

N° ordre...../FHC/UMBB/2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARRA
BOUMERDES**



Faculté des hydrocarbures et de la chimie

Département : Génie des procédés Chimiques

Laboratoire : Synthèse Pétrochimique

Mémoire de Master

Spécialité : Génie des procédés.

Option : Technologie de la pétrochimie

Calcul du réacteur de synthèse du méthanol Du complexe CP1/Z

Présentée par :

BELARBI ZOULEYKHA

Encadré par :

B.HAMADA

Année Universitaire : 2016/2017



Remerciements

Remerciements

*Louange tout d'abord au Bon Dieu qui ma donné la force pour
terminer ce modeste travail.*

*Toute mon infinie gratitude va à mon promoteur, B.HAMADA pour son
encadrement et ses conseils précieux.*

*Je remercie aussi l'ensemble des membres de jury qui m'ont fait l'honneur
d'accepter de juger mon travail.*

*Merci à tous les employés de l'unité méthanol qui nous ont accueillis avec
beaucoup de gentillesse et une bonne humeur.*

*Sans oublier de remercier l'ensemble des personnels de complexe
pétrochimieCP1/Z pour leurs encouragements.*

*Enfin je remercie mes parents et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à
l'élaboration de ce modeste travail qu'ils trouvent ici l'expression de notre
profonde gratitude et respect.*



Dédicace



J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail

*A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la
responsabilité....merci MÈRE.*

*A celui qui a été toujours la source d'inspiration
et de couragemerci PÈRE.*

*A mes frères et sœurs :senia ,fatima, fatiha ,malika
houria,lakhdar,benzayade.*

A ma grand-mère

Toute ma famille, mes oncles et tantes, mes cousins et mes cousines.

*A tous mes amis qui ont toujours été à mes côtés dans les bons
et mauvais moments. Surtout : djanette, fatima, nabila, samia,
saadia, chahinez,Abir,manel, amel,nadia,imane.*

A tous mes collègues de la promotion 2016-2017, 2^{ème}

Année master en pétrochimie

Tous ceux qui me connaissent de loin ou de près.

SOMMAIRE

I. Introduction Général	1
II. Partie Théorique	
Chapitre I : Généralités sur le méthanol	
I.1. Introduction	3
I.2. Le méthanol	3
I.2.1. Définition du méthanol	3
I.2.2. propriétés physique, chimique et thermodynamique de méthanol	4
I.2.3. Autres propriétés chimiques	5
I.3. Etapes de production de méthanol	6
I.3.1. prétraitement de la charge	7
I.3.2. Production gaz de synthèse	7
I. 3.3. Synthèse du méthanol	7
I.3.4. Purification de méthanol	8
I.3.5. Réactions secondaires	8
I.4. Industrie et la production du méthanol	8
I.4.1 La capacité de productions	09
I.4.2. Commerce international	10
I.5. Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol	11
I.5.1. Application chimiques et énergétiques	11
I.5.2. Méthanol comme matière première	14
I.5.3. Autres utilisations du méthanol	14
I.6. Transport et distribution	15
I.7. Stockage et manutention	15
I.8. Prévention de la contamination	15
I.9. Matériaux de construction	15
I.10. procédés de synthèse du méthanol	15
I.10.1. Procédé à haute pression	15
I.10.2. Procédé à basse pression	16
I.10.2.1. Procédé I.C.I.	16
I.10.2.2. procédés Lurgi	18
I.10.2.3. Procédé MGC	19
I.10.2.4. Procédé Ammonia -Casale	19
I.10.2.5. Procédé Haldor- Topsøe	20
I.10.2.6. procédé de synthèse en phase liquide	20
I.11. Source d'obtention du gaz de synthèse	22

Chapitre II : Thermodynamique de la synthèse du méthanol

II.1. Les aspects thermodynamique de la synthèse du méthanol.....	23
II.2. Influence de la température et la pression sur le rendement du méthanol	24
II.3. Méthodologie de calcul thermodynamique	25

Chapitre III : Cinétique de la synthèse de méthanol

III.1. Introduction.....	27
III.2. Cinétiques de la synthèse du méthanol	27
III.3. Les différents modèles cinétiques.....	27
III.3.1. Cinétique de Leonov et aL. (1973)	27
III.3.2. Cinétique de Kilier et aL. (1982)	28
III.3.3. Cinétique de Villa et aL. (1985)	29
III.3.4. Cinétique de Graaf et aL. (1988)	30
III.3.5. Cinétique de McNeil et aL. (1989)	31
III.3.6. Cinétique de sKrzypeK et aL. (1991)	32
III.3.7. Cinétique de Coteron et Hayhurst (1994)	33
III.3.8. Cinétique deVanden Bussche et Froment (1996)	35
III.3.9. Cinétique de Setne et Levec (2001)	38
III.3.10. Cinétique de Lim et al. (2009)	39

Chapitre IV : Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol

IV.1. Introduction	41
IV.2. Choix d'un catalyseur approprié.....	41
IV.3. Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol	41
IV.3.1. Catalyseurs employés à haute pression	41
IV.3.2. Catalyseurs employés à basse pression	42
IV.3.3. Catalyseurs à base de Zirconium	42
IV.3.4. Catalyseurs à base pd.....	44
IV.3.5. D'autres catalyseurs	44
IV.4. Le catalyseur de la synthèse du méthanol (ENIP ARZEW)	44
IV.5. Désactivation du catalyseur	45
IV.5.1. Les causes de la désactivation d'un catalyseur	46
IV.5.1.1. Effets de la température	46
IV.5.1.2. Effets de la réaction du gaz de synthèse	47

Chapitre V : Modélisation des réacteurs à lit fixe

V.1. Introduction	48
V.2. L'objectif de la modélisation des réacteurs	48
V.3. Principe généraux	49
V.3.1. Une modélisation physico-chimique	49
V3.2. Résolue numériquement	50

V.4. Définition du modèle mathématique	50
V.5. Classification des modèles mathématiques du réacteur à lit fixe	51
V.6. Le degré de sophistication d'un modèle	52
V.7. Les aspects à considérer durant la modélisation d'un réacteur à lit fixe	53
V.8. Critères de choix du modèle mathématique	53
V.9. Modélisation du réacteur de synthèse de méthanol	54
V.10. Procédure de résolution du modèle mathématique	57
V.10.1. Intégration des équations de la phase fluide.....	58
V.10.2. Intégration des équations de diffusion	58

Chapitre VI : Description du procédé de fabrication du méthanol

VI.1. Introduction	59
VI.2. Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné	59
VI.2.1. Section 100 : Détente et distribution du gaz naturel.....	61
VI.2.2. Section 200 : Four de réforming	62
VI.2.3. Section 300 : Refroidissement et récupération des condensats	64
VI.2.4. Section 400 : Compression du gaz de synthèse	66
VI.2.5. Section 500 : Synthèse du méthanol	67
VI.2.6. Section 600 : Distillation du méthanol brut.....	69
VI.2.7. Section 700 : Système de vapeur.....	72

VI. Partie calcul

Chapitre VII : Partie calcul

Le but de travail.....	75
VII.1. Bilan matière	76
VII.1.1 Introduction	76
VII.1.2. Cas design	77
VII.1.2.1. Bilan matière dans le cas design	77
VII.1.2.2. Calcul du débit de méthanol brut et raffiné	77
VII.1.2.3. Capacité de la production par jour de méthanol.....	78
VII.1.2.4. calcul de la composition à l'équilibre.....	78
VII.1.3. Cas réel.....	80
VII.1.3.1. Bilan matière dans le cas réel	80
VII.1.3.2. Calcul du débit de méthanol brut et raffiné	86
VII.1.3.3. Capacité de la production par jour de méthanol.....	85
VII.1.3.4. calcul de la composition à l'équilibre.....	85
VII.1.3.5. Temps de séjour.....	87
VII.1.3.6. Activité du catalyseur.....	87
VII.2. Bilan énergétique.	88
VII.2.1. Cas design.	88

VII.2.1.1. La chaleur de réaction Q_R	89
VII.2.1.2. Calcul de la chaleur sensible.	89
VII.2.1.3. la chaleur spécifique des produits et des réactifs.	89
VII.2.1.4. calcul de quantités de chaleur à l'entrée et la sortie du réacteur.	90
VII.2.2. Cas réel.....	91
VII.2.2.1. La chaleur de réaction Q_R	91
VII.2.2.2. Calcul de la chaleur sensible.	91
VII.2.2.3. la chaleur spécifique des produits et des réactifs.	91
VII.2.2.4. calcul de quantités de chaleur à l'entrée et la sortie du réacteur.	92
VII.3. Dimensionnement du réacteur.	94
VII.3.1. Calcul de la vitesse linéaire admissible.	95
VII.3.2. Calcul de la section transversale du réacteur.	95
VII.3.3. Calcul de la vitesse spatiale V_V	95
VII.3.4. Calcul la hauteur de l'espace remplie par le catalyseur.	95
VII.3.5. La hauteur du réacteur.	95
VII.3.6. Calcul du volume réactionnel V_R	96

V. partie Hygiène, santé et environnement

Chapitre VIII : Hygiène, santé et environnement

VIII.1. Introduction	97
VIII.2. Toxicité	98
VIII.2.1. Toxicité aiguë	98
VIII.2.2. Toxicité chronique	98
VIII.3. Hygiène et sécurité	98
VIII.3.1. Caractéristiques de l'exposition	98
VIII.3.2. Risques d'incendie	99
VIII.3.3. Mesures de protection	101
VIII.3.4. Premiers secours	102
VIII.4. Causes des accidents	103
VIII.5. Recommandations	103
VIII.6. Considérations environnementales	106
Conclusion générale	107

VI. Bibliographie	108
--------------------------------	------------

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur le méthanol

Tableau I.1 : Tableau d'identification du méthanol.....	4
Tableau I.2 : Propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques de méthanol	4
Tableau I.3 : Capacité annuelles de production en 2014	9
Tableau I.4: Principaux producteurs: en milliers de t de capacité annuelle de production, hors sociétés chinoises	10
Tableau I.5 : Répartition de la consommation, en 2014.....	13

Chapitre II : Thermodynamique de la synthèse du méthanol

Tableau II.1 : L'influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol ...	24
--	----

Chapitre III : Cinétique de la synthèse du méthanol

Tableau III.1 : Paramètre du modèle de la cinétique équilibré selon Graff et al.	31
Tableau III.2 : Paramètre du modèle de la cinétique équilibré selon sKrzype et al....	33
Tableau III.3 : Paramètre du modèle de la cinétique équilibré selon Coteron et Hayhurst ...	34
Tableau III.4 : Paramètre du modèle de la cinétique équilibré selon Vanden et Froment	37
Tableau III.5 : Paramètre du modèle de la cinétique équilibré selon Setinc et Levec.....	39

Chapitre V : Modélisation des réacteurs à lit fixe

Tableau V.1 : Classification des modèles mathématiques d'un réacteur à lit fixe ...	52
---	----

Chapitre VII : Partie calcul

Tableau VII.1 : Les fractions molaires et les débits des constituants dans le design	77
Tableau VII.2 : La composition à l'équilibre dans le cas design	80
Tableau VII.3 : Les analyses des gaz dans le cas réel	80
Tableau VII.4 : Les analyses du méthanol brut dans le cas réel	81
Tableau VII.5 : Composition du gaz sortie compresseur K401(FR402).....	81
Tableau VII.6 : Composition du gaz sortie compresseur K402 (FR403).....	82
Tableau VII.7 : Composition du gaz purge (FR501).....	83
Tableau VII.8 : Composition du gaz flash (FR502).	84
Tableau VII.9 : La composition du gaz d'hydrogène	84
Tableau VII.10 : La composition à l'équilibre Dans le cas réel.	87
Tableau VII.11 : Les enthalpies des constituants à l'entrée et la sortie du réacteur dans le cas design	88
Tableau VII.12 : La chaleur spécifiques des produits et réactifs dans le cas design.	89
Tableau VII.13 : Les enthalpies des constituants à l'entrée et la sortie du réacteur dans le cas réel ...	91
Tableau VII.14 : La chaleur spécifiques des produits et réactifs dans le cas réel....	92

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur le méthanol

Figure I.1 : Modèle moléculaire du méthanol	4
Figure I.2 : Le Méthanol	4
Figure I.3 : Schéma synoptique du processus de production de méthanol	6
Figure I.4 : Demande du méthanol par le secteur d'utilisation finale (2013)	11
Figure I.5 : Quelques débouchés de méthanol	12
Figure I.6 : Schéma synoptique des différents usages du méthanol en chimie organique ..	14
Figure I.7 : Schéma d'installation du procédé I.C.I	17
Figure I.8 : Système Lurgi	19
Figure I.9 : Boucle de synthèse Topsøe avec 3 étages de catalyse.....	20
Figure I.10 : Système en phase liquide	21
Figure I.11 : Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse.....	22

Chapitre II : Thermodynamique de la synthèse du méthanol

Figure I.1 : Influence de la température et de la pression sur le rendement en méthanol ...	25
---	----

Chapitre III : Cinétiques de la synthèse du méthanol

Figure III.1: Mécanisme réactionnel de synthèse de méthanol selon Vanden Bussche et Froment (1996).....	35
Figure III.2 : Schéma réactionnel des étapes élémentaires de la réaction de la synthèse de méthanol et la réaction inverse d'hydrolyse.....	36

Chapitre IV : Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol

Figure IV.1 : Processus de désactivation du catalyseur avec le temps	46
--	----

Chapitre V : Modélisation des réacteurs à lit fixe

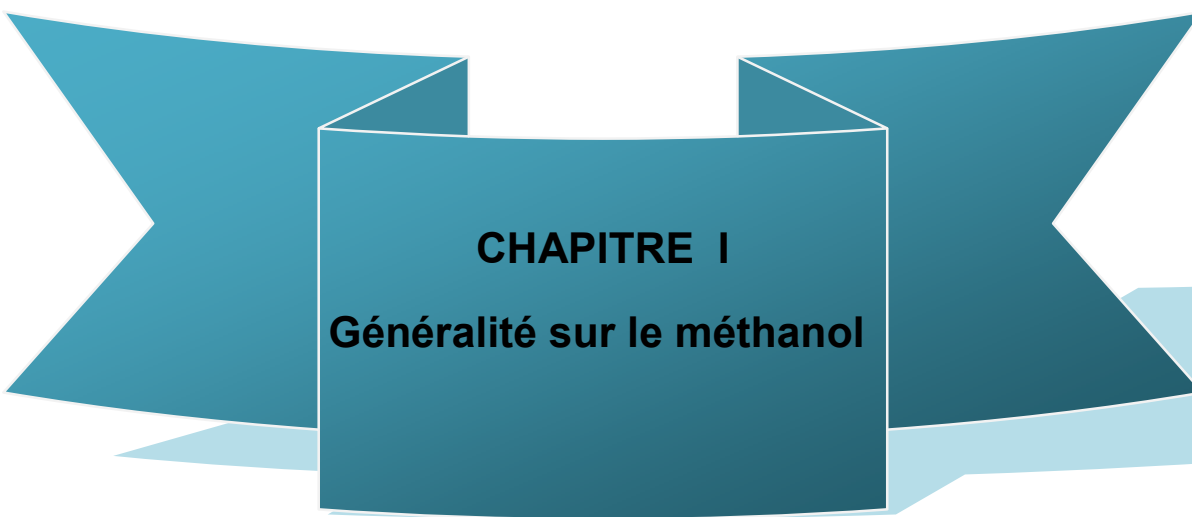
Figure V.1 : Modèle mathématique et apport fonctionnel.....	51
Figure V.2 : Aspect à considérer durant la modélisation du réacteur	53

Chapitre VI : Description du procédé de fabrication du méthanol

Figure VI.1 : Organigramme générale de processus méthanol.....	60
Figure VI.2 : Détente et distribution du gaz naturel (section 100)	62
Figure VI.3 : Four de reforming (section 200)	64
Figure VI.4 : Refroidissement et récupération des condensats (section 300)	66
Figure VI.5 : Compression du gaz de synthèse (section 400)	67
Figure VI.6 : Synthèse de méthanol (section 500).....	69
Figure VI.7 : Distillation du méthanol brut (section 600)	72
Figure VI.8 : Système vapeur (section 700)	73

A decorative red border shaped like a scroll, with a vertical section on the left and a horizontal section on the right, both featuring rounded ends and a small circular detail at the top right.

Partie théorique



CHAPITRE I

Généralité sur le méthanol

I.1. Introduction

Le méthanol. Ou l'alcool méthylique est à température ambiante un liquide clair, incolore, avec une faible odeur, [1]. 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 Diméthyltériphtalate 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 microbiologique 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 METANEX 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 [2].

I.2. Le Méthanol

I.2.1. Définition du méthanol

Le méthanol (ou alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois) est un composé chimique de formule : CH_3OH (souvent abrégé en MeOH). C'est le plus simple des alcools et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu dégoutante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. Il est utilisé principalement dans la fabrication du formol, HCHO et du méthyltertiobutyléther, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_3$, l'une des plus importantes matières premières organiques industrielles [2].

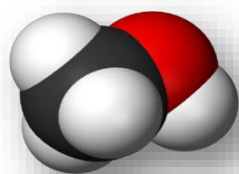


Figure I.1 : Modèle moléculaire du méthanol.

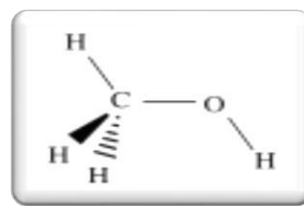


Figure I.2 : Méthanol.

Identification	
Nom IUPAC :	méthanol
Nom chimique :	alcool méthylique
Apparence :	liquide incolore, d'odeur caractéristique
Formule brute :	CH ₄ O
Masse molaire :	32,0419 g/mol
Synonymes :	carbinol, alcool de bois, naphte de bois, esprit de bois
Famille chimique :	Alcool
pKa :	15,2

Tableau I.1 : Tableau d'identification du méthanol.

I.2.2. Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol

Deux ensembles de valeurs, l'une en système international SI et l'autre en des unités optionnels, sont donnés pour la commodité de l'utilisateur [3].

Propriété	Valeur en SI	valeur Alternative
pooids moléculaire	32,042 kg /k mol	32,042 g/mol
densité de liquide (25°C, 1 atm)	786,4 kg/m ³	0,7864 g/ml
densité solide (110°C)	980 kg/m ³	0,980 g/ml en
Point de fusion (MP)	175,47 k	97,68°C
chaleur de fusion à MP	3.205 kj /mol	23,91cal/g
Température du point triple	175,6 k	97,6°C
pression de point Triple	0,108 Pa	8,08 ×104torr
Point d'ébullition (BP, 1 atm)	337,85 k	64,70°C
chaleur de vaporisation 25°C	37.43 kj /mol	0,2792 kcal/g
température critique	512,6 k	239,4°C
Pression critique	8,10 MPa	79,9 atm
volume critique	0,118 m ³ /kmol	118 ml /mol
densité critique	272 kg/m ³	0,272 g /ml
enthalpie de formation (25°C, 1 atm) vapeur	201.1 kj /mol	48,06 kcal /mol
enthalpie de formation (25°C, 1 atm) liq	239,0 kj /mol	57.13 kcal /mol
énergie libre de formation (25°C, 1 atm) vapeur	162.4 kj /mol	38,82 kcal /mol

énergie libre de formation (25°C, 1 atm) liq	166,8 kJ /mol	39,87 kcal /mol
l'entropie (25°C, 1 atm) Vapeur	239,7 J /mol /K	57,29 cal/mol /K
l'entropie (25°C, 1 atm) Liquide	127,2 J /mol /K	30,41 cal/mol /K
capacité de chauffage vapeur (25° C, 1atm)	43,89 J/mol /K	10,49 cal /mol /°C
capacité de chauffage liquide (25° C, 1atm)	81,17 J/mol /K	19,40 cal /mol /°C
capacité de chauffage solide (97,6°C, 0,0011torr)	49,25 J/mol /K	11,77 cal /mol /°C
pression de vapeur (25°C)	16,94 kPa	127,0 torrs
la tension de surface à l'air (25°C)	0,0223 N/m	22,3 dyn /cm
Indice de réfraction (25°C)	1,3265	-
susceptibilité magnétique (3°C)	-	0,63×10 ⁶ cgsm
la conductivité électrique (25°C)	1,5 x10 ⁷ (ohm-m)	1,5 ×10 ⁹ (ohm- cm)
la diffusivité thermique de liquide (25°C)	1,05x10 ⁷ m ² /s	1,05 x 10 ³ cm ² /s
coefficient de dilatation thermique (25°C)	0,001196	0,001196 °C
viscosité (25°C) vapeur	0,00961 mPa.s	0,00961 cP
viscosité (25°C) liquide	0,549 mPa.s	0,549 cP
la conductivité thermique (25°C) vapeur	0,0157 W /m /K	0,0000375 cal /s /cm
la conductivité thermique (25°C) liquide	0,203 W /m /K	0,000484 cal /s /cm
taux d'évaporation (acétate de n- butyle - 1)	2,1	—
la chaleur de combustion (25°C, 1 atm) vapeur	764,1 kJ /mol	5,699 kcal /g

Tableau I.2 : Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol.

I.2.3. Autres propriétés chimiques :

- Il est miscible à l'eau à toutes proportions ; il forme des mélanges azéotropiques avec de nombreux liquides (chloroforme, acétone, benzène, etc.).
- Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable.
- Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification).
- La mobilité de son groupement hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.
- Une oxydation brutale le transforme en dioxyde de carbone et eau alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde formique puis à l'acide formique.
- Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les

peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

- La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium.

I.3. 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 (figure I.3) suivant :

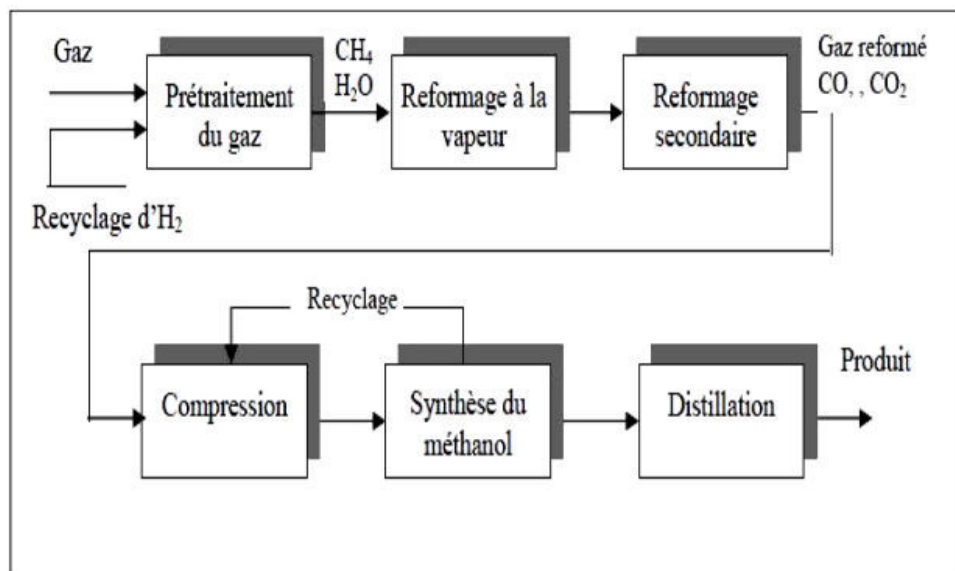


Figure I.3 : Schéma synoptique du processus de production de méthanol.

I.3.1. 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 procès, les impuretés existantes dans l'eau sont réduites à des quantités indétectables (partie par milliard) Ces impuretés peuvent conduire à mie réduction de l'efficacité de la chaleur et des endommages significatifs de la majorité des pièces des équipements.

I.3.2. Production gaz de synthèse

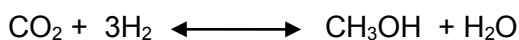
Le reformage à la vapeur est le processus qui transforme le méthane CH_4 et la vapeur d'eau en réactifs intermédiaires qui sont l'hydrogène, anhydride carbonique CO_2 et l'oxyde de carbone CO . Ce mélange est appelé également gaz de synthèse. Ce processus est réalisé dans un four de reformage où le méthane 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:



I.3.3. 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 froids (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.

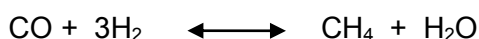
I.3.4. Purification de méthanol

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.

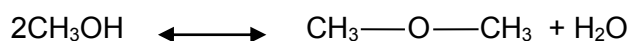
I.3.5. Réactions secondaires

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

- **Méthanation**



- **Formation du diméthyle éther**



I.4. Industrie et la production 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 métyltertobutylique. Il y a 18 usines de méthanol aux Etats-Unis et trois au Canada, qui au total ont une capacité de production de méthanol de plus de 10 millions de tonnes par an.

A pleine capacité, ces usines consommeraient environ 280 milliards de ft³ 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). Par conséquent, la demande de gaz a baissé considérablement dans cette industrie en 2001 [1].

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

I.4.1. La capacité de productions

Capacités annuelles de production, en 2014, exprimées en milliers de t/an. Monde : 109 838.

Chine	59 558	Malaisie	2 490
Arabie Saoudite	7 390	Venezuela	2370
Trinidad et Tobago	6 610	Etats-Unis	2365
Iran	5 144	Nouvelle Zélande	2200
Russie	4 118	Oman	2095

Tableau I.3 : Capacités annuelles de production, en 2014, exprimées en milliers

de t/an. Monde [4].

- En 2014, la production mondiale est de 72,607 millions de t dont 36,751 millions de t en Chine.
- 6,319 millions de t en Arabie Saoudite, 5,481 millions de t par Trinidad et Tobago, 3,289 millions de t en Russie.
- 3,183 millions de t en Iran, 2,326 millions de t aux Etats-Unis, 2,013 millions de t en Nouvelle Zélande.
- 1,751 million de t en Oman, 1,478 million de t en Malaisie.
- En 2014, la production de l'Union européenne est de 1,2 million de t dont 993 429 t en Allemagne.
- En dehors de la Chine, les principaux pays producteurs sont les plus importants pays producteurs de gaz naturel (Arabie Saoudite, Iran, Russie...). Depuis le développement de la production de gaz de schiste aux Etats-Unis, on assiste à un retour de la production dans ce pays avec diverses usines en construction ou qui redémarrent avec des capacités de production qui pourraient atteindre 4,85 millions de t en 2016.

I.4.2. Commerce international

Il a porté, en 2014, sur 24,2 millions de t.

- Principaux pays exportateurs, en 2014, en milliers de t :
 - Trinidad & Tobago : 5 525,
 - Arabie Saoudite : 4 377,
 - Iran : 2 800,
 - Nouvelle Zélande : 2 025,
 - Oman : 1 719,
 - Russie : 1 522.
- Principaux pays importateurs, en 2014, en milliers de t :
 - Europe : 5 797,
 - Etats-Unis : 4 858,
 - Chine : 4 332 à 38 % d'Iran, 17 % d'Arabie Saoudite, 14 % d'Oman, 9 % de Nouvelle Zélande,
 - Japon : 1 784,
 - Inde : 1 596,
 - Corée du Sud : 1 562.

Methanex (Canada), en 2016	8 000	Sabir (Arabie Saoudite)	3 070
Methanol Holdings (MHTM) (Trinidad)	4 100	Petronas (Malaisie)	2 490
Methanol Holdings (MHTM) (Trinidad)	3 400	Mitsubishi Gas Chemical (Japon)	2 000

Tableau I.4 : Principaux producteurs : en milliers de t de capacités annuelles de production, hors sociétés chinoises [4].

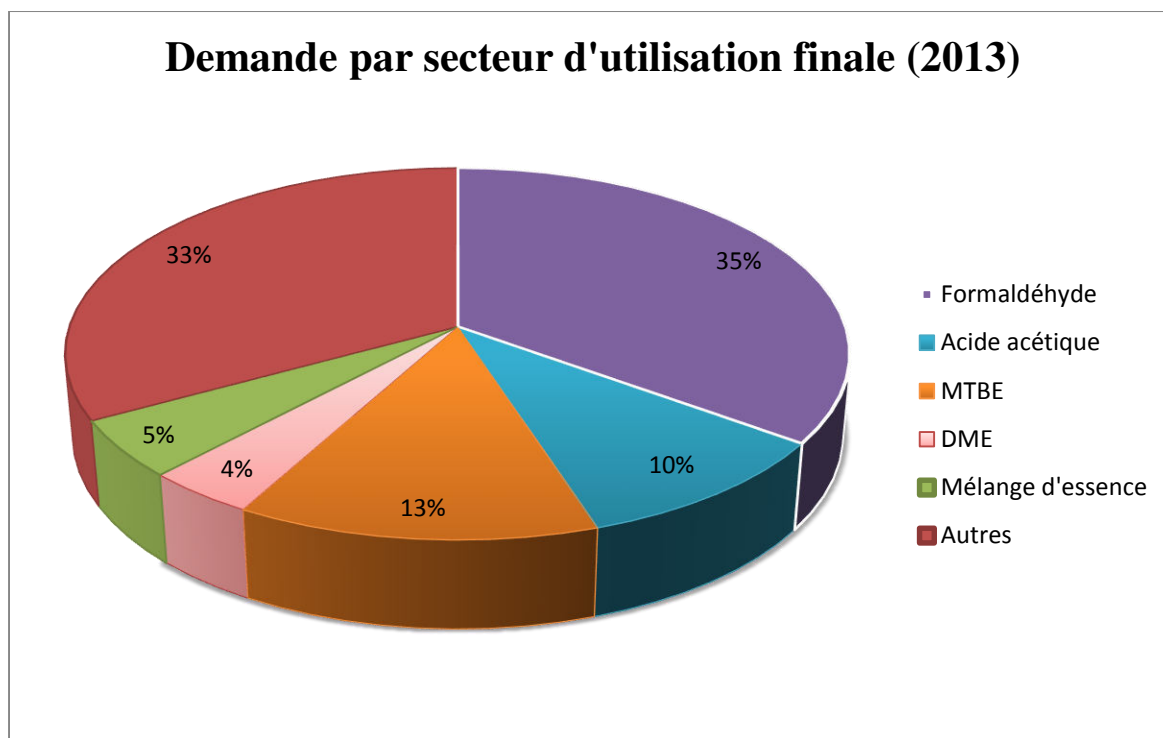


Figure I.4 : Demande du méthanol par le secteur d'utilisation finale (2013).

I.5. Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol

I.5.1. Applications chimiques et énergétiques

❖ Produit intermédiaire et combustible

Le méthanol est utilisé essentiellement dans la production de produits chimiques et comme combustible. Il est utilisé de plus en plus dans le traitement des eaux usées et dans la production du biodiesel. L'industrie des combustibles, avec principalement la production du méthytertiobutyléther (MTBE), lequel est mélangé à l'essence pour réduire le volume des émissions nocives des véhicules automobiles, constitue l'autre grand volet de la demande de méthanol. À une échelle plus réduite, le méthanol est utilisé comme combustible direct et comme combustible des piles.

