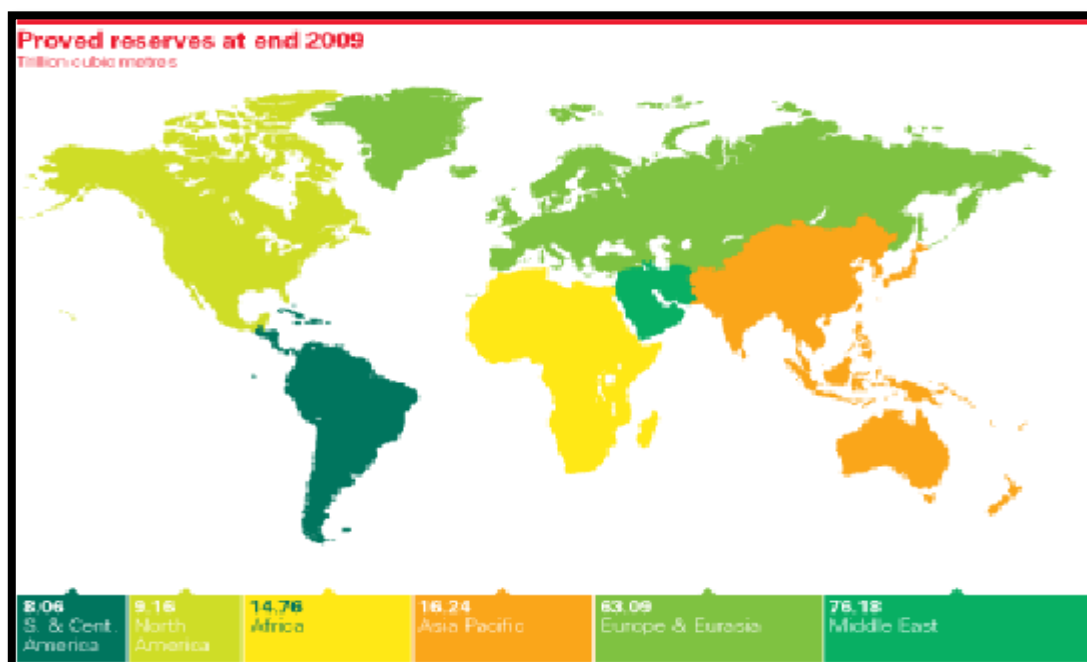


Figure 0.8 : Répartition géographique des volumes de gaz découverts à la fin 2009.

I.2.4 Production et réserves du gaz naturel en Algérie :

L'Algérie détient d'importantes réserves de gaz naturel, notamment avec le champ de Hassi R'Mel, le plus vaste au monde, et celui d'Ain Salah, prévu pour exploitation en 2002. Avec environ 10% des réserves mondiales, l'Algérie se classe au quatrième rang mondial en termes de réserves de gaz. La production de gaz naturel en provenance de l'Algérie est estimée à atteindre 80 milliards de mètres cubes, ce qui positionnerait le pays en tant que premier exportateur dans ce secteur. [9]

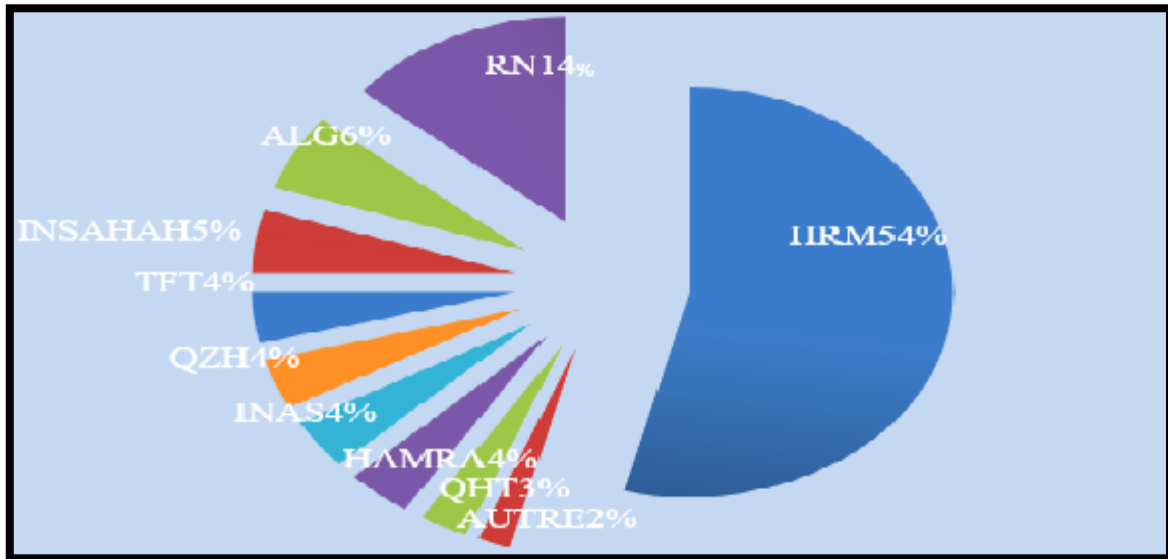


Figure 0.9 : répartition des réserves gazières en Algérie.

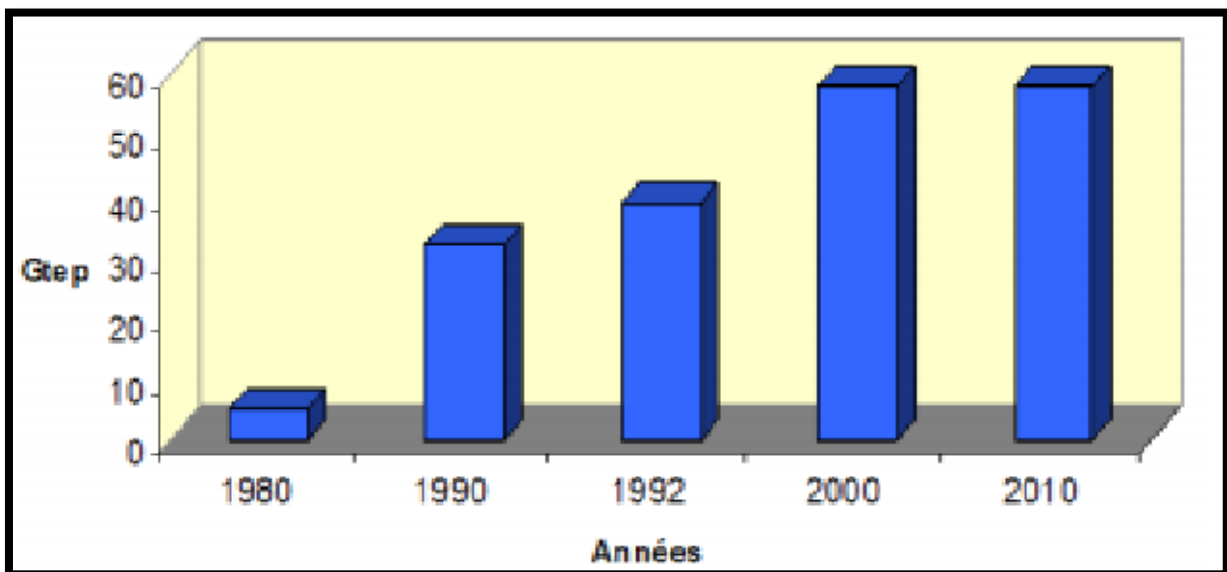


Figure 0.10 : La production de gaz naturel en Algérie.

I.2.5 Propriétés physico-chimique et thermique du gaz naturel :

I.2.5.1 Propriétés physiques :

Les différentes propriétés physiques du gaz naturel sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 0.2 : Les propriétés physiques du gaz naturel. [10]

Etat physique	Gas
Masse molaire	16.7 g/mole
Densité de vapeur à 15°C	0.58
Masse volumique	0.72 g/cm ³
Point de solidification	88K
Point de liquéfaction	109k
Solubilité dans l'eau	0.00023g/mole
Viscosité dynamique	105-120 (10 ⁷ Pa s)
Vitesse du son	400-445 (m s ⁻¹)
Indice de réfraction 10-6 (n-1) du gaz	400-480
Indice de Wobbe	40-52 (Mj m ⁻³)
Susceptibilité magnétique des gaz	-150 à -170 (10 ⁻⁶ unités EMCGS)
Constante diélectrique (10 ⁻⁴ (ε-1))	8 -9,5
Conductivité thermique	300-330 (10 ⁴ Wm ⁻¹ K ⁻¹)
Pouvoir calorifique du gaz	30-42 (Mj m ⁻³)

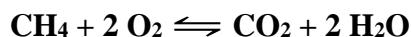
I.2.5.2 Propriétés chimiques :

Le gaz naturel, à l'origine inodore, reçoit un traitement avec un composé appelé mercaptan pour des raisons de sécurité, lui conférant ainsi une odeur distinctive d'œuf pourri. Cette caractéristique olfactive est essentielle pour détecter rapidement toute fuite de gaz naturel. En outre, le gaz naturel est dépourvu de couleur, d'odeur et de saveur. Il s'agit d'un gaz stable non toxique ni corrosif. En cas de contact avec l'eau, il ne se mélange pas et n'altère pas sa qualité. Au contraire, il forme des bulles, remonte à la surface et se disperse rapidement dans l'atmosphère. Ces propriétés font du gaz naturel une source d'énergie extrêmement sûre.

Contrairement au gaz propane, le gaz naturel est plus léger que l'air. Ainsi, lorsqu'il est libéré dans l'atmosphère, il tend à s'élever et à se dissiper rapidement. [10]

I.2.5.3 Propriétés thermiques :

Le méthane, principal composant du gaz naturel avec une proportion pouvant aller jusqu'à 90%, présente un point d'auto-inflammation dans l'air de 540 °C. Sa réaction de combustion s'exprime comme suit :



La combustion du méthane à 25 °C produit une énergie de 39,77 MJ/m³ (55,53 MJ/kg), équivalant à 11,05 kWh/m³ (15,42 kWh/kg).

le gaz naturel est transporté dans des méthaniers spéciaux après avoir été liquéfié à très basse température. Ces navires peuvent transporter jusqu'à 154 000 m³ de Gaz Naturel Liquéfié (GNL), avec des versions futures pouvant atteindre 260 000 m³. À pression atmosphérique, le méthane liquide occupe environ 600 fois moins de volume que sous sa forme gazeuse, ce qui rend le transport liquide beaucoup plus efficace. [10]

I.2.6 Types de gaz naturel ^[9] :

Les gaz naturels peuvent être classés en fonction de leur origine :

- **Gaz naturel bactérien (biochimique)** : Ce type de gaz se forme par l'action des bactéries sur la matière organique qui s'accumule dans les sédiments.
- **Gaz naturel thermique** : Ce gaz résulte de la dégradation thermique des sédiments organiques, sous l'effet de températures et de pressions croissantes au fil de l'évolution des bassins sédimentaires. En plus des hydrocarbures, on peut également trouver une variété de composés non hydrocarbonés.
- **Gaz naturel inorganique** : Ce gaz d'origine inorganique se forme en faible proportion lors de la formation des gaz hydrocarbures. Il peut également provenir de gaz volcaniques et de sources hydrothermales, qui peuvent contenir occasionnellement du méthane, ainsi que des inclusions fluides de minéraux provenant des roches métamorphiques ou magmatiques.

Comme ils sont classés aussi selon la nature des phases présentés dans les conditions du gisement et de surface :

- **Gaz sec** : Ne forme pas de phase liquide dans les conditions de production.
- **Gaz humide** : Ce gaz forme une phase liquide au cours de la production dans les conditions de surface.
- **Gaz à condensat** : Forment une phase liquide dans le réservoir pendant la production.
- **Gaz associé** : Coexiste avec une phase liquide (pétrole) dans le réservoir. Il inclut le gaz de couverture (la phase gazeuse présente dans le réservoir) ainsi que le gaz dissous.

I.2.7 Utilisation du gaz naturel :

I.2.7.1 Production d'électricité :

La génération d'électricité à partir du gaz naturel est largement appréciée à travers le monde en raison de ses caractéristiques environnementales avantageuses. En effet, le gaz naturel est considéré comme l'hydrocarbure le plus propre. Il constitue la deuxième source d'énergie la plus importante pour la production d'électricité, juste après le charbon.

À l'échelle mondiale, une plus grande adoption d'une source d'énergie propre telle que le gaz naturel pourrait contribuer significativement à la réduction des pluies acides et des émissions de gaz à effet de serre, qui sont largement associées à l'utilisation intensive du charbon. [11]

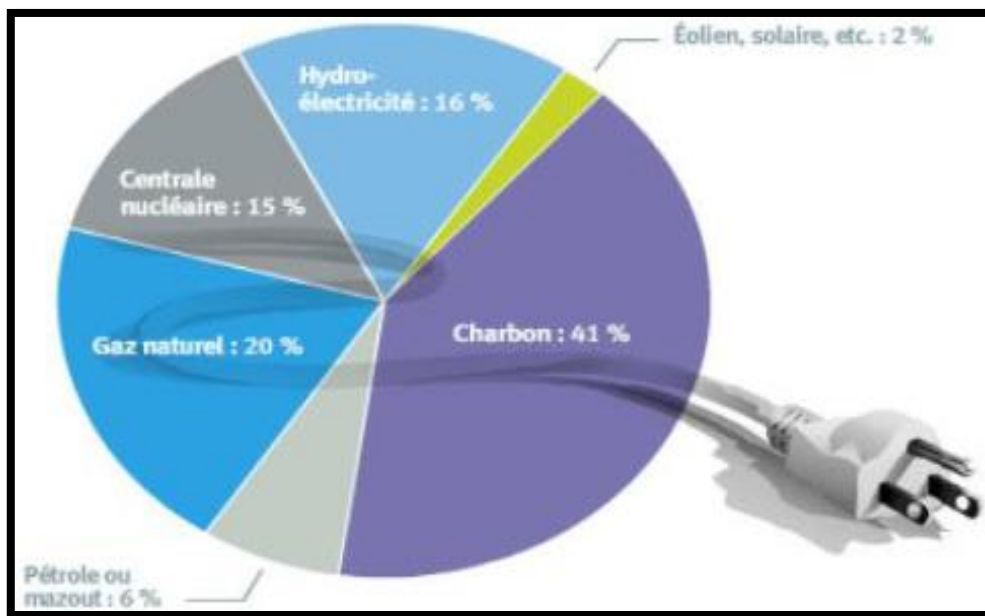


Figure 0.11 : Les sources d'énergie utilisées pour produire l'électricité dans le monde 2008.

I.2.7.2 Le gaz naturel comme carburant pour véhicules :

L'utilisation de l'automobile au gaz naturel remonte aux années 1930, et aujourd'hui, il y a plus de 9 millions de véhicules fonctionnant au gaz naturel dans le monde. Les moteurs au gaz naturel émettent environ 25% de moins de CO₂ que ceux fonctionnant à l'essence, ce qui représente une réduction significative des émissions de gaz à effet de serre (GES), contributeurs au réchauffement climatique.

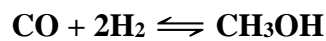
Le gaz naturel est un carburant polyvalent utilisé dans une gamme variée de véhicules, des motocyclettes aux locomotives. Il est particulièrement apprécié dans les flottes de véhicules dotées de leurs propres stations de ravitaillement, comme les transports publics. [11]

I.2.7.3 Production de gaz de synthèse [2] :

Outre son utilisation dans les processus traditionnels de chauffage et de production de vapeur, l'industrie s'intéresse également directement à la molécule d'hydrogène (H₂) et de CO₂ pour la production de gaz de synthèse (H₂ + CO) et, par conséquent, la semi-production de méthanol, l'ammoniac, des éthers, ou encore l'essence.

La méthode principale pour obtenir ces composés implique la conversion catalytique du méthane (CH₄) en présence de vapeur d'eau à haute température, un procédé souvent appelé reformage à la vapeur d'eau.

Le méthanol est produit à l'aide de catalyseurs de type Cu/ZnO selon la réaction suivante :



Il peut être ensuite transformé en hydrocarbures supérieurs avec des catalyseurs zéolitiques par les procédés MTG (Methanol to Gasoline) tels que ceux des sociétés Mobiles.

L'une des utilisations majeures du gaz de synthèse est la synthèse de Fischer- Tropsch visant à former des hydrocarbures par réaction du gaz de synthèse selon la réaction suivante :

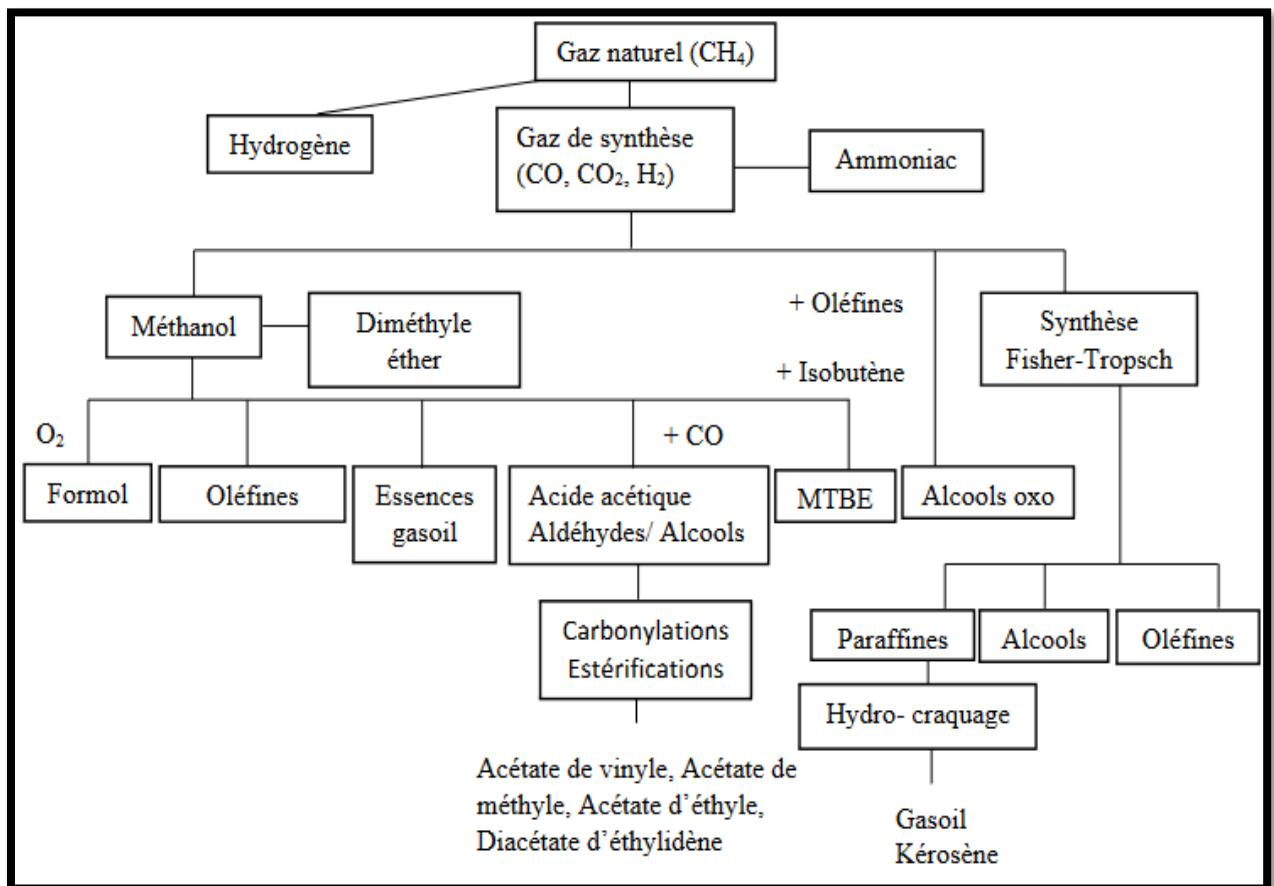
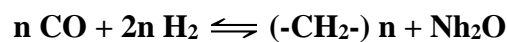


Figure 0.12 : Principales voies de conversion indirecte du gaz naturel.

I.3 Différents procédés de production du gaz de synthèse :

Le gaz de synthèse peut être généré à partir d'une multitude de sources, incluant le gaz naturel, le charbon, la biomasse, ou pratiquement n'importe quelle charge d'hydrocarbures, grâce à diverses technologies disponibles. Plus de 60 % de la production mondiale de gaz de synthèse est destinée à la fabrication d'ammoniac (51 %) et de méthanol (8 %), tandis qu'environ 35 % est utilisé dans le raffinage pour des processus tels que l'hydrodésulfuration, l'hydrotraitement et l'hydrocraquage des huiles minérales.

L'hydrogène est principalement produit à partir de combustibles fossiles, notamment le gaz naturel (48 %), les hydrocarbures liquides (30 %) et le charbon (18 %). Actuellement, la production commerciale d'hydrogène dans le monde s'élève à environ 50 millions de tonnes par an, équivalant à environ 140 millions de tonnes d'équivalent pétrole. Cette quantité représente moins de 2 % de la demande mondiale en énergie primaire. [12]

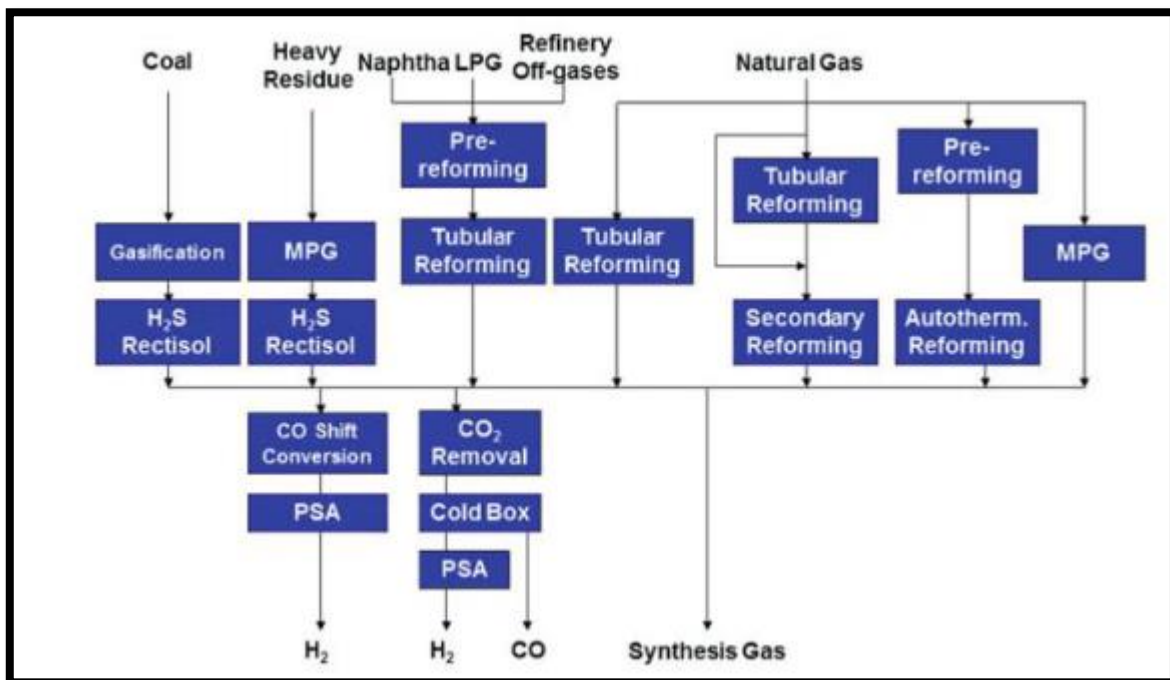


Figure 0.13 : Voies de production du gaz de synthèse.

Pour la production de gaz de synthèse à partir de diverses sources telles que le gaz naturel, le gaz associé au pétrole, le méthane de houille ou le gaz de schiste, plusieurs technologies ont démontré leur efficacité, notamment :

- **L'oxydation partielle (POX)**
- **Le reformage à sec (DR)**
- **Le reformage autotherme (ATR)**
- **Le vaporeformage (steam reforming SR)**

I.3.1 L'oxydation partielle (POX) :

L'oxydation partielle est un processus capable de convertir des charges gazeuses, contenant également des composants liquides (à l'exception d'une grande variété de liquides et même de solides contenant des composants liquides), en un gaz de synthèse propre, principalement composé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, selon la réaction suivante :



Il est à noter que la réaction entre le CH₄ et l'O₂ est très exothermique, permettant ainsi de valoriser la chaleur dégagée par la réaction pour le chauffage du carburant, peut conduire à différents produits possibles, en fonction des conditions opératoires telles que le rapport d'entrée CH₄/O₂, la thermodynamique et la cinétique des réactions.

Tableau 0.3 : Différentes réactions stœchiométriques impliquant le méthane et l'oxygène comme réactifs

Réactions	ΔG^0 (kcal. Mol ⁻¹)			
	400 K	600 K	800 K	800 K
$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = 1/2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-34,6	-35,1	-35,8	-36,4
$\text{CH}_4 + 1/4 \text{O}_2 = 1/2 \text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-18,4	-17,1	-15,8	-14,5
$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	-25,4	-23,0	-20,5	-18
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{HCHO} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-69,0	-70,0	-70,8	-71,2
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-191,3	-191,3	-191,3	-191,3
$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	-25,0	-33,9	-43,1	-52,5

La sélectivité et le rendement de la réaction dépendent des conditions opératoires, du réacteur et du catalyseur utilisé. Idéalement, il est recommandé de travailler avec un rapport CH₄/O₂ = 2, à des températures supérieures à 1073 K et à faible pression pour obtenir les meilleurs résultats. Sans catalyseur, la production de gaz de synthèse par POX nécessite des températures autour de 1000°C. Pour abaisser cette température, de nombreux catalyseurs ont été envisagés, avec comme contraintes la faible perte de charge et la nécessité de travailler à faible temps de contact pour éviter la formation de produits non désirés. [2]

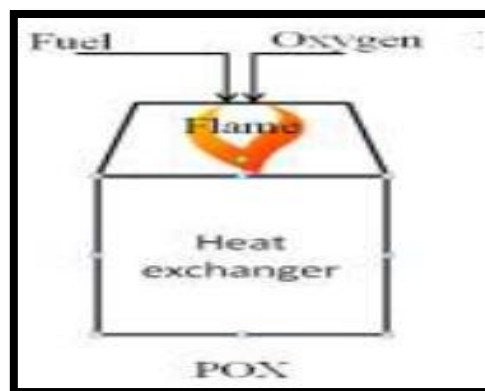


Figure 0.14 : Design du réacteur pour POX.

I.3.2 Le reformage à sec (DR) :

Le reformage à sec (DR) consiste en une réaction entre l'hydrocarbure et le CO₂ pour former le gaz de synthèse : l'H₂ et CO. La réaction de DR est influencée par la réaction inverse de water gas shift qui peut avoir lieu simultanément ce qui conduit à un rapport global H₂/CO plus petit.



Cette réaction présente une alternative au phénomène du réchauffement climatique, car les deux réactifs impliqués, à savoir le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂), sont les principaux gaz à effet de serre (GES). Le processus de reformage du méthane, caractérisé par un faible rapport H₂/CO de 1, est favorable à la synthèse de Fischer-Tropsch, où le gaz de synthèse produit peut-être utiliser dans divers procédés tels que l'hydroformylation et les réactions de carbonylation.

En outre, le DR du méthane peut entraîner plusieurs réactions secondaires, notamment :

- Réaction de Boudouard : $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$
- Réaction syngaz : $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
- Réduction du CO₂ par H₂ : $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Craquage du CH₄ : $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$
- Reverse WGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- Méthanation: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Méthanation : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Cette réaction est hautement endothermique, ce qui favorise cette réaction à des températures élevées ou à des pressions réduites.

Cependant, cette réaction est plus endothermique que le reformage à la vapeur d'eau et nécessite donc des températures de réaction plus élevées. De nombreux travaux de recherche ont été menés sur la nature du support et de la phase active impliqués dans cette réaction. Comme pour le vaporeformage, la plupart des métaux du groupe VIII B (tels que Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir) sous forme réduite se sont révélés efficaces pour cette réaction, avec un ordre d'activité décroissante : Ru > Rh > Ni = Ir > Pt > Pd.

Il convient de souligner que la variété des métaux utilisés en catalyse ne permet pas d'adopter un support universel, et que la nature du support exerce une influence significative sur l'activité des catalyseurs. Pour le rhodium, par exemple, utilisé comme phase active, des essais ont révélé un classement des supports selon leur activité décroissante : ZrO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂ >> MgO, tandis que pour le nickel, le classement est le suivant : ZrO₂ > CeO₂ > Al₂O₃ > La₂O₃. La principale problématique de ce processus réside dans la désactivation des catalyseurs par la formation de carbone à leur surface, et la majorité des recherches menées sur ce sujet visent à élaborer un catalyseur stable et résistant à la formation de coke.

Enfin, il est à noter qu'à ce jour, aucune unité industrielle exploitant la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone n'a été mise en service, malgré l'intérêt croissant manifesté dans les travaux de recherche en laboratoire.

I.3.3 Le reformage autotherme (ATR) :

Le reformage autotherme est une technique qui associe l'oxydation partielle et le vaporeformage, où le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. Les réactions principales impliquées sont les suivantes :



Le principe fondamental du reformage autotherme du méthane (ATR) réside dans l'utilisation de l'énergie produite par la réaction exothermique d'oxydation du méthane pour favoriser la réaction de reformage, qui est fortement endothermique.

Un schéma représentatif d'un réacteur ATR est illustré dans la figure I.15. Dans ce processus, le gaz naturel et le dioxygène sont préchauffés et mélangés avec de la vapeur d'eau. Les flux résultants, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, sont introduits séparément par le haut de la chambre du réacteur, atteignant ainsi la zone supérieure. Dans cette zone, la réaction d'oxydation partielle du méthane avec O_2 prédomine initialement jusqu'à ce que tout le dioxygène soit consommé. Ensuite, les réactions de reformage deviennent prédominantes. La réaction de déplacement du gaz à l'eau (WGS) se produit également, accompagnée de réactions de pyrolyse impliquant des hydrocarbures plus lourds. Le lit catalytique de nickel dans la partie inférieure du réacteur favorise ces réactions pour obtenir des propriétés de sortie de réacteur proches de l'équilibre thermodynamique. Cependant, la partie supérieure du lit catalytique est exposée à des températures de gaz très élevées, entre 1400 K et 1700 K, ce qui nécessite une sélection minutieuse du catalyseur et des recherches intensives.

L'utilisation du procédé ATR présente un intérêt économique particulier pour les installations de production à très grande échelle de méthanol et pour les installations GTL basées sur le procédé Fischer Tropsch. [13]

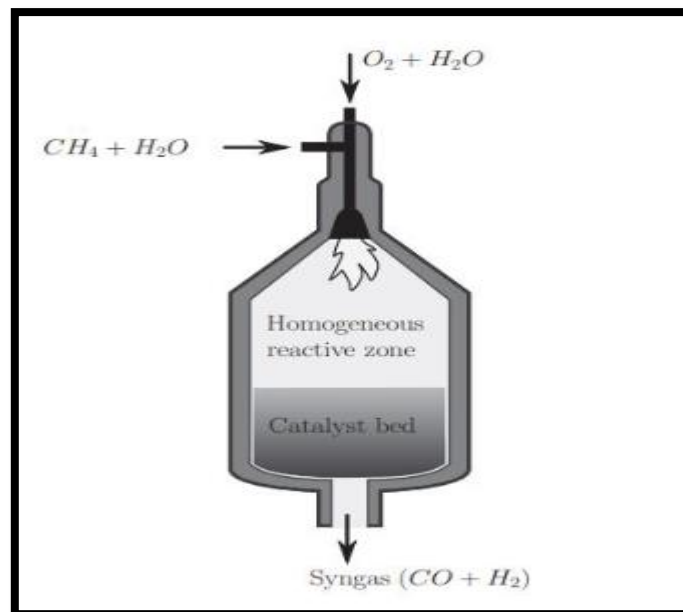


Figure 0.15 : Schéma d'un réacteur de type ATR.

I.3.4 Le vaporeformage (steam reforming SR):

Le vaporeformage est largement reconnu comme le procédé prédominant dans la production du gaz de synthèse. Les origines de ce procédé remontent à 1912 avec le premier brevet mentionnant la réaction catalysée par du nickel. La première unité industrielle a été établie au début des années 1930 à Baton Rouge, en Louisiane (États-Unis).

Pendant le vaporeformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau, principalement comme agent d'oxydation, sur un catalyseur, avec un temps de contact de plusieurs secondes, pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. La réaction stœchiométrique conduit à un rapport H₂/CO de 3 :



Le vaporeformage est une technologie largement adoptée pour la production de méthanol et la génération d'hydrogène, ce dernier étant essentiel dans diverses applications industrielles telles que les hydrotraitements dans les raffineries ou la production d'ammoniac. Cette réaction est très endothermique, nécessitant des températures élevées ($T > 800^\circ\text{C}$) pour favoriser la production d'hydrogène par rapport à celle de CO et CO₂. Des pressions de travail significatives (10-40 bar) sont également utilisées industriellement.

L'utilisation d'un catalyseur adapté peut abaisser la température de fonctionnement du procédé, contrôlant ainsi les mécanismes réactionnels et influençant l'équilibre entre les réactions de vaporeformage. [14]

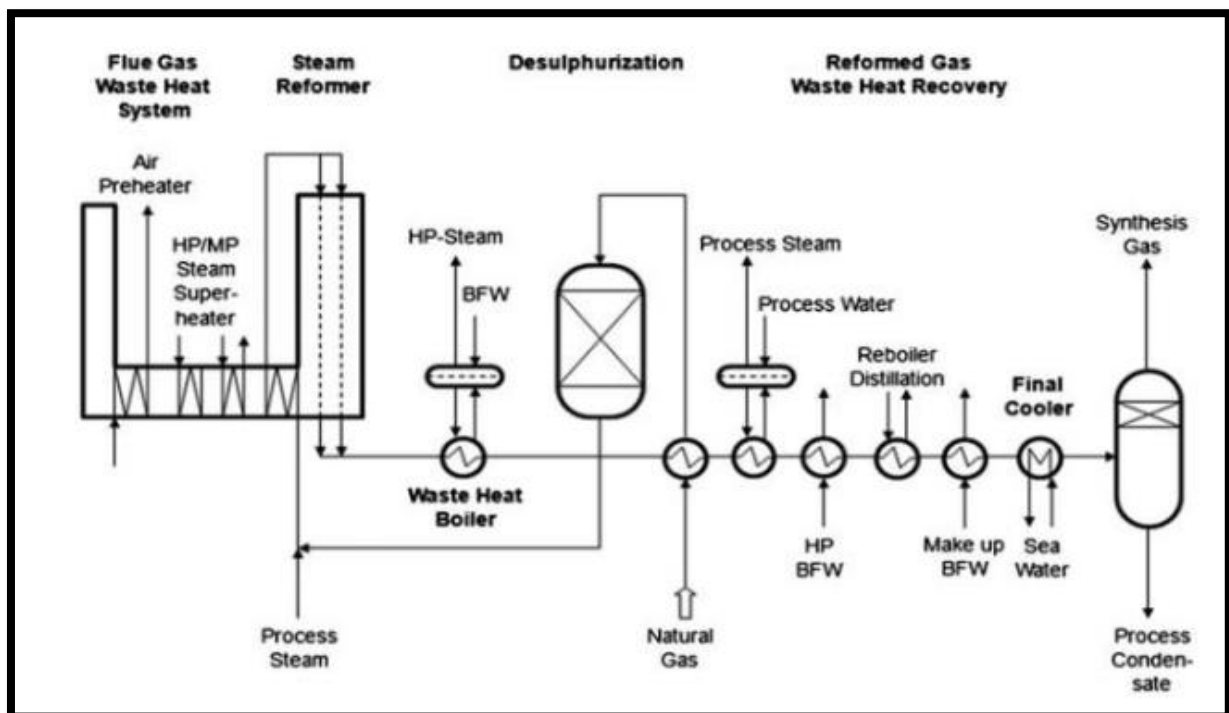
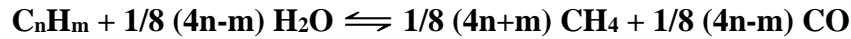


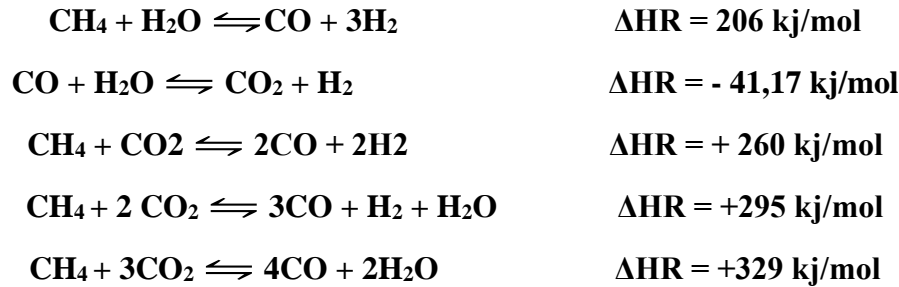
Figure 0.16 : Schéma de procédé d'une usine typique de reformage de méthane à la vapeur (SMR) (Source Air Liquide).

I.3.4.1 Réactions mises en jeu ^[15] :

Le vaporeformage repose principalement sur l'oxydation contrôlée par l'eau du méthane ou plus généralement des hydrocarbures. Les réactions principales observées sont les suivantes :

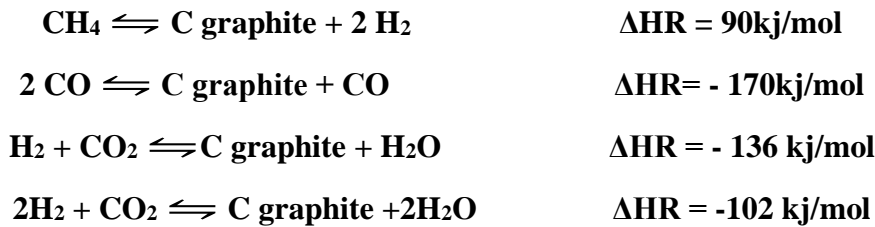


Les reaction pour le steam reforming du methane SMR :



La première transformation, qui est exothermique, complète presque entièrement entre 400 et 600°C. À ces températures, la deuxième transformation, endothermique et donc favorisée par les basses pressions, peut se produire.

Les réactions secondaires sont :



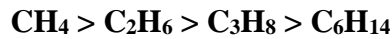
I.3.4.2 Thermodynamique du SR ^[14]:

Le tableau présente les valeurs des enthalpies de réaction ($\Delta Hr(T)$) et des énergies libres de réaction ($\Delta Gr(T)$) pour le vaporeformage de divers hydrocarbures, calculées à différentes températures de réaction.

Tableau 0.4 : Evolution du ΔGR et du ΔH de la réaction de steam reforming.

HC	$\Delta GR(T)$ (kJ/mol)						$K_p > 1$	$\Delta HR(T)$ (kJ/mol)	
	373K	473K	573K	673K	773K	873K		373K	873K
CH ₄	100	81	61	41	20	-2	T > 870K	169	188
C ₂ H ₆	131	92	52	10	-32	-75	T > 695K	271	303
C ₃ H ₈	179	111	50	-13	-76	-141	T > 655K	383	426
C ₆ H ₁₄	292	173	51	-74	-202	-331	T > 618K	724	801

Ce tableau démontre que l'équilibre de la réaction se déplace davantage vers les produits désirés à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente. Ainsi, il est possible de classer ces hydrocarbures dans un ordre décroissant en fonction de la température à partir de laquelle la constante d'équilibre, K_p , devient supérieure à 1 :



Cette observation souligne l'importance de la température dans le processus de vaporeformage, où des températures élevées sont nécessaires pour favoriser la formation de produits désirés, en particulier pour les hydrocarbures à faible nombre d'atomes de carbone comme le méthane.

La discussion de cette tendance met en lumière la cinétique de la réaction et la thermodynamique sous-jacente. Les réactions de vaporeformage, étant endothermiques, nécessitent une fourniture d'énergie considérable pour se produire efficacement. Ainsi, les températures élevées sont cruciales pour surmonter les barrières énergétiques et favoriser la formation des produits souhaités. Cette exigence énergétique accrue peut être corrélée avec la taille de la molécule d'hydrocarbure, où des hydrocarbures plus grands nécessitent généralement des températures plus élevées pour atteindre des rendements optimaux.

L'examen des valeurs de ΔG_r pour les deux réactions de vaporeformage du méthane en fonction de la température (voir figure I.17) met en évidence la prédominance de la réaction de WGS à des températures inférieures à 873K, indiquant ainsi une limitation potentielle dans la formation de produits souhaités à ces températures. Au-delà de cette température, cependant, le vaporeformage du méthane devient plus favorable, soulignant l'importance de choisir judicieusement les conditions opératoires pour maximiser les rendements de produits désirés dans le processus de vaporeformage catalytique.

