



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

جامعة وهران 2 محمد بن أحمد  
Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed  
-----  
معهد الصيانة و الأمن الصناعي  
Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle

**Département de Sécurité Industrielle et Environnement**

## MÉMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master

**Filière :** Industries Pétrochimiques

**Spécialité :** Pétrochimie

### Thème

**ETUDE PARAMETRIQUE D'UN REACTEUR DANS  
L'UNITE DE PREPARATION DU METHANOL A  
PARTIR DU GAZ DE SYNTHESE**

Présenté et soutenu publiquement par :

Nom : NAOUS                      Prénom : Mohamed

Nom : MOUISSI                    Prénom : Mohamed

Devant le jury composé de :

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
HEBBAR CHAFIKA	M.C (A)	IMSI	<b>Président</b>
BELOUFA KHADIDJA	M.A (A)	IMSI	<b>Encadreur</b>
TALBI ZAHERA	M.A (A)	IMSI	<b>Examinateur</b>

**Juin 2018**

# *Dédicace*

*Au terme de ce très modeste travail, je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont soutenu durant toute la période de ma formation.*

*Je dédie ce mémoire à mes très chers parents exemplaires pour leurs amours, soutiens, et encouragements, et qui ont été patients et compréhensifs et affectueux, en espérant les rendre fières. À mon cher frère FILALI. Sans oublier mes grands parents, mes oncles et à tous mes amis.*

# REMERCIEMENT

JE REMERCIE TOUT D'ABORD ALLAH LE TOUT  
PUISSANT QUI NOUS ÉCLAIRE LE BON CHEMIN  
PAPA ET MAMAN.

JE TIENS À EXPRIMER MES VIFS REMERCIEMENTS  
À TOUS MES ENSEIGNANTS DE L'IMSI ORAN.

JE VOUDRAIS AUSSI EXPRIMER MES VIFS  
REMERCIEMENTS À TOUS LES AMIS DU IMSI  
D'ORAN, IAP.A,  
IAP.S, IAP.B, RA1/Z, CP1Z, GN3/Z, RA1/T, SORFERT,  
FERTIAL.

UN GRAND MERCIÉ POUR TOUTE PERSONNE QUI  
M'A AIDÉ DE PRÈS OU DE LOIN PENDANT MA  
ÉTUDE.

*NAOUS MOUISSI*

---

## SOMMAIRE

---

DIDICACE / REMERCIMENT

SOMMAIRE

NOMENCLATURE

LISTE DES TABLEAU

LISTE DES FIGURE

INTRODUCTION.....01

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES REACTEURS

I.1 Introduction.....02

I.2 Définition des réacteurs chimiques.....02

I.3 Types de réacteurs.....02

I.3.1 Réacteurs monophasique.....02

I.3.1.1 Réacteurs discontinus.....02

I.3.1.2 Les réacteurs continus.....03

I.3.1.3 Réacteurs parfaitement agités.....04

I.3.1.4 Réacteurs tubulaires.....04

I.3.1.5 Comparaison des divers types de réacteurs.....05

I.3.1.5.1 Phase réactionnelle.....05

I.3.1.5.2 Capacité de production.....06

I.3.1.5.3 Temps de séjour.....06

I.3.1.5.4 Conversion et sélectivité.....06

I.3.1.5.5 Problèmes thermiques.....06

I.3.2 Réacteurs à deux phases.....06

I.3.2.1 Réacteurs à deux phases fluides.....07

I.3.2.2 Réacteurs catalytiques.....07

I.3.2.2.1 Réacteurs à lit fixe.....07

I.3.2.2.2 Réacteurs à lit mobile.....08

I.3.2.2.3 Réacteurs à lit fluidisé.....08

I.3.3 Réacteurs spéciaux.....08

I.3.3.1 Réacteurs thermiques.....08

I.3.3.2 Réacteurs électrochimiques.....09

I.3.3.3 Réacteurs à couche mince.....10

I.3.4 Choix d'un réacteur.....13

I.4 Classification des réacteurs.....13

---

## SOMMAIRE

---

I.4.1 Selon la nature des phases en présence.....	13
I.4.1.1 Systèmes monophasiques.....	13
I.4.1.2 Systèmes poly phasiques (ou hétérogènes) .....	14
I.4.2. Selon le mode de fonctionnement.....	14
I.4.2.1 En discontinu.....	14
I.4.2.2 En continu.....	14
I.4.3 Selon le degré de mélange des substances en réaction.....	15
I.4.3.1 Écoulement de type piston.....	16
I.4.3.2 Ecoulement à travers un réacteur parfaitement mélangé.....	16
I.4.3.3 Ecoulement à travers un réacteur étagé.....	16
I.4.4 Selon la mise en contact des phases.....	16
I.5 Calcul des réacteurs.....	17
I.5.1 Volume.....	17
I.5.2 Echange thermique.....	18
I.5.3 Temps de séjour.....	19
I.6 Contrôle, régulation et sécurité.....	19
CHAPITRE II : METHANOL DE GAZ DE SYNTHÈSE	
II.1 Généralités sur le méthanol.....	21
II.1.1 Introduction.....	21
II.1.2 Le Méthanol.....	21
II.1.2.1 Définition du méthanol.....	21
II.1.2.2 Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol.....	22
II.1.2.3 Autres propriétés chimiques .....	23
II.1.3 Etapes de production de méthanol.....	24
II.1.3.1 Prétraitement de la charge.....	25
II.1.3.2 Production gaz de synthèse.....	25
II.1.3.2.1 propriétés.....	25
II.1.3.2.2 Obtention.....	25
II.1.3.3 Synthèse du méthanol.....	26
II.1.3.4 Purification de méthanol.....	26
II.1.3.5 Réactions secondaires.....	26
II.1.4 Industrie et la production du méthanol dans le monde.....	26
II.1.4.1 La capacité de productions.....	27
II.1.4.2 Commerce international.....	27

---

## SOMMAIRE

---

II.1.5 Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol.....	28
II.1.5.1 Applications chimiques et énergétiques.....	28
II.1.5.2 Méthanol comme matière première.....	31
II.1.5.3 Autres utilisations du méthanol.....	31
II.1.6 Transport et distribution.....	32
II.1.7 Stockage et manutention.....	32
II.1.8 Prévention de la contamination.....	32
II.1.9 Matériaux de construction.....	32
II.2 Procédés de synthèse du méthanol.....	32
II.2.1 Procédé à haute pression.....	32
II.2.2 Procédé à basse pression.....	33
II.2.2.1 Procédé I.C.I.....	33
II.2.2.2 Procédé Lurgi.....	34
II.2.2.3 Procédé MGC.....	35
II.2.2.4 Procédé Ammonia- Casale.....	36
II.2.2.5 Procédé Haldor-Topsoe.....	36
II.2.2.6 Procédé de synthèse en phase liquide.....	37
II.2.3 Sources d'obtention du gaz de synthèse.....	38
II.3 Cinétique de la synthèse de méthanol.....	38
II.3.1 Introduction.....	38
II.3.2 Cinétique de la synthèse du méthanol.....	38
II.3.3 Les différents modèles cinétiques.....	38
II.3.3.1 Cinétique de Leonov et al. (1973) .....	38
II.3.3.2 Cinétique de Klier et al. (1982) .....	39
II.3.3.3 Cinétique de Villa et al. (1985) .....	39
II.3.3.4 Cinétique de Graaf et al. (1988) .....	39
II.3.3.5 Cinétique de McNeil et al. (1989) .....	40
II.3.3.6 Cinétique de skrzypek et al. (1991) .....	41
II.3.3.7 Cinétique de Coteron and Hayhurst (1994) .....	41
II.3.3.8 Cinétique de Vanden Bussche et Froment (1996) .....	42
II.3.3.9 Cinétique de Setne et Levec (2001) .....	42
II.3.3.10 Cinétique de Lim et al. (2009) .....	43
II.4 Thermodynamique de la synthèse du méthanol.....	44
II.4.1 Les aspects thermodynamique de la synthèse du méthanol.....	44

---

## SOMMAIRE

---

II.4.2 Influence de la température et la pression sur le rendement $\eta$ du méthanol: $\gamma$ .....	44
II.4.3 Méthodologie de calcul thermodynamique.....	45
CHAPITRE III : CATALYSEURS DU GAZ DE SYNTHÈSE	
III.1 Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol.....	46
III.1.1 Introduction.....	46
III.1.2 Choix d'un catalyseur approprié.....	47
III.1.3 Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol.....	47
III.1.3.1 Catalyseurs employés à haute pression.....	47
III.1.3.2 Catalyseurs employés à basse pression.....	47
III.1.3.3 Catalyseurs à base de Zirconium.....	48
III.1.3.4 Catalyseurs à base de Pd.....	49
III.1.3.5 D'autres catalyseurs.....	49
III.1.4 Le catalyseur de la synthèse du méthanol (CP1Z ARZEW) .....	50
III.1.4.1 Propriétés chimique.....	50
III.1.4.2 Description générale.....	50
III.1.5 Désactivation du catalyseur.....	50
III.1.5.1 Les causes de la désactivation d'un catalyseur.....	51
III.1.5.1.1 Effet de la température.....	51
III.1.5.1.2 Effets de la réaction du gaz de synthèse.....	52
PARTIE PRATIQUE	
CHAPITRE IV : CALCUL DU REACTEUR DE SYNTHÈSE DU METHANOL	
IV.1 Description du procédé de synthèse du méthanol au niveau du CP1Z.....	53
IV.1.1 Introduction.....	53
IV.1.2 Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné.....	53
IV.1.2.1 Section 100 : détente et distribution du gaz naturel.....	53
IV.1.2.2 Section 200 : Four de reforming.....	54
IV.1.2.3 Section 300 : Refroidissement et récupération des condensats (l'eau) .....	56
IV.1.2.4 Section 400 : Compression du gaz de synthèse.....	57
IV.1.2.5 Section 500 : « Synthèse du méthanol » .....	57
IV.1.2.6 Section 600 « Distillation du méthanol brut » .....	58
IV.1.2.7 Section 700 « Système de vapeur » .....	60
IV.2 Les calculs des réacteur V501 au niveau du complexe pétrochimie CP1Z.....	61
IV.2.1 Le but de travail.....	61
IV.2.2 Bilan matière.....	61

---

## SOMMAIRE

---

IV.2.2.1 Introduction.....	61
IV.2.3 Cas design.....	62
IV.2.3.1 Bilan matière dans le cas design.....	62
IV.2.3.2 Calcul du débit de méthanol brut et raffinaït.....	62
IV.2.3.3 Capacité de la production par jour de MeOH.....	63
IV.2.3.4 Calcul de la composition à l'équilibre.....	63
IV.2.4 Cas réel.....	64
IV.2.4.1 Bilan matière dans le cas réel.....	64
IV.2.4.2 Calcul débit de méthanol brut et raffinaït .....	66
IV.2.4.3 Calcul la capacité de production .....	66
IV.2.4.4 Calcul la composition a l'équilibre .....	66
IV.2.4.5 Temps de séjour.....	68
IV.2.4.6 Activité de catalyseur .....	68
IV.3 Bilan énergétique .....	68
IV.3.1 Cas design .....	68
IV.3.1.1 La chaleur de réaction $Q_R$ .....	68
IV.3.1.3 la chaleur spécifique des produits et réactifs .....	69
IV.3.1.4 Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur.....	69
IV.3.1.2 Calcul de la chaleur sensible .....	69
IV.3.2 Cas réel.....	70
IV.3.2.1 La chaleur de réaction $Q_R$ .....	70
IV.3.2.3 la chaleur spécifique des produits et réactifs .....	70
IV.3.2.4 Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur.....	70
IV.3.2.2 Calcul de la chaleur sensible .....	72
IV.4 Dimensionnement du réacteur.....	72
IV.4.1 Calcul de la vitesse linéaire admissible.....	72
IV.4.2 Calcul de la section transversale du réacteur $St$ .....	72
IV.4.3 Calcul de la vitesse spatial $V_{VH}$ .....	72
IV.4.4 Calcul la hauteur de l'espace remplie par le catalyseur.....	72
IV.4.5 La hauteur du réacteur.....	72
IV.4.6 Calcul du volume réactionnel $V_R$ .....	72
CONCLUSION.....	73

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

---

**NOMENCLATURE**

$a_1$  coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de la nature du mélange réactionnel;

$B_i$  : composition à l'équilibre.

$C_p$  la capacité de production annuelle de l'appareil ;

$D$ : Débit du fluide.

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

$D_i$  : débit de chaque constituant à l'équilibre.

$D_T$  : débit total.

$F$ : facteur spécifique du débitmètre.

$F_i$ : Facteur de correction d'abaque.

$FR$ : Enregistreur du débit.

$G$  : Débit volumique ( $m^3/sec$ ).

$H_{cat}$  Calcul la hauteur de l'espace remplie par le catalyseur

$H_{réac}$  La hauteur du réacteur

$V_R$  Calcul du volume réactionnel

$I$  : constante d'intégration (mole).

$I$ : Indication lue en salle de contrôle.

$m_{cat}$ : masse du catalyseur en kg.

$M_d$ : Masse molaire du gaz dans le cas design.

$M_i$  = masse molaire du constituant  $i$

$M_m$  = masse moléculaire moyenne

$M_r$  : Masse molaire du gaz dans le cas réel.

$n_E$  : Débit molaire de l'alimentation  $245^\circ C$  (sans gaz de quench)

$n_e$ : Débit molaire de gaz de quench à  $70^\circ C$

$n_S$ : Débit molaire à la sortie réacteur à  $270^\circ C$

$N_i$  : moles de produit  $i$  dans le mélange

$N_T$  : nombre totale de moles ;

$P_d$ : Pression du gaz dans le cas design.

$P_r$ : Pression du gaz dans le cas réel.

$Q$  La quantité totale de chaleur échangée sera

$Q_E$  : chaleur relative à l'alimentation du réacteur à la température de  $226^\circ C$

$q_e$  : chaleur relative de gaz de quench à  $48^\circ C$

$n_E$  : Débit molaire de l'alimentation à  $226^\circ C$  (sans gaz de quench)

---

## NOMENCLATURE

---

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

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

$Q_e$  : la chaleur apportée par les réactifs

$Q_R$  : la chaleur dégagée pendant les réactions

$Q_S$  : la chaleur entraînée avec les produits

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

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

$S$  Elle se calcule avec la relation

$S_t$  Calcul de la section transversale du réacteur

$T$  : Température.

$T_d$ : température du gaz dans le cas design.

$t_p$  Le temps de passage

$T_r$ : température du gaz dans le cas réel.

$V_r$  est le plus souvent le volume utile du réacteur en continu.

$W$  Calcul de la vitesse linéaire admissible

$X$ : taux de conversion de CO

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

$Y$ : taux de conversion de CO<sub>2</sub>

$\alpha_2$  coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de l'écoulement du fluide au une

$(\Delta H)_T$  enthalpie de réaction

$\delta/\lambda$  est fonction de l'épaisseur et de la nature de la paroi ;

$\Delta G^0_T$  : Changement d'énergie libre standard de Gibbs (j).

$\Delta H$  : la chaleur sensible  $\Delta H = Q_S - Q_e$

$\Delta H^0_{f,i}$  : L'enthalpie standard de formation.

$M$  : Débit massique (Kg/sec).

$\alpha, \beta, \gamma$ : constante de capacités de chaleur donnée par hand book.

$\gamma_i$ : Coefficient d'activité ou de fugacité du produit i

---

## LISTE DU TABLEAUX

### CHAPITRE II

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

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

Tableau II.5: Capacités annuelle du pays importateurs, en 2014, en milliers de t.

Tableau II.3 : Capacités annuelles de production, en 2014, exprimées en milliers de t/an.

Tableau II.4: Capacités annuelle du pays exportateurs, en 2014, en milliers de t.

Tableau II.6: Conditions opératoires utilisées par Lenove et al. (1973).

Tableau II.7: Conditions opératoires utilisées par Klier et al. (1982).

Tableau II.8: Conditions opératoires utilisées par Villa et al. (1985).

Tableau II.9: Conditions opératoires utilisées par Graff et al. (1988).

Tableau II.10: Conditions opératoires utilisées par McNeil et al. (1989).

Tableau II.11: Conditions opératoires utilisées par Skrzypek et al. (1991).

Tableau II.12: Conditions opératoires utilisées par Coterón et Hayhurst (1994).

Tableau II.14: Conditions operation utilisees par Setinc et Levec. (2001).

Tableau II.13: Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Vanden Bussche et froment

Tableau II.14: Conditions operation utilisees par Setinc et Levec. (2001)

Tableau II.15: Conditions opératoires utilisées par Lim et al. (2009)

Le tableau II.16: Représente l'influence de la température et la pression sur le rendement en MeOH

### CHAPITRE III

Tableau III.1: Compositions classiques de différents catalyseurs industriels pour la synthèse du Me.

Tableau III.2: Les caractéristiques du catalyseur CuO/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### CHAPITRE IV

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

Tableau IV.2: D'avancement pour la réaction .

Tableau IV.3 : D'avancement pour la réaction CO<sub>2</sub> .

Tableau IV.4 : La composition à l'équilibre dans le cas design.

Tableau IV.5 : Les analyses des gaz dans le cas réel.

Tableau IV.6 : Les analyses du méthanol brut dans le cas réel.

Tableau IV.7 : Composition du gaz sortie compresseur K401(FR402).(gaz d'appoint)

Tableau IV.8 : Composition du gaz d'appoint (FR402).

Tableau IV.9 : Composition du gaz d'alimentation (FR403).

Tableau IV.10 : Composition du gaz purge (FR501).

Tableau IV.11 : Composition du gaz flash (FR502) .

---

## LISTE DU TABLEAU

---

Tableau IV.12: Tableau d'avancement pour la réaction.

Tableau IV.13: Tableau d'avancement pour la réaction.

Tableau IV.14 : la composition à l'équilibre dans le cas réel.

Tableau IV.15: Comparaison débit d'équilibre entre valeur réel et design dans un réacteur.

Tableau IV.16 : Les enthalpies des constituants à l'entrée et à la sortie dans le cas design.

Tableau IV.17 : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design.

Tableau IV.18 : Les enthalpies des constituants à l'entrée et la sortie du réacteur dans le cas réel.

Tableau IV.19: La chaleur spécifique des produits et des réactifs dans le cas réel.

Tableau IV.20: Comparaison les chaleur entre design et réel.

Tableau IV.21: Les données de départ

Tableau IV.22 : Les résultats des calculs sont résumé dans le tableau suivant.

---

**LISTES DES FIGURES**

**CHAPITRE I**

Figure I.1 Opération discontinue : différentes phases.

Figure I.2 Opération continue : modèles idéaux d'écoulement d'une phase à travers un appareillage

Figure I.3 Réacteur pour réaction à haute température.

Figure I.4 Réacteur catalytique à lit fixe multitubulaire.

Figure I.5. Production du chlore par électrolyse : procédé à membrane.

Figure I.6. Réacteur à couche mince à film rotatif.

Figure I.7 Réacteur semi-continu avec élimination d'une vapeur.

Figure I.8. Modèles idéaux d'écoulement.

Figure I.9 bilan dans réacteur.

**CHAPITRE II**

Figure II.1 : Modèle moléculaire du méthanol.

Figure II.2 : Méthanol.

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

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

Figure II.5 : Quelques débouchés de méthanol.

Figure II.6: : Répartition de la consommation, en 2014.

Figure II.7 : Schéma synoptique des différents usages du méthanol en chimie organique

Figure II.8 : Schéma d'installation du procédé I.C.I.

Figure II.9 : Système Lurgi.

Figure II.10 : Boucle de synthèse Topsoe avec 3 étages de catalyse

Figure II.11 : Système en phase liquide.

Figure II.12: Influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol.

**CHAPITRE III**

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

**CHAPITRE IV**

Figure IV.1 : Organigramme général de processus méthanol

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

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

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

Figure IV.5 : Compression du gaz de synthèse (Section 400).

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

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

---

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

### INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le réacteur constitue le cœur des unités de fabrication chimique [1], pour cela il doit être conçu de façon que l'installation fonctionne de manière optimale en tant qu'unité de production.

La synthèse de certains produits se déroule dans des réacteurs à lits fixes, la technologie la plus rencontrée dans l'industrie est celle à lit fixe adiabatique du fait de sa grande simplicité. L'un des exemples de ces procédés est celui de la synthèse du méthanol.

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

L'outil principal de conception de ces procédés industriels consiste en une modélisation mathématique décrivant le comportement du réacteur en fonction des conditions opératoires du procédé et les dimension de l'équipement

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons d'abord des rappelles théoriques sur généralités sur les réacteurs.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du méthanol de gaz de synthèse , et différents modèles de cinétique et thermodynamique .

Ensuite, nous passons à la détermination le catalyseur utilise de synthèse du méthanol, présentés dans le troisième chapitre.

Dans le chapitre qui suit, les calcul du réacteur de synthèse de méthanol au niveau du CP1Z

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LES REACTEURS

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES REACTEURS****I.1 Introduction**

Le réacteur chimique est l'équipement siège des réactions chimiques, il a un rôle très important et incontournable dans l'industrie chimique. La nature des réactifs et des produits et la réaction chimique qui aura lieu imposent le type de réacteur à choisir. Ce chapitre est consacré à l'étude des classifications des réacteurs du point de vue classification et comparaison [2].

**I.2 Définition des réacteurs chimiques**

Le réacteur est un appareil permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation de produits de caractéristiques données en d'autres produits de caractéristiques et propriétés différentes. Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques; ces derniers se divisent en deux catégories : les phénomènes physiques à dominante hydrodynamique (écoulements monophasiques ou poly phasiques, création et suppression d'interface entre phases, etc.) et les phénomènes physiques à dominante cinétique relevant de la science des transferts, soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et des températures), soit entre phases (dissolution d'un gaz dans un liquide) [3].

**I.3 Types de réacteurs****I.3.1 Réacteurs monophasique****I.3.1.1 Réacteurs discontinus**

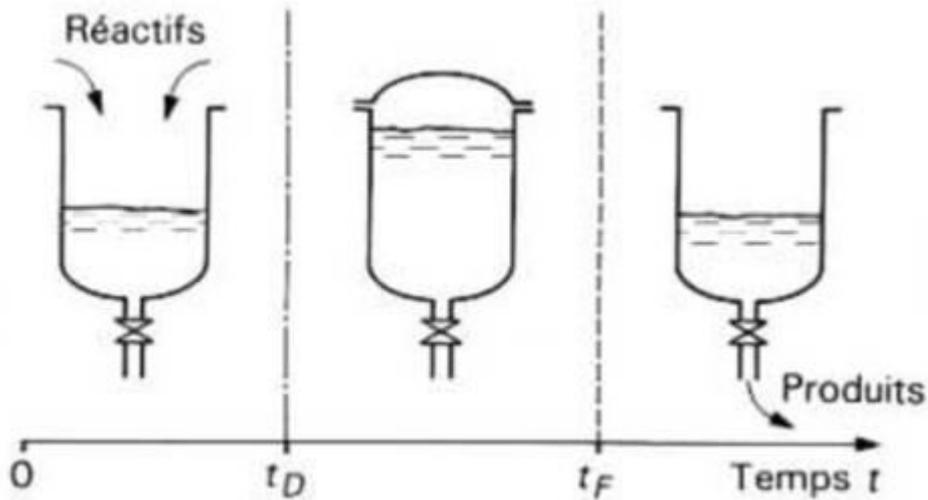
Ce sont les plus simples que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique (figure I.1) Ils consistent en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération ; après mise en conditions de température et de pression, la réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré [4].

**Avantage :**

- Installation simple et offrant une très grande polyvalence.
- Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la température) [4].

**Désavantage :**

- Travaille à des concentrations de réactifs élevées au début de la réaction (problème de sécurité, moins bonne conversion en cas d'inhibition par le substrat).
- Nécessite un temps mort entre chaque opération (remplissage, vidange, nettoyage) qui nuit à la performance [4].



**Figure I.1** Opération discontinue : différentes phases.

$0 < t < t_D$  Chargement des réactifs

$t_D < t < t_F$  Système fermé : déroulement de la transformation chimique

$t > t_F$  Déchargement des produits début de la réaction

$t_D$  Début de la réaction

$t_F$  Fin de la réaction

### I.3.1.2 Les réacteurs continus

Les hypothèses liées au modèle du réacteur continu sont les suivantes :

- Mélange homogène au niveau moléculaire ;
- Température homogène du milieu ;
- Volume et densité constants (Débit d'entrée = Débit de sortie) ;
- Concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur.

