

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE BOUMERDES

FACULTE DES HYDROCABURES ET DE LA CHIMIE

**Département : Génie des Procédés Chimiques
Laboratoire : Synthèse Pétrochimique**



Mémoire de Magister

Spécialité : Génie des Procédés. Option : Pétrochimie

Présentée par :

BELHAMEL RABIAA

THEME

SIMULATION DU REACTEUR DE SYNTHESE DU METHANOL - ARZEW-

Soutenu devant le jury composé de Messieurs :

M. BEZZINA	Prof. Université de Blida	Président
N. MOULAY	Prof. Centre Universitaire de Médéa	Examinateur
O. KDDOUR	M.C. Université de Boumerdes	Examinateur
B. HAMADA	Prof. Université de Boumerdes	Rapporteur
F.LAAOUAD	M.C. Université de Boumerdes	Examinateur

BOUMERDES – 2005

ABSTRACT

In the present study, it is reported the choice of the mathematical model, and the simulation of the methanol synthesis reactor. By analyzing the influence of the injection of the carbon dioxide in the reactor synthesis with an aim of improving the performances of this last. This required the use of the mathematical model basing itself on the physicochemical phenomena. The simulation of the reactor intended for a chemical conversion requires the availability of a kinetic law of the reactions taking place. The equations conservation of weight and energy are presented in the form of a system of differential equations of the 1st and 2nd degree and their integrations were carried out by numerical methods *Runge Kutta RK4* and *Orthogonal Collocation* successively.

Key-words : methanol, carbon dioxide, modelling, simulation, efficiency factor.

RÉSUMÉ

Dans la présente investigation, il a été étudié le choix du modèle mathématique, ainsi que la simulation du réacteur de synthèse du méthanol. Il a été procédé à l'étude de l'influence de l'injection du dioxyde de carbone dans le réacteur de synthèse dans le but d'améliorer les performances de ce dernier. Ceci a nécessité l'utilisation du modèle mathématique se basant sur les phénomènes physico-chimiques. La simulation d'un réacteur destiné à une transformation chimique nécessite l'utilisation d'une loi cinétique adéquate des réactions ayant lieu. Les équations de conservation de masse et d'énergie se présentent comme un système d'équations différentielles du 1^{er} et 2^{em} degré et leur intégration a été réalisée par les méthodes numériques *Runge Kutta RK4* et *Collocation Orthogonale* successivement.

Mots clés : méthanol, dioxyde de carbone, modélisation, simulation, facteur d'efficacité.

Collocation Orthogonale

Runge Kutta

:

*À mes parents
À HIBA et à toi NARDJES*

AVANT PROPOS

En premier lieu, je suis très reconnaissante à Monsieur *Pr. B. HAMADA* qui a accepté de diriger ce travail. Il a consacré une partie de son temps à l'orientation de mon manuscrit et ce malgré ses charges. Ses critiques parfois sévères mais objectives, m'ont été d'un apport considérable. J'ai beaucoup appris avec lui, je l'en remercie vivement.

J'ai eu l'occasion de discuter de mon travail avec Monsieur *S. BOUROUDI* avec ces critiques constructives, les échanges de vue furent souvent pleins d'intérêts. Je l'en remercie. Je remercie Monsieur *M. CHAABANI* pour l'aide informatique qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier les enseignants du département génie des procédés chimiques et pharmaceutiques en tête Monsieur *O. KADDOUR*. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur *M. BENMAAMRI* enseignant et président de l'association des anciens élèves de l'*INH*, comme je n'oublierais pas les membres de cette association je pense plus particulièrement à Monsieur *R. LAHOUASSA*.

Je suis très honoré par la présence de messieurs *M. BEZZINA* et *N. MOULAY, F. LAAOUAD* dans ce jury.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur *M. ZEMMOUR* sous directeur de l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques d'*ARZEW*.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	<i>i-ii</i>
------------------------------------	-------------

CHAPITRE I : SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

1. Introduction.....	02
2. Réacteurs catalytiques à lit fixe adiabatique.....	02
3. Industrie du méthanol dans le monde.....	03
4. Etapes de production du méthanol.....	04
4.1. Prétraitement de la charge.....	05
4.2. Production du gaz de synthèse.....	05
4.3. Synthèse de méthanol.....	06
4.4. Purification de méthanol.....	06
5. Procédés de synthèse de méthanol.....	07
5.1. Procédé à haute pression.....	07
5.2. Procédé à basse pression.....	07
6. Sources d'obtention du gaz de synthèse.....	08

CHAPITRE II : MODÉLISATION ET CONCEPTION DES RÉACTEURS À LIT FIXE

1. Introduction.....	10
2. Définition du modèle mathématique.....	10
3. Etapes de base pour formuler un modèle mathématique.....	11
4. Classification des modèles du réacteur à lit fixe.....	12
4.1 Modèles pseudo-homogènes PH.....	14
4.1.1. Modèles pseudo-homogènes unidimensionnel	14
4.1.2. Modèles pseudo-homogènes bidimensionnel PH3.....	16
4.2. Modèles hétérogènes HT.....	17
4.2.1. Modèles hétérogènes unidimensionnel.....	17
4.2.2. Modèles hétérogènes bidimensionnel HT3.....	21
5. Critères de choix du modèle mathématique.....	22
6. Application au réacteur de synthèse du méthanol.....	23
7. Etapes rationnelles de la conception d'un réacteur industrielle.....	23
8. Facteurs à considérer dans la conception d'un réacteur	28
9. Conditions relatives à la réalisation d'un réacteur chimique.....	28

CHAPITRE III : CINÉTIQUE DE LA SYNTHÈSE DE MÉTHANOL

1. Introduction.....	30
2. Cinétique de la synthèse de méthanol.....	30
2.1. Cinétique de <i>NATTA</i>	30
2.2. Cinétique de <i>BAKEMEIER</i>	31
2.3. Cinétique de <i>LEONOV</i>	31

2.4. Cinétique de <i>KLIER</i>	32
2.5. Cinétique de <i>VILLA</i>	32
2.6. Cinétique de <i>GRAAF</i>	33
2.7. Cinétique de <i>FROMENT</i> et mécanisme réactionnel.....	34

CHAPITRE IV : PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

1. Introduction.....	39
2. Equations d'état.....	39
2.1. Equation d'état de <i>PENG-ROBINSON</i>	39
2.1.1. Estimation du facteur de compressibilité.....	39
2.1.2. Estimation de la fugacité des gaz.....	40
2.2. Equation d'état de <i>LEE-KESLER</i>	41
3. Calcul des propriétés thermodynamiques.....	43
3.1. Estimation de la viscosité.....	43
3.2. Estimation de la conductivité thermique.....	45
3.3. Estimation du coefficient de diffusion.....	47

CHAPITRE V : SIMULATION DU RÉACTEUR DE SYNTHÈSE DU METHANOL

1. Introduction.....	52
2. Rôle de la simulation.....	52
3. Etape de base pour simuler un réacteur.....	52
4. Intégration des équations du modèle mathématique.....	54
4.1. Intégration des équations de la phase fluide.....	54
4.2. Principe de la méthode <i>RUNGE-KUTTA "RK4"</i>	55
4.3. Intégration des équations de diffusion.....	56
4.4. Principe de la méthode des collocations orthogonales.....	56
4.5. Etapes de la méthode des collocations orthogonales.....	57
5. Transfert de masse et de chaleur dans une particule de catalyseur.....	59
6. Modèle mathématique.....	59
6.1. Equations de conservation de masse et de chaleur.....	59
6.2. Simplification du modèle mathématique.....	62
6.3. Calcul du facteur d'efficacité du catalyseur.....	63
7. Solution numérique du modèle.....	65

CHAPITRE VI : RÉSULTATS DE SIMULATION ET DISCUSSION

1. Introduction.....	68
2. Caractéristiques du réacteur de synthèse du méthanol <i>d'ARZEW</i>	68
3. Résultats et discussion.....	71
4. Étude de l'influence du CO_2 sur le rendement en méthanol.....	79
5. Étude de l'influence d'appoint du CO_2 dans le réacteur de synthèse.....	80
6. Effet de la température sur le rendement en méthanol.....	82

7. Effet de la pression sur le rendement en méthanol le long du réacteur.....	82
CONCLUSION	85
ANNEXES	
A.1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES COLLOCATIONS ORTHOGONALES	
A.2. SUBROUTINES DE CALCUL DE CERTAINS PARAMETRES	
BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DE SCHÉMAS, TABLEAUX ET ORGANIGRAMMES

1. LISTE DES SCHÉMAS ET DES FIGURES

1.1	Réacteur à lit fixe adiabatique avec écoulement monophasique et biphasique	03
1.2	Historique et prévision de l'offre et la demande du monde de méthanol.....	04
1.3	Consommation du méthanol en 2000	04
1.4	Schéma synoptique du processus de production de méthanol	05
1.5	Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse	08
2.1	Modèle mathématique et rapport fonctionnel	11
2.2	Aspects à considérés durant la modélisation d'un réacteur à lit fixe	13
2.3	Facteur de frottement selon diverses corrélations pour une porosité moyenne de lit $\varepsilon = 0.4$	21
2.4	Etapes du développement rationnel d'un réacteur industriel	26
2.5	Développement et conception d'un système optimal de réaction en lit fixe	27
3.1	Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol	35
3.2	Schéma réactionnel des étapes élémentaires de la réaction de synthèse de méthanol et la réaction inverse d'hydrolyse	36
5.1	Phénomènes de transfert interne et externe d'un grain du catalyseur solide.....	59
6.1	Schéma du réacteur de synthèse du méthanol d'ARZEW.....	69
6.2	Evolution de la température de synthèse du méthanol pour les quatre lits catalytiques	71
6.3	Profil de la vitesse de réaction de synthèse du méthanol et d'hydrolyse pour les quatre lits catalytiques	72
6.4	Evolution de la fraction molaire de l'hydrogène le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques.....	73
6.5	Evolution de la fraction molaire de l'azote et du méthane le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques	74
6.6	Evolution de la fraction molaire des réactifs et des produits pour les quatre lits catalytiques	75
6.7	Profil d'équilibre de réaction de synthèse du méthanol et d'hydrolyse le long du réacteur.....	76
6.8	Facteur d'efficacité de la réaction de synthèse du méthanol le long du réacteur	77
6.9	Profil de vitesse de réaction de synthèse du méthanol et d'hydrolyse à l'intérieur de la particule du catalyseur	77
6.10	Facteur d'efficacité de la réaction d'hydrolyse RWGS du premier lit et les autres lits.....	78
6.11	Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction de la fraction molaire du dioxyde de carbone avec $(y_{CO} + y_{CO_2}) = 11.62\%$	80

6.12	Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec $(y_{CO} + y_{CO_2} = 11.62\%$ molaire).....	80
6.13	Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec variation de $(y_{CO} + y_{CO_2})$	81
6.14	Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec appoint du CO_2	82
6.15	Evolution de la fraction molaire du méthanol le long du réacteur en fonction de la température.....	83
6.16	Evolution de la fraction molaire du méthanol le long du réacteur en fonction de la pression.....	83

2. LISTE DES TABLEAUX

01	Classification des modèles mathématique d'un réacteur à lit fixe.....	12
02	Valeurs des corrélations du facteur de frottement <i>ERGUN</i> type.	20
03	Valeurs de paramètres du modèle cinétique équilibré	36
04	Relations des coefficients de fugacités de l'équation cubique d'état	40
05	Constantes de l'équation de <i>LEE-KESLER</i>	43
06	Diffusions volumiques atomiques utilisées pour l'estimation de D_{AB} par la méthode de <i>FULLER, SCHETTLER</i> et <i>GIDDINGS</i>	49
07	Données du réacteur, catalyseur utilisé et conditions de fonctionnement du réacteur de synthèse du méthanol de l'unité d' <i>ARZEW</i>	70
08	Composition du gaz de synthèse à l'entrée du premier lit catalytique du réacteur de synthèse du méthanol d' <i>ARZEW</i>	70
09	Variation de la fraction molaire du mono et dioxyde de carbone pour une fraction $(y_{CO_2} + y_{CO})$ constante.....	79

3. LISTE DES ORGANIGRAMMES

01	Étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse du méthanol.....	53
02	Étapes de simulation du réacteur de "synthèse du méthanol" lit-quenche.....	54
03	Étapes de la méthode des collocations orthogonales	58

NOTATION ET SYMBOLES

A :	Matrice discrètes de la Première dérivé
B :	Matrice discrètes de la deuxième dérivé
a :	Surface droite du réacteur
a_v :	Surface externe de la particule par unité de volume du lit
C, C_{is}^s :	Concentration au sein du fluide, à la surface du catalyseur
C_p :	Chaleur spécifique à pression constante
C_{sk} :	Concentration du constituant clé
C_v :	Chaleur spécifique à volume constant
D_{eai}, D_{er} :	Diffusivité effective axiale du constituant i, radiale.
D_{ij} :	Coefficient de diffusion moléculaire binaire
D_k :	Coefficient de diffusion de <i>KNUDSEN</i>
$dC_i/dr, dT/dr$:	Gradient de concentration, de température
dt :	Diamètre du lit catalytique
dp :	Diamètre de la particule du catalyseur
d_p' :	Diamètre équivalent de la particule de catalyseur
F :	Fonction thermodynamique
F_i :	Débit molaire du constituant i
f :	Facteur de frottement
f_i :	Fugacité du composant i
G :	Débit massique de l'alimentation
H :	Hauteur du lit catalytique
H_S :	Coefficient de transfert de chaleur à travers le film gazeux
h :	Pas d'intégration de la méthode RUNGE-KUTTA
h_f :	Coefficient de transfert de chaleur
K_{gi} :	Coefficient de transfert de matière externe du constituant i
k_{ij} :	Coefficient d'interaction entre les molécules i et j
K^* :	Constante de vitesse de réaction
M_i :	Masse Moléculaire du constituant i
Ncol :	Nombre de points de collocation intérieurs
N_i :	Flux du constituant i
N_{si} :	Flux massique de surface du constituant i
Ntcol :	Nombre de points de collocation y compris les points de surface
Nu :	Nombre de <i>NUSSELT</i>
nr :	Nombre de réactions
nc :	Nombre de constituants
P :	Pression total
P_c, P_r :	Pression critique, réduite
P_i :	Pression partielle du constituant i

$P_N^{(\alpha,\beta)}(x)$	Polynome de <i>JACOBI</i>
Pr	Nombre de <i>PRANDTL</i>
Q :	Flux de chaleur
R :	Constante des gaz parfaits
R_{bj} :	Vitesse de la réaction j calculée aux conditions de la phase fluide
Re :	Nombre de <i>REYNOLDS</i>
R_j :	Vitesse de la réaction j
R_p :	Rayon de la particule du catalyseur
r :	Rayon du réacteur
r_{MeOH} :	Vitesse de réaction d'obtention du méthanol
r_{RWGS} :	Vitesse de réaction d'hydrolyse
\bar{r} :	Rayon moyen du pore
Sc	Nombre de <i>SCMIDT</i>
Sh	Nombre de <i>SHERWOOD</i>
S_{ij} :	Constante de <i>SUTHERLAND</i> d'interaction entre deux molécules i et j
S_p :	Surface spécifique de la particule
T :	Température au sein du fluide
T_{bi} :	Température d'ébullition du constituant i
T_{cm}, Tr :	température critique du mélange, réduite
Text :	Température à l'extérieur du tube
T_s :	Température à la surface du catalyseur
U :	Coefficient global de transfert de chaleur
u	Fonction paire $u = x^2$
u_{fv} :	Vitesse en fut vide
\bar{u} :	Vitesse moyenne des molécules
V, V_{cm} :	Volume du mélange réactionnel, critique du mélange
$V_r^{(0)}, V_r^{(R)}$	Volume réduit du fluide simple, de référence
Wn :	Fonction poids
x	Distance radiale normalisée $x = r / R_p$
y_{bi}, y_{si} :	Fractions molaires du constituant i au sein du fluide, à la surface de catalyseur
Z, Z_{cm}	facteur de compressibilité, critique du mélange
ρ_b :	Masse volumique au sein de fluide
ΔH_j :	Enthalpie de la réaction j
ΔP :	Perte de charge à travers le lit catalytique
$z\epsilon / \epsilon_p$:	Fraction du vide ou porosité du lit catalytique/particule solide
λ_i :	Conductivité thermique d'un constituant pur i
ω_0, ω_r :	Facteur acentrique du fluide simple, de référence
Ωv :	Paramètre de <i>STOCKMAYER</i>

σ :	Diamètre d'une sphère
μ_i, μ_m :	Viscosité d'un constituant pur i , du mélange.
μ_p :	Moment dipolaire du constituant i
α, β	Paramètres de la collocation orthogonale
γ	Coefficients du polynôme de <i>JACOBI</i>
τ :	Facteur de tortuosité
Γ	Fonction gamma
Φ	Coefficient de fugacité
η	Facteur d'efficacité
ν_{ij}	Coefficient stœchiométrique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le réacteur constitue le cœur des unités de fabrication chimique [1], pour cela il doit être conçu de façon que l'installation fonctionne de manière optimale en tant qu'unité de production. La synthèse de certains produits se déroule dans des réacteurs à lits fixes, la technologie la plus rencontrée dans l'industrie est celle à lit fixe adiabatique du fait de sa grande simplicité. L'un des exemples de ces procédés est celui de la synthèse du méthanol.

Le méthanol est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique produit à partir du gaz de synthèse.

L'outil principal de conception de ces procédés industriels consiste en une modélisation mathématique décrivant le comportement du réacteur en fonction des conditions opératoires du procédé et les dimension de l'équipement. Cette modélisation est basée sur les équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. Le résultat est un système d'équation très complexe à résoudre.

Plusieurs savants ont étudié intensivement la synthèse du méthanol, le modèle recommandé repose sur le principe fluide-particule à l'état stationnaire et considère le transfert de masse et de chaleur externe et interne (modèle à gradients internes et externes *HT2*).

Pour pouvoir analyser un réacteur destiné à une transformation chimique, il est nécessaire de disposer d'une équation de vitesse de réactions ayant lieu. Sur la base des résultats obtenus par *CHINCHEN, G.FROMENT* et *B.VANDEN* [2] ont proposé le modèle cinétique de la réaction de synthèse du méthanol et d'hydrolyse.

L'objectif de notre étude est la une simulation du réacteur de synthèse du méthanol *d'ARZEW* en vue d'améliorer son régime de travail, pour réaliser cette tâche, il faut étudier soigneusement les modèles mathématiques et choisir le modèle approprié, proposer des algorithmes et établir les programmes qui puissent permettre la détermination des profils de température et de concentrations le long du réacteur.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons d'abord des rappelles théoriques sur le procédé de synthèse du méthanol, le type de réacteur catalytique utilisé et la conduite de la synthèse.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents modèles mathématiques décrivant le comportement des réacteurs à lit fixe, basés sur les équations de conservation de masse et d'énergie. Un choix du modèle de réacteur de synthèse du méthanol sera aussi présenté.

Ensuite, nous passons à la détermination de vitesses des réactions mises en jeux lors de la synthèse, par le biais du modèle cinétique et ses données, présentés dans le troisième chapitre.

Le chapitre quatre est destiné à l'estimation des paramètres thermodynamiques nécessaires d'une part, au calcul des coefficients de transfert de masse et de chaleur et d'autre part à la détermination de la perte de charge à travers chaque lit catalytique.

Dans le chapitre qui suit, et après avoir appliqué les équations de conservation de masse et d'énergie, le système obtenu après simplification est un système d'équations différentielles du premier et du deuxième degré. Son intégration a été réalisée par les méthodes numériques appropriées tels que celles de *RUNGE KUTTA* du quatrième ordre (*RK4*) et celle de la *COLLOCATION ORTHOGONALE* permettant l'évaluation des profils de concentration et de température de la phase fluide et de la phase solide, alors le long du réacteur.

Le programme de simulation du réacteur de synthèse du méthanol d'*ARZEW* est réalisé par le langage de programmation *Matlab*, le programme englobe d'une part, l'estimation des données thermodynamiques, la détermination des propriétés physicochimiques nécessaires. Il permet la détermination de vitesses de réactions mises en jeux par le biais du modèle cinétique et ces données, et d'autre part, l'intégration des équations de conservation de masse et d'énergie des deux phases.

L'exécution de ce programme ainsi que la présentation des résultats, sont présentés dans le dernier chapitre; où il a été étudié le profil de la fraction molaire de divers réactifs et de produits le long du réacteur ainsi que l'influence d'injection du dioxyde de carbone dans le réacteur de synthèse du méthanol sur le rendement en produit désiré, et finalement, l'étude de l'influence de la température et de la pression sur les profils de concentrations du méthanol.

CHAPITRE I

1. SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

1. Introduction
2. Réacteurs catalytiques à lit fixe adiabatique
3. Industrie du méthanol dans le monde
4. Etapes de production du méthanol
5. Procédés de synthèse de méthanol
6. Sources d'obtention du gaz de synthèse

1. INTRODUCTION

Le méthanol, ou l'alcool méthylique est à température ambiante un liquide clair, incolore, avec une faible odeur, connu depuis le *XVII^e siècle* [3], il bout à 65°C , Le méthanol est produit principalement à partir du gaz de synthèse dont plus de *90%* des unités de production utilisent le gaz naturel comme matière première parce qu'il est moins cher. Le méthanol est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique. Plusieurs produits chimiques peuvent être obtenus à partir du méthanol grâce à sa réactivité élevée. Il trouve une large utilisation en qualité de solvant, de semi produit pour la fabrication de matière indispensable à la synthèse organique, il est utilisé principalement pour la production du formaldéhyde par oxydation où la consommation en méthanol atteint jusqu'à *50%* de la production totale. Il est également utilisé avec plusieurs acides organiques pour produire les esters méthyliques comme le méthyle acrylate, comme il rentre aussi dans la production du Diméthyltéréphtalate *DMT*, méthylamine, chlorométhane, méthacrylate de méthyle *MAM*. Le procédé *Monsanto* de synthèse de l'acide acétique utilise le méthanol par carbonylation comme matière première. Durant ces dernières années, le méthanol est utilisé comme matière première pour la synthèse microbologique de l'albumine, ainsi que dans la synthèse d'additifs *MTBE* pour le carburant moteur. La capacité de production en *1992* était de *21.239 millions de tonnes* au monde et de *2.920 millions de tonnes* en Europe. La capacité mondiale de production en *1996* était de *25 millions de tonnes* dont *MÉTANEX* était le premier producteur avec une capacité de *4.5 millions de tonnes*. Depuis *1997* la demande annuelle moyenne en méthanol suit un rythme croissant de l'ordre de *3.5 %* par an. Cette demande était approximativement *29 millions de tonnes* en *2000* [4].

La synthèse du méthanol est effectuée dans un réacteur catalytique à lit fixe adiabatique avec refroidissement externe.

2. RÉACTEURS CATALYTIQUES À LIT FIXE ADIABATIQUE

Le lit fixe est constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseur à l'intérieur d'une enceinte verticale tel que représenté sur le *schéma 1.1*.

L'adiabaticité du réacteur est facilement obtenue en dotant la paroi du réacteur d'une couche calorifuge cette technologie est la plus souvent rencontrée dans l'industrie des réacteurs à lit fixe, du fait de sa grande simplicité, elle est même utilisée dans le cas de réactions dont la thermicité n'est pas négligeable.

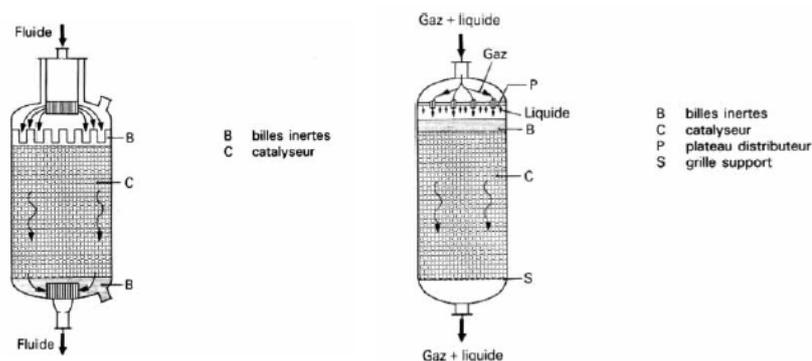


Schéma 1.1 : Réacteur à lit fixe adiabatique avec écoulement monophasique et biphasique.

À l'intérieur d'un lit catalytique adiabatique, la température évolue en même temps que l'avancement de la réaction, Pour maintenir la température du catalyseur dans des limites fixées par la cinétique et/ou la thermodynamique, on est amené à fractionner le lit catalytique en plusieurs portions, avec un réajustement de la température du fluide entre les sections catalytiques, en injectant un fluide plus froid

3. INDUSTRIE DU MÉTHANOL DANS LE MONDE

Le gaz naturel est la charge principale pour la fabrication du méthanol, dont l'utilisation est très répandue en chimie, notamment dans la composition de l'éther métyltertiobutylique. Il y a 18 usines de méthanol aux *États-Unis* et trois au *Canada*, qui au total ont une capacité de production de méthanol de plus de 10 millions de tonnes par an. À pleine capacité, ces usines consommeraient environ 280 milliards de pi³ de gaz naturel par an. Toutefois, certaines ont fermé leurs portes pour une période indéterminée, tandis que d'autres ont cessé leur activité pour au moins une partie de 2001. On ne connaît pas exactement la production de méthanol, ni la consommation de gaz à cet égard. Toutefois, on estime qu'en 2001 la moitié de la capacité américaine de production de méthanol aurait été fermée (source : Banque de Réserve fédérale de *Dallas*, janvier 2001). Par conséquent, la demande de gaz a baissé considérablement dans cette industrie en 2001 [4].

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

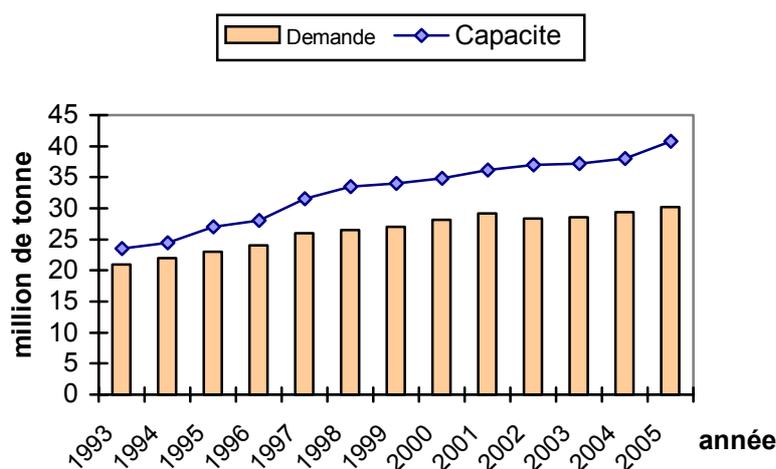


Schéma 1.2 : Historique et prévision de l'offre et la demande du monde de méthanol.

La projection n'inclut aucune rationalisation ni une certaine expansion prévue de capacité.

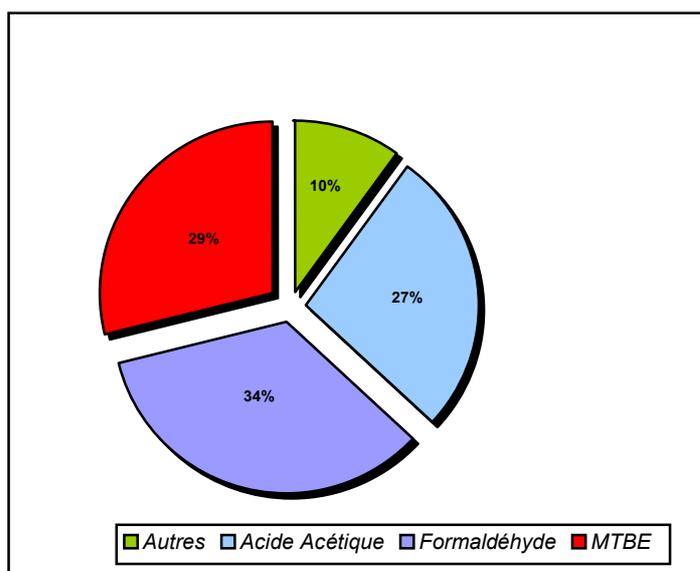


Schéma 1.3 : Consommation du méthanol en 2000 [4]

4. ETAPES DE PRODUCTION DE MÉTHANOL

La fabrication du méthanol s'effectue dans un premier temps par le reformage catalytique du gaz naturel en présence de la vapeur d'eau pour la production d'un mélange gazeux constitué principalement du monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂ et l'hydrogène H₂ connus sous le nom de gaz de synthèse. Ensuite ce dernier est suivi d'une synthèse en présence d'un catalyseur et sous pression dans un réacteur de synthèse du méthanol.