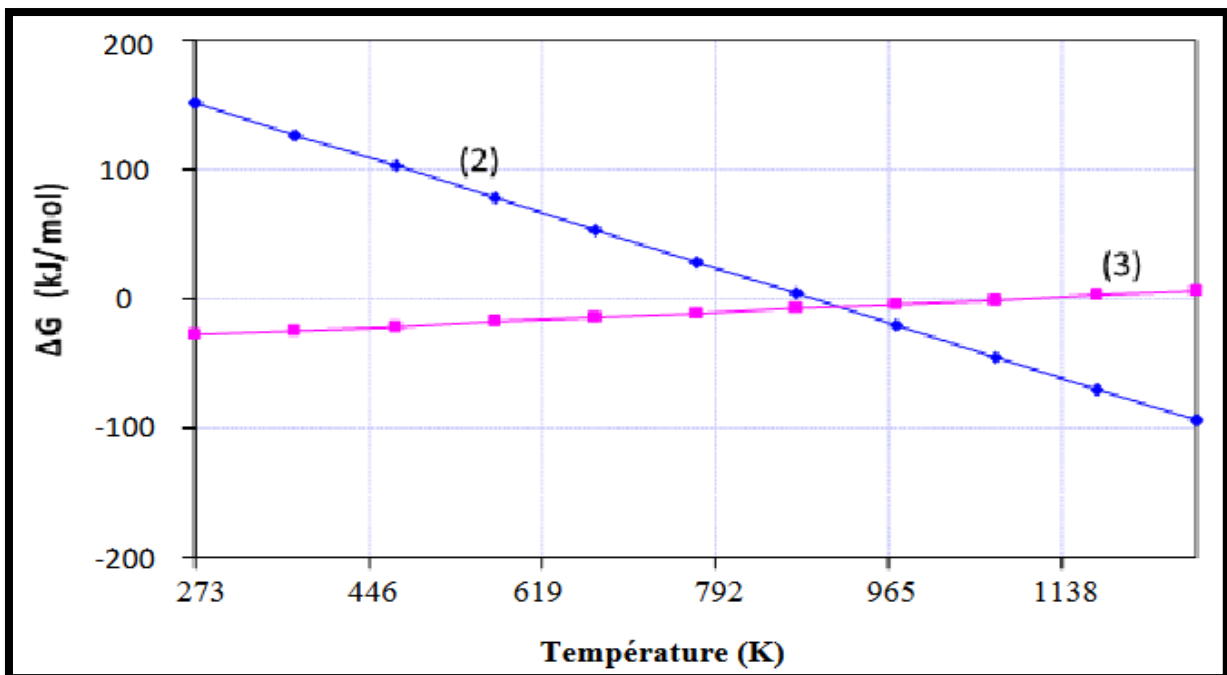


Figure 0.17 : Evolution des ΔG_r des réactions de gaz à l'eau et de vaporeformage de CH_4 en fonction de la température.

I.3.4.3 Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage :

Dans le cadre des réactions catalytiques, en particulier celles impliquant le reformage du méthane, le choix approprié du catalyseur et de son support revêt une importance primordiale. Le catalyseur, en tant qu'entité accélérant une réaction, participe activement à celle-ci sans n'être consommé ni produit par l'équation chimique. Dans le vaporeformage du méthane, le catalyseur permet de réduire la température requise pour la réaction, évitant ainsi la formation de produits indésirables. Lorsqu'un catalyseur est utilisé dans cette réaction, son support doit présenter une surface spécifique permettant une dispersion optimale des particules de la phase active, favorisant ainsi la réaction avec le méthane. Le choix de la combinaison catalyseur-support joue également un rôle critique dans la nature des produits carbonés finaux.

Les catalyseurs pour le reformage du méthane sont généralement composés d'une surface métallique pour l'adsorption et la dissociation de l'hydrocarbure ou du méthane, ainsi que d'un support à base d'oxyde pour l'adsorption et la dissociation de l'eau. Les composants métalliques, l'oxyde support, et éventuellement un promoteur, sont sélectionnés en fonction des conditions hydrothermales rigoureuses du procédé de reformage et pour minimiser la formation de coke, une préoccupation majeure du catalyseur. Le promoteur est intégré dans la formulation pour améliorer la gazéification du carbone par la vapeur d'eau.

Bien que de nombreux métaux du groupe VIII (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) soient actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane, le nickel est largement utilisé, souvent dopé avec d'autres métaux ou oxydes, en raison de son rapport coût/efficacité favorable. Malgré la tendance des métaux nobles à être plus résistants à la formation de carbone, le nickel reste économiquement avantageux et est donc fréquemment employé dans les catalyseurs industriels. Cette classification des métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité dans le vaporeformage du méthane se présente comme suit, par ordre décroissant d'activité :



Bien que le nickel ne soit pas le métal le plus actif dans la réaction de vaporeformage, son rapport coût/efficacité est très compétitif. En moyenne, il est environ 3000 fois moins cher que le rhodium, le métal le plus actif dans cette réaction. [16]

I.3.4.4 Propriété et rôle du support catalytique ^[14] :

La nature du support joue un rôle crucial dans l'activité du catalyseur, soulignant ainsi l'importance du choix approprié de ce dernier. Étant donné la plage de température utilisée, le support doit être thermiquement stable et présenter une faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone, ce qui entraînerait la désactivation du catalyseur. De plus, il doit posséder une résistance mécanique adéquate pour résister aux chocs thermiques fréquents. Les classements suivants des supports oxydes ont été rapportés :

1. Par ordre décroissant d'acidité : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-MgO} > \text{SiO}_2 \gg \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{CaO}, \text{MgO}.$

2. Par ordre de stabilité thermique décroissante : $\text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_2 > \text{CaO}, \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$.

Il est noté que MgO, CaO et CeO₂ se classent parmi les meilleurs supports pour prévenir la formation de carbone, et MgO et CaO sont souvent combinés à l'alumine pour former des aluminates. D'autres supports étudiés incluent Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃ et ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃, parmi lesquels le support ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ présente les meilleures performances, avec une conversion du méthane de 85% à 750°C et une grande stabilité du catalyseur, contrairement aux autres supports.

Il est crucial de considérer le support comme une composante intégrante du catalyseur plutôt que de le traiter de manière isolée. Son rôle est de fournir une surface active élevée et stable. Les supports catalytiques couramment utilisés pour le reformage du méthane, tels que Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, SiO₂, ZrO₂ et TiO₂, présentent une porosité significative permettant un temps de contact prolongé entre les réactifs et le catalyseur. Maintenir une grande surface active est essentiel pour prévenir le frittage et la formation de carbone. En général, une interaction forte entre le métal et le support renforce la résistance du catalyseur au frittage et à la formation de carbone, prolongeant ainsi sa stabilité.

D'autres propriétés du support, telles que la porosité et la capacité de réduction, influencent également l'activité des catalyseurs. Par exemple, les catalyseurs poreux favorisent un temps de contact accru entre les réactifs et le catalyseur. Le support doit être conçu avec une porosité permettant un accès optimal du gaz à toute la surface de nickel disponible, tout en étant stable et inerte dans les conditions opératoires. L'inertie du support garantit que son activité dans les réactions indésirables est négligeable et qu'il ne réagira pas avec les composés présents dans le procédé.

I.3.4.5 Différents types de catalyseur de vaporeformage :

Les catalyseurs utilisés dans les processus de reformage, que ce soit du méthane ou des hydrocarbures plus lourds, reposent principalement sur le nickel comme composant clé. Le choix du support catalytique varie en fonction du type de reformage envisagé. Dans le cas du reformage du méthane ou du gaz naturel, les catalyseurs sont généralement composés d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires, tels que des mélanges d'aluminate et de silicate de calcium, des aluminates de calcium ou des oxydes de magnésium et/ou d'aluminium. Les avancées technologiques ont conduit à l'élimination des catalyseurs à base de silice au profit de catalyseurs réfractaires plus durables, appelés catalyseurs céramiques, qui présentent des durées de vie prolongées allant jusqu'à 8 à 10 ans, bien que leur surface catalytique soit relativement réduite.

Sur le marché actuel, divers types de catalyseurs sont disponibles, chacun adapté à des conditions spécifiques :

1. Catalyseurs pour le reformage du gaz naturel, avec des concentrations en nickel allant de 10 à 16% en masse, sur un support réfractaire à base d'alumine, d'aluminate de calcium ou de magnésie.

2. Catalyseurs résistants aux hautes températures pour le reformage du méthane, comprenant généralement 3 à 6% de nickel sur des supports très réfractaires à base d'alumine.
3. Catalyseurs pour le reformage de produits plus lourds tels que le naphtha, avec des concentrations élevées en nickel (20 à 25%) sur un support à base d'alumine et de magnésie, utilisés également dans des applications mixtes gaz/naphtha. [16]

Une large gamme de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché, principalement en raison de leur utilisation dans l'industrie pétrochimique, notamment dans le reformage du naphtha. Ces catalyseurs sont également efficaces pour la gazéification de la biomasse, la réduction des goudrons, la conversion du méthane et la modification du rapport H_2/CO . De plus, le nickel favorise la décomposition des composés azotés tels que l'ammoniac en azote et en hydrogène, faisant l'objet d'études catalytiques approfondies, notamment dans le cadre du reformage catalytique du méthane. [14]

Les catalyseurs de reformage peuvent être fabriqués sous différentes formes et tailles pour répondre aux exigences spécifiques de chaque application. Ils doivent présenter des caractéristiques telles qu'un remplissage facile, une faible perte de charge, une grande surface spécifique, de bonnes propriétés de transfert de chaleur et une résistance à l'abrasion et aux cycles thermiques. Les formats courants incluent des anneaux cylindriques, tels que les anneaux Raschig ou les anneaux pleins cannelés, avec des dimensions typiques de 17 mm de diamètre et de hauteur variant entre 17, 10 ou 6 mm. [14]

La réduction de la taille des catalyseurs, tout en maintenant un volume de lit équivalent, peut améliorer leur activité catalytique, bien que cela puisse entraîner des pertes de charge accrues. Une conception efficace des catalyseurs doit prendre en compte plusieurs facteurs, notamment le remplissage, la perte de charge, la surface spécifique, les propriétés de transfert de chaleur et la robustesse.



Figure 0.18 : Exemple de catalyseur de reformage à base de nickel.

Des anneaux cylindriques cloisonnés de nouvelle génération ont été développés, offrant une surface spécifique accrue et une perte de charge réduite. Ces innovations visent à minimiser les pertes de charge, à atténuer les limitations diffusionnelles et à améliorer la conductivité thermique des matériaux. Habituellement, ces anneaux sont fournis à l'état oxydé. Pour réduire le temps nécessaire aux premières mises en service des installations, des catalyseurs pré-réduits sont désormais disponibles.



Figure 0.19 : Forme la plus performante Du catalyseur à base de nickel.

I.3.4.6 Désactivation des catalyseurs ^[17] :

La désactivation des catalyseurs constitue une préoccupation majeure dans de nombreux travaux de recherche et a fait l'objet de nombreuses études. Cette section synthétisera les trois principales causes de désactivation des catalyseurs à base de nickel.

I.3.4.6.1 Dépôt de carbone :

Lors des réactions de reformage, du carbone peut se déposer sur le catalyseur, obstruant ainsi ses sites actifs. Les réactions principales entraînant la formation de dépôts de carbone sont les suivantes :

1. Craquage du méthane : $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$
2. Réaction de Boudouard : $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$
3. Production de H_2O : $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
4. Réduction du CO_2 par H_2 : $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$

La formation de coke dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature et la surface du catalyseur ainsi que les conditions opératoires. Généralement, les carbones rencontrés sont de type graphitique, pyrolytique et encapsulé.

Le carbone pyrolytique se forme lors de la pyrolyse des hydrocarbures (vers 600°C), tandis que le carbone graphitique se forme à des températures plus basses (environ 450°C). Le carbone encapsulé se forme lors des réactions de polymérisation des hydrocarbures (vers 500°C).

I.3.4.6.2 Le frittage :

Le frittage est un processus par lequel de petites particules (voir Figure I.21) fusionnent pour former des particules plus grandes, ce qui entraîne une réduction de l'énergie de surface totale.

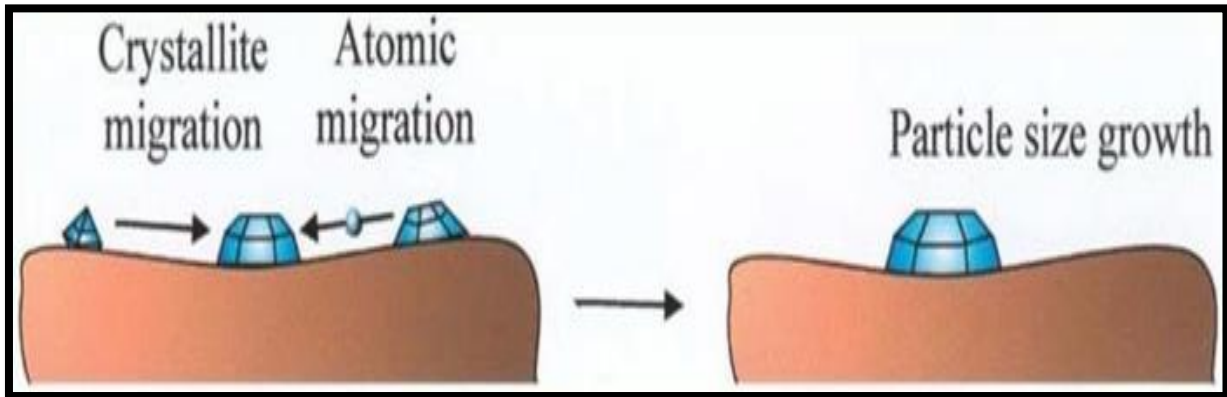


Figure 0.20 : Frittage des particules de la phase active (Lassi, 2003).

En raison des températures élevées impliquées dans les réactions catalytiques de reformage, un phénomène de frittage peut se produire, entraînant potentiellement l'agglomération des particules métalliques et réduisant ainsi le nombre de sites actifs disponibles.

De plus, le frittage peut également résulter de transitions de phase solide-solide se produisant à des températures très élevées, entraînant la transformation d'une phase cristalline en une autre (voir Figure I.22). Par exemple, l'oxyde d'aluminium présente plusieurs phases, allant de la phase poreuse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à la phase non poreuse $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui est la phase alumine la plus stable.

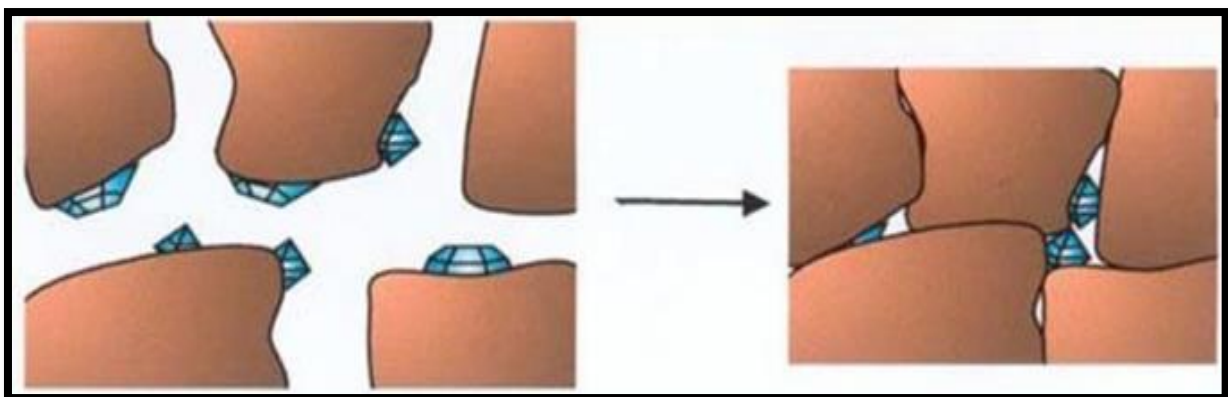


Figure 0.21 : Frittage et transitions de phase solide-solide de la couche d'imprégnation et l'encapsulation des particules de métal actif.

I.3.4.6.3 L'empoisonnement :

Pour les catalyseurs à base de nickel, le soufre représente la principale préoccupation en termes d'empoisonnement. Comme illustré dans la Figure I.23, même à faible concentration, l'adsorption chimique intensive du soufre par rapport au nickel (formant des liaisons Ni-S fortes) conduit à une désactivation significative du catalyseur, selon la réaction :

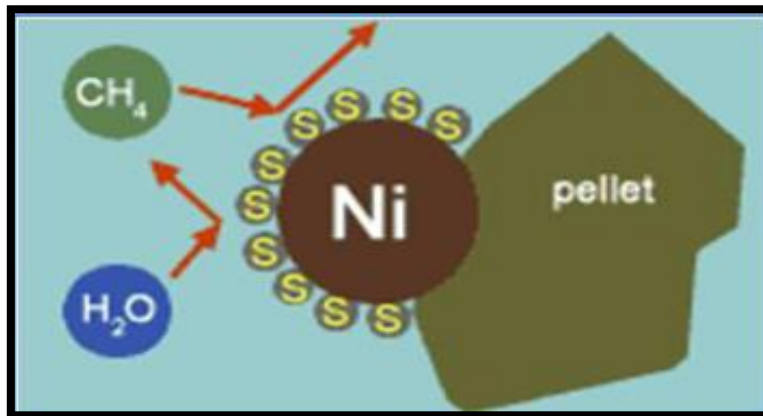
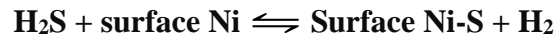
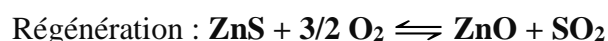
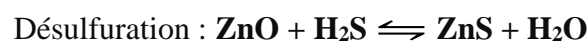


Figure 0.22 : Empoisonnement de catalyseurs à base de Ni par le soufre.

Cette réaction étant exothermique, l'empoisonnement est favorisé par des températures plus basses. Des études indiquent que, pour des températures supérieures à 900°C, la quantité de soufre adsorbé forme une monocouche irréversible sur la surface des catalyseurs. En revanche, pour des températures inférieures à 900°C, une multicouche de soufre se forme. De plus, il a été rapporté qu'un catalyseur au nickel empoisonné perd son activité en dessous de 700°C.

Ainsi, des températures plus élevées favorisent non seulement les taux de réaction, mais également la réduction de l'adsorption de soufre. Il convient de noter que des pressions plus basses (pression atmosphérique) seraient préférables pour éviter l'empoisonnement par le soufre.

Par ailleurs, la désulfuration en amont des réactions catalysées par le nickel est recommandée. Le procédé couramment utilisé consiste en la conversion du H₂S en sulfures métalliques, en ajoutant du ZnO qui est le matériau d'adsorption de soufre universel dans les unités de désulfuration ; celui-ci est ensuite régénéré par une simple oxydation selon les réactions suivantes :



En décrivant les quatre défis d'un catalyseur à base de nickel (activité, empoisonnement, dépôt de carbone et frittage), il est démontré que la surface stœchiométrique entre le soufre et le nickel correspond à un ratio S/Ni d'environ 0,5, ce qui équivaut à une absorption de 440 ppm de S (en poids) par mètre carré et par gramme de nickel.

I.3.4.7 Vitesse et cinétique de la réaction de vaporeformage :

La dynamique de la réaction de reformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel a fait l'objet d'une attention considérable dans la littérature scientifique. La plupart des chercheurs conviennent que cette réaction suit une cinétique de premier ordre, directement corrélée à la pression partielle de méthane. Toutefois, les estimations des énergies d'activation varient notablement, oscillant entre 20 et 160 kJ/mol. Ces écarts peuvent être attribués aux contraintes relatives aux transferts de chaleur et/ou de matière à l'intérieur du catalyseur. L'influence des limitations diffusives a été examinée par Bodrov et ses collègues (1964 et 1967), qui ont démontré que la vitesse de réaction du méthane sur un catalyseur conventionnel Ni/alumine dépend uniquement de la pression partielle de CH₄. En revanche, sur une feuille de nickel (où les restrictions diffusives sont moindres), la vitesse de réaction est influencée par les pressions partielles de H₂O, H₂ et CO. [17]

Tableau 0.5 : Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures. [16]

Référence	Forme de la loi cinétique
Bodrov et al, (1964)	langmuir-Hinshelwood
Kohmenko et al, (1971)	Temkin Identity
Rostrup-Nielsen, (1975)	Two-step kinetics, power law
Toettrup, (1982)	Pellet kinetics, power law
Xu et Froment, (1989)	Langmuir-Hinshelwood
Aparaicio, (1997)	Microkinetic Analysis

Il n'existe pas de consensus général sur le mécanisme exact de la réaction de reformage. Cependant, les étapes considérées comme les plus significatives comprennent : (1) la décomposition du méthane à la surface du métal en fragments d'hydrocarbure et en atomes de carbone, (2) l'adsorption dissociative de H₂O en H et OH, (3) la réaction de OH ou O avec le carbone pour former du CO. La cinétique de la réaction de reformage du méthane a été l'objet de nombreuses études expérimentales et de publications dans la littérature scientifique.

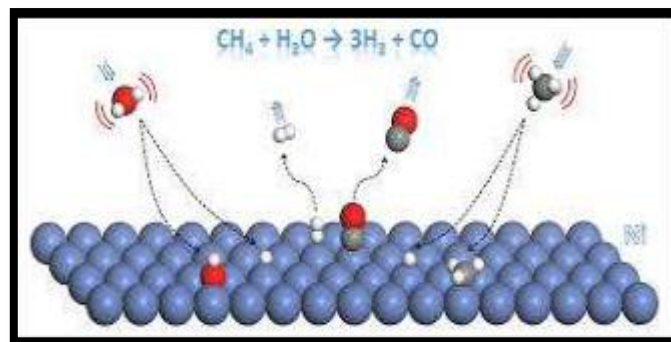


Figure 0.23 : Phénomène d'adsorption sur le catalyseur du nickel.

I.3.4.8 Influence des paramètres opératoires :

La conversion du méthane présente une augmentation proportionnelle à l'élévation de la température, indépendamment de la pression ou du rapport S/C d'où l'augmentation de la sélectivité en CO lorsque la température augmente. De même, elle croît avec l'augmentation du rapport S/C ou la diminution de la pression. Les critères de composition du "syngas" varient selon son application. En ajustant deux paramètres opérationnels, à savoir la température et le rapport S/C, il est possible d'obtenir le ratio H₂/CO souhaité. En effet, pour un même rapport S/C, l'élévation de la pression défavorise la réaction de reformage tout en favorisant l'augmentation du rapport CO/H₂O. [16]

Tableau 0.6 : Influence des paramètres opératoires sur le process du vaporeformage.

Paramètre	Augmentation / diminution	Influence sur le process
Rapport vapeur/carbone	Diminution	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure efficacité énergétique. - Consommation moindre de combustible. - Augmentation de la charge consommée. - Augmentation de l'exportation de la vapeur.
Température de sortie de Reformeur	Augmentation	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure efficacité énergétique. - Consommation élevée en combustible. - Consommation moindre de la charge.
Température D'introduction de la charge	Augmentation	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de l'exportation de la vapeur SR plus coûteux - Consommation moindre en combustible. - Exportation moindre en vapeur. SR moins coûteux.
La température de Préchauffage	Augmentation	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure efficacité énergétique. - Consommation moindre en combustible. - Exportation moindre de vapeur.

I.4 Comparaison entre les différents procédés de production du gaz de synthèse :

Actuellement, la méthode économiquement la plus prometteuse pour convertir le méthane consiste à le valoriser en gaz de synthèse, lequel peut ensuite être transformé en divers produits tels que le méthanol, les alcools supérieurs, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les hydrocarbures. Le choix de la technologie et du procédé de production de gaz de synthèse dépend principalement de la composition souhaitée et de l'échelle du procédé. Les avantages et les inconvénients de chaque procédé sont présentés dans le tableau I.6.

Tableau 0.7 : Les avantages et les inconvénients des procédés de production du syn gaz.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Vaporeformage (Steam reforming)	<ul style="list-style-type: none"> - Ne nécessite pas d'oxygène. - Technologie bien maîtrisée aujourd'hui. - Efficace et économique. - Fonctionne sans apport d'oxygène. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite des températures élevées et une consommation énergétique importante. - Produit des quantités considérables de CO₂. - Favorise les réactions secondaires. - Risque de formation de carbone sur le catalyseur, entraînant une dégradation des performances du four.
Reformage Autotherme	<ul style="list-style-type: none"> - Excellente conservation de l'énergie, la chaleur dégagée par l'oxydation étant utilisée pour le reformage. - Le rapport H₂/CO est avantageux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Moins utilisée et maîtrisée de manière limitée. - Nécessite un apport d'oxygène.
Oxydation Partielle	<ul style="list-style-type: none"> - La composition du gaz de synthèse varie en fonction du rapport CH₄/O₂. - Ne nécessite pas de désulfuration de la charge. - Fonctionne sans vapeur, réduisant ainsi significativement la teneur en CO₂ du gaz de synthèse. - Réaction très exothermique, permettant de valoriser la chaleur dégagée pour le chauffage du carburant. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite un apport d'oxygène. - Favorise fortement les réactions secondaires. - Exige une température très élevée.
Reformage à sec	<ul style="list-style-type: none"> - Représente une alternative au réchauffement climatique, car ces deux réactifs (CH₄ et CO₂) sont les principaux polluants. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requier des températures plus élevées. - S'accompagne de plusieurs réactions secondaires.

Le vaporeformage est le procédé dominant en raison des facteurs suivants :

- Requiert le meilleur rapport CO/H₂ en fonction de son utilisation.
- Sa technologie est hautement maîtrisée.
- Ses conditions opérationnelles sont aisément manipulables.
- Offre une flexibilité dans le choix de la matière première et dans l'intégration de la chaleur.
- Il s'avère être le procédé le plus économique.

Chapitre II : Présentation du complexe CP1/Z

Introduction :

Ce chapitre se concentre sur la présentation du seul complexe de production de méthanol en Algérie, à savoir le complexe CP1Z d'Arzew, en commençant par son historique, sa situation géographique, son aspect administratif et sa capacité de production, tout en mettant en lumière sur la description du procédé de fabrication du méthanol.

I.5 Historique :

Dans le cadre de la stratégie nationale d'industrialisation et du partenariat avec la société italienne SLR, la Société nationale SONATRACH a initié en 1969 la création de la société mixte ALMER. Son premier projet fut la conception du complexe Méthanol et Résines Synthétiques.

Le 10 septembre 1970, ALMER conclut un accord avec la société HUMPHREYS et GLASEGOW pour la construction de l'unité Méthanol, dont les travaux débutent en février 1971. [19]

En novembre 1971, ALMER est dissoute et la SONATRACH reprend la gestion du projet. Elle signe alors deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT pour la construction des unités de production de résine.

Les utilités du complexe sont opérationnelles en 1975, la production de méthanol démarre en 1976, suivie par celle des Résines synthétiques en 1977. L'inauguration officielle du complexe a eu lieu le 24 février 1978, sous la présidence du défunt Houari Boumediene.

I.6 Situation géographique :

Situé sur le plateau de Mohgoun à Arzew, le complexe de méthanol et de résines synthétiques s'étend sur 27 hectares. Il est localisé au nord de la raffinerie, à une distance de deux kilomètres de la ville, accessible via la route nationale reliant Oran à Mostaganem, passant par Arzew.



Figure 0.1 : Situation géographique du complexe CP-1Z [19]

I.7 Organisation du complexe CP1/Z :

Le complexe se compose d'une direction, trois (03) sous-direction et de onze départements.

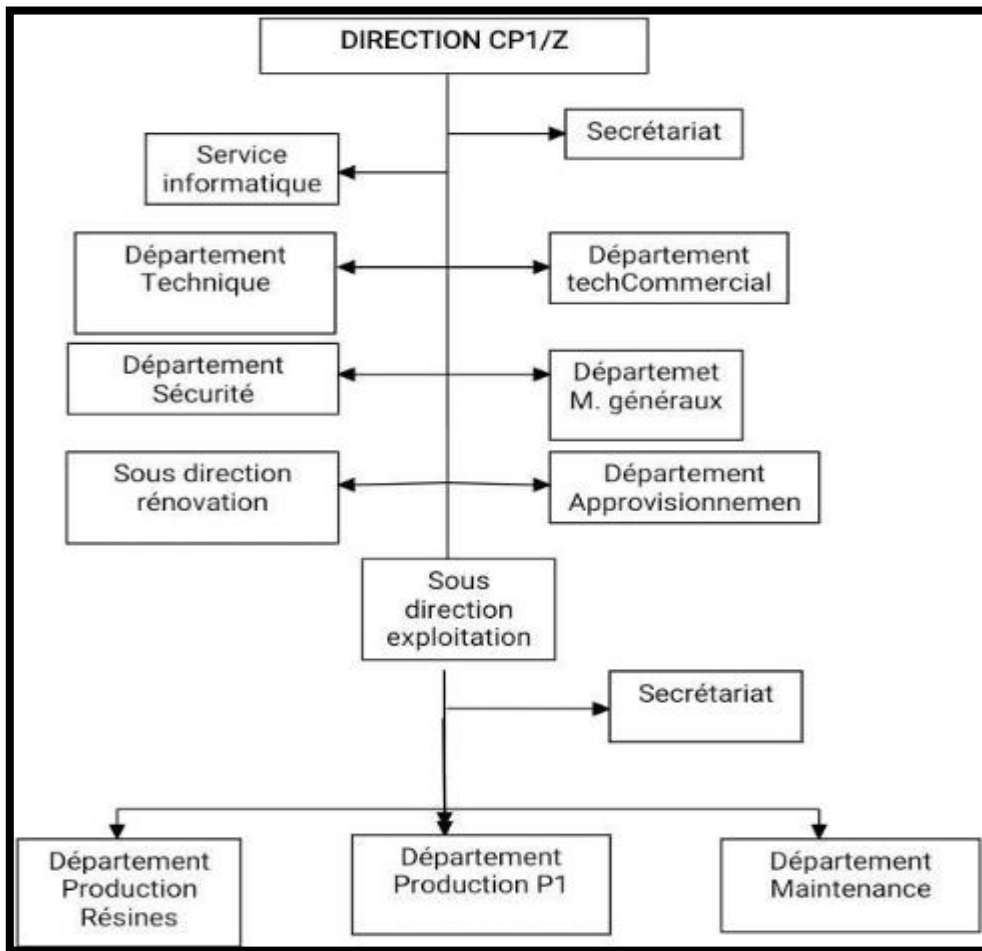


Figure 0.2 : L'organigramme du complexe CP1Z.

I.7.1 Description des départements :

I.7.1.1 Département Sécurité :

Ce département vise à garantir la sécurité du personnel et à prévenir tout risque d'incendie ou d'accidents pouvant mettre en danger la vie du personnel ou endommager les installations de production.

I.7.1.2 Département Personnel & Moyens Généraux (PMG) :

Ce département est responsable du suivi et du pointage du personnel, de l'établissement des différentes décisions, de la préparation de la paie, de l'accueil et du recrutement, ainsi que du transport du personnel et de la restauration.

I.7.1.3 Département Administration/Social (ADM/SOC) :

Chargé du suivi de la gestion du personnel en ce qui concerne les prestations.

I.7.1.4 Département Développement et Ressources Humaines (DRH) :

Ce département est chargé de la sélection et du recrutement, de la planification des effectifs, de la formation et du perfectionnement du personnel, ainsi que du suivi des carrières.

I.7.1.5 Département Finances et Juridique (F) :

Responsable du suivi des opérations financières et juridiques du complexe.

I.7.1.6 Département Résine :

Chargé du procédé de production de toutes sortes de résines synthétiques.

I.7.1.7 Département Technico-Commerciale (TC) :

Responsable de l'élaboration des plans annuels de production, de la promotion, de la vente et de la distribution des produits finis en fonction des besoins du marché national et international.

I.7.1.8 Département Maintenance (G) :

Ce département assure la maintenance du patrimoine immobilier afin de favoriser la productivité et d'éviter les pannes, contribuant ainsi à la prévention systématique.

I.7.1.9 Département Approvisionnement (A) :

Chargé d'assurer la disponibilité des pièces de rechange et des produits nécessaires au bon fonctionnement de l'unité.

I.7.1.10 Département Technique :

Ce département contribue à atteindre les objectifs de production en assurant la pérennité des unités.

I.7.1.11 Département Production :

Relié directement à la sous-direction exploitation, ce département est principalement responsable de la production du Méthanol, englobant les services Méthanol et Utilité.

I.8 La capacité de production :

Le complexe CP1Z est chargé de toutes les étapes de transformation des hydrocarbures liquides ou gazeux et de leurs dérivés afin de produire des produits pétrochimiques fondamentaux ainsi que des produits finis destinés à la vente tant sur le marché national qu'à l'étranger. Il est composé de huit unités de production destinées à la fabrication des produits Thermodurcissable à base d'urée, de formol, de phénol, et de méthanol. [19]

Tableau 0.1 : Capacité des différentes unités au niveau du complexe CP1/Z. [19]

Produits	Appellation abrégée	Capacité (Tonnes/an)
Méthanol grade A	MeOH	100 000
Formaldéhyde/formurée	F36 +UF80	20 000 + 12 000
Résines phénoliques Liquides (pour mousses et lamifie)	RPHHL et RPM	3 400 (En arrêt)
Résines phénoliques Liquides poudres à Mouler	RPHPM	2 500 (En arrêt)
Résines mélaniques	RM	1 000 (En arrêt)
Résines uréiques Liquides L10	RULL10	10 000
Résines uréiques Atomisées	RUA	2 600 (En arrêt)
Résines uréiques poudres à mouler	RUPM	2 500 (En arrêt)

Le schéma suivant montre la répartition des différentes unités et les lieux d'implantation des équipements :

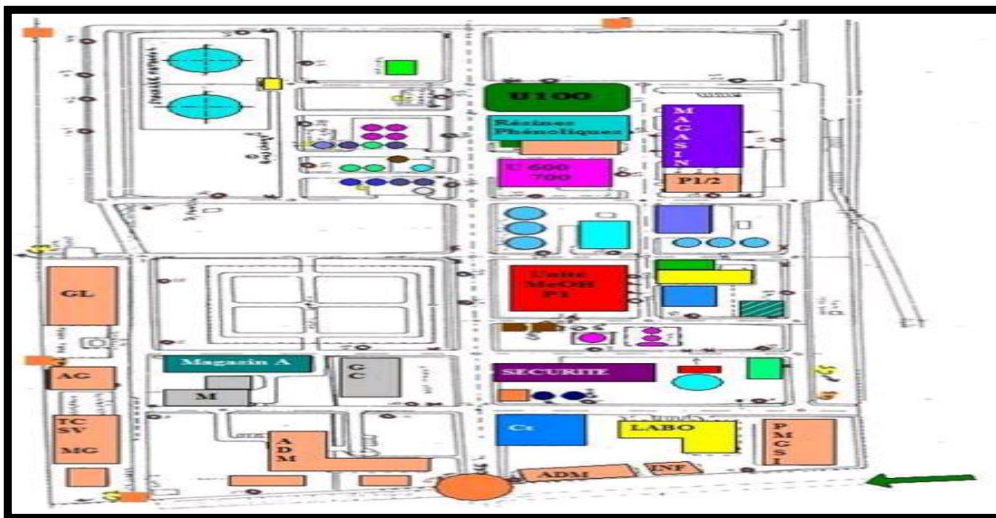


Figure 0.3 : Schéma du complexe CP-1Z [19]

I.9 Description du procédé de fabrication du méthanol :

La production de méthanol à partir de gaz naturel dans l'unité de méthanol du complexe CP1Z passe par sept sections successives.

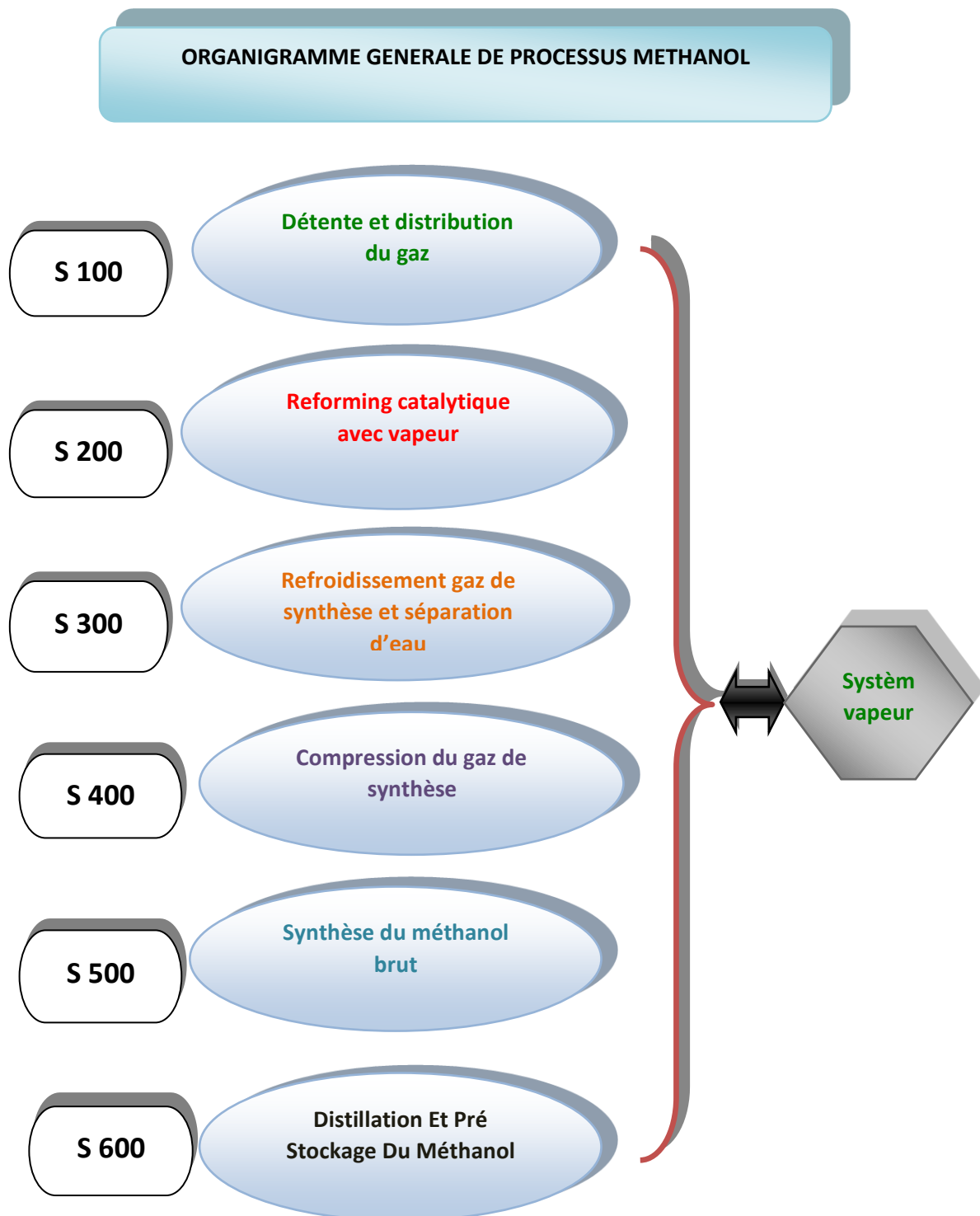


Figure 0.4 : Organigramme général du processus de fabrication du méthanol.

I.9.1 Section 100 : Détente et distribution GN

D'abord le gaz qui vient de HASSI R'MEL passant par RTO avec une pression de 33 bars à la température ambiante, le GN est détendu à une pression régulée d'environ 29 bars par la vanne automatique PICV 101. Le gaz est ensuite envoyé vers le séparateur (V106) pour que toutes traces des hydrocarbures liquides seront séparées. Le gaz naturel sortant du V106 est réparti et utilisé comme suit :

- Gaz procès (GP) : vers le four (F201) à 25,5 bars, contrôlé par (PICV105).
- Gaz combustible (GC) : vers (F201) à 8 bars, la pression est contrôlée par (PICV103), et le débit de gaz des brûleurs du four 201 par (FRCV103).
- Gaz brûleurs auxiliaires : alimente le four (F205) à 3,4 bars contrôlé par (PICV102).
- Gaz pour les pilotes et blinking : envoyé vers le back de pré stockage (T651A) et le back sous-terrain (T603), à 1,3 bars contrôlé par (PICV104).