Il satisfait au bilan suivant : Entré + Source + Puits = Sortie

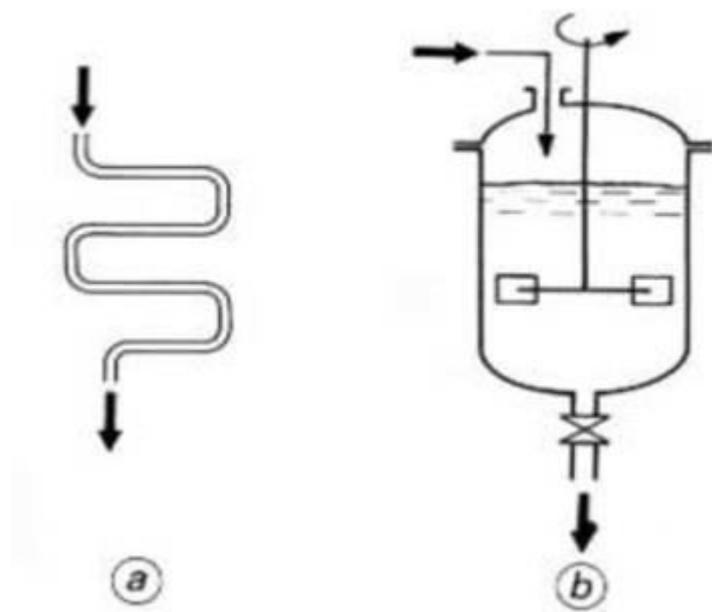
Un tel bilan est dit stationnaire (propriété du réacteur continu après sa phase de démarrage c.-à-d. dans sa phase de production), c'est-à-dire que la température ainsi que les concentrations des composants du milieu ne changent pas avec le temps (figure I.2) [4].

**Avantage :**

- Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps.
- Haute performance.
- Bon pour des études cinétiques.
- Travaille à des faibles concentrations de réactifs (meilleure sécurité, meilleure conversion pour des ordres de réactions inférieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le substrat) [4].

**Désavantage :**

- Moins bonne conversion pour des ordres de réactions supérieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le produit.
- Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).
- Ne permet pas des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires [4].



**Figure I.2** Opération continue : modèles idéaux d'écoulement d'une phase à travers un appareillage  
**a:**écoulement de type piston ( réacteur tubulaire idéal )

**b:**écoulement à travers un récipient parfaitement agité ( réacteur à cuve parfaitement agitée)

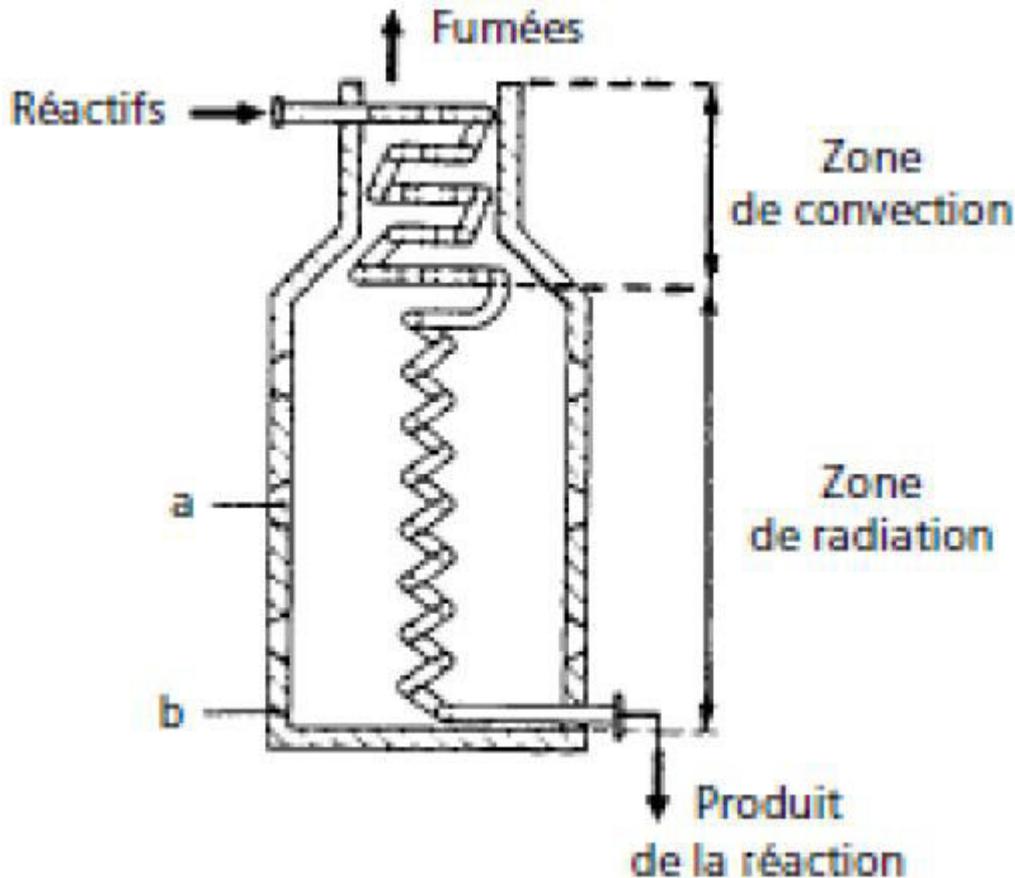
### I.3.1.3 Réacteurs parfaitement agités

Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement [3].

### I.3.1.4 Réacteurs tubulaires

Très répandus à l'échelle industrielle, ces réacteurs sont exploités pour les réactions en phase gazeuse homogène nécessitant une température élevée, des conditions d'écoulement piston (temps de séjour compris entre une demi-seconde et une heure) et un important débit d'échange thermique.

Les réacteurs disposés dans un four (figure I.3) et chauffés au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel à des températures supérieures à 500 °C. Le tube est en forme d'épingles avec des longueurs droites comprises généralement entre 6 et 12 m. C'est le cas, par exemple, des réacteurs de cracking thermique et de steam cracking des hydrocarbures.



**Figure I.3** Réacteur pour réaction à haute température **a)** brûleur ; **b)** matière réfractaire

Lorsque le réacteur tubulaire traite deux phases fluides, il correspond alors aux colonnes à contre-courant que l'on utilise pour faire absorber un gaz par un liquide ou pour l'extraction liquide – liquide. Pour favoriser les contacts entre les phases, ces colonnes sont munies de plateaux ou de garnissage [3].

### I.3.1.5 Comparaison des divers types de réacteurs

Après avoir décrit les trois types de réacteurs utilisables pour les systèmes monophasiques, il est intéressant de les comparer sous divers aspects [5].

#### I.3.1.5.1 Phase réactionnelle

Pour traiter une phase gazeuse, seul le réacteur tubulaire est bien adapté.

Dans le cas où l'on a une phase liquide, tous les types de réacteurs peuvent convenir [5].

### **I.3.1.5.2 Capacité de production**

Si l'on se réfère à la quantité de charge traitée par jour, on peut dire que les systèmes continus l'emportent pour les fortes capacités ( $> 10\ 000$  t/an). Pour des capacités très faibles, s'il s'agit de réactions en phase liquide, le système discontinu s'impose.

Dans le domaine des capacités intermédiaires, le choix résulte de comparaisons économiques, tenant compte en particulier du fait qu'un système continu nécessite du personnel posté (5 équipes), alors que le travail en discontinu peut être réalisé de jour (5 jours par semaine) [5].

### **I.3.1.5.3 Temps de séjour**

Sur ce plan, le réacteur discontinu offre une grande souplesse permettant, sans inconvénient, d'avoir un temps de séjour pouvant atteindre 10 ou 20 h., le réacteur tubulaire lui est beaucoup plus limité ( $\theta < 1$  h).

Le réacteur parfaitement agité permet d'atteindre des temps de séjour de 5 à 6 h, sans grosses difficultés. Il faut cependant se souvenir que le temps de séjour  $\theta$  n'a pas la même signification pour les trois types de réacteurs [4].

### **I.3.1.5.4 Conversion et sélectivité**

Sauf cas particulier, les réacteurs discontinu et tubulaire permettent d'obtenir plus facilement des conversions élevées. Le réacteur parfaitement agité est donc défavorisé de ce point de vue ; le réacteur étagé permet, cependant, de se rapprocher de l'efficacité volumique du réacteur tubulaire, lorsque cela est nécessaire ( $\theta$  élevé et/ou forte chaleur de réaction).

En ce qui concerne la sélectivité, le système optimal dépend du schéma réactionnel. Dans un certain nombre de cas, c'est ce critère de sélectivité qui décide du choix entre les deux types de réacteurs continus [5].

### **I.3.1.5.5 Problèmes thermiques**

De ce point de vue, le réacteur parfaitement agité présente beaucoup d'avantages (grande surface d'échange, fonctionnement auto thermique).

Le réacteur discontinu peut résoudre également tous les problèmes rencontrés, mais en n'offrant pas ou peu de possibilités pour récupérer le contenu calorifique du milieu réactionnel en fin d'opération.

Le réacteur tubulaire est, par contre, limité en possibilités d'échange de chaleur et c'est souvent ce facteur qui fixe la capacité maximale de tels réacteurs [3].

## **I.3.2 Réacteurs à deux phases**

Parmi les plus répandus dans cette catégorie, on trouve les réacteurs à deux phases fluides et les réacteurs catalytiques [3].

### I.3.2.1 Réacteurs à deux phases fluides

Il s'agit habituellement des réacteurs dans lesquels sont présentes soit une phase gazeuse et une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

La condition essentielle pour obtenir une réaction efficace étant le transfert rapide de masse, les critères importants pour évaluer un tel réacteur sont :

- L'air inter faciale.
- Le rapport du débit masse (ou volume) de gaz au débit de liquide.
- L'énergie nécessaire pour mélanger les phases.

Les réacteurs gaz-liquide les plus courants sont : les colonnes à bulles, à plateaux et à garnissage, les appareils à agitation mécanique et les laveurs de gaz, les réacteurs à couche mince [3].

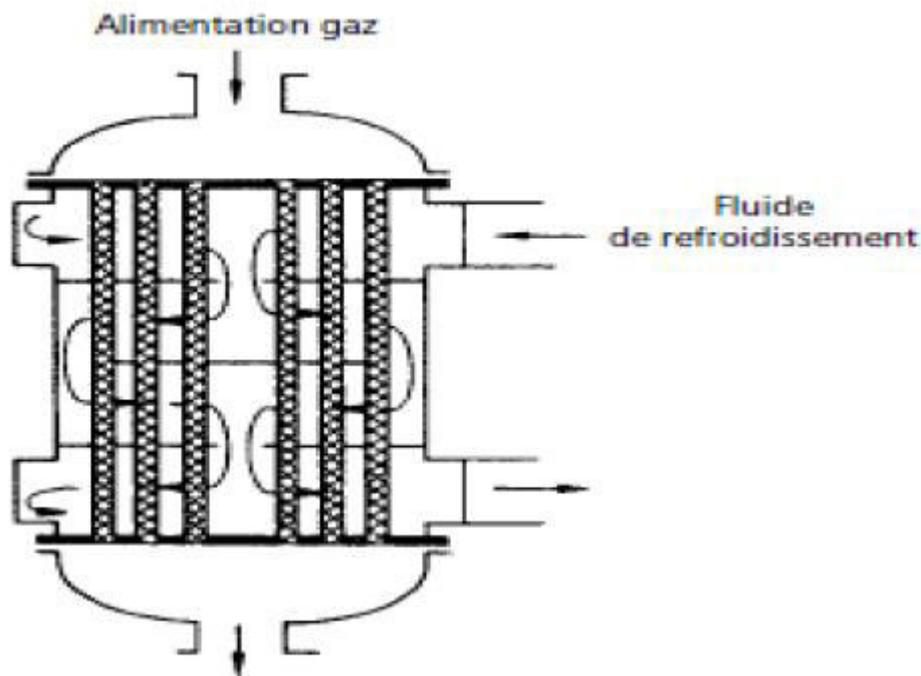
### I.3.2.2 Réacteurs catalytiques

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 [3].

#### I.3.2.2.1 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 mètre. 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 (figure1.4) [3].



**Figure I.4** Réacteur catalytique à lit fixe multitubulaire.

### I.3.2.2 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 co-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)[3].

### I.3.2.3 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 [3].

## I.3.3 Réacteurs spéciaux

### I.3.3.1 Réacteurs thermiques

La réaction recherchée s'effectue sans autre concours que celui de la chaleur, en portant la matière première à la température convenable pour provoquer, en général, une dissociation des molécules. Le cas le plus souvent cité est celui du craquage thermique de certains produits

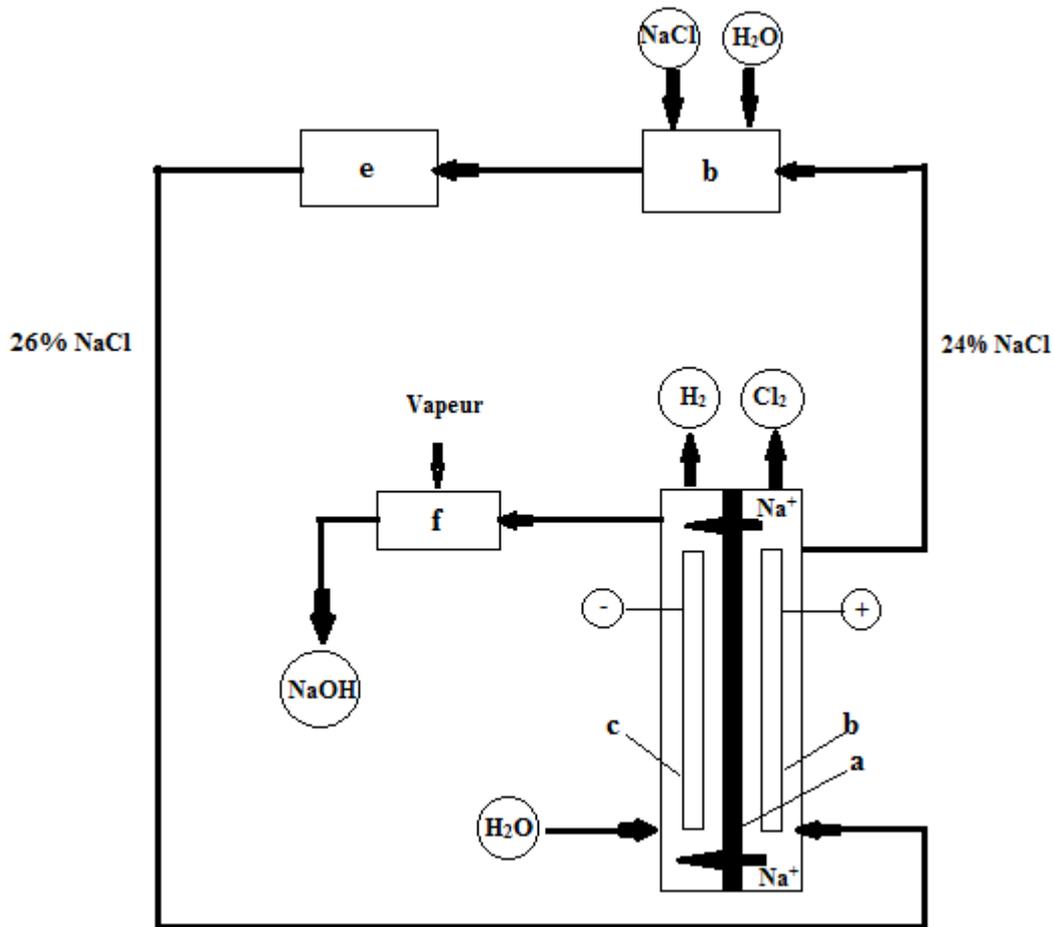
pétroliers. Le chauffage peut se faire par action direct de flamme ou de gaz de combustion ou par rayonnement d'une voûte ou de blocs réfractaires chauffés à haute température, la matière brute et les produits finis circulent dans une enceinte généralement constituée par un faisceau de tubes en série ou en parallèle. Éventuellement, l'intérieur de l'enceinte contenant les produits peut être sous pression, sous vide ou tout simplement à la pression atmosphérique. Exception faite des cas où la chaleur est directement produite au sein de la masse à chauffer, sa transmission se fait essentiellement par rayonnement (environ 80 % à 500 °C, 90 % à 800 °C) [3].

### **I.3.3.2 Réacteurs électrochimiques**

Tout dispositif dans lequel se produit une réaction sous l'effet d'un apport d'énergie électrique peut être désigné par l'expression « réacteur électrochimique ». En conséquence, un réacteur électrochimique désignera indifféremment des appareillages plus habituellement connus sous les dénominations « électrolyseur », « cellule d'électrolyse » ou « cellule électrochimique ». Les cellules (ou cuves) électrolytiques sont réalisées avec différents matériaux (verre, métal, matière plastique) et peuvent recevoir deux électrodes appelées anode et cathode, ainsi que la solution à électrolyser (Figure I.5).

Les cuves électrolytiques sont très souvent équipées d'accessoires spéciaux, tels qu'agitations, insufflateurs d'air ou de gaz, cloisons de séparation et résistances chauffantes lorsque l'électrolyse doit être réalisée sur des sels fondus. Ces cellules sont alimentées en courant continu et leurs dimensions peuvent atteindre quelques dizaines de m<sup>3</sup> (soude, alumine).

Les réactions électrochimiques anodique et cathodique se produisant au niveau d'interfaces liquide-solide (ou électrolyte électrode), l'analogie avec les réacteurs chimiques hétérogènes est suffisamment importante pour tenter d'appliquer une méthodologie ainsi que des méthodes de résolution identiques. Bien entendu, l'existence d'une force motrice supplémentaire liée au potentiel électrique constitue la spécificité du réacteur électrochimique, de même que la forme particulière et plus complexe des lois de cinétique aux électrodes ; les préoccupations restent cependant sensiblement identiques quant à la prise en compte des phénomènes de transferts simultanés de matière, chaleur et quantité de mouvement, au couplage des phénomènes de cinétiques physique et électrochimique [3].



**Figure I.5** Production du chlore par électrolyse : procédé à membrane.

- a) membrane ;
- b) anode de titane ;
- c) cathode d'acier ;
- d) saumure saturée ;
- e) saumure purifiée ;
- f) concentration du sel;

### I.3.3.3 Réacteurs à couche mince

Bien que conçus pour réaliser des opérations physiques d'évaporation, de distillation, d'adsorption ou de désorption, les appareils à couche mince ont des caractéristiques particulières qui peuvent être exploitées avec profit aussi dans le domaine du génie de la réaction chimique. Dans le domaine, ce type d'appareil peut donc être envisagé en tant que réacteur continu pour mettre en œuvre :

- Soit des réactions homogènes en phase liquide (la phase gazeuse ne joue alors aucun rôle) ;
- Soit des réactions hétérogènes gaz-liquide;

Les applications pratiques sont en tant que réacteurs pour :

- Une réaction fortement exothermique se déroulant dans une phase liquide très visqueuse ;

- Une réaction exothermique en phase liquide, un des réactifs étant transféré à partir d'une phase gazeuse ;
- Une réaction endothermique dans une phase liquide visqueuse avec production d'un composé dont la vaporisation ou la désorption présente de l'intérêt sur le plan de la thermodynamique (réaction équilibrée) ou sur le plan de la sélectivité (réactions consécutives non souhaitables).

On distingue les réacteurs :

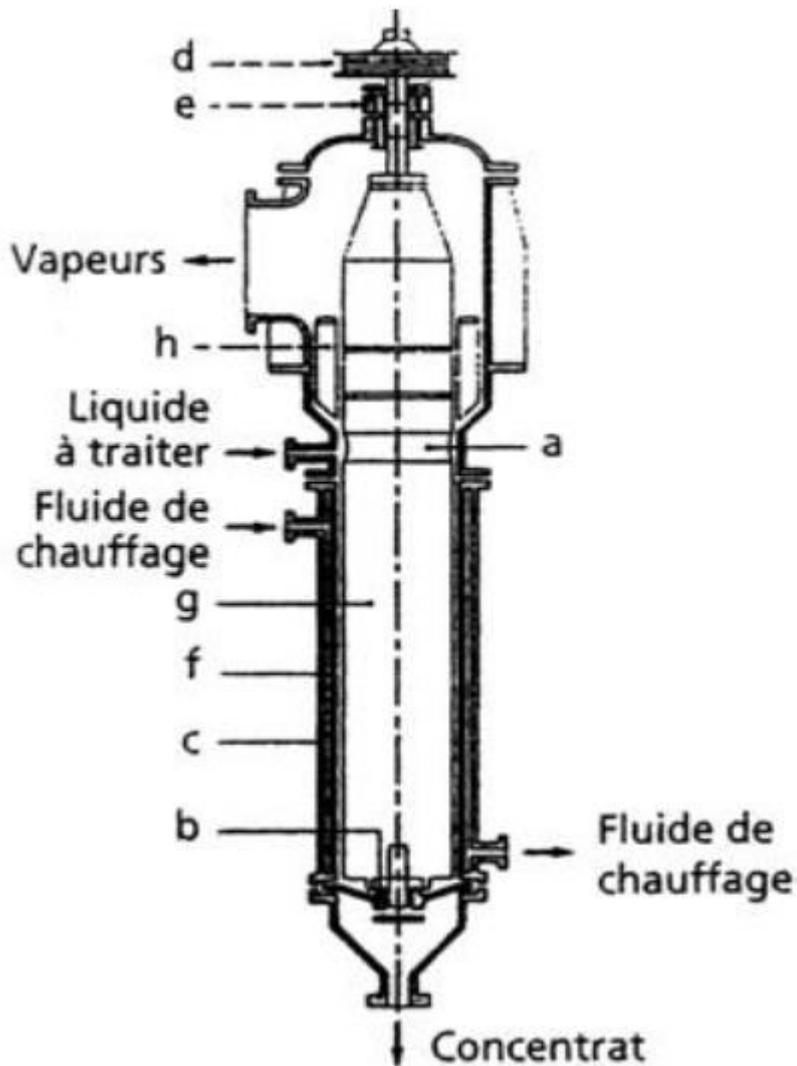
- A film ruisselant, cette variante, qui est aussi la plus ancienne, se fonde sur le ruissellement naturel des liquides sur des parois verticales sous l'action de la gravité.

Comme la surface de support du liquide doit être importante par rapport au débit traité tout en n'exigeant qu'un encombrement réduit, les appareils à film ruisselant sont la plupart du temps de simples faisceaux tubulaires verticaux. Le liquide à traiter est introduit dans la partie supérieure, à l'intérieur des tubes, et s'écoule en un flot uniformément réparti sur la surface tubulaire tandis que le chauffage est assuré, à l'extérieur des tubes, par la circulation d'un fluide de chauffage ;

- A film centrifugé ; une première façon d'imposer une action mécanique à un liquide réparti en film consiste à provoquer la rotation de la surface solide qui le supporte, ce qui aboutit au concept du film centrifugé.

Pour appliquer ce principe à un appareil industriel, il suffit d'enfermer le dispositif rotatif dans une enceinte adéquate en disposant à l'intérieur les circuits d'alimentation et de soutirage des différents fluides.

- A film rotatif ; les insuffisances des écoulements en film ruisselant ou en film centrifugé résultent principalement de la faiblesse des forces motrices assurant ces écoulements, c'est-à-dire des forces de gravités et des forces centrifuges. Une action mécanique extérieure agissant judicieusement sur le film doit nécessairement améliorer les performances de la technique. C'est l'idée maîtresse qui a guidé la construction des appareils à film rotatif (Figure I.6) dont le principe conceptuel présente une surface cylindrique verticale (stator) chauffée extérieurement, habituellement par un fluide circulant dans une enveloppe coaxiale. Du côté intérieur, un rotor concentrique se meut et, grâce à un anneau de distribution dont il est équipé, répartit en nappe sur la surface chauffante le liquide alimenté.



**Figure I.6.** Réacteur à couche mince à film rotatif.

- a) anneau de distribution.
- b) bague de guidage.
- c) enveloppe de chauffage.
- d) entraînement du rotor.
- e) joint d'étanchéité et palier.

➤ A film pulsé ; les appareils utilisant cette variante permettent, par rapport aux simples faisceaux tubulaires à flot tombant, d'augmenter considérablement les possibilités opératoires de la technique du film. Ils constituent une nouvelle génération, caractérisés par une plus grande simplicité de construction et une meilleure utilisation de l'énergie. Le liquide à traiter est reparti uniformément à la partie supérieure d'une surface cylindrique mais, dans cette nouvelle version, il circule à l'extérieur d'une surface cylindrique chauffée intérieurement [2].

### I.3.4 Choix d'un réacteur

Pour concevoir le meilleur réacteur possible afin de réaliser une réaction donnée, il faut d'abord choisir le ou les facteurs que l'on a intérêt à privilégier, qui peuvent être :

- Le taux de conversion d'un réactif donné ;
- Le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions parasites ; la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de la réaction en vue de leur recyclage ;
- La minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.) ;
- La minimisation du volume global, autrement dit la maximisation de la capacité de production, ou la minimisation des investissements ;
- La sécurité du fonctionnement ;
- La qualité du produit obtenu.

