

N° Ordre...../Faculté/UMBB/2021



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

DEBAH Hayette

Filière : Hydrocarbures
Spécialité : Génie des Procédés
Option : Pétrochimie

Thème

**L'influence de l'injection de CO₂ dans le réacteur de
synthèse du méthanol sur le rendement de la
production-CP1/Z**

Devant le jury :

Mme. BENHATHAT	Amel	Prof	UMBB	Président
Mr. HAMADA	Boudjemaa	Prof	UMBB	Examineur
Mr. KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Je dédie ma graduation à ceux qui ont écarté les épines de mon chemin pour ouvrir la voie du savoir. À mes parents, ma mère et mon père, je dédie ma graduation et la récolte de ce que j'ai semé pendant de longues années au nom du savoir.

À ma mère décédée, qu'Allah ait son âme et l'accueille dans Son vaste paradis.

Mère, aujourd'hui, grâce à la grâce d'Allah et à tes prières pour moi, j'ai atteint ce que tu désirais, même si tu n'as pas été témoin de ce moment. Je suis convaincu que tu partages ma joie et que tu es fière de moi. Mère, je t'offre mes chapeaux de fierté et d'honneur.

Père, je t'offre sincèrement ce succès. Tu as été mon plus grand soutien, tu as consacré ta vie à me servir, à m'éduquer et à m'enseigner. Merci, mon père.

À mes chères sœurs Moufida, Loubna et ma petite Ghezlane pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

À mes chers frères, Abdelkader, Mahmoud, et le petit Bilal d'être dans ma vie.

À mes sœurs, qui n'ont pas été portées par ma mère mais qui sont devenues ma deuxième famille, Asmaa et Wiam qui sont toujours là pour moi, que cela soit dans les moments de joie ou de désespoir.

À mes amis, si je vous dis merci, ma gratitude ne pourra jamais suffire à exprimer votre importance dans ma vie. Je vous souhaite tout le meilleur et beaucoup de succès.

Remerciement

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

Ensuite, je souhaite exprimer ma gratitude envers les personnes bienveillantes qui m'ont soutenu durant cette période, notamment mon professeur qui a supervisé mon mémoire, Son Eminence Professeur **Dr. KADDOUR Omar**. Il a déployé des efforts considérables pour m'aider, en ouvrant son bureau et en me permettant de passer de longues heures à ses côtés pour étudier. Il ne m'a jamais fait sentir une quelconque gêne et il m'encourageait constamment à effectuer des recherches, renforçant ainsi ma détermination. Je lui suis profondément reconnaissant, il mérite une appréciation tant de la part de Dieu. Je prie pour que Dieu le protège, lui accorde santé et bien-être.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon admiration respectueuse envers l'ensemble du jury qui nous a honorés de sa présence et a accepté d'évaluer ce travail.

Je souhaite également témoigner ma reconnaissance envers tous les **Enseignants de l'Université M'hamed Bougara Boumerdes** qui ont dispensé leur enseignement et partagé leur savoir tout au long de mon parcours universitaire. Leurs connaissances ont été précieuses et ont grandement contribué à mon apprentissage.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Monsieur BELAIDI Houari, le sous-directeur du service production du complexe CP1Z, pour m'avoir accueilli au sein de son service et m'avoir permis de bénéficier de tout le matériel approprié pendant mon stage de fin d'études.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadrant, l'ingénieur Takkouk Fouad, pour son accompagnement tout au long de ce travail, faisant preuve d'une grande patience.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du complexe en général, et plus particulièrement aux travailleurs du service production, pour leur aide, leur sympathie et l'ambiance amicale qu'ils ont créée tout au long de ce travail.

Sommaire

Abréviations

Nomenclature

Les vannes des débits

Liste des tableaux

Listes de figures

Résumé

Abstract

ملخص

Introduction générale : 1

Chapitre I : Généralité sur le méthanol 3

Introduction 4

I.1. Définition du méthanol : 4

I.2. Aspect historique : 4

I.3. Les propriétés physiques et chimique du méthanol : 5

I.3.1. Les propriétés physiques du méthanol pur : 5

I.3.2. Les propriétés chimiques : 6

I.3.2.1. Réactivité chimique : 6

I.3.2.2. Risques chimiques : 6

I.3.2.3. Compatibilité du méthanol avec les matériaux industriels : 8

I.3.3. Spécification du méthanol : 8

I.4. Risques d'incendie, stockage et transport, et déversement : 8

I.4.1. Risques d'incendie : 8

I.4.2. Stockage et transport du méthanol : 9

I.4.3. Le déversement du méthanol : 9

I.5. Les utilisations de méthanol : 10

I.5.1. Utilisation comme matière première pour les synthèses chimiques : 10

I.5.1.1. Du méthanol à l'éther di-méthylque : 10

I.5.1.2. Formaldéhyde : 11

I.5.1.3. L'éther méthyl tert-butyle (MTBE) : 11

I.5.1.4. Acide acétique : 11

I.5.1.5. Méthanol à X : Essence, oléfines, propène, aromatiques : 11

I.5.2. Utilisation comme source d'énergie :	12
I.5.2.1. Le méthanol comme carburant pour les moteurs Otto :	12
I.5.2.2. Le méthanol comme carburant diesel :	12
I.5.2.3. Autres utilisations énergétiques du méthanol :	12
Chapitre II : Les différents procédés de synthèse du méthanol.....	13
Introduction	14
II.1. Les matières premières utilisé pour l'obtention du méthanol :	14
II.1.1. Matières premières fossiles :	14
II.1.1.1. Gaz naturel/gaz non conventionnel :	14
II.1.1.2. Le charbon :	15
II.1.1.3. Huile lourde et résidus d'huile :	15
II.1.2. Matières premières renouvelables :	16
II.1.2.1. Le bois :	16
II.1.2.2. Biogaz :	17
II.1.2.3. Déchets et boues :	18
II.2. Les procédés d'obtention de gaz de synthèse :	18
II.2.1. Reformage à la vapeur :	19
II.2.2. Reformage catalytique autothermique ATR :	20
II.2.3. Reformage combiné :	21
II.2.4. L'oxydation partielle non catalytique POX :	22
II.3. Les différents procédés de synthèse du méthanol :	23
II.3.1. Description de la technologie de Lurgi :	23
II.3.1.1. Production du méthanol à partir de CO ₂ :	25
II.3.2. La technologie de l'ICI (Syntex) :	26
II.3.3. La technologie de Mitsubishi Gaz Chemical :	27
II.3.4. Procédé Haldor-Topsøe :	27
II.3.5. Procédé de synthèse en phase liquide :	28
II.4. Catalyseurs pour la synthèse du méthanol :	29
II.4.1. Catalyseurs pour la synthèse du méthanol à haute pression :	29
II.4.2. Catalyseurs pour la synthèse du méthanol à basse pression :	29
II.4.2.1. Production de catalyseurs pour la synthèse du méthanol à basse pression :	30
II.4.3. Le site actif du catalyseur Cu/ZnO :	30
II.5. Le choix du procédé de la synthèse du méthanol :	31
II.5.1. Prétraitement de la charge :	31

II.5.2. Reforming :	32
II.5.3. Refroidissement du gaz fabriqué :	32
II.5.4. Synthèse du méthanol :	32
II.5.5. Purification du méthanol :	33
II.5.6. Le catalyseur utilisé pour la synthèse du méthanol :	33
II.5.6.2. Désactivation du catalyseur :	33
II.6. L'influence des paramètres opératoire sur la production du méthanol :	34
II.6.1. Température :	34
II.6.2. La pression :	34
II.6.3. Taux de circulation :	34
II.6.4. Concentration H ₂ /CO/CO ₂ dans la boucle :	35
Chapitre III : Thermodynamique cinétique et mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol	36
Introduction :	37
III.1. Thermodynamique de la synthèse du méthanol :	37
III.1.1. Équilibres de synthèse du méthanol :	38
III.2. Cinétique de la synthèse de méthanol :	40
III.2.1. Modèle cinétique de Graaf :	40
III.2.2. Modèle cinétique de Bussche et Froment :	41
III.2.3. Modèle cinétique de Skrzypek :	42
III.2.3. Modèle cinétique de Villa :	43
III.3. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol :	44
Chapitre IV : Réacteur de la synthèse du méthanol	46
Introduction	47
IV.1. Théorie sur le réacteur :	47
IV.2. Classification des réacteurs :	48
IV.2.1. Selon la nature des phases en présence :	48
IV.2.3. Selon le degré de mélange des substances en réaction :	49
IV.2.4. Selon la mise en contact des phases :	50
IV.3. Réacteur catalytique industriel :	50
IV.3.1. Réacteurs à lit fixe :	50
IV.3.2. Réacteurs à lit mobile :	50
IV.3.3. Réacteurs à lit fluidisé :	51
IV.3.4. Réacteurs adiabatiques :	51

IV.4. Réacteur de synthèse du méthanol :.....	52
Chapitre V : Récupération du gaz carbonique CO₂ à partir des fumées. ...	53
Introduction	54
V.1. Le rôle du gaz carbonique dans la synthèse du méthanol :.....	54
V.2. Les source du CO ₂ dans l'industrie pétrolière et pétrochimique :.....	54
V.3. Les différents procédés de récupération de gaz carbonique :.....	55
V.3.1. Les procédés d'absorption :.....	55
V.3.2. Séparation membranaire du CO ₂ :.....	56
V.3.3. Séparation cryogénique :.....	58
V.3.4. Adsorption :.....	58
V.4. Le choix du procédé de récupération de gaz carbonique :.....	58
V.4.1. Procédé de captage du CO ₂ en post-combustion :.....	59
V.4.1.1. Principe :.....	59
V.4.1.2. L'absorption chimique (Les solvants chimiques) :.....	60
Chapitre VI : Présentation du complexe CP1/Z.....	63
Introduction	64
VI.1. Historique :.....	64
VI.2. Situation géographique :	64
VI.3. La capacité de production :.....	65
VI.4. L'organigramme du complexe :.....	65
VI.5. L'unité méthanol :.....	66
VI.5.1. Section 100 : Distribution du GN :.....	66
VI.5.2. Section 200 : Procédé de reforming :	66
VI.5.3. Section 300 : refroidissement du gaz fabriqué et élimination de l'eau :	67
VI.5.4. Section 400 : Compression du GS :.....	68
VI.5.5. Section 500 : synthèse du méthanol :	69
VI.5.6. Section 600 : Distillation du méthanol brut :	70
VI.5.6.1. La colonne V601 (Élimination des produits légers) :.....	70
VI.5.6.2. La colonne V602 (Élimination des produits lourds) :.....	71
VI.5.7. Section 700 :	71
Chapitre VII : Partie calcule et simulation	73
Introduction	74
1. Calcule de vérification de la section de réacteur avant l'injection de CO ₂ :	74

VII.1. Bilan matière :.....	74
VII.1.1. Cas design :	74
VII.1.1.1. Calcul du débit de méthanol brut et raffiné :.....	75
VII.1.1.2. La capacité de la production par jour de MeOH :	75
VII.1.1.3. Calcule de la quantité de CO et CO ₂ transféré en méthanol :.....	75
VII.1.1.4. Calcule de la quantité de CO et CO ₂ transformé :.....	76
VII.1.1.5. Calcule le taux de conversion de CO et CO ₂ :.....	77
VII.1.1.6. Calcule de la sélectivité de CO et CO ₂ :.....	77
VII.1.1.7. Calcule du rendement de CO etCO ₂ :.....	78
VII.1.1.8. Calcul la composition des constituants à la sortie :.....	78
VII.1.2. Cas réel :.....	80
VII.1.2.1. Calcul du débit de méthanol brut et raffiné :.....	81
VII.1.2.2. La capacité de la production par jour de MeOH :	81
VII.1.2.3. Calcul de la quantité de CO et CO ₂ transformé en méthanol :	82
VII.1.2.4. Calcule de la quantité de CO et CO ₂ transformé :.....	83
VII.1.2.5. Calcule le taux de conversion de CO et CO ₂ :.....	83
VII.1.2.6. Calcule de la sélectivité de CO et CO ₂ :.....	84
VII.1.2.7. Calcule du rendement de CO etCO ₂ :.....	84
VII.1.2.8. Calcul la composition des constituants à la sortie du réacteur :.....	84
VII.1.2.8. Temps de séjour :.....	85
VII.1.2.9. Activité du catalyseur :	86
VII.2. Bilan énergétique :.....	86
VII.2.1 Cas design :	86
VII.2.1.1. La chaleur dégagée pendant les réactions Q _R :.....	86
VII.2.1.2. La chaleur spécifique des produits et réactifs :	87
VII.2.1.3. Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur :.....	87
VII.2.1.4. Calcul de la chaleur absorbé pendant la réaction ΔQ_{abs} :.....	88
VII.2.2 Cas réel :.....	89
VII.2.2.1. La chaleur dégagée pendant les réactions Q _R :.....	89
VII.2.2.2. La chaleur spécifique des produits et réactifs :	89
VII.2.2.3. Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur :.....	89
VII.2.2.4. Calcul de la chaleur absorbé pendant la réaction ΔQ_{abs} :.....	91
VII.3. Dimensionnement du réacteur dans le cas réel :.....	92
VII.3.1. Calcul de la section transversale du réacteur S _t :.....	92
VII.3.2. Calcul de la vitesse spatial VVH :.....	92

VII.3.3. Calcul le volume du catalyseur dans le cas réel :	92
VII.3.4. Calcul La hauteur de l'espace remplie par le catalyseur :	93
VII.3.5. Calcul du volume réactionnel V_R :	93
VII.3.6. Calcul du volume de réacteur $V_{\text{réc}}$:	93
VII.3.7. Calcul de la hauteur de réacteur $h_{\text{réc}}$:	93
2. Simulation du réacteur de la synthèse du méthanol avant, et après l'injection de CO_2 par logiciel HYSYS :	94
VII.4. Simulation du réacteur de la synthèse du méthanol avant l'injection de CO_2 par logiciel HYSYS :	94
VII.4.1. Le choix du modèle de réacteur à lit fixe dans le hysys :	94
VII.4.2. Les réactions chimiques introduites dans Hysys sont :	95
VII.4.2.1. Première réaction : $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$:	95
VII.4.2.2. Deuxième réaction : $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$:	96
VII.2.3 Résultats de la simulation :	98
VII.2.3.1. La quantité de méthanol raffiné est de :	98
VII.5. Simulation du réacteur de la synthèse du méthanol après l'injection de CO_2 par l'logicielle HYSYS :	99
VII.5.1. Les propriétés du CO_2 injecté :	99
VII.5.2. Résultats de la simulation :	102
VII.5.2.1. La quantité de méthanol raffiné :	102
VII.6. Comparaison des résultats :	103
Argumentation :	104
Conclusion :	105
Bibliographie :	106
Les annexe :	108

Abréviations :

GN : Gaz naturel

GP : Gaz process

GC : Gaz combustible

GS : Gaz de synthèse

MeOH : Méthanol

MTBE : Ether méthyl tert-butyl

DME : Ether diméthylique

ATR : Reformage catalytique autothermique

POX : Oxydation partielle non catalytique

SMR : Steam méthane reforming

WGS : Réaction de Water-gas shift

ICI : Imperial Chemical Industries

MGC : Mitsubishi Gas Chemical

MEA : Mono-éthanolamine

DEA : Diéthanolamine

MDEA : méthyl-diéthanolamine

AMP : 2-amino-2-méthyl-1-propanol

Nomenclature :

D_{GA} : Débit de gaz d'appoint (gaz de synthèse sortie de four) [Kmol/h]

D_{GF} : Débit de gaz de flash [Kmol/h]

D_{GA} : Débit de gaz d'appoint [Kmol/h]

D_{GP} : Débit de gaz de purge [Kmol/h]

D_{H2} : Débit de gaz d'hydrogène [Kmol/h]

D_{SK402} : Débit de gaz d'alimentation [Kmol/h]

D_R : Débit de gaz recyclé [Kmol/h]

D_{MeOH brut} : Débit de méthanol brut [Kg/h]

D_{MeOH raffiné} : Débit de méthanol raffiné [Kg/h]

T : Temps de contact	[S/m³]
T_s : Temps séjour	[h⁻³]
C_P : Chaleur spécifique	[Kcal/Kmol.K]
Q_R : Chaleur dégagée pendant la réaction	[Kcal/h]
D_e : Débit de gaz de quench	[Kmol/h]
q_e : Quantité de chaleur de gaz de quench	[Kcal/h]
Q_E : Quantité de chaleur d'alimentation	[Kcal/h]
D_E : Débit d'alimentation sans débit de gaz de quench	[Kmol/h]
Q_{Entrée} : Quantité de chaleur à l'entrée du réacteur	[Kcal/h]
Q_{Sortie} : Quantité de chaleur à la sortie du réacteur	[Kcal/h]
D_S : Débit à la sortie de réacteur	[Kmol/h]
ΔQ_{abs} : Quantité de chaleur absorbé pendant la réaction	[Kcal/h]
W : Vitesse linéaire admissible	[m/s]
S_t : Section transversale du réacteur	[m²]
V_{VH} : Vitesse spatial	[h⁻¹]
h_{cat} : Hauteur de l'espace remplie par le catalyseur	[m]
V_R : Volume réactionnel	[m³]
V_{réc} : Volume du réacteur	[m³]
H_{réc} : hauteur de réacteur	[m]

Les vannes des débits :

FRC102 : débit massique de la vapeur d'eau	[kg/h]
FR402 : débit volumique du gaz d'appoint	[Nm3/h]
FR403 : débit volumique du gaz d'alimentation du réacteur	[Nm3/h]
FRC 406 : débit volumique de gaz d'hydrogène vers le four	[Nm3/h]
FRC402 : débit massique de la vapeur HP vers Turbine Q402	[Kg/h]
FR501 : débit volumique du gaz de purge	[Nm3/h]
FR502 : débit volumique du gaz de flash	[Nm3/h]
FR504 : débit volumique du gaz d'étanchéité	[Nm3/h]
Fi601 : débit massique de vap du rebouilleur H606	[Kg/h]
FRC610 : Débit massique du méthanol brut	[Kg/h]
FRC613 : Débit massique du méthanol raffiné	[Kg/h]
Fi 704 : débit massique d'eau déminéralisée	[Kg/h]
Fi 701 : débit massique de la vapeur HP provenant du service utilité	[Kg/h]
FR 704 : débit massique de la vapeur BP vers utilité	[Kg/h]
FRC 701 : débit massique d'eau de chaudière F208	[Kg/h]
FGS : débit volumique du gaz de synthèse	[m3/h]

Liste des tableaux :

Tableau I.1. Les propriétés physiques du méthanol pur.	5
Tableau I.2. Les réactions dangereuses impliquant le méthanol.	8
Tableau II.3. Les différentes spécifications de fonctionnement du schéma de procédé décrit dans le brevet Lurgi.	25
Tableau II.4. Composition typique du gaz d'alimentation.	35
Tableau III.5. Paramètres du modèle cinétique de Graaf et al (1990).	41
Tableau III.6. Paramètres du modèle cinétique de Bussche et Froment (1996).	42
Tableau III.7. Paramètres du modèle cinétique de Skrzypek	42
Tableau III.8. Paramètre du modèle cinétique de Villa.	43
Tableau V.9. Conditions opératoires d'amines primaires et secondaires.	62
Tableau VII.10. Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas design.	74
Tableau VII.11. Les résultats de calcul la composition des constituants à la sortie dans le cas design.	79
Tableau VII.12. Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas réel.	80
Tableau VII.13. Les résultats de calcul la composition des constituants à la sortie dans le cas réel.	85
Tableau VII.14. La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design.	87
Tableau VII.15. La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas réel.	89
Tableau VII.16. Les résultats des calculs de dimensionnement de réacteur.	93
Tableau VII.17. Présente l'énergie d'activation et le facteur de fréquence pour les deux réactions de la synthèse du méthanol.	96
Tableau VII.18. Comparaison des résultats.	103

Listes de figures :

Figure I.1. Diagramme circulaire de la consommation mondiale de méthanol	4
Figure I.2. Les différents produits résultant du méthanol. (6).	10
Figure II.3. Rapport réserves/production de charbon par région région en années (2012) (9)	15
Figure II.4. Les voies pour la production de méthanol à partir de la biomasse.	16
Figure II.5. Schéma de la production de méthanol à partir de biogaz selon le concept "oncethrough" sans séparation du dioxyde de carbone.	17
Figure II.6. Voies de production du gaz de synthèse.	18
Figure II.7. Schéma de procédé d'une usine typique de reformage de méthane à la vapeur (SMR) (Source Air Liquide)	20
Figure II.8. Schéma d'un réacteur de type ATR.	21
Figure II.9. Schéma de reformage combiné.	22

Figure II.10. Schéma générique du procédé de synthèse de méthanol.	23
Figure II.11. Schéma du procédé décrit dans le brevet Lurgi	24
Figure II.12. Installation pour la synthèse du méthanol à partir de CO ₂ et H ₂	26
.....	28
Figure II.13. Boucle de synthèse Topsøe avec 3 étages de catalyse.	28
Figure II.14. Système en phase liquide.	28
Figure II.15. Image au microscope électronique à transmission à haute résolution d'un catalyseur Cu/ Zn/Al préparé de manière conventionnelle	31
Figure III.16. Les courbes de la variation de la constante d'équilibre P _{MeOH-CO₂} en fonction de la température et de la pression.	38
Figure III.17. Les courbes de la variation de la constante d'équilibre P _{MeOH-CO₂} en fonction de la température et de la pression.	39
Figure III.18. Pourcentage de conversion de CO ou de CO ₂ à 7MPa.	39
Figure III.19. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol.	45
Figure IV.20 Réacteur à lit fixe avec écoulement monophasique	48
Figure IV.21. Réacteur à lit fixe avec écoulement biphasique	48
Figure IV.22. Modèles idéals d'écoulement.	49
Figure IV.23. Réacteur adiabatique.	51
Figure V.24. Schéma simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du CO ₂	57
Figure V.25. Les différentes configurations liées au captage du CO ₂	59
Figure V.26. Diagramme de flux pour la capture du CO ₂ par absorption et adsorption. (37)..	60
.....	62
Figure V.27. Procédé de captage de gaz carbonique par absorption chimique.	62
Figures VI.28. Situation géographique du complexe CP1Z.....	64
Figure VI.29. L'organigramme du complexe CP1Z.	65
Figure VI.30. Schéma d'unité 100.	66
Figure VI.31 Schéma d'unité 200.	67
Figure VI.32. Schéma d'unité 300.	68
Figure VI.33. Schéma d'unité 400.	69
Figure VI.34. Schéma d'unité 500.	70
Figure VI.35. Schéma d'unité 600.	71
Figure VII.37. Illustre la présentation des quatre lits catalytiques, chacun étant représenté par un petit réacteur à écoulement piston.	95
Figure VII.38. Présentation de la première réaction dans hysys.	95
Figure VII.39. Présentation de la deuxième réaction dans Hysys.	96
Figure VII.40. Simulation du réacteur de méthanol avant l'injection de CO ₂	97
Figure VII.41. Paramètres du méthanol brut.	98
Figure VII.42. Composition massique du méthanol brut.	98
Figure VII.43. Schéma synoptique de l'injection de CO ₂ dans le réacteur.	99
Figure VII.44. Paramètres du CO ₂ a injecté	100
Figure VII.45. Composition du CO ₂ a injecté.	100
Figure VII.46. Simulation du réacteur de méthanol après injection par HYSYS	101
Figure VII.47. Paramètres du méthanol brut après injection.	102
Figure VII.48. Composition massique du méthanol brut après injection.....	102

Liste des annexes :

Annexe I : Composition de gaz de purge	108
Annexe II : Composition du gaz d'appoint	109
Annexe III : Composition du gaz d'alimentation du réacteur	110
Annexe IV: Composition du gaz de flash.....	111
Annexe V : Chaleur spécifique de H ₂	112
Annexe VI : Chaleur spécifique de CH ₄	112
Annexe VII : Chaleur spécifique de N ₂	113
Annexe VIII : Chaleur spécifique de CH ₃ OH.....	113
Annexe IX : Chaleur spécifique de CO ₂	114
Annexe X : Chaleur spécifique de CO	114
Annexe XI : Chaleur spécifique de H ₂ O	114

Résumé :

Le complexe de pétrochimie CP1/Z est chargé de la production de méthanol raffiné répondant aux normes mondiales. Parmi ses installations, les fours de reformage à la vapeur génèrent une quantité significative de fumées contenant une quantité considérable de CO₂.

Objectif de mon thème consiste à étudier l'effet de l'injection de dioxyde de carbone (CO₂) dans le réacteur de synthèse du méthanol sur le rendement de la production. Le CO₂ utilisé provient de la récupération des fumées produites lors du four de reformage, ce qui permet de valoriser ce sous-produit industriel.

Cette valorisation présente des avantages importants, notamment la réduction des émissions de CO₂ dans l'atmosphère et l'ajustement du rapport H₂/(CO+CO₂) par l'ajout de CO₂ dans le réacteur de synthèse du méthanol.

Pour évaluer l'impact de l'injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse du méthanol, une simulation a été réalisée à l'aide du logiciel "ASPEN HYSYS". L'objectif était de comparer la quantité du méthanol brut produit avant et après l'injection de CO₂.

Abstract :

The CP1/Z petrochemical complex is responsible for the production of refined methanol that meets global standards. Among its facilities, the steam reforming furnaces generate a significant amount of emissions containing a considerable quantity of CO₂.

The objective of my study is to investigate the effect of carbon dioxide (CO₂) injection into the methanol synthesis reactor on the production efficiency. The CO₂ used is obtained through the recovery of emissions from the steam reforming furnace, allowing for the valorization of this industrial byproduct.

This valorization offers significant advantages, including the reduction of CO₂ emissions in the atmosphere and the adjustment of the H₂/(CO+CO₂) ratio by adding CO₂ into the methanol synthesis reactor.

To assess the impact of CO₂ injection into the methanol synthesis reactor, a simulation was conducted using the "ASPEN HYSYS" software. The aim was to compare the quantity of raw methanol produced before and after the CO₂ injection.

ملخص:

مجمع البتروكيماويات CP1 / Z مسؤول عن إنتاج الميثانول المكرر الذي يفي بالمعايير العالمية. من بين منشأته، تولد أفران إعادة التشكيل بالبخار كمية كبيرة من الأبخرة التي تحتوي على كمية كبيرة من ثاني أكسيد الكربون.

الهدف من موضوعي هو دراسة تأثير حقن ثاني أكسيد الكربون (CO₂) في مفاعل تخليق الميثانول على محصول الإنتاج. يأتي ثاني أكسيد الكربون المستخدم من استعادة الأبخرة الناتجة أثناء فرن الإصلاح، مما يجعل من الممكن استعادة هذا المنتج الثانوي الصناعي.

هذا الاسترداد له مزايا كبيرة، لا سيما تقليل انبعاثات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي وتعديل نسبة H₂/(CO+ CO₂) عن طريق إضافة CO₂ إلى مفاعل تصنيع الميثانول.

لتقييم تأثير حقن ثاني أكسيد الكربون في مفاعل تصنيع الميثانول، تم إجراء محاكاة باستخدام برنامج "ASPEN HYSYS". كان الهدف هو مقارنة كمية الميثانول الخام المنتجة قبل وبعد حقن ثاني أكسيد الكربون.

Introduction générale :

La pétrochimie est une industrie essentielle qui transforme les matières premières pétrolières en produits chimiques de base tels que, les solvants, les fibres synthétiques, l'ammoniac, les alcools comme le méthanol, ou alcool méthylique, qui est l'alcool le plus simple, se présentant sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur caractéristique.

Le méthanol est un produit chimique de base qui est largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles telles que les solvants, les carburants, les produits pharmaceutiques et les produits chimiques de spécialité.

La synthèse du méthanol est un processus chimique important qui consiste en la conversion du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H₂) en méthanol (CH₃OH). Cette réaction exothermique est catalysée par des catalyseurs tels que l'oxyde de cuivre-zinc-aluminium (Cu/ZnO/Al₂O₃) à une température et une pression élevée.

Cependant, la production des produits chimiques de base à partir de matières premières pétrolières est également associée à des problèmes environnementaux tels que les émissions de gaz à effet de serre, comme le gaz carbonique CO₂. La pétrochimie est donc confrontée à des défis pour réduire son impact environnemental et pour l'utiliser comme matière utile dans d'autres transformations.

Dans ce contexte, cette étude vise à évaluer l'influence de l'injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse du méthanol sur le rendement de production de ce dernier. Le CO₂ qui sera injecté est issu des fumées sortant du four de reformage de gaz naturel pour produire le gaz de synthèse, qui est ensuite envoyé vers le réacteur de la synthèse du méthanol.

Cette étude est effectuée au sein du complexe de pétrochimie CP1Z à Arzew, et s'organise en sept chapitres :

Chapitre I : une vue d'ensemble sur le méthanol, ses propriétés physiques et chimiques, sa structure moléculaire, densité, viscosité, solubilité, points de fusion et d'ébullition. Ainsi que des précautions de sécurité importantes lors de la manipulation de cette substance.

Chapitre II : présente les différents procédés de synthèse du méthanol, ainsi que les matières premières utilisées, les catalyseurs, le choix du procédé et l'influence des paramètres opératoires sur le rendement du procédé.

Chapitre III : aborde les principes de base de la thermodynamique, de la cinétique et du mécanisme réactionnel tels qu'ils s'appliquent à la synthèse du méthanol. Ainsi que les réactions chimiques qui se produisent pendant la synthèse du méthanol et les facteurs qui influencent la thermodynamique, la cinétique et le mécanisme réactionnel de la synthèse.

Chapitre IV : se concentre sur les différents types de réacteurs utilisés dans le processus de synthèse du méthanol. Ainsi que, sur le réacteur industriel le plus couramment utilisé dans le processus de synthèse du méthanol, et son mode de fonctionnement.

Introduction générale

Chapitre V : traite de la récupération du CO₂ à partir des fumées, des différentes sources de gaz carbonique, des procédés de captage de CO₂ à partir des fumées, du rôle de CO₂ dans la synthèse du méthanol, et son influence sur le rendement de la production.

Chapitre VI : est dédié à la présentation détaillée du complexe pétrochimique CP1/Z (Areziw), en présentant son historique, sa situation géométrique et son aspect administratif. Ce chapitre est basé principalement sur l'aspect industriel et sur la description du processus de production au niveau des sept sections qui composent le complexe. Cette présentation permettra de mieux comprendre le fonctionnement de l'usine afin de mieux appréhender les différents enjeux liés à la production industrielle.

Chapitre VII : est consacré à la partie calculs et simulations de l'étude. Dans cette partie, on analysera les résultats obtenus grâce à des calculs théoriques et des simulations numériques. Tout d'abord, on dressera un bilan matière et un bilan énergétique pour le procédé de synthèse du méthanol. Ensuite, on procédera au dimensionnement du réacteur pour optimiser la production de méthanol. Enfin, on simulera l'unité de production avant et après l'injection de CO₂ en utilisant le logiciel HYSYS.

Cette simulation permettra de étudier l'influence de l'injection de gaz carbonique sur le rendement, et de connaître sa valeur. Les résultats de cette étude comparative argumenteront ce choix de procédé.

Chapitre I : Généralité sur le méthanol

Introduction

Dans ce chapitre, on explorera en détail les propriétés physiques et chimiques du méthanol, y compris sa structure moléculaire, sa densité, sa viscosité, sa solubilité et ses points de fusion et d'ébullition. On discutera également des réactions chimiques courantes impliquant le méthanol, ainsi que des précautions de sécurité importantes lors de la manipulation de cette substance.

I.1. Définition du méthanol :

Le méthanol CH_3OH , également appelé alcool méthylique ou carbinol, est un liquide incolore essentiellement produit à partir de gaz naturel ou de charbon, est l'un des produits les plus utilisés dans le monde, est l'une des matières premières chimiques les plus importantes, qui peut être utilisée directement ou transformée pour produire une large gamme de produits chimiques qui trouvent finalement des applications dans divers secteurs (construction, textiles, emballages, meubles, peintures, revêtements, etc). (1)

Le diagramme circulaire suivant montre la consommation mondiale de méthanol :

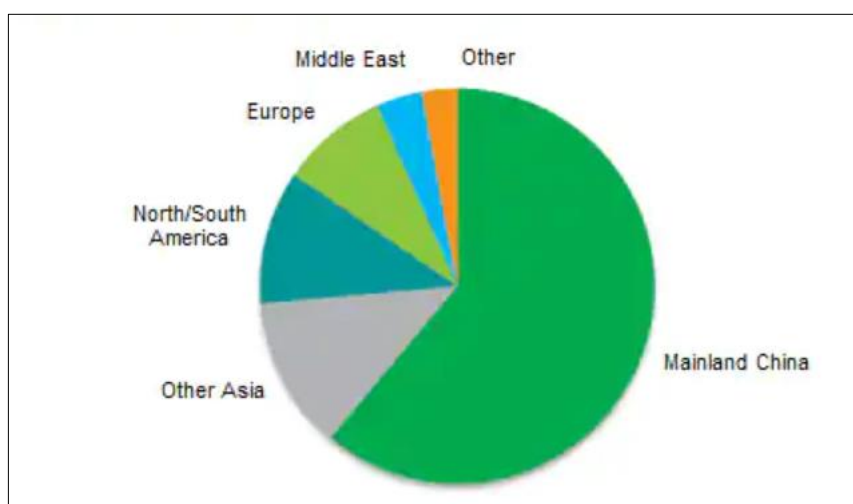


Figure I.1. Diagramme circulaire de la consommation mondiale de méthanol

I.2. Aspect historique :

Le méthanol a été obtenu pour la première fois en 1661 par Sir ROBERT BOYLE par rectification du vinaigre de bois brut sur du lait de chaux. Le nouveau composé a été nommé adiaphorus spiritus lignorum. JUSTUS VON LIEBIG (1803-1873) et J. B. A. DUMAS (1800-1884) déterminèrent indépendamment la composition du méthanol. En 1835, le terme "méthyle" a été introduit en chimie sur la base de la composition du méthanol.

De 1830 à 1923 environ, l'alcool de bois, obtenu par distillation sèche du bois, est resté la seule source importante de méthanol

L'étape décisive dans la production industrielle à grande échelle du méthanol a été franchie par les chercheurs de BASF, industrielle à grande échelle du méthanol, cette étape a été réalisée par M. PIER et ses collaborateurs au début des années 1920, avec la mise au point

d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc résistant au soufre. Développement d'un oxyde de zinc et d'un oxyde de chrome (ZnO-Cr₂O₃) résistant au soufre.

Dans les années 1960, cependant, ICI a mis au point un procédé de synthèse du méthanol dans lequel le gaz de synthèse sans soufre contenant une forte proportion de dioxyde de carbone sur des catalyseurs d'oxyde de cuivre hautement sélectifs.

Ce procédé et d'autres procédés à basse pression sont caractérisés par des conditions de réaction relativement douces (5-10 MPa, 200-300). La production industrielle de méthanol d'aujourd'hui est toujours basée sur ces principes. Cependant, la capacité des usines à grande échelle a augmenté pour atteindre plus de 5 000 t/j. (2)

I.3. Les propriétés physiques et chimique du méthanol :

I.3.1. Les propriétés physiques du méthanol pur :

Le méthanol (également connu sous le nom de CH₃OH, alcool méthylique, hydroxyméthane, alcool de bois, ou carbinol). Il s'agit d'un liquide polaire neutre et incolore qui peut être mélangé à l'eau et à d'autres liquides. Il peut être mélangé à l'eau et à la plupart des autres solvants organiques dans n'importe quel rapport.

En raison de sa polarité, il agit comme un solvant pour de nombreux sels inorganiques. L'inflammabilité du méthanol (point d'éclair de 12,2 °C, température d'inflammation de 470 °C) peut poser des problèmes de sécurité, c'est pourquoi il existe de nombreuses directives internationales relatives à la sécurité de la manipulation, à la protection contre les explosions et à l'équipement électrique nécessaire pour manipuler le méthanol.

Le méthanol est également une substance très toxique qui est rapidement et presque complètement adsorbée par voie orale (via le système gastro-intestinal), par inhalation ou par la peau. Avec un point d'ébullition de 65°C et un point de fusion de -96°C, le méthanol peut être stocké dans des réservoirs, distribué par des pipelines et transporté par des wagons-citernes. La miscibilité du méthanol avec l'eau est un grand avantage en cas d'accident lié au méthanol (incendie ou déversement de liquide). (3)

Les propriétés physiques du méthanol pur sont résumées dans le tableau suivant : (3)

Tableau I.1. Les propriétés physiques du méthanol pur.