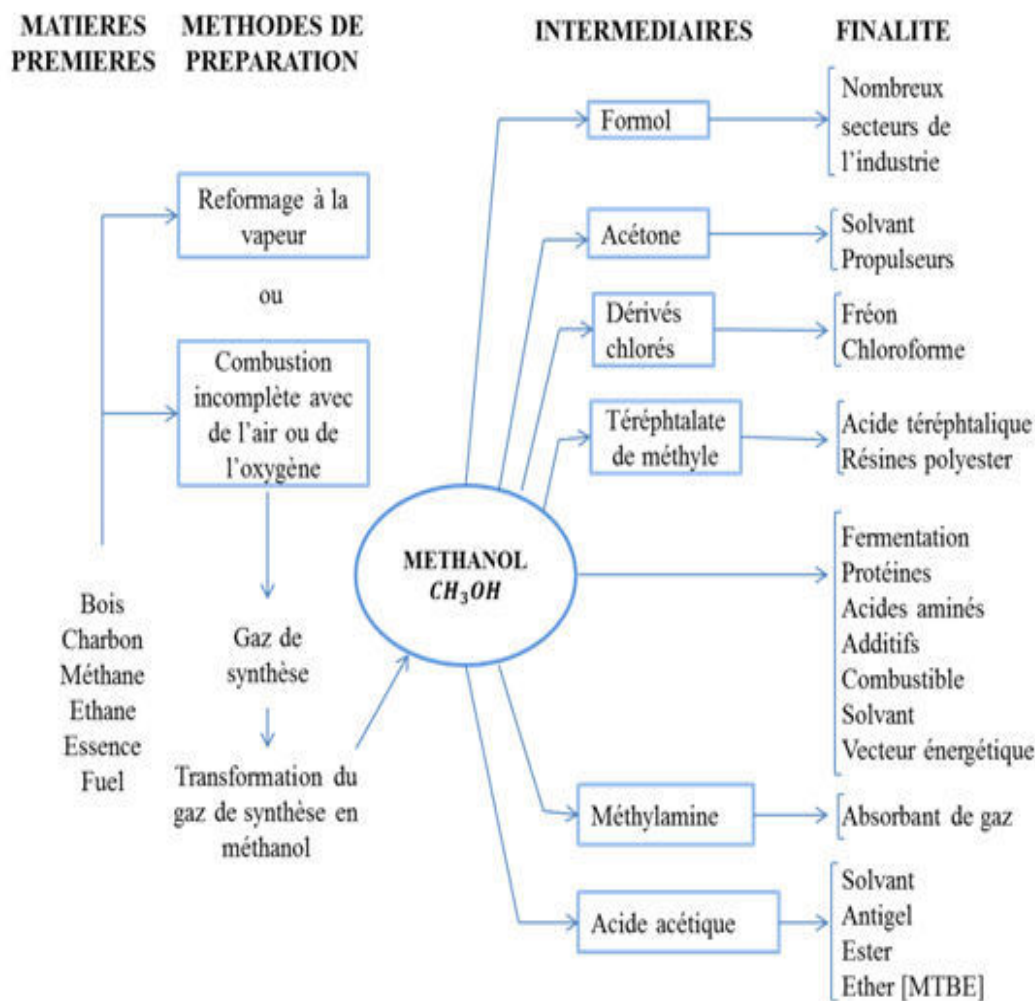


Figure I.5 : Quelques débouchés de méthanol.

❖ Applications dans les piles à combustible

Le méthanol est largement considéré comme un des combustibles les plus prometteurs pour les applications dans les piles à combustible mises au point actuellement pour les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables et les moyens de transport sur courtes distances comme les scooters de proximité. Plusieurs de ses propriétés font du méthanol une source idéale d'hydrogène pour les véhicules futurs à piles à combustible et un jour, sans doute, le méthanol sera une source d'énergie dans nos maisons.

❖ Traitement des eaux usées

Les eaux usées qui parviennent à une unité de traitement présentent généralement des niveaux élevés d'ammoniac. Un processus de dégradation bactérienne convertit cet ammoniac en nitrate. Ce nitrate est ensuite éliminé dans un processus de dénitrification mettant en œuvre un traitement chimique et une dégradation bactérienne. Le méthanol est

une simple molécule qui constitue une source de carbone idéale pour les bactéries utilisées dans la dénitrification. L'addition de méthanol servant d'accélérateur, les bactéries anaérobiques convertissent rapidement le nitrate (NO_3) en azote (N_2), un gaz totalement inoffensif qui est libéré dans l'atmosphère.

❖ Production de biodiesel

Le biodiesel est un carburant qui ne laisse pas de résidu de combustion et dont la fabrication se fait au départ de produits renouvelables non pétroliers comme :

- les huiles végétales dont l'huile de soja, de moutarde, de canola, de colza ou de palme
- les graisses animales dont les graisses de poulet, le suif ou les huiles de poissons.
- les huiles de cuisson usagées et les graisses de récupération des restaurants.

Le biodiesel est un ester obtenu par la réaction chimique de ces huiles et graisses avec un alcool, typiquement avec le méthanol. Bien qu'à peu près tous les alcools puissent être employés dans la réaction, c'est le méthanol qui est utilisé de préférence vu qu'il est relativement bon marché et qu'il permet une réaction très complète. Ce processus a pour nom transestérification. Le processus utilise un volume de méthanol pour une production de 10 volumes de biodiesel.

Durant ces dernières années, le méthanol est utilisé comme matière première pour la synthèse microbiologique de l'albumine

Consommation : dans le monde, en 2014 : 72,571 millions de tonnes

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

Tableau I.5 : Répartition de la consommation, en 2014 [4].

I.5.2. Méthanol comme matière première

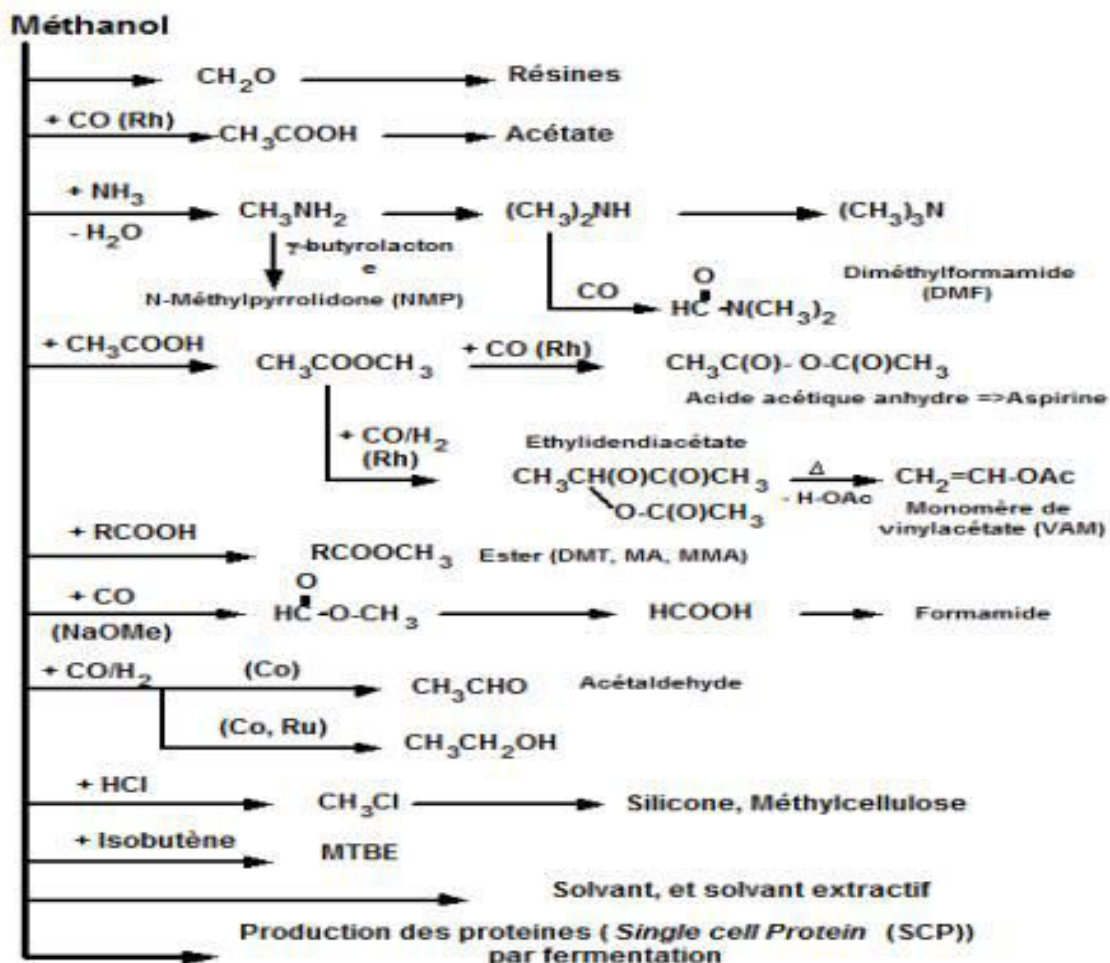


Figure I.6 : Schéma synoptique des différents usages du méthanol en chimie organique [1].

I.5.3. Autres utilisations du méthanol

Le méthanol est utilisé également dans les applications suivantes :

- cristallisation, précipitation et nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins ;
- précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène ;
- nettoyage et séchage des fractions de charbon pulvérisé ;
- décapage des peintures ;
- nettoyage en surface des métaux ;
- nettoyage des résines échangeuses d'ions ;
- suppression de l'humidité et des résines du bois ;
- agent d'extraction dans les industries pétrolières, chimiques et agro-alimentaires ;
- combustible pour réchauds à fondue ;
- combustible pour réchauds de camping et chalumeaux à gaz ;

- dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles ;
- antigel pour la déshydratation des pipelines.

I.6.Transport et distribution

À chaque étape de son transport et de sa distribution, le méthanol doit être stocké de manière sûre et manipulé de façon responsable afin de minimiser les risques pour les personnes et l'environnement et lui conservé ses qualités. Les modes de transport en vrac les plus communs du méthanol dans le monde sont : le transport par bateau, par barge, par chemin de fer, par camion et par pipeline.

I.7. Stockage et manutention

Des procédures et des systèmes complets de manutention du produit doivent avoir été mis en place à tous les points d'entreposage et de transfert.

I.8. Prévention de la contamination

Il est préférable d'utiliser des systèmes spécifiques pour les transferts ou l'entreposage du méthanol. Les systèmes non spécifiques doivent être nettoyés, purgés et soumis à analyse avant toute utilisation pour garantir l'intégrité du produit.

I.9. Matériaux de construction

Tant les matériaux que les méthodes de construction doivent être compatibles avec l'exploitation du méthanol. À des températures ambiantes, le méthanol ne corrode pas la plupart des métaux. Parmi les quelques exceptions, on peut citer le plomb, le magnésium et le platine. Le matériau de construction le plus utilisé est l'acier doux.

I.10.Procédés de synthèse du méthanol

Dans l'industrie, il existe deux procédés de fabrication du méthanol.

- procédé à haute pression
- procédé à basse pression

Ils diffèrent par le type de catalyseur utilisé et les conditions de déroulement du procédés.

I.10.1. Procédé à haute pression

Jusqu'à 1965 on n'utilisait que le procédé à haute pression avec des catalyseurs constitués principalement d'un mélange homogène d'oxyde de Chrome et de Zinc

ZnO/Cr₂O₃, 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.

I.10.2. Procédé à basse pression

La synthèse du méthanol a subi plusieurs changements depuis la fin des années 60, par l'introduction d'un catalyseur à base de Cuivre. Au moment où on ignore sa haute activité pour la synthèse du méthanol. Ce type de catalyseur a été décrit par Natta. 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 a empêché leur industrialisation jusqu'à l'amélioration de leur résistance ainsi la production d'un gaz de synthèse exempt 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 et dans des réacteurs verticaux dont la conception varie selon la société. Cette amélioration décisive s'est réalisée depuis 1970 par l'initiative d'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.

I.10.2.1. Procédé I.C.I

La première unité de synthèse des I.C.I a démarré en décembre 1966 et a opéré pendant 21 mois sans changement de catalyseur et sans grave difficulté. Commercialisé depuis 1970, le plus répandu, où les lits de catalyseur sont refroidis par injection de gaz de trempe au moyen de distributeurs en forme de losanges et à flux axial, il y a un grand nombre de distributeurs de gaz de refroidissement en parallèle (losanges) dans chaque couche de catalyseur (3 ou 4 couches par exemple).

Le procédé se déroule dans un réacteur adiabatique muni de quatre lits à une pression d'environ 50 -70 bars et une température de 250 ÷ 270°C avec refroidissement par injection du gaz de synthèse froid entre les lits de Catalyseur. La configuration du

réacteur a été fixée pour permettre un chargement rapide du catalyseur et une faible perte de charge. On a conçu un réacteur de grand diamètre avec des épaisseurs faibles de catalyseur (4,5 m de diamètre pour 500 t/j à 7 m pour 1500 t/j) et une hauteur totale assez faible.

Ce type de réacteurs adiabatiques peut être extrapolé directement jusqu'à des productions unitaires de 3000 t/j. La capacité maximale d'un réacteur est difficile à fixer, elle dépend surtout des limites de diamètre pour son transport car l'assemblage sur le site est trop onéreux. L'effet d'échelle joue toujours mais le coût supplémentaire d'installation de 2 réacteurs est modéré et peut être compensé par une plus grande souplesse de marche.

Les parois du réacteur sont en acier faiblement allié au carbone ou ses dérivées. Le gaz est comprimé avant d'être introduit dans le réacteur (les gaz recyclés sont à une pression inférieure de 5 bars à la pression de synthèse, ce qui nécessite un seul étage pour leur recompression dans le compresseur de recyclage avant leur mélange avec les gaz de synthèse neufs). Où il subira un refroidissement par le biais des losanges disposés parallèlement. A la sortie, les produits obtenus subissent un refroidissement suivi d'une épuration afin d'éliminer les produits indésirables et obtenir le méthanol pur. L'unité I.C.I. peut opérer convenablement entre 25 et 100 % de sa pleine capacité, grâce aux introductions indépendantes du gaz froid et du gaz préchauffé et à l'indépendance des circuits de vapeur [5].

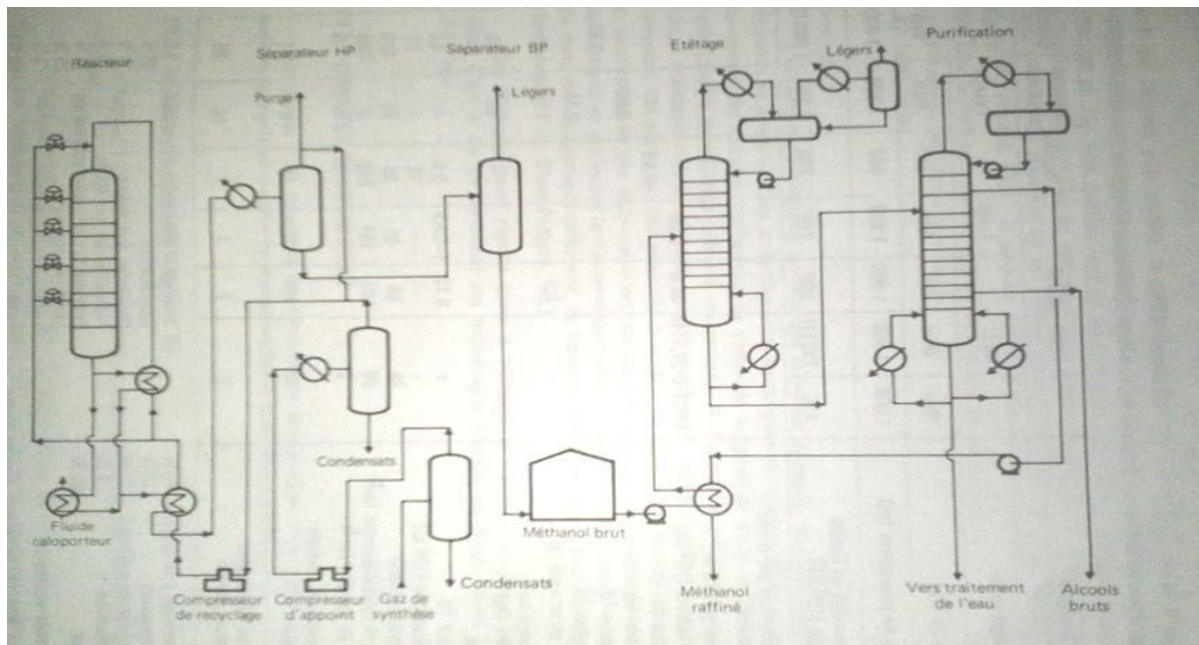


Figure I.7 : Schéma d'installation du procédé I.C.I.

I.10.2.2. Procédé Lurgi

Les premières unités de synthèse Lurgi ont été construites entre 1970 et 1972 et ont fonctionné correctement avec les matières de départ les plus variées (gaz – naphta – résidu pétrolier). Ce procédé est plus récent que celui d'I.C.I mais les paramètres de fonctionnement sont identiques.

Il se déroule à une température qui varie entre 240 et 265°C sous une pression de 40 à 55 bars dans un réacteur isotherme tubulaire, la chaleur dégagée au cours de la synthèse est éliminée lors du passage de l'eau de chaudière coté calandre.

Le gaz de synthèse subit un préchauffage avant son introduction dans les tubes du réacteur remplis de catalyseur, les tubes ont une longueur estimée d'environ 12 m. L'enveloppe est en acier ordinaire, mais les tubes ont besoin de résister à l'hydrogène et à la formation de fer carbonyle comme tous les réacteurs de synthèse de méthanol. La pression de vapeur en fonctionnement normal est de 40 bars.

Les unités Lurgi doivent être particulièrement :

- Souples, et peuvent fonctionner entre 15 et 100 pour cent de leur capacité nominale et l'augmentation de charge est très rapide, elle dépend de l'augmentation du débit de gaz de synthèse ;
- Faibles, car elles ont la configuration d'échangeurs avec un solide froid à l'intérieur des tubes et de l'eau ou de la vapeur autour, il n'y a pas de pièces en mouvement.

Le catalyseur peut durer 3 ou même 4 ans et son changement est assez rapide.

Du point de vue énergétique, un réacteur de Lurgi est optimisé pour la production de vapeur et s'intègre bien avec les fours de reforming. L'énergie de compression nécessite par une unité Lurgi est limitée car : Le rapport vapeur /C peut être faible (2,5 à 2.6) [5].

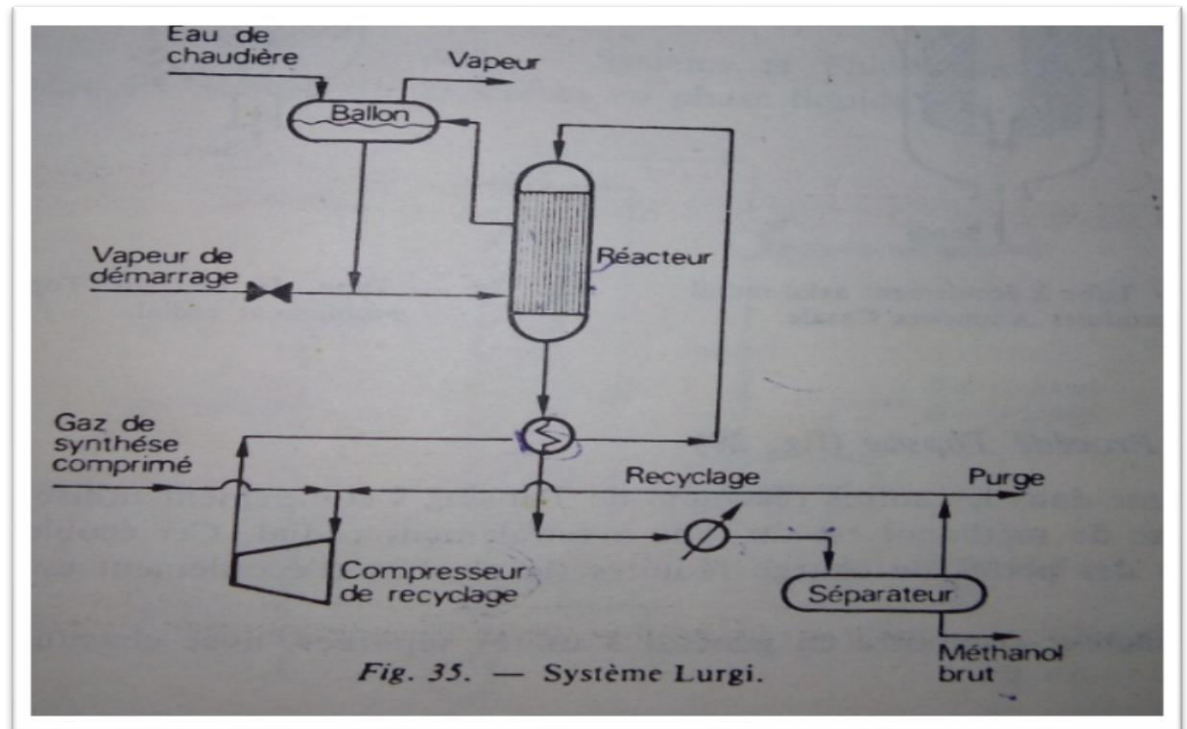


Figure I.8 : Système Lurgi.

I.10.2.3. Procédé MGC

A partir du gaz naturel, « Mitsubishi Gaz Chemical » a également développée un procédé de synthèse du méthanol basse pression. Le catalyseur est similaire à celui employé par les autres procédés c'est-à-dire à base de cuivre et de zinc mais avec une plus faible quantité de chrome. Le réacteur est de type tubulaire aux lits multiples.

La chaleur produite au cours de la réaction peut être éliminée par deux moyens:

- Soit par injection des gaz froids directement entre les lits catalytiques.
- Soit par circulation d'eau bouillante dans un réseau de tubes situés également entre les lits catalytiques pour produire de la vapeur.

I.10.2.4. Procédé Ammonia- Casale

Le procédé Ammonia Casale utilise un réacteur de synthèse à plusieurs étages de catalyseur ; les couches de catalyseurs forment des ensembles modulaires qui peuvent être rapidement changés. L'écoulement des gaz est réalisé pour assurer le minimum de perte de charge et une utilisation optimale du volume de catalyseur. Cet écoulement est d'abord axial, puis radial, enfin axial. Les parois de chacune des couches de catalyseur sont perforées de façon à optimiser la distribution des gaz. L'évacuation de la chaleur de la réaction est réalisée grâce à un générateur de vapeur. Ce type de réacteur s'appliquerait de préférence aux installations de grande capacité, de débit élevé de gaz avec de faibles pertes de charge [5].

I.10.2.5. Procédé Haldor-Topsøe

Comme dans les autres réacteurs de Topsøe, l'équipement utilisé pour la synthèse du méthanol est du type à des pertes de charges réduites (le chemin d'écoulement est plus court). Le réacteur comporte en générale 3 unités séparés, avec chacune une couronne de catalyseur, le gaz froid monte le long de la paroi externe et la refroidit, il traverse les couches de catalyseur et descend axialement par un tube central.

Le refroidissement s'effectue entre 2 unités successives, par préchauffage de l'eau de chaudière ou génération de vapeur utilisée ensuite dans la distillation finale du méthanol. Topsøe utilise ses propres catalyseurs sous forme de pellets de petite taille et très réactifs.

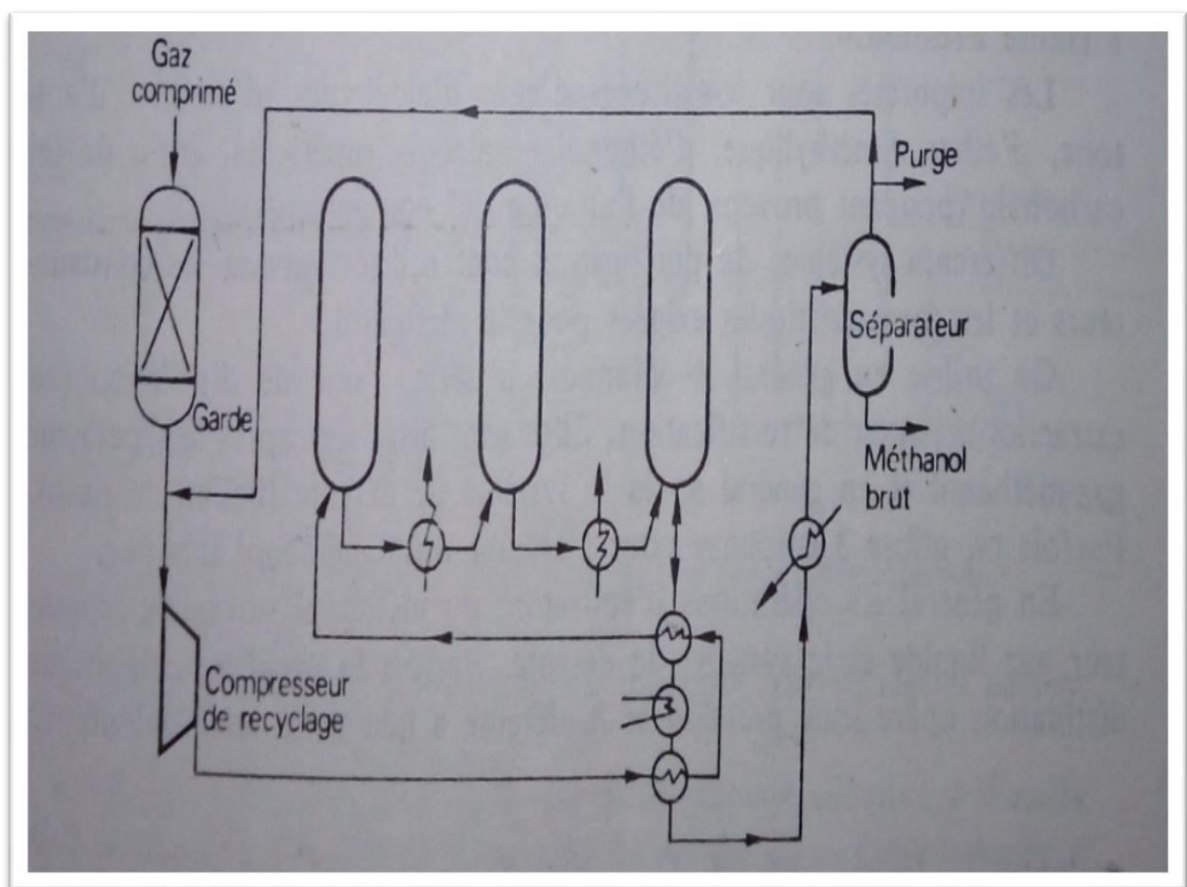


Figure I.9 : Boucle de synthèse Topsøe avec 3 étages de catalyse [5].

I.10.2.6. Procédé de synthèse en phase liquide

Plusieurs groupes (chem – systems et Fluor aux Etats – Unis par exemple) .Il vise le gaz de synthèse riche en CO, ce procédé est caractérisé par une conversion relativement élevée et se distingue par le fait de ne pas réutiliser le gaz de synthèse non-réagi (pas de recyclage).

Le catalyseur employé est à base de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, en grains de taille 1 à 4 mm, mis en fluidisation soit en poudre et le catalyseur mis en suspension forme un lit circulant. À une température variant de 230-260°C et une pression de 50 à 100 atm, le réacteur utilisé est un réacteur à entrainement de liquide ou les fines particules de catalyseur sont en suspension dans une huile inerte à haute température d'ébullition. L'intérêt d'un tel procédé serait lié à l'emploi de gaz provenant de la gazéification du charbon, riches en oxydes de carbone. Il permettrait :

- d'obtenir des teneurs en méthanol plus élevées à la sortie du réacteur (taux de conversion plus important) ;
- de limiter les investissements avec une technologie plus simple du réacteur (un seul lit de catalyseur et pas de refroidissements intermédiaires) ;
- de réaliser des températures de réaction plus régulières et homogènes, une meilleure sélectivité de la réaction ;
- d'éviter la phase de conversion de l'oxyde de carbone.

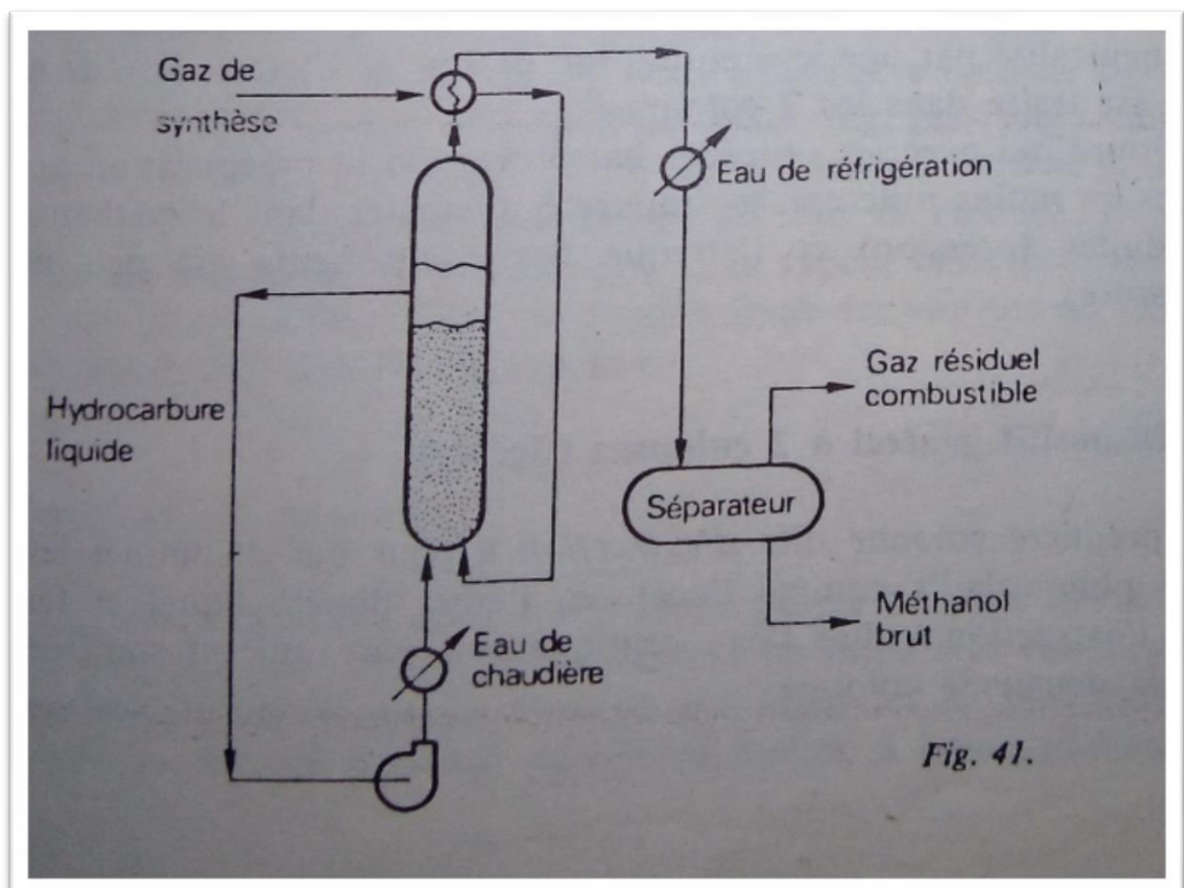


Figure I.10 : Système en phase liquide.