Le processus de production de méthanol peut être divisé en quatre étapes principales qui sont :

Prétraitement de la charge, production du gaz de synthèse, synthèse du méthanol et sa purification. Ces étapes sont présentées sur le *schéma synoptique 1.4* suivant :

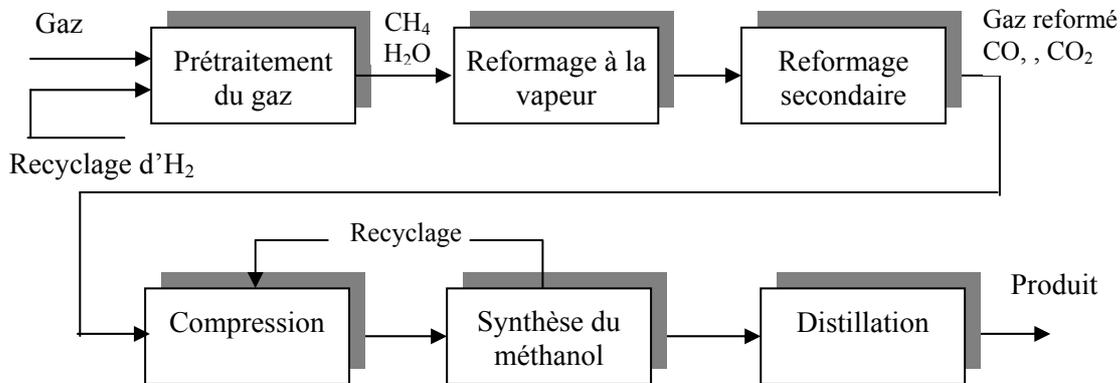


Schéma 1.4 : Schéma synoptique du processus de production de méthanol [5]

4.1. PRÉTRAITEMENT DE LA CHARGE

Les deux principales matières de base, le gaz naturel et l'eau, exigent la purification avant leurs emplois.

Le prétraitement de la charge permet d'éliminer les traces de composés soufrés ou d'autres impuretés nuisibles au catalyseur de synthèse telles que le chlore. Le taux de soufre doit être inférieur à 0.1 ppm , donc la charge doit subir une désulfuration. L'opération consiste à hydrogéner le soufre organique et le transformé en H_2S qui sera ensuite adsorbé sur de l'oxyde de Zinc, le catalyseur utilisé est à base de Cobalt-Molybdène ou Nickel-Molybdène. Avant la conversion d'eau en vapeur pour être utilisée dans le processus, les impuretés existantes dans l'eau sont réduites à des quantités indétectables (partie par milliard) Ces impuretés peuvent conduire à une réduction de l'efficacité de la chaleur et des endommages significatifs de la majorité des pièces des équipements.

4.2. PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHÈSE

Le reformage à la vapeur est le processus qui transforme le méthane CH_4 et la vapeur d'eau en réactifs intermédiaires qui sont l'hydrogène, anhydride carbonique CO_2 et l'oxyde de carbone CO . Ce mélange est appelé également gaz de synthèse. Ce processus est réalisé dans un four de reformage où le méthane et la vapeur d'eau circulent à l'intérieur de tubes garnis d'un catalyseur au nickel. Le bilan des transformations est résumé par les deux équilibres suivants :



4.3. SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

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

Les réactions qui ont lieu sont :



A la différence du processus de réformation, la synthèse du méthanol est fortement exothermique, de ce fait la température doit être maintenue dans le domaine où le catalyseur est stable par différentes techniques de refroidissement. Le type de réacteur le plus utilisé dans cette synthèse est le réacteur à lit fixe, avec refroidissement par injection de gaz frais (trempe) dans la masse catalytique. Le méthanol brut formé est condensé ensuite envoyé à la section de purification qui est l'étape finale dans le processus.

4.4. PURIFICATION DE MÉTHANOL

La solution du méthanol à 68% est épurée dans deux étapes distinctes, dans une grande colonne de distillation appelées colonne d'écumage et colonne de raffinage pour rapporter un produit de raffinage avec une pureté du méthanol de 99% classifié comme méthanol de raffinage par une catégorie "A". Le processus de méthanol est examiné à de diverses étapes et le produit fini est stocké dans un grand secteur fixé en dehors de l'usine jusqu'à sa livraison aux clients.

Réactions secondaires

Les réactions secondaires les plus importantes qui accompagnent la réaction principale sont :

- Méthanation



- Formation du diméthyle éther



5. PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

Dans l'industrie, il existe deux procédés de fabrication du méthanol, procédé à haute pression et procédé à basse pression, ils diffèrent par le type de catalyseur utilisé et les conditions de déroulement du procédés.

5.1. PROCÉDÉ À HAUTE PRESSION

Jusqu'à 1965 [6] on n'utilisait que le procédé à haute pression avec des catalyseur constitués principalement d'un mélange homogène d'oxyde de Chrome et de Zinc ZnO/Cr_2O_3 , il a été ensuite remplacé par un catalyseur à base de Cuivre CuO . La raison essentielle de ce changement est liée à sa faible activité relative qui nécessite d'opérer avec des températures entre 350-400 °C et une pression de 300-350 bars pour atteindre un taux de conversion raisonnable Parmi les firmes qui ont industrialisé cette technologie sont : *BASF, ICI, KELLOG, POWER GAS, STONE & WEBSTER*.

5.2. PROCÉDÉ À BASSE PRESSION

La synthèse du méthanol, due aux conditions opératoires typiques, a subi plusieurs changements depuis la fin des années 60, par l'introduction d'un catalyseur à base de Cuivre Cu . Au moment où on ignore sa haute activité pour la synthèse du méthanol. Ce type de catalyseur à été décrit par *NATTA* [7]. En effet, les catalyseurs à base de cuivre étaient employés industriellement au Japon depuis les années 40 pour leurs performances dans la synthèse du méthanol. Cependant, ces catalyseurs sont très sensibles à certains poisons, particulièrement aux dérivés soufrés et halogénés, ceci à empêché leurs industrialisation jusqu'à l'amélioration de leurs résistance ainsi la production d'un gaz de synthèse exempte d'impuretés Le procédé à basse pression se déroule avec des températures de 240-270°C, sous seulement 50-100 bars et une durée de vie supérieure à 03 ans. Cette amélioration décisive s'est réalisée depuis 1970 par l'initiative de *ICI*. Ce procédé est très répandu, de plus il assure plus que la moitié de la capacité de production mondiale du méthanol. Actuellement 80% de la production mondiale du méthanol est obtenue sur des installations fonctionnant à basses pressions. Plus de la moitié du méthanol est actuellement synthétisé par le procédé *ICI* à partir du gaz naturel. Un second procédé, représentant plus de 20 % du marché, le procédé *LURGI*, repose sur les mêmes réactions chimiques. Les concessionnaires des principales technologies industrielles sont : *ICI, LURGI, AMMONIA-CASALE, TOPSOE* et *MITSUBISHI* etc [6].

6. SOURCES D'OBTENTION DU GAZ DE SYNTHÈSE

La composition du gaz de synthèse dépend de la matière première et du procédé utilisé dans sa préparation. Le gaz de synthèse peut être obtenu à partir :

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

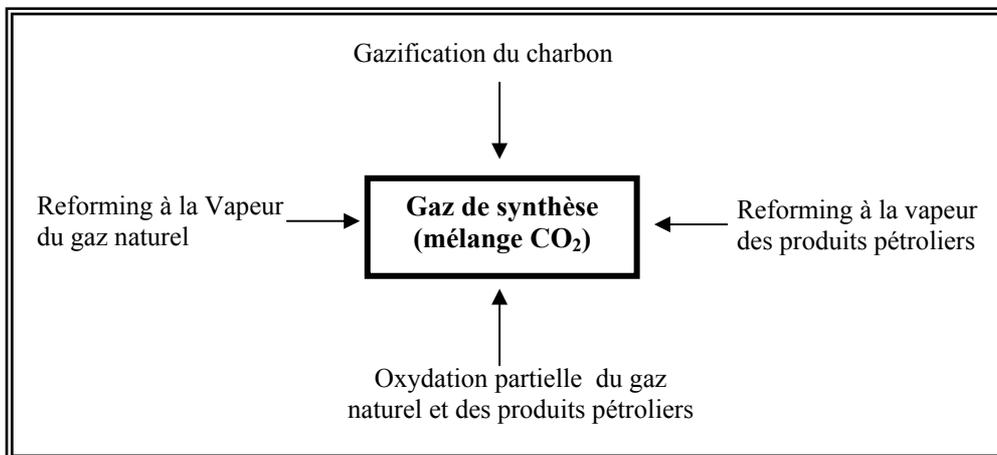


Schéma 1.5 : Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse [8].

CHAPITRE II

2. MODÉLISATION ET CONCEPTION DES RÉACTEURS À LIT FIXE

1. Introduction
2. Définition du modèle mathématique
3. Etapes de base pour formuler un modèle mathématique
4. Classification des modèles mathématiques du réacteur à lit fixe
5. Critères de choix du modèle mathématique
6. Application au réacteur de synthèse de méthanol
7. Etapes rationnelles de la conception d'un réacteur industrielle
8. Facteurs à considérer dans la conception d'un réacteur
9. Conditions relatives à la réalisation d'un réacteur chimique

1. INTRODUCTION

Les réacteurs catalytiques ont un rôle clé dans l'industrie chimique et pétrochimique [1] et font toujours partie d'un système plus large de production. Pour cela le réacteur doit être conçu de façon que l'installation fonctionne de manière optimale en tant qu'unité de production.

Généralement pour concevoir un réacteur catalytique à lit fixe, il est indispensable de connaître son comportement à partir d'un ensemble d'équations et relations le caractérisant, ces relations présentent souvent un modèle mathématique qui est une représentation simplifiée du système réel.

2. DÉFINITION DU MODÈLE MATHÉMATIQUE

Un modèle mathématique est un ensemble d'équations décrivant quelques aspects du comportement du système ou d'un sous-système étant étudiés, donc c'est une représentation d'une certaine réalité. Il doit correspondre au processus à simuler en lui offrant une description qualitative et quantitative, il est présenté sous forme d'équations, le plus souvent des équations de conservation de masse, d'énergie ou de quantité de mouvement. Ces équations peuvent varier d'un ensemble d'équations algébriques simples à un système d'équations différentielles ordinaires. Dans des modèles plus complexes, un système d'équations différentielles partielles peut être utilisé. Le modèle contiendrait également des paramètres qui peuvent varier dans le temps et ce dans le but est d'étudier le comportement du système pour différentes conditions.

Dans un sens très général, il peut être représenté comme rapport fonctionnel de la forme suivante :

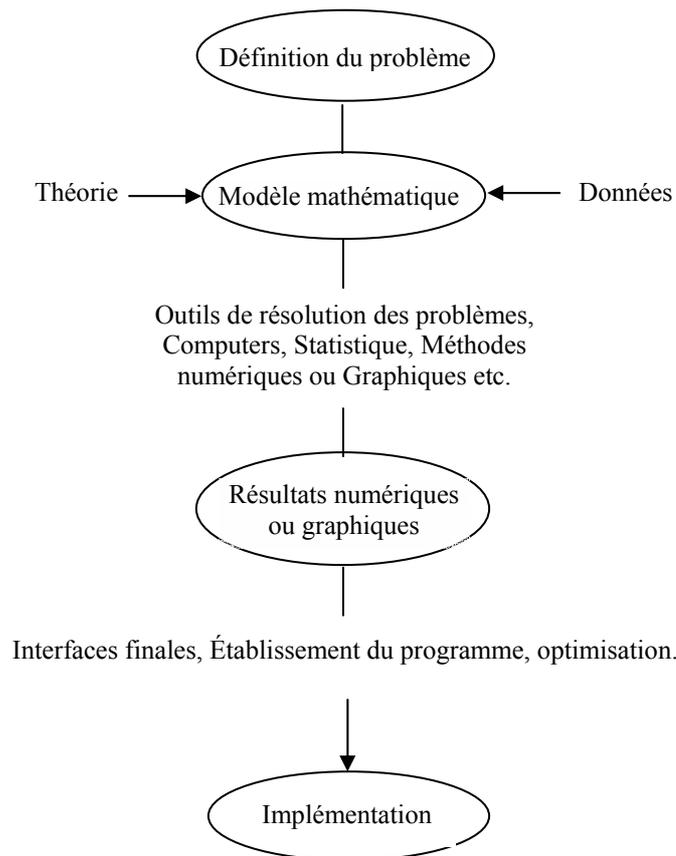


Schéma 2.1 : Modèle mathématique et rapport fonctionnel [9]

3. ETAPES DE BASE POUR FORMULER UN MODÈLE MATHÉMATIQUE

Pour qu'on puisse formuler un modèle mathématique décrivant un procédé à étudier il nous faut des données de base, les plus essentielles sont :

- Avoir une bonne description physique aussi profonde que possible, et si le système est complexe, on peut le transformer en le divisant en plusieurs sous-systèmes.
- Définir le degré de sophistication requis. Ceci dépendra des données disponibles, de l'exactitude exigée et de la disponibilité des programmes et des contraintes appropriés.
- Noter les variables indépendantes et les variables dépendantes du système.
- Noter les équations de conservation reliant les variables dépendantes et indépendantes.
- Définir les contraintes de système sur les variables et les paramètres.

Nous avons maintenant le modèle mathématique. Pour la solution du modèle, il est nécessaire de spécifier les conditions aux limites et de déterminer les valeurs des paramètres du modèle.

4. CLASSIFICATION DES MODÈLES MATHÉMATIQUES DU RÉACTEUR À LIT FIXE

Pour établir un modèle proche du modèle mathématique réel des réacteurs à lit fixe, on se base sur la classification schématique générale présentée dans le *tableau N°01* proposée par G.FROMENT 1972[10,11,12]. Elle est très répandue dans la société de génie chimique où les modèles ont été regroupés en deux grandes catégories, celles des modèles pseudo-homogènes et celles des modèles hétérogènes.

Tableau N° 01 : Classification des modèles mathématiques d'un réacteur à lits fixes[10].

<i>Modèles mathématiques du réacteur à lits fixes</i>		
	<i>A- Models Pseudo-homogènes</i> $T=T_s; C=C_s$	<i>B- Models Hétérogènes</i> $T \neq T_s; C \neq C_s$
Mono Dimensionnels	PH1 : Modèle idéal de base	HT1 : Modèle à gradient externe HT1 = PH1 + résistance externe
	PH2 : Modèle à dispersion axiale PH2 = PH1 + Dispersion axiale	HT2 : Modèle à gradient interne et externe HT2 = HT1+résistance interne
Bi dimensionnels	PH2 : Modèle aux gradients radiaux PH3 = PH2 + Dispersion radiale	HT3 : Modèle à gradients radiaux HT3 = HT2 + Gradient radiaux
<p>T, T_s : Température au sein du fluide et à la surface du catalyseur respectivement.</p> <p>C, C_s : Concentration au sein du fluide et à la surface du catalyseur respectivement.</p>		

Les modèles pseudo-homogènes ne tiennent pas compte explicitement de la présence du catalyseur, ici on suppose que la surface du catalyseur est totalement exposée aux conditions du liquide. De l'autre coté les modèles hétérogènes mènent à étudier séparément les équations de conservation du fluide et du catalyseur solide. Dans chaque catégorie, les modèles sont classifiés dans un ordre de complexité croissant.

Dans la première catégorie, Le modèle idéal de base utilisé dans la plupart des études jusqu'à maintenant, est le modèle pseudo-homogène à une seule dimension, ce modèle tient compte seulement des phénomènes de transfert qui ont lieu uniquement par écoulement piston dans la direction axiale. Le deuxième modèle de cette catégorie tient compte de la dispersion axiale en la superposant à l'écoulement piston. Si nous considérons le transport par les deux types de dispersion (axiale et radiale) on obtient le troisième modèle des réacteurs à lit fixe qui est à deux dimensions (bidimensionnel). Le premier modèle de la seconde catégorie, considère seulement les phénomènes de transport par écoulement piston, mais il distingue entre les conditions dans la phase fluide et dans la phase solide du catalyseur. Le deuxième modèle est plus complexe que le

premier, il prend en considération les gradients de températures et de concentrations à l'intérieur du catalyseur, le dernier est un modèle bidimensionnel, il prend en considération les gradients axiaux et radiaux de températures et de concentrations.

La conception et l'analyse d'un réacteur par des modèles mathématiques sont continuellement confrontées au degré de sophistication exigé. Ces modèles peuvent être justifiés par leur utilisation. Le degré de sophistication d'un modèle étudié dépend, essentiellement, du processus lui-même, c à d, sur le schéma réactionnel ou le mécanisme de la réaction et sa sensibilité aux perturbations des conditions de fonctionnement du système, et du degré d'exactitude avec lequel les paramètres cinétiques et les paramètres de transfert du procédé sont établis. Le *Schéma 2.2* montre les problèmes qui peuvent être rencontrés durant la modélisation et la conception d'un réacteur à lits fixes. Ces problèmes lient les aspects de l'échelle microscopique aux aspects de l'échelle macroscopique.

La modélisation des réacteurs à l'échelle macroscopique est principalement déterminée par l'hydrodynamique des fluides. L'écoulement piston est-il une approximation suffisante ou pas ? Un réacteur donné peut être modélisé par diverses manières.

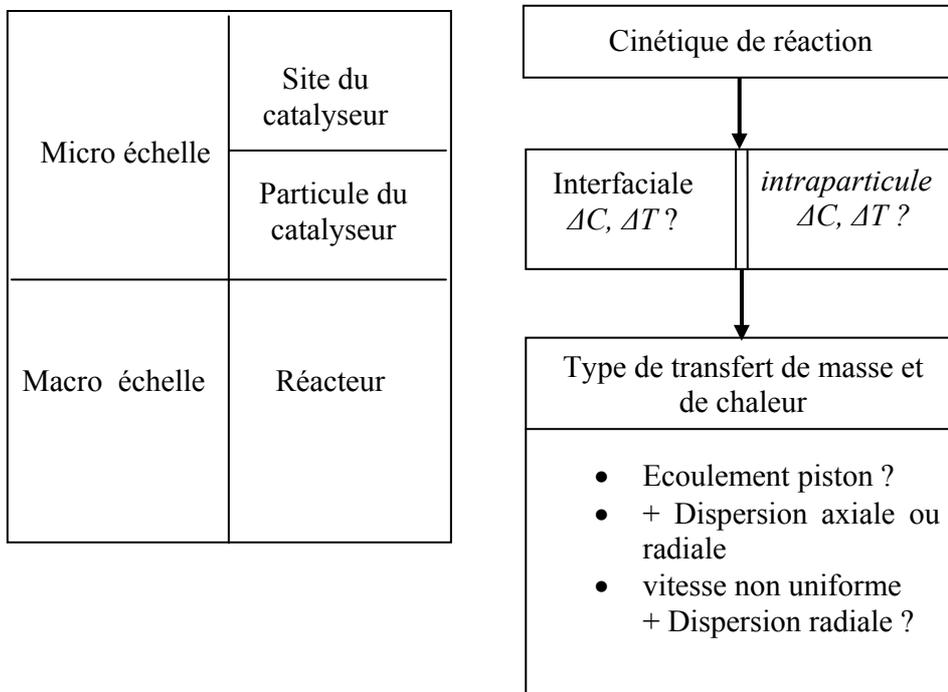


Schéma 2.2 : Aspects à considérer durant la modélisation d'un réacteur à lit fixe [10].

4.1. MODÈLES PSEUDO–HOMOGÈNES PH

4.1.1. MODÈLE PSEUDO–HOMOGÈNE UNIDIMENSIONNEL

4.1.1.1 MODÈLE IDÉALE DE BASE PH1

Le modèle le plus simple décrit seulement les profils axiaux de températures et de concentrations, puisque le seul mécanisme d'écoulement pris en considération est la convection. Le modèle est aussi appelé modèle à écoulement piston. Les réactions qui ont lieu se déroulent dans un tube cylindrique. Les équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement sont établies pour un système de nombre de constituant ' nc ' et de nombre de réaction ' nr '.

Bilan matière

$$\frac{d(uC_i)}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} R_j \quad (2.1)$$

Où u : vitesse en fut vide du fluide ;

C_i : concentration du constituant i ;

ρ_b : masse volumique au sein de fluide ;

ν_{ij} : coefficient stœchiométriques du constituant i ;

R_j : vitesse de la réaction n° j ;

Bilan thermique

$$\rho_g u C_p \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} (-\Delta H_j) R_j - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_{ext}) \quad (2.2)$$

ρ_g : densité de fluide ;

C_p : chaleur spécifique à pression constante ;

ΔH_j : enthalpie de la réaction j ;

U : coefficient global de transfert de chaleur ;

d_t : diamètre du réacteur ;

T_{ext} : température à l'extérieur du tube.

Bilan de quantité de mouvement

$$\frac{dP}{dz} = -f \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (2.3)$$

d_p : diamètre de la particule du catalyseur ;

f : facteur de frottement, calculé par des corrélations, il est en fonction du nombre de Reynolds Re et de la fraction du vide du lit ε .

Ce système est un ensemble d'équations différentielles avec des conditions initiales.

à $z = 0$ $C_i = C_{i0}$, $T = T_0$, $P = P_0$

4.1.1.2. MODÈLE À DISPERSION AXIALE PH2

En réalité plusieurs simplifications ont été rapportées sur le premier modèle du réacteur à lit fixe (modèle idéal de base), car ce modèle donne seulement une description approximative des vrais processus ayant lieu dans le réacteur, et il ne tient pas compte explicitement des caractéristiques essentielles des réacteurs à lit fixe, tel que les distributions non-uniformes de température et de concentrations à travers le lit, donc l'écoulement n'étant pas idéal à cause des variations radiales de la vitesse d'écoulement, ceci conduit à un modèle à gradients axiale dans la direction de l'écoulement. Le mixage dans la direction axiale est dû à la turbulence et à la présence des particules du catalyseur, il est pris en charge en ajoutant un terme correctif au modèle à écoulement piston. Ce terme est décrit par une loi analogue à la loi de *FICK* pour le transfert de masse ou à la loi de *FOURIER* pour le transfert de chaleur.

Les équations du bilan de ce modèle sont :

Bilan matière

$$\frac{d(uC_i)}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} v_{ij} R_j + \varepsilon D_{eai} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

ε : porosité du lit catalytique ;

D_{eai} : diffusivité massique effective axiale du constituant i ;

Bilan thermique

$$\rho_g u C_p \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} (-\Delta H_j) R_j - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_{ext}) + \lambda_{ea} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.5)$$

Les conditions aux limites sont :

À $z=0$

$$\begin{cases} u(C_{i0} - C_i) = -D_{eai} \left(\frac{dC_i}{dz} \right)_0 \\ GC_p (T_0 - T) = -\lambda_{ea} \left(\frac{dT}{dz} \right)_0 \end{cases}$$

$$\frac{dC_i}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{à } z = H$$

λ_{ea} : conductivité thermique dans la direction axiale

D_{eai} , λ_{ea} sont estimées à partir des corrélations en fonction du nombre de *PECKLET* et *REYNOLDS*.

G : Débit massique du fluide.

4.1.2. MODÈLE BIDIMENSIONNEL PH3

Les modèles unidimensionnels discutés jusqu'ici négligent la résistance au transfert de chaleur et de masse dans la direction radiale. C'est une simplification pour les réactions qui se déroulent dans des réacteurs non adiabatiques et possédant un effet thermique assez important, donc pour expliquer ces gradients, il devient nécessaire de prolonger le modèle uni-dimensionnel à un modèle bi-dimensionnel. Ce modèle discuté ici emploie le concept de transfert effective pour formuler le flux de masse et de chaleur dans la direction radiale ce flux est superposé au transfert par convection globale qui est du type écoulement piston.

Le modèle pseudo-homogène bidimensionnel le plus souvent utilisé est celui donné par les équations suivantes :

Bilan massique

$$\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} R_j + \varepsilon D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

r : rayon du réacteur;

D_{er} : diffusivité massique effective radiale.

Bilan énergétique

$$\rho_g u C_p \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} R_j (\Delta H_j) + \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (2.7)$$

λ_{er} : conductivité thermique effective radiale.

Les conditions aux limites sont :

$$C_i = C_{i0}, T = T_0 \quad \text{à } z = 0 \quad 0 < r < R = d_t/2$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{à } r = 0 \quad \text{et } r = R$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_p}{\lambda_{er}} (T - T_w) \quad \text{à } r = R$$

D_{er} , et λ_{er} sont des coefficients effectifs radiaux de dispersion de masse et de la chaleur obtenus à partir d'expériences.

4.2. MODÈLES HÉTÉROGÈNES HT

Pour les réactions très rapides, ayant un effet thermique important, il devient nécessaire de distinguer entre les conditions de la phase fluide et ceux du catalyseur solide. Il faut alors, établir des bilans distincts pour le fluide externe et pour le solide. Dans ce cas le modèle est appelé modèle hétérogène, cette catégorie englobe les modèles mono et bi-dimensionnels.

4.2.1. MODÈLE HÉTÉROGÈNE UNIDIMENSIONNEL

4.2.1.1. MODÈLE À GRADIENTS EXTERNE HTI

Le modèle *HTI* qui est dérivé du modèle idéal de base *PHI*, auquel on a ajouté la résistance externe, ici la réaction est contrôlée par le transfert externe et les équations de conservation de masse et d'énergie sont les suivantes :

Pour la phase fluide

Bilan massique

$$\frac{d(uC_i)}{dz} = K_{gi} a_v (C_{is}^s - C_i) \quad (2.8)$$

a_v : surface externe de la particule par unité de volume du lit ;

C_{is}^s : concentration du constituant i à la surface du catalyseur ;

C_i : concentration du constituant i ;

K_{gi} : coefficient de transfert de matière externe du constituant i .

Bilan thermique

$$\rho_g u C_p \frac{dT}{dz} = h a_v (T_s^s - T) - \frac{4U}{d_t} (T - T_{ext}) \quad (2.9)$$

T_s^s : température à la surface du catalyseur ;

h_f : coefficient de transfert de chaleur fluide-solide.

Pour la phase solide

Bilan massique

$$\rho_b \sum_{j=1}^{rr} \nu_{ij} R_j = k_{gi} a_v (C_{is}^s - C_i) \quad (2.10)$$

K_{gi} : coefficient de transfert de masse externe du constituant i .

Bilan thermique

$$\rho_b \sum_{j=1}^{nr} (-\Delta H_j) R_j = h_f a_v (T_s^s - T) \quad (2.11)$$

h_f : coefficient de transfert de chaleur.

Pour ce système les conditions aux limites sont les suivantes : à $z = 0$ $C_i = C_{i0}$, $T = T_0$

4.2.1.2. MODÈLE À GRADIENTS INTERNES ET EXTERNES HT2

Quand la résistance aux transferts de masse et de chaleur à l'intérieur des particules du catalyseur est importante, le taux de réaction n'est pas uniforme dans toute la particule. Pour ce cas l'ensemble d'équations (2.9) à (2.11) ne décrit alors plus le système car il ne tient compte que des gradients externes de température et de concentration, pour cela il doit être accomplis par des équations décrivant les gradients de concentrations et de températures à l'intérieur des particules telles que ci-dessous décrites:

Jusqu'à présent, les modèles habituels négligent la résistance au transfert de chaleur et de masse à l'intérieur des particules du catalyseur. C'est seulement applicable si les composants catalytiquement actifs sont déposés sur la surface externe des granules du catalyseur. La majorité des catalyseurs ont, cependant, une structure poreuse où la plupart des surfaces catalytiquement actives résident sur la surface intérieure qui peut être consulté seulement par l'intermédiaire des pores. Pour des particules sphériques, les équations de conservation de masse et d'énergie sont :

Pour la phase fluide**Bilan massique**

$$\rho_b \sum_{j=1}^{nr} (-\Delta H_j) R_j = h_f a_v (T_s^s - T) \quad (2.12)$$

Bilan thermique

$$\rho_g u C_p \frac{dT}{dz} = h a_v (T_s^s - T) - \frac{4U}{dt} (T - T_{ext}) \quad (2.13)$$

Les conditions initiales sont :

A $z = 0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_0$

Pour la phase solide**Bilan massique**

$$\frac{D_{ei}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^p \frac{dC_i}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{Nr} v_{ij} R_j \quad (2.14)$$

Bilan thermique

$$\frac{\lambda_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^p \frac{dT}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{N_r} R_j (-\Delta H_j) \quad (2.15)$$

$p = 0, 1, 2$ pour une plaque, cylindre infini et une sphère respectivement.

Les conditions aux limites sont :

$$\frac{dC_i}{dr} = \frac{dT_s}{dr} = 0 \quad \text{A } r = dp/2$$

$$k_{gi} \left(C_{is}^s - C_i \right) = -D_{ei} \left(\frac{dC_i}{dr} \right)$$

$$h \left(T_s^s - T \right) = -\lambda_e \left(\frac{dT_s}{dr} \right)$$

Régime d'écoulement et pertes de charge à travers le lit catalytique

En plus des distributions de la température et de la concentration le long du lit fixe, la baisse de pression est une caractéristique importante du réacteur, elle est rarement plus que 10% de la pression totale. En considérant les inexactitudes dans la réaction évaluée et les incertitudes dans les paramètres de transfert. La pression n'a pas un effet significatif sur l'exécution du procédé, néanmoins, la chute de pression pourrait être de grande importance pour l'évaluation des coûts d'opération du réacteur. Cette chute est calculée selon l'expression suivante :

$$\frac{dp}{dz} = -f \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (2.16)$$

f : facteur de frottement ;

ε : fraction du vide ;

ρ_g : masse volumique du fluide ;

u : vitesse en fut vide ;

d_p : diamètre équivalent à une particule sphérique.

En raison du tortuosité du chemin, des équations empiriques sont utilisés pour évaluer le facteur de frottement f , Parmi la plupart des corrélations qui sont largement répandus est l'équation d'ERGUN (1949, 1952) par laquelle le facteur de frottement est calculé par la relation suivante :

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(a + b \frac{(1-\varepsilon)}{\text{Re}} \right) \quad (2.17)$$

a et b sont des constantes présentées dans le *tableau N° 02* .

Le facteur de frottement est en fonction du nombre de REYNOLDS et de la fraction du vide du lit ε .