Propriétés	Valeurs
Poids moléculaire	32.04 g/mol
Température critique	512.5 k, 239°C, 463 F
Pression critique	8.084 MPa
Densité critique	0.2715 g/cm ³
Facteur de compressibilité critique	0.224
Gravité spécifique	
Liquide	
(25/4 C)	0.7866
(20/4 C)	0.7915
(15/4 C)	0.7960
Vapeur	1.11

Pression de Vapeur	
20°C (68 F)	12.8 KPa, 1.856 psia, 96 mm Hg
25°C (77F)	16.96 KPa, 2.459 psia, 127.2 mmHg
Chaleur latente de vaporisation	
25°C (77 F)	37.43KJ/mol, 279.0 cal/g
64.6°C (148.3 F)	35.21 KJ/mol, 262.5 cal/g
Capacité thermique à pression constante	
Liquide	25°C (77 F) (101.3 KPa)
	81.08 J/mol.K
	0.604 cal/g.k
Vapeur	0.604 Btu/lb.F
	44.06 J/mol.K
	0.328 cal/g.K
	0.328Btu/lb.F
Coefficient de dilation thermique cubique	
20°C	0.00149 par C
40°C	0.00159 par C
Point d'ébullition 760 mm Hg (101.3 KPa)	64.6°C (148 F)
Point de congélation	-97.6°C (-143.7 F)
Pression de vapeur résiduelle	32KPa
Point d'éclair	
Récipient fermé	12°C (54F)
Récipient ouvert	15.6°C (60.1F)
Température d'auto inflammation	470°C (878F)
Chaleur de combustion	
Pouvoir calorifique supérieur	726.1 KJ/mol
	(25°C, 101.3KPa) 22.7KJ/g
Pouvoir calorifique inférieur	638.1 KJ/mol
	(25°C, 101.3 KPa) 19.9KJ/g
Limite d'inflammabilité (dans l'air)	Inférieur 6.0 (V/V) %
	Supérieur 36.5 (V/V) %

I.3.2. Les propriétés chimiques :

I.3.2.1. Réactivité chimique :

Le méthanol partage les mêmes propriétés chimiques que les autres alcools aliphatiques primaires, la plupart de sa réactivité étant associée au groupe hydroxyle. De nombreuses réactions du méthanol impliquent le clivage de l'un ou l'autre des groupes C-OH, de la liaison C-OH ou de la liaison O-H, ce qui entraîne la substitution du groupe OH ou du proton.

Les thiols supérieurs peuvent être fabriquées par addition directe de sulfure d'hydrogène aux oléfines correspondantes, le méthanethiol (méthylmercaptan), oléfines correspondantes, le méthanethiol ne peut être produit qu'en substituant le groupe OH du méthanol par du SH. (4)

I.3.2.2. Risques chimiques :

Le méthanol est incompatible avec les oxydants en général, diverses réactions dangereuses impliquant le méthanol sont énumérées dans le tableau I.2.

Réaction explosive	Air (le mélange peut exploser à 0,181 MPa et 120°C)
	Chloroforme (sous l'effet de la chaleur)
	Zinc diéthylique
Réaction violente	Bromure d'acétyle (avec dégagement de HBr)
	Sels ou solutions d'alkylaluminium
	Hydruure de béryllium
	Chloroforme avec hydroxyde de sodium ou de potassium
	Trioxyde de chrome
	Chlorure cyanurique
	Hydrogène avec catalyseur Raney Ni (hydrogénolyse du méthanol)
	Iode avec oxyde mercurique et éthanol
	Perchlorate de plomb
	Acide nitrique
	Oxyde de phosphore(III)
	Acide perchlorique
	Tert-butoxyde de potassium (allumage)
Chimiquement incompatible	Perchlorate de baryum
	Brome
	Tétrachlorure de carbone avec Al, Mg ou Zn (période d'induction de 2 heures pour le Zn)
	Chlore
	Dichlorométhane
	Peroxyde d'hydrogène
	Métaux, y compris Al, Mg, K, Zn (les mélanges avec de la poudre d'Al, de K ou de Mg sont capables d'une détonation puissante)

	Chlorure de méthylène (inflammable)
	Oxydants
	Chlorhydrate de sodium
	Eau à 30-40% de méthanol (peut être enflammée par une décharge statique)

Tableau I.2. Les réactions dangereuses impliquant le méthanol.

I.3.2.3. Compatibilité du méthanol avec les matériaux industriels :

Le méthanol est considéré comme non corrosif pour la plupart des métaux et alliages de structure. L'acier au carbone est un matériau satisfaisant couramment utilisé pour la fabrication de conteneurs de méthanol et d'équipements de manutention ce dernier. L'aluminium et ses alliages ont également été utilisés.

Cependant, le méthanol anhydre à son point d'ébullition est corrosif pour l'aluminium et ses alliages, le cuivre s'est avéré résistant au méthanol liquide de la température ambiante à son point d'ébullition, et à une vapeur de méthanol à 108°C. (4)

I.3.3. Spécification du méthanol :

Le méthanol (synthétique, 99,85 %) est facilement disponible dans le commerce, les impuretés courantes sont l'eau, l'acétone, le formaldéhyde, l'éthanol, le formiate de méthyle et des traces d'éther diméthylque, de méthylal, d'acétate de méthyle, d'acétaldéhyde, de dioxyde de carbone et d'ammoniac. La catégorie fédérale American Chemical Society (ACS) a fixé des limites pour les teneurs en acétone et en éthanol.

Le grade de réactif de l'American Chemical Society (ACS) a des limites pour l'acétone, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'ammoniac, formaldéhyde, d'acétaldéhyde et de base.

Le test comparatif d'absorbance dans l'ultraviolet constitue un contrôle de qualité rapide et satisfaisant pour le méthanol à usage général. (4)

I.4. Risques d'incendie, stockage et transport, et déversement :

I.4.1. Risques d'incendie :

Le méthanol est hautement inflammable, avec un indice de danger d'incendie de 3 sur une échelle de 0 à 4, (0 correspond à incombustible et 4 à extrêmement inflammable). La vapeur de méthanol dégagée à température ambiante peut former un mélange explosif avec l'air dans une large gamme de concentrations (5,544 %).

Le méthanol a un point d'éclair de 11°C et une température d'auto-inflammation de 464°C. Sa vitesse de combustion est de 1,7 mm/min.

En raison de la nature explosive du méthanol, les appareils et les équipements électriques utilisés dans la zone du méthanol doivent être conformes aux réglementations en vigueur.

Les flammes nues et les dispositifs capables d'enflammer les vapeurs ne doivent pas être utilisés. En outre, le méthanol pur a une très faible conductivité électrique, il convient d'éviter les charges électrostatiques lors de la manipulation du méthanol pur, le danger électrique du méthanol est classé classe 1.

Les incendies de méthanol sont difficiles à combattre car la flamme est généralement invisible à la lumière du jour. Un retour de flamme le long de la traînée de vapeur peut également se produire, les agents d'extinction efficaces pour les incendies de méthanol sont les poudres chimiques sèches, la mousse d'alcool et le dioxyde de carbone. L'eau peut être inefficace sur le feu, mais elle est utile pour refroidir les conteneurs exposés afin de réduire le risque d'explosion. (5)

I.4.2. Stockage et transport du méthanol :

Le méthanol doit être stocké dans des récipients propres en acier doux, en acier inoxydable, en polyéthylène haute densité ou en caoutchouc naturel vulcanisé.

Les matériaux inappropriés pour les récipients sont le zinc, l'aluminium, le magnésium, les alliages de magnésium, le plomb, l'étain, le titane, le PVC plastifié, le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle.

Les réservoirs de stockage doivent être dotés d'un toit flottant interne et d'un coussin de gaz inerte afin de minimiser les émissions de vapeur. Le méthanol doit être stocké dans des zones bien ventilées, à l'abri de la lumière directe du soleil et de l'humidité, et il ne doit pas être stocké avec des matières oxydantes telles que les perchlorates, le trioxyde de chrome, le brome, l'hypochlorite de sodium, le chlore ou le peroxyde d'hydrogène.

En raison de l'inflammabilité du méthanol, les réservoirs de stockage doivent être entourés d'une digue et protégées par des canons à eau et des systèmes d'extinction d'incendie à mousse. (Dioxyde de carbone ou poudre chimique).

Le transport intérieur du méthanol est généralement assuré par des camions-citernes, des wagons-citernes ou des bateaux. Les conteneurs d'expédition doivent être secs et propres avant d'être chargés, si les conteneurs ne sont pas spécialisés pour le transport de méthanol, une analyse est généralement requise pour chaque livraison. Chaque conteneur doit être étiqueté de manière appropriée (étiquette rouge du ministère des transports) pour les liquides inflammables.

D'autres étiquettes de mise en garde (telles que produit chimique toxique) peuvent être exigées par les autorités locales. (5)

I.4.3. Le déversement du méthanol :

En cas de déversement de méthanol, le risque d'incendie est la première préoccupation, les flammes nues et les sources d'inflammation à proximité doivent être éteintes immédiatement. Toutes les personnes doivent se retirer à une distance de sécurité.

Une petite quantité de produit déversé peut être épongée et évacuée avec de l'eau courante, il convient de porter des gants et des respirateurs, si nécessaire, pour le nettoyage. La zone doit être bien ventilée pour évacuer les vapeurs de méthanol.

En cas de déversement à grande échelle, probablement à la suite d'un accident de transport, les autorités locales et les pompiers doivent être avertis immédiatement, et les personnes se trouvant dans la zone doivent être évacuées. Dans la mesure du possible, des mesures doivent être prises pour arrêter le déversement de méthanol et isoler le conteneur endommagé du reste. Les sauveteurs doivent rester dans le sens du vent et utiliser de l'eau pulvérisée pour faire tomber les vapeurs, et disperser le liquide.

I.5. Les utilisations de méthanol :

Le méthanol est un produit chimique largement utilisé dans le monde, avec environ 70 % de la production mondiale destinée aux synthèses chimiques. Les principales utilisations sont la production de formaldéhyde, d'éther méthyl tert-butyl (MTBE), d'acide acétique, d'éther diméthylque (DME), de propène diméthyle (DME), de méthacrylate de méthyle et de téréphtalate de diméthyle (DMT).

En outre, le méthanol est utilisé dans de nombreuses applications telles que carburant pour les moteurs automobiles, agent d'absorption dans les laveurs de gaz, production de plastiques, peintures, colles et produits pharmaceutiques, dénitrification des eaux usées, biodiesel, mélanges d'essence et piles à combustible.

Il est également utilisé dans la fabrication de dérivés méthyliques, d'aldéhyde formique et d'acide acétique, en tant que solvant dans les carburants spéciaux et agent d'extraction en chimie organique.

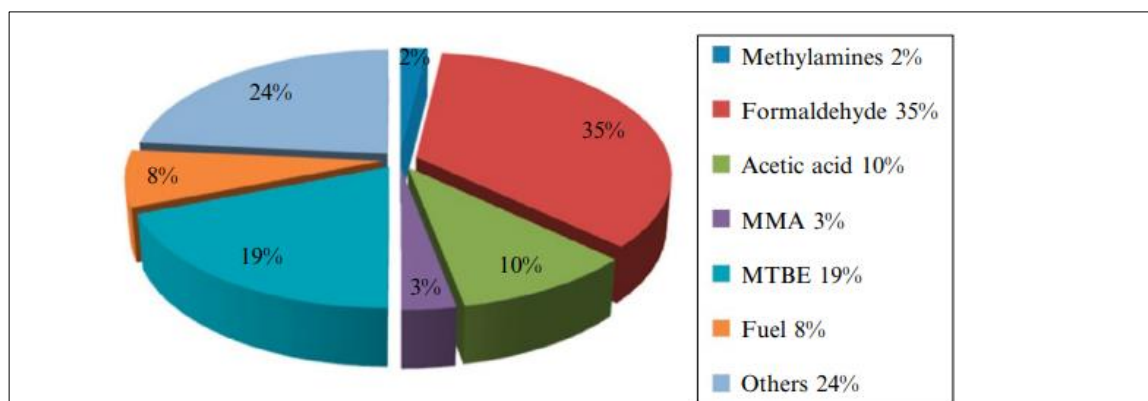


Figure I.2. Les différents produits résultant du méthanol. (6)

I.5.1. Utilisation comme matière première pour les synthèses chimiques :

I.5.1.1. Du méthanol à l'éther di-méthylique :

Au cours des dix dernières années, l'une des technologies les plus prometteuses a été l'utilisation du méthanol comme élément constitutif du C1 dans l'industrie pétrochimique, et une grande partie de sa production est consommée dans la fabrication de DME comme carburant alternatif.

Le processus actuel de fabrication du DME est une synthèse (indirecte) en deux étapes, dans laquelle la synthèse du méthanol, réalisée par l'une des technologies susmentionnées, est suivie d'une déshydratation, selon l'équation : (7)



I.5.1.2. Formaldéhyde :

Le formaldéhyde est le produit le plus important synthétisé à partir du méthanol, 28% du méthanol produit dans le monde a été utilisé pour synthétiser ce produit.

Bien qu'une augmentation annuelle estimée de la production de formaldéhyde ait pu être observée au cours des dernières années, la part relative de la consommation de méthanol a diminué parce que les autres produits (surtout le propène et le méthanol) ont été utilisés pour la synthèse du formaldéhyde.

I.5.1.3. L'éther méthyl tert-butyle (MTBE) :

L'éther méthyl tert-butyle (MTBE) est produit en faisant réagir le méthanol avec l'isobutène sur des échangeurs d'ions acides. Cet éther est un stimulant idéal de l'indice d'octane et est devenu important à la suite de l'introduction de l'essence sans plomb et de la prise de conscience de l'éventuelle nocivité des composants aromatiques à haut indice d'octane au cours des dernières décennies.

I.5.1.4. Acide acétique :

11% du méthanol produit est utilisé pour synthétiser de l'acide acétique. Les taux de croissance annuels sont estimés à 4 % jusqu'en 2013. L'acide acétique est produit par carbonylation du méthanol avec du monoxyde de carbone en phase liquide avec du cobalt iode, du rhodium ou de l'aluminium.

I.5.1.5. Méthanol à X : Essence, oléfines, propène, aromatiques :

Lors de la recherche intensive après la crise pétrolière, des procédés ont été mis au point pour produire des carburants à partir de gaz de synthèse, avec le méthanol comme source d'énergie.

Mobil, aux États-Unis, a contribué de manière décisive au développement de tels procédés, qui impliquent principalement la réaction du méthanol sur des catalyseurs zéolithiques. Le plus important d'entre eux est la transformation du méthanol en essence. (MTG).

D'autres voies de synthèse qui prennent de l'importance sont la transformation du méthanol en oléfines (MTO), et la transformation du méthanol en propène (MTP), ainsi que de méthanol en composés aromatiques (MTA).

I.5.2. Utilisation comme source d'énergie :

I.5.2.1. Le méthanol comme carburant pour les moteurs Otto :

L'utilisation du méthanol comme carburant a été discutée à plusieurs reprises depuis les années 1920. Jusqu'à présent, son utilisation a été limitée aux moteurs de haute performance pour les voitures de course et les avions.

La combustion du méthanol dans les moteurs à quatre temps est étudiée depuis longtemps. Le méthanol s'est avéré être un carburant idéal à bien des égards. En raison de sa chaleur de vaporisation élevée et de son pouvoir calorifique relativement faible, un carburant nettement plus faible que le méthanol peut être utilisé dans les moteurs à quatre temps, calorifique relativement faible, on obtient une température de la chambre de combustion nettement plus basse qu'avec les carburants conventionnels. Les émissions d'oxydes d'azote, d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone sont plus faibles, cette baisse est toutefois compensée par l'augmentation des émissions de formaldéhyde.

I.5.2.2. Le méthanol comme carburant diesel :

L'utilisation exclusive de méthanol n'est pas possible dans les moteurs diesel car l'indice de cétane est trop élevé, car l'indice de cétane du méthanol est de trois, et que le méthanol ne s'enflamme donc pas de manière fiable. Le méthanol doit donc être converti en aval, le DME, qui est considéré comme une excellente alternative au diesel.

Lorsqu'il est converti avec des graisses et des huiles appropriées, le méthanol produit des esters méthyliques d'acides gras (FAME), également appelés biodiesel (Automotive Carburants, Section Esters méthyliques d'acides gras).

En 2011, 6 % du méthanol total produit dans le monde a été utilisé pour la production de biodiesel. La production de biodiesel devrait encore augmenter, en particulier dans les économies émergentes d'Amérique du Sud.

I.5.2.3. Autres utilisations énergétiques du méthanol :

Une utilisation qui a fait l'objet de discussions, en particulier aux États-Unis, mis en œuvre dans le cadre de projets pilotes l'allumage des turbines à gaz en période de pointe dans les centrales électriques (écrêtement des pointes). Parmi les avantages, citons la simplicité du stockage et la combustion respectueuse de l'environnement dans la turbine à gaz. Il a été démontré que le méthanol ainsi que le DME pourraient constituer un futur carburant pour les moteurs à turbine stationnaire.

L'utilisation du méthanol comme combustible dans les chaudières conventionnelles évite la de traitement des gaz de combustion, mais elle n'est pas encore économiquement viable. (2)

Chapitre II : Les différents procédés de synthèse du méthanol

Introduction

Il existe différents procédés pour produire du méthanol, chacun ayant des avantages et des inconvénients. Certains des procédés les plus couramment utilisés sont le procédé à partir de gaz naturel, à partir de charbon, à partir de biomasse et le procédé à partir de dioxyde de carbone.

Le choix du procédé dépendra de plusieurs facteurs tels que le coût de la matière première, la disponibilité de la matière première, l'efficacité du procédé et les exigences environnementales. Les catalyseurs jouent également un rôle important dans le processus de production de méthanol.

En outre, les paramètres opératoires tels que la température, la pression et le rapport molaire ont une grande influence sur le rendement du procédé de production de méthanol.

Dans ce chapitre, on examinera les différents procédés d'obtention du méthanol, les matières premières utilisées, les catalyseurs, le choix du procédé et l'influence des paramètres opératoires sur le rendement du procédé.

II.1. Les matières premières utilisées pour l'obtention du méthanol :

La synthèse économique du méthanol nécessite un gaz de synthèse bon marché, qui peut être produit à partir de diverses matières premières telles que le charbon, le lignite, le gaz naturel, le gaz de schiste, le pétrole, les résidus de raffinerie de pétrole (résidus sous vide ou coke de pétrole), ainsi que de ressources renouvelables telles que le bois, les résidus de bois et les résidus agricoles, le biogaz et les déchets.

II.1.1. Matières premières fossiles :

II.1.1.1. Gaz naturel/gaz non conventionnel :

En plus de dominer la consommation d'énergie, le gaz naturel est la deuxième matière première la plus importante (après le pétrole brut), pour les principaux composants chimiques tels que le méthanol, l'ammoniac, l'hydrogène et leurs dérivés.

Ces dernières années, la production et l'utilisation du gaz naturel ont été de plus en plus complétées par l'exploration et l'utilisation croissantes de gaz non conventionnels et d'autres hydrocarbures non conventionnels, en particulier le gaz de schiste, le gaz de réservoir étanche, le méthane de houille, les "gisements profonds" de gaz naturel et les schistes bitumineux.

L'origine du gaz naturel conventionnel et non conventionnel, qui, outre son utilisation énergétique, il s'agit de la matière première la plus riche en hydrogène et la plus facile à transformer pour produire du méthanol et d'autres composants chimiques. (8)

➤ Le gaz naturel :

La majeure partie du méthanol produit dans le monde est dérivée du gaz naturel. Le gaz naturel peut être craqué par reformage à la vapeur, reformage autothermique, une combinaison des deux, et par oxydation partielle.

➤ Gaz non conventionnel

Les principaux gaz naturels non conventionnels sont le gaz de schiste, le gaz de réservoir étanche et le méthane de houille. Le gaz de schiste est contenu dans une roche sédimentaire granuleuse, qui est cassée pour libérer le gaz de ses pores ce que l'on appelle la fracturation.

II.1.1.2. Le charbon :

Le charbon jouer un rôle substantiel pour la production de méthanol, si le gaz naturel est rare ou très cher soit et le charbon est bon marché et disponible en grandes quantités. Cela signifie concrètement que seul le charbon ou le lignite de fond de mine, dont les coûts de transport et de valorisation sont minimales, peut servir de matière première.

La plus forte croissance de la production et de la consommation de charbon pour les carburants et les produits chimiques a eu lieu d'abord en Afrique du Sud, puis en Chine, où, en 2009, 40 millions de tonnes de méthanol ont été produites à partir de charbon.

Les réserves de charbon sont réparties plus uniformément dans le monde, avec un rapport R/P prouvé de 109 ans en moyenne en 2012, la production augmente principalement en Asie, en particulier en Chine.

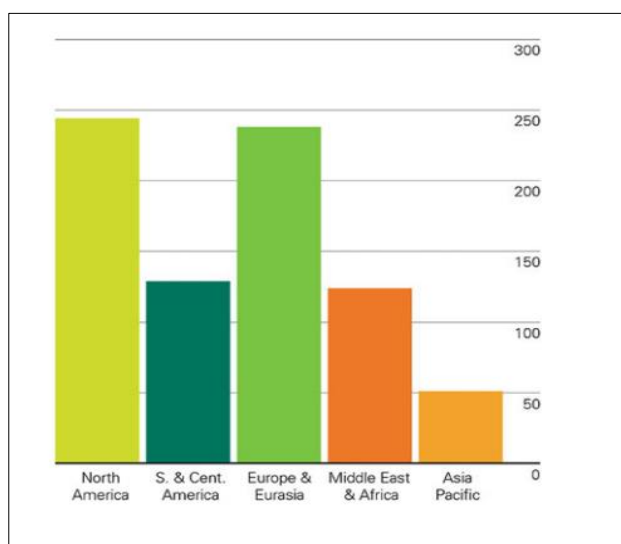


Figure II.3. Rapport réserves/production de charbon par région en années (2012)
(9)

II.1.1.3. Huile lourde et résidus d'huile :

Les taux de conversion élevés des raffineries modernes génèrent des quantités substantielles de résidus, tels que les résidus sous vide et le coke de pétrole. L'utilisation du coke de pétrole dans les centrales électriques devient de plus en plus difficile, notamment en raison des teneurs en soufre généralement élevée du coke.

Une alternative consiste à l'utiliser comme matière première pour les produits chimiques via la gazéification à flux entraîné (EF). Plus de 95 % des matières liquides gazéifiées sont des résidus de raffinerie. POX à haute température (1 350-1 400 C) et des pressions élevées (30-80 bars) avec O₂ produisent un flux de gaz de synthèse CO/H₂ contenant les deux gaz avec approximativement les mêmes quantités volumétriques. (10)

II.1.2. Matières premières renouvelables :

Actuellement, la plupart des matières premières fossiles sont utilisées pour la production de méthanol, car les critères les plus importants sont le coût de la matière première et les coûts de traitement. Par exemple, la production de gaz de synthèse représente une grande partie (jusqu'à 60 %) de l'investissement d'une usine de méthanol.

A long terme une quantité croissante de de plus en plus de méthanol peut être fabriqué à partir de ressources renouvelables et durables, y compris tous les types de biomasse, de biogaz, de déchets agricoles et forestiers, de déchets municipaux solides et d'autres matières premières.

En principe, le méthanol peut être produit à partir de la biomasse de deux manières différentes. La biomasse "sèche" (par exemple les déchets de bois) peut être gazéifiée, ce qui produit un mélange de gaz qui doit être conditionné afin d'obtenir un gaz parent adapté à la synthèse du méthanol. Un biogaz riche en méthane peut être produit à partir de biomasse "humide" (par ex. déchets biodégradables) au moyen de la fermentation. Les deux gaz doivent être nettoyés et conditionnés avant de pouvoir être utilisés pour la synthèse du méthanol.

La gazéification de la biomasse " sèche " produit un mélange de gaz composé principalement de CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ et des hydrocarbures supérieurs, ainsi que des composés aromatiques condensables (goudron). (11)

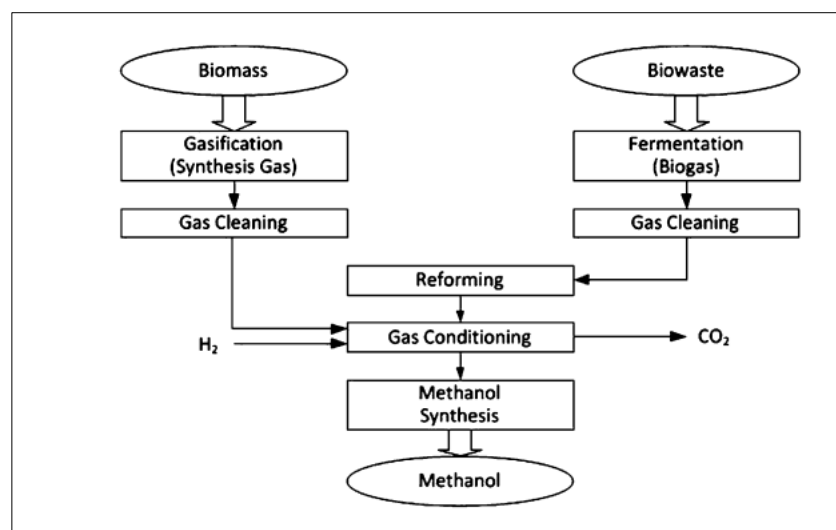


Figure II.4. Les voies pour la production de méthanol à partir de la biomasse.

II.1.2.1. Le bois :

De tous les types de biomasse, le bois semble être intéressant en tant que matière première renouvelable pour les produits chimiques, comme pour la production de méthanol.

Le bois est considéré comme une source renouvelable de matières premières et d'énergie, à condition que le volume utilisé ne dépasse pas le volume repoussé. Le fait qu'il soit simple à transformer et qu'il nécessite donc peu d'énergie pour sa production. Cependant, la logistique et la transformation du bois constituent d'autres facteurs importants dans son évaluation écologique.

Parmi toutes les matières premières régénératives potentielles, la production de méthanol à partir du bois est la méthode la plus rentable. Elle est supérieure à tous les autres procédés en termes d'efficacité calorifique totale, de dépenses liées à la culture et à la récolte.

Le bois est planté tous les 10 à 30 ans, peut être récolté et utilisé tout au long de l'année et ne pose aucun problème environnemental.

La gazéification du bois et la gazéification des résidus organiques dans le but de produire du gaz de synthèse ou des combustibles gazeux pour la production de chaleur et d'électricité ont récemment donné lieu à un nombre croissant de travaux de recherche et de développement.

La gazéification de la biomasse a été testée à l'échelle industrielle dans divers réacteurs, mais son utilisation actuelle dans des opérations à long terme est limitée. (12)

II.1.2.2. Biogaz :

Le biogaz en tant que matière première pour la production de méthanol peut être produit par la fermentation de la biomasse dans les usines de biogaz. Les matériaux de base appropriés pour la production technique de biogaz comprennent en premier lieu les ressources biologiques suivantes :

- Résidus fermentescibles contenant de la biomasse, tels que les déchets biologiques, les résidus alimentaires ou les boues.
- Engrais agricoles.
- Plantes et parties de plantes inutilisées (par exemple, cultures dérobées, résidus végétaux).
- Plantes énergétiques cultivées à cette fin (matières premières régénératives).

Une grande partie des matières premières mentionnées ci-dessus, en particulier les engrais de ferme, les résidus végétaux et les plantes énergétiques est produite dans l'agriculture. Par conséquent, ce secteur a donc le plus grand potentiel pour la production de biogaz. (13)

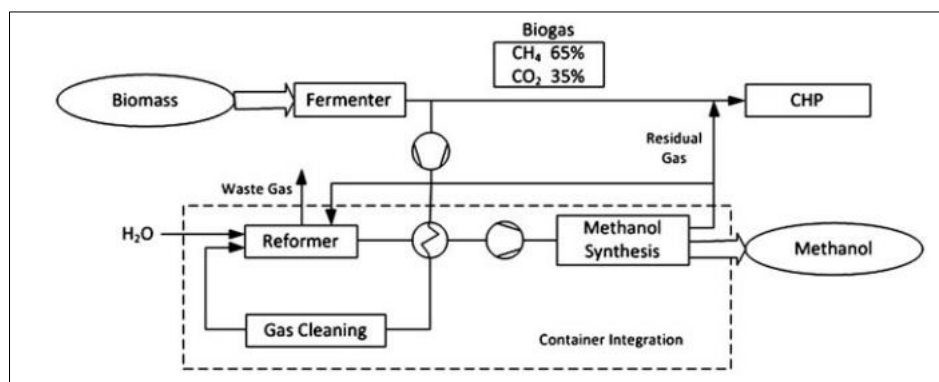


Figure II.5. Schéma de la production de méthanol à partir de biogaz selon le concept "oncethrough" sans séparation du dioxyde de carbone

II.1.2.3. Déchets et boues :

Jusqu'à présent, les déchets et les boues n'ont pas été utilisés pour la production de gaz de synthèse, bien que le volume de ce type de déchets soit très important.

Les boues qui ne sont pas utilisées comme engrais (en raison de leur teneur en éléments nutritifs tels que le phosphate et le nitrate), sont utilisées dans des processus thermiques (combustion, gazéification ou carbonisation). Un séchage préalable permet d'obtenir un pouvoir calorifique suffisant, qui nécessite toutefois une grande quantité d'énergie.

Les déchets et les boues peuvent également être utilisés avec de la houille ou du lignite aggloméré léger comme combustible. Par exemple, les boues et les déchets municipaux sont briquetés avec du charbon léger aggloméré, puis gazéifiés de manière traditionnelle. (3)

II.2. Les procédés d'obtention de gaz de synthèse :

Le gaz de synthèse peut être produit à partir de nombreuses matières premières différentes et à l'aide de diverses technologies.

Plus de 60 % de la production mondiale de gaz de synthèse est utilisée pour la production d'ammoniac (51 %) et de méthanol (8 %), tandis qu'environ 35 % sont utilisés dans le raffinage pour l'hydrodésulfuration, l'hydrotraitement et l'hydrocraquage des huiles minérales.

L'hydrogène est principalement produit à partir de combustibles fossiles tels que le gaz naturel (48 %), les hydrocarbures liquides (30 %) et le charbon (18 %). La production actuelle d'hydrogène à usage commercial dans le monde est d'environ 50 millions de tonnes par an, ce qui représente environ 140 millions de tonnes d'équivalent pétrole, soit moins de 2 % de la demande mondiale d'énergie primaire. (14)

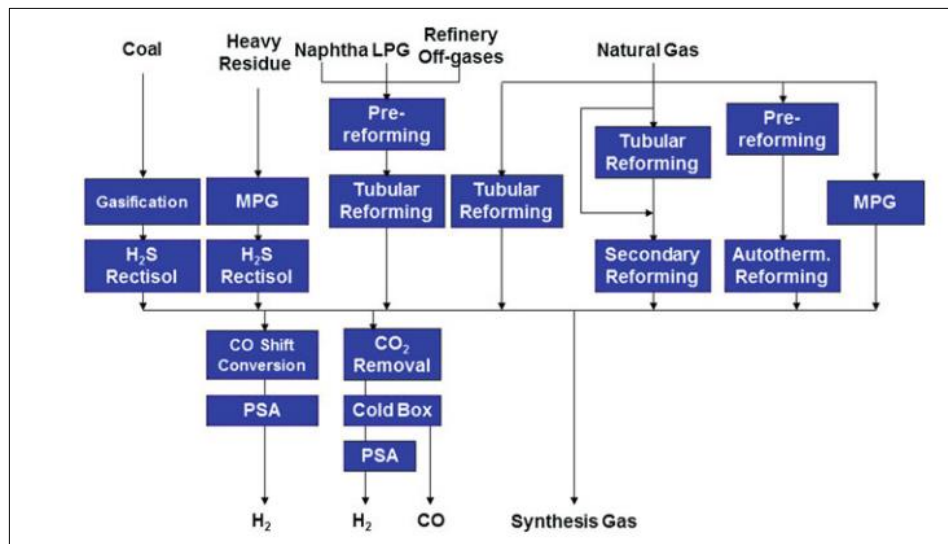


Figure II.6. Voies de production du gaz de synthèse.

Pour la production de gaz de synthèse à partir de gaz naturel, de gaz associé au pétrole, de méthane de houille ou de gaz de schiste, les technologies suivantes ont fait leurs preuves :

- Reformage à la vapeur, ou par CO₂
- Reformage catalytique autothermique ATR

- Reformage combiné
- POX non catalytique.
- Gazéification du charbon

Les procédés les plus appropriés pour la génération de gaz de synthèse pour la production de méthanol dépendent de divers paramètres. (15)

II.2.1. Reformage à la vapeur :

Le reformage à la vapeur des hydrocarbures convertit les substances hydrocarbonées avec un excès de vapeur en un gaz composé d'hydrogène, monoxyde et de dioxyde de carbone, avec une certaine quantité d'hydrocarbures non convertis dont l'hydrogène peut être extrait.

Le processus de reformage à la vapeur est endothermique, de sorte que les concepts de réacteurs sont allothermiques, avec le flux de chaleur dans le réacteur.

Dans le cas du méthane comme hydrocarbure d'alimentation, le processus est parfois appelé reformage du méthane à la vapeur 'Steam méthane reforming' (SMR), qui consiste à faire passer un mélange d'eau et de méthane dans un brûleur en vue de produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Le reformage du gaz naturel (CH₄) se fait à haute température selon la réaction principale suivante :



En présence d'eau, la réaction connue sous le nom de "vaporeformage" de méthane ou "Steam méthane reforming" (SMR) se produit. Il est également possible qu'une deuxième réaction de reformage se produise en l'absence d'eau, ce qu'on appelle le reformage sec, comme indiqué dans la réaction ci-dessous :



En outre, il est possible d'augmenter la quantité d'hydrogène produite en convertissant le CO à l'aide de la réaction de Shift suivante : (16)



Dans le cadre de la préparation de la matière première, les composés contenant du soufre sont éliminés de l'alimentation en gaz naturel par une hydrogénation catalytique du soufre, suivie d'une absorption du H₂S.

Par conséquent, un petit flux d'hydrogène est ajouté au gaz naturel, prélevé sur le flux d'hydrogène produit via un petit compresseur à membrane d'hydrogène, suivi d'un préchauffage dans un échangeur de chaleur entre l'alimentation et l'effluent. Parfois, en fonction de la matière première, un catalyseur de pré-reformage est placé avant l'étape de reformage à la vapeur chaude, fonctionnant à une température plus basse pour convertir les hydrocarbures supérieurs en méthane et en oxydes de carbone et pour éviter la cokéfaction.

En fonction des critères d'optimisation, une quantité élevée et variable de vapeur surchauffée est ajoutée au gaz de départ pour obtenir un rapport carbone/vapeur approprié et éviter ainsi la cokéfaction du catalyseur. Le mélange est préchauffé dans un échangeur de chaleur gaz de combustion/charge d'alimentation de 520 à 650 °C. Le reformage des

hydrocarbures à lieu dans le réacteur, qui est un tube de réaction, (jusqu'à 14 m de long) installé dans un four qui fournit la chaleur.

Les grands reformeurs modernes comportent jusqu'à 1 000 tubes. À la sortie du reformeur, l'équilibre chimique entre l'hydrogène formé, le monoxyde de carbone et le méthane résiduel est atteint 85-90 % du méthane est converti.

Le gaz produit dont la température à la sortie du reformeur est comprise entre 780 et 950 C est refroidi dans une chaudière à gaz de procédé tout en produisant de la vapeur utilisée pour le procédé et en tant que vapeur d'exportation (si nécessaire dans le complexe chimique). (3)

Généralement, le reformage de méthane est réalisé sur des catalyseurs à base de nickel ou de métaux précieux tels que le rhodium ou le ruthénium. Les catalyseurs de reformage primaire doivent satisfaire à plusieurs exigences de base en service : activité élevée, faible perte de charge, résistance physique élevée, résistance à la formation de carbone, longue durée de vie, rentabilité. (17)

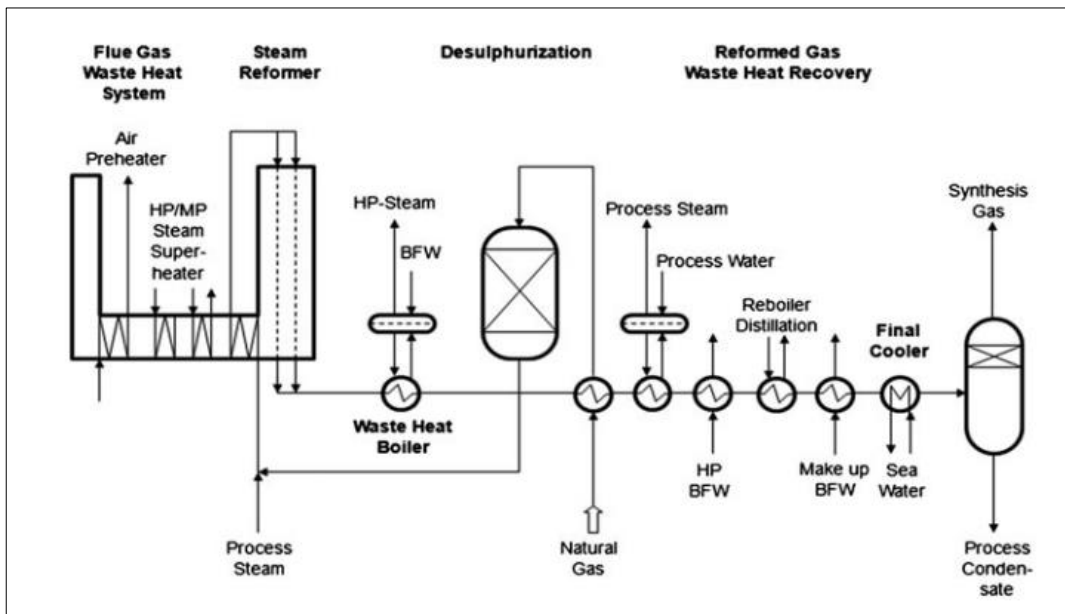


Figure II.7. Schéma de procédé d'une usine typique de reformage de méthane à la vapeur (SMR) (Source Air Liquide)

II.2.2. Reformage catalytique autothermique ATR :

Le principe fondamental du reformage autothermique du méthane (ATR) consiste à exploiter l'énergie générée par la réaction d'oxydation exothermique du méthane, pour favoriser la réaction de reformage, qui est hautement endothermique.