I.11. 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 gazéification ;
- ❖ 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.

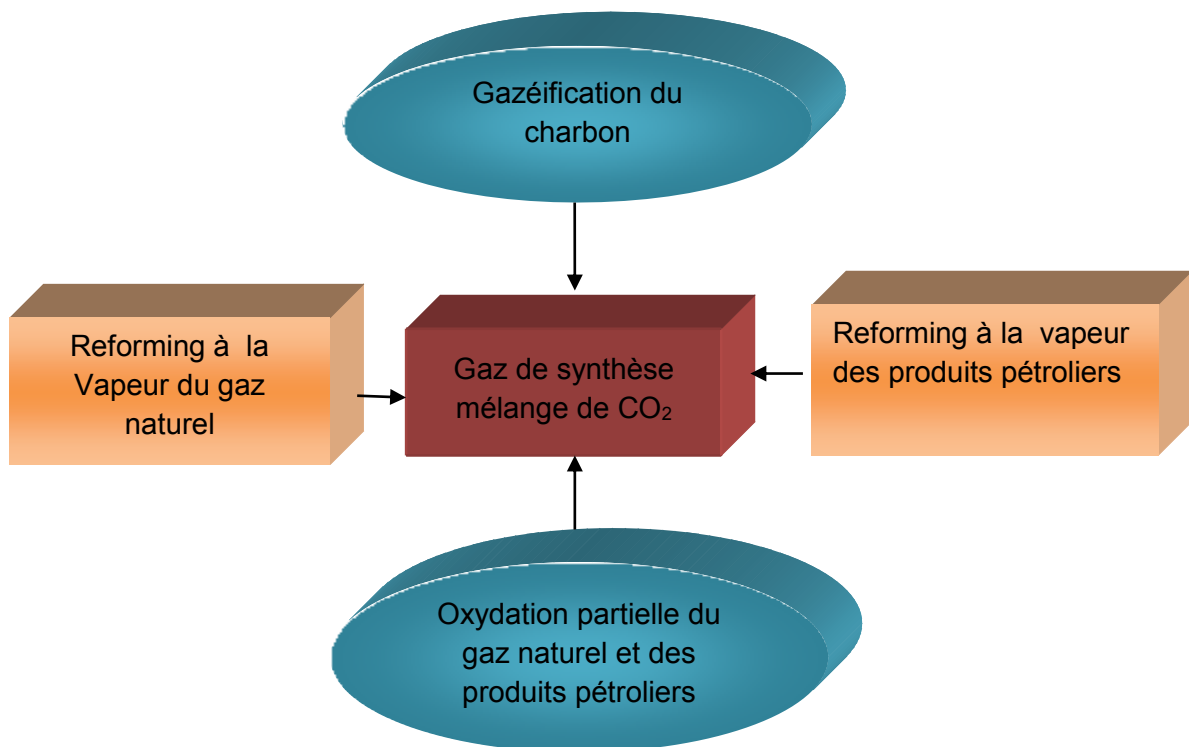
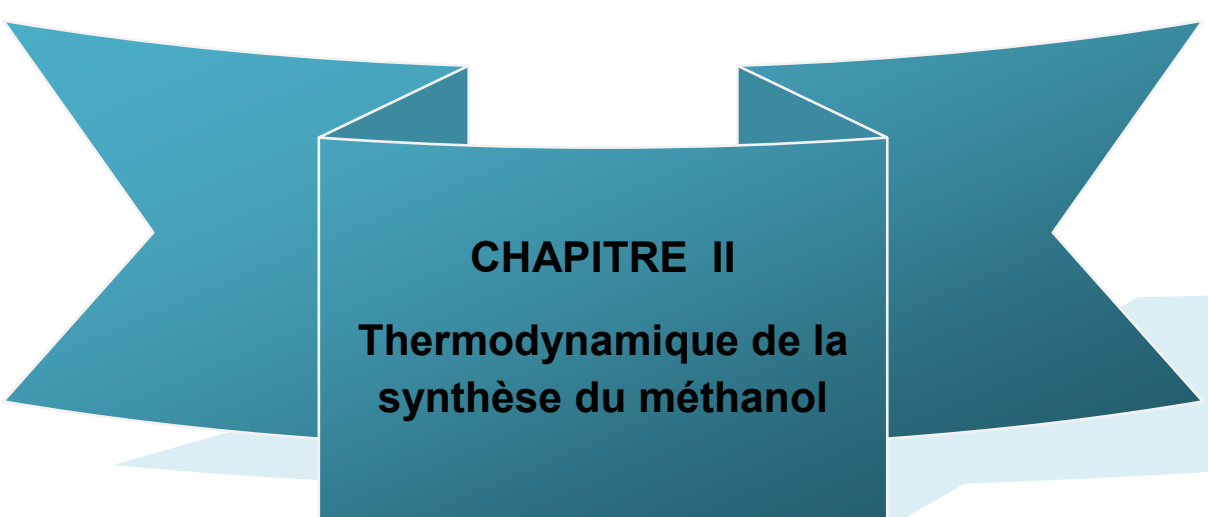


Figure I.11 : Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse [6].



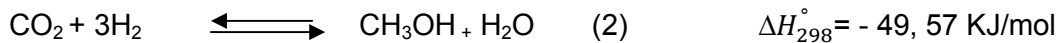
CHAPITRE II

Thermodynamique de la synthèse du méthanol

II.1. Les aspects thermodynamique de la synthèse du méthanol

La réaction d'obtention du méthanol à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$ est l'un des exemples les plus caractéristiques de l'hydrogénation du CO avec conservation de la liaison C-O, elle se déroule avec dégagement de chaleur et diminution de volume [7].

Les deux principales réactions intervenant dans la synthèse du méthanol c'est-à-dire :



Sont exothermiques et endentropiques et s'accompagnent d'une diminution du nombre de moles. Donc d'un point de vue thermodynamique, il faudra travailler à des températures basses et des pressions élevées.

La seconde peut être considérée comme la résultante de la transformation (1) et de la réaction inverse de la conversion à la vapeur de l'oxyde de carbone :



De sorte que la réaction (1) constitue l'étape fondamentale, pour laquelle on a :

$$\Delta H_T^\circ = -74635 - 63,98T + 32,61T^2 + 8,53 \cdot 10^{-6} T^3 - 7,7 \cdot 10^{-9} T^4 \quad (*) \quad [2].$$

Pour calculer, la production de méthanol à l'équilibre thermodynamique, selon les conditions de température et de pression, on peut faire appel aux expressions de la constante d'équilibre K_P en fonction de ces paramètres.

-A des relations telles que :

$$\text{Log } K_{P(1)} = \frac{8980}{T} - 7,697 \text{ Log}_n T + 22,697 + 3,922 \cdot 10^{-3} T + 0,514 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (*) \quad [2].$$

Et :

$$\text{Log } K_{P(3)} = \frac{4764}{T} - 1,945 \text{ Log}_n T + 5,102 + 5,630 \cdot 10^{-3} T - 2,170 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (*) \quad [2].$$

(*) : D'après P. Boucot (I.F.P)

- A La définition même de cette constante, soit :

$$K_{P(1)} = \left(\frac{N_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot N_T^2}{N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2 \cdot P^2} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^2} \right)$$

$$K_{P(3)} = \left(\frac{N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{CO}_2} \cdot N_{\text{H}_2}} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{CO}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{H}_2}} \right)$$

Avec :

N_i : moles de produit i dans le mélange ;

N_T : nombre totale de moles ;

γ_i : Coefficient d'activité ou de fugacité du produit i [2].

II.2. Influence de la température et la pression sur le rendement η du méthanol:

On remarque que l'augmentation de la pression influe positivement sur le rendement, Au contraire, l'augmentation de la température influe négativement sur le rendement.

P, Mpa		Teneur en méthanol en phase vapeur, % vol à T °C.					
		240	280	300	340	380	400
1	5	26,0	13,9	8,7	2,9	0,9	0,6
2	10	31,7	25,7	20,4	9,9	3,9	2,4
3	15	32,8	30,1	27,0	17,3	8,8	5,6
4	20	33,1	31,8	30,1	23,0	13,3	9,9
5	30	33,3	32,8	32,1	28,6	21,4	17,0

Le tableau II.1 : Représente l'influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol [7].

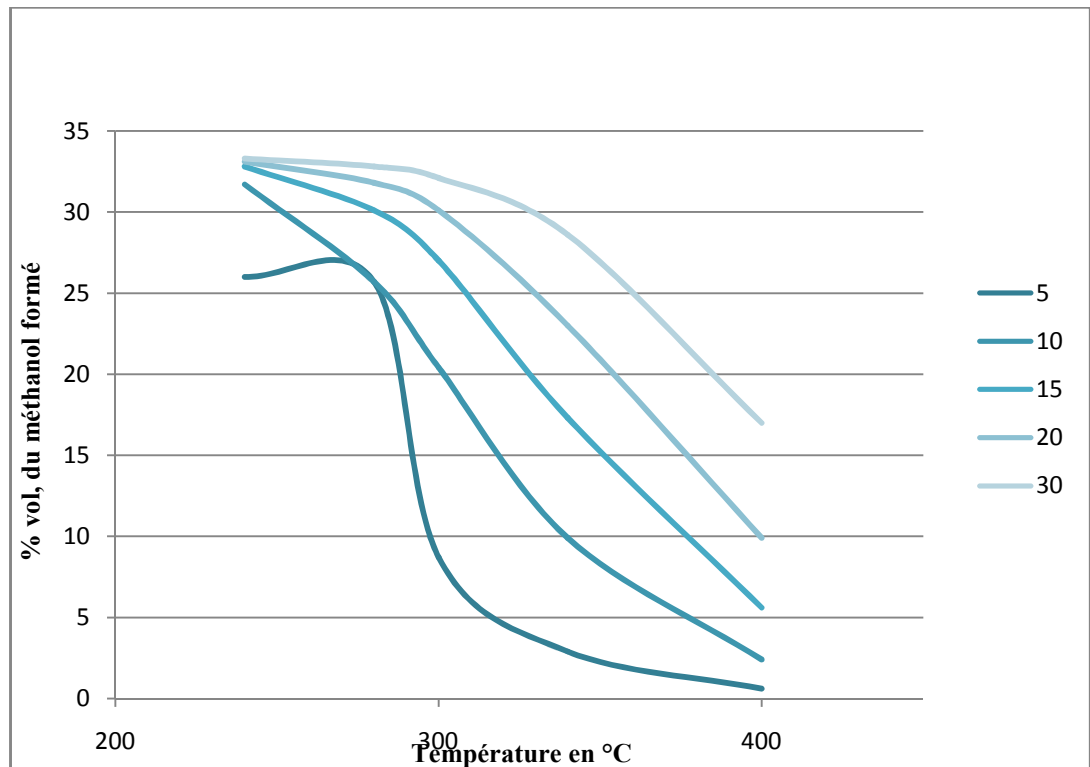


Figure II.1: Influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol.

II.2. Méthodologie de calcul thermodynamique

Pour le calcul de changement de l'enthalpie ΔH , on doit calculer ΔH°_{298} :

$$\Delta H^\circ_{298}(1\text{bar}) = \sum_i v_i \Delta H^\circ_{f,i}(1\text{bar et } 298\text{K})$$

$\Delta H^\circ_{f,i}$: L'enthalpie standard de formation.

Connaissant ΔH°_{298} on le substitue dans l'équation suivante pour trouver la valeur de ΔH_0 :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H_0 + \Delta \alpha T + \frac{\Delta \beta T^2}{2} + \frac{\Delta \gamma T^3}{3}$$

ΔH_0 : Constante d'intégration (J).

α, β, γ : constante de capacités de chaleur donnée par hand book.

T : Température.

Connaissant ΔH_0 on peut calculer ΔH°_T à n'importe quelle température. De même pour le calcul d'énergie libre de Gibbs ΔG°_T , en calculant premièrement ΔG°_{298} par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ_{298}(1\text{bar}) = \sum_i v_i \Delta G^\circ_{f,i}(1\text{bar et } 298\text{K})$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta \alpha T \ln T - \frac{\Delta \beta T^2}{2} - \frac{\Delta \gamma T^3}{6} - IRT$$

Ou :

ΔG_T^0 : Changement d'énergie libre standard de Gibbs (j).

I : constante d'intégration (mole).

R : La constante de gaz idéal (8,314J/mol.K).

La valeur pour IR a été calculée. Après que la évaluer ΔG_T^0 à toute température. Les changements exigent seulement la stœchiométrie de réaction, et la température ambiante en tant que entrée.

CHAPITRE III
**Cinétiques de la synthèse
de méthanol**

III.1. Introduction

Connaissant la teneur maximum en méthanol (c'est – à – dire à l'équilibre) dans les gaz à la sortie du réacteur, il faut calculer la vitesse de réaction .Elle dépend des conditions à l'entrée et l'activité sélective du catalyseur. La réaction souhaitée se produit essentiellement à la surface des catalyseurs et la vitesse de réaction dépend des vitesses d'absorption de H₂ et CO et de desorption du méthanol. Plusieurs équations cinétiques ont été proposées en tenant compte ou pas de l'influence mutuelle de CO et CO₂ lors de la synthèse du méthanol sur des catalyseurs à base de Cuivre.

III.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 Cu/Zn/Al₂O₃. Des données expérimentales obtenues à partir des installations fonctionnant à des températures de 180 à 280 et de 15 à 80 bars, sont plus tard utilisées pour l'évaluation des paramètres dans le modèle proposé.

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 CO₂ et de CO ainsi que la réaction d'hydrolyse (RWGS), selon les réactions suivantes :



III.3. Les différents modèles cinétiques

III.3.1. Cinétique de Leonov et al. (1973)

Leonov et al. (1973) ont été les premiers à modéliser la cinétique de synthèse de méthanol sur un catalyseur Cu/Zn/Al₂O₃ leur modèle a également supposé que le CO est la source du carbone du méthanol et n'ont pas expliqué l'influence du CO₂ dans

$$\text{l'alimentation [8]. } r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \left(\frac{P_{\text{CO}}^{0,5} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,66}} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,34}}{P_{\text{CO}}^{0,5} P_{\text{H}_2} K_2^*} \right) \quad (\text{III. 4})$$

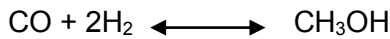
Où r_{CH_3OH} : Vitesse de la réaction d'obtention du méthanol(mol/Kg_{cat}sec)

P_i : pression partielle

K^* : Constante de vitesse de réaction

❖ Conditions opératoires utilisées par Lenove et al. (1973)

- Réactions



- Type de réacteur : Adiabatique
- Catalyseur : CuO - ZnO - Al₂O₃
- T [K] : 498 -523
- P [bar] : 40- 56

III.3.2. Cinétique de Klier et al. (1982)

Klier et al. (1982) 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 PCO/PCO_2 , à des conditions fixes de pression totale et de concentration d'hydrogénation a indiqué un maximum dans la vitesse de synthèse. Ils ont justifié la diminution de la vitesse à un rapport PCO/PCO_2 faible et 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 PCO/PCO_2 à travers le mécanisme oxydoréduction, dont lequel l'équilibre est caractérisé par la constante K_{red} . Ils ont supposé une adsorption compétitive entre le CO_2 et le CO ou l' H_2 , et ils ont quantifié l'hydrogénation directe de CO_2 par l'ajout d'un terme empirique. Ceci a mené à l'équation suivante [8].

$$r_1 = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_{redox}^{eq}} \right)^{-3} \left(\frac{K_{CO} K_{H_2}^2 (P_{CO} P_{H_2}^2 - (P_{CH_3OH} / K_1^{eq}))}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \right) \quad (III. 5)$$

$$r_2 = k_2 \left(P_{CO_2} \frac{1}{K_2^{eq}} \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \right) \quad (III. 6)$$

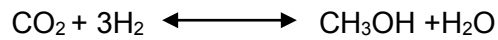
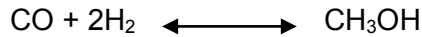
Où K_1^{eq} : Constante d'équilibre de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone.

K_2^{eq} : Constante d'équilibre de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

K_{CO} , K_{CO_2} , K_{H_2} : Sont des constantes de désorption et adsorption.

❖ Conditions opératoires utilisées par Klier et al. (1982)

• Réactions :



- Catalyseur : CuO-ZnO
- T [K] : 498 – 523
- P [bar] : 75
- Flux (mol %) : CO: 0-30, CO₂ : 0–30, H₂ : 70
- Type de réacteur : Adiabatique

III.3.3. Cinétique de Villa et al. (1985)

Villa et al. 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. Ils ont proposé la cinétique suivante [8].

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{f_{\text{CO}}f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_2^*}{(A + Bf_{\text{CO}} + Cf_{\text{H}_2} + Gf_{\text{CO}_2})^3} \quad (\text{III. 7})$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{f_{\text{CO}_2}f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}}f_{\text{H}_2\text{O}}K_3^*}{M^2} \quad (\text{III. 8})$$

Où f_i : La fugacité du composant i

A, B, C : sont des constantes estimées.

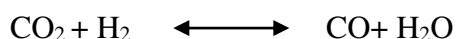
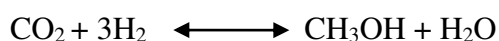
G : Débit volumique (m³/sec).

M : Débit massique (Kg/sec).

r_{RWGS} : Vitesse de la réaction d'hydrolyse (mol /Kg_{cat} sec).

❖ Conditions opératoires utilisées par Villa et al. (1985)

• Réactions :



- Catalyseur : CuO - ZnO - Al₂O₃

- **Type de réacteur :** Adiabatique

III.3.4. Cinétique de Graaf et al. (1988)

Graaf et al. (1988) ont considéré les trois réactions d'hydrogénation de CO et de CO₂ en plus de la réaction d'hydrolyse par le travail d'Herman et al. (1982) ils ont proposé un mécanisme sur deux sites distincts, adsorbant le CO et le CO₂ sur le premier site et l'hydrogène et l'eau sur le deuxième site. La formation du méthanol à partir de CO et CO₂ se produit par hydrogénation successive, plus la réaction d'hydrolyse qui se déroule séparément. Ils ont supposé que les phénomènes d'adsorption et 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 a permis de sélectionner l'ensemble d'équations finales suivant [8].

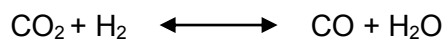
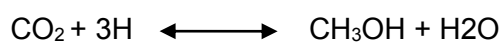
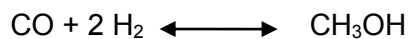
$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO} (C_{CO} C_{H_2}^{3/2} - (C_{CH_3OH} / C_{H_2}^{1/2} K_1^{eq}))}{(1 + K_{CO} C_{CO} + K_{CO_2}) (C_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) C_{H_2O})} \quad (III. 9)$$

$$r_{H_2O} = \frac{k_2 K_{CO_2} (C_{CO_2} C_{H_2} - (C_{H_2O} C_{CO} / K_2^{eq}))}{(1 + K_{CO} C_{CO} + K_{CO_2}) (C_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) C_{H_2O})} \quad (III. 10)$$

$$r_{CH_3OH}^* = \frac{k_3 K_{CO_2} (C_{CO_2} C_{H_2}^{3/2} - (C_{CH_3OH} C_{H_2O} / C_{H_2}^{3/2} K_3^{eq}))}{(1 + K_{CO} C_{CO} + K_{CO_2}) (C_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) C_{H_2O})} \quad (III. 11)$$

❖ Conditions opératoires utilisées par Graff et al. (1988)

• Réactions



- **Catalyseur :** CuO-ZnO-Al₂O₃
- **Flux [mol %] :** CO : 0-22, CO₂ : 2.1-26.1, H₂ : 67.4-90
- **T [K] :** 483 – 518
- **P [bar] :** 15- 50
- **Type de réacteur :** Tubulaire.

Tableau III.1 : Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Graff et al.

	A	B
k_1	1,660e5	-93925
k_2	7,210 e17	-215130
k_3	8,520 e-1	43425
K_{CO}	9,010 e-12	92138
K_{CO_2}	3,150 e-5	34053
$K_{H_2O}/K_{H_2}^{1/2}$	2,710 e-12	103030
K_1^{eq}	2,391 e-13	98388
K_2^{eq}	1,068 e2	-39683
K_3^{eq}	2,554 e-11	58705

III.3.5. Cinétique de McNeil et al. (1989)

McNeil et al. (1989) ont utilisé un réacteur pour examiner la cinétique de synthèse de méthanol sur une vaste gamme de rapports $H_2/CO/CO_2$ sur un catalyseur à base de $Cu/Zn/Al_2O_3$. Ce modèle prend en considération tant monoxyde de carbone que réactions d'hydrogénation de dioxyde de carbone. Il inclut aussi le rôle de dioxyde de carbone comme un inhibiteur de production de méthanol. Dans le développement du modèle cinétique, les suppositions suivantes ont été faites :

- 1- Adsorption dissociative de la molécule d'hydrogène.
- 2- Le nombre des sites qui contiennent des molécules hydrogènes est constant.

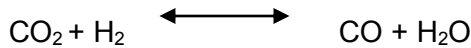
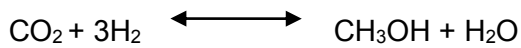
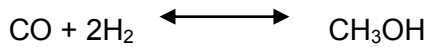
3- L'Hydrogène est adsorbé sur ZnO tandis que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont adsorbés sur le cuivre, où CO_2 est adsorbé sur $Cu+I$ sites et CO est adsorbée sur $Cu +II$ sites [8]. McNeil et al ont proposé la cinétique suivante : (III. 12)

$$r = \frac{k_f' K_{CH} K_{H_2}^2 K_H^2 K_{CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{eq})}{K_{CH} K_{H_2}^{3/2} K_H^{3/2} K_{CO} P_{CO} P_{H_2}^{3/2} + k_{CO_2} P_{CO_2} K_{H_2}' P_{H_2}}$$

$$+ \frac{k'' K_{H_2} K_H K_{CO_2} K_{CHCO_2} [P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{eq}'' P_{H_2}^2]}{K_{H_2}^{1/2} K_H^{1/2} K_{CO_2} K_{CHO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2}'' P_{CO_2}^2 + K_{H_2O} P_{H_2O}^3}$$

❖ Conditions opératoires utilisées par McNeil et al. (1989)

• Réactions :

• Catalyseur : CuO – ZnO – Al₂O₃

• T [K] : 483-513

• P [bar] : 28-44

• Type de réacteur : Tubulaire

III.3.6. Cinétique de skrzypek et al. (1991)

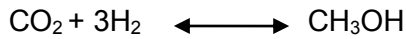
Skrzypek et al. (1991) ont présenté l'équation cinétique Langmuir-Hinshelwood-type pour la synthèse de méthanol basse pression. Ils ont utilisé un catalyseur commercial polonais, CuO (60 %)-ZnO (30 %)-Al₂O₃ (7,5 %) dans leur étude. Ils ont constaté que la synthèse de méthanol favorise le CO₂ au lieu de CO comme une source carbonique. Ainsi ils ont basé leur modèle cinétique sur les réactions (III. 2) et (III. 3). Pour ce faire, Skrzypek et al. ont exécuté deux ou trois expériences simples. Quand ils ont utilisé la charge constituée uniquement du CO₂ et H₂ le méthanol se formé sans difficultés. En outre, la sélectivité de la synthèse a été très élevée. Des essais avec le CO et H₂ en absence de CO₂ et H₂O été infructueux. Skrzypek et al. ont proposé la cinétique suivante : r_1 : (III. 13) et r_2 : (III.14) respectivement.

$$r_1 = k_1 K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CO}_2} \left[\frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}_2} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1^{\text{eq}} P_{\text{H}_2}}}{\left(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}\right)^3} \right]$$

$$r_2 = k_2 K_{\text{H}_2} K_{\text{CO}_2} \left[\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2^{\text{eq}} P_{\text{H}_2\text{O}}}}{\left(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}\right)^2} \right]$$

❖ Conditions opératoires utilisées par Skrzypek et al. (1991)

• Réactions



- **Catalyseur** : CuO - ZnO - Al₂O₃ (62-30-7% Poids)
- **Flux [mol %]** : CO : 0-20, CO₂ : 5-35, H₂ : 10-80
- **T [K]** : 460 550
- **P [bar]** : 30- 90
- **Type de réacteur** : Tubulaire

Tableau III.2 : Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Skrzype et al.

	A	B
k_1	3 e9	-104700
k_2	2,50 e9	-104700
K_{CO}	4,930 e-16	75400
K_{CO_2}	4,340 e-14	75400
K_{H_2}	1,380 e-14	75400
K_{H_2O}	3,450 e-14	75400
K_{CH_3OH}	1,090 e-15	29300
K_1^{eq}	2,391 e-13	98388
K_2^{eq}	1,068 e2	-39683

III.3.7. Cinétique de Coteron and Hayhurst (1994)

Coterón et Hayhurst (1994) ont étudié la synthèse du méthanol en faisant varier la concentration de CO₂ tout en maintenant constant le rapport H₂/CO dans le flux d'alimentation. Ils ont utilisé des catalyseurs amorphes de composition suivante : Cu₇₀Zr₃₀ et Cu₇₀Zn₃₀ (en indice indique atome pour cent). Pour le catalyseur de Zr, le taux de synthèse du méthanol a augmenté avec l'augmentation de la teneur en CO₂ dans la charge. Une légère diminution du taux de synthèse a été observée avec la teneur en CO₂ supérieure à 10% en moles. Pour le catalyseur Cu / Zn, la diminution du taux de synthèse a été observé lorsque la teneur en CO₂ a dépassé 2% en moles. Les équations cinétiques obtenues par Coterón et Hayhurst sont les suivantes [8] :

De H₂ et CO :

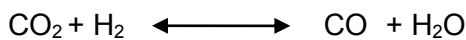
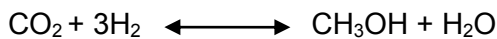
$$r_M = \frac{k_{f1}k_{co}K_H^2K_{CH}P_{CO}P_{H_2}^2}{1+K_{CO}+P_{CO}+K_{CO}K_H^{3/2}K_{CO}P_{H_2}^{3/2}} \quad (\text{III. 15})$$

De H₂, CO et CO₂ :

$$r_M = \frac{k_{f2}K_{CO_2}K_HK_{HCO_2}P_{CO_2}P_{H_2}}{1+K_{CO_2}P_{CO_2}+K_{CO_2}K_H^{1/2}K_{HCO_2}P_{H_2}^{1/2}+\frac{K_{CO_2}P_{CO_2}}{K_{CO}P_{CO}}} \quad (\text{III. 16})$$

❖ Conditions opératoires utilisées par Coterón et Hayhurst. (1994)

Réactions :



Catalyseur : Cu₇₀Zn₃₀ et Cu₇₀Zr₃₀

Flux [mol %] : CO : 10-40, CO₂ : 0-10, H₂ : 40-70

Tableau III.3 : Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Coterón et Hayhurst.

	A	B
k_1	3 e9	-104700
k_2	2,50 e9	-104700
K_{CO}	4,930 e-16	75400
K_{CO_2}	4,340 e-14	75400
K_{H_2}	1,380 e-14	75400
K_{H_2O}	3,450 e-14	75400
K_{CH_3OH}	1,090 e-15	29300
K_1^{eq}	2,391 e-13	98388
K_2^{eq}	1,068 e2	-39683

III.3.8. Cinétique de Vanden Bussche et Froment (1996)

Vanden Bussche And Froment (1996) ont proposé un schéma détaillé de réaction de conversion de gaz de synthèse sur un catalyseur à base Cu/Zn/Al₂O₃. Ils ont considéré que le CO₂ est la source principale du carbone de méthanol. Une description approfondie de ce système 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 CO₂ pour l'obtention du méthanol et celle d'hydrolyse, se déroulent exclusivement sur la phase cuivre du catalyseur selon le model suivant : L'H₂ 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 bicarbonate et par la suite aux formiates de cuivre, formaldéhydes, des espèces méthoxy, et finalement donnent le méthanol. Comme il est montré le coté droite du schéma, l'étape intermédiaire la plus long dans la synthèse du 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 $[\text{HCO}_3.2s, \text{HCO}_2.2s]$, cette espèce (oxygène) est également hydrogénée par les atomes d'hydrogène disponible, résultant des groupe hydroxyles et par la suite de l'eau, qui se désorbe relativement lentement. En effet, le coté droit du schéma décrit la réaction d'hydrolyse, qui se déroule selon un mécanisme d'oxydoréduction. Dans cet ordre de réaction, l'adsorption dissociative du CO_2 est la vitesse limitante, comme il à été montré par Nakamura(1995) et al. (1990), Fujita et al. (1995) et Ernst et al (1992) (Figure III.1) [8].

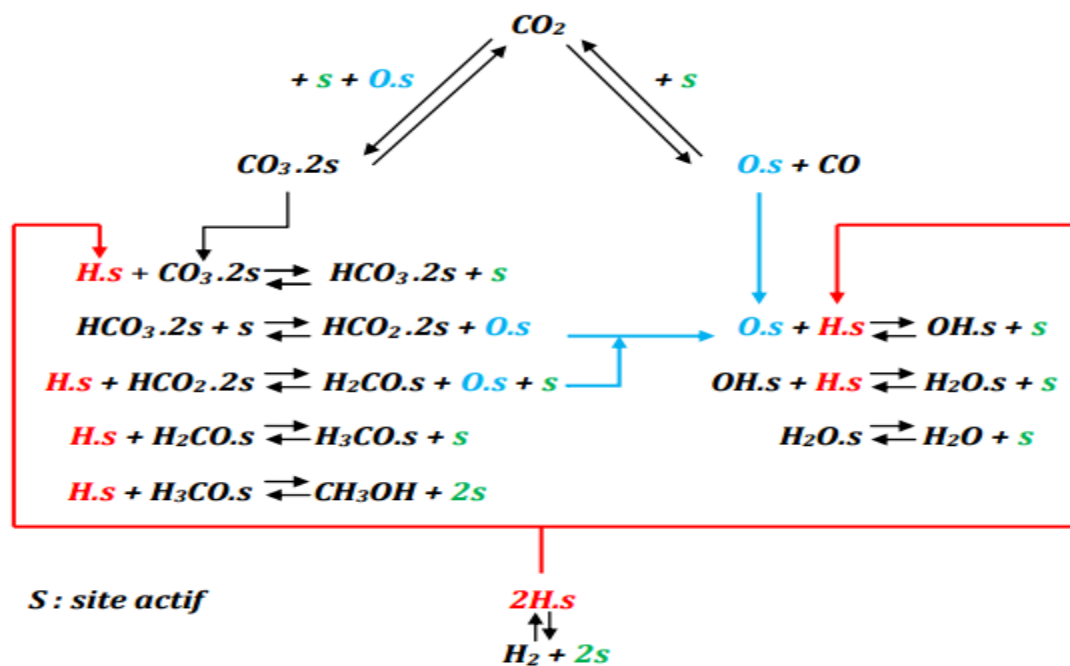
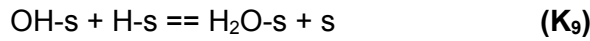
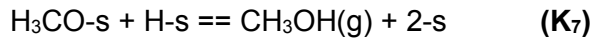
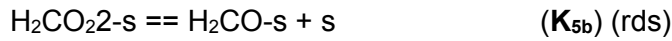
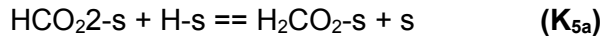
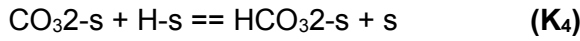
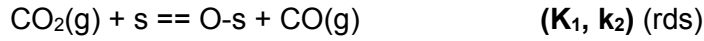


Figure III. 1 : Mécanisme réactionnel de synthèse de méthanol selon Vanden Bussche et Froment (1996)

Figure III. 2 : montre les différentes étapes de réaction élémentaires à considérer et présente la nomenclature des constantes d'équilibre K_i et les constantes de vitesse K_i correspondant.

