

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : **Génie des Procédés**

Filière: **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie Chimique**

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de

Master

**Simulation d'un réacteur multitubulaire pour la
production de méthanol**

Présenté par :

- **Zerarguia Zina**
- **Merabti Oumaima**

Sous la direction de : **Dr. Rabah KSOURI**

Juin 2025

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadreur, Dr. Rabah KSOURI, pour son accompagnement rigoureux, sa disponibilité constante et ses conseils avisés tout au long de la réalisation de ce travail. Sa bienveillance, sa pédagogie et son sens de l'écoute ont grandement contribué à l'orientation et à la qualité de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements à l'ensemble du corps enseignant du département de Génie des Procédés pour les connaissances transmises, leur engagement académique, ainsi que pour leur accompagnement tout au long de notre parcours universitaire.

Nous remercions aussi l'administration de département de Génie des Procédés pour son soutien logistique et administratif, qui a facilité le bon déroulement de nos études et de ce travail de recherche.

Ce travail est l'aboutissement d'un effort collectif dans un cadre d'apprentissage riche, stimulant et exigeant.

Dédicace

Tout d'abord et avant toute chose, je rends grâce à Dieu et le remercie de m'avoir accordé le courage et la patience pour atteindre cette étape afin de réaliser ce travail.

À mes chers parents

À mon cher père Layachi Zerarguia, Toi qui as toujours été mon soutien en toutes circonstances, par ta sagesse tu m'as guidée, par ta patience tu m'as éclairée, et par ton amour tu m'as encouragée. Tu es mon modèle, ma force et ma fierté. Je prie Dieu de t'accorder la santé, une longue vie, et de te bénir pour moi.

À ma chère mère Akila Khelaifia, Toi qui as été le cœur qui m'a toujours portée, la main qui m'a relevée à chaque chute. Par ton amour, tu as rempli ma vie, et par ta tendresse, tu as semé l'espoir dans mon cœur. Je te dois tout, après Dieu, à chaque pas, à chaque réussite. Je prie Dieu de te garder en bonne santé, lumière éternelle dans ma vie.

À mes chers frères, AbdErazak, AbdElhalim, Othemen et AbdElhak.

À mes chères sœurs, Rokaia, Ibtissam, Imane, et Hadjer.

À mes petits poussins, Arwa, Isra et Sadja.

À la femme de mon frère Hayat Lamari.

A mes amis : vous avez allégé les fardeaux du chemin, Vous avez été mon soutien dans les moments difficiles, et ma joie dans les instants de réussite. Merci pour chaque beau souvenir, chaque moment sincère.

À Safa Kaddour ma compagne de route, Tu as été bien plus qu'une amie, tu as été une sœur qui m'a soutenue, La partenaire de mes joies comme de mes peines. Jamais tu ne m'as refusé un sourire, un conseil ou une prière discrète. Ton amitié est un trésor précieux, et ta présence une bénédiction. Que je remercie Dieu de m'avoir offerte.

À une personne chère à mon cœur, tu es toujours dans mes pensées,

Je te souhaite tout le bonheur et la tranquillité. Ta présence dans ma vie rend tout meilleur.

Zina

Dédicace

First and foremost, ALHAMDULILLAH.

To my wonderful family

To my parents, whose endless love and unwavering support are the pillars of my strength.

*To my sisters, "Meriem ; Djouhina ; Nada" and my sweetheart "Lamiss"
my everyday companions, motivators, and hearts full of patience.*

To my brother," Dayou" whose silent encouragement means more than words.

You are my home, always.

*To my nieces and nephews, "Djoud; Raid ; Razan; Ishak "and my little baby "Adem"
thank you for the constant, joyful chaos that filled the house and reminded me
there's life beyond the stress.*

And to myself,

For showing up every day—even when I was tired.

For trying, again and again—even when it felt too much.

For daring to believe, even in moments of doubt.

*This is not just a paper, it's a piece of me. I may not have been perfect, but I was
present, and I gave it all I could.*

And finally very special thank you to" Noah.CG"

*For the guidance, patience, and support that truly made this process lighter, clearer,
and even fun sometimes.*

Oumaima

Sommaire

Sommaire	IV
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations	XII
Résumé	XII
Abstract	XII
ملخص	XII

Introduction général

Chapitre I : Production de méthanol

I.1. Introduction	4
I.2. Définition de méthanol	4
I.3. Industrie du méthanol dans le monde	4
I.4. Etapes de production de méthanol	5
I. 4.1. Prétraitement de la charge	6
I.4.2. Production gaz de synthèse	6
I.4.3. Synthèse de méthanol	6
I.4.4. Réactions secondaires	7
I.5. Procédé de synthèse de méthanol	7
I.5.1. Procédé à haute pression	7
I.5.2. Procédé à base pression	7
I.6. Source d'obtention du gaz de synthèse	8
I.7. Propriétés physique, chimique et thermodynamique de méthanol	8
I.8. Utilisation du méthanol	10
I.8.1. Matière première dans l'industrie chimique	10
I. 8.2. Carburant et source d'énergie :	10
I.8.3. Dans l'industrie pétrolière et gazière	11

I.8.4. Solvant industriel	11
I.8.5. Autres utilisations	11
I.9. Transport et distribution.....	11
I.10. Stockage et manutention	12

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

II.1. Introduction	13
II.2. Modèle idéal	13
II.3. Equations d'états.....	14
II.3.1. Equations d'état de Redlich et Kwong	14
II.3.2. Equation Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	14
II.3.3. Equation de Peng-Robinson	15
II.4. Modèle à coefficient d'activité	16
II.4.1. Equation de Van Laar	16
II.4.2. Modèle de Wilson.....	16
II.4.3. Modèle de NRTL.....	17
II.4.4. Modèle d'UNIQUAC	17
II.4.5. Modèle d'UNIFAC	18
II.5. Modèles thermodynamiques dans l'industrie	18
II.7.1. Equilibre liquide-vapeur	20
II.7.2. Equilibre liquide-liquide.....	21
II.7.3. Equilibre vapeur-liquide-liquide.....	21

Chapitre III: Généralité sur les Réacteurs chimiques

III.1. Introduction	22
III.2. Définition	22
III.3. Modèle de réacteur	22
III.3.1. Réacteurs idéaux	22
III.3.1.1. Réacteur continu (CSTR)	22

III.3.1.2. Réacteur discontinu (BATCH) :.....	24
III.3.1.3. Réacteur à écoulement piston (PFR) :.....	25
III.3.2. Réacteurs non idéaux.....	26
III.3.2.1. RStoic : Réacteurs stœchiométrique	26
III.3.2.2. RYield : Réacteur à rendement	26
III.3.2.3. Equilibruim.....	26
III.3.2.4. Modèle cinétique	26
 Chapitre IV: Simulation et simulateur	
IV.1. Introduction.....	27
IV.2. Définition de la simulation.....	27
IV.3. Principe de fonctionnement et rôle des simulateurs.....	27
IV.3.Objectifs de la simulation	28
IV.4. Domaine d'application.....	28
IV.5. type de simulation	29
IV.5.1. La simulation statique	29
IV.5.2. La Simulation dynamique	29
IV.6. Utilisation de la simulation	30
IV.7. Méthode de simulation.....	30
IV.7.1. Simulation modulaire séquentielle.....	30
IV.7.2 Simulation basée sur les équations du procédé	30
IV.8. Présentation du simulateur ASPEN Plus	31
IV.8.1. Définition de ASPEN plus	31
IV.8.2. Utilisation Aspen plus :.....	31
IV.8.2.1. Démarrage d'ASPEN plus	31
IV.8.2.2. Choix des composants.....	32
IV.8.2.3.Sélection du modèle thermodynamique	33
IV.8.2.4. Interface de simulation.....	34

Chapitre V: Résultats et discussion

V.1. Aspen Plus simulation de PFR	35
V.2. Configuration de la simulation	35
<u>V.3. Spécification des réactions</u>	<u>42</u>
V.4.Résultats:	51
V.4.1. Conditions opératoires adoptées.....	51
V.4.2. Effet du nombre de tubes sur la sélectivité.....	52
V.4.3. Longueur	55
V.5. Bilan matière	59
V.6. Bilan énergétique.....	60
Conclusion générale	
Bibliographies	59

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Structure moléculaire de méthanol	4
I.2	Schéma synoptique de processus de production de méthanol	6
II.3	Schéma de propriété modèle	20
III.4	Réacteur CSTR	23
III.5	Réacteur (BATCH)	24
IV.6	Aspen plus	31
IV.7	Démarrage D'ASPEN PLUS V11	32
IV.8	Entré des données du procédé	33
IV.9	Entré des données du procédé	33
IV.10	Modèle thermodynamique SRK	34
IV.11	Interface de simulation	34
V.12	Simulation Open Aspen Plus	36
V.13	Fenêtre Aspen Plus avec feuille de flux.	36
V.14	Les composants chimiques	37
V.15	Méthode de sélection des propriétés physiques choisie « SRK »	38
V.16	Type des réacteurs	38
V.17	Placer RPLUG sur le schéma	39
V.18	Diagramme final	40
V.19	Propriétés d'Acide Acétique en termes de T, P et de débit de composition	40
V.20	Spécifications du réacteur «RPLUG»	41
V.21	Définir les dimensions géométriques du réacteur	42
V.22	Les propriétés catalytiques	43
V.23	Configuration des réactions.	46
V.24	Taux de réaction selon la loi de puissance	47
V.25	Stœchiométries relatives à la réaction chimique	47
V.26	Spécification des paramètres cinétiques pour la réaction	48
V.27	Expression de la force motrice terme 1	49

V.28	Expression de la force motrice terme 2	49
V.29	Expression d'adsorption R1	50
V.30	Expression de la force motrice terme 1	50
V.31	Expression de la force motrice terme 2	51
V.32	Expression d'adsorption R2	51
V.33	Profile de sélectivité du méthanol	53
V.34	Profile de nombre de tube en fonction la sélectivité	55
V.35	Profile de composition molaire en fonction de longueur	57
V.36	Profile de sélectivité en fonction de longueur	59

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol.	9
II.2	Modèle thermodynamique dans l'industrie	19
V.3	La fraction molaire des composants dans le simulateur	35
V.4	Expression de la force motrice R1	44
V.5	Terme adsorption R1	44
V.6	Terme d'adsorption exposants de concentration R1	45
V.7	Expression de la force motrice R2	45
V.8	Terme adsorption	46
V.9	Terme d'adsorption exposants de concentration	46
V.10	Conditions opératoires adoptées	52
V.11	Nombre de tubes en fonction de la sélectivité	54
V.12	Composition molaire et longueur	56
V.13	Longueur et sélectivité du méthanol	58
V.14	Bilan matière	50
V.15	Bilan énergétique	61

Liste des abréviations

CO : Monoxyde de carbone.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

H₂ : L'hydrogène.

H₂O : L'eau.

CH₃OH : Méthanol.

MTBE : Méthyl Tert-Butyl Éther.

SRK: Soave-Redlich-Kwong.

PR : Peng-Robinson.

UNIQUAC : Universal Quasi-chemical Activity Coefficient.

CSTR : Continuous stirred tank reactor

PFR : Réacteur à écoulement piston.

LHHW : Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

T : La température en kelvins

P : La Pression.

r : le vitesse de la réaction.

V : Le volume du gaz.

R : La constante des gaz parfaits.

Résumé

Notre travail consiste à étudier la production de méthanol dans un réacteur PFR (multitubulaire) en utilisant la simulation par Aspen Plus. Ce processus a été réalisé avec la version 11 du logiciel de simulation Aspen Plus en utilisant le modèle thermodynamique SRK. Nous avons étudié l'effet du nombre de tubes et de la longueur du réacteur sur la performance du processus.