Le schéma d'un réacteur ATR est présenté dans la figure II.8, où le gaz naturel et le dioxygène sont préchauffés et mélangés à de la vapeur d'eau, puis les deux flux gazeux résultants ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) sont introduits de manière distincte par le haut de la chambre et atteignent la zone supérieure du réacteur.

Dans cette zone, la réaction d'oxydation partielle du méthane avec O_2 est prépondérante jusqu'à ce que tout le dioxygène soit consommé, puis les réactions de reformage deviennent majoritaires. La réaction de water-gas shift (WGS) se produit également, ainsi que des réactions de pyrolyse impliquant des hydrocarbures plus lourds.

Dans la partie inférieure du réacteur, un lit catalytique au nickel favorise ces réactions pour obtenir des propriétés de sortie de réacteur proches de l'équilibre thermodynamique. Cependant, la partie supérieure du lit catalytique est soumise à des températures de gaz très élevées, entre 1400 K et 1700 K, ce qui nécessite une sélection minutieuse du catalyseur et suscite des travaux de recherche intensifs. (18)

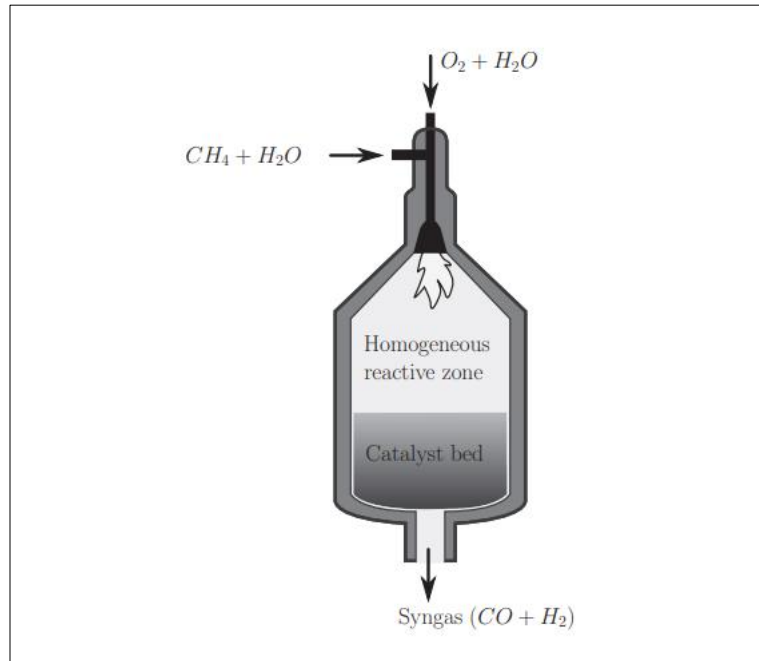


Figure II.8. Schéma d'un réacteur de type ATR

L'utilisation du procédé ATR est particulièrement intéressant économiquement pour les complexes de production à très grande échelle de méthanol et pour les installations GTL basées sur le procédé Fischer Tropsch.

II.2.3. Reformage combiné :

Le reformage combiné est une combinaison d'un reformeur à vapeur conventionnel et d'un ATR. Dans le procédé classique, le gaz naturel est reformé avec de la vapeur dans un reformeur tubulaire. La chaleur nécessaire au reformage est fournie en chauffant les tubes du reformeur de l'extérieur. Avec le rapport C/H du gaz naturel et l'hydrogène ajouté par la décomposition de la vapeur.

Le reformage combiné ou secondaire implique généralement l'utilisation d'un réacteur ATR situé immédiatement après le reformeur SMR. Cependant, contrairement aux réacteurs ATR conventionnels (généralement appelés Pure Auto thermal Reforming), ces reformeurs secondaires sont alimentés en gaz partiellement converti en syngas, souvent complété par du gaz naturel non traité par le premier reformeur.

Par conséquent, ces reformeurs présentent des caractéristiques thermiques et de formation de suies différentes.

L'objectif principal du reformage combiné est de réduire la taille du reformeur primaire et de soulager ses conditions de fonctionnement. Dans la plupart des cas, les expériences industrielles de reformeurs "ATR" sont en fait des reformeurs secondaires qui combinent un reformeur SMR et un réacteur ATR. (19)

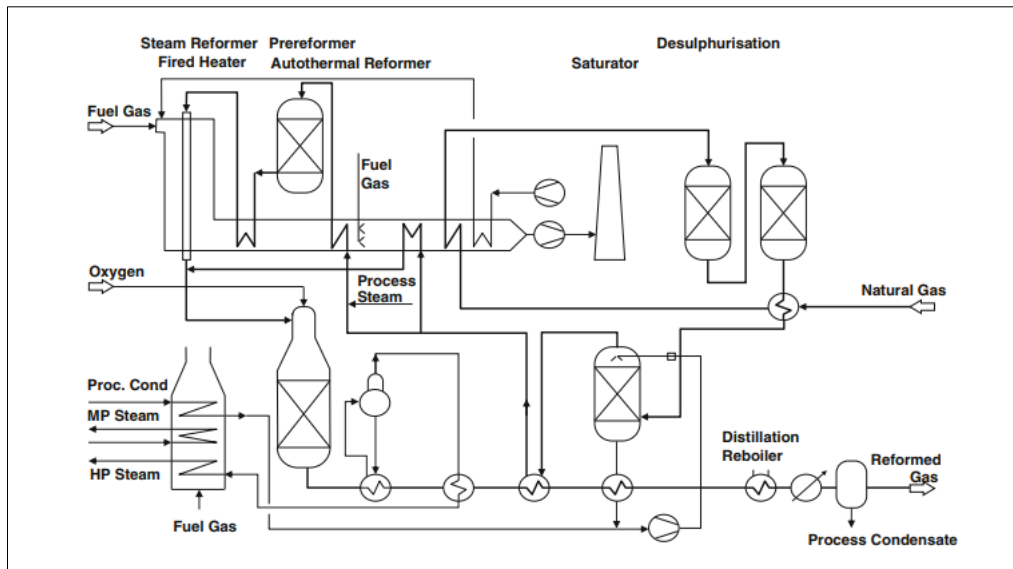


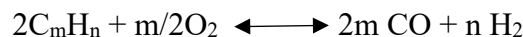
Figure II.9. Schéma de reformage combiné.

II.2.4. L'oxydation partielle non catalytique POX :

L'oxydation partielle non catalytique est un procédé qui peut convertir des charges gazeuses contenant également des composants liquides (à l'exception d'une grande variété de liquides et même de solides contenant des composants liquides), en un gaz de synthèse propre, composé principalement d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

Par rapport à la combustion de matières premières résiduelles, qui implique l'élimination du SO₂, le POX permet l'élimination quasi complète (plus de 99 %) des sulfures gazeux, avec des sulfures commercialisables.

Une unité de gazéification se compose généralement du réacteur de gazéification proprement dit, dans lequel les matières premières réagissent avec l'oxygène pour former un gaz de synthèse brut (un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone), d'une section de refroidissement du gaz de synthèse et d'un système de traitement du carbone, la gazéification est autothermique et est décrite par la réaction suivante : (3)



En ce qui concerne le méthane, le procédé POX est généralement moins avantageux que l'approche SMR. Selon Higman et van der Burgt, il ne devient économiquement viable que s'il n'y a pas besoin d'une unité de séparation de l'air dédiée, car cela représente une part significative du coût total de la chaîne, ou si l'on cherche à obtenir un syngas riche en CO.

II.3. Les différents procédés de synthèse du méthanol :

À l'échelle mondiale, trois technologies sont utilisées pour la synthèse de méthanol. La technologie de l'ICI (Syntex) est à elle seule utilisée pour produire 61 % du méthanol mondial, puis vient derrière la technologie de Lurgi avec 27 % et celle de Mitsubishi Gas Chemical (MGC) avec 8 %. (14)

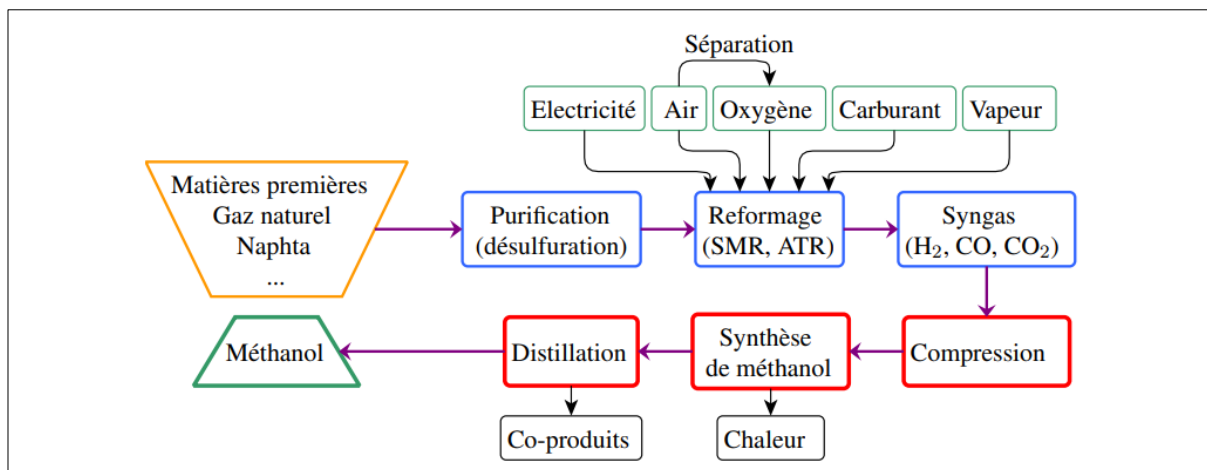


Figure II.10. Schéma générique du procédé de synthèse de méthanol.

La Figure II.10 montre que le procédé de synthèse de méthanol peut être divisé en quatre étapes principales :

- Purification et préparation : l'alimentation est comprimée puis traitée par hydrodésulfuration pour éliminer le soufre. Une quantité de vapeur d'eau est ajoutée au niveau du saturateur pour ajuster le ratio eau/carbone.
- Génération de syngas : les gaz de synthèse sont obtenus par reformage de l'alimentation en utilisant différentes technologies (SMR, ATR, POX). Après le reformage, les gaz de synthèse sont comprimés et refroidis jusqu'aux conditions de synthèse de méthanol.
- Synthèse de méthanol : elle est réalisée dans une boucle à des pressions élevées (50-150 bar). Les gaz incondensables sont séparés du mélange produit composé principalement d'eau et de méthanol puis sont recyclés dans la boucle de méthanol. Un système de récupération d'hydrogène est installé sur les gaz de purge avant qu'ils ne soient utilisés comme combustible.
- Distillation : la section de distillation permet d'obtenir du méthanol répondant aux spécifications requises en termes de concentration en eau. Des spécifications plus précises sont régulièrement mises à jour à l'association internationale des producteurs et consommateurs de méthanol. (20)

II.3.1. Description de la technologie de Lurgi :

Lurgi a déposé un brevet de procédé de synthèse de méthanol. Les auteurs du brevet proposent le schéma de procédé décrit par la Figure II.11 où deux réacteurs sont mis en œuvre : le premier réacteur fonctionne en régime adiabatique et le second réacteur est multitubulaire refroidi avec un courant d'eau liquide qui change d'état.

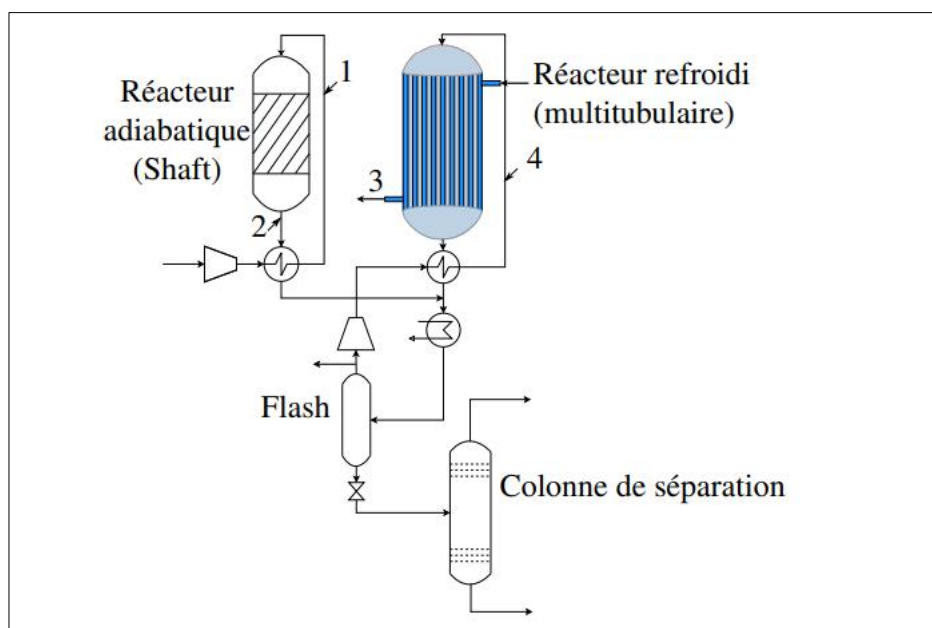
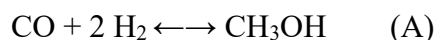


Figure II.11. Schéma du procédé décrit dans le brevet Lurgi

Généralement, le catalyseur contient 50 à 75 % de CuO, 15 à 35 % de ZnO et 5 à 20 % d'Al₂O₃ en masse. Il est recommandé d'utiliser des catalyseurs ayant un ratio atomique Cu :Zn entre 2:1 et 4 :1. Le catalyseur utilisé dans les deux réacteurs est le même et il est composé de 67,4 % CuO, 21,4 % ZnO et 11,1 % Al₂O₃. La production de méthanol a lieu selon les trois réactions suivantes :



Une masse de 200 kg de catalyseur est chargée dans le réacteur adiabatique et 800 kg sont chargés dans le réacteur refroidi. Au début de la synthèse, le catalyseur est réduit de manière conventionnelle.

Le procédé peut fonctionner à des pressions allant de 20 à 120 bar et des températures entre 200 et 350 °C. Le flux gazeux entrant dans le procédé est composé de CO₂, CO, H₂, N₂ et d'autres espèces minoritaires qui dépendent de sa source. Sa température est comprise entre 220 et 270 °C.

Pour un meilleur fonctionnement du procédé et dans un souci du respect de la stoechiométrie des réactions, il est recommandé que le ratio S soit supérieur à 1,9.

$$S = \text{H}_2 - \text{CO}_2 / \text{CO}_2 + \text{CO} > 1,9$$

Dans le mélange d'entrée, une quantité de CO est nécessaire afin de garder le régime adiabatique dans le réacteur Shaft. Par ailleurs, il est souhaitable que le ratio volumique CO₂ : CO excède 2 : 1 et que la teneur en CO n'excède pas 10 % en volume.

Les deux réacteurs opèrent généralement à des pressions différentes de 5 bar (au maximum) et il est préférable qu'ils fonctionnent entre 70 et 90 bar. Dans le cas où la différence de pression entre les deux réacteurs est importante, il faudrait donc travailler entre 20 et 60 bar

dans le premier réacteur et entre 50 et 100 bar dans le second. Dans ce cas, la pression du premier réacteur est inférieure d'au moins 7 bar à celle du second réacteur.

À l'issue du premier réacteur, 10 à 30 % des oxydes de carbone de l'entrée sont convertis en méthanol. Une partie du courant gazeux qui quitte le flash est purgée pour éviter l'accumulation des inerts dans le second réacteur. La température du courant entrant dans le réacteur refroidi est comprise entre 200 et 250 °C et sa pression est de 78 bar. Dans le réacteur refroidi, la température maximale est autour de 270 °C et la vapeur issue du refroidissement quitte la calandre à une pression de 48 bar. La colonne à distiller représentée sur le schéma de procédé proposé permet de séparer le liquide issu du flash dont la composition massique en méthanol est égale à 63,9 %.

Le tableau II.3. Regroupe les différentes spécifications de fonctionnement du schéma de procédé décrit dans le brevet Lurgi. Les températures des courants numérotés de 1 à 4 sont respectivement 250, 286, 260 et 240 °C. (16)

Composition(%mol)	Réacteur adiabatique		Réacteur refroidi	
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
CO ₂	23.9	18.5	14.0	11.3
CO	0.3	3.6	3.0	2.5
H ₂	73.9	64.5	69.1	62.0
CH ₄	1.2	1.3	8.4	9.3
N ₂	0.7	0.8	5.1	5.6
CH ₃ OH	0.0	4.0	0.3	5.2
H ₂ O	0.0	7.3	0.1	4.1
Condition				
Pression (bar)	80	-	78	-
Température (°C)	250	286	240	270
Débit	11000	-	12000	-

Tableau II.3. Les différentes spécifications de fonctionnement du schéma de procédé décrit dans le brevet Lurgi.

II.3.1.1. Production du méthanol à partir de CO₂ :

Les premières études sur la synthèse du méthanol à partir du CO₂ ont été réalisées au début des années 1990 par Lurgi qui en 1994, a dévoilé la "première démonstration au monde de la conversion du gaz à effet de serre CO₂ en méthanol en tant que produit chimique utile".

À l'époque, la clé du processus était un nouveau catalyseur à base d'oxyde de cuivre et de zinc développé par Süd-Chemie (aujourd'hui Clariant), dont la durée de vie économique est à peu près la même que celle d'un catalyseur commercial dans une usine de méthanol conventionnelle, dont le gaz d'alimentation contient beaucoup de CO.

Cette nouvelle technologie était intéressante pour les producteurs ayant accès à du CO₂ pur et à de l'H₂ excédentaire, tels que les fabricants d'éther méthyltertiobutylique, dotés d'unités de déshydrogénation, ce qui rend le procédé aussi rentable que les procédés conventionnels.

Cette approche peut également être intéressante dans les cas où l'H₂ est disponible par électrolyse de l'eau en utilisant l'énergie de sources éoliennes ou solaires. (21)

Dans une étude préliminaire, Machado et al, ont comparé le procédé de synthèse de méthanol à partir des gaz de synthèse et celui à partir de CO_2 et H_2 et ils concluent que le deuxième procédé demande plus d'utilités (vapeur, refroidissement et électricité) par tonne de méthanol produite.

De plus, la synthèse directe de méthanol à partir de CO_2 et H_2 présente des émissions de CO_2 équivalent supérieures de 22 % par rapport au procédé utilisant les gaz de synthèse.

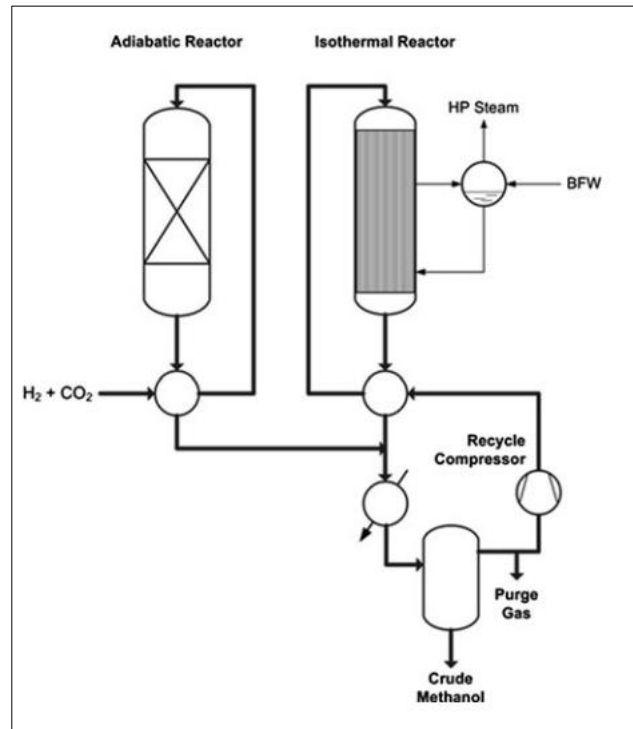


Figure II.12. Installation pour la synthèse du méthanol à partir de CO_2 et H_2 .

II.3.2. La technologie de l'ICI (Syntex) :

En décembre 1966, la première usine de synthèse d'Imperial Chemical Industries (I.C.I) a été mise en service et a fonctionné sans changement de catalyseur ni de problèmes majeurs pendant 21 mois. Depuis sa commercialisation en 1970, cette technologie est devenue la plus courante. Elle utilise des distributeurs en forme de losange avec un flux axial pour injecter du gaz de trempe et refroidir les lits de catalyseur. Chaque couche de catalyseur (par exemple, 3 ou 4 couches) contient un grand nombre de ces distributeurs de gaz de refroidissement en parallèle.

Le processus est réalisé dans un réacteur adiabatique doté de quatre lits, opérant à une pression d'environ 50-70 bars et à une température comprise entre 250 et 270°C. Le refroidissement est assuré par l'injection de gaz de synthèse froid entre les lits de catalyseur.

La configuration du réacteur a été conçue pour permettre un chargement rapide du catalyseur tout en minimisant les pertes de charge. Le réacteur a un grand diamètre et utilise des couches minces de catalyseur (4,5 m de diamètre pour une production de 500 t/j à 7 m pour 1500 t/j), ainsi qu'une hauteur totale relativement faible.

Ce modèle de réacteur adiabatique peut être étendu directement à des capacités de production allant jusqu'à 3000 t/j. La capacité maximale d'un réacteur est difficile à déterminer, car elle dépend principalement des limites de diamètre pour le transport, car l'assemblage sur place est trop coûteux. L'effet d'échelle doit toujours être pris en compte, mais le coût supplémentaire d'installer deux réacteurs est modéré et peut être compensé par une plus grande flexibilité de fonctionnement.

Les parois du réacteur sont fabriquées à partir d'acier faiblement allié au carbone ou de ses dérivés. Avant d'être introduit dans le réacteur, le gaz est comprimé (les gaz recyclés sont comprimés d'un seul étage dans le compresseur de recyclage pour les mélanger avec les gaz de synthèse neufs, à une pression inférieure de 5 bars à la pression de synthèse). À l'intérieur du réacteur, le gaz est refroidi par les losanges disposés en parallèle. Les produits sont ensuite refroidis et purifiés pour éliminer les impuretés et obtenir du méthanol pur.

L'unité I.C.I peut fonctionner efficacement entre 25% et 100% de sa pleine capacité, grâce à l'introduction indépendante du gaz froid et du gaz préchauffé, ainsi qu'à l'indépendance des circuits de vapeur.

II.3.3. La technologie de Mitsubishi Gaz Chemical :

Un procédé de synthèse du méthanol basse pression a été développé par "Mitsubishi Gaz Chemical" à partir de gaz naturel. Le catalyseur utilisé est similaire à celui des autres procédés, à base de cuivre, de zinc et de chrome, mais avec une quantité plus faible de chrome.

Le réacteur utilisé est de type tubulaire à lits multiples. La chaleur produite pendant la réaction peut être éliminée de deux manières différentes : soit en injectant directement des gaz froids entre les lits catalytiques, soit en faisant circuler de l'eau bouillante dans un réseau de tubes situés également entre les lits catalytiques, pour produire de la vapeur.

II.3.4. Procédé Haldor-Topsøe :

Le procédé Haldor-Topsøe est connu pour sa haute efficacité et sa fiabilité, ainsi que pour sa faible consommation d'énergie et son faible coût de production. Il est également considéré comme l'un des procédés les plus respectueux de l'environnement pour la production de méthanol. Le procédé Haldor-Topsøe est utilisé dans de nombreuses usines de production de méthanol dans le monde entier.

Le système utilisé pour la synthèse du méthanol dans le réacteur de Topsøe est conçu de manière à minimiser les pertes de charges. Contrairement à d'autres réacteurs, le chemin d'écoulement du gaz est plus court.

Le réacteur est constitué de trois unités distinctes, chacune ayant une couronne de catalyseur. Le gaz froid monte le long de la paroi extérieure du réacteur et refroidit celle-ci, traverse ensuite les couches de catalyseur, et enfin descend axialement par un tube central.

Les deux unités successives sont refroidies par préchauffage de l'eau de chaudière ou par génération de vapeur qui est ensuite utilisée pour la distillation finale du méthanol. Topsøe utilise ses propres catalyseurs qui sont des pellets de petite taille et très réactifs.

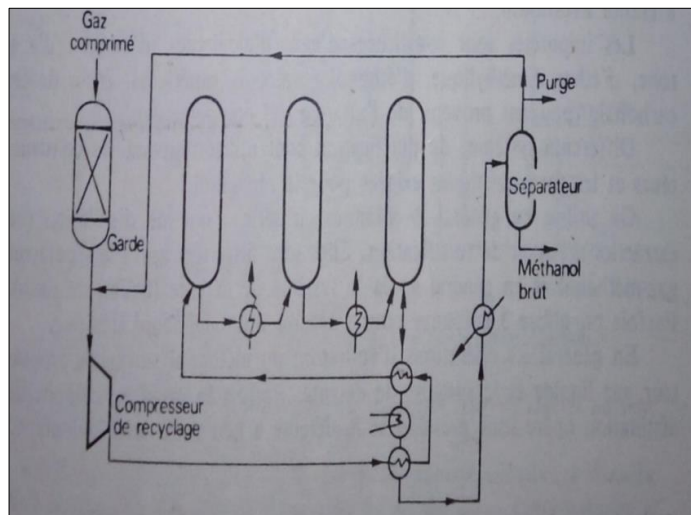


Figure II.13. Boucle de synthèse Topsøe avec 3 étages de catalyse.

II.3.5. Procédé de synthèse en phase liquide :

Plusieurs sociétés, telles que Chem-Systems et Fluor aux États-Unis, se concentrent sur le développement d'un procédé de synthèse du méthanol utilisant du gaz de synthèse riche en CO. Ce procédé se distingue par sa conversion relativement élevée et son absence de recyclage du gaz de synthèse non-réagi.

Le catalyseur utilisé est constitué de grains de Cu/ZnO/Al₂O₃ d'une taille de 1 à 4 mm et peut être utilisé sous forme de lit circulant ou de suspension en poudre. Le réacteur utilisé est un réacteur à entraînement de liquide dans lequel les fines particules de catalyseur sont en suspension dans une huile inerte à haute température d'ébullition.

Ce procédé présente plusieurs avantages, tels qu'une conversion plus élevée, une technologie de réacteur plus simple sans refroidissements intermédiaires, une température de réaction plus régulière et homogène, une meilleure sélectivité de la réaction et l'évitement de la phase de conversion de l'oxyde de carbone. De plus, l'utilisation de gaz provenant de la gazéification du charbon, riches en oxydes de carbone, est un atout majeur pour ce procédé. (22)

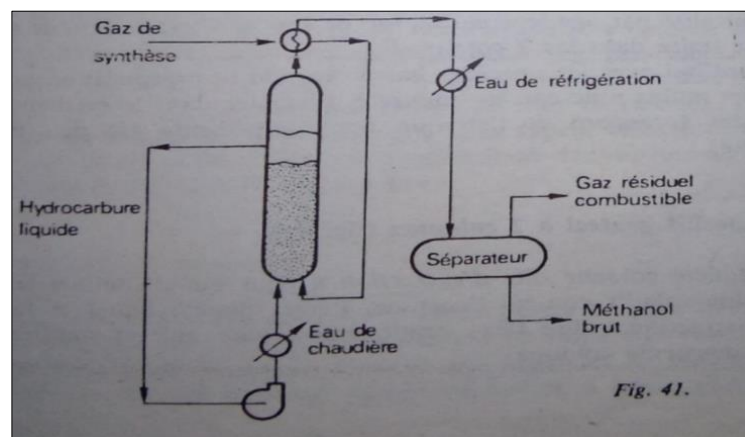


Figure II.14. Système en phase liquide.

II.4. Catalyseurs pour la synthèse du méthanol :

Fondamentalement, les performances des catalyseurs sont soumises à trois exigences :

- L'activité
- La sélectivité
- La stabilité.

De nombreuses variables dans la production de catalyseurs de synthèse du méthanol influencent la performance.

II.4.1. Catalyseurs pour la synthèse du méthanol à haute pression :

Depuis le début de la synthèse industrielle du méthanol dans les années 1920, le méthanol est produit à partir du gaz de synthèse, en opérant à 25-35 MPa et 300-450 C en utilisant un système catalytique composé d'oxyde de zinc stabilisé par de l'oxyde de chrome, bien qu'un catalyseur plus actif à base de Cu soit déjà connu à l'époque. (23)

La raison en est que le catalyseur à base d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome était beaucoup plus stable pour les composés de soufre et de chlore présents dans le gaz de synthèse à l'époque que dans les années 1950, le gaz de synthèse était plus pur.

La production de méthanol à l'aide de catalyseurs à base d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome dans un procédé à haute pression a été remplacée par des catalyseurs à base de cuivre.

Dans un processus à haute pression a été remplacée par une nouvelle génération de catalyseurs contenant du cuivre, avec une activité plus élevée, une meilleure sélectivité et une plus grande efficacité. (24)

II.4.2. Catalyseurs pour la synthèse du méthanol à basse pression :

Tous les catalyseurs pour la synthèse du méthanol à basse température sont basés sur des composites de cuivre, principalement des phases de cuivre, de zinc et d'aluminium. D'autres systèmes catalytiques à base de Cu peuvent être obtenus par lixiviation de l'Al à partir d'alliages Cu/Al, ce qui donne des catalyseurs Raney-Cu à surface élevé.

Les catalyseurs à basse pression pour la production industrielle de méthanol à partir de gaz de synthèse ont été mis au point par ICI en 1966, qui a découvert une méthode de préparation de catalyseurs à base de cuivre suffisamment stables.

Ce catalyseur à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc a été stabilisé thermiquement avec de l'alumine. Il a été utilisé pour convertir le gaz de synthèse en méthanol 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 les performances et donc les avantages commerciaux du nouveau système catalytique.

L'utilisation de ce système catalytique a été induite par les nouveaux systèmes d'épuration et les nouvelles technologies de reformage qui ont été développées en même temps et qui ont permis d'atteindre la pureté d'alimentation requise.

La synthèse du méthanol à l'aide de ce système catalytique extrêmement actif a pu être réalisée à 220-230 C et 5 MPa, évitant ainsi le vieillissement causé par le frittage du cuivre à des températures de réaction élevées. La haute sélectivité du nouveau catalyseur a permis d'obtenir une pureté de méthanol de [99,5 %]. (25)

II.4.2.1. Production de catalyseurs pour la synthèse du méthanol à basse pression :

Les catalyseurs industriels à base de Cu/ZnO utilisés dans les installations de synthèse du méthanol à basse pression (LPM) sont préparés par une méthode de coprécipitation avec des compositions molaires riches en Cu/Zn proches de 70/30.

Les phases cuivre-zinc-aluminium sont obtenues sous forme d'hydroxy carbonates ou de nitrates de métaux, par coprécipitation de solutions aqueuses de sels métalliques (par exemple les nitrates), généralement à pH constant, avec une solution alcaline contenant du carbonate et/ou de l'aluminate de sodium. Pendant le processus de précipitation à pH constant, la température est contrôlée.

Ce processus est suivi d'une procédure de vieillissement contrôlé dans le cas des catalyseurs binaires Cu/ZnO, cette procédure a un impact important sur l'activité des catalyseurs qui en résultent. L'activité supérieure des catalyseurs Cu/ZnO obtenus à partir de précipités vieillis pendant plus de 30 minutes est en corrélation avec l'augmentation de la microdéformation des nanoparticules de cuivre. (26)

II.4.3. Le site actif du catalyseur Cu/ZnO :

La nature du site actif des catalyseurs à base de Cu/ZnO n'est pas encore parfaitement comprise. Les auteurs ont montré comment identifier le motif crucial de la structure atomique pour le catalyseur industriel de synthèse du méthanol Cu/ZnO/Al₂O₃ en utilisant une combinaison de preuves expérimentales provenant de méthodes d'imagerie de surface et d'imagerie en vrac.

La figure montre une micrographie électronique à transmission à haute résolution d'une zone sélectionnée d'un catalyseur conventionnel analysé à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Selon l'équipe d'auteurs, le site actif est constitué de marches de Cu décorées d'atomes de Zn, tous stabilisés par une série de défauts en vrac bien définis et d'espèces de surface bien définis qui doivent être présents conjointement pour que le système fonctionne.

La chimie du catalyseur Cu/ZnO précédemment étudié dans des systèmes modèles simples, comme sous la forme d'îlots de cuivre calibrés avec précision sur une surface complètement plate d'oxyde de zinc, est complètement différente d'un catalyseur utilisé dans les réacteurs chimiques de l'industrie.

Le catalyseur industriel se présente comme un conglomérat spongieux d'innombrables billes d'à peine 10 nm, parfois composées de cuivre et de zinc avec une petite quantité d'alumine, les chimistes supposaient qu'il suffisait de donner au cuivre une grande surface pour augmenter son activité.

L'oxyde de zinc n'aurait joué qu'un rôle d'espaceur empêchant les particules de cuivre de s'agglomérer en sphères plus grandes ayant une surface relativement petite.

Un microscope électronique à transmission à haute résolution a permis de détecter des atomes de cuivre et de zinc à l'intérieur d'une petite section du conglomérat. On sait que le catalyseur ne fonctionne correctement que lorsqu'il contient des défauts de réseau. Les petits défauts du réseau cristallin des particules de cuivre se manifestent par des plis à la surface, des vallées et des pics.

Ce sont précisément ces défauts qui lient les réactifs et les intermédiaires de la synthèse du méthanol de manière optimale pour finalement produire du méthanol. (3)

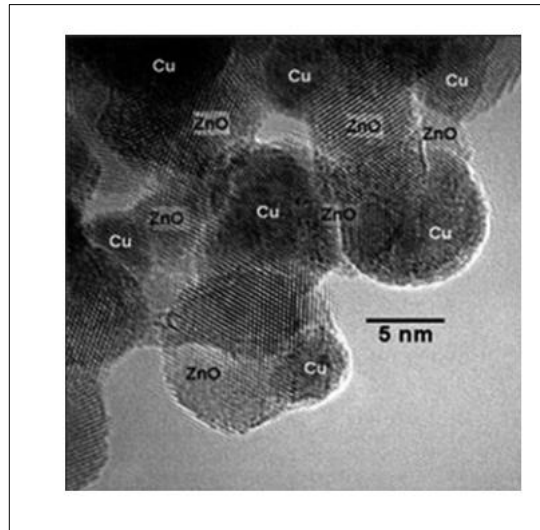


Figure II.15. Image au microscope électronique à transmission à haute résolution d'un catalyseur Cu/ ZnO préparé de manière conventionnelle

II.5. Le choix du procédé de la synthèse du méthanol :

La production de méthanol est un processus industriel à grande échelle depuis de nombreuses années. À l'heure actuelle, plus de 75 % de la production mondiale utilise le procédé basse pression ICI. Ce procédé fonctionne à une température comprise entre 220 et 300°C et à une pression de 5 à 8 MPa et utilise une série de réacteurs catalytiques adiabatiques avec refroidissement inter-lits par injection de gaz de synthèse froid, et peut être divisé en quatre étapes principales qui sont : Prétraitement de la charge, production du gaz de synthèse, synthèse du méthanol et sa purification.

II.5.1. Prétraitement de la charge :

La production du méthanol, s'effectue d'abord un processus appelé reformage catalytique du gaz naturel en présence de vapeur d'eau. Ce processus produit un mélange gazeux contenant principalement du (CO), ainsi que (CO₂) et (H₂), qui est communément appelé gaz de synthèse.

Les deux matières premières principales nécessaires pour la fabrication du méthanol, à savoir le gaz naturel et l'eau, doivent être purifiées avant leur utilisation. Pour ce faire, un prétraitement est effectué sur les matières premières afin d'éliminer les impuretés nocives pour le catalyseur de synthèse, telles que le soufre et le chlore. En effet, la teneur en soufre doit être inférieure à 0,1 ppm et nécessite une désulfuration qui consiste à hydrogéner le soufre organique

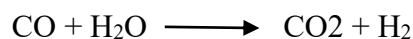
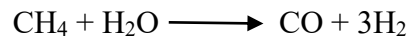
pour le transformer en H₂S, qui sera ensuite adsorbé sur de l'oxyde de zinc. Le catalyseur utilisé pour ce processus est basé sur le Cobalt-Molybdène ou le Nickel-Molybdène.