Cette étape est suivie par une désulfuration où le gaz passe par le désulfureur V105, où un lit d'absorbant à base d'oxyde de zinc ZnO élimine tout résidu de sulfure d'hydrogène H₂S, susceptible de contaminer le catalyseur NiO du four. Il est primordial que la concentration en soufre dans le gaz naturel reste en deçà de 0,5 ppm. Actuellement, le désulfureur est contourné car le gaz naturel provenant du RTO ne contient pratiquement pas de soufre (quantité négligeable). [19]

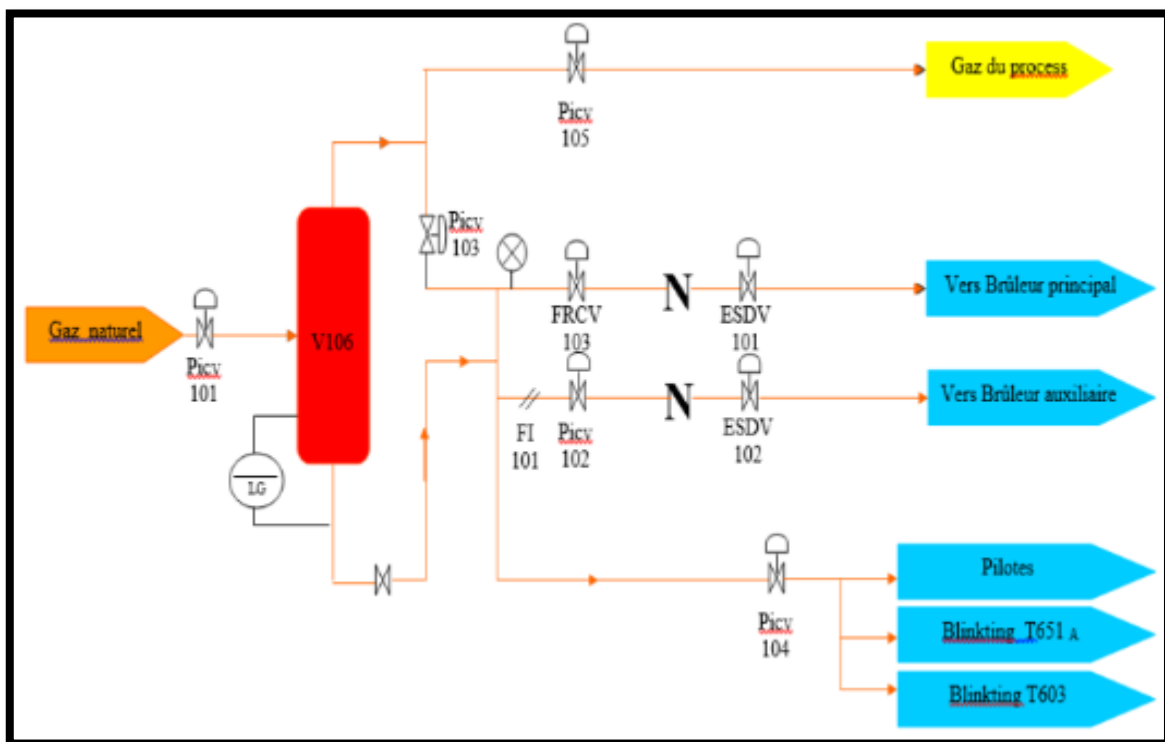
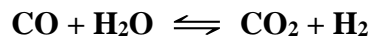
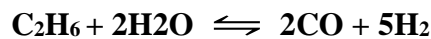
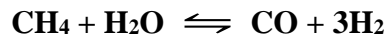


Figure 0.5 : Schéma de la section 100.

I.9.2 Section 200 : Steam Reforming [19]

Le procédé reforming est important dans le processus de production du méthanol, permettant d'obtenir le gaz de synthèse. Le gaz de procédé provenant de la section 100 est chauffé préalablement dans le F204 à l'aide des fumées, atteignant une température de 360°C. Il se mêle ensuite à la vapeur d'eau avant de s'acheminer vers le four (F201). Ce dernier est équipé de 60 brûleurs et de 168 tubes remplis de catalyseur à base de nickel ("Ni"), qui permet de réduire l'énergie d'activation, favorisant ainsi l'accélération de la réaction du processus. À la sortie du four, un gaz de synthèse est obtenu, composé de CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ et H₂O, à une température de T = 800°C et sous une pression de 19 à 20 bars. Les équations suivantes illustrent les réactions typiques qui se produisent :



I.9.2.1 Remarque :

Lorsque le rapport entre la vapeur et les atomes de carbone est diminué à son minimum, le carbone se dépose sur le catalyseur de reforming, entraînant des dommages irréversibles.

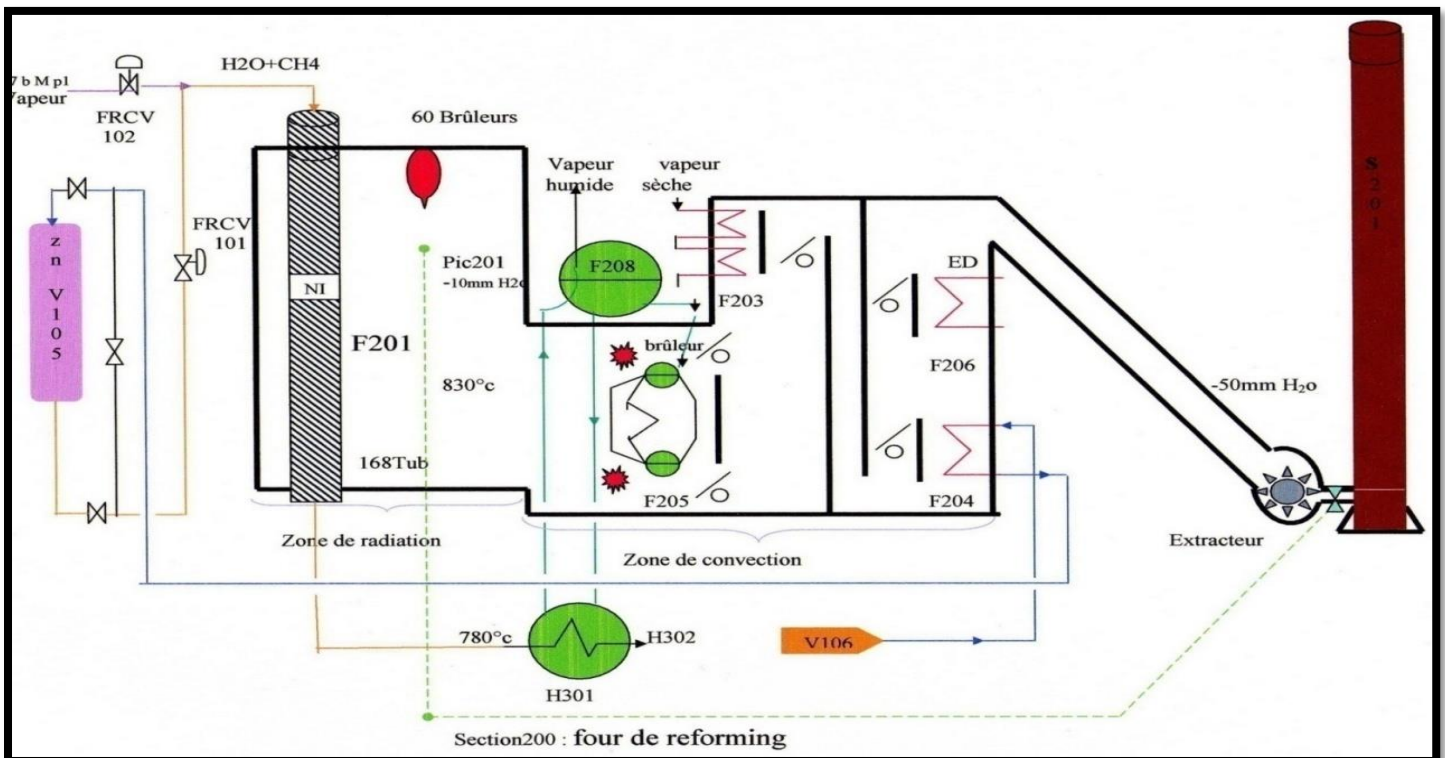


Figure 0.6 : Schéma de la section 200.

I.9.3 Section 300 : Refroidissement du gaz de synthèse et séparation d'eau ^[19]

Le gaz de synthèse chaud provenant du four de reformage est progressivement refroidi jusqu'à atteindre 40 °C avant la compression. Ce processus de refroidissement comprend plusieurs étapes :

- ❖ Initialement, le gaz chaud est refroidi à 375 °C dans une chaudière (H301).
- ❖ Ensuite, il est abaissé à 157 °C dans un échangeur (H302) avant de passer dans le séparateur (V303) pour la récupération des condensats.
- ❖ Le gaz est dirigé vers le rebouilleur (H610) où sa température est réduite à 142 °C.
- ❖ Puis il passe par le séparateur (V605) pour éliminer l'eau.
- ❖ Ensuite, il est acheminé vers l'échangeur (H303) où sa température est abaissée à environ 126 °C, avant de passer par le (H304) où il est refroidi à 40 °C.
- ❖ Enfin, le gaz passe par le séparateur (V302) pour éliminer les dernières gouttes d'eau et les et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats.

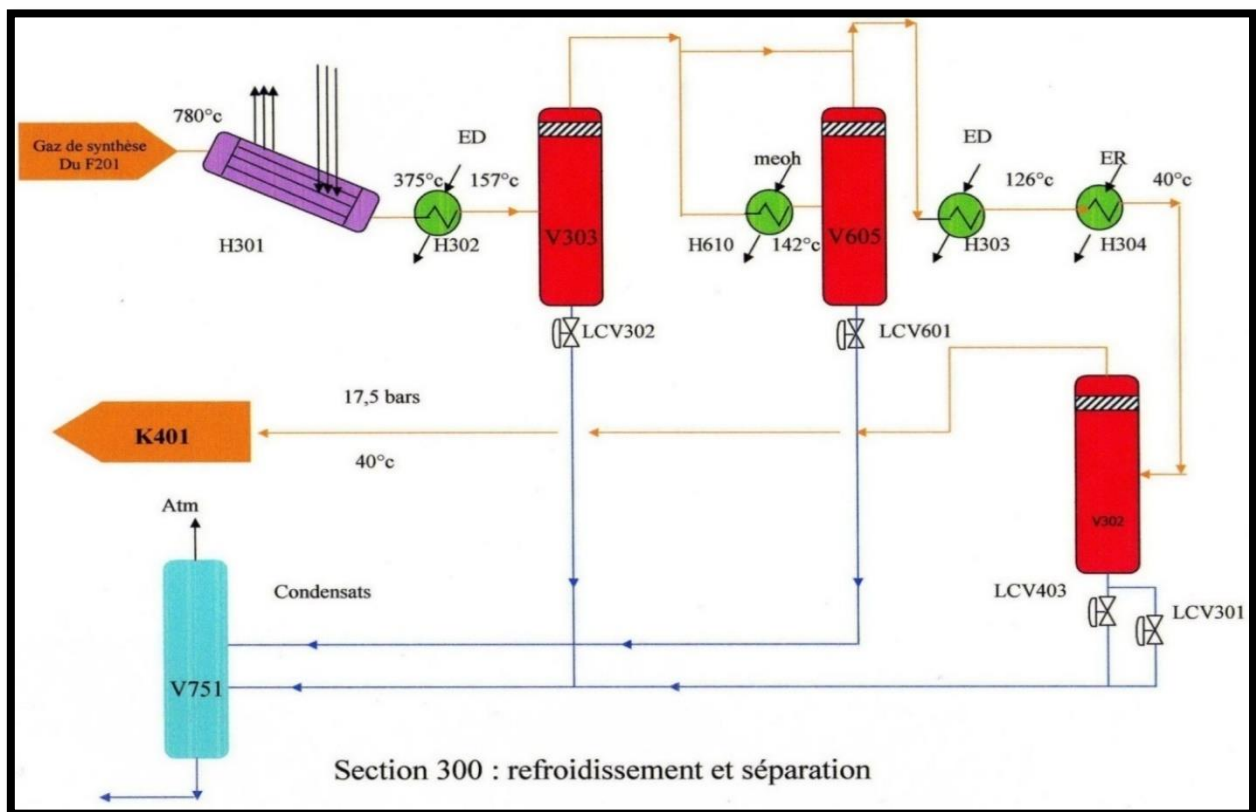


Figure 0.7 : Schéma de la section 300.

I.9.4 Section 400 : Compression du gaz de synthèse [19]

Le gaz de synthèse, provenant du séparateur (V302), est dirigé vers le compresseur (K401) à une pression de 17 bars et une température de 40°C. Il subira une compression à deux étages, basse pression (BP) et haute pression (HP), pour atteindre 50 bars. Ce compresseur est entraîné directement par une turbine (Q401) fonctionnant à une pression de vapeur de 80 bars.

Après la compression, le gaz sortant du compresseur (K401) est mélangé avec le gaz recyclé provenant du séparateur (V502) du méthanol brut, à une température de 40°C. Ce mélange est ensuite dirigé vers une recirculation (K402) où il est comprimé à une pression de 52 bars et une température de 77°C.

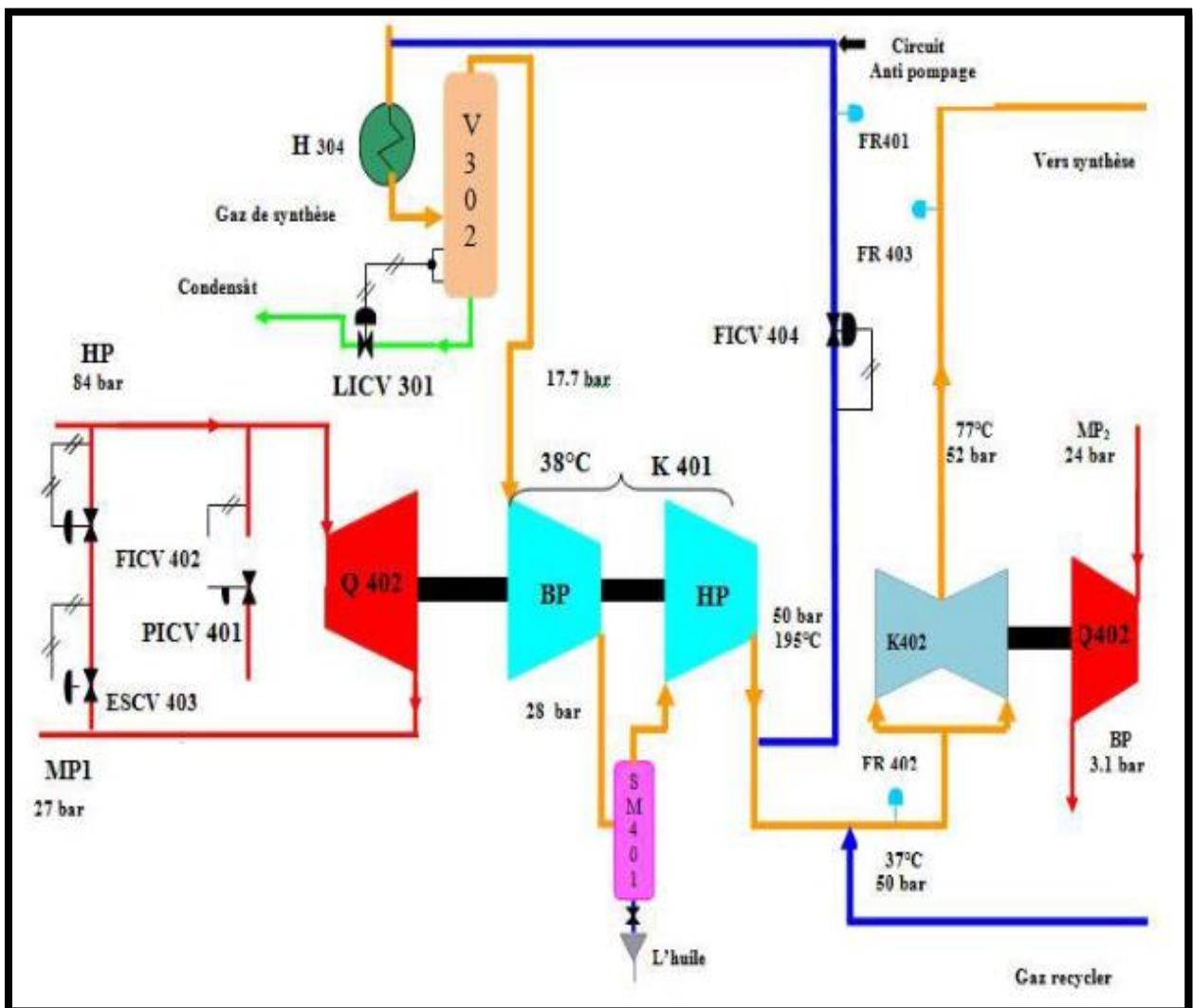
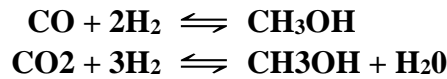


Figure 0.8 : Schéma de la section 400.

I.9.5 Section 500 : synthèse du méthanol ^[19]

Le gaz provenant du compresseur de recirculation (K402) est dirigé vers l'échangeur (H501), où il est chauffé à 208°C par le gaz sortant du réacteur (V501) à 270°C. Ce dernier est ensuite refroidi à 140°C. Le gaz de processus est ensuite acheminé vers le réchauffeur (H503), où il atteint une température de 245°C. Après cela, le gaz à 53,7 bars entre dans un réacteur adiabatique (V501) contenant 4 lits de catalyseur à base d'oxyde de cuivre, maintenus à 220°C, favorisant les réactions de formation du méthanol :



On obtient un taux de réaction suffisant pour produire environ 3% de méthanol gazeux, qui est dirigé vers le condenseur (H502), où il est refroidi à 40°C, condensant une grande partie du méthanol gazeux en liquide.

Le mélange gaz/méthanol brut passe ensuite dans le séparateur (V502), où le gaz est séparé. Ce gaz est divisé en quatre gaz : gaz de purge, gaz de process, gaz d'étanchéité, et gaz recyclé ver K402.

Le méthanol provenant du séparateur (V502) est dirigé vers le séparateur (V503) pour être débarrassé du gaz de flash qui se mélange au le gaz de purge. Le méthanol brut ainsi obtenu (contenant 20% d'eau et 80% de méthanol) est stocké dans le bac de pré-stockage T651.

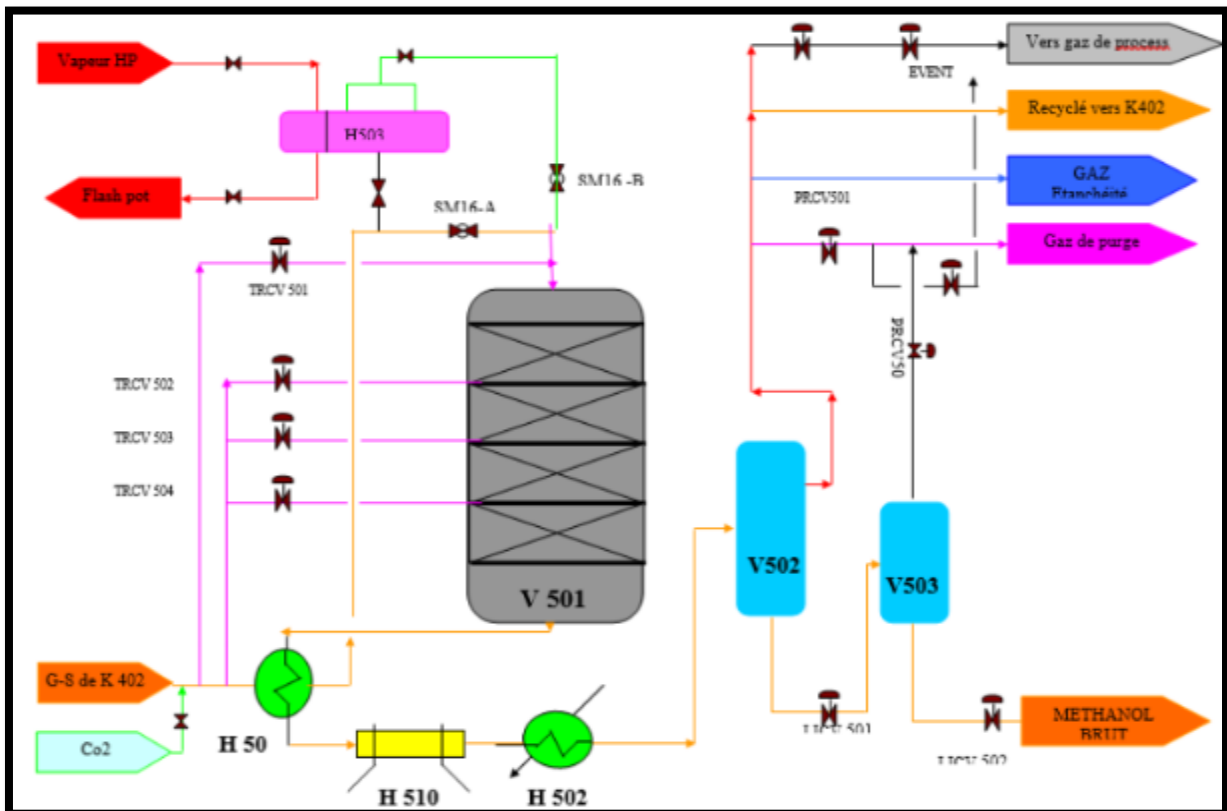


Figure 0.9 : Schéma de section 500.

I.9.6 Section 600 : Distillation du méthanol brut ^[19]

Dans cette section deux colonnes de distillation sont utilisées afin de produire le méthanol raffiné qui répond aux spécifications : la première est destinée à éliminer les produits légers, tandis que la deuxième vise à éliminer les produits lourds.

I.9.6.1 Élimination des produits légers (colonne V601) :

Dans cette première étape de distillation, le processus est mis en place dans une colonne spécialement conçue avec quarante-huit plateaux tamisés, chacun équipé de points de prélèvement et de puits thermométriques régulièrement répartis. L'objectif principal est d'éliminer les gaz indésirables dissous dans le méthanol brut, tels que le CO₂, le CO, le H₂, le CH₄ et le N₂.

La pompe P651 aspire le méthanol brut depuis le réservoir T651/C et le dirige vers le sommet de la colonne. L'introduction du flux d'alimentation se fait de manière stratégique entre les 32e, 36e et 40e plateaux. Avant cela, ce flux est préchauffé dans l'échangeur de produit d'alimentation/produit de tête H601, où une partie de la vapeur des produits de tête de la colonne V601 est condensée pour augmenter la température de l'alimentation.

Au sommet de la colonne, la vapeur de tête, chargée en impuretés issues des gaz résiduels, est soumise à une légère purge pour éliminer ces contaminants. La majeure partie de la vapeur est ensuite condensée de manière successive dans les échangeurs H601 et H602.

La fraction non condensée, après avoir été refroidie dans l'aérocondenseur final H603, est évacuée par purge dans le ballon de reflux V603. Les condensats produits dans chaque unité sont collectés et purgés séparément dans le ballon de reflux V603.

I.9.6.2 Élimination des produits lourds (colonne V602)

Le résidu de première distillation, est acheminé depuis la base de la première colonne vers la partie inférieure de la deuxième colonne, V602. Cette dernière est dédiée à l'élimination de l'eau et des produits résiduels organiques. Le fonctionnement optimal exige le maintien des pressions au sommet et au fond de la tour respectivement à 1,53 et 1,95 bars. Le produit récupéré en tête de colonne, régulé par la vanne PRCV603, est refroidi dans l'aérocondenseur H605A/B, et le liquide ainsi obtenu est collecté dans le ballon de reflux V604. Il est ensuite aspiré par la pompe P605 pour être réintroduit dans la colonne V602 en tant que reflux.

Le méthanol raffiné est extrait des plateaux 59 et 55 de la colonne, puis dirigé vers l'échangeur H607 pour être refroidi à 35°C avant d'être stocké dans les réservoirs T651A/B.

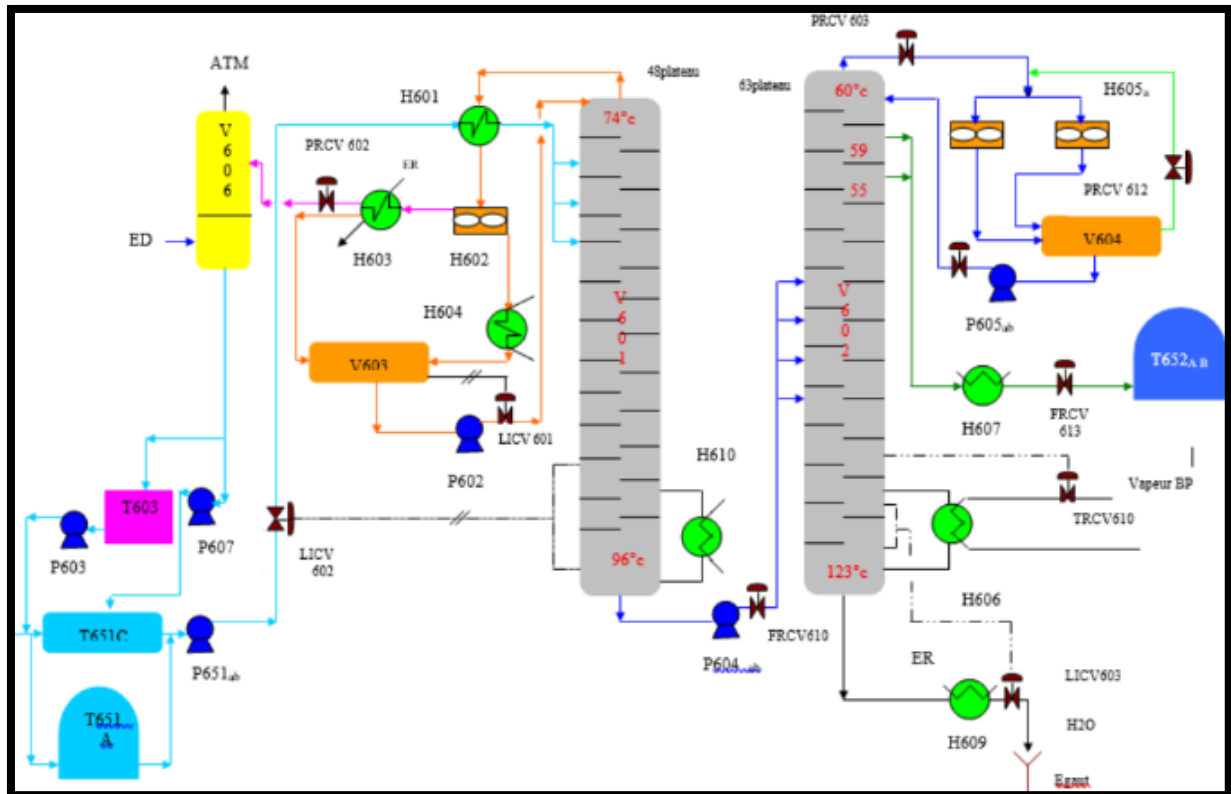


Figure 0.10 : Schéma de section 600.

I.9.7 Section 700 : Synthèse de vapeur [19]

L'unité de production de méthanol est conçue de manière ingénieuse pour maximiser la récupération de chaleur perdue. Cette récupération est principalement réalisée dans les équipements de production de vapeur, situés dans la section de refroidissement du gaz de synthèse. Grâce à cette approche, une grande partie de l'énergie thermique est récupérée pour alimenter les turbines à vapeur, ce qui permet d'économiser considérablement l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement des équipements essentiels tels que le compresseur, le recycleur, l'extracteur, les turbopompes, l'alimentation F208, ainsi que les systèmes de lubrification et d'étanchéité du compresseur. De plus, cette récupération de chaleur est essentielle pour la production de la vapeur requise dans le processus de reformage.

Trois niveaux de pression de vapeur sont utilisés :

- ❖ La vapeur haute pression (HP) est produite à 87 bars dans le F208.
- ❖ La vapeur moyenne pression (MP) est fournie au four de reforming à 29 bars.
- ❖ La vapeur basse pression (BP) est fournie aux rebouilleurs de l'unité de distillation à 4 bars.

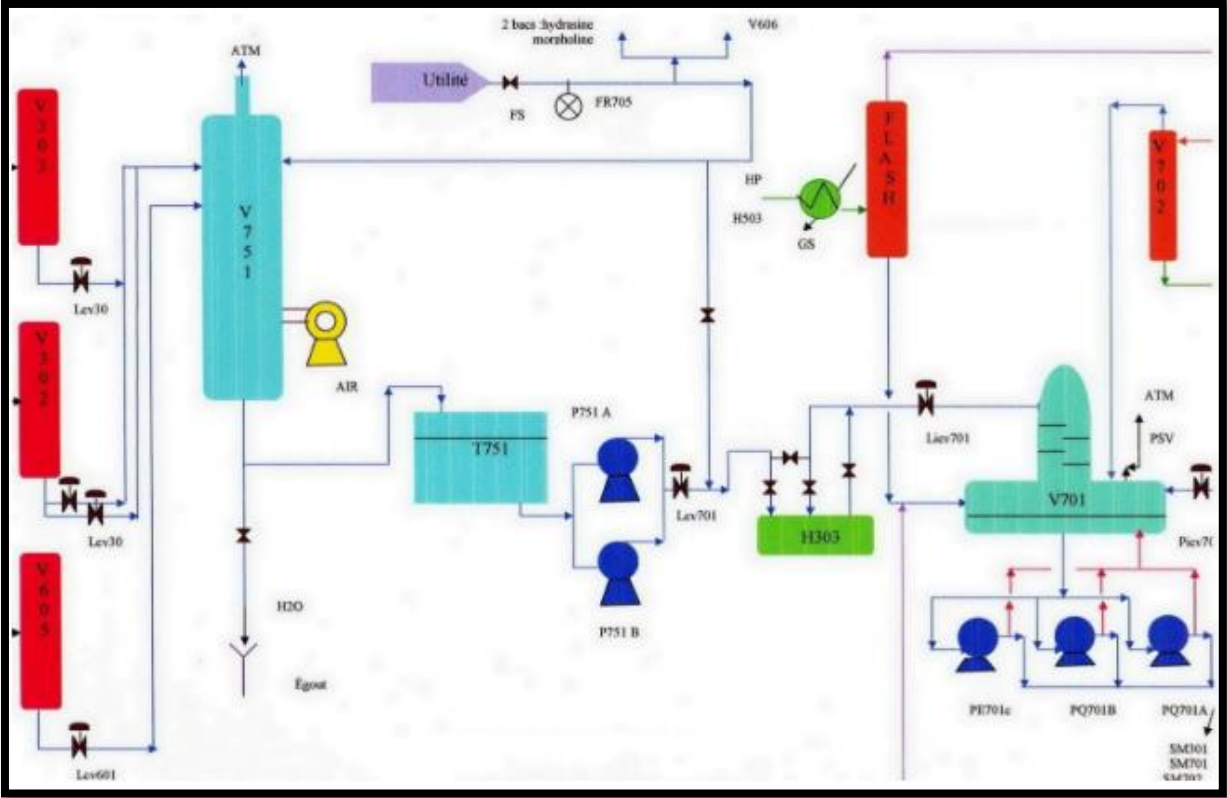


Figure 0.11 : Schéma de section 700.

Chapitre III : Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol

Introduction :

Le méthanol, considéré comme l'alcool le plus simple, est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique, qui est connu sous alcool méthylique, carbinol, alcool de bois, naphte de bois, ou esprit de bois.

Plus de 90 % des unités de production utilisent du gaz naturel comme matière première, en raison de son coût avantageux. Plusieurs procédés sont utilisés pour sa production, notamment à partir de gaz naturel, de charbon, de biomasse et de dioxyde de carbone, chacun présentant des avantages et des inconvénients. Le choix du procédé dépend de facteurs tels que le coût et la disponibilité de la matière première, l'efficacité du procédé et les exigences environnementales.

Les catalyseurs et les paramètres opératoires comme la température, la pression et le rapport molaire influent grandement sur le rendement du processus de production de méthanol. En raison de sa réactivité élevée, le méthanol est utilisé comme solvant, matière première pour la synthèse organique, et dans la production de divers produits chimiques tels que le formaldéhyde, les esters méthyliques, le diméthyltériphtalate (DMT), la méthylamine, le chlorométhane, le méthacrylate de méthyle (MAM) et l'acide acétique via le procédé Monsanto de synthèse par carbonylation.

Au fil des années, le méthanol est devenu une matière première pour diverses applications, notamment la synthèse microbiologique de l'albumine et la production d'additifs MTBE pour les carburants moteur. En 1992, la capacité mondiale de production de méthanol atteignait 21,239 millions de tonnes, dont 2,920 millions de tonnes en Europe. En 1996, la capacité mondiale était de 25 millions de tonnes, METANEX étant le premier producteur avec une capacité de 4,5 millions de tonnes. Depuis 1997, la demande annuelle moyenne en méthanol a augmenté d'environ 3,5 % par an, atteignant environ 29 millions de tonnes en 2002. [20]

Ce chapitre examine divers aspects du méthanol, notamment ses caractéristiques générales, la cinétique de sa synthèse, les différents procédés de production, l'impact des paramètres opératoires sur son rendement et les catalyseurs utilisés. De plus, il aborde les différentes voies d'utilisation et de valorisation du méthanol.

I.10 Généralités sur le méthanol :

I.10.1 Définition :

Le méthanol est un composé chimique de formule CH_3OH (parfois abrégé en MeOH). À température ambiante, il se présente sous forme d'un liquide clair, incolore, volatil, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu dégoutante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. Son point d'ébullition est de 65°C .

La production de méthanol repose principalement sur l'utilisation de gaz de synthèse, dont plus de 90% des unités de production utilisent le gaz naturel comme matière première en raison de son coût compétitif.

En tant que produit phare de la synthèse organique, le méthanol est hautement réactif, permettant la production de divers produits chimiques. Outre son utilisation comme solvant, il est essentiel en tant que matière première dans la synthèse organique, notamment pour la production de formaldéhyde par oxydation, où il représente jusqu'à 50% de la production totale.

De plus, il est utilisé en combinaison avec plusieurs acides organiques pour produire des esters méthyliques, tels que le méthyle acrylate. Comme il rentre aussi dans la production du Diméthyltériphtalate DMT, méthylamine, chlorométhane, méthacrylate de méthyle MAM et le procédé Monsanto de synthèse de l'acide acétique utilise le méthanol par carbonylation comme matière première. [20]

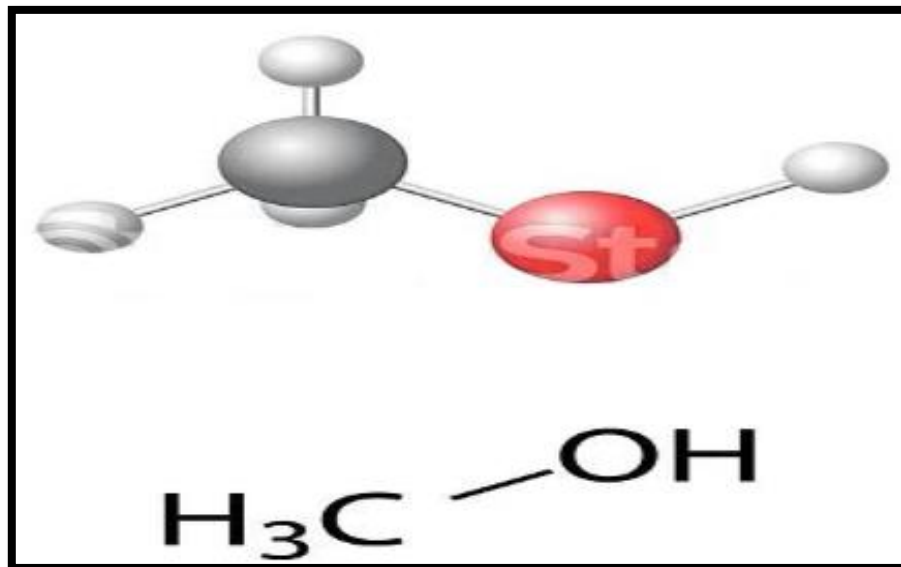


Figure 0.1 : Modèle moléculaire et chimique du méthanol.

I.10.2 Propriétés physiques et thermodynamiques :

Les propriétés physiques et thermodynamiques du méthanol sont présentées dans le tableau suivant, avec deux ensembles de valeurs : l'un en unités du Système International (SI) et l'autre en unités optionnelles. [21]

Tableau 0.1 : Propriétés physiques et thermodynamiques du méthanol. [21]

Propriétés	Valeur en SI	Valeur Alternative
Poids moléculaire	32,042 kg /kmol	32,042 g/mo
Densité de liquide	786,4 kg/m ³	0,7864 g/ml
Densité solide (110°c)	980 kg/ m ³	0,980 g/ml
Point de fusion (MP)	175,47k	-97,68°C
Chaleur de fusion à MP	3.205 kJ /mol	23,91cal/g
Température du point triple	175,6 k	97,6°C
Pression de point Triple	0,108 Pa	8,08 ×10 ⁴ torrs
Point d'ébullition (BP, 1 ATM)	337,85 k	64,70°C
Chaleur de vaporisation	25°c 37.43 kj /mol	0,2792 kcal/g
Température critique	512,6 k	239,4°c
Pression critique	8,10 MPa	79,9 ATM
Volume critique	0,118 m ³ /kmol	118 ml /mo
Densité critique	272 kg/m ³	0,272 g /ml
Enthalpie de formation (25°c, 1 atm) vapeur	201.1 kJ /mol	48,06 kcal /mol
Enthalpie de formation (25°c, 1 atm) liquide	239,0 kJ /mol	57.13 Kcal /mol
Énergie libre de formation (25°c, 1atm) vapeur	162.4 kJ /mol	38,82 kcal /mol
Énergie libre de formation (25 °C, 1atm) liquide	166.8 kJ/mol	39.87 kcal/mol
L'entropie (25 °C, 1atm) vapeur	239.7 J/mol/K	57.29 cal/mol/K

L'entropie (25 °C, 1 atm) liquide	127.2 J/mol/K	30.41 cal/mol/K
Capacité de chauffage (25 °C, 1 atm) vapeur	43.89 J/mol/K	10.49 cal/mol/°C
Capacité de chauffage (25 °C, 1 atm) liquide	81.17 J/mol/K	19.40 cal/mol °C
Capacité de chauffage solide (97,6 °C, 0,001torrs)	49.25 J/mol/K	11.77 cal/mol/ °C
Pression de vapeur (25 °C)	16.94 kPa	127 torrs
Indice de réfraction (25 °C)	1.3265	/
La conductivité électrique (25 °C)	1.05 x 10 ⁷ (ohm-m)	1.05 x 10 ⁷ (ohm-m)
La conductivité thermique (25 °C) vapeur	0.0157 w/m/K	0.0000375 cal/s/cm
La conductivité thermique (25 °C) liquide	0.203 w/m/K	0.000484 cal/s/cm
Viscosité (25 °C) vapeur	0.001196 mPa.s	0.00961 CP
Viscosité (25 °C) liquide	0,549 mPa.s	0.549 CP

I.10.3 Propriétés chimiques :

Le méthanol démontre une remarquable miscibilité avec l'eau à toutes les concentrations, et il forme des mélanges azéotropiques avec divers liquides tels que le chloroforme, l'acétone et le benzène.

Sous des conditions d'utilisation standard, le méthanol demeure chimiquement stable. En tant qu'alcool primaire, il affiche les caractéristiques générales de réactions telles que l'oxydation, la déshydrogénation, la déshydratation et l'estérification. Sa capacité réactive est notablement élevée en raison de la mobilité accrue de son groupe hydroxyle par rapport à d'autres alcools de sa série.

Une oxydation violente conduit à sa conversion en dioxyde de carbone et en eau, tandis qu'une oxydation plus modérée produit de l'aldéhyde formique puis de l'acide formique. Le méthanol peut réagir vigoureusement avec divers oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfochromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore, ainsi qu'avec des composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins engendre la formation de méthylates accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, et peut être particulièrement explosive. À l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium, la plupart des autres métaux montrent une insensibilité au méthanol. [21]

I.11 Cinétique de la synthèse du méthanol :

Pour établir un modèle cinétique équilibré pour la synthèse du méthanol et la réaction d'hydrolyse sur un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al₂O₃, nous nous appuyons sur un ensemble détaillé de réactions dérivées de données théoriques et expérimentales.

Les données expérimentales recueillies à des températures comprises entre 180 et 280°C, et à des pressions allant jusqu'à 51 bars, sont ensuite utilisées pour calibrer les paramètres du modèle.

Les étapes clés impliquées dans la conversion de CO/CO₂/H₂ en méthanol sur ce catalyseur sont désormais bien établies, avec de nombreuses propositions d'équations cinétiques.