HICKS [10] a proposé différentes formes de corrélation pour des grains sphérique de catalyseur.

$$f = 6.8 \frac{(1 - \varepsilon)^{1.2}}{\varepsilon^3} \text{Re}^{-0.2} \quad 300 < \text{Re} < 60000 \quad (2.18)$$

Ce qui implique que a et b ne sont pas des vrais constantes (en accord avec TALMADGE 1970)[12].

Les valeurs de a et b sont données dans le *tableau N° 02*.

Tableau N° 02 : Valeurs des corrélations du facteur de frottement ERGUN type [10,12].

Référence	a	b	Domaine d'écoulement
ERGUN (1952)	1.75	150	$\frac{\text{Re}}{1 - \varepsilon} < 500$
HANDLEY et HEGGS (1968)	1.24	368	$1000 < \frac{\text{Re}}{1 - \varepsilon} < 5000$
MCDONALD et AL (1979)	1.8 Particule lisse 4.0 rigoureuse	180	$\frac{\text{Re}}{1 - \varepsilon} < 10$
MEHTA et HAWLEY (1969)	$1.75 \left[1 + \frac{4}{6} \frac{d_p}{(1 - \varepsilon)d_t} \right]$	$150 \left[1 + \frac{4}{6} \frac{d_p}{(1 - \varepsilon)d_t} \right]^2$	
TALLMADGE (1970)	1.75	$4.2 \text{Re}^{5/6}$	$0.1 < \frac{\text{Re}}{1 - \varepsilon} < 10$

Pour des particules de géométrie non sphérique, le diamètre de la particule est remplacé par un diamètre équivalent d_p' .

Le travail étendu sur la chute de pression à travers le lit catalytique avec des particules de divers forme a été effectué par LEVA (1948), il a suggéré les corrélations suivantes :

$$f = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}_h} \quad \text{Écoulement laminaire} \quad 10 < \text{Re} < 1000 \quad (2.19)$$

$$f = 1.75 \frac{(1 - \varepsilon)^{1.1}}{\varepsilon^3} \frac{1}{\text{Re}_h^{0.1}} \quad \text{Écoulement turbulent} \quad (2.20)$$

Et voici le *Schéma 2.3* qui donne toutes les corrélations du facteur de frottement en fonction du nombre de REYNOLDS Re .

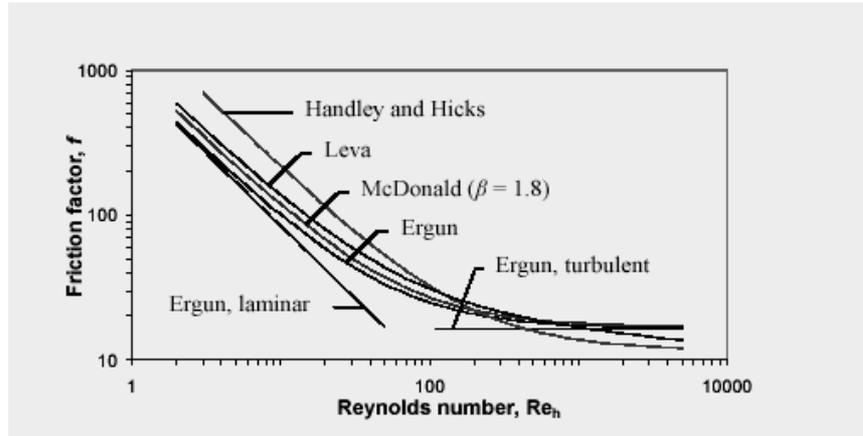


Schéma 2.3 : Facteur de frottement selon diverses corrélations pour une porosité moyenne de lit $\varepsilon = 0.4$ Selon REICHELTL et BLASZ (1971) [13].

La fraction du vide ε dans le lit pour des particules sphériques a été corrélée par HAUGHEY et BEVERIDGE (1969) de la façon suivante :

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073 \left[1 + \frac{(d_t/d_p - 2)^2}{(d_t/d_p)^2} \right] \quad (2.21)$$

d_p , d_t : diamètre de la particule et de réacteur respectivement.

4.2.2. MODÈLE HÉTÉROGÈNE BIDIMENSIONNEL HT3

Les modèles bidimensionnels discutés jusqu'ici négligent la résistance aux transferts de chaleur et de masse dans la direction radiale, c'est une simplification très sérieuse pour les réactions se déroulant dans des réacteurs non adiabatiques et possédant un effet thermique important, donc pour expliquer ces gradients, il devient nécessaire de prolonger le modèle unidimensionnel à un modèle bidimensionnel.

Ce modèle discuté ici, emploie le concept de transfert effectif pour formuler le flux massique et thermique dans la direction radiale, ce flux est superposé au transfert global par convection qui est du type écoulement piston. Le modèle pseudo-homogène bidimensionnel est donné par les équations suivantes :

Pour la phase fluide

Bilan massique

$$k_{gi} a_v (C_{is}^s - C_i) = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} v_{ij} \eta_j R_j \quad (2.22)$$

Bilan énergétique

$$h a_v (T_s - T) = \rho_b \sum_{j=1}^{nr} \eta_j R_j (-\Delta H_j) \quad (2.23)$$

η_j : facteur d'efficacité de la réaction j

Pour la phase solide**Bilan massique**

$$\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} = \varepsilon D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + K_{gi} a_v (C_{is} - C_i) \quad (2.24)$$

Bilan énergétique

$$\rho_g u C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er}^f \left(\frac{\partial^2 T_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + h_v a_v (T_s - T) \quad (2.25)$$

Accompagnées par les conditions aux limites suivantes :

$$C = C_0 \quad \text{à } z = 0$$

$$T = T_0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad \forall z$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$\alpha_w^f (T_w - T) = \lambda_{er}^f \frac{\partial T}{\partial r} \quad \text{à } r=R \quad \forall z$$

$$\alpha_w^s (T_w - T_s) = \lambda_{er}^s \frac{\partial T_s}{\partial r}$$

5. CRITÈRES DE CHOIX DU MODÈLE MATHÉMATIQUE

En raison des phénomènes physico-chimiques complexes ayant lieu dans les réacteurs à lits fixes, leur description exacte soit impossible sinon mène aux problèmes mathématiques complexes, difficiles à résoudre. La réalité des phénomènes physico-chimiques ne peut être facilement décrite par des modèles mathématiques quelque soit leur degré de détail. Par conséquent, pour la description de la plupart des réacteurs chimiques nous devons compter sur les modèles simplifiés captant les paramètres et les dispositifs les plus cruciales du problème à étudier, ceci signifie qu'il n'y a aucun modèle universel, le meilleur modèle est sélectionné sur la base des propriétés particuliers à l'étude, les dispositifs intéressants du système. La disponibilité des paramètres inclus dans le modèle et les perspectives du traitement numérique des équations du modèle.

Le choix d'un modèle mathématique rigoureux est important pour réaliser la conception ou la vérification de la performance d'un réacteur en fonctionnement. Le modèle est choisi en tenant compte des facteurs principaux suivants :

- Le type du système réactionnel (homogène ou hétérogène) ;
- La thermicité des réactions chimiques (exothermique ou endothermique) ;
- La conduite de la synthèse (marche isotherme, adiabatique ou selon un profil de température donné)

6. APPLICATION AU RÉACTEUR DE SYNTHÈSE MÉTHANOL

Pour un système réactionnel catalytique (gaz-solide) où se déroulent des réactions rapides et ayant un effet thermique important, il est nécessaire de distinguer entre les conditions du fluide, sur la surface et à l'intérieur de la particule du catalyseur (premier et deuxième critère cités ci-dessus). A ce stade, la catégorie du modèle est déterminée, il sera donc parmi les modèles hétérogènes.

Le troisième critère consiste à tenir compte de la façon de déroulement de l'opération de synthèse qui s'effectue généralement dans un réacteur adiabatique, ce qui permet d'éliminer les gradients radiaux (élimination du modèle hétérogène à deux dimensions).

Maintenant, il reste à choisir entre le modèle à gradient externe ou celui qui tient compte des gradients externes et internes à la fois. Ce choix est simple à réaliser dans le cas d'une réaction avec un modèle cinétique simple (réaction du premier ordre) en évaluant l'importance de ces deux phénomènes [11], mais dans le cas où le modèle cinétique est complexe, le calcul des facteurs évaluant l'importance du transfert interne et externe est difficile.

La modélisation du réacteur de synthèse du méthanol a été intensivement étudiée, le choix du modèle est obtenu à partir des travaux déjà réalisés [14,16].

Dans ces travaux, le modèle recommandé repose sur le principe fluide-particule à l'état stationnaire et considère le transfert de masse et de chaleur externe et interne (modèle *HT2*).

7. ÉTAPES RATIONNELLES DE LA CONCEPTION D'UN RÉACTEUR INDUSTRIEL [11]

Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle production (dans un réacteur commercial) nécessite un certain nombre d'étapes. Faute de temps et de moyens, certaines d'entre elles sont parfois sous-traitées. Il arrive aussi que le rôle qui leurs est dévolu soit mal compris, ou utilisé à contretemps. C'est en particulier le cas de l'étape "pilote".

Nous décrivons ci-dessous ce que devrait être la "voie royale" où tous les aspects du problème sont envisagés dans leur enchaînement logique, la démarche s'applique à la conception d'un réacteur spécifique en vue de fabriquer un produit déterminé, dans un procédé qui sera exploité

pendant plusieurs années. Les principes du *GRC* s'appliquent alors davantage à la mise en œuvre et à la conduite optimale des réactions qu'au dessin des réacteurs.

Comment concevoir un réacteur particulier adapté à une réaction donnée à partir d'essais de laboratoire? Les *Schéma 2.4 et 2.5* résument la marche à suivre.

1- Une première étape consiste à étudier la faisabilité du procédé au laboratoire : détermination des conditions opératoires de fonctionnement, choix du catalyseur, nature des produits obtenus, identification des contraintes expérimentales.

2- Dans une deuxième étape, après avoir reconnu les limitations thermodynamiques, il est nécessaire d'obtenir une expression de la vitesse de réaction. Cette étude est réalisée dans un réacteur où l'on s'affranchit de toutes les influences des phénomènes de transfert de matière et de chaleur, et où la composition du mélange réactionnel est parfaitement contrôlée.

3- Le choix du modèle du réacteur à utiliser est guidé par les résultats de l'étude cinétique. Il convient de la compléter par une estimation des paramètres de transport et de transfert (cinétique physique) qui viendront se superposer aux paramètres chimiques (cinétique chimique) dans les conditions de fonctionnement productif. A ce stade, certains "Réacteurs modèles de simulation" spécialement conçus combinent réaction et transferts d'une manière contrôlée de façon à fournir une information se prêtant à l'extrapolation à plus grande échelle ayant ainsi obtenu un modèle cinétique locale incorporant les phénomènes de transport, on peut concevoir l'emménagement le réacteur, si la réaction est simple.

4- Lorsque la réaction est plus compliquée (milieu polyphasique, écoulement étagé, etc.), il est conseillé de construire une "maquette froide" où les fluides sont remplacés par de l'eau et de l'air et les solides par des grains inertes afin d'étudier l'hydrodynamique du réacteur (perte de charge, régimes d'écoulement, distribution des temps de séjour) et éventuellement les phénomènes de transfert de matière et de chaleur macroscopiques entre phases. Ceux-ci peuvent également être estimés à partir des corrélations de la littérature, quand elles existent. A ce stade, il est quelques fois intéressant de faire fonctionner une "maquette tiède" (réactions modèles, fluides usuels dans des conditions plus douces) où l'on peut ce faire une première idée de la compétition macroscopique entre l'hydrodynamique, les transferts et les réactions chimiques.

Lorsque l'hydrodynamique pose des problèmes particuliers il faut parfois recourir à une maquette froide en vraie grandeur, ou à une section à l'échelle du futur réacteur ("mock-up"). Cette étape traditionnelle est en voie d'être supplantée au moins dans les milieux monophasiques, par un calcul numérique a priori des caractéristiques de l'écoulement. En raison de l'augmentation de la puissance des ordinateurs, la "dynamique des fluides" se développe en effet rapidement.

5- Dans une dernière étape, quelquefois parallèle à la deuxième, et dès que le choix du type de réacteur est arrêté, on passe au stade des essais en "pilote". Il est cependant conseillé d'avoir des données cinétiques pour démarrer le programme. Le rôle d'un pilote est essentiellement d'étudier tous les problèmes accompagnant l'acte de transformation chimique : sécurité, résistance des matériaux, instrumentation et commande, séparation. En outre, le pilote permet de se familiariser avec la conduite de la réaction et de produire des quantités significatives des produits recherchés. Il joue ainsi un rôle de démonstration. Il ne faut pas lui demander de fournir des données cinétiques de base car les processus chimiques y sont couplés aux phénomènes de transfert et à l'hydrodynamique, et ceci avec un poids relatif qui n'est pas représentatif non plus du futur réacteur commercial, en raison de l'effet d'échelle. Tout au plus peut-on essayer, grâce aux résultats des essais pilotes. De valider le modèle général du réacteur.

L'exploitation d'un pilote est une opération coûteuse, dans certains développements de procédés, on a pu faire l'économie grâce à la sûreté des études de base ayant conduit à un modèle générale particulièrement fiable. Il est peut être aussi intéressant de valider le modèle générale par des essais en "petite maquette chaude" ou "micropilote". il s'agit d'un réacteur de laboratoire où la transformation chimique est mise en œuvre dans les conditions réelles et dans un réacteur du même type que celui du future réacteur, mais de taille considérablement plus réduite.

L'existence d'un micropilote en usine à coté du réacteur commercial permet aussi de réaliser des essais lors de changements de spécification des matières premières. Le terme de toute cette démarche est finalement le dessin du réacteur commercial à l'échelle productive.

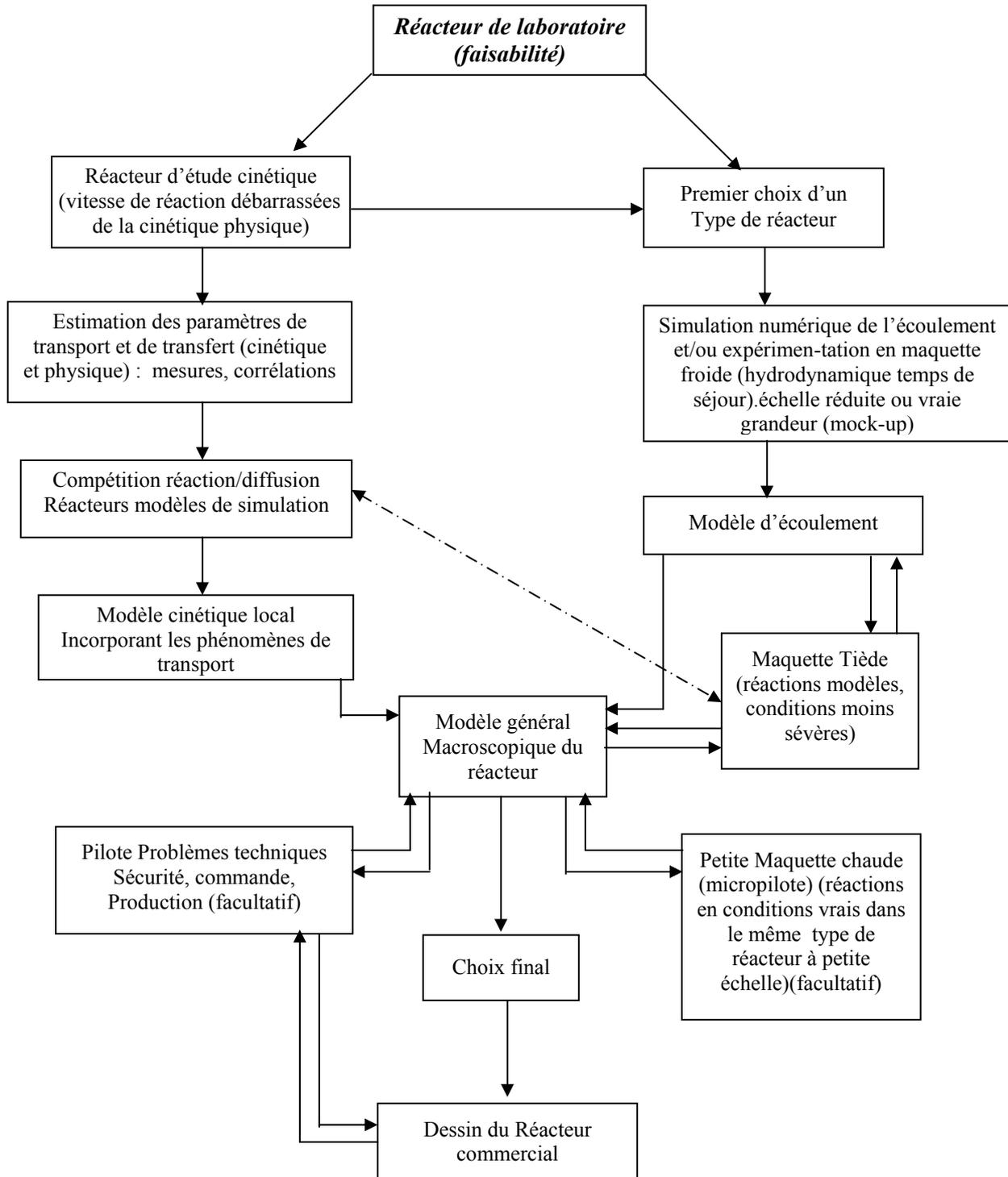


Schéma 2.4 : Etapes du développement rationnel d'un réacteur industriel [11]

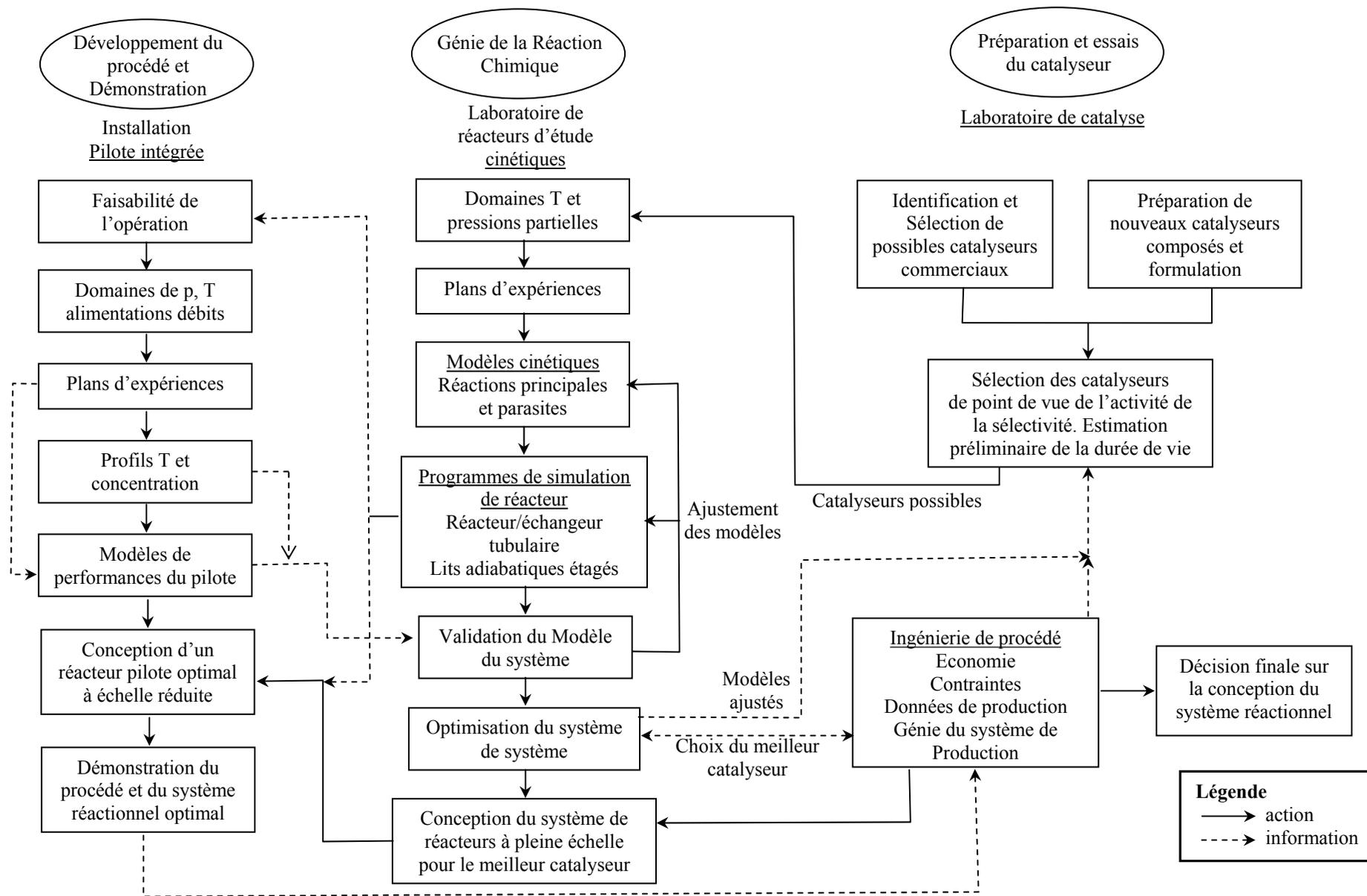


Schéma 2.5 : Développement et conception d'un système optimal de réaction en lit fixe
(d'après J.B. Cropley, Chemical Engineering Progress, Feb. 1990)

8. FACTEURS À CONSIDÉRER DANS LA CONCEPTION D'UN RÉACTEUR [7]

Les principaux facteurs à considérer durant la conception d'un réacteur destiné à une transformation chimique sont les suivants :

Chimie et thermodynamiques

- Réaction principales, réactions secondaires possibles.
- Thermodynamiques (équilibre, chaleur de réaction, propriétés des réactifs et des produits).
- Cinétique des réactions qui ont lieu.
- Paramètres de diffusion.

Propriétés de catalyseur

- Stabilité thermique.
- Dimension et forme des particules.
- Système de pores.
- Conductivité thermique.

9. CONDITIONS RELATIVES À LA RÉALISATION D'UN RÉACTEUR CHIMIQUE

Tous les réacteurs chimiques, sans exception, doivent répondre aux conditions principales suivantes [17] :

- Assurer un rendement élevé ;
- Fournir un taux de transformation le plus élevé possible dans les conditions de sélectivité maximale du procédé ;
- Consommer une énergie minimale pour le transport et l'agitation des réactifs ;
- Être suffisamment simples et peu chers ;
- Utiliser au mieux la chaleur des réactions exothermiques et la chaleur amenée de l'extérieur pour les processus endothermiques ;
- Avoir un fonctionnement sûr, présenter une technique des plus complètes permettant un contrôle automatique du procédé.

CHAPITRE III

3. CINÉTIQUE DE SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

1. Introduction
2. Cinétique de la synthèse de méthanol

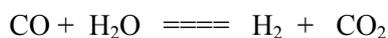
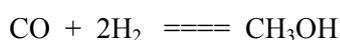
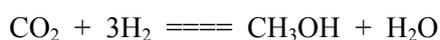
1. INTRODUCTION

Pour pouvoir calculer, analyser ou concevoir un réacteur destiné à une transformation chimique, il est nécessaire de disposer d'une équation de vitesse de réaction. Devant l'impossibilité d'obtenir des informations utilisables à partir de considérations purement théoriques, il est indispensable de recourir à l'expérience [18] pour établir une expression mathématique de la vitesse et, si possible, un mécanisme fournissant une image du phénomène chimique et apportant des renseignements sur l'importance relative des diverses étapes du processus. Lorsque la réaction met en jeu des gaz et un solide intervenant comme catalyseur. L'étude à petite échelle peut également avoir pour but d'estimer les qualités de ce catalyseur.

2. CINÉTIQUE DE LA SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

Un ensemble détaillé de réactions dérivé des données théoriques et expérimentales est utilisé comme base pour développer le modèle cinétique équilibré pour la synthèse de méthanol et la réaction d'hydrolyse sur un catalyseur à base de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Des données expérimentales obtenues à partir des installations fonctionnant à des températures de 180 à 280°C et aux pressions jusqu'à 51 bars, sont plus tard utilisées pour l'évaluation des paramètres dans le modèle proposé.

Les étapes essentielles entrant dans le mécanisme de la conversion d'une charge composée de $\text{CO/CO}_2/\text{H}_2$ en méthanol sur un catalyseur de type $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ sont actuellement établies. Un grand nombre d'équations cinétiques ont été proposées. Généralement, ce mécanisme réactionnel peut être basé sur trois réactions principales qui sont l'hydrogénation de CO_2 et de CO , ainsi que la réaction d'hydrolyse (*RWGS*), selon les réactions suivantes :



Avec des constantes d'équilibre K_1^* , K_2^* , et K_3^* respectivement.

2.1. CINÉTIQUE DE NATTA

Avant, les modèles cinétiques ont été déterminés sur des catalyseurs à base de $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ pour les procédés fonctionnant à haute pression. Ce type de procédé a été totalement abandonné en faveur de la technologie à basse pression, l'exemple classique de ces premiers travaux est l'équation proposée par NATTA [19]

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_2^*}{\left(A + B f_{CO} + C f_{H_2} + D f_{CH_3OH} \right)^3} \quad (3.1)$$

Où f_i est la fugacité du composant i .

A , B , C , et D sont des constantes estimées.

NATTA [20] a supposé que seulement l'hydrogénation du CO à lieu pour la production du méthanol, et la réaction trimoléculaire de CO et l'hydrogène moléculaire doit être l'étape limitante de la vitesse.

2.2. CINÉTIQUE DE BAKEMEIER

BAKEMEIER et al. [20] ont remarqué une contradiction entre leurs observations expérimentales sur le catalyseur ZnO/Cr_2O_3 et les prévisions de *NATTA*, en particulier dans le cas de charge riche en CO_2 . Pour cette raison, une influence de CO_2 a été introduite dans l'équation de type isotherme de *LANGMUIR*. Supposant que la désorption du méthanol doit être la vitesse déterminante, les auteurs ont établi avec l'équation suivante :

$$r_{CH_3OH} = \frac{Ae^{-E/RT} \left[P_{CO}^m P_{H_2}^n \left(1 - \left(P_{CH_3OH} / P_{CO} P_{H_2}^2 K_2^* \right) \right) \right]}{1 + De^{-E/RT} P_{CO_2} / P_{H_2}} \quad (3.2)$$

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

P_i : pression partielle ;

E : énergie d'activation ;

R : constante des gaz parfaits.

2.3. CINÉTIQUE DE LEONOV

LEONOV et al. [21] ont été les premiers à modéliser la cinétique de synthèse de méthanol sur un catalyseur $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Leur modèle a également supposé que le CO est la source du carbone du méthanol et n'ont pas expliqué l'influence du CO_2 dans l'alimentation :

$$r_{CH_3OH} = k \left(\frac{P_{CO}^{0.5} P_{H_2}}{P_{CH_3OH}^{0.66}} - \frac{P_{CH_3OH}^{0.34}}{P_{CO}^{0.5} P_{H_2} K_2^*} \right) \quad (3.3)$$

ANDREW a utilisé un type d'équation puissant, avec une fonction supplémentaire Φ_{CO_2} pour expliquer l'occurrence d'un maximum de la conversion de carbone en méthanol en ajoutant le CO_2 à l'alimentation CO/H_2 .

2.4. CINÉTIQUE DE KLIER

KLIER et al. [22] n'ont pas considéré uniquement que le CO est la seule source, mais toujours la plus importante du carbone en méthanol. La variation expérimentale du rapport P_{CO}/P_{CO_2} , à des conditions fixe de pression totale et de concentration d'hydrogène, a indiqué un maximum dans la vitesse de synthèse. Ils ont justifié la diminution de la vitesse de la réaction à un rapport P_{CO}/P_{CO_2} faible et à une adsorption forte de CO_2 , alors qu'aux rapports élevés une réduction excessive du catalyseur a lieu. Le rapport du nombre de sites actifs oxydés et de sites inactifs est uniquement déterminé par le rapport P_{CO}/P_{CO_2} à travers le mécanisme oxydoréduction (redox), dont lequel l'équilibre est caractérisé par la constante K_{redox}

Ils ont supposé une adsorption compétitive entre le CO_2 et le CO ou H_2 , et ont quantifié l'hydrogénation directe de CO_2 par l'ajout d'un terme empirique. Ceci a mené à l'équation suivante :

$$r_{CH_3OH} = K \frac{K_{redox}^3 (P_{CO_2} / P_{CO})^3 (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_2^*)}{[1 + K_{redox} (P_{CO_2} / P_{CO})]^3 (F + K_{CO_2} P_{CO_2})^n} + k' (P_{CO_2} - (1 / K_1^*) (P_{CH_3OH} P_{H_2O} / P_{H_2}^3)) \quad (3.4)$$

K : constante de vitesse de réaction.

Ces équations, ont plus tard servi comme base pour le travail de *MC-NEIL et al*[22], qui ont développé le mécanisme d'hydrogénation direct du CO_2 et le rôle de ZnO comme réserve d'hydrogène. Malgré le grand nombre de paramètres dans le modèle résultant, ces derniers auteurs ne sont pas parvenus à montrer un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et simulés que ceux déjà obtenus par *KLIER et al* [23].

2.5. CINÉTIQUE DE VILLA

VILLA et al.[23] ont compris qu'une modélisation complète et approfondie du système de synthèse de méthanol devrait également impliquer une description de la réaction d'hydrolyse. Et de ce fait, ils ont pris comme hypothèse que l'hydrogénation du CO est le seul chemin conduisant au méthanol, ceci a eu comme conséquence l'ensemble d'équations de vitesses suivant :

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_2^*}{(A + B f_{CO} + C f_{H_2} + G f_{CO_2})^3} \quad (3.5)$$

$$r_{RWGS} = \frac{f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} K_3^*}{M^2} \quad (2.6)$$

Où r_{CH_3OH} : vitesse de réaction de synthèse du méthanol ;

r_{RWGS} : vitesse de réaction d'hydrolyse.