Les constantes d'équilibre K_1^{eq} et K_2^{eq} sont déterminées thermodynamiquement. Les valeurs ont été prises par Graff et al. (1986) :

$$K_i^{eq} = A_i \exp^{(B(i)/RT)}$$



rds : l'étape limitante de la vitesse

Figure III. 2 : Schéma réactionnel des étapes élémentaires de la réaction de la synthèse de méthanol et la réaction inverse d'hydrolyse

$$F_1 = \sqrt{K_{H_2}} \quad (III. 17)$$

$$F_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \quad (III. 18)$$

$$F_3 = K'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} \quad (III. 19)$$

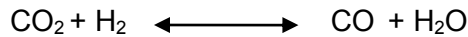
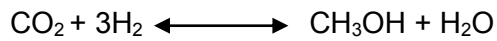
$$F_i = A_i \exp^{(B(i)/RT)} \quad (III. 20)$$

$$r_{CH_3OH} = \frac{F_3 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - 1/K_1^{eq} (P_{CH_3OH} P_{H_2} / P_{CO_2} P_{H_2}^3) \right)}{\left(1 + \frac{F_2 P_{H_2O}}{P_{H_2}} + F_1 \sqrt{P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \right)^3} \quad (III. 21)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 P_{CO_2} \left(1 - K_2^{eq} (P_{H_2O} P_{CO} / P_{CO_2} P_{H_2}) \right)}{1 + \frac{F_2 P_{H_2O}}{P_{H_2}} + F_1 \sqrt{P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}}} \quad (III. 22)$$

❖ Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Vanden Bussche et Froment

- Réactions :



- Catalyseur : CuO – ZnO - Al₂O₃

- T [K] : 453- 553

- P [bar] : 15- 51

- Flux [mol %] : CO : 0-30, CO₂ : 0-30, H₂ : 70 P_{CO₂}/P_{CO} : 0-4.1

- Type de réacteur : Tubulaire

Tableau III.4 : Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Vanden Bussche et Froment

		A	B
F_1	$\sqrt{K_{H_2}}$	0.499	17197
F_2	$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	3453.38	0
F_3	$K'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$	1.07	36696
k'_1		1.22 e10	-94765
K_{H_2O}		6.62 e-11	124119
K_1^{eq}		2,391 e-13	98388
K_2^{eq}		2,554 e-11	58705

III.3.9. Cinétique de Setne et Levec (2001)

Setinc et Levec (2001) ont étudié la cinétique de synthèse de méthanol dans un réacteur parfaitement agité. Ils ont utilisé un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al₂O₃ et ils ont proposé un modèle pour la synthèse de méthanol en phase liquide selon le mécanisme Langmuir- Hinshelwood pour décrire les étapes élémentaires sur la surface de catalyseur. Ces auteurs ont remarqué que la production de méthanol dans la phase liquide est proportionnelle uniquement à la concentration de CO₂. Ils ont aussi remarqué que la production de l'eau est significative [8].

Les équations cinétiques proposées par Setinc et Levec (2001) sont comme suit :

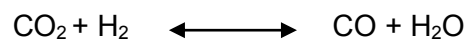
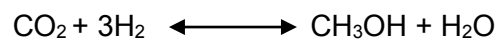
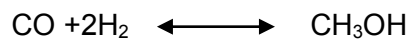
$$r_{Me} = k_1 \frac{C_{CO_2}(C_{H_2} - C_{H_2'eq})}{(1 + k_{H_2O}C_{H_2O})^2} \quad (\text{III. 23})$$

$$r_{H_2O} = k_2 \frac{C_{CO_2} - C_{CO_2'eq}}{1 + k_{H_2O}C_{H_2O}} \quad (\text{III. 24})$$

❖ **Conditions opératoires utilisées par Setinc et Levec. (2001)**

• **Catalyseur** : CuO - ZnO - Al₂O₃

• **Réactions**



• **Flux [mol %]** : CO : 10-20, CO₂ : 10–20, H₂ : 60-80

• **T [K]** : 473–513

• **P [bar]** : 34-41

• **Type de réacteur** : Sulurry en phase liquide.

Tableau III.5 : Paramètres du modèle cinétique équilibré selon Setinc et Levec.

	A	B
k_1	9,25 e13	-82250
k_2	3,91 e7	-54640
K_{H_2O}	1,32 e2	9550

III.3.10. Cinétique de Lim et al. (2009)

Récemment, Lim et al. (2009) ont effectué une étude approfondie de la synthèse de méthanol en supposant que CO et CO₂ s'adsorbaient sur des sites différents de Cu et que l'eau s'adsorbait sur un site de ZnO. Ils ont constaté que le taux d'hydrogénation du CO₂ était plus lent que le taux d'hydrogénation de CO, ce qui a diminué le taux de formation de méthanol, mais étant donné que le CO₂ diminue la vitesse de réaction d'hydrolyse, cette dernière qui peut entraîner une diminution de la production de DME (Diméthyle éther), un sous-produit à partir de méthanol.

Il a donc été conclu que le taux de production de méthanol peut être indirectement renforcé par la recherche d'une concentration optimale de CO₂. Ils affirment être la première étude entre les différents ceux ayant déclaré le rôle du CO₂ dans la synthèse du méthanol, ce qui suggère un mécanisme cinétique relative CO et les réactions d'hydrogénation de CO₂.

Ils revendiquent être la première étude rapportant le rôle de CO₂ dans la synthèse de méthanol, suggérant un rapport de mécanisme cinétique CO et des réactions d'hydrogénation de CO₂. Dans une étude plus récente (2010), les mêmes auteurs ont utilisé le modèle cinétique développée pour évaluer l'effet de la fraction de dioxyde de carbone sur le rendement en méthanol, ils ont également mis au point une stratégie d'optimisation pour maximiser la vitesse de production de méthanol en prenant la fraction du CO₂ et le profil de température en compte [8].

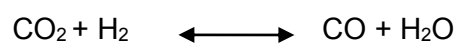
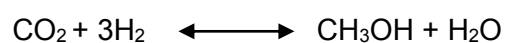
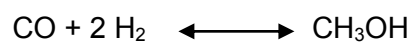
$$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA})}{(1 + K_{CO} P_{CO}) (1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (\text{III. 25})$$

$$r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO} P_{CO}) (1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}) (1 + K_{CO_2} P_{CO_2})} \quad (\text{III. 26})$$

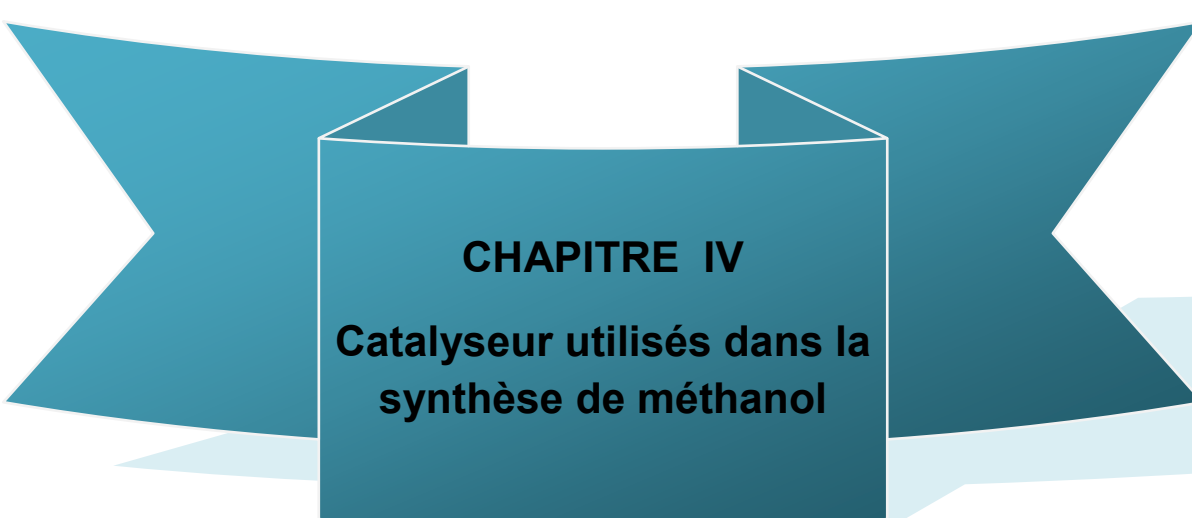
$$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH_3CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) P_{H_2}^2}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (\text{III. 27})$$

❖ Conditions opératoires utilisées par Lim et al. (2009)

- Catalyseur : CuO - ZnO - Al₂O₃ - ZrO₂
- Réactions :



- **Flux [mol %]** : CO : 10–20, CO₂ : 10–20, H₂ : 60–80
- **T [K]** : 503–553
- **P [bar]** : 50
- **Type de réacteur** : Tubulaire.



CHAPITRE IV

**Catalyseur utilisés dans la
synthèse de méthanol**

IV.1. Introduction

Les catalyseurs augmentent les taux des réactions chimiques, mais ne sont pas consommés dans les réactions. Ils baissent l'énergie exigée pour l'initiation des réactions. Typiquement plus qu'une réaction chimique arrive dans des réacteurs chimiques. Les catalyseurs peuvent influencer seulement la réaction désirée et augmenter ainsi la sélectivité du processus. Des réactions catalysées hétérogènes arrivent sur l'interface à gaz/solide ou liquide/solide. Ainsi les réactions chimiques réelles sont précédées par la diffusion et l'adsorption des substances régissantes à la surface et dans les pores des catalyseurs et suivies par la désorption. La diffusion des substances peut être divisée dans la diffusion externe et interne. Dans la diffusion externe, les substances régissantes sont transportées à la surface du catalyseur. Dans la diffusion interne, les substances régissantes sont transportées dans les pores du catalyseur où l'adsorption a lieu comme les substances qui s'attachent aux sites actifs du catalyseur. La réaction chimique a lieu dans les sites actifs. Après la réaction, les produits se détachent par la désorption et se répand par la diffusion interne et externe.

IV.2. Choix d'un catalyseur approprié

Les propriétés que l'on exige d'un bon catalyseur utilisable en fabrication sont avant tout les suivantes : Une bonne action catalytique, c'est –à- dire avec une bonne sélectivité (Le choix doit être très sélectif pour la réaction principale, et peu sélective pour les réactions secondaire), l'accélération maximale possible vers l'obtention de l'équilibre de synthèse, de la réaction et de la désorption du produit réactionnel paraissent se fait beaucoup plus vite que la réaction de surface et n'ont pratiquement pas d'influence sur la vitesse de la réaction. La stabilité thermique.

La différence de l'activité des différents catalyseurs se traduit par des différences dans les chaleurs d'activation. Les chaleurs d'activation des catalyseurs à teneur de cuivre (14-18 Kcal /mol) sont nettement plus petites que les catalyseurs d'activation libres de cuivre, pour lesquels on a mesuré des chaleurs d'activation de 27-30 Kcal /mol. Le choix du catalyseur dépend de son mode de préparation, et de sa composition [9].

IV.3. Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol

IV.3.1. Catalyseurs employés à haute pression

Depuis le début de la synthèse du méthanol industriel dans les années vingt, le méthanol a été produit à partir de gaz de synthèse en opérant à 250-350 bars et 300-450

°C en utilisant un système catalytique plus actif constitué d'oxyde de zinc stabilisé par l'oxyde de chrome à base de cuivre ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) qui était déjà connu à l'époque. La raison en est que ce catalyseur était beaucoup plus stable par le soufre et le chlore présent dans le gaz de synthèse à l'époque. Dans les années cinquante, l'injection du gaz de synthèse a une pureté d'un taux plus élevé dans de nouvelle génération de catalyseurs à base du cuivre mis en place ont permis, une activité plus élevée, une meilleure sélectivité et donc amélioration de la production.

IV.3.2. Catalyseurs employés à basse pression

Les catalyseurs à basse pression pour la production industrielle de méthanol à partir du gaz de synthèse ont été frayés un chemin par (ICI) aujourd'hui Johnson Matthey en 1966, qui a découvert un procédé de préparation des catalyseurs suffisamment stables. Ce catalyseur à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc a été stabilisé thermiquement par de l'alumine.

Pour l'application de ce catalyseur, le gaz de synthèse doit être essentiellement exempt de composés de soufre et de chlore (H_2S / 0,1 ppm). Outre la performance et les avantages ainsi commerciaux du nouveau système de catalyseur, la percée de l'utilisation de ce système de catalyseur a été induite par les nouveaux systèmes de purification et les nouvelles technologies de reformage qui ont été développés en même temps et remplir la pureté d'alimentation nécessaire. La synthèse du méthanol en utilisant ce système de catalyseur très actif peut être réalisée à 220 à 230 °C et 50 bars, ce qui évite le vieillissement provoqué par le frittage du cuivre à des températures de réaction élevées. La grande sélectivité du nouveau catalyseur fourni une pureté de méthanol [99,5%]. En outre, en raison de la faible température de fonctionnement du nouveau procédé, la formation de sous-produits (par exemple l'éther de diméthyle, des alcools supérieurs, des composés carbonylés et de méthane) a été significativement réduite.

La qualité du catalyseur Cu / ZnO / Al est déterminée par la composition optimale des composants de métal, la température de précipitation, le pH utilisé pour la précipitation, le temps de vieillissement, température de vieillissement et de la séquence d'additions de sels métalliques. Le catalyseur à base d'oxyde de Zinc est très sélectif, il résiste à haute température et aux impuretés. Le catalyseur à base de Cuivre est très actif, peu sélectifs, très sensible aux impuretés et peu résistant à haute température

IV.3.3. Catalyseurs à base de Zirconium

Le zirconium a été reconnue comme un matériau de support intéressant pour les catalyseurs à base de cuivre, car il a été montré pour améliorer l'activité des catalyseurs

pour la synthèse du méthanol à partir de CO et de CO₂ à la fois [Fisher et al. 1997, Fisher et al. 1998, Jung et al. 2002, Yang et al. 2006 Pokrowsky et al. 2006] ont étudié l'utilisation du catalyseur Cu/ZrO₂. Ils ont constaté que l'activité du catalyseur est fortement dépendante de la phase du ZrO₂. Ceci a également été rapporté par Liu et al. (2005), qui a étudié les catalyseurs à base de cuivre avec l'ajout de nanocristallin Zr. Yang et al. (2006) ont comparé un catalyseur Cu / ZnO soutenu par Zr du catalyseur Cu / ZnO pur. Ils ont présenté que la Cu / ZnO avec le soutien Zr a montré la forte activité et la sélectivité en CO et CO₂, en particulier le CO₂. Ces chercheurs ont remarqué que la conversion et la sélectivité ont été plus élevées avec le catalyseur Zr soutenue. Fisher et al. (1997) ont étudié le catalyseur Cu/SiO₂ avec addition de Zr.

Ils ont expérimenté le catalyseur avec différentes charges de Zr et ont constaté que l'augmentation du Zr dans le chargement a augmenté le taux de synthèse du méthanol. L'effet a été constaté à être plus importantes pour hydrogénation du CO que pour l'hydrogénation de CO₂. Ils ont également remarqué que la sélectivité maximale en méthanol est obtenue avec des charges Zr intermédiaires. Fisher et Bell (1998) ont comparé Cu/SiO₂ et Cu/ZrO₂/SiO₂ dans l'hydrogénation de CO. Ils ont également étudié le mécanisme de l'hydrogénation du CO sur des catalyseurs appliqués, ils ont constaté que le taux de synthèse du méthanol est renforcé avec le catalyseur avec Zr. Schilke et al. (1999) ont étudié les mêmes catalyseurs, mais aussi examiné les catalyseurs avec plus Ti. Ils ont trouvé que l'addition de Ti a une influence similaire à l'addition de Zr.

Słoczyński et al. (2004) ont comparé l'utilisation Cu, Ag et Au dans les catalyseurs pour la synthèse du méthanol. Les catalyseurs étudiés sont de M / (3ZnO · ZrO₂) à partir de Cu, Ag ou Au. Ils ont découvert que le catalyseur de Cu a montré la plus haute activité dans la synthèse du méthanol. Ils ont conclu que la synergie entre le Cu et le support est apparent et avantageux pour la synthèse du méthanol.

Zhang Y. et al. (2006) ont expérimenté Cu/γ-Al₂O₃ et Cu /Zr/γ-Al₂O₃ catalyseurs. Ils ont étudié l'influence de la température de réaction, la vitesse spatiale et le rapport molaire de H₂/CO₂ à la synthèse du méthanol. Ils ont remarqué que la présence de Zr dans le catalyseur permet d'améliorer les performances catalytiques. Ils ont également remarqué que la basse température, vitesse spatiale élevée et le rapport molaire approprié de H₂/CO₂ sont avantageux pour la synthèse du méthanol. Pokrowsky et al. (2006) ont étudié l'influence de l'addition de Ce à l'oxyde de Zr. Ils préparés et testés catalyseurs Cu/CexZr1-xO₂ avec différentes teneurs en Ce. Ils ont remarqué que l'addition de Ce a augmenté l'activité du catalyseur pour la synthèse du méthanol [8].

IV.3.4. Catalyseurs à base de Pd

A température élevée, d'un catalyseur Cu / ZnO se désactive rapidement durant la synthèse du méthanol. Les catalyseurs Pd supportés ont été étudiés et ont montré à être plus stable. Fujitani et al. (1995) ont développé un catalyseur de Pd/Ga₂O₃ qui est comparable à l'activité du catalyseur Cu / ZnO classique. Ga₂O₃ a un effet positif sur le catalyseur supporté. Bonivardi et al. 2000 ont expérimenté son addition avec Pd/SiO₂ Ga avec de bons résultats.

Kim et al. (2003) ont étudié l'influence des méthodes de préparation des catalyseurs Pd – ZnO et ils ont trouvé la meilleure structure de catalyseur et méthodes proposées pour l'obtention d'une telle structure. Tsubaki et Fujimoto (2003) ont étudié l'effet de différents additifs d'oxyde de catalyseur Pd supporté. Dans leurs expériences, Pd supporté par CeO₂ a montré la forte activité et longue durée de vie pour la synthèse du méthanol à partir du CO₂. Ils ont également remarqué que La₂O₃ et TiO₂ ont montré des résultats similaires. Zhang Q. (2006) a utilisé un Pd supporté Cr / catalyseur de ZnO sur leurs expériences. L'addition de Pd amélioré l'activité et la sélectivité du catalyseur pour la synthèse du méthanol à partir de gaz de synthèse. Chiavassa et al. (2008) ont étudié un catalyseur Ga promu Pd/SiO₂ et l'influence des produits de la réaction à son activité. Ils présenté que le CO et H₂O a des effets néfastes sur l'activité et la sélectivité du catalyseur appliqué [8].

IV.3.5. D'autres catalyseurs

Maack et al. (2003) ont étudié la synthèse du méthanol à partir de CO sur un catalyseur à base de Cu avec l'addition de potassium. Ils ont remarqué que le potassium agit comme un promoteur pour la production de méthanol et que le catalyseur préparé était sélectif pour le méthanol. Ils ont découvert que le CO₂ a un effet négligeable sur la performance du catalyseur avec le régime de pression appliquée. D'autres chercheurs ont étudié Pt-bases catalyseurs. Ils ont préparé deux catalyseurs, l'un avec Pt, W et SiO₃ et l'autre avec Pt, Cr et SiO₃, et ont trouvé leur très actifs et sélectifs pour la synthèse du méthanol à partir de CO₂. Cependant, l'utilisation de métaux nobles comme catalyseur n'est pas commercialement faisable [8].

IV.4. Le catalyseur de la synthèse du méthanol (ENIP ARZEW)

➤ Propriétés chimique

Le catalyseur de synthèse de méthanol se compose de CuCO₃, CuO, ZnO et Al₂O₃, au cours de démarrage il doit être réduit au cuivre métallique qui est le constituant le plus actif du catalyseur.

➤ **Description générale :**

- Type : $\text{CuO/ZnO/AL}_2\text{O}_3$
- Utilisation : Développé par ICI pour permettre d'effectuer la réaction de synthèse de méthanol à basse pression,
- Forme : granule,
- Dimension : 5,4mm de diamètre, 3,6mm de hauteur :(ENIP ARZIW),
- Densité apparente : 1,4Kg/litre en moyenne,
- Couleur : noir ; la surface cylindrique est brillante à l'état neutre après service.
- Résistance à l'eau : bien qu'il s'agisse d'un catalyseur dense relativement robuste, il peut être endommagé par un stockage prolongé à l'humidité ou par contact d'eau ou de vapeur d'eau,
- Poison du catalyseur : soufre, chlore, carbone libre, métaux.
- Durée de vie: 2 (ans)

IV.5. Désactivation du catalyseur

La diminution de l'activité et la sélectivité d'un catalyseur au cours du temps est un problème fréquent dans les procédés catalytiques industriels. Il a été considéré comme un processus inévitable, mais il peut être ralenti ou empêché et certaines de ses conséquences peuvent être évitées. La prévention de la dégradation de catalyseur pose des défis importants dans la conception et l'exploitation d'une unité à grande échelle. Tous les catalyseurs se désactivent et perdent de leur efficacité avec le temps. Cependant, la durée de temps peut aller de quelques secondes à plusieurs années. Une courte durée de vie ne signifie pas nécessairement que le catalyseur ne sera pas utilisé. Généralement, si le catalyseur est sujet d'une désactivation lente (Figure IV.1), comme mesure compensatoire, la température peut être augmentée, ce qui peut affecter le catalyseur [10].

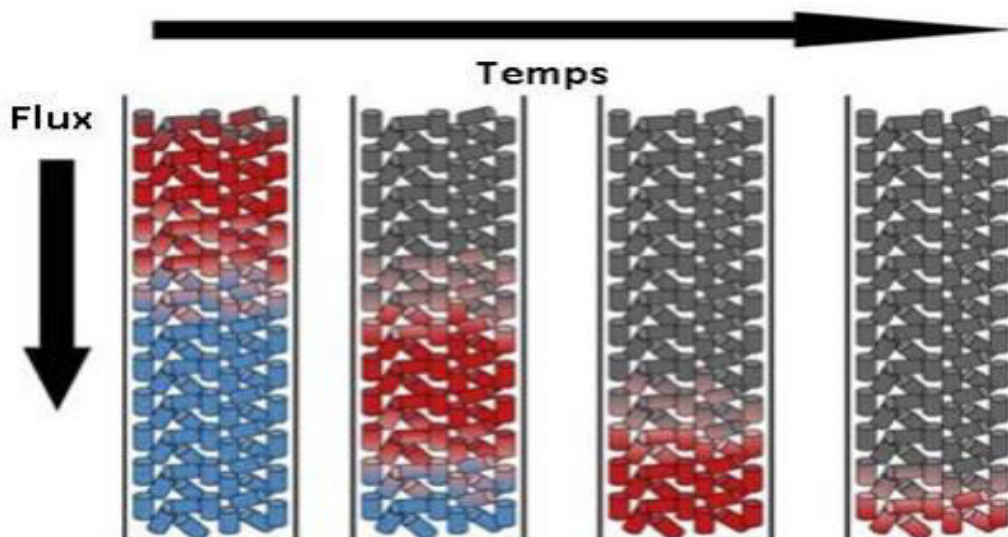


Figure IV.1: Processus de désactivation du catalyseur avec le temps.

IV.5.1. Les causes de la désactivation d'un catalyseur

La désactivation de catalyseur de Cu /Zn /Al₂O₃ est causée par un empoisonnement chimique et frittage thermique. Des composés de soufre, de chlore et de métaux lourds agissent en tant que poisons pour le catalyseur. Le frittage est une transformation à l'état solide qui se produit à des températures élevées et qui est promu par l'eau. En fonctionnement normal, seul le frittage se produit, parce que les poisons de catalyseur sont éliminées du gaz de synthèse au début du processus. La littérature sur le frittage est essentiellement qualitative. Le but de cette section est d'examiner la littérature sur la désactivation du catalyseur Cu /Zn /Al₂O₃ de comprendre les mécanismes de frittage du catalyseur et d'appliquer un bon modèle mathématique de ce processus à notre nouveau réacteur de type Lurgi proposé pour la synthèse du méthanol [10].

IV.5.1.1. Effet de la température

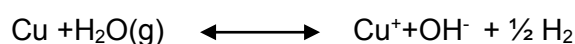
Le cuivre est la phase active dans le catalyseur. L'oxyde de zinc joue un rôle important dans la stabilisation des cristaux de cuivre (Skrzypek et al. 1994). Le frittage de cuivre se produit lentement à des températures typiques pour la synthèse du méthanol, et le frittage de l'oxyde de zinc peut également se produire. Le frittage se produit par la migration d'atomes ou de cristaux de plus grande agglomération. Cela conduit à une augmentation de la taille des cristaux et une diminution de la surface active. Le frittage augmente de façon exponentielle en augmentant la température (Sattereld 1980, Holmen 1996). En fonctionnement normal, le catalyseur se désactive lentement et a une durée de vie de plusieurs années (Skrzypek et al. 1994, Kung 1992).

Plusieurs études expérimentales de frittage du catalyseur Cu /Zn / Al₂O₃ ont été effectuées. Supp (1981) signale dans un article de Lurgi que le cuivre cristallise à des températures supérieures à 270 °C, ce qui provoque la désactivation sévère et une diminution de la sélectivité. Roberts et al. (1993) ont mesuré une augmentation de la taille des cristaux de cuivre de l'ordre de 75 Å à 100 Å à 250. La formation de l'oxyde de zinc n'a pas été observée. Une corrélation a été trouvée entre la taille des cristaux de cuivre et la surface BET. Dans une étude par Kung (1992), le frittage de l'oxyde de zinc est également signalé. Les mesures aux rayons X ont montré que le frittage de cuivre a lieu à des températures supérieures à 227. Le frittage de l'oxyde de zinc a été mesuré au-dessus de 300. La croissance de cristaux d'oxyde de zinc a contribué au frittage de cuivre Ladebeck (1993) stipule que le frittage du cuivre et de l'oxyde de zinc est possible. Selon son article, le frittage conduit à la destruction à la fois des pores et la matrice du matériau, par conséquent il se produit une perte de la surface active.

En résumé, les résultats expérimentaux montrent que le frittage de cuivre dans le catalyseur commence à 190-227. A des températures plus élevées, de 270 à 300, le processus devient plus sévère et le frittage de zinc peut également se produire [10].

IV.5.1.2. Effets de la réaction du gaz de synthèse

L'excès de CO₂ et de l'eau ont été signalés comme causes possibles de l'empoisonnement du catalyseur. Le cuivre est partiellement oxydé en raison de l'oxygène adsorbé et augmente le taux de dépôt de CO₂. L'oxydation partielle des sites actifs du métal de cuivre dépend du rapport CO₂/CO. Il a été observé que le gaz riche en CO₂ de l'alimentation conduit à une vitesse de désactivation plus élevée, mais des études indépendantes ont montré que la présence de l'eau produite par la réaction de conversion du gaz à l'eau est la cause du frittage (Keskitalo et al. 2007). Cependant, la cause principale de la désactivation du catalyseur, rapporté en détail dans la littérature, est le frittage thermique, à cause du mécanisme de transfert de chaleur dans le réacteur. Le déséquilibre thermique provoque le regroupement des sites de cuivre par conséquent l'aire effective est réduite (Tijm et al. 2001).



Selon Skrzypek et al. (1994), une concentration de CO₂ plus élevée dans le gaz de synthèse conduit à une sur-oxydation du cuivre, soit par CO₂ ou par H₂O. Rahimpour et al. (1998) postulent un mécanisme de désactivation où le CO₂ occupe les sites actifs. Ladebeck (1993) indique que la vitesse de désactivation a été augmentée par un ordre de grandeur lorsque la teneur en CO₂ dans le gaz de synthèse a été augmentée de 3 à 12[10].



CHAPITRE V

Modélisation des réacteurs à lit fixe

V.1. Introduction

La section la plus importante du procédé de synthèse du méthanol est le réacteur. Comme la réaction de synthèse est fortement exothermique, la tâche principale du réacteur est de contrôler la température. Les technologies de réacteurs qui ont été largement utilisés dans les établissements commerciaux se répartissent en deux catégories; plusieurs réacteurs à lit de catalyseur et de convertisseurs de lit simple.

Les réacteurs catalytiques ont un rôle clé dans l'industrie chimique et pétrochimique 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'une 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.

En génie chimique, la modélisation des opérations unitaires s'articule sur trois types d'équations, que sont les équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. La performance d'un système catalytique hétérogène dépend en grande partie des caractéristiques du solide, dont l'élément important sur lequel seront appliquées les équations de conservation est la particule du catalyseur et son milieu adjacent. Les équations sont appliquées sur les deux phases fluide et solide. Ce travail consiste en une modélisation d'un réacteur étagé à lits fixes adiabatiques utilisant un modèle mathématique résolu avec des méthodes numériques tout en incorporant des routines pour générer les propriétés physico-chimiques ainsi qu'un modèle cinétique.