Mais il faut tenir compte de bien d'autres facteurs, notamment :

- De la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des liquides mais avec production d'un gaz, entre des solides fondus, etc.;
- De la gamme de température et de pression à l'intérieur de laquelle la réaction se déroule ;
- De la quantité de chaleur mise en jeu dans la transformation. Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique. On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction [3].

### I.4 Classification des réacteurs

La configuration d'un réacteur dépend de nombreux facteurs liés à la nature chimique de la transformation qui s'y opère : réaction homogène ou hétérogène, écart à l'équilibre, présence de catalyseurs, turbulence, état thermodynamique (pression, température, etc.) [3].

#### I.4.1 Selon la nature des phases en présence

##### I.4.1.1 Systèmes monophasiques

- Système gazeux (par exemple, chloration de l'éthylène, vapocraquage) ;
- Système liquide (par exemple, acétate d'éthyle à partir de  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) [3].

### I.4.1.2 Systèmes poly phasiques (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  $\text{NH}_3$ ) ;
- Système gaz-liquide-solide (par exemple, réaction Fischer-Tropsch, liquéfaction du charbon, hydro sulfuration d'une coupe pétrolière) [3].

## I.4.2. Selon le mode de fonctionnement

### I.4.2.1 En discontinu

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 [3].

### I.4.2.2 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 poly phasiques, on trouve des régimes en semi-continu.

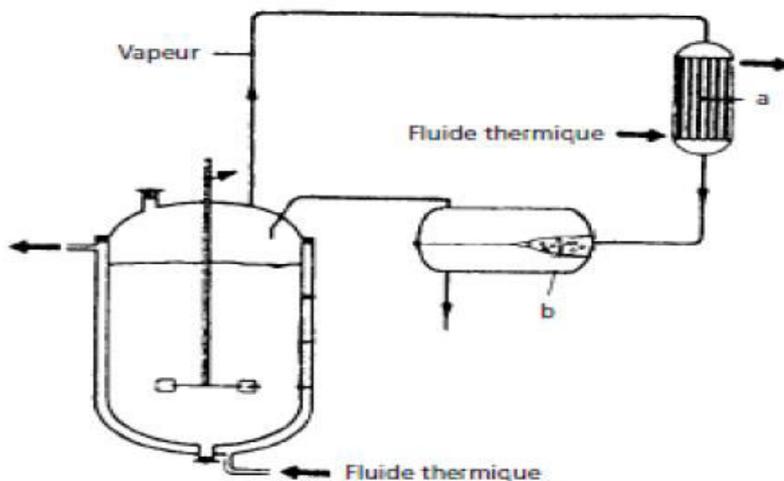


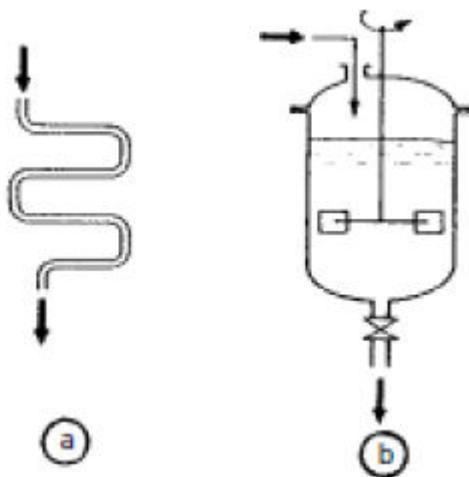
Figure I.7 Réacteur semi-continu avec élimination d'une vapeur : a) condenseur ; b) décanteur.

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. Le réacteur en semi-continu ne diffère de la marche en discontinu que par les appareils annexes. Dans la (figure 1.7), on voit le schéma d'un réacteur avec élimination continue d'une vapeur [3].

### I.4.3 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.

Afin de modéliser les phénomènes physiques en milieu monophasique, il est utile d'introduire la notion de réacteurs idéaux. Dans une opération continue, on considère que, à l'intérieur du réacteur, le mouvement des diverses phases de leurs points d'entrée à leurs points de sortie 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 1.8** Modèles idéaux d'écoulement : **a)** du type piston ; **b)** du type parfaitement agité.

- L'écoulement de type piston (figure 1.8.a) est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube (la charge progresse en bloc sans se mélanger le long de l'axe du réacteur) ; il est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules ;
- L'écoulement à travers un récipient parfaitement mélangé (agité) (figure 1.8.b) fait appel à un réacteur ouvert dans lequel la composition du mélange en cours de réaction est uniforme (donc la même que celle du courant de sortie), et les temps de séjour peuvent varier de 0 à  $\infty$  [2].

### I.4.3.1 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 [2].

### I.4.3.2 Ecoulement à travers un réacteur parfaitement mélangé

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 [2].

### I.4.3.3 Ecoulement 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.

#### Remarque

L'adjectif agité signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume.

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 continu :
  - Tubulaire.
  - Parfaitement agité.
  - Etagé.

Le fonctionnement des appareils industriels s'écartant de ces modèles idéaux, certains termes correctifs sont nécessaires. Parmi les réacteurs industriels les plus proches des réacteurs idéaux on trouve les réacteurs à cuve agitée mécaniquement et le réacteur tubulaire [2].

### I.4.4 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 contrecourant.

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 [2].

## I.5 Calcul des réacteurs

### I.5.1 Volume

Le volume utile d'un réacteur dépend du temps de la réaction, lequel est défini par le temps de séjour pour les réacteurs fonctionnant en continu, et par la durée d'une opération pour les réacteurs en batch.

Pour la marche en discontinu, le nombre d'opérations réalisées durant une année correspond à 3600 N/tt. Il résulte que la quantité de produit fini sera :

$$m_2 = \frac{C_p t t}{3600} \cdot N \quad (I.1)$$

Avec  $m_2$  la masse du produit fini ;

$C_p$  la capacité de production annuelle de l'appareil ;

$T_t = T_0 + T_1$  la durée totale des opérations, somme du temps de la phase de réaction et des temps morts accompagnant chaque opération ; N le nombre d'heures de travail par an.

Étant donné que la masse des matières premières chargée dans l'appareil s'écrit :

$$m_0 = \frac{m_2}{\eta_1 \eta_2} \quad (I.2)$$

On obtient :

$$m_0 = \frac{C_p t t}{3600 N \eta_1 \eta_2} \quad (I.3)$$

Le volume utile du réacteur devient :

$$V_u = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C_p t t}{3600 N \rho \eta_1 \eta_2} \quad (I.4)$$

Dans ces formules,  $\rho$  est la densité des matières en réaction ;  $\eta_1$  et  $\eta_2$  les rendements de la réaction et de la purification.

Généralement, pour avoir le volume total de l'appareil, on augmente le volume utile d'environ 20 à 30 %.

Le rapport entre le temps  $t_0$  pendant lequel se déroulent effectivement la réaction et la durée totale  $t_t$  pour réaliser l'opération correspond au facteur d'utilisation.

Dans le cas des réacteurs en continu, à la place de  $m_0$  et  $m_2$ , on utilise les débits horaires  $F_0$  et  $F_2$ . En supposant qu'il n'y ait pas d'élimination de produit, le réacteur sera chargé d'une masse de produit :

$$m_0 = F_0 t_1 = \frac{F_2 t_1}{\eta_1 \eta_2} = \frac{C_p t_1}{3600 N \eta_1 \eta_2} \quad (I.5)$$

On en déduit pour le volume du réacteur :

$$V_r = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C_p t_1}{3600 N \rho \eta_1 \eta_2} \quad (I.6)$$

Où  $V_r$  est le plus souvent le volume utile du réacteur en continu.

La connaissance de  $V_r$  permet de définir une grandeur opératoire importante,

Le temps de passage  $tp$  donné par :

$$tp = \frac{V_r}{G_{vt}} \quad (I.7)$$

Avec  $G_{vt}$  le débit volumique total de tous les constituants [3].

### I.5.2 Echange thermique

Une autre caractéristique de la réaction a souvent une influence décisive sur la structure du réacteur et sur son aspect extérieur : l'effet thermique inévitablement lié à toute transformation chimique. Nombre de réactions pratiquées industriellement ont des chaleurs de réaction considérables, que ce soient des réactions exothermiques ou endothermiques.

Pour cas, le réacteur doit être doté de surfaces d'échange thermique capables de transférer la chaleur correspondante dans le sens convenable.

On distingue souvent les deux cas particuliers suivants :

- Le réacteur isotherme .
- Le réacteur adiabatique.

Le réacteur adiabatique, souvent rencontré industriellement constitue un cas particulier du cas général correspondant à une surface d'échange nulle.

Pour le chauffage ou le refroidissement, on peut utiliser de l'eau, de la vapeur ou un fluide caloporteur adapté au domaine des températures envisagées.

La source des phénomènes thermiques ayant lieu dans le réacteur est soit une variation d'enthalpie liée aux phénomènes de dissolution, vaporisation, absorption, etc., soit une modification des conditions opératoires puisque la charge n'est pas introduite dans le réacteur et les produits ne sont pas extraits à la température de marche.

Pour le réacteur batch, suite à un bilan thermique, la quantité totale de chaleur échangée sera :

$$Q = \frac{C_{ptt}}{3600Nt_1} \Delta H t \quad (I.8)$$

Cette relation devient dans le cas d'un réacteur continu :

$$Q = \frac{C_p}{3600N} \Delta H t \quad (I.9)$$

La surface d'échange thermique doit pouvoir éliminer ou apporter la quantité de chaleur exigée par le processus réactionnel. Elle se calcule avec la relation :

$$S = \frac{q}{Kt(T_m - T_r)} \quad (I.10)$$

Avec  $T_m$  la température moyenne du fluide pour échange thermique ;

$T_r$  la température du milieu réactionnel ;

Et où le coefficient global d'échange de chaleur  $K_t$  est donné par :

$$\frac{1}{ks} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (\text{I.11})$$

Relation dans laquelle

$\alpha_1$ : coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de la nature du mélange réactionnel;

$\delta/\lambda$ : est fonction de l'épaisseur et de la nature de la paroi ;

$\alpha_2$ : coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi.

**Remarque:** Il est rare qu'un réacteur industriel soit directement construit sur les données thermodynamiques et cinétiques du laboratoire. Le plus souvent, on procède au dimensionnement du réacteur par extrapolation d'un appareil pilote dont les paramètres chimiques et physiques pourront être transposés à l'échelle industrielle. Ainsi, il est primordial de bien déterminer quel est le mécanisme contrôlant la vitesse de réaction et l'endroit où est localisée la réaction [3].

### I.5.3 Temps de séjour

En génie chimique, le temps de séjour est utilisé pour caractériser les réacteurs qui travaillent avec des flux continus (réacteur continu et réacteur à écoulement piston).

Lors d'un écoulement d'un fluide à travers un récipient de volume  $V$ , les diverses molécules du fluide séjournent à l'intérieur du volume  $V$  pendant des temps  $t_s$  qui dépendent directement du type d'écoulement réalisé.

Ces temps de séjour  $t_s$  peuvent s'écarter notablement du temps moyen  $t_{sm} = \frac{V}{G}$ ;  $G$  étant le débit ( $m^3/s$ ). Il existe donc une distribution des temps de séjour (**DST**) qui dépend du type d'écoulement.

Pour établir les bilans massiques et enthalpies des réacteurs continus, on a utilisé des concepts idéaux correspondant à deux types d'écoulement simple, à savoir :

- L'écoulement de type piston ;
- L'écoulement avec mélange parfait [3].

### I.6 Contrôle, régulation et sécurité

Les schémas utilisés pour le contrôle et la régulation dépendent du processus réactionnel et du type de réacteur. Les instruments sont placés à proximité du réacteur quand l'intervention de l'opérateur se fait manuellement et sur un tableau dans la salle de commande pour les grandes installations automatisées.

Les paramètres exigés par le mode opératoire et les débits peuvent être contrôlés automatiquement, tout comme la composition du produit qui peut être visualisée continuellement de manière à obtenir la quantité et la composition de produit désirées.

Souvent, l'opérateur intervient dans la boucle de régulation, en ajustant les points de contrôle, afin de maintenir le produit dans l'intervalle de spécification communiquée par les analyses périodiques au laboratoire.

La température du réacteur sera maintenue à sa valeur de consigne par la régulation du débit du fluide de chauffage ou de refroidissement.

La pression reste normalement constante, tandis que le contrôle du bilan des matières permet de garder les flux d'alimentation en réactants et le soutirage de produit et de sous-produit.

Les alarmes sont nécessaires pour alerter le personnel dans le cas de déviations des conditions opératoires du processus. Si une absence de réponse est constatée, pour éviter les cas conduisant à une situation de risque, les instruments peuvent déclencher automatiquement des actions telles que: arrêt d'une pompe, fermeture d'une vanne, mise en marche d'un système de sécurité.

Les dispositifs de sécurité, extrêmement importants pour assurer le bon fonctionnement du réacteur sont de deux sortes :

- Les sécurités, qui maintiennent la température et la pression dans la plage de valeurs prévue par le mode opératoire. Ces dispositifs doivent limiter les réactions parasites et éviter surtout le risque d'explosion ou d'incendie ;
- Les dispositifs d'assainissement (filtres, cyclones, condensateurs, ventilateurs) qui doivent éviter l'échappement dans l'atmosphère de produits nocifs en assurant leur récupération.

Pour le premier type de systèmes, on distingue :

- Les sécurités préventives, ayant pour but, en cas de variation anormale de la température ou de la pression, d'arrêter l'alimentation de l'une ou de toutes les matières premières, de couper le chauffage ou le refroidissement ou encore d'actionner un signal optique ou acoustique avertissant l'excès ou le manque de produit dans le réacteur;
- Les sécurités curatives (disque de rupture, soupape, etc.) qui doivent protéger le personnel et l'installation en cas d'explosion.

De manière générale, l'accident survient lorsque la chaleur produite par la réaction chimique ne peut plus être intégralement évacuée par le système de refroidissement, ce qui provoque une accumulation d'énergie sous forme d'augmentation de température et de pression, qui peut mener à l'explosion [3].

# CHAPITRE II

## METHANOL DE GAZ DE SYNTHÈSE

## CHAPITRE II : METHANOL DE GAZ DE SYNTHÈSE

### II.1 Généralités sur le méthanol

#### II.1.1 Introduction

Le méthanol. Ou l'alcool méthylique est à température ambiante un liquide clair, incolore, avec une faible odeur, [8]. Il bout à 65°C. Le méthanol est produit principalement à partir du gaz de synthèse dont plus de 90% des unités de production utilisent le gaz naturel comme matière première parce qu'il est moins cher.

Le méthanol est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique. Plusieurs produits chimiques peuvent être obtenus à partir du méthanol grâce à sa réactivité élevée. Il trouve une large utilisation en qualité de solvant, de semi produit pour la fabrication de matière indispensable à la synthèse organique, il est utilisé principalement pour la production du formaldéhyde par oxydation où la consommation en méthanol atteint jusqu'à 50% de la production totale. Il est également utilisé avec plusieurs acides organiques pour produire les esters méthyliques comme le méthyle acrylate. Comme il rentre aussi dans la production du DiméthylTériphtalate DMT, méthylamine, chlorométhane, Méthacrylate de Méthyle MAM. Le procédé Monsanto de synthèse de l'acide acétique utilise le méthanol par carbonylation comme matière première. Durant ces dernières années, le méthanol est utilisé comme matière première pour la synthèse microbologique de l'albumine, ainsi que dans la synthèse d'additifs MTBE pour le carburant moteur. La capacité de production en 1992 était de 21.239 millions de tonnes au monde et de 2.920 millions de tonnes en Europe. La capacité mondiale de production en 1996 était de 25 millions de tonnes dont METANEX était le premier producteur avec une capacité de 4.5 millions de tonnes. Depuis 1997 la demande annuelle moyenne en méthanol suit un rythme croissant de l'ordre de 3.5 % par an. Cette demande était approximativement 29 millions de tonnes en 2000 [9].

#### II.1.2 Le Méthanol

##### II.1.2.1 Définition du méthanol

Le méthanol (ou alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois) est un composé chimique de formule :  $\text{CH}_3\text{OH}$  (souvent abrégé en MeOH).

C'est le plus simple des alcools et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu dégoûtante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. Il est utilisé principalement dans la fabrication du formol, HCHO et du méthyltertiobutyléther,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_3$ , l'une des plus importantes matières premières organiques industrielles [9].

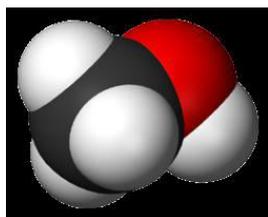


Figure II.1 : Modèle moléculaire du méthanol.

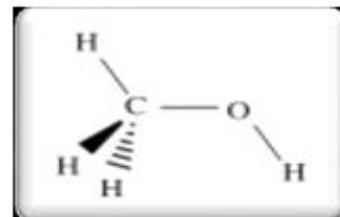


Figure II.2 : Méthanol.

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

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

### II.1.2.2 Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol

Deux ensembles de valeurs, l'une en système international SI et l'autre en des unités optionnels, sont donnés pour la commodité de l'utilisateur [10].

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

Propriété	Valeur en SI	valeur Alternative
poinds moléculaire	32,042 kg /k mol	32,042 g/mol
densité de liquide (25°C, 1 atm)	786,4 kg/m <sup>3</sup>	0,7864 g/ml
densité solide (110°C)	980 kg/m <sup>3</sup>	0,980 g/ml en
Point de fusion (MP)	175,47 k	97,68°C
chaleur de fusion à MP	3.205 kJ /mol	23,91cal/g
Température du point triple	175,6 k	97,6°C
pression de point Triple	0,108 Pa	8,08 ×10 <sup>4</sup> torr
Point d'ébullition (BP, 1 atm)	337,85 k	64,70°C
chaleur de vaporisation 25°C	37.43 kJ /mol	0,2792 kcal/g
température critique	512,6 k	239,4°C
Pression critique	8,10 MPa	79,9 atm

<b>volume critique</b>	0,118 m <sup>3</sup> /kmol	118 ml /mol
<b>densité critique</b>	272 kg/m <sup>3</sup>	0,272 g /ml
<b>enthalpie de formation (25°C, 1 atm) vapeur</b>	201.1 kj /mol	48,06 kcal /mol
<b>enthalpie de formation (25°C, 1 atm) liq</b>	239,0 kj /mol	57.13 kcal /mol
<b>énergie libre de formation (25°C, 1 atm) vapeur</b>	162.4 kj /mol	38,82 kcal /mol
<b>énergie libre de formation (25°C, 1 atm) liq</b>	166,8 kj /mol	39,87 kcal /mol
<b>l'entropie (25°C, 1 atm) Vapeur</b>	239,7 j /mol /k	57,29 cal/mol /k
<b>l'entropie (25°C, 1 atm) Liquide</b>	127.2 j /mol /k	30.41 cal/mol /k
<b>capacité de chauffage vapeur (25° c, 1atm)</b>	43.89 j/mol /k	10,49 cal /mol /°c
<b>capacité de chauffage liquide (25° c, 1atm)</b>	81,17 j/mol /k	19,40 cal /mol /°c
<b>capacité de chauffage solide (97,6°C, 0,0011torr)</b>	49.25 j/mol /k	11.77 cal /mol /°c
<b>pression de vapeur (25°C)</b>	16.94 kPa	127,0 torrs
<b>la tension de surface à l'air (25°C)</b>	0,0223 N/m	22,3 dyn /cm
<b>Indice de réfraction (25°C)</b>	1,3265	-
<b>susceptibilité magnétique (3°C)</b>	-	0,63×10 <sup>6</sup> cgsm
<b>la conductivité électrique (25°C)</b>	1,5 x10 <sup>7</sup> (ohm-m)	1,5 ×10 <sup>9</sup> 1(ohm- cm)
<b>la diffusivité thermique de liquide (25°C)</b>	1,05x10 <sup>7</sup> m <sup>2</sup> /s	1,05 x 10 <sup>3</sup> cm <sup>2</sup> /s
<b>coefficient de dilatation thermique (25°C)</b>	0,001196	0,001196 °c
<b>viscosité (25°C) vapeur</b>	0,00961 mPa.s	0,00961 cP
<b>viscosité (25°C) liquide</b>	0,549 mPa.s	0,549 cP
<b>la conductivité thermique (25°C) vapeur</b>	0,0157 w /m /k	0,0000375 cal /s /cm
<b>la conductivité thermique (25°C) liquide</b>	0,203 w /m /k	0,000484 cal /s /cm
<b>taux d'évaporation (acétate de n- butyle -1)</b>	2.1	-
<b>la chaleur de combustion (25°C, 1 atm) vapeur</b>	764.1 kj /mol	5,699 kcal /g

### II.1.2.3 Autres propriétés chimiques :

- Il est miscible à l'eau à toutes proportions ; il forme des mélanges azéotropiques avec de nombreux liquides (chloroforme, acétone, benzène, etc.).
- Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable.
- Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification).
- La mobilité de son groupement hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

- Une oxydation brutale le transforme en dioxyde de carbone et eau alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde formique puis à l'acide formique.
- Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.
- La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium.

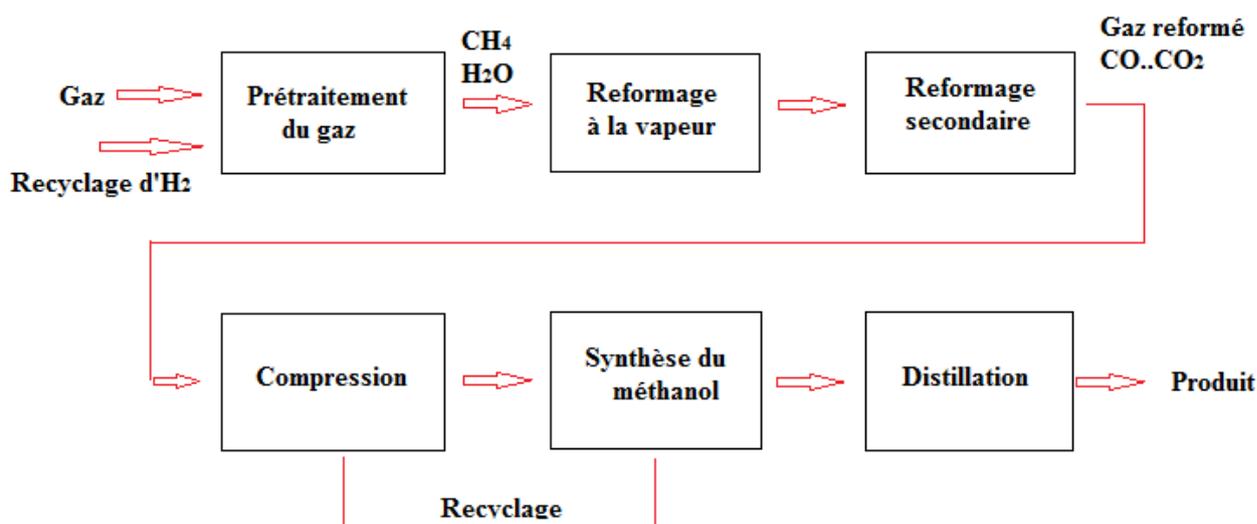
### II.1.3 Etapes de production de méthanol

La fabrication du méthanol s'effectue dans un premier temps par le reformage catalytique du gaz naturel en présence de la vapeur d'eau pour la production d'un mélange gazeux constitué principalement du monoxyde de carbone CO. Le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et l'hydrogène H<sub>2</sub> connus sous le nom de gaz de synthèse. Ensuite ce dernier est suivi d'une synthèse en présence d'un catalyseur et sous pression dans un réacteur de synthèse du méthanol.

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

- Prétraitement de la charge.
- production du gaz de synthèse.
- synthèse du méthanol et sa purification.

Ces étapes sont présentées sur le schéma synoptique (figure I.3) suivant :



**Figure II.3** : Schéma synoptique du processus de production de méthanol.

### II.1.3.1 Prétraitement de la charge

Les deux principales matières de base, le gaz naturel et l'eau, exigent la purification avant leurs emplois. Le prétraitement de la charge permet d'éliminer les traces de composés soufrés ou d'autres impuretés nuisibles au catalyseur de synthèse telles que le chlore.

Le taux de soufre doit être inférieur à 0.1 ppm. Donc la charge doit subir une désulfuration. L'opération consiste à hydrogéner le soufre organique et le transformé en H<sub>2</sub>S qui sera ensuite adsorbé sur de l'oxyde de Zinc, le catalyseur utilisé est à base de Cobalt-Molybdène (Co/Mo) ou Nickel-Molybdène (Ni/Mo).

Avant la conversion d'eau en vapeur pour être utilisée dans le procès, les impuretés existantes dans l'eau sont réduites à des quantités indétectables (partie par milliard) ces impuretés peuvent conduire à mie réduction de l'efficacité de la chaleur et des endommages significatifs de la majorité des pièces des équipements.