De même, avant la conversion de l'eau en vapeur pour utilisation dans le procédé, les impuretés présentes dans l'eau doivent être réduites à des quantités indétectables (mesurées en parties par milliard). Ces impuretés peuvent réduire l'efficacité de la chaleur et causer des dommages significatifs à la majorité des pièces des équipements.

II.5.2. Reforming :

Le processus de reformage à la vapeur est utilisé pour transformer le méthane (CH₄) et la vapeur d'eau en réactifs intermédiaires, tels que l'hydrogène, le dioxyde de carbone (CO₂) et le monoxyde de carbone (CO).

Pour effectuer ce processus, le méthane et la vapeur d'eau sont introduits dans un four de reformage, où ils circulent à travers des tubes contenant un catalyseur à base de nickel. Les deux équilibres suivants résument les réactions chimiques impliquées dans ce processus de transformation :



II.5.3. Refroidissement du gaz fabriqué :

Le gaz de synthèse chaud qui sort des tubes de reforming est refroidi jusqu'à 40° C avant d'être comprimé pour la synthèse du méthanol. De préférence cette température devrait être la plus basse possible afin de réduire les coûts de compression.

Le procédé de refroidissement a aussi pour effet de condenser d'enlever la plupart de la vapeur d'eau résiduelle venant de gaz qui a un point de rosée d'environ 159° C.

II.5.4. Synthèse du méthanol :

Le gaz reformé est comprimé à une pression appropriée pour la synthèse du méthanol. Puis introduit dans un réacteur qui est constitué de quatre lits catalytiques, adiabatiques et superposés. Entre chaque lit, il est prévu une injection de gaz de synthèse frais pour refroidir les réactifs.

Tout d'abord le gaz de synthèse frais qui est comprimé et mélangé avec le gaz recyclé est chauffé par échange thermique avec l'effluent du réacteur. Puis, environ 60% du flux est envoyé vers le réacteur après avoir subi un préchauffage supplémentaire également par l'effluent du réacteur. Le reste est utilisé comme gaz d'extinction pour diminuer la chaleur de la réaction.

Les produits issus du réacteur sont refroidis par échange thermique avec le gaz d'alimentation du réacteur et de l'eau pour la génération de vapeur à haute pression. Il est encore refroidi par un échangeur de chaleur air-frais dans lequel le méthanol et l'eau sont condensés.

La séparation des gaz / liquide tient place dans un ballon de flash sous pression. Le gaz recyclé après la purge d'une petite partie pour maintenir le niveau des inerts dans la boucle dans les limites.

II.5.5. Purification du méthanol :

Le méthanol brut provenant de l'unité de synthèse est traité dans deux colonnes de distillation afin de produire du méthanol de la spécification requise.

La première colonne enlève les gaz résiduaux, qui consistent principalement en gaz permanents (dissous dans le méthanol brut) et d'éther méthylique.

La solution du méthanol à 68% est épurée 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. (27)

II.5.6. Le catalyseur utilisé pour la synthèse du méthanol :

Le catalyseur utilisé pour la synthèse de méthanol est composé de CuO, ZnO et Al₂O₃. Lors de la mise en marche, ce catalyseur doit être réduit en cuivre métallique, qui est le composant le plus actif de ce catalyseur.

II.5.6.1. Les spécifications techniques du catalyseur : (28)

Forme	Granulé / Pastille cylindrique
Composition (%)	Oxyde de cuivre en %= 61 Oxyde de zinc en % = 28 Oxyde d'aluminium en %= 10
Densité (g/l)	1200 ± 200
Dimensions	Diamètre : 5.2 : 6.2 Hauteur : 3.2 : 4.2

II.5.6.2. Désactivation du catalyseur :

La perte d'activité et de sélectivité des catalyseurs au fil du temps est un problème courant dans les procédés catalytiques industriels. Bien que cela ait été considéré comme un processus inévitable, il est possible de ralentir ou d'empêcher cette dégradation, et certaines de ses conséquences peuvent être évitées.

La prévention de la dégradation des catalyseurs pose des défis importants dans la conception et l'exploitation d'unités à grande échelle. Bien que tous les catalyseurs se désactivent et perdent de leur efficacité avec le temps, la durée de vie peut varier de quelques secondes à plusieurs années. Si le catalyseur se désactive lentement, il peut être utilisé même s'il a une durée de vie courte. Dans ce cas, la température peut être augmentée en tant que mesure compensatoire, bien que cela puisse affecter le catalyseur.

Le catalyseur de Cu/Zn/Al₂O₃ subit une désactivation causée à la fois par un empoisonnement chimique et un frittage thermique. Les composés soufrés, chlorés et les métaux lourds ont un effet de poison sur le catalyseur. Dans des conditions normales de fonctionnement, seul le frittage se produit car les poisons du catalyseur sont éliminés du gaz de synthèse au début du processus. (29)

II.6. L'influence des paramètres opératoire sur la production du méthanol :

II.6.1. Température :

La température de fonctionnement du catalyseur a un effet marqué sur la vitesse de synthèse du méthanol. Les nouveaux convertisseurs chargés de catalyseur Cu/Zn/Al₂O₃ doivent fonctionner à une température aussi basse que possible à l'entrée pour préserver la durée de vie à long terme, mais généralement pas en dessous de 200°C.

Lorsque l'équilibre n'est pas atteint, une augmentation de la température de fonctionnement du catalyseur une nette augmentation de la conversion du méthanol. À la fin de l'activité du catalyseur ("fin de vie"), une augmentation de quelques degrés Celsius de la température moyenne du lit peut entraîner une augmentation de 35 % de la vitesse de réaction et, par conséquent, de l'efficacité du catalyseur.

Pour un catalyseur frais, une augmentation de 3°C de la température moyenne de fonctionnement du lit peut entraîner une augmentation d'environ 10 % de la production de méthanol. Cependant, lorsque l'équilibre est atteint, de nouvelles augmentations de la température entraînent une réduction de la production de méthanol.

II.6.2. La pression :

La pression affecte à la fois la position d'équilibre et le taux de réaction dans la synthèse du méthanol. Du point de vue de la boucle totale, une augmentation (ou une diminution) de la pression de fonctionnement n'affecte pas seulement les conditions de réaction, elle affecte également la condensation du produit (point de rosée) et le recyclage du méthanol dans le système de conversion.

Cependant, pour un convertisseur donné, les calculs indiquent qu'une augmentation de 10 % de la pression de fonctionnement entraîne une augmentation d'environ 10 % de la production de méthanol si les conditions d'équilibre sont réunies.

Lorsque la réaction est loin de l'équilibre et contrôlée par la cinétique, l'augmentation (ou la diminution) de la production de méthanol est plus que proportionnelle à l'augmentation (ou à la diminution) de la pression de fonctionnement. Une augmentation de 10 % de la pression dans ces conditions, par exemple, entraîne une augmentation d'environ 20 % de la production de méthanol.

II.6.3. Taux de circulation :

Lorsque le réacteur de synthèse du méthanol fonctionne dans des conditions cinétiquement contrôlées, une augmentation du taux de circulation des gaz entraîne une diminution de la production de méthanol.

Cependant, si l'équilibre est atteint, on peut s'attendre à ce qu'une augmentation de 2,53 % de la production soit réalisée pour une augmentation de 5 % de la circulation, et qu'une augmentation de 56 % de la production résulte d'une augmentation de 10 % de la circulation, et ainsi de suite.

II.6.4. Concentration H₂/CO/CO₂ dans la boucle :

Dans le cas d'une usine utilisant du gaz naturel comme matière première, le gaz d'alimentation du convertisseur peut avoir une composition à peu près semblable à celle indiquée dans le tableau suivant.

De petits changements dans la composition du gaz de la boucle ne devraient pas avoir d'effets importants sur l'équilibre, mais selon le modèle utilisé, l'effet de la cinétique de synthèse peut être plus important.

Les modèles précédents dépendaient fortement de la concentration d'hydrogène, cependant, les modèles les plus récents accordent plus de crédibilité aux effets de la concentration des oxydes de carbone. Si l'on base les observations sur la variabilité de la composition du gaz sur l'alimentation du système de conversion susmentionné (qui a une forte concentration d'hydrogène et une teneur relativement faible en CO/CO₂ et que l'on considère l'un des modèles de taux de réaction les plus récents, on constate que le taux de CO modèles de taux de réaction les plus contemporains, on constate ce qui suit.

Une augmentation de 1 % de la concentration d'hydrogène entraîne une diminution de 4 % de la teneur en oxyde de carbone, et entraîne une baisse de la production attendue d'environ 1 %. Avec une augmentation de 2 % de la concentration d'hydrogène s'accompagne d'une diminution de +7% de la teneur en oxyde de carbone,

La production de méthanol dans des conditions cinétiquement contrôlées diminue de plus de 2 %, aux les concentrations relativement faibles d'oxydes de carbone observées dans le gaz d'alimentation dans des conditions données, semblent immédiatement affecter la production.

Par ailleurs, lorsque la concentration d'hydrogène est légèrement diminuée (disons de 1 % puis de 2 %) et que les oxydes de carbone totaux augmentent respectivement de 4 et de 8 %, la production devrait augmenter cinétiquement contrôlées d'environ 1 et 2 %, respectivement.
(4)

Composition	Mol %
H ₂	78.7
CO	4.33
CO ₂	3.48
Méthanol	0.31
CH ₄	12.29
N ₂	0.85
H ₂ O	0.04

Tableau II.4. Composition typique du gaz d'alimentation.

Chapitre III : Thermodynamique cinétique et mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol

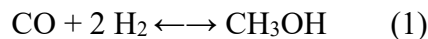
Introduction :

Dans ce chapitre, on examinera les principes de base de la thermodynamique, de la cinétique et du mécanisme réactionnel tels qu'ils s'appliquent à la synthèse du méthanol. On étudiera les réactions chimiques qui se produisent pendant la synthèse du méthanol et les facteurs qui influencent la thermodynamique, la cinétique et le mécanisme réactionnel de la synthèse.

III.1. Thermodynamique de la synthèse du méthanol :

Le méthanol est généralement synthétisé en phase gazeuse sur un catalyseur hétérogène à partir d'un gaz contenant une combinaison d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

La synthèse peut se faire à partir de l'une ou l'autre des réactions chimiques suivantes :



À l'échelle industrielle, le méthanol est synthétisé à partir des réactions (1) et (2) simultanément. La réaction (1) est exothermique, avec une chaleur de réaction égale à 21,66 kcal/gmol à 298K. La réaction (2) est également exothermique, avec une chaleur de réaction égale à 11,83 kcal/g-mol.

Les deux réactions présentent une diminution de volume (réduction des moles lorsque la réaction se déroule vers la droite), et comme elles sont toutes deux exothermiques, la synthèse du méthanol est favorisée par l'augmentation de la pression et la diminution de la température.

Un déplacement inverse eau-gaz est également favorisé sur les catalyseurs qui favorisent la synthèse du méthanol et doit donc également être pris en compte. Cette réaction se déroule selon la réaction (3), car la production de CO est endothermique, avec une chaleur de réaction égale à 9,84 kcal/g-mol.



Dans tous les cas précédents, les chaleurs de réaction peuvent être facilement calculées à n'importe quelle température à partir des chaleurs de réaction, où la réaction (2) est simplement la somme des réactions (1) et (3), de sorte que même si toutes les réactions progressent simultanément, seules les réactions (1) et (2) sont exothermiques.

Donc, même si toutes les réactions progressent simultanément, seules les réactions (1) et (3) sont considérées indépendamment, avec une conversion maximale du gaz de synthèse en méthanol.

La conversion maximale du gaz de synthèse en méthanol étant limitée par l'équilibre thermodynamique.

$$\Delta H_{\text{RXN}} = \Sigma(H^{\circ}_{\text{F produits}}) - \Sigma(H^{\circ}_{\text{F réactants}})$$

Les compositions d'équilibre peuvent être calculées par la résolution simultanée des équations qui décrivent les constantes d'équilibre pour les réactions données (1) et (3) : (4)

$$K_{\text{reverse shift}} = \frac{P_{CO} * P_{H2O}}{P_{CO2} * P_{H2}}$$

III.1.1. Équilibres de synthèse du méthanol :

Une constante d'équilibre pour la synthèse du méthanol à partir du monoxyde de carbone peut s'écrire comme suit :

$$K_{MeOH-CO} = \frac{P_{CH3OH}}{P_{CO} * P_{H2}^2}$$

Les valeurs calculées de cette constante d'équilibre en fonction de la température et de la pression sont présentées dans la figure III.16. Puisque trois moles de gaz réagissent pour produire une mole de gaz, des pressions plus élevées poussent la réaction vers la droite. Des températures de réaction plus élevées réduisent la concentration de méthanol à l'équilibre.

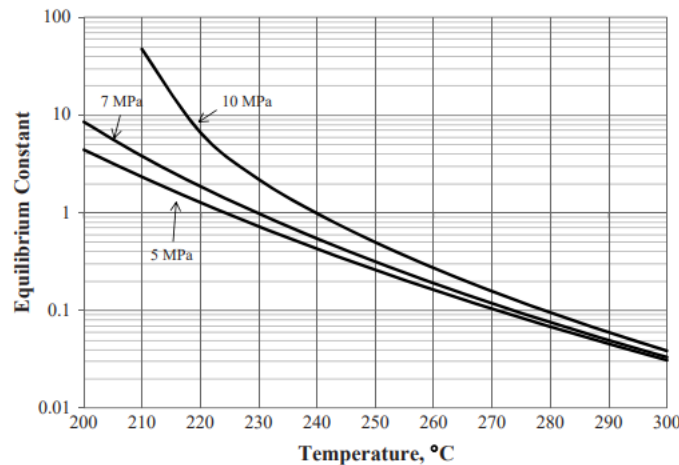


Figure III.16. Les courbes de la variation de la constante d'équilibre $P_{MeOH-CO2}$ en fonction de la température et de la pression.

Le méthanol peut également être produit à partir du dioxyde de carbone. Pour cette réaction, une constante d'équilibre peut être écrite comme suit :

$$K_{MeOH-CO2} = \frac{P_{CH3OH} * P_{H2O}}{P_{CO} * P_{H2}^3}$$

Les valeurs calculées pour cette constante d'équilibre sont indiquées dans la figure III.17 comme pour la synthèse du méthanol à partir du monoxyde de carbone, le nombre de moles de gaz est réduit au fur et à mesure que la réaction progresse, de sorte que des pressions élevées poussent la réaction vers la droite.

Là encore, la constante d'équilibre diminue avec l'augmentation de la température. Les calculs d'équilibre montrent que la réaction de déplacement des gaz vers l'eau est une réaction concurrente, et qu'elle devient particulièrement importante lorsque la température augmente.

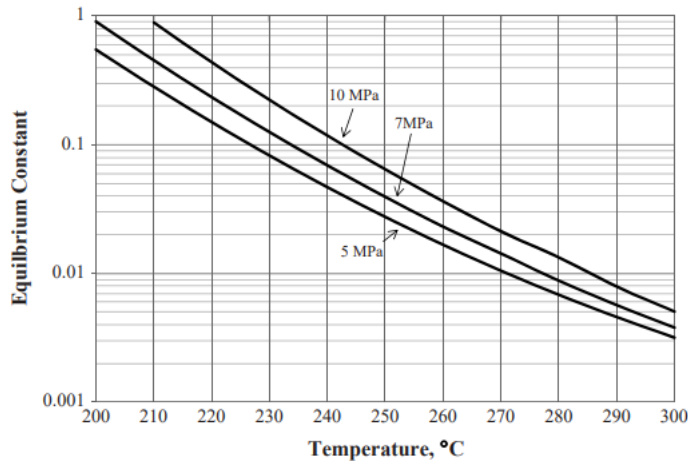


Figure III.17. Les courbes de la variation de la constante d'équilibre $P_{MeOH-CO_2}$ en fonction de la température et de la pression.

La figure III.18 compare la synthèse à l'équilibre du méthanol à partir du monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone. La force motrice de la réaction, synthèse à partir du dioxyde de carbone, est plus faible que la force motrice de la réaction synthèse à partir du monoxyde de carbone, ce qui conduit à une conversion de passage par réacteur plus faible.

En outre, lorsque le dioxyde de carbone est introduit dans le réacteur la réaction inverse de déplacement des gaz de l'eau, devient importante, en particulier à des températures élevées du réacteur. (30)

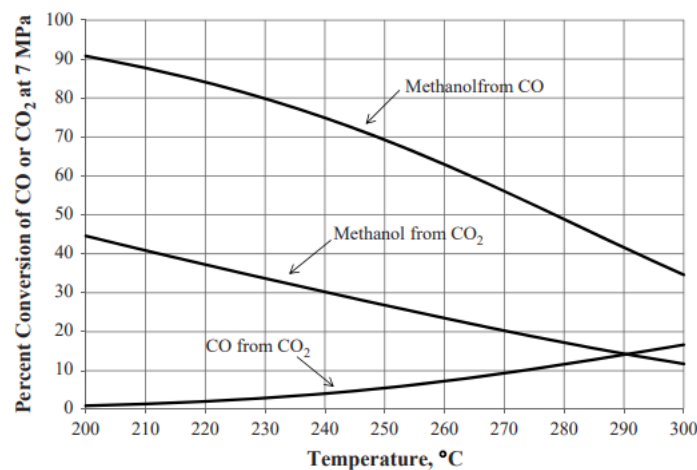


Figure III.18. Pourcentage de conversion de CO ou de CO₂ à 7MPa.

III.2. Cinétique de la synthèse de méthanol :

Les procédés commerciaux de synthèse du méthanol sont généralement proposés sous licence par divers concepteurs de procédés et/ou fournisseurs de catalyseurs. Chacun a développé sa propre approche pour modélisation ou des convertisseurs de synthèse, qui est généralement basée sur un type de modèle cinétique propriétaire.

De nombreux modèles cinétiques ont été postulés dans la littérature pour la synthèse du méthanol. Ces modèles sont généralement du type Langmuir-Hinshelwood, basés sur la prise en compte de l'étape limitant la vitesse dans les processus catalytiques d'absorption, et de réaction de désorption.

III.2.1. Modèle cinétique de Graaf :

Graaf et al. (1988,1990) ont développé un modèle cinétique pour la synthèse de méthanol en considérant les trois réactions (1), (2) et (3). Leurs études cinétiques portent sur le catalyseur commercial Mk-101 développé par Haldor Topsøe. Ce catalyseur est composé d'oxyde de zinc ZnO (25 % masse), d'oxyde de cuivre CuO (55 % masse) et d'alumine Al₂O₃ (8 % masse).

En adoptant une approche basée sur le mécanisme de LangmuirHinshelwood, les auteurs de ce modèle sont parvenus aux expressions cinétiques des vitesses de réaction suivant pour les réactions (1), (2) et (3).

$$r_1^{\wedge} = \frac{K_1' K_{CO} [f_{CO} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{P,1}}]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\right) f_{H_2O}]}$$

$$r_2^{\wedge} = \frac{K_2' K_{CO_2} [f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{P,2}}]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\right) f_{H_2O}]}$$

$$r_3^{\wedge} = \frac{K_3' K_{CO_2} [f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{P,3}}]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\right) f_{H_2O}]}$$

Avec r^{\wedge} : la vitesse de production/consommation réaction en mol.s⁻¹.kg⁻¹_{catalyseur},

K' ; la constante cinétique de réaction,

K_i : les constantes d'adsorption des espèces,

K_p : les constantes d'équilibres thermodynamiques et f_i les fugacités des espèces.

Le Tableau III.5 regroupe les paramètres du modèle cinétique proposé par Graaf et al. (1990) pour des températures comprises entre 210 et 275 °C et des pressions entre 15 et 50 bar.

Paramètre	Expression	Unité
K'_1	$(4.89 \pm 0.29 * 10^7 \exp(-(113000 \pm 300)/RT))$	$\text{mol. S}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$
K'_2	$(9.64 \pm 7.3 * 10^3 \exp(-(152900 \pm 1800)/RT))$	$\text{mol. S}^{-1}.\text{bar}^{-1/2}.\text{Kg}^{-1}$
K'_3	$(1.09 \pm 0.07) * 10^5 \exp(-(87500 \pm 300)/RT)$	$\text{mol. S}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$
K_{CO}	$(2.16 \pm 0.44) * 10^{-5} \exp(46800 \pm 800)/RT)$	bar^{-1}
K_{CO2}	$(6.37 \pm 2.88) * 10^{(-7)} \exp((61700 \pm 800)/RT)$	bar^{-1}
$K_{H2O}/\sqrt{K_{H2}}$	$(7.05 \pm 1.39) * 10^{(-9)} \exp((84000 \pm 1400)/RT)$	$\text{bar}^{-1/2}$

Tableau III.5. Paramètres du modèle cinétique de Graaf et al (1990).

III.2.2. Modèle cinétique de Bussche et Froment :

Bussche et Froment (1996) ont proposé un modèle cinétique pour la synthèse de méthanol où ils considèrent seulement les réactions (2) et (3). La vitesse des deux réactions est donnée en $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ catalyseur en fonction des pressions partielles des espèces p_i par les équations suivant et les paramètres thermodynamiques et cinétiques du modèle sont donnés dans le Tableaux III.7.

$$r_2^{\wedge} = \frac{K'_1 P_{CO2} [1 - K_{P,2} \left(\frac{P_{H2O} P_{CO}}{P_{CO2} P_{H2}} \right)]}{\left[1 + \left(\frac{K_{H2O}}{K_8 K_9 K_{H2}} \right) (P_{H2O} P_{H2}) + \sqrt{K_{H2} P_{H2}} + K_{H2O} P_{H2O} \right]}$$

$$r_3^{\wedge} = \frac{K'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H2} P_{CO2} P_{H2} \left(1 - \left(\frac{1}{K_{P,3}} \right) \left(\frac{P_{H2O} P_{CH3OH}}{P_{H2}^3 P_{CO2}} \right) \right)}{\left[1 + \left(\frac{k_{H2O}}{K_8 K_9 K_{H2}} \right) \left(\frac{P_{H2O}}{P_{H2}} \right) + \sqrt{K_{H2} P_{H2}} + K_{H2O} P_{H2O} \right]^3}$$

Paramètre	Expression	Unité
$\sqrt{K_{H_2}}$	$(0.499 \exp (17197)/RT)$	$\text{bar}^{-1/2}$
K_{H_2O}	$(6.62 * 10^{\wedge} - 11 \exp (124119/RT))$	bar^{-1}
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	3453.38	----
$K'_{5a} K'_{2k_3} K_4 K_{H_2}$	$(2.16 \pm 0.44) * 10^{-5} \exp (46800 \pm 800)/RT)$	bar^{-1}
K_{CO_2}	$1.07 \exp (36696/RT)$	$\text{mol.s}^{-1} . \text{Kg}^{-1} . \text{bar}^{-2}$
K'_1	$1.22 * 10^{\wedge} - 10 \exp (-94765/RT)$	$\text{mol.s}^{-1} . \text{Kg}^{-1} . \text{bar}^{-1}$

Tableau III.6. Paramètres du modèle cinétique de Bussche et Froment (1996).

Le modèle de Bussche et Froment est ajusté pour des températures comprises entre 180 et 280 °C et des pressions allant de 15 à 51 bar. Le catalyseur commercial d'Imperial Chemical Industries (ICI 51-2) utilisé pour développer le modèle cinétique est composé de 62 % masse de cuivre, 35 % masse de zinc et 3 % masse d'aluminium. (31)

III.2.3. Modèle cinétique de Skrzypek :

Skrzypek et al. (1991) ont également proposé un modèle cinétique pour la synthèse de méthanol avec le catalyseur de Blasiak (Blasiak, 1947) à base de ZnO (25-35 % masse), CuO (60-65 % masse) et le reste en alumine Al₂O₃. Ce modèle considère que la synthèse de méthanol est seulement réalisée suivant les réactions (2) et (3) et ses paramètres sont estimés pour des températures allant de 187 à 277 °C et des pressions entre 30 et 90 bar.

$$r_2^{\wedge} = K'_2 K_{H_2} K_{CO_2} \Gamma^{-2} (P_{H_2} P_{CO_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{P,2}})$$

$$r_3^{\wedge} = K'_3 K_{H_2}^2 K_{CO_2} \Gamma^{-3} (P_{H_2}^2 P_{CO_2} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2} K_{P,3}})$$

Avec : $\Gamma = 1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO}$ et vitesses des réactions r_2^{\wedge} et r_3^{\wedge} sont données en $\text{kmol.kg}^{-1} \text{ catalyseur.h}^{-1}$

Tableau III.7. Paramètres du modèle cinétique de Skrzypek

Paramètre	Expression	Unité
K'_2	$(2.5 * 10^9 \exp (-104700)/RT)$	$\text{mol.g}^{-1} \text{ cata.h}^{-1}$
K'_3	$(3 * 10^9 \exp (-104700)/RT)$	$\text{mol.g}^{-1} \text{ cata.h}^{-1}$
K_{H_2}	$1.38 * 10^{-14} \exp (75400/RT)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$4.34 * 10^{-14} \exp (75400/RT)$	Pa^{-1}
K_{CH_3OH}	$1.09 * 10^{\wedge} - 15 \exp (29300/RT)$	Pa^{-1}
K_{H_2O}	$3.45 * 10^{\wedge} - 14 \exp (75400/RT)$	Pa^{-1}
K_{CO}	$4.93 * 10^{\wedge} - 16 \exp (75400/RT)$	Pa^{-1}

III.2.3. Modèle cinétique de Villa :

Villa et al. (1985) ont développé un modèle cinétique où ils considèrent que la production de méthanol passe par la conversion du CO₂ en CO selon la réaction de "reverse water gas shift" (2), puis par la synthèse de méthanol à partir du CO produit suivant la réaction (1). Les vitesses de réaction sont données en mol.g⁻¹ catalyseur.min⁻¹ par les équations suivant :

Les pressions partielles sont en atmosphère et les paramètres du modèle sont présentés dans le Tableau III.8. (16)

$$r_1^{\wedge} = \frac{f_{CO}f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH}/K_{P,1}}{(C_1 + C_2f_{CO} + C_3f_{CO_2} + C_1f_{H_2})^3}$$

$$r_2^{\wedge} = \frac{f_{CO_2}f_{H_2} - f_{CO}f_{H_2O}/K_{P,2}}{C_6}$$

Paramètre	Expression	Unité
C ₁	$\exp [3.49 + 4883 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)]$	$atm^3 \sqrt[3]{\frac{g. min}{mol}}$
C ₂	$\exp [2.53 - 39060 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)]$	$\sqrt[3]{\frac{g. min}{mol}}$
C ₃	$\exp [3.70 + 15984 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)]$	$\sqrt[3]{\frac{g. min}{mol}}$
C ₄	$\exp [1.54 + 8229 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)]$	$\sqrt[3]{\frac{g. min}{mol}}$
C ₆	$\exp [5.18 + 9380 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)]$	$\sqrt[3]{\frac{atm^2 g. min}{mol}}$

Avec T'= 506 K

Tableau III.8. Paramètre du modèle cinétique de Villa.

III.3. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol :

Le fait que la synthèse du méthanol ne se déroule pas avec un mélange CO/H₂ pur sans CO₂, mais qu'elle se déroule en douceur, bien que plus lentement, avec un mélange pur de CO₂/H₂, a donné lieu à des spéculations précoces sur le mécanisme de la synthèse. Récemment, Chinchén et de nombreux collaborateurs de l'ICI ont étudié une nouvelle fois le déroulement de la synthèse du méthanol afin de déterminer si la synthèse se fait avec du CO ou du CO₂, dans quel état se trouve le catalyseur de cuivre au cours de la réaction, quel est le rôle de l'oxyde de zinc ou d'aluminium, etc.

Le fait que la synthèse se déroule principalement via le CO₂, déjà reconnu par Rosovsky et al, a pu être confirmé par les scientifiques de l'ICI. Rosovsky et al avaient démontré le chemin de la réaction avec du CO₂ marqué, Chinchén et al ont constaté que la réaction de reconversion $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, ne se produit pas, en particulier à des vitesses de gaz élevées (10000 et 240000 litres/litre cat. /h) à 50 bar et 250°C. Cette reconversion est beaucoup plus lente que la synthèse du méthanol. Ils ont également constaté, comme d'autres travaux l'avaient déjà montré, qu'il existe une relation entre la surface du cuivre du catalyseur et sa performance.

En outre, ils ont constaté que, lors de la réduction du catalyseur avec de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone dans des conditions de réduction standard, une partie d'environ 30 % de la surface du cuivre reste toujours oxydée et que ce phénomène est observé lors des contacts avec les utilisateurs, ce phénomène s'observe également dans les contacts techniques.

On a constaté que la quantité de cuivre oxydé dépendait du rapport CO : CO₂, de l'hydrogène à la vapeur d'eau et de la température, et qu'elle se trouve dans un état dynamique. Les auteurs supposent que la couche supérieure de cuivre est oxydée au moins en partie de sites occupés par de l'oxygène, ou par des groupes hydroxyles OH.

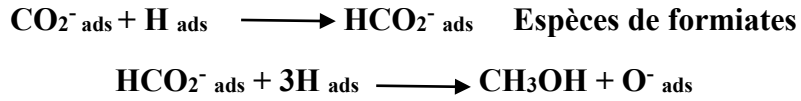
La réduction de tels catalyseurs a donné lieu à une réduction de la proportion de la surface de cuivre oxydée, mais la surface totale s'est enfouie. Il a été démontré que seules les couches supérieures de cuivre métallique/d'oxyde de cuivre, sont les gradients qui déterminent la vitesse.

De manière surprenante, les oxydes de zinc et d'aluminium n'ont pas de l'activité du catalyseur de Cu pour la synthèse du méthanol. Ils ne sont promus que par l'enfouissement des surfaces en cuivre, si l'on fait abstraction de l'amélioration de la stabilité des catalyseurs dans le présent contexte. Cependant, il ne faut pas négliger le gène d'adsorption du ZnO et de l'Al₂O₃ dans le catalyseur de méthanol.

Avec des méthodes modernes comme TPD et TPRS (désorption programmée en température et spectroscopie de réaction programmée en température), on a pu à 50 bar, 220°C et avec une injection de CO₂/H₂, on a observé sur la surface du cuivre la formation d'une espèce de formiate. La même espèce de formiate est apparue mais elle est également apparue lors de l'essai dans les mêmes conditions, mais à 100°C, une température à laquelle aucun méthanol n'est formé et aucune reconversion n'a lieu.

Les promoteurs adsorbent tous deux du CO₂ et peuvent le transférer sur le cuivre à la surface de contact. L'addition d'hydrogène conduit au formiate. L'étape qui détermine la vitesse de la synthèse du méthanol est la suivante La synthèse du méthanol devrait donc être l'hydrogénolyse des espèces de formiate en méthanol.

En résumé, la synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse peut se résumer comme suit
 CO/H_2 est formulée comme suit :



En conséquence de ce mécanisme de réaction, le cuivre doit être oxydé. L'oxydation du CO par l' $\text{O}^- \text{ ads}$ en CO_2 est nettement plus rapide que la réduction de l'oxygène adsorbé par l'hydrogène.

L'hypothèse selon laquelle la formation de CO_2 se fait par conversion du CO selon l'équation $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ semble donc inexacte. (12)

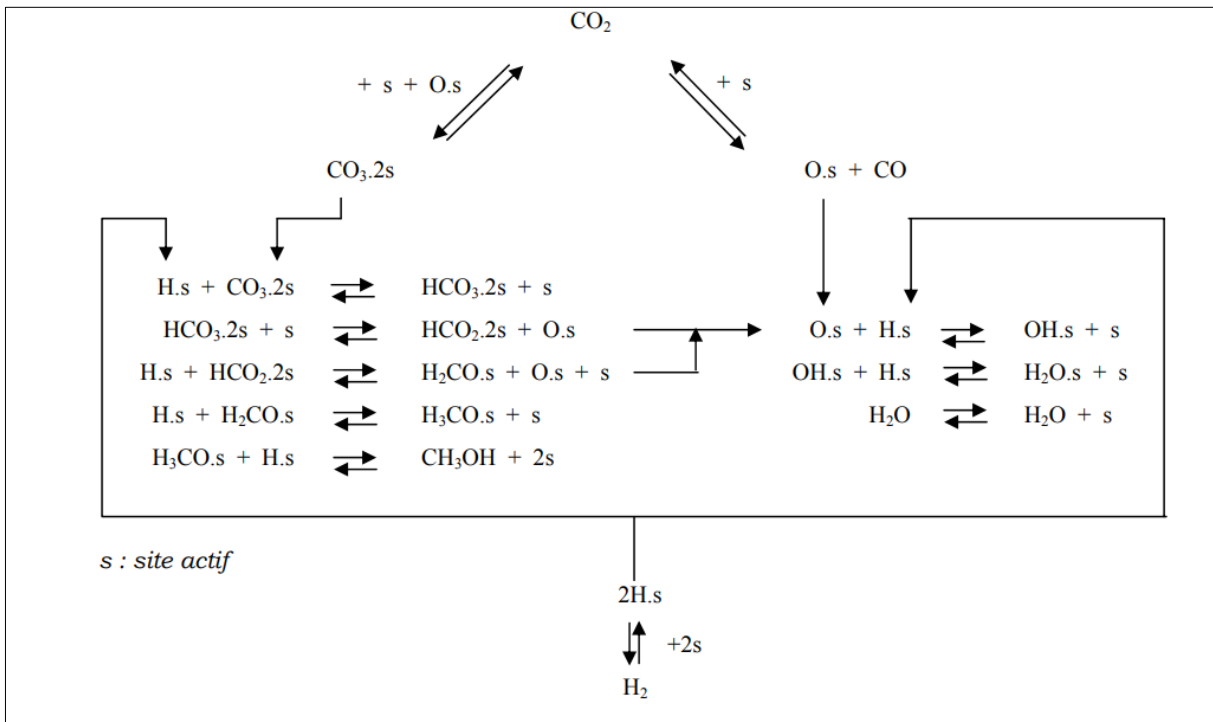


Figure III.19. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanol.

Chapitre IV : Réacteur de la synthèse du méthanol

Introduction

La synthèse du méthanol est un processus important dans l'industrie chimique, qui nécessite l'utilisation de réacteurs spécifiques pour produire des quantités importantes de méthanol de manière efficace. Les réacteurs utilisés pour la synthèse du méthanol peuvent être classés en fonction de leur mode de fonctionnement, de leur structure et de leur configuration.

Dans ce chapitre, On va passer en revue les différents types de réacteurs utilisés dans le processus de synthèse du méthanol. Et on va présenter le réacteur industriel le plus couramment utilisé dans le processus de synthèse du méthanol, le réacteur Haldor-Topsøe et son mode de fonctionnement.

IV.1. Théorie sur le réacteur :

Les réacteurs sont des équipements qui permettent de réaliser des réactions chimiques, impliquant la transformation de produits préexistants en d'autres produits ayant des propriétés et caractéristiques différentes.

Ces équipements abritent à la fois des phénomènes chimiques et physiques, divisés en deux catégories : les phénomènes physiques à dominante hydrodynamique, tels que les écoulements monophasiques ou polyphasiques, ainsi que la création et la suppression d'interfaces entre les phases ; et les phénomènes physiques à dominante cinétique, relevant de la science des transferts, tels que l'homogénéisation des concentrations et des températures à l'intérieur d'une phase et la dissolution d'un gaz dans un liquide entre deux phases.

La dénomination de "réacteur" ne s'applique qu'aux cas où la transformation chimique a lieu en vue de produire une ou plusieurs espèces chimiques déterminées ou d'éliminer un ou plusieurs composés d'un mélange. Par conséquent, les systèmes qui effectuent une réaction chimique à d'autres fins, comme la production d'énergie, sont exclus de cette définition.

Le fonctionnement du réacteur (conversion, distribution des produits) conditionne en grande partie la nature des installations de préparation de la charge et de séparation des produits. Un gain de conversion ou de sélectivité dans le réacteur peut entraîner l'élimination d'une colonne de distillation en aval. Il est donc crucial de concevoir et d'optimiser le réacteur de manière attentive.

Le réacteur est véritablement le cœur du processus chimique et nécessite toute l'attention de l'ingénieur.

Les réacteurs chimiques utilisés dans l'industrie sont extrêmement variés en termes de forme, car ils sont adaptés à différentes conditions de fonctionnement telles que la température et la pression, ainsi que les propriétés des produits impliqués tels que les liquides ou les gaz corrosifs. En outre, leur forme est également influencée par les propriétés physiques et chimiques souhaitées pour les produits de réaction, le type de réaction (exothermique ou endothermique), la présence et la nature des catalyseurs, ainsi que les exigences en matière d'énergie, y compris le chauffage, le refroidissement et la réfrigération.

IV.2. Classification des réacteurs :

Les réacteurs chimiques peuvent être classés selon plusieurs critères, tels que leur configuration, leur mode de fonctionnement, leur objectif de production et leur domaine d'application.

Il est important de noter que la sélection d'un type de réacteur dépendra de l'objectif de production, des caractéristiques des réactifs et des produits, des contraintes de sécurité, des coûts de production et de la disponibilité des ressources.