V.2. L'objectif de modélisation des réacteurs

La modélisation des réacteurs dont nous parlerons ici est comprise au sens large : la modélisation mathématique proprement dite, c'est-à-dire la représentation des phénomènes par un ensemble d'équations mathématiques dont on pense qu'elles décrivent correctement ces phénomènes, les moyens mis en œuvre pour résoudre ces équations, en général un programme informatique, l'exploitation des résultats calculés à des fins de compréhension et d'optimisation, et la valorisation des efforts déployés, sous la forme plus aboutie d'un logiciel de simulation du réacteur ou du procédé. L'intérêt de la démarche est, d'une part, de faire progresser dans la compréhension des phénomènes mis en jeu et, d'autre part, de construire un simulateur de procédé utilisable à des fins d'optimisation, de dimensionnement ou de redimensionnement des installations, de formation des opérateurs, comme le font les simulateurs de vol, ou d'aide à la conduite en ligne. Le premier point, une

meilleure compréhension des phénomènes, me paraît mériter quelques commentaires supplémentaires.

Le calcul donne facilement accès aux valeurs d'un grand nombre de variables (températures, compositions, flux) et ce, en général, en tous points d'une installation. C'est là un résultat précieux et un avantage décisif de la modélisation sur d'autres méthodes d'analyse des procédés, qui vient pallier la difficulté de mesurer précisément ces variables, voire son impossibilité dans les atmosphères souvent corrosives de fours à très haute température. Bien sûr il faut pouvoir accorder crédit aux résultats calculés, ce qui suppose qu'ils, ou du moins que certains d'entre eux, aient été validés par comparaison à des mesures.

Au moins quelques mesures, celles qu'il est possible d'entreprendre, demeurent donc indispensables. C'est pourquoi nous nous efforçons dans nos études de réaliser de telles mesures, quitte à concevoir des appareillages et des campagnes spécifiques pour la validation de nos modèles. La connaissance des variables locales calculées vient souvent conforter l'idée qu'en avaient, par expérience, les opérateurs, mais elle conduit souvent aussi à de véritables surprises, même dans le cas de procédés existants et apparemment ou effectivement optimisés. C'est toujours pour nous une source de satisfaction que de mettre le doigt sur un comportement inattendu, dont l'analyse est toujours riche d'enseignements. Une fois les mécanismes élucidés, les solutions s'élaborent avec évidence... *a posteriori* [11].

V.3. Principes généraux

V.3.1. Une modélisation physico-chimiste

Un grand nombre d'approches de natures différentes peuvent se réclamer de la modélisation mathématique : modèles empiriques, de type boîte noire, modèles de connaissance, de type intelligence artificielle, modèles physicochimiques, fondés autant que possible sur la description des processus physiques réels. Celle que nous mettons en œuvre est du dernier type. On cherche à décrire au plus près, mais en se fixant une limite dans la complexité, les processus physiques identifiés. Ceci nous conduit d'une part à privilégier la démarche mécanique plutôt que la démarche systémique, moins précise, et d'autre part à rester dans le cadre de la mécanique des milieux continus, hormis quelques recours à la théorie cinétique des gaz, en excluant la dynamique moléculaire, les approches *ab initio*...[11].

V.3.2. Résolue numériquement

La description mathématique des phénomènes de transport (la réaction chimique, le transport de matière par diffusion et convection, le transport de chaleur par conduction, convection et rayonnement) conduit à établir des bilans locaux de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, auxquels on ajoute quelques équations de fermeture. Le système d'équations obtenu ne peut être résolu que numériquement. J'ai connu et suivi en tant qu'utilisateur une évolution des méthodes numériques disponibles pour la discrétisation et la résolution de ce type d'équations aux dérivées partielles sur de grands domaines de calcul. Les différences finies ont vite succombé à leur manque de conservation. Les volumes finis se sont avérés robustes et pratiques.

Les éléments finis fonctionnent tout aussi bien et sont mieux adaptés aux géométries irrégulières, mais sont mathématiquement plus lourds. N'ayant pas eu à traiter de géométries complexes, j'ai utilisé les volumes finis. Une question à laquelle on n'échappe pas lorsque l'on débute une modélisation mathématique d'un procédé est celle de savoir si l'on va utiliser un code commercial polyvalent ou bien si l'on va écrire son propre code, qui sera dédié au problème à traiter.

Nos premiers travaux, dans l'équipe de Denis Ablitzer, ont tous donné lieu à la mise au point de nos propres codes, il n'existait d'ailleurs pas de code commerciaux adaptés. La situation est différente aujourd'hui. Les progrès et la sophistication des codes de mécanique des fluides numérique, aptes à traiter aussi la thermique et le transport de matière, ont été considérables. Sous réserve qu'il soit possible d'y modéliser la physique du problème de la manière que l'on souhaite, il est sûr que les codes du commerce font gagner un temps précieux à toutes les étapes où la programmation, sans être complexe, est lourde : maillage, mise au point d'un solveur, post-traitement des résultats. En revanche, la nécessité de décrire avec précision des phénomènes physicochimiques complexes ou non standard, de savoir exactement quel traitement numérique est effectué sur chaque variable impose encore souvent, pour des raisons de fiabilité et parfois d'efficacité, de recourir à sa propre programmation. Pas de dogme mais un choix au cas par cas me semble ici la meilleure règle [11].

V.4. Définition du modèle mathématique

Un modèle mathématique est un ensemble d'équation décrivant quelque aspect du comportement du système ou d'un sous-système étant étudié, donc c'est une présentation 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'équation, 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'équation différentielle 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 :

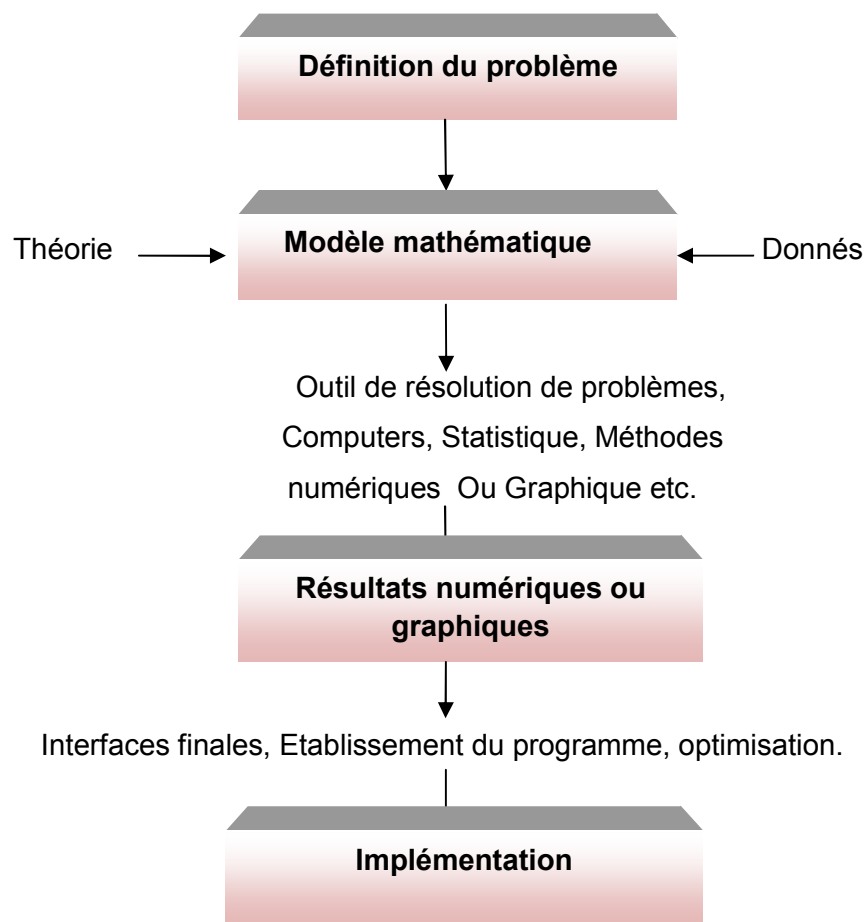


Figure V.1 : Modèle mathématique et apport fonctionnel [12].

V.5. 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 proposée par G. FROMENT 1972. Elle est très répandue dans la société de génie chimie

ou les modèles ont été regroupés en deux grandes catégories, celles des modèles hétérogènes.

Modèles mathématique du réacteur à lit fixe		
	A-Modèles pseudo-homogènes $T=T_s; C=C_s$	B- Modèles hétérogènes $T \neq T_s; C \neq C_s$
Mono dimensionnels	PH1 : Modèle idéal de base	HT1 : Modèle à gradient externe HT2=PH1+résistance externe
	PH2 : Modèle à dispersion axial PH2 =PH1+dispersion axial	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 gradient radiaux HT3=HT2+ gradient radiaux
T, T_s : Température au sien du fluide et à la surface du catalyseur respectivement. C, C_s : Concentration au sien du fluide et à la surface du catalyseur respectivement.		

Tableau V.1 : classification des modèles mathématiques d'un réacteur à lit fixe [12].

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.

V.6. Le degré de sophistication d'un modèle

Le degré de sophistication d'un modèle étudié dépend, essentiellement, du processus lui-même, c'est – à- dire, 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 établies.

V.7. Les aspects à considérer durant la modélisation d'un réacteur à lit fixe

Le schéma montre les problèmes qui peuvent être rencontrés durant la modélisation et la conception d'un réacteur à lit fixe. 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. Un réacteur donné peut être modélé par diverses manières.

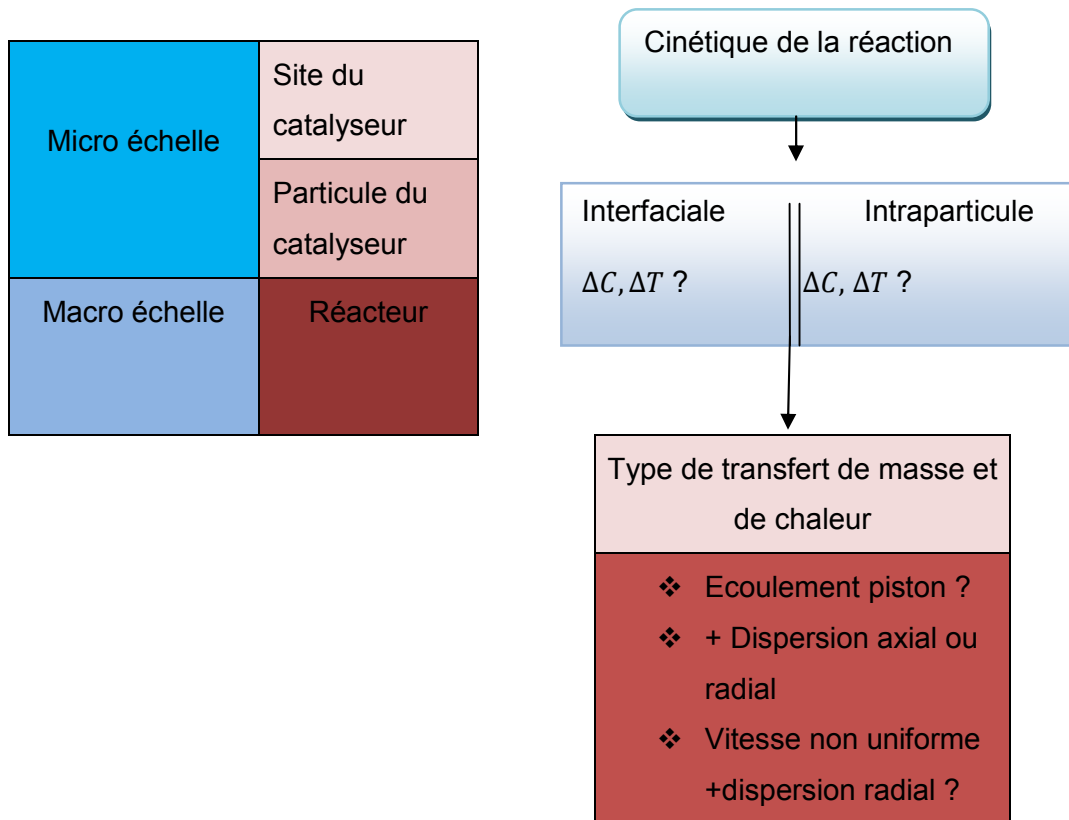


Figure V. 2 : Aspects à considérer durant la modélisation du réacteur [12].

V.8. Critères de choix du modèle mathématique

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).

V.9. Modélisation du réacteur de synthèse de méthanol

La classification la plus acceptée des modèles de réacteur à lit fixe a été proposée par Froment. Dans celle-ci, les modèles sont groupés en deux grandes catégories que sont les modèles pseudo-homogènes et les modèles hétéro- gènes. Le système réactionnel de synthèse de méthanol est hétérogène et les réactions sont considérées rapides et ayant un effet thermique important. Donc, il est nécessaire de distinguer entre les conditions du fluide, sur la surface et à l'intérieur de la particule du catalyseur. La catégorie du modèle pour la synthèse du méthanol est classée parmi la famille des modèles hétérogènes à gradient interne et externe.

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

-Phase fluide

- L'équation de conservation de masse [13] :

$$\frac{d(uC)_i}{dz} = k_{gi} a_v (C_i - C_{is}^s) \quad (V.1)$$

Où u : vitesse superficielle du fluide calculée à chaque pas d'intégration (débit sur la section de passage)

C_i : concentration molaire du constituant i ;

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

a_v : surface externe de particules par unité de volume de lit ;

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

dz : Pas d'intégration axial

- L'équation de conservation d'énergie pour un fonctionnement adiabatique [13] :

$$u \rho_g C_p \frac{dT}{dz} = h a_v (T_s^s - T) \quad (V.2)$$

Où ρ_g : densité du fluide ;

C_p : chaleur spécifique à pression constante ;

h : coefficient de transfert de chaleur fluide –solide ;

T_s^s : Température à la surface du catalyseur et à l'intérieur de la particule ;

T : température ;

➤ L'équation de quantité de mouvement s'écrit :

$$\frac{dP_t}{dz} = -f \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (\text{V.3})$$

Où 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 , f peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \left(a + b \frac{1-\varepsilon}{Re} \right) \quad (\text{V.4})$$

- Phase solide

➤ L'équation de conservation de masse [13] :

$$\frac{D_{ei}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_i}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{Nr} \nu_{ij} R_j \quad (\text{V.5})$$

D_{ei} : Diffusivité effective du constituant i dans la réaction j ;

ρ_p : Densité de la particule ;

ν_{ij} : Coefficient stoechiométrique du constituant i ;

R_j : vitesse de la réaction n° j ;

N_r : nombre de constituant et de réaction chimique ;

➤ l'équation de conservation d'énergie :

$$\frac{\lambda_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = -\rho_p \sum_{j=1}^{Nr} R_j (-\Delta H_j) \quad (\text{V.6})$$

λ_e : Conductivité thermique effective de la particule ;

ΔH_j : Chaleur de la réaction n°j ;

Les conditions aux limites sont :

– pour la phase fluide :

$$C_i = C_{i0}, T = T_0, P = P_0 \text{ à } z = 0 \quad (\text{V.7a})$$

– pour le solide :

$$\frac{dC_i}{dr} = \frac{dT_s}{dr} = 0 \quad \text{à } r = 0 \text{ au centre de la particule} \quad (\text{V.7b})$$

T_s : Température à la surface du catalyseur et à l'intérieur de la particule ;

et à la surface de la particule de catalyseur :

$$k_{gi}(C_{is}^s - C_i) = -D_{ei} \left(\frac{dC_i}{dr} \right) \quad \text{à } r = \frac{d_p}{2} \quad (\text{V.8a})$$

$$r = h(T_s^s - T) = -\lambda_e \left(\frac{dT_s}{dr} \right) \quad \text{à } r = \frac{d_p}{2} \quad (\text{V.8b})$$

Suite à la complexité de la géométrie des pores du catalyseur, la modélisation acceptable de ce système nécessite l'utilisation d'un modèle simplifié des propriétés physico-chimiques de la particule du catalyseur. Ceci est réalisé en considérant que le solide est un corps pseudo-homogène où la structure poreuse est considérée globalement et les transferts de matière et de chaleur sont décrits par un coefficient apparent ou effectif D_e . Le coefficient de diffusion est donné par la relation suivante :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D}{\tau} \quad (\text{V.9})$$

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

ε_p : est la fraction de vide de la particule.

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

L'évaluation de la diffusion à l'intérieur de la particule de catalyseur est exprimée souvent par le calcul du facteur d'efficacité de diffusion. Il est défini comme le rapport de la vitesse de réaction à l'intérieur de la particule avec les limitations de diffusion à la vitesse

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

$$\eta_j = \frac{\int R_j \rho_P \left(\frac{dV}{V_P} \right)}{R_{bj} \rho_P} \quad (\text{V.10})$$

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

De cette équation (V.10), la vitesse de la réaction globale à l'intérieur de la particule peut être obtenue en multipliant la vitesse calculée aux conditions de la phase fluide par son facteur d'efficacité. En utilisant la vitesse corrigée dans les bilans de la phase fluide, les équations de conservation sont données ci-dessous en utilisant le facteur d'efficacité :

$$\frac{d(uC_i)}{dz} = \sum_{j=1}^{N_r} \eta_j v_{ij} R_{bj} \rho_b \quad (\text{V.11})$$

$$u \rho_g C_p \frac{dT}{dz} = \sum_{j=1}^{N_r} \eta_j R_{bj} (-\Delta H_j) \rho_b \quad (\text{V.12})$$

η_j : Facteur d'efficacité de la réaction ;

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

Réaction 1



Réaction 2



K_j^* : constante d'équilibre de la réaction j ;

Les vitesses des réactions (V.13) et (V.14) sont données par Froment et al.

V.10. Procédure de résolution du modèle mathématique

Le modèle mathématique du réacteur de synthèse de méthanol est basé sur deux types d'équations de conservation qui sont :

- type 1 : les équations (V.11) et (V.12) de la phase fluide ;
- type 2 : les équations de diffusion de (V.5) à (V.8).

La procédure utilisée consiste à résoudre de façon itérative les deux types d'équations. Le système d'équation (type 2) fournit la distribution de la température et de la concentration molaire de chaque constituant à l'intérieur de la particule de catalyseur, qui est nécessaire à l'évaluation du facteur d'efficacité. Après quoi, les équations (type 1) sont intégrées pour déterminer les profils des concentrations et de température le long du réacteur.

V.10.1. Intégration des équations de la phase fluide

Les profils axiaux de concentration et température sont obtenus par intégration simultanée des équations (V.11) et (V.12) par la méthode de Runge-Kutta de quatrième ordre. Le gradient de pression donné par la relation 3 est calculé séparément à la fin de chaque pas d'intégration dz .

V.10.2. Intégration des équations de diffusion

Le facteur d'efficacité est calculé le long du réacteur après intégration des équations de diffusion et à chaque pas d'intégration. Il permet la correction du modèle cinétique vu que ce dernier est obtenu sur une poudre fine de même type de catalyseur où les phénomènes de diffusion n'interviennent pas.

La méthode numérique d'intégration des équations de diffusion est la collocation orthogonale. Son principe consiste à approximer les variables dépendantes par une interpolation polynomiale avec N points appelés collocation. Le polynôme utilisé pour l'approximation des dérivées est celui de Lagrange. La discrétisation de l'équation différentielle permet de transformer les équations différentielles en un système d'équations algébriques qui est résolu avec la méthode de Broyden donnant les profils de température et de concentration molaire pour chaque constituant à l'intérieur de la particule de catalyseur. Ceci permet d'évaluer les vitesses des deux réactions d'où le calcul du facteur d'efficacité pour chaque réaction par un schéma itératif.



Partie technologique



CHAPITRE VI

**Description du procédé de
fabrication du méthanol**

VI .1. Introduction

La synthèse du méthanol s'effectue de façon très sélective à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ces gaz peuvent être obtenus par steam reforming du gaz naturel. Le procédé de steam reforming consiste à mélanger le gaz naturel d'alimentation désulfuré et chaud avec de la vapeur d'eau, puis à faire réagir le mélange au-dessus d'un catalyseur approprié dans le four de reforming (F201) pour produire de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et des gaz carboniques. Le gaz, connu sous le nom de gaz de synthèse, est refroidi et comprimé jusqu'à la pression requise pour la synthèse de méthanol, puis on fait circuler le gaz dans la boucle de synthèse du méthanol, où l'on le fait ensuite réagir au-dessus du catalyseur chaud de synthèse du méthanol, puis refroidir afin de condenser le méthanol brut. Le méthanol brut est purifié par distillation afin d'enlever l'eau et les impuretés qui se forment comme sous-produits de la réaction de synthèse [14].

VI .2. Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné

Le complexe CP1Z est conçu pour produire du méthanol raffiné grade A à 0.15% d'eau, d'une capacité de 300 t/j à 340 t/j stocké dans deux bacs de stockage « 16TK1, 16TK2 » de 12000 m³ chacun, des résines synthétiques (les colles liquides L10 et les colles solides S30), de Formaldéhyde et de Formurée UF80.

On fait la synthèse du méthanol par réaction d'hydrogène sur l'oxyde de carbone (CO) et l'acide carbonique. Ces gaz peuvent être obtenus par le Reforming à la vapeur du gaz naturel.

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

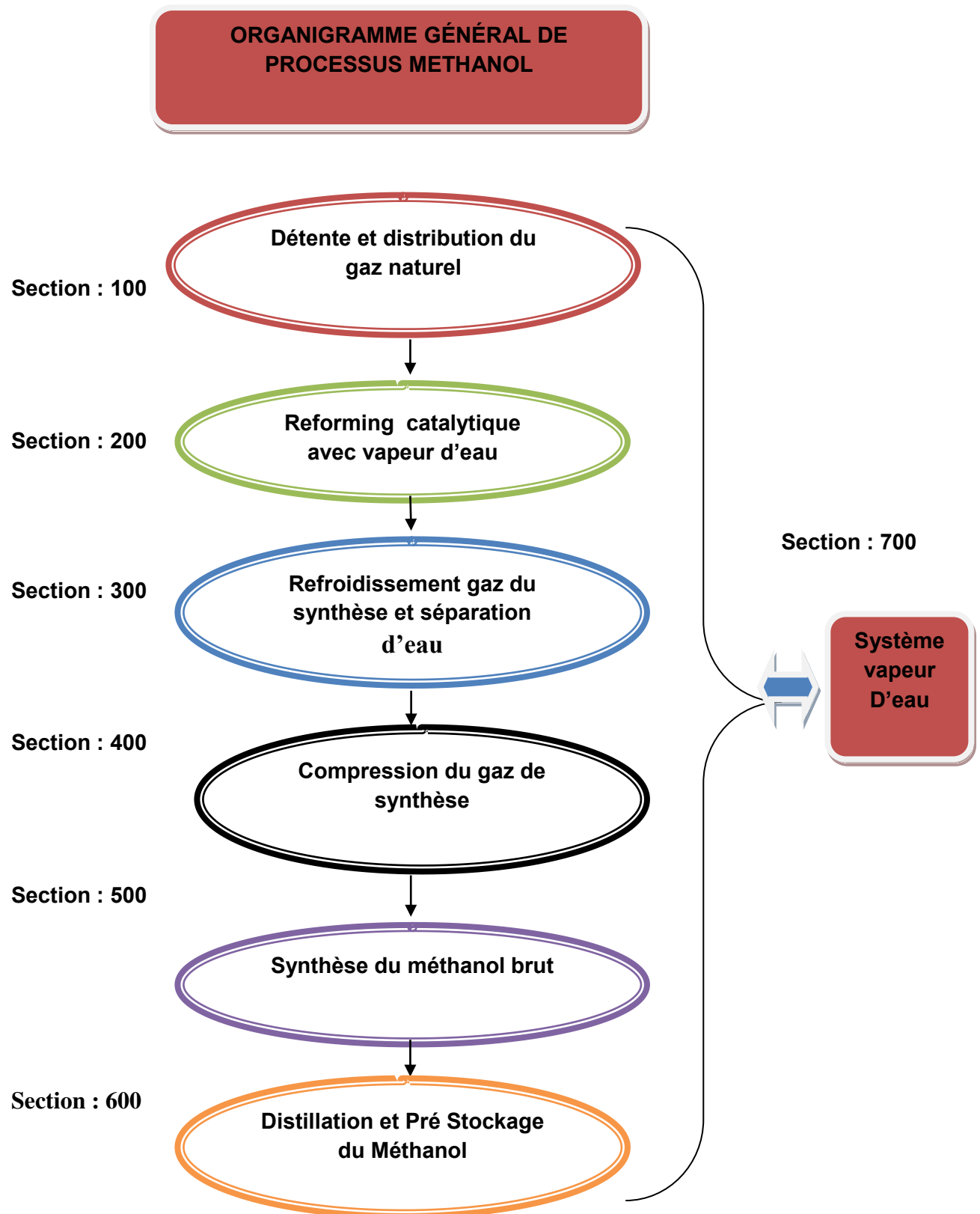


Figure VI .1 : Organigramme général de processus méthanol.

VI .2.1. Section 100 : détente et distribution du gaz naturel

Le gaz naturel provenant de RTO pénètre une unité de détente de gaz naturel au niveau des utilités avec une température ambiante, sa pression devienne 32 bars, le GN est détendu à une pression régulée d'environ 29 bars par la vanne automatique PICv 101. Le gaz pénètre ensuite dans le séparateur V 106, où toutes traces de liquide entraînées (hydrocarbure lourd ou eau) et les impuretés sont éliminées.

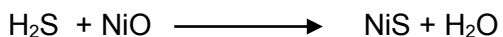
Le gaz naturel sortant du (V106) est réparti et utilisé comme :

- Gaz du process vers four de reforming ;
- Gaz Combustible pour le four de reforming (vers les soixante 60 bruleurs du four) ;
- Gaz Combustible pour la chaudière F205 (vers quatre (04) bruleurs auxiliaires);
- Gaz pilote (pour étincelle) ;
- Gaz de blanketing (vers les bacs de stockage de méthanol).

Le gaz de combustion est détendu à une pression de 8 bars par la vanne PICV103.

Le gaz qui alimente le procédé est détendu à une pression 28 bars par la vanne PICV105, puis il passe dans le réchauffeur de gaz naturel F204 situé dans la zone convection du four de reforming où il atteint une température de 400 °C.

Ce gaz pénètre ensuite dans le désulfureur V 105 qui contient un lit d'absorbant en matière d'oxyde de zinc ZnO pour l'élimination de toutes traces de soufre H₂S qui peuvent empoisonner le catalyseur NiO du four de reforming



Il faut que La teneur en soufre dans le gaz naturel ne doive pas dépasser 0,5 ppm.

Actuellement le désulfurer est by-pass, car le gaz naturel provenant de RTO ne contient pas de soufre (quantité négligeable) ; En sortant du désulfureur V 105, le gaz naturel est mélangé à la vapeur MP1 moyenne pression « 30 bars » surchauffée de procédé.

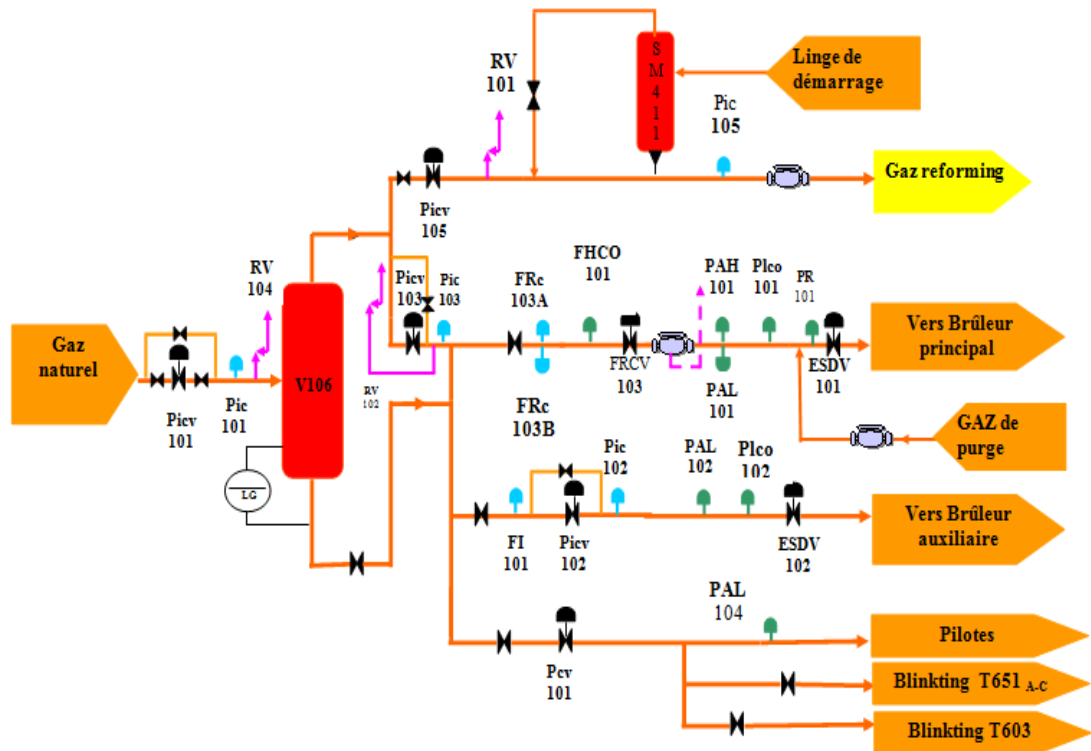
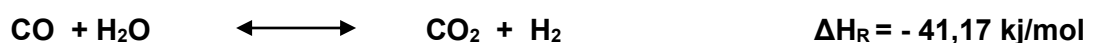
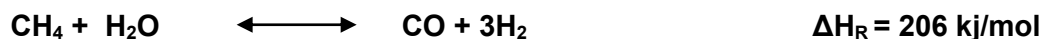


Figure VI.2: détente et distribution du gaz naturel (Section 100).

VI .2.2.Section 200 : Four de reforming

Le mélange de vapeur et gaz naturel s'écoule ensuite vers le collecteur d'entrée du four de reforming à une température d'environ 360°C et une pression approximative de 22.8 bars. Le rapport vapeur/gaz a une valeur normale de 3/1 (03 moles de vapeur par l'atome de carbone). Ce rapport optimal est obtenu après avoir considéré le coût relatif du produit d'alimentation du combustible et de l'eau de refroidissement.

Dans le four de reforming, le mélange gaz de process/vapeur d'eau s'écoule au-dessus d'un catalyseur qui est le nickel, ce catalyseur est tassé dans les 168 tubes du four qui sont placés verticalement (chaque tube contient 80kg de catalyseur NiO) où se déroulent les réactions suivantes :

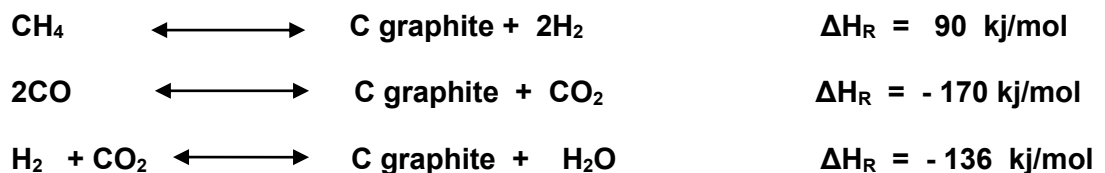


La réaction chimique entre le gaz de process et la vapeur d'eau est une réaction endothermique, elle aura lieu lorsque la température du tube atteindra 850°C et sous une pression de 20 à 22 bars.