### II.1.3.2 Production gaz de synthèse

#### II.1.3.2.1 propriétés

Gaz de synthèse : CO + H<sub>2</sub>

**CO** : gaz incolore, de température de condensation T<sub>cond</sub> = -192°C, présente avec l'air un mélange explosif dans les limites : 12.5 - 74 % (vol), toxique, concentration admissible 20 mg / m<sup>3</sup>.

**H<sub>2</sub>** : température de condensation T<sub>cond</sub> = -252.8°C ,donne avec l'air un mélange explosif dans les limites : 4 - 75.0 %.

Le gaz de synthèse est largement utilisé en synthèse pétrochimique, il est la matière première pour la production du méthanol.



Le gaz de synthèse est la source principale d'obtention de l'Hydrogène.

#### II.1.3.2.2 Obtention

La méthode essentielle de son obtention est la conversion catalytique du méthane (CH<sub>4</sub>) en présence de la vapeur d'eau à haute température. Le procédé est également appelé le reformage à la v.e, le catalyseur utilisé est le Ni déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Réaction fortement endothermique, l'équilibre ne se déplace à droite qu'à haute température, pour augmenter le taux de conversion le procédé doit être mené à 800 - 900°C en excès de la vapeur d'eau ( v.e )



Réaction exothermique, avec l'augmentation de la température l'équilibre se déplace vers la gauche. D'autant plus que l'augmentation de la teneur en v.e favorise celle de CO<sub>2</sub>.



Réaction endothermique, l'équilibre est déplacé à droite quand la température augmente. Elle se déroule plus lentement que la réaction de conversion à la v. e c-à- d la première réaction.

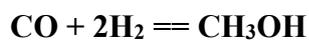


Cette réaction est mise en évidence si on introduit dans le système de l'oxygène.

### II.1.3.3 Synthèse du méthanol

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

Les réactions qui ont lieu sont :



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

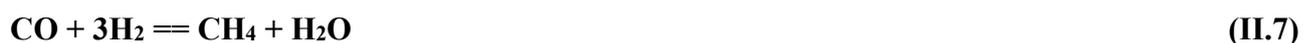
### II.1.3.4 Purification de méthanol

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

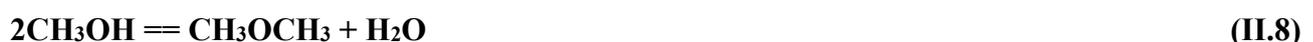
### II.1.3.5 Réactions secondaires

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

➤ Méthanation



➤ Formation du diméthyle éther



### II.1.4 Industrie et la production du méthanol dans le monde

Le gaz naturel est la charge principale pour la fabrication du méthanol dont l'utilisation est très répandue en chimie, notamment dans la composition de l'éther métyltertiobutylique. Il y a 18 usines

de méthanol aux Etats-Unis et trois au Canada, qui au total ont une capacité de production de méthanol de plus de 10 millions de tonnes par an.

A pleine capacité, ces usines consommeraient environ 280 milliards de ft<sup>3</sup> de gaz naturel par an. Toutefois, certaines ont fermé leurs portes pour une période indéterminée, tandis que d'autres ont cessé leur activité pour au moins une partie de 2001. On ne connaît pas exactement la production de méthanol. Ni la consommation de gaz à cet égard.

Toutefois, on estime qu'en 2001 la moitié de la capacité américaine de production de méthanol aurait été fermée (source :Banque de Réserve fédérale de Dallas). Par conséquent, la demande de gaz a baissé considérablement dans cette industrie en 2001 [8].

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

#### II.1.4.1 La capacité de productions

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

**Tableau II.3 :** Capacités annuelles de production, en 2014, exprimées en milliers de t/an. Monde[4].

<b>Pays producteurs</b>	<b>Milliers de t / an</b>	<b>Pays producteurs</b>	<b>Milliers de t / an</b>
<b>Chine</b>	59 558	<b>Malaisie</b>	2 490
<b>Arabie Saoudite</b>	7390	<b>Venezuela</b>	2370
<b>Trinidad et Tobago</b>	6 610	<b>Etats-Unis</b>	2365
<b>Iran</b>	5 144	<b>Nouvelle Zélande</b>	2200
<b>Russie</b>	4118	<b>Oman</b>	2095

#### II.1.4.2 Commerce international

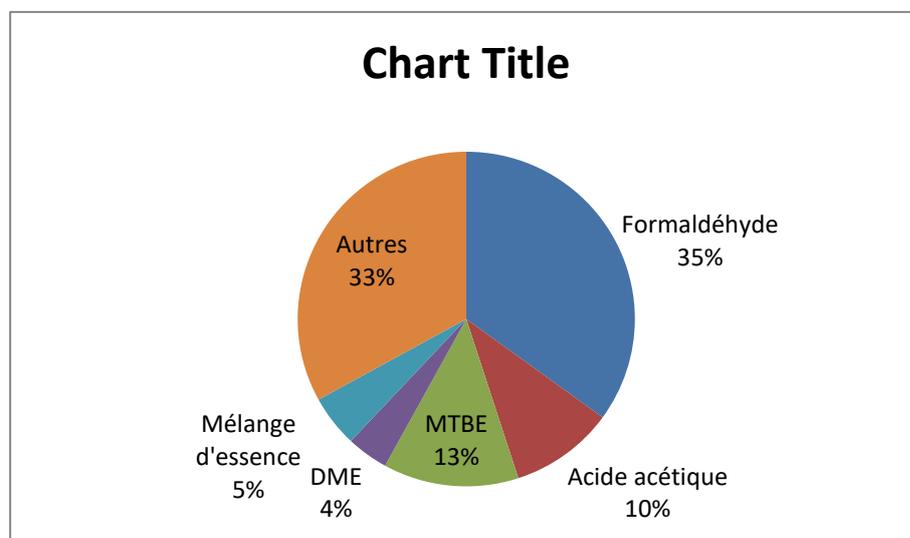
Il a porté, en 2014, sur 24,2 millions de t.

**Tableau II.4:** Capacités annuelle du pays exportateurs, en 2014, en milliers de t :

<b>Pays exportateurs</b>	<b>Quantité milliers de t / an</b>
<b>Trinidad &amp; Tobago</b>	5 525
<b>Arabie Saoudite</b>	4377
<b>Iran</b>	2800
<b>Nouvelle Zélande</b>	2025
<b>Oman</b>	1719
<b>Russie</b>	1522

**Tableau II.5:** Capacités annuelle du pays importateurs, en 2014, en milliers de t :

pays importateurs	Milliers de t / an
Europe	5797
Etats-Unis	4858
Chine	4332
Japon	1784
Inde	1596
Corée du Sud	1562

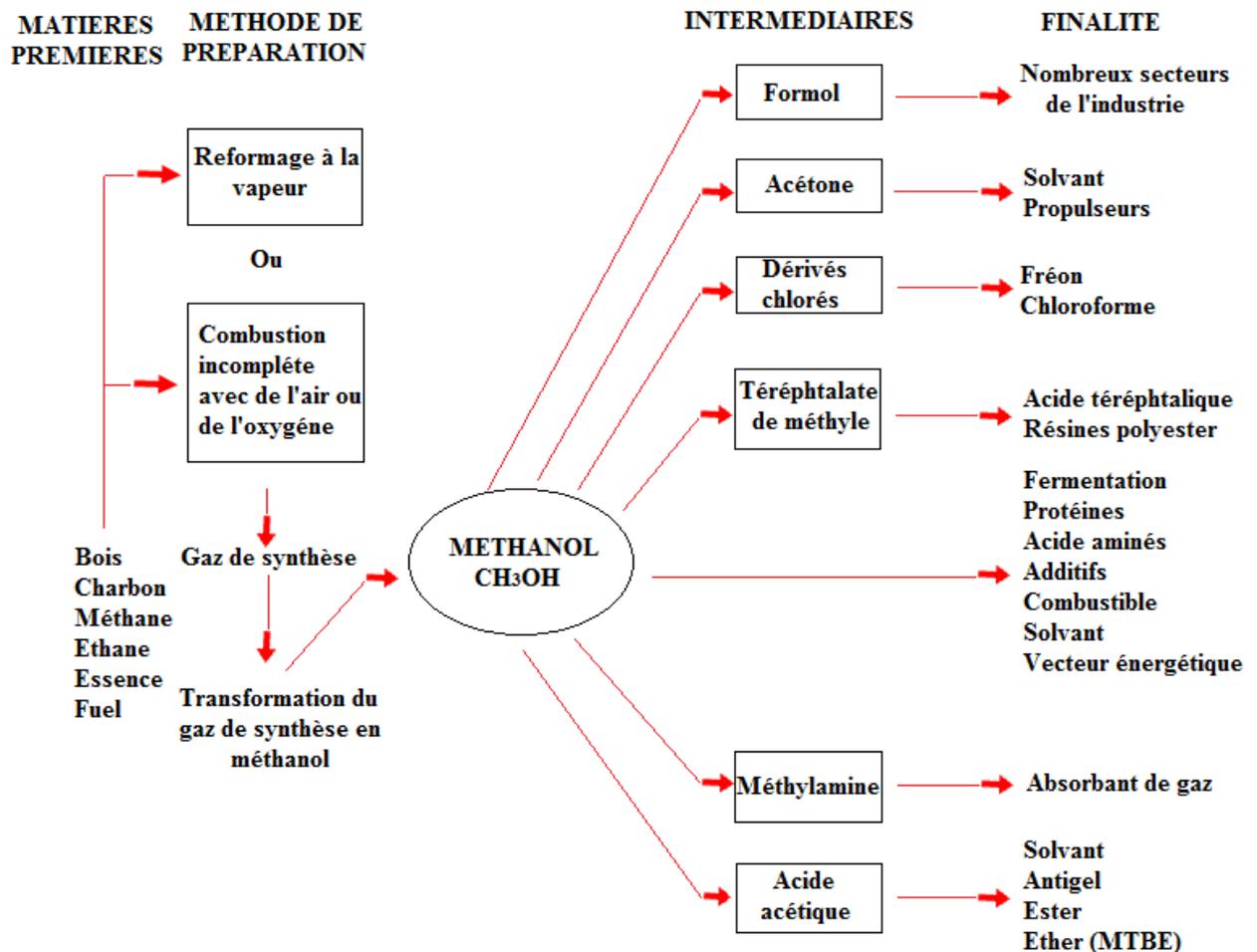
**Figure I.4 :** Demande du méthanol par le secteur d'utilisation finale (2013).

## II.1.5 Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol

### II.1.5.1 Applications chimiques et énergétiques

#### ➤ Produit intermédiaire et combustible

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



**Figure II.5 :** Quelques débouchés de méthanol.

➤ Applications dans les piles à combustible

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

➤ Traitement des eaux usées

Les eaux usées qui parviennent à une unité de traitement présentent généralement des niveaux élevés d'ammoniac. Un processus de dégradation bactérienne convertit cet ammoniac en nitrate. Ce nitrate est ensuite éliminé dans un processus de dénitrification mettant en œuvre un traitement chimique et une dégradation bactérienne. Le méthanol est une simple molécule qui constitue une source de carbone idéale pour les bactéries utilisées dans la dénitrification. L'addition de méthanol

servant d'accélérateur, les bactéries anaérobiques convertissent rapidement le nitrate ( $\text{NO}_3$ ) en azote ( $\text{N}_2$ ), un gaz totalement inoffensif qui est libéré dans l'atmosphère.

➤ Production de biodiesel

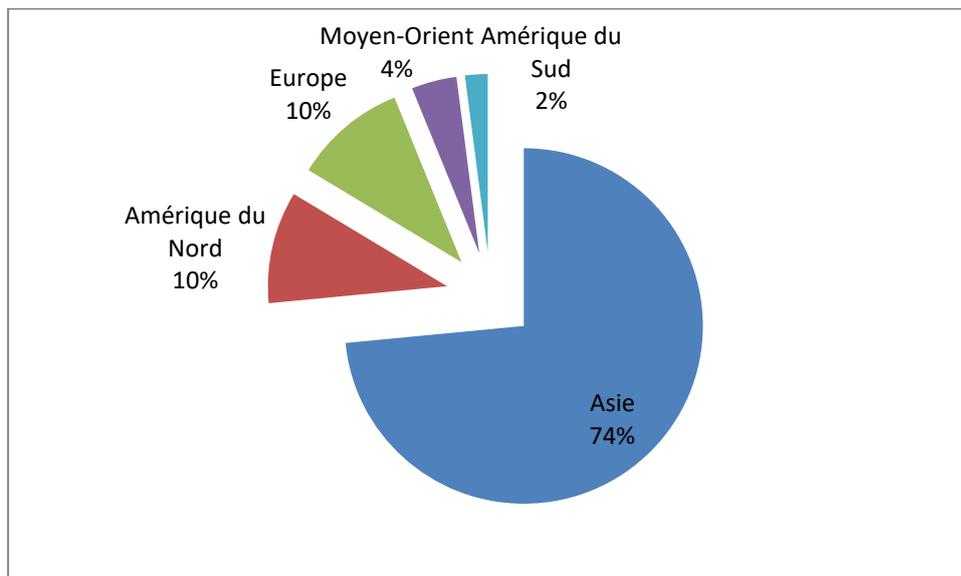
Le biodiesel est un carburant qui ne laisse pas de résidu de combustion et dont la fabrication se fait au départ de produits renouvelables non pétroliers comme :

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

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

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

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



**Figure II.6 :** Répartition de la consommation, en 2014 [11].

## II.1.5.2 Méthanol comme matière première

## METHANOL

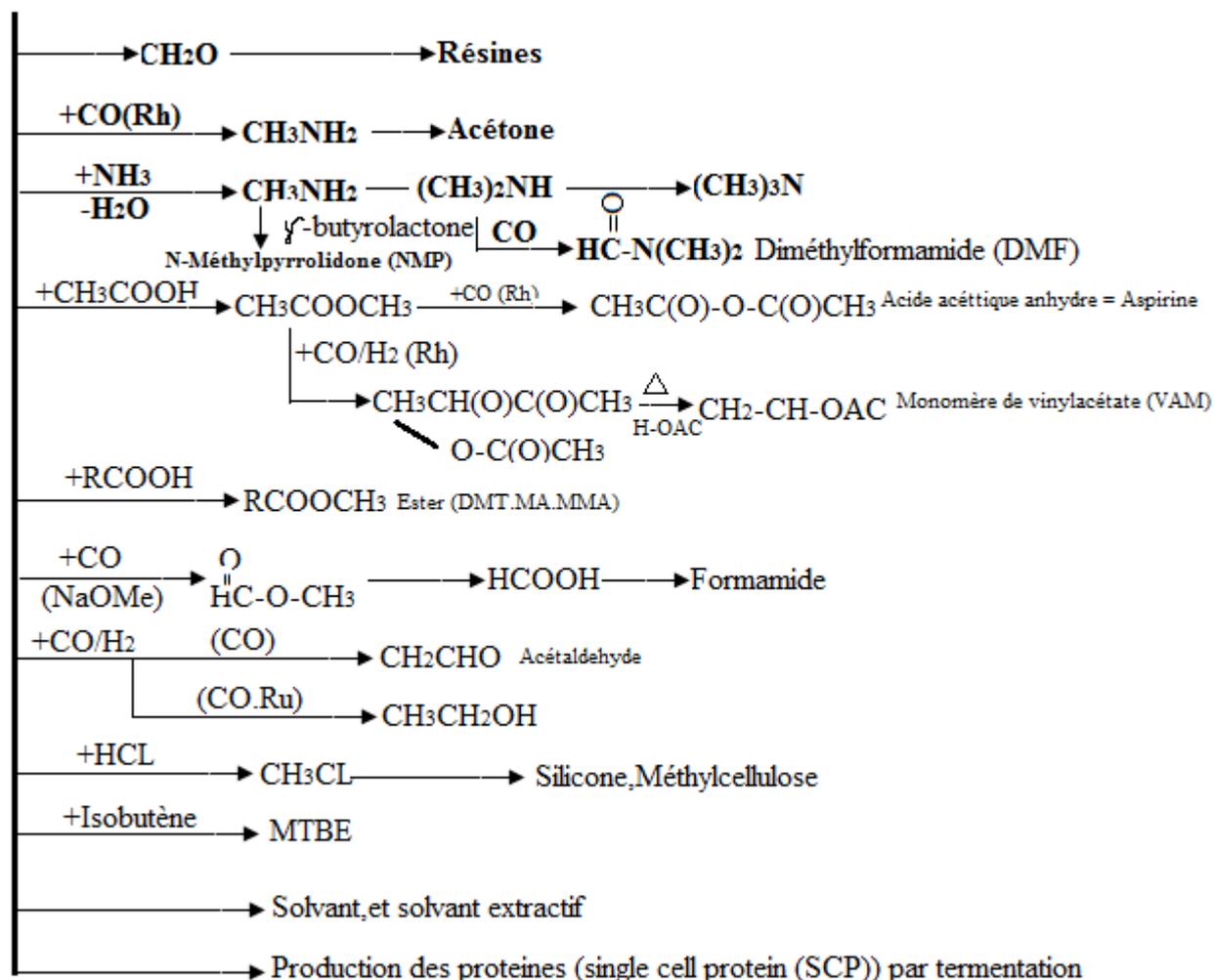


Figure II.7 : Schéma synoptique des différents usages du méthanol en chimie organique [8].

## II.1.5.3 Autres utilisations du méthanol

Le méthanol est utilisé également dans les applications suivantes :

- Cristallisation, précipitation et nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins.
- Précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène .
- Nettoyage et séchage des fractions de charbon pulvérisé.
- Décapage des peintures.
- Nettoyage en surface des métaux.
- Nettoyage des résines échangeuses d'ions.
- Suppression de l'humidité et des résines du bois.
- Agent d'extraction dans les industries pétrolières, chimiques et agro-alimentaires.
- Combustible pour réchauds à fondue.

- Combustible pour réchauds de camping et chalumeaux à gaz.
- Dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles.
- Antigél pour la déshydratation des pipelines.

### **II.1.6 Transport et distribution**

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

### **II.1.7 Stockage et manutention**

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

### **II.1.8 Prévention de la contamination**

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

### **II.1.9 Matériaux de construction**

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

## **II.2 Procédés de synthèse du méthanol**

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

- procédé à haute pression
- procédé à basse pression

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

### **II.2.1 Procédé à haute pression**

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

## II.2.2 Procédé à basse pression

La synthèse du méthanol a subi plusieurs changements depuis la fin des années 60, par l'introduction d'un catalyseur à base de Cuivre. Au moment où on ignore sa haute activité pour la synthèse du méthanol. Ce type de catalyseur a été décrit par **Natta**. En effet, les catalyseurs à base de cuivre étaient employés industriellement au **Japon** depuis les années 40 pour leurs performances dans la synthèse du méthanol. Cependant, ces catalyseurs sont très sensibles à certains poisons, particulièrement aux dérivés soufrés et halogénés. Ceci a empêché leur industrialisation jusqu'à l'amélioration de leur résistance ainsi la production d'un gaz de synthèse exempt d'impuretés.

Le procédé à basse pression se déroule avec des températures de 240-270°C. Sous seulement 50 - 100 bars et une durée de vie supérieure à 03 ans et dans des réacteurs verticaux dont la conception varie selon la société. Cette amélioration décisive s'est réalisée depuis 1970 par l'initiative d'ICI. Ce procédé est très répandu, de plus il assure plus que la moitié de la capacité de production mondiale du méthanol. Actuellement 80% de la production mondiale du méthanol est obtenue sur des installations fonctionnant à basses pressions. Plus de la moitié du méthanol est actuellement synthétisé par le procédé ICI à partir du gaz naturel. Un second procédé, représentant plus de 20 % du marché, le procédé LURGI repose sur les mêmes réactions chimiques. Les concessionnaires des principales technologies industrielles sont : **ICI, Lurgi, Ammonia-casale, Topsoe et MGC**.

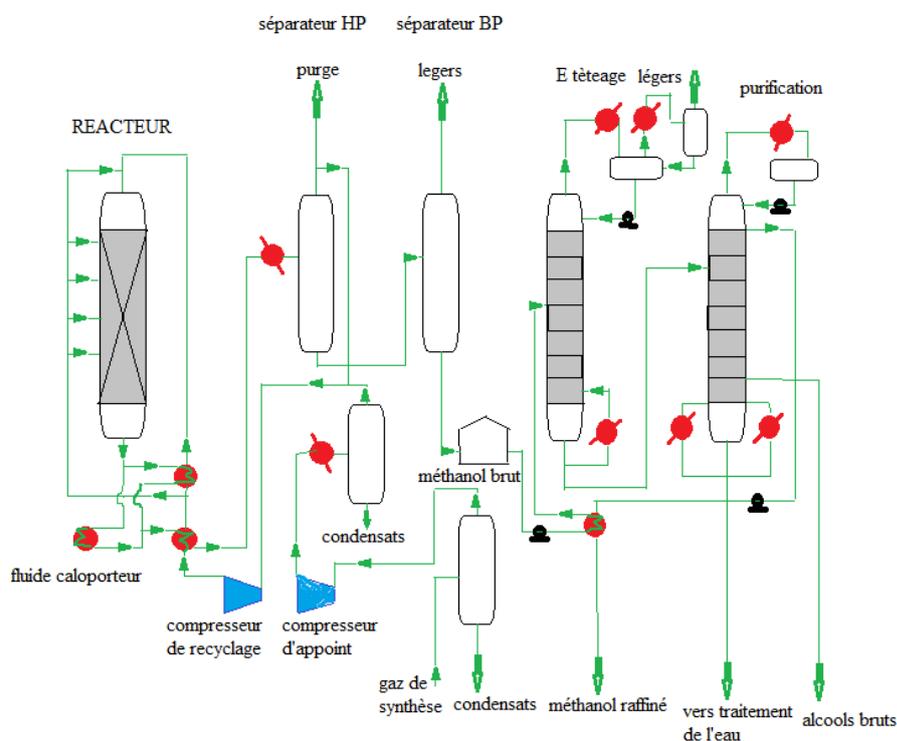
### II.2.2.1 Procédé I.C.I

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

Le procédé se déroule dans un réacteur adiabatique muni de quatre lits à une pression d'environ 50-70 bars et une température de 250-270°C avec refroidissement par injection du gaz de synthèse froid entre les lits de Catalyseur, la configuration du réacteur a été fixée pour permettre un chargement rapide du catalyseur et une faible perte de charge. On a conçu un réacteur de grand diamètre avec des épaisseurs faibles de catalyseur (4,5 m de diamètre pour 500 t/j à 7 m pour 1500 t/j) et une hauteur totale assez faible.

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

Les parois du réacteur sont en acier faiblement allié au carbone ou ses dérivées. Le gaz est comprimé avant d'être introduit dans le réacteur (les gaz recyclés sont à une pression inférieure de 5 bars à la pression de synthèse, ce qui nécessite un seul étage pour leur recompression dans le compresseur de recyclage avant leur mélange avec les gaz de synthèse neufs). Où il subira un refroidissement par le biais des losanges disposés parallèlement. A la sortie, les produits obtenus subissent un refroidissement suivi d'une épuration afin d'éliminer les produits indésirables et obtenir le méthanol pur. L'unité I.C. I peut opérer convenablement entre 25 et 100 % de sa pleine capacité, grâce aux introductions indépendantes du gaz froid et du gaz préchauffé et à l'indépendance des circuits de vapeur [12].



**Figure II.8 :** Schéma d'installation du procédé I.C.I.

### II.2.2.2 Procédé Lurgi

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

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

Le gaz de synthèse subit un préchauffage avant son introduction dans les tubes du réacteur remplis de catalyseur, les tubes ont une longueur estimée d'environ 12 m.