Mots-clés : Aspen Plus, Simulation, Méthanol, Modèle Thermodynamique, Réacteur PFR.

Abstract

Our work consists of studying methanol production in a PFR reactor using simulation by Aspen Plus, and this process was carried out using Aspen Plus software version 11 with the SRK thermodynamic model. We studied the effect of the number of tubes and reactor length on process performance.

Keywords: Aspen Plus, simulation, methanol, thermodynamics, PFR reactor.

ملخص

يتكون عملنا في دراسة إنتاج الميثانول في مفاعل «PFR» باستخدام المحاكاة من قبل « Aspen plus » وقد تم تنفيذ هذه العملية باستخدام « Aspen plus » محاكاة البرمجيات الإصدار 11 وذلك باستخدام نموذج حراري « SRK » قمنا لقد قمنا بدراسة تأثير عدد الأنابيب وطول المفاعل على أداء العملية.

كلمات المفتاحية: عملية Aspen ، محاكاة، ميثانول، الديناميكا الحرارية، مفاعل PFR .

Introduction générale

Introduction générale

L'ingénierie chimique est un domaine essentiel de l'ingénierie qui se concentre sur la conception, le développement et l'optimisation des procédés de transformation de la matière et de l'énergie. En combinant les principes de la chimie, de la physique, de la thermodynamique et des mathématiques, elle permet de convertir des matières premières en produits industriels utiles, tout en prenant en compte les aspects économiques, la sécurité et les impacts environnementaux [1].

Dans ce cadre, la fabrication de substances chimiques comme le méthanol revêt une importance stratégique. Le méthanol est une matière chimique fondamentale qui sert à produire divers dérivés tels que le formaldéhyde, l'acide acétique, les carburants, ...etc. et contribue également à la transition énergétique en tant que porteur d'énergie propre [2].

Le procédé de production du méthanol repose sur la conversion du gaz de synthèse ; mélange de CO, CO₂ et H₂ dans un réacteur catalytique, souvent à haute pression et température. Le rendement du procédé est directement influencé par la performance de ce réacteur [3]. Il est crucial de bien comprendre et modéliser son comportement thermodynamique et cinétique.

Au cœur de ce procédé se trouve le réacteur chimique, dont la conception et l'optimisation déterminent directement les performances globales. Parmi les différentes configurations existantes, les réacteurs multitubulaires (ou « multitubes ») présentent un intérêt particulier pour la synthèse du méthanol. Leur architecture permet en effet un contrôle optimal des transferts thermiques et des contraintes thermodynamiques, ce qui s'avère crucial pour cette réaction exothermique et réversible nécessitant une gestion fine de la température.

La simulation de tels réacteurs à l'aide de logiciels de génie chimique comme Aspen PLUS ou Aspen HYSYS permet de modéliser avec précision le comportement thermodynamique et cinétique du système afin d'améliorer leurs performances industrielles. Elle permet également de réduire les coûts expérimentaux et de minimiser les risques associés aux essais physiques [4]. Le but principal de ce travail est d'étudier

Introduction

l'effet du nombre de tubes et de la longueur du réacteur sur la performance du processus de production de méthanol.

Le travail que nous avons réalisé comporte cinq chapitres :

- Le chapitre un est consacré à la production de méthanol ;
- Nous avons consacré le deuxième chapitre aux modèles thermodynamiques ;
- Le troisième chapitre traite des notions générales relatives aux réacteurs chimiques ;
- Le quatrième chapitre traite la simulation et simulateur ;
- Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus, ainsi que leurs discussions et Enfin, une conclusion générale englobe les résultats obtenus est présentée à la fin de ce mémoire

Chapitre I : Production de méthanol

Chapitre I : Production de méthanol

I.1. Introduction

Avec une consommation annuelle de 70 millions de tonnes, le méthanol figure parmi les produits les plus prisés à l'échelle mondiale [5]. Ses applications principales incluent l'utilisation comme combustible, additif ou réactif dans la chimie fine. Néanmoins, d'autres utilisations émergentes, telles que le transport de l'hydrogène pour les piles à combustible ou l'agent de dénitrification dans le traitement des eaux usées.

I.2. Définition de méthanol

Le méthanol, également connu sous les noms d'alcool méthylique, de carburol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois, est un composé chimique dont la formule est CH_3OH et qui est souvent abrégée en MeOH . C'est l'alcool le plus élémentaire qui se manifeste comme un fluide léger, volatil, transparent, inflammable et toxique, avec une senteur un peu repoussante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. On l'utilise principalement pour la production du formaldéhyde, HCHO , et de l'éther tert-butyle méthylique, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$, qui est l'un des principaux composants organiques utilisés à l'échelle industrielle [6].

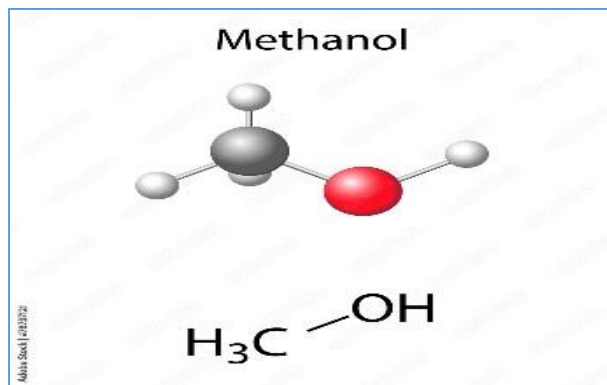


Figure I.1 : Structure moléculaire de méthanol

I.3. Industrie du méthanol dans le monde

Le gaz naturel est la principale source de matière première pour la production de méthanol, qui est largement utilisé en chimie, notamment dans la fabrication de l'éther méthyl tétra butylique. Aux États-Unis, on dénombre 18 installations de production de méthanol, et trois au Canada. Ensemble, ces usines affichent une capacité de production dépassant les 10 millions de tonnes annuellement. Si elles fonctionnaient à plein régime, ces installations utiliseraient approximativement 280 milliards de pieds cubes de gaz

Chapitre I : Production de méthanol

naturel chaque année. Néanmoins, certaines ont suspendu leurs opérations pour une durée non précisée, alors que d'autres ont mis fin à leurs activités durant au moins une portion de 2001. On ne sait pas précisément la Fabrication de méthanol. Ni est une consommation de gaz à cet égard. Cependant, selon les estimations, en 2001, la fermeture de la capacité américaine de production de méthanol aurait été réalisée (source : Banque fédérale de Dallas). Ainsi, la demande en gaz a connu une baisse significative dans ce secteur en 2001 [7].

I.4. Etapes de production de méthanol

La fabrication du méthanol s'effectue dans un premier temps par le reformage catalytique du gaz naturel en présence de la vapeur d'eau pour la production d'un mélange gazeux constitué principalement du monoxyde de carbone CO. Le dioxyde de carbone CO_2 et l'hydrogène H_2 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 [8].

Ces étapes sont présentées sur le schéma synoptique à **figure I.2** suivant :

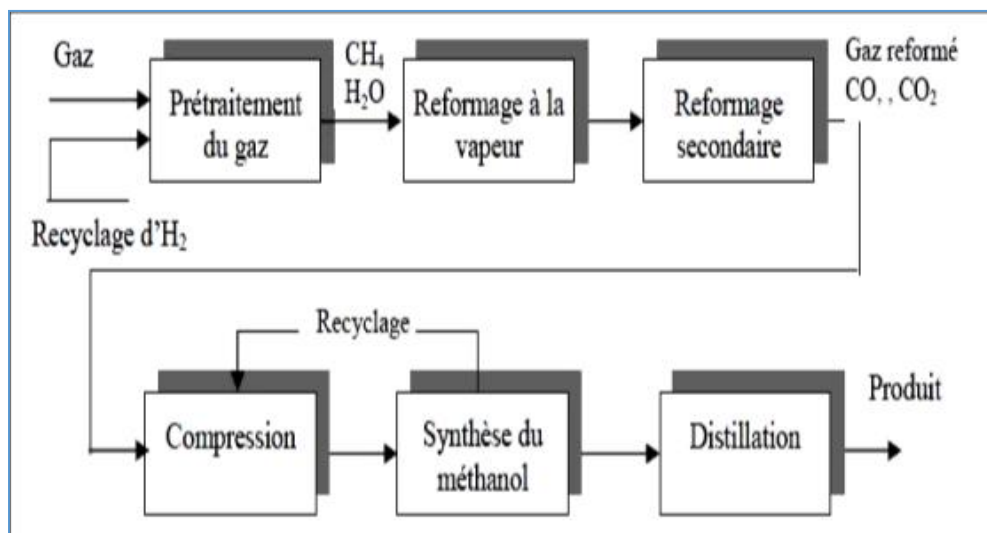


Figure I.2: Schéma synoptique de processus de production de méthanol

Chapitre I : Production de méthanol

I. 4.1. Prétraitement de la charge

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

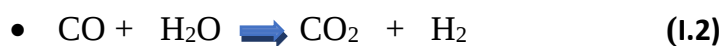
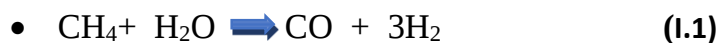
Le taux de soufre doit être inférieur à 0.1 ppm. Donc la charge doit subir une désulfuration. L'opération consiste à hydrogéner le soufre organique et le transformé en H_2S qui sera ensuite adsorbé sur de l'oxyde de Zinc, le catalyseur utilisé est à base de Cobalt-Molybdène ou Nickel-Molybdène.

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

I.4.2. Production gaz de synthèse

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

Le bilan des transformations est résumé par les deux équilibres suivants :



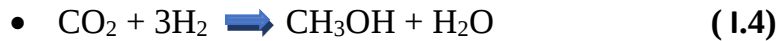
I.4.3. Synthèse de méthanol

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 :

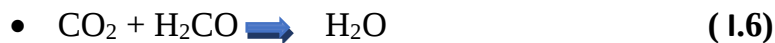


Chapitre I : Production de méthanol



I.4.4. Réactions secondaires

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



I.5. Procédé de synthèse de méthanol

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

- Procédé à haute pression
- Procédé à basse pression

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

I.5.1. 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 $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$, 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.

I.5.2. Procédé à base pression

La synthèse du méthanol a subie 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

Chapitre I : Production de méthanol

et halogénés. Ceci à empêche leurs industrialisations jusqu'à l'amélioration de leur résistance ainsi la production d'un gaz de synthèse exempt d'impuretés.

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

I.6. Source 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.

I.7. Propriétés physique, chimique 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 [9].

Chapitre I : Production de méthanol

Tableau I.1 : Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol.