La chaleur nécessaire à la réaction endothermique est fournie par la combustion du gaz naturel dans la boîte du four (c-à-d Par les 60 brûleurs installés verticalement dans le four de reforming). Et, est transmise aux produits réactifs à travers les parois des tubes de reforming. A la sortie du four de reforming à 800°C et 19 bars on obtient un produit qui est un gaz de synthèse composé principalement de l'hydrogène (H₂), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), du méthane et de la vapeur d'eau.

Remarque :

Si le rapport (vapeur/atome de carbone) est réduit à une valeur minimale, le carbone se dépose sur le catalyseur de reforming, le dépôt de carbone est donné par les réactions suivantes :



En effet dans le four on a deux zones très importantes :

1. Zone de radiation :

C'est la zone où on fait transformer le gaz naturel en un gaz qu'on va appeler Gaz de Synthèse.

2. Zone de convection :

Elle contient plusieurs zones qui ont pour rôles :

- Préchauffage du gaz.
- Chauffage de la vapeur.
- Sur-chauffage de la vapeur.

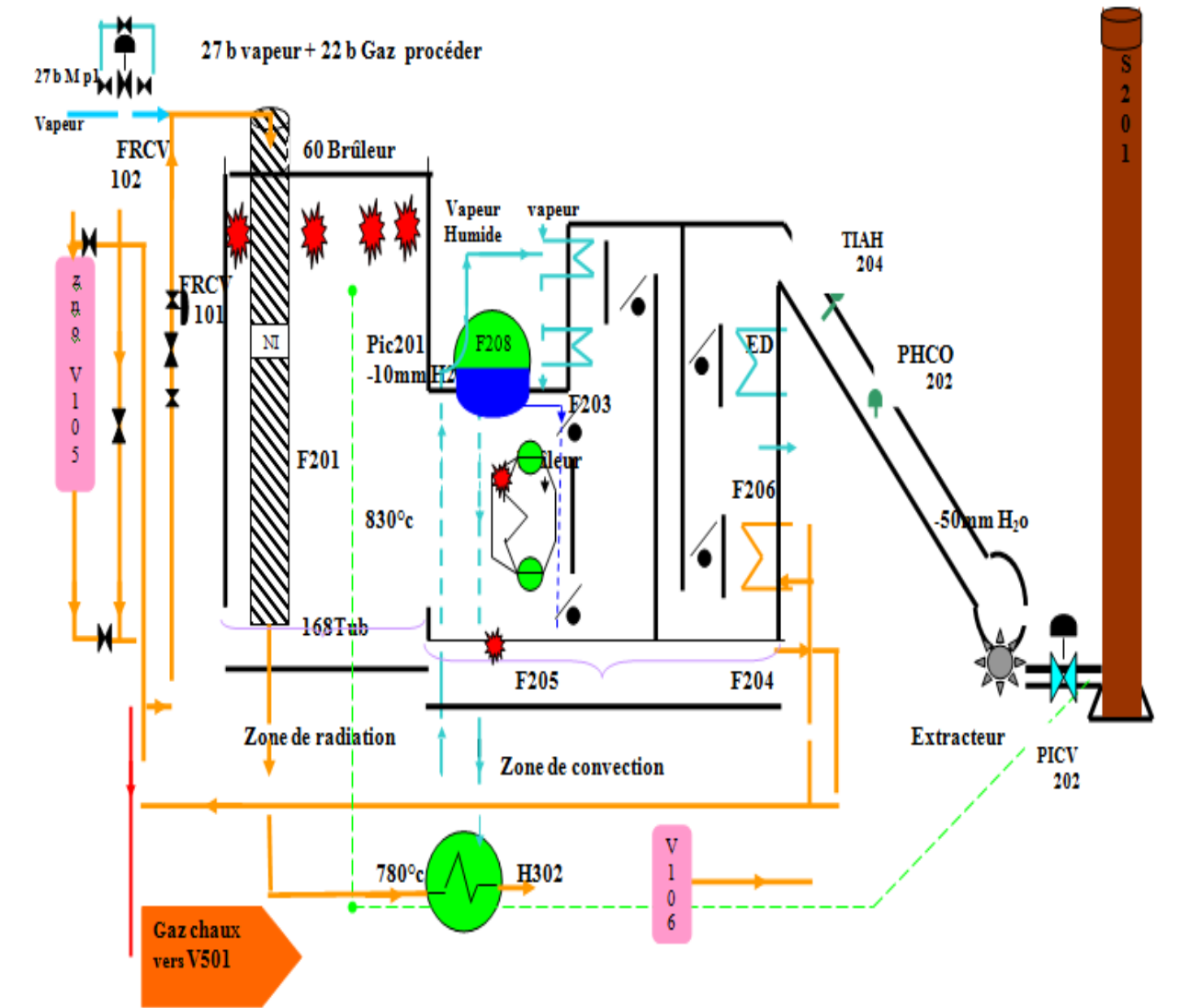


Figure VI.3 : Four de reforming (Section 200)

VI .2.3.Section 300 : Refroidissement et récupération des condensats (l'eau)

Cette section est composée de cinq échangeurs pour refroidir le gaz de synthèse et trois séparateurs pour la récupération des condensats.

Le gaz de synthèse chaud sortant du four de reforming à une température de 850°C et à une pression de 20,3 bars est d'abord refroidi dans une chaudière de récupération H301 à une température d'environ 375°C par échange de chaleur avec de l'eau bouillante portée à une température de 301°C.

Le gaz de synthèse sortant de H301 est ensuite refroidi à environ 157°C dans un réchauffeur d'eau d'alimentation chaudière H302 ; le gaz sortant de cette dernière avec de

L'eau condensée entre dans le séparateur V303 où l'eau est envoyée vers l'unité de récupération des condensats de procédé.

Le gaz saturé s'écoule vers le rebouilleur H610 de l'unité de distillation de méthanol V601 où le gaz est refroidi à environ 142°C avec condensation de l'eau. Le gaz de synthèse sortant du rebouilleur H610, contient encore de l'eau qui est séparée du gaz dans un deuxième séparateur V605 et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats ; le gaz s'écoule ensuite vers un réchauffeur d'eau d'alimentation H303 où il est refroidi à environ 126°C. Le réchauffeur H303 est monté au-dessus du réfrigérant final H304, le mélange gaz / eau s'écoule vers le bas du réfrigérant H304 où la chaleur est échangée avec de l'eau de refroidissement, réduisant la température du gaz à environ 40°C.

Le gaz de synthèse refroidi sort de l'échangeur H304 avec de l'eau condensée et pénètre dans un troisième séparateur V302 où l'eau est éliminée et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats. Le gaz sortant du dernier séparateur est sec avec une température de 40°C et sous une pression de 17,5 bars s'écoule vers le compresseur K401.

Remarque :

Le niveau d'eau est surveillé de près afin d'éviter le danger d'entraînement de l'eau au compresseur du gaz de synthèse au cas où le niveau hausse trop, et une alarme de déclenchement LHCO 301 influx sur la vanne d'arrêt ESDV 403 pour la sécurité du compresseur.

Etant donné que l'énergie du compresseur de gaz de synthèse est affectée défavorablement par la hausse de la température du gaz, celle-ci est également surveillée à la sortie de V 302. Le gaz de synthèse final peut être purgé vers l'atmosphère (par exemple au démarrage lorsque le compresseur de gaz de synthèse ne fonctionne pas) via une soupape de régulation de pression PICV 405.

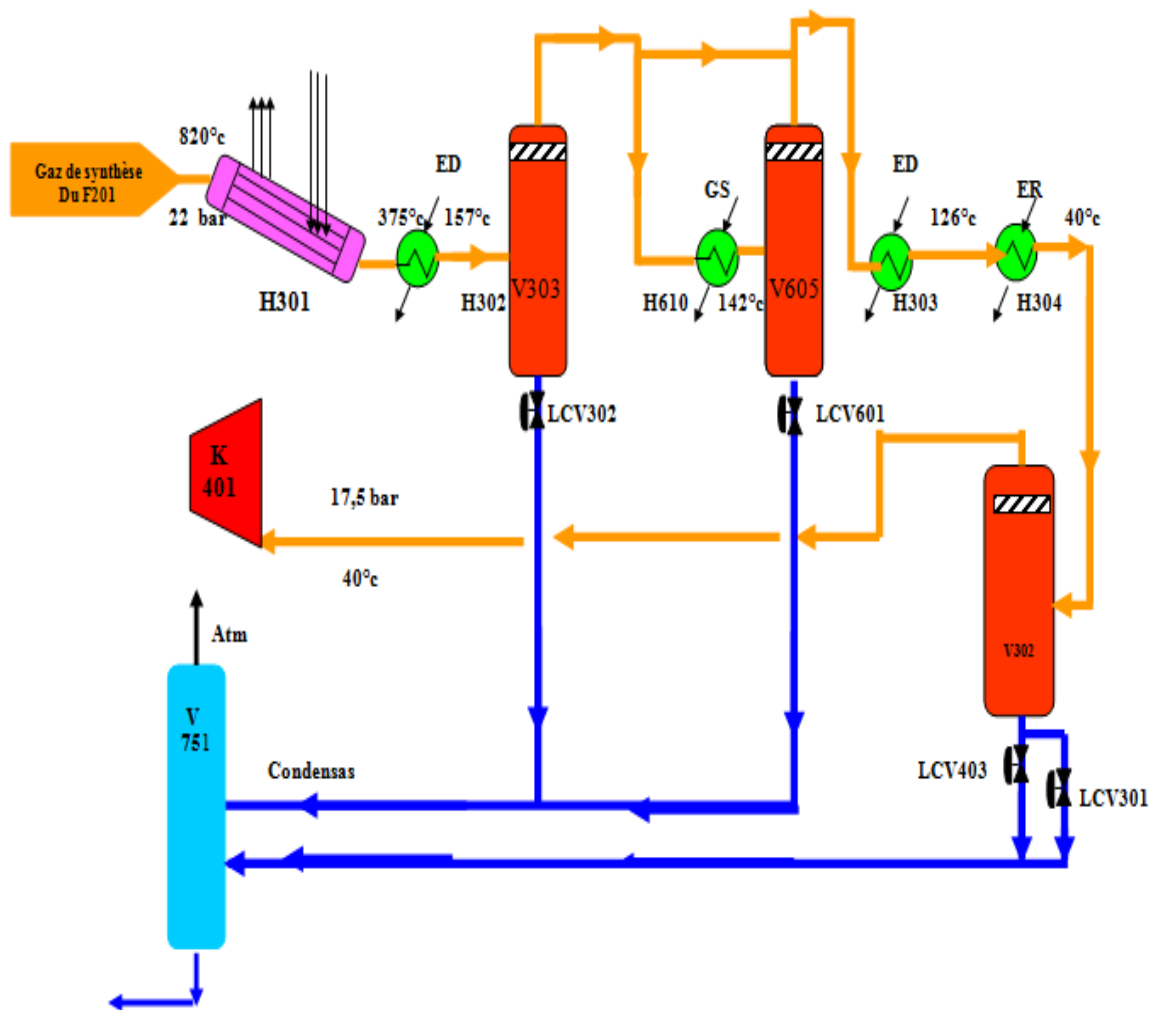


Figure VI.4 : refroidissement et récupération des condensats (section 300).

VI .2.4. Section 400 : Compression du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse qui vient de la section de refroidissement avec une pression de 17.7bars passe par deux compresseurs (BP et HP) pour avoir une pression d'environ 50 bars et une température de 195°C qui sera par la suite mélangé et refroidi avec un Gaz recycler de même pression et d'une température de 37°C. Ce mélange passe en suite dans un compresseur de recirculation «K402» ou il est comprimé à une pression de 52 bars et à une température de 77 °C. Ce compresseur est entraîné par une turbine Q402 (MP = 25 bars).

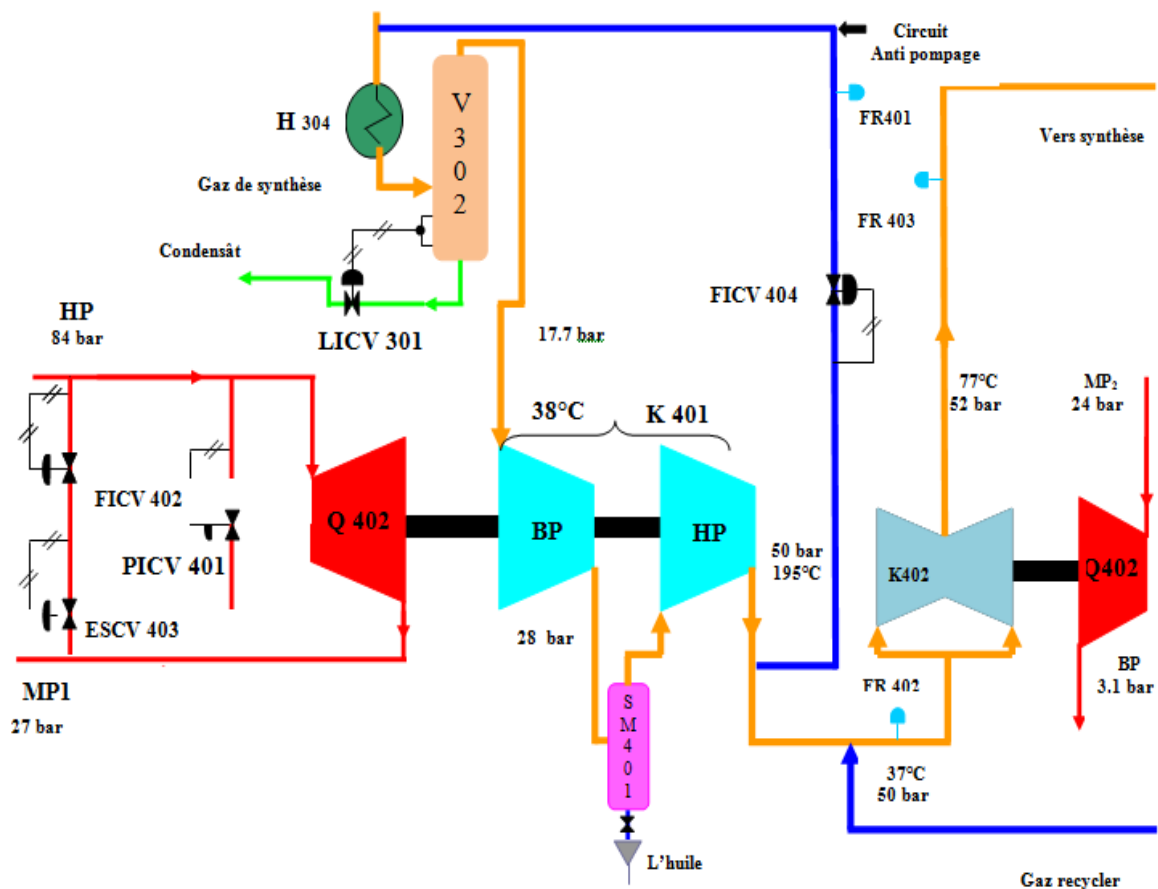


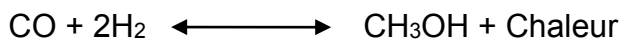
Figure VI.5 : compression du gaz de synthèse (Section 400).

Remarque :

Le compresseur est muni d'un séparateur liquide/gaz « SM 401 », entre le premier et le second corps. Ceci a pour but d'assurer qu'aucune gouttelette d'huile ne puisse pénétrer du premier au second corps.

VI .2.5. Section 500 : « Synthèse du méthanol »

La réaction de synthèse du méthanol s'effectue selon le procédé I.C.I dans un réacteur adiabatique catalytique, Sous forme d'un récipient cylindrique verticale contenant 4 lits de catalyseur à base d'oxyde de cuivre CuO , et des températures de l'ordre de 210 à 270 $^{\circ}\text{C}$ et pression de 50 bar. La production de méthanol à partir de mélange de CO et CO_2 et H_2 peut être représentée sous une forme simplifiée par les réactions globales suivantes :



On obtient un taux de réaction suffisant pour donner environ 3% du méthanol dans l'influent du réacteur avec un volume raisonnable de catalyseur. D'abord le gaz de synthèse qui vient de recirculation (K402) où il est comprimé à une Pression de 52 bar et une température $T=77^\circ\text{C}$ entre dans l'échangeur (H501) où il est réchauffé à 240°C par le gaz sortant du réacteur (V501) à 270°C , le mélange passe au dessus du catalyseur où la température est augmentée d'avantage (réaction exothermique) donc les températures de catalyseur sont maintenues à un maximum de 270°C par injection de gaz d'alimentation froid (gaz de quench).

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

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

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

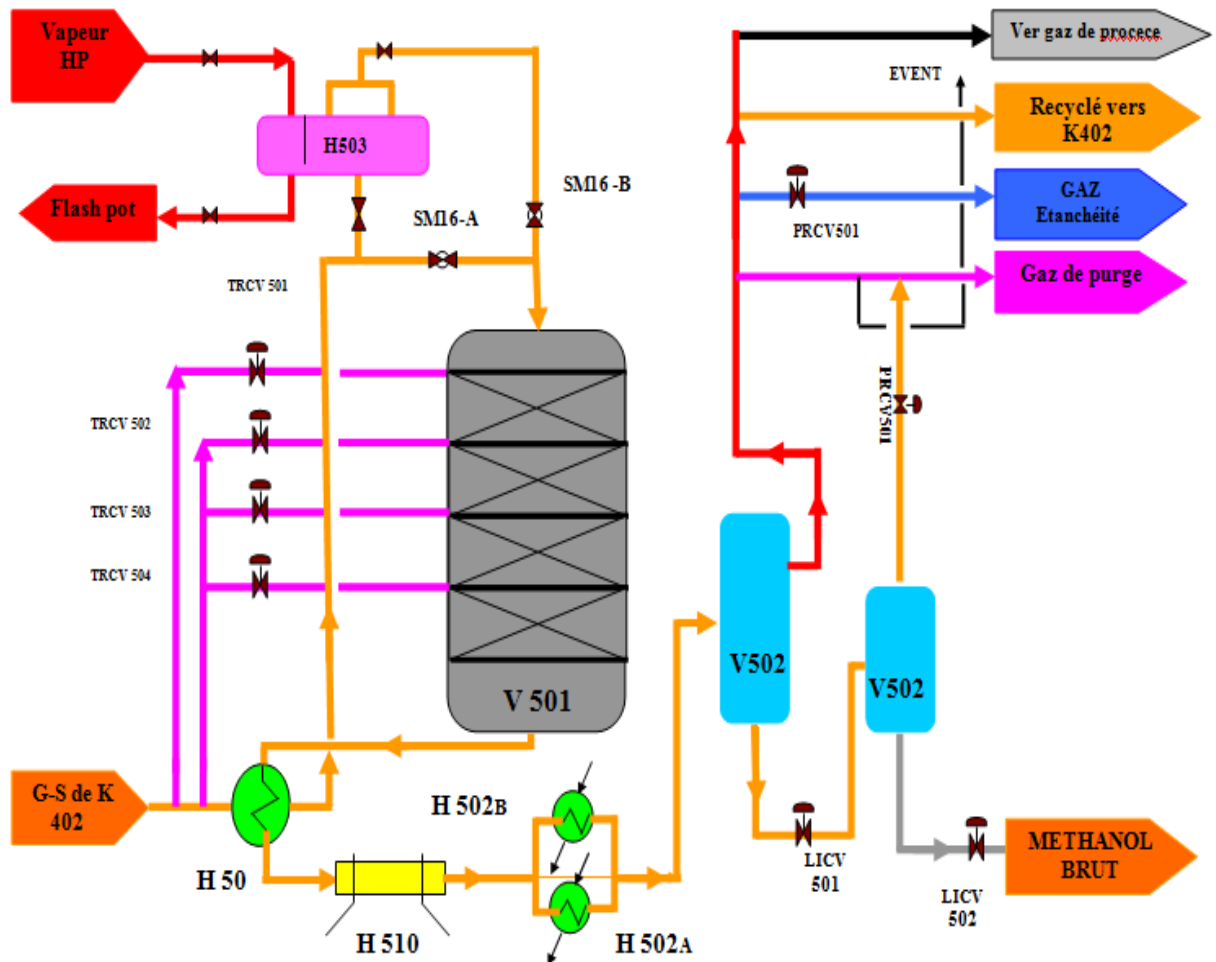


Figure VI.6 : Synthèse de méthanol (Section 500).

Remarque :

Détente et stockage du méthanol brut : c'est une étape essentielle pour la production du méthanol. Donc La pression du méthanol brut condensé à 31 dans le séparateur de méthanol V502 est réduite à 5 bars. Dans le ballon de flash du méthanol V503 ou la plupart du gaz dissous se sépare du liquide et il est éliminé a la partie supérieure du ballon puis renvoyé au collecteur du gaz combustible pour être brulé dans le four de reforming; le méthanol brut est stocké dans le réservoir T651.

VI .2.6. Section 600 « Distillation du méthanol brut » :

La Section distillation : après la production du méthanol brut dans le réacteur, il sort avec des grandes quantités d'eaux et de gaz dissouts, et donc on est obligé de passer par une autre étape qui réalise la distillation et le dégazage du MeOH pour l'avoir à l'état raffiné. La distillation du méthanol brut se passe dans deux colonnes :

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

La tour de séparation des produits légers V 601 contient 48 plateaux à clapets fixes. Les pressions au fond et au sommet de la colonne sont respectivement 1.88 atm et 1.46 atm

L'alimentation est préchauffée dans un échangeur H 601 à une température de 78°C et est injectée aux plateaux 40,36, 32. Généralement on introduit l'alimentation au niveau du plateau numéro 40.

Pour le cas A (production de 300 tonnes/ jour) toute la chaleur de rebouillage nécessaire à la tour V 601 est obtenue en refroidissant du gaz de synthèse à température convenable dans le rebouilleur de gaz de synthèse de la tour de séparation des produits légers H 610. Pour le cas B (production de 340 tonnes /jour) une quantité supplémentaire de chaleur de rebouillage est obtenue par la vapeur BP se condensant dans le rebouilleur de la tour de séparation des produits légers H 604.

Le reflux à la tour V 601 est fourni en condensant pratiquement toute la vapeur de la tête de la tour (sauf la vapeur et le liquide purgé de l'aérocondenseur final H 603) et en pompant ce condensât de nouveau au sommet de la tour V 601 au moyen de la pompe de reflux de la tour de séparation des produits légers P 602. La vapeur de tête ne contient qu'une proportion d'eau relativement peu élevée. La plupart de la vapeur (approximativement 85%) est condensée successivement dans l'échangeur H601et l'aérocondenseur H 602. Les condensats produits dans chaque unité sont purgés séparément dans le ballon de reflux V 603.

La vapeur non condensée (contenant des gaz non condensables) est finalement condensée et refroidit environ à une température de 36°C dans l'aérocondenseur final H 603 comme gaz résiduels qui sont passés à l'évent atmosphérique durant le procédé de condensation et refroidissement dans l'aérocondenseur H 603 ou une quantité des produits légers est inévitablement condensée dans le méthanol et afin d'éviter leur accumulation dans le système de reflux, il est nécessaire de purger continuellement une petite quantité du condensât, produit dans l'aérocondenseur final H 603.

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

Les produits lourds sont retirés du fond de la tour V 601 et passant dans la tour de séparation des produits lourds V 602 par l'intermédiaire de la pompe P 604 . La tour V 602 contient 63 plateaux de type à tamis et les plateaux 14 , 16, 18 et 20 sont prévus pour l'injection de l'alimentation.

Les pressions au sommet et au fond de la tour de séparation des produits lourds sont respectivement de 1.53 atm et 1.95 atm, la chaleur de rebouillage est fournie par la vapeur basse pression (VBP) se condensant dans le rebouilleur H 606 l'eau émanant des produits lourds de la tour et qui contient environ 0.6% en poids de méthanol est refroidi d'environ 119°C jusqu'à la température de 50°C dans le H 609 par l'eau.

La vapeur de méthanol est retirée du sommet de la tour à environ 75°C condensée dans le H 605 refroidi à l'air où le condensât passe dans le ballon de reflux V604 et d'ici il est repompé par une pompe P605 et envoyé à la tour comme reflux.

Les gaz non condensables contenus dans la vapeur des produits de tête de la colonne seront dévoilés en rendant froid au toucher le collecteur de sortie de H605. Le méthanol final est retiré de la tour au plateau N° 59. Le produit est refroidi à environ 50°C dans un refroidisseur de méthanol final H607 refroidi à l'eau et passe ensuite aux réservoirs de méthanol raffiné T 652 A et B.

Les alcools lourds ont une tendance à se concentrer dans la section inférieure de la colonne V602 qui comprend les plateaux 6,8,10,12 où on fait prélèvement à ce niveau. Les alcools sont refroidis à l'eau dans le H608 et passant au réservoir dans alcools lourds T602. Le mélange alcools lourds et méthanol secondaire (purge de H 603) s'accumule dans ce réservoir et on peut les utiliser comme combustibles dans le four de reforming.

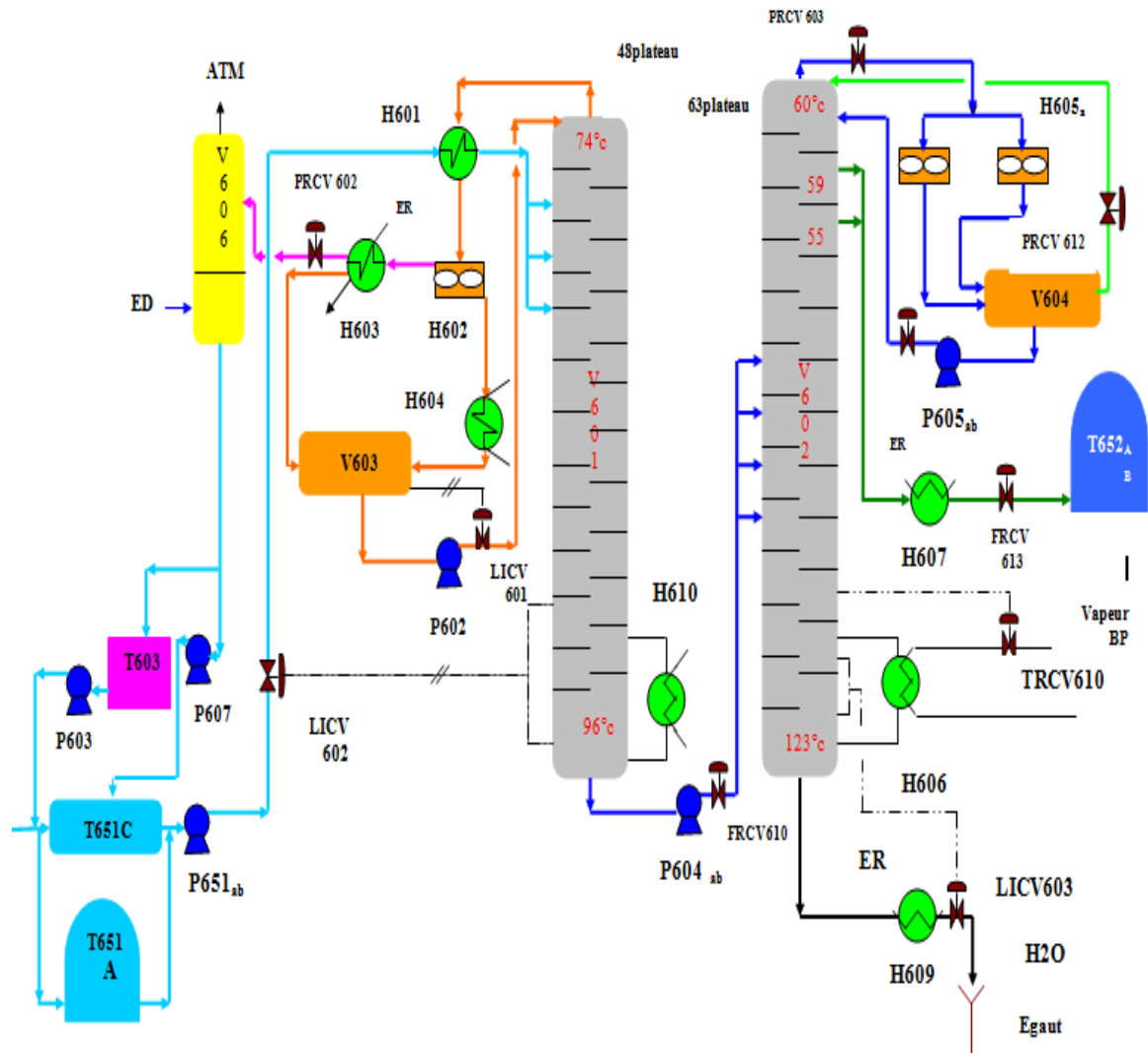


Figure VI.7 : distillation du méthanol brut (Section 600).

VI .2.7.Section 700 « Système de vapeur »

L'unité méthanol est conçue de telle façon que la plus grande partie de la chaleur perdue, est récupérée dans les équipements de production de vapeur, qui se trouvent dans la section de refroidissement du gaz synthèse. Cette production permet de faire fonctionner les machines les plus importantes au moyen de turbines à vapeur et par conséquent d'économiser l'énergie électrique du compresseur, recylateur, extracteur, turbopompe, alimentation F 208, turbopompes de lubrification de compresseur et son étanchéité et surtout pour fournir la vapeur de reforming.

Il y a 3 niveaux de pression de vapeur dans l'unité:

- ❖ La vapeur HP est produite à 87 bars dans le F208.
- ❖ La vapeur MP est fournie pour le four de reforming à 29 bars.
- ❖ La vapeur BP est fournie pour les rebouilleurs de l'unité de distillation à 4 bars.