IV.2.1. Selon la nature des phases en présence :

➤ Systèmes monophasiques :

-Système gazeux (par exemple : chloration de l'éthylène, vapocraquage).

-Système liquide (par exemple : acétate d'éthyle à partir de CH_3COOH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

➤ Systèmes polyphasiques (ou hétérogènes) :

-Mélange liquide-liquide (par exemple : sulfonation, nitration des aromatiques).

-Système gaz- liquide (par exemple : oxydation, hydrogénation, chloration d'un réactif organique en phase liquide).

-Système gaz-solide (par exemple : combustion de charbon, grillage de pyrites).

-Système gaz- solide (catalyseur) (par exemple : synthèse de NH_3).

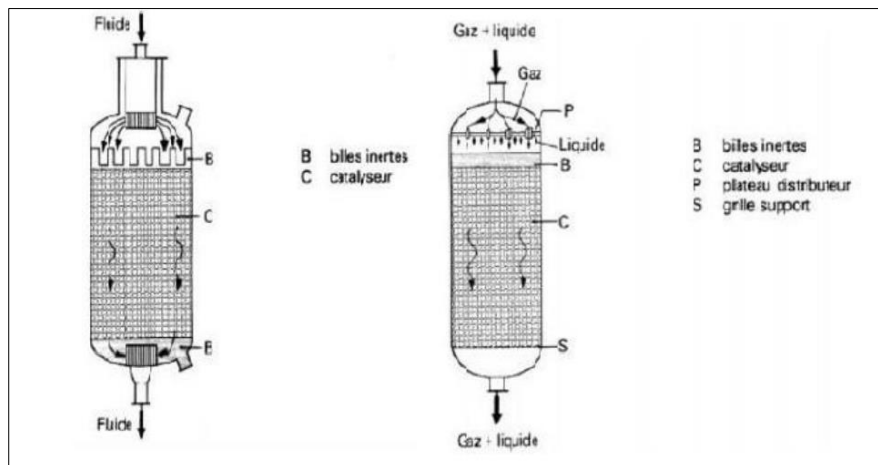


Figure IV.20 Réacteur à lit fixe avec écoulement monophasique

Figure IV.21. Réacteur à lit fixe avec écoulement biphasique

IV.2.2. Selon le mode de fonctionnement :

➤ En discontinue

On qualifie parfois ces appareils de systèmes fermés, car durant le laps de temps pendant lequel la réaction se déroule il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système, ce

type d'appareil a la faveur des industriels pour les opérations jugées très délicates et les petites productions.

➤ En continu

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

Ainsi, il est possible de caractériser les deux modes d'opération définis ci-dessus par le fait que le système discontinu opère d'une manière non stationnaire, alors que le système continu est généralement conçu pour travailler en régime stationnaire. Dans certains systèmes polyphasiques, on trouve des régimes semi-continus.

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

IV.2.3. Selon le degré de mélange des substances en réaction :

Dès l'instant où l'on considère une opération continue, on a à l'intérieur du réacteur un cheminement des diverses phases, de leurs points d'entrée à leurs points de sortie. Cet écoulement interne peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage. On est ainsi amené à définir deux modèles d'écoulement bien caractéristiques, auxquels les cas rencontrés en pratique sont ensuite comparés et parfois identifiés :

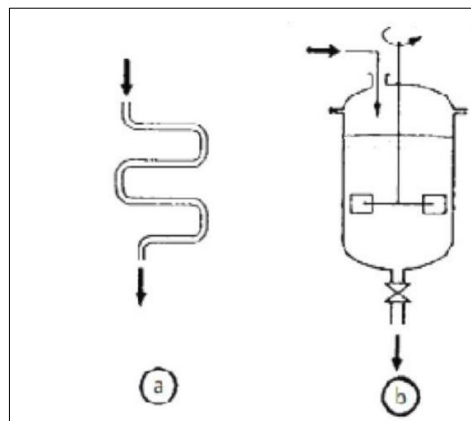


Figure IV.22. Modèles idéaux d'écoulement.

a du type piston, **b** du type parfaitement agité.

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

➤ Écoulement de type piston :

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

➤ Écoulement à travers un réacteur parfaitement agité :

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

➤ Écoulement à travers un réacteur étagé :

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

Ses caractéristiques se situent entre le réacteur à gradient et le réacteur parfaitement agité. De cette manière, les modèles définis ci-dessus nous permettent la classification suivante :

-Réacteurs à fonctionnement discontinu (y compris la variante semi continue).

-Réacteurs à fonctionnement continue : tubulaire, parfaitement agité, et étagé.

IV.2.4. Selon la mise en contact des phases :

De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à courants parallèles, à courants croisés ou à contre-courant. Si ce dernier mode de circulation est le plus utilisé, dans le cas des processus purement physiques c'est la rétention des phases (spécialement celle de la phase réactionnelle) qui constituera l'un des paramètres essentiels lors de l'étude d'un réacteur polyphasique.

IV.3. Réacteur catalytique industriel :

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

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

IV.3.1. Réacteurs à lit fixe :

Dans un réacteur à lit fixe, le catalyseur de forme solide (particules sphériques ou cylindriques de 1 à 5 mm) est disposé en général dans des tubes de plusieurs mètres de long ou même de plusieurs dizaines de mètres.

Le fonctionnement (pour une bonne rentabilité le catalyseur doit durer des milliers d'heures) est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé. Si le lit de catalyseur est constitué par un seul tube (l'enveloppe du réacteur) le réacteur est dit à lit fixe adiabatique.

IV.3.2. Réacteurs à lit mobile :

Les réacteurs à lit mobile ont un lit de catalyseur en mouvement, c'est-à-dire que le catalyseur s'écoule de haut en bas par gravité, tandis que la phase fluide peut s'écouler à courant, à contre-courant ou horizontalement.

Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseur par frottement).

IV.3.3. Réacteurs à lit fluidisé :

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

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

Parmi les applications, on cite le craquage catalytique.

IV.3.4. Réacteurs adiabatiques :

Le réacteur le plus simple, au demeurant le plus utilisé industriellement, est le Réacteur adiabatique à écoulement axial continu, constitué d'un seul lit de catalyseur reposant sur une grille support.

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

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

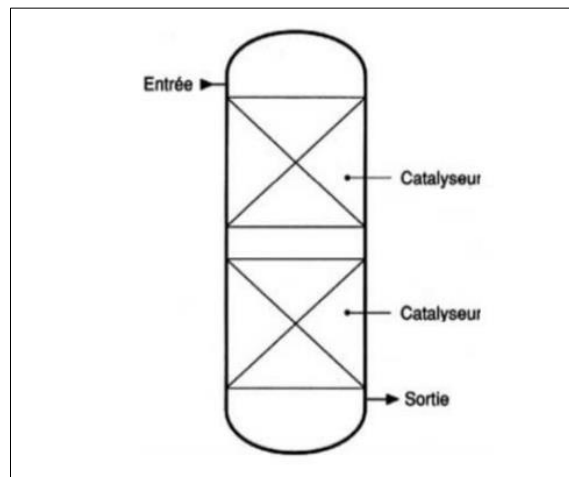


Figure IV.23. Réacteur adiabatique.

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

Si la réaction est exothermique, dans un tel cas, la transformation chimique pourrait être limitée par l'équilibre thermodynamique ; aussi le contrôle thermique vise à ramener les

températures des diverses sections du lit catalytique dans une zone où la vitesse de réaction n'est pas trop freinée par la thermodynamique.

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

IV.4. Réacteur de synthèse du méthanol :

Le réacteur le plus utilisé dans la synthèse du méthanol c'est le réacteur adiabatique multi-étages. C'est un récipient cylindrique vertical contenant quatre lits de catalyseurs, le catalyseur est physiquement un lit continu, la division en lits individuels étant effectuée par les losanges d'injection de la charge (gaz de synthèse froid), également appelé le gaz de quench se trouvant à trois niveaux équidistants dans le récipient.

Il y a 10 losanges formant une couche à chaque niveau. Les losanges sont conçus de manière à fournir une bonne distribution du gaz de quench à chaque niveau d'injection, chaque losange est une poutrelle horizontale en section transversale en losange, fabriqué en métal déployé et contenant un tube d'aspersion de gaz, les losanges sont disposés en parallèle à 3 pouces les uns des autres.

Le catalyseur remplit tout l'espace au-dessus, en dessous et entre les losanges, mais ne passe pas à travers les trous de métal déployé. D'autre part, le gaz s'écoule vers le bas dans le récipient, à travers les lits, dans et hors des losanges donnant un bon mélange du gaz froid émanant des tubes d'aspersion. Cela signifie qu'une certaine quantité de catalyseur déposée entre les losanges est morte et ne contribue pas à la réaction de la synthèse de méthanol.

La partie supérieure du catalyseur est couverte d'une mince couche de matériau inerte (quartz) et la grille de fixation est couverte d'un treillis en acier au carbone. Cette grille n'est pas fixée à la paroi du récipient de manière à ce qu'elle puisse se déplacer verticalement à mesure que le volume du catalyseur change.

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

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

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

Chapitre V : Récupération du gaz carbonique CO₂ à partir des fumées.

Introduction

La récupération de gaz carbonique (CO₂) à partir des fumées de combustion est devenue un sujet de plus en plus important ces dernières années, en raison des préoccupations environnementales croissantes concernant les émissions de gaz à effet de serre. La récupération de CO₂ à partir des fumées de combustion peut également être utilisée pour produire du méthanol. Il existe différentes sources de CO₂, notamment les fumées de combustion issues de la production d'électricité à partir de combustibles fossiles, les gaz de processus industriels, les gaz naturels associés, et les gaz d'échappement des véhicules. Les procédés de captage de CO₂ à partir des fumées incluent l'utilisation de solvants chimiques, la séparation membranaire, la capture cryogénique, et l'adsorption sur des matériaux solides.

Dans ce chapitre, on discutera des différentes sources de gaz carbonique, des procédés de captage de CO₂ à partir des fumées, et du rôle de CO₂ dans la synthèse du méthanol, et son influence sur le rendement de la production.

V.1. Le rôle du gaz carbonique dans la synthèse du méthanol :

Les pénuries de combustibles fossiles et la diminution de la qualité du pétrole brut constitueront de grands défis dans les décennies à venir. La production de méthanol à partir de CO₂ et de H₂ offre une solution possible à ces deux problèmes en même temps. L'hydrogénation du CO₂ n'est pas une invention récente.

Afin d'ajuster le rapport CO/H₂ du gaz de synthèse utilisé pour la synthèse conventionnelle du méthanol, car le gaz de synthèse obtenu à partir de Steam-reforming du méthane est donc trop riche en hydrogène, soit déficitaire en carbone. On peut y remédier en pratiquant soit une purge, qui se traduit par une baisse de production en méthanol. Soit une addition de CO₂, cette addition peut s'effectuer en amont ou en aval du traitement à la vapeur.

Les scientifiques ont découvert au début des années 1960 que de petites quantités de CO₂ ajoutées à l'alimentation augmenteraient le rendement du méthanol. De nombreux scientifiques ont tenté d'étudier la composition optimale des catalyseurs pour produire du méthanol à base de CO₂. (32)

Le méthanol à base de CO₂ a un autre avantage en plus de la réduction active des émissions de CO₂, Bien que certains CO₂ accélèrent la vitesse de réaction de la synthèse de méthanol à partir de gaz de synthèse, généralement jusqu'à un maximum d'environ 3 % de CO₂ dans l'alimentation, l'utilisation de CO₂ pur entraîne des vitesses de réaction plus faibles. (33)

V.2. Les source du CO₂ dans l'industrie pétrolière et pétrochimique :

La concentration de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère a augmenté d'environ 278 parties par million (ppm) en 1750, début de l'ère industrielle, à 391,31 ppm à la fin de l'année 2011. Cette augmentation est principalement due à l'émission anthropique de carbone dans l'atmosphère à partir de la déforestation et d'autres activités de changement d'utilisation des terres.

Les émissions de la combustion de combustibles fossiles ont commencé avant l'ère industrielle et sont devenues la source dominante d'émissions anthropiques dans l'atmosphère à partir d'environ 1920 jusqu'à aujourd'hui.

La combustion d'énergie fossile est responsable de plus de 80 % des émissions de CO₂ dans le monde. Les émissions comptabilisées ici sont celles issues de la combustion d'énergie fossile. Ce champ ne couvre ni les émissions fugitives comme les émissions de CO₂ lors de l'extraction ou de l'acheminement d'hydrocarbures, ni celles liées aux procédés industriels et à l'incinération des déchets sans récupération d'énergie.

Parmi les émissions dues à la combustion d'énergie, on distingue celles liées à la transformation d'énergie (production d'électricité, raffinage de pétrole, etc.) et celles liées à un usage final des secteurs économiques. On distingue parmi ces derniers les transports, l'industrie (y compris le BTP), l'agriculture/sylviculture/pêche et le résidentiel-tertiaire (y compris les bâtiments).

Le charbon représente un tiers de la contribution des combustibles fossiles à l'approvisionnement mondial en énergie primaire, mais il est responsable de 43% des émissions de dioxyde de carbone provenant de l'utilisation de combustibles fossiles.

Les émissions de CO₂ dans l'industrie pétrochimique :

L'industrie pétrochimique est l'un des secteurs industriels les plus émetteurs de gaz carbonique (CO₂), en raison de la combustion de combustibles fossiles et de la production de produits chimiques à base de pétrole. Les émissions de CO₂ dans l'industrie pétrochimique sont dues à plusieurs activités, la production de plastiques, la production de produits chimiques comme les engrais, les solvants et les produits pharmaceutiques. (34)

V.3. Les différents procédés de récupération de gaz carbonique :

Il existe quatre grands procédés pour la capture du dioxyde de carbone :

- Les procédés d'absorption ;
- Les procédés membranaires ;
- La séparation cryogénique ;
- Les procédés d'adsorption.

V.3.1. Les procédés d'absorption :

Un solvant chimique ou physique ayant des affinités pour le CO₂ est utilisé, le procédé comporte deux colonnes. La première, dite colonne d'absorption ou absorbeur, fonctionne en mode absorption et assure le traitement de la fumée alors que la deuxième fonctionne en mode régénération.

Le gaz de postcombustion est refroidi entre 40 et 60 °C avant son introduction dans la colonne d'absorption. Ensuite, il est introduit en bas de la colonne, à contre-courant avec le solvant. Ainsi, le dioxyde de carbone est dissout dans le cas d'un solvant physique (Diméthyléther de Polyéthylène Glycol (Selexol), N-Méthyl Pyrrolidone (Purisol), Méthanol (Rectisol)...) ou absorbé dans le cas d'un solvant chimique (Alcanolamines : MEA, DEA, MDEA...).

Avant de quitter la colonne d'absorption, le gaz appauvri en CO₂ passe dans une section de lavage à l'eau se trouvant en tête de l'absorbeur pour enlever les vapeurs de solvant qu'il est susceptible de contenir.

Le solvant riche en gaz carbonique est récupéré en bas de l'absorbeur. Un système de pompes permet de le faire passer dans la colonne de régénération. Avant son introduction dans la colonne de régénération, le solvant est préchauffé. La régénération a lieu à une température comprise entre 100 et 140 °C et une pression qui avoisine la pression atmosphérique.

L'un des principaux inconvénients du procédé d'absorption est le coût énergétique élevé du préchauffage du solvant à l'entrée de la colonne de régénération et de production de la vapeur d'eau nécessaire pour le stripping. La vapeur d'eau qui sort en tête de la colonne de régénération est condensée.

Le CO₂ ainsi récupéré a une pureté supérieure à 99 %. En effet, grâce à la haute sélectivité des absorbants chimiques, seul le dioxyde de carbone est fixé. Le CO₂ produit contient principalement des traces de solvant ou de composés obtenus à partir de la décomposition du solvant et qui sont entraînés par la vapeur d'eau.

Un autre inconvénient lié à l'utilisation du procédé d'absorption est celui de la corrosion. Pour la limiter, certains inhibiteurs de corrosion comme la Pipérazine sont souvent mélangés au solvant. Il faut également savoir que certains gaz acides comme le SO₂ peuvent réagir avec la solution d'alcanolamine.

Pour remédier à ce problème, des solutions alcalines comme la soude sont ajoutées. Ceci conduit à la formation de sels stables d'alcalins. Le solvant régénéré est refroidi et réintroduit en tête de l'absorbeur. Il est souvent nécessaire d'assurer un apport continu de solution d'alcanolamine pour compenser les pertes différentes pertes de solvant.

V.3.2. Séparation membranaire du CO₂ :

Une membrane est définie comme étant une barrière perméable et sélective, active ou passive, séparant deux milieux. Sous l'effet d'une force motrice, elle permet le passage préférentiel de certains composés en mélange gazeux et/ou liquide.

Il apparaît immédiatement que les paramètres caractérisant une membrane sont :

- Sa capacité à séparer un mélange donné (sélectivité)
- Sa capacité à être traversée par les composés (perméance ou perméabilité).

Ils sont basés sur la diffusion sélective d'un ou plusieurs composés à travers une membrane sélective. Dans un séparateur membranaire, les membranes sont intégrées dans un support pour former ce que l'on appelle module. Un schéma type de ce procédé est proposé sur cette figure :

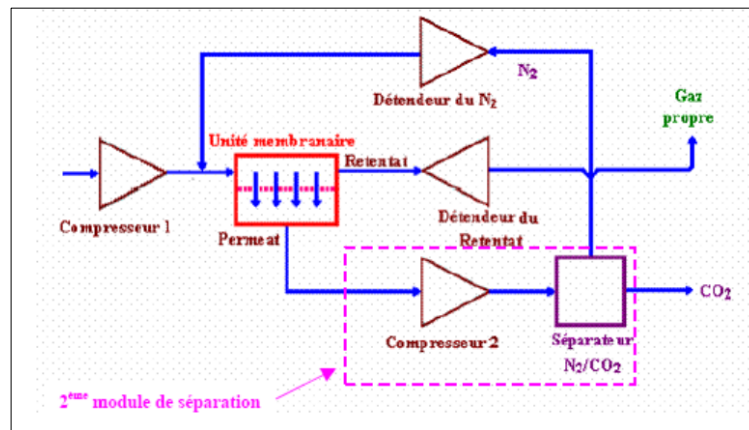


Figure V.24. Schéma simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du CO₂.

Les fumées riches en dioxyde de carbone, issues par exemple d'une centrale thermique, sont comprimées avant d'entrer dans l'unité membranaire ou le module. Le dioxyde de carbone traverse la membrane et est récupéré dans le perméat. Le retentât appauvri en gaz carbonique passe dans un détendeur avant d'être renvoyé vers l'atmosphère.

La pureté du dioxyde de carbone dans le perméat dépend de la sélectivité de la membrane utilisée. Suivant la pureté souhaitée, il peut être nécessaire d'ajouter un deuxième module de séparation en série avec le premier.

En sortie du deuxième séparateur, le dioxyde de carbone est récupéré dans le perméat. Le retenta riche en N₂ est soit renvoyé vers l'atmosphère soit mélangé à la fumée à traiter, à l'entrée du premier séparateur.

L'efficacité du procédé membranaire dépend de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane. Les membranes les mieux adaptées à la récupération du dioxyde de carbone dans les fumées sont de type organique (Polysulphones, Polyamides, Dérivées de cellulose...) ou inorganique (métalliques, céramiques...). Pour que le procédé membranaire soit en compétition avec les autres procédés de capture du dioxyde de carbone, il est nécessaire de fabriquer des membranes plus perméables et plus sélectives. La sélectivité CO₂/N₂ souvent mentionnée se situe entre 100 et 200.

En réalité, le principal inconvénient de l'opération de la membrane concerne simplement la faible sélectivité des matériaux de membrane. Pour qu'une membrane soit utile pour la capture du dioxyde de carbone, elle doit posséder un certain nombre de propriétés, à savoir :

- Une perméabilité élevée pour le dioxyde de carbone ;
- Une sélectivité élevée pour le dioxyde de carbone/l'azote ;
- Une résistance thermique et chimique ;
- Une résistance à la plastification ;
- Une résistance au vieillissement ;
- Un coût raisonnable ;
- La capacité d'être fabriquée à faible coût sous forme de différents modules de membrane. (35)

V.3.3. Séparation cryogénique :

Il s'agit de séparer le dioxyde de carbone du reste de la fumée par simple changement de phase dû à une diminution de la température et une augmentation de la pression.

Considérons une fumée en sortie d'une centrale électrique classique. Elle est à 1 bar et 120 °C et contient environ 15 % en volume de CO₂. Pour transformer le dioxyde de carbone qu'elle contient en liquide, le point le plus bas du diagramme de phase à atteindre est le point critique, soit une température d'environ - 57 °C.

Pour récupérer 90 % du CO₂ contenu dans la fumée il faut comprimer cette dernière jusqu'à environ 350 bars. Cette pression est de 700 bars si on veut récupérer 95 % du CO₂. Dans le cas d'une centrale IGCC, la fumée est à environ 24 bars et contient près de 40% de dioxyde de carbone en volume.

Pour récupérer 90 % du CO₂ qu'elle contient, il faut la comprimer jusqu'à 131,5 bars. La séparation du CO₂ des fumées par distillation à très basses températures est très coûteuse. Actuellement, cette technique n'est pas en compétition avec les autres techniques de récupération du CO₂ en postcombustion.

V.3.4. Adsorption :

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Elles sont souvent conduites en lit fixe, de manière cyclique. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

Dans le domaine du traitement des liquides, ces procédés sont utilisés pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique.

Dans le domaine des gaz, les applications sont nombreuses : désulfurisation du gaz naturel, production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, purification d'hydrogène de procédés, désodorisation, élimination de gaz toxiques (masques à gaz), récupération et/ou concentration de Composés Organiques Volatils (COV)... Les techniques d'adsorption trouvent un intérêt croissant pour la capture du dioxyde de carbone. Dans ce cadre, on doit souligner une différence selon qu'il s'agit de capture pré ou postcombustion.

V.4. Le choix du procédé de récupération de gaz carbonique :

La lutte contre les émissions de gaz à effet de serre, et l'utilisé comme matière utile dans d'autres transformation, (CO₂ en méthanol) a motivé de nombreuses recherches sur les procédés de captage du CO₂, qui constituent la partie la plus pénalisante en terme énergétique de la chaîne captage-transport-stockage. La séparation du CO₂ des autres constituants présents dans les fumées (azote, argon et oxygène) est nécessaire pour deux raisons majeures :

- Limiter la consommation d'énergie lors de la compression du CO₂ avant le transport, et limiter la quantité de gaz injecté dans le lieu de stockage.

Le procédé le plus couramment utilisé à l'échelle industrielle pour le captage de gaz carbonique est l'absorption chimique, y a trois concepts majeurs liés à la récupération du CO₂ par l'absorption chimique :

- Le captage du CO₂ en post-combustion à partir des fumées grâce à un solvant chimique.
- L'oxy-combustion qui consiste à brûler le combustible avec de l'oxygène séparé préalablement de l'azote de l'air. Ce procédé permet de concentrer le CO₂ dans les fumées et d'en faciliter la récupération.
- La décarbonisation du combustible : conversion en gaz de synthèse (H₂ + CO) suivi d'une conversion du CO en CO₂ dans un réacteur shift. Le captage du CO₂ s'effectue en pré-combustion, c'est à dire en amont du système de production d'électricité.

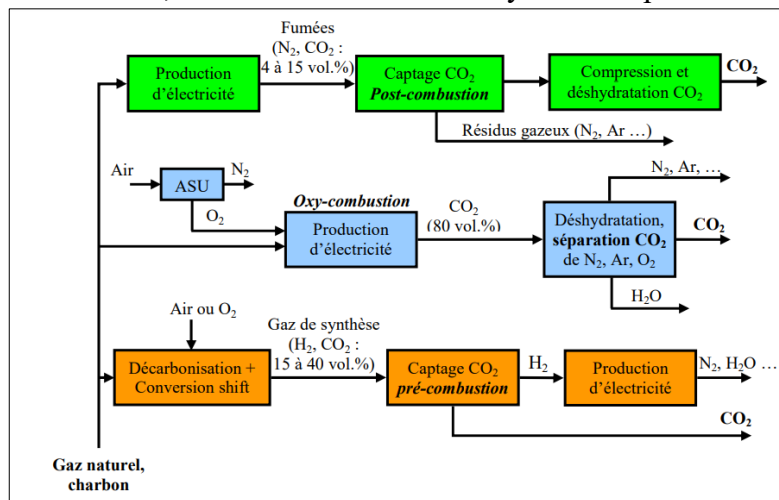


Figure V.25. Les différentes configurations liées au captage du CO₂.

V.4.1. Procédé de captage du CO₂ en post-combustion :

V.4.1.1. Principe :

Le captage en post-combustion est une option envisageable à court terme. Le lavage de gaz par un solvant chimique ou physique est utilisé depuis de nombreuses années pour la production d'ammoniaque et la purification du gaz naturel. Un procédé de captage post-combustion peut être mis en application sur des centrales existantes sans modifications majeures du système de production électrique.

Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption permettant de séparer le CO₂ des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant et une colonne de régénération permettant de récupérer le CO₂ sous forme gazeuse et de régénérer le solvant.

La concentration en CO₂ dans les fumées dépend du combustible utilisé. Les fumées étant récupérées à pression atmosphérique, la pression partielle en CO₂ est très faible. Il existe deux types de solvants pour séparer le CO₂ des autres constituants :

- Les solvants physiques séparent le CO₂ des autres constituants gazeux par différence de solubilisation. Le CO₂, plus soluble, se retrouve sous forme moléculaire dans le solvant.

Pour une concentration en CO₂ donnée dans le solvant, la thermodynamique associe une pression partielle du CO₂ à l'équilibre via la loi de Henry.

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} * C_{CO_2}$$

Avec :

P_{CO₂} la pression partielle en CO₂, H_{CO₂} la constante de la loi de Henry associée au CO₂, et C_{CO₂} la concentration en CO₂ dans le solvant.

- Les solvants chimiques permettent, quant à eux, une bonne séparation du CO₂ même à faible pression partielle. Le CO₂ sous forme gazeuse se solubilise dans le solvant puis réagit avec une autre molécule (amine, carbonate de potassium...). La réaction chimique permet de limiter la présence du CO₂ sous forme moléculaire dans le solvant et donc de diminuer la pression partielle en CO₂ à l'équilibre. Cela permet une séparation du CO₂ même à faible pression partielle. La réaction chimique est reliée au facteur d'accélération E qui représente le rapport entre le flux moyen d'absorption en présence de réaction chimique et le flux moyen d'absorption en l'absence de réaction chimique. (36)

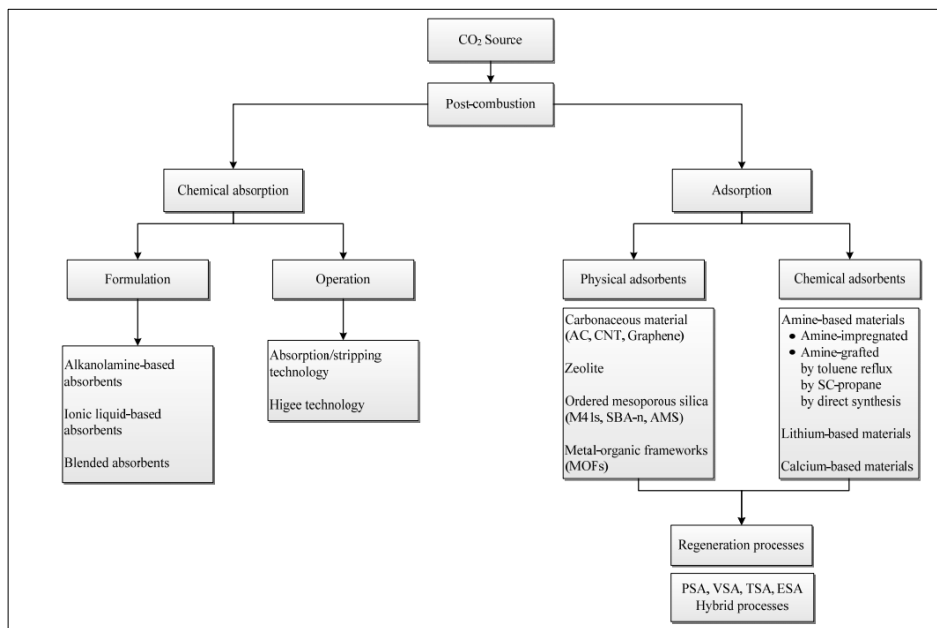
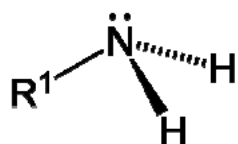


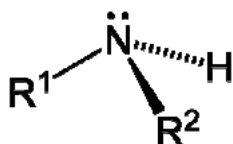
Figure V.26. Diagramme de flux pour la capture du CO₂ par absorption et adsorption. (37)

V.4.1.2. L'absorption chimique (Les solvants chimiques) :

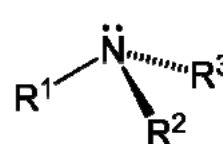
Les solvants chimiques sont généralement des solutions aqueuses à base d'amines. Les amines sont des molécules organiques comportant une ou plusieurs fonctions amines (-N). Le groupement amine assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides. Ces amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote :



Amine primaire



Amine secondaire



Amine tertiaire

Avec R1, R2, R3 chaînes carbonées.

Des solvants utilisant de telles amines, connus sous le nom de KS-1, KS-2 et KS-3, sont aussi développés par Mitsubishi Heavy Industry. En comparaison avec la MEA qui est l'amine de référence, ces derniers solvants permettent de diminuer d'environ 20% l'énergie nécessaire à la régénération. Le débit de solvant est aussi réduit car leur capacité d'absorption est plus élevée. En effet, avec ces solvants, il ne faut qu'une mole d'amine par mole de CO₂.

Avec l'utilisation d'un solvant chimique, il y a deux caractéristiques principales à prendre en compte :

- La cinétique de la réaction d'absorption du CO₂ : les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO₂ influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.
- La solubilité du CO₂ dans le solvant : une amine réactive avec le CO₂ permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO₂ mais sera plus difficilement régénérable. Choisir une amine plus facilement régénérable est tentant mais cela se fait au détriment de la vitesse de réaction et de la solubilité du CO₂. La taille de l'installation sera donc plus importante et donc plus coûteuse.

V.4.1.3. Procédé de séparation du CO₂ par absorption chimique :

La Figure V.27 représente un procédé de traitement de fumées avec absorption du CO₂ par un solvant chimique et régénération du solvant par apport de chaleur.

Les fumées à traiter sont généralement comprimés avant le procédé de captage pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles sont ensuite introduites en pied de colonne d'absorption et le solvant pauvre en tête de colonne. Tout au long de la colonne, les amines vont réagir avec le CO₂. Le gaz récupéré en tête de colonne d'absorption est épuré en CO₂.

Le taux de captage dépend des caractéristiques de la colonne, du solvant, du gaz à traiter et des débits des effluents. Le taux de charge riche de la solution est limité par la capacité d'absorption de l'amine. En effet plus le taux de charge en CO₂ augmente plus la pression partielle du CO₂ à l'équilibre augmente, limitant ainsi la vitesse d'absorption.

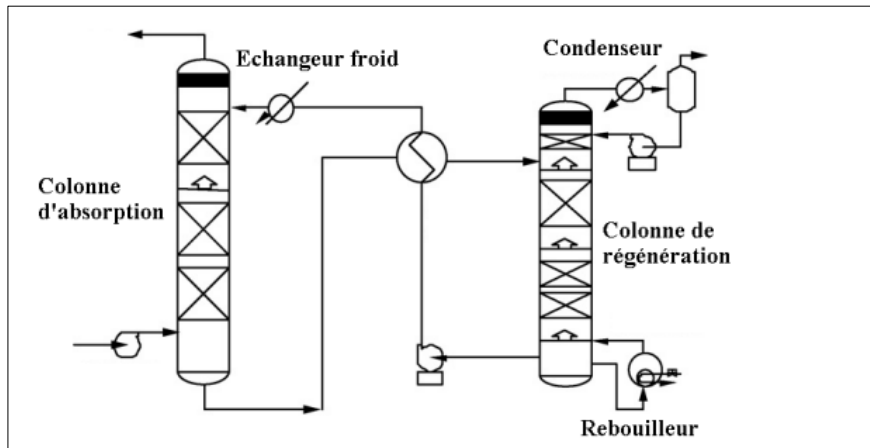


Figure V.27. Procédé de captage de gaz carbonique par absorption chimique.

Le solvant enrichi en CO₂ sortant en pied de colonne d'absorption est envoyé dans la colonne de régénération après avoir été préchauffé par le solvant régénéré sortant de la colonne de régénération. Ce préchauffage permet de limiter la puissance thermique nécessaire pour amener la température du solvant riche jusqu'à la température de la colonne de régénération.

La colonne de régénération est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur, situé en pied de colonne, récupère la chaleur de condensation de la vapeur basse pression (BP) pour inverser la réaction entre l'amine et le CO₂. Le condenseur, situé en tête de colonne, condense la vapeur d'eau du flux gazeux et la réinjecte dans la colonne.

Le solvant régénéré est renvoyé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche.

Le gaz récupéré en tête de colonne de régénération est essentiellement composé de CO₂ et de vapeur d'eau. Ce flux gazeux est alors totalement déshydraté et comprimé. Le CO₂ doit être à l'état supercritique pour augmenter sa densité et diminuer les coûts liés au transport et au stockage.

Les conditions opératoires de quelques amines, ainsi que leurs capacités d'absorption, sont répertoriées dans le Tableau V.9. Bien que les amines primaires soient plus réactives, elles ont une capacité d'absorption plus faible que les amines secondaires, en particulier la MEA.

(36)

		Plage de concentration (mass%)	Taux de charge en gaz acide (mol/mol)	Capacité de solution (m ³ gaz/m ³ solution)
Amines primaires	MEA	10-20	0.15-0.35	6.0-27.7
	DGA	50-65	0.15-0.35	16.5-52.4
Amine secondaires	DEA	20-40	0.50-0.85	22.4-74.8
	DIPA	20-40	0.50-0.85	18.0-60.6

Tableau V.9. Conditions opératoires d'amines primaires et secondaires.

Chapitre VI : Présentation du complexe CP1/Z

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation détaillée du complexe pétrochimique CP1/Z, en commençant par son historique, sa situation géométrique et son aspect administratif. On va souligner principalement sur l'aspect industriel et sur la description du processus de production au niveau des sept sections qui composent le complexe. Cette présentation permettra de mieux comprendre le fonctionnement de l'usine et de mieux appréhender les différents enjeux liés à la production industrielle.

VI.1. Historique :

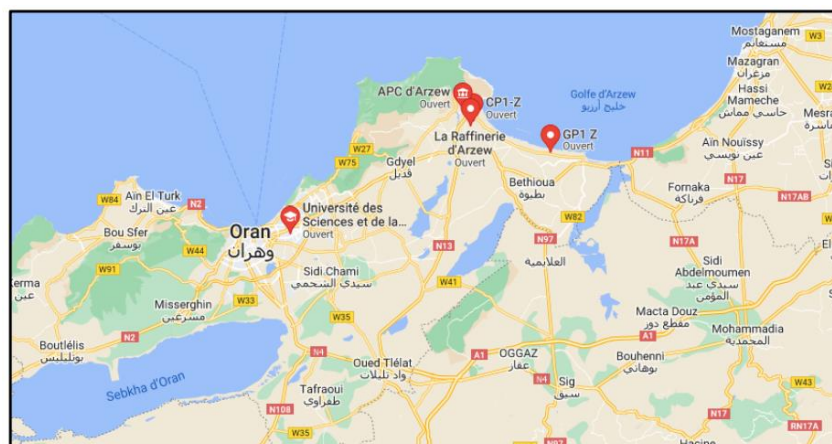
La création du complexe : Depuis plus de 50ans, SONATRACH joue un rôle important dans l'économie nationale en valorisant les importantes réserves en hydrocarbures de l'Algérie, elle tire sa force de sa capacité à être un groupe entièrement intégré sur toute la chaîne de valeur des hydrocarbures.

En 1969, la société nationale SONATRACH collabore avec la société italienne SIR pour donner naissance à la société mixte ALMER dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques. Le 10 septembre 1970, ALMER signe un contrat avec les sociétés HUPPHREYS et GLASGOW pour la construction de l'unité méthanol. En novembre 1971, la société ALMER fut dissoute ; SONATRACH poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT, le premier en 1972 pour la construction des utilités et le second contrat en 1973 pour celle des unités de production de résines.

Issue de la restructuration de SONATRACH, l'Entreprise Nationale de Pétrochimie a été créé par le décret n°83-410 du 06 Aout 1983, portant auparavant la création de l'entreprise nationale des industries pétrochimiques (ENIP) dont la mission devrait être la prise en charge des activités pétrochimiques et phytosanitaires.

VI.2. Situation géographique :

Le Complexe Méthanol et résines synthétiques occupe une étendue de 27 hectares sur le plateau du MOHGOUN dominant la baie d'Arzew. Il est situé au nord de la Raffinerie à deux Kilomètre de la ville. Il est desservi par la route nationale Oran-Arzew-Mostaganem.