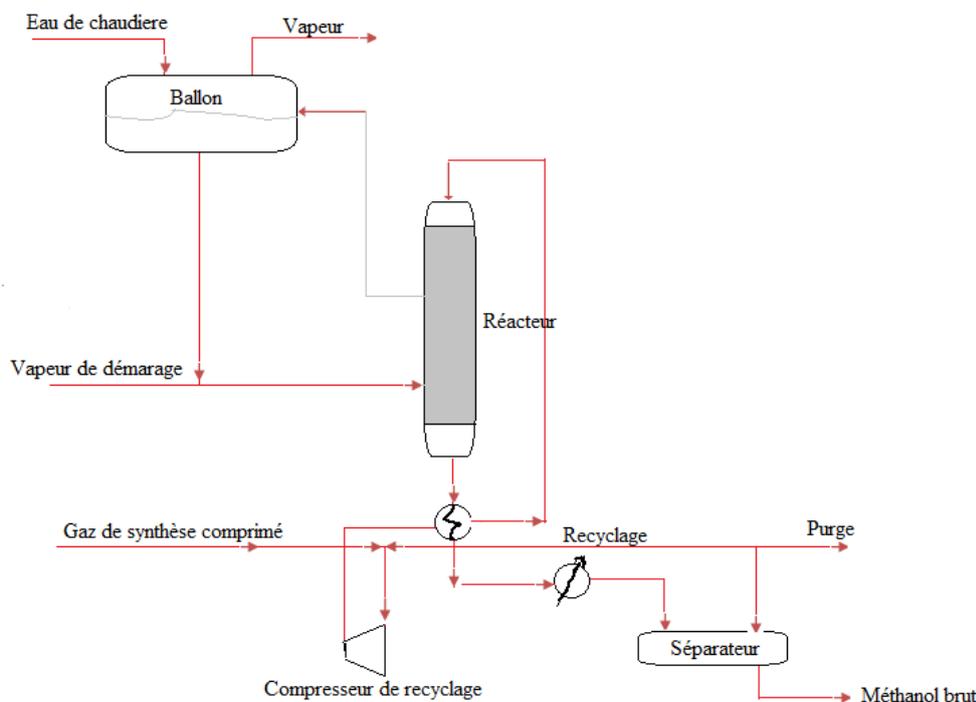
L'enveloppe est en acier ordinaire, mais les tubes ont besoin de résister à l'hydrogène et à la formation de fer carbonyle comme tous les réacteurs de synthèse de méthanol. La pression de vapeur en fonctionnement normal est de 40 bars.

Les unités Lurgi doivent être particulièrement :

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

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

Du point de vue énergétique, un réacteur de Lurgi est optimisé pour la production de vapeur et s'intègre bien avec les fours de reforming. L'énergie de compression nécessaire par une unité Lurgi est limitée car : Le rapport vapeur /C peut être faible (2,5 à 2.6) [12].



**Figure II.9 :** Système Lurgi.

### II.2.2.3 Procédé MGC

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

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

- Soit par injection des gaz froids directement entre les lits catalytiques.

➤ Soit par circulation d'eau bouillante dans un réseau de tubes situés également entre les lits catalytiques pour produire de la vapeur.

#### II.2.2.4 Procédé Ammonia- Casale

Le procédé Ammonia Casale utilise un réacteur de synthèse à plusieurs étages de catalyseur ; les couches de catalyseurs forment des ensembles modulaires qui peuvent être rapidement changés.

L'écoulement des gaz est réalisé pour assurer le minimum de perte de charge et une utilisation optimale du volume de catalyseur. Cet écoulement est d'abord axial, puis radial, enfin axial. Les parois de chacune des couches de catalyseur sont perforées de façon à optimiser la distribution des gaz. L'évacuation de la chaleur de la réaction est réalisée grâce à un générateur de vapeur. Ce type de réacteur s'appliquerait de préférence aux installations de grande capacité, de débit élevé de gaz avec de faibles pertes de charge [12].

#### II.2.2.5 Procédé Haldor-Topsoe

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

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

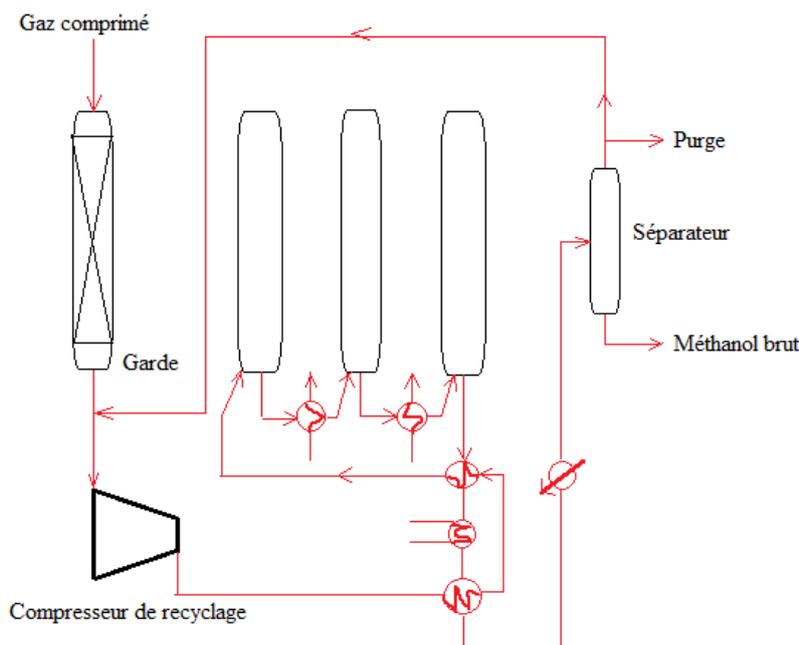


Figure II.10 : Boucle de synthèse Topsoe avec 3 étages de catalyse [12].

### II.2.2.6 Procédé de synthèse en phase liquide

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

Le catalyseur employé est à base de Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en grains de taille 1 à 4 mm, mis en fluidisation soit en poudre et le catalyseur mis en suspension forme un lit circulant. À une température variant de 230-260°C et une pression de 50 à 100 atm, le réacteur utilisé est un réacteur à entrainement de liquide ou les fines particules de catalyseur sont en suspension dans une huile inerte à haute température d'ébullition. L'intérêt d'un tel procédé serait lié à l'emploi de gaz provenant de la gazéification du charbon, riches en oxydes de carbone .Il permettrait :

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

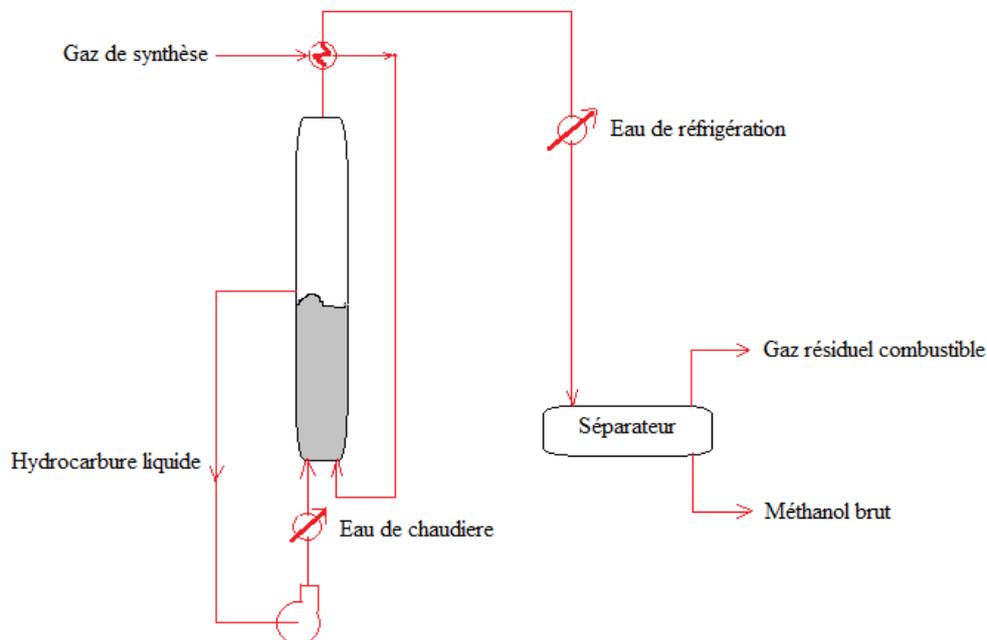


Figure II.11 : Système en phase liquide.

### II.2.3 Sources d'obtention du gaz de synthèse

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

- Du charbon par gazéification.
- Des produits pétroliers par le reformage à la vapeur.
- Du gaz naturel par une oxydation partielle.
- Du gaz naturel par le reformage à la vapeur.

Le gaz naturel est préféré aux hydrocarbures pour des raisons économiques.

## II.3 Cinétique de la synthèse de méthanol

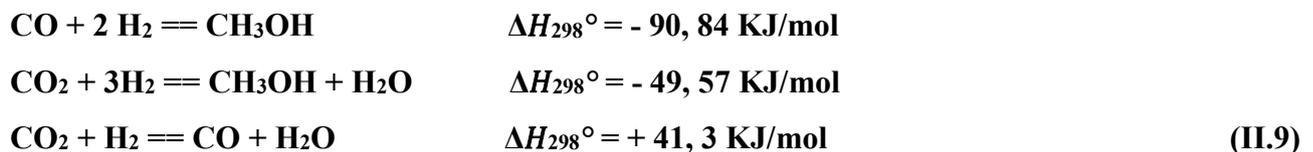
### II.3.1 Introduction

Connaissant la teneur maximum en méthanol (c'est – à – dire à l'équilibre) dans les gaz à la sortie du réacteur, il faut calculer la vitesse de réaction .Elle dépend des conditions à l'entrée et l'activité sélective du catalyseur. La réaction souhaitée se produit essentiellement à la surface des catalyseurs et la vitesse de réaction dépend des vitesses d'absorption de H<sub>2</sub> et CO et de désorption du méthanol. Plusieurs équations cinétiques ont été proposées en tenant compte ou pas de l'influence mutuelle de CO et CO<sub>2</sub> lors de la synthèse du méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre.

### II.3.2 Cinétique de la synthèse du méthanol

Un ensemble détaillé de réactions dérivé des données théoriques et expérimentales est utilisé comme base pour développer le modèle cinétique équilibré pour la synthèse de méthanol et la réaction d'hydrolyse sur un catalyseur à base de Cu/Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Des données expérimentales obtenues à partir des installations fonctionnant à des températures de 180 à 280 C<sup>0</sup> et de 15 à 80 bars, sont plus tard utilisées pour l'évaluation des paramètres dans le modèle proposé.

Un grand nombre d'équations cinétiques ont été proposées. Généralement, ce mécanisme réactionnel peut être basé sur trois réactions principales qui sont l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> et de CO ainsi que la réaction d'hydrolyse (RWGS), selon les réactions suivantes :



### II.3.3 Les différents modèles cinétiques

#### II.3.3.1 Cinétique de Leonov et al. (1973)

Leonov et al. (1973) ont été les premiers à modéliser la cinétique de synthèse de méthanol sur un catalyseur Cu/Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leur modèle à également supposé que le CO est la source du carbone du méthanol et n'ont pas expliqué l'influence du CO<sub>2</sub> dans l'alimentation [14].

**Tableau II.6:** Conditions opératoires utilisées par Lenove et al. (1973)

<b>Réactions</b>	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
<b>Catalyseur</b>	$\text{CuO}/\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Température [K]</b>	498 -523
<b>Pression [bar]</b>	498 -523
<b>Type de réacteur</b>	Adiabatique

**II.3.3.2 Cinétique de Klier et al. (1982)**

Klier et al. (1982) n'ont pas considéré uniquement que le CO est la seule source, mais toujours la plus importante du carbone en méthanol.

**Tableau II.7:** Conditions opératoires utilisées par Klier et al. (1982)

<b>Réactions</b>	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{A}_{\text{red}} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{A}_{\text{ox}} + \text{CO}$
<b>Catalyseur</b>	$\text{CuO}/\text{ZnO}$
<b>Température [K]</b>	498 – 523
<b>Pression [bar]</b>	75
<b>Flux (mol %)</b>	(CO: 0-30) (CO <sub>2</sub> : 0-30) (H <sub>2</sub> : 70)
<b>Type de réacteur</b>	Adiabatique

**II.3.3.3 Cinétique de Villa et al. (1985)**

Villa et al. ont compris qu'une modélisation complète et approfondie du système de synthèse de méthanol devrait également impliquer une description de la réaction d'hydrolyse et de ce fait ils ont pris comme hypothèse que l'hydrogénation du CO est le seul chemin conduisant au méthanol.

**Tableau II.8:** Conditions opératoires utilisées par Villa et al. (1985)

<b>Réactions</b>	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
<b>Catalyseur</b>	$\text{CuO}/\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Type de réacteur</b>	Adiabatique

**II.3.3.4 Cinétique de Graaf et al. (1988)**

Graaf et al. (1988) ont considéré les trois réactions d'hydrogénation de CO et de CO<sub>2</sub> en plus de la réaction d'hydrolyse par le travail d'Herman et al. (1982) ils ont proposé un mécanisme sur deux

sites distincts, adsorbant le CO et le CO<sub>2</sub> sur le premier site et l'hydrogène et l'eau sur le deuxième site. La formation du méthanol à partir de CO et CO<sub>2</sub> se produit par hydrogénation successive, plus la réaction d'hydrolyse qui se déroule séparément.

**Tableau II.9:** Conditions opératoires utilisées par Graff et al. (1988)

<b>Réactions</b>	CO + 2 H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH CO <sub>2</sub> + 3H == CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O
<b>Catalyseur</b>	CuO/ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Temperature [K]</b>	483 – 518
<b>Pression [bar]</b>	15-50
<b>Flux (mol %)</b>	(CO : 0-22) (CO <sub>2</sub> : 2.1-26.1) (H <sub>2</sub> : 67.4-90)
<b>Type de réacteur</b>	Tubulaire.

### II.3.3.5 Cinétique de McNeil et al. (1989)

McNeil et al. (1989) ont utilisé un réacteur pour examiner la cinétique de synthèse de méthanol sur une vaste gamme de rapports H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> sur un catalyseur à base de Cu/Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce modèle prend en considération tant monoxyde de carbone que réactions d'hydrogénation de dioxyde de carbone. Il inclut aussi le rôle de dioxyde de carbone comme un inhibiteur de production de méthanol. Dans le développement du modèle cinétique, les suppositions suivantes ont été faites :

- 1- Adsorption dissociative de la molécule d'hydrogène.
- 2- Le nombre des sites qui contiennent des molécules hydrogènes est constant.
- 3- L'Hydrogène est adsorbé sur ZnO tandis que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont adsorbés sur le cuivre, où CO<sub>2</sub> est adsorbé sur Cu+I sites et CO est adsorbée sur Cu +II sites [14].

**Tableau II.10:** Conditions opératoires utilisées par McNeil et al. (1989)

<b>Réactions</b>	CO + 2H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O
<b>Catalyseur</b>	CuO/ZnO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Temperature [K]</b>	483-513
<b>Pression [bar]</b>	28-44
<b>Type de réacteur</b>	Tubulaire

### II.3.3.6 Cinétique de skrzypek et al. (1991)

Skrzypek et al. (1991) ont présenté l'équation cinétique Langmuir-Hinshelwood-type pour la synthèse de méthanol basse pression. Ils ont utilisé un catalyseur commercial polonais, CuO (60 %)-ZnO (30 %)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,5 %) dans leur étude. Ils ont constaté que la synthèse de méthanol favorise le CO<sub>2</sub> au lieu de CO comme une source carbonique. Pour ce faire, Skrzypek et al. ont exécuté deux ou trois expériences simples. Quand ils ont utilisé la charge constituée uniquement du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> le méthanol se formé sans difficultés. En outre, la sélectivité de la synthèse a été très élevée. Des essais avec le CO et H<sub>2</sub> en absence de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O été infructueux.

**Tableau II.11:** Conditions opératoires utilisées par Skrzypek et al. (1991)

<b>Réactions</b>	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O
<b>Catalyseur</b>	CuO(62)/ZnO(30) -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7% Pois)
<b>Temperature [K]</b>	460-550
<b>Pression [bar]</b>	30-90
<b>Flux [mol %]</b>	(CO : 0-20) (CO <sub>2</sub> : 5-35) (H <sub>2</sub> : 10-80)
<b>Type de réacteur</b>	Tubulaire

### II.3.3.7 Cinétique de Coterón and Hayhurst (1994)

Coterón et Hayhurst (1994) ont étudié la synthèse du méthanol en faisant varier la concentration de CO<sub>2</sub> tout en maintenant constant le rapport H<sub>2</sub>/CO dans le flux d'alimentation. Ils ont utilisé des catalyseurs amorphes de composition suivante : Cu(70)/Zr(30) et Cu(70)/Zn(30) (en indice indique atome %).

Pour le catalyseur de Cu/Zr, le taux de synthèse du méthanol a augmenté avec l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> dans la charge. Une légère diminution du taux de synthèse a été observée avec la teneur en CO<sub>2</sub> supérieure à 10 % en moles.

Pour le catalyseur Cu / Zn, la diminution du taux de synthèse a été observé lorsque la teneur en CO<sub>2</sub> a dépassé 2% en moles

**Tableau II.12:** Conditions opératoires utilisées par Coterón et Hayhurst (1994).

<b>Réaction</b>	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O
<b>Catalyseur</b>	Cu(70)/Zn(30) et Cu(70)/Zr(30)
<b>Flux [mol %]</b>	(CO : 10-40) (CO <sub>2</sub> : 0-10) (H <sub>2</sub> : 40-70)

### II.3.3.8 Cinétique de Vanden Bussche et Froment (1996)

Vanden Bussche And Froment (1996) ont proposé un schéma détaillé de réaction de conversion de gaz de synthèse sur un catalyseur à base Cu/Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont considéré que le CO<sub>2</sub> est la source principale du carbone de méthanol. Une description approfondie de ce système devrait également tenir compte de la réaction d'hydrolyse, procédant le long d'un mécanisme d'oxydoréduction. Aux conditions industrielles typiques. Les deux réactions à savoir l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> pour l'obtention du méthanol et celle d'hydrolyse, se déroulent exclusivement sur la phase cuivre du catalyseur selon le model suivant : L'H<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> sont adsorbés dissociativement sur la partie active du cuivre, l'oxydation du CO<sub>2</sub> adsorbé sur le cuivre métallique est favorisée par la présence des surfaces oxygénées ou par des espèces alcalines. Cette oxydation donne des carbonates qui sont rapidement hydrogénés, premièrement en structure bicarbonate et par la suite aux formiates de cuivre, formaldéhydes, des espèces méthoxy, et finalement donnent le méthanol. Comme il est montré le coté droite du schéma, l'étape intermédiaire la plus long dans la synthèse du méthanol sur le cuivre. Dans les deux étapes d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol, l'oxygène de surface est libéré par les molécules [HCO<sub>3</sub>.2s, HCO<sub>2</sub>.2s], cette espèce (oxygène) est également hydrogénée par les atomes d'hydrogène disponible, résultant des groupe hydroxyles et par la suite de l'eau, qui se désorbe relativement lentement. En effet, le coté droit du schéma décrit la réaction d'hydrolyse, qui se déroule selon un mécanisme d'oxydoréduction[14].

**Tableau II.13:** Paramètres du modèle de la cinétique équilibré selon Vanden Bussche et Froment

<b>Réactions</b>	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O
<b>Catalyseur</b>	CuO/ZnO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Température [K]</b>	453-553
<b>Pression [bar]</b>	15-51
<b>Flux [mol %]</b>	(CO : 0-30) (CO <sub>2</sub> : 0-30) (H <sub>2</sub> : 70)
<b>Type de réacteur</b>	Tubulaire

### II.3.3.9 Cinétique de Setne et Levec (2001)

Setinc et Levec (2001) ont étudié la cinétique de synthèse de méthanol dans un réacteur parfaitement agité. Ils ont utilisé un catalyseur à base de Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ils ont proposé un modèle pour la synthèse de méthanol en phase liquide selon le mécanisme Langmuir- Hinshelwood pour décrire les étapes élémentaires sur la surface de catalyseur.

Ces auteurs ont remarqué que la production de méthanol dans la phase liquide est proportionnelle uniquement à la concentration de CO<sub>2</sub>. Ils ont aussi remarqué que la production de l'eau est

**Tableau II.14:** Conditions operation utilisees par Setinc et Levec. (2001)

<b>Réactions</b>	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O
<b>catalyseur</b>	CuO/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Température [K]</b>	453-553
<b>Pression [bar]</b>	15-51
<b>Flux [mol %]</b>	(CO : 0-30) (CO <sub>2</sub> : 0-30) (H <sub>2</sub> : 70)
<b>Type de réacteur</b>	Tubulaire

### II.3.3.10 Cinétique de Lim et al. (2009)

Récemment, Lim et al. (2009) ont effectué une étude approfondie the la synthèse de méthanol en supposant que CO et CO<sub>2</sub> s'adsorbent sur des sites différents de Cu et que l'eau s'adsorbait sur un site de ZnO. Ils ont constaté que le taux d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> était plus lent que le taux d'hydrogénation de CO, ce qui a diminué le taux de formation de méthanol, mais étant donné que le CO<sub>2</sub> diminue la vitesse de réaction d'hydrolyse, cette dernière qui peut entraîner une diminution de la production de DME (Diméthyle éther), un sous-produit à partir de méthanol.

Il a donc été conclu que le taux de production de méthanol peut être indirectement renforcé par la recherche d'une concentration optimale de CO<sub>2</sub>. Ils affirment être la première étude entre les différents ceux ayant déclaré le rôle du CO<sub>2</sub> dans la synthèse du méthanol, ce qui suggère un mécanisme cinétique relative CO et les réactions d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>.

**Tableau II.15:** Conditions opératoires utilisées par Lim et al. (2009)

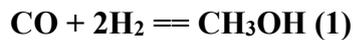
<b>Réactions</b>	CO + 2H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> == CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> == CO + H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> OH == CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
<b>catalyseur</b>	CuO/ZnO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>
<b>Température [K]</b>	503-553
<b>Pression [bar]</b>	50
<b>Flux [mol %]</b>	(CO : 10-20) (CO <sub>2</sub> : 10-20) (H <sub>2</sub> : 60-80)
<b>Type de réacteur</b>	Tubulaire

## II.4 Thermodynamique de la synthèse du méthanol

### II.4.1 Les aspects thermodynamique de la synthèse du méthanol

La réaction d'obtention du méthanol à partir de  $\text{CO} + \text{H}_2$  est l'un des exemples les plus caractéristiques de l'hydrogénation du CO avec conservation de la liaison C-O, elle se déroule avec dégagement de chaleur et diminution de volume [15].

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



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

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



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

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

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

➤ A des relations telles que :

$$\text{Log } K_P(1) = \frac{8980}{T} - 7,697 \text{ Log}_n T + 22,697 + 3,922 \cdot 10^{-3} T + 0,514 \cdot 10^{-6} T^2 \quad [9] \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Log } K_P(3) = \frac{4764}{T} - 1,945 \text{ Log}_n T + 5,102 + 5,630 \cdot 10^{-3} T - 2,170 \cdot 10^{-6} T^2 \quad [9] \quad (\text{II.12})$$

### II.4.2 Influence de la température et la pression sur le rendement $\eta$ du méthanol: $\gamma$

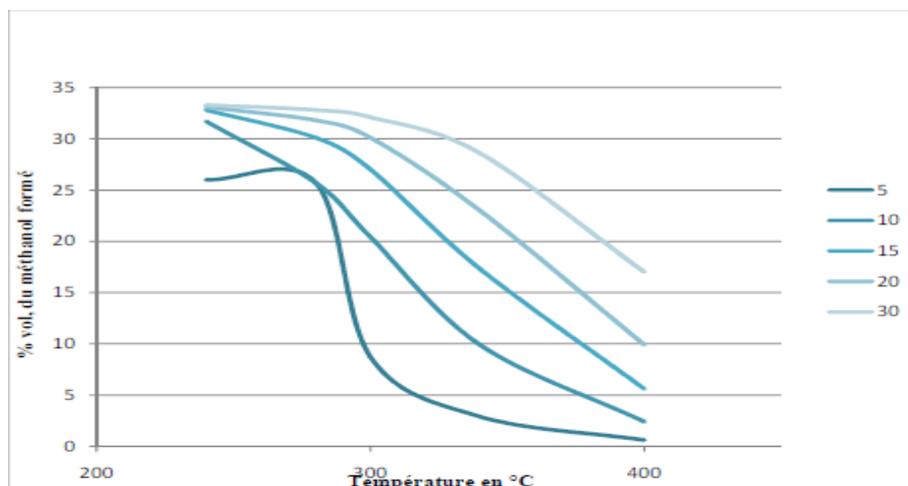


Figure II.12: Influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol.

**Le tableau II.16** : Représente l'influence de la température et la pression sur le rendement en méthanol [15].

**Teneur en méthanol en phase vapeur % vol.**

<b>P (bar)</b> / <b>T (C°)</b>	<b>240</b>	<b>280</b>	<b>300</b>	<b>340</b>	<b>380</b>	<b>400</b>
<b>5</b>	26.0	13.9	8.7	2.9	0.9	0.6
<b>10</b>	31.7	25.7	20.4	9.9	3.9	2.4
<b>15</b>	32.8	30.1	27.0	17.3	8.8	5.6
<b>20</b>	33.1	31.8	30.1	23.0	13.3	9.9
<b>30</b>	33.3	32.8	32.1	28.6	21.4	17.0

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

### II.4.3 Méthodologie de calcul thermodynamique

Pour le calcul de changement de l'enthalpie  $\Delta H$ , on doit calculer  $\Delta H^0_{298}$ :

$$\Delta H^0_{298}(1\text{bar}) = \sum v_i \Delta H^0_{f,i} \quad (1\text{bar et } 298\text{K}) \quad (\text{II.13})$$

$\Delta H^0_{f,i}$  : L'enthalpie standard de formation.