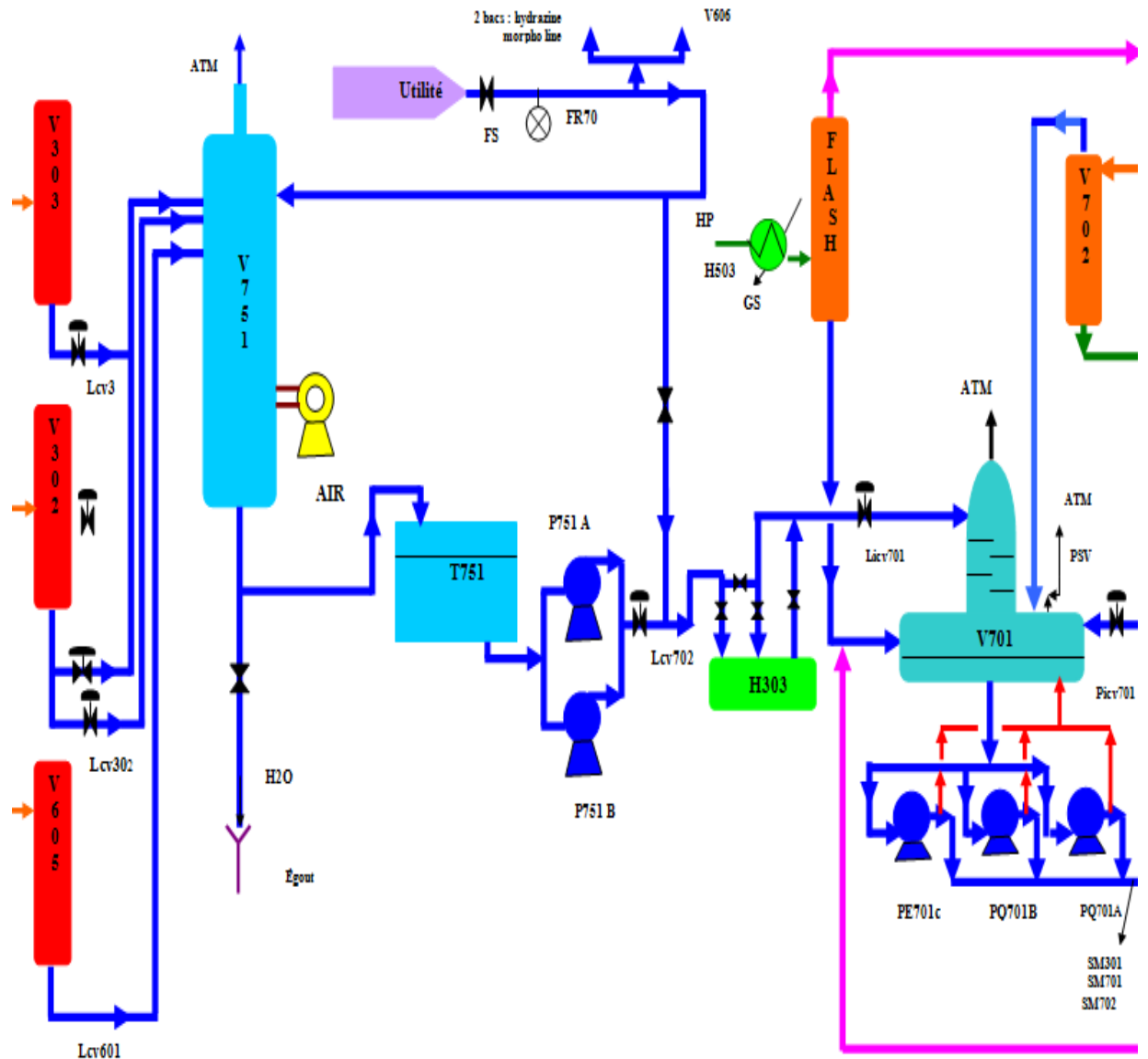


Figure VI.8 : système vapeur (Section 700).

❖ LEGENDE

F201: four de reforming;

F204 : réchauffeur du gaz naturel ;

F205: chaudière fermée ;

F208 : ballon vapeur ;

H301 : chaudière gaz ;

H302 : économiseur gaz ;

H303 : réchauffeur de l'eau déminéralisée ;

H304 : réfrigérant de gaz ;

H501 : échangeur d'alimentation ;

H502 : économiseur méthanol ;

H503 : réchauffeur de démarrage ;

H610 : rebouilleur de la colonne v601 ;

K201 : ventilateur d'extraction de fumée ;

K401: compresseur à deux étages ;

K402: recirculateur

Q401: turbine de premier compresseur;

Q402: turbine de deuxième compresseur;

S201: cheminée;

SM401: séparateur d'huile;

V105: désulfurer;

V106: séparateur de gaz;

V302: premier séparateur de condensats ;

V303: deuxième séparateur de condensats ;

V501: réacteur de synthèse de méthanol ;

V502: ballon de purge ;

V503: ballon de flash ;

V601: première colonne de distillation ; V602: deuxième colonne de distillation.

❖ **LEGENDE**

F201: four de reforming;

F204 : réchauffeur du gaz naturel ;

F205: chaudière fermée ;

F208 : ballon vapeur ;

H301 : chaudière gaz ;

H302 : économiseur gaz ;

H303 : réchauffeur de l'eau déminéralisée ;

H304 : réfrigérant de gaz ;

H501 : échangeur d'alimentation ;

H502 : économiseur méthanol ;

H503 : réchauffeur de démarrage ;

H610 : rebouilleur de la colonne v601 ;

K201 : ventilateur d'extraction de fumée ;

K401: compresseur à deux étages ;

K402: recirculateur

Q401: turbine de premier compresseur;

Q402: turbine de deuxième compresseur;

S201: cheminée;

SM401: séparateur d'huile;

V105: désulfurer;

V106: séparateur de gaz;

V302: premier séparateur de condensats ;

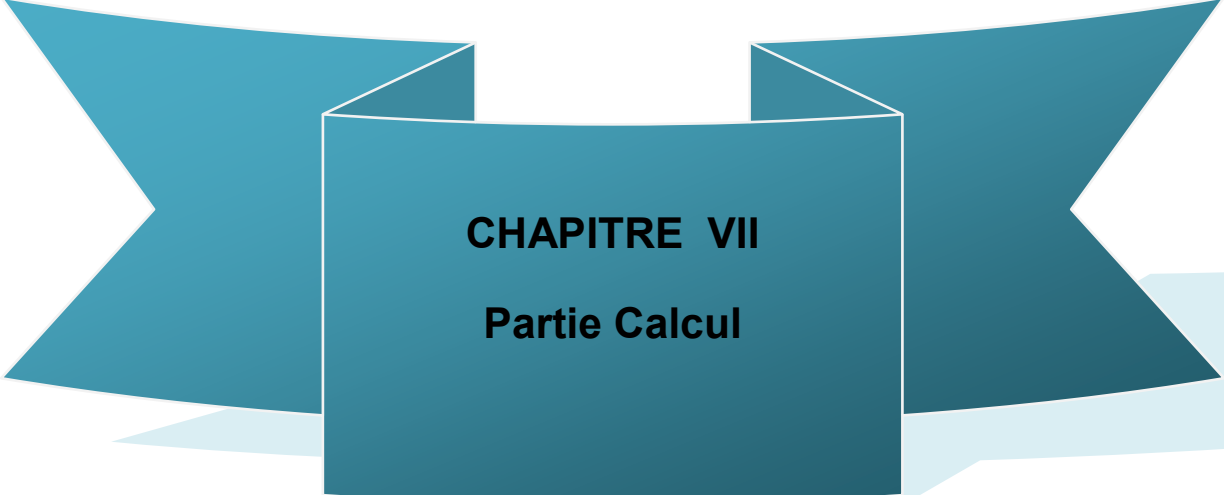
V303: deuxième séparateur de condensats ;

V501: réacteur de synthèse de méthanol ;

V502: ballon de purge ;

V503: ballon de flash ;

V601: première colonne de distillation ; V602: deuxième colonne de distillation.



CHAPITRE VII

Partie Calcul

Le but de travail

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

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

Ceci pour vérifier s'il y a des pertes de matière ou de chaleur.

- Un dimensionnement du réacteur :

On utilisant les paramètres et les Charges actuelles. Un calcul de dimensionnement sera fait pour voir si les charges réelles sont bien choisies. Elles ne doivent ni dépasser la capacité du réacteur ce qui peut l'endommager, ni être trop inférieures à cette capacité ce qui nous fera perdre la possibilité d'augmenter le rendement en méthanol.

VII.1. Bilan matière

VII.1.1. Introduction

Dans cette partie nous allons faire un bilan matière sur le réacteur pour déterminer les débits des gaz à la sortie réacteur, ainsi que la conversion de CO et CO₂.

Avant d'entamer le bilan de matière, il est nécessaire de présenter toutes les relations et les paramètres utilisés dans nos calculs. Le bilan de matières sera fait autour de la boucle de synthèse de méthanol dans la section 500.

➤ Définitions des paramètres de calcul :

FR: Enregistreur du débit.

I: Indication lue en salle de contrôle.

F: facteur spécifique du débitmètre.

Fi: Facteur de correction d'abaque.

D: Débit du fluide.

➤ Condition design (Md, Pt, Td):

Md: Masse molaire du gaz dans le cas design.

Pd: Pression du gaz dans le cas design.

Td: température du gaz dans le cas design.

➤ Conditions réels (Mr, Pr Tr) :

Mr : Masse molaire du gaz dans le cas réel.

Pr: Pression du gaz dans le cas réel.

Tr: température du gaz dans le cas réel.

➤ Les conversions des unités :

$$K \text{ mol/h} = \frac{m^3 / \text{kmol}}{22.4}$$

$$\text{Kg/h} = K \text{ mol/h} \times \text{la masse molaire du mélange gazeux}$$

Les relations utilisées pour calculer les débits corrigés des gaz :

$$D = I \times F \times F_i$$

D=Débit de gaz en Nm³/h.

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

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

M_m = masse moléculaire moyenne ;

M_i = masse molaire du constituant i .

VII.1.2. Cas design

Données de départ :

Les fractions molaires et les débits des constituants dans le design :

Compo Sition	Masse molaire	Gaz d'appoint K401		Sortie k402		Gaz de purge		Gaz de flash	
		Kmol/h	%mol (yi)	Kmol/h	%mol (yi)	Kmol/h	%mol (yi)	Kmol/ h	%mol (yi)
CO	28.01	327	14	1066.30	7.50	58.4	7.10	0.4	4.90
CO ₂	44.01	196.10	8.40	853.044	6.00	63.50	7.70	2.30	28.00
CH ₄	16.05	97.2	4.10	1279.56	9.00	96.10	11.60	0.90	11.00
H ₂	2.02	1673.1	71.5	10478.2	73.70	566.80	68.80	3.90	47.60
N ₂	28.02	34.1	1.50	454.950	3.20	34.0	4.10	0.10	1.20
MeOH	32.05	-----	-----	71.080	0.5	4.40	0.60	0.50	6.10
H ₂ O	18.02	12.60	0.50	14.210	0.1	0.60	0.10	0.10	1.20
TOTAL Kg /h		2340.1	100	14217.4	100	823.8	100	8.2	100
Masse molaire du mélange (Kg/Kmol)		10.23		8.76		9.99		18.92	
TOTAL Kg/h		23939.22		124544.42		8319.67		155.144	

Tableau VII.1 : Les fractions molaires et les débits des constituants dans le design.

VII.1.2.1. Bilan matière dans le cas design

- Débit gaz d'appoint $D_{GA}=23939.22\text{kg/h}$
- Débit d'alimentation du réacteur $D_{AL}=124544.42\text{kg/h}$
- Débit de gaz de purge $D_{GP}=8319.67\text{kg/h}$
- Débit de gaz de flash $D_{GF}=155.144\text{kg/h}$
- Débit du gaz d'hydrogène qui non et réagit recyclé vers l'entrée du four
 $Q_{H_2}=42,41\text{Kg/hr}$

VII.1.2.2. Calcul du débit de méthanol brut et raffinaît

$$D_{AL} = D_{MeOH \text{ brut}} + D_{GP} + D_{GF} + D_{H_2} + D_{GR}$$

$$D_{MeOH \text{ brut}} = D_{AL} - D_{GP} - D_{GF} - D_{GR} - D_{H_2}$$

D_{GR} : les gaz qui n'ont pas réagit

On a : $D_{AL} = D_{GA} + D_{GR}$

$D_{GR} = D_{\text{alimentation du réacteur}} - D_{\text{gaz d'appoint}}$

$D_{\text{MeOH brut}} = D_{GA} - D_{GP} - D_{GF} - D_{H_2}$

AN :

$D_{\text{MeOH brut}} = 23939.22 - 8319.67 - 155.144 - 42,41$

$D_{\text{MeOH brut}} = 15421.99 \text{ Kg /h}$

Selon le design nous avons 20% H₂O et 80% MeOH donc

$D_{H_2O} = D_{\text{MeOH brut}} \times 0.20 = 15421.99 \times 0.20 = 3084.39 \text{ Kg/h} = 171.16 \text{ Kmol/h}$

$D_{\text{MeOH raffinat}} = D_{\text{MeOH brut}} \times 0.80 = 15421.99 \times 0.80 = 12337.59 \text{ Kg/h} = 384.94 \text{ Kmol/h}$

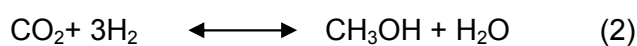
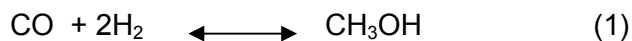
VII.1.2.3. Capacité de la production par jour de MeOH

$$D_{\text{MeOH raffinat}} = \frac{12337.59}{1000} \times 24$$

$D_{\text{MeOH raffinat}} = 296.10 \text{ T/j}$

VII.1.2.4. Calcul de la composition à l'équilibre

On a les réactions suivantes :

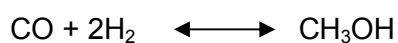


		Fraction Y_i	Débit Kmol/h
a	Débit molaire de CO entré réacteur	0.075	1066.30
b	Débit molaire de CO ₂ entré réacteur	0.060	853.044
c	Débit molaire de H ₂ entré réacteur	0.737	10478.22
d	Débit molaire de MeOH entré réacteur	0.005	71.08
e	Débit molaire de H ₂ O entré réacteur	0.001	14.21

X: taux de conversion de CO

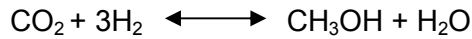
Y: taux de conversion de CO₂

Tableau d'avancement pour la réaction (1)



	CO	2H ₂	CH ₃ OH
t=0	A	C	D
t=eq	a (1-x)	c-2ax	ax+d

Tableau d'avancement pour la réaction (2)



	CO ₂	3H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
t=0	B	c-2ax	ax+d	E
t=eq	b (1-y)	c-2ax-3by	ax+by+d	by+e

➤ Calcul des conversions en CO et CO₂

D'après les deux tableaux d'avancements on a :

$$D_{\text{MeOH}} \text{ formé} = ax+by+d = 386.94 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O formé} = by+e = 171.16 \text{ Kmol/h}$$

ET

$$D_{\text{AL}} = 14217.4 \text{ Kmol/h} = 124\,544.42 \text{ Kg/h}$$

D'ou

$$Y = \frac{D_{\text{H}_2\text{O}} - e}{b} = \frac{171,16 - 14,21}{853,044} = 0,1839$$

$$X = \frac{D_{\text{MeOH raffiné}} - by - d}{a} = \frac{384,94 - 853,044(0,1839) - 71,08}{1066,30} = 0.1472$$

Donc :

$$\text{La conversion de CO}_2 \text{ } y = 0.1839 = 18.39\%$$

$$\text{La conversion de CO } x = 0.1472 = 14.72\%$$

➤ Calcul les débits des constituants à l'équilibre

On a :

$$\text{À } t_{\text{eq}} \text{ } D_{\text{CO}} = a (1-x) = 1066,30(1-0.1472) = 909.30 \text{ Kmol/h}$$

$$D_{\text{CO}_2} = b (1-y) = 853.044 (1-0.1839) = 696,16 \text{ Kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2} = c - 2ax - 3by = 10478.22 - 2(1066.30)(0.1472) - 3(853.044)(0.1839) = 9693,67 \text{ Kmol/h}$$

Pour CH₄ et N₂ : débit entré = débit sortie

$$D_{\text{CH}_4} = 1279.56 \text{ Kmol/h}$$

$$D_{N_2} = 454.950 \text{ Kmol/h}$$

➤ Calcul la composition à l'équilibre des constituants

On a $B_i = \frac{D_i}{D_T}$

D'où

D_i : débit de chaque constituant à l'équilibre.

D_T : débit total.

B_i : composition à l'équilibre.

$$B_{CO} : \frac{909,34}{13589,78} = 0.069 = 6.69 \%$$

Les résultats sont résumés dans le tableau ci- dessous :

	Entrée réacteur Kmol/h	Sortie réacteur Kmol/h	Composition à l'équilibre %
CO	1066.30	909,340	6,69
CO ₂	853.044	696,160	5,12
CH ₄	1279.56	1279,560	9,41
N ₂	454.950	454,950	3,34
H ₂	10478.22	9693,670	71,33
CH ₃ OH	71.080	384,940	2,83
H ₂ O	14.210	171.16	1,25
Σ	14217.40	13589,780	100

Tableau VII.2 : La composition à l'équilibre dans le cas design.

VII.1.3. Cas réel

VII.1.3.1. Bilan matière dans le cas réel

Données de départ :

Les analyses du laboratoire :

Analyse gaz (Fraction molaire %)	Sortie K401	Sortie K402	Gaz de purge	Gaz de flash
CO	11.70	3.79	3.08	3,57
CO ₂	8.12	2.93	2.44	16,74
CH ₄	3.14	7.38	9.25	18,35
H ₂	76.04	82.80	81.23	57,84
N ₂	1.00	3.10	4.00	3,50

Tableau VII.3 : les analyses des gaz dans le cas réel.

Analyse	Méthanol brut
CH ₃ OH	77.40
H ₂ O	22.6

Tableau VII.4 : les analyses du méthanol brut dans le cas réel.

D'après manuel d'exploitation et salle de contrôle de l'unité méthanol on a le tableau suivant :

	Indication I	Facteur Nm ³ /h F
Débit de gaz d'appoint FR402	8.00	7000
Débit d'alimentation réacteur FR403	8.9	50000
Débit gaz de purge FR501	6.6	1860
Débit gaz de flash FR502	3.2	25
Débit gaz d'hydrogène	4.4	125

➤ Débit de gaz d'appoint

Calcul la masse molaire réel de gaz d'appoint

$$M_r = \sum M_i \cdot Y_i$$

	Masse molaire M _i Kg/Kmol	Fraction molaire Y _i	M _i *Y _i
CO	28.01	0.1170	3.270
CO ₂	44.01	0.0812	3.573
CH ₄	16.05	0.0314	0.503
N ₂	28.02	0.01	0.2802
H ₂	2.02	0.7604	1.536
Σ		1.00	9.160

Tableau VII.5 : Composition du gaz sortie compresseur K401(FR402).

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d}{M_r} * \frac{P_r}{P_d} * \frac{T_d}{T_r}}$$

	Design	Réel
Pression (bars)	50	46
Masse molaire (kg/kmol)	10.23	9.16
Température (° K)	465	463

Donc:

$$F^* = 1.015$$

$$D_{GA} = I \cdot F^* \cdot F^* = 8 \cdot 7000 \cdot 1.015 = 56840 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Débit de gaz d'appoint	D_{GA}	Nm ³ /h	56840
Débit de gaz d'appoint	D_{GA}	Kmol/h	2537.5
Débit de gaz d'appoint	D_{GA}	Kg/h	23243.5

➤ Débit d'alimentation réacteur

Calcul la masse molaire réel de alimentation réacteur

$$M_r = \sum M_i \cdot Y_i$$

	Masse molaire M_i Kg/Kmol	Fraction molaire X_i	$M_i \cdot Y_i$
CO	28.01	0.0379	1.061
CO ₂	44.01	0.0293	1.289
CH ₄	16.05	0.0738	1.184
N ₂	28.02	0.031	0.860
H ₂	2.02	0.828	1.672
Σ		1.00	6.06

Tableau VII.6 : Composition du gaz sortie compresseur K402(FR403).

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d}{M_r} \cdot \frac{P_r}{P_d} \cdot \frac{T_d}{T_r}}$$

	Design	Réel
Pression (bars)	50	47
Masse molaire (kg/kmol)	8.76	6.06
Température (° K)	343	325

Donc :

$$F^* = 1.19$$

$$D_{AL} = I \cdot F^* \cdot F^* = 8.7 \cdot 50000 \cdot 1.19 = 529550 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Débit d'alimentation réacteur	D_{AL}	Nm ³ /h	529550
Débit d'alimentation réacteur	D_{AL}	Kmol/h	23640,62
Débit d'alimentation réacteur	D_{AL}	Kg/h	143262,18

➤ Débit de gaz recyclé

$$D_{GR} = D_{AL} - D_{GA} = 529550 - 6840 = 472710 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$

$$D_{GR} = 21103.125 \text{ Kmol/h}$$

$$D_{GR} = 120018.68 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit gaz de purge

Calcul la masse molaire réel de gaz de purge

$$M_r = \sum M_i \cdot Y_i$$

	Masse molaire M_i Kg/Kmol	Fraction molaire Y_i	$M_i \cdot Y_i$
CO	28.01	0.0308	0.8627
CO ₂	44.01	0.0244	1.073
CH ₄	16.05	0.0925	1.484
N ₂	28.02	0.040	1.120
H ₂	2.02	0.8123	1.64
Σ		1.00	6.179

Tableau VII.7 : Composition du gaz purge (FR501).

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d}{M_r} \cdot \frac{P_r}{P_d} \cdot \frac{T_d}{T_r}}$$

	Design	Réel
Pression (bars)	51.25	46
Masse molaire (kg/kmol)	9.99	6.17
Température (° K)	313	328

Donc:

$$F^* = 1.17$$

$$D_{GP} = I \cdot F \cdot F^* = 6.6 \cdot 1860 \cdot 1.17 = 14362.92 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$

Débit gaz de purge	D_{GP}	Nm ³ /h	14362.92
Débit gaz de purge	D_{GP}	Kmol/h	641.70
Débit gaz de purge	D_{GP}	Kg/h	3956.21

➤ **Débit gaz de flash**

Calcul la masse molaire réel de gaz de flash

$$M_r = \sum M_i \cdot Y_i$$

	Masse molaire M_i Kg/Kmol	Fraction molaire Y_i	$M_i \cdot Y_i$
CO	28.01	0.0357	0.999
CO ₂	44.01	0.1674	7.360
CH ₄	16.05	0.1835	2.940
N ₂	28.02	0.0350	0.980
H ₂	2.02	0.5784	1.160
Σ		1.00	14.24

Tableau VII.8 : Composition du gaz flash (FR502).

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d}{M_r} * \frac{P_r}{P_d} * \frac{T_d}{T_r}}$$

	Design	Réel
Pression (bars)	4.5	3.5
Masse molaire (kg/kmol)	18.92	13.43
Température (K)	313	305

Donc :

$$F^* = 1.06$$

$$D_{GF} = I^* F^* F^* = 3.7 \cdot 25 \cdot 1.06 = 84.80 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Débit gaz de flash	D_{GP}	Nm ³ /h	84.80
Débit gaz de flash	D_{GP}	Kmol/h	3.78
Débit gaz de flash	D_{GP}	Kg/h	50.84

➤ **Débit gaz d'hydrogène :**

Calcul la masse molaire réel de gaz d'hydrogène

$$M_r = \sum M_i \cdot Y_i$$

	Masse molaire M_i Kg/Kmol	Fraction molaire Y_i	$M_i \cdot Y_i$
CO	28.01	0.0308	0.862
CO ₂	44.01	0.0244	1.073
CH ₄	16.05	0.0925	1.484
N ₂	28.02	0.0400	1.120
H ₂	2.02	0.8123	1.640
Σ		1.00	6.170

Tableau VII.9 : Composition du gaz d'hydrogène.

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d}{M_r} * \frac{P_r}{P_d} * \frac{T_d}{T_r}}$$

Design		Réel
Pression (bars)	51.22	46
Masse molaire (kg/kmol)	9.99	6.17
Température (K)	313	328

Donc :

$$F^* = 1.17$$

$$D_{GH} = I^* F^* F^* = 4.1 * 125 * 1.17 = 643.50 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Débit gaz d'hydrogène	D_{GH}	Nm ³ /h	643.50
Débit gaz d'hydrogène	D_{GH}	Kmol/h	28.72
Débit gaz d'hydrogène	D_{GH}	Kg/h	177.24

➤ **Débit gaz stripping :**

$$D_{GS} = 0 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

VII.1.3.2. Calcul débit de méthanol brut et raffinaît :

$$D_{\text{MeOH brut}} = D_{AP} - D_{GP} - D_{GF} - D_{GH2}$$

$$D_{\text{MeOH brut}} = 23243.5 - 3956.21 - 50.84 - 177.24$$

$$D_{\text{MeOH brut}} = 19059.21 \text{ Kg/h}$$

$$D_{H_2O} = 19059.21 * 0.226 = 4307.38 \text{ Kg/h.}$$

$$D_{\text{MeOH raffinaît}} = 19059.21 * 0.774 = 14751.82 \text{ Kg/h.}$$

VII.1.3.3. Calcul la capacité de production :

$$D_{\text{MeOH raffinaît}} = 14751.82 * 24 / 1000$$

$$D_{\text{MeOH raffinaît}} = 354.04 \text{ t/j}$$

VII.1.3.4. Calcul la composition a l'équilibre :

On a les réactions suivant

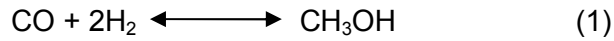
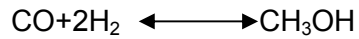
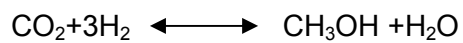


Tableau d'avancement pour la réaction (1)



	CO	2H ₂	CH ₃ OH
t=0	A	C	0
t=eq	a (1-x)	c-2ax	ax

Tableau d'avancement pour la réaction (2)



	CO ₂	3H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
t=0	B	c-2ax	0	0
t=eq	b (1-y)	c-2ax-3by	ax+by	by

➤ **Calcul des conversions en CO et CO₂ :**

D'après les deux tableaux d'avancement on a

$$D_{\text{MeOH raffiné formé}} = ax + by = 14751.82 \text{ Kg/h} = 460.27 \text{ Kmol/h}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O formé}} = by = 4307.38 \text{ kg/h} = 239.03 \text{ kmol/h}$$

On a:

$$D_{\text{AL}} = 23640.62 \text{ Kmol/h}$$

		Fraction Y _i	Débit Kmol/h
a	Quantité de CO entré réacteur	0.0379	895.97
b	Quantité de CO ₂ entré réacteur	0.0293	692.67
c	Quantité de H ₂ entré réacteur	0.828	19574.43

Donc :

$$ax + by = 460.27 \text{ Kmol/h}$$

$$by = 239.03 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{La conversion de CO}_2 \quad y = 0,3450 = 34.50 \%$$

$$\text{La conversion de CO} \quad x = 0.2460 = 24.60 \%$$

➤ **Calcul la composition à l'équilibre des constituants**

Même méthode de calcul précédent dans le cas design

Les résultats sont résumés dans le tableau ci- dessous.

	Entrée réacteur Kmol/h	Sortie réacteur Kmol/h	Composition a l'équilibre %
CO	895.97	674.75	2.96
CO ₂	692.67	453.69	1.99
CH ₄	1744.67	1744.67	7.67
N ₂	732.85	732.85	3.22
H ₂	19574.43	18415.08	81.05
CH ₃ OH	0.00	460.27	2.02
H ₂ O	0.00	239.29	1.05
Σ	23640.59	22720.6	100

Tableau VII.10 : la composition à l'équilibre dans le cas réel.

VII.1.3.5. Temps de séjour :

Temps de contact : $t_c = 3600 / D_{AL}$

$$t_c = 3600 / 529550 = 6.79 \cdot 10^{-3} \text{ s/m}^3$$

$$t_s = 3600 / VVH$$

$$VVH = D_{AL} / V_{cat}$$

$$VVH = 529550 / 45 = 11767.77 \text{ h}^{-1}$$

$$t_s = 3600 / 11767.77$$

$$t_s = 0.305s$$

VII.1.3.6. Activité de catalyseur :

L'activité d'un catalyseur se définit par le nombre de moles de gaz de synthèse transformés par heure et par gramme de catalyseur. est s'exprime par :

$$A_i = X_i \cdot D_{AL} / m_{cat}$$

Avec :

X_i : fraction molaire du produit à la sortie du réacteur.

D_{AL} : débit molaire total entrant dans le réacteur.

M_{cat} : masse du catalyseur en kg.

$$m = \rho_{cata} \times v_{cata} = 1400 \times 45 = 63000 \text{ kg}$$

D'où :

$$A_i = 3.7 \cdot 23640,62 / 63000$$

$$A_i = 1.388 \text{ kmo/kg.h}$$

VII.2. Bilan énergétique :

- Q_R : la chaleur dégagée pendant les réactions
- Q_e : la chaleur apportée par les réactifs
- Q_s : la chaleur entraînée avec les produits
- ΔH : la chaleur sensible $\Delta H = Q_s - Q_e$

VII.2.1. Cas design :

VII.2.1.1. La chaleur de réaction Q_R :

Constituants	Entrée réacteur			Sortie réacteur	
	ΔH_i	Y_i	$y_i \Delta H_i$	y_i	$y_i \Delta H_i$
CO	-26.416	0.0750	-198.120	0.0669	-176.723
CO ₂	-94.052	0.0600	-564.310	0.0512	-481.540
CH ₄	-17.889	0.0900	-161.001	0.0941	-168.33
N ₂	0.00	0.0320	0.00	0.0334	0.00
H ₂	0.00	0.7370	0.00	0.7133	0.00
CH ₃ OH	-48.10	0.0050	-24.05	0.0283	-13.123
H ₂ O	-57.798	0.0010	-5.779	0.0125	-72.247
Σ		1.00	-953.260	1.00	-1034.953

Tableau VII.11 : les enthalpies des constituants à l'entrée et à la sortie du réacteur dans le cas design.

$$\Delta H_s = -10.34953 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_e = -9.5326 \text{ Kcal/mol}$$

$$D_e = 14217.39 \text{ Kmol/h}$$

$$D_s = 13589.78 \text{ Kmol/h}$$

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

$$Q_R = (-10.34953 \cdot 13589.78) \cdot 10^3 - (-9.5326 \cdot 14217.39) \cdot 10^3$$

$$Q_R = -5.119 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

VII.2.1.2. Calcul de la chaleur sensible :

$$\Delta H_s = Q_{\text{SORT}} - Q_{\text{ENTR}}$$

Entrée réacteur

$$Q_{\text{ENTR}} = Q_E + q_e$$

Q_E : chaleur relative à l'alimentation du réacteur à la température de 245°C

q_e : chaleur relative de gaz de quench à 70°C

Q_S : chaleur relative à la sortie de réacteur à 270°C

En général nous avons :

$$Q = n C_p \Delta T$$

$$Q_E = n_E * C_{pE} (245-0)$$

$$q_e = n_e * C_{pe} (70-10)$$

$$Q_S = n_S * C_{pS} (270-0)$$

La température de référence étant prise égale au zéro degré Celsius

Avec :

n_E : Débit molaire de l'alimentation 245°C (sans gaz de quench)

n_e : Débit molaire de gaz de quench à 70°C

n_S : Débit molaire à la sortie réacteur à 270°C

VII.2.1.3. la chaleur spécifique des produits et réactifs :

Constituant gazeux	Entrée	Sortie	C_p à 70°C	C_p à 245 °C	C_p à 270 °C
CO	0.0750	0.0669	6.992	7.203	7.236
CO ₂	0.0600	0.0512	9.303	10.719	10.892
CH ₄	0.0900	0.0941	9.116	11.413	11.738
N ₂	0.0320	0.0334	9.973	7.131	7.158
H ₂	0.7370	0.7133	6.899	6.942	6.952
CH ₃ OH	0.0050	0.0283	11.62	14.825	15.254
H ₂ O	0.0010	0.0125	8.119	8.495	8.555
Σ	1.00	1.00	7.372	7.637	7.884

Tableau VII.12 : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design.