Propriété	Valeur en SI	Valeur Alternative
Poids moléculaire	32,042 kg/k mol	32,042 g/mol
Densité de liquide (25°C, 1atm)	786,4 kg/m ³	0,7864 g/ml
Densité solide (110°C)	980 kg/m ³	0,980 g/ml
Poids de fusion (MP)	175,47 k	97,68 °C
Chaleur de fusion à MP	3.205 kJ/mol	23,91 cal/g
Température du point triple	175,6 K	97,6 °C
Pression de point Triple	0,108 Pa	8,08 ×10 ⁴ torr
Point d'ébullition (BP, 1atm)	337,85 K	64,70°C
Chaleur de vaporisation 25°C	37.43 kJ/mol	0,2792 kcal/g
Température critique	512,6 K	239,4 °C
Pression critique	8,10 MPa	79,9 atm
Volume critique	0,118 m ³ /kmol	118 ml/mol
Densité critique	272 kg/m ³	0,272 g/ml
Enthalpie de formation (25°C, 1atm) vapeur	201.1kJ/mol	48,06 kcal/mol
Enthalpie de formation (25°C, 1atm) liquide	239,0 kJ/mol	57.13 kcal/mol
Energie libre de formation (25°C, 1atm) vapeur	162.4 kJ/mol	38,82 kcal/mol
Energie libre de formation (25°C, 1atm) liquide	166,8 kJ/mol	39,87 kcal/mol
L'entropie (25°C, 1atm) Vapeur	239,7 j/mol/k	57,29 cal/mol/k
L'entropie (25°C, 1atm) Liquide	127.2j/mol/k	30.41 cal/mol/k
Capacité de chauffage vapeur (25°C, 1atm)	43.89 j/mol/k	10,49 cal/mol/°C
Capacité de chauffage liquide (25°C, 1atm)	81,17 j/mol/k	19,40 cal/mol/°C
Capacité de chauffage solide (97,6°C, 0,0011torr)	49.25 j/mol/k	11.77 cal/mol/°C
Pression de vapeur (25°C)	16.94 kPa	127,0 torrs
La tension de surface à l'air (25°C)	0.0223 N/m	22,3 dyn/cm

Chapitre I : Production de méthanol

Indice de réfraction (25°C)	1,3265	-----
Susceptibilité magnétique (3°C)	-----	0.63×106cgsm
La conductivité électrique (25°C)	1,5 x107(ohm-m)	1,5x1091(ohm-cm)
La diffusivité thermique de liquide (25°C)	1,05x107m2/s	1,05 x 103 cm2/s
Coefficient de dilatation thermique (25°C)	0.001196 °c	0,001196°C
Viscosité (25°C) vapeur	0,00961mPa.s	0,00961CP
Viscosité (25°C) liquide	0,549mPa.s	0.549Cp
La conductivité thermique (25°C) vapeur	0,0157 w/m/k	0.0000375 cal /s/cm
La conductivité thermique (25°C) liquide	0,203 w/m/k	0,000484 cal/s/cm
Taux d'évaporation (acétate de n-butyle -1)	2.1	-----
La chaleur de combustion (25°C, 1atm) vapeur	764.1kj/mol	5,699kcal/g

I.8. Utilisation du méthanol

Le méthanol est un composé chimique organique largement utilisé dans de nombreux domaines industriels. Ses principales utilisations sont :

I.8.1. Matière première dans l'industrie chimique

Le méthanol est un intermédiaire essentiel pour la fabrication de nombreux produits chimiques, notamment [10]

- **Le formaldéhyde (Formaldéhyde)** : Utilisé pour produire :

Des résines (urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde) entrant dans la fabrication de panneaux de bois (MDF, contreplaqué).

Des colles et des revêtements.

- **L'acide acétique (Acide acétique)** : Employé dans la production de :
Solvants, textiles synthétiques, plastiques et additifs alimentaires.

- **Le MTBE (Méthyl Tert-Butyl Éther)**: Additif ajouté à l'essence pour améliorer l'indice d'octane et réduire les émissions polluantes.

I.8.2. Carburant et source d'énergie :

Grâce à ses bonnes propriétés de combustion, le méthanol est utilisé comme :

Chapitre I : Production de méthanol

- **Carburant direct ou additif** : dans les moteurs à combustion interne.
- **Source de biocarburant** : car il peut être produit à partir de biomasse renouvelable.
- **Combustible pour les piles à combustible au méthanol direct (DMFC)** : notamment dans les petits appareils électroniques et les véhicules.
- **Transporteur d'hydrogène** : grâce à sa facilité de conversion en hydrogène utilisé pour les piles à combustible.

I.8.3. Dans l'industrie pétrolière et gazière

Le méthanol joue un rôle crucial en tant que :

- **Agent antigel**, empêchant la formation d'hydrates de gaz et le gel de l'eau dans les pipelines de transport de gaz naturel.
- **Inhibiteur de corrosion** dans certaines applications industrielles.

I.8.4. Solvant industriel

Le méthanol est un excellent solvant pour :

- Les peintures et vernis.
- L'extraction et la purification de certains produits chimiques.
- La production pharmaceutique et cosmétique.

I.8.5. Autres utilisations

- Fabrication de produits pharmaceutiques.
- Production d'antigel pour véhicules.
- Utilisé dans le nettoyage industriel et la désinfection.

I.9. 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.

Chapitre I : Production de méthanol

I.10. 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.

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

II.1. Introduction

Dans tout processus de conversion de matière ou d'énergie, la thermodynamique occupe une place centrale. Le modèle thermodynamique décrit le comportement d'un système en évolution et constitue la fondation pour le calcul de l'équipement.

II.2. Modèle idéal

Le modèle idéal est le modèle le plus simple. Il consiste à supposer qu'il n'y a aucun écart au comportement du gaz idéal ($\rightarrow$ gaz parfait), ou à l'idéalité en solution. Cela se traduit pour tout composé i en phase α par :

$$\gamma_i^\alpha = 1 \quad (\text{I})$$

$$\varphi_i^\alpha = 1 \quad (\text{II})$$

Ce modèle abouti à la loi de Raoult simple, ou à la loi de Henry simple, pour les équilibres liquide-vapeur, respectivement :

$$x_1^V P = x_1^L P_1^{sat} \quad (\text{III})$$

$$x_1^V P = x_1^L H_1^{sat} \quad (\text{IV})$$

Dans cette loi, le modèle idéal est appliqué à la fois à la phase liquide et à la phase gaz. Il est possible de le choisir pour une seule phase. L'intérêt de ce choix est de ne pas utiliser un modèle complexe pour modéliser une phase lorsque son comportement est proche de l'idéalité, ou lorsqu'une phase montre un écart à l'idéalité beaucoup plus important que l'autre. [11]

Par exemple :

- Idéalité de la phase gaz pour des faibles pressions ($< 2\text{bar}$) et haute température.
- Idéalité liquide pour les molécules présentant des interactions "faibles" (hydrocarbures simples de même nombre d'atomes de carbone...).
- Idéalité liquide pour des molécules qui présentent des interactions similaires, ou qui s'annulent les unes avec les autres (exemple : mélange eau/acétone).
- Idéalité pour une phase gaz relativement simple, par rapport à une phase liquide complexe.
- Idéalité des phases solides.

II.3. Equations d'états

II.3.1. Equations d'état de Redlich et Kwong

La forme la plus classique de l'équation Redlich-Kwong est de la forme $P = f(T, V_m)$:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0.5}}{V_m(V_m + b)} \quad (\text{V})$$

Où a et b sont uniquement fonction des composés chimiques, et de la composition, ainsi :

$$a = a^* \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = b^* \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$\text{Avec } a^* \approx 0.42748023 \quad b^* \approx 0.08664035$$

L'équation de Redlich-Kwong est très pratique pour le calcul de propriétés thermodynamiques de phases vapeur. Elle s'applique à des systèmes à basses pressions ($< 10 \text{ ATM}$) pour des systèmes faiblement non idéaux. Il existe plusieurs modifications, ou évolutions, de l'équation de Redlich-Kwong :

- Soave-Redlich-Kwong.
- Peng-Robinson Redlich-Kwong Aspen.
- Redlich-Kwong-Soave-Mathias Redlich-Kwong-Soave-Sandler.
- Redlich-Kwong-Soave-MHV2.
- Probablement des centaines d'autres...

II.3.2. Equation Soave-Redlich-Kwong (SRK)

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (généralement appelée SRK) est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (\text{VI})$$

Avec

$$a(T) = a^* \frac{R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c}$$

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

$$b = b^* \frac{R^2 T_c}{P_c}$$

Où $a^* \approx 0.427480$ $b^* \approx 0.086640$

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2$$

avec $m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega$

M_0 : Constante de base.

M_{1W} : Contribution linéaire du facteur d'acentricité.

M_{2W} : Contribution quadratique pour un ajustement plus fin.

SRK est très utile et recommandée pour les applications dans les procédés pétrochimiques, modélisation des hydrocarbures. Avec Peng-Robinson (voici après), cette équation est essentielle et relativement irremplaçable pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur sous pression.

II.3.3. Equation de Peng-Robinson

L'équation de Peng-Robinson (généralement appelée PR) est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha(T)}{V_m^2 + 2bV_m + b^2} \quad \text{(VII)}$$

Avec

$$a(T) = a^* \frac{R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c}$$

$$b = b^* \frac{R^2 T_c^2 \alpha(T)}{P_c}$$

Où $a^* \approx 0.45724$ $b^* \approx 0.07780$

Avec $m = M_0 + M_1\omega + M_{2W}^2$.

La règle de mélange pour le paramètre a est généralement écrite en fonction des coefficients purs (a_i) et d'un paramètre d'interactions k_{ij} :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

L'équation de Peng-Robinson est recommandée pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des hydrocarbures sous pression (application en pétrochimie, au gaz naturel). Ses résultats sont comparables à l'équation SRK. Avec cette dernière, l'équation de Peng-Robinson est essentielle et relativement irremplaçable pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur sous pression.

II.4. Modèle à coefficient d'activité

II.4.1. Equation de Van Laar

Le modèle de Van Laar a été développé sur la base de l'équation de Van der Waals pour des solutions régulières. Elle a la particularité d'être un modèle simple, avec peu de paramètres, permettant un ajustement acceptable pour les applications d'ingénierie. De plus, il peut être considéré comme un modèle pionnier dans ce domaine et la base pour plus tard la recherche dans le domaine. Le modèle d'un système binaire est présentée ci-dessous :

$$\frac{G^{ex}}{x_1 x_2 RT} = \frac{A_{12} A_{21}}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \quad \text{(VIII)}$$

Sur la base de ce qui précède, les expressions pour les coefficients d'activité peuvent être déduites comme suit :

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right)$$

Cependant, les paramètres de ce modèle ne dépendent pas de la température, quelque chose corrigé dans les modèles suivants. Dans la formulation, la présence de deux-liquide Les phases peuvent être incluses. [12]

II.4.2. Modèle de Wilson

L'équation de Wilson est très efficace pour les compositions diluées où les effets d'entropie dominant sur les effets d'enthalpie. Elle est facilement étendue aux mélanges multi composants en négligeant les interactions et en supposant un mélange pseudo-

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

binaire [9]. L'équation de Wilson à plusieurs composants n'implique que constantes d'interaction binaire :

$$\frac{G_m^E}{RT} = \sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{ji})$$
$$\ln \gamma_i = -\ln \left(1 - \sum_j x_j A_{i \setminus j} \right) - \sum_j \left[x_j (1 - A_{i \setminus j}) \setminus (1 - \sum_k x_k A_{k \setminus j}) \right]$$

II.4.3. Modèle de NRTL

Le modèle NRTL a été développé par Renon et Prausnitz en 1968. C'est une extension du concept de composition locale qui tient compte de la non-aléatorialité des interactions. L'expression correspondante pour l'excès d'énergie de Gibbs libre est :

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (\mathbf{X})$$

Les termes τ_{ij} représentent les différences entre les énergies d'interaction,

$$\tau_{ji} = g_{ij} - g_{ii}/RT.$$

Les paramètres de G_{ij} permettent la nn-randomisation, avec l'aide de le paramètre α sous la forme suivante :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ji})$$

Les équations qui permettent le calcul des coefficients d'activité sont suivantes :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right)$$
$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left(\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right)$$

De cette façon, le modèle NRTL nécessite trois paramètres pour un système binaire [12].

II.4.4. Modèle d'UNIQUAC

L'équation UNIQUAC (Universal Quasi-chemical Activity Coefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975). L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

intervenir deux termes un terme combinatoire qui prend en compte des différences de taille entre molécules. Il fait intervenir deux paramètres de corps purs. Un terme résiduel, qui prend en compte les interactions entre molécules, et qui a la forme d'un terme de compositions locales [13]:

$$\frac{G_m^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + \frac{\tau}{2} \ln\left(\frac{\theta_i}{\varphi_i}\right)$$

$$\frac{G_m^E}{RT} = - \sum_i q_i \ln\left(\sum_i \theta_i \tau_{ij}\right)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i a_j x_j}$$

II.4.5. Modèle d'UNIFAC

Comme UNIQUAC, l'expression de l'enthalpie libre d'excès d'UNIFAC présente deux termes: combinatoire et résiduel [14].