Impliquant que la réaction de production du méthanol et la réaction d'hydrolyse se déroulent sur différents types de sites.

2.6. CINÉTIQUE DE GRAAF

GRAAF *et al.* [24] ont considéré les trois réactions, deux réactions d'hydrogénation de CO et de CO_2 en plus de la réaction d'hydrolyse, inspiré par le travail de HERMAN *et al.*[25] Les auteurs ont proposé un mécanisme sur deux sites distincts, adsorbant le CO et le CO_2 sur le premier $s1$, et l'hydrogène et l'eau sur le deuxième site $s2$.

La formation du méthanol à partir de CO et CO_2 se produit par hydrogénation successive, plus la réaction d'hydrolyse qui se déroule séparément.

Ils ont supposé que les phénomènes d'adsorption et de désorption sont en équilibre. Et prenant chaque étape élémentaire dans chacune des trois réactions globales à son tour comme vitesse déterminante, il en résulte 48 modèles possibles. La discrimination statique leur a permis de sélectionner l'ensemble d'équations finales suivant [24,26]:

$$r_{CH_3OH,1} = \frac{K'_{ps,1c} K_{CO_2} \left[f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^{3/2} K_1^*) \right]}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left[f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) f_{H_2O} \right]} \quad (3.7)$$

$$r_{CH_3OH,2} = \frac{K'_{ps,2c} K_{CO} \left[f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1/2} K_2^*) \right]}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left[f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) f_{H_2O} \right]} \quad (3.8)$$

$$r_{RWGS} = \frac{K'_{ps,3b} K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - f_{H_2O} f_{CO} K_3^* \right)}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left[f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) f_{H_2O} \right]} \quad (3.9)$$

Un travail parallèle d'un groupe Russes menés par ROZOVSKII *et TEMKIN* [26] qui ont développé un certain nombre de modèles cinétiques pour le type de catalyseur $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Puisque tous les deux n'ont pas réussi de produire le méthanol à partir d'un mélange sec de CO et d'hydrogène, tous les modèles sont basés sur l'hydrogénation directe du CO_2 en méthanol alors que la majorité explique également l'occurrence de la réaction d'hydrolyse.

MALINOVSKAYA *et al.*[27] ont comparé un nombre de ces modèles utilisant leurs propres données expérimentales et ont choisis l'ensemble suivant d'équations, à l'origine présenté par MOCHALIN *et al.*[27] :

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 p_{CO_2} p_{H_2} \left(1 - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / \left(K_1^* p_{CO_2} p_{H_2}^3\right)\right)}{p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{CO_2} p_{H_2O} + K'' p_{H_2O}} \quad (3.10)$$

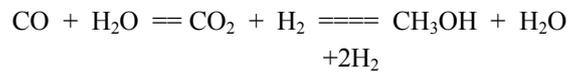
$$r_{RWGS} = \frac{k_2 p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - p_{CO} p_{H_2O} K_3^* / \left(p_{CO_2} p_{H_2}\right)\right)}{p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{CO_2} p_{H_2O} + K'' p_{H_2O}} \quad (3.11)$$

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.

2.7. CINÉTIQUE DE FROMENT ET MÉCANISME REACTIONNEL

FROMENT et VANDEN BUSSCHE [27] ont proposé un schéma détaillé de réaction de conversion de gaz de synthèse sur un catalyseur à base de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, Basé sur les résultats de CHINCHEN *et al.* et ROZOVSKII, FROMENT et VANDEN BUSSCHE ont considéré que le CO_2 est la source principale du carbone de méthanol. Une description approfondie de ce système de réaction devrait également tenir compte de la réaction d'hydrolyse, procédant le long d'un mécanisme d'oxydoréduction.

Aux conditions industrielles typiques. Les deux réactions à savoir l'hydrogénation du CO_2 pour l'obtention du méthanol et celle d'hydrolyse se déroulent exclusivement sur la phase cuivre du catalyseur selon le modèle suivant :



L' H_2 et le CO_2 sont adsorbés dissociativement sur la partie active du cuivre, l'oxydation du CO_2 adsorbé sur le cuivre métallique est favorisée par la présence des surfaces oxygénées (O_s) ou par des espèces alcalines.

Cette oxydation donne des carbonates qui sont rapidement hydrogénés, premièrement en structure bicarbonates et par la suite au formiates de cuivre, formaldéhydes, des espèces méthoxy, et finalement donnent le méthanol. Comme il est montré dans le côté droit du schéma 3.1, l'étape déterminante de la vitesse est l'hydrogénation de formiate, qui est généralement l'étape intermédiaire la plus longue dans la synthèse de méthanol sur le cuivre.

Dans les deux étapes d'hydrogénation du CO_2 en méthanol, l'oxygène de surface (O_s) est libéré par les molécules [$HCO_3, 2s$, $HCO_2, 2s$], cette espèce (oxygène) est également hydrogénée par les atomes d'hydrogène disponibles, résultant des groupes hydroxyles et par la suite de l'eau, qui se désorbe relativement lentement. En effet, le côté droit du schéma 3.1 décrit la réaction d'hydrolyse, qui se déroule selon un mécanisme d'oxydoréduction. Dans cet ordre de réactions,

l'adsorption dissociative du CO_2 est la vitesse limitante, comme il a été montré par *NAKAMURA et al.*[27] *FUJITA et al.* [27], et *ERNST et al.*[27].

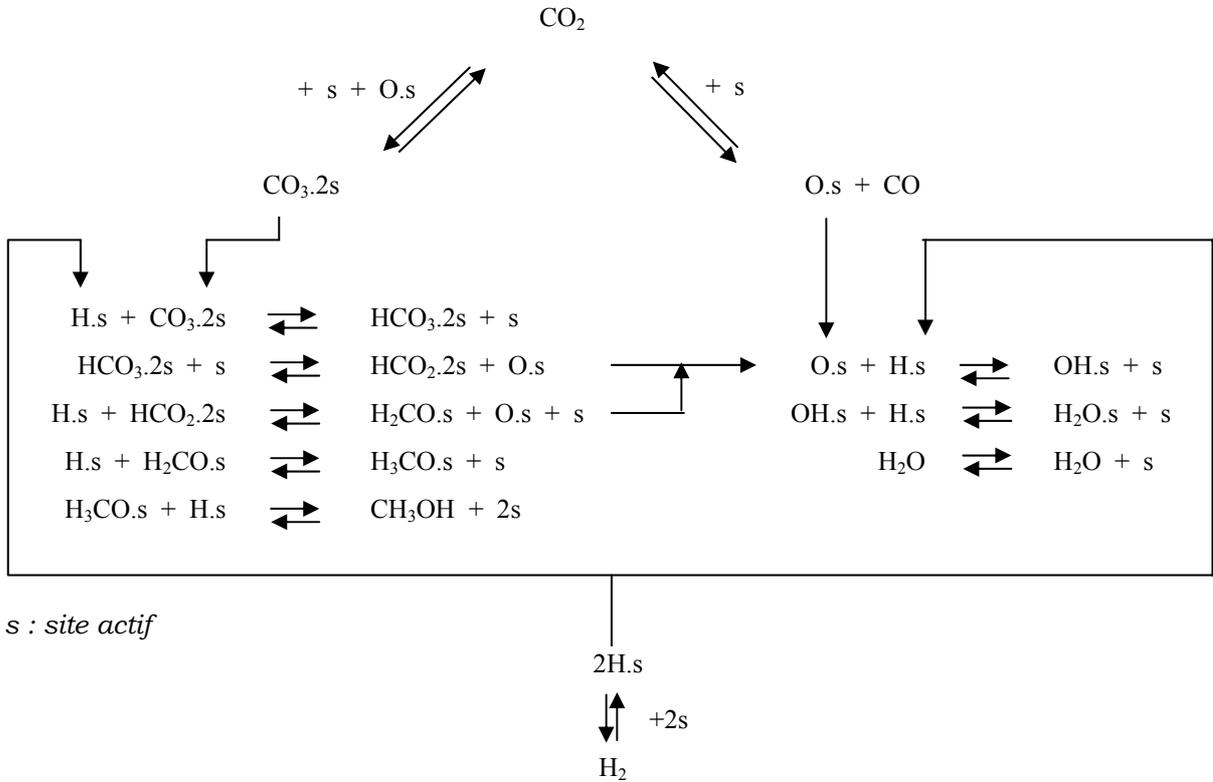


Schéma 3.1 : mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol

Le schéma 3.2 montre les différentes étapes de réactions élémentaires à considérer et présente la nomenclature des constantes d'équilibre (K_i) et les constantes de vitesses (k_i) correspondant.

Les constantes d'équilibre K_1^* et K_3^* sont déterminées thermodynamiquement. Les valeurs ont été prises par *GRAAF et al (1986)* :

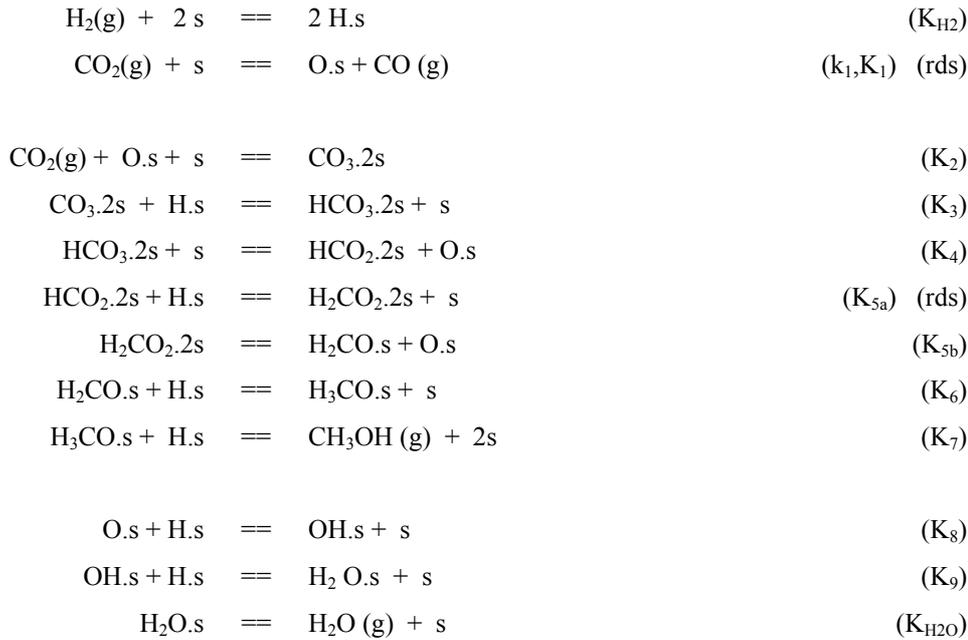
$$\log_{10} k_1^* = \frac{3066}{T} - 10.592 \tag{3.12}$$

$$\log_{10} \frac{1}{k_3^*} = \frac{-2073}{T} + 2.029 \tag{3.13}$$

Les différentes constantes s'écrivent sous les formes suivantes :

$$K(i) = A(i) \exp\left(\frac{B(i)}{R} \left(\frac{1}{T_{av}} - \frac{1}{T}\right)\right) \tag{3.14}$$

Dans lequel T_{av} égale $501.57K$



rds : l'étape limitante de la vitesse

Schéma 3.2 : Schéma réactionnel des étapes élémentaires de la réaction de synthèse de méthanol et la réaction inverse d'hydrolyse.

Calculant les facteurs de fréquence en utilisant la loi d'ARRHENIUS ou de VAN'T HOFF :

$$A(i) \exp\left(\frac{B(i)}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Où $B(i)$ représente soit l'énergie d'activation (E) soit l'enthalpie de réaction ($-\Delta H$), ces valeurs sont données dans le *tableau N° 03* pour calculer les constantes K_i .

Tableau N° 03 : Valeurs de paramètres du modèle cinétique équilibré selon G. FROMENT

$\sqrt{K_{H_2}}$	A	0.499
	B	17197
K_{H_2O}	A	6.62.10-11
	B	124119
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	A	3453.38
	B	-
$\frac{k'_{5a} K'_2 K_3}{K_4 K_{H_2}}$	A	107
	B	36696
k'_1	A	1.22.1010
	B	-94765

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

$$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K'_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} \left[1 - \left(\frac{1}{K_1^*} \right) \left(p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2} \right) \right]}{\left(1 + \left(K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2} \right) \left(p_{H_2O} / p_{H_2} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)^3} \quad (3.16)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} \left[1 - K_3^* \left(p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2} \right) \right]}{\left(1 + \left(K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2} \right) \left(p_{H_2O} / p_{H_2} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)^3} \quad (3.17)$$

Le modèle cinétique utilisé pour la simulation du réacteur de synthèse du méthanol est celui proposé par *G. FROMENT et VANDEN BUSSCHE* car ses données sont disponibles et c'est le modèle le plus récent.

CHAPITRE IV

4. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

1. Introduction
2. Équations d'état
3. Calcul des propriétés thermodynamiques

1. INTRODUCTION

Aujourd'hui, les ingénieurs du monde pétrolier utilisent les équations d'état pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des fluides pétrolier (masse volumique, enthalpie, fugacité etc...) [28] qui sont utiles et essentielles pour analyser ou concevoir les réacteurs chimiques, une variation dans ces grandeurs thermodynamiques est en apport avec les conditions opératoires de ces équipements.

2. ÉQUATIONS D'ÉTAT

Une équation analytique reliant la pression à la température et au volume est appelée "équation d'état", une meilleure équation est celle qui peut représenter fidèlement le comportement PVT des fluides sur un large intervalle de pression et de température, elle fournit un moyen efficace et flexible d'exprimer plusieurs fonctions thermodynamiques en fonction de $(P.V.T)$. L'importance et la nécessité d'une équation d'état fiable sont reflétées par l'apparition dans la littérature de nombreuses équations mais aucune de ces équations n'a prouvée une satisfaction complète.

2.1. ÉQUATION D'ÉTAT DE PENG – ROBINSON

PENG et ROBINSON proposent une équation d'état similaire aux équations de REDHICH-KWONG. Cette équation donne de meilleures prévisions des pressions de vapeurs, densités des liquides et pour les équilibres particulièrement proches de la région critique. L'équation est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4.1)$$

$$b = 0.0778 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.1.a)$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (4.1.b)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \quad (4.1.c)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4.1.d)$$

2.1.1. ESTIMATION DU FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ

Le facteur de compressibilité d'après PENG–ROBINSON est donné par la relation cubique suivante :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + \left(A - 2B - 3B^3 \right) Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (4.2)$$

Les valeurs de A et B de l'équation (4.2) sont données par l'équation (4.7).

Pour les deux méthodes *BWR* et *PR*, la résolution du polynôme cubique pour évaluer le facteur de compressibilité donne trois valeurs de Z dans les deux phases. La grande valeur est prise pour la phase vapeur, la plus petite valeur est considéré pour la phase liquide et la valeur intermédiaire est ignorée.

2.1.2. ESTIMATION DE LA FUGACITÉ DES GAZ

2.1.2.1. ESTIMATION DE LA FUGACITÉ D'UN GAZ PUR

La détermination des fugacités des gaz purs et de mélange gazeux est essentielle pour l'estimation d'un nombre de propriétés thermodynamiques, pour un gaz pur, la fugacité est définie par :

$$\ln f = \frac{1}{RT} \int_0^P V dP \quad (4.3)$$

Le coefficient de fugacité est définie comme un rapport de la fugacité d'un constituant pur et sa

$$\text{pression, pour une substance pure : } \Phi = \frac{f}{P} \quad (4.4)$$

$$\text{Pour un constituant } i \text{ en mélange : } \Phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (4.5)$$

$$\text{De l'équation (4.3), le terme de coefficient de fugacité devient : } \ln \Phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (4.6)$$

Les relations des coefficients de fugacités de l'équation cubique d'état décrites précédemment, sont listées dans le tableau suivant :

Tableau N° 04 : Relations des coefficients de fugacités de l'équation cubique d'état.

Équation d'état	Coefficient de fugacité
R-K	$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{B}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$ <p>avec $A = 0.42748P_r / T_r^{2.5}$ et $B = 0.08664T_c / P_c$</p>
R-K-S	$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{B}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$
P-R	$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right)$

$$A = \frac{a(T)P}{T^2 R^2} = \frac{0.42748P_r \alpha}{T_r^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT} = \frac{0.08664P_r}{T_r} \quad (4.7)$$

α est donnée par l'équation (4.1.c)

Pour l'équation de *LEE-KESLER* le coefficient de fugacité est obtenu par :

$$\ln \Phi = \ln \Phi^{(0)} + \omega \ln \Phi^{(R)} \quad (4.8)$$

$$\ln \Phi^{(0)} = Z^{(0)} - 1 - \ln Z^{(0)} + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{2(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{5(V_r^{(0)})^5} + \frac{c_4}{2T_r^2} \left(\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right) \exp \left(- \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right) \right) \quad (4.9)$$

$$\ln \Phi^{(R)} = \frac{1}{\omega} \left(\ln \Phi^{(R)} - \ln \Phi^{(0)} \right) \quad (4.10)$$

La valeur de $\ln \Phi^{(0)}$ et de $\Phi^{(R)}$ est estimée à partir de l'équation (4.9), utilisant le coefficient du fluide simple et du fluide de référence successivement.

2.1.2.2. ESTIMATION DE LA FUGACITÉ D'UN MÉLANGE GAZEUX

Le facteur de fugacité d'un constituant i dans un mélange gazeux est défini dans l'équation de *PENG-ROBINSON* :

$$\ln \Phi_i = \left(\frac{B_i}{B} \right) (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \frac{A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z + 0.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (4.11)$$

Les coefficients A et B sont donnés par les formules suivantes :

$$A = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij} \quad (4.12.a)$$

$$B = \sum_i y_i B_i \quad (4.12.b)$$

$$A_{ij} = A_i^{0.5} A_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (4.12.c)$$

k_{ij} est un coefficient empirique d'interaction entre les molécules i et j

2.2. ÉQUATION D'ÉTAT DE LEE-KESLER

L'équation de *BENEDICT-WEBB-RUBIN* était généralisée par *LEE ET KESLER* utilisant l'état correspondant principal pour prévenir les propriétés des composants variés incluant les non hydrocarboné. Seulement un ensemble simple de constantes est exigé pour tous les composants, en additionnant des propriétés critiques et de facteur acentrique.

Le facteur de compressibilité du fluide réel est relié aux propriétés du fluide simple ($\omega_0=0$) et ceux du fluide de référence (n-octane), l'algorithme de calcul de ce facteur est le suivant :

- 1- Utilisant les propriétés critiques, on détermine la température et la pression réduite ;

2- A partir de l'équation suivante, on calcul le volume réduit idéal du fluide simple, $V_r^{(0)}$

$$\frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(- \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (4.13)$$

$$\text{Où} \quad B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (4.13.a)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (4.13.b)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (4.13.c)$$

$$\text{Et } V_r^{(0)} = \frac{P_c V^{(0)}}{RT_c} \quad (4.13.d)$$

Les constantes et les coefficients sont donnés dans le tableau *N° 05* :

3- Avec la valeur de $V_r^{(0)}$, on calcul le facteur de compressibilité du fluide simple :

$$Z^{(0)} = \frac{P_c V^{(0)}}{RT_c} \quad (4.14)$$

4- Avec les mêmes valeurs de T_r et P_r , on évalue de nouveau V_r de l'équation (4.13), utilisant les constantes du fluide de référence qui sont listés dans le tableau précédent. Cette valeur de V_r est désignée par $V_r^{(R)}$;

5- On calcul le facteur de compressibilité correspondant du fluide de référence par

$$Z^{(R)} = \frac{P_c V^{(R)}}{T_r} \quad (4.15)$$

6- le facteur de compressibilité exigé est donné par $Z^{(1)} = \left(Z^{(R)} - Z^{(0)} \right) / \omega_r$ (4.16)

Où ω_r est le facteur acentrique du fluide de référence, $\omega_r = 0.3978$

Le facteur de fugacité d'après *LEE-KESLER* est calculé par la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = Z - 1 - \ln Z + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{2V_r^2} + \frac{D}{5V_r^5} + E \quad (4.17)$$

L'avantage de l'équation de *LEE-KESLER* est que seulement les propriétés critiques et le facteur acentrique du constituant sont exigés pour les calculs, cette méthode a certains avantages sur l'exactitude dans la précision des propriétés thermodynamiques.

Tableau N° 05 : Constantes de l'équation de LEE-KESLER [29]

Constante	Fluide simple	Fluide de référence
b_1	0.1181193	0.2026579
B_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027665
b_4	0.030323	0.203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186984	0.0503618
c_3	0.0	0.041577
c_4	0.042724	0.041577
$d_1 \cdot 10^4$	0.155488	0.48736
$d_2 \cdot 10^4$	0.623689	0.0740336
β	0.65392	1.226
δ	0.060167	0.03754

3. CALCUL DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

3.1. ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ [30]

3.1.1. ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ D'UN CORPS PUR

La détermination de la viscosité avec précision joue un rôle important dans le calcul des coefficients de transfert de chaleur et des pertes de charge. Ce paramètre dans le cas d'un gaz pur à l'état réel peut être calculé par l'équation suivante :

$$\psi_i = 26.69 + \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (4.18)$$

Où Ψ_i : viscosité du constituant i ;

M_i : masse moléculaire du constituant i ;

Ω_v : paramètre de STOCKMAYER;

σ : diamètre d'une sphère en Å .

$$\Omega_v(\text{Stockmayer}) = \Omega_v(\text{Lennard} - \text{Jones}) + \frac{0.2\delta^2}{T^*} \quad (4.19)$$

$$\text{Avec } \Omega_v(\text{Lennard} - \text{Jones}) = \left(\frac{A}{T^{*B}} \right) + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} \quad (4.20.a)$$

$$A = 1.116145$$

$$B = 0.14874$$

$$C = 0.52487$$

$$D = 0.77320$$

$$E = 2.16178$$

$$F = 2.43787$$

$$T^* = \left(\frac{K}{\varepsilon} \right) T \quad (4.20.b)$$

$$\text{Le paramètre } \delta_i \text{ est calculé par } \delta_i = \frac{1.94 \cdot 10^3 \mu_P^2}{(V_i T_{bi})} \quad (4.20.c)$$

$0.3 < T^* < 100$ l'erreur marqué par cette méthode est de 0.064% .

Où μ_P : moment dipolaire du constituant i en Debye ;

T_{bi} : température d'ébullition du constituant i ;

V_i : volume molaire de chaque constituant ;

K/ε : paramètre tabulé.

3.1.2. ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ D'UN MÉLANGE GAZEUX

3.1.2.1. ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ D'UN MÉLANGE GAZEUX À BASSE PRESSION

La viscosité d'un mélange est donnée par la relation suivante :

$$\Psi_m = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^{nc} x_j \Phi_{ij}} \quad (4.21)$$

Où Φ_{ij} : donnée par la formule :

$$\Phi_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right)^2}{\sqrt{8} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}} \quad (4.21.a)$$

M_i, M_j : masse molaire du constituant i et j respectivement;

η_i, η_j : viscosité du constituant i et j respectivement.

3.1.2.2. ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ D'UN MÉLANGE GAZEUX À HAUTE PRESSION

Le procédé de synthèse du méthanol est réalisé dans un réacteur fonctionnant à haute pression, pour tenir compte de l'effet de la pression la corrélation devient comme suit :

$$\left(\eta^m - \eta_m^0 \right) \zeta_m = 1.08 \left[\exp(1.439 \rho_{rm}) - \exp(-1.111 \rho_{rm}^{1.858}) \right] \quad (4.22)$$

η_m^0 : viscosité du mélange à basse pression ;

η_m : viscosité du mélange à haute pression ;

ρ_{rm} : densité réduite du mélange.

$$\zeta_m = \frac{T_{cm}^{1/6}}{M_m^{1/2} P_{cm}^{2/3}} \quad P_{cm} = \sum \frac{Z_{cm} RT}{V_{cm}} \quad (4.22.a)$$

Avec

$$V_{cm} = \sum y_i V_{ci} \quad T_{cm} = \sum y_i T_{ci} \quad Z_{cm} = \sum y_i Z_{ci}$$

$$\rho_{rm} = \frac{\rho_m}{\rho_{mc}} = \frac{V_{cm}}{V_m} \quad \rho_{cm} = \frac{P_{cm}}{Z_{cm} RT_{cm}}$$

Où P_{cm} , V_{cm} , T_{cm} et Z_{cm} : sont respectivement la pression, le volume, la température et le facteur de compressibilité critique du mélange ;

ρ_{cm} : densité critique du mélange ;

y_i : fraction molaire du constituant i ;

R : constante des gaz parfaits.

3.2. ESTIMATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

La corrélation modifiée de la relation d'*EUCKEN* pour l'estimation de la conductivité thermique prévoit des valeurs de conductivité dans un intervalle large que celle de la formule d'*EUCKEN*.

La relation est donnée par :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = 1.32 C_v + 3.52 = \frac{1.32 C_p}{\nu} + 3.52 \quad (4.23)$$

$$C_p - C_v = 2 \quad \text{et} \quad C_v = \frac{3}{2} R \quad (4.23.a)$$

Où C_p : pouvoir calorifique a pression constante;

C_v : pouvoir calorifique a volume constant;

η_i : viscosité du constituant i ;

M_i : masse moléculaire du constituant i .

3.2.1. ESTIMATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE D'UN MÉLANGE GAZEUX

EQUATION de *WASSILJEW*

A une formule analogue à la relation théorique de la viscosité d'un mélange, la conductivité thermique d'un mélange est donnée par :

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^{nr} y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^{nc} y_j A_{ij}} \quad (4.24)$$

Cette relation empirique a été proposée par *WASSILJEW* (1904).

Où λ_m : conductivité thermique du mélange ;

λ_i : conductivité thermique du constituant i ;

y_i, y_j : fraction molaire du constituant i et j ;

A_{ij} : définie par *LINDSAY* et *BROMELY* modification ils proposent que

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{3/4} \left(\frac{T + S_i}{T + S_j} \right)^{1/2} \right) \right)^2 \frac{T + S_i}{T + S_j} \quad (4.24.a)$$

Où T : température absolue;

S_{ij} : constante de Sutherland d'interaction entre deux molécules i et j est estimé comme :

$$S_{ij} = C_s (S_i S_j)^{1/2} \quad \text{Avec } S_i = 1.5 T_{bi} \quad \text{et } C_s = 0.73 \quad (4.24.b)$$

T_{bi} : température d'ébullition du constituant i .

3.2.2. ESTIMATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE À HAUTE PRESSION

La méthode de *LINDSAY-BROMLEY* a été suggérée comme la technique d'estimation de la conductivité thermique à haute pression; de meilleurs résultats sont généralement trouvés par les relations de *STIEL* et de *THODOS* (4.30) à (4.32)

$$(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_c^5 = 14.10^{-8} (\exp(0.535 \rho_r) - 1.00) \quad \rho_r \leq 0.5 \quad (4.25)$$

$$(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_c^5 = 13.1.10^{-8} (\exp(0.67 \rho_r) - 1.069) \quad 0.5 \leq \rho_r \leq 2.00 \quad (4.26)$$

$$(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_c^5 = 2.976.10^{-8} (\exp(1.155 \rho_r) + 2.016) \quad 2 \leq \rho_r \leq 2.8 \quad (4.27)$$

Ils ont la forme générale suivante: $(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_c^5 = f(\rho_r, T, M)$

Où λ^0 : conductivité thermique du mélange gazeux à haute pression;

λ : conductivité thermique du mélange gazeux à basse pression.

STIEL et *THODOS* ont généralisés l'équation précédente on assume que la fonction $f(\rho)$ dépend seulement de T_c, P_c, V_c, M , et ρ . Par des analyses dimensionnels ils ont obtenus la corrélation entre $\lambda - \lambda^0, Z_c, \Gamma$ et ρ_r dont Γ est définie par l'équation :

$$\Gamma = \frac{T_{cm}^{1/6} M_m^{1/2}}{P_{cm}^{2/3}} \quad (4.28)$$

3.3. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

L'utilisation de la loi de *FICK* pour modéliser la diffusion à l'intérieur du solide catalytique constitue une approximation grossière, en effet, divers phénomènes, dont l'importance relative varie considérablement en fonction des systèmes considérés, concourent aux déplacements des molécules à l'intérieur des pores. On peut ainsi avoir simultanément les mécanismes suivants :

- une diffusion moléculaire ;
- une diffusion dite de *KNUDSEN* ;

3.3.1. DIFFUSION MOLÉCULAIRE

Lorsque les pores sont relativement larges et la pression suffisamment élevée, une équation approximative peut être utilisée pour le coefficient de diffusion D_e : Il s'agit d'une modification du coefficient de diffusion en phase homogène, corrigé pour la fraction de vide des particules ainsi que pour la tortuosité et les changements de section du pore :

$$D_{1e} \approx D_{1me} = \frac{\varepsilon D_{1m}}{\tau} \quad (4.29)$$

D_{1m} : estimé à partir des corrélations relatives à la diffusion moléculaire soit dans les gaz soit dans les liquides.

La porosité ε est de l'ordre de 0.3 à 0.7. Alors que la tortuosité τ varie de 2 à 10 [31].