En général, le mécanisme réactionnel repose sur trois réactions principales : l'hydrogénation de CO₂ et de CO, ainsi que la réaction d'hydrolyse (RWGS), telles que décrites ci-dessous, avec les constantes d'équilibre respectives K1*, K2* et K3* :



I.11.1 Cinétique de NATTA :

Auparavant, les modèles cinétiques étaient établis sur des catalyseurs à base de ZnO/Cr₂O₃ pour les procédés opérant à haute pression. Cependant, cette approche a été complètement abandonnée au profit de la technologie à basse pression.

Un exemple classique de ces premiers travaux est l'équation proposée par NATTA. [22]

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_2^*}{\left(A + B f_{\text{CO}} + C f_{\text{H}_2} + D f_{\text{CH}_3\text{OH}} \right)^3}$$

Où :

- f_i est la fugacité du composant i .
- A, B, C, et D sont des constantes estimées.

NATTA [23] avait supposé que seule l'hydrogénation du CO se produisait pour la production de méthanol, avec la réaction tri moléculaire du CO et de l'hydrogène moléculaire étant l'étape limitante de la vitesse.

I.11.2 Cinétique de *BAKEMEIER* :

Dans leurs travaux, *BAKEMEIER* et *al.* [23] ont noté une divergence entre leurs observations expérimentales sur le catalyseur ZnO/Cr₂O₃ et les prévisions de *NATTA*, en particulier lors de l'utilisation de charges riches en CO₂. Pour résoudre cette contradiction, ils ont introduit l'influence du CO₂ dans une équation de type isotherme de Langmuir. En supposant que la désorption du méthanol était le facteur limitant de la vitesse, les auteurs ont établi l'équation suivante :

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

Où A, E, m, n, D, et F ont été déterminés à partir des données expérimentales ;

- Pi : pression partielle.
- E : énergie d'activation.
- R : constante des gaz parfaits.

I.11.3 Cinétique de *LEONOV* :

La première modélisation de la cinétique de production de méthanol sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ a été réalisée par *LEONOV* et *al.* [24] Leur modèle s'est concentré sur l'utilisation du CO comme source de carbone pour la synthèse du méthanol, sans aborder l'impact du CO₂ dans le processus d'alimentation.

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

Tableau 0.2 : Conditions opératoires utilisées par *LEONOV*.

Type de réacteur	Adiabatique
Catalyseur	CuO - ZnO - Al ₂ O ₃
Température [K]	498 - 523
Pression [bar]	40 - 56

De plus, Andrew a employé un modèle d'équation puissant, intégrant une fonction supplémentaire Φ_{CO_2} , afin d'expliquer la présence d'un pic dans la conversion du carbone en méthanol lors de l'ajout de CO₂ à l'alimentation CO/H₂.

I.11.4 Cinétique de *KLIER* :

Les travaux de *KLIER* et *al.* [25] se démarquent par une approche plus détaillée, ne considérant pas exclusivement le CO comme unique source, mais principalement prédominante, de carbone pour la synthèse du méthanol.

Leur analyse expérimentale du rapport PCO/PCO₂, maintenu constant pour la pression totale et la concentration d'hydrogène, a révélé un pic dans la vitesse de synthèse. Ils ont attribué la diminution de la vitesse de réaction à un faible rapport PCO/PCO₂ et à une forte adsorption de CO₂, tandis qu'un rapport élevé entraîne une réduction excessive du catalyseur.

Le rapport entre le nombre de sites actifs oxydés et inactifs est exclusivement déterminé par le rapport PCO/PCO₂, par le biais du mécanisme redox caractérisé par la constante K_{redox} .

Ils ont également pris en compte une compétition d'adsorption entre le CO₂ et le CO ou l'H₂, intégrant une quantification empirique de l'hydrogénation directe du CO₂, aboutissant à l'équation suivante :

$$r_{CH_3OH} = K \frac{K_{redox}^3 \left(P_{CO_2} / P_{CO} \right)^3 \left(P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_2^* \right)}{\left[1 + K_{redox} \left(P_{CO_2} / P_{CO} \right) \right]^3 \left(F + K_{CO_2} P_{CO_2} \right)^n} + k' \left(P_{CO_2} - (1 / K_1^*) \left(P_{CH_3OH} P_{H_2O} / P_{H_2}^3 \right) \right)$$

- K : constante de vitesse de réaction

Tableau 0.3 : Conditions opératoires utilisées par *KLIER*.

Type de réacteur	Adiabatique
Catalyseur	CuO - ZnO
Température [K]	498 - 523
Pression [bar]	75
Flux (mol%)	CO : 0 – 30 CO ₂ : 0 – 30 H ₂ : 70

De plus, ces équations ont ensuite servi de fondement pour les travaux de *M C-N EIL* et *al.*, qui ont exploré le mécanisme de l'hydrogénation directe du CO₂ ainsi que le rôle du ZnO en tant que réserve d'hydrogène.

Malgré la complexité du modèle résultant, ces chercheurs n'ont pas réussi à démontrer un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et simulés par rapport à ceux déjà obtenus par *KLIER* et *al.* [26]

I.11.5 Cinétique de *VILLA* :

VILLA et al. [26] ont reconnu l'importance d'une modélisation complète et approfondie du système de synthèse du méthanol, ce qui inclut nécessairement une description de la réaction d'hydrolyse. Dans cette optique, ils ont supposé que seule l'hydrogénation du CO conduit à la formation de méthanol. Cette hypothèse a donc conduit à l'élaboration de l'ensemble d'équations de vitesses suivant :

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

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

Où :

- r_{CH_3OH} : vitesse de réaction de synthèse du méthanol
- r_{RWGS} : vitesse de réaction d'hydrolyse.

En outre, cette hypothèse suggère que la production de méthanol et l'hydrolyse se déroulent sur des sites distincts.

I.11.6 Cinétique de *GRAAF* :

GRAAF et al. [27] ont pris en compte trois réactions : deux réactions d'hydrogénation du CO et du CO₂ en plus de la réaction d'hydrolyse, s'inspirant du travail de *HERMAN* et al. [28]

Ils ont proposé un mécanisme reposant sur deux sites distincts : le premier site adsorbe le CO et le CO₂, tandis que le deuxième site adsorbe l'hydrogène et l'eau. La formation du méthanol à partir du CO et du CO₂ se produit par hydrogénation successive, tandis que la réaction d'hydrolyse se déroule séparément.

Ils ont supposé que les phénomènes d'adsorption et de désorption sont en équilibre. En prenant chaque étape élémentaire dans chacune des trois réactions globales comme vitesse déterminante tour à tour, ils ont identifié 48 modèles possibles. La discrimination statique leur a permis de sélectionner l'ensemble d'équations finales suivant [27,29] :

$$r_{CH_3OH,1} = \frac{K'_{ps,1c} K_{CO_2} \left[f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / \left(f_{H_2}^{3/2} K_1^* \right) \right]}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2} \right) f_{H_2O} \right]}$$

$$r_{CH_3OH,2} = \frac{K'_{ps,2c} K_{CO} \left[f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1/2} K_2^*) \right]}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2} \right) f_{H_2O} \right]}$$

$$r_{RWGS} = \frac{K'_{ps,3b} K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - f_{H_2O} f_{CO} K_3^* \right)}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2} \right) f_{H_2O} \right]}$$

Tableau 0.4 : Conditions opératoires utilisées par GRAFF.

Type de réacteur	Tubulaire
Catalyseur	CuO - ZnO - Al ₂ O ₃
Température [K]	483 – 523
Pression [bar]	15 – 50

Un travail parallèle mené par un groupe de chercheurs russes, dirigé par *ROZOVSKII* et *TEMKIN*. [29] a abouti au développement de plusieurs modèles cinétiques pour le catalyseur de type Cu/ZnO/Al₂O₃. Comme aucun des deux groupes n'a réussi à produire du méthanol à partir d'un mélange sec de CO et d'hydrogène, tous les modèles se concentrent sur l'hydrogénation directe du CO₂ en méthanol, avec la plupart expliquant également l'occurrence de la réaction d'hydrolyse.

MALINOVSKAYA et *al.* [30] ont comparé plusieurs de ces modèles en utilisant leurs propres données expérimentales et ont choisi l'ensemble d'équations suivant, initialement présenté par *MOCHALIN* et *al.* [30]:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 p_{CO_2} p_{H_2} \left(1 - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / (K_1^* p_{CO_2} p_{H_2}^3) \right)}{p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{CO_2} p_{H_2O} + K'' p_{H_2O}}$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_2 p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - p_{CO} p_{H_2O} K_3^* / (p_{CO_2} p_{H_2}) \right)}{p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{CO_2} p_{H_2O} + K'' p_{H_2O}}$$

Malheureusement, les auteurs n'ont pas développé le fond physique du modèle, comme ils n'ont pas mentionné les valeurs numériques des différents paramètres dans le modèle.

I.11.7 Cinétique de FROMENT et VANDEN BUSSCHE :

FROMENT et VANDEN BUSSCHE [30] ont développé un schéma détaillé de la conversion du gaz de synthèse sur un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al₂O₃, basé sur les travaux de CHINCHEN et *al.* Ainsi que sur ceux de ROZOVSKII. Ils ont considéré que le CO₂ est la principale source de carbone pour la production de méthanol. Une compréhension approfondie de ce système réactionnel nécessite également de prendre en compte la réaction d'hydrolyse, qui se déroule selon un mécanisme d'oxydoréduction.

Dans des conditions typiques d'industrie, les réactions d'hydrogénation du CO₂ pour produire du méthanol et celle d'hydrolyse se produisent exclusivement sur la phase cuivre du catalyseur.

L'adsorption dissociative de H₂ et de CO₂ se produit sur la partie active du cuivre. L'oxydation du CO₂ adsorbé sur le cuivre métallique est favorisée par la présence de surfaces oxygénées (O.s) ou d'espèces alcalines. Cette oxydation conduit à la formation de carbonates, qui sont ensuite rapidement hydrogénés pour former des bicarbonates, puis des formiates de cuivre, des formaldéhydes, des espèces méthoxy, et enfin du méthanol. L'étape déterminante de la vitesse est l'hydrogénation du formiate, qui est généralement l'étape intermédiaire la plus longue dans la synthèse du méthanol sur le cuivre.

Dans les deux étapes d'hydrogénation du CO₂ en méthanol, l'oxygène de surface (O.s) est libéré par les espèces telles que [HCO₃.2s, HCO₂.2s]. Cet oxygène est également hydrogéné par les atomes d'hydrogène disponibles, formant des groupes hydroxyles qui se désorbent relativement lentement. La réaction d'hydrolyse, illustrée à droite dans le schéma, se déroule selon un mécanisme d'oxydoréduction. Dans cet ensemble de réactions, l'adsorption dissociative du CO₂ est la vitesse limitante, comme démontré par NAKAMURA et *al.*, FUJITA et *al.*, et ERNST et *al.* [30]

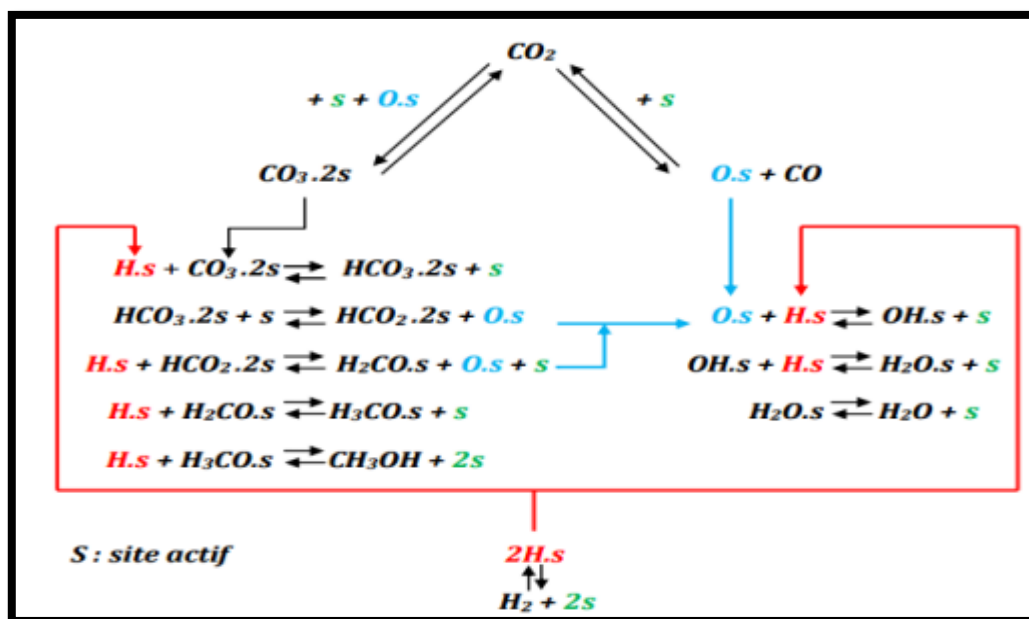


Figure 0.2 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol selon FROMENT et VANDEN BUSSCHE.

Le schéma montre les différentes étapes de réactions élémentaires à considérer.

Les constantes d'équilibre sont déterminées thermodynamiquement. Les valeurs ont été prises par *GRAAF et al* (1986) :

$$K(i) = A(i) \exp\left(\frac{B(i)}{R} \left(\frac{1}{T_{av}} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

- Dans lequel T_{av} égale 501.57K.

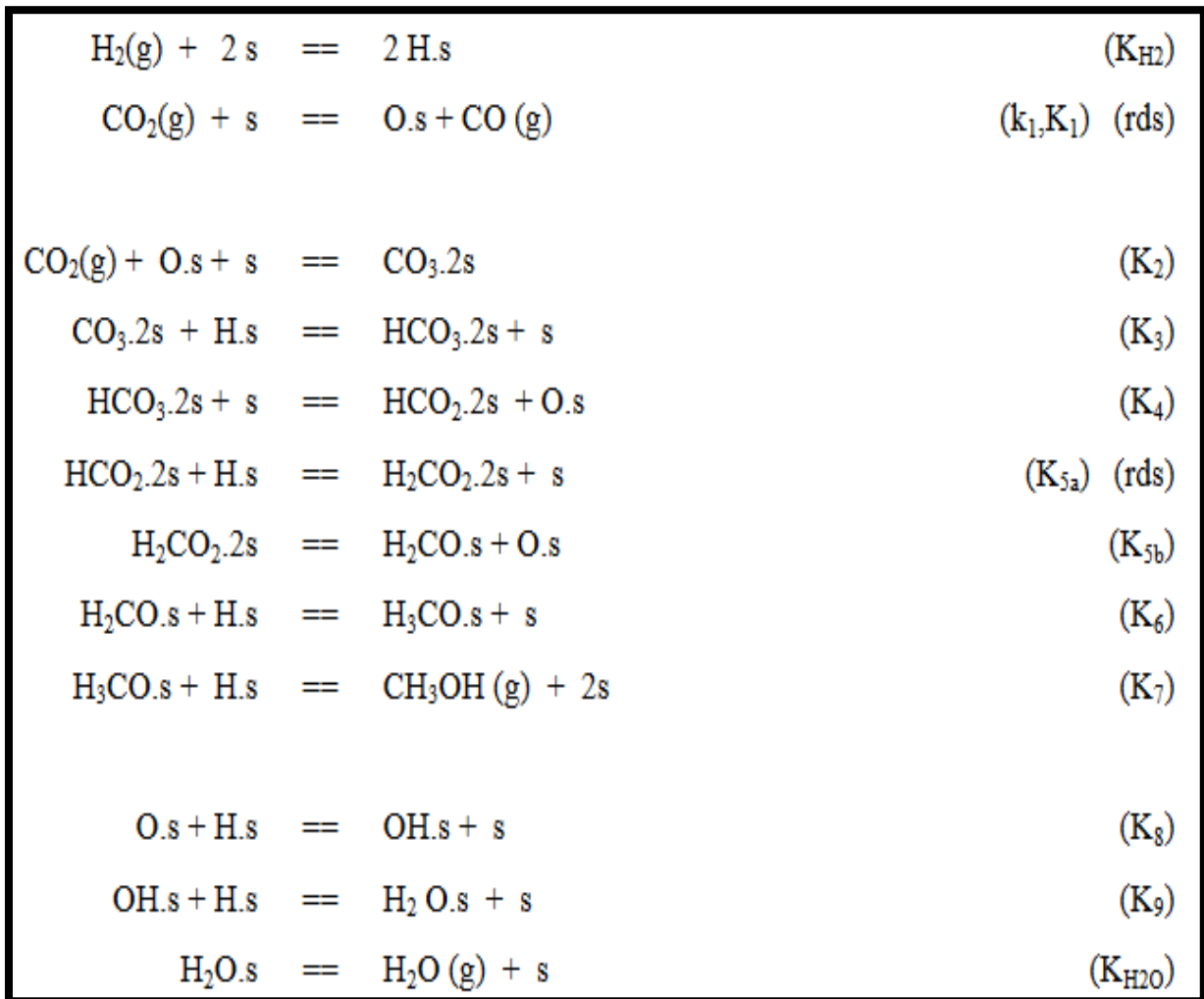


Figure 0.3 : Schéma réactionnel des étapes élémentaires de la réaction de synthèse de Méthanol et la réaction inverse d'hydrolyse.

La vitesse de production de méthanol ainsi que celle d'hydrolyse ont été déterminées par *FROMENT* et *VANDEN BUSSCHE*. Dans les équations suivantes, les pressions sont exprimées en bar et les vitesses de réactions en mol/Kg_{cat}/s.

$$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} P_{CO_2} P_{H_2} \left[1 - \left(\frac{1}{K_1^*} \right) \left(P_{H_2O} P_{CH_3OH} / P_{H_2}^3 P_{CO_2} \right) \right]}{\left(1 + \left(K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2} \right) \left(P_{H_2O} / P_{H_2} \right) + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \right)^3}$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 P_{CO_2} \left[1 - K_3^* \left(P_{H_2O} P_{CO} / P_{CO_2} P_{H_2} \right) \right]}{\left(1 + \left(K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2} \right) \left(P_{H_2O} / P_{H_2} \right) + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \right)^3}$$

Tableau 0.5 : Conditions opératoires utilisées par *FROMENT* et *VANDEN BUSSCHE*.

Type de réacteur	Tubulaire
Catalyseur	CuO - ZnO - Al ₂ O ₃
Température [K]	453 – 553
Pression [bar]	15 – 51
P _{CO2} /P _{CO}	0 – 4.1
Flux (mol%)	CO : 0 – 30
	CO2 : 0 – 30
	H2 : 70

Tableau 0.6 : Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon *FROMENT* et *VANDEN BUSSCHE*.

	A	B
K' ₁	1.22 e ¹⁰	-94765
K _{H2O}	6.62 e ⁻¹¹	124119
K* ₁	2.391 e ⁻¹³	98388
K* ₃	2.554 e ⁻¹¹	58705

I.12 Les différents procédés de production du méthanol :

Au niveau mondial, deux technologies sont employées pour la production de méthanol. Les distinctions entre ces trois méthodes résident dans les conditions de fonctionnement et les matériaux des catalyseurs utilisés :

1. Le procédé à haute pression (300 bars), qui a été abandonné en raison des coûts élevés de compression. [31]
2. Le procédé à basse pression (50-100 bars) est le plus répandu. Son catalyseur est également constitué de cuivre, de zinc et d'alumine. [31]

Les techniques de production de méthanol dites basse pression sont largement prédominantes, comme la technologie ICI (Grande-Bretagne) qui représente 61 % de la production mondiale. Ensuite, on trouve la technologie de Lurgi (Allemagne) avec 27 %, et celle de Mitsubishi Gas Chemical (Japon) avec 8 %. Toutes ces méthodes reposent sur l'utilisation de catalyseurs à base de cuivre. Leur différenciation réside dans la composition des catalyseurs ainsi que dans la conception des réacteurs.

I.12.1 Procédé ICI :

Ce procédé repose sur l'utilisation d'un réacteur adiabatique à lit catalytique. La dissipation de la chaleur de réaction est réalisée en injectant les réactifs froids à divers emplacements.

Initialement, le gaz de synthèse frais, comprimé et mélangé avec du gaz recyclé, est réchauffé par un échange thermique avec l'effluent du réacteur. Ensuite, environ 60 % du flux est dirigé vers le réacteur après un préchauffage supplémentaire également effectué par l'effluent du réacteur. Le reste est utilisé comme gaz extincteur pour atténuer la chaleur de la réaction. Les produits issus du réacteur sont refroidis par un échange thermique avec le gaz d'alimentation du réacteur et de l'eau pour la génération de vapeur à haute pression. Ensuite, ils sont refroidis davantage par un échangeur de chaleur air-frais où le méthanol et l'eau sont condensés. La séparation des phases gaz/liquide a lieu dans un ballon de flash sous pression. Le gaz est recyclé après une purge d'une petite quantité pour maintenir le niveau d'inertes dans la boucle dans les limites. La purification du méthanol se déroule en deux colonnes distinctes : la première élimine les gaz et autres impuretés légères, tandis que la seconde sépare le méthanol des autres alcools lourds. [31]

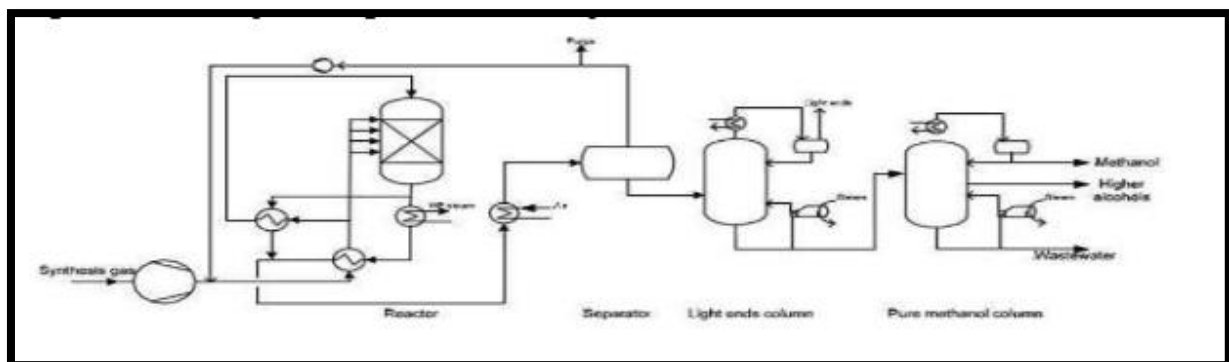


Figure 0.4 : Schéma de procédé ICI (basse pression).

I.12.2 Procédé de Lurgi :

Le processus développé par la société Lurgi pour la synthèse de méthanol se déroule dans un réacteur isotherme tubulaire, où la température varie généralement entre 240 et 265 degrés Celsius, sous une pression oscillante entre 40 et 60 bars. Pendant la synthèse, la chaleur produite est dissipée grâce à l'échange thermique avec de l'eau de chaudière circulant du côté de la calandre.

Avant d'être introduit dans les tubes du réacteur, le gaz de synthèse est préchauffé. Ces tubes, qui sont remplis de catalyseur, ont une longueur approximative. Bien que l'enveloppe du réacteur soit en acier ordinaire, les tubes doivent être résistants à l'hydrogène et à la formation de fer carbonyle, conformément aux exigences typiques des réacteurs de synthèse de méthanol. La pression de vapeur en fonctionnement normal est maintenue à 40 bars.

Les unités Lurgi sont conçues pour être très flexibles, pouvant fonctionner à des capacités comprises entre 15 et 100 % de leur capacité nominale. De plus, elles peuvent rapidement augmenter leur charge, cette augmentation dépendant de l'augmentation du débit de gaz de synthèse. Ces unités sont également peu encombrantes, étant donné qu'elles sont configurées avec des échangeurs thermiques où un solide froid est placé à l'intérieur des tubes, et où l'eau ou la vapeur circule à l'extérieur, sans aucune pièce mobile.

Le catalyseur peut avoir une durée de vie de 3 à 4 ans, et son remplacement est relativement rapide. Du point de vue énergétique, un réacteur Lurgi est optimisé pour la production de vapeur et s'intègre bien avec les fours de reformage. De plus, l'énergie nécessaire à la compression dans une unité Lurgi est limitée, en raison du faible rapport vapeur/carbone (entre 2,5 et 2,6). [31]

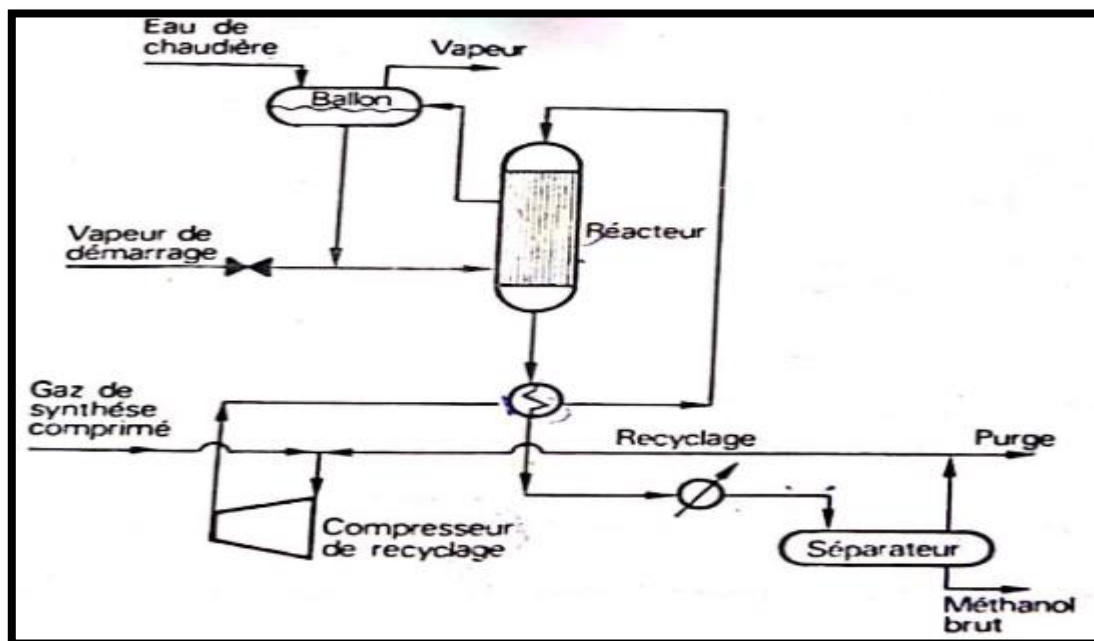


Figure 0.5 : Schéma de procédé de Lurgi (basse pression). [32]

I.12.3 Procédé MGC :

Mitsubishi Gas Chemical Company a mis au point un procédé de synthèse du méthanol basse pression. Le catalyseur utilisé est similaire à celui employé dans d'autres procédés, principalement composé de cuivre et de zinc, mais avec une concentration moindre de chrome.

Le réacteur adopte une configuration tubulaire à lits multiples et fonctionne à des températures comprises entre 200 et 280 °C, avec une plage de pression de 50 à 150 atm. Le contrôle de la température du lit catalytique est assuré par l'utilisation d'un concepteur de type quench, tandis qu'une partie de la chaleur de réaction est récupérée dans une chaudière intermédiaire.

La matière première subit d'abord un processus de désulfuration avant d'être introduite dans un reformeur à vapeur à 500 °C. Le flux de sortie du reformeur contient de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone à une température comprise entre 800 et 850 °C. Les gaz sont ensuite comprimés dans un compresseur centrifuge et mélangés avec le flux recyclé avant d'être introduits dans le convertisseur.

La chaleur générée pendant la réaction peut être dissipée de deux manières :

- En injectant des gaz froids directement entre les lits catalytiques
- En faisant circuler de l'eau bouillante à travers un réseau de tubes situés également entre les lits catalytiques pour produire de la vapeur.

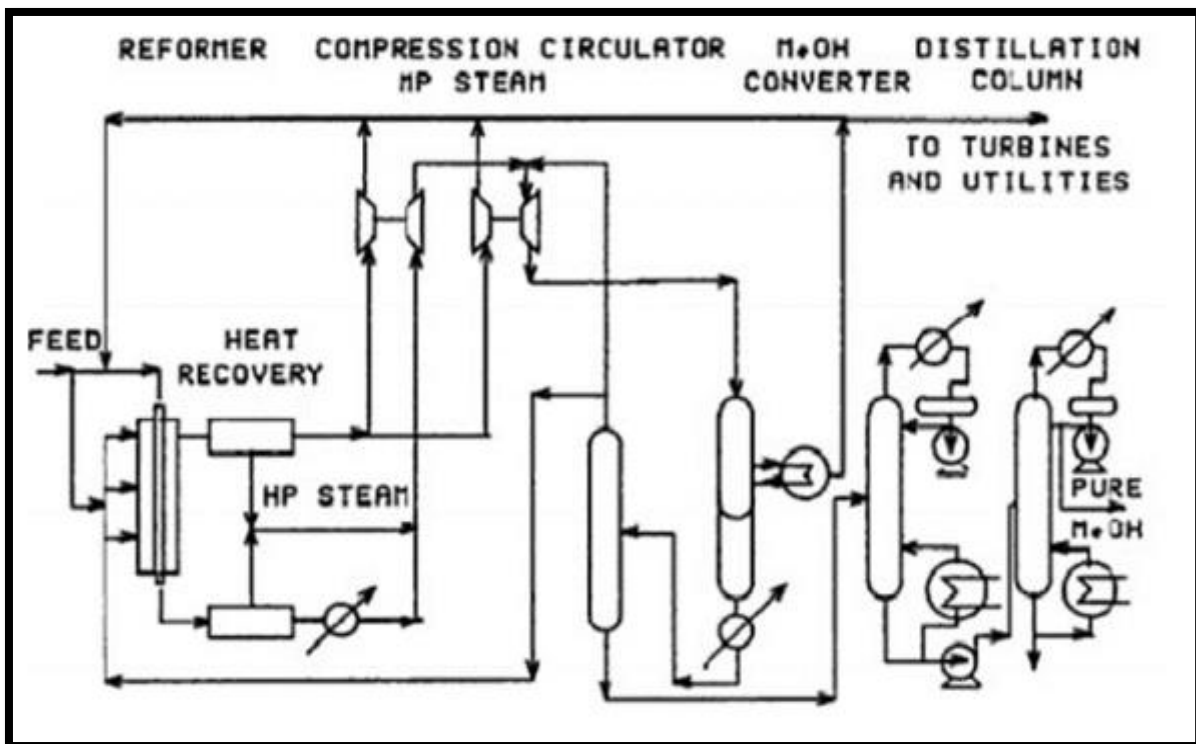


Figure 0.6 : Schéma de procédé MGC (basse pression). [32]

I.12.4 Procédé Ammonia- Casale :

Le procédé Ammonia Casale met en œuvre un réacteur de synthèse à plusieurs niveaux de catalyseur ; les ensembles modulaires de catalyseurs sont conçus pour être facilement interchangeables. Le flux de gaz est soigneusement régulé pour minimiser les pertes de charge et optimiser l'utilisation de l'espace de catalyseur disponible. Initialement, le flux de gaz est axial, puis devient radial avant de redevenir axial. Les parois de chaque couche de catalyseur sont perforées de manière à favoriser une distribution uniforme des gaz. Le transfert de chaleur résultant de la réaction est efficacement dissipé grâce à un système de génération de vapeur. Ce type de réacteur est particulièrement adapté aux installations de grande capacité nécessitant un débit de gaz élevé tout en maintenant des pertes de charge minimales. [31]

I.12.5 Procédé Haldor-Topsøe :

Dans les réacteurs de Topsøe, le matériel utilisé pour la synthèse du méthanol est conçu pour minimiser les pertes de charge, ce qui se traduit par des trajets d'écoulement plus courts. Généralement, le réacteur est composé de trois unités distinctes, chacune équipée d'une couronne de catalyseur. Le gaz froid monte le long de la paroi externe pour la refroidir, traverse ensuite les couches de catalyseur et redescend axialement à travers un tube central. Le processus de refroidissement entre deux unités successives est assuré par le préchauffage de l'eau de chaudière ou la génération de vapeur, qui est ensuite utilisée dans la distillation finale du méthanol. Topsøe utilise ses propres catalyseurs, présentés sous forme de granulés de petite taille et hautement réactifs. [31]

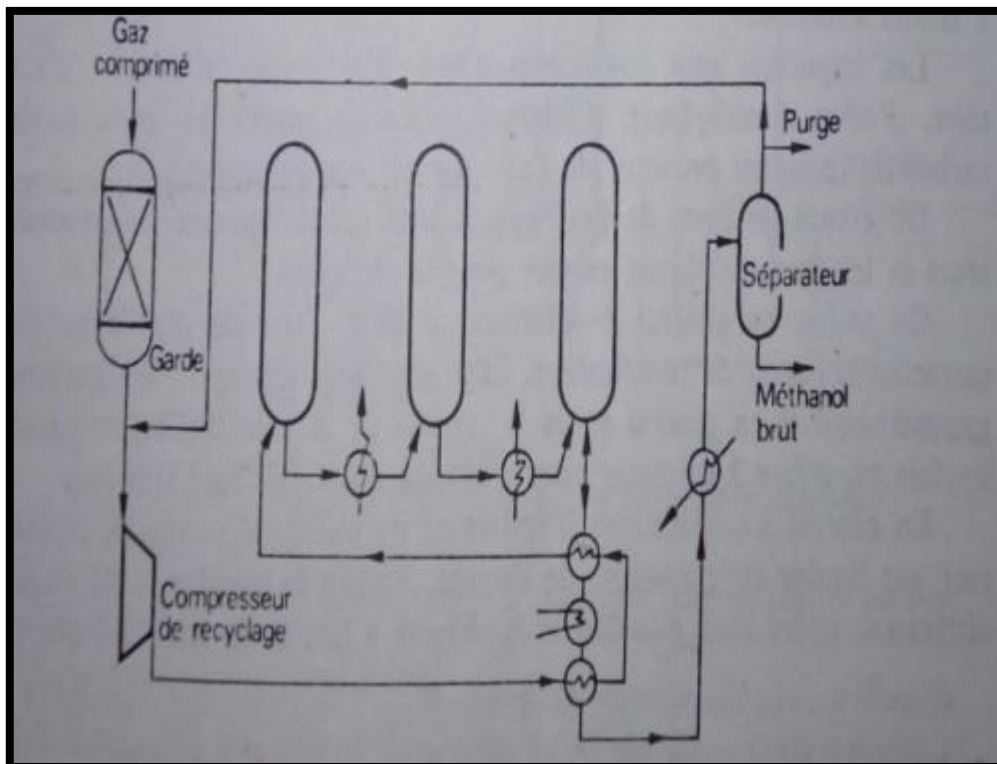


Figure 0.7 : Boucle de synthèse Topsøe avec 3 étages de catalyse. [32]

I.12.6 Procédé de synthèse en phase liquide :

Plusieurs consortiums, tels que Chem Systems et Fluor aux États-Unis, se concentrent sur le développement d'un procédé visant à utiliser un gaz de synthèse riche en CO. Cette méthode se distingue par une conversion relativement élevée et une caractéristique unique : elle n'implique pas le recyclage du gaz de synthèse non réagi.

Le catalyseur utilisé est à base de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, présenté sous forme de granulés de taille spécifique, soit en suspension sous forme de poudre. Ce catalyseur, lorsqu'il est mis en suspension, forme un lit circulant. Le réacteur utilisé fonctionne à une plage de température variant entre et, avec une pression comprise entre et. Ce réacteur est de type à entraînement de liquide, où de fines particules de catalyseur sont maintenues en suspension dans une huile inerte à haute température d'ébullition. [31]

Ce procédé présente plusieurs avantages, notamment :

- Une production de méthanol avec des teneurs plus élevées en sortie du réacteur, ce qui correspond à un taux de conversion plus élevé.
- Une simplification de la technologie du réacteur, avec l'utilisation d'un seul lit de catalyseur et l'absence de nécessité de refroidissements intermédiaires.
- Une régularité et homogénéité accrues des températures de réaction, ainsi qu'une meilleure sélectivité de la réaction.
- L'élimination de la phase de conversion de l'oxyde de carbone.

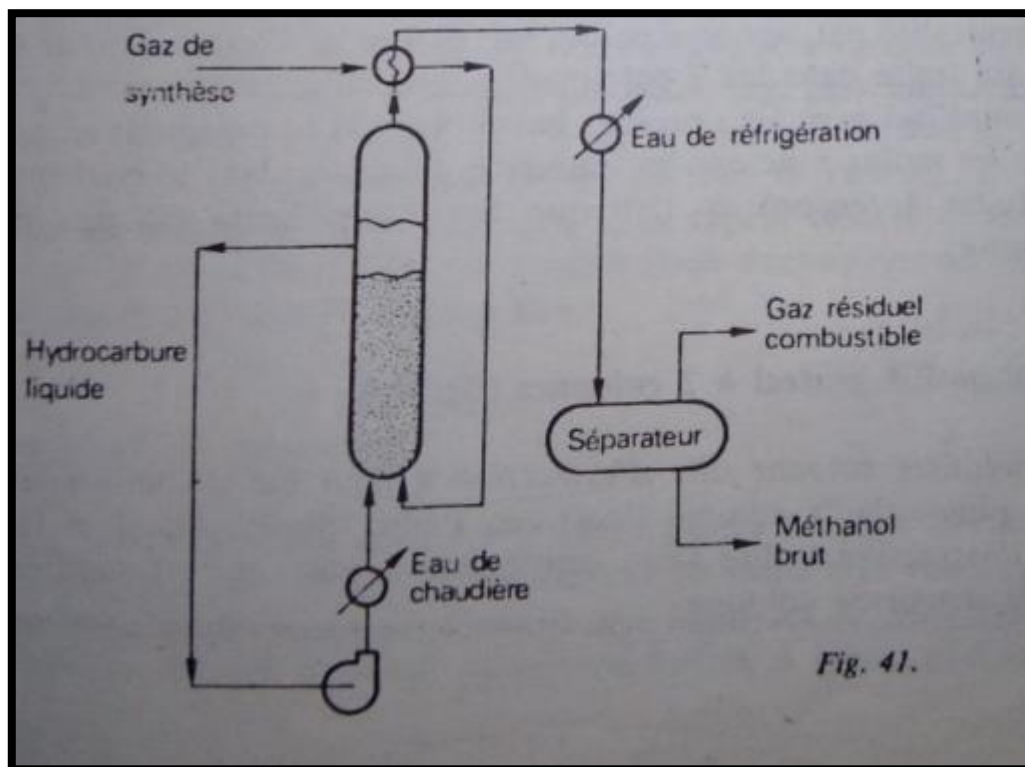


Figure 0.8 : Système en phase liquide. [32]

I.13 L'influence des paramètres opératoire sur la production du méthanol :

Examinons l'impact de plusieurs paramètres technologiques sur l'efficacité du processus de production de méthanol à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène. La vitesse de formation de méthanol est influencée par la concentration des composants dans le mélange gazeux initial, le taux de circulation, la température et la pression.

I.13.1 Influence de la température :

La température de fonctionnement du catalyseur exerce une influence significative sur la vitesse de synthèse du méthanol. Les convertisseurs récents équipés du catalyseur Cu/Zn/Al₂O₃ doivent opérer à une température aussi basse que possible à l'entrée pour maintenir une durée de vie à long terme, tout en évitant généralement de descendre en dessous de 200°C.

Lorsque l'équilibre n'est pas atteint, l'élévation de la température de fonctionnement du catalyseur induit une nette augmentation de la conversion du méthanol. À mesure que le catalyseur approche de la fin de sa durée d'activité, une légère augmentation de quelques degrés Celsius de la température moyenne du lit peut engendrer une augmentation significative de 35 % de la vitesse de réaction et, par conséquent, de l'efficacité du catalyseur.

Pour un catalyseur frais, une augmentation de 3°C de la température moyenne de fonctionnement du lit peut entraîner une augmentation d'environ 10 % de la production de méthanol. Cependant, une fois que l'équilibre est atteint, de nouvelles augmentations de température conduisent à une diminution de la production de méthanol. Cette diminution est particulièrement marquée à des températures dépassant 340°C. Sous ces conditions, à une pression de 30 MPa, on observe une baisse du taux de conversion du monoxyde et du dioxyde de carbone en méthanol. Cette diminution est plus prononcée pour le monoxyde de carbone. [33].

Tableau 0.7 : Influence de la température sur le rendement en méthanol et degré de conversion de CO et CO₂.