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{XI})$$

II.5. Modèles thermodynamiques dans l'industrie

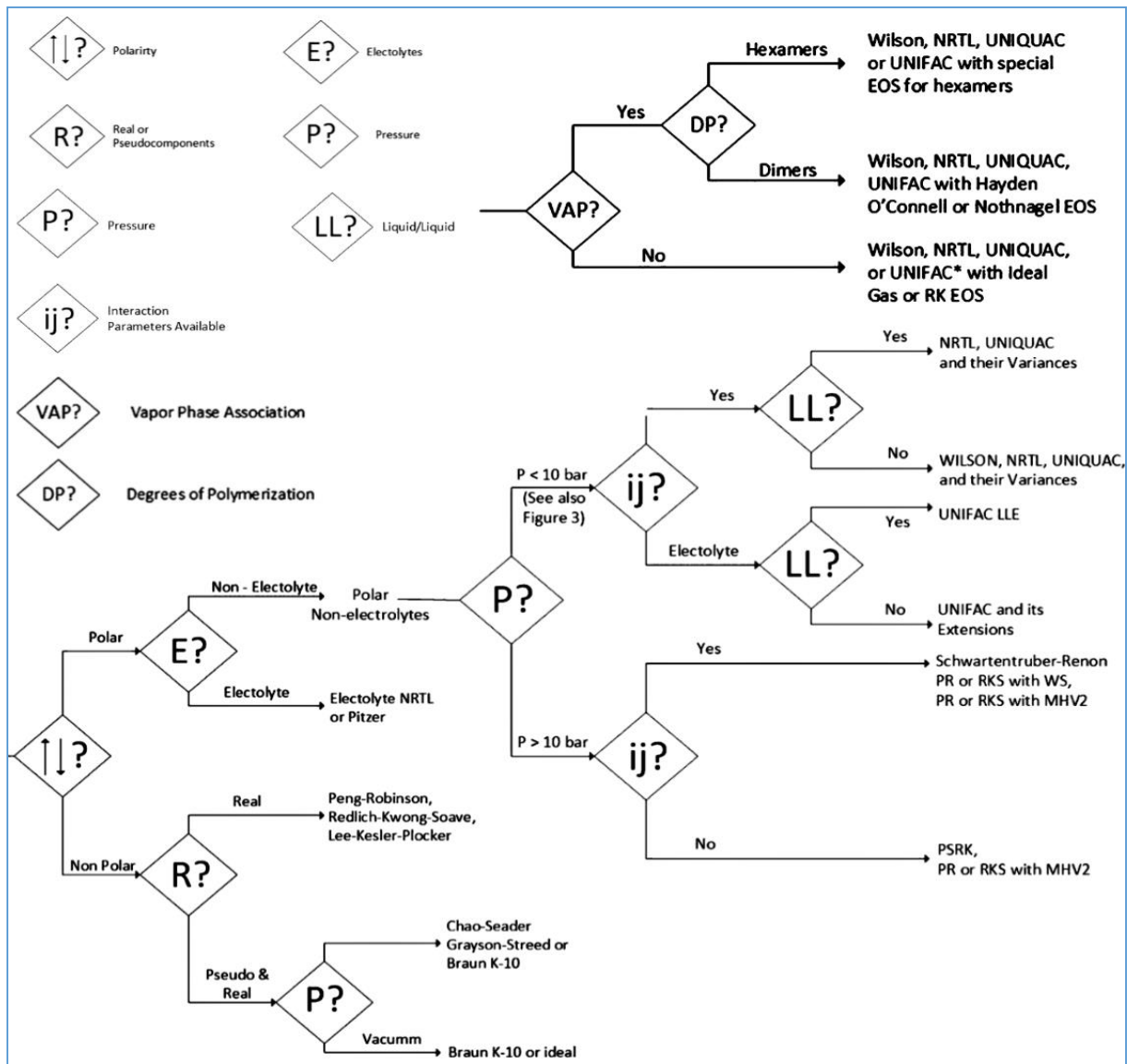
Selon la composition du mélange et les conditions de température et de pression, l'utilisateur a la possibilité de sélectionner un modèle spécifique, comme une équation d'état (PR, SRK, Lee Kesler...), ou un modèle d'activité (NRTL, UNIQUAC, Van Laar, Wilson...). C'est pourquoi, dans cette section, nous avons examiné les divers modèles thermodynamiques régulièrement employés par les ingénieurs de procédé.

Tableau II.2 : Modèle thermodynamique dans l'industrie

Chapitre II: Modèles thermodynamiques

Modèle thermodynamique	Description
NRTL-RK	Modèle NRTL pour la phase liquide et modèle de Redlich–Kwong pour la phase vapeur
NRTL-HOC	Modèle NRTL pour la phase liquide et modèle de Hayden–O’Connell pour la phase vapeur
UNIQU-RK	Modèle UNIQUAC pour la phase liquide et modèle de Redlich–Kwong pour la phase vapeur
UNIQU-HOC	Modèle UNIQUAC pour la phase liquide et modèle de Hayden–O’Connell pour la phase vapeur

II.6. Sélection de propriété modèle



II.7. Equation de phases

II.7.1. Equilibre liquide-vapeur

Les équilibres entre phases liquide et vapeur sont fréquemment rencontrés en Génie des Procédés, indépendamment de la nature de l'opération (conversion de matière, d'énergie). On les trouve principalement dans tous les processus comprenant des opérations :

- De condensation (échange de chaleur, pompe à chaleur).
- D'ébullition (échange de chaleur, réfrigération).
- De détente de gaz (turbines).
- De distillation (séparation de constituants...).

- D'absorption (lavage de gaz, purification...).

À l'instar de tout équilibre, l'équilibre entre liquide et vapeur est décrit par l'égalité des potentiels des produits chimiques (ou de fugacités) : $[\mu_i^l = \mu_i^v][f_i^l = f_i^v]$

II.7.2. Equilibre liquide-liquide

Les équilibres entre deux phases liquides sont également très fréquents dans le domaine du Génie des Procédés. Ils sont surtout présents dans les opérations de séparation :

- Extraction (extraction de solvant, de soluté).
- Distillation (distillation hétéro azéotropique...).

À l'instar de tout équilibre, l'équilibre liquide-liquide entre une phase α et une phase β d'un composé i est déterminé par l'égalité des potentiels chimiques (ou fugacités) dans chaque phase : $[\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta][f_i^\alpha = f_i^\beta]$

II.7.3. Equilibre vapeur-liquide-liquide

Les équilibres entre les phases vapeur, liquide et liquide (VLLE) fusionnent les deux scénarios antérieurs. Pour chaque état (liquide α , liquide β , vapeur) et pour chaque composé i , il existe une égalité entre les fugacités/potentiels chimiques :

$$[\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta] = \mu_i^v [f_i^\alpha = f_i^\beta] = f_i^v$$

Chapitre III: Généralité sur les réacteurs chimiques

III.1. Introduction

Le réacteur chimique, où se déroulent les réactions chimiques, occupe une position centrale et essentielle au sein de l'industrie chimique. Le choix du type de réacteur à sélectionner est dicté par les caractéristiques des réactifs et des produits sains que la réaction chimique prévue [15].

III.2. Définition

Le réacteur est un dispositif conçu pour effectuer une réaction chimique, autrement dit, la conversion de produits possédant des caractéristiques spécifiques en d'autres produits aux caractéristiques et propriétés distinctes. Il abrite à la fois des phénomènes chimiques et physiques. Ces derniers se subdivisent en deux groupes : les phénomènes physiques dominés par l'hydrodynamique (comme les écoulements monophasiques ou multiphasiques, la création et l'élimination d'interfaces entre phases, etc.) et les phénomènes physiques dominés par la cinétique qui relèvent de la science des transferts, que ce soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et températures), ou entre les phases (par exemple, la dissolution d'un gaz dans un liquide) [15].

Enfin, il importe de rappeler que le réacteur peut être le siège d'une réaction chimique (réacteur chimique), biochimique ou biologique (bioréacteur), électrochimique (électrolyseur), nucléaire (réacteur nucléaire) et même photochimique (photo réacteur).

III.3. Modèle de réacteur

III.3.1. Réacteurs idéaux

III.3.1.1. Réacteur continu (CSTR)

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

- Mélange homogène au niveau moléculaire ;
- Température homogène du milieu ;
- Volume et densité stables (débit d'entrée = débit de sortie) ;
- Les concentrations et la température du flux sortant sont identiques à celles présentes

Chapitre III: Généralité sur les réacteurs chimiques

Dans le réacteur. Voir la **Figure III.4**

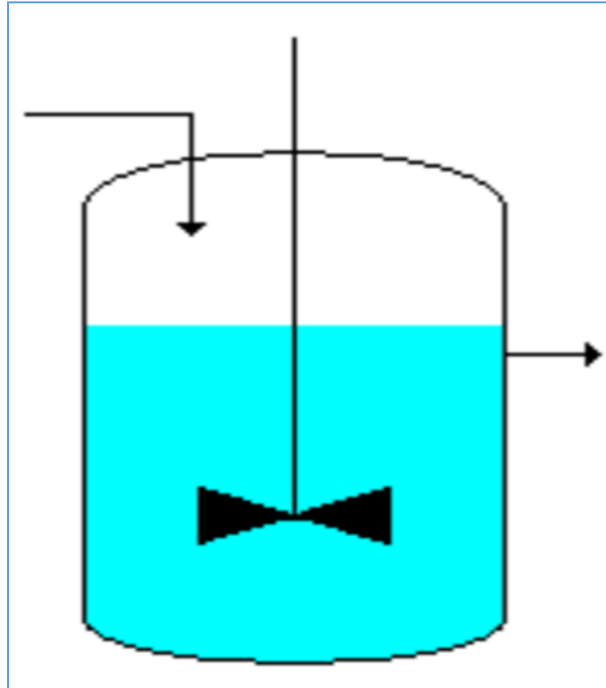


Figure III.4: Réacteur CSTR

Il satisfait au bilan suivant :

ENTRÉE + SOURCE + PUIITS = SORTIE

Un tel bilan est dit stationnaire c'est-à-dire que la température ainsi que les concentrations des composants du milieu ne changent pas avec le temps [16].

❖ **Bilan matière :**

$$R_i. V + (C_{\text{entrée}} - C_{\text{sortie}}). V$$

❖ **Bilan d'énergie :**

$$\rho. C_p. V. (T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}}) + U. A. (T_{\text{manteau}} - t_{\text{réacteur}}) + R. - \Delta_r H. V$$

❖ **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)

Chapitre III: Généralité sur les réacteurs chimiques

- pour des ordres de réactions inférieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le substrat [16].

❖ 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).
- 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 [16].

III.3.1.2. Réacteur discontinu (BATCH) :

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

Mélange homogène au niveau moléculaire ;

-Température homogène du milieu ;

- Volume constant (débit d'entrée = débit de sortie = 0). Voir la **Figure III.5**

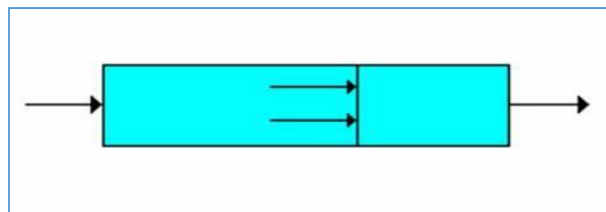


Figure III.5 : Réacteur (BATCH)

Il satisfait au bilan suivant :

SOURCE + PUIITS = ACCUMULATION.