3.3.2. DIFFUSION DU TYPE *KNUDSEN*

Il peut se produire dans le cas des très petits pores et de basse pression, que le régime de diffusion ne soit plus du tout assimilable à celui d'une phase homogène : le libre parcours moyen des molécules étant élevé et les distances entre parois faibles, la molécule progresse par bonds successives le long du pore. Le régime de diffusion est appelé alors régime de *KNUDSEN*, et le calcul du coefficient de diffusion correspondant découle de la théorie cinétique des gaz. On montre, en assimilant le libre parcours moyen au diamètre moyen du pore, que :

$$D_{1k} = \frac{2\bar{r}\bar{u}}{3}$$

Où \bar{r} : rayon moyen du pore qui est calculé par la formule suivante

$$\bar{r} = \frac{2V_p}{S_p} = \frac{2\varepsilon}{S_p \rho_p}$$

\bar{u} : Vitesse moyenne des molécules qui est calculée par la formule suivante $\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{M}}$

$$D_{lke} = \frac{\varepsilon}{\tau S_p \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M_1}} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2R}{\pi}}$$

Où S_p : surface spécifique de la particule;

ρ_p : densité de la particule ;

T : température ;

M_1 : masse moléculaire;

$$D_{lke} = 6.14 \frac{\varepsilon^2}{\tau S_p \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M_1}}$$

Si $\frac{D_{lm}}{D_{lk}} \gg 1$ c'est D_{lk} qui devrait être employé. Si $\frac{D_{lm}}{D_{lk}} \ll 1$ D_{lm} est employé. Dans le cas

intermédiaire, un coefficient moyen $\overline{D_{le}}$ est employé, défini par :

$$\frac{1}{\overline{D_{le}}} = \frac{1}{D_{lke}} + \frac{1}{D_{lme}} \quad (4.30)$$

Dans le cas de micropores, les forces de surface sont importantes et la migration des molécules adsorbées peut constituer un phénomène tout à fait significatif.

Pour tenir compte des interactions résultant de ces divers mécanismes, divers modèles sont utilisés. D'une manière générale, la formulation de *STEFAN-MAXWEL* en remplacement de la simplification de la loi de *FICK* est alors nécessaire. Par ailleurs, divers modèles ont été proposés, en particulier pour représenter la transition entre le régime de *KNUDSEN* et la diffusion moléculaire.

3.3.3. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE

3.3.3.1. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE BINAIRE

Le coefficient de diffusion binaire est calculé en utilisant la corrélation empirique établie par *FULLER*, *SCHETTLER* et *GIDDING* [32,33] qui est donnée par la relation suivante :

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_i + M_j) / M_i M_j]^{1/2}}{P [(\sum \nu)_i^{1/3} + (\sum \nu)_j^{1/3}]^2} \quad (4.31)$$

D_{ij} : coefficient de diffusion moléculaire binaire;

T : température en K ;

P : pression en atm .

les valeurs des diffusions volumiques atomiques $\sum \nu$ sont données dans le tableau N°06.

Tableau N° 06 : Diffusions volumiques atomiques utilisées pour l'estimation de D_{AB} par la méthode de FULLER, SCHETTLER et GIDDINGS

v atomique		$\sum v$	
C	16.5	CO	18.9
H	1.98	CO ₂	26.9
O	5.48	H ₂	7.07
(N)	5.69	H ₂ O	12.7
		N ₂	17.9

3.3.3.2. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE MULTI-COMPOSANTS

Pour un mélange binaire, la diffusivité simple D_{AB} est employée dans le nombre de Schmidt. Cependant, la plupart des problèmes pratiques impliquent des mélanges multi-composants, dont le traitement rigoureux est beaucoup plus compliqué [10,30].

en générale, le flux des espèces chimiques données peuvent être exprimer non seulement par leurs gradients de concentration mais en tenant compte aussi des autres espèces présentes dans le mélange. Le flux est donné par la relation suivante :

$$N_j = -\sum_{k=1}^{N-1} C_t D_{jk} \nabla y_k + y_j \sum_{k=1}^N N_k \quad j=1, 2, \dots, N-1 \quad (4.32)$$

La forme de l'équation (4.37) est aussi complexe pour plusieurs calculs d'ingénierie et l'approche commun et recommandée est l'utilisation d'un coefficient de diffusion binaire moyen d'une espèce j diffusant à travers le mélange réactionnel.

$$N_j = -C_t D_{jm} \nabla y_j + y_j \sum_{k=1}^N N_k \quad (4.33)$$

Utilisant l'équation (4.37), STEWART et PROBERT (1964) montrent que la matrice de D_{jk} sera diagonalisée donnant la forme de l'équation (4.38), et plusieurs solutions disponibles pour un système binaire peuvent être adaptées pour les mélanges réactionnels multi-composants.

$$-C_t \nabla y_j = -\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{1}{D_{jk}} (y_k N_j + y_j N_k) \quad (4.34)$$

Où D_{jk} sont les diffusivités binaires.

Ainsi, pour le mélanges gazeux multi-composants, un coefficient de diffusion effectif binaire de l'espèce j qui diffuse à travers le mélange est trouvé par l'égalisation de la force motrice ∇y_j dans les équations (4.38) et (4.39) qui donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{D_{jm}} = \frac{\sum_{k=1}^N \frac{1}{D_{jk}} \left(y_k - y_j \frac{N_k}{N_j} \right)}{1 - y_j \sum_{k=1}^N N_k / N_j} \quad (4.35)$$

L'utilisation classique de l'équation précédente dans les opérations unitaires est nommée "équation de *WILKE*" pour la diffusion de l'espèce *I* à travers un mélange stagnant 2,3,... Dans cette équation, tous les rapports de flux sont nuls pour $k = 2, 3, \dots$, et l'équation (4.40) devient :

$$\frac{1}{D_{jm}} = \frac{1}{1 - y_1} \sum_{k=2,3,\dots}^N \frac{y_k}{D_{1k}} \quad (4.36)$$

Quoique l'équation de *WILKE* est souvent recommandée [10,34] pour le calcul du coefficient de diffusion efficace des systèmes réactionnels, ce n'est pas en réalité l'équation vraiment appropriée, à l'exception des solutions très diluées[35]. Dans d'autres cas, les autres espèces ne sont pas nécessairement stagnantes, mais les rapports des flux sont déterminés par la stoechiométrie de la réaction chimique. Donc, pour une réaction chimique générale, $N_j / \nu_j = \text{const}$ et ainsi l'équation (4.40) devient :

$$\frac{1}{D_{jm}} = \frac{\sum_{k \neq j}^N \frac{1}{D_{jk}} \left(y_k - y_j \frac{\nu_k}{\nu_j} \right)}{1 - y_j \sum_{k=1}^N (\nu_k / \nu_j)} \quad (4.37)$$

Le sous-programme de l'estimation du coefficient de diffusion moléculaire multi-composant dans le fluide est donné dans l'annexe *A1*.

CHAPITRE V

5. SIMULATION DU RÉACTEUR DE SYNTHÈSE DU METHANOL

1. INTRODUCTION

La simulation peut être définie comme l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer une description du comportement du système, son avantage principale est qu'elle fournit une bonne représentation du comportement du système réel, cette représentation peut être difficile à atteindre en procédant à l'expérimentation. La simulation peut être classée comme une méthode peu coûteuse et sûre d'atténuer cette compréhension sans intervenir sur l'installation du processus.

2. RÔLE DE LA SIMULATION

Le rôle de la simulation est la détermination :

- des sorties d'une installation existante pour des entrées données connaissant les dimensions des appareils ;
- détermination des dimensions des appareils connaissant les entrées ainsi que les sorties du système.

Pour simuler un réacteur à lit fixe, des expressions appropriées sont exigées tels que les phénomènes de transfert de masse et de chaleur se produisant dans les particules du catalyseur ainsi que dans le fluide, ces phénomènes peuvent être classifiés dans les catégories suivantes [13] :

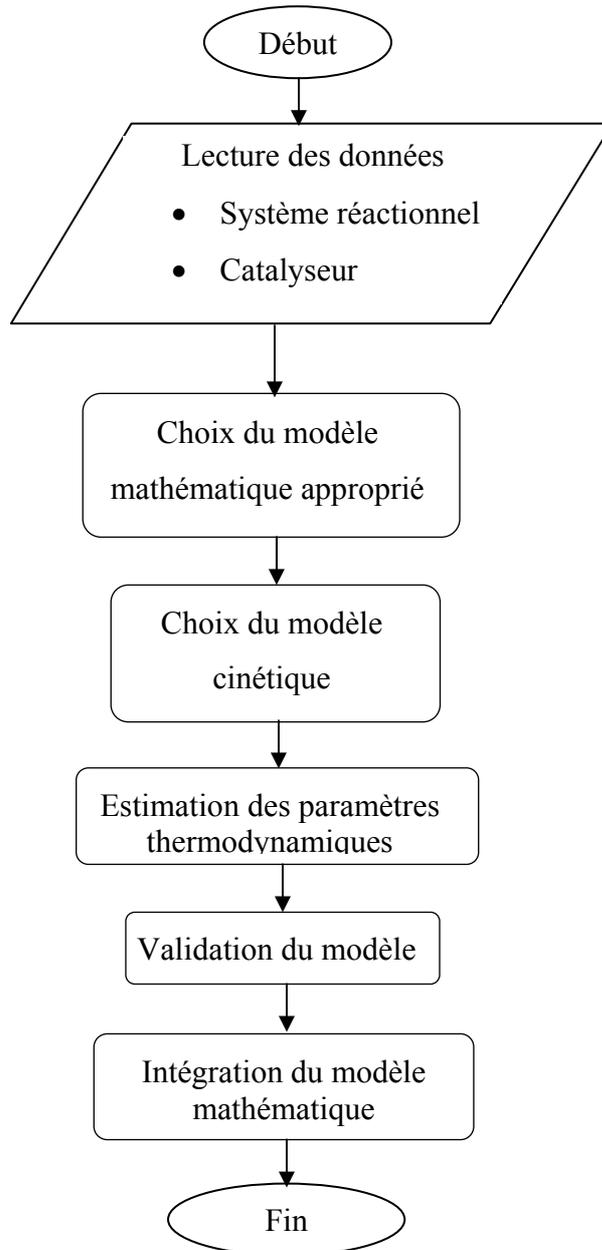
- Transfert de chaleur et de masse dans la particule du catalyseur ;
- Dispersion de masse et de chaleur dans la phase fluide ;
- Conduction thermique dans le solide ;

3. ÉTAPE DE BASE POUR SIMULER UN RÉACTEUR

L'étude d'un système à l'aide de la simulation se fait selon l'ordre suivant [36] :

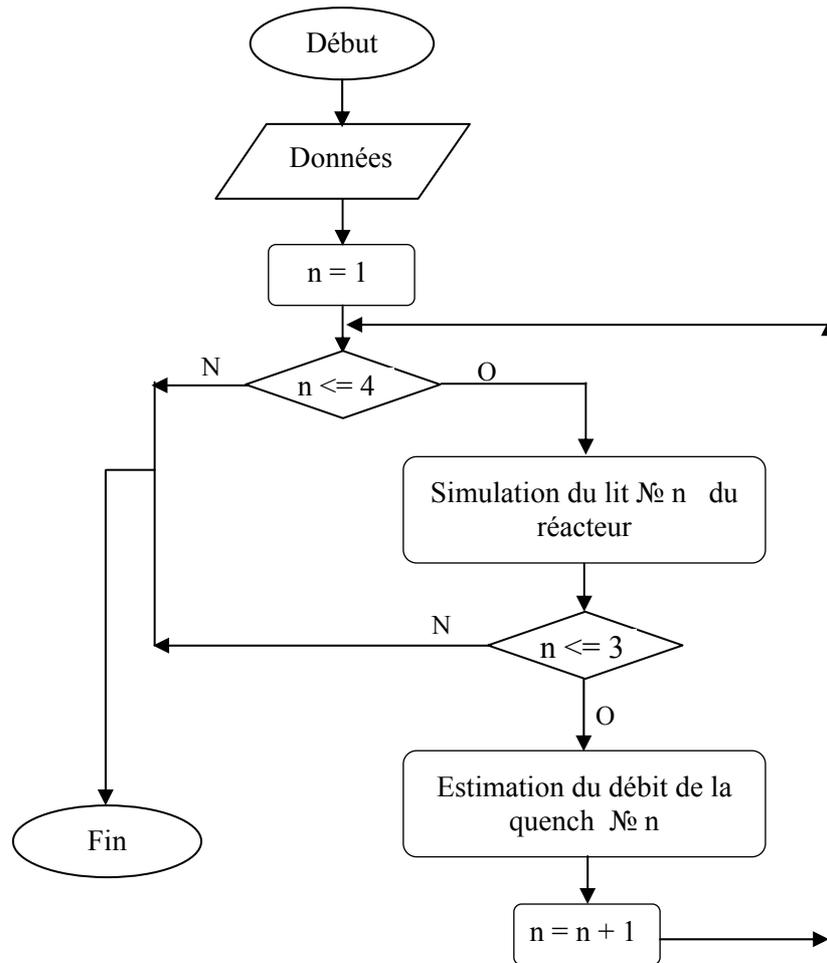
- 1- Formulation d'hypothèse de travail ;
- 2- Observation du système et recueil de données qualitatives et quantitatives ;
- 3- Mise au point d'un modèle formel ;
- 4- Réalisation des méthodes numériques à l'aide de l'ordinateur ;
- 5- Analyse des résultats.

Pour pouvoir simuler le réacteur de synthèse du méthanol il faut suivre les étapes montrées dans l'organigramme 01.



Organigramme 01 : Étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse du méthanol

Le réacteur de synthèse du méthanol est adiabatique à lits fixes entre chaque deux lits il y a une trempe, son rôle est le réajustement de la température. Pour mieux comprendre le déroulement du processus de simulation de chaque lit-trempe, l'organigramme suivant montre les étapes à suivre.



Organigramme 02 : Etapes de simulation du réacteur de "synthèse du méthanol" lit-quenche

4. INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DU MODÈLE MATHÉMATIQUE

Les équations de la phase fluide sont des équations différentielles du premier ordre, avec conditions initiales, la méthode recommandée pour les intégrer est *RUNGE KUTTA* du 4^{ème} ordre [37-39]. Cette intégration donne la distribution de la concentration et de la température le long du réacteur, et le deuxième type d'équations présente des équations différentielles du deuxième ordre, pour les résoudre on utilise la méthode des *COLLOCATIONS ORTHOGONALES*[39]. L'intégration de ces équations fournit les profils de concentration et de température à l'intérieure de la particule du catalyseur.

4.1. INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DE LA PHASE FLUIDE

Les profils de concentrations et de température le long du réacteur sont obtenus par l'intégration des équations de conservation de masse et d'énergie de la phase fluide qui sont [10-12, 40] :

Bilan massique du constituant i

$$\frac{dF_i}{dz} = A\rho_b \sum_{j=1}^{n_r} \eta_j \nu_{ij} R_j \quad (5.1)$$

Bilan énergétique d'une opération adiabatique s'écrit :

$$FCp \frac{dT}{dz} = A\rho_b \sum_{j=1}^{n_r} \eta_j R_j (-\Delta H_j) \quad (5.2)$$

Les équations (5.1) et (5.2) sont intégrées par la méthode *RUNGE KUTTA* d'ordre 4. Dans ce qui suit son principe.

4.2. PRINCIPE DE LA METHODE RUNGE KUTTA "RK4" [41]

Supposons que nous avons le système du premier ordre suivant :

$$\frac{dy}{dx} = f(y) \quad y = y_0, \quad x = x_0$$

La résolution de cette équation consiste à trouver une équation y en fonction de x en effectuant un déplacement h , connaissant la valeur initiale $y(x_0)$ on calcul $y(x_1)$ où : $x_1 = x_0 + h$ puis on calcule $y(x_2)$ $x_2 = x_1 + h$ puis $y(x_3)$ jusqu'à un nombre de points suffisant (la fin du lit catalytique)

ALGORITHME DE LA METHODE RUNGE KUTTA "RK4"

L'algorithme de la méthode *RUNGE KUTTA* du quatrième ordre *RK4* est donné par [42] :

Cette méthode définit deux suites, h étant le pas de discrétisation en x :

- Une première qui permet de définir les valeurs de x
 - Terme initial : x_0
 - Relation de récurrence : $x_{i+1} = x_i + h$
- Une deuxième qui permet d'évaluer les valeurs de y
 - Terme initial : y_0
 - Relation de récurrence : $y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$ avec

$$k_1 = hf(x_i, y_i)$$

$$k_2 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right)$$

$$k_3 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right)$$

$$k_4 = hf(x_i + h, y_i + k_3)$$

La méthode présente une erreur de troncature de l'ordre de h^5 .

4.3. INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DE DIFFUSION

Les profils de concentrations et de température à l'intérieur de la particule de catalyseur sont obtenus par l'intégration des équations de conservation de masse et d'énergie qui sont :

$$\frac{D_{ei}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_i}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} R_j \quad (5.3)$$

$$\frac{\lambda_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{nr} R_j (-\Delta H_j) \quad (5.4)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\text{A } z = 0, C_i = C_{i0}, T = T_0$$

$$\frac{dC_i}{dr} = \frac{dT_s}{dr} = 0$$

$$\text{A } r = d_p/2 \quad k_{gi} (C_{is}^s - C_i) = -D_{ei} \left(\frac{dC_i}{dr} \right)$$

$$h (T_s^s - T) = -\lambda_e \left(\frac{dT_s}{dr} \right)$$

Les équations (5.3),(5.4) sont des équations différentielles d'ordre deux, pour les intégrer on utilise la méthode recommandée *COLLOCATION ORTHOGONALE* ; basée sur le principe suivant :

4.4. PRINCIPE DE LA METHODE DES COLLOCATIONS ORTHOGONALES

Les modèles conduisant aux équations différentielles paraboliques sont fréquemment rencontrés dans les problèmes de génie chimique [43].

VILLADSEN [44], *FERGUSON* et *FINLAYSON* [45], ensuite *FINZLAYSON* [46], ont proposé une méthode efficace qui consiste en la *COLLOCATION ORTHOGONALE* pour traiter les équations différentielles à deux conditions aux limites. Cette méthode, aussi appelée méthode d'interpolation [47], est un moyen puissant pour résoudre efficacement certains types d'équations différentielles et intégrales [48]. La discrétisation par collocation est beaucoup plus efficace pour certains problèmes, elle paraît avantageuse pour les problèmes à grand nombre de variable dépendante [44-48].

Le principe de base de cette méthode consiste à approximer la variable dépendante (y_i) par une interpolation polynomiale avec N points intérieurs appelés collocations, qui sont les racines du polynôme de *JACOBI* $P_N(\alpha, \beta, x)$. Pour inclure les conditions aux limites, un ou deux extra points d'interpolation sont ajoutés comme des points d'interpolation.

La méthode utilisée dans ce travail s'appelle "*COLLOCATION ORTHOGONALE*", son développement est basé sur les caractéristiques des polynômes orthogonaux. Le polynôme utilisé pour

l'approximation est celui de *LAGRANGE* et les points d'interpolation où l'équation différentielle est vérifiée sont les racines du polynôme de *JACOBI*. La discrétisation de l'équation différentielle est obtenue par insertion de cette combinaison des ordonnées des dérivées à chaque point d'interpolation. Si le nombre d'équations est M , le résultat sera (NxM) équations.

Le principe de la méthode *COLLOCATION ORTHOGONALE* peut être résumé comme suit [15,49-52]:

- La méthode est dite globale, c'est-à-dire l'équation différentielle est vérifiée en même temps au niveau d'un certain nombre de points à l'intérieur et aux deux limites du domaine d'intégration. Ce n'est plus le cas dans les méthodes pas à pas.
- Le domaine d'intégration des équations de diffusion est normalisé entre $[0,1]$ et les N points sont les racines du polynôme de *JACOBI*, dans le cas où il y a une symétrie sur cette intervalle, la condition à la limite $x = 0$ est éliminée par remplacement de x par la fonction paire u^2
- Le polynôme de *JACOBI* est une fonction de deux paramètres α et β .

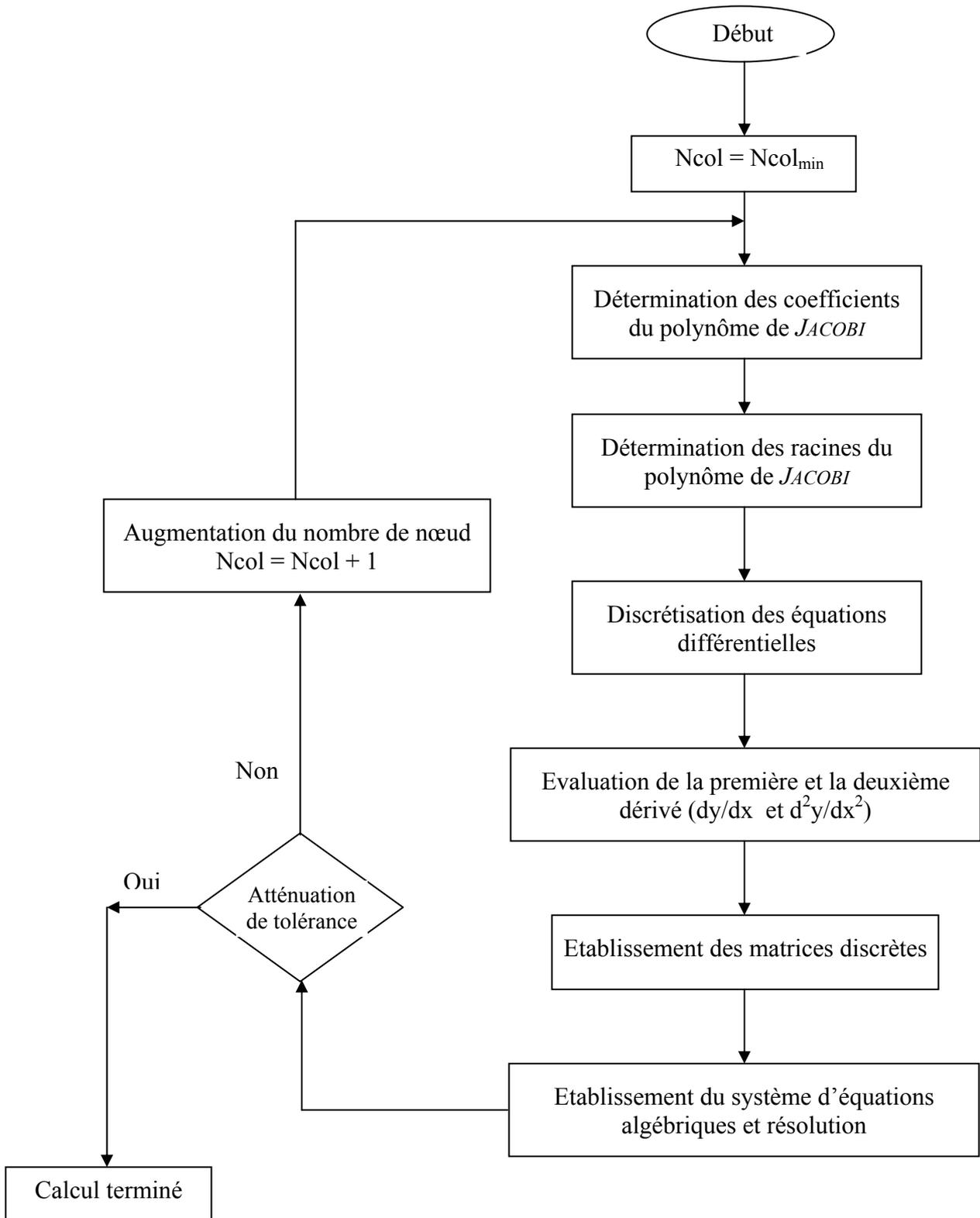
4.5. ETAPES DE LA METHODE DES COLLOCATIONS ORTHOGONALES

Les étapes à suivre lors de l'intégration des équations de diffusion par la méthode des *COLLOCATIONS ORTHOGONALES* sont les suivantes :

- Le choix d'un nombre N qui est à la fois le degré du polynôme de *JACOBI* et le nombre de racines du même polynôme (points intérieurs).
- L'établissement de deux matrices $A = dy/dx$ et $B = d^2y/dx^2$.
- Détermination d'un système d'équations algébriques.
- Résolution du système par les méthodes recommandées.
- L'arrêt des calculs se fera quand $|y_{N+1} - y_N| < \varepsilon$, ε est imposé

Les étapes détaillées des collocations orthogonales sont données dans l'annexe A2.

Ces étapes sont traduites dans l'organigramme 03 suivant :



Organigramme 03 : Etapes de la méthode des collocations orthogonales.

5. TRANSFERT DE MASSE ET DE CHALEUR DANS UNE PARTICULE DE CATALYSEUR

Les limitations de transfert de masse et de chaleur dans une particule de catalyseur causent une variation dans ses propriétés, donc une variation de la vitesse de réaction. La variation de la pression dans le catalyseur n'est pas prise en considération, car l'expérience a montré que cet effet doit être négligeable pour des réactions d'ammoniac, de méthanol et d'hydrogène. L'expression de la vitesse d'une réaction chimique est fonction des concentrations, de température et de pression.

Le facteur d'efficacité de catalyseur est présenté comme une mesure quantitative des effets combinés des limitations de transfert. Il est défini comme rapport de vitesse moyenne de réaction, qui aurait été obtenu, s'il n'y avait pas de limitations de transfert, c.-à-d. comme si la température et la composition de gaz avait été la même à l'intérieur de la particule et dans la phase gazeuse. à une distance axiale donnée dans le réacteur, la vitesse réelle R_j de la réaction j est calculée par la formule suivante :

$$R_j = \eta_j R_{bj} \quad (5.5)$$

Où R_{bj} est la vitesse de la réaction j aux conditions de la phase fluide ;

R_j : Vitesse de réaction aux conditions de la phase solide ;

η_j : Facteur d'efficacité de la réaction j .

6. MODÈLE MATHÉMATIQUE

6.1. ÉQUATIONS DE CONSERVATION DE MASSE ET DE CHALEUR

Le comportement d'une particule solide du catalyseur de géométrie sphérique est influencé par deux types de phénomènes de transfert que sont le transfert externe et interne qui sont montrés dans le schéma suivant :

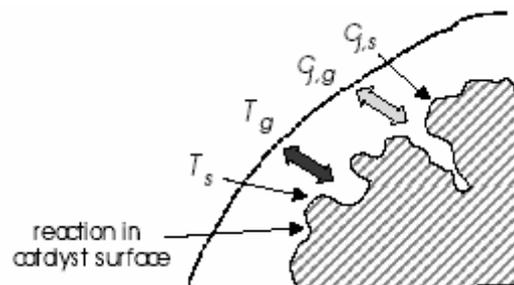


Schéma 5.1 : Phénomènes de transfert interne et externe d'un grain du catalyseur solide.

Les équations de conservation de masse et de chaleur autour d'une particule de catalyseur sont établies au moyen des équations de base de transfert.

Le flux de chaleur ou de masse est calculé comme le produit d'une force motrice et un coefficient de transfert. Le transfert de masse du constituant i dans les pores de catalyseur est décrit par la loi de diffusion de *FICK* :

$$N_i = -D_{ei} \frac{dC_i}{dr} \quad (5.6)$$

Où N_i : flux du constituant i ;

dC_i/dr : gradient de concentration ;

D_{ei} : coefficient de diffusion efficace du constituant i dans les pores de catalyseur, et est calculé à partir du coefficient de diffusion effective de la phase fluide.

Le transfert de chaleur dans la particule est décrit par l'équation de base de transfert de chaleur par conduction, la loi de *FOURIER* :

$$Q = -\lambda_e \frac{dT}{dr} \quad (5.7)$$

Où Q : flux de chaleur ;

dT/dr : gradient de température ;

λ_e : conductivité thermique de la particule de catalyseur.

L'équation de base de transfert de masse du constituant i dans le film gazeux est :

$$N_{si} = K_{gi} (y_{si} - y_{bi}) \quad (5.8)$$

Où N_{si} : flux de surface du constituant i ;

y_{si}, y_{bi} : fractions molaires du constituant i à la surface et au sein de la phase fluide ;

K_{gi} : coefficient de transfert de masse du constituant i .

La dernière équation est l'équation de transfert de chaleur :

$$Q_s = H_s (T_s - T_b) \quad (5.9)$$

Où Q_s : est le flux de chaleur ;

T_s, T_b : température à la surface et dans la phase fluide respectivement ;

H_s : coefficient de transfert de chaleur à travers le film gazeux.

On suppose que la particule du catalyseur est une sphère de rayon r . Le mélange réactionnel gazeux se compose de nc constituants et de nr réactions chimiques.

$$R_i = \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} R_j \quad (5.10)$$

Où R_i est la vitesse de production de constituant i et ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique pour le constituant i dans la réaction j .

Les équations de conservation de masse et d'énergie du constituant i sont établies à l'intérieur de la particule du catalyseur par un bilan sur une couronne sphérique d'épaisseur dr et à une distance r du centre de la particule. Après insertion des équations (5.6) et (5.7) le résultat obtenu est un système d'équations différentielles du second ordre :

$$\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_i}{dr} + \frac{R_i \rho}{De_i} = 0 \quad (5.11)$$

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{\sum_{j=1}^{nr} R_j (-\Delta H_j) \rho}{K} = 0 \quad (5.12)$$

Où ρ_s : densité de la particule de catalyseur ;

$-\Delta H_j$: chaleur de la réaction j .