Connaissant  $\Delta H^0_{f,i}$  on le substitue dans l'équation suivante pour trouver la valeur de  $\Delta H_0$  :

$$\Delta H^0_T = \Delta H_0 - \Delta \alpha T - \Delta \beta T^2/2 - \Delta \gamma T^3/3 \quad (\text{II.14})$$

$\Delta H_0$ : Constante d'intégration (J).

Connaissant  $\Delta H_0$  on peut calculer  $\Delta H^0_T$  à n'importe quelle température. De même pour le calcul d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0_T$ , en calculant premièrement  $\Delta G^0_{298}$  par l'équation suivante :

$$\Delta G^0_{298}(1\text{bar}) = \sum v_i \Delta G^0_{f,i}(1\text{bar et } 298\text{K}) \quad (\text{II.15})$$

$$\Delta G^0_T = \Delta H_0 - \Delta \alpha T \ln T - \Delta \beta T^2/2 - \Delta \gamma T^3/6 - IRT \quad (\text{II.16})$$

Ou :

$\Delta G^0_T$  : Changement d'énergie libre standard de Gibbs (j).

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

# CHAPITRE III

## CATALYSEURS DU GAZ DE SYNTHÈSE

## CHAPITRE III : CATALYSEUR DU GAZ DE SYNTHÈSE

### III.1 Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol

#### III.1.1 Introduction

Les catalyseurs augmentent les taux des réactions chimiques, mais ne sont pas consommés dans les réactions. Ils baissent l'énergie exigée pour l'initiation des réactions.

Catalyseurs utilisés pour la synthèse du méthanol étant donnée la très grande stabilité thermodynamique du  $\text{CO}_2$ , il est primordial d'introduire l'usage d'un catalyseur pour un bon fonctionnement de la réaction d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$ . La compréhension du fonctionnement de ce matériau lors de cette réaction est le verrou à lever pour améliorer son efficacité.

Les premiers catalyseurs hétérogènes utilisés pour la synthèse du méthanol par hydrogénation du  $\text{CO}_2$  dans les années 1930 par l'entreprise BASF étaient des solides de type  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Industriellement, la synthèse était réalisée à partir d'un mélange de gaz  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$  à des températures comprises entre 300 et 360 °C et à des pressions entre 15-25 MPa [23].

Bien plus actif que les précédents, les catalyseurs à base de cuivre ont été étudiés à partir des années 1930. En effet, parmi les différents métaux testés à cette époque, notamment le fer, l'argent, le palladium... [24], c'est le cuivre qui s'est avéré le plus réactif pour la synthèse du méthanol. Cependant, le cuivre seul reste faiblement actif pour cette réaction, de plus sa stabilité est médiocre notamment à cause de l'apparition de phénomènes de frittage due aux conditions de réaction. Par la suite, différents oxydes métalliques tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ... ont été associés au  $\text{CuO}$ . Il s'est avéré que l'oxyde métallique le plus efficace était le  $\text{ZnO}$  [25].

**Tableau III-1:** Compositions classiques de différents catalyseurs industriels pour la synthèse du méthanol. [26]

Catalyseurs	Cu (%)	Zn (%)	Al (%)
BASF	65-75	20-30	5-10
Süd chemie	65-75	18-23	5-10
ICI	61	30	9

Actuellement, le catalyseur utilisé industriellement pour produire du méthanol est un catalyseur de type  $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Actuellement le procédé industriel favorise l'utilisation du  $\text{CO}$  comme réactif de départ qui dans ce cas permet d'atteindre une sélectivité de l'ordre de 90% en méthanol [27]. Le tableau III-1 rapporte les différents teneurs des catalyseurs mis au point par différentes industries.

### III.1.2 Choix d'un catalyseur approprié

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

La différence de l'activité des différents catalyseurs se traduit par des différences dans les chaleurs d'activation. Les chaleurs d'activation des catalyseurs à teneur de cuivre (14-18 Kcal /mol) sont nettement plus petites que les catalyseurs d'activation libres de cuivre, pour lesquels on a mesuré des chaleurs d'activation de 27-30 Kcal /mol. Le choix du catalyseur dépend de son mode de préparation, et de sa composition [16].

### III.1.3 Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol

#### III.1.3.1 Catalyseurs employés à haute pression

Depuis le début de la synthèse du méthanol industriel dans les années vingt, le méthanol a été produit à partir de gaz de synthèse en opérant à 250-350 bars et 300- 450°C en utilisant un système catalytique plus actif constitué d'oxyde de zinc stabilisé par l'oxyde de chrome à base de cuivre ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ) qui était déjà connu à l'époque. La raison en est que ce catalyseur était beaucoup plus stable par le soufre et le chlore présent dans le gaz de synthèse à l'époque. Dans les années cinquante, l'injection du gaz de synthèse a une pureté d'un taux plus élevé dans de nouvelle génération de catalyseurs à base du cuivre mis en place ont permis, une activité plus élevée, une meilleure sélectivité et donc amélioration de la production.

#### III.1.3.2 Catalyseurs employés à basse pression

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

Pour l'application de ce catalyseur, le gaz de synthèse doit être essentiellement exempt de composés de soufre et de chlore ( $\text{H}_2\text{S}$  / 0,1 ppm). Outre la performance et les avantages ainsi commerciaux du nouveau système de catalyseur, la percée de l'utilisation de ce système de catalyseur a été induite par les nouveaux systèmes de purification et les nouvelles technologies de reformage qui ont été développés en même temps et remplir la pureté d'alimentation nécessaire. La synthèse du méthanol en utilisant ce système de catalyseur très actif peut être réalisée à 220 à 230 °C et 50 bars, ce qui évite le vieillissement provoqué par le frittage du cuivre à des températures de

réaction élevées. La grande sélectivité du nouveau catalyseur fournit une pureté de méthanol [99,5%]. En outre, en raison de la faible température de fonctionnement du nouveau procédé, la formation de sous-produits (par exemple l'éther de diméthyle, des alcools supérieurs, des composés carbonylés et de méthane) a été significativement réduite.

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

### III.1.3.3 Catalyseurs à base de Zirconium

Le zirconium a été reconnu comme un matériau de support intéressant pour les catalyseurs à base de cuivre, car il a été montré pour améliorer l'activité des catalyseurs pour la synthèse du méthanol à partir de CO et de CO<sub>2</sub> à la fois [Fisher et al. 1997, Fisher et al. 1998, Jung et al. 2002, Yang et al. 2006, Pokrowsky et al. 2006] ont étudié l'utilisation du catalyseur Cu/ZrO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que l'activité du catalyseur est fortement dépendante de la phase du ZrO<sub>2</sub>. Ceci a également été rapporté par Liu et al. (2005), qui a étudié les catalyseurs à base de cuivre avec l'ajout de nanocristallin Zr. Yang et al. (2006) ont comparé un catalyseur Cu / ZnO soutenu par Zr du catalyseur Cu / ZnO pur. Ils ont présenté que la Cu / ZnO avec le soutien Zr a montré la forte activité et la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub>, en particulier le CO<sub>2</sub>. Ces chercheurs ont remarqué que la conversion et la sélectivité ont été plus élevées avec le catalyseur Zr soutenu. Fisher et al. (1997) ont étudié le catalyseur Cu/SiO<sub>2</sub> avec addition de Zr.

Ils ont expérimenté le catalyseur avec différentes charges de Zr et ont constaté que l'augmentation du Zr dans le chargement a augmenté le taux de synthèse du méthanol.

L'effet a été constaté à être plus importantes pour l'hydrogénation du CO que pour l'hydrogénation de CO<sub>2</sub>. Ils ont également remarqué que la sélectivité maximale en méthanol est obtenue avec des charges Zr intermédiaires. Fisher et Bell (1998) ont comparé Cu/SiO<sub>2</sub> et Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dans l'hydrogénation de CO. Ils ont également étudié le mécanisme de l'hydrogénation du CO sur des catalyseurs appliqués, ils ont constaté que le taux de synthèse du méthanol est renforcé avec le catalyseur avec Zr. Schilke et al. (1999) ont étudié les mêmes catalyseurs, mais aussi examiné les catalyseurs avec plus Ti. Ils ont trouvé que l'addition de Ti a une influence similaire à l'addition de Zr.

Słoczyński et al. (2004) ont comparé l'utilisation Cu, Ag et Au dans les catalyseurs pour la synthèse du méthanol. Les catalyseurs étudiés sont de M / (3ZnO · ZrO<sub>2</sub>) à partir de Cu, Ag ou Au.

Ils ont découvert que le catalyseur de Cu a montré la plus haute activité dans la synthèse du méthanol. Ils ont conclu que la synergie entre le Cu et le support est apparent et avantageux pour la synthèse du méthanol.

Zhang Y. et al. (2006) ont expérimenté Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu /Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyseurs. Ils ont étudié l'influence de la température de réaction, la vitesse spatiale et le rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> à la synthèse du méthanol. Ils ont remarqué que la présence de Zr dans le catalyseur permet d'améliorer les performances catalytiques. Ils ont également remarqué que la basse température, vitesse spatiale élevée et le rapport molaire approprié de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sont avantageux pour la synthèse du méthanol. Pokrowsky et al. (2006) ont étudié l'influence de l'addition de Ce à l'oxyde de Zr. Ils préparés et testés catalyseurs Cu/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> avec différentes teneurs en Ce. Ils ont remarqué que l'addition de Ce a augmenté l'activité du catalyseur pour la synthèse du méthanol [14].

#### III.1.3.4 Catalyseurs à base de Pd

A température élevée, d'un catalyseur Cu / ZnO se désactive rapidement durant la synthèse du méthanol. Les catalyseurs Pd supportés ont été étudiés et ont montré à être plus stable. Fujitani et al. (1995) ont développé un catalyseur de Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est comparable à l'activité du catalyseur Cu / ZnO classique. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un effet positif sur le catalyseur supporté. Bonivardi et al. 2000 ont expérimenté son addition avec Pd/SiO<sub>2</sub> Ga avec de bons résultats.

Kim et al. (2003) ont étudié l'influence des méthodes de préparation des catalyseurs Pd – ZnO et ils ont trouvé la meilleure structure de catalyseur et méthodes proposées pour l'obtention d'une telle structure. Tsubaki et Fujimoto (2003) ont étudié l'effet de différents additifs d'oxyde de catalyseur Pd supporté. Dans leurs expériences, Pd supporté par CeO<sub>2</sub> a montré la forte activité et longue durée de vie pour la synthèse du méthanol à partir du CO<sub>2</sub>. Ils ont également remarqué que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> ont montré des résultats similaires.

Zhang Q. (2006) a utilisé un Pd supporté Cr / catalyseur de ZnO sur leurs expériences. L'addition de Pd amélioré l'activité et la sélectivité du catalyseur pour la synthèse du méthanol à partir de gaz de synthèse. Chiavassa et al. (2008) ont étudié un catalyseur Ga promu Pd/SiO<sub>2</sub> et l'influence des produits de la réaction à son activité. Ils présenté que le CO et H<sub>2</sub>O a des effets néfastes sur l'activité et la sélectivité du catalyseur appliqué [14].

#### III.1.3.5 D'autres catalyseurs

Maack et al. (2003) ont étudié la synthèse du méthanol à partir de CO sur un catalyseur à base de Cu avec l'addition de potassium. Ils ont remarqué que le potassium agit comme un promoteur pour la production de méthanol et que le catalyseur préparé était sélectif pour le méthanol. Ils ont découvert que le CO<sub>2</sub> a un effet négligeable sur la performance du catalyseur avec le régime de pression appliquée. D'autres chercheurs ont étudié Pt-bases catalyseurs. Ils ont préparé deux

catalyseurs, l'un avec Pt, W et SiO<sub>3</sub> et l'autre avec Pt, Cr et SiO<sub>3</sub>, et ont trouvé leur très actifs et sélectifs pour la synthèse du méthanol à partir de CO<sub>2</sub>. Cependant, l'utilisation de métaux nobles comme catalyseur n'est pas commercialement faisable [14].

### III.1.4 Le catalyseur de la synthèse du méthanol (CP1Z ARZEW)

#### III.1.4.1 Propriétés chimique

Le catalyseur de synthèse de méthanol se compose de CuCO<sub>3</sub>, CuO, ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au cours de démarrage il doit être réduit au cuivre métallique qui est le constituant le plus actif du catalyseur.

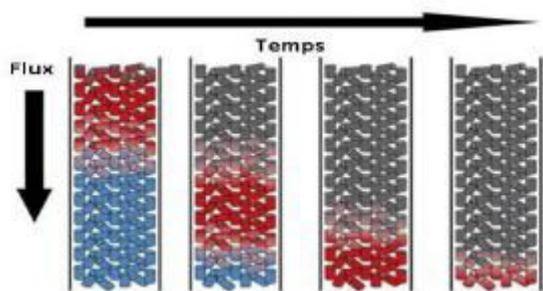
#### III.1.4.2 Description générale [17]:

**Tableau III.2:** Les caractéristiques du catalyseur CuO/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<b>Type</b>	CuO/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Utilisation</b>	Développé par ICI pour permettre d'effectuer la réaction de synthèse de méthanol à basse pression
<b>Forme</b>	Granule
<b>Dimension</b>	5,4mm de diamètre, 3,6mm de hauteur : (CP1Z ARZEW)
<b>Densité apparente</b>	1,4Kg/litre en moyenne
<b>Couleur</b>	noir ; la surface cylindrique est brillante à l'état neutre après service.
<b>Résistance à l'eau</b>	bien qu'il s'agisse d'un catalyseur dense relativement robuste, il peut être endommagé par un stockage prolongé à l'humidité ou par constat d'eau ou de vapeur d'eau
<b>Poison du catalyseur</b>	soufre, chlore, carbone libre, métaux.
<b>Durée de vie</b>	2 (ans)

### III.1.5 Désactivation du catalyseur

La diminution de l'activité et la sélectivité d'un catalyseur au cours du temps est un problème fréquent dans les procédés catalytiques industriels. Il a été considéré comme un processus inévitable, mais il peut être ralenti ou empêché et certaines de ses conséquences peut être évitée. La prévention de la dégradation de catalyseur pose des défis importants dans la conception et l'exploitation d'une unité à grande échelle. Tous les catalyseurs se désactivent et perdent de leur efficacité avec le temps. Cependant, la durée de temps peut aller de quelques secondes à plusieurs années. Une courte durée de vie ne signifie pas nécessairement que le catalyseur ne sera pas utilisé. Généralement, si le catalyseur est sujet d'une désactivation lente (Figure III.1), comme mesure compensatoire, la température peut être augmentée, ce qui peut affecter le catalyseur [18].



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

### III.1.5.1 Les causes de la désactivation d'un catalyseur

La désactivation de catalyseur de Cu /Zn -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est causée par un empoisonnement chimique et frittage thermique. Des composés de soufre, de chlore et de métaux lourds agissent en tant que poisons pour le catalyseur. Le frittage est une transformation à l'état solide qui se produit à des températures élevées et qui est promu par l'eau. En fonctionnement normal, seul le frittage se produit, parce que les poisons de catalyseur sont éliminés du gaz de synthèse au début du processus. La littérature sur le frittage est essentiellement qualitative. Le but de cette section est d'examiner la littérature sur la désactivation du catalyseur Cu /Zn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de comprendre les mécanismes de frittage du catalyseur et d'appliquer un bon modèle mathématique de ce processus à notre nouveau réacteur de type Lurgi proposé pour la synthèse du méthanol [18].

#### III.1.5.1.1 Effet de la température

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

Plusieurs études expérimentales de frittage du catalyseur Cu /Zn / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été effectuées. Supp (1981) signale dans un article de Lurgi que le cuivre cristallise à des températures supérieures à 270 °C, ce qui provoque la désactivation sévère et une diminution de la sélectivité. Roberts et al. (1993) ont mesuré une augmentation de la taille des cristaux de cuivre de l'ordre de 75 Å à 100 Å à 250. La formation de l'oxyde de zinc n'a pas été observée. Une corrélation a été trouvée entre la taille des cristaux de cuivre et la surface BET. Dans une étude par Kung (1992), le frittage de l'oxyde de zinc est également signalé. Les mesures aux rayons X ont montré que le frittage de cuivre a lieu à des

températures supérieures à 227. Le frittage de l'oxyde de zinc a été mesuré au-dessus de 300. La croissance de cristaux d'oxyde de zinc a contribué au frittage de cuivre Ladebeck (1993) stipule que le frittage du cuivre et de l'oxyde de zinc est possible. Selon son article, le frittage conduit à la destruction à la fois des pores et la matrice du matériau, par conséquent il se produit une perte de la surface active.

En résumé, les résultats expérimentaux montrent que le frittage de cuivre dans le catalyseur commence à 190-227. A des températures plus élevées, de 270 à 300, le processus devient plus sévère et le frittage de zinc peut également se produire [18].

#### III.1.5.1.2 Effets de la réaction du gaz de synthèse

L'excès de CO<sub>2</sub> et de l'eau ont été signalés comme causes possibles de l'empoisonnement du catalyseur. Le cuivre est partiellement oxydé en raison de l'oxygène adsorbé et augmente le taux de dépôt de CO<sub>2</sub>. L'oxydation partielle des sites actifs du métal de cuivre dépend du rapport CO<sub>2</sub> /CO. Il a été observé que le gaz riche en CO<sub>2</sub> de l'alimentation conduit à une vitesse de désactivation plus élevée, mais des études indépendantes ont montré que la présence de l'eau produite par la réaction de conversion du gaz à l'eau est la cause du frittage (Keskitalo et al. 2007). Cependant, la cause principale de la désactivation du catalyseur, rapporté en détail dans la littérature, est le frittage thermique, à cause du mécanisme de transfert de chaleur dans le réacteur. Le déséquilibre thermique provoque le regroupement des sites de cuivre par conséquent l'aire effective est réduite (Tijm et al. 2001).



Selon Skrzypek et al. (1994), une concentration de CO<sub>2</sub> plus élevée dans le gaz de synthèse conduit à une sur-oxydation du cuivre, soit par CO<sub>2</sub> ou par H<sub>2</sub>O. Rahimpour et al. (1998) postulent un mécanisme de désactivation où le CO<sub>2</sub> occupe les sites actifs.

Ladebeck (1993) indique que la vitesse de désactivation a été augmentée par un ordre de grandeur lorsque la teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse a été augmentée de 3 à 12 [18].

## CHAPITRE IV

### CALCUL DU REACTEUR DE SYNTHÈSE DU METHANOL

**CHAPITRE IV : CALCUL DU REACTEUR DE SYNTHÈSE DU METHANOL****IV.1 Description du procédé de synthèse du méthanol au niveau du CP1Z****IV.1.1 Introduction**

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

**IV.1.2 Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné**

Le complexe CP1Z est conçu pour produire du méthanol raffiné grade A à 0.15% d'eau, d'une capacité de 300 t/j à 340 t/j stocké dans deux bacs de stockage « 16TK1, 16TK2 » de 12000 m<sup>3</sup> chacun, des résines synthétiques (les colles liquides L10 et les colles solides S30), de Formaldéhyde et de Formurée UF80.

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

La synthèse du méthanol dans cette unité passe par sept sections successives : 100, 200, 300, 400, 500, 600 et 700 [22].

**IV.1.2.1 Section 100 : détente et distribution du gaz naturel**

Le gaz naturel provenant de RTO pénètre une unité de détente de gaz naturel au niveau des utilités avec une température ambiante, sa pression devient 32 bars, le GN est détendu à une pression régulée d'environ 29 bars par la vanne automatique PICV101, le gaz pénètre ensuite dans le séparateur V 106, où toutes traces de liquide entraînées (hydrocarbure lourd ou eau) et les impuretés sont éliminées.

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

- Gaz du processus vers four de reforming.
- Gaz Combustible pour le four de reforming (vers les soixante 60 brûleurs du four).
- Gaz Combustible pour la chaudière F205 (vers quatre (04) brûleurs auxiliaires).
- Gaz pilote (pour étincelle).

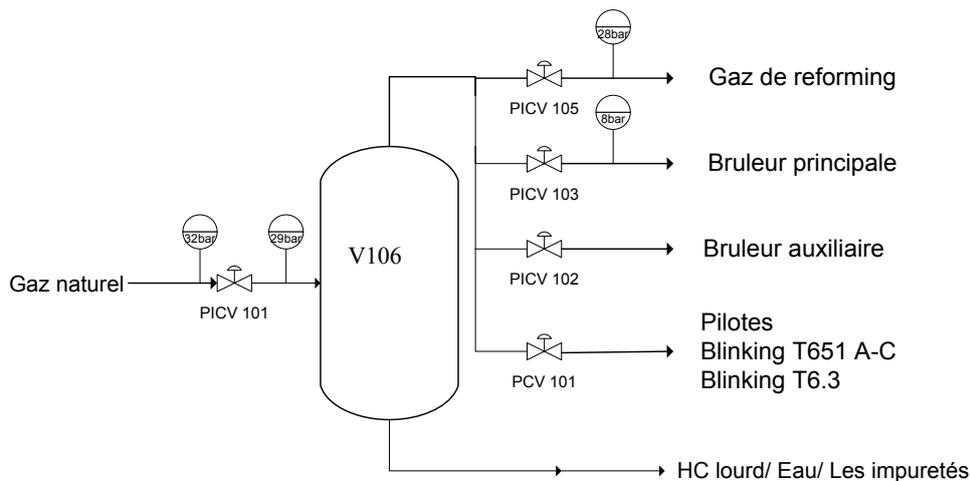
➤ Gaz de blanketing (vers les bacs de stockage de méthanol).

Le gaz de combustion est détendu à une pression de 8 bars par la vanne PICV103, et le gaz qui alimente le procédé est détendu à une pression 28 bars par la vanne PICV105, puis il passe dans le réchauffeur de gaz naturel F204 situé dans la zone convection du four de reforming où il atteint une température de 400 °C.

Ce gaz pénètre ensuite dans le désulfureur V 105 qui contient un lit d'absorbant en matière d'oxyde de zinc ZnO pour l'élimination de toutes traces de soufre H<sub>2</sub>S qui peuvent empoisonner le catalyseur NiO du four de reforming



Il faut que La teneur en soufre dans le gaz naturel ne doive pas dépasser 0,5 ppm, actuellement le désulfurer est by-pass, car le gaz naturel provenant de RTO ne contient pas de soufre (quantité négligeable) ; En sortant du désulfureur V 105, le gaz naturel est mélangé à la vapeur VMP « 30 bars » surchauffée de procédé[22].



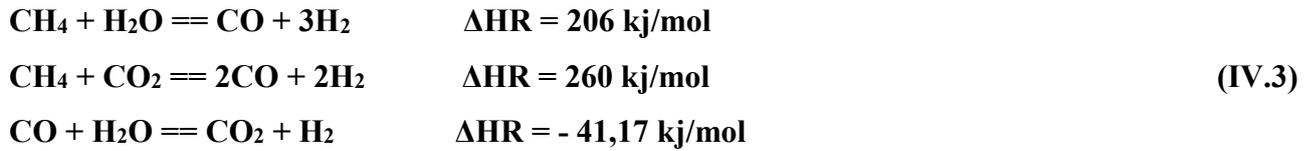
**Figure IV.2:** Détente et distribution du gaz naturel (Section 100).

#### IV.1.2.2 Section 200 : Four de reforming

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

Dans le four de reforming, le mélange gaz de procès/vapeur d'eau s'écoule au dessus d'un catalyseur qui est le nickel, ce catalyseur est tassé dans les 168 tubes du four qui sont placés

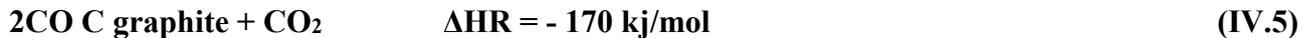
verticalement (chaque tube contient 80kg de catalyseur NiO) où se déroulent les réactions suivantes:



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

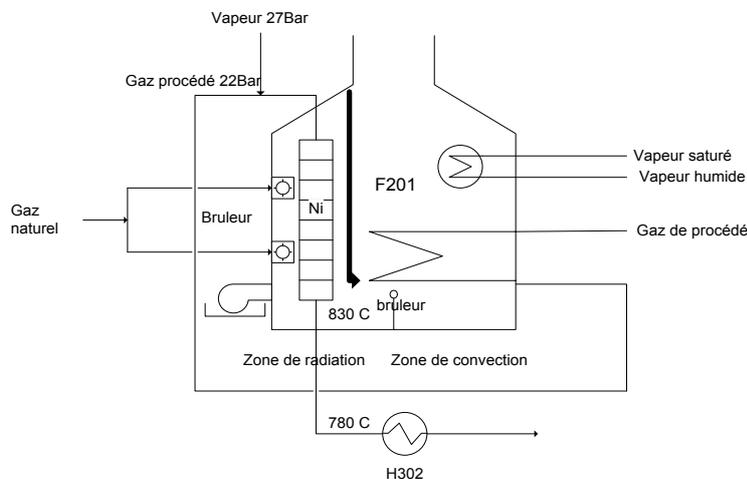
La chaleur nécessaire à la réaction endothermique est fournie par la combustion du gaz naturel dans la boîte du four (c-à-d Par les 60 brûleurs installés verticalement dans le four de reforming). Et, est transmise aux produits réactifs à travers les parois des tubes de reforming. A la sortie du four de reforming à 800°C et 19 bars on obtient un produit qui est un gaz de synthèse composé principalement de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), du méthane CH<sub>4</sub> et de la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O [22].