Un tel bilan est dit transitoire, c'est-à-dire que les concentrations des composants du milieu changent avec le temps. La température peut rester constante (réacteur isotherme) ou non. Mathématiquement cela donne :

- ❖ Bilan de matière : $V \cdot \frac{dC_i}{dt} = R_i \cdot V$
- ❖ Bilan d'énergie (trois possibilités)

Chapitre III: Généralité sur les réacteurs chimiques

1. Mode poly tropique : $\mathbf{m. cp. \frac{dT}{dt} U. A (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R. -\Delta_r H.}$

2. Mode isotherme : $\mathbf{U. A. (T_{\text{manteau}} - T_{\text{réacteur}}) + R. -\Delta_r H. V=0}$

3. Mode adiabatique : $\mathbf{m. CP \frac{dT}{dt} = R - \Delta_r H. V}$

❖ **Avantage**

- Installation simple et offrant une très grande polyvalence.
- Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la température) [16].
- Adapté aux solides, liquides et gaz
- Souplesse d'utilisation.
- Multifonctionnalité.

❖ **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 performance [16].
- Rendement global faible
- Coût de fonctionnement élevé
- Qualité finale pouvant varier
- Surveillance accrue.

III.3.1.3. Réacteur à écoulement piston (PFR) :

Il se compose d'un tuyau cylindrique avec des ouvertures à chaque extrémité pour permettre aux réactifs et aux produits de s'écouler. Généralement dans l'état stationnaire, les réactifs sont continuellement consommés lorsqu'ils s'écoulent à travers la longueur du réacteur. Les réacteurs à écoulement piston peuvent être comme un tube long ou un certain nombre de tubes plus courts [17].

C'est un cylindre qui comporte des orifices à ses deux extrémités, facilitant l'entrée et la sortie des réactifs et des produits. Dans un état généralement stable, les réactifs sont

Chapitre III: Généralité sur les réacteurs chimiques

constamment utilisés lorsqu'ils traversent la longueur du réacteur. Les réacteurs à flux pistons peuvent se présenter sous la forme d'un tube allongé ou d'une série de tubes plus petits.

❖ Avantages

- Mécaniquement simple
- Les tubes sont faciles à nettoyer

❖ Désavantage

- Température du réacteur difficile à contrôler [17].

III.3.2. Réacteurs non idéaux

III.3.2.1. RStoic : Réacteurs stœchiométrique

- A utiliser lorsque la cinétique de réaction n'est pas connue mais que sa stœchiométrie et l'étendue sont données.

III.3.2.2. RYield : Réacteur à rendement

- A utiliser lorsque la cinétique de réaction et la stœchiométrie sont inconnues mais la distribution des rendements est connue.

III.3.2.3. Equilibruim

Basé sur

- **R équilibre** : A utiliser pour l'équilibre chimique monophasique et diphasique et équilibre de phase simultané.
- **R gibbs** : A utiliser pour l'équilibre chimique ou la phase simultanée et équilibre chimique.

III.3.2.4. Modèle cinétique

Basé sur ;

- **R CSTR** : A utiliser pour un réacteur à cuve agitée à une, deux phases ou trois phases avec réaction en phase vapeur ou liquide.
- **R Plug** : A utiliser pour un réacteur à écoulement tampon à une, deux ou trois phases avec réaction en phase vapeur ou liquide.
- **R Batch** : Réaction discontinu et semi-discontinu à utiliser avec des réacteurs connus cinétique de réaction.

Chapitre IV : Simulation et simulateur

Chapitre IV : Simulation et simulateur

IV.1. Introduction

La simulation est une méthode de modélisation fréquemment employée dans l'évaluation des performances des systèmes informatiques et des réseaux de communication. L'objectif est de mettre en place un modèle simplifié du système à l'aide d'un programme de simulation approprié. Ceci offre la possibilité de simuler des situations extrêmement complexes qui ne peuvent être résolues de manière analytique. Par ailleurs, on peut évaluer le comportement transitoire des systèmes tandis que les modèles analytiques sont couramment employés pour examiner le comportement stable d'un système [18].

IV.2. Définition de la simulation

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Plusieurs simulateurs et code du calcul ont été développés pour résoudre les problèmes complexes dans le cas où le calcul manuel s'avère impossible. [19]

IV.3. Principe de fonctionnement et rôle des simulateurs

Les simulateurs de procédés sont souvent perçus comme des modèles de connaissance. Ils reposent sur la résolution des équations de conservation d'énergie et de matière, ainsi que des équations d'équilibre thermodynamique, et offrent des données fondamentales pour la conception. Ils sont surtout employés pour la création de nouveaux processus (analyse opérationnelle, dimensionnement du matériel sous différentes conditions d'exploitation, optimisation), pour le perfectionnement des processus existants et l'évaluation des modifications apportées aux conditions d'exploitation.

Les simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Chapitre IV : Simulation et simulateur

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- ✓ Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- ✓ Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les opérations unitaires utilisées constituant l'unité (PFD ou « Process Flow Diagram »).

IV.3.Objectifs de la simulation

La simulation est en mesure de prendre en compte l'ensemble des flux de l'entreprise puisqu'elle peut illustrer : les flux physiques, les flux d'information et les flux décisionnels. [20], La simulation aide son utilisateur à :

- ✓ Comprendre le fonctionnement du système en apportant des connaissances additionnelles sur son comportement.
- ✓ Générer des solutions en fonction des paramètres ou de la structure du modèle étudié.
- ✓ Fournir des estimations réalistes (comportement attendu du système, variation l'intérieur du système).
- ✓ Contrôler le système vers un état désiré.

IV.4. Domaine d'application

Les domaines d'application sont divers. Sont listés ci-dessous quelques classes d'applications et quelques exemples de problèmes typiques rattachés à ces classes [21]:

Systèmes de flux de production

- Equilibrage de lignes d'assemblage.
- Conception de systèmes de transfert entre des postes.
- Dimensionnement des stocks d'un atelier.
- Comparaison de pilotage.
- Evaluation de la charge prévisionnelle.
- Etude de la synchronisation entre les réceptions des pièces et l'assemblage.

Flux logistiques et systèmes de transport

- Conception et dimensionnement d'entrepôts.

Chapitre IV : Simulation et simulateur

- Dimensionnement d'une flotte de camions.
- Etude de procédures de contrôle des flux de véhicules en circulation.
- Production des services -étude de transactions bancaires.
- Gestion de restaurants.

Systemes informatiques et télécommunications

- Etude de la file d'attente mémoire d'un serveur.
- Etude des comportements des utilisateurs.
- Configuration des réseaux.

Autres classes d'applications

- Domaine militaire (coordination des opérations, ...),
- Gestion d'hôpitaux (personnel, lits, service d'urgence, ...),
- La météo, les jeux, ...

IV.5. type de simulation

On peut distinguer principalement deux types de simulation dans le cas des procédés chimiques : la simulation statique (Stenay state) et la simulation dynamique (transient state).

IV.5.1. La simulation statique

La simulation statique La caractéristique essentielle de la simulation statique est qu'elle se consacre au calcul du bilan de matière et d'enthalpie, ainsi qu'aux calculs d'équilibres entre phases [22]. Les performances des dispositifs sont évaluées en se basant sur les valeurs fournies par l'utilisateur, tout en tenant compte de l'évolution du système en état stable.

IV.5.2. La Simulation dynamique

L'émergence de la simulation dynamique permet désormais de décrire, prédire et contrôler en temps réel des processus réels avec précision. Cela englobe la description du processus de démarrage et d'arrêt d'une usine, les modifications de conditions au cours d'une réaction, les variations thermiques et bien plus. Les simulations dynamiques exigent un temps de calcul plus important et présentent une complexité mathématique supérieure à celle d'une simulation d'état. Il peut être considéré comme une simulation

Chapitre IV : Simulation et simulateur

en régime permanent à répétitions multiples (basée sur un intervalle de temps fixe) avec des paramètres qui évoluent constamment.

IV.6. Utilisation de la simulation

Les différentes tâches que le simulateur de processus doit effectuer sont :

Dans la conception (engineering) :

- Aborde la matière et l'équilibre énergétique.
- Le dimensionnement des équipements.
- Evaluation économique du procédé.
- Optimisation du processus.
- Etablissement des bilans de matières, et d'énergie d'un procédé industriel.

Dans le Suivi des processus :

- Réajuster les paramètres de fonctionnement lorsque des changements se
- Produisent Composition du régime.
- Mesure des performances des équipements.

IV.7. Méthode de simulation

IV.7.1. Simulation modulaire séquentielle

La simulation modulaire séquentielle, dépend principalement du dessin des unités de traitement sous forme sérielle selon le diagramme de processus (process flow chart) en utilisant: agitateur, séparateur, colonne de distillation ... etc. Ces unités standard sont appelées "blocs", "modules" ou "unités de simulation". Toutes les variables de gauche à droite, unité après unité, sont calculées par le programme informatique qui saisit les données des bilans matières et énergétiques et résoudre ces équations, et toutes les autres relations standards concernant cette unité en particulière [23].

IV.7.2 Simulation basée sur les équations du procédé

Cette méthode consiste à ajouter et à résoudre simultanément toutes les équations de processus pour calculer des variables inconnues. Cette méthode est facile à visualiser et à programmer sur un ordinateur. Lors du développement d'un logiciel de simulation moderne, la méthode la plus efficace consiste à utiliser la simulation basée sur des équations pour analyser chaque bloc individuellement en utilisant l'approche modulaire séquentielle. Par conséquent, on évite beaucoup de boucles de convergence,

Chapitre IV : Simulation et simulateur

nécessaires pour les spécifications de conception. De manière simple, tout module spécifié correctement est calculé à partir des variables d'entrée ou sortie [23].

IV.8. Présentation du simulateur ASPEN Plus

IV.8.1. Définition de ASPEN plus

Aspen Plus V11 est un logiciel de simulation utilisé en génie des procédés pour modéliser, analyser et optimiser des procédés chimiques complexes. Il permet de créer des schémas de procédés (flow sheets), de simuler des réactions chimiques, des séparations, des échanges thermiques, et d'autres opérations unitaires, tout en prenant en compte les équilibres thermodynamiques, les bilans de matière et d'énergie.



Figure IV.6 : Aspen plus

IV.8.2. Utilisation Aspen plus :

IV.8.2.1. Démarrage d'ASPEN plus

Lorsque vous cliquez sur l'icône Aspen plus sur le bureau de votre ordinateur ou bien en entrant par le menu Démarrer, l'écran de démarrage Aspen plus apparaît comme dans la **figure IV.7**, apparaîtra une fenêtre indiquant le choix d'ouvrir un nouveau cas à simuler ou un ancien cas.