En raison de la variation de concentration et de température du catalyseur. La vitesse de la réaction est une fonction de la distance radiale

Les conditions aux limites au centre et à la surface de la particule sont données par :

$$\frac{dC_i}{dr} = 0, \frac{dT}{dr} = 0 \quad \text{à } r = 0 \quad (5.13)$$

$$C_i = C_{s_i}, T = T_s \quad \text{à } r = R_p \quad (5.14)$$

Les concentrations C_{s_i} et la température à la surface sont inconnus, mais elles sont reliées aux conditions de la phase fluide par les équations (5.8) et (5.9).

L'équation (5.8) est convertie en concentration en la multipliée par la concentration C_{tot} de la phase fluide :

$$C_{tot} = \frac{P}{ZR_g T_b} \quad (5.15)$$

Où P : la pression ;

Z : facteur de compressibilité ;

R_g : constante des gaz parfaits.

L'équation (5.8) est réécrite comme suit :

$$Ns_i = \frac{K_{g_i}}{C_{tot}} (C_{s_i} - C_{b_i}) \quad (5.16)$$

La dernière étape exigée est la définition du facteur d'efficacité η de la réaction j . La formule est dérivée de la définition donnée précédemment. L'équation est :

$$\eta_j = \frac{\int_0^{rad} 4\pi r^2 R_j \rho dr}{\frac{4}{3} \pi R_p^3 R_{bj} \rho} \quad (5.17)$$

Où R_{bj} est la vitesse de la réaction j calculée aux conditions de la phase fluide.

6.2. SIMPLIFICATION DU MODELE MATHEMATIQUE

Un mélange réactionnel de nc constituant est décrit par un système de $nc+1$ équations différentielles de deuxième degré, pour réduire le nombre d'équations, la simplification est basée sur l'introduction du concept du constituant clé. Pour chaque réaction est choisie un constituant clé de sorte qu'il soit le réactif limitant et il est désigné par l'indice k et l'équation (5.8) doit être écrite comme suit :

$$\frac{d^2 C_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_k}{dr} + \frac{R_k \rho}{De_k} = 0 \quad (5.18)$$

La vitesse de production du constituant clé est donnée par l'équation :

$$R_k = \sum_{j=1}^{nr} \nu_{kj} R_j \quad (5.19)$$

Cette équation est résolue pour donner la vitesse de réaction j , R_j :

$$R_j = \sum_{k=1}^{nr} S_{jk} R_k \quad (5.20)$$

ν_{jk} : matrice stœchiométrique inverse pour le constituant clé k dans la réaction j .

La vitesse de production des autres constituants R_i est trouvée par insertion de l'équation (5.20) dans l'équation (5.10).

$$R_i = \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} \sum_{k=1}^{nr} S_{jk} R_k \quad (5.21)$$

L'équation différentielle suivante est obtenue en combinant les équations (5.11), (5.18) et (5.21).

$$De_i \left[\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_i}{dr} \right] = \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} \sum_{k=1}^{nr} S_{jk} De_k \left[\frac{d^2 C_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_k}{dr} \right] \quad (5.22)$$

Elle est intégrée analytiquement tenant compte les conditions aux limites des équations (5.13) et (5.14) le résultat est :

$$D_{ei}(C_i - C_{s_i}) = \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} \sum_{k=1}^{nr} S_{jk} D_{ek} (C_k - C_{s_k}) \quad (5.23)$$

Si les concentrations à la surfaces C_{s_i} et C_{s_k} sont connues, les concentrations des autres constituants à l'intérieur de la particule peuvent être calculées à partir des concentrations du constituant clé C_k . Le même type d'équation sera utilisé pour calculer la température. La procédure consiste à exprimer la vitesse de réaction dans l'équation (5.20) en fonction de R_k et C_{s_k} de l'équations (5.12), (5.18), le résultat est :

$$\lambda e \left[\frac{d^2 T_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT_i}{dr} \right] = \sum_{j=1}^{nr} (-\Delta H_j) \sum_{k=1}^{nr} S_{jk} D_{ek} \left[\frac{d^2 C_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_k}{dr} \right] \quad (5.24)$$

Cette équation est intégrée deux fois en utilisant les conditions aux limites et on obtient :

$$D_{ei}(T_i - T_s) = \sum_{j=1}^{nr} D_{ek} (C_k - C_{s_k}) \sum_{k=1}^{nr} (-\Delta H_j) S_{jk} \quad (5.25)$$

Par conséquent, il est possible de calculer la température à l'intérieur de la particule de catalyseur, quand T_s , C_s et les concentrations des constituants clés à l'intérieur de la particule sont connues.

Donc le nombre d'équations différentielles du second degré a été réduit de $nc+1$ équations à nr équations par l'utilisation du concept de constituant clé.

6.3. CALCUL DU FACTEUR D'EFFICACITE DU CATALYSEUR

Supposant que les concentrations des constituants clés C_{s_k} à la surface sont connues. Le flux du constituant clé k à la surface est donné par :

$$N_{s_k} = \frac{Kg_k}{C} (C_{s_k} - C_{b_k}) \quad (5.26)$$

Le flux d'un constituant supposé de coefficient stœchiométrique (+1) provenant seulement de la réaction j est calculé à partir d'une équation semblable à l'équation (5.20) :

$$N_j = \sum_{k=1}^{nr} S_{jk} N_{s_k} \quad (5.27)$$

Les flux à la surface des autres constituants sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$N_{s_i} = \sum_{k=1}^{nr} \nu_{ij} N_j \quad (5.28)$$

Il est possible de calculer les fractions molaires à la surface y_{s_i} à partir de l'équation (5.8).

Le flux thermique à la surface de la particule est donné par l'équation suivante :

$$Q_s = \sum_{k=1}^{nr} N_{s_k} (-\Delta H_j) \quad (5.29)$$

Et la température à la surface T_s , est calculée à partir de l'équation (5.9).

Le facteur d'efficacité du catalyseur pour la réaction j peut être calculé à partir des flux.

La vitesse moyenne de formation j dans la particule avec des limitations de diffusion est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{4}{3} \pi R p^3 R_{bj} \rho \eta_j \quad (5.30)$$

Le nombre de moles sortant de la particule et produit par la réaction j est donné par l'équation suivante :

$$4\pi R p^2 N_j \quad (5.31)$$

Considérant l'équation de conservation de masse, la combinaison de (5.30) et (5.31) donne :

$$\eta_j = \frac{3N_j}{RpR_{bj}\rho} \quad (5.32)$$

On peut calculer le facteur d'efficacité connaissant N_j . Il a été démontré que les concentrations et la température à la surface, le facteur d'efficacité et les flux de surface peuvent être calculés à partir des concentrations à la surface des constituants clés C_{sk} .

Si les flux de surface des constituants clés N_{sk} sont connus, C_{sk} peut être calculé à partir de l'équation (5.26). Cependant, les flux N_{sk} sont aussi inconnus mais une expression peut être trouvée en combinant la définition du facteur d'efficacité du catalyseur avec les équations (5.17), (5.32). L'équation résultante de flux de surface d'un constituant supposé de coefficient stœchiométrique (+1) dans la réaction j est :

$$N_j = \frac{1}{Rp^2} \int_0^{rad} r^2 R_j \rho dr \quad (5.33)$$

Multipliant cette équation par v_{kj} suivi d'une addition de $j=1 : nr$ donne la relation suivante quand l'équations (5.28) et (5.19) sont employées.

$$Ns_k = \frac{1}{Rp^2} \int_0^{rad} r^2 R_k \rho dr \quad (5.34)$$

La combinaison de cette équation avec l'équation (5.26) élimine le flux N_{sk} et l'expression résultante contient seulement la concentration C_{sk} en tant que variable inconnue.

$$\frac{Kg_k}{C} (C_{s_k} - Cb_k) = \frac{1}{Rp^2} \int_0^{rad} r^2 R_k \rho dr \quad (5.35)$$

Dans l'évaluation de l'intégrale, les concentrations des constituants clés à la surface de la particule, C_{sk} sont utilisées pour calculer les vitesses R_k de réaction à $r = Rp$.

7. SOLUTION NUMÉRIQUE DU MODELE

Dans l'analyse et la conception des réacteurs catalytiques à lit fixe, le facteur d'efficacité de catalyseur doit être évalué plusieurs fois, il est donc nécessaire que la méthode numérique pour la solution du modèle mathématique soit fiable, rapide et efficace.

Il est clair que le modèle est un ensemble d'équations différentielles du second ordre avec conditions aux limites. Ce type d'équation est commodément résolu par une méthode globale où les variables dépendantes sont rapprochées dans l'intervalle entier par des polynômes. La méthode utilisée est la *COLLOCATION ORTHOGONALE*. Son détail est donné dans l'annexe A1.

Dans cette méthode, les variables dépendantes sont approximées par interpolation polynomiale, les nœuds de ce polynôme sont les racines du polynôme qui sont appelés également les points de collocation, les dérivées de l'équation différentielle sont représentés comme fonction poids (Wn) des variables dépendantes dans les points de collocation, qui seraient transformés en matrices discrètes à partir des propriétés de l'interpolation polynomiale. Les équations différentielles et les conditions aux limites doivent être transformés en un système d'équations algébriques. La variable indépendante est transformée en un rayon sans dimensions :

$$x = \frac{r}{Rp} \quad (5.36)$$

L'équation (5.18) est alors transformée en :

$$\frac{d^2 C_k}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dC_k}{dx} + \frac{R_k \rho Rp^2}{De_k} = 0 \quad \text{Où } k = 1, 2, \dots, nr \quad (5.37)$$

Les conditions aux limites ($x = 0$) et ($x = 1$) sont transformées successivement en :

$$\frac{dC_k}{dx} = 0 \quad \text{à } x = 0 \quad (5.38)$$

$$\frac{Kg_k}{C} (C_{s_k} - C_{b_k}) = Rp \int_0^1 x^2 R_k \rho dx \quad (5.39)$$

Dans l'équation (5.37) et dans le cas où il y a symétrie, il est préférable d'exprimer la variable indépendante par une fonction paire pour éliminer la condition à la limite $x = 0$, une nouvelle variable indépendante $u = x^2$ est introduite, et lorsque elle est insérée dans l'équation (5.37), on obtient l'équation suivante :

$$4u \frac{d^2 C_k}{du^2} + 6 \frac{dC_k}{du} + \frac{R_k \rho R p^2}{De_k} = 0 \quad (5.40)$$

La condition à la limite $u = 1$ devient

$$\frac{Kg_k}{C} (C_{S_k} - C_{b_k}) = \frac{Rp\rho}{2} \int_0^1 u^{\frac{1}{2}} R_k \rho du \quad (5.41)$$

Soit $Ncol$: nombre de points de collocation intérieurs ;

$Ntcol$: nombre de points de surface où : $Ntcol = Ncol + 1$

Si la concentration du constituant clé k dans le point de collocation n s'appelle CK_{kn} , la première et la seconde dérivée à la position m appelé $ROOT_m$, sont alors exprimées comme suit :

$$\left(\frac{dC_k}{du} \right)_{u=ROOT_m} = \sum_{n=1}^{Ntcol} A_{mn} CK_{kn} \quad (5.42)$$

$$\left(\frac{d^2 C_k}{du^2} \right)_{u=ROOT_m} = \sum_{n=1}^{Ntcol} B_{mn} CK_{kn} \quad (5.43)$$

Où A et B sont les matrices discrètes.

L'équation différentielle est transformée en $Ntcol$ équations algébriques par remplacement des dérivées par les relations (5.42) et (5.43). Le nombre de variables est $(nc+1)$, il en résulte $((nc+1), Ntcol)$ équations algébriques.

Si la production du constituant clé dans le point de collocation m s'appelle RC_{km} l'équation (5.40) devient :

$$4ROOT_m \sum_{n=1}^{Ntcol} B_{mn} CK_{kn} + 6 \sum_{n=1}^{Ntcol} A_{mn} CK_{kn} + \frac{p rad^2}{De_k} RC_{km} = 0 \quad (5.44)$$

$Ncol$ équations de ce type peuvent être écrites, et la solution de l'équation différentielle du deuxième degré a été réduite à la solution de $Ncol$ équations algébriques avec CK_{kn} en tant que variables inconnues. L'intégrale à la condition limite $u=1$ est obtenue par l'utilisation de la méthode des quadratures W_n , qui sont déterminées à partir des propriétés des polynômes orthogonaux. L'équation (5.41) est alors écrite comme suit :

$$\frac{Kg_k}{C} (C_{S_{kNtcol}} - C_{b_k}) - \frac{Rp\rho}{2} \sum_{n=1}^{Ntcol} W_n RC_{kn} = 0 \quad (5.45)$$

Il convient à noter que la fonction $u^{1/2}$ dans l'intégrale de l'équation (5.41) a été incluse dans la fonction poids W_n .

CHAPITRE VII

6. RÉSULTATS DE SIMULATION ET DISCUSSION

1. INTRODUCTION

Le programme de simulation du réacteur de synthèse du méthanol est réalisé par le langage de programmation *Matlab*. Ce programme englobe d'une part l'estimation de toutes les données thermodynamiques, la détermination de toutes les propriétés physicochimiques nécessaires ainsi ce qui permet la détermination des vitesses de réactions mises en jeu par le biais du modèle cinétique et ces données, et d'autre part, l'intégration des équations de conservation de masse et d'énergie le long du réacteur par les méthodes numériques appropriées.

2. CARACTÉRISTIQUES DU RÉACTEUR DE SYNTHÈSE DU MÉTHANOL D'ARZEW

Le réacteur de synthèse a une forme cylindrique, il est constitué de quatre lits catalytiques, entre chaque deux lits est prévu un refroidissement des réactifs par l'injection de la charge fraîche comme montre le *schéma 6.1* :

Les résultats d'exécution du programme de simulation du réacteur de synthèse du méthanol d'ARZEW sont traduits sous forme graphique pour voir mieux l'évolution des concentrations des différents réactifs et produits le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

Les données du réacteur et de l'alimentation sont présentées dans les Tableaux *N° 07* et *08* suivants :

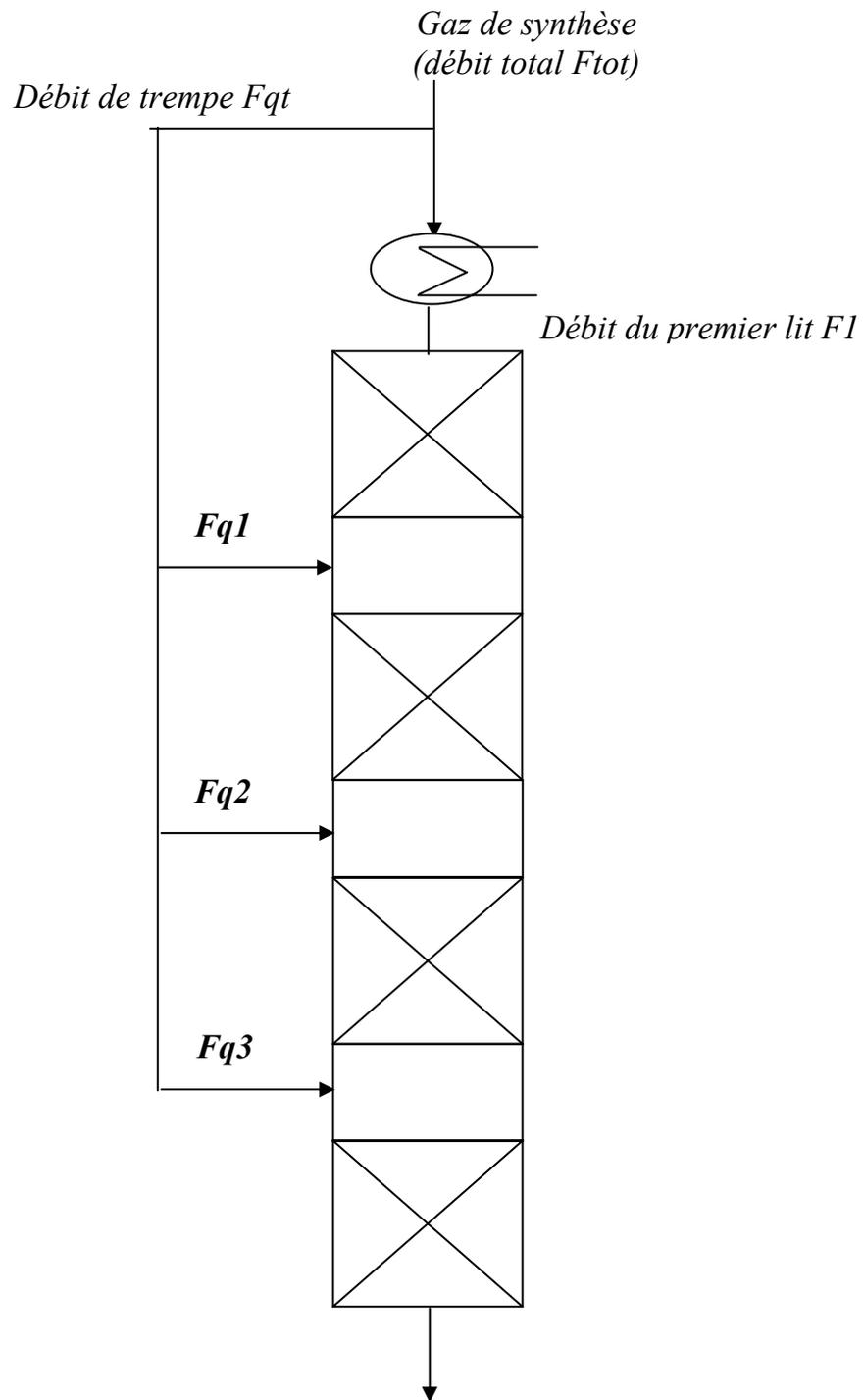


Schéma 6.1 : Schéma du réacteur de synthèse du méthanol d'ARZEW

Tableau N° 07 : Données du réacteur, catalyseur utilisé et conditions de fonctionnement du réacteur de synthèse du méthanol de l'unité d'ARZEW.

Réacteur	
Diamètre du réacteur (m)	3.9
Hauteur de chaque lit (m)	0.62
Hauteur total du réacteur (m)	4.232
Volume de chaque lit (m ³)	7.1
Fraction du vide de chaque lit	0.38
Catalyseur	
Type	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
Dimension (mm)	5.4 x 3.6
Densité de la particule (Kg/m ³)	1500
Densité apparente (Kg/m ³)	1200
Fraction du vide de la particule du catalyseur	0.24
Facteur de tortuosité	3
Durée de vie (ans)	2
Débits et Conditions opératoires	
Température de fonctionnement (°C)	210
Pression de fonctionnement (bar)	50
Débit molaire total du premier lit (K mole/h)	13895.1
Débit molaire total de la trempe (K mole/h)	4631.7
Température de la charge de trempe (°C)	70

Tableau N° 08 : Composition du gaz de synthèse à l'entrée du premier lit catalytique du réacteur de synthèse du méthanol d'ARZEW.

Constituant	Mi (Kg/Kmole)	Débit Kmole/h	% mol
CO	28,01	598,88	4.31
CO ₂	44.01	1015.73	7.31
H ₂	2.02	10007.25	72.02
H ₂ O	18.02	13.89	0.1
CH ₃ OH	32.05	69.47	0.5
CH ₄	16.05	1468.71	10.57
N ₂	28.02	721.17	5.19
DME	46.08	-	-
Totale	-	13895.1	100

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le profil de température le long du réacteur est montré sur la *figure 6.2*, il suit une allure croissante, ce qui est expliqué par l'effet exothermique des réactions mises en jeux qui sont respectivement la réaction de synthèse de méthanol et celle d'hydrolyse. Le gradient de température du premier lit catalytique est plus supérieur que celle des autres lits, cela peut être argumenté par le profil de vitesse de réactions (production du méthanol et l'hydrolyse) qui est à son maximum au premier lit, donc les réactions dégagent plus de chaleur, cela est montré sur la *figure 6.3* qui donne le profil de la vitesse de réaction de synthèse du méthanol et d'hydrolyse pour les quatre lits catalytiques.

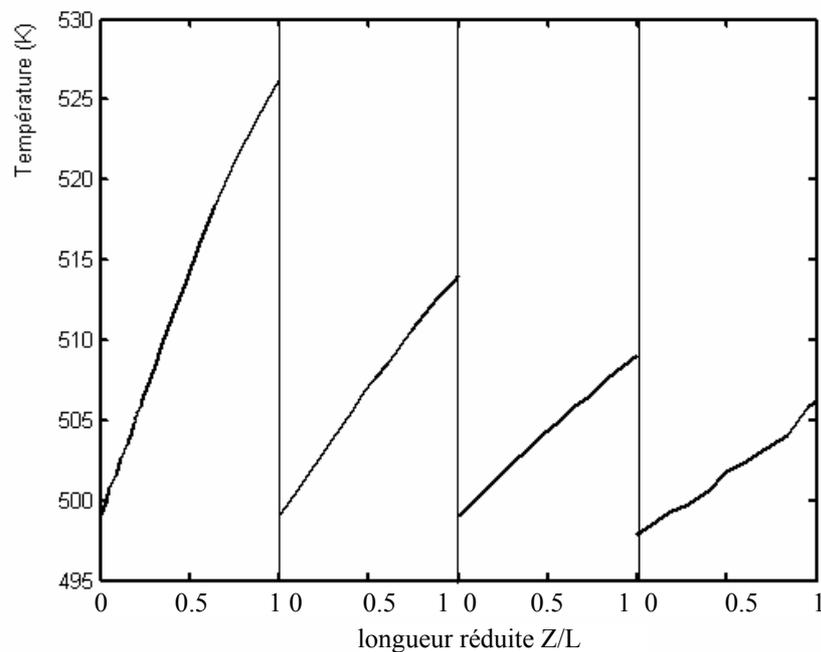


Figure 6.2 : Evolution de la température de synthèse du méthanol pour les quatre lits catalytiques

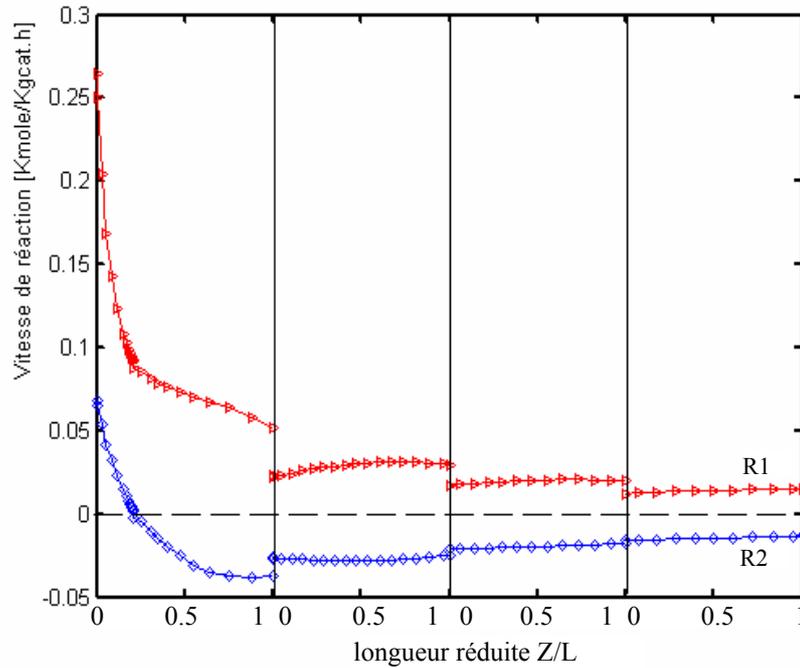
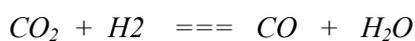
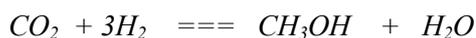


Figure 6.3 : Profil de la vitesse de réaction de synthèse du méthanol (R1) et d'hydrolyse (R2) pour les quatre lits catalytiques

Réellement, la différence de température à l'entrée et à la sortie du premier lit catalytique de l'unité de synthèse de méthanol d'ARZEW est de l'ordre de 9 à 11°C ce qui n'explique pas exactement l'effet exothermique des réactions, contrairement aux résultats obtenus par simulation où on obtient une différence de température de l'ordre de 26°C cela est expliqué par l'analyse suivant :

- Les réactions ne se déroulent pas convenablement ce qui est expliqué par la désactivation du catalyseur de synthèse car le modèle mathématique ne tient pas compte de cette désactivation.

En se référant au comportement de la *figure 6.4* donnant l'évolution de la fraction molaire de l'hydrogène le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques on voit que le profil de ce composant diminue d'un lit à un autre car il se consomme au fur et à mesure que les réactions se déroulent comme montré par les réactions suivantes :



A l'entrée de chaque lit catalytique il est intéressant de marquer l'augmentation de la fraction molaire d'hydrogène expliquée par l'ajout de la charge fraîche dans les quenches.

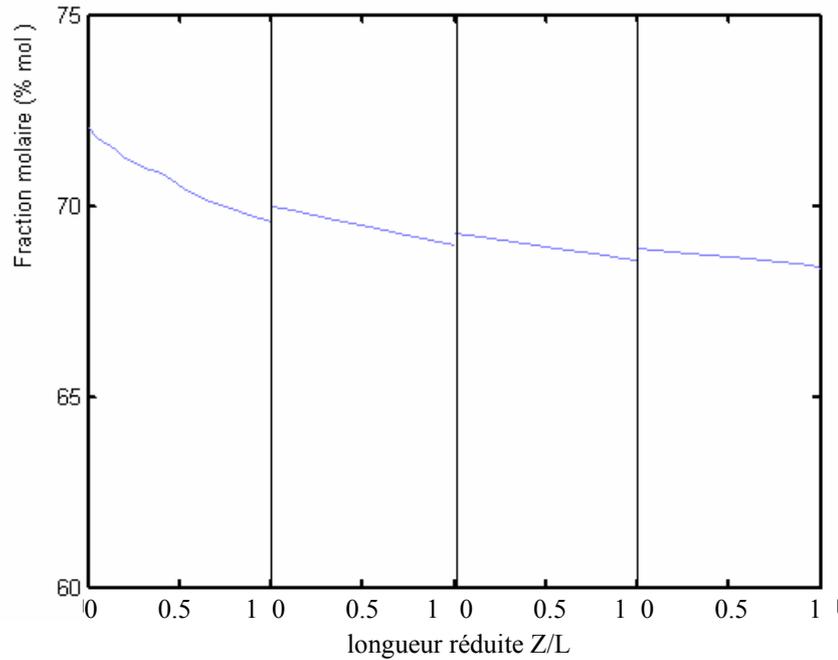


Figure 6.4 : Evolution de la fraction molaire de l'hydrogène le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques

A partir de la *figure 6.5* qui représente l'évolution de la fraction molaire de l'azote et du méthane le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques, on remarque que le profil de l'azote ainsi que le profil du méthane le long du réacteur suit une allure presque constante mais à l'entrée de chaque lit on remarque une légère différence dans sa fraction molaire cela est expliquée par la présence d'une trempe ou il s'effectue un refroidissement par l'injection du gaz de synthèse frais qui contient ces deux composant (N_2 et CH_4),

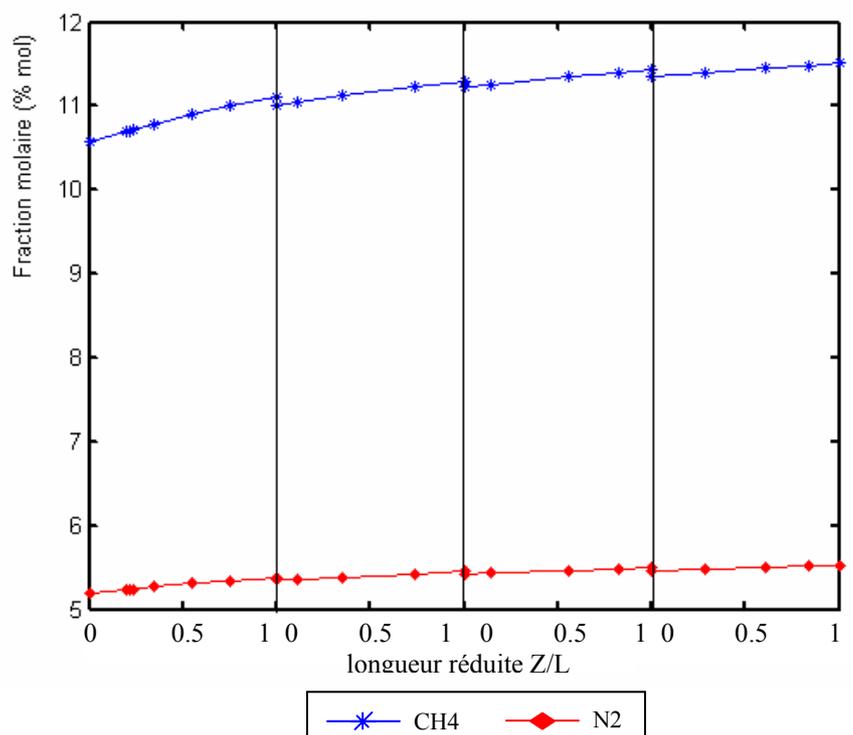
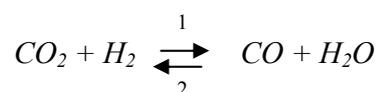


Figure 6.5 : Evolution de la fraction molaire de l'azote et du méthane le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques

A travers la *figure 6.6* qui donne l'évolution des profils de concentration des réactifs et des produits le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques on voit clairement que :

- Les profils de concentration du méthanol ainsi que celle de l'eau suivent une allure croissante car il s'agit des produits.