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



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

1. **Zone de radiation :** C'est la zone où on fait transformer le gaz naturel en un gaz qu'on va appeler Gaz de Synthèse.
2. **Zone de convection :** Elle contient plusieurs zones qui ont pour rôles préchauffage du gaz, chauffage de la vapeur et sur-chauffage de la vapeur.



**Figure IV.3 :** Four de reforming (Section 200)

### IV.1.2.3 Section 300 : Refroidissement et récupération des condensats (l'eau)

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

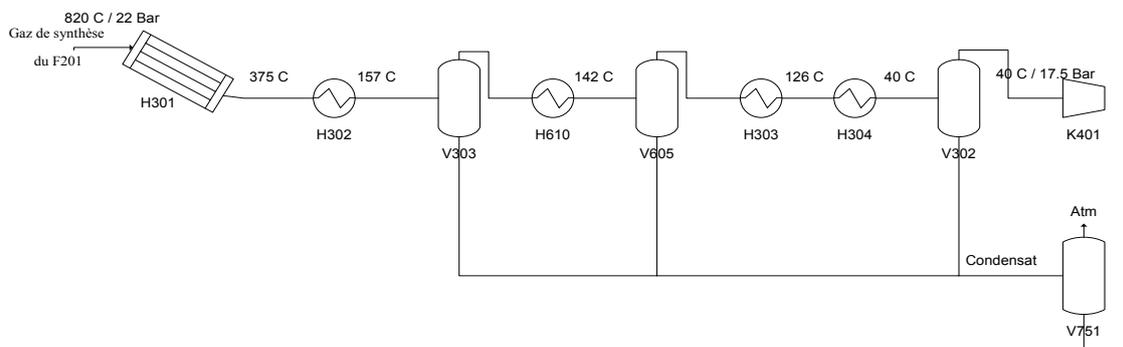
Le gaz de synthèse chaud sortant du four de reforming à une température de 850°C et à une pression de 20,3 bars est d'abord refroidi dans une chaudière de récupération H301 à une température d'environ 375°C par échange de chaleur avec de l'eau bouillante portée à une température de 301°C.

Le gaz de synthèse sortant de H301 est ensuite refroidi à environ 157°C dans un réchauffeur d'eau d'alimentation chaudière H302, le gaz sortant de cette dernière avec de l'eau condensée entre dans le séparateur V303 où l'eau est envoyée vers l'unité de récupération des condensats de procédé.

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

Le gaz de synthèse refroidi sort de l'échangeur H304 avec de l'eau condensée et pénètre dans un troisième séparateur V302 où l'eau est éliminée et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats. Le gaz sortant du dernier séparateur est sec avec une température de 40°C et sous une pression de 17,5 bars s'écoule vers le compresseur K401[22].

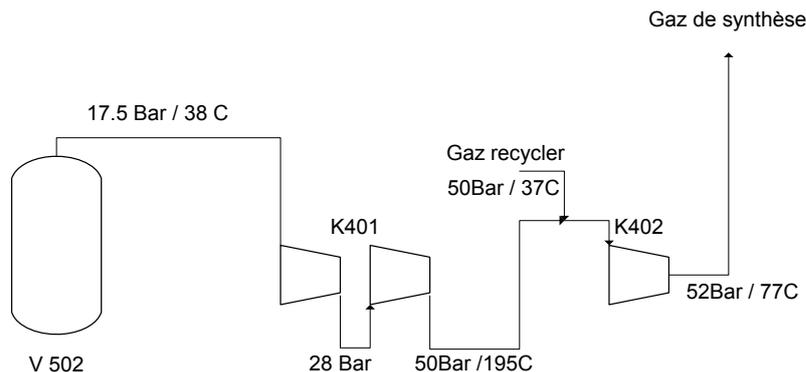
Etant donné que l'énergie du compresseur de gaz de synthèse est affectée défavorablement par la hausse de la température du gaz, celle-ci est également surveillée à la sortie de V 302. Le gaz de synthèse final peut être purgé vers l'atmosphère (par exemple au démarrage lorsque le compresseur de gaz de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



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

#### IV.1.2.4 Section 400 : Compression du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse qui vient de la section de refroidissement avec une pression de 17.7 bars passe par deux compresseurs (BP et HP) pour avoir une pression d'environ 50 bars et une température de 195°C qui sera par la suite mélangé et refroidi avec un gaz recycler de même pression et d'une température de 37°C. Ce mélange passe en suite dans un compresseur de recirculation «K402» ou il est comprimé à une pression de 52 bars et à une température de 77 °C. Ce compresseur est entrainé par une turbine Q402 (MP = 25 bars) [22].



**Figure IV.5 :** Compression du gaz de synthèse (Section 400).

#### IV.1.2.5 Section 500 : « Synthèse du méthanol »

La réaction de synthèse du méthanol s'effectue selon le procédé I.C.I dans un réacteur adiabatique catalytique, Sous forme d'un récipient cylindrique verticale contenant 4 lits de catalyseur à base d'oxyde de cuivre CuO, et des températures de l'ordre de 210 à 270 C° et pression de 50 bar. La production de méthanol à partir de mélange de CO et CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> peut être représentée sous une forme simplifiée par les réactions globales suivantes :



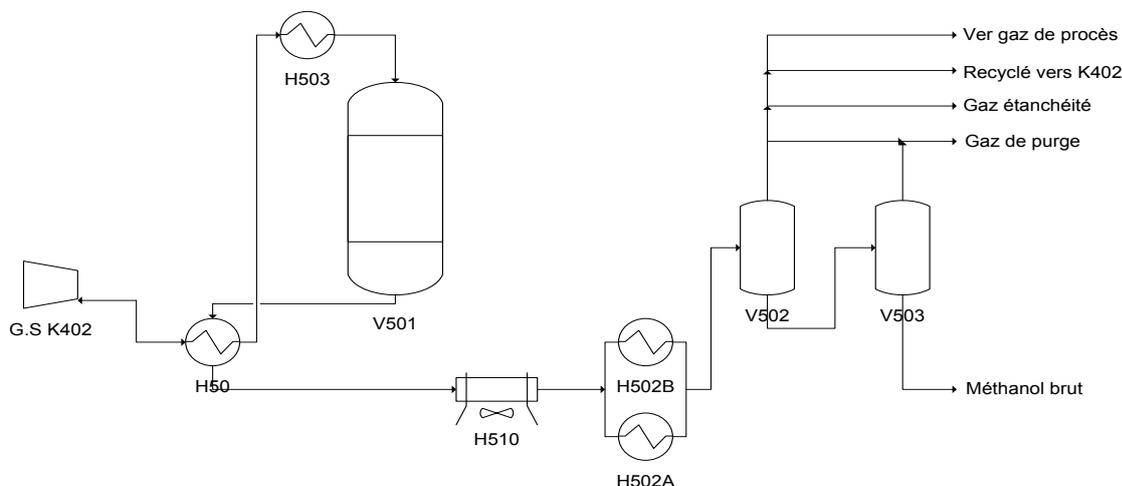
On obtient un taux de réaction suffisant pour donner environ 3% du méthanol dans l'influent du réacteur avec un volume raisonnable de catalyseur. D'abord le gaz de synthèse qui vient de recirculation (K402) où il est comprimé à une pression de 52 bar et une température T=77 C° entre dans l'échangeur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

Le gaz de synthèse sortant du (H501) à 130C° entre dans les aérons (H510) pour être refroidi à 50C°. Ce gaz entre dans un autre échangeur (H502) pour être refroidi à 35°c (refroidi par l'eau de

refroidissement). Le gaz qui est refroidi entre dans les séparateurs (V502) et (V503) pour séparer le méthanol brut et le gaz qui n'a pas réagi.

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

Le séparateur (V503) reçoit le méthanol provenant du (V502) pour s'épurer du gaz (gaz de purge) qui se mélange avec le gaz combustible, le méthanol brut obtenu (contient 20% d'eau et 80% méthanol) s'écoule vers bac de pré stockage T 651 [22].



**Figure IV.6 :** Synthèse de méthanol (Section 500).

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

#### IV.1.2.6 Section 600 « Distillation du méthanol brut » :

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

La distillation du méthanol brut se passe dans deux colonnes :

##### ➤ **1ère colonne (Elimination des produits légers) V501:**

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

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

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

Le reflux à la tour V 601 est fourni en condensant pratiquement toute la vapeur de la tête de la tour (sauf la vapeur et le liquide purgé de l'aérocondenseur final H 603) et en pompant ce condensât de nouveau au sommet de la tour V 601 au moyen de la pompe de reflux de la tour de séparation des produits légers P 602. La vapeur de tête ne contient qu'une proportion d'eau relativement peu élevée. La plupart de la vapeur (approximativement 85%) est condensée successivement dans l'échangeur H601 et l'aérocondenseur H 602. Les condensats produits dans chaque unité sont purgés séparément dans le ballon de reflux V 603.

La vapeur non condensée (contenant des gaz non condensables) est finalement condensée et refroidit environ à une température de 36°C dans l'aérocondenseur final H603 comme gaz résiduels qui sont passés à l'évent atmosphérique durant le procédé de condensation et refroidissement dans l'aérocondenseur H 603 ou une quantité des produits légers est inévitablement condensée dans le méthanol et afin d'éviter leur accumulation dans le système de reflux, il est nécessaire de purger continuellement une petite quantité du condensât, produit dans l'aérocondenseur final H 603.

➤ **IIème colonne (Elimination des produits lourds V602):**

Les produits lourds sont retirés du fond de la tour V 601 et passant dans la tour de séparation des produits lourds V 602 par l'intermédiaire de la pompe P 604 . La tour V602 contient 63 plateaux de type à tamis et les plateaux 14 , 16, 18 et 20 sont prévus pour l'injection de l'alimentation.

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

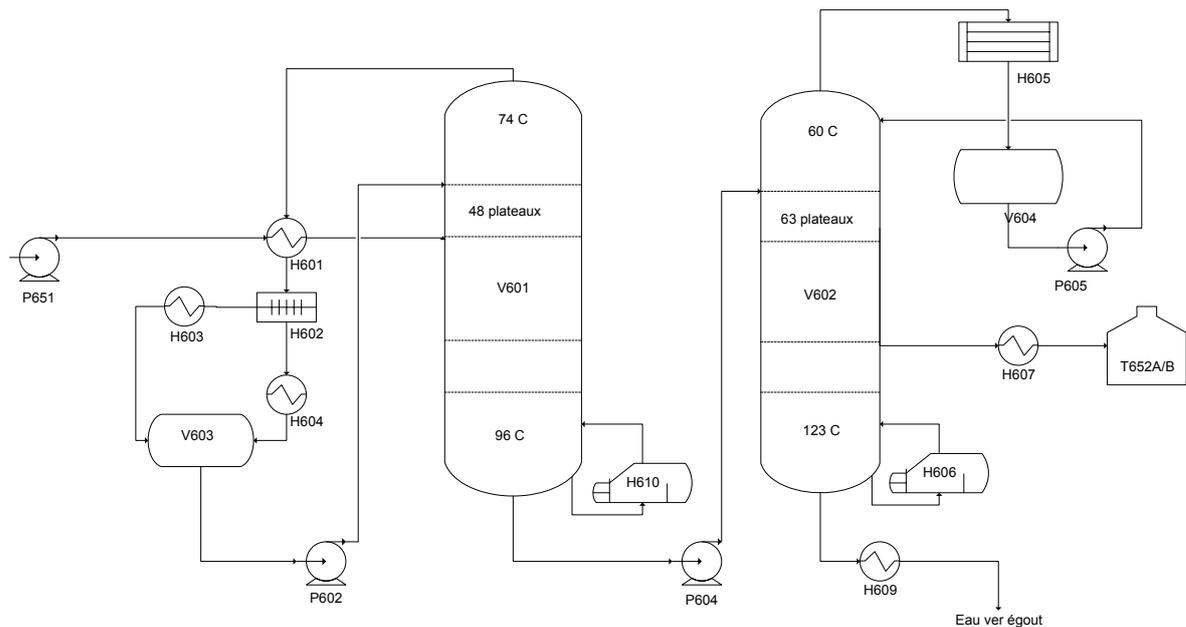
La vapeur de méthanol est retirée du sommet de la tour à environ 75°C condensée dans le H 605 refroidi à l'air où le condensât passe dans le ballon de reflux V604 et d'ici il est repompé par une pompe P605 et envoyé à la tour comme reflux.

Les gaz non condensables contenus dans la vapeur des produits de tête de la colonne seront dévoilés en rendant froid au toucher le collecteur de sortie de H605. Le méthanol final est retiré de

la tour au plateau N° 59. Le produit est refroidi à environ 50°C dans un refroidisseur de méthanol final H607 refroidi à l'eau et passe ensuite aux réservoirs de méthanol raffiné T 652 A et B.

Les alcools lourds ont une tendance à se concentrer dans la section inférieure de la colonne V602 qui comprend les plateaux 6,8,10,12 où on fait prélèvement à ce niveau.

Les alcools sont refroidis à l'eau dans le H608 et passant au réservoir dans alcools lourds T602. Le mélange alcools lourds et méthanol secondaire (purge de H 603) s'accumule dans ce réservoir et on peut les utiliser comme combustibles dans le four de reforming[22].



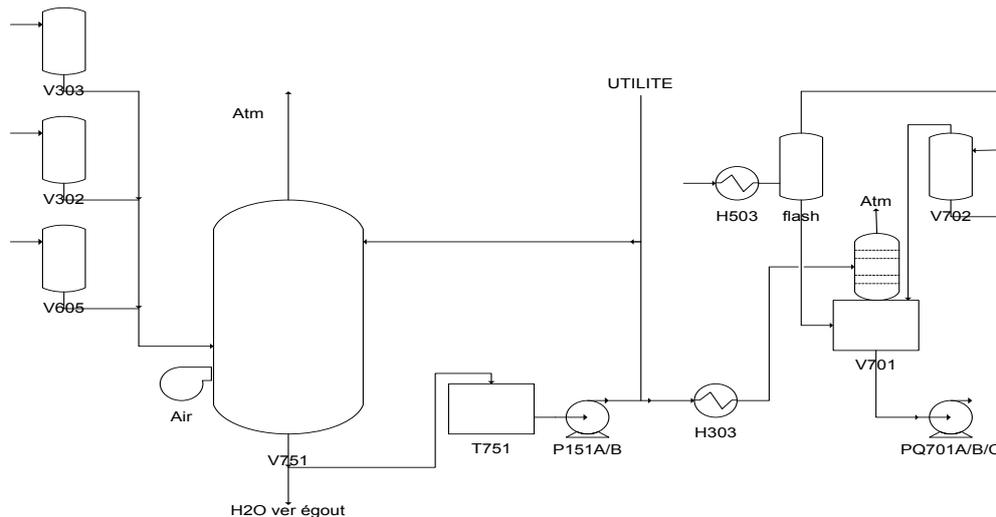
**Figure IV.7** : distillation du méthanol brut (Section 600).

#### IV.1.2.7 Section 700 « Système de vapeur »

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

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

- La vapeur HP est produite à 87 bars dans le F208.
- La vapeur MP est fournie pour le four de reforming à 29 bars.
- La vapeur BP est fournie pour les rebouilleurs de l'unité de distillation à 4 bars [22].



**Figure IV.8** : système vapeur (Section 700).

## IV.2 Les calculs des réacteur V501 au niveau du complexe pétrochimie CP1Z

### IV.2.1 Le but de travail

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

- Etablissement d'un bilan de matière autour du réacteur.
- Etablissement d'un bilan énergétique autour du réacteur.
- Ceci pour vérifier s'il y a des pertes de matière ou de chaleur.

Un dimensionnement du réacteur :

On utilisant les paramètres et les charges actuelles. Un calcul de dimensionnement sera fait pour voir si les charges réelles sont bien choisies. Elles ne doivent ni dépasser la capacité du réacteur ce qui peut l'endommager, ni être trop inférieures à cette capacité ce qui nous fera perdre la possibilité d'augmenter le rendement en méthanol[22].

### IV.2.2 Bilan matière

#### IV.2.2.1 Introduction

Dans cette partie nous allons faire un bilan matière sur le réacteur pour déterminer les débits des gaz à la sortie réacteur, ainsi que la conversion de CO et CO<sub>2</sub>.

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

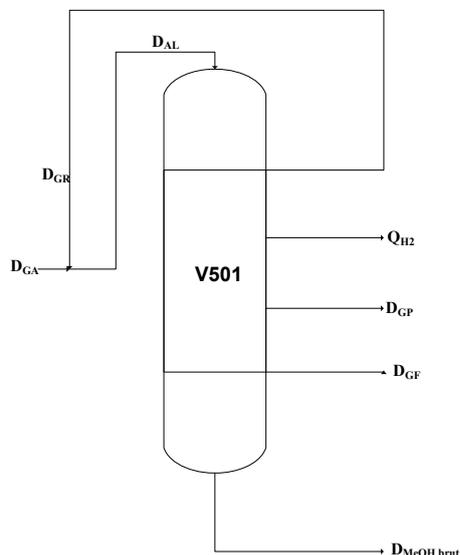
### IV.2.3 Cas design

Donnés de départ :

**Tableau IV.1:** Les fractions molaires et les débits des constituants dans le design[22].

Comp	M <sub>comp.</sub>	Gaz d'appoint		Gaz d'alimentation		Gaz de purge		Gaz de flash	
		Kmol/h	%mol	Kmol/h	%mol	Kmol/h	%mol	Kmol/h	%mol
CO	28.01	327.00	14.00	1066.30	7.50	58.40	7.10	0.40	4.90
CO <sub>2</sub>	44.01	196.10	8.40	853.044	6.00	63.50	7.70	2.30	28.00
CH <sub>4</sub>	16.05	97.20	4.10	1279.56	9.00	96.10	11.60	0.90	11.00
H <sub>2</sub>	2.02	1673.10	71.50	10478.20	73.70	566.80	68.80	3.90	47.60
N <sub>2</sub>	28.02	34.10	1.50	454.95	3.20	34.00	4.10	0.10	1.20
MeOH	32.05	0.00	0.00	71.08	0.50	4.40	0.60	0.50	6.10
H <sub>2</sub> O	18.02	12.60	0.50	14.21	0.10	0.60	0.10	0.10	1.20
<b>TOTAL</b>	<b>kmol/h</b>	2340.10	100	14217.40	100	823.80	100	8.20	100
<b>Total</b>	<b>kg/h</b>	23939.22		124544.42		8319.67		155.144	
<b>M<sub>mélange</sub></b>	<b>Kg/kmol</b>	10.23		8.76		9.99		18.92	

#### IV.2.3.1 Bilan matière dans le cas design



#### IV.2.3.2 Calcul du débit de méthanol brut et raffinaît

Débit du gaz d'hydrogène qui non et réagit recyclé vers l'entrée du four  $Q_{H_2}=42,41\text{Kg/h}$

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

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

$D_{GR}$ : les gaz qui n'ont pas réagit On a :  $D_{AL} = D_{GA} + D_{GR}$

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

Les conversions des unités :

$$K \frac{\text{mol}}{\text{h}} = \frac{\text{m}^3}{22.4} \quad (\text{IV.8})$$

$$\text{Kg/h} = K \text{ mol/h} \times M_m \quad (\text{IV.9})$$

AN :

$$D_{\text{MeOH brut}} = 23939.22 - 8319.67 - 155.144 - 42,41 = 15421.99 \text{ Kg/h}$$

Selon le design nous avons 20% H<sub>2</sub>O et 80% MeOH donc

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = D_{\text{MeOH brut}} \times 0.20 = 15421.99 \times 0.20 = 3084.39 \text{ Kg/h} = 171.16 \text{ K mol/h}$$

$$D_{\text{MeOH raffinaït}} = D_{\text{MeOH brut}} \times 0.80 = 15421.99 \times 0.80 = 12337.59 \text{ Kg/h} = 384.94 \text{ K mol/h}$$

#### IV.2.3.3 Capacité de la production par jour de MeOH

$$D_{\text{MeOH raffinaït}} = 12337.59/100 \times 24 = 296.10 \text{ tonne /j}$$

#### IV.2.3.4 Calcul de la composition à l'équilibre

On a les réactions suivantes :



a,b,c,d,e,f : Les débit molaire du composition entré réacteur  $D_{\text{ALi}}$ .

X ; Y : taux de conversion de CO ; CO<sub>2</sub>

**Tableau IV.2:** D'avancement pour la réaction  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$

	CO	2H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
t=0	a	c	D
t=eq	a-ax	c - 2ax	ax + d

**Tableau IV.3 :** D'avancement pour la réaction  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

	CO <sub>2</sub>	3H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
t = 0	B	c - 2ax	ax + d	E
t = eq	b-by	c-2ax-3by	ax+by+d	by+e

➤ Calcul des conversions en CO et CO<sub>2</sub>

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

$$D_{\text{MeOH formé}} = ax+by+d = 384.94 \text{ K mol/h}$$

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

Et

$$D_{\text{AL}} = 14217.40 \text{ Kmol/h} = 124\,544.42 \text{ Kg/h}$$

D'ou

$$Y = \frac{D_{H_2O} - e}{b} = \frac{171.16 - 14.21}{853.044} = 0,1839$$

$$X = \frac{D_{MeOH\text{ raffinaït}} - by - d}{a} = \frac{384.94 - 853.044(0.1839) - 71.08}{1066.30} = 0.1472$$

Donc :

La conversion de CO<sub>2</sub>  $y=0.1839=18.39\%$

La conversion de CO  $x=0.1472=14.72\%$

➤ Calcul les débits des constituants à l'équilibre

On a : à  $t_{eq}$

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

$$D_{CO_2} = b - by = 853.044 (1 - 0.1839) = 696,16 \text{ Kmol/h}$$

$$D_{H_2} = c - 2ax - 3by = 10478.22 - 2(1066.30)(0.1472) - 3(853.044)(0.1839) = 9693,67 \text{ Kmol/h}$$

➤ Calcul la composition à l'équilibre des constituants

$$B_i = \frac{D_i}{D_T} \quad (\text{IV.12})$$

$$B_{CO} : \frac{909.34}{13589.78} = 0.0669 = 6.69 \%$$

Les résultats sont résumés dans le tableau ci- dessous :

**Tableau IV.4** : La composition à l'équilibre dans le cas design[22].

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Gaz D<sub>AL</sub></b>	1066.30	853.044	1279.56	454.95	10478.22	71.08	14.21	<b>14217.4</b>
<b>L'équi.kmol/h</b>	909.34	696.16	1279.56	454.95	9693.67	384.94	171.16	<b>13589.78</b>
<b>L'équi. %</b>	6.69	5.12	9.41	3.34	71.33	2.83	1.25	<b>100.00</b>

## IV.2.4 Cas réel

### IV.2.4.1 Bilan matière dans le cas réel

Donnés de départ : Les analyses du laboratoire :

**Tableau IV.5** : Les analyses des gaz dans le cas réel[23].

Composition %	Gaz d'appoint	Gaz d'alimentation	Gaz de purge	Gaz de flash
<b>CO</b>	11.70	3.79	3.08	3.57
<b>CO<sub>2</sub></b>	8.12	2.93	2.44	16.74
<b>CH<sub>4</sub></b>	3.14	7.38	9.25	18.35
<b>H<sub>2</sub></b>	76.04	82.80	81.23	57.84
<b>N<sub>2</sub></b>	1.00	3.10	4.00	3.50

**Tableau IV.6** : Les analyses du méthanol brut dans le cas réel[23].

Analyse	Méthanol brut %
CH <sub>3</sub> OH	77.40
H <sub>2</sub> O	22.60

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

**Tableau IV.7** : Composition du gaz sortie compresseur K401(FR402).(gaz d'appoint)

	Indication I	Facteur Nm <sup>3</sup> /h
Débit de gaz d'appoint FR402	8.00	7000
Débit d'alimentation réacteur FR403	8.7	50000
Débit gaz de purge FR501	6.6	1860
Débit gaz de flash FR502	3.7	25
Débit gaz d'hydrogène	4.1	125

➤ Débit de gaz d'appoint **D<sub>GA</sub>**

Calcul la masse molaire réel de gaz d'appoint

$$M_m = \sum y_i \times M_i \quad (\text{IV.13})$$

**Tableau IV.8** : Composition du gaz d'appoint (FR402).

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
M <sub>i</sub> *Y <sub>i</sub>	3.27	3.573	0.503	0.2802	1.536

Les relations utilisées pour calculer les débits corrigés des gaz :

$$D = I \times F \times F_i \quad (\text{IV.14})$$

$$F_i = \sqrt{\frac{M_d \cdot P_r \cdot T_d}{M_r \cdot P_d \cdot T_r}} \quad (\text{IV.15})$$

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{M_d P_r T_d}{M_r P_d T_r}} = \sqrt{\frac{10.23 \cdot 50 \cdot 465}{9.16 \cdot 46 \cdot 463}} = 1.015$$

$$D_{GA} = I \cdot F \cdot F^* = 8 \cdot 7000 \cdot 1.015 = 56840 \text{ Nm}^3/\text{h} = 2537.5 \text{ kmol/h} = 23243.5 \text{ kg/h}$$

➤ Débit d'alimentation réacteur **D<sub>AL</sub>**

**Tableau IV.9** : Composition du gaz d'alimentation (FR403).

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
M <sub>i</sub> *Y <sub>i</sub>	1.061	1.289	1.184	0.860	1.672

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{8.76 \cdot 50 \cdot 34.3}{6.06 \cdot 47 \cdot 325}} = 1.19$$

$$D_{AL} = I \cdot F \cdot F^* = 8.7 \cdot 50000 \cdot 1.19 = 529550 \text{ Nm}^3/\text{h} = 23640.62 \text{ kmol/h} = 143262.18 \text{ kg/h}$$

➤ Débit de gaz recyclé **D<sub>GR</sub>**

$$D_{GR} = D_{AL} - D_{GA} = 529550 - 6840 = 472710 \text{ Nm}^3/\text{h} = 21103.125 \text{ kmol/h} = 120018.68 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit gaz de purge  $D_{GP}$

Calcul la masse molaire réel de gaz de purge.