Température, °C	250	300	340	360	380	400
Rendement en méthanol % vol	15.44	14.81	12.88	11.37	9.31	7.40
Degré de conversion pour CO, %	99.75	97.20	87.52	78.96	66.19	53.29
Degré de conversion pour CO ₂ , %	98.00	89.80	77.00	71.50	66.61	64.00

I.13.2 Influence de la pression :

La pression exerce une influence significative à la fois sur la position d'équilibre et sur le taux de réaction lors de la synthèse du méthanol. Sur le plan global, toute modification de la pression de fonctionnement affecte non seulement les conditions de réaction, mais aussi la condensation du produit (point de rosée) et le recyclage du méthanol dans le système de conversion.

Dans le cadre d'un convertisseur spécifique, les calculs suggèrent qu'une augmentation de 10 % de la pression de fonctionnement engendre une hausse d'environ 10 % de la production de méthanol lorsque les conditions d'équilibre sont respectées. Toutefois, lorsque la réaction est loin de l'équilibre et est principalement contrôlée par la cinétique, l'effet de l'augmentation (ou de la diminution) de la pression sur la production de méthanol est plus marqué. Par exemple, une augmentation de 10 % de la pression dans de telles conditions entraîne généralement une augmentation d'environ 20 % de la production de méthanol. [33]

Tableau 0.8 : Influence de pression sur le rendement en méthanol.

Pression, MPa	5	10	20	30	40
Sortie CH ₃ OH, % vol	0.37	1.56	5.54	9.31	11.68

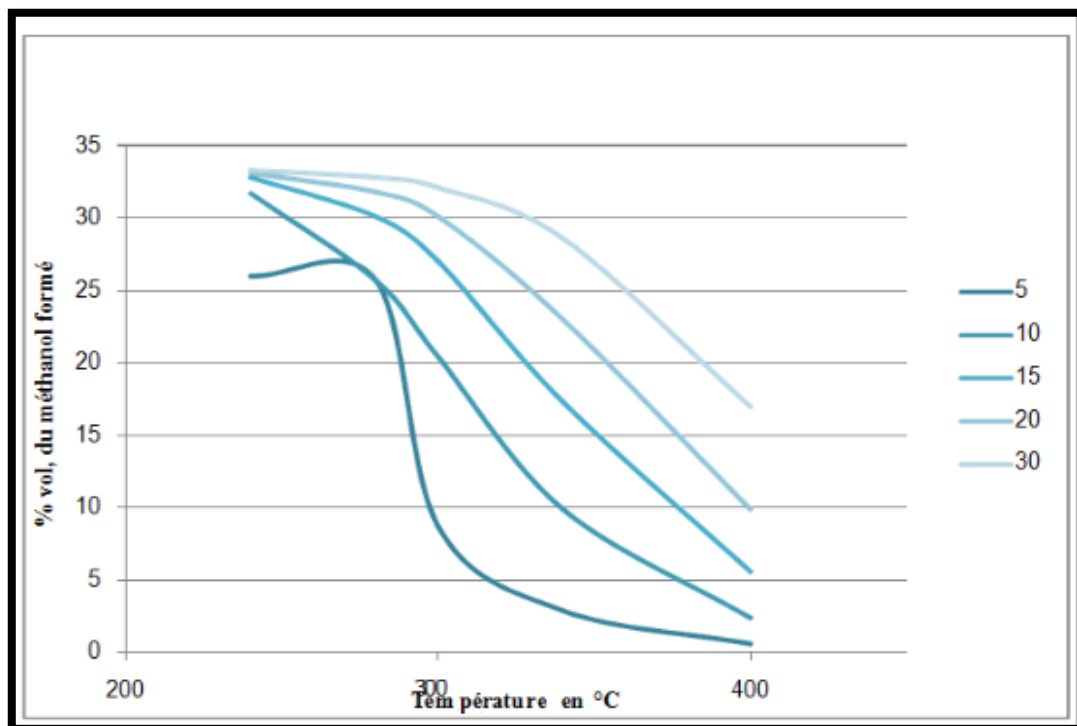


Figure 0.9 : Influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol.

I.13.3 Influence du taux de circulation :

Quand le réacteur de synthèse du méthanol opère dans des conditions cinétiquement contrôlées, une augmentation du taux de circulation des gaz se traduit généralement par une diminution de la production de méthanol.

Cependant, lorsque l'équilibre est atteint, une augmentation de 5 % du taux de circulation peut entraîner une augmentation de la production d'environ 2,53 %. De même, une augmentation de 10 % du taux de circulation peut conduire à une augmentation d'environ 56 % de la production, et ainsi de suite. [33]

I.13.4 Influence de la concentration H₂/CO/CO₂ dans la boucle :

Dans le cas d'une usine utilisant du gaz naturel comme matière première, la composition du gaz d'alimentation du convertisseur peut être similaire à celle indiquée dans le tableau suivant. De légères variations dans la composition du gaz de la boucle ne devraient pas avoir d'effets significatifs sur l'équilibre, mais selon le modèle utilisé, l'impact de la cinétique de synthèse peut être plus prononcé.

Les modèles antérieurs se concentraient principalement sur la concentration d'hydrogène, tandis que les modèles les plus récents accordent davantage d'importance aux effets de la concentration des oxydes de carbone. En se basant sur la variabilité de la composition du gaz d'alimentation du système de conversion mentionné ci-dessus (qui présente une forte concentration en hydrogène et une teneur relativement faible en CO/CO₂) et en considérant l'un des modèles de taux de réaction les plus récents, les observations suivantes ont été faites:

- Une augmentation de 1 % de la concentration d'hydrogène entraîne une diminution d'environ 4 % de la teneur en oxyde de carbone, et induit une baisse attendue de la production d'environ 1 %. Avec une augmentation de 2 % de la concentration d'hydrogène, la diminution de la teneur en oxyde de carbone est d'environ 7 %.
- La production de méthanol dans des conditions cinétiquement contrôlées diminue de plus de 2 % lorsque les concentrations d'oxydes de carbone sont relativement faibles dans le gaz d'alimentation dans des conditions données, ce qui semble immédiatement impacter la production.
- En outre, lorsque la concentration d'hydrogène est légèrement réduite (par exemple, de 1 % puis de 2 %) et que les oxydes de carbone totaux augmentent respectivement de 4 % et de 8 %, on prévoit que la production augmente d'environ 1 % et 2 % dans des conditions cinétiquement contrôlées, respectivement. [33]

I.14 Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol :

Les catalyseurs doivent répondre à trois exigences cruciales : leur capacité à catalyser les réactions (activité), leur capacité à favoriser la formation du produit souhaité tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables (sélectivité), et enfin leur capacité à maintenir leurs performances dans le temps sans subir de dégradation significative (stabilité). La fabrication des catalyseurs pour la synthèse du méthanol est influencée par de nombreux facteurs variés qui jouent un rôle déterminant dans leur efficacité globale. [35]

I.14.1 Catalyseurs employés à haute pression :

Depuis les années vingt, le méthanol industriel est synthétisé à partir de gaz de synthèse, opérant à des pressions de 250 à 350 bars et des températures de 300 à 450°C. Ce processus utilise un système catalytique à base d'oxyde de zinc stabilisé par de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3 -ZnO) avec du cuivre, qui était déjà utilisé à cette époque. Ce catalyseur était particulièrement apprécié pour sa stabilité face au soufre et au chlore présents dans le gaz de synthèse. Dans les années cinquante, l'introduction de gaz de synthèse de pureté plus élevée a conduit à l'utilisation de nouveaux catalyseurs à base de cuivre, offrant une activité accrue, une meilleure sélectivité et donc une amélioration de la production. [36]

I.14.2 Catalyseurs employés à basse pression :

Les catalyseurs à basse pression pour la production industrielle de méthanol à partir de gaz de synthèse ont été développés par ICI, aujourd'hui Johnson Matthey, en 1966. Ils ont découvert un procédé de préparation des catalyseurs qui garantit une stabilité suffisante. Ce catalyseur, composé d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc, est thermiquement stabilisé par de l'alumine.

Pour que ce catalyseur fonctionne efficacement, le gaz de synthèse doit être pratiquement exempt de composés de soufre et de chlore (H_2S / 0,1 ppm). Outre les performances et les avantages commerciaux du nouveau système de catalyseur, son adoption a été facilitée par le développement de nouveaux systèmes de purification et de technologies de reformage concomitants, garantissant la pureté requise du flux d'alimentation.

L'utilisation de ce catalyseur très actif permet la synthèse du méthanol à des températures de 220 à 230 °C et à 50 bars, évitant ainsi le vieillissement dû au frittage du cuivre à des températures de réaction élevées. Sa grande sélectivité assure une pureté de méthanol de 99,5%. De plus, grâce à la faible température de fonctionnement du nouveau procédé, la formation de sous-produits tels que le diméthyléther, les alcools supérieurs, les composés carbonylés et le méthane est considérablement réduite.

La qualité du catalyseur Cu/ZnO/Al dépend de la composition optimale des composants métalliques, de la température de précipitation, du pH utilisé pour la précipitation, du temps de vieillissement, de la température de vieillissement et de la séquence d'addition des sels métalliques. Le catalyseur à base d'oxyde de zinc est très sélectif, résistant aux températures

élevées et aux impuretés, tandis que le catalyseur à base de cuivre est très actif mais peu sélectif, sensible aux impuretés et moins résistant aux températures élevées. [37]

I.14.3 Catalyseurs à base de Zirconium :

Le zirconium a été identifié comme un matériau de support prometteur pour les catalyseurs à base de cuivre, car plusieurs études ont démontré son effet bénéfique sur l'activité de ces catalyseurs dans la synthèse du méthanol à partir de CO et de CO₂.

Des recherches menées par Fisher et ses collègues (1997, 1998), Jung et al. (2002), Yang et al. (2006), et Pokrowsky et al. (2006) ont examiné l'utilisation du catalyseur Cu/ZrO₂. Ils ont observé une forte corrélation entre l'activité du catalyseur et la phase du ZrO₂. Cette observation a également été confirmée par Liu et al. (2005), qui ont étudié des catalyseurs à base de cuivre contenant des nanoparticules de zirconium.

Yang et al. (2006) ont comparé un catalyseur Cu/ZnO soutenu par Zr à un catalyseur Cu/ZnO pur, constatant que le premier présentait une activité et une sélectivité accrues pour la conversion du CO et du CO₂, notamment pour ce dernier. Ils ont également noté une meilleure conversion et sélectivité avec le catalyseur soutenu par Zr.

Fisher et al. (1997) ont étudié le catalyseur Cu/SiO₂ avec l'addition de Zr, constatant que l'augmentation de la charge de Zr augmentait le taux de synthèse du méthanol, en particulier pour l'hydrogénation du CO. Ils ont observé que des charges intermédiaires de Zr conduisaient à une sélectivité maximale en méthanol. Fisher et Bell (1998) ont comparé les catalyseurs Cu/SiO₂ et Cu/ZrO₂/SiO₂ dans l'hydrogénation du CO, constatant une amélioration du taux de synthèse du méthanol avec le catalyseur contenant du Zr. Słoczyński et al. (2004) ont comparé l'utilisation de Cu, Ag et Au dans des catalyseurs pour la synthèse du méthanol, concluant que le Cu présentait la plus haute activité et que la synergie entre le Cu et le support était avantageuse pour la synthèse du méthanol.

Zhang Y. et al. (2006) ont étudié l'influence du zirconium sur les performances catalytiques des catalyseurs Cu/ γ -Al₂O₃ et Cu/Zr/ γ -Al₂O₃, constatant une amélioration de ces performances en présence de Zr, notamment à basse température, à une vitesse spatiale élevée et avec un rapport molaire H₂/CO₂ approprié.

Enfin, Pokrowsky et al. (2006) ont examiné l'effet de l'addition de Ce à l'oxyde de Zr, constatant une augmentation de l'activité du catalyseur pour la synthèse du méthanol avec l'addition de Ce. [38]

I.14.4 Catalyseurs à base de Pd :

Les catalyseurs traditionnels à base de Cu / ZnO se désactivent rapidement à haute température lors de la synthèse du méthanol. Des études ont montré que les catalyseurs Pd supportés sont plus stables, avec des variantes telles que le Pd/Ga₂O₃ et le Pd/CeO₂ démontrant une activité prometteuse. Des recherches ont également identifié des méthodes de préparation optimales pour ces catalyseurs.

L'ajout de certains additifs, comme le Ga, a été exploré pour améliorer l'activité catalytique. En outre, l'effet néfaste de certains produits de réaction, tels que le CO et H₂O, sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs a été observé. [38]

I.14.5 D'autres catalyseurs :

Maack et al. (2003) ont examiné la production de méthanol à partir de CO sur un catalyseur à base de Cu, auquel ils ont ajouté du potassium. Ils ont observé que le potassium joue un rôle de promoteur dans la production de méthanol, rendant le catalyseur sélectif pour cette réaction. Leur étude a révélé que l'effet du CO₂ sur les performances du catalyseur était négligeable, indépendamment de la pression appliquée.

D'autres chercheurs se sont penchés sur des catalyseurs à base de Pt. Ils ont préparé deux types de catalyseurs, l'un contenant du Pt, du W et du SiO₃, et l'autre contenant du Pt, du Cr et du SiO₃, et ont constaté qu'ils étaient très actifs et sélectifs dans la synthèse du méthanol à partir de CO₂. Cependant, l'utilisation de métaux nobles comme catalyseur présente des limites sur le plan commercial. [38]

I.14.6 Le catalyseur de la synthèse du méthanol (CP-1Z ARZEW) :

Le catalyseur utilisé dans la synthèse du méthanol (CP-1Z ARZEW) est composé de CuCO₃, CuO, ZnO et Al₂O₃. Au début du processus, il est nécessaire de réduire ces composants en cuivre métallique, qui est l'élément le plus actif du catalyseur. [19]

Tableau 0.9 : Spécifications générales du catalyseur de la synthèse du méthanol (CP-1Z ARZEW).

Type	CuO/ZnO/AL ₂ O ₃
Forme	Granulé / Pastille cylindrique
Dimensions	5,4mm de diamètre, 3,6mm de hauteur
Densité apparente	1,4Kg/litre en moyenne
Couleur	Noir ; la surface cylindrique est brillante à l'état neutre après service
Résistance à l'eau	Catalyseur dense relativement robuste, sensible à l'humidité
Poison du catalyseur	Soufre, chlore, carbone libre, métaux
Durée de vie	4 – 5 ans
Composition (%)	Oxyde de cuivre = 61 % Oxyde de zinc = 28 % Oxyde d'aluminium = 10 %
Utilisation	Développé par ICI pour permettre d'effectuer la réaction de synthèse de méthanol à basse pression

I.14.7 Désactivation du catalyseur :

La dégradation de l'activité et la perte de sélectivité d'un catalyseur au fil du temps représentent un défi courant dans les procédés catalytiques industriels. Traditionnellement perçue comme un processus inévitable, cette dégradation peut cependant être retardée ou prévenue, réduisant ainsi certaines de ses conséquences. La préservation de la fonction du catalyseur pose ainsi des défis significatifs dans la conception et l'exploitation d'unités à grande échelle. Tous les catalyseurs subissent une désactivation et voient leur efficacité diminuer avec le temps, bien que cette période puisse varier considérablement, allant de quelques secondes à plusieurs années. Une durée de vie courte ne signifie pas automatiquement l'abandon du catalyseur. En général, si la désactivation du catalyseur est progressive (comme illustré dans la Figure), une augmentation de la température peut être envisagée comme mesure compensatoire, même si cela peut avoir un impact sur le catalyseur. [39]

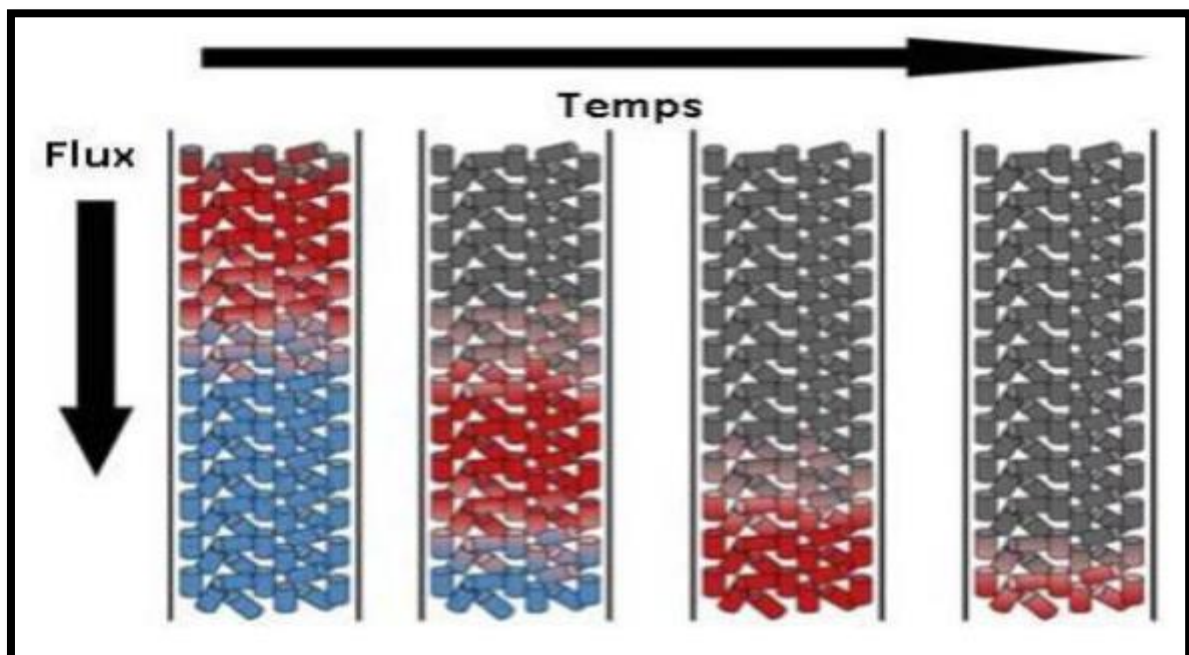


Figure 0.10 : Processus de désactivation du catalyseur avec le temps. [39]

La désactivation du catalyseur $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ est causée par un empoisonnement chimique et un processus de frittage thermique. Les composés de soufre, de chlore et de métaux lourds agissent comme des poisons pour ce catalyseur. Le frittage, qui se produit à des températures élevées et est favorisé par la présence d'eau, est le principal mécanisme de désactivation.

En fonctionnement normal, seul le frittage se produit car les poisons du catalyseur sont éliminés du gaz de synthèse au début du processus. La littérature existante sur le frittage est principalement qualitative. L'objectif est d'analyser cette littérature pour comprendre les mécanismes de frittage et d'appliquer un modèle mathématique approprié à un nouveau réacteur de type Largi envisagé pour la synthèse du méthanol. [39]

I.14.7.1 Effet de la température :

Le cuivre agit comme catalyseur principal tandis que l'oxyde de zinc stabilise ses cristaux. Le frittage, processus de fusion des cristaux, se déroule à des températures courantes dans la synthèse du méthanol, altérant la taille des cristaux et la surface active.

Des recherches mettent en évidence une désactivation du catalyseur à des températures élevées, avec une relation entre la taille des cristaux de cuivre et la surface BET. En outre, le frittage de l'oxyde de zinc est observé à des températures plus élevées, contribuant à la diminution de la surface active.

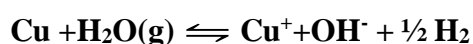
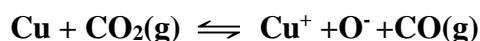
En résumé, le frittage du cuivre commence à des températures de 190-227°C, devenant plus prononcé à 270-300°C, où le frittage du zinc peut également intervenir. Ce phénomène entraîne une réduction de la surface active du catalyseur, altérant ainsi son efficacité. [39]

I.14.7.2 Effets de la réaction du gaz de synthèse :

L'excès de CO₂ et de l'eau ont été signalés comme causes possibles de l'empoisonnement du catalyseur. Le cuivre est partiellement oxydé en raison de l'oxygène adsorbé et augmente le taux de dépôt de CO₂. L'oxydation partielle des sites actifs du métal de cuivre dépend du rapport CO₂/CO.

Il a été observé que le gaz riche en CO₂ de l'alimentation conduit à une vitesse de désactivation plus élevée, mais des études indépendantes ont montré que la présence de l'eau produite par la réaction de conversion du gaz à l'eau est la cause du frittage (Keskitalo et al. 2007).

Cependant, la cause principale de la désactivation du catalyseur, rapporté en détail dans la littérature, est le frittage thermique, à cause du mécanisme de transfert de chaleur dans le réacteur. Le déséquilibre thermique provoque le regroupement des sites de cuivre par conséquent l'aire effective est réduite (Tijm et al. 2001).



Selon Skrzypek et al. (1994), une concentration de CO₂ plus élevée dans le gaz de synthèse conduit à une suroxydation du cuivre, soit par CO₂ ou par H₂O.

Rahimpour et al. (1998) postulent un mécanisme de désactivation où le CO₂ occupe les sites actifs.

Ladebeck (1993) indique que la vitesse de désactivation a été augmentée par un ordre de grandeur lorsque la teneur en CO₂ dans le gaz de synthèse a été augmentée de 3 à 12. [39]

I.15 Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol :

Le méthanol est largement répandu dans diverses applications à travers le monde, représentant environ 70 % de la production chimique mondiale. Ses usages principaux incluent la fabrication de formaldéhyde, d'éther méthyl tert-butyl (MTBE), d'acide acétique, d'éther diméthylque (DME), de propène diméthyle (DME), de méthacrylate de méthyle et de téréphthalate de diméthyle (DMT).

Par ailleurs, le méthanol trouve de multiples applications, telles que carburant pour les véhicules, agent d'absorption dans les laveurs de gaz, matière première pour la production de plastiques, peintures, colles, produits pharmaceutiques, et dans des processus tels que la dénitrification des eaux usées, la fabrication de biodiesel, les mélanges d'essence et les piles à combustible. Il est également utilisé dans la synthèse de dérivés méthyliques, d'aldéhyde formique et d'acide acétique, ainsi que comme solvant dans les carburants spéciaux et comme agent d'extraction en chimie organique.

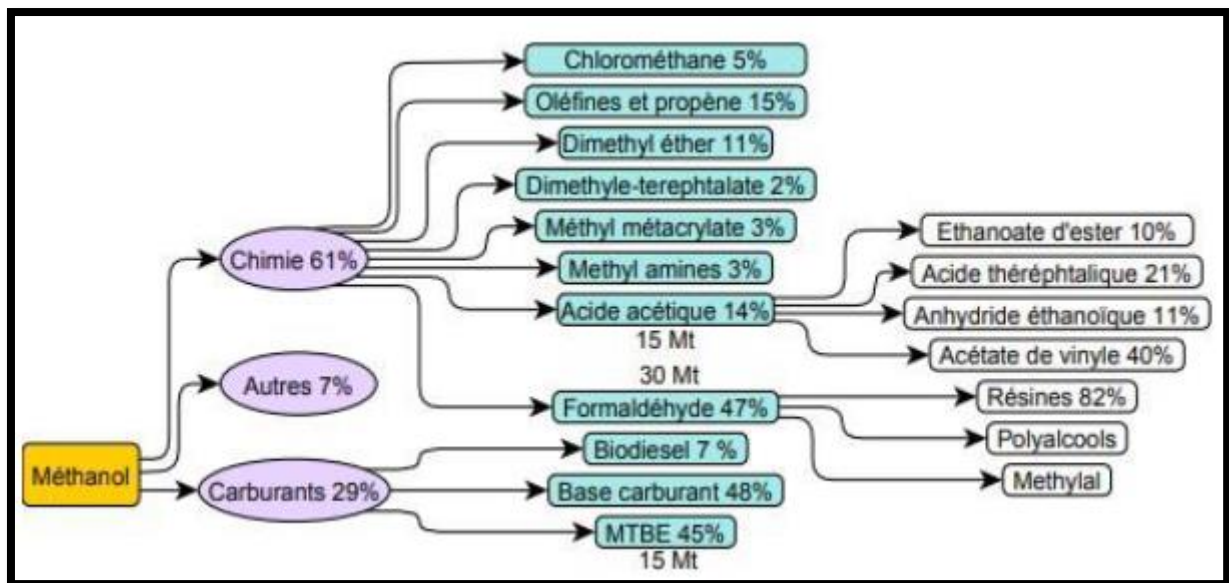


Figure 0.11 : Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.

I.15.1 Utilisation comme matière première pour les synthèses organiques :

I.15.1.1 Du méthanol à l'éther di-méthylque (DME) :

L'éther diméthylque (DME) est largement adopté en Chine comme combustible propre pour les usages domestiques tels que la cuisson et le chauffage, remplaçant ainsi le gaz de pétrole liquéfié (GPL). Une opportunité majeure se profile dans son utilisation en tant que substitut au diesel pour une combustion plus écologique, ce qui pourrait conduire à une augmentation significative de la demande.

Le processus actuel de production de DME repose sur une synthèse indirecte en deux étapes. Tout d'abord, le méthanol est synthétisé à partir de diverses technologies, puis il subit une déshydratation, comme représenté par l'équation suivante : [40]



I.15.1.2 Méthyl tert-butyle éther (MTBE):

Le méthyl tert-butyl éther (MTBE) est fabriqué par la réaction du méthanol avec de l'isobutène sur des échangeurs d'ions acides. Ce composé est particulièrement prisé pour son efficacité à augmenter l'indice d'octane de l'essence, une caractéristique devenue cruciale avec l'avènement de l'essence sans plomb.

En outre, la préoccupation croissante concernant la nocivité potentielle des composants aromatiques à fort indice d'octane a renforcé l'importance du MTBE au cours des dernières décennies. Dans de nombreuses régions, en raison de problèmes de qualité de l'air, l'utilisation de MTBE comme agent oxygénant est indispensable pour réduire les émissions des véhicules. [41]

I.15.1.3 Formaldéhyde :

Le formaldéhyde, issu du méthanol, constitue le principal dérivé de ce dernier et est largement utilisé dans diverses applications. Les dérivés du formaldéhyde, comme l'uréthane utilisé dans la fabrication de mousses d'uréthane, ainsi que les plastiques, sont omniprésents dans les produits de bureau, de voiture et de maison.

De plus, dans la construction résidentielle et la fabrication de meubles, les bois d'ingénierie tels que le contreplaqué sont liés ensemble à l'aide de résines à base de formaldéhyde. [41]

I.15.1.4 Acide acétique :

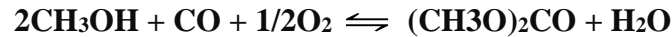
Environ 11 % de la production de méthanol est consacrée à la synthèse de l'acide acétique, avec des taux de croissance annuels estimés à 4 % jusqu'en 2013.

L'acide acétique est obtenu par carbonylation du méthanol en présence de monoxyde de carbone en phase liquide, catalysée par du cobalt, de l'iode, du rhodium ou de l'aluminium.

Ce composé dérivé du méthanol est essentiel dans la production d'acide téréphtalique (PTA), utilisé pour la fabrication de fibres de polyester pour la moquette et les textiles, ainsi que dans la fabrication du plastique polyéthylène téréphtalate (PET), largement utilisé pour les emballages de boissons et de produits ménagers en raison de sa transparence, de sa résistance aux chocs et de son caractère recyclable. De plus, l'acide acétique est un élément clé du monomère d'acétate de vinyle, utilisé dans la production de peintures et d'adhésifs à base d'eau en remplacement des produits à base de solvant. [41]

I.15.1.5 Du méthanol en diméthylcarbonate (methanol-to-dimethyl Carbonate, MTDC) :

Le DMC est un composé polyvalent utilisé comme intermédiaire chimique, solvant écologique, et agent de carbonatation pour la production de polymères. Le méthanol est converti en diméthylcarbonate (DMC) par une oxycarbonylation, en utilisant un catalyseur tel que le palladium :



I.15.1.6 Du méthanol en hydrocarbures supérieurs (methanol-to-hydrocarbons, MTHC) :

Le méthanol est converti en hydrocarbures supérieurs (C₂-C₄ et au-delà) en utilisant des catalyseurs comme les zéolites, y compris les zéolites ZSM-5 et SAPO-34. Le processus peut produire une gamme de produits, y compris des gaz de pétrole liquéfiés (GPL), des carburants pour moteurs et des produits chimiques de base.

I.15.1.7 Du méthanol en polyéthers et polyols :

Le méthanol peut être utilisé comme monomère ou co-monomère pour la production de polyéthers et polyols en utilisant des catalyseurs acides. Les polyéthers et polyols sont essentiels pour la fabrication de mousses polyuréthanes, adhésifs et résines.

I.15.1.8 Méthanol à X : Essence, oléfines, propène, aromatiques :

Après la crise pétrolière, une recherche intensive a été menée pour développer des procédés de production de carburants à partir de gaz de synthèse, utilisant le méthanol comme source d'énergie. Aux États-Unis, Mobil a joué un rôle crucial dans le développement de ces procédés, qui consistent principalement à faire réagir le méthanol sur des catalyseurs zéolithiques. L'un des procédés les plus importants est la transformation du méthanol en essence (MTG). D'autres voies de synthèse gagnent en importance, telles que la transformation du méthanol en oléfines (MTO), en propène (MTP) et en composés aromatiques (MTA). [42]

I.15.1.8.1 Du méthanol en essence (MTG) :

La transformation du méthanol en essence (Methanol-to-Gasoline, MTG) est un procédé chimique permettant de convertir le méthanol en hydrocarbures à chaîne longue, principalement des composés contenus dans l'essence. Ce procédé a été développé initialement par Mobil dans les années 1970.

Le méthanol est d'abord déshydraté en diméthyléther (DME) sur un catalyseur acide, tel que la zéolite. Le DME est ensuite converti en hydrocarbures, principalement en composés aromatiques, oléfines et paraffines. Cette conversion se fait sur un catalyseur zéolithique ZSM-5. Les hydrocarbures formés sont ensuite séparés et raffinés pour produire de l'essence.



I.15.1.8.2 Du méthanol en oléfines (MTO) :

Le procédé Methanol-to-Olefins (MTO) vise à produire des oléfines légères, principalement de l'éthylène et du propylène, à partir du méthanol. Ce procédé est crucial pour l'industrie pétrochimique car ces oléfines sont des matières premières essentielles pour la fabrication de plastiques et autres produits chimiques.

Le méthanol est d'abord converti en diméthyléther (DME) par déshydratation. Le DME est ensuite converti en oléfines légères sur un catalyseur zéolitique, souvent SAPO-34 (Silicoaluminophosphate-34). Le produit principal est un mélange d'éthylène et de propylène. D'autres oléfines, comme le butylène, peuvent également être produites.



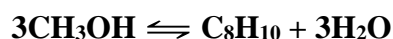
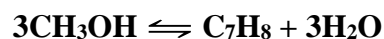
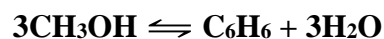
I.15.1.8.3 Du méthanol en propène (MTP) :

Le procédé Methanol-to-Propylene (MTP) est une variante du procédé MTO, spécialement optimisé pour maximiser la production de propène, une matière première essentielle pour la production de polypropylène et d'autres produits chimiques. Le propène est séparé des autres produits par distillation et purification pour obtenir un produit de haute pureté destiné à des applications pétrochimiques.

I.15.1.8.4 Du méthanol en composés aromatiques (MTA) :

Le procédé Methanol-to-Aromatics (MTA) permet de convertir le méthanol en composés aromatiques tels que le benzène, le toluène et le xylène (BTX), qui sont des intermédiaires chimiques importants pour la production de plastiques, de solvants et d'autres produits chimiques.

Le méthanol est d'abord déshydraté en DME. Le DME est converti en composés aromatiques (benzène, toluène, xylène) sur un catalyseur zéolitique ZSM-5. Le catalyseur favorise la cyclisation et l'aromatisation des hydrocarbures. Les composés aromatiques produits sont séparés et purifiés pour obtenir des produits de haute pureté utilisés dans l'industrie pétrochimique pour la fabrication de plastiques, de solvants et d'autres produits chimiques.



I.15.2 Applications chimiques et énergétiques :

Le méthanol trouve principalement sa place dans la production de produits chimiques et comme combustible. Son utilisation se développe également dans le traitement des eaux usées et dans la production de biodiesel. À une échelle plus restreinte, le méthanol est utilisé directement comme combustible et comme source d'énergie pour les piles.

I.15.2.1 Traitement des eaux usées :

Le méthanol joue un rôle crucial dans le processus de dénitrification des eaux usées avant leur rejet dans l'environnement. Il stimule l'activité des bactéries anaérobies présentes dans les stations d'épuration, accélérant ainsi la conversion des ions nitrate en diazote.

Les eaux usées entrant dans une unité de traitement contiennent souvent des niveaux élevés d'ammoniac. Un processus de dégradation bactérienne transforme cet ammoniac en nitrate. Ce nitrate est ensuite éliminé via un processus de dénitrification impliquant à la fois un traitement chimique et une dégradation bactérienne. Le méthanol, en tant que source de carbone simple, fournit un substrat idéal pour les bactéries impliquées dans la dénitrification.

L'ajout de méthanol en tant que catalyseur accélère le processus, permettant aux bactéries anaérobies de convertir rapidement le nitrate (NO_3) en azote (N_2), un gaz totalement inoffensif qui est ensuite libéré dans l'atmosphère. [43]

I.15.2.2 Production de biodiesel :

Le biodiesel, un carburant sans résidu de combustion, est fabriqué à partir de matières premières renouvelables non pétrolières telles que :

- Les huiles végétales (comme le soja, la moutarde, le canola, le colza ou la palme).
- Les graisses animales (comme les graisses de poulet, le suif ou les huiles de poissons).
- Les huiles de cuisson usagées et les graisses récupérées des restaurants.

Ce carburant est un ester obtenu par la réaction chimique de ces huiles et graisses avec un alcool, généralement du méthanol. Bien que divers alcools puissent être utilisés dans cette réaction, le méthanol est préféré en raison de son coût relativement bas et de sa capacité à conduire à une réaction très complète. Ce processus est appelé transestérification. Pour la production de 10 volumes de biodiesel, un volume de méthanol est utilisé.

Récemment, le méthanol est également employé comme matière première dans la synthèse microbologique de l'albumine. [43]

I.15.2.3 Applications dans les piles à combustible :

Le méthanol est largement reconnu comme l'un des combustibles les plus prometteurs pour les piles à combustible actuellement en développement, destinées à alimenter des appareils tels que les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables et les moyens de transport sur de courtes distances comme les scooters électriques. Actuellement, deux types principaux de piles à combustible sont en cours de développement :

- Les piles RMFC (Reformed Methanol Fuel Cell), dans lesquelles le méthanol est reformé pour produire du dihydrogène, qui alimente ensuite la pile. [43]
- Les piles DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), où le méthanol est directement oxydé au sein de la pile.

Les nombreuses propriétés du méthanol en font une source d'hydrogène idéale pour les futurs véhicules à pile à combustible. Il est envisagé que le méthanol devienne également une source d'énergie pour les foyers à l'avenir.

I.15.2.4 Le méthanol comme carburant pour les moteurs Otto :

L'utilisation du méthanol comme carburant a été envisagée à plusieurs reprises depuis les années 1920, mais jusqu'à présent, son utilisation a été principalement réservée aux moteurs haute performance des voitures de course et des avions.

La combustion du méthanol dans les moteurs à quatre temps a fait l'objet de nombreuses études. Le méthanol s'est avéré être un carburant très prometteur à bien des égards. En raison de sa chaleur de vaporisation élevée et de son pouvoir calorifique relativement faible, une quantité de carburant nettement moindre que celle nécessaire avec les carburants conventionnels peut être utilisée dans les moteurs à quatre temps.

Cette utilisation réduite de carburant entraîne une température de chambre de combustion plus basse, ce qui contribue à réduire les émissions d'oxydes d'azote, d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone. Cependant, cette réduction est compensée par une augmentation des émissions de formaldéhyde.

Tableau 0.10 : Répartition de la consommation, en 2014. [43]

Asie	72 %
Amérique du Nord	10 %
Europe	10 %
Moyen-Orient	4 %
Amérique du Sud	2 %

I.15.3 Autres utilisations du méthanol :

Le méthanol trouve également diverses applications dans les domaines suivants : [43]

- Utilisé pour la cristallisation, la précipitation et le nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins.
- Employé dans la précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène.
- Utilisé pour le nettoyage et le séchage des fractions de charbon pulvérisé.
- Employé comme décapant dans le domaine de la peinture.
- Utilisé pour le nettoyage de surface des métaux.
- Employé dans le nettoyage des résines échangeuses d'ions.
- Utilisé pour éliminer l'humidité et les résines du bois.
- Agent d'extraction dans les secteurs pétrolier, chimique et agroalimentaire.
- Utilisé comme combustible pour les réchauds à fondue et de camping, ainsi que pour les chalumeaux à gaz.
- Employé comme dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles.
- Utilisé comme antigel pour la déshydratation des pipelines.

Chapitre IV : Classifications des réacteurs chimiques

Introduction :

Dans ce chapitre, je vais explorer l'étude bibliographique des réacteurs chimiques. Tout d'abord, je présenterai une généralité sur les réacteurs chimiques, explorant ensuite leurs classifications et types variés. Enfin, je porterai mon attention sur une étude spécifique, celle du réacteur de synthèse de méthanol à Arzew.

I.16 Généralité sur les réacteurs chimiques :

Les réacteurs sont des équipements essentiels qui permettent la réalisation des réactions chimiques, où des produits initiaux (matières premières) sont transformés en nouveaux produits utiles présentant des propriétés et des caractéristiques distinctes.

Ils sont au cœur des processus de fabrication chimique, que ce soit dans les raffineries, les complexes métallurgiques ou les usines chimiques.

Les réacteurs sont le théâtre de phénomènes chimiques et physiques, comprenant des aspects hydrodynamiques tels que les écoulements monophasiques ou polyphasiques, ainsi que des phénomènes cinétiques impliquant les transferts de masse et de chaleur à l'intérieur et entre les phases.

Leur fonctionnement influe largement sur la configuration des équipements de chargement et de séparation des produits.

La conception et l'optimisation des réacteurs nécessitent donc une analyse méticuleuse, car ils représentent le cœur du processus nécessitant toute l'attention de l'ingénieur.

Les réacteurs chimiques utilisés dans l'industrie se déclinent en une variété considérable, leur forme et leur construction dépendant de divers facteurs tels que :

- ❖ Les conditions opérationnelles
- ❖ Les propriétés des produits.
- ❖ La présence de catalyseurs.
- ❖ Les besoins en énergie pour le chauffage, le refroidissement ou la réfrigération.

Ils sont principalement fabriqués à partir de différents types d'acier adaptés aux conditions spécifiques de pression, température et corrosion.

- ❖ Acier non allié ou légèrement allié.
- ❖ Aciers conçus pour supporter des pressions élevées (multi parois ou multicouches).
- ❖ Aciers pour résister à des températures élevées (revêtement intérieur réfractaire).
- ❖ Aciers adaptés aux températures basses.
- ❖ Aciers inoxydables qui sont résistants à l'oxydation et à la corrosion par divers agents.

En outre, des matériaux spécifiques tels que le verre borosilicaté ou des polymères organiques tels que polychlorure de vinyle, polypropylène, poly tétra fluor éthylène (PTFE), résines phénoliques, sont utilisés pour répondre aux exigences particulières de certaines applications dans des secteurs comme la chimie fine, l'agroalimentaire et la pharmacie. [44]

I.17 Classification des réacteurs chimiques :

Les différentes installations impliquées dans des processus de transformation chimique utilisent une gamme étendue de réacteurs, présentant des variations en termes de forme et de taille. Ces équipements comprennent des fours, des chaudières, des réservoirs, des colonnes, des ballons, des mélangeurs, et même de simples tubes. Bien que divers dans leur conception, ils partagent tous la fonction principale de faciliter des réactions chimiques.