- Les profils de concentration du monoxyde de carbone suivent une allure décroissante (réactif). Mais concernant le dioxyde de carbone, il y a lieu de constater que la courbe d'évolution de sa concentration diminue sensiblement et ensuite elle se stabilise à environ 30% de la longueur du premier lit catalytique, cela est dû à l'évolution de la vitesse de la réaction de production du méthanol qui est à son maximum à l'entrée de ce même lit catalytique puis elle chute en s'approchant à zéro. On remarque également que le profil de dioxyde de carbone se stabilise à la position 30% de la longueur du premier lit où la réaction d'hydrolyse s'annule et change de direction comme montrée la réaction suivante :



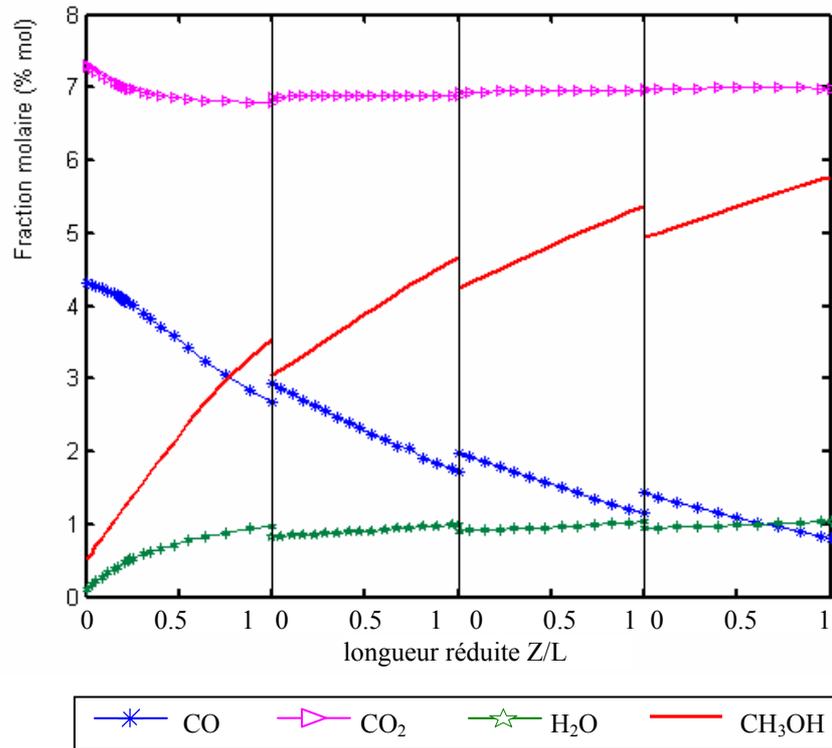


Figure 6.6 : Evolution de la fraction molaire des réactifs et des produits pour les quatre lits catalytiques

Au début, la réaction d'hydrolyse se déroule dans le sens de consommation du dioxyde de carbone (sens1) comme mentionné sur la réaction précédente et avec l'évolution de la température et le changement de la composition du mélange réactionnel elle change de direction (sens2).

De ce fait, cela permet une production du dioxyde de carbone, tous cela dû à la réversibilité de cette réaction prise par le rapport d'équilibre donné par l'expression (6.1) et présenté sur la figure 6.7 qui donne le profil d'équilibre des réactions le long du réacteur

$$R_{eq} = \prod_{i=1}^{nc} p_i^{v_{ij}} / K_j^* \quad (6.1)$$

Le comportement du profil de la fraction molaire du dioxyde de carbone le long du réacteur est expliqué par le profil de vitesse de réactions qui est fonction du rapport d'équilibre.

Le terme $(1.0 - Req)$ est présent dans le numérateur de l'expression mathématique de la loi cinétique.

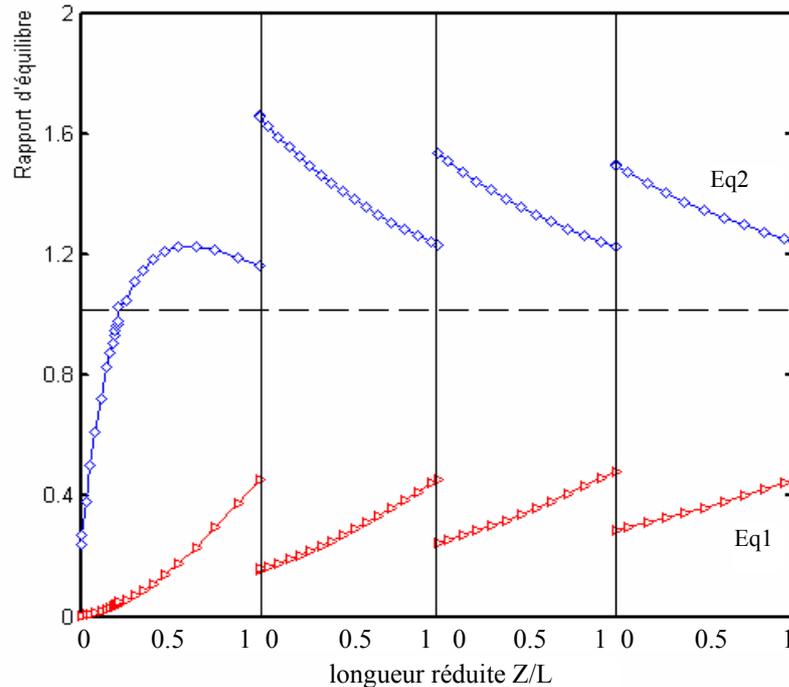


Figure 6.7 : Profil d'équilibre de réaction de synthèse du méthanol (Eq1) et d'hydrolyse (Eq2) le long du réacteur.

A travers la *figure 6.7* qui donne l'évolution du rapport d'équilibre des deux réactions le long du réacteur on constate que pour la réaction d'hydrolyse ce rapport augmente jusqu'à une valeur égale à un (01) à 30% de la longueur du premier lit catalytique ce qui donne une valeur nulle de la vitesse. Cela veut dire que le système réactionnel atteint son équilibre thermodynamique, ensuite ce rapport évolue vers des valeurs supérieures à un ce qui rend la vitesse d'hydrolyse négative (elle se déroule dans le sens2). Le long des autres lits catalytiques la réaction continue son évolution dans le même sens de production du dioxyde de carbone.

La stabilité remarquée de la fraction molaire du dioxyde de carbone le long des autres lits est due à sa consommation par la réaction de synthèse et sa production par la réaction d'hydrolyse en même temps, surtout que les deux vitesses ont le même ordre de grandeur mais de signe différent. Mathématiquement, l'expression du facteur d'efficacité des deux réactions est le rapport de la vitesse à l'intérieur de la particule solide et celle de la phase fluide.

Le facteur d'efficacité de la réaction de synthèse du méthanol est porté sur la *figure 6.8* où on remarque qu'à l'entrée du réacteur catalytique il prend des valeurs faibles avec une évolution croissante jusqu'à 30% de la longueur du premier lit où il atteint une valeur de 0.36, ensuite son profil suit une allure décroissante. Ces valeurs faibles de ce facteur sont dues aux faibles valeurs de la vitesse de réaction de synthèse du méthanol à l'intérieur de la particule du catalyseur solide de la *figure 6.9* par rapport à celle de la phase fluide *figure 6.3*. Pour le reste du réacteur le profil

de ce facteur suit une allure décroissante à cause des profils de vitesse de la réaction de synthèse du méthanol à l'intérieur du solide et le long du réacteur.

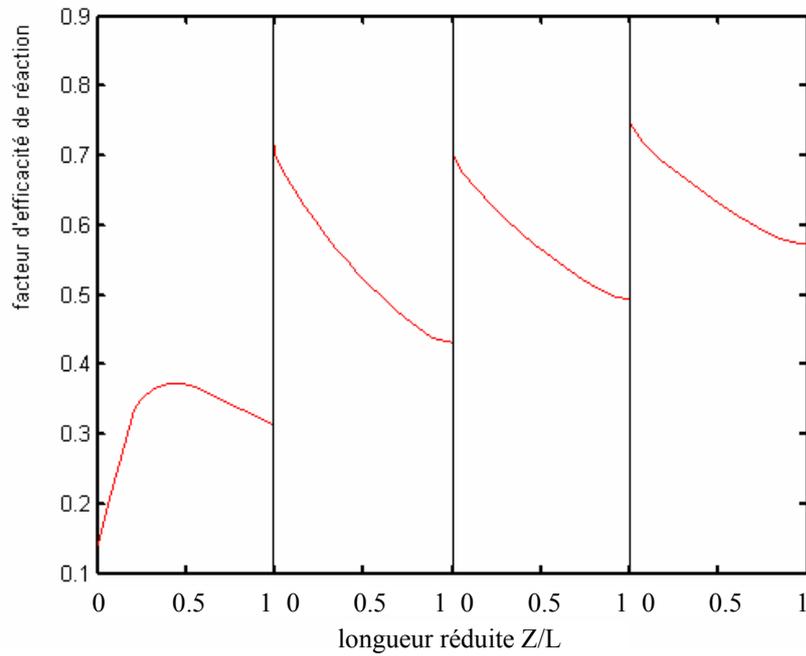


Figure 6.8 : Facteur d'efficacité de la réaction de synthèse du méthanol le long du réacteur

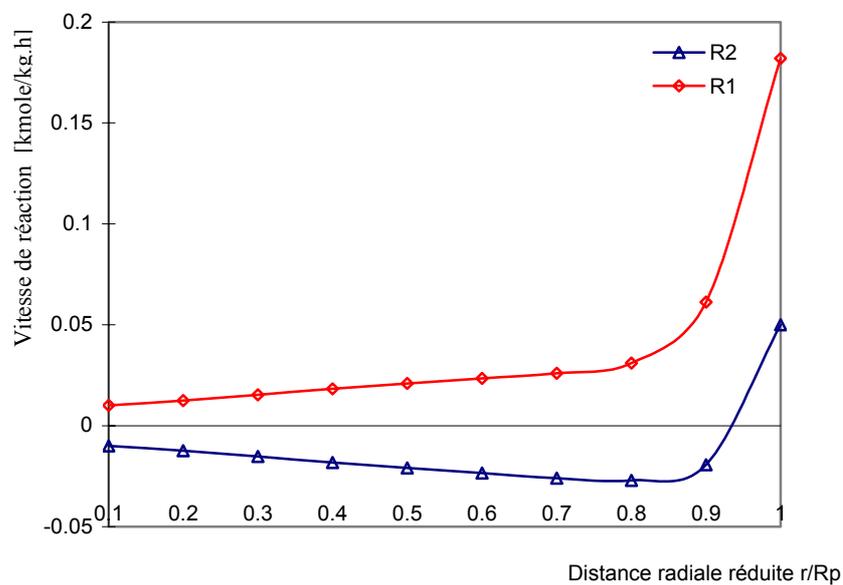


Figure 6.9 : Profil de vitesse de réaction de synthèse du méthanol (R1) et d'hydrolyse (R2) à l'intérieur de la particule du catalyseur.

Le facteur d'efficacité de la réaction d'hydrolyse est négatif à l'entrée du premier lit comme montré sur la *figure 6.10a*, il passe d'une valeur (-0.2) à $(-\infty)$ à environ 30% de la longueur du lit du fait que la vitesse de la réaction d'hydrolyse à l'intérieur de la particule est relativement faible $(-0.02-0.05\text{Kmole/kg}_{cat}.\text{h})$ par rapport à celle de la phase fluide et tenant compte de l'expression mathématique du facteur d'efficacité il en résulte une valeur négative proche à zéro. Le signe négatif du facteur d'efficacité est argumenté par le sens d'évolution de la réaction d'hydrolyse à l'intérieur du grain du catalyseur.

Le passage du facteur d'efficacité à $(-\infty)$ est expliqué par la tendance de la vitesse de la phase fluide vers zéro (équilibre thermodynamique) cela est expliqué par l'expression suivante :

$$\eta_{RWGS} = \frac{-V}{0} \rightarrow -\infty$$

La raison d'augmentation du profil du facteur d'efficacité jusqu'à $(+\infty)$ est la division d'une valeur négative de la réaction d'hydrolyse à l'intérieur du catalyseur par une valeur négative proche à zéro de la même vitesse mais de la phase fluide, Puis il prend des valeurs de l'ordre de 0.65 à la sortie du premier lit.

$$\eta_{RWGS} = \frac{-V}{0_-} \rightarrow +\infty$$

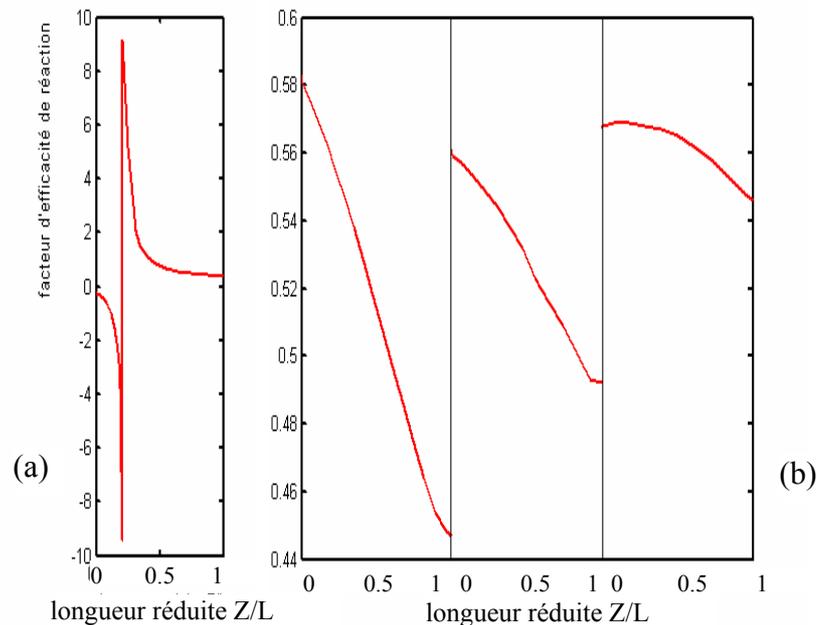


Figure 6.10 : Facteur d'efficacité de la réaction d'hydrolyse RWGS du premier lit (a) et les autres lits (b)

4. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU CO₂ SUR LE RENDEMENT EN MÉTHANOL

D'après les réactions qui ont lieu lors de la synthèse du méthanol à savoir l'hydrogénation du dioxyde de carbone pour l'obtention du méthanol et la réaction d'hydrolyse, on remarque que la source du carbone de méthanol est le monoxyde de carbone ainsi que le dioxyde de carbone d'une façon directe ou indirecte. Donc la quantité de CO et de CO₂ contenue dans le gaz de synthèse influe sur le rendement en méthanol. Le présent travail consiste à maintenir la somme de la fraction molaire de monoxyde de carbone et celle du dioxyde de carbone constante à l'entrée du réacteur. On la pose ($y_{CO} + y_{CO_2} = 11.62 \% \text{ molaire}$) et faisant varier la fraction molaire du CO₂ de 0.62 jusqu'à 11 % molaire comme le montre le Tableau N° 09 :

Tableau N° 09 : Variation de la fraction molaire du mono et dioxyde de carbone pour une fraction ($y_{CO} + y_{CO_2}$) constante

Constituant	Fraction molaire (% mol)									
CO	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
CO ₂	0.62	1.62	2.62	3.62	4.62	5.62	6.62	7.62	8.62	9.62

Pour une fraction molaire ($y_{CO_2} + y_{CO}$) = 11.62% les résultats sont présentés sur la *figure 6.11*. Elle donne l'évolution de la fraction molaire en produit principal (méthanol) en fonction de la fraction molaire du dioxyde de carbone. On voit clairement que la fraction molaire du CO₂ (3% mol) donne une quantité maximale en méthanol (4% mol), cette valeur correspond à un rapport $P_{CO_2}/P_{CO} = 0.258$ présenté par la *figure 6.12* cette dernière présente l'évolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec ($y_{CO_2} + y_{CO}$) = 11.62%.

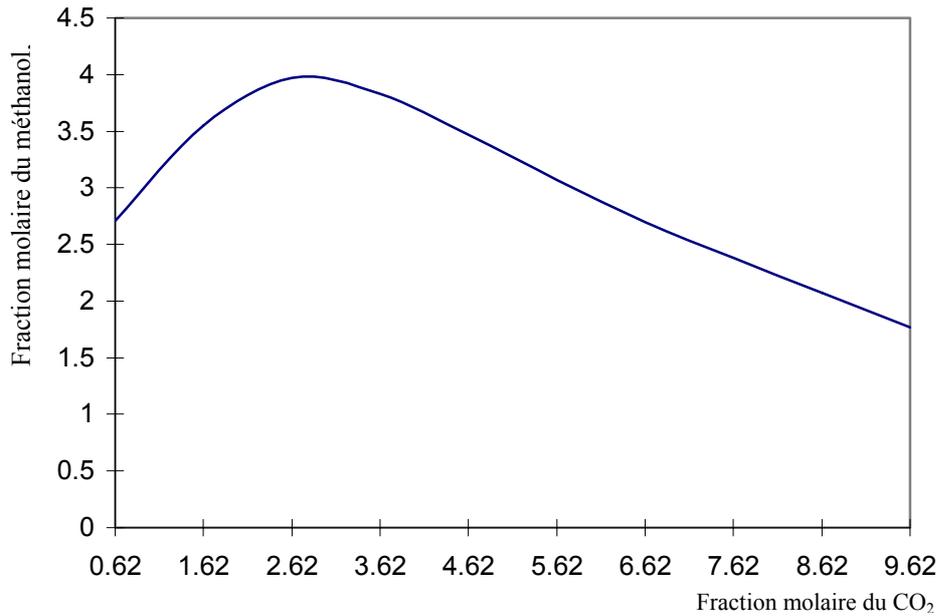


Figure 6.11 : Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction de la fraction molaire du dioxyde de carbone avec $(y_{CO_2} + y_{CO}) = 11.62\%$.

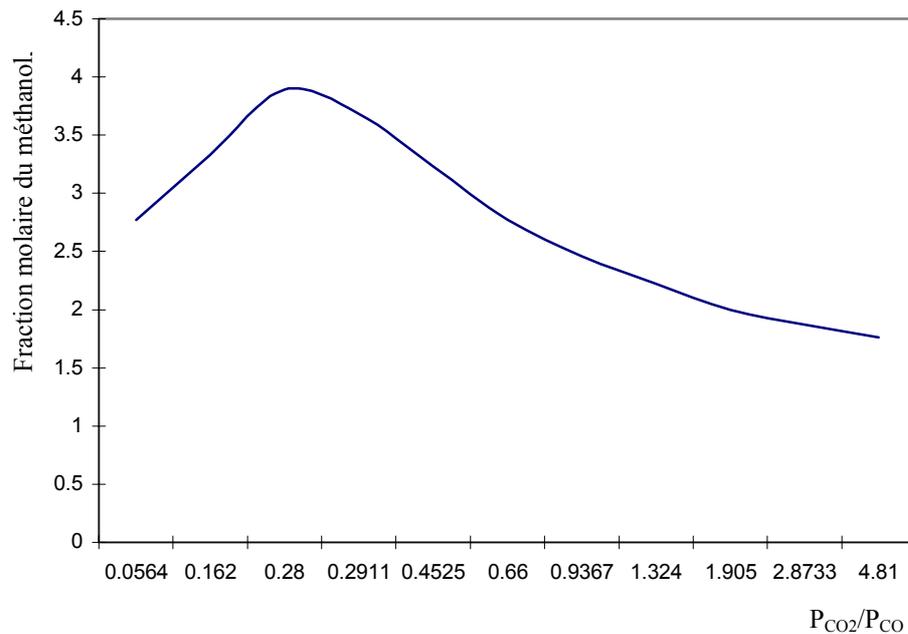


Figure 6.12 : Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport PCO_2/PCO avec $(y_{CO_2} + y_{CO} = 11.62\% \text{ molaire})$.

5. ÉTUDE DE L'INFLUENCE D'APPOINT DU CO₂ DANS LE RÉACTEUR DE SYNTHÈSE

En traçant les courbes donnant la production du méthanol en variant la somme des fractions molaire du CO₂ et CO ($y_{CO_2} + y_{CO}$) en fonction du rapport PCO_2/PCO . Le résultat représenté sur la figure 6.13 confirme le rapport PCO_2/PCO qui donne un maximum de méthanol (égal à 0.258)

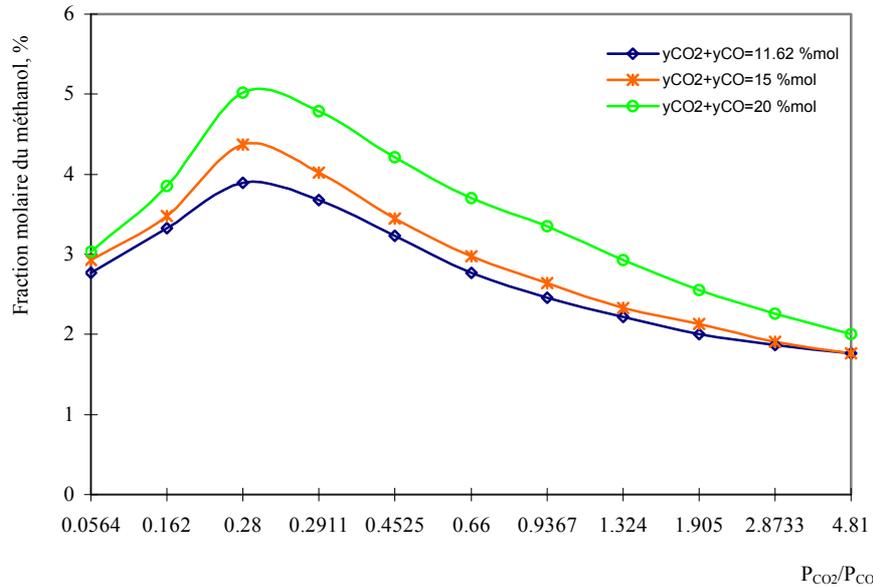
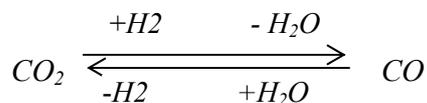


figure 6.13 : Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec variation de $(y_{CO} + y_{CO_2})$.

D'après la même figure, il est à constater une augmentation de la fraction molaire du méthanol avec l'augmentation du $(y_{CO_2} + y_{CO})$ selon la même allure. Mais signalant que le rapport P_{CO_2}/P_{CO} de l'unité d'ARZEW est de 1.69, une valeur qui dépasse le rapport optimal, alors, il n'est pas rentable d'augmenter la quantité $(y_{CO_2} + y_{CO})$, il faut penser à diminuer ce rapport à une valeur proche ou égal à 0.258. Cette diminution ne peut être obtenue que par une augmentation de la quantité du monoxyde de carbone, et connaissant qu'au réacteur de reformage catalytique à la vapeur d'eau du méthane, le monoxyde de carbone est obtenu par la transformation du dioxyde de carbone [9] selon la réaction d'hydrolyse du modèle cinétique suivante :



C'est pour cette raison, il est intéressant de s'orienter vers l'injection du dioxyde de carbone CO_2 dans le réacteur de reformage catalytique du méthane.

A travers plusieurs travaux, le rôle du CO_2 a été mal compris, car depuis le début, le méthanol est considéré comme étant produit uniquement à partir du CO . Ce problème a été résolu par l'utilisation du carbone marqué C^{14} dans l'étude cinétique où ils ont confirmé que le méthanol est produit à partir de CO_2 pour cette raison il nous a paru intéressant d'étudier son influence sur le rendement en méthanol mais cette fois-ci par l'appoint d'une quantité de CO_2 [53].

En se référant à la *figure 6.14* donnant l'évolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec enrichissement de la charge en CO_2 , il y a lieu de constater une décroissance dans le profil de la fraction molaire du méthanol dès l'appoint du CO_2 dans le réacteur de synthèse du méthanol donc on peut conclure qu'il n'est pas rentable d'injecter le dioxyde de carbone dans le réacteur de synthèse, (P_{CO}/P_{CO_2}) à l'entrée du réacteur dépasse le rapport optimal. L'idée d'injection du CO_2 dans le réacteur de synthèse est faisable si la charge alimentant le réacteur n'est pas riche en CO_2 .

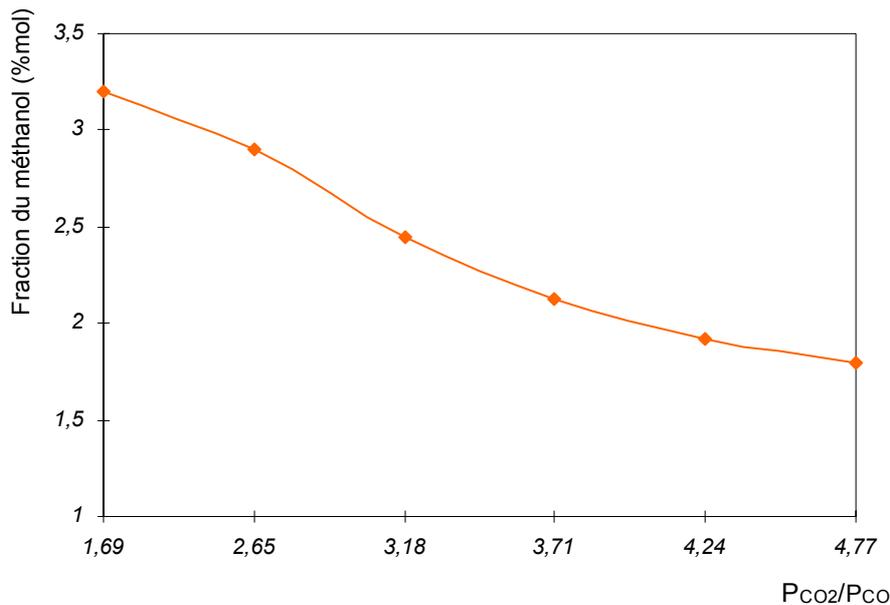


Figure 6.14 : Evolution de la fraction molaire du méthanol en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{CO} avec appoint du CO_2

6. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE RENDEMENT EN MÉTHANOL

D'après la *figure 6.15* qui montre l'influence de l'augmentation de la température sur le rendement en méthanol, il est clair de constater qu'il n'est pas intéressant de travailler avec des températures supérieure ou égale $519K$ car la production du méthanol devient moins importante.

7. EFFET DE LA PRESSION SUR LE RENDEMENT EN MÉTHANOL

Pour voir l'influence de la pression sur la production du méthanol, on a tracé les profils de concentration du méthanol le long du réacteur pour les quatre lits catalytiques pour différentes valeurs de pression *figure 6.16* à travers lesquels on a constaté que la production du méthanol est relativement favorisée par l'élévation de la pression ce qui est théoriquement vérifiée car la réaction de synthèse est suivie d'une diminution du nombre de mole totale qui passe de 04 à 02 moles seulement.

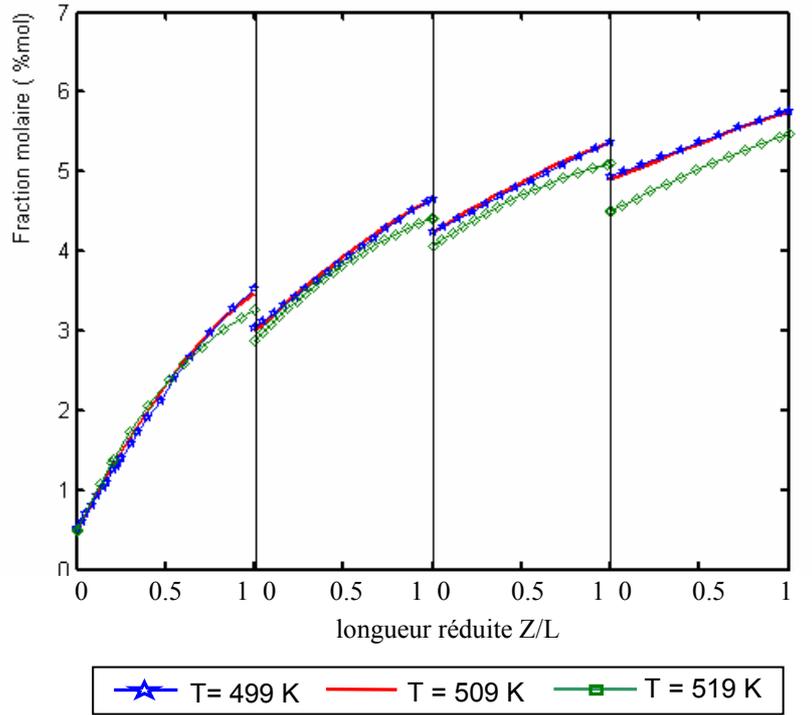


Figure 7.15 : Evolution de la fraction molaire du méthanol le long du réacteur en fonction de la température

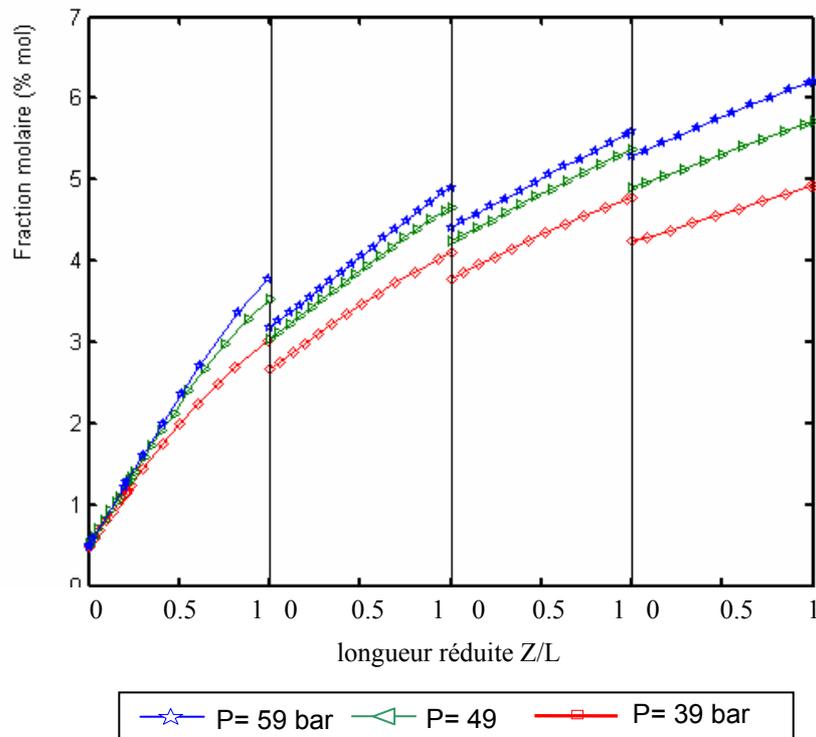


Figure 6.16 : Evolution de la fraction molaire du méthanol le long du réacteur en fonction de la pression

ANNEXE A.1.