Figures VI.28. Situation géographique du complexe CP1Z.

VI.3. La capacité de production :

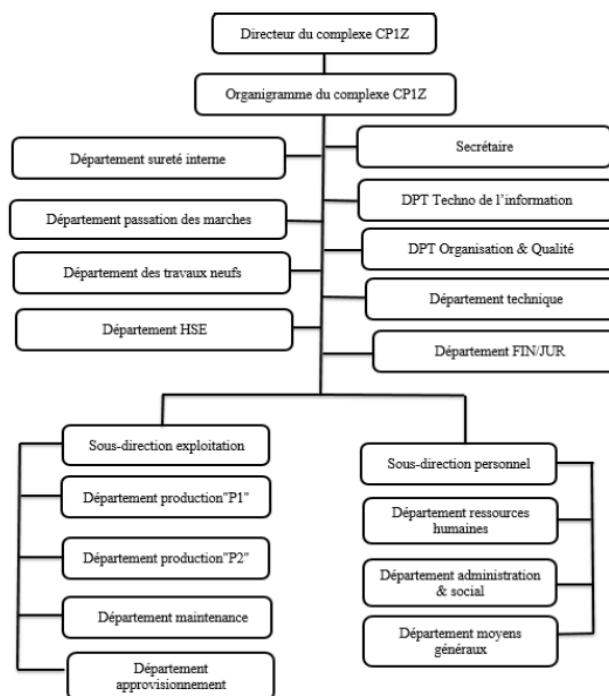
Le complexe CP1Z prend en charge toute opération de transformation chimique des hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi que leurs dérivés dans le but de la production de produits pétrochimiques de base et des produits finis destinés au marché national et à l'exportation.

A la fin des années 90 et avant le disfonctionnement de quelques unités à cause des problèmes de commercialisation et obsolescence des produits, le complexe produisait les produits suivants :

- Le méthanol d'une capacité de 100 000 t/an.
- Le formaldéhyde et d'urée formol d'une capacité de 20 000 t/an.
- Les résines phénoliques liquides d'une capacité de 3 400 t/an.
- Les résines phénoliques en poudre à mouler dont la capacité est de 2500 t/an.
- Les résines uriques liquides ayant une capacité de 6 000 t/an.
- Les résines uriques atomisées dont la capacité est de 3 000 t/an.
- Les résines uriques en poudre à mouler d'une capacité de 2 500 t/an.
- Les résines mélaniques liquides d'une capacité de 500 t/an.
- Les utilités nécessaires au fonctionnement des unités de production en fournissant l'eau de chaudière, l'eau de refroidissement, et en assurant la génération de vapeur, d'électricité de secours, de l'air comprimé.

VI.4. L'organigramme du complexe :

Figure VI.29. L'organigramme du complexe CP1Z.



VI.5. L'unité méthanol :

Elle contient 7 sections permettant la production du méthanol à partir du GN.

VI.5.1. Section 100 : Distribution du GN :

Le GN contenant le méthane qui est la matière première arrive à une pression de 33 bars contrôlé par la vanne régulatrice de pression (PICV 101) en provoquant sa détente à 30,5 bars. Le gaz est ensuite envoyé vers le séparateur (V106), pour le canaliser (dispatcher) en :

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

Remarque : Dans la production de méthanol cette étape est suivie par une désulfuration, mais étant donné que le gaz naturel Algérien contient une quantité négligeable de ce produit nocif et corrosif ce procédé est bypassé.

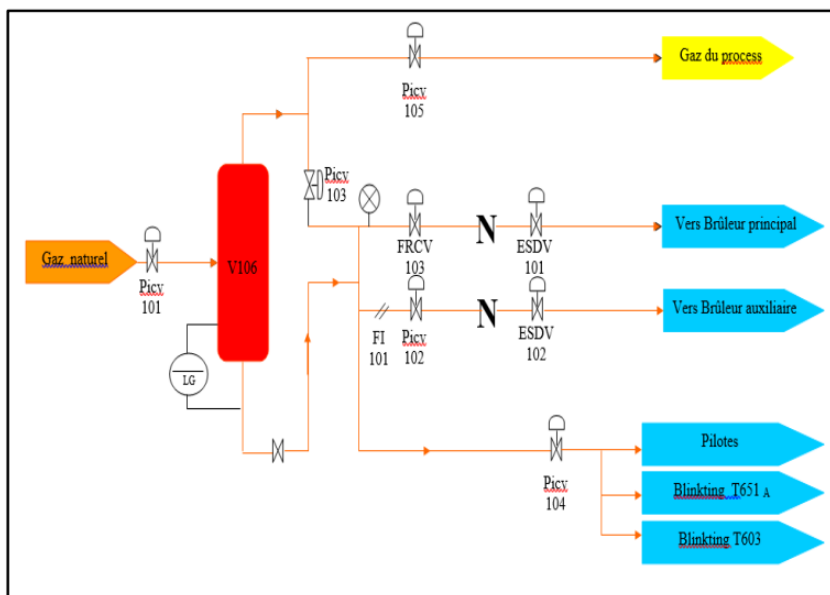
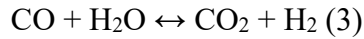
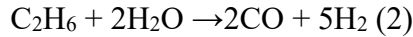
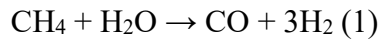


Figure VI.30. Schéma d'unité 100.

VI.5.2. Section 200 : Procédé de reforming :

Une procédure importante dans le processus de production du méthanol, permettant d'obtenir le gaz de synthèse. Le GP arrivant de la section 100 est préchauffé dans le F204 à l'aide des fumés, sort à une température de 416°C et se mélange à la vapeur d'eau puis se dirige vers le four (F201). Ce dernier est composé de 60 brûleurs et de 168 tubes remplis du catalyseur à base de nickel « Ni » qui permet de diminuer l'énergie d'activation d'où l'augmentation de la vitesse de la réaction du processus à la température de $T = 820^{\circ}\text{C}$.

A la sortie du four on obtient un gaz de synthèse constitué de (CO-CO₂- H₂ -CH₄-N₂- H₂O), à T = 777°C et de 19 à 20 bars de pression. Les équations suivantes sont typiques des réactions qui ont lieu :



Le rapport normal vapeur/carbone produit un surplus de de vapeur ce qui est requis, on atteint une valeur minimale au-dessus de laquelle le carbone élémentaire sera déposé sur le catalyseur et cause des dommages irréparables.

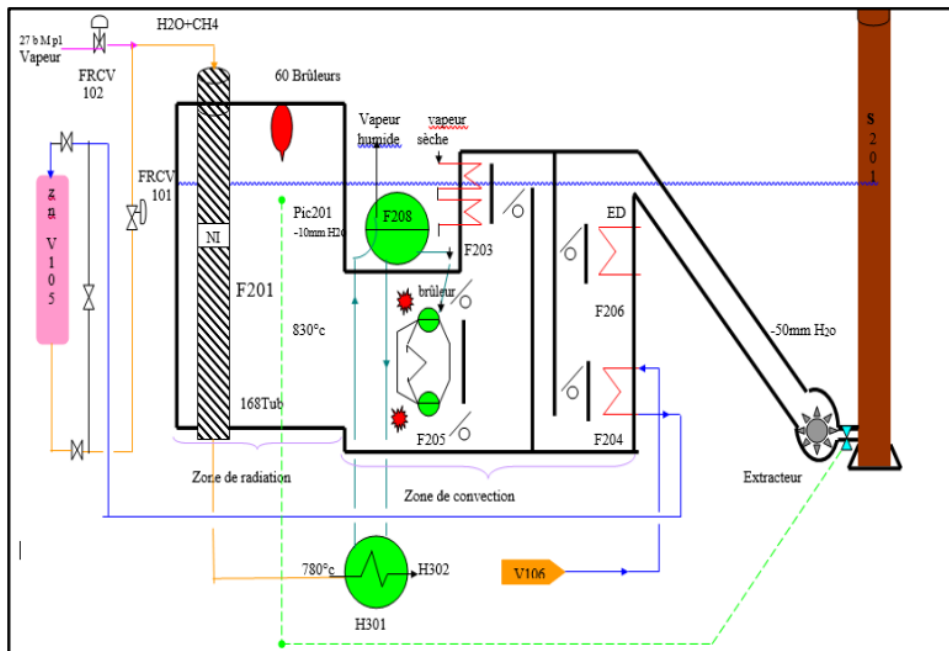


Figure VI.31 Schéma d'unité 200.

VI.5.3. Section 300 : refroidissement du gaz fabriqué et élimination de l'eau :

Le GS fabriqué sort du four de reforming de 850°C et à une pression de 20 ATM et envoyé à la chaudière H301 pour le refroidir à environ 375°C grâce à l'échange de chaleur avec l'eau (à contre-courant) bouillante à environ 301°C.

La chaudière est de type à plaques tubulaires fixes, tubes à feu avec de l'eau sur le côté calandre. Le débit de l'eau est par circulation naturelle, et H301 est par conséquent placé au-dessous et relativement près du ballon chaudière F208.

Le gaz sortant de H301 est ensuite refroidi à environ 157°C dans un réchauffeur d'eau alimentation chaudière H302. Cet échange est un type à faisceau en U avec le gaz du côté des tubes. Le gaz humide quitte le H302, et entre dans un séparateur V303 l'eau ainsi séparée est envoyée à l'unité de récupération des condensats.

Tandis que le gaz saturé sec s'écoule ensuite vers un rebouilleur H610 de l'unité de distillation du méthanol, et le gaz est encore refroidi à température 142°C avec plus de condensation d'eau. Ce dernier s'écoule ensuite vers un dégazeur réchauffeur d'eau

d'alimentation H303 où il est refroidi à environ 126 °C par échange de chaleur avec de l'eau froide s'écoulant vers le dégazeur V701, puis à travers le réfrigérant final H304. Le gaz de synthèse froid sort de H304 avec l'eau condensée, et pénètre dans le troisième et dernier séparateur V302, l'eau est éliminée et le gaz de synthèse final passe à la compression.

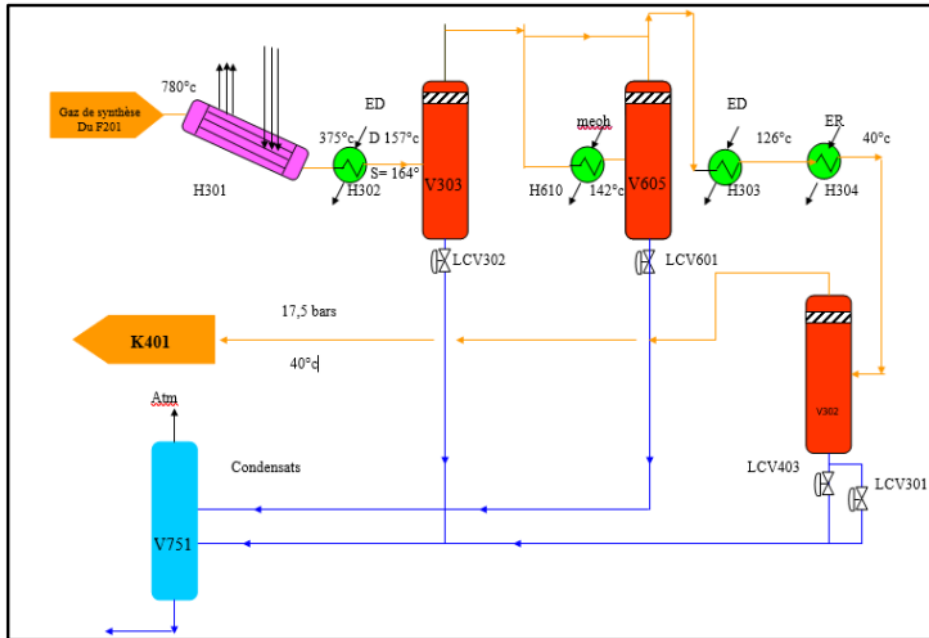


Figure VI.32. Schéma d'unité 300.

VI.5.4. Section 400 : Compression du GS :

Le gaz de synthèse est comprimé d'une pression de 17,5 ATM à la pression de la boucle de synthèse qui est de l'ordre de 51,8 ATM dans un compresseur de synthèse centrifuge K401 à deux étages.

Le gaz de synthèse sec sortant du V302 s'écoule vers le compresseur K401 à pression 17,5 bar et à température 40 °C, ou il sera comprimé à 50 bar et 190°C à deux corps BP et HP. Ce compresseur est entraîné par une turbine Q401 à vapeur HP = 80-84 bars. Le mélange passe dans un compresseur appelé recirculateur K402 où il est comprimé à une Pression de 51 bar et une température $T=77$ °C.

La sortie du compresseur K401 est divisée en deux circuits :

- Le premier : c'est le circuit de la marche normale où le gaz sortant de compresseur K401 est mélangé avec le gaz de purge sortant du séparateur V502 de méthanol brut (boucle de synthèse).
- Le deuxième : c'est le circuit de l'anti-pompage où le gaz passe à travers la vanne FICV404 et pénètre en amont de l'échangeur H304 pour compenser le débit manquant à l'entrée du compresseur afin d'éviter le phénomène de pompage. Le transmetteur de FIC 404 est relié à une prise de transmission avant le compresseur.

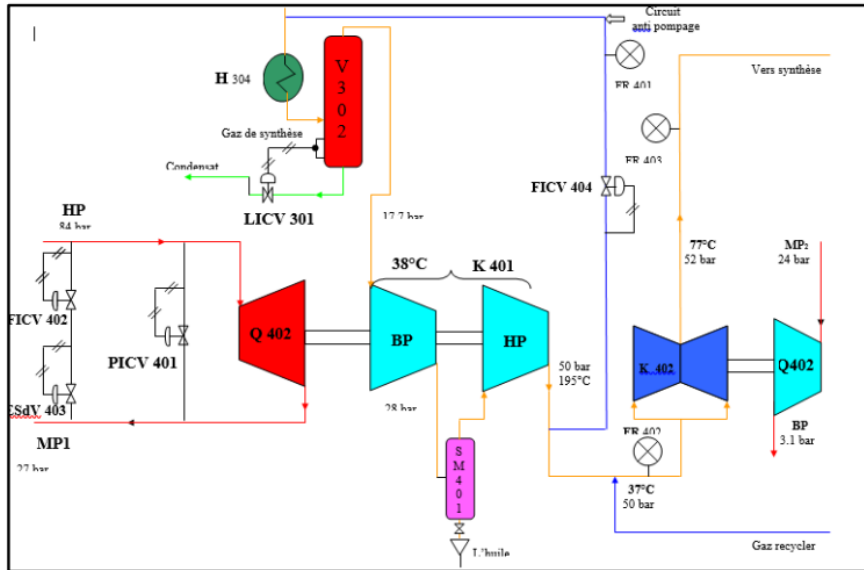
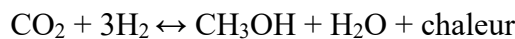


Figure VI.33. Schéma d'unité 400.

VI.5.5. Section 500 : synthèse du méthanol :

Dans cette section une partie de GS est converti en MeOH. A la sortie du compresseur K402 le GS qui est à 52bars et 77°C sera réchauffé dans l'échangeur H501 jusqu'à 245°C par le gaz sortant de réacteur V501 à une température de 270°C, qui est par la suite abaissée jusqu'à 146°C.

Le réacteur V501 est un récipient cylindrique vertical contenant 4 lits remplis de catalyseur à base de cuivre où se passe la réaction de synthèse du méthanol, à une pression de 52 bars :



Le gaz chaud sortant du réacteur est envoyé vers la coté tube de l'échangeur H501 pour chauffer l'alimentation du réacteur, le transfert de chaleur permet sont refroidissement à une température de 146°C, puis 40°C par échange de chaleur avec l'eau de refroidissement, dans le condenseur de méthanol H502.

Le mélange gaz /méthanol liquide s'écoule vers le séparateur de méthanol V502 où le liquide est séparé du gaz qui non réagi. Une partie de gaz est envoyée vers le recirculateur K402, une autre partie est envoyée vers le K401 sous forme de gaz d'étanchéité. Tandis qu'une 3eme partie se mélange avec le gaz de procédé.

Le méthanol provenant du (V502) entre dans Le séparateur (V503) 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) est stocké dans le bac de pré stockage T651.

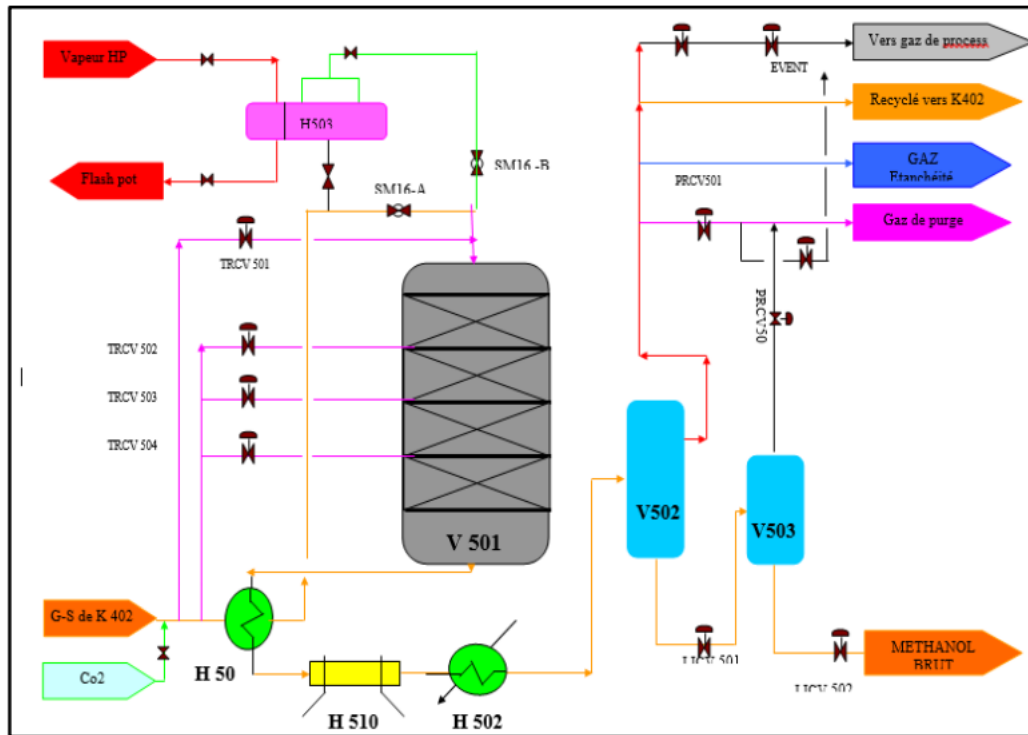


Figure VI.34. Schéma d'unité 500.

VI.5.6. Section 600 : Distillation du méthanol brut :

Le méthanol brut est traité dans deux colonnes de distillation V601, V602 afin de produire le méthanol raffiné qui répond aux spécifications.

VI.5.6.1. La colonne V601 (Élimination des produits légers) :

Cette première distillation est effectuée dans une colonne contenant quarante-huit plateaux du type tamis avec des points de prélèvement et des puits thermométriques placés à intervalles réguliers, pour l'élimination des gaz dissous dans le méthanol brut (CO₂, CO, H₂, CH₄, N₂).

Le méthanol brut est aspiré par la pompe P651 du bac T651/C, le produit d'alimentation entre dans la partie supérieure de la colonne dans (32, 36, 40ème plateau), il est préchauffé à 53 à 78°C dans l'échangeur produit d'alimentation / produit de tête H601 par condensation d'une partie de la vapeur des produits de tête de la tour V601.

La vapeur de tête s'enrichit des impuretés des gaz résiduaire, qui seront enlevées par une légère purge des matières de tête. La plupart de la vapeur est donc condensée successivement dans l'échangeur H601 et l'aérocondenseur H602.

La quantité non condensée refroidie dans l'aérocondenseur final H603 puis purgée dans le ballon de reflux V603. Les condensats produits dans chaque unité sont purgés séparément dans le ballon de reflux V603.

VI.5.6.2. La colonne V602 (Élimination des produits lourds) :

Le méthanol venant de la base de la première colonne est connu sous le nom de résidu de première distillation pénètre dans la partie inférieure de la deuxième colonne V602, qui sert à éliminer l'eau et les produits résiduels organiques. Les pressions du sommet et du fond de la tour doivent être respectivement de 1.53 et 1.95 bars durant le fonctionnement. Le produit soutiré de tête de la colonne, par la vanne régulatrice PRCV603 est refroidi dans l'aérocondenseur H605A/B.

Le liquide est ainsi récupéré dans le ballon de reflux V604, ensuite aspiré par la pompe P605 pour le réinjecter dans la colonne V602 comme reflux. Le méthanol raffiné a soutiré des plateaux 59 et 55 puis envoyé vers l'échangeur H607 pour le refroidir jusqu'à 35°C et finalement stocker dans les bacs T651A/B.

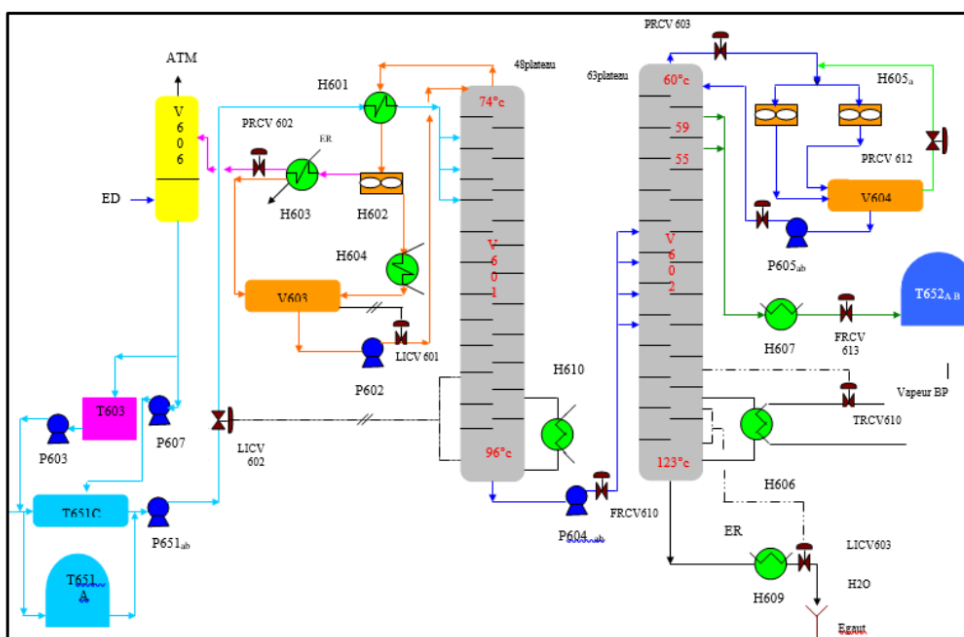


Figure VI.35. Schéma d'unité 600.

VI.5.7. Section 700 :

Cette unité produit la force motrice par récupération de toutes les vapeurs dans le circuit, pour assurer le bon fonctionnement des machines les plus importantes au moyen de turbines à vapeur et par conséquent d'économiser l'énergie électrique.

Trois niveaux de pression de vapeur sont utilisés :

- La haute pression qui est de 84 bars.
- La moyenne pression I qui est de 27 bars.
- La moyenne pression II qui est de 24 bars
- La basse pression qui est de 3,4 bars.

Le circuit vapeur peut être divisé en deux parties :

- Récupération de l'eau déminéralisée des différents séparateurs.
- Production de vapeur en utilisant cette eau.

L'eau condensée récupérée des trois séparateurs (V303, V302, V605) est traitée dans le dégazeur (V751) pour éliminer les gaz sous l'effet de l'air à travers une pompe. Le gaz sort de la tête du dégazeur, l'eau est récupérée au fond. Cette dernière est envoyée vers le bac T751, puis pompée par (P751A-B) pour se mélanger avec l'eau déminéralisé provenant des utilisations (utilité).

Le mélange s'écoule vers l'échangeur (H303) puis vers le dégazeur pour éliminer les gaz par injection d'hydrazine. Ce dégazeur contient quatre plateaux, évent (PSV). Il reçoit la vapeur BP provenant de la pompe Q701, la vapeur BP du séparateur V701 (CBD), une quantité d'eau condensée du flash pot et de l'échangeur H606.

L'eau pompée par (PQ701A, PQ701B à vapeur et PE701C électrique) jusqu'à 105 bar, passe à travers FRCV701 et pénètre dans l'échangeur H302 pour entrer dans le four (zone de convection) F206 qui chauffe l'eau (eau est à l'état liquide) avant d'entrer dans F208 relié à l'échangeur H301 et la chaudière F205 à l'aide de trois et six tubes respectivement (l'écoulement d'eau entre ces trois équipements s'effectue par gravité).

La vapeur humide HP=82 bar produite dans le ballon F208, est séchée dans F203 (la zone de convection), l'envoie vers la turbine (Q401) de compresseur pour assurer son fonctionnement et se détendre en vapeur MP1=27bar.

La vapeur MP1 rejoint le réseau de la vapeur venant de l'utilité, une partie sera mélangée avec le gaz de procédé et une autre partie alimente les turbopompes P701, par conséquent elle est détendue en MP2 par la vanne PRCV 701, pour faire tourner l'extracteur, recirculateur et les turbopompes d'huile -auxiliaires-. La vapeur MP2 est détendue en BP par la vanne PRCV703, elle est utilisée pour le rebouillage de la deuxième colonne V602.

Le circuit restant de la vapeur BP est considéré comme collecteur des différentes détentes de vapeur après utilisation dans les différents équipements, et elle est envoyée vers l'utilité.

Chapitre VII : Partie calcul et simulation

Introduction

Ce chapitre est consacré à la partie calcul et simulations de l'étude, en analysant les résultats obtenus grâce à des calculs théoriques et des simulations numériques.

Tout d'abord, on dressera un bilan matière et un bilan énergétique pour le procédé de synthèse du méthanol. Ensuite, on procédera au dimensionnement du réacteur pour optimiser la production de méthanol, également simuler l'unité de production avant et après l'injection de CO₂ en utilisant le logiciel HYSYS.

1. Calcule de vérification de la section de réacteur avant l'injection de CO₂ :

VII.1. Bilan matière :

Dans cette partie je vais traiter un bilan matière sur le réacteur pour déterminer la composition des gaz à la sortie du réacteur, ainsi que le taux de conversion, la sélectivité de CO et CO₂ ; et le rendement.

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

Les conversion des unités :

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

VII.1.1. Cas design :

Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas design sont présenter dans le tableau.

Composition	Masse Molaire	Sortie de four de reformage		Gaz d'alimentation		Gaz de purge		Gaz de flash	
		Kmol/h	% mol	Kmol/h	% mol	Kmol/h	% mol	Kmol/h	% mol
CO	28.01	327.61	14	1066.30	7.50	58.4	7.10	0.4	4.90
CO ₂	44.01	266.65	8.40	853.044	6.00	63.50	7.70	2.30	28.00
CH ₄	16.05	95.94	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	35.1	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	11.70	0.50	14.21	0.1	0.60	0.10	0.10	1.20
TOTAL Kmol/h		2340.1	100	14217.4	100	823.8	100	8.2	100
Masse molaire du mélange (Kg/Kmol)		10.23		8.74		9.99		18.92	
TOTAL Kg/h		23939.22		124260.076		8229.76		155.144	

Tableau VII.10. Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas design.

Chapitre VII : Partie calcul et simulation

VII.1.1.1. Calcul du débit de méthanol brut et raffiné :

Débit de gaz d'appoint (gaz sortis de four de reformage) : $D_{GA} = 23939.22 \text{ Kg/h}$

Débit de gaz de flash : $D_{GF} = 155.144 \text{ Kg/h}$

Débit de gaz de purge : $D_{GP} = 8229.76 \text{ kg/h}$

Débit du gaz d'hydrogène qui non pas réagit et recycler vers l'entrée du four $D_{H_2} = 211.78 \text{ Kg/h}$

Débit de gaz d'alimentation (sortie k402) : $D_{SK402} = 124260.076 \text{ Kg/h}$

Débit de gaz recyclé : Q_{GR} , tel que : $D_R = D_{SK402} - D_{GA} = 124260.076 - 23939.22 = 100320.85 \text{ Kg/h}$

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

D'où $D_{MeOH \text{ brut}} = 15342.53 \text{ Kg/h}$

D'après le design on a :

80% de MeOH

20% de H₂O

Donc :

➤ $D_{MeOH \text{ Raffiné}} = 15342.53 * 0.8 = 12274.024 \text{ kg/h} = 12274.024 / 32.05 = 382.96 \text{ Kmol/h}$

➤ $D_{H_2O} = 15342.53 * 0.2 = 3068.5 \text{ kg/h} = 3068.5 / 18.01 = 170.28 \text{ Kmol/h}$

VII.1.1.2. La capacité de la production par jour de MeOH :

$D_{MeOH \text{ raffiné}} = 12274.024 \text{ kg/h} = 294.57 \text{ Tonne/jr} = 107518.05 \text{ Tonne /ans}$

VII.1.1.3. Calcule de la quantité de CO et CO₂ transféré en méthanol :

On a les réactions de la conversion de CO et CO₂ sont :



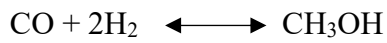
		Fraction X_i	Débit Kmol/h
a	Quantité de CO entré réacteur	0.075	1066.30
b	Quantité de CO ₂ entré réacteur	0.06	853.044
c	Quantité de H ₂ entré réacteur	0.737	10478.22
d	Quantité de MeOH entré réacteur	0.005	71.08
e	Quantité de H ₂ O entré réacteur	0.001	14.21

Chapitre VII : Partie calcul et simulation

X : quantité de CO transféré en méthanol.

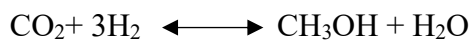
Y : quantité de CO₂ transféré en méthanol.

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

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

$$D_{\text{MeOH}} \text{ formé} = ax+by+d = 382.96 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O formé} = by+e = 170.28 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{Et } D_{\text{SK402}} = 14217.4 \text{ Kmol/h} = 124\,544.42 \text{ Kg/h}$$

$$Y = 170.28 - e/b \quad \text{et} \quad X = 382.96 - by - b/a \rightleftharpoons X = 382.96 - 170.28 + e - d/a$$

$$y = 0.1829, \text{ et } x = 0.1461$$

Donc : La quantité de CO₂ transféré en méthanol : **Y=156.02 Kmol/h**

La quantité de CO transféré en méthanol : **X = 155.8 Kmol/h**

VII.1.1.4. Calcule de la quantité de CO et CO₂ transformé :

Calcule de la quantité de CO et de CO₂ sortie (c.a.d La quantité restante, qui n'a réagi ni en méthanol ni en d'autres produits secondaires) :

$$q_{\text{CO}}(\text{S}) = q_{\text{CO}}(\text{purge}) + q_{\text{CO}}(\text{flash}) + q_{\text{CO}}(\text{recyclé}) + q_{\text{CO}}(\text{H}_2)$$

$$\text{Avec le } q_{\text{CO}}(\text{recyclé}) = q_{\text{CO}}(\text{Alimentation}) - q_{\text{CO}}(\text{sortie de four}) = 1066.3 - 327.61 = 738.7 \text{ Kmol/h}$$

$$q_{\text{CO}}(\text{S}) = 58.4 + 0.4 + 738.7 + 1.5 = \mathbf{799 \text{ Kmol/h}}$$

$$q_{\text{CO}_2}(\text{S}) = q_{\text{CO}_2}(\text{purge}) + q_{\text{CO}_2}(\text{flash}) + q_{\text{CO}_2}(\text{recyclé}) + q_{\text{CO}_2}(\text{H}_2)$$

$$\text{Avec le } q_{\text{CO}_2}(\text{recyclé}) = q_{\text{CO}_2}(\text{Alimentation}) - q_{\text{CO}_2}(\text{sortie de four}) = 853.044 - 266.65 = 586.39 \text{ Kmol/h}$$

$$q_{\text{CO}_2}(\text{S}) = 63.5 + 2.3 + 586.39 + 1.6 = \mathbf{653.79 \text{ Kmol/h}}$$

➤ **Quantité de CO transformé :**

$$q_{\text{CO transformé}} = q_{\text{CO}}(\text{E}) - q_{\text{CO}}(\text{S})$$

Tel que : $q_{\text{CO}}(\text{E})$ est la quantité de CO entrée, et $q_{\text{CO}}(\text{S})$ est la quantité de CO sortie.

$$\boxed{q_{\text{CO transformé}} = 1066.3 - 799 = 267.3 \text{ Kmol/h}}$$

➤ **Quantité de CO₂ transformée :**

$$q_{\text{CO}_2 \text{ transformé}} = q_{\text{CO}_2}(\text{E}) - q_{\text{CO}_2}(\text{S})$$

Tel que : $q_{\text{CO}_2}(\text{E})$ est la quantité de CO₂ entrée, et $q_{\text{CO}_2}(\text{S})$ est la quantité de CO₂ sortie.

$$\boxed{q_{\text{CO}_2 \text{ transformé}} = 853.044 - 653.79 = 199.25 \text{ Kmol/h}}$$

VII.1.1.5. Calcule le taux de conversion de CO et CO₂ :

➤ **Taux de conversion de CO :**

$$T = \frac{q_{\text{CO}}(\text{transformé})}{q_{\text{CO}}(\text{entrée})}$$

$$T = \frac{267.3}{1066.3}$$

$$\boxed{T_{\text{CO}} = 25 \%}$$

➤ **Taux de conversion de CO₂ :**

$$T = \frac{q_{\text{CO}_2}(\text{transformé})}{q_{\text{CO}_2}(\text{entrée})}$$

$$T = \frac{199.25}{853.044}$$

$$\boxed{T_{\text{CO}_2} = 23.35 \%}$$

VII.1.1.6. Calcule de la sélectivité de CO et CO₂ :

➤ **La sélectivité de CO :**

$$S = \frac{\text{quantité de CO transformé en méthanol}}{\text{quantité de CO transformé}}$$

$$S = \frac{155.8}{267.3}$$

$$\boxed{S_{\text{CO}} = 58.2\%}$$

➤ **La sélectivité de CO₂ :**

$$S = \frac{\text{quantité de CO}_2 \text{ transformé en méthanol}}{\text{quantité de CO}_2 \text{ transformé}}$$

$$S = \frac{156.02}{199.25}$$

$$S_{CO_2} = 78.3\%$$

VII.1.1.7. Calcul du rendement de CO et CO₂ :

➤ Rendement de CO :

$$R_{CO} = T_{CO} * S_{CO}$$

$$R_{CO} = 0.25 * 0.582$$

$$R_{CO} = 14.55\%$$

➤ Rendement de CO₂ :

$$R_{CO_2} = T_{CO_2} * S_{CO_2}$$

$$R_{CO_2} = 0.2335 * 0.783$$

$$R_{CO_2} = 18.28\%$$

VII.1.1.8. Calcul la composition des constituants à la sortie :

La composition des constituants à la sortie du réacteur est le rapport entre le débit de chaque constituant à la sortie et le débit total.

$$B_i = D_i / D_t$$

D'où

B_i : composition à la sortie.

D_i : débit de chaque constituant à la sortie.

$$q_i(S) = q_i(\text{purge}) + q_i(\text{flash}) + q_i(\text{recyclé}) + q_i(H_2)$$

Avec le $q_i(\text{recyclé}) = q_i(\text{Alimentation}) - q_i(\text{sortie de four})$

D_t : débit total.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci- dessous :

	Entrée Kmol/h	réacteur	Débit à l'équilibre Kmol/h	Composition l'équilibre %	a
CO	1066.30		799.6	6	
CO₂	853.044		724.36	5.45	
CH₄	1279.56		1279.56	9.6	
N₂	454.95		454.95	3.4	
H₂	10478.22		9390.38	70.7	
CH₃OH	71.080		458.94	3.5	
H₂O	14.210		172.59	1.2	
Σ	14217.40		13280.38	100	

Tableau VII.11. Les résultats de calcul la composition des constituants à la sortie dans le cas design.

VII.1.2. Cas réel :

Les analyse de laboratoire sont présenter dans les deux tableaux suivants :

Analyse	Sortie de four	Alimentation	Gaz de purge	Gaz de flash
CO	11.17	3.52	2.38	2.62
CO ₂	10.28	4.21	3.28	19.66
CH ₄	3.77	11.26	12.41	24.59
H ₂	73.08	76.77	77.16	49.31
N ₂	1.66	4.12	4.64	3.79
He	0.04	0.13	0.14	0.04

Les analyse de méthanol brut :

Analyse	Méthanol brut
CH ₃ OH	76.50
H ₂ O	23.50

➤ Calcul la masse molaire réel des gaz :

$$M_r = \sum M_i \cdot X_i$$

D'où :

M_r : Masse molaire réel de constituant i dans le mélange.

M_i : Masse molaire de constituant i.