Ainsi, en se basant sur les caractéristiques essentielles des transformations chimiques et les impératifs pratiques de leur mise en œuvre industrielle, il est possible d'établir des critères de classification pour ces équipements. [45]

I.17.1 Selon la nature des phases en présence :

I.17.1.1 Systèmes monophasiques :

Les réactions se produisent dans un seul état de la matière, soit gazeux, comme dans la chloration de l'éthylène ou le vapocraquage, soit liquide, comme dans la fabrication d'acétate d'éthyle à partir d'acide acétique et d'éthanol. [46]

I.17.1.2 Systèmes poly phasiques (ou hétérogènes) :

Les réactions se produisent dans différents états de la matière :

1. Système liquide-liquide, tel que la sulfonation ou la nitration des aromatiques.
2. Système gaz-liquide, comme lors de l'oxydation, de l'hydrogénation ou de la chloration d'un réactif organique en phase liquide.
3. Système gaz-solide, par exemple lors de la combustion de charbon ou du grillage de pyrites.
4. Système gaz-catalyseur solide, comme dans la synthèse de l'ammoniac (NH₃).
5. Système gaz-liquide-solide par exemple liquéfaction du charbon, hydro sulfuration d'une coupe pétrolière. [46]

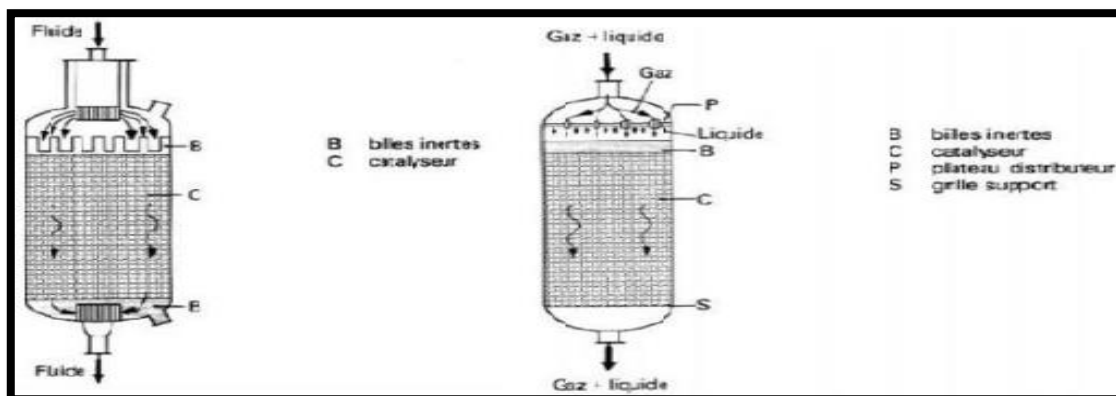


Figure 0.1 : Réacteur à lit fixe avec écoulement monophasique / Réacteur à lit fixe avec écoulement biphasique

I.17.2 Selon le mode de fonctionnement :

Un autre critère pour notre classification est déterminé par les besoins pratiques de l'exploitation du processus chimique. Ainsi, il est possible de choisir entre un fonctionnement discontinu et une opération continue. [46]

I.17.2.1 En discontinu (système fermé) :

Ces équipements sont parfois qualifiés de systèmes fermés, car pendant la durée de la réaction, il n'y a pas de flux entrant ou sortant de matière du système. Ce type d'appareil est préféré par les industriels pour les opérations considérées comme très délicates et pour les petites productions. [46]

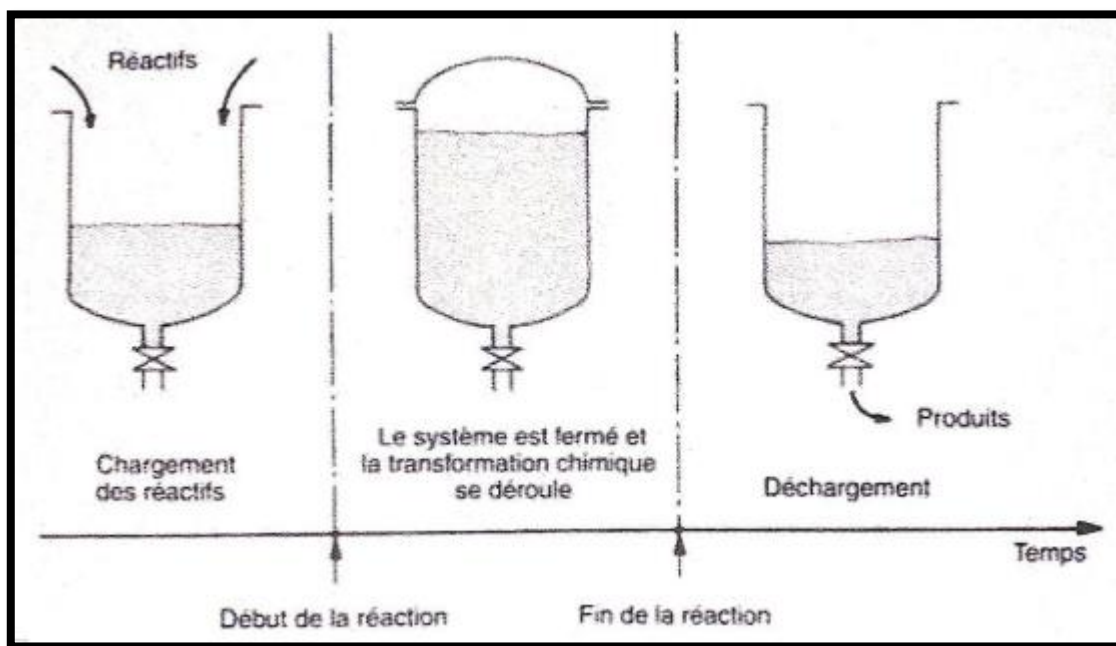


Figure 0.2 : Opération discontinue (système fermé). [44]

I.17.2.2 En continu (système ouvert) :

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

Dans certains cas, les réactifs sont chargés au début de l'opération, tandis que certains produits de la réaction sont progressivement éliminés tout au long de celle-ci, pendant que la transformation se poursuit.

Une variante du système discontinu est mise en œuvre lorsque les réactifs sont introduits tout au long de l'opération, tandis que le déchargement des produits se fait à la fin de celle-ci. Ce mode d'opération est qualifié de système semi-continu. [44]

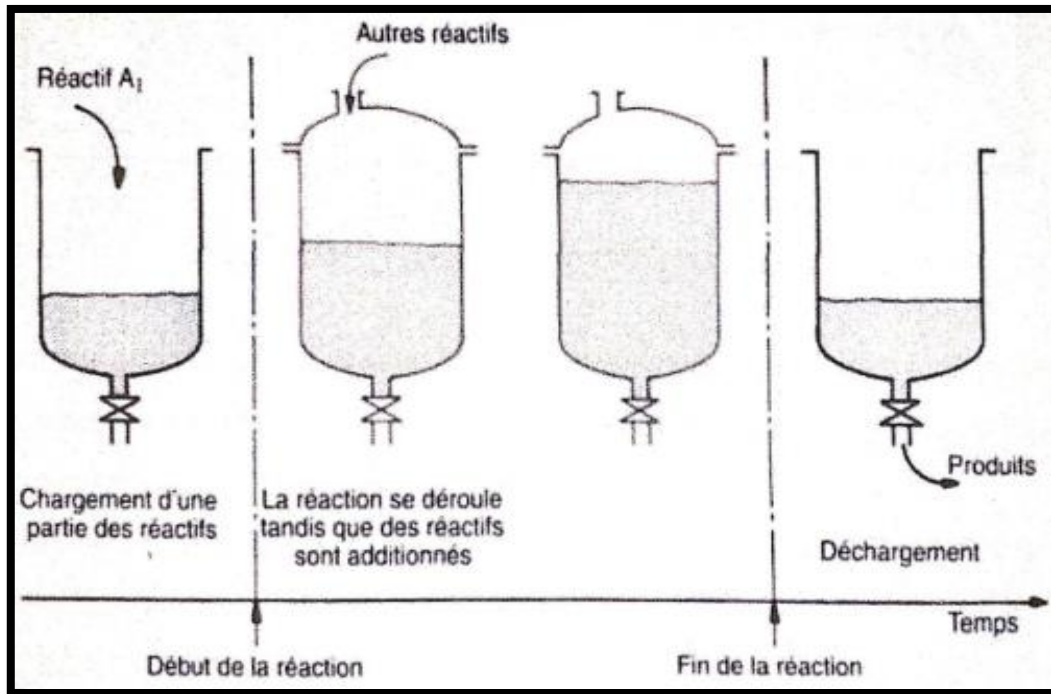


Figure 0.3 : Opération semi-continue. [44]

I.17.3 Classification des réacteurs du point de vue thermique :

La classification thermique des réacteurs repose sur la manière dont la chaleur est traitée pendant la réaction.

Lorsque la chaleur reste dans le mélange réactionnel, le réacteur est qualifié d'adiabatique. Si cette chaleur est entièrement transférée à l'environnement sans altérer la température des réactifs ($T=Cst$), on parle de réacteur isotherme.

Dans les autres cas, la chaleur est répartie entre l'environnement et les réactifs, situant le réacteur entre les deux extrêmes précédents. On le désigne alors comme un réacteur polytrophe. Il convient de noter que les réacteurs industriels ne correspondent généralement pas aux extrêmes adiabatiques ou isothermes, mais opèrent dans des zones voisines entre les deux. On distingue ainsi :

- **Domaine adiabatique** : température variable, avec une circulation de chaleur se rapprochant de zéro.
- **Domaine polytrophe** : température variable, impliquant une circulation de chaleur.
- **Domaine isotherme** : température constante, avec une circulation de chaleur se rapprochant de la chaleur de réaction. [47]

I.17.4 Classification selon le régime d'écoulement :

En ce qui concerne la classification selon le régime d'écoulement, dès lors que l'on envisage une opération en continu, on distingue trois types de réacteurs :

I.17.4.1 Réacteur parfaitement agité :

Dans ce cas, le réactif introduit dans le réacteur est immédiatement immergé dans un environnement (le milieu réactionnel) dont la composition est identique à celle du flux sortant du réacteur. Ainsi, à l'entrée du réacteur, il y a une discontinuité des concentrations dans le flux entrant, tandis que, dans l'ensemble du milieu réactionnel contenu dans le réacteur, les concentrations des différentes espèces chimiques sont uniformes. [48]

I.17.4.2 Réacteur tubulaire (ou à piston) :

Dans ce type de réacteur, l'espèce chimique avance simultanément avec son environnement le long du tube, se transformant progressivement. Par conséquent, un profil continu et décroissant de la concentration du réactif se forme entre l'entrée et la sortie du réacteur. C'est pourquoi ce type de réacteur est parfois qualifié de réacteur à gradient de concentrations. [48]

I.17.4.3 Réacteur étagé :

Un modèle intermédiaire entre ces deux idéaux, est composé d'une série de zones parfaitement agitées. Au lieu de présenter une brusque discontinuité des concentrations à l'entrée du réacteur, on observe une série de discontinuités moindres à l'entrée de chacune des zones parfaitement agitées. [44]

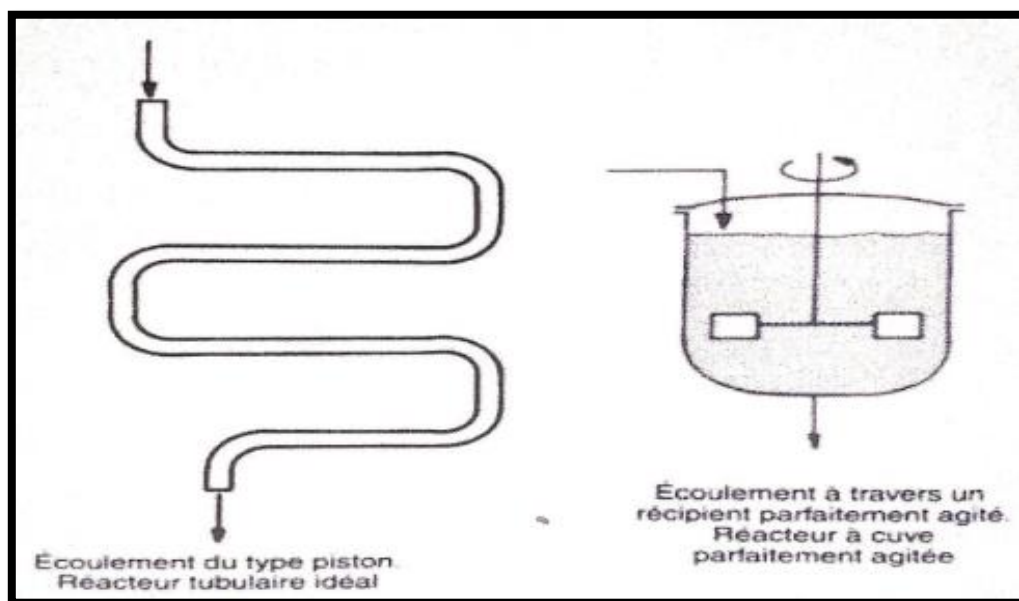


Figure 0.4 : Les deux modèles idéaux d'écoulement. [44]

I.17.5 Selon la mise en contact des phases :

Les différentes configurations de circulation des phases offrent une variété d'options, tout comme pour les dispositifs de séparation. On peut choisir entre :

1. **Les courants parallèles ou co-courant.**
2. **Les courants croisés ou à contre-courant.**

Dans les processus où la transformation chimique est prépondérante, l'agencement à contre-courant peut ne plus être optimal, contrairement aux situations où le processus est principalement physique.

De ce fait, la rétention de chaque volume de phase, notamment celle de la phase réactionnelle, devient un paramètre crucial dans l'analyse d'un réacteur polyphasique.

Il convient également de noter que, dans les systèmes polyphasiques, le mode d'écoulement associé à chaque phase peut varier. Par exemple, dans un système gaz-liquide, la phase liquide peut être parfaitement agitée tandis que la phase gazeuse peut avoir un écoulement tubulaire, comme dans le cas d'un fermenteur. [48]

I.18 Les Types des réacteurs chimiques idéaux :

Les réacteurs idéaux sont des configurations simplifiées de réacteurs où les conditions hydrodynamiques et physiques sont supposées idéales. Ces conditions comprennent :

- Une cuve parfaitement agitée
- Un écoulement piston parfait
- Des pertes de charge et des phénomènes de diffusion négligeables
- Une absence de gradient de concentration et de température.

Les réacteurs idéaux permettent de mieux comprendre le fonctionnement des réacteurs industriels réels en mettant en évidence l'influence des paramètres critiques. Ils servent également de base pour construire des modèles décrivant des réacteurs réels plus complexes. [49]

En combinant différents régimes et modes de mise au contact des phases, ainsi que l'association de zones à régime d'écoulement défini, la plupart des réacteurs industriels peuvent être classés. [50]

En se basant sur les critères mentionnés, il est possible d'établir une classification des divers réacteurs rencontrés en pratique.

I.18.1 Réacteur parfaitement agité continu :

Un réacteur parfaitement agité en continu se compose principalement d'une cuve équipée d'un dispositif d'agitation, ainsi que de tubulures d'alimentation et de soutirage. Le concept de fonctionnement d'un tel réacteur est élémentaire : il est supposé que dans toutes les parties de cet équipement, les variables intensives telles que la concentration ou la température demeurent uniformes. Cette catégorie de réacteur peut être classée en deux types en fonction de son régime thermique. [45]

I.18.1.1 Réacteur parfaitement agité continu non isotherme :

Dans cette configuration, la température varie avec le temps, généralement lors de la phase d'amorçage du réacteur ou lorsque son fonctionnement est planifié autour d'un point instable.

Dans de telles situations, il est impératif d'équiper le réacteur d'une surface d'échange de chaleur et d'un système de régulation de la température pour éviter tout fonctionnement non conventionnel. [45]

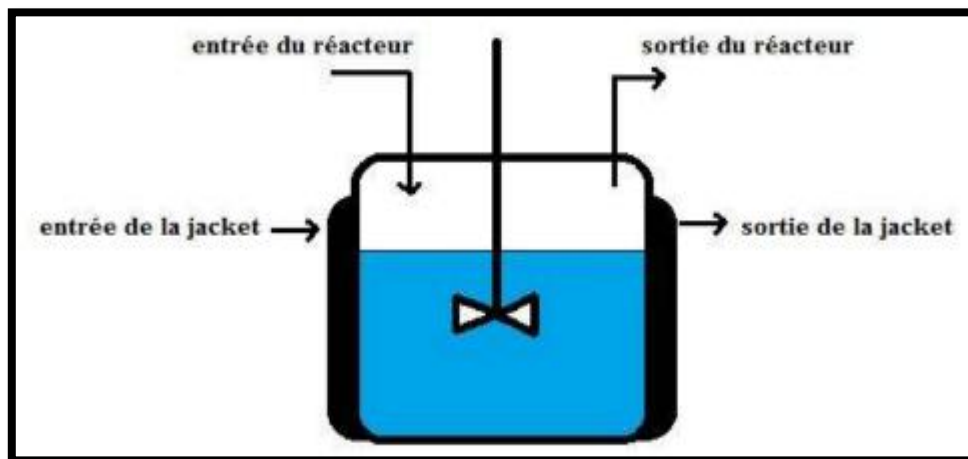


Figure 0.5 : Schéma de principe d'un réacteur parfaitement agité continu avec surface d'échange. [45]

I.18.1.2 Réacteur parfaitement agité continu isotherme :

Le réacteur parfaitement agité en continu et isotherme se réfère à un fonctionnement stationnaire du réacteur, où la température ainsi que toutes les autres variables restent constantes.

Dans ce régime, la stabilité thermique est maintenue de manière constante, ce qui garantit un environnement de réaction optimal et prévisible. [45]

I.18.1.3 Réacteur parfaitement agité adiabatique :

Lorsqu'un réacteur fonctionne en mode adiabatique, cela signifie qu'il n'échange pas de chaleur avec son environnement extérieur. Il est caractéristique d'une réaction adiabatique, où les variations de température sont uniquement le résultat des réactions chimiques en cours dans le réacteur, sans influence significative de la chaleur provenant de l'extérieur. [45]

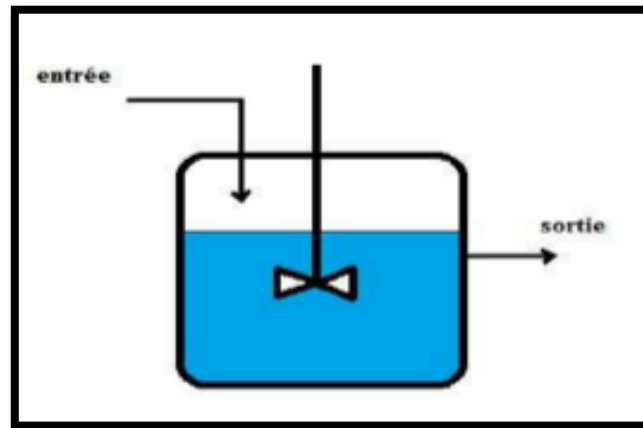


Figure 0.6 : Schéma de principe d'un réacteur parfaitement agité adiabatique. [45]

I.18.2 Réacteur parfaitement agité fermé :

C'est un dispositif où les réactifs sont introduits au début de l'opération. Après avoir été préalablement ajustés à la température et à la pression requise, la réaction se poursuit jusqu'à atteindre le taux de transformation souhaité. [50]

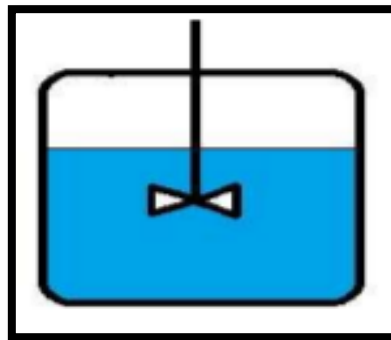


Figure 0.7 : Schéma de principe d'un réacteur agité fermé. [50]

I.18.3 Réacteur tubulaire à écoulement piston :

Le réacteur à écoulement piston offre une représentation théorique du réacteur tubulaire réel, où le mélange réactionnel se déplace de manière parallèle par tranches.

Dans ce contexte, on suppose que le mélange radial est uniforme (avec un profil de vitesse d'écoulement plat), tandis que le mélange axial est négligeable (impliquant l'existence de gradients de concentration et de température le long de l'axe de l'écoulement).

Dans un réacteur piston, une condition essentielle pour l'écoulement est que toutes les particules introduites simultanément aient des temps de séjour identiques dans le réacteur. [45]

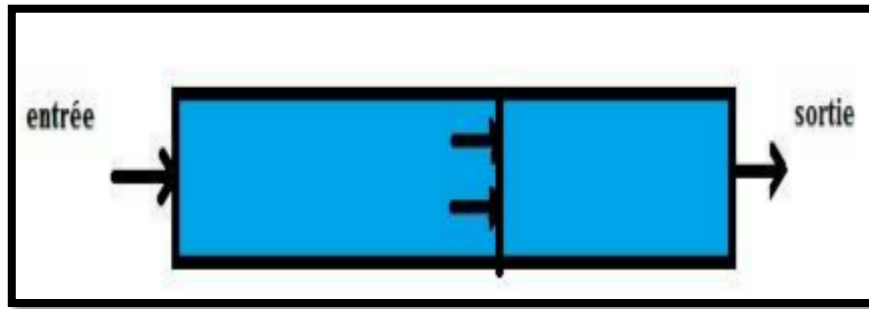


Figure 0.8 : Schéma de principe d'un réacteur continu tubulaire à écoulement piston. [45]

I.19 Type de réacteurs catalytiques industriels :

Ces réacteurs sont parmi les plus couramment utilisés. Ils se différencient par plusieurs aspects, notamment le mode de chauffage, le mode de fonctionnement (continu, périodique, cyclique), la nature du catalyseur, ainsi que le processus de récupération ou de régénération du catalyseur. Dans ces systèmes, la phase fluide (liquide ou gaz) doit interagir avec la phase solide qui agit en tant que catalyseur.

Les principaux types de réacteurs catalytiques comprennent les réacteurs à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

I.19.1 Réacteurs à lit fixe :

Dans un réacteur à lit fixe, le catalyseur, souvent sous forme de particules sphériques ou cylindriques d'une taille variant entre 1 et 5 mm, est généralement disposé à l'intérieur de tubes de plusieurs mètres de long, voire plusieurs dizaines de mètres. Le fonctionnement efficace de ce système, nécessaire pour garantir une rentabilité optimale sur des milliers d'heures, se poursuit jusqu'à ce que le catalyseur soit complètement épuisé. [44]

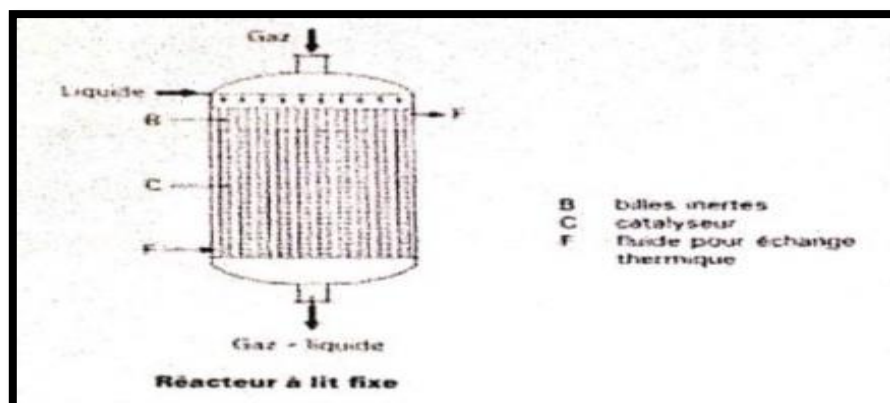


Figure 0.9 : Réacteurs à lit fixe. [44]

I.19.2 Réacteurs à lit mobile :

Les réacteurs à lit mobile se caractérisent par un lit de catalyseur en constant mouvement, où le catalyseur s'écoule de haut en bas sous l'effet de la gravité, tandis que la phase fluide peut circuler de manière co-courant, contre-courant ou horizontale. Ce type de réacteur offre la possibilité de régénérer continuellement le catalyseur, mais son utilisation est restreinte en raison du phénomène d'attrition, qui correspond à l'usure des grains de catalyseur par frottement. [44]

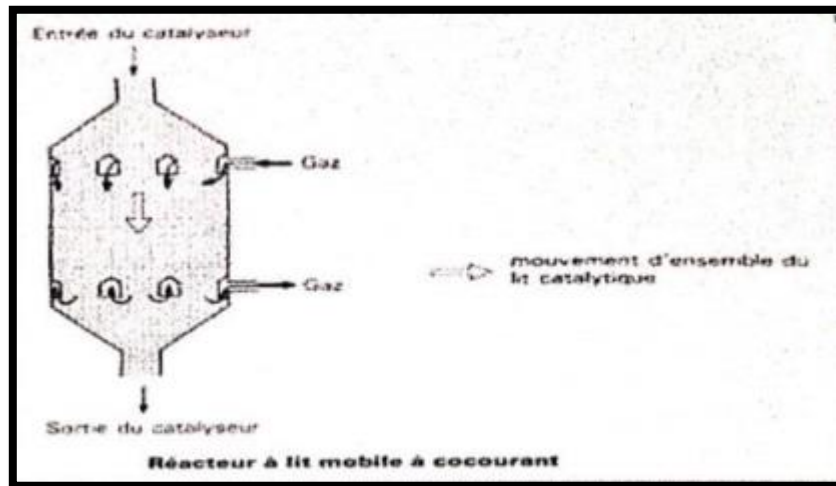


Figure 0.10 : Réacteurs à lit mobile. [44]

I.19.3 Réacteurs à lit fluidisé :

La méthode du lit fluidisé, qui implique l'utilisation de catalyseurs sous forme de particules très fines rendues fluides par l'entraînement avec les réactifs, présente des avantages dans deux situations distinctes :

- ❖ Lorsque l'appareil nécessite une absorption ou une libération significative de chaleur.
- ❖ Lorsqu'il est impératif de régénérer fréquemment le catalyseur.

Parmi les applications de cette technique, on peut citer le craquage catalytique. [44]

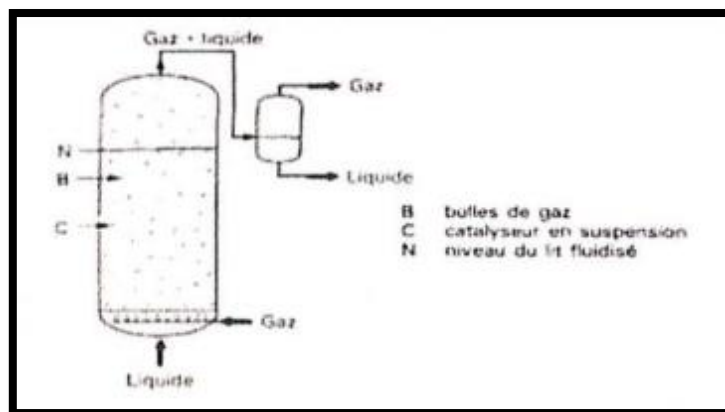


Figure 0.11 : Réacteurs à lit fluidisé. [44]

I.20 Réacteur de synthèse du méthanol d'Arzew :

Dans la synthèse du méthanol, le réacteur adiabatique multi-étages est largement employé. Ce dispositif cylindrique vertical comprend quatre lits de catalyseurs. Le catalyseur, sous forme d'un lit continu, est divisé en lits individuels par des losanges d'injection de gaz de synthèse froid, également appelé gaz de quench, disposés à trois niveaux équidistants dans le récipient. Chaque niveau compte 10 losanges, conçus pour assurer une distribution uniforme du gaz de quench.

Les losanges, des poutrelles horizontales en métal déployé, contiennent des tubes d'aspersion de gaz et sont espacés de 3 pouces en parallèle. Le catalyseur remplit l'espace entre les losanges, mais ne passe pas à travers les trous du métal déployé. Le gaz, descendant à travers les lits et les losanges, permet un bon mélange avec le gaz froid des tubes d'aspersion.

Cependant, une partie du catalyseur entre les losanges est inerte et n'intervient pas dans la réaction. Le catalyseur est couvert d'une fine couche de quartz en haut et la grille de fixation est en acier au carbone, permettant son déplacement vertical avec les variations du volume catalytique.

Maintenir une température proche de l'isotherme est crucial pour optimiser l'utilisation du catalyseur. Toute élévation de température au-delà du point optimal diminue l'équilibre du méthanol dans le gaz, tandis qu'une baisse excessive peut compromettre la réaction. Ainsi, la régulation automatique de la température de sortie de chaque lit est réalisée en ajustant le débit du gaz de quench à l'entrée de chaque lit spécifique. [19]



Figure 0.12 : Réacteur de synthèse du méthanol d'Arzew.

Chapitre V : Partie calcul et simulation

Introduction :

Ce chapitre est dédié aux calculs et aux simulations dans le cadre de cette étude, en mettant en lumière les résultats obtenus par le biais de calculs théoriques et de simulations numériques. Tout d'abord, un bilan matière et un bilan énergétique seront établis pour le procédé de synthèse du méthanol. Ensuite, le dimensionnement du réacteur sera effectué afin d'optimiser la production de méthanol. Par ailleurs, la simulation de l'unité de production sera réalisée avant injection, avec une première injection de CO₂ et avec une injection maximale.

I.21 Bilan matière :

Avant d'entamer le bilan de matière, il est nécessaire de présenter toutes les relations et Les paramètres utilisés dans nos calculs.

Le bilan de matières sera fait autour de la boucle de synthèse de méthanol dans la section 500, avec les conversions des unités suivantes :

- Nm³/h en **Kmol/h** nous divisons par 22.4 m³/Kmol.
- **Kmol/h** en **Kg/h** nous multiplions par la masse molaire de mélange gazeux.

I.21.1 Cas design :

Tableau 0.1 : Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas design.

		Gaz d'alimentation		Gaz éliminé par v503		Gaz éliminé par v502				
		Gaz k402		Gaz de flash		C.G	Gaz de purge	Gaz de procès	Gaz étanché ité	Gaz recyclé
C.G	Kg/k mol	% mol (yi)	Kmol/h Dia	% mol (yi)	Kmol/h DiF	% mol (yi)	Kmol/h DiP	Kmol/h DiPr	Kmol/h Dié	Kmol/h DiR
CO	28.01	7.50	1067.08	4.80	0.30	6.30	61.33	1.27	1.13	748.84
CO ₂	44.01	6.00	853.66	22.20	1.40	5.50	53.54	1.10	0.99	653.75
H ₂	2.02	73.70	10485.8	55.60	3.50	74.10	721.35	14.89	13.25	8807.78
CH ₄	16.05	9.00	1280.49	9.50	0.60	9.90	96.37	1.99	1.78	1176.75
N ₂	28.02	3.20	455.28	1.60	0.10	3.50	34.07	0.70	0.62	416.02
MeOH	32.05	0.50	71.14	6.30	0.40	0.60	5.84	0.12	0.11	71.32
H ₂ O	18.02	0.10	14.23	/	/	0.10	0.97	0.02	0.02	11.89
M mélange Kg/Kmol		8.74		16.23		8.46				
Débits en Nm ³ /h		318700		141		21806				
Débits en Kmol/h		14227.68		6.29		973.48				
Débits en KG/h		124349.09		102.09		8235.64				
										4

I.21.1.1 Calcul le débit du méthanol raffiné :

D'après le design on a :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 15131.7 \text{ kg/h}$$

Tel que :

80 % MeOH

20 % H₂O

Donc :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 0.8 \times 15131.7 = 12105.36 \text{ kg/h} = 377.70 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 377.70 \text{ kmol/h}$$

Et :

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \times 15131.7 = 3026.34 \text{ kg/h} = 167.94 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 167.94 \text{ kmol/h}$$

I.21.1.2 La capacité de la production par jour et par an de MeOH :

Le débit en tonnes par jour est calculé en multipliant le débit en kilogrammes par heure par 24, puis en divisant le résultat par 1000.

$$\text{Tonnes par jour} = (\text{Débit en kg/h}) / 1000 \times 24$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = \frac{12105.36}{1000} \times 24$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 290.53 \text{ tonne/jours}$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 290.53 \times 365$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 106042.95 \text{ tonne/an}$$

I.21.1.3 Calcul les débits et les fractions des constituants non réagie à la sortie du réacteur :

On a :

$$D_{iSn} = D_{iv502} + D_{iv503}$$

Avec :

D_{iSn} : le débit de chaque constituant non réagie à la sortie.

D_{iv503} : débit de chaque constituant de Gaz éliminé par v503.

$D_{iv503} = D_{iF}$: le débit de chaque constituant de gaz de flash.

D_{iv502} : débit de chaque constituant des Gaz éliminé par v502.

$$D_{iv502} = D_{ip} + D_{ipr} + D_{ie} + D_{ir}$$

D_{ip} : le débit de chaque constituant de gaz de purge.

D_{ipr} : le débit de chaque constituant de gaz de procès.

D_{ie} : le débit de chaque constituant de gaz d'étanchéité.

D_{ir} : le débit de chaque constituant de gaz recyclé.

ET : Les fractions des constituants non réagie a été calculer par la relation suivante :

$$\% \text{ mol } (y_i) = D_{iSn} \times 100 / D_{Tn}$$

Avec : D_{Tn} est le débit total des gaz non réagie la sortie de réacteur.

Tableau 0.2 : Les débits et les fractions des constituants non réagis à la sortie du réacteur dans le cas design.

Composition	Entrée de réacteur		Sortie de réacteur non réagit	
	% mol (y_i)	D_{ie} Kmol/h	% mol (y_i)	D_{iS} Kmol/h
CO	7.50	1067.08	6.30	812.87
CO ₂	6.00	853.66	5.50	710.78
H ₂	73.70	10485.8	74.10	9560.77
CH ₄	9.00	1280.49	9.90	1277.49
N ₂	3.20	455.28	3.50	451.51
MeOH	0.50	71.14	0.60	77.79
H ₂ O	0.10	14.23	0.10	12.9
Débit total en Kmol/h	14227.68		12904.11	

I.21.1.4 Calcul des débits et les fractions des constituants total à la sortie du réacteur :

On a :

$$D_{iS} = D_{iSn} + D_{iMeOH \text{ brut}}$$

Avec :

D_{iS} : le débit de chaque constituant à la sortie.

D_{iSn} : le débit de chaque constituant non réagi à la sortie.

$D_{iMeOH \text{ brut}}$: le débit de chaque constituant de MeOH brut a la sortie

($D_{MeOHraffiné}$ et D_{H2O}).

ET : Les fractions des constituants non réagi a été calculer par la relation suivante :

$$\% \text{ mol } (y_i) = D_{iS} \times 100 / D_T$$

Avec : D_T est le débit total des gaz à la sortie de réacteur.

Tableau 0.3 : Les débits et les fractions des constituants Total à la sortie du réacteur dans le cas design.

Composition	Entré de réacteur		Sortie de réacteur	
	% mol (y_i)	Die Kmol/h	% mol (y_i)	DiS Kmol/h
CO	7.50	1067.08	6.04	812.87
CO ₂	6.00	853.66	5.28	710.78
H ₂	73.70	10485.8	71.09	9560.77
CH ₄	9.00	1280.49	9.50	1277.49
N ₂	3.20	455.28	3.36	451.51
MeOH	0.50	71.14	3.39	455.49
H ₂ O	0.10	14.23	1.34	180.54
Débit total en Kmol/h		14227.68		13449.45

I.21.1.5 Calcule le taux de conversion de CO et CO2 :

$$T (\%) = \frac{\text{quantité de reactif convertie}}{\text{quantité totale de réactif initial}} \times 100$$

➤ **Pour le CO :**

$$T_{\text{co}} = \frac{\text{quantité de CO convertie}}{\text{quantité de CO entré}} \times 100$$

Avec :

$$q_{\text{CO}} \text{ converti} = q_{\text{CO}} \text{ entré} - q_{\text{CO}} \text{ sortie non réagie}$$

$$q_{\text{CO}} \text{ converti} = 1067.08 - 812.87$$

$$q_{\text{CO}} \text{ converti} = 254.21 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$T_{\text{CO}} = \frac{254.21}{1067.06} \times 100$$

$$T_{\text{CO}} = 23.8\%$$

➤ **Pour le CO2 :**

$$T_{\text{co}} = \frac{\text{quantité de CO2 convertie}}{\text{quantité de CO2 entré}} \times 100$$

Avec :

$$q_{\text{CO2}} \text{ converti} = q_{\text{CO2}} \text{ entré} - q_{\text{CO2}} \text{ sortie non réagie}$$

$$q_{\text{CO2}} \text{ converti} = 853.66 - 710.78$$

$$q_{\text{CO2}} \text{ convertie} = 142.88 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$T_{\text{CO2}} = \frac{142.88}{853.66} \times 100$$

$$T_{\text{CO2}} = 16.74 \%$$

I.21.1.6 Calcule la sélectivité de CO et CO₂ :

$$S = \frac{\text{Quantité totale du réactif convertie en MeOH}}{\text{Quantité totale de réactif convertie}} \times 100$$

I.21.1.6.1 Calcule la quantité totale du réactif convertie en MeOH :

On a les 2 reactions :



On va établir les tableaux d'avancement pour les 2 réactions.

Tel que :

- a :** Quantité de CO entré réacteur.
- b :** Quantité de H₂ entré réacteur.
- c :** Quantité de CH₃OH entré réacteur.
- d :** Quantité de CO₂ entré réacteur.
- e :** Quantité de H₂O entré réacteur.
- X :** quantité de CO transféré en méthanol.
- Y :** quantité de CO₂ transféré en méthanol.

Tableau 0.4 : tableaux d'avancement pour la première réaction dans le cas design.

	CO	2H ₂	CH ₃ OH
T =0	A	b	c
T=eq	a(1-x)	b-2ax	ax+c

Tableau 0.5 : tableaux d'avancement pour la deuxième réaction dans le cas design.

	CO ₂	3H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
T=0	D	b-2ax	ax+c	e
T=eq	d(1-y)	b-2ax-3dy	ax+dy+c	e+dy

D'après les deux tableaux :

On déduit :

$$ax + dy + c = D_{\text{MeOH raffiné}} \quad \text{ET} \quad e + dy = D_{\text{H}_2\text{O}}$$

Avec :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 377.70 \text{ kmol/h} \quad \text{ET} \quad D_{\text{H}_2\text{O}} = 167.94 \text{ kmol/h}$$

Alors :

$$x = \frac{377.70 - 167.94 + e - c}{a} \quad \text{ET} \quad y = \frac{167.94 - e}{D}$$

Donc :

$$x = 0.14 \quad \text{ET} \quad y = 0.15$$

- Quantité totale du CO convertie en MeOH $X = 149.39 \text{ kmol/h}$
- Quantité totale du CO₂ convertie en MeOH $Y = 128.05 \text{ kmol/h}$

I.21.1.6.2 La sélectivité de CO :

$$S_{\text{CO}} = \frac{149.39}{254.21} \times 100$$

$$S_{\text{CO}} = 58.77 \%$$

I.21.1.6.3 La sélectivité de CO₂ :

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{128.05}{142.88} \times 100$$

$$S_{\text{CO}_2} = 89.62 \%$$

I.21.1.7 Calcule le rendement de CO etCO2 :

$$\text{Rendement du réactif (\%)} = \frac{\text{Quantité du réactif convertie en MeOH}}{\text{Quantité totale de réactif initial}} \times 100$$

➤ **Pour le CO :**

$$R_{CO} = \frac{149.39}{1067.08} \times 100$$

$$R_{CO} = 13.99 \%$$

➤ **Pour le CO₂ :**

$$R_{CO_2} = \frac{128.05}{853.66} \times 100$$

$$R_{CO_2} = 15 \%$$

I.21.2 Cas actuel :

Les analyse de laboratoire sont présenter dans le tableau suivant :

Tableau 0.6 : Les analyse de laboratoire.

Analyse	Gaz alimentation	Gaz de purge	Gaz de flash
CO	3.58	2.45	2.65
CO ₂	4.43	3.46	18.89
H ₂	76.07	77.01	48.73
CH ₄	12.14	13.25	26.49
N ₂	3.18	3.14	2.84
MeOH	0.5	0.6	0.4
H ₂ O	0.1	0.1	/

Les débits des gaz obtiennent par la salle de contrôle sont présenter dans le tableau suivant :

Tableau 0.7 : Les débits des gaz obtiennent par la salle de contrôle.

Les gaz	Nm ³ /h
Gaz k401 D _{GK401}	48200
Gaz d'alimentation D _{GA}	300000
Gaz de purge D _{GP}	12900
Gaz de procès D _{GPr}	380
Gaz d'étanchéité D _{Gé}	400
Gaz de flash D _{GF}	87.9

I.21.2.1 Calcul du débit de gaz recyclé :

On a :

$$D_{GR} = D_{GA} - D_{Gk401}$$

Tel que :

D_{GR} : débit de gaz recyclé.

D_{GA} : débit de gaz d'alimentation.

D_{Gk401} : débit de gaz Sortie de four de reformage.

Alors :

$$D_{GR} = 300000 - 48200$$

Donc :

$$D_{GR} = 251800 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Tableau 0.8 : Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas actuel.