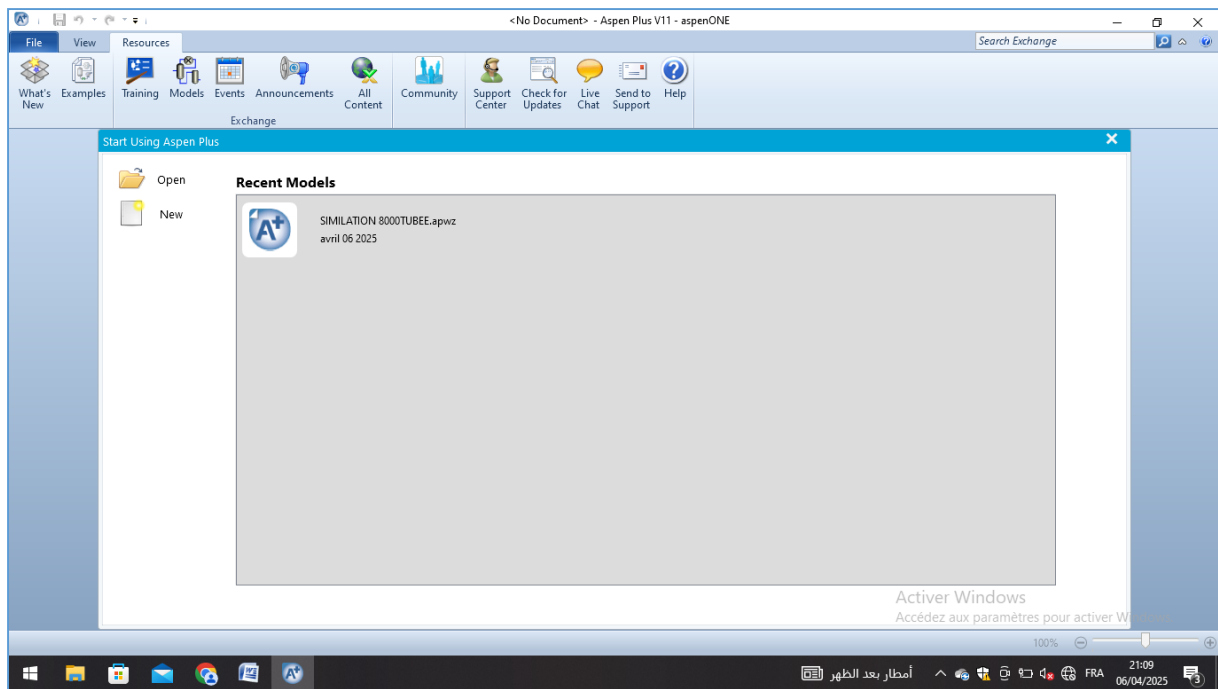


Figure IV.7: Démarrage D'ASPEN PLUS V11

IV.8.2.2. Choix des composants

Pour ajouter une liste de composants, cliquez sur le bouton ajouté le composant. La vue des propriétés de liste apparaît. Cette vue de propriété vous permet d'ajouter les composants purs, les électrolytiques et hypothétiques aux nouvelles listes des composants. Cette vue des propriétés comporte deux onglets, sélectionné et composant par type.

Cet onglet vous permet d'ajouter, de supprimer, de trier et d'afficher des composants dans une liste de composants. Cet onglet fournit également une méthode rapide pour créer des groupes hypothétiques et composants hypothétiques.

A ce stade, l'utilisateur peut saisir le nom d'un composé ou sa formule chimique. Si aucune des deux entrées n'est reconnue dans la base de données, l'utilisateur peut cliquer sur le bouton « Rechercher » et Aspen plus affichera un ensemble de noms ou de formules qui incorporent l'entrée [24].

Lors de la sélection du composant d'intérêt, en appuyant sur le bouton Ajouter les composés sélectionnés composant dans les données associées à l'exécution actuelle d'Aspen plus **figure IV.8, Figure IV.9.**

Chapitre IV : Simulation et simulateur

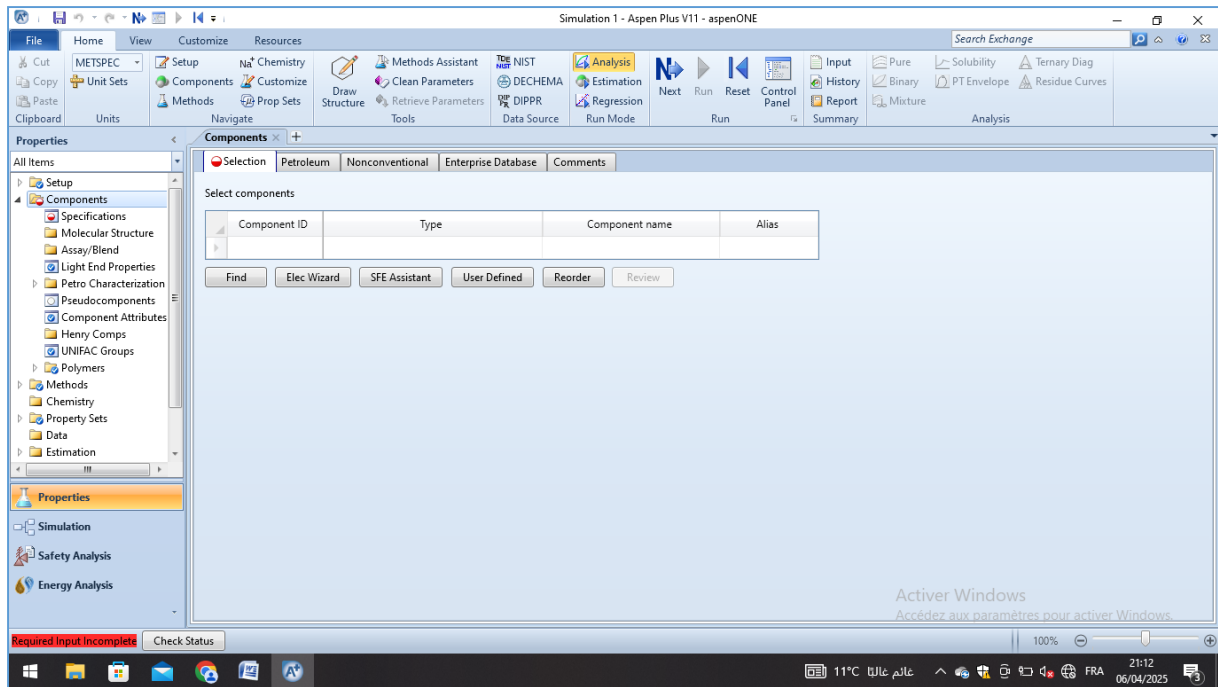


Figure IV.8: Entrée des données du procédé

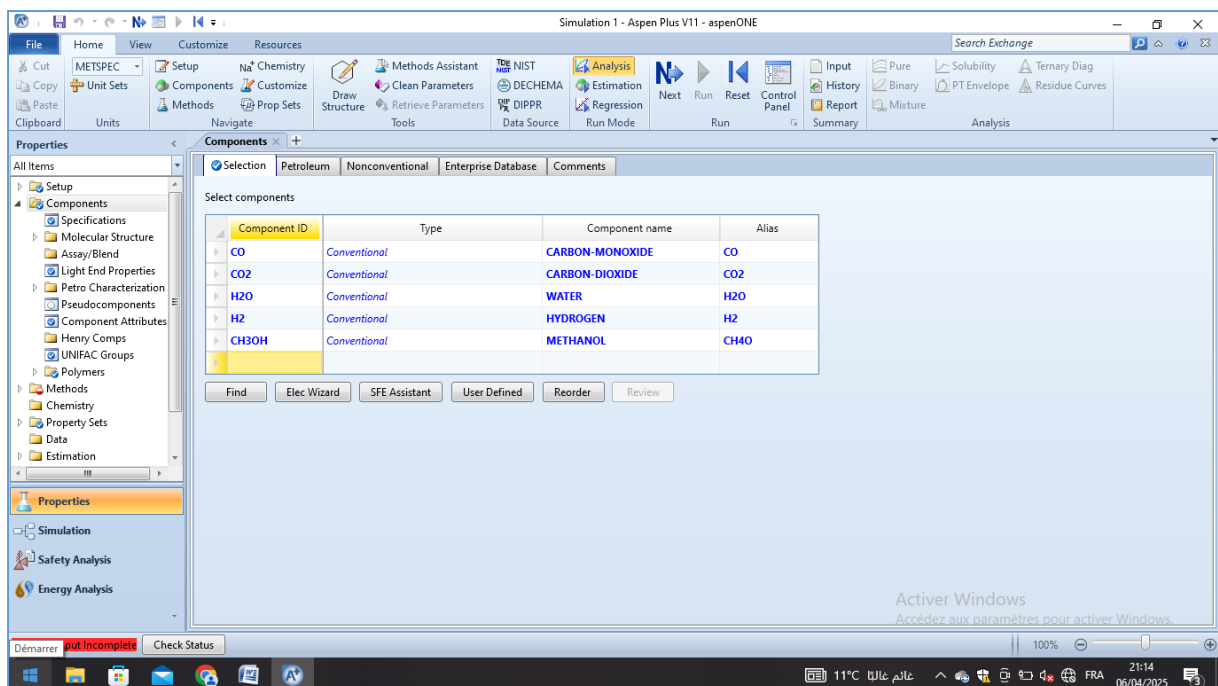


Figure IV.9 : Entrée des données du procédé

Si tout est correcte, l'icône « component List » s'affiche une couleur en vert

IV.8.2.3.Sélection du modèle thermodynamique

-Le simulateur RPLUG a été utilisé dans ce travail.

-Le modèle thermodynamique SRK a été utilisé comme une méthode appropriée.

Chapitre IV : Simulation et simulateur

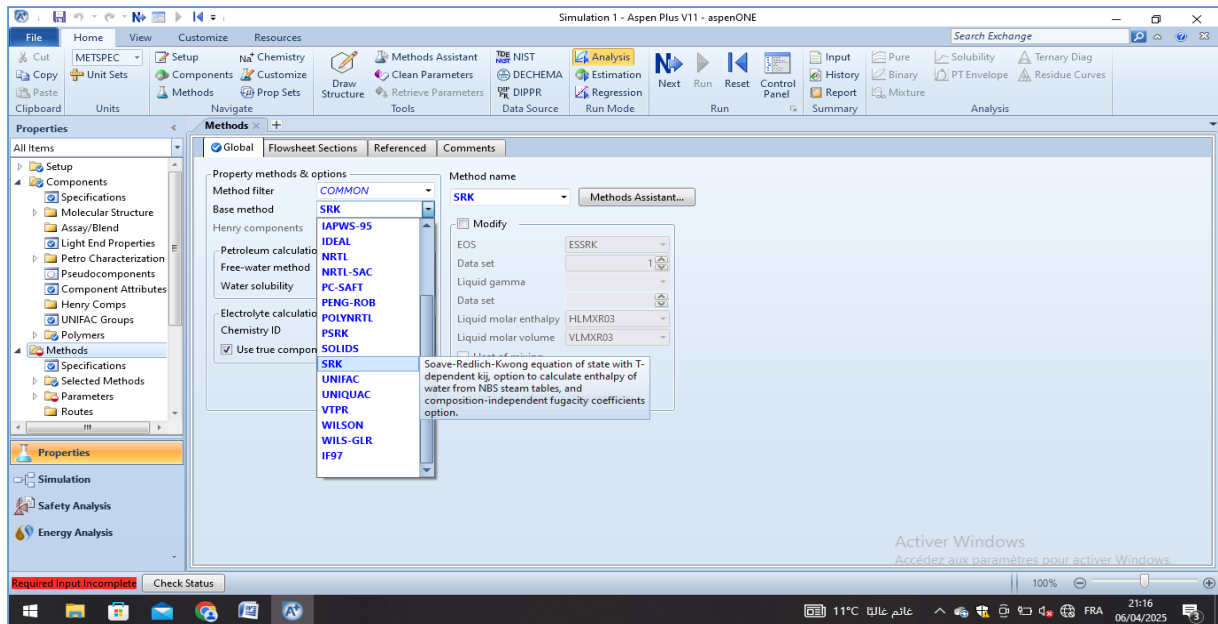


Figure IV.10: Modèle thermodynamique SRK

IV.8.2.4. Interface de simulation

Une fois le modèle thermodynamique et la composition sont choisies clique sur
(Simulation)