X_i : Fraction molaire

	Sortie de four			Alimentation		Gaz de purge		Gaz de flash	
	M_i	X_i (%)	Kmol/h	X_i % molaire	Kmol/h	X_i % molaire	Kmol/h	X_i (% molaire)	Kmol/h
CO	28.01	11.17	231.88	3.52	474.57	2.38	13.06	2.62	0.1
CO ₂	44.01	10.28	213.41	4.21	567.59	3.28	18.01	19.66	0.75
CH ₄	16.05	3.77	78.26	11.26	1518.08	12.41	68.14	24.59	0.94
H ₂	2.02	73.08	1517.1	76.77	10350.23	77.16	423.69	49.31	1.9
N ₂	28.02	1.66	34.46	4.12	555.46	4.64	25.47	3.79	0.14
He	4.002	0.04	0.83	0.13	17.52	0.14	0.76	0.04	0.001
M_r (Kg/Kmol)	10.17			7.34		6.94		15.37	
Débit en Nm³/h	46502			302000		12300		86.5	
Débit en Kmol/h	2075.98			13482.14		549.107		3.86	
Débit en Kg/h	21112.73			98958.90		3810.802		59.32	

Tableau VII.12. Les fractions molaires et les débits des constituants dans le cas réel.

Débit du gaz d'hydrogène qui non pas réagit et recycler vers l'entrée du four $D_{H_2}=475 \text{ Nm}^3/\text{h}$

	M_i (kg/kmol)	X_i % Molaire	kmol/h
CO	28.01	2.38	0.5
CO₂	44.01	3.28	0.69
CH₄	16.05	12.41	3.05
H₂	2.02	77.16	16.35
N₂	28.02	4.64	0.98
He	4.002	0.14	0.02
M_r Kg/Kmol	6.94		
Débit en Nm³/h	475		
Débit en Kmol/h	21.20		
Débit en Kg/h	147.12		

VII.1.2.1. Calcul du débit de méthanol brut et raffiné :

Débit de gaz d'appoint : $D_{GA} = 21112.73 \text{ Kg/h}$

Débit de gaz de flash : $D_{GF} = 59.32 \text{ Kg/h}$

Débit de gaz de purge : $D_{GP} = 3810.802 \text{ kg/h}$

Débit non réagit recycler vers l'entrée du four $D_{H_2} = 147.12 \text{ Kg/h}$

D_{GR} =alimentation réacteur –gaz d'appoint

$D_{GR} = 98958.9 - 21112.73 = 77846.17 \text{ Kg/h}$

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

D'où : **$D_{MeOH \text{ brut}} = 17095.48 \text{ Kg/h}$**

D'après les analyses du laboratoire on a :

- **$D_{MeOH \text{ Raffiné}} = 17095.48 * 0.765 = 13078.048 \text{ kg/h} = 13078.048/32.05 = 408.05 \text{ Kmol/h}$**
- **$D_{H_2O} = 17095 * 0.235 = 4017.43 \text{ kg/h} = 4017.43/18.01 = 223.067 \text{ Kmol/h}$**

VII.1.2.2. La capacité de la production par jour de MeOH :

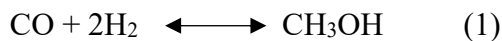
$D_{MeOH \text{ raffiné}} = 13078.048 \text{ kg/h} = 313.87 \text{ Tonne/jr} = 114562.55 \text{ Tonne /ans}$

Dans le cas réel l'unité de production du méthanol du complexe CP1Z est fonctionné 8000h dans année, les 760h restant sont des arrêts d'inspection, contrôle et réparation.

Donc **$D_{MeOH \text{ raffiné}} = 104624.38 \text{ Tonne/ans.}$**

VII.1.2.3. Calcul de la quantité de CO et CO₂ transformé en méthanol :

On a les réactions de la conversion de CO et CO₂ sont :



		Fraction X _i	Débit Kmol/h
a	Quantité de CO entré réacteur	0.0352	474.57
b	Quantité de CO ₂ entré réacteur	0.0421	567.59
c	Quantité de H ₂ entré réacteur	0.7677	10350.23
d	Quantité de MeOH entré réacteur	0.005	67.41
e	Quantité de H ₂ O entré réacteur	0.001	13.48

x : quantité de CO transformé en méthanol.

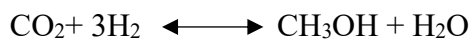
y : quantité de CO₂ transformé en méthanol.

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

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

$$D_{\text{MeOH}} \text{ formé} = ax+by+d = \mathbf{408.05} \text{ Kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O formé} = by+e = \mathbf{223.067} \text{ Kmol/h}$$

$$\text{Et } D_{\text{SK402}} = 13482.14 \text{ Kmol/h} = 98958.90 \text{ Kg/h}$$

$$y = 223.067 - e/b \quad \text{et} \quad x = 408.05 - by - b/a \quad x = 408.05 - 223.067 + e - d/a$$

$$y = 0.369 \text{ et } x = 0.276$$

Donc : La quantité CO₂ transformé en méthanol : **Y = 209.45 Kmol/h**

La quantité de CO transformé en méthanol : **X = 130.99 Kmol/h**

VII.1.2.4. Calcule de la quantité de CO et CO₂ transformé :

Calcule de la quantité de CO et de CO₂ sortie (c.a.d la quantité restante, qui n'est pas réagi soit en méthanol ou d'autre produit secondaire) :

$$q_{\text{CO}}(\text{S}) = q_{\text{CO}}(\text{purge}) + q_{\text{CO}}(\text{flash}) + q_{\text{CO}}(\text{recyclé}) + q_{\text{CO}}(\text{H}_2)$$

Avec le $q_{\text{CO}}(\text{recyclé}) = q_{\text{CO}}(\text{Alimentation}) - q_{\text{CO}}(\text{sortie de four}) = 474.57 - 231.88 = 242.69$ Kmol/h

$$q_{\text{CO}}(\text{S}) = 13.06 + 0.1 + 242.69 + 0.5 = \mathbf{256.35 \text{ Kmol/h}}$$

$$q_{\text{CO}_2}(\text{S}) = q_{\text{CO}_2}(\text{purge}) + q_{\text{CO}_2}(\text{flash}) + q_{\text{CO}_2}(\text{recyclé}) + q_{\text{CO}_2}(\text{H}_2)$$

Avec le $q_{\text{CO}_2}(\text{recyclé}) = q_{\text{CO}_2}(\text{Alimentation}) - q_{\text{CO}_2}(\text{sortie de four}) = 567.59 - 280.79 = 286.8$ Kmol/h

$$q_{\text{CO}_2}(\text{S}) = 18.01 + 0.7 + 286.8 + 0.6 = \mathbf{306.11 \text{ Kmol/h}}$$

➤ **Quantité de CO transformé :**

$$q_{\text{CO}} \text{ transformé} = q_{\text{CO}}(\text{E}) - q_{\text{CO}}(\text{S})$$

Tel que : $q_{\text{CO}}(\text{E})$ est la quantité de CO entrée, et $q_{\text{CO}}(\text{S})$ est la quantité de CO sortie.

$$\mathbf{q_{\text{CO}} \text{ transformé} = 474.57 - 256.35 = 218.22 \text{ Kmol/h}}$$

➤ **Quantité de CO₂ transformée :**

$$q_{\text{CO}_2} \text{ transformé} = q_{\text{CO}_2}(\text{E}) - q_{\text{CO}_2}(\text{S})$$

Tel que : $q_{\text{CO}_2}(\text{E})$ est la quantité de CO₂ entrée, et $q_{\text{CO}_2}(\text{S})$ est la quantité de CO₂ sortie.

$$\mathbf{q_{\text{CO}_2} \text{ transformé} = 567.59 - 306.11 = 261.48 \text{ Kmol/h}}$$

VII.1.2.5. Calcule le taux de conversion de CO et CO₂ :

➤ **Taux de conversion de CO :**

$$T = \frac{q_{\text{CO}} (\text{transformé})}{q_{\text{CO}} (\text{entrée})}$$

$$T = \frac{218.22}{474.57}$$

$$\mathbf{T_{\text{CO}} = 45.98 \%}$$

➤ **Taux de conversion de CO₂ :**

$$T = \frac{q_{\text{CO}_2} (\text{transformé})}{q_{\text{CO}_2} (\text{entrée})}$$

$$T = \frac{261.48}{567.59}$$

$$T_{CO_2} = 46.06\%$$

VII.1.2.6. Calcule de la sélectivité de CO et CO₂ :

➤ La sélectivité de CO :

$$S = \frac{\text{quantité de CO transformé en méthanol}}{\text{quantité de CO transformé}}$$

$$S = \frac{130.99}{218.22}$$

$$S_{CO} = 60\%$$

➤ La sélectivité de CO₂ :

$$S = \frac{\text{quantité de CO}_2 \text{ transformé en méthanol}}{\text{quantité de CO}_2 \text{ transformé}}$$

$$S = \frac{209.45}{261.48}$$

$$S_{CO_2} = 80.1 \%$$

VII.1.2.7. Calcule du rendement de CO et CO₂ :

➤ Rendement de CO :

$$R_{CO} = T_{CO} * S_{CO}$$

$$R_{CO} = 0.4598 * 0.6$$

$$R_{CO} = 27.58\%$$

➤ Rendement de CO₂ :

$$R_{CO} = T_{CO_2} * S_{CO_2}$$

$$R_{CO} = 0.4606 * 0.801$$

$$R_{CO_2} = 36.89\%$$

VII.1.2.8. Calcul la composition des constituants à la sortie du réacteur :

La composition des constituants à la sortie du réacteur est le rapport entre le débit de chaque constituant à la sortie et le débit total.

$$B_i = D_i / D_t$$

D'où

B_i : composition à la sortie.

D_i : débit de chaque constituant à la sortie.

$$q_i(S) = q(\text{purge}) + q_i(\text{flash}) + q_i(\text{recyclé}) + q_i(\text{H}_2)$$

Avec le $q_i(\text{recyclé}) = q_i(\text{Alimentation}) - q_i(\text{sortie de four})$

D_t : débit total.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci- dessous :

	Entrée réacteur Kmol/h	Débit à la sortie Kmol/h	Composition a la sortie %
CO	474.57	256.35	2.03
CO ₂	567.59	373.63	2.96
CH ₄	1518.08	1511.95	12
N ₂	555.46	547.59	4.34
H ₂	10350.23	9275.07	73.63
CH ₃ OH	68.88	408.05	3.23
H ₂ O	13.77	223.067	1.77
Σ	13482.14	12595.7	100

Tableau VII.13. Les résultats de calcul la composition des constituants à la sortie dans le cas réel.

VII.1.2.8. Temps de séjour :

Le temps de contact exprimé en seconde est l'inverse des débits gazeux à l'entrée de réacteur :

$$T = 3600 / D_{AL}$$

D'où : D_{AL} le débit gazeux d'alimentation de réacteur qui est **302000 Nm³ /h** dans les conditions normales de **P = 1.01325 bar** et **T = 273 K**.

Dans les conditions réelles de pression **P = 44.046 bar**, et de température **T = 498.8 K**, le

$$D_{AL} = 12693.48 \text{ m}^3/\text{h}$$

Donc $T = 3600 / 12693.48 = 2.83 \cdot 10^{-1} \text{ S/m}^3$

En réalité le temps de contact entre les réactifs et la surface du catalyseur dépend des facteurs tel que la surface spécifique du catalyseur, la vitesse de diffusion des gaz à travers les pores du catalyseur, et bien d'autres facteurs encore.

C'est pourquoi, on définit couramment **un temps de séjour** en secondes à partir de la notion empirique VVH.

$$T_s = 3600 / VVH$$

Où VVH représente le volume de gaz à l'entrée du réacteur par unité de catalyseur et par heure.

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

Où V_{cat} = Volume du catalyseur en m^3 , qui est égale 44m^3

Donc $VVH = 288.48 \text{ h}^{-1}$

$$T_s = 3600/288.48 = 12.47 \text{ S}$$

VII.1.2.9. Activité du catalyseur :

L'activité (A) d'un catalyseur se définit par le nombre de moles de gaz de synthèse transformée par heure et par gramme de catalyseur. Elle s'exprime par :

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

D'où :

X_i = Fraction molaire du produit i (méthanol) à la sortie du réacteur, qui est **3.23%**.

D_{AL} = Débit molaire à l'entrée de réacteur qui est **13482.14 Kmol/h**.

m_{cat} = masse de catalyseur **54 Tonne = 54000 Kg**.

Donc : $A_i = 0.8 \text{ Kmol/Kg.h}$

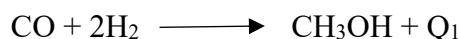
VII.2. Bilan énergétique :

VII.2.1 Cas design :

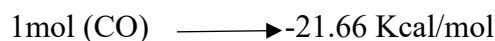
VII.2.1.1. La chaleur dégagée pendant les réactions Q_R :

D'après les deux réactions de la synthèse du méthanol on peut calculer la chaleur dégagée pendant les réactions Q_R :

➤ **La réaction (1) :**



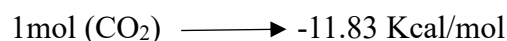
Avec $Q_1 = -21.66 \text{ Kcal/mol}$, et 155.8 Kmol/h est la quantité molaire de CO transformé en méthanol.



➤ **La réaction (2) :**



Avec $Q_2 = -11.83 \text{ Kcal/mol}$, et 156.02 Kmol/h est la quantité molaire de CO_2 transformé en méthanol.



$$156.02 \text{ Kmol/h} \longrightarrow -0.18 \cdot 10^7 \text{ Kcal/h}$$

Donc $Q_R = (-0.33 - 0.18) \cdot 10^7$

$Q_R = -0.51 \cdot 10^7 \text{ Kcal/h}$

VII.2.1.2. La chaleur spécifique des produits et réactifs :

Constituant	Entrée	Sortie	C_p à 70°C	C_p à 245°C	C_p à 270°C
CO	0.075	0.06	6.8321	6.9151	6.9286
CO ₂	0.06	0.0545	7.4379	8.2679	8.3725
CH ₄	0.09	0.096	6.9268	8.129	8.3057
N ₂	0.032	0.034	6.9143	6.9784	6.9908
H ₂	0.737	0.707	6.911	6.9189	6.9217
CH ₃ OH	0.005	0.035	11.62	14.825	15.254
H ₂ O	0.001	0.012	7.8776	8.0444	8.0724
Total	1	1	6.92	7.14	7.36

Tableau VII.14. La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design.

VII.2.1.3. Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur :

- **Calcul de chaleur relative de gaz de refroidissement (70°C) à l'entrée du réacteur:**

$$q_e = D_e \cdot C_{Pe} \cdot 70^\circ\text{C}$$

D'où D_e : est le débit de gaz de quench qui est égale 1603.12 Kmol/h

Et C_{Pe} : la chaleur spécifique du gaz à 70°C

Donc : $q_e = D_e \cdot C_{Pe} \cdot 343 \text{ K} = 1603.12 \cdot 6.92 \cdot 343$

$q_e = 0.38 \cdot 10^7 \text{ Kcal/h}$
--

- **Calcul de chaleur relative de gaz de refroidissement (270C) à la sortie du réacteur:**

$$Q_s = D_e \cdot C_{Ps} \cdot 543 \text{ K}$$

D'où D_e : est le débit de gaz de quench qui est égale 1603.12 Kmol/h

Et C_{Ps} : la chaleur spécifique du gaz à 543 K

Donc : $q_s = D_e \cdot C_{Ps} \cdot 543 \text{ K} = 1603.12 \cdot 7.36 \cdot 543$

$q_s = 0.64 \cdot 10^7 \text{ Kcal/h}$
--

- **Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur à 245°C (gaz d'alimentation sans gaz de quench)**

$$Q_E = D_E \cdot C_{PE} \cdot 245^\circ\text{C}$$

D'où D_E : le débit de gaz d'alimentation du réacteur à 245°C sans gaz de quench.

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

Calcule de débit de gaz d'alimentation à 245°C (débit d'alimentation sans gaz de quench) D_E :

$$D_E = D_{AL} - D_e = 14217.4 - 1603.12$$

$$D_E = 12614.28 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{Donc } Q_E = D_E * C_{PE} * 518 \text{ K} = 12614.28 * 7.14 * 518$$

$$Q_E = 4.66 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

➤ **Calcul de la chaleur relative à l'entrée du réacteur :**

$$Q_{\text{Entrée}} = Q_E + q_e$$

$$\text{Donc : } Q_{\text{Entrée}} = 5.04 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

➤ **Calcul de chaleur relative à la sortie du réacteur à 270°C sans débit de gaz de refroidissement :**

$$Q_S = D_S * C_{PS} * 543 \text{ K}$$

D'où D_S : le débit de gaz à la sortie du réacteur sans débit de gaz de refroidissement.

$$D_S = D_{\text{sortie}} - D_e = 13280.38 - 1603.12 = 11677.26 \text{ Kmol/h}$$

Et C_{PS} : la chaleur spécifique du gaz à 270°C.

$$\text{Donc : } Q_S = D_S * C_{PS} * 543 = 11677.26 * 7.36 * 543$$

$$Q_S = 4.66 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

VII.2.1.4. Calcul de la chaleur absorbé pendant la réaction ΔQ_{abs} :

On a :

$$Q_E + q_e + Q_R = Q_S + q_s$$

$$Q_E + Q_R = Q_S + (q_s - q_e)$$

$$Q_E + Q_R = Q_{So} + \Delta Q_{\text{abs}}$$

$$\Delta Q_{\text{abs}} = Q_E - Q_S + Q_R$$

$$\text{On a } Q_E = Q_S = 4.66 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

$$\text{Donc : } \Delta Q_{\text{abs}} = Q_R$$

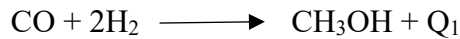
$$\Delta Q_{\text{abs}} = 0.527 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

VII.2.2 Cas réel :

VII.2.2.1. La chaleur dégagée pendant les réactions Q_R :

D'après les deux réactions de la synthèse du méthanol on peut calculer la chaleur dégagée pendant les réactions Q_R :

➤ La réaction (1) :



Avec $Q_1 = -21.66$ Kcal/mol, et 130.99 Kmol/h est la quantité molaire de CO transformé en méthanol.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol (CO)} &\longrightarrow -21.66 \text{ Kcal/mol} \\ 130.99 \text{ Kmol/h} &\longrightarrow -0.283 * 10^7 \text{ Kcal/h} \end{aligned}$$

➤ La réaction (2) :



Avec $Q_2 = -11.83$ Kcal/mol, et 209.45 Kmol/h est la quantité molaire de CO_2 transformé en méthanol.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol (CO}_2) &\longrightarrow -11.83 \text{ Kcal/mol} \\ 209.45 \text{ Kmol/h} &\longrightarrow -0.247 * 10^7 \text{ Kcal/h} \end{aligned}$$

Donc $Q_R = (-0.283 - 0.247) * 10^7$

$Q_R = -0.53 * 10^7 \text{ Kcal/h}$

VII.2.2.2. La chaleur spécifique des produits et réactifs :

Constituant	Entrée	Sortie	C_p à 45°C	C_p à 225.8 °C	C_p à 270°C
CO	0.0329	0.0203	6.8328	6.9321	6.9286
CO ₂	0.0421	0.0296	7.305	8.185	8.3725
CH ₄	0.1101	0.12	6.76	7.994	8.3057
N ₂	0.0412	0.0434	6.908	6.969	6.9908
H ₂	0.7677	0.7363	6.911	6.917	6.9217
CH ₃ OH	0.005	0.0323	11.6	11.335	15.254
H ₂ O	0.001	0.0177	7.688	7.605	8.0724
Total	1	1	6.93	7.11	7.093

Tableau VII.15. La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas réel.

VII.2.2.3. Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur :

➤ Calcul de chaleur relative de gaz de refroidissement à l'entrée du réacteur à 45°C (la chaleur de gaz de quench) :

$$q_e = D_e * C_{Pe} * 318 \text{ K}$$

D'où D_e : est le débit de gaz de quench qui égale 2098.21 Kmol/h

Et C_{Pe} : la chaleur spécifique du gaz à 318 K

$$\text{Donc : } q_e = D_e * C_{Pe} * 318 = 2098.21 * 6.93 * 318$$

$$q_e = 0.462 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

- **Calcul de chaleur relative de gaz de refroidissement à la sortie du réacteur à 270°C (la chaleur de gaz de quench) :**

$$q_e = D_e * C_{Pe} * 543 \text{ K}$$

D'où D_e : est le débit de gaz de quench qui égale 2098.21 Kmol/h

Et C_{Pe} : la chaleur spécifique du gaz à 543 K

$$\text{Donc : } q_e = D_e * C_{Pe} * 543 = 2098.21 * 7.093 * 543$$

$$q_s = 0.8 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

- **Calcul de chaleur relative à l'alimentation du réacteur à 225.8°C (gaz d'alimentation sans gaz de quench)**

$$Q_E = D_E * C_{PE} * 498.8$$

D'où D_E : le débit de gaz d'alimentation du réacteur à 225.8°C sans gaz de quench.

Et C_{PE} : la chaleur spécifique du gaz à 225.8°C.

Calcule de débit de gaz d'alimentation à 225.8°C (débit d'alimentation sans gaz de quench) D_E :

$$D_E = D_{AL} - D_e = 13482.14 - 2098.21$$

$$D_E = 11383.92 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{Donc } Q_E = D_E * C_{PE} * 498.8 = 11383.92 * 7.11 * 498.8$$

$$Q_E = 4.03 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

- **Calcul de la chaleur relative à l'entrée du réacteur :**

$$Q_{\text{Entrée}} = Q_E + q_e$$

$$\text{Donc : } Q_{\text{Entrée}} = 4.492 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

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

$$Q_S = D_S * C_{PS} * 543$$

D'où D_S : le débit de gaz à la sortie du réacteur sans gaz de refroidissement (gaz de quench).

Et C_{PS} : la chaleur spécifique du gaz à °C.

$$D_S = 12595.7 - 2098.21 = 10497.49 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{Donc : } Q_S = D_S * C_{PS} * 543 = 10497.49 * 7.093 * 543$$

$$Q_S = 4.03 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

VII.2.2.4. Calcul de la chaleur absorbé pendant la réaction ΔQ_{abs} :

On a :

$$Q_E + q_e + Q_R = Q_S + q_s$$

$$Q_E + Q_R = Q_S + (q_s - q_e)$$

$$Q_E + Q_R = Q_S + \Delta Q_{abs}$$

$$\Delta Q_{abs} = Q_E - Q_S + Q_R$$

$$\text{On a } Q_E = Q_S = 4.03 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

$$\text{Donc : } \Delta Q_{abs} = Q_R$$

$$\Delta Q_{abs} = 0.53 * 10^7 \text{ Kcal/h}$$

VII.3. Dimensionnement du réacteur dans le cas réel :

Les données de départ	
Débit volumique de la charge D_{vol} (m ³ /h)	12693.48
Débit massique de la charge D_{mass} (Kg/h)	98958.90
Masse volumique de catalyseur ρ_{cat} (Kg/m ³)	1200 ± 200
Diamètre du grain du catalyseur d_g (mm)	5.2 : 6.2
Diamètre du réacteur d_r (m)	3.9
Volume de catalyseur V_{cat} (m ³)	44
La longueur du réacteur $h_{réc}$ (m)	9.637

VII.3.1. Calcul de la section transversale du réacteur S_t :

$$S_t = \Pi * d_r^2 / 4$$

$S_t = 11.93 \text{ m}^2$

VII.3.2. Calcul de la vitesse spatial VVH :

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

Avec D_{vol} est débit volumique d'alimentation du réacteur dans le cas design.

Calcul de débit volumique D_{vol} :

On a D_{AL} le débit gazeux d'alimentation de réacteur qui est **318469.76 Nm³ /h** dans les conditions normales de **P = 1.01325 bar** et **T = 273 K**.

Dans les conditions réelles de **P = 51 bar**, et **T = 518 K** le **$D_{vol} = 12005.54 \text{ m}^3/\text{h}$**

$$VVH = 12005.54 / 44$$

$VVH = 272.85 \text{ h}^{-1}$

VII.3.3. Calcul le volume du catalyseur dans le cas réel :

D'après la notion de la vitesse spatiale VVH qui est constante, on peut calculer le volume du catalyseur dans cas réel :

$$VVH = D_{vol} / V_{cat} \longrightarrow V_{cat} = D_{vol} / VVH$$

Avec D_{vol} est le débit volumique de l'alimentation dans cas réel $D_{vol} = 12693.48 \text{ m}^3/\text{h}$

$$V_{cat} = 12693.48 / 272.85 = 46.52 \text{ m}^3$$

$V_{cat} = 46.52 \text{ m}^3$

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

$$h_{\text{cat}} = V_{\text{cat}} / S_t$$

$$h_{\text{cat}} = 46.52 / 11.93$$

$$h_{\text{cat}} = 3.89 \text{ m}$$

VII.3.5. Calcul du volume réactionnel V_R :

$$V_R = h_{\text{cat}} * S_t$$

$$V_R = 3.89 * 11.93$$

$$V_R = 46.4 \text{ m}^3$$

VII.3.6. Calcul du volume de réacteur $V_{\text{réc}}$:

Le catalyseur occupe 42% du volume total de réacteur :

$$V_{\text{réc}} = V_{\text{cat}} / 0.42$$

$$V_{\text{réc}} = 46.52/0.42$$

$$V_{\text{réc}} = 110.76 \text{ m}^3$$

VII.3.7. Calcul de la hauteur de réacteur $h_{\text{réc}}$:

$$h_{\text{réc}} = V_{\text{réc}} / S_t$$

$$h_{\text{réc}} = 110.76 / 11.93$$

$$h_{\text{réc}} = 9.284 \text{ m}$$

Les résultats des calculs sont résumé dans le tableau suivant :

Tableau VII.16. Les résultats des calculs de dimensionnement de réacteur.

Les résultats des calculs	
La section transversale du réacteur S_t	11.93 m ²
La vitesse spatial VVH	272.85 h ⁻¹
La hauteur de l'espace remplie par le catalyseur h_{cat}	3.89 m
Le volume réactionnel V_R	46.4 m ³
Le volume de réacteur $V_{\text{réc}}$	110.76 m ³
La hauteur de réacteur $h_{\text{réc}}$	9.284 m

2. Simulation du réacteur de la synthèse du méthanol avant, et après l'injection de CO₂ par logiciel HYSYS :

VII.4. Simulation du réacteur de la synthèse du méthanol avant l'injection de CO₂ par logiciel HYSYS :

VII.4.1. Le choix du modèle de réacteur à lit fixe dans le hysys :

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

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

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

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

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

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

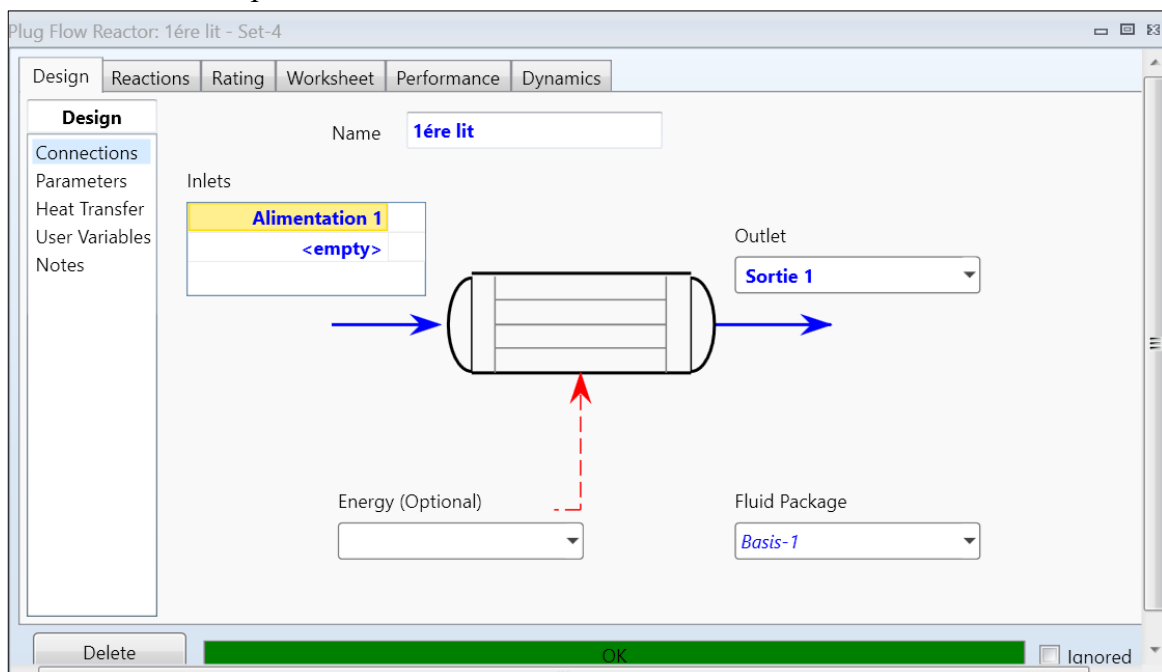


Figure VII.36. Présentation de type de réacteur utilisé dans simulation.

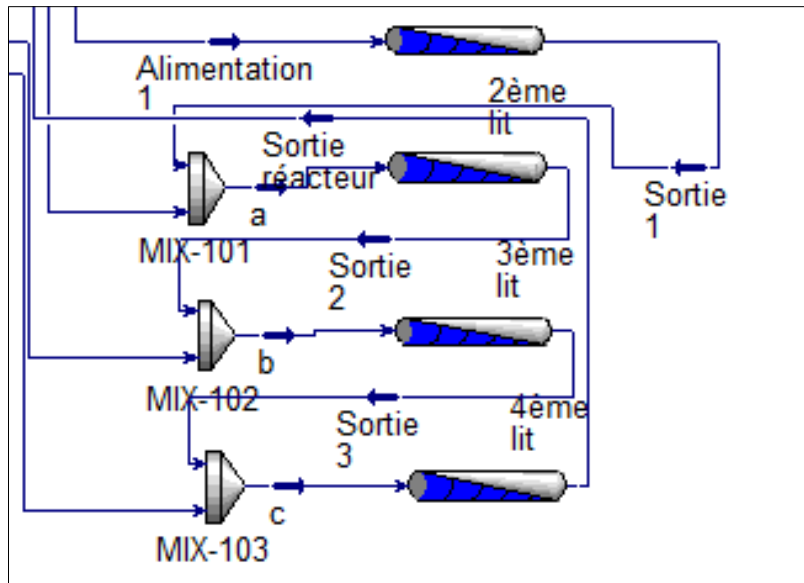


Figure VII.37. Illustre la présentation des quatre lits catalytiques, chacun étant représenté par un petit réacteur à écoulement piston.

VII.4.2. Les réactions chimiques introduites dans Hysys sont :

La simulation HYSYS est faite avec le paquet Peng Robinson fluide.

VII.4.2.1. Première réaction : $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$:

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order
CO	28,011	-1,000	1,00	0,00
Hydrogen	2,016	-2,000	2,00	0,00
Methanol	32,042	1,000	0,00	1,00
Add Comp				

Forward Reaction:

A	1,7111e-005
E	-46100
b	<empty>

Reverse Reaction:

A'	<empty>
E'	<empty>
b'	<empty>

Equation Help:

$$r = k^*(\text{Basis}) - k^*(\text{Basis})$$

$$k = A * \exp \{ -E / RT \} * T ^b$$

Balance Error: 0.00000

Figure VII.38. Présentation de la première réaction dans hysys.

VII.4.2.2. Deuxième réaction : $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$:

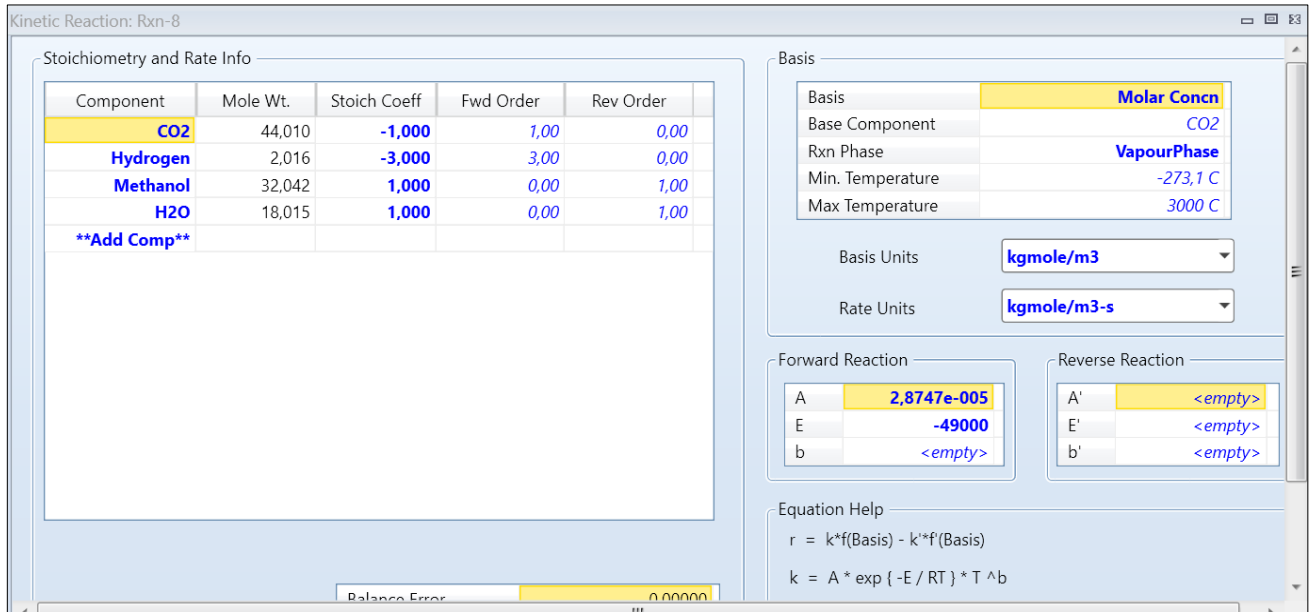


Figure VII.39. Présentation de la deuxième réaction dans Hysys.

Le type des deux réactions, sont des réactions cinétiques. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence des deux réactions sont présenté dans le tableau suivant :

	Première réaction	Deuxième réaction
Facteur de fréquence A	$1.7111 \cdot 10^{-5}$	$2.8747 \cdot 10^{-5}$
Energie d'activation E (j/mol)	-46100	-49000

Tableau VII.17. Présente l'énergie d'activation et le facteur de fréquence pour les deux réactions de la synthèse du méthanol.

La simulation du réacteur de méthanol avant l'injection de CO₂ par HYSYS est montrée sur la figure.

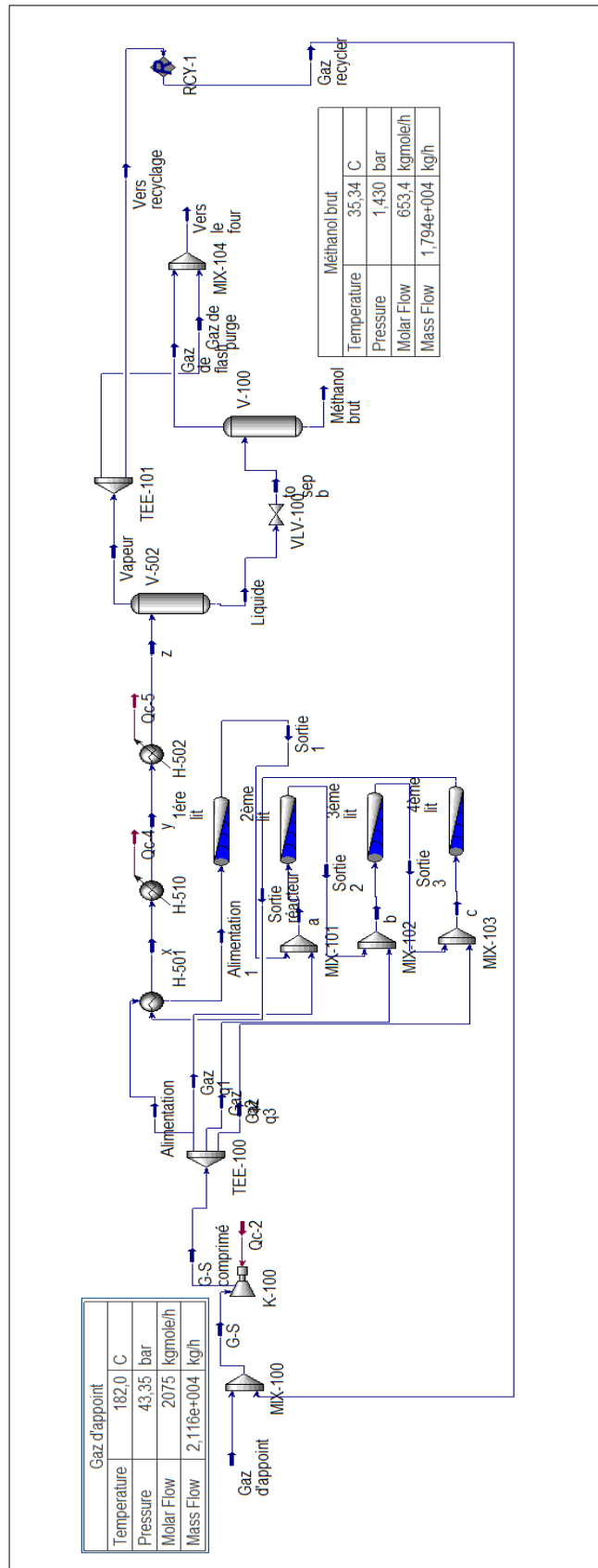


Figure VII.40. Simulation du réacteur de méthanol avant l'injection de CO₂

L'influence de l'injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse du méthanol sur le rendement de production de méthanol-CP1/Z

VII.2.3 Résultats de la simulation :

Material Stream: Méthanol brut				
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet	Stream Name	Méthanol brut	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	35,34	35,34	35,34
Composition	Pressure [bar]	1,430	1,430	1,430
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	653,4	0,0000	653,4
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1,794e+004	0,0000	1,794e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	21,57	0,0000	21,57
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,564e+005	-4,251e+004	-2,564e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	34,93	151,3	34,93
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-1,675e+008	0,0000	-1,675e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	21,48	0,0000	21,48
▸ Emissions	Fluid Package	Basis-1		
	Utility Type			

Figure VII.41. Paramètres du méthanol brut.