		Gaz d'alimentation		Gaz éliminé par v503		Gaz éliminé par v502				
		Gaz k402		Gaz de flash		C.G	Gaz de purge	Gaz de procès	Gaz étanché ité	Gaz recyclé
C.G	Kg/k mol	% mol (yi)	Kmol/h Dia	% mol (yi)	Kmol/h Dif	% mol (yi)	Kmol/h Dip	Kmol/h Dipr	Kmol/h Dié	Kmol/h Dir
CO	28.01	3.58	479.47	2.65	0.10	2.45	21.22	0.46	0.42	275.41
CO ₂	44.01	4.43	593.31	18.89	0.74	3.46	29.97	0.65	0.59	388.94
H ₂	2.02	76.07	10187.9	48.73	1.91	77.01	666.96	14.43	13.06	8656.75
CH ₄	16.05	12.14	1625.9	26.49	1.04	13.25	114.75	2.48	2.25	1489.44
N ₂	28.02	3.18	425.89	2.84	0.11	3.14	27.19	0.59	0.53	352.97
MeOH	32.05	0.5	66.96	0.4	0.02	0.6	5.20	0.11	0.10	67.45
H ₂ O	18.02	0.1	13.39	/	/	0.1	0.87	0.02	0.02	11.24
M mélange Kg/Kmol		7.58		15.11		6.98		6.98	6.98	6.98
Débits en Nm ³ /h		300000		87.9		19400		420	380	251800
Débits en Kmol/h		13392.90		3.92		866.07		18.75	16.96	11241.07
Débits en KG/h		101518.18		59.23		6045.18		130.88	118.41	78462.67

I.21.2.2 Calcul les débits et les fractions des constituants non réagie à la sortie du réacteur

On a :

$$D_{iSn} = D_{iv502} + D_{iv503}$$

Avec :

D_{iSn} : le débit de chaque constituant non réagie à la sortie.

D_{iv503} : débit de chaque constituant de Gaz éliminé par v503.

$D_{iv503} = D_{if}$: le débit de chaque constituant de gaz de flash.

D_{iv502} débit de chaque constituant des Gaz éliminé par v502.

$$D_{iv502} = D_{ip} + D_{ipr} + D_{ie} + D_{ir}$$

D_{ip} : le débit de chaque constituant de gaz de purge.

D_{ipr} : le débit de chaque constituant de gaz de procès.

D_{ie} : le débit de chaque constituant de gaz d'étanchéité.

D_{ir} : le débit de chaque constituant de gaz recyclé.

ET : Les fractions des constituants non réagie a été calculer par la relation suivante :

$$\% \text{ mol } (y_i) = D_{iSn} \times 100 / D_{Tn}$$

Avec : D_{Tn} est le débit total des gaz non réagie à la sortie de réacteur.

Tableau 0.9 : Les débits et les fractions des constituants non réagis à la sortie du réacteur dans le cas actuel.

Composition	Entré de réacteur		Sortie de réacteur non réagit	
	% mol (y_i)	Kmol/h	% mol (y_i)	Kmol/h
CO	3.58	479.47	2.45	297.60
CO2	4.43	593.31	3.46	420.28
H2	76.07	10187.97	77.01	9354.23
CH4	12.14	1625.90	13.25	1609.45
N2	3.18	425.89	3.14	381.41
MeOH	0.5	66.96	0.6	72.88
H2O	0.1	13.39	0.1	12.15
M mélange Kg/Kmol	7.58		6.98	
Débit total en Kmole/h	13392.90		12146.77	
Débit total en KG/h	101518.18		84784.45	

I.21.2.3 Calcul du débit de méthanol brut et raffiné :

On a :

$$D_{\text{MeOH brut}} = D_{\text{GA}} - D_{\text{Tn}}$$

Tel que :

$D_{\text{MeOH brut}}$: débit de méthanol brut.

D_{GA} : débit de gaz d'alimentation.

D_{Tn} : débit total des gaz non réagie à la sortie de réacteur

Alors :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 101518.18 - 84784.45$$

D'où :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 16733.73 \text{ kg/h}$$

D'après les analyses du laboratoire :

On a :

77 % MeOH

23% H₂O

Donc :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 0.77 \times 16733.73 = 12884.97 \text{ kg/h} = 402.03 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 402.03 \text{ kmol/h}$$

Et :

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.23 \times 16733.73 = 3848.76 \text{ kg/h} = 213.58 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 213.58 \text{ kmol/h}$$

I.21.2.4 La capacité de l'unité par jour et par an :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = \frac{12884.97}{1000} \times 24$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 309.24 \text{ tonne/jours}$$

Avec :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 309.24 \times 365$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 112872.34 \text{ tonne/an}$$

NB :

L'unité fonctionne 8000h par an le reste c'est des arrêts d'inspection.

Donc :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = \frac{12884.97}{1000} \times 8000$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 103079.76 \text{ tonne/an}$$

I.21.2.5 Calcul les débits et les fractions des constituants total à la sortie du réacteur :

On a :

$$D_{\text{is}} = D_{\text{iSn}} + D_{\text{iMeOH brut}}$$

Avec :

D_{is} : le débit de chaque constituant à la sortie.

D_{iSn} : le débit de chaque constituant non réagi à la sortie.

$D_{\text{iMeOH brut}}$: le débit de chaque constituant de MeOH brut a la sortie

($D_{\text{MeOH raffiné}}$ et $D_{\text{H}_2\text{O}}$).

ET : Les fractions des constituants non réagi a été calculer par la relation suivante :

$$\% \text{ mol } (y_i) = D_{\text{is}} \times 100 / D_{\text{T}}$$

Avec : D_{T} est le débit total des gaz la sortie de réacteur.

Les débits et les fractions des constituants total à la sortie du réacteur sont présenté dans le tableau suivant :

Tableau 0.10 : Les débits et les fractions des constituants Total à la sortie du réacteur dans le cas actuel.

Composition	Entré de réacteur		Sortie de réacteur	
	% mol (yi)	Kmol/h	% mol (yi)	Kmol/h
CO	3.58	479.47	2.35	297.60
CO2	4.43	593.31	3.31	420.28
H2	76.07	10187.97	73.78	9354.23
CH4	12.14	1625.90	12.69	1609.45
N2	3.18	425.89	3.01	381.41
MeOH	0.5	66.96	3.17	402.03
H2O	0.1	13.39	1.68	213.58
Débit total en Kmol/h		13392.90		12678.58

I.21.2.6 Calcule le taux de conversion de CO et CO2 :

$$T (\%) = \frac{\text{quantité de réactif convertie}}{\text{quantité totale de réactif initial}} \times 100$$

➤ **Pour le CO :**

$$T_{CO} = \frac{\text{quantité de CO convertie}}{\text{quantité de CO entré}} \times 100$$

Avec :

$$q_{CO \text{ converti}} = q_{CO \text{ entré}} - q_{CO \text{ sortie non réagie}}$$

$$q_{CO \text{ converti}} = 479.97 - 297.60$$

$$q_{CO \text{ converti}} = 182.37 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$T_{CO} = \frac{182.37}{479.97} \times 100$$

$$T_{CO} = 38 \%$$

➤ Pour le CO₂ :

$$T_{CO_2} = \frac{\text{quantité de CO}_2 \text{ convertie}}{\text{quantité de CO}_2 \text{ entré}} \times 100$$

Avec :

$$q_{CO_2} \text{ converti} = q_{CO_2} \text{ entré} - q_{CO_2} \text{ sortie non réagie}$$

$$q_{CO_2} \text{ converti} = 593.31 - 420.28$$

$$q_{CO_2} \text{ convertie} = 173.03 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$T_{CO_2} = \frac{173.03}{593.31} \times 100$$

$$T_{CO_2} = 29.16\%$$

I.21.2.7 Calcule la sélectivité de CO et CO₂ :

$$S = \frac{\text{Quantité totale du réactif convertie en MeOH}}{\text{Quantité totale de réactif convertie}} \times 100$$

I.21.2.7.1 Calcule la quantité totale du réactif convertie en MeOH :

On a les 2 reactions :



On va établir les tableaux d'avancement pour les 2 réactions.

Tel que :

- a : Quantité de CO entré réacteur.
- b : Quantité de H₂ entré réacteur.
- c : Quantité de CH₃OH entré réacteur.
- d : Quantité de CO₂ entré réacteur.
- e : Quantité de H₂O entré réacteur.

X : quantité de CO transféré en méthanol.

Y : quantité de CO₂ transféré en méthanol.

Tableau 0.11 : tableaux d'avancement pour la première réaction dans le cas actuel.

	CO	2H ₂	CH ₃ OH
T =0	A	b	c
T=eq	a(1-x)	b-2ax	ax+c

Tableau 0.12 : tableaux d'avancement pour la deuxième réaction dans le cas actuel.

	CO ₂	3H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
T=0	D	b-2ax	ax+c	e
T=eq	d(1-y)	b-2ax-3dy	ax+dy+c	e+dy

D'après les deux tableaux :

On déduit :

$$ax + dy + c = D_{\text{MeOH raffiné}} \quad \text{ET} \quad e + dy = D_{\text{H}_2\text{O}}$$

Avec :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 402.03 \text{ kmol/h} \quad \text{ET} \quad D_{\text{H}_2\text{O}} = 213.58 \text{ kmol/h}$$

Alors :

$$x = \frac{402.03 - 213.58 + e - c}{a} \quad \text{ET} \quad y = \frac{213.58 - e}{D}$$

Donc :

$$x = 0.28 \quad \text{ET} \quad y = 0.29$$

- Quantité totale du CO convertie en MeOH

$$X = 134.88 \text{ kmol/h}$$

- Quantité totale du CO₂ convertie en MeOH

$$Y = 172.05 \text{ kmol/h}$$

I.21.2.7.2 La sélectivité de CO :

$$S_{CO} = \frac{134.88}{182.37} \times 100$$

$$S_{CO} = 73.96 \%$$

I.21.2.7.3 La sélectivité de CO₂ :

$$S_{CO_2} = \frac{172.05}{173.03} \times 100$$

$$S_{CO_2} = 99.43 \%$$

I.21.2.8 Calcule le rendement de CO et CO₂ :

$$\text{Rendement du réactif (\%)} = \frac{\text{Quantité du réactif convertie en MeOH}}{\text{Quantité totale de réactif initial}} \times 100$$

➤ **Pour le CO :**

$$R_{CO} = \frac{134.88}{479.47} \times 100$$

$$R_{CO} = 28 \%$$

➤ **Pour le CO₂ :**

$$R_{CO_2} = \frac{172.05}{593.31} \times 100$$

$$R_{CO_2} = 29 \%$$

I.22 Bilan énergétique

Avant de commencer le bilan énergétique, il est essentiel de présenter toutes les relations et les paramètres utilisés dans nos calculs. Cela inclut les températures et les débits d'entrée et de sortie, obtenus auprès du département technique pour le cas design, et de la salle de contrôle pour le cas actuel, ainsi que les chaleurs spécifiques des produits et réactifs, et leurs enthalpies.

I.22.1 Cas design :

Les chaleurs spécifiques des produits et réactifs dans le cas design sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 0.13 : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design.

Composition	Entrée	Cp à 70 °C	Cp à 245°C	Sortie	Cp à 270°C
CO	0.075	6.8321	6.9151	0.0604	6.9286
CO ₂	0.06	7.4379	8.2679	0.0528	8.3725
H ₂	0.737	6.911	6.9189	0.7109	6.9217
CH ₄	0.09	6.9268	8.129	0.095	8.3057
N ₂	0.032	6.9143	6.9784	0.0336	6.9908
MeOH	0.005	11.62	14.825	0.0339	15.254
H ₂ O	0.001	7.8776	8.0444	0.0134	8.0724
Total	1	6.92	7.14	1	7.430

I.22.1.1 Calcul les quantités de chaleur relative à l'entrée du réacteur :

I.22.1.1.1 Calcul de la chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quench à l'entrée du réacteur :

On a :

$$Q_A = D_A \times C_{P245} \times 518 \text{ k}$$

Avec :

$$D_A = D_{GA} - D_Q$$

Tell que :

Q_A : la chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quench à l'entrée.

D_A : débit de gaz d'alimentation sans gaz de quench à l'entrée.

C_{P245} : la chaleur spécifique du gaz à 245 °C.

D_{GA} : débit de gaz d'alimentation.

D_Q : débit de gaz de quench.

Alors :

$$D_A = 14227.68 - 4281.70$$

$$D_A = 9945.98 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$Q_A = 9945.98 \times 7.14 \times 518$$

$$Q_A = 3.69 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

I.22.1.1.2 Calcul de la chaleur relative au gaz de quenche à l'entrée de réacteur :

On a :

$$Q_Q = D_Q \times C_{P70} \times 543 \text{ K}$$

Tell que :

Q_Q : la chaleur relative au gaz quenche à l'entrée de réacteur.

D_Q : débit de gaz de quenche à l'entrée.

C_{P70} : la chaleur spécifique du gaz à 70 °C.

Alors :

$$Q_Q = 4281.70 \times 6.92 \times 343$$

$$Q_Q = 1.016 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.1.1.3 Calcul de la chaleur total relative à l'entrée du réacteur :

On a :

$$Q_E = Q_A + Q_Q$$

Tell que :

Q_E : la quantité de chaleur total relative à l'entrée du réacteur

Alors :

$$Q_E = 3.69 \times 10^7 + 1.016 \times 10^7$$

$$Q_E = 4.71 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.1.2 Calcul de la chaleur dégagée pendant les réactions :

On a :

$$Q_R = \sum \Delta H_i \times D_i$$

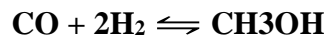
Tell que :

Q_R : la chaleur dégagée par les réactions.

D_i : la quantité totale du CO et CO₂ convertie en MeOH.

I.22.1.2.1 Pour le CO :

On a :



Alors :

$$\Delta H_{\text{CO}} = \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}} - \Delta H_{\text{fCO}}$$

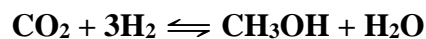
Donc :

$$\Delta H_{\text{CO}} = (-200.7 \text{ kJ/mol}) - (-110.5 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_{\text{CO}} = -21550 \text{ kcal/kmol}$$

I.22.1.2.2 Pour le CO₂ :

On a :



Alors :

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}} + \Delta H_{\text{fH}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{fCO}_2}$$

Donc :

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = (-200.7 \text{ kJ/mol}) + (-285.8 \text{ kJ/mol}) - (-393.5 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = -29320 \text{ kcal/kmol}$$

I.22.1.2.3 La chaleur dégagée pendant les réactions

On a :

$$Q_R = (-21550 \times 149.39) + (-29320 \times 128.05)$$

Donc :

$$Q_R = - 6.97 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

I.22.1.3 Calcul les quantités de chaleur relative à La sortie du réacteur :

I.22.1.3.1 Calcul de la chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quenche à la sortie de réacteur :

On a :

$$Q_{AS} = D_{AS} \times CP_{270} \times 543 \text{ K}$$

Avec :

$$D_{AS} = D_T - D_Q$$

Tell que :

Q_{AS} : la chaleur relative au gaz à la sortie sans gaz de quench.

D_{AS} : débit de gaz à la sortie sans gaz de quench.

D_T : débit total de gaz à la sortie de réacteur.

D_Q : débit de gaz de quench.

CP_{270} : la chaleur spécifique du gaz à 270 °C.

Alors :

$$D_{AS} = 13449.45 - 4281.70$$

$$D_{AS} = 9167.75 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$Q_{AS} = 9167.75 \times 7.430 \times 543$$

$$Q_{AS} = 3.7 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.1.3.2 Calcul de la chaleur relative au gaz de quenche à la sortie de réacteur :

On a :

$$Q_{QS} = D_Q \times CP_{270} \times 543 \text{ K}$$

Tell que :

Q_{QS} : la chaleur relative au gaz quenche a la sortie de réacteur.

D_Q : débit de gaz de quench.

CP_{270} : la chaleur spécifique du gaz à 270 °C.

Donc :

$$Q_{QS} = 4281.70 \times 7.430 \times 543$$

$$Q_{QS} = 1.7 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.1.3.3 Calcul la quantité de chaleur total relative à la sortie du réacteur :

On a :

$$Q_S = Q_{AS} + Q_{QS}$$

Tell que :

Q_S : quantités de chaleur totale relative à la sortie du réacteur.

Donc :

$$Q_S = 3.7 \times 10^7 + 1.7 \times 10^7$$

$$Q_S = 5.4 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

I.22.1.4 Calcul de la chaleur sensible :

On a :

$$\Delta H_S = Q_S - Q_E$$

Donc :

$$\Delta H_S = 5.4 \times 10^7 - 4.71 \times 10^7$$

$$\Delta H_S = 0.69 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

I.22.2 Cas actuel :

Les chaleurs spécifiques des produits et réactifs dans le cas actuel sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 0.14 : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas actuel.

Composition	Entrée	Cp à 54 °C	Cp à 225°C	Sortie	Cp à 270°C
CO	0.036	6.8328	6.9321	0.024	6.9286
CO ₂	0.045	7.305	8.185	0.033	8.3725
H ₂	0.761	6.911	6.917	0.737	6.9217
CH ₄	0.121	6.76	7.994	0.128	8.3057
N ₂	0.031	6.908	6.969	0.030	6.9908
MeOH	0.005	11.6	11.335	0.032	15.254
H ₂ O	0.001	7.688	7.605	0.017	8.0724
Total	1	6.93	7.13	1	7.44

I.22.2.1 Calcul les quantités de chaleur à l'entrée du réacteur :

I.22.2.1.1 Calcul de la chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quence à l'entrée de réacteur :

On a :

$$Q_A = D_A \times C_{P225} \times 498 \text{ k}$$

Avec :

$$D_A = D_{GA} - D_Q$$

Tell que :

Q_A : la chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quence à l'entrée.

D_A : débit de gaz d'alimentation sans gaz de quench à l'entrée.

C_{P225} : la chaleur spécifique du gaz à 245 °C.

D_{GA} : débit de gaz d'alimentation.

D_Q : débit de gaz de quench.

Alors :

$$D_A = 13392.90 - 4520.82$$

$$D_A = 8872.08 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$Q_A = 8872.08 \times 7.14 \times 498$$

$$Q_A = 3.15 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

I.22.2.1.2 Calcul de la chaleur relative au gaz de quence à l'entrée de réacteur :

On a :

$$Q_Q = D_Q \times C_{P54} \times 327 \text{ K}$$

Tell que :

Q_Q : la chaleur relative au gaz quence à l'entrée de réacteur.

D_Q : débit de gaz de quench à l'entrée.

C_{P54} : la chaleur spécifique du gaz à 54 °C.

Alors :

$$Q_Q = 4520.82 \times 6.93 \times 327$$

$$Q_Q = 1.024 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.2.1.3 Calcul de la chaleur total relative à l'entrée du réacteur :

On a :

$$Q_E = Q_A + Q_Q$$

Tell que :

Q_E : la quantité de chaleur total relative à l'entrée du réacteur

Alors :

$$Q_E = 3.15 \times 10^7 + 1.024 \times 10^7$$

$$Q_E = 4.174 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.2.2 Calcul de la chaleur dégagée pendant les réactions :

On a :

$$Q_R = \sum \Delta H_i \times D_i$$

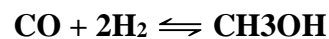
Tell que :

Q_R : la chaleur dégagée par les réactions.

D_i : la quantité totale du CO et CO₂ convertie en MeOH.

I.22.2.2.1 Pour le CO :

On a :



Alors :

$$\Delta H_{\text{CO}} = \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}} - \Delta H_{\text{fCO}}$$

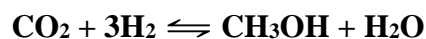
Donc :

$$\Delta H_{\text{CO}} = (-200.7 \text{ kJ/mol}) - (-110.5 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_{\text{CO}} = -21550 \text{ kcal/kmol}$$

I.22.2.2.2 Pour le CO₂ :

On a :



Alors :

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}} + \Delta H_{\text{fH}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{fCO}_2}$$

Donc :

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = (-200.7 \text{ kJ/mol}) + (-285.8 \text{ kJ/mol}) - (-393.5 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = -29320 \text{ kcal/kmol}$$

I.22.2.2.3 la chaleur dégagée pendant les réactions

On a :

$$Q_R = (-21550 \times 134.88) + (-29320 \times 172.05)$$

Donc :

$$Q_R = -7.95 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

I.22.2.3 Calcul les quantités de chaleur relative à La sortie du réacteur :

I.22.2.3.1 Calcul de la chaleur relative au gaz d'alimentation sans gaz de quence à la sortie de réacteur :

On a :

$$Q_{AS} = D_{AS} \times CP_{270} \times 543 \text{ K}$$

Avec :

$$D_{AS} = D_T - D_Q$$

Tell que :

Q_{AS} : la chaleur relative au gaz à la sortie sans gaz de quench.

D_{AS} : débit de gaz à la sortie sans gaz de quench.

D_T : débit total de gaz à la sortie de réacteur.

D_Q : débit de gaz de quench.

CP_{270} : la chaleur spécifique du gaz à 270 °C.

Alors :

$$D_{AS} = 12678.58 - 4520.82$$

$$D_{AS} = 8157.76 \text{ kmol/h}$$

Donc :

$$Q_{AS} = 8157.76 \times 7.44 \times 543$$

$$Q_{AS} = 3.3 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.2.3.2 Calcul de la chaleur relative au gaz de quence à la sortie de réacteur :

On a :

$$Q_{QS} = D_Q \times CP_{270} \times 543 \text{ K}$$

Tell que :

Q_{QS} : la chaleur relative au gaz quence a la sortie de réacteur.

D_Q : débit de gaz de quench.

CP_{270} : la chaleur spécifique du gaz à 270 °C.

Donc :

$$Q_{QS} = 4520.82 \times 7.44 \times 543$$

$$Q_{QS} = 1.8 \times 10^7 \text{ Kcal/h}$$

I.22.2.3.3 Calcul la quantité de chaleur total relative à la sortie du réacteur :

On a :

$$Q_S = Q_{AS} + Q_{QS}$$

Tell que :

Q_S : quantités de chaleur totale relative à la sortie du réacteur.

Donc :

$$Q_S = 3.3 \times 10^7 + 1.8 \times 10^7$$

$$Q_S = 5.1 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

I.22.2.4 Calcul de la chaleur sensible :

On a :

$$\Delta H_S = Q_S - Q_E$$

Donc :

$$\Delta H_S = 5.1 \times 10^7 - 4.174 \times 10^7$$

$$\Delta H_S = 0.926 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

I.23 Dimensionnement de réacteur :

Dans cette partie dédiée au dimensionnement, je me baserai sur les données fournies par le département technique pour évaluer et déterminer les dimensions optimales du réacteur

Pour une meilleure compréhension et une visualisation claire des données techniques, celles-ci seront présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 0.15 : Les données de départ.

Volume de catalyseur V_C (m ³)	45
Masse volumique de catalyseur (kg/m ³)	1250
Diamètre de grain D (mm)	5.4
Diamètre du réacteur d_r (m)	3.9
Débit volumique de la charge D_V (m ³ /h)	300000
Débit massique de la charge D_M (kg/h)	101518.18

I.23.1 Calcul de la section transversale du réacteur S_t :

On a :

$$S_t = \frac{\pi \times d_r^2}{4}$$

Donc :

$$S_t = 11.95 \text{ m}^2$$

I.23.2 Calcul La hauteur de l'espace remplie par le catalyseur H_{cat} :

On a :

$$H_{cat} = \frac{V_C}{S_t}$$

Donc :

$$H_{cat} = \frac{45}{11.95}$$

$$H_{cat} = 3.77 \text{ m}$$

I.23.3 Calcul du volume de réacteur $V_{Réc}$:

On sait que Le catalyseur occupe 42% du volume total de réacteur :

Donc :

$$V_{Réc} = \frac{VC}{0.42}$$

Alors :

$$V_{Réc} = \frac{45}{0.42}$$

$$V_{Réc} = 107.42 \text{ m}^3$$

I.23.4 Calcul de la hauteur de réacteur H_R :

On a :

$$H_R = \frac{VRéc}{St}$$

Donc :

$$H_R = \frac{107.42}{11.95}$$

$$H_R = 8.99 \text{ m}$$

I.23.5 Calcul du volume réactionnel V_R :

Ona :

$$V_R = \frac{\Pi \times dr^2 \times HRéc}{4}$$

Donc :

$$V_R = \frac{\Pi \times 3.9^2 \times 8.99}{4}$$

$$V_R = 107.38 \text{ m}^3$$

I.23.6 Calcul de la vitesse spatiale V_{VH} :

On a :

$$V_{VH} = \frac{DV}{VC}$$

Donc :

$$V_{VH} = \frac{300000}{45}$$

$$V_{VH} = 6666.67 \text{ h}^{-1}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 0.16 : les résultats de Dimensionnement de réacteur.

La section transversale du réacteur S_t	11.95 m ²
La hauteur de l'espace remplie par le catalyseur H_{cat}	3.77 m
Volume de réacteur $V_{Réc}$	107.42 m ³
La hauteur de réacteur H_R	8.99 m
Volume réactionnel V_R	107.38 m ³
La vitesse spatiale V_{VH}	6666.67 h ⁻¹

I.24 Simulation du réacteur de synthèse de méthanol par HYSYS :

L'objectif de la modélisation des systèmes chimiques consiste à représenter le comportement de ces systèmes à l'aide de modèles mathématiques.

La précision avec laquelle les modèles de simulation peuvent reproduire un comportement dépend des hypothèses formulées lors de leur élaboration.

Les modèles de réacteurs jouent un rôle crucial dans la conception, l'exploitation et l'optimisation des réacteurs industriels. La fiabilité des modèles mathématiques et les techniques employées sont des facteurs déterminants pour concevoir de nouveaux équipements efficaces et optimiser ceux déjà en service.

En ce qui concerne la synthèse du méthanol, le modèle utilisé appartient à la catégorie des modèles hétérogènes avec gradients internes et externes.

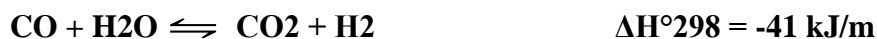
I.24.1 Simulation du réacteur de méthanol avant injection du CO₂ :

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

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

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

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



La simulation HYSYS est faite avec le paquet Peng Robinson fluide.

I.24.1.1 Les réactions chimiques introduites dans hysys :

Les réactions chimiques introduites dans Hysys sont :



I.24.1.1.1 Première réaction : $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$:

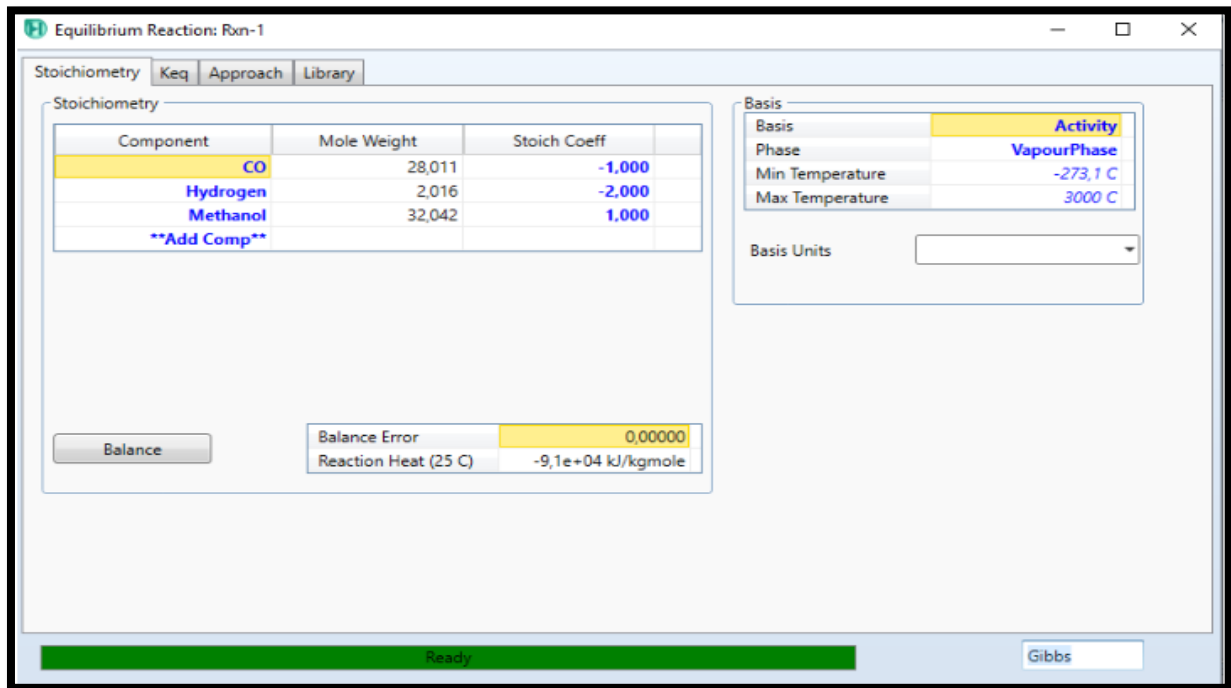


Figure 0.1 : Présentation de la 1ère réaction introduite dans Hysys.

I.24.1.1.2 Deuxième réaction : $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$:

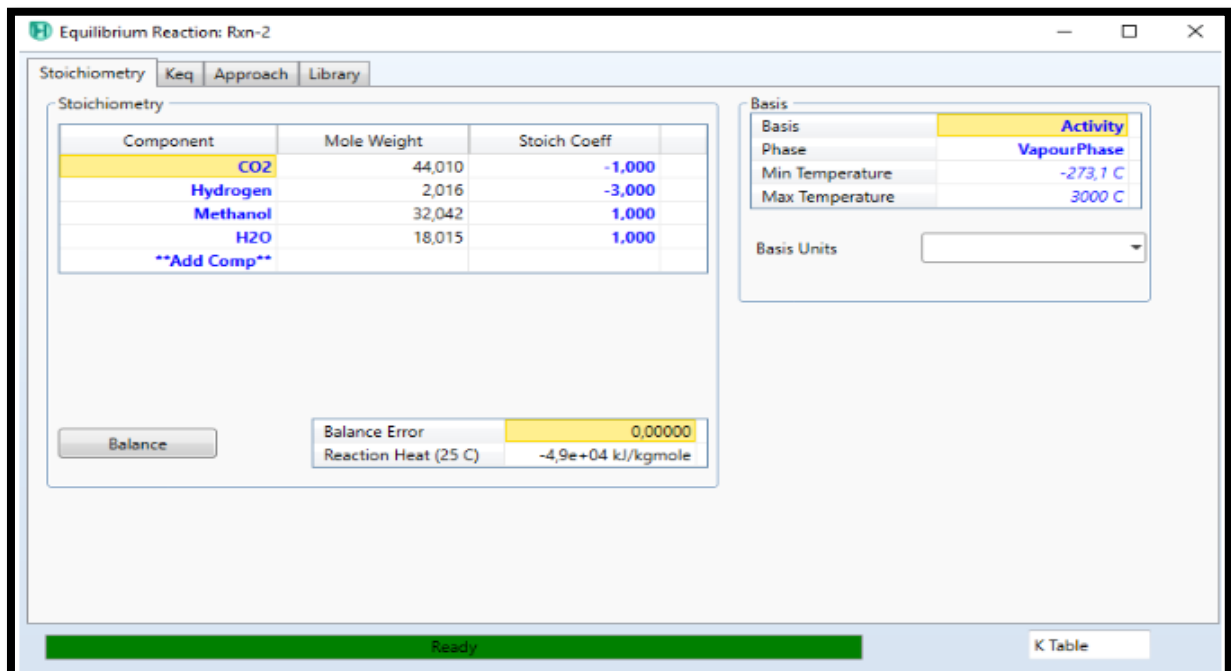


Figure 0.2 : Présentation de la deuxième réaction introduite dans Hysys.

I.24.1.1.3 Les constantes d'équilibres (k_{eq}) des réactions :

Les Constantes d'équilibre des réactions sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 0.17 : Les Constantes d'équilibre des réactions.

X	T (K)	K_{eq}	X_e
0	503,000	0,00439	0,68871
0,1	518,298	0,00220	0,53317
0,2	533,596	0,00114	0,37937
0,3	548,894	0,00061	0,25273
0,4	564,192	0,00034	0,16175
0,5	579,490	0,00019	0,10173
0,6	594,788	0,00011	0,06388
0,7	610,086	0,00006	0,04043
0,8	625,384	0,00004	0,02592
0,9	640,682	0,00002	0,16880
1	655,980	0,00001	0,01117

I.24.1.2 Paramètres du gaz d'alimentation :

Worksheet	Stream Name	gaz d'alimentation	Vapour Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000
Properties	Temperature [C]	54.00	54.00
Composition	Pressure [bar]	47.00	47.00
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	1.339e+004	1.339e+004
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1.005e+005	1.005e+005
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	447.3	447.3
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.095e+004	-3.095e+004
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	112.5	112.5
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-4.145e+008	-4.145e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	3.167e+005	3.167e+005
▸ Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Figure 0.3 : Les paramètres du gaz d'alimentation.

La simulation du réacteur de méthanol avant l'injection de CO₂ par HYSYS est montrée sur la figure suivantes :

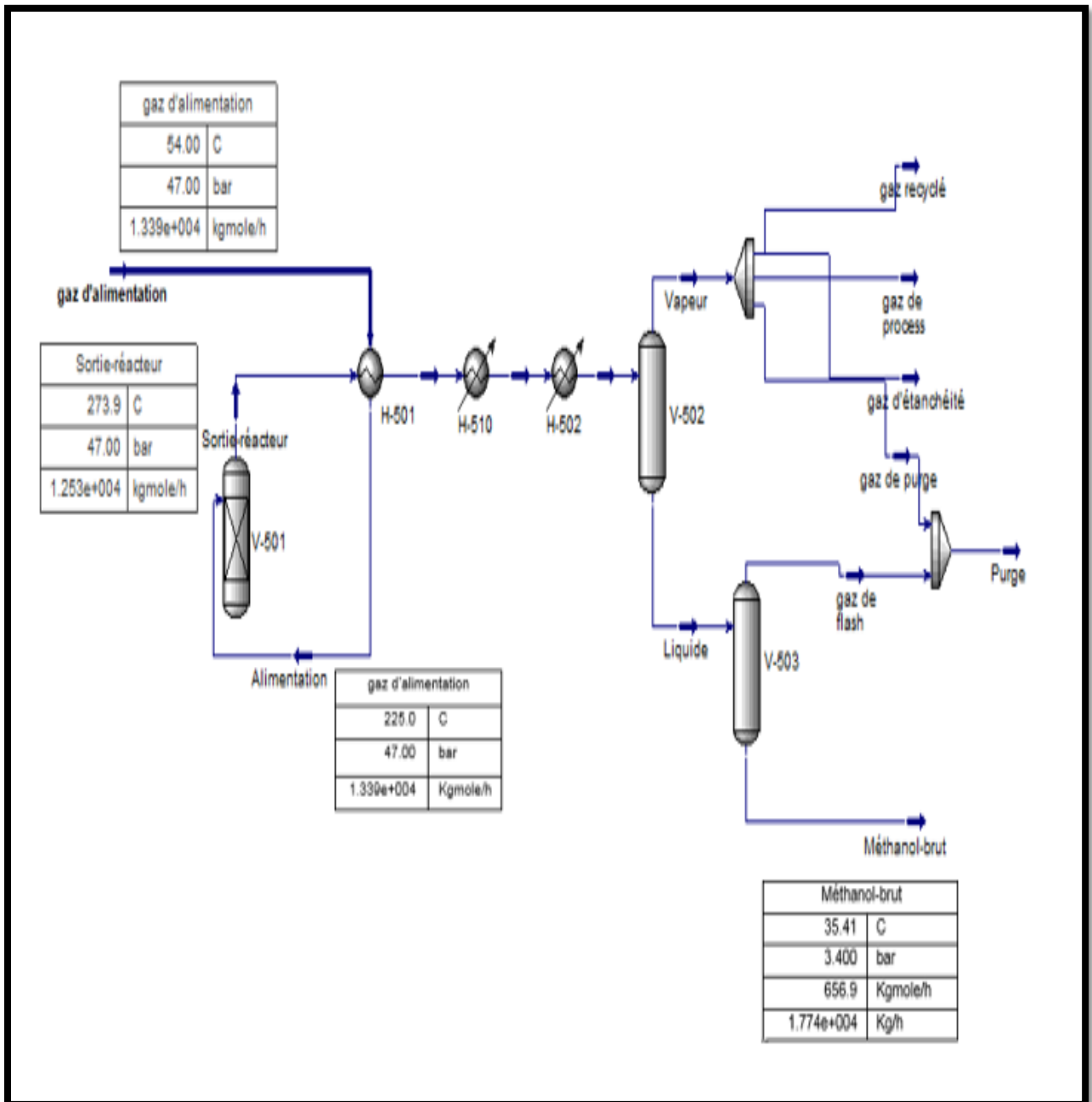


Figure 0.4 : Simulation du réacteur de méthanol avant l'injection de CO₂ par HYSYS.

I.24.1.3 Résultats de la simulation :

I.24.1.3.1 Paramètres du méthanol brut :

Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet	Stream Name	Méthanol-brut	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	35,41	35,41	35,41
Composition	Pressure [bar]	3,400	3,400	3,400
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	656,9	0,0000	656,9
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1,774e+004	0,0000	1,774e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	21,21	0,0000	21,21
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,579e+005	-4,421e+004	-2,579e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	36,21	145,4	36,21
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-1,695e+008	0,0000	-1,695e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	21,10	0,0000	21,10
	Fluid Package	Basis-1		
	Utility Type			

Figure 0.5 : Paramètres du méthanol brut avant injection.

I.24.1.3.2 Composition du méthanol brut :

Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Mass Fractions	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Methane	0,0000	0,2876	0,0000
Properties	Hydrogen	0,0000	0,0796	0,0000
Composition	H2O	0,2139	0,0129	0,2139
Oil & Gas Feed	CO	0,0000	0,0019	0,0000
Petroleum Assay	CO2	0,0000	0,0079	0,0000
K Value	Methanol	0,7860	0,2856	0,7860
User Variables	Nitrogen	0,0000	0,3234	0,0000
Notes	Helium	0,0000	0,0011	0,0000
Cost Parameters	Oxygen	0,0000	0,0000	0,0000
Normalized Yields				
▶ Emissions				

Figure 0.6 : Composition du méthanol brut avant injection.

I.24.1.3.3 Quantité de méthanol raffiné avant l'injection de CO₂ :

D'après les paramètres du méthanol brut et sa composition :

On a :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 17740 \text{ kg /h}$$

Tel que :

$$78.60 \% \text{ MeOH}$$

$$21.39 \% \text{ H}_2\text{O}$$

Donc :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 0.7860 \times 17740 = 13943.64 \text{ kg/h} = 435.06 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 435.06 \text{ kmol/h}$$

Et :

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2139 \times 17740 = 4254.052 \text{ kg/h} = 210.58 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 210.58 \text{ kmol}$$

I.24.1.4 Discussion des résultats :

La quantité de méthanol estimée par le logiciel HYSYS est relativement proche de celle observée expérimentalement. Les écarts observés peuvent être attribués au choix du modèle thermodynamique ainsi qu'à la variation des constantes d'équilibre.

I.24.2 Simulation du réacteur de méthanol après injection du CO₂ :

Dans cette section, j'ai effectué une simulation du réacteur de synthèse de méthanol pour évaluer la quantité de méthanol produite après l'injection de CO₂.

L'injection de CO₂ a été proposée à l'entrée du réacteur, utilisant l'ancienne station d'injection de CO₂ pour réduire les coûts du projet.

Le CO₂ injecté provient des fumées du four de reformage, lequel génère du gaz de synthèse. Cette source de CO₂ a été quantifiée par une étude de captage réalisée avec le logiciel HYSYS au sein du complexe CP1/Z. Les résultats obtenus ont été intégrés dans mon étude pour analyser l'influence de l'injection de CO₂ sur le rendement du réacteur.

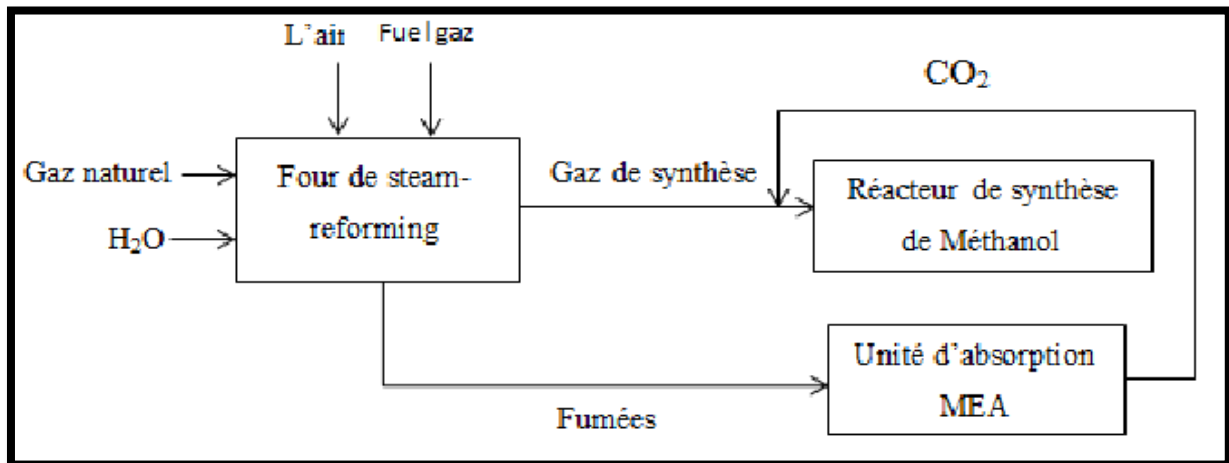


Figure 0.7 : Schéma synoptique de l'injection de CO₂ dans le réacteur.