ANNEXE 1.A. – PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES COLLOCATION ORTHOGONALES

I. FORMULATION DE LA MÉTHODE DES COLLOCATIONS ORTHOGONALES

I.1. POLYNÔME DE JACOBI

Soit le polynôme orthogonal :

$$P_N^{(\alpha,\beta)} = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \gamma_{N,i} x^i \quad 1$$

$$\gamma_{N,0} = 1$$

Ce polynôme est défini par la propriété d'orthogonalité suivante par rapport à la fonction poids W :

$$\int_0^1 W(x) P_N^{(\alpha,\beta)}(x) P_j^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0 \quad \text{Pour } N \neq j \quad 2$$

Puisque $W(x) = x^\beta (1-x)^\alpha$ la forme la plus commode de cette relation est :

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha P_N^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0 \quad 3$$

Les polynômes orthogonaux définis par cette relation d'orthogonalité sont appelés les polynômes de *JACOBI* chaque polynôme de *JACOBI* de l'ordre N ($P_N(\alpha, \beta)(x)$) à N racines réelles et distinctes dans l'intervalle $[0,1]$.

$$0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N < 1$$

Les points de collocation sont donnés par les racines du polynôme $P_N(\alpha, \beta)(x)$. Ces racines peuvent être calculées à l'aide de sous-programme *JACOBI*

La formule de récurrence pour générer les termes de ce polynôme est déduite à partir des équations d'orthogonalité. Il y a N équations parce que $j = 0, \dots, N-1$ et qu'il y a N coefficients inconnus de ce polynôme que sont $\gamma_{N,i}$ $i=0, \dots, N$. ces coefficients sont donnés par :

$$\gamma_{N,i} = \frac{N!}{i!(N-i)!} \frac{\Gamma(N+i+\alpha+\beta+1)\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(N+\alpha+\beta+1)\Gamma(i+\beta+1)} \quad 4$$

Pour le calcul machine, *MICHELSSEN* et *VILLADSEN* ont proposé une autre formule de récurrence simplifiée qui est :

$$P_N(x) = (x - g_N)P_{N-1} - h_N P_{N-2} \quad 5$$

$$P_N^{(1)}(x) = (x - g_N)P_{N-1}^{(1)} - h_N P_{N-2}^{(1)} - P_{N-1} \quad 6$$

$$P_0 = 1 \quad P_0^{(1)} = 0 \quad P_{-1} = P_{-1}^{(1)}$$

Les paramètres g et h sont donnés par les expressions suivantes :

$$g_N = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{(2N + \alpha + \beta - 1)^2 - 1} \right) \quad N > 1 \quad 7$$

$$g_1 = \frac{\beta + 1}{\alpha + \beta + 2}$$

$$h_N = \frac{(N-1)(N+\alpha-1)(N+\beta-1)(N+\alpha+\beta-1)}{(2N+\alpha+\beta-1)(2N+\alpha+\beta-2)^2(2N+\alpha+\beta-3)} \quad N > 2 \quad 8$$

$$h_1 = 0 \quad h_2 = \frac{(\alpha+1)(\beta+1)}{(\alpha+\beta+2)^2(\alpha+\beta+3)} \quad 9$$

I.2. RACINES DU POLYNÔME DE JACOBI

Les racines du polynôme de *JACOBI* sont les points où l'équation différentielle est vérifiée, elles sont déterminées par la méthode *NEWTON RAPHSON*, quand cette méthode est utilisée, l'estimation initiale sera x_1 , une fois qu'elle est déterminée, la racine suivante x_2 est calculée par l'élimination de la racine précédente ce qui mène à la formulation du nouveau polynôme qui sera $P_N / (x - x_1)$.

En général, si x_1, x_2, \dots, x_k sont des racines connus, elle sont éliminées par la formulation de la fonction donnée par :

$$G_{N-k} = \frac{P_N(x)}{\prod_{i=1}^k (x - x_i)} \quad 10$$

Pour le calcul de la racine $(k+1)$ ième racine, l'écriture mathématique est :

$$x_{k+1}^{(i)} = x_{k+1}^{(i-1)} - \left(\frac{G_{N-k}(x)}{G'_{N-k}(x)} \right)_{x_{k+1}^{(i-1)}} \quad i=1, 2, \dots, N \quad 11$$

L'estimation initiale pour chaque racine est : $x_{k+1}^{(0)} = x_k + \varepsilon$ où $\varepsilon = 10^{-4}$

$$\frac{G_{N-k}(x)}{G_{N-k}^{(1)}(x)} = \frac{\left[\frac{P_N(x)}{P_N^{(1)}(x)} \right]}{1 - \left[\frac{P_N(x)}{P_N^{(1)}(x)} \right] \sum_{i=1}^k \frac{1}{(x - x_i)}} \quad 12$$

P_N et $P^{(1)}$ sont donnés par les équations (5) et (6).

I.3 INTERPOLATION DES FONCTIONS PAR LE POLYNÔMES DE LAGRANGE

Supposons que nous connaissons les valeurs de $(x_i, y_i, i = 1, 2, \dots, N)$. Dans ce cas, on peut définir le polynôme de *LAGRANGE* d'ordre $N-1$.

$$L_{N-1}(x) = \sum_{i=1}^N l_i(x) y_i \quad 13$$

$$L_i(x) = \frac{P_N(x)}{(x-x_i).P_N^i(x_i)} \quad \text{Coefficients de LAGRANGE} \quad 14$$

Où $P_N(x) = (x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)\dots\dots\dots(x-x_N)$

On peut exprimer la valeur approximative de la première dérivée de la fonction Y aux points d'interpolation x_j ($j=1, 2, \dots, N$)

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_{x=x_j} = \left[\frac{dL_{N-1}(x)}{dx} \right]_{x=x_j} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{dL_i(x)}{dx} \right]_{x=x_j} \cdot y_i = \sum_{i=1}^N A_{ji} \cdot y_i \quad 15$$

Analogiquement on peut créer les expressions de la deuxième dérivée :

$$\left[\frac{d^2 y}{dx^2} \right]_{x=x_j} = \left[\frac{d^2 L_{N-1}(x)}{dx^2} \right]_{x=x_j} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{d^2 L_i(x)}{dx^2} \right]_{x=x_j} \cdot y_i = \sum_{i=1}^N B_{ji} \cdot x_i \quad 16$$

Les valeurs numériques des coefficients A_{ji} et B_{ji} sont calculées à l'aide d'un sous-programme.

II. EXEMPLE DE RÉOLUTION DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES ORDINAIRES PAR LA MÉTHODE DE COLLOCATION ORTHOGONALE

Soit l'équation différentielle de deuxième ordre suivante :

$$X \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{dy}{dx} = P \cdot y \quad y(1) = 1, y'(0) = 0 \quad 17$$

On cherche les valeurs de la fonction y aux points x_i , $i = 1, 2, \dots, N$.

Supposons que nous pouvons approximer les valeurs de la fonction $y_i = y(x_i)$ à l'aide du polynôme de LAGRANGE.

$$Y(x) = L_{N-1}(x) = \sum_{i=1}^N \frac{P_N(x)}{(x-x_i).P_N^i(x)} \cdot y_i = \sum l_i(x) \cdot y_i \quad 18$$

Où y_i sont les valeurs inconnues de la fonction.

Cette approximation peut être substituée à l'équation différentielle :

$$x \frac{d^2}{dx^2} \left[\sum_{i=1}^N l_i(x) \cdot y_i \right] + \frac{d}{dx} \left[\sum_{i=1}^N l_i(x) \cdot y_i \right] = P \left[\sum_{i=1}^N l_i(x) \cdot y_i \right] \quad 19$$

On peut écrire pour les points de collocation $X_j, j=1, 2, \dots, N$

$$x_j \frac{d^2}{dx^2} \left[\sum_{i=1}^N l_i(x) \right]_{x=x_j} \cdot y_i + \frac{d}{dx} \left[\sum_{i=1}^N l_i(x) \right]_{x=x_j} \cdot y_i = P \left[\sum_{i=1}^N l_i(x) \right]_{x=x_j} \cdot y_i \quad 20$$

Où
$$l_i(x_j) = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

$$x_j \sum_{i=1}^N B_{ji} y_i + \sum_{i=1}^N A_{ji} y_i \quad j = 1, 2, \dots, N \quad 21$$

Avec

$$x = x_N \quad y_N = 1$$

$$x = 0 \quad \sum_{i=1}^N A_{li} y_i = 0$$

Le système des équations précédentes peut être réécrit comme suit :

$$\sum_{i=1}^N (x_j B_{ji} + A_{ji}) y_i = P y_j \quad 21.1$$

$$\sum_{i=1}^{N-1} (x_j B_{ji} + A_{ji}) y_i - P y_j = -(x_j B_{jN} + A_{jN}) y_N \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad 21.2$$

Puisque $y_N = 1$ l'équation précédente devient :

$$\sum_{i=1}^{N-1} (x_j B_{ji} + A_{ji}) y_i - P y_j = -(x_j B_{jN} + A_{jN}) \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad 21.3$$

Développons cette somme sous forme d'un système linéaire Pour $j=1, 2, \dots, N-1$, le système obtenu est de la forme suivante :

$$(b-P.I) \cdot y = C_j$$

$$\text{Où } b = x_j \cdot B_{ji} + A_{ji}$$

$$C_j = -(x_j \cdot B_{jN} + A_{jN}) \text{ est une matrice colonne}$$

I : matrice unitaire

En augmentant le nombre des points x_i , la solution approximative y_i converge vers la solution exacte. C'est à dire que la différence entre $N_{COL} = 4, 5, 6, \dots$ est négligeable, ce qui signifie qu'on obtient la même courbe.

ANNEXE A.2.

ANNEXE 2.A. – SUBROUTINES DE CALCUL DE CERTAINS PARAMETRES

I. SUBROUTINE DE L'ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ DU MÉLANGE À PARTIR DE LA VISCOSITÉ DE CHAQUE CONSTITUANT

```

%*****
% vis(i) : viscosité de chaque constituant
%*****
% volmol(i): le volume molaire du constituant i en Cm3/gr mole
% tb : la temperature d'ebullition du constituant i en K
% mdipo : le moment dipolaire du constituant i en debeys
% deltt(i) : parametre de Stochmayer
%*****
  for i=1: nc
    tet(i)=t/epsk(i);
    coefsto(i)=1.94e3*mdipo(i)^2/(volmol(i)*tb(i));
    terme(i) = 0.2*coefsto(i)^2/tet(i);
    omgastock(i)=1.16145/(tet(i)^0.14874)+0.52487/exp(0.7732*tet(i))+
    2.16178/exp(2.43787*tet(i))+terme(i);
    vis(i)=26.69*(mi(i)*t)^0.5/((sigma(i)^2)* omgastock(i));      % µp
    vis(i)= vis(i)*1e-6;      %P
    vis(i)= vis(i)*1e+2;      %cP
    vis(i)= vis(i)*3.6      %kg/h m
  end
%*****
% calcul de phii,j
%*****
  for i=1:nc
    for j=1:nc
      phi(i,j)=((1+(vis(i)/vis(j))^0.5*(m(i)/m(j))^0.25))^2/(8*(1+(m(i)/m(j))))^0.5;
    end
  end
%*****
% Calcul de la viscosite du mélange à basse pression
%   ettam=vismc
%   ettam0=vism
%*****
% vismbp : Viscosité du mélange à basse pression
%*****
vismbp=0;
  for i=1:nc

```

```

sum=0;
    for j=1:nc
        sum=sum+xi(j)*phi(i,j);
    end
vismbp=vismbp+(xi(i)*vis(i))/sum;
end
%*****
% vismhp : viscosité du mélange à haute pression
%*****
tcm=0;
zcm=0;
vcm=0;
for i =1:nc
    tcm=tcm+xi(i)*tc(i);
    zcm=zcm+xi(i)*zc(i);
    vcm=vcm+xi(i)*vc(i);
end
pcm=zcm*82.05*tcm/vcm;
qsim=(tcm^(1/6))/((Mm^(1/2))*(pcm^(2/3)));
vm=z*82.05*t/pt;          %cm3/g-mol
rhorm=vcm/vm;
vismhp=1.08*(exp(1.439*rhorm)-exp(-1.111*rhorm^1.858));
vismhp=vismbp+vismhp/qsim;    %uP
vismhp=vismhp*1e-6;          %P
vismhp=vismhp*1e+2;          %cP
vismhp=vismhp*3.6           % = kg/h m

```

II. CALCUL DU FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ Z PAR LA RÉOLUTION DU POLYNOME CUBIQUE DE L'ÉQUATION D'ÉTAT DE PENG ROBINSON.

```

%*****
% 1- Détermination des paramètres réduits d'après PR
% omega de i est le facteur acentrique de chaque constituant -donnees-
%*****
RR=0.08314;          % bar m3/kmole K
for i=1:nc
    pr(i)=pt/pc(i);
    tr(i)=t/tc(i);
end
for i=1:nc
    m(i) = 0.37464 + 1.54226*omega(i)- 0.26962*omega(i)^2;
    alpha(i)= (1 + m(i)*(1-tr(i)^0.5))^2;

```

```

pa(i)= 0.45724*(RR*tc(i))^2/pc(i)*alpha(i);
pb(i)=0.0778*RR*tc(i)/pc(i);
end
pam=0;
pbm=0;
for i=1:nc
  for j=1:nc
    pam=pam + xi(i)*xi(j)*(pa(i)*pa(j))^0.5;
  end
pbm=pbm+xi(i)*pb(i);
end
ga=pam*pt/(RR*t)^2;
gb=pbm*pt/(RR*t);
z = max (roots([1,-(1-gb),ga-3*gb^2-2*gb,-(ga*gb-gb^2-gb^3)]) );

```

III- SOUS PROGRAMME DE CALCUL DE LA FUGACITÉ DE CHAQUE CONSTITUANT D'APRÈS L'ÉQUATION DE LEE-KESLER

```

%*****
% CALCUL DE LA FUGACITÉ DE CHAQUE CONSTITUANT LK
%*****
for i=1:nc
  %b1b=pb(i)/pbm
  %a1a=2*((pa(i)/pam)^0.5)
  lnphug(i)=(z-1)*pb(i)/pam-log(z-gb)-ga/(8^0.5*gb)*((pb(i)/pbm)-
  2*((pa(i)/pam)^0.5))*log((z+2.414*gb)/(z+0.414*gb));
  phug(i)=exp(lnphug(i));
end

```

IV. CALCUL DE L'ENTHALPIE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE C_p ET L'ENTHALPIE DE RÉACTION $DELH(1)$ ET $DELH(2)$

IV.1 CALCUL DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE C_p

```

V= [1; t; t^2; t^3];
cpi = ccp * V;
cp = fi/F * cpi;
cp=0;
for i=1:nc
  cp=cp + xi(i) * cpi(i)';
end

```

IV.2 CALCUL DE L'ENTHALPIE DE RÉACTION DELH(1) ET DELH(2)

```

TT = [t-298; 1/2*(t^2-298^2); 1/3*(t^3-298^3); 1/4*(t^4-298^4)];
int(i)=0;
for i=1:7
    for j=1:4
        int(i)=int(i) + ccp(i,j)* TT(j);
    end
end
hformi= 10^3* [-26.42 -94.052 0 -57.798 -48.1 -17.889 0];
for i=1:7
    delhf (i) = hformi(i) + int(i);
end
for j=1 : 2
    delh(j)=0;
    for i = 1:7
        delh(j) =(delh(j)+(nu(i,j)*delhf(i)'));
    end
end
end

```

V. SOUS PROGRAMME DE CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE À TRAVERS LE LIT CATALYTIQUE

```

%*****
%vits : la vitesse en fut vide
%*****
vites = F * Mm/(a*rhom);          %m3(g)/(m2(r)h)
vites = vites /3600;             %m3(g)/(m2(r)s)%
% calcul du facteur de frottement frot
Re=dp*F*Mm/(vismhp*a);
tes=Re/(1-fvd);
%Eurgun (1952)
% if tes < 500 ;
    %csta=1.75;
    %cstb=150;
    %cstb=4.2* Re^(5/6);
%end;
csta=1.24;
cstb=368;
frot = (1-fvd)/fvd^3*(csta + cstb*(1-fvd)/Re);
hh=0.75; %deltaz=hh
dep=frot*rhom*(vites^2)/dp; %N/m2
dep=-0.987*10^-5*hh*dep      % atm

```

```

%*****
% L'équation d'EURGUN pour calculer le facteur de frottement en fonction de (Re)
%*****
%Tallmadge (1970)
%if tes < 10000 and test > 0.1
%Eurgun (1952)
% if tes < 500
% csta=1.75;
% cstb=150;
%elseif
%Heggs and Handly (1968)
%if tes < 5000 and test > 1000
% elseif
%Mc donald et al (1979)
% if tes < 10000
%csta=4; % particule rugueuse
%csta=1.8; %particule lisse
%cstb=180;
%Mehta and Hawdey (1969)
%if tes < 10000
%csta=1.75*(1+4/6*(dp/((1-fvd)*dt)));
%cstb=150*(csta/1.75)^2;
%end
%*****
% Intégration des équations de la phase fluide par la méthode RUNGE KUTTA -RK4
%*****
function yout = RungeKutta4 (f, a, b, alpha, N)
%This is a Runge-Kutta 4 algorithm for solving  $y' = f(t,y)$  over  $[a,b]$  with  $y(a)=\alpha$ .
%The output yout is the value of y at b.
%f is a function name
%a = initial point
%b = final point
%alpha = initial data,  $y(a)=\alpha$ 
%N = number of steps to be taken to integrate this.
% ALGORITHM
format long; % this sets accuracy to 14 digits
w(1,:) = alpha; % initialize y(t) at t=0
h = (b-a)/N; % define step size
t(1) = a; % initialize t=0

```

```

%for loop for each step
for i=1:1:N % as w and t are arrays, there can be zeroth entry. For this reason, I run
%this loop from i=1 to N instead of 0 to (N-1).
K1 = h*feval(f, t(i), w(i,:));
K2 = h*feval(f, t(i) + (h/2), w(i,:) + (K1)/2);
K3 = h*feval(f, t(i) + (h/2), w(i,:) + (K2)/2);
K4 = h*feval(f, t(i) + (h), w(i,:) + K3);
%Now we update w and t for the next step
w(i+1,:)= w(i,:) + (1/6)*(K1 + 2*K2 + 2*K3 + K4);
t(i+1)= t(i) + h;
end
%The values of w(i) and t(i) have been put into arrays of information. We need only plot the
corresponding entries to obtain our [t,y(t)] graph. There are entries in each array from i=0 to
%i=N.
plot(t,w,'b-')
yout=w(N+1);
relativeerror

```

CONCLUSION

CONCLUSION

A travers cette étude, nous avons montré par le biais de la modélisation et la simulation le comportement du réacteur de la synthèse du méthanol de l'unité d'ARZEW.

A partir de la simulation de ce réacteur on a pu déterminé le rapport optimal ($P_{CO_2}/P_{CO}=0.258$) pour une production maximale en méthanol. Il à été montré que l'enrichissement du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur en dioxyde de carbone n'est pas intéressant car le rapport P_{CO_2}/P_{CO} de l'unité d'ARZEW dépasse le rapport optimal.

Dans cette étude on a montré l'influence positive de l'enrichissement du gaz de synthèse en carbone (CO_2 et CO) car la fraction molaire du méthanol dépend d'une part du rapport P_{CO_2}/P_{CO} et d'autre part de la teneur en carbone présentée sous forme de dioxyde ou monoxyde de carbone.

Il est recommandé d'étudier l'influence d'injection du CO_2 dans le réacteur de reformage catalytique à la vapeur d'eau du méthane, comme il est intéressant de s'orienter vers une étude de l'influence de l'injection d' O_2 dans le même réacteur pour voir leurs influences sur le rendement en méthanol, cela nécessite la modélisation et la simulation du four du reformage pour pouvoir introduire les résultats de cette première simulation comme données dans la simulation du réacteur de synthèse

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHYQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Trambouze, "Réacteurs chimiques, Technologie, Ingénieur ENSCP" (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) de l'Institut Français du Pétrole (IFP-Solaize), 2000.
- [2] P. Trambouze, H. V. Landeghem, J.P. Wauquier "Les réacteurs chimiques conception/calcul/ mise en œuvre", Editions TECHNIP, 1984, Paris, France.
- [3] R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y. Portas : "Le méthanol, Réalité et perspective", (1987).
- [4] Disponible sur site web <http://www.methanex.com> , consulté le 17-06-2003.
- [5] Disponible sur site web <http://www.ttmethanol.com/methprocess.html>
- [6] A. Chauvel, G. Lefebvre, P. Leprince, "Petrochemical processes, technical and economic characteristics", T1, Edition Technip, (1989).
- [7] H I. de Lasa, IB. Dybkjaer, H. Topose, "Design of ammonia and methanol synthesis reactors" citer dans "chemical reactor design and technology", (1986).
- [8] S. Matar, L.F. Hatch "Chemistry of petrochemical processes", Editions Gulf publishing company, Houston, Texas, (1994).
- [9] I.R.H. Ross, "Catalyst preparation from art to science", thecnish hogeschool Twente, (1984).
- [10] Gilbert Froment .G "Chemical reactor analysis and design" 2nd Edition, (1990).
- [11] J. Villermaux, "Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement des réacteurs" 2^{ème} Edition TEC & DOC-Lavoisier, France, (1993).
- [12] Gilbert F. Froment, Hanns P. K. Hoffman, "Design of fixed-bed gas-solid catalytic reactor", cité dans J. J. Carberry, A. Varma, "Chemical Reaction and Reactor Engineering", Marcel Dekkar 1987.
- [13] A.A. Iordanidis, "Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors", University of Twente, (2002), disponible sur : www.tup.utwente.nl/catalogue/book/index.jsp/isbn .
- [14] IB. Dybkjaer, "Design of ammonia and methanol synthesis reactor". Paper presented at the NATO conference on chemical reactor design and thechnology, canada (1985).
- [15] J. Kjaer, "Computer methods in catalytic reactor calculations", Topsoe Haldor, Denmark, (1972).
- [16] L. J. Christiansen, "A computer enginnering system for development of catalytic process". Comp. And Chem. Eng. Volume 16, (1992).
- [17] J. B. Gros, R. Bugarel, "Etude comparative de modèles de réacteurs catalytiques à lit fixe", Chem. Eng. J.,13, 165, (1977).
- [18] G. Bantignies "Les réacteurs catalytiques a lit fixe v-Expérimentation à petite échelle chimie et industrie", Génie Chimique, Toulouse Vol.99, №10 mai (1994).
- [19] A. Rosovskii, Russ. Chem. Rev. 58, 41 (1989), cité dans [30].
- [20] Natta, G., in "catalysis " (P. H. Emmett, Ed), Vol. 3, p(349), Reinhold, New York, (1955).
- [21] H. Backemeier, P. R. Lavrer, and, W. Schroder, "Development and application of mathematical model of the methanol synthesis", Chem. Eng. Prog. Symp. Seer. 66 (98), 1, (1970).

- [22] Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., B. P., Bulko, J. B. and Kobylinski, T. P., *J. Cat.* 56, 407 (1979).
- [23] K. Klier, V. Chartikavanyj, R. G Herman, G. W, Simon, "Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂, the effect of carbon dioxide", *J. catal.*74, (1981).
- [24] P. Villa, P P. Forzatti, G. Buzzi-Ferraris, G. Garone and I. Pasquon, "Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen. I. Kinetics of the low pressure methanol synthesis", *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 24-12 (1985).
- [25] 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).
- [26] R.P.W.J. Struis, S. Stucki "Verification of menbrane reactor concept for the methanol synthesis", Elsevier, (2001).
- [27] 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)
- [28] A.Barreau, J.Vidal, and J. Mogensen "Isobaric heat capacity calculation of light hydrocarbons by means of equations of state" *revue de l'IFP* Vol 48, N°05, september-october (1993).
- [29] R. Raghu "Chemical process computations" ICI. Elsevier (1985).
- [30] Robert C. Reid, John M.Prausnits, Thomas K.Sherwood "The properties of gases and liquids" 3rd edition McGraw Hill (1977).
- [31] P. Trambouze, J. P. Euzen "Les réacteurs chimiques, de la conception à la mise en œuvre ", Editions TECHNIP, Paris, Institut Français du Pétrole, (2002).
- [32] L. Warren. McCabe, Julian. C. Smith and P. Harriott "Unit operations of chemical engineering" 5th Edition, McGraw Hill. Inc, (1993).
- [33] D. Schweich "Génie de la Réaction Chimique", Édition TEC & DOC, Paris, France, (2001).
- [34] L. K. Doraiswamy, M.M. Sharma, "Heterogeneous reactions : Analysis, examples and reactor", Wiley, (1984).
- [35] J. Vidal, "Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière" Edition Technip, (1997).
- [36] M. Gourgand, "Evaluation des performances des systèmes informatiques" univ de CLERMONT, 1980.
- [37] J. Grue, J.D. Bendtsen, "Synthesis and optimisation of a methanol process", 2003.
- [38] G. Ferschneider, P. Mege, "Numerical simulation of fixed bed catalytic reforming reactors hydrodynamics/chemical kinetics coupling", Vol 48 N°6, (1993).
- [39] T. Salmi, J. Warnar, "Modelling of catalytic packed bed reactors comparison of different diffusion models" *Computers. Chem. Eng.* vol 15 N°10 (1991).
- [40] Froment, G. F. and Bischoff, K. B., "Chemical Reaction Analysis and Design", John Wiley, (1979)

- [41] <http://www.math.rice.edu/dfield/other/rk4.m>
- [42] S.C. Chapra. C. Raymond "Numerical methods for engineers" 2nd Edition McGraw Hill, (1988).
- [43] M. L. Michelsen, "Application of semi implicit Runge Kutta methods for integration of ordinary and partial differential equations" Chem. Eng. J. 14, 107 (1977).
- [44] J. Villadsen, "Selected approximation methods for chemical engineering problems" Institutet for Kemiteknik, Lyngby, Denmark (1970).
- [45] N. B. Ferguson. A. Finlayson, Chem. Eng. J.,1, 327 (1970).
- [46] B. A. Finlayson, Chem. Eng. Sci., 26, 1081 (1971).
- [47] Z. Kopal, Numerical analysis, 2nd edition., Champan et Hall, London (1961).
- [48] I. Birnbaum, L. Lapidus, "Studies in approximation methods II", Initial value ordinary differential equations, Chem. Eng. Sci., 33, 427 (1978).
- [49] J.Villadsen, M. L. Michelsen, "Solution of differential equation models by polynomial approximation". Prentice-Hall, INC, (1979).
- [50] J.Villadsen, M. L. Michelsen, "Numerical methods in reaction engineering", cité dans J. J. Carberry, A. Varma, "Chemical Reaction and Reactor Engineering", Marcel Dekkar 1987
- [51] G. Rice Richard, D. Do Duong, "Applied mathematics and modeling for chemical engineers", Wiley, (1995).
- [52] B. Finlayson, " Nonlinear analysis in chemical engineering, Mc Graw Hill, (1980).
- [53] Sunggyu. L, Vetkav R. An, Irving. W, and Conroad J. K, "The roles of carbon dioxide in methanol synthesis" Fuel Science and Tology INTL, 7(8),(1989).

AUTRES REFERANCES

- [54] F.R. Howard, R.H. James "Chemical reactor design for process plants principles and techniques" volume 1, Editions Jhon Wiley and Sons, Inc, Canada, (1977).
- [55] W. F. Ramirez "Computational methods for process simulation", 2nd Edition Butterworth Heinemann, (1997).
- [56] P.Villa, P. Forzatt, G.B. Ferraris, G. Garone and I. Pasquon, "Synthesis of alcohols from carbon dioxide and hydrogen. 1. Kinetics of the low pressure methanol synthesis" Ind.Eng.Chem.Process, Vol. 24, N°1, (1985).
- [57] K. Klier, "Methanol synthesis, advances in catalysis" vol 31, (1982).
- [58] J. R. Hopper, J. M. Saleh, S. Waghchoure, S. C. Hegde, N., "Multi-phase and catalytic chemical reactors design simulation tool" Ramachandran, Lamar University, Beaumont. Disponible sur le site web : www.epa.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/Hopper.ppt.
- [59] Moukhlenov, "Principe de la technologie chimique", E. M., Moscou (1986)
- [60] <http://www.eng.buffalo.edu/Courses/ce561/Day29.pdf>
- [61] <http://www.eng.buffalo.edu/Courses/ce561/Day30.pdf>