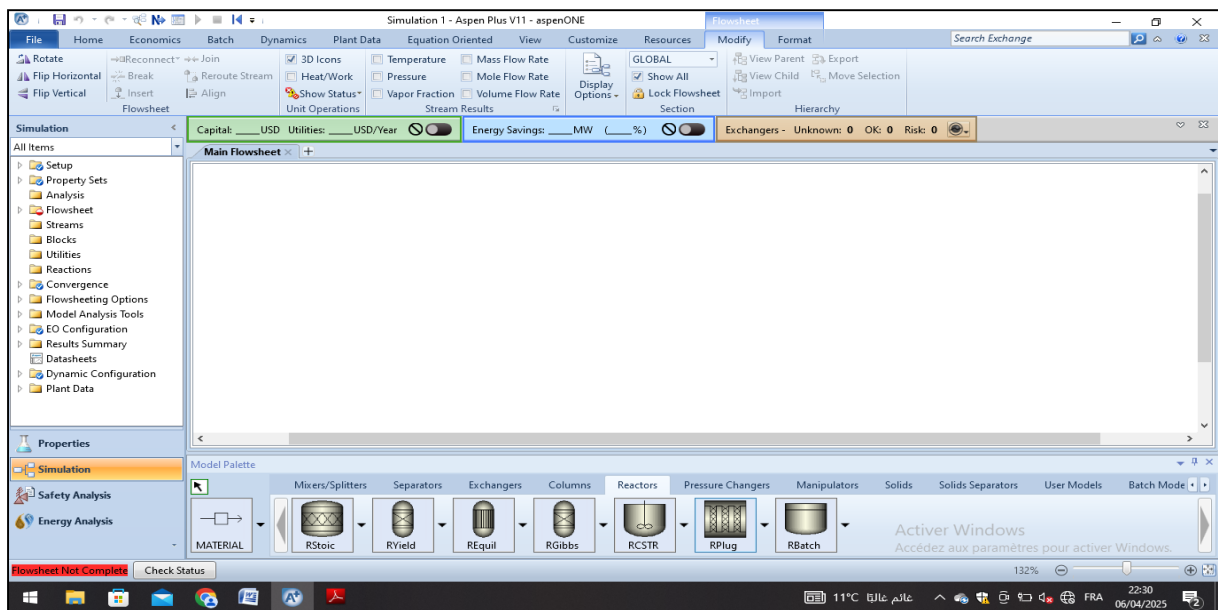


Figure IV.11 : Interface de simulation

Chapitre V : Résultats et discussions

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Aspen Plus simulation de PFR

Dans ce travail, nous allons réaliser une simulation du procédé de production de méthanol en utilisant **Aspen plus V11**. Le procédé implique principalement les composants suivants : le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H₂), le dioxyde de carbone (CO₂), l'eau (H₂O) et le méthanol (CH₃ OH). La simulation comprendra les étapes de mélange des gaz, de réaction catalytique sous haute pression et température, ainsi que la séparation du méthanol du mélange réactionnel.

Les données sont dans les tableaux ci- dessous et seront introduit dans le simulateur.

Tableau V.3. La fraction molaire des composants dans le simulateur

Fraction molaire des composants	
Monoxyde de carbone	0.11
L'hydrogène	0.78
Le dioxyde de carbone	0.11
L'eau	-----
Méthanol	-----

V.2. Configuration de la simulation

Cliquez sur «démarrer» et sélectionnez le programme Aspen Plus V11. Ensuite cliquer «new», puis « chemical processes» et choisissez «specialty chemicals with metric units», après avoir cliquez sur «create» une feuille de calcul vierge illustrée sur les figuresV.12 et V.13.

Chapitre V : Résultats et discussions

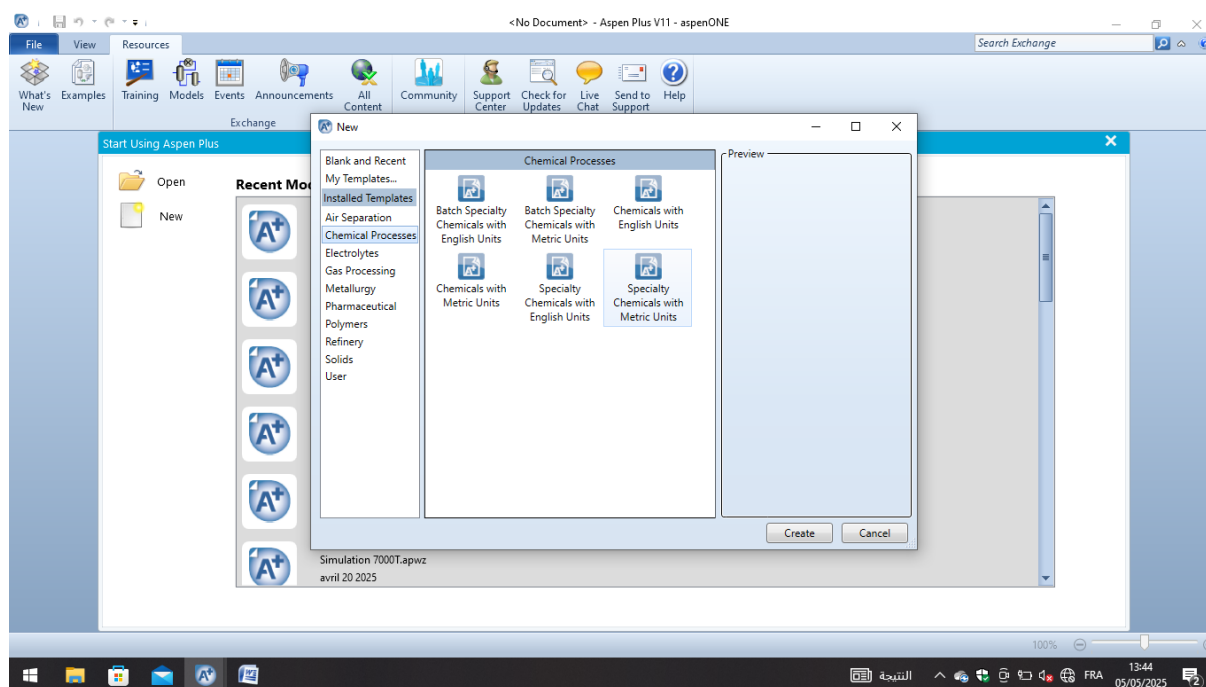


Figure V.12: Simulation Open Aspen Plus

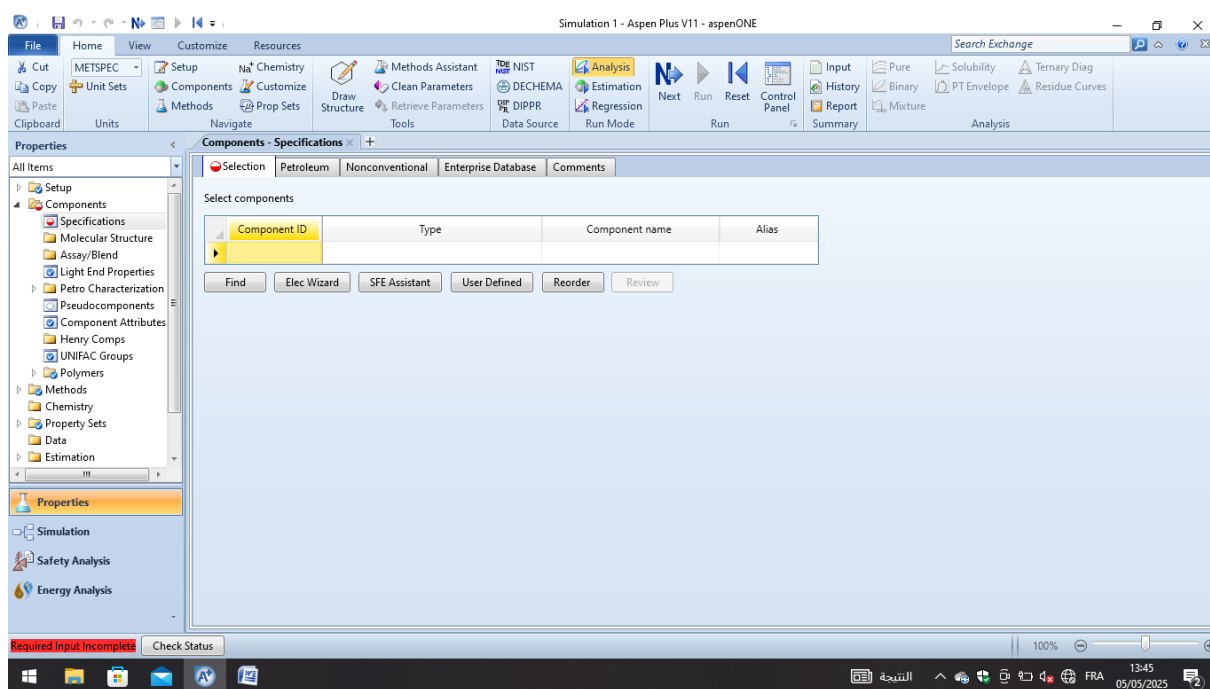
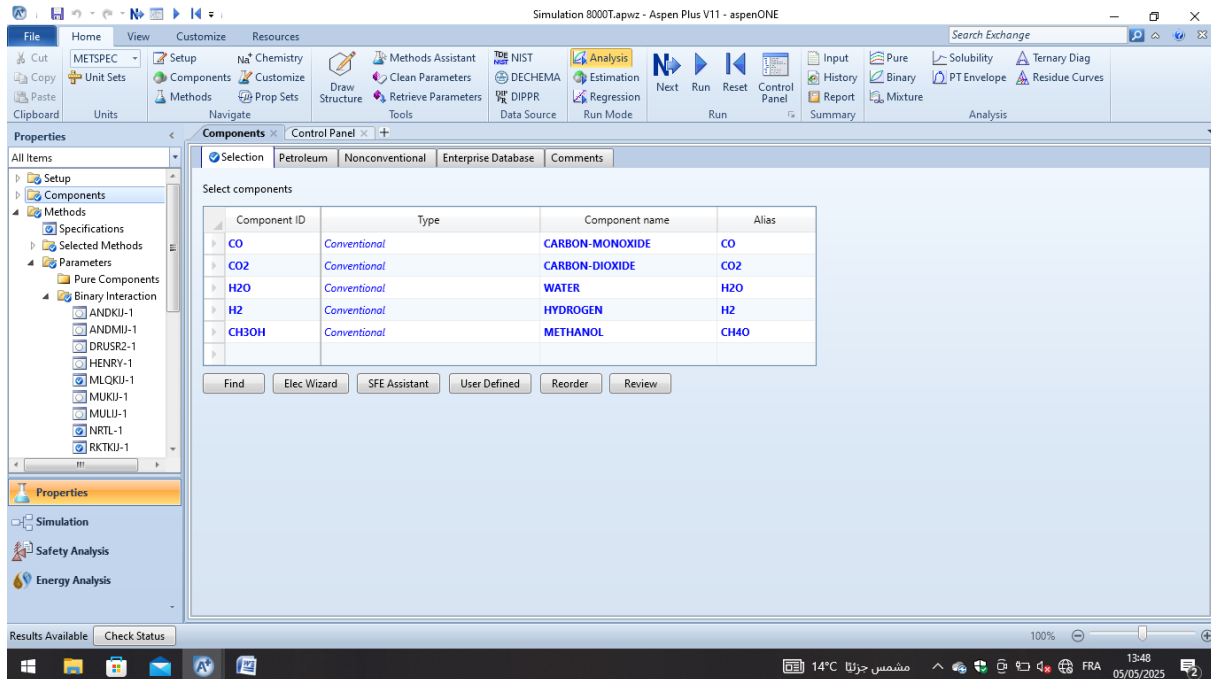


Figure V.13: Fenêtre Aspen Plus avec feuille de flux.