VII.2.1.4. Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur :

Calcul de débit de quench :

Selon le cas design nous avons un débit de quench qui occupe 25% du débit d'alimentation globale

$$n_e = 14217.4 * 0.25$$

$$n_e = 3554.35 \text{ Kmol/h}$$

Calcul de débit d'alimentation à 245°C (sans gaz de quench)

$$n_E = n_{Tentr} - n_e$$

$$n_E = 14217.4 - 3554.35$$

$$n_E = 10663.05 \text{ Kmol/h}$$

- **Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur à 245°C :**

$$Q_E = n_E * C_{PE} * 245$$

$$Q_E = 10663.05 * 7.637 * 518$$

$$Q_E = 42.18 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

- **Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur à 70°C :**

$$q_e = n_e * C_{Pe} * 70$$

$$q_e = 3554.35 * 7.372 * 343$$

$$q_e = 89,875 \cdot 10^5 \text{ Kcal/h}$$

- **Calcul de la chaleur relative à la sortie du réacteur à 270°C :**

$$Q_S = n_S * C_{PS} * 270$$

$$Q_S = 13587.575 * 7.884 * 543$$

$$Q_S = 58.168 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

Nous avons :

$$Q_{réactif} = Q_E + q_e = Q_e$$

$$Q_{produit} = Q_S$$

$$\text{D'où : } Q_{réactif} = (42.18 + 8.99) * 10^6$$

$$Q_{réactif} = 51.17 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$Q_{\text{produit}} = 58.168 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

Nous obtenons :

$$\Delta H_s = Q_s - Q_e = 58.168 \cdot 10^6 - 51.17 \cdot 10^6$$

$$\Delta H_s = 6.998 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

On a:

$$Q_R = -5.094 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

Donc:

$$\begin{aligned} \Delta H_s + Q_R &= (6.998 - 5.094) \cdot 10^6 \\ &= 1.904 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h} \end{aligned}$$

VII.2.2. Cas réel :

VII.2.2.1. La chaleur de réaction Q_R :

Constituants	Entrée réacteur			Sortie réacteur	
	ΔH_i	Y_i	$y_i \Delta H_i$	y_i	$y_i \Delta H_i$
CO	-26.416	0.0379	-100.116	0.0296	-78.191
CO ₂	-94.052	0.0293	-275.572	0.0199	-178.163
CH ₄	-17.889	0.0738	-132.020	0.0767	-137.208
N ₂	0.00	0.0310	00	0.0322	00
H ₂	0.00	0.8280	00	0.8105	00
CH ₃ OH	-48.10	00	00	0.0202	-97.162
H ₂ O	-57.798	00	00	0.0105	-60.687
Σ		1.00	-507.708	1.00	-551.411

VII.13 : les enthalpies des constituants à l'entrée et la sortie du réacteur dans le cas réel.

$$\Delta H_s = -5.514 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_e = -5.077 \text{ Kcal/mol}$$

$$D_e = 23640.62 \text{ Kmol/h}$$

$$D_s = 22720.60 \text{ Kmol/h}$$

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

$$Q_R = (-5.514 \cdot 22720.60) \cdot 10^3 - (-5.077 \cdot 23640.62) \cdot 10^3$$

$$Q_R = -5.257 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

VII.2.2.2. Calcul de la chaleur sensible :

$$\Delta H_s = Q_{\text{SORT}} - Q_{\text{ENTR}}$$

Entrée réacteur :

$$Q_{ENTR} = Q_E + q_e$$

Q_E : chaleur relative à l'alimentation du réacteur à la température de 226°C

q_e : chaleur relative de gaz de quench à 48°C

Sortie se réacteur :

$$Q_{SORT} = Q_S \text{ à } 268^\circ\text{C}$$

En général nous avons :

$$Q = n C_p \Delta T$$

$$Q_E = n_E \cdot C_{pE} (226-0)$$

$$q_e = n_e \cdot C_{pe} (48-0)$$

$$Q_S = n_S \cdot C_{pS} (268-0)$$

La température de référence étant prise égale au zéro degré Celsius.

Avec :

n_E : Débit molaire de l'alimentation à 226°C (sans gaz de quench)

n_e : Débit molaire de gaz de quench à 48°C

n_S : Débit molaire à la sortie réacteur à 268°C

VII.2.2.3. la chaleur spécifique des produits et réactifs :

Pour la chaleur spécifique : on peut calculer d'après plusieurs relations empiriques (par exemple $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$) ou on prend directement la valeur à la température désirer (sans calcul).

Constituant gazeux	Entrée	Sortie	C_p à 48 °C	C_p à 226 °C	C_p à 268°C
CO	0.0379	0.0296	6.9	7.175	7.236
CO ₂	0.0293	0.0199	9.2	10.55	10.892
CH ₄	0.0738	0.0767	9.0	11.04	11.738
N ₂	0.031	0.0322	6.9	7.115	7.158
H ₂	0.8280	0.8105	6.8	6.935	6.952
CH ₃ OH	00	0.0202	11.6	11.335	15.254
H ₂ O	00	0.0105	8.1	8.435	8.555
Σ	1.00	1.00	7.19	7.47	7.92

VII.14 : la chaleur spécifique des produits et des réactifs dans le cas réel.

VII.2.2.4. Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur :

- Calcul de débit de quench :

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d}{M_r} * \frac{P_r}{P_d} * \frac{T_d}{T_r}}$$

	Design	Réel
Pression (bars)	50	48
Masse molaire (kg/kmol)	8.76	7.13
Température (° K)	343	321

Donc :

$$F^* = 1.12$$

On a : $I = 4.8$ et $F = 13000$

$$D_{GC} = I * F * F^* = 4.8 * 13000 * 1.12$$

$$D_{GC} = 69888 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Débit de gaz quench	D_{GC}	Nm ³ /h	69888
Débit de gaz quench	D_{GC}	Kmol/h	3120
Débit de gaz quench	D_{GC}	Kg/h	22245.6

- Calcul du débit d'alimentation à 226°C (sans gaz de quench) :

$$n_E = D_{AL} - D_{GC} = 23640.62 - 3120 = 20520.62$$

$$n_E = 20520.62 \text{ Kmole/h}$$

- Calcul de la chaleur relative à l'alimentation du réacteur à 226°C :

$$Q_E = n_E * C_{PE} * (226 - 0)$$

$$Q_E = 20520.62 * 7.47 * 499$$

$$Q_E = 76.49 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

- Calcul de la chaleur relative au gaz de quench à 48° C :

$$q_e = n_e * C_{Pe} * (48 - 0) = D_{GC} * C_{Pe} * (48 - 0)$$

$$q_e = 3120 * 7.19 * 321$$

$$q_e = 7.20 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$Q_e = Q_E + q_e$$

$$Q_e = 83.69 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

- **Calcul de la chaleur relative à la sortie du réacteur à 268°C :**

$$Q_S = n_S \cdot C_{PS} \cdot (268 - 0)$$

$$Q_S = 22720.6 \cdot 7.92 \cdot 541$$

$$Q_S = 97.35 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$\Delta H_s = Q_{\text{SORT}} - Q_{\text{ENTR}}$$

$$\Delta H_s = (97.35 - 83.69) \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_s = 13.66 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_s + Q_R = (13.66 - 5.257) \cdot 10^6$$

$$= 8.403 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

VII.3. Dimensionnement du réacteur

- calcul de la vitesse linéaire admissible
- Calcul de la section transversale du réacteur S_t
- Calcul de la vitesse spatiale VVH
- calcul la hauteur de l'espace remplie par le catalyseur
- la hauteur du réacteur
- Calcul du volume réactionnel V_R

Dimensionnement dans le cas réel :

Les données de départ :

cas réel		
Volume de catalyseur	(m ³)	45.00
Débit volumique de la charge	(m ³ /h)	529550
Débit massique de la charge	(Kg/h)	143262.18
Masse volumique de catalyseur	(Kg/m ³)	1250
Diamètre du grain D	(mm)	5.4
Coefficient A	(S ⁻¹)	0.80
Diamètre du réacteur d _r	(m)	3.9

VII.3.1. Calcul de la vitesse linéaire admissible

$$W = A \sqrt{e_{cat} * D / e_{ch}}$$

- Masse volumique de la charge :

$$e_{ch} = m_{AL} / D_{AL}$$

$$e_{ch} = 0.318 \text{ Kg/m}^3$$

$$e_{ch} = 0.271 \text{ Kg/m}^3$$

Donc :

$$W = 0.8 \sqrt{(1250 * 0.0054) / 0.271}$$

$$W = 3.99 \text{ m/s}$$

VII.3.2. Calcul de la section transversale du réacteur S_t

$$S_t = \pi d^2 / 4 \quad d_r : \text{le diamètre de réacteur}$$

$$S_t = \pi \times 3.9^2 / 4$$

$$S_t = 11.94 \text{ m}^2$$

VII.3.3. Calcul de la vitesse spatiale VVH:

$$VVH = D_{Ch} / V_{catalyseur} \quad V_{catalyseur} : \text{volume du catalyseur}$$

$$VVH = 529550 / 45$$

$$VVH = 11767.77 \text{ h}^{-1}$$

VII.3.4. Calcul la hauteur de l'espace remplie par le catalyseur

$$H_{cat} = V_{réacteur} / S_t$$

$$H_{cat} = 45 / 11.94$$

$$H_{cat} = 3.76 \text{ m}$$

VII.3.5. La hauteur du réacteur

Le catalyseur occupe 42% du volume total de réacteur

$$H_{reac} = 3.76 / 0.42$$

$$H_{reac} = 8.97 \text{ m}$$

VII.3.6.Calcul du volume réactionnel V_R

$$V_R = \pi \times R^2 \times H_{\text{réa}}$$

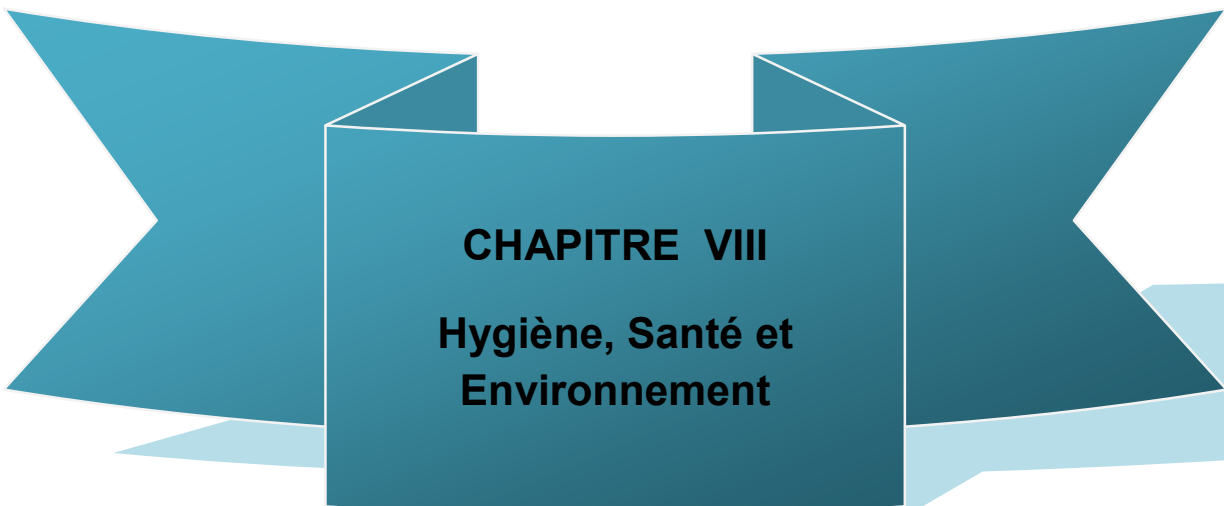
$$V_R = \pi \times 8.97 \times 3.9^2 / 4$$

$$V_R = 107.10 \text{ m}^3$$

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau suivant:

Les résultats		
q_{ch}	(Kg/m ³)	0.271
W	(m/s)	3.99
S	(m ²)	11.94
H_{cat}	(m)	3.76
$H_{\text{réact}}$	(m)	8.97
V_R	m³	107.10





CHAPITRE VIII

Hygiène, Santé et Environnement

VIII.1. Introduction

Le méthanol est une entité moléculaire pouvant servir de base à d'autres produits tels que l'acide acétique et le formaldéhyde. Il est utilisé dans de nombreuses applications, notamment les plastiques, les peintures, les colles et les produits pharmaceutiques. Le méthanol est utilisé de plus en plus dans de nouvelles applications telles que la dénitrification des eaux usées, le biodiesel, les mélanges d'essence et les piles à combustible [1].

Il est inflammable et toxique. Il est largement utilisé comme un réactif chimique pour produire une variété de produits de consommation. Tandis que l'exposition au méthanol devrait être évitée et continuera à être réduite au minimum avec l'utilisation des réservoirs de stockage de carburant bien réalisés satisfaisant aux exigences rigoureuses. Le méthanol est toxique s'il pénètre dans l'organisme par ingestion, inhalation, absorption cutanée, il peut provoquer la mort en raison de ses propriétés de dépresseur du système nerveux central, de la même façon que l'éthanol. Cependant, le méthanol est déjà présent dans le corps humain dans de petites quantités issues de la consommation des fruits et des légumes. Mais, il devient toxique après avoir été métabolisé dans le foie par l'alcool déshydrogénase, qui le convertit d'abord au formaldéhyde et ensuite en formate. Présentant une composante essentielle pour beaucoup de molécules biologiques, la formate est nécessaire pour la survie mais une formation de grandes quantités de formate après la consommation excessive de méthanol peut causer une toxicité sévère et même la mort. La dose mortelle communément admise est de 100 à 125 ml.

Les effets toxiques apparaissent au bout de plusieurs heures et des antidotes efficaces peuvent souvent éviter la survenue de dommages irréversibles. Ce traitement utilise l'éthanol ou le fomépizole. Ces deux médicaments ont pour effet de ralentir l'action de l'alcool déshydrogénase sur le méthanol par le mécanisme de l'inhibition compétitive, pour qu'il soit excrété par le rein, plutôt que transformé en métabolites toxiques. Les premiers symptômes de l'intoxication par le méthanol sont les signes de dépression du système nerveux central : maux de tête, étourdissements, nausées, troubles de coordination, confusion, somnolence, et aux doses élevées, le coma et la mort. Les premières manifestations de l'exposition au méthanol sont en général moins graves que les symptômes résultant de l'ingestion d'une quantité analogue d'alcool éthylique [15].

VIII.2. Toxicité

VIII.2.1. Toxicité aiguë

L'intoxication peut se faire par ingestion, inhalation ou par passage percutané :

- Intoxication par ingestion :

L'ingestion de 30 à 100 ml de méthanol, sans traitement, peut être mortelle. Après un temps de latence de quelques heures à quelques jours, on voit apparaître :

- des troubles digestifs (nausées, douleurs épigastriques, vomissements) ;
- des troubles neuropsychiques (céphalées, ébriété, vertiges, asthénie, somnolence, délire aboutissant au coma avec quelquefois des convulsions) ;
- des troubles oculaires : névrite rétrobulbaire, par ailleurs, on peut avoir des troubles à type de mydriase, abolition du réflexe à la lumière, réduction de l'acuité visuelle conduisant à la cécité ;
- des troubles hémodynamiques (à type d'hypotension) ;
- des troubles métaboliques (à type d'acidose : acétonurie et accumulation d'acide lactique).

- Intoxication par inhalation :

L'intoxication aiguë par inhalation est rare. Cependant, il est décrit des troubles à type d'irritation des muqueuses respiratoires, de la peau et des yeux, ainsi que des troubles neurologiques à type de céphalées, asthénie, vertiges. Des troubles de la vision ont été rapportés.

VIII.2.2. Toxicité chronique

L'exposition chronique aux vapeurs de méthanol provoque une vision trouble, des vertiges, des céphalées, des nausées. Le contact répété ou prolongé avec le liquide peut donner des signes d'irritation cutanée [16].

VIII.3. Hygiène et sécurité

VIII.3.1. Caractéristiques de l'exposition

L'exposition à l'alcool méthylique en milieu de travail est causée principalement par ses vapeurs puisque sa volatilité est élevée (environ 10 fois celle de l'eau) et que son point d'ébullition est bas (inférieur à celui de l'eau).

• Exposition aux vapeurs

Les données concernant la concentration à partir de laquelle l'odeur de l'alcool méthylique peut être détectée varient de 4,2 à plus de 5 900 ppm. L'écart entre ces valeurs

étant trop important pour permettre d'établir un seuil de perception fiable, on ne peut se servir de l'odeur comme moyen d'avertissement adéquat à une exposition dangereuse telle que l'atteinte de la LIE (limite inférieure d'explosion).

L'alcool méthylique étant très volatil, sa concentration à saturation est très élevée et dépasse largement la LIE (5,5 % ou 55 000 ppm). Par conséquent, lors d'un déversement, une grande quantité d'alcool méthylique risque de s'évaporer. Les vapeurs d'alcool méthylique au point d'ébullition ayant une densité très proche de celle de l'air, on estime qu'elles se disperseront uniformément dans une pièce.

- **Exposition au liquide**

Suite à un contact accidentel du liquide avec la peau, bien que l'alcool méthylique soit volatil et qu'une grande proportion du liquide puisse s'évaporer, il peut être absorbé par la peau.

VIII.3.2. Risques d'incendie

- **Inflammabilité**

L'alcool méthylique est un liquide très inflammable (point d'éclair : 12°C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (dans les limites de 6,7% à 36,5% en volume). Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément.

Il brûle en émettant une flamme bleutée presque invisible. Il s'enflamme facilement en présence de chaleur, d'une source d'ignition, d'une flamme nue ou d'une étincelle (incluant une décharge électrostatique). Les solutions aqueuses d'alcool méthylique peuvent aussi s'enflammer aisément. D'autre part, les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le méthanol.

Les feux de méthanol se caractérisent par des flammes importantes très peu visibles à la lumière du jour, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense.

Les sous-produits de la combustion du méthanol sont :

- pour la plus grande part, du dioxyde de carbone et de l'eau ;
- peut contenir du formaldéhyde et du monoxyde de carbone.

- **Explosibilité**

Les vapeurs d'alcool méthylique peuvent former un mélange explosif avec l'air. L'alcool méthylique peut exploser au contact d'agents oxydants. La réaction avec certains composés peut être violente et peut causer une explosion.

• Moyens d'extinction

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : mousses spéciales pour liquides polaires, poudres, dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie car le méthanol brûle même à une concentration de quatre parts d'eau pour une part de méthanol. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

• Lute contre le feu et les dangers

Le méthanol brûle avec une flamme claire et sans fumée, de sorte qu'il est difficilement visible à la lumière du jour. Le méthanol brûle même à une concentration de quatre parts d'eau pour une part de méthanol [1].

Nous avons vu que le feu ne peut se déclarer et se développer que si se trouvent réunis :

- Un combustible,
- de l'air (oxygène) permettant sa combustion,
- une température suffisante [17].

Pour que la combustion soit amorcée c'est qu'on appelle triangle de feu .cette règle permet d'entrevoir les bases de la prévention contre l'incendie, qui consiste à supprimer au moins une de ces conditions.

On peut diviser ces moyens en deux groupes :

- ❖ moyens de première intervention.
- ❖ moyens importants.

I- moyens de première intervention

Dans cette protection on utilise des extincteurs de divers types.

1- Extincteur à mousse : son avantage est que la surface provoquée par la mousse flotte sur le combustible, et isole ainsi de l'oxygène et de l'air.

2-Extincteur de type de CO₂ : son avantage est utilisable sur le courant électrique, il est neutre.

Inconvénients : Dans le cas du feu sec, il est peu efficace.

3-Extincteur à poudre : parmi ces avantages :

- Il n'est pas toxique ;

- Utilisation sur le courant électrique ;
- très efficace sur le feu d'hydrocarbures.

Parmi ces inconvénients :

- La poudre peut être inutilisable en présence de l'humidité dans l'appareil.

Les plus utilisables de poudres sont à base de bicarbonate de sodium, ou de potassium.

4-Extincteur à eau pulvérisée : on augmente l'effet de pénétration en ajoutant à l'eau pulvérisée un agent mouillant (produit sulfoné). Il est utilisé pour les feux secs, mais pas sur les feux électriques.

II- moyens importantes

- 1- Vapeur d'eau : on diminue la teneur en oxygène dans le mélange combustible par la dilution, elle est très avantageuse.
- 2- L'eau c'est la plus utilisable surtout pour les combustibles solides, parmi ces facteurs qui permettent d'être la meilleure moyenne.

VIII.3.3. Mesures de protection

La Loi sur la santé et la sécurité du travail vise l'élimination des dangers à la source. Lorsque des mesures d'ingénierie et les modifications de méthode de travail ne suffisent pas à réduire l'exposition à cette substance, le port d'équipement de protection individuelle peut s'avérer nécessaire. Ces équipements de protection doivent être conformes à la réglementation.

-Voies respiratoires

Porter un appareil de protection respiratoire. Les équipements de protection respiratoire doivent être choisis, ajustés, entretenus et inspectés conformément à la réglementation. Tout appareil de protection respiratoire autonome muni d'un masque complet fonctionnant à la demande ou tout autre fonctionnant à surpression (pression positive).

Tout appareil de protection respiratoire à approvisionnement d'air muni d'un masque complet fonctionnant à la demande ou tout autre fonctionnant à surpression (pression positive) accompagné d'un appareil de protection respiratoire autonome auxiliaire fonctionnant à la demande ou de tout autre appareil fonctionnant à surpression (pression positive).

-Peau

Porter un équipement de protection de la peau. La sélection d'un équipement de protection de la peau dépend de la nature du travail à effectuer. Ces équipements doivent être conformes à la réglementation. Les gants suivants sont recommandés : Caoutchouc de butyle, Multicouche caoutchouc de butyle/caoutchouc d'épichlorohydrine, Multicouche caoutchouc de butyle/néoprène, Multicouche polyéthylène/alcool de polyvinyle/polyéthylène (PE/PVAL/PE).

-Yeux

Porter un équipement de protection des yeux s'il y a risque d'éclaboussures. La sélection d'un protecteur oculaire dépend de la nature du travail à effectuer et, s'il y a lieu, du type d'appareil de protection respiratoire utilisé.

Les équipements de protection des yeux et de la figure doivent être conformes à la réglementation, les protecteurs oculaires suivants sont recommandés :

Des lunettes étanches à coques ou des lunettes étanches à monture monobloc sont recommandées lorsqu'il y a risque d'éclaboussures.

Dans certains cas (par exemple, en cas de port de lunettes correctrices), une visière (écran facial) peut également être recommandée lorsqu'il y a possibilité d'éclaboussures.

VIII.3.4. Premiers secours**-Inhalation**

En cas d'inhalation des vapeurs, amener la personne dans un endroit aéré. Si elle ne respire pas, lui donner la respiration artificielle. Appeler un médecin.

-Contact avec les yeux

Rincer abondamment à l'eau (avec un jet doux pendant au moins 15 minutes) [1]. Si l'irritation persiste, consulter un médecin.

-Contact avec la peau

En cas d'exposition de la peau au méthanol, laver immédiatement avec le savon et beaucoup d'eau peut empêcher l'absorption poussée de ce dernier.

Retirer rapidement les vêtements contaminés.

-Ingestion

En cas d'ingestion, ne pas faire vomir car il y a danger d'aspiration pulmonaire. Rincer la bouche puis faire boire un verre d'eau. Ne jamais administrer quoi que ce soit par la bouche à une personne inconsciente ou qui a des convulsions. Consulter un médecin.

Dans tous les cas d'exposition, consulter un médecin. Les symptômes peuvent apparaître après une période de 18 à 24 heures [1].

VIII.4. Cause des accidents

Parmi les appareils existant dans l'unité du méthanol le four, et le réacteur sont très importants du point de vu sécurité.

a-Four

Au cours de l'exploitation du four, on mesure les moyens de prévention.

➤ Nature des risques

Lors de l'exploitation de la chambre de combustion qui est due à l'introduction de vapeurs, et un mélange d'air carburé explosif, et une source d'eau auxiliaire (les briques chaudes, brûleurs), un tel accident peut survenir :

- Par injection de gaz, par pulvérisation de combustible dans la chambre de combustion.
- Par injection de combustible formant un volume d'air carburé explosif en présence des briques chaudes.

➤ L'incendie suite à une fuite dans le four

Si on a un mauvais échange de chaleur entre le métal, et le fluide qui est du à une réaction de cokéfaction locale dans un tube posé par la corrosion, l'érosion, d'où l'éclatement de l'appareil.

➤ Accident causé par ventilation

La ventilation empêche la mise en pression du four, le courant descendant qui permet l'élimination des produits de combustion indésirables.

b-Réacteur

On sait la transformation d'un produit exige une grande température, et haute pression en présence d'un catalyseur par suite du corps dangereux comme H_2 , peut être absorbé par l'acier et devenir plus perméable sous haute température qui cause une explosion des poussières lors du vidage, et l'ouverture du réacteur.

➤ Prévention

- Rendre l'atmosphère encombrant par l'injection de vapeur
- Protège l'appareil contre l'explosion au cours de l'augmentation de pression prescrite, en munissant de soupape de sécurité.
- Tout appareil doit être muni d'un très bon système d'étanchéité afin d'éviter toute fuite de gaz ou de liquide.

VIII.5. Recommandations

Bien que le méthanol puisse présenter des dangers, ceux-ci peuvent être maîtrisés.

En raison de l'inflammabilité et de la toxicité du méthanol, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation afin de réduire les effets sur les êtres humains, l'environnement et la communauté:

➤ Du point de vue technique

- Stocker le méthanol à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles ...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- Le matériel électrique, y compris l'éclairage sera conforme à la réglementation en vigueur.
- Prévenir toute accumulation d'électricité statique.
- Éliminer les sources de chaleur/de feu/étincelles.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés.
- Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

➤ Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé le méthanol. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence.
- Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en méthanol.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

- Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faible de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du méthanol sans prendre les précautions d'usage.
- Eviter les rejets atmosphériques et aqueux pollués par le méthanol.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. Le méthanol peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).
- Veiller à avoir des systèmes d'extinction directement disponibles.

➤ **Du point de vue médical**

- A l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte du système nerveux central ou d'affection oculaire. Eviter d'exposer les sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse due notamment à un éthylysme.
- Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique, oculaire ou hépatique Ainsi que des signes d'irritation cutanée. Cet examen pourra être complété par des tests hépatiques. Certains médicaments pouvant potentialiser les effets neurologiques, d'une part, et l'exposition au méthanol, comme à la plupart des solvants organiques, pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...), d'autre part, il en sera tenu compte au cours de ces visites.
- En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si cette mesure n'a pas été entreprise rapidement ou si des signes apparaissent, une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systématique.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes, puis consulter un spécialiste.
- En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systématique.
- En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, administrer du charbon médical activé, puis faire hospitaliser pour une surveillance

clinique et biologique ainsi que la mise en route d'un traitement symptomatique et systématique et spécifique par inhibiteur de l'alcool-déshydrogénase.

VIII.6. Considérations environnementales

- Le méthanol est biodégradable à basses concentrations.
- Le méthanol est soluble dans l'eau.
- Ne pas rejeter le méthanol dans l'environnement.
- L'impact est limité à la zone immédiate du rejet.
- Le méthanol a un effet nocif sur la vie aquatique si le rejet est important.
- Confiner le rejet, éliminer le méthanol par une méthode sûre.
- En cas de rejet ou d'incendie, se tenir le vent dans le dos.
- Évacuer les locaux où l'atmosphère est en dessous des limites acceptables,

Par exemple 200 ppm de méthanol dans l'air ou si vous sentez une faible odeur d'alcool.

Conclusion

L'étude proposée est basée sur la description de l'unité de production du méthanol, l'unité de production du méthanol en Algérie utilise la synthèse directe, à cause de l'efficacité de cette méthode, et à la disponibilité de la matière première.

L'objectif assigné à ce travail consiste à diagnostiquer le comportement de l'organe, le plus actif de la section de production de l'unité méthanol. Pour faire ce diagnostic, nous avons suivi les étapes suivantes :

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

Après avoir fait le bilan matière du réacteur on conclut ce qui suit :

A partir des résultats obtenus, on peut augmenter la capacité en diminuant les teneurs en CO et CO₂ dans la charge à l'entrée du réacteur devant la teneur d'H₂ à des valeurs optimales.

D'après le calcul du bilan thermique on trouve qu'il y a des pertes de chaleur.

Le dimensionnement du réacteur nous donne un diamètre et une hauteur réel ce qui indique qu'on a travaillé avec des paramètres et des charges optimales.

Cette présente étude nous a permis non seulement d'améliorer nos connaissances, mais aussi de connaître la méthode de calcul d'une unité de production du méthanol, elle nous a permis aussi d'étudier les différents procédés de synthèse du méthanol, ainsi que l'utilité du méthanol dans le domaine industriel.....

Bibliographie

- [1] Disponible sur site web [http:// www.methanex.com](http://www.methanex.com).
- [2] Alain chauvel, Gilles Lefebvre et L.Gastex : "Procédé de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques" Tome1, 1985.
- [3] Wu-Hsun Cheng, Harold H, Kung : " Méthanol production and use ". CRC Press, (1994)
- [4] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>
- [5] R.Dumont, J.C.Guibet, J.Y.Portas : "Le méthanol, Réalités et perspective" ,1987.
- [6] S. Matar, L.F. Hatch : "Chemistry of petrochemical processes", Editions Gulf publishing company. Houston. Texas, (1994).
- [7] B.HAMADA : " Procédé de fabrication du méthanol", 2011.
- [8] T.W. BELABBAS ABOUBAKAR, BENYAHIA.ABDERRAHMANE, Projet fin d'études : "Dimensionnement d'un nouveau réacteur isotherme pour la production du méthanol", Oran 2013.
- [9] Dr.Lng.Karl WiNNacker et Dr. Léopold KuchLer : "Chimie organique", EdditionEyrolles 1966.
- [10] Kung, H.H : "Deactivation of methanol synthesis catalyst a review", Catalysis Today 11, (1992).
- [11] F. paisson : "Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide", Institut National polytechnique de lorraine, 2005.
- [12] BELHAMEL RABIAA, Mémoire de Magister : "Simulation du réacteur de synthèse du méthanol- ARZEW-", Boumerdès 2005.
- [13] A. Nacer et S.Bouroudi, "Simulation du réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew ".
- [14] Manuel d'exploitation du complexe CP1/Z.
- [15] <https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thanol>.
- [16] <http://www.uvmt.org/article.php?sid=97>.
- [17] Brochure : "Sécurité dans l'industrie des hydrocarbures", Boumerdes1996.