Material Stream: Méthanol brut				
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Mass Fractions	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Methane	0,0000	0,2876	0,0000
Properties	Hydrogen	0,0000	0,0796	0,0000
Composition	H2O	0,2139	0,0129	0,2139
Oil & Gas Feed	CO	0,0000	0,0019	0,0000
Petroleum Assay	CO2	0,0000	0,0079	0,0000
K Value	Methanol	0,7860	0,2856	0,7860
User Variables	Nitrogen	0,0000	0,3234	0,0000
Notes	Helium	0,0000	0,0011	0,0000
Cost Parameters	Oxygen	0,0000	0,0000	0,0000
Normalized Yields				
▸ Emissions				

Figure VII.42. Composition massique du méthanol brut.

VII.2.3.1. La quantité de méthanol raffiné est de :

D'après la composition du méthanol brut :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = \% \text{ mol} \times D m = 0,7860 \times 17940 = 14100,84 \text{ kg/h}$$

Discussion des résultats :

La quantité du méthanol calculé par hysys est proche de celle produite réellement, la différence est due au choix du model thermodynamique.

VII.5. Simulation du réacteur de la synthèse du méthanol après l'injection de CO₂ par l'logicielle HYSYS :

On a proposé d'injecter le CO₂ à l'entrée du réacteur à travers l'ancienne station d'injection du CO₂, afin de minimiser les dépenses du projet.

Dans cette partie on a simulé le réacteur pour déterminer la quantité de méthanol produite après l'injection du CO₂.

Injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse de méthanol de CP1Z :

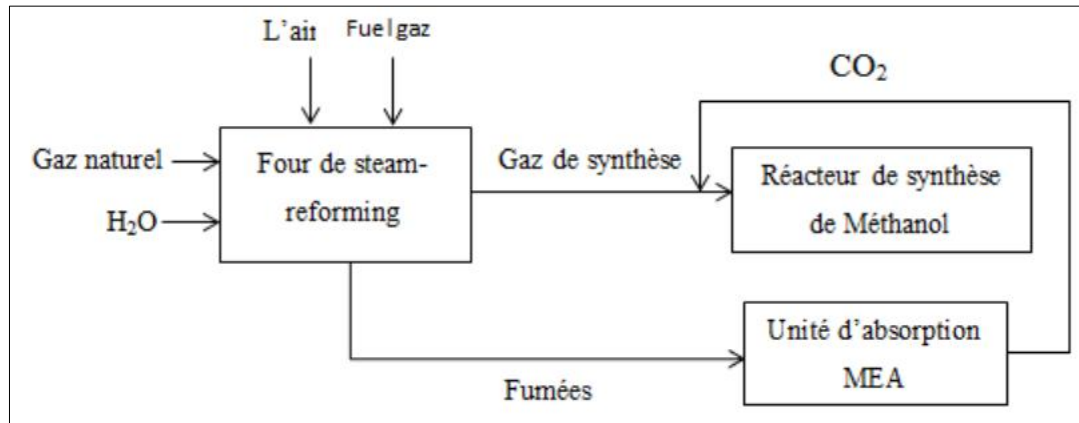


Figure VII.43. Schéma synoptique de l'injection de CO₂ dans le réacteur.

VII.5.1. Les propriétés du CO₂ injecté :

La source de CO₂ injecté provient des fumées du four de reformage, qui produit du gaz de synthèse. Cette source a été évaluée grâce à une étude de captage utilisant le logiciel Hysys, réalisée dans le complexe CP1/Z.

Ensuite, on a utilisé les résultats de CO₂ capté dans mon étude sur l'influence de l'injection de CO₂ sur le rendement.

Material Stream: CO2

Worksheet Attachments Dynamics			
Worksheet	Stream Name	CO2	Vapour Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	230,0	230,0
Composition	Pressure [bar]	47,00	47,00
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	191,0	191,0
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	8203	8203
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	9,910	9,910
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3,799e+005	-3,799e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	162,2	162,2
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-7,256e+007	-7,256e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	9,393	9,393
▸ Emissions	Fluid Package	Basis-1	
	Utility Type		

Figure VII.44. Paramètres du CO2 a injecté

Material Stream: CO2

Worksheet Attachments Dynamics			
Worksheet		Mole Fractions	Vapour Phase
Conditions	Methane	0,0000	0,0000
Properties	Hydrogen	0,0000	0,0000
Composition	H2O	0,0407	0,0407
Oil & Gas Feed	CO	0,0000	0,0000
Petroleum Assay	CO2	0,9591	0,9591
K Value	Methanol	0,0000	0,0000
User Variables	Nitrogen	0,0002	0,0002
Notes	Helium	0,0000	0,0000
Cost Parameters	Oxygen	0,0000	0,0000
Normalized Yields			
▸ Emissions			

Figure VII.45. Composition du CO2 a injecté.

La simulation du réacteur de méthanol après injection de CO₂ par HYSYS est montrée sur la figure.

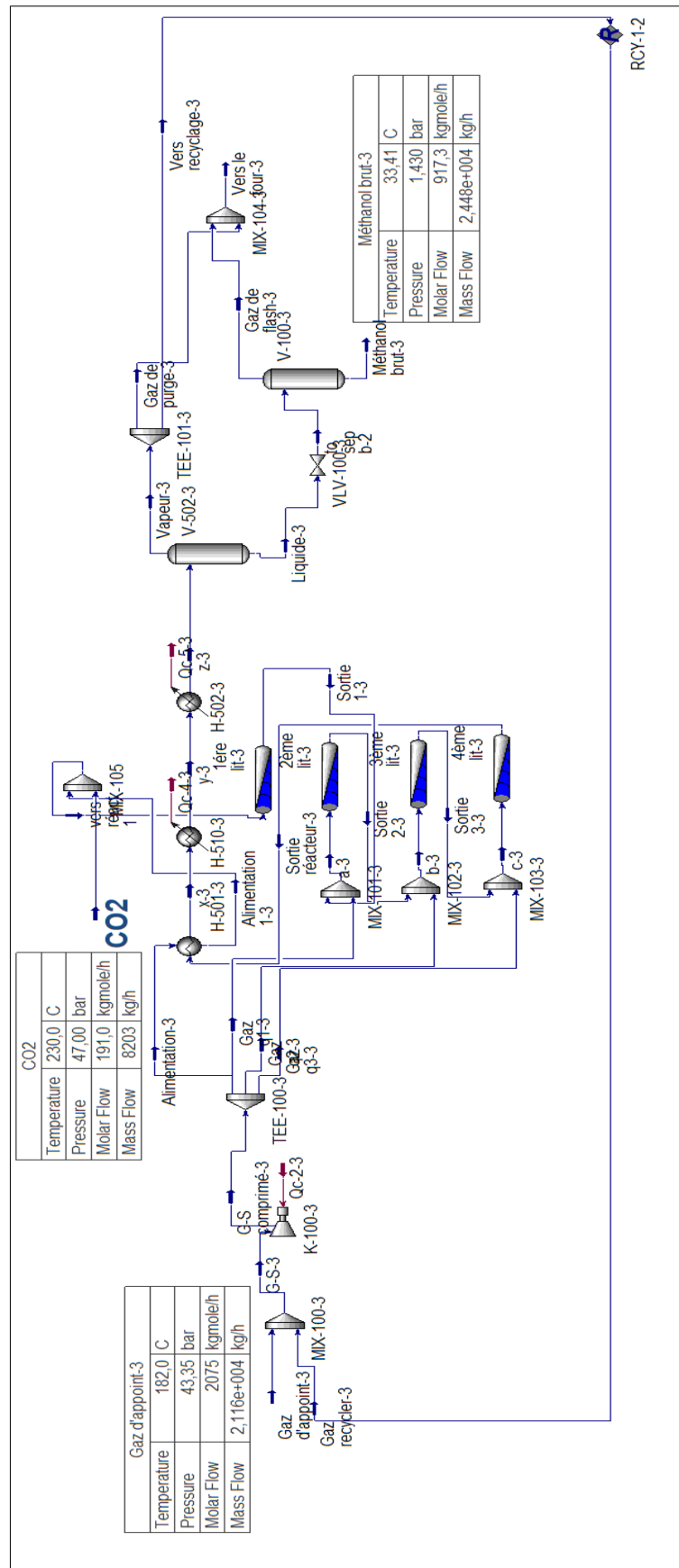


Figure VII.46. Simulation du réacteur de méthanol après injection par HYSYS

VII.5.2. Résultats de la simulation :

Material Stream: Méthanol brut-3				
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet	Stream Name	Méthanol brut-3	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	33,41	33,41	33,41
Composition	Pressure [bar]	1,430	1,430	1,430
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	917,3	0,0000	917,3
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	2,448e+004	0,0000	2,448e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	29,14	0,0000	29,14
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,599e+005	-3,136e+005	-2,599e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	36,85	173,6	36,85
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-2,384e+008	0,0000	-2,384e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	28,94	0,0000	28,94
▸ Emissions	Fluid Package	Basis-1		
	Utility Type			

Figure VII.47. Paramètres du méthanol brut après injection.

Material Stream: Méthanol brut-3				
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Mass Fractions	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions	Methane	0,0000	0,0322	0,0000
Properties	Hydrogen	0,0000	0,0008	0,0000
Composition	H2O	0,2596	0,0047	0,2596
Oil & Gas Feed	CO	0,0000	0,0051	0,0000
Petroleum Assay	CO2	0,0059	0,8302	0,0059
K Value	Methanol	0,7345	0,0759	0,7345
User Variables	Nitrogen	0,0000	0,0509	0,0000
Notes	Helium	0,0000	0,0002	0,0000
Cost Parameters	Oxygen	0,0000	0,0000	0,0000
Normalized Yields				
▸ Emissions				

Figure VII.48. Composition massique du méthanol brut après injection.

VII.5.2.1. La quantité de méthanol raffiné :

D'après la composition du méthanol brut :

$$D_{\text{MeOH raffiné}} = \% \text{ mol} \times D_m = 0,7345 \times 24880 = 18274,36 \text{ kg/h}$$

Discussion des résultats :

La quantité de méthanol calculée par HYSYS après l'injection de CO₂ est supérieure à celle obtenue sans injection.

VII.6. Comparaison des résultats :

	Les valeurs réelles actuelles	Les valeurs de HYSYS actuelle	Les valeurs de HYSYS avec injection CO ₂
Méthanol brut kg/h	17095.48	17940	24880
Méthanol raffiné Kg/h	13078.048	14100.84	18274.36
Méthanol raffiné Tonne/ans	104624.38	112806.72	146194.88

Tableau VII.18. Comparaison des résultats

➤ **Pourcentage d'augmentation de rendement :**

$$\% = \frac{24880 - 17940}{17940} * 100$$

$$\% = 38.68$$

Il est raisonnable d'affirmer que la comparaison des résultats de simulation avec ceux du complexe est acceptable, principalement en raison de la similitude de l'ordre de grandeur de la composition du méthanol brut à la sortie.

En analysant le tableau en dessus, il est observé que l'injection de CO₂ dans le réacteur a amélioré le rendement en méthanol de **38.68%**, entraînant ainsi une augmentation de la capacité de production de méthanol jusqu'à 146194.88 tonnes par ans.

Argumentation :

Selon les résultats obtenus en se basant sur les données réelles par rapport au celle de design, il a été observé une diminution du débit de la charge d'alimentation, avec une augmentation du débit de méthanol brut produit de 15407.196 Kg/h jusqu'à 17095.48 Kg/h, et au même temps une variation des paramètres opératoires.

L'augmentation du rendement en méthanol peut s'expliquer en premier lieu par l'optimisation de la température de réaction (245°C dans le cas design, et 225.8°C dans le cas réel) afin d'obtenir une sélectivité maximale en méthanol et de réduire les réactions secondaires. Comparé aux données théoriques, il est actuellement constaté que le réacteur fonctionne avec une quantité accrue de charge, ce qui entraîne une température relativement élevée en raison de l'exothermicité de la réaction, dépassant l'énergie d'activation nécessaire pour la formation du méthanol.

Actuellement, l'exothermicité de la réaction ne peut pas être absorbée par le système de refroidissement, ce qui favorise les réactions secondaires. Pour remédier à ce phénomène, il est impératif de réduire la charge afin de diminuer les quantités de CO et CO₂ présentes dans le réacteur, car elles contribuent à l'exothermicité qui peut être facilement éliminée par le système de refroidissement. Ceci est confirmé par les résultats des calculs, où en obtenu la chaleur absorbée pendant la réaction dans le cas réel est $0.53 \cdot 10^7$ Kcal/h supérieur à celle de design qui est égale $0.52 \cdot 10^7$ Kcal/h.

À la température actuelle de l'alimentation réelle du réacteur, qui est de 225,8°C, l'énergie d'activation calculée est proche de l'énergie d'activation théorique permettant d'obtenir une sélectivité maximale, ce qui se traduit par une augmentation du rendement en méthanol, confirmée par les résultats pratiques.

En comparant les données de design avec les données réelles, on constate une diminution de la quantité de CO et CO₂ à l'entrée du réacteur, ce qui réduit les produits secondaires. De plus, un temps de séjour légèrement inférieur à celui prévu par le design permet de minimiser les réactions secondaires.

Il est important de rappeler que l'injection d'un débit de 191 Kmol/h de CO₂, permet d'augmenter le rendement en méthanol de 17095.48 Kg/h jusqu'à un débit massique de 24880 Kg/h, une augmentation de 38.68%, et de minimiser les paramètres opératoires du procédé dans le but d'utiliser une quantité d'énergie minimale.

Conclusion :

L'objectif fondamental de toute société industrielle, y compris dans l'industrie pétrolière, est de contrôler et de gérer les dépenses énergétiques, tout en améliorant les rendements de production et d'exploitation. Depuis sa création et l'installation de ses unités de raffinage et de pétrochimie, Sonatrach s'est fortement engagée à maîtriser et à optimiser ces dépenses, tout en maximisant les rendements de production, notamment au cours des dernières années.

Dans ce contexte, l'étude va concentrer sur la production de méthanol au sein de section 500 de l'unité méthanol du complexe pétrochimique d'Arzew CP1/Z.

Dans cette étude de l'influence de l'injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse du méthanol sur le rendement de la production, on a réalisé une vérification complète de l'unité de production du méthanol en effectuant un bilan matière et énergétique, ainsi qu'un dimensionnement du réacteur. Cette démarche permet de comparer les résultats obtenus dans le cas réel avec ceux du design.

En effectuant le bilan matière et énergétique, on a quantifié les flux entrants et sortants de l'unité de production du méthanol, ainsi que les transferts d'énergie associés. Cette analyse donne une vision claire de la consommation de matières premières, des pertes énergétiques et du rendement global du processus de production.

En parallèle, on a utilisé un logiciel de simulation (Hysys) pour modéliser l'unité de production du méthanol avant l'injection de CO₂. Cette simulation permet de comparer les résultats obtenus par le calcul avec ceux de la simulation, les résultats obtenus ont démontré une bonne corrélation entre les deux méthodes, renforçant ainsi la robustesse de mon étude.

Ensuite, on a procédé à une simulation de l'unité après l'injection de CO₂ afin de comprendre l'influence de ce gaz sur le rendement de la production de méthanol. Les résultats ont révélé une amélioration significative du rendement de production grâce à l'injection de CO₂, confirmant ainsi l'hypothèse de départ.

En conclusion, cette étude a démontré que l'injection de CO₂ dans le réacteur de synthèse du méthanol a un impact positif sur le rendement de la production. Les résultats obtenus par le bilan matière, énergétique, le dimensionnement du réacteur et les simulations ont tous convergé vers la même conclusion.

Cette recherche ouvre de nouvelles perspectives pour l'optimisation des procédés de production du méthanol en utilisant le CO₂ comme réactif, contribuant ainsi à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à une utilisation plus durable des ressources.

La recommandation proposée pour le complexe CP1/Z est de procéder à la rénovation de la station d'injection de CO₂ qui est actuellement présente sur site.

De plus, on suggère d'effectuer une évaluation économique de cet investissement afin de mesurer son impact financier.

Bibliographie :

1. Methanol Economics Handbook. *S&P Global Commodity Insights*. [En ligne]
2. JO“ RG OTT, Lurgi GmbH, VERONIKA GRONEMANN, Lurgi GmbH. Methanol," in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012, Vol. 27, Page 2.
3. Martin Bertau, Heribert Offermanns, Ludolf Plass , Friedrich Schmidt,Hans-Jürgen Wernicke. *Methanol The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. 2014. 10.1007/978-3-642-39709-7.
4. Kung, Harold H. *Methanol Production and Use Chemical Industries*. 1994.
5. World Health Organization, Geneva. *METHANOL HEALTH AND SAFETY GUIDE*. 1997.
6. Dalena, Angelo Basile and Francesco. *Methanol Science and Engineering*. 2018.
7. *Methanol Production and Applications*. Francesco Dalena, Alessandro Senatore, Alessia Marino, Amalia Gordano, Marco Basile, Angelo Basile. s.l. : University of Calabria, Rende, Italy, Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), Rende, Italy.
8. U.S. Energy Information Administration. *Annual Energy Outlook with projections to 2035*. 2012.
9. *BP Statistical Review of World Energy* . 2013.
10. *Gasification*. Christopher Higman, Maarten Van der Burgt. 2008.
11. *Gewinnung von Methanol aus Biomasse*. Dr. Andreas Bandi, Dr. Michael Specht. s.l. : Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, (Centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène Bade-Wurtemberg), 2004.
12. (auth.), Professor em. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. phil. habil. Dr. hc. Friedrich Asinger. *Methanol — Chemie- und Energierohstoff*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, , 1986.
13. Messen, Steuern, Regeln, bei der Biogaserzeugung. *Gülzower Fachgespräche*. 2008.
14. George A. Olah, Alain Goeppert, and G. K. Surya Prakash. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. 2009.
15. *Natural gas to synthesis gas, Catalysts and catalytic processes*. Economide, Michael. J. s.l. : University of Houston, Department of Chemical and Biomolecular Engineering,, 2011.
16. ARAB, Sofiane. THÈSE DE DOCTORAT de l'Université de Lorraine. *Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂*. 2014.
17. *Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes*. K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær*, C.V. Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G. Thomsen. 2011.
18. *Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes* . Haldor Topwe A/S, Nymallevej 55, DK-2800 Lyngby, Denmark. 1994.

19. *Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook*. D.J. Wilhelm), D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson. 2001 : s.n.
20. Meyers, Robert A. *HANDBOOK OF PETROCHEMICALS PRODUCTION PROCESSES*. s.l. : McGraw-Hill Education, 2019.
21. *Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO₂ and H₂*. Jingang Wua, *, Shengcheng Luoa, Jamil Toyira, Masahiro Saitob, Masasmi Takeuchic, Taiki Watanabe. 1998.
22. *Le méthanol, Réalités et perspective*. R.Dumont, J.C.Guibet, J.Y.Portas. 1987.
23. *The influence of precursor structure and composition on the activity of copper / zinc oxide catalysts for methanol synthesis*. Richard W. Joyner, Frank King , Martin A. Thomas , Glyn Roberts. 2001.
24. *A high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties* . Yulong Zhang, Qi Sun , Jingfa Deng *, Dong Wu , Songying Chen. 1996.
25. *Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper*. Jun Yoshihara, S. C. Parker, Adam Schafer & Charles T. Campbell.
26. *Copper-Zinc Oxide Catalysts Activity in Relation to Precursor Structure and Morphology*. David Waller, Diane Stirling and Frank S. Stone. 1989.
27. Carlisle place London SW1P 1JA England. Manuel d'exploitation pour l'unité de méthanol de 300/340 Tonne/jour. Volume 1, Partie A. .
28. Activité RPC-Division Pétrochimie. Acquisition de catalyseur. Manuelle d'exploitation.
29. *Deactivation of methanol synthesis catalysts - a review*. Kung, Harold H. 1992.
30. DAVID A BELL, BRIAN F TOWLER, MAOHONG FAN. *COAL GASIFICATION AND ITS APPLICATIONS*. 2011.
31. *Development of a new low-temperature methanol synthesis process*. P. Reubroycharoen, T. Vitidsant , Y. Yoneyama , N. Tsubaki. 2004.
32. *R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO₂ and H₂*. Saito, Masahiro. 1998.
33. *Producing methanol from CO₂*. H Göhna, P Koenig - CHEMTECH. 1994.
34. *The global carbon budget 1959–2011*. C. Le Quer, R. J. Andres, T. Boden, T. Conway, R. A. Houghton, J. I. House, G. Marland. 2013.
35. *Membrane technologies for CO₂ separation*. A. Brunetti F. Scuraa, G. Barbieri, E. Drioli. 2010.
36. AMANN, Jean-Marc. Etude de procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques. 2007 : s.n.
37. *A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption* . Cheng-Hsiu Yu, Chih-Hung Huang, Chung-Sung Tan. 2012.

Les annexe :

Annexe I : Composition de gaz de purge



COMPLEXE CP1Z
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE



SHIMADZU
LabSolutions

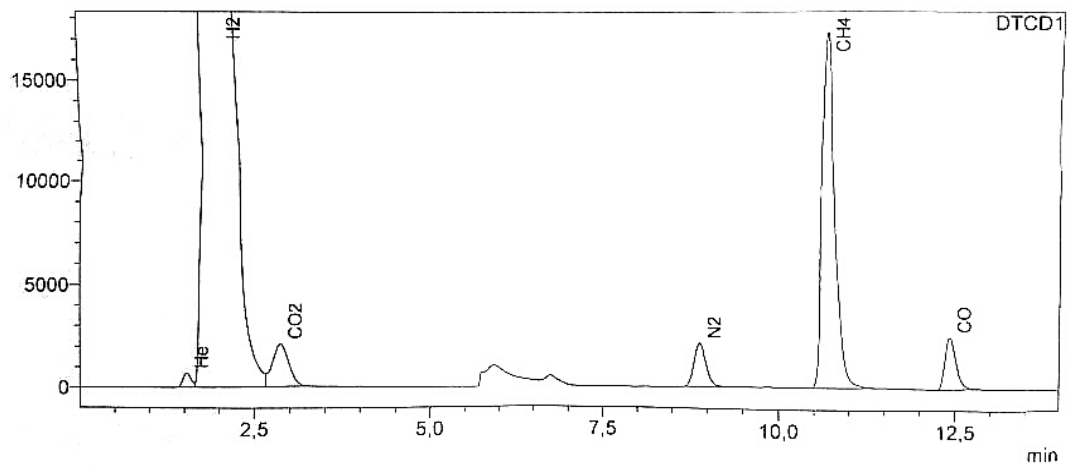
RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : PURGE
 Data Filename : PURGE-CH1-02072019-09H27.gcd
 Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
 Date Acquired : 02/07/2019 09:27:38
 Date Processed : 02/07/2019 09:43:39
 Acquired by : OPERATEUR
 Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>

uV



DTCD1

Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,533	5511	0,115	0,117	%
2	H2	2,023	5491951	73,684	74,900	%
3	CO2	2,863	33025	4,974	5,057	%
4	N2	8,891	24092	3,893	3,958	%
5	CH4	10,715	213991	11,518	11,708	%
6	CO	12,430	27174	4,192	4,261	%
Total			5795743			

Annexe II : Composition du gaz d'appoint



COMPLEXE CPIZ
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

LABORATOIRE DE
GAS

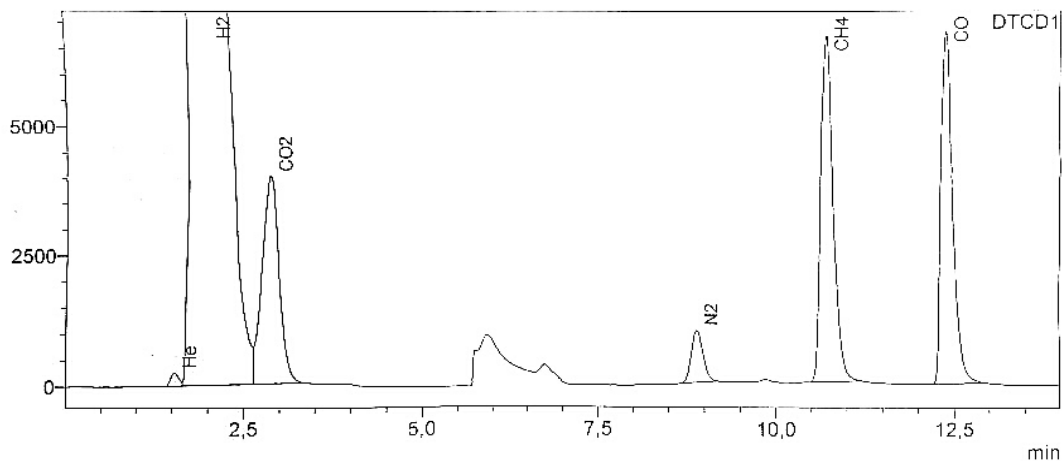
RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : K401
Data Filename : K401-CH1-02072019-07H51.gcd
Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
Date Acquired : 02/07/2019 07:52:36
Date Processed : 02/07/2019 08:07:10
Acquired by : OPERATEUR
Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>

uV



DTCD1 Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,534	1995	0,042	0,042	%
2	H2	2,020	5326842	71,469	71,992	%
3	CO2	2,849	65021	9,794	9,866	%
4	N2	8,905	11111	1,796	1,809	%
5	CH4	10,748	80022	4,307	4,339	%
6	CO	12,412	76921	11,867	11,953	%
Total			5561912			

Annexe III : Composition du gaz d'alimentation du réacteur



COMPLEXE CPIZ
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

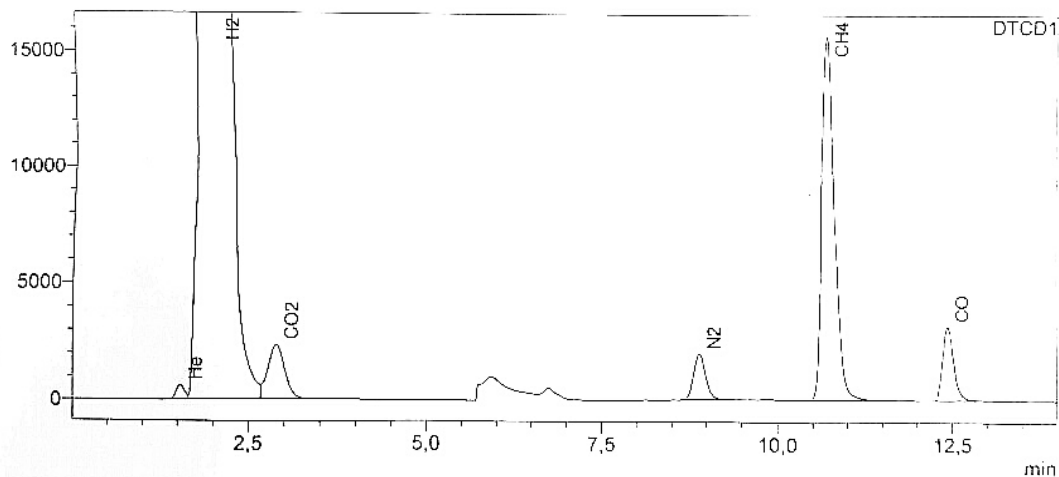
RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : K402
Data Filename : K402-CH1-02072019-09H01.gcd
Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
Date Acquired : 02/07/2019 09:02:06
Date Processed : 02/07/2019 09:20:13
Acquired by : OPERATEUR
Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>

uV



DTCD1

Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,533	4976	0,104	0,105	%
2	H2	2,022	5463550	73,303	74,415	%
3	CO2	2,875	37451	5,641	5,727	%
4	N2	8,895	22506	3,637	3,692	%
5	CH4	10,721	193898	10,437	10,595	%
6	CO	12,427	34904	5,385	5,466	%
Total			5757285			

Annexe IV: Composition du gaz de flash



COMPLEXE CPIZ
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

Lab Solutions

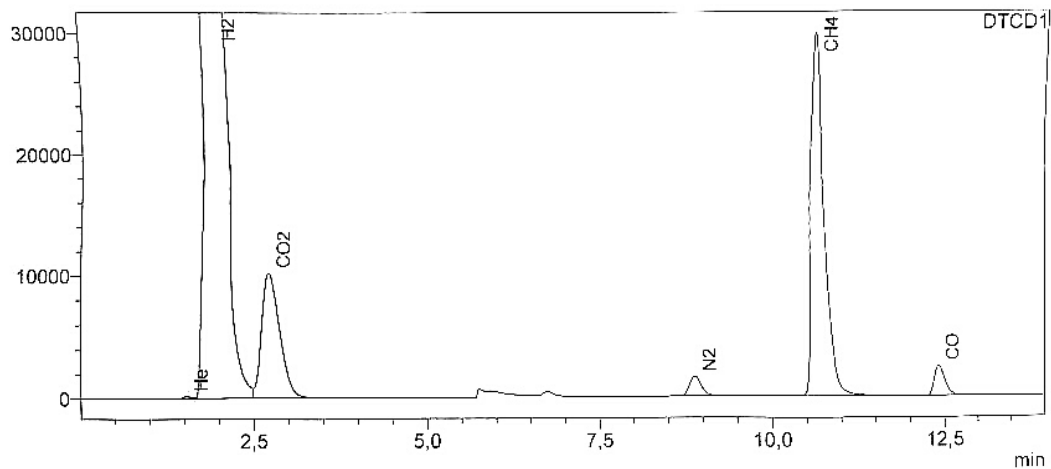
RAPPORT D'ANALYSE GAZ

<Sample Information>

Sample Name : FLAH
Data Filename : FLASH-CH1-01072019-09H56.gcd
Method Filename : NGA GC-2 method GP1.gcm
Date Acquired : 02/07/2019 09:53:05
Date Processed : 02/07/2019 10:07:41
Acquired by : OPERATEUR
Processed by : OPERATEUR

<Chromatogram>

uV



DTCD1

Peak#	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Norm. Conc.	Unit
1	He	1,529	1313	0,027	0,028	%
2	H2	1,961	3202364	42,965	43,859	%
3	CO2	2,695	180641	27,210	27,776	%
4	N2	8,891	18326	2,962	3,023	%
5	CH4	10,679	384848	20,714	21,145	%
6	CO	12,427	26471	4,084	4,169	%
Total			3813963			

Annexe V : Chaleur spécifique de H₂

Таблица П.12. Термодинамические функции простых веществ

T, К	Графит С, тв.		Водород Н ₂ , ид. г.		Бром Вг ₂ , ж.		Хлор Cl ₂ , ид. г.		Фтор F ₂ , ид. г.	
	C _p	S°	C _p	S°	C _p	S°	C _p	S°	C _p	S°
300	8,72	5,75	28,85	130,76	75,63	152,70	33,97	223,17	31,37	202,89
400	11,93	8,71	29,18	139,12	36,71	256,07	35,30	233,15	30,05	121,16
500	14,63	11,66	29,26	145,64	37,06	264,31	36,08	241,11	34,34	219,68
600	16,86	14,54	29,32	150,98	37,27	271,84	36,57	247,74	35,27	226,03
700	18,54	17,27	29,43	155,51	37,42	276,84	36,91	253,40	35,94	231,52
800	19,87	19,83	29,61	159,44	37,53	281,85	37,14	258,35	36,45	236,35
900	20,84	22,23	29,87	162,95	37,62	286,27	37,33	262,74	36,85	240,67
1000	21,50	24,46	30,20	166,12	37,70	290,24	37,47	266,67	37,17	244,57

Annexe VI : Chaleur spécifique de CH₄

Таблица П.14. Термодинамические функции индивидуальных углеводородов

T, К	C _p , Дж/(моль·К)	S°, Дж/(моль·К)	ΔH° об., кДж/моль	ΔG° об., кДж/моль	lg K _p об.
Парафиновые углеводороды					
Метан CH ₄					
300	35,77	186,52	-74,89	-50,67	8,823
400	40,63	197,44	-77,95	-42,13	5,502
500	46,53	207,15	-80,75	-32,84	3,432
600	52,51	216,15	-83,26	-23,05	2,005
700	58,20	224,68	-85,35	-12,80	0,957
800	63,51	232,80	-87,11	-2,34	0,154
900	68,37	240,58	-88,49	8,33	-0,484
1000	72,80	248,03	-89,54	19,16	-1,001

Annexe VII : Chaleur spécifique de N₂

T, K	Иод I ₂ , тв.		Азот N ₂ , ид. г.		Кислород O ₂ , ид. г.		Сера S ромб, тв.	
	C ^o _p	S ^o	C ^o _p	S ^o	C ^o _p	S ^o	C ^o _p	S ^o
300	54,51	116,48	29,12	191,66	29,37	205,22	22,64	32,07
400	80,67	174,06	29,25	200,07	30,10	213,77	32,36	44,66
500	37,44	279,81	29,58	206,63	31,08	220,59	37,99	53,42
600	37,57	286,65	30,11	212,07	32,09	226,35	34,31	59,97
700	37,68	292,45	30,76	216,75	32,99	231,36	32,63	65,27
800	37,76	297,49	31,43	220,90	33,74	235,83	18,28	131,22
900	37,84	301,94	32,09	224,65	34,36	239,83	18,39	133,38
1000	37,91	305,93	32,70	228,06	34,87	243,48	18,48	135,33

397

Annexe VIII : Chaleur spécifique de CH₃OH

Таблица П.15. Термодинамические функции кислородсодержащих производных углеводов [в состоянии идеального газа, единицы измерения C^o_p и S^o — Дж/(моль·К), ΔH^o_{об} — кДж/моль, K^o_p — безразмерная величина]

Вещество		Температура, К			
		300	500	700	1000
С п и р т ы					
Метанол (метилвый) CH ₄ O	C ^o _p	44,02	59,50	73,72	89,45
	S ^o	239,99	266,02	288,36	317,48
	ΔH ^o _{об}	-201,25	-207,94	-212,88	-217,28
	lg K ^o _{p об}	28,252	14,032	7,756	2,941
Этанол (этиловый) C ₂ H ₆ O	C ^o _p	65,73	95,27	117,95	141,54
	S ^o	283,01	323,67	359,53	405,85
	ΔH ^o _{об}	-234,89	-243,97	-250,04	-254,93
	lg K ^o _{p об}	29,231	12,590	5,222	-0,433

442

Annexe IX : Chaleur spécifique de CO₂

T, K	C_p° , Дж/(моль·К)	S° , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ_{об}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{об}$, кДж/моль	$\lg K_p_{об}$
Диоксид углерода CO ₂					
300	37,19	213,93	-393,50	-394,38	68,666
400	41,30	225,47	-393,59	-394,68	51,535
500	44,60	234,81	-393,67	-394,93	41,255
600	47,32	243,17	-393,80	-395,18	34,400
700	49,54	250,62	-394,01	-395,39	29,503
800	51,42	257,36	-394,22	-395,55	25,826
900	52,97	263,51	-394,42	-395,72	22,966
1000	54,27	269,16	-394,63	-395,85	29,676

Annexe X : Chaleur spécifique de CO

Моноксид углерода CO					
300	29,16	198,11	-110,54	-137,44	23,931
400	29,33	206,52	-110,12	-146,48	19,128
500	29,79	213,09	-110,04	-155,60	16,254
600	30,46	218,57	-110,16	-164,68	14,337
700	31,17	223,34	-110,50	-173,76	12,966
800	31,88	227,57	-110,96	-182,76	11,933
900	32,59	231,33	-111,46	-191,71	11,126
1000	33,18	234,81	-112,00	-200,62	10,478

400

Annexe XI : Chaleur spécifique de H₂O

Вода H ₂ O					
300	33,60	188,95	-241,83	-228,55	39,788
400	34,27	198,70	-242,84	-223,93	29,241
500	35,23	206,48	-243,84	-219,07	22,887
600	36,32	212,96	-244,76	-214,05	18,634
700	37,45	218,65	-245,64	-208,86	15,585
800	38,70	223,76	-246,48	-203,55	13,290
900	39,96	228,36	-247,19	-198,15	11,499
1000	41,21	232,67	-247,86	-192,63	10,062