Chapitre V : Résultats et discussions

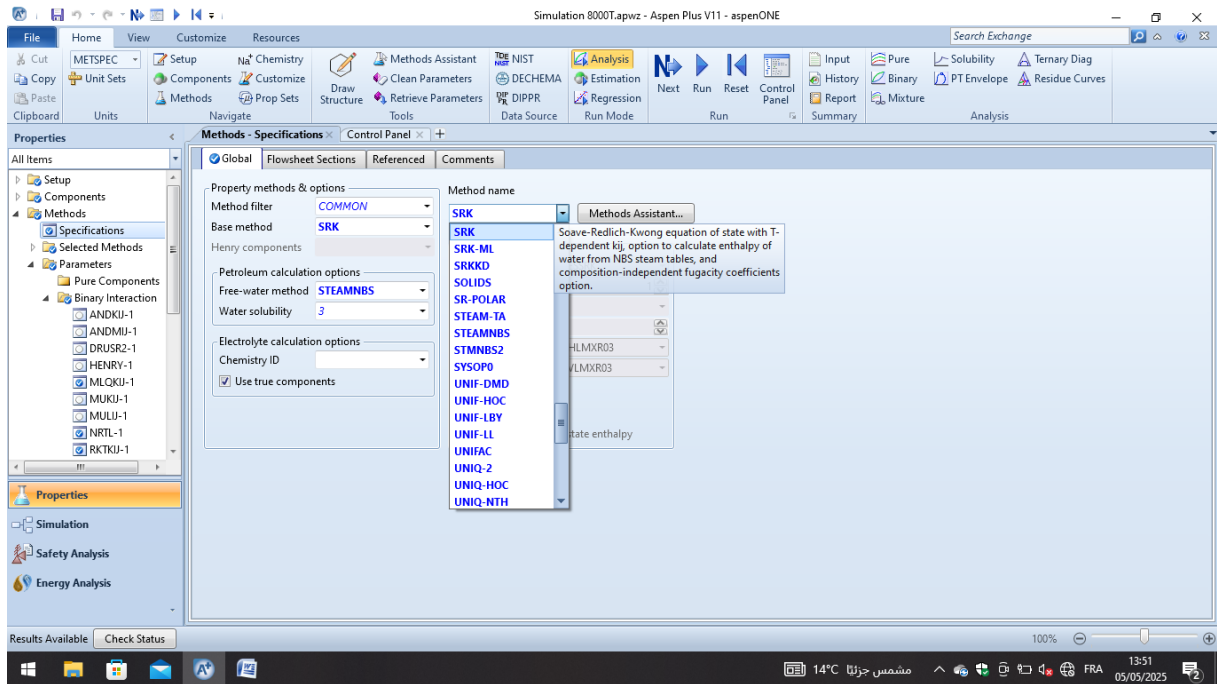
- Les composants chimiques qui seront utilisés dans la simulation sont déterminés en cliquant sur Components, Specifications, et Find. La fenêtre illustrée sur la **figure V.14** s'ouvre. Nous écrivons le nom du composant ou de la formule et cliquons sur " Findnow ". Par exemple, si vous avez écrit «CO; CO₂; H₂O; H₂; CH₃OH ».



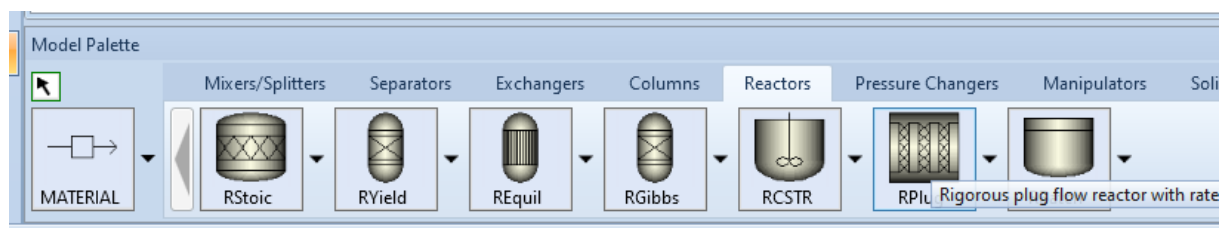
FigureV.14 : Les composants chimiques

- On peut utiliser « Méthodes Assistant » pour choisir la meilleure méthode.
- Le package de propriétés physiques que nous avons choisi pour cette étude est le modèle « SRK », car il est considéré comme le meilleur pour fonctionner avec l'acide carboxylique. Cliquez sur Methods et Specifications. Utilisez la flèche déroulante dans Base méthode pour sélectionner « SRK» comme indiqué sur la **Figure V.15**.

Chapitre V : Résultats et discussions



- Figure V.15:** Méthode de sélection des propriétés physiques. « SRK » choisie
- Nous avons maintenant terminé toutes les saisies nécessaires pour commencer notre simulation.
 - Au bas de la fenêtre se trouvent des onglets de page pour différentes unités et opérations. cliquez sur l'onglet de la page "Reactor" pour afficher les types de réacteurs alternatifs **Figure V.16.**



Chapitre V : Résultats et discussions

- Cliquez sur la flèche à droite du type RPLUG, puis, définissez l'un des symboles et déplacez le pointeur sur la feuille de flux vierge. Cliquez sur inserts du schéma de flux RPLUG **Figure V.17**. De nombreux RPLUG peuvent être installés en continuant à cliquer sur le schéma de fonctionnement. Pour arrêter d'ajouter des unités, cliquez sur la flèche à gauche au bas de la fenêtre, cela annule le mode d'entrée.

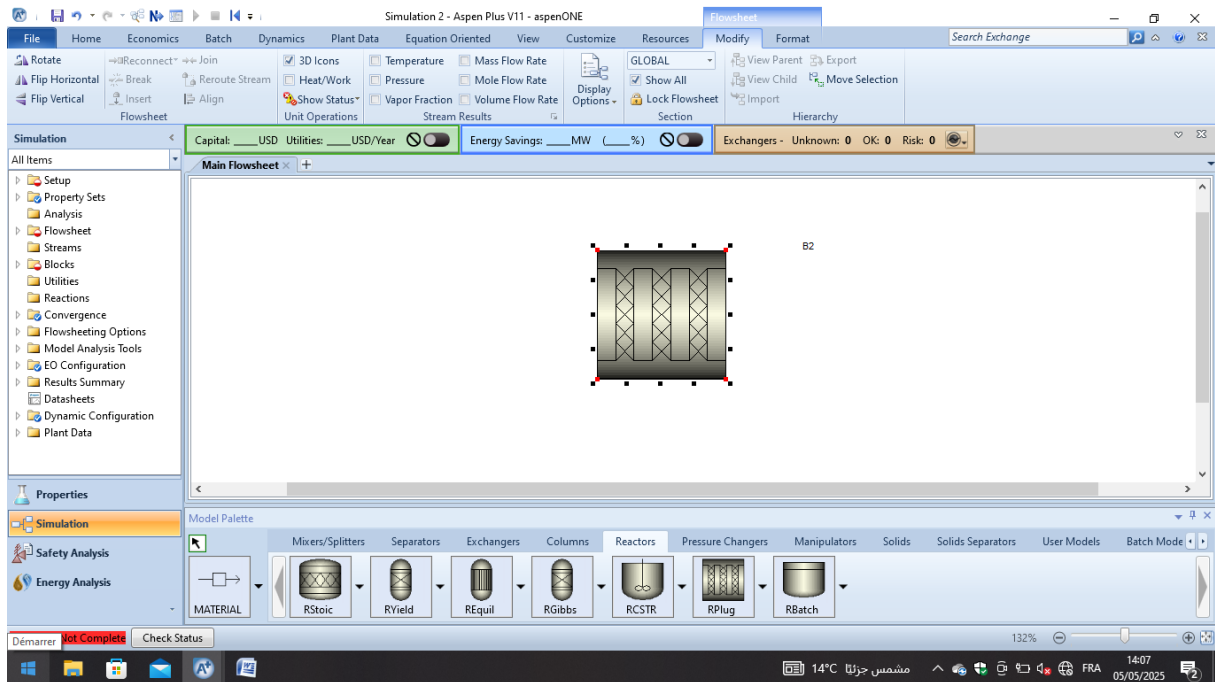


Figure V.17: Placer RPLUG sur le schéma.

- Pour installer des flux pour le matériau, les produits et les connexions intermédiaires, cliquez sur la flèche de la zone Material Streams en bas à gauche de la fenêtre et sélectionnez Material. Déplacer le curseur sur le schéma produit un certain nombre de flèches sur l'entrée et la sortie de bloc. Un flux est installé en cliquant d'abord sur le schéma, puis en cliquant sur la flèche pointant vers le réacteur. Le schéma final avec toutes les lignes installées et les flux renommés est montré sur la figure ci-dessous. Ensuite, enregistrez le fichier dans un répertoire approprié **La figure V.18**.

Figure V.18: Diagramme final

Chapitre V : Résultats et discussions

- Cliquez sur «NEXT »pour afficher les propriétés du flux d'entrée le Méthanol.La figure V.19.

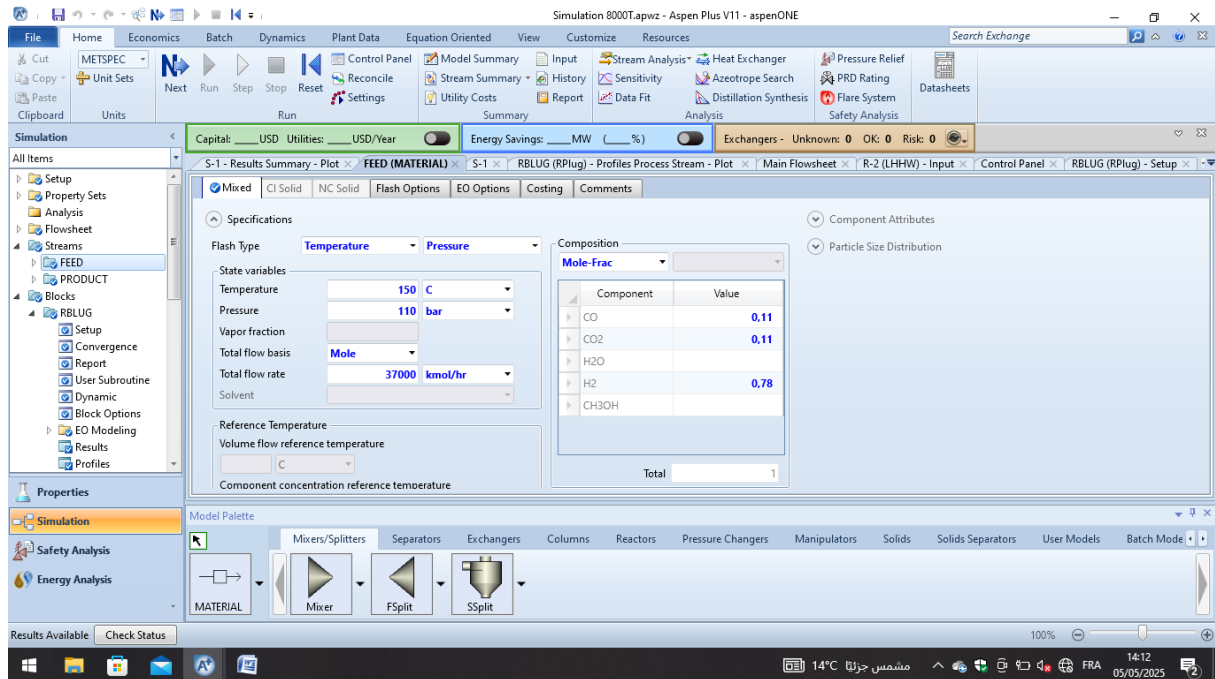