I.24.2.1 Paramètres du CO₂ a injecté :

Material Stream: CO2			
Worksheet	Attachments	Dynamics	
Worksheet	Stream Name	CO2	Vapour Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	230,0	230,0
Composition	Pressure [bar]	47,00	47,00
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	191,0	191,0
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	8203	8203
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	9,910	9,910
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3,799e+005	-3,799e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	162,2	162,2
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-7,256e+007	-7,256e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	9,393	9,393
	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Figure 0.8 : Paramètres du CO₂ a injecté.

I.24.2.2 Composition du CO₂ a injecté :

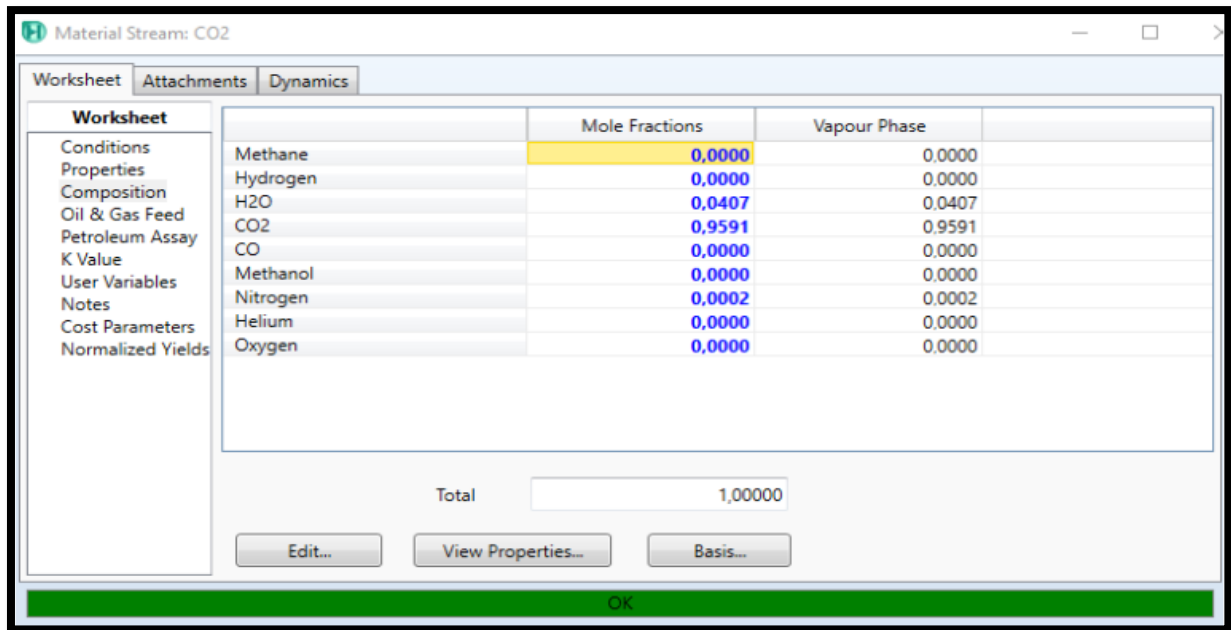


Figure 0.9 : Composition du CO₂ a injecté.

La simulation du réacteur de méthanol après l'injection de CO₂ par HYSYS est montrée sur la figure suivantes :

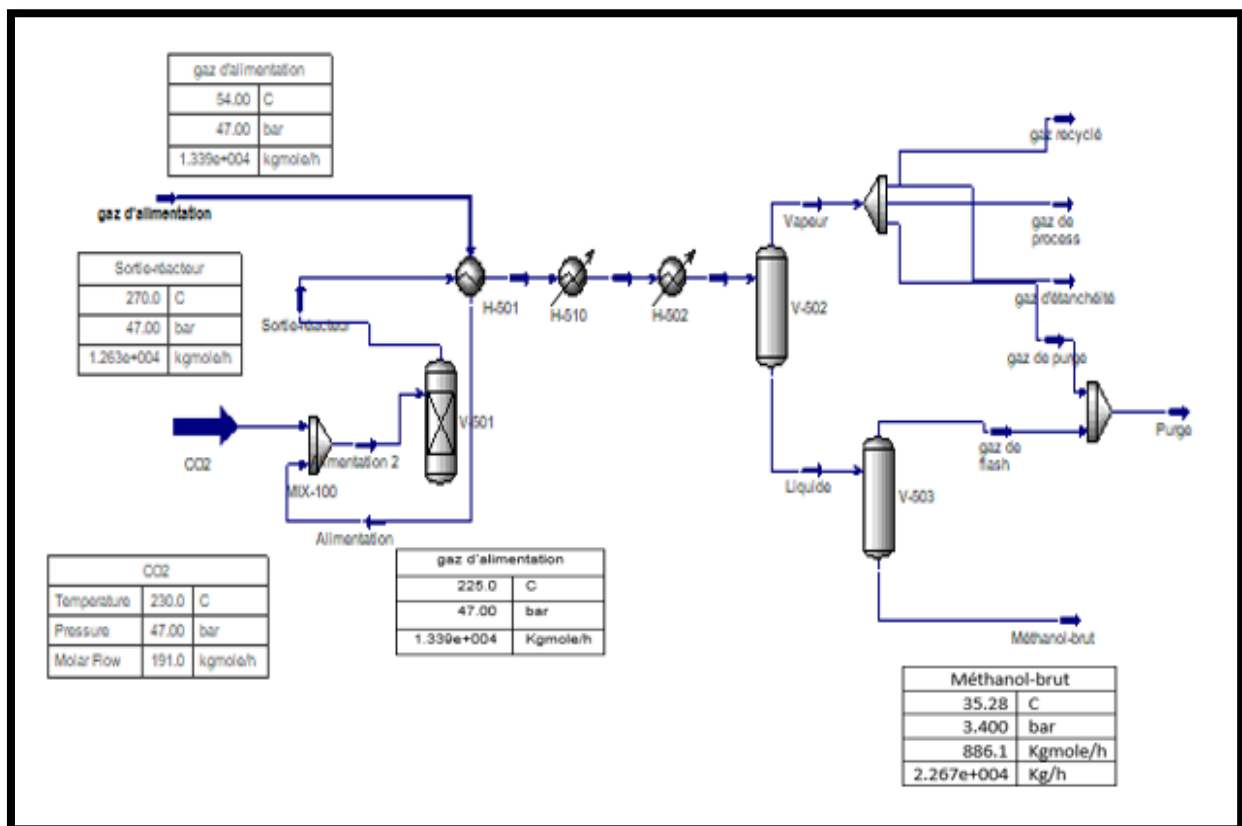


Figure 0.10 : Simulation du réacteur de méthanol après injection par HYSYS.

I.24.2.3 Résultats de la simulation après l'injection de CO₂ :

I.24.2.3.1 Paramètres du méthanol brut :

Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet	Stream Name	Méthanol-brut	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	35,28	35,28	35,28
Composition	Pressure [bar]	3,400	3,400	3,400
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	886,1	0,0000	886,1
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	2,267e+004	0,0000	2,267e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	26,61	0,0000	26,61
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,631e+005	-1,345e+005	-2,631e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	40,00	158,0	40,00
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-2,331e+008	0,0000	-2,331e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	26,39	0,0000	26,39
	Fluid Package	Basis-1		
	Utility Type			

Figure 0.11 : Paramètres du méthanol brut après l'injection.

I.24.2.3.2 Composition du méthanol brut :

Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Mass Fractions	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Methane	0,0000	0,2271	0,0000
Properties	Hydrogen	0,0000	0,0807	0,0000
Composition	H2O	0,2398	0,0061	0,2398
Oil & Gas Feed	CO2	0,0005	0,0832	0,0005
Petroleum Assay	CO	0,0000	0,2173	0,0000
K Value	Methanol	0,7596	0,1132	0,7596
User Variables	Nitrogen	0,0001	0,2717	0,0001
Notes	Helium	0,0000	0,0009	0,0000
Cost Parameters	Oxygen	0,0000	0,0000	0,0000
Normalized Yields				

Figure 0.12 : Composition du méthanol brut après l'injection.

I.24.2.3.3 Quantité de méthanol raffiné après l'injection de CO₂ :

D'après les paramètres du méthanol brut et sa composition :

On a :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 22670 \text{ kg/h}$$

Tel que :

$$75.96 \% \text{ MeOH}$$

$$23.98 \% \text{ H}_2\text{O}$$

Donc :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 0.7596 \times 22670 = 17220.132 \text{ kg/h} = 537.97 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 537.79 \text{ kmol/h}$$

ET :

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2398 \times 22670 = 5436.266 \text{ kg/h} = 301.68 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 326.59 \text{ kmol/h}$$

I.24.2.4 Discussion des résultats :

La quantité de méthanol brut déterminée par HYSYS suite à l'injection de CO₂ est supérieure à celle obtenue avant cette introduction, néanmoins, sa composition présente une teneur en eau plus élevée que celle observée actuellement. Cette différence pourrait avoir une incidence sur les opérations de traitement du méthanol brut dans la section 600.

I.24.3 Proposition d'augmentation de la quantité du CO2 a injecté :

Les complexes de la zone industrielle d'Arzew produisent des quantités importantes de CO2, les plus importants sont les complexes pétrochimiques et les complexes de liquéfaction de gaz naturel. On peut envisager d'augmenter la quantité de CO2 à injecter en récupérant ce gaz des complexes voisins afin d'obtenir un rendement maximal de méthanol.

Le tableau suivant montre les quantités et les compositions de CO2 provenant de principales sources :

Tableau 0.18 : compositions de CO2 provenant de principales sources.

Complexe	SORFERT	FERTIAL	GL1	GL2	AOA
Quantité (Nm3 /h)	59340	5000	600	528	61640
Quantité (Kmol /h)	2647	223	27	24	2750
% molaire CO2	99,89	98,08	91,7	91,2	99,71
% molaire H2O	-	1,16	7	7	-
% molaire H2	0,1	0,6	-	-	0,26
% molaire N2	0,01	0,16	0,15	0,21	0,03
% molaire O2	-	-	-	-	-
% molaire CH4	-	-	0,9	0,19	0,0036
% molaire C2H6	-	-	0,25	0,67	-
% molaire C3H8	-	-	-	0,092	-

On a choisi de travaillé avec le CO2 venu de SORFERT puisqu'il est plus pur que les autres.

L'outil d'optimisation de HYSYS a été utilisé pour ajuster le débit de CO2 injecté. La variable manipulée était le débit de CO2, et la variable objectif était le rendement en méthanol. Le seuil de la quantité de CO2 à ajouter pour un rendement en méthanol maximal est de 110 kmol/hr. Cette quantité a ensuite été appliquée directement dans les simulations pour obtenir les résultats finaux.

La simulation de cette partie est montrée dans la figure suivante

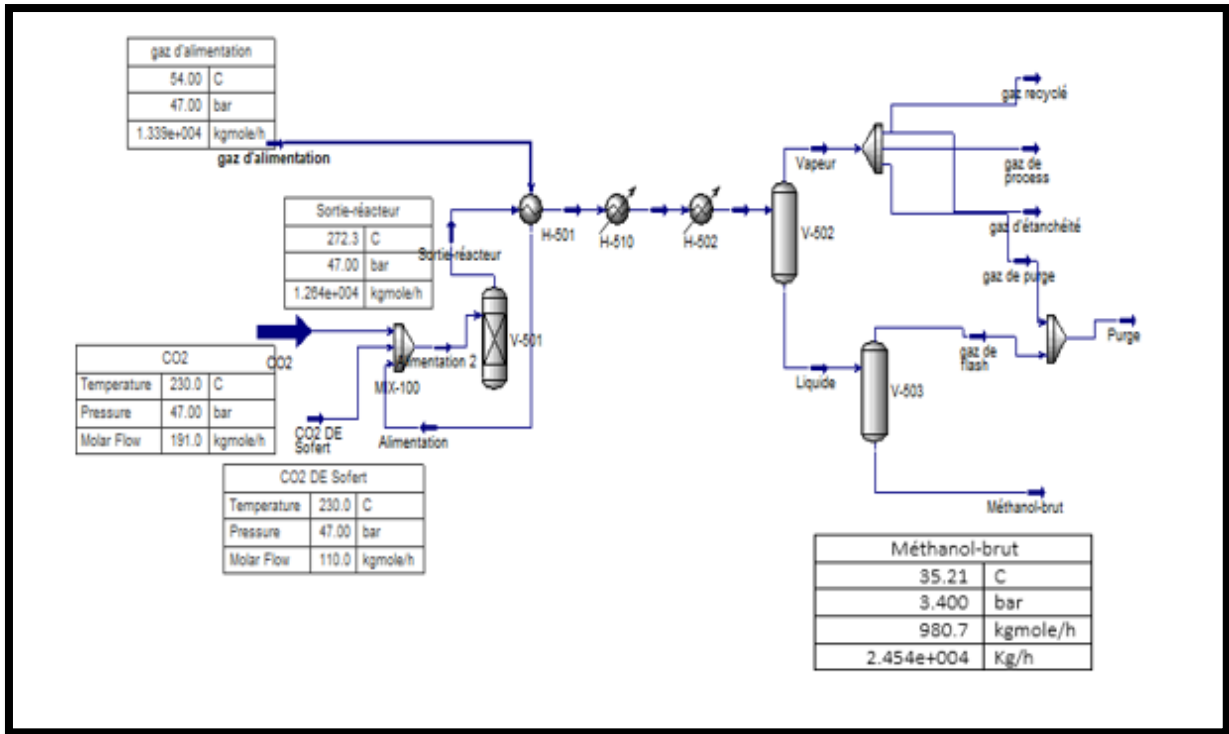


Figure 0.13 : Simulation du réacteur de méthanol après injection maximale du CO₂ par HYSYS.

I.24.3.1 Résultats de la simulation après injection maximale du CO₂

I.24.3.1.1 Paramètres du méthanol brut :

Worksheet	Stream Name	Méthanol-brut	Vapour Phase	Aqueous Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	35,21	35,21	35,21
Composition	Pressure [bar]	3,400	3,400	3,400
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	980,7	0,0000	980,7
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	2,454e+004	0,0000	2,454e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	28,56	0,0000	28,56
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,651e+005	-1,917e+005	-2,651e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	41,50	161,8	41,50
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-2,600e+008	0,0000	-2,600e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	28,29	0,0000	28,29
	Fluid Package	Basis-1		
	Utility Type			

Figure 0.14 : Paramètres du méthanol brut après injection maximale.

I.24.3.1.2 Composition du méthanol brut :

Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Mass Fractions	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Methane	0.0000	0.0322	0.0000
Properties	Hydrogen	0.0000	0.0008	0.0000
Composition	H2O	0.2596	0.0047	0.2596
Oil & Gas Feed	CO	0.0000	0.0051	0.0000
Petroleum Assay	CO2	0.0059	0.8302	0.0059
K Value	Methanol	0.7345	0.0759	0.7345
User Variables	Nitrogen	0.0000	0.0509	0.0000
Notes	Helium	0.0000	0.0002	0.0000
Cost Parameters	Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
Normalized Yields				
Emissions				

Figure 0.15 : Composition du méthanol brut après injection maximale.

I.24.3.1.3 Quantité de méthanol raffiné après l'injection maximale de CO₂ :

D'après les paramètres du méthanol brut et sa composition :

On a :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 24540 \text{ kg/h}$$

Tel que :

$$73.45 \% \text{ MeOH}$$

$$25.45 \% \text{ H}_2\text{O}$$

Donc :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 0.7345 \times 24540 = 18024.63 \text{ kg/h} = 562.40 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = 562.40 \text{ kmol/h}$$

ET :

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2545 \times 24540 = 6245.43 \text{ kg/h} = 346.58 \text{ kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 346.58 \text{ kmol/h}$$

I.24.3.2 Discussion des résultats :

La quantité du méthanol produite après injection du CO2 (traité + SORFERT) a augmenté de 22670 kg/h a 24540 kg/h, aussi que sa composition présente une teneur en eau plus élevée.

I.24.4 Comparaison des résultats :

Tableau 0.19 : Les quantités de méthanol obtenues dans les quatre cas.

	Les valeurs réelles actuelles	Les valeurs de HYSYS actuelle avant injection	Les valeurs de HYSYS Avec la première injection	Les valeurs de HYSYS avec injection maximale
Méthanol brut kg/h	16733.73	17740	22670	24540
Méthanol raffiné Kg/h	12884.97	13475.304	16651.115	18024.63
Méthanol raffiné Tonne/an	103079.76	118043.66	145863.77	155732.80

➤ **Pourcentage d'augmentation de rendement pour la 1^{ère} injection :**

$$R\% = \frac{22670 - 17740}{17740} \times 100$$

R% = 27.79 %

➤ **Pourcentage d'augmentation de rendement pour l'injection maximale :**

$$R\% = \frac{24540 - 17740}{17740} \times 100$$

R% = 38.33 %

I.25 Argumentation :

En examinant les résultats obtenus, qui se basent sur des données réelles comparées à celles de design, on observe une réduction du débit d'alimentation, passant de 124349,09kg/h à 101518,18 kg/h. Simultanément, le débit de production de méthanol brut a augmenté de 15131,7 kg/h à 16733,73 kg/h, avec des variations dans les paramètres opérationnels.

L'amélioration du rendement en méthanol peut être principalement attribuée à l'optimisation de la température de réaction. Concrètement, la température a été ajustée de 245°C (dans le design) à 225°C (dans les conditions réelles), ce qui favorise une sélectivité accrue pour le méthanol et réduit les réactions indésirables.

L'augmentation de la charge d'alimentation entraîne une élévation de la température du système en raison de la nature exothermique de la réaction, dépassant ainsi l'énergie d'activation nécessaire pour la formation du méthanol. Toutefois, cette exothermicité ne peut pas être entièrement absorbée par le système de refroidissement, ce qui favorise les réactions secondaires indésirables.

Pour remédier à ce problème, il est impératif de réduire la charge afin de diminuer les quantités de CO et CO₂ présentes dans le réacteur, car elles contribuent à l'exothermicité excessive. Cette réduction permettrait au système de refroidissement de mieux contrôler la température du réacteur.

Les résultats des calculs confirment cette analyse. La chaleur sensible mesurée dans les conditions réelles est de $0,926 \times 10^7$ Kcal/h, ce qui est supérieur à celle de la conception, qui est de $0,69 \times 10^7$ Kcal/h.

Il convient de souligner que l'injection d'un débit de 191 Kmol/h de dioxyde de carbone (CO₂) comme une première injection entraîne une augmentation significative du rendement en méthanol, passant de 17740Kg/h à un débit massique de 22670 Kg/h, représentant une amélioration de 27.79 % avec une teneur en eau plus élevée que celle observée actuellement.

Il est important de rappeler que l'augmentation de la quantité de CO₂ injectée (traité + SORFERT) permet d'atteindre un rendement maximal en méthanol, une augmentation de 38.33 %, passant de 17740 kg/h à 24540 kg/h, néanmoins, sa composition présente une teneur en eau plus élevée que celle observée actuellement et celle de la première injection.

Conclusion

Conclusion :

La gestion efficace des dépenses énergétiques et l'amélioration des rendements de production constituent des objectifs essentiels pour toute entreprise industrielle, en particulier dans l'industrie pétrolière. Depuis ses débuts et l'installation de ses unités de raffinage et de pétrochimie, Sonatrach accorde une grande importance à la maîtrise et à l'optimisation de ses dépenses énergétiques, ainsi qu'à la maximisation des rendements de production, surtout au cours des dernières années.

Dans cette optique, mon étude est axée sur la production de méthanol au sein de la section 500 de l'unité méthanol du complexe CP-1Z à Arzew. Ce travail englobe les aspects suivants :

- L'établissement des bilans de matière et énergétique du réacteur de méthanol afin de quantifier les flux entrants et sortants de l'unité de production, déterminer la quantité de méthanol produite et d'identifier l'existence de pertes d'énergie
- Dimensionnement du réacteur pour évaluer son comportement et son fonctionnement face aux charges réelles
- Simulation du réacteur de méthanol selon la production actuelle, avec une première injection de CO₂ et avec une injection maximale au niveau du réacteur.

En résumé, une injection de CO₂ dans le réacteur de méthanol a été étudiée, suivie d'une analyse comparative des résultats entre les trois modes de production. Cette modification s'est avérée bénéfique, avec une amélioration notable du rendement en méthanol produit : une augmentation de 27,79 % pour la première injection de CO₂ et de 38,33 % pour l'injection maximale.

Il est recommandé au complexe CP-1Z de rénover la station d'injection de CO₂ actuellement présente sur le site. De plus, il est conseillé d'effectuer une évaluation économique de cet investissement. Il est également recommandé d'augmenter la quantité de CO₂ à injecter en la complétant avec celle d'autres complexes voisins pour obtenir un rendement maximal en méthanol.

En conclusion, nous espérons que notre contribution modeste apportera une valeur ajoutée à la société SONATRACH (CP-1Z).

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] Caudal Jean. Simulation numérique du reformage autothermique du méthane. Ecole Centrale Paris. 2013.
- [2] Matthieu Fleys. Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [3] UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). Historical Overview of Synthetic Fuel Production. United Nations. 2015.
- [4] Higman.C et Ven Der Burgt.M " Gasification. Gulf Professional Publishing, 2nd edition édition ", 2008.
- [5] NETL. Gasification 2010 Worldwide Database. Technical report, U.S. Department of energy, 2010.
- [6] Disponible sur le site : <http://gazeification.info/>
- [7] Bakhali khoula et Brahimi khadidja Narimane. Mémoire de master " Production de gaz de synthèse avec différente valeur de CO₂ ", Faculté des hydrocarbures et de la chimie UMBB. 2020.
- [8] Halouane Mourad. Mémoire magister " Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés ", Université de Tizi-Ouzou, 2010.
- [9] Disponible sur le site : <http://bibfac.univ-tlemcen.dz/b>
- [10] Youmbai Zakaria, Menagguer Abdelhak et Douyem Yahia. Master académique " Etude l'effet de la décarbonatation sur les propriétés thermodynamique du gaz naturel ", UEHL El-Oued. 2018.
- [11] Disponible sur le site : www.toutsurlegaznaturel.com
- [12] George A. Olah, Alain Goepfert, and G. K. Surya Prakash. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. 2009.
- [13] Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. Haldor Topwe A/S, Nymallevvej 55, DK-2800 Lyngby, Denmark. 1994.
- [14] Abdelmajid Rakib. Thèse de doctorat " Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique ", Université de Littorale, 2012.
- [15] Gomri Rabeh. Thèse de doctorat " Etude, Analyse et Simulation du Reforming Primaire (Four de l'Industrie d'Ammoniac) ", Université Mentouri Constantine, 2006.
- [16] Mamadou Mbodji. Thèse de doctorat " Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane ", Université de Lorraine, 2013.

- [17] Chamoumi Mostafa. Thèse de doctorat " Nouvelle génération de catalyseurs supportés par valorisation d'un résidu d'enrichissement d'une scorie de TiO₂ : Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane" , Univerité de Sherbrooke (Québec) Canada. 2017.
- [18] Bodrov I.M., Apelbaum L.O., Temkin M. Kinetics for reaction methane with steam on a nickel surface. Kinet. Catal. 5 (1964) 614-622.
- [19] Manuel d'exploitation du complexe CP-1Z
- [20] Alain Chauvel, Gilles Lefebvre et L. Gastex "Procédés de pétrochimie, caractéristiques technique et économiques " Tome, 1985.
- [21] Wu-Hsun Cheng, Harold H, Kung" Methanol production and use" CRC Press, (1994).
- [22] A. Rosovskii, Russ. Chem. Rev. 58, 41 (1989).
- [23] Natta, G., in "catalysis " (P. H. Emmett, Ed), Vol. 3, p(349), Reinhold, New York, (1955).
- [24] H. Backemeier, P. R. Lavrer, and, W. Schroder, "Development and application of mathematical model of the methanol synthesis", Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 66 (98), 1, (1970).
- [25] Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., B. P., Bulko, J. B. and Kobylinski, T. P., J. Cat. 56, 407 (1979).
- [26] K. Klier, V. Chartikavanyj, R. G Herman, G. W, Simon,"Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂, the effect of carbon dioxyd", j. catal.74, (1981).
- [27] P. Villa, P P. Forzatti, G. Buzzi-Ferraris, G. Garone and I. Pasquon, "Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen.1. Kinetics of the low-pressure methanol synthesis", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 24-12 (1985).
- [28] V. E. Leonov, M. M. Karavaev, E. N. Tsybina, and G. S. Petrischeva, "Steady of the kinetics of the methanol syntesis on a low-temperature" catalyst Kinet. Katal. 14, 848, (1973).
- [29] R.P.W.J. Struis, S. Stucki "Verification of membrane reactor concept for the methanol synthesis",Elsevier, (2001).
- [30] K. M. Vanden Bussche and G. F. Froment "A steady state kinetic model for methanol syntesis and water gas shift reaction on commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst", (1996).
- [31] R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y.Portas : "Le méthanol, Réalités et perspective" ,1987.
- [32] P. LEPRINCE Procédés de pétrochimie (tome 1) édition TECHNIP.
- [33] Kung, Harold H. Methanol Production and Use Chemical Industries. 1994.
- [34] Disponible sur le site : <https://allrefrs.ru/3-11591.html>.

- [35] Dr. Ing. Karl WInNacker et Dr. Léopold KuchLer: "Chimie orga8nique", EdditionEyrolles 1966
- [36] Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper. Jun Yoshihara, S. C. Parker, Adam Schafer & Charles T. Campbell.
- [37] Copper-Zinc Oxide Catalysts Activity in Relation to Precursor Structure and Morphology. David Waller, Diane Stirling and Frank S. Stone. 1989.
- [38] T.W. BELABBAS ABOUBAKAR, BENYAHIA.ABDERRAHMANE, Projet fin d'études : « Dimensionnement d'un nouveau réacteur isotherme pour la production du méthanol », Oran 2013.
- [39] Kung, H. H: "Deactivation of methanol synthesis catalyst a review", Catalysis Today 11, (1992).
- [40] Methanol Production and Applications. Francesco Dalena, Alessandro Senatore, Alessia Marino, Amalia Gordano, Marco Basile, Angelo Basile. s.l. : University of Calabria, Rende, Italy, Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), Rende, Italy.
- [41] Disponible sur le site : MX, methanol FAQ.
- [42] Disponible sur le site : lelementarium.fr
- [43] Disponible sur le site : www.societechimiquedefrance.fr
- [44] J. LIMIDO : "LES REACTEURS CHIMIQUES conception calcul /mise en œuvre", 1984.
- [45] P. TRAMBOUZE, et EUZEN, Jean-Paul. Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en œuvre. Publications de l'institut français du pétrole.
- [46] E. KOLLER, Aide-mémoire de génie chimique, Génie chimique 2ème édition, paris 2001.
- [47] P. BENEDEK ; A. LASZLO, Les bases scientifiques du génie chimique, Hongrie, 1972.
- [48] M. MARGHSI, Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire « Application à la polymérisation des oléfines ». Thèse de doctorat en science. Université Ferhat Abbas – Sétif-1, Algérie. 2013.
- [49] J. VILLERMAUX. "Réacteurs chimiques : Principes". Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés J4010, 1996.
- [50] A. BELLIL, optimisation d'un réacteur de production de l'ammoniaque. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie. Juin 2015

Annexes

Annexe A : Composition du gaz d'alimentation du réacteur :

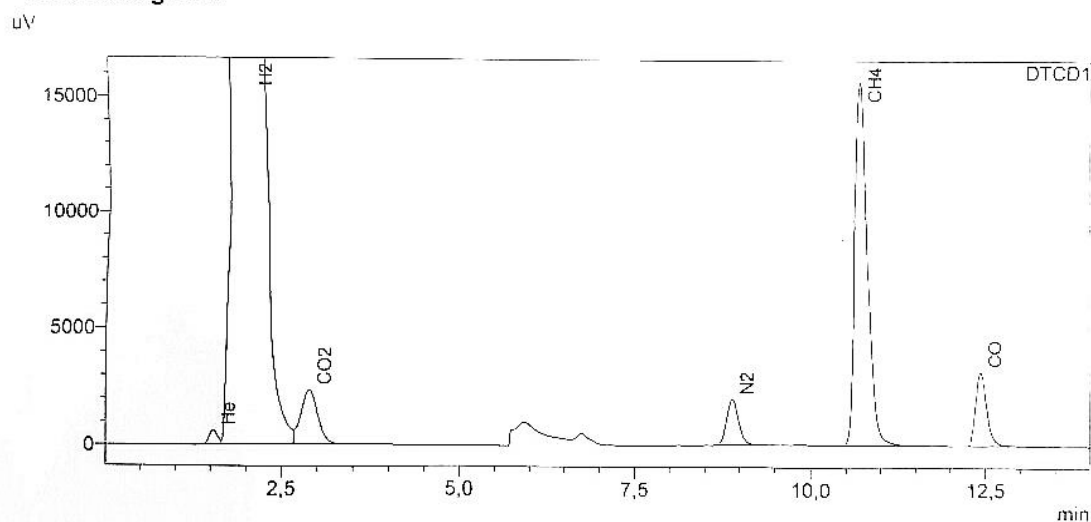

 COMPLEXE CP1Z
 DEPARTEMENT TECHNIQUE
 SERVICE LABORATOIRE

RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : K402
 Data Filename : K402-CH1-02072019-09H01.gcd
 Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
 Date Acquired : 02/07/2019 09:02:06
 Date Processed : 02/07/2019 09:20:13
 Acquired by : OPERATEUR
 Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>



Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,533	4976	0,104	0,105	%
2	H2	2,022	5463550	73,303	74,415	%
3	CO2	2,875	37451	5,641	5,727	%
4	N2	8,895	22506	3,637	3,692	%
5	CH4	10,721	193898	10,437	10,595	%
6	CO	12,427	34904	5,385	5,466	%
Total			5757285			

Annexe B : Composition du gaz de purge



COMPLEXE CP1Z
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

SHIMADZU
LabSolutions

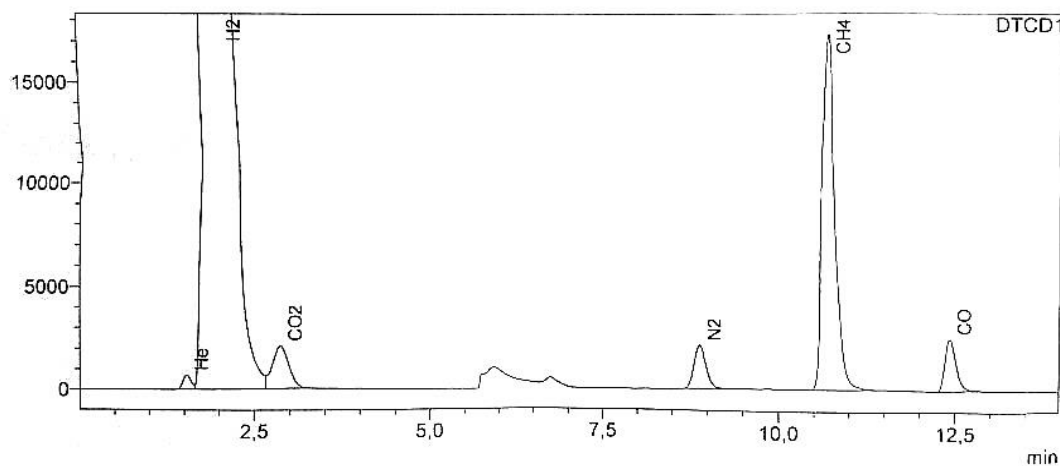
RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : PURGE
Data Filename : PURGE-CH1-02072019-09H27.gcd
Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
Date Acquired : 02/07/2019 09:27:38
Date Processed : 02/07/2019 09:43:39
Acquired by : OPERATEUR
Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>

uV



DTCD1

Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,533	5511	0,115	0,117	%
2	H2	2,023	5491951	73,684	74,900	%
3	CO2	2,863	33025	4,974	5,057	%
4	N2	8,891	24092	3,893	3,958	%
5	CH4	10,715	213991	11,518	11,708	%
6	CO	12,430	27174	4,192	4,261	%
Total			5795743			

Annexe C : Composition du gaz de flash



COMPLEXE CP1Z
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

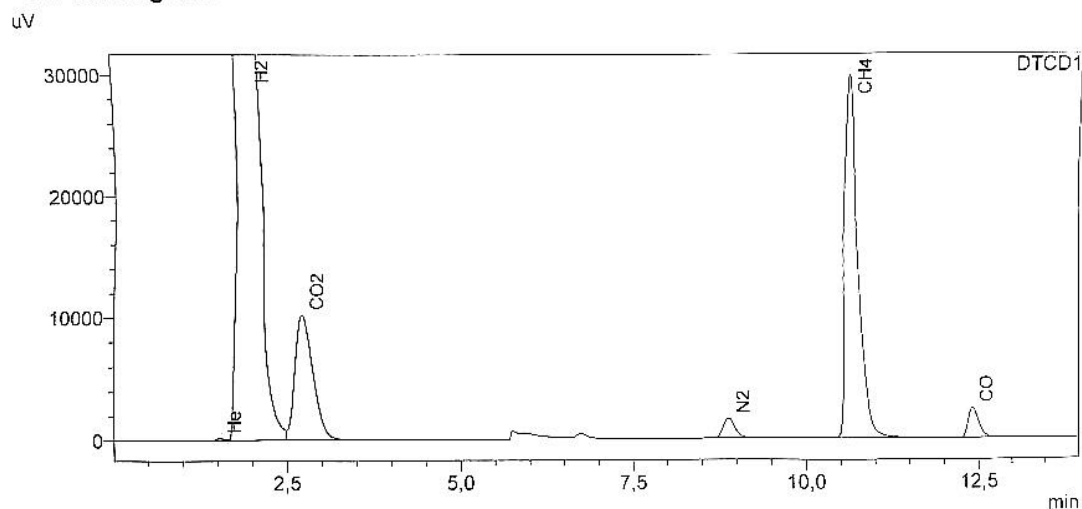
FLAH
LabSalaChem

RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : FLAH
Data Filename : FLASH-CH1-01072019-09H56.gcd
Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
Date Acquired : 02/07/2019 09:53:05
Date Processed : 02/07/2019 10:07:41
Acquired by : OPERATEUR
Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>



DTCD1

Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,529	1313	0,027	0,028	%
2	H2	1,961	3202364	42,965	43,859	%
3	CO2	2,695	180641	27,210	27,776	%
4	N2	8,891	18326	2,962	3,023	%
5	CH4	10,679	384848	20,714	21,145	%
6	CO	12,427	26471	4,084	4,169	%
Total			3813963			

Annexe D : Chaleur spécifique de CH₃OH

Таблица П.15. Термодинамические функции кислородсодержащих производных углеводородов [в состоянии идеального газа, единицы измерения C_p° и S° — Дж/(моль·К), $\Delta H^\circ_{об}$ — кДж/моль, K_p° — безразмерная величина]

Вещество		Температура, К			
		300	500	700	1000
Спирты					
Метанол (метилвый) CH ₄ O	C_p°	44,02	59,50	73,72	89,45
	S°	239,99	266,02	288,36	317,48
	$\Delta H^\circ_{об}$	-201,25	-207,94	-212,88	-217,28
	$\lg K_p^\circ_{об}$	28,252	14,032	7,756	2,941
Этанол (этиловый) C ₂ H ₆ O	C_p°	65,73	95,27	117,95	141,54
	S°	283,01	323,67	359,53	405,85
	$\Delta H^\circ_{об}$	-234,89	-243,97	-250,04	-254,93
	$\lg K_p^\circ_{об}$	29,231	12,590	5,222	-0,433

442

Annexe E : Chaleur spécifique de CO

Моноксид углерода CO

300	29,16	198,11	-110,54	-137,44	23,931
400	29,33	206,52	-110,12	-146,48	19,128
500	29,79	213,09	-110,04	-155,60	16,254
600	30,46	218,57	-110,16	-164,68	14,337
700	31,17	223,34	-110,50	-173,76	12,966
800	31,88	227,57	-110,96	-182,76	11,933
900	32,59	231,33	-111,46	-191,71	11,126
1000	33,18	234,81	-112,00	-200,62	10,478

400

Annexe F : Chaleur spécifique de CO₂

T, K	$C_p^\circ,$ Дж/(моль·К)	$S^\circ,$ Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ_{об},$ кДж/моль	$\Delta G^\circ_{об},$ кДж/моль	$\lg K_p об$
Диоксид углерода CO ₂					
300	37,19	213,93	-393,50	-394,38	68,666
400	41,30	225,47	-393,59	-394,68	51,535
500	44,60	234,81	-393,67	-394,93	41,255
600	47,32	243,17	-393,80	-395,18	34,400
700	49,54	250,62	-394,01	-395,39	29,503
800	51,42	257,36	-394,22	-395,55	25,826
900	52,97	263,51	-394,42	-395,72	22,966
1000	54,27	269,16	-394,63	-395,85	29,676

Annexe G : Chaleur spécifique de H₂O

Вода H ₂ O					
300	33,60	188,95	-241,83	-228,53	39,788
400	34,27	198,70	-242,84	-223,93	29,241
500	35,23	206,48	-243,84	-219,07	22,887
600	36,32	212,96	-244,76	-214,05	18,634
700	37,45	218,65	-245,64	-208,86	15,585
800	38,70	223,76	-246,48	-203,55	13,290
900	39,96	228,36	-247,19	-198,15	11,499
1000	41,21	232,67	-247,86	-192,63	10,062

Annexe H : Chaleur spécifique de H₂

Таблица П.12. Термодинамические функции простых веществ

T, К	Графит С, тв.		Водород Н ₂ , ид. г.		Бром Вг ₂ , ж.		Хлор Cl ₂ , ид. г.		Фтор F ₂ , ид. г.	
	C _p	S°	C _p	S°	C _p	S°	C _p	S°	C _p	S°
300	8,72	5,75	28,85	130,76	75,63	152,70	33,97	223,17	31,37	202,89
400	11,93	8,71	29,18	139,12	36,71	256,07	35,30	233,15	30,05	121,16
500	14,63	11,66	29,26	145,64	37,06	264,31	36,08	241,11	34,34	219,68
600	16,86	14,54	29,32	150,98	37,27	271,84	36,57	247,74	35,27	226,03
700	18,54	17,27	29,43	155,51	37,42	276,84	36,91	253,40	35,94	231,52
800	19,87	19,83	29,61	159,44	37,53	281,85	37,14	258,35	36,45	236,35
900	20,84	22,23	29,87	162,95	37,62	286,27	37,33	262,74	36,85	240,67
1000	21,50	24,46	30,20	166,12	37,70	290,24	37,47	266,67	37,17	244,57

Annex I : Chaleur spécifique de CH₄

Таблица П.14. Термодинамические функции индивидуальных углеводородов

T, К	C _p , Дж/(моль·К)	S°, Дж/(моль·К)	ΔH° об., кДж/моль	ΔG° об., кДж/моль	lg K _p об.
Парафиновые углеводороды					
Метан CH ₄					
300	35,77	186,52	-74,89	-50,67	8,823
400	40,63	197,44	-77,95	-42,13	5,502
500	46,53	207,15	-80,75	-32,84	3,432
600	52,51	216,15	-83,26	-23,05	2,005
700	58,20	224,68	-85,35	-12,80	0,957
800	63,51	232,80	-87,11	-2,34	0,154
900	68,37	240,58	-88,49	8,33	-0,484
1000	72,80	248,03	-89,54	19,16	-1,001

Annexe J : Chaleur spécifique de N2

T, K	Иод I ₂ , тв.		Азот N ₂ , ид. г.		Кислород O ₂ , ид. г.		Сера S _{ромб} , тв.	
	C _p ^o	S ^o	C _p ^o	S ^o	C _p ^o	S ^o	C _p ^o	S ^o
300	54,51	116,48	29,12	191,66	29,37	205,22	22,64	32,07
400	80,67	174,06	29,25	200,07	30,10	213,77	32,36	44,66
500	37,44	279,81	29,58	206,63	31,08	220,59	37,99	53,42
600	37,57	286,65	30,11	212,07	32,09	226,35	34,31	59,97
700	37,68	292,45	30,76	216,75	32,99	231,36	32,63	65,27
800	37,76	297,49	31,43	220,90	33,74	235,83	18,28	131,22
900	37,84	301,94	32,09	224,65	34,36	239,83	18,39	133,38
1000	37,91	305,93	32,70	228,06	34,87	243,48	18,48	135,33

397