**Tableau IV.10** : Composition du gaz purge (FR501) [23].

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$M_i \cdot Y_i$	0.8627	1.0730	1.4840	1.1200	1.6400

$$F^* = \sqrt{\frac{9.99 \cdot 51.25 \cdot 313}{6.17 \cdot 46 \cdot 328}} = 1.17$$

$$D_{GP} = I \cdot F^* \cdot F^* = 6.6 \cdot 1860 \cdot 1.17 = 14362.92 \text{ Nm}^3/\text{h} = 641.7 \text{ kmol/h} = 3956.21 \text{ kg/h}$$

➤ Débit gaz de flash  $D_{GF}$

Calcul la masse molaire réel de gaz de flash.

**Tableau IV.11** : Composition du gaz flash (FR502) [23].

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$M_i \cdot Y_i$	0.999	7.360	2.940	0.980	1.160

$$F^* = \sqrt{\frac{18.92 \cdot 4.5 \cdot 313}{13.43 \cdot 3.5 \cdot 305}} = 1.06$$

$$D_{GF} = I \cdot F^* \cdot F^* = 3.7 \cdot 25 \cdot 1.06 = 84.80 \text{ Nm}^3/\text{h} = 3.78 \text{ kmol/h} = 50.48 \text{ kg/h}$$

➤ Débit gaz d'hydrogène  $D_{GH}$

Calcul la masse molaire réel de gaz d'hydrogène .

$$F^* = \sqrt{\frac{9.99 \cdot 51.22 \cdot 313}{6.17 \cdot 46 \cdot 328}} = 1.17$$

$$D_{GH} = I \cdot F^* \cdot F^* = 4.1 \cdot 125 \cdot 1.17 = 643.50 \text{ Nm}^3/\text{h} = 28.72 \text{ kmol/h} = 177.24 \text{ kg/h}$$

➤ Débit gaz stripping  $D_{GS}$

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

#### IV.2.4.2 Calcul débit de méthanol brut et raffinaît

$$D_{\text{MeOH brut}} = D_{AP} - D_{GP} - D_{GF} - D_{GH2} = 23243.5 - 3956.21 - 50.84 - 177.24 = 19059.21 \text{ Kg/h.}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 19059.21 \cdot 0.226 = 4307.38 \text{ Kg/h.}$$

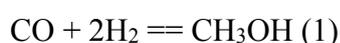
$$D_{\text{MeOH raffinaît}} = 19059.21 \cdot 0.774 = 14751.82 \text{ Kg/h.}$$

#### IV.2.4.3 Calcul la capacité de production

$$D_{\text{MeOH raffinaît}} = 14751.82 \cdot 24/1000 = 354.04 \text{ T/j}$$

#### IV.2.4.4 Calcul la composition a l'équilibre

On a les réactions suivant



**Tableau IV.12:** Tableau d'avancement pour la réaction (1)

	CO	2H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
t=0	a	c	d
t=eq	a-ax	c-2ax	ax

**Tableau IV.13:** Tableau d'avancement pour la réaction (2)

	CO <sub>2</sub>	3H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
t=0	b	c-2ax	0	0
T=eq		b-by	ax-by	by

➤ Calcul des conversions en CO et CO<sub>2</sub> :

D'après les deux tableaux d'avancement on a

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

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

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

$$D_i = Y_i * D_{\text{AL}}$$

$$D_{\text{CO}} = Y_{\text{CO}} * D_{\text{AL}} = 0.0379 * 23640.62 = 895.97 \text{ kmol/h}$$

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

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

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

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

➤ Calcul la composition à l'équilibre des constituants

**Même méthode de calcul précédent dans le cas design**

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.14 :** la composition à l'équilibre dans le cas réel.

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Gaz D<sub>AL</sub></b>	895.97	692.67	1744.67	732.85	19574.43	0	0	<b>23640.59</b>
<b>L'équi.kmol/h</b>	674.75	453.69	1744.67	732.85	18415.08	460.27	239.29	<b>22720.22</b>
<b>L'équi. %</b>	2.96	1.99	7.67	3.22	81.05	2.02	1.05	<b>100.00</b>

**Tableau IV.15:** Comparaison débit d'équilibre entre valeur réel et design dans un réacteur.

Kmol/h	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	MeOH	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Design</b>	909.30	696.16	1279.56	9693.67	454.95	<b>384.94</b>	171.16	13589.78
<b>Reél</b>	674.75	435.69	1744.67	732.85	18415.08	<b>460.27</b>	239.29	22720.6

**Commentaire:** Le design prévoit une production de méthanol raffiné de **384.94 kmol/h**, soit une différence de **-23.5%** par rapport au résultat obtenu de la réalité **460.27 kmol/h**, cette différence obtenue est due par l'augmentation du débit d'alimentation du réacteur qui fonctionne à **120 %**.

Donc, on peut considérer que le bilan matière est correct.

#### IV.2.4.5 Temps de séjour

$$\text{Temps de contact : } t_c = 3600 / D_{AL} = 3600 / 529550 = 6.79 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}^3$$

$$t_s = 3600 / VVH$$

$$VVH = D_{AL} / V_{cat} = 529550 / 45 = 11767.77 \text{ h}^{-1} \quad (\text{IV.16})$$

$$t_s = 3600 / 11767.77 = 0.305 \text{ s}$$

#### IV.2.4.6 Activité de catalyseur

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

$$A_i = X_i \cdot D_{AL} / m_{cat} \quad (\text{IV.17})$$

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

$$\text{D'où : } A_i = 3.7 \cdot 23640,62 / 63000 = 1.388 \text{ kmo/kg.h}$$

### IV.3 Bilan énergétique

#### IV.3.1 Cas design

##### IV.3.1.1 La chaleur de réaction $Q_R$

**Tableau IV.16 :** Les enthalpies des constituants à l'entrée et à la sortie du réacteur dans le cas design[22].

Constituants	$\Delta H_i$	Entrée réacteur	$\Delta H_e$	Sortie réacteur	$\Delta H_s$
		$Y_i$	$Y_i \Delta H_i$	$y_i$	$y_i \Delta H_i$
<b>CO</b>	-26.416	0.0570	-198.120	0.0669	-176.723
<b>CO2</b>	-94.052	0.0600	-564.310	0.0512	-481.540
<b>CH4</b>	-17.889	0.0900	-161.001	0.0941	-168.33
<b>N2</b>	0.00	0.0320	0.00	0.0334	0.00
<b>H2</b>	0.00	0.7370	0.00	0.7133	0.00
<b>CH3OH</b>	-48.10	0.0050	-24.05	0.0283	-13.123
<b>H2O</b>	-57.798	0.0010	-5.779	0.0125	-72.247
<b>TOTAL</b>	Kcal/h	1.00	-9.53260	1.00	-10.34953

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

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

$$Q_R = \Delta H_s * D_s - \Delta H_e * D_e \quad (\text{IV.18})$$

$$Q_R = (-10.34953 * 13589.78) * 10^3 - (-9.5326 * 14217.39) * 10^2 = -5.119 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

### IV.3.1.3 la chaleur spécifique des produits et réactifs

**Tableau IV.17** : La chaleur spécifique des produits et réactifs dans le cas design[22].

Const.	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Total
Cp à 70°C	6.992	9.303	9.116	9.973	6.899	11.62	8.119	7.372
Cp à 245°C	0.0669	0.0512	0.0941	0.0334	0.7133	0.0283	0.0125	1.00
Cp à 270°C	7.236	10.892	11.738	7.158	6.952	15.254	8.555	7.884

### IV.3.1.4 Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur

$$Q = n C_p \Delta T \quad (\text{IV.20})$$

La température de référence étant prise égale au zéro degré celsius  $Q = n C_p (T_i - 0)$ .

➤ Calcul de débit de quench :

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

$$n_e = 14217.4 * 0.25 = 3554.35 \text{ Kmol/h}$$

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

$$n_E = n_{\text{entr}} - n_e = 14217.4 - 3554.35 = 10663.05 \text{ Kmol/h}$$

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

$$Q_E = n_E * C_{PE} * 245 = 10663.05 * 7.637 * 245 = 42.18 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

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

$$q_e = n_e * C_{pe} * 70 = 3554.35 * 7.372 * 70 = 89,875 * 10^5 \text{ Kcal/h}$$

$$Q_{\text{réactif}} = Q_E + q_e = Q_e = (42.18 + 8.99) * 10^6 = 51.17 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

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

$$Q_{\text{produit}} = Q_s = n_s * C_{ps} * 270 = 13587.575 * 7.884 * 270 = 58.168 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

### IV.3.1.2 Calcul de la chaleur sensible

$$\Delta H_s = Q_{\text{SORT}} - Q_{\text{ENTR}} = Q_s - Q_e = 58.168 * 10^6 - 51.17 * 10^6 = 6.998 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$\Delta H_{s+} Q_R = (6.998 - 5.094) * 10^6 = 1.904 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

## IV.3.2 Cas réel

IV.3.2.1 La chaleur de réaction  $Q_R$ 

**Tableau IV.18** : Les enthalpies des constituants à l'entrée et la sortie du réacteur dans le cas réel[23].

Constituants	$\Delta H_i$	Entré réacteur		Sortie réacteur	
		$Y_i$	$\Delta H_e$	$Y_i$	$\Delta H_s$
CO	-26.416	0.0570	$y_i \Delta H_i$	0.0669	-176.723
CO <sub>2</sub>	-94.052	0.0600		0.0512	-481.540
CH <sub>4</sub>	-17.889	0.0900		0.0941	-168.33
N <sub>2</sub>	0.00	0.0320	0.00	0.0334	0.00
H <sub>2</sub>	0.00	0.7370	0.00	0.7133	0.00
CH <sub>3</sub> OH	-48.10	0.0050	-24.05	0.0283	-13.123
H <sub>2</sub> O	-57.798	0.0010	-5.779	0.0125	-72.247
<b>TOTAL</b>		1.00	-953.260	1.00	-1034.953

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

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

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

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

$$Q_R = \Delta H_s * D_s - \Delta H_e * D_e = (-5.514 * 22720.60) * 10^3 - (-5.077 * 23640.62) * 10^3 = -5.257 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

## IV.3.2.2 la chaleur spécifique des produits et réactifs

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

**Tableau IV.19**: La chaleur spécifique des produits et des réactifs dans le cas réel[22]

Const.	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Total
Cp à 48°C	6.9	9.2	9.0	6.9	6.8	11.6	8.1	7.19
Cp à 226°C	7.175	10.55	11.04	7.115	6.935	11.335	8.435	7.47
Cp à 268°C	7.236	10.892	11.738	7.158	6.952	15.254	8.555	7.92

## IV.3.2.3 Calcul des quantités de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur

➤ Calcul de débit de quench :

$$\text{Facteur de correction } F^* = \sqrt{\frac{8.76 \cdot 50 \cdot 34.3}{7.13 \cdot 48 \cdot 321}} = 1.12$$

On a :  $I = 4.8$  et  $F = 1300$

$$D_{GC} = I \cdot F \cdot F^* = 4.8 \cdot 1300 \cdot 1.12 = 69888 \text{ Nm}^3/\text{h} = 3120 \text{ kmol/h} = 22245.6 \text{ kg/h}$$

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

$$n_E = D_{AL} - D_{GC} = 23640.62 - 3120 = 20520.62 \text{ Kmol/h}$$

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

$$Q_E = n_E \cdot C^* \cdot (226 - 0) = 20520.62 \cdot 7.47 \cdot 499 = 76.49 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

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

$$q_e = n_e \cdot C_{pe} \cdot (48 - 0) = D_{GC} \cdot C_{pe} \cdot (48 - 0) = 3120 \cdot 7.19 \cdot 321 = 7.20 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

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

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

$$Q_S = n_S \cdot C_{PS} \cdot (268 - 0) = 22720.6 \cdot 7.92 \cdot 541 = 97.35 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

#### IV.3.2.4 Calcul de la chaleur sensible

$$\Delta H_S = Q_{SORT} - Q_{ENTR} = (97.35 - 83.69) \cdot 10^6 \text{ kcal/h} = 13.66 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_S + Q_R = (13.66 - 5.257) \cdot 10^6 = 8.403 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

**Tableau IV.20:** Comparaison les chaleur entre design et réel.

	$Q_R$	$Q_E$	$Q_S$	$\Delta H_S$
<b>Design</b> $10^6 \text{ kcal/h}$	-5.094	51.17	58.168	6.998
<b>Réel</b> $10^6 \text{ kcal/h}$	-5.257	83.69	97.35	13.66

**Commentaire:** On conclue d'après les résultat dans ce tableau de comparaison entre la chaleur désigné et réel que le réacteur a bien fonctionné avec un bon rendement sauf que certaine perte de chaleur.

#### IV.4 Dimensionnement du réacteur

**Tableau IV.21:** Les données de départ

Cas réel	
<b>Volume de catalyseur (<math>\text{m}^3</math>)</b>	45.00
<b>Débit volumique de la charge (<math>\text{m}^3/\text{h}</math>)</b>	529550
<b>Débit massique de la charge (<math>\text{Kg/h}</math>)</b>	143262.18
<b>Masse volumique de catalyseur (<math>\text{Kg/m}^3</math>)</b>	1250
<b>Diamètre du grain <math>D</math> (mm)</b>	5.4
<b>Coefficient <math>A</math> (<math>\text{S}^{-1}</math>)</b>	0.80
<b>Diamètre du réacteur <math>d_r</math> (m)</b>	3.9

**IV.4.1 Calcul de la vitesse linéaire admissible**

➤ Masse volumique de la charge :

$$\rho_{ch} = m_{AL}/D_{AL} = 0.318 \text{Kg/m}^3 = 0.271 \text{ Kg/m}^3$$

Donc :

$$W = A \sqrt{e^{cat} \cdot D / Q_{ch}} \quad (\text{IV.21})$$

$$W = 0.8 \sqrt{(1250 \cdot 0.0054) / 0.271} = 3.99 \text{ m/s}$$

**IV.4.2 Calcul de la section transversale du réacteur St**

$$S_t = \pi d^2 / 4 = \pi \times 3.9^2 / 4 = 11.94 \text{ m}^2$$

**IV.4.3 Calcul de la vitesse spatiale VVH**

$$VVH = D_{ch} / V_{catalyseur} \quad (\text{IV.22})$$

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

**IV.4.4 Calcul la hauteur de l'espace remplie par le catalyseur**

$$H_{cat} = V_{réacteur} / S_t = 45 / 11.94 = 3.76 \text{ m}$$

**IV.4.5 La hauteur du réacteur**

Le catalyseur occupe 42% du volume total de réacteur

$$H_{réac} = 3.76 / 0.42 = 8.97 \text{ m}$$

**IV.4.6 Calcul du volume réactionnel V<sub>R</sub>**

$$V_R = \pi \times R^2 \times H_{réac} = \pi \times 8.97 \times 3.9^2 / 4 = 107.10 \text{ m}^3$$

**Tableau IV.22** : Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau suivant:

	<b>Q<sub>Ch</sub></b>	<b>W</b>	<b>S</b>	<b>H<sub>cat</sub></b>	<b>H<sub>réact</sub></b>	<b>(m)</b>
<b>Unité</b>	(Kg/m <sup>3</sup> )	(m/s)	(m <sup>2</sup> )	(m)	(m)	(m <sup>3</sup> )
<b>valeur</b>	0.271	3.99	11.94	3.76	8.97	107.10

### CONCLUSION

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

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

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

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

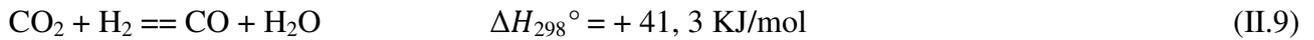
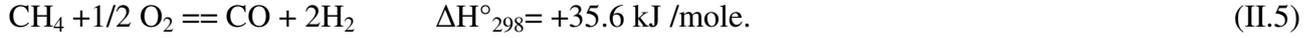
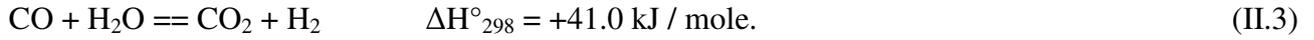
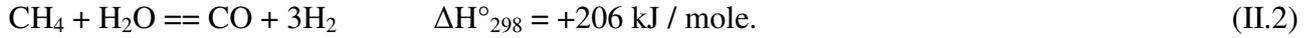
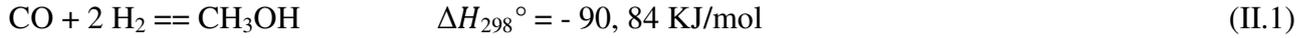
A partir des résultats obtenus, on peut augmenter la capacité en diminuant les teneurs en CO et CO<sub>2</sub> dans la charge à l'entrée du réacteur devant la teneur d'H<sub>2</sub> à des valeurs optimales.

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

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

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

ANNEXE



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

$$\text{Log KP}(1) = \frac{8980}{T} - 7,697 \text{ Log}_n T + 22,697 + 3,922 \cdot 10^{-3} T + 0,514 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{II.11})$$

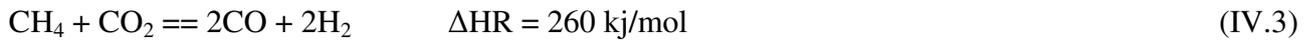
$$\text{Log KP}(3) = \frac{4764}{T} - 1,945 \text{ Log}_n T + 5,102 + 5,630 \cdot 10^{-3} T - 2,170 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta H_{298}^0(1\text{bar}) = \sum v_1 \Delta H_{f,1}^0 (1\text{bar et } 298\text{K}) \quad (\text{II.13})$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 - \Delta \alpha T - \Delta \beta T^2/2 - \Delta \gamma T^3/3 \quad (\text{II.14})$$

$$\Delta G_{298}^0(1\text{bar}) = \sum v_1 \Delta G_{f,1}^0(1\text{bar et } 298\text{K}) \quad (\text{II.15})$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta \alpha T \ln T - \Delta \beta T^2/2 - \Delta \gamma T^3/6 - IRT \quad (\text{II.16})$$



$$K \frac{\text{mol}}{\text{h}} = \frac{\text{m}^3}{22.4} \quad (\text{IV.8})$$

$$D = I \times F \times F_i \quad (\text{IV.9})$$



$$B_i = \frac{D_i}{D_T} \quad (\text{IV.12})$$

---

$$F_i = \sqrt{\frac{Md*Pr*Td}{Mr*Pd*Tr}} \quad (IV.13)$$

$$VVH = D_{AL} / V_{cat} \quad (IV.14)$$

$$A_i = X_i * D_{AL} / m_{cat} \quad (IV.15)$$

$$M_m = \sum y_i \times M_i \quad (IV.16)$$

$$A_i = X_i * D_{AL} / m_{cat} \quad (IV.17)$$

$$Q_R = \Delta H_S * D_S - \Delta H_e * D_e \quad (IV.18)$$

$$Q = n C_p \Delta T \quad (IV.20)$$

$$W = A \sqrt{e^{cat*D/Qch}} \quad (IV.21)$$

$$VVH = D_{ch} / V_{catalyseur} \quad (IV.22)$$

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1]P. Trambouze, "Réacteurs chimiques, Technologie, Ingénieur ENSCP" (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) de l'Institut Français du Pétrole (IFP-Solaize), 2000.
- [2] BENABDI MOURAD, control d'un système PH-CSTR mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014, p1.
- [3] EMILIAN KOLLER, Aide-Mémoire Génie Chimique, Paris, Dunod, 2e édition, 2005, page 457.
- [4] réacteur piston en phase liquide, [www.m5zn.com/newuploads/2014/03/20/pdf/c60df7dd3485ec2.pdf](http://www.m5zn.com/newuploads/2014/03/20/pdf/c60df7dd3485ec2.pdf).
- [5] le réacteur chimique principe, [197.14.51.10:81/pmb/collections/.../ticd4/j/j5/j4010.pdf](http://197.14.51.10:81/pmb/collections/.../ticd4/j/j5/j4010.pdf).
- [6]PIEERE TRAMBOUZE, les Réacteurs chimiques (conception / calcul / mise en œuvre), IFP, 1984, pages 36,37.
- [7] Réacteurs idéaux, [www.inp-toulouse.fr/\\_resources/.../10Extrait\\_Reacteurs\\_ideaux.PDF](http://www.inp-toulouse.fr/_resources/.../10Extrait_Reacteurs_ideaux.PDF).
- [8] Disponible sur site web [http:// www.methanex.com](http://www.methanex.com).
- [9] Alain Chauvel, Gilles Lefebvre et L.Gastex : "Procédé de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques" Tome1, 1985.
- [10] Wu-Hsun Cheng, Harold H, Kung : " Méthanol production and use ". CRC Press, (1994)
- [11] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>
- [12] R.Dumont, J.C.Guibet, J.Y.Portas : "Le méthanol, Réalités et perspective" ,1987.
- [13]S. Matar, L.F. Hatch : "Chemistry of petrochemical processes", Editions Gulf publishing company. Houston. Texas, (1994).
- [14]T.W. BELABBAS ABOUBAKAR, BENYAHIA.ABDERRAHMANE, Projet fin d'études : "Dimensionnement d'un nouveau réacteur isotherme pour la production du méthanol", Oran2013.
- [15] B.HAMADA : " Procédé de fabrication du méthanol", 2011.
- [16] Dr.Lng.Karl WiNNacker et Dr. Léopold KuchLer : "Chimie organique", EdditionEyrolles 1966.
- [17].
- [18] Kung, H.H : "Deactivation of methanol synthesis catalyst a review", Catalysis Today 11, (1992).
- [19] F. Paison : "Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide", Institut National polytechnique de lorraine, 2005.
- [20]BELHAMEL RABIAA, Mémoire de Magister : "Simulation du réacteur de synthèse du méthanol- ARZEW-", Boumerdès 2005.
- [21] A. Nacer et S.Bouroudi, "Simulation du réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew ".
- [22] Manuelle d'exploitation du complexe de méthanol CP1Z d'ARZEW, novembre 1971
- [23] Registre des analyses de laboratoire du complexe CP1Z
-

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [23] S. Zander, « Preparation and Characterization of Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis », 2013.
- [24] S. Sugawa, K. Sayama, K. Okabe, et H. Arakawa, « Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over silver catalyst », *Energy Convers. Manag.*, vol. 36, no6-9, p. 665- 668, 1995.
- [25] G. C. Chinchin, K. C. Waugh, et D. A. Whan, « The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts », *Appl. Catal.*, vol. 25, no1-2, p. 101- 107, 1986.
- [26] A. BILL, « Carbon dioxide hydrogenation to methanol at low pressure and temperature », Lausanne, 1997.
- [27] « Catalyst for synthesizing methanol from synthesis gas and preparation method thereof », US 8623927B2, 07-janv-2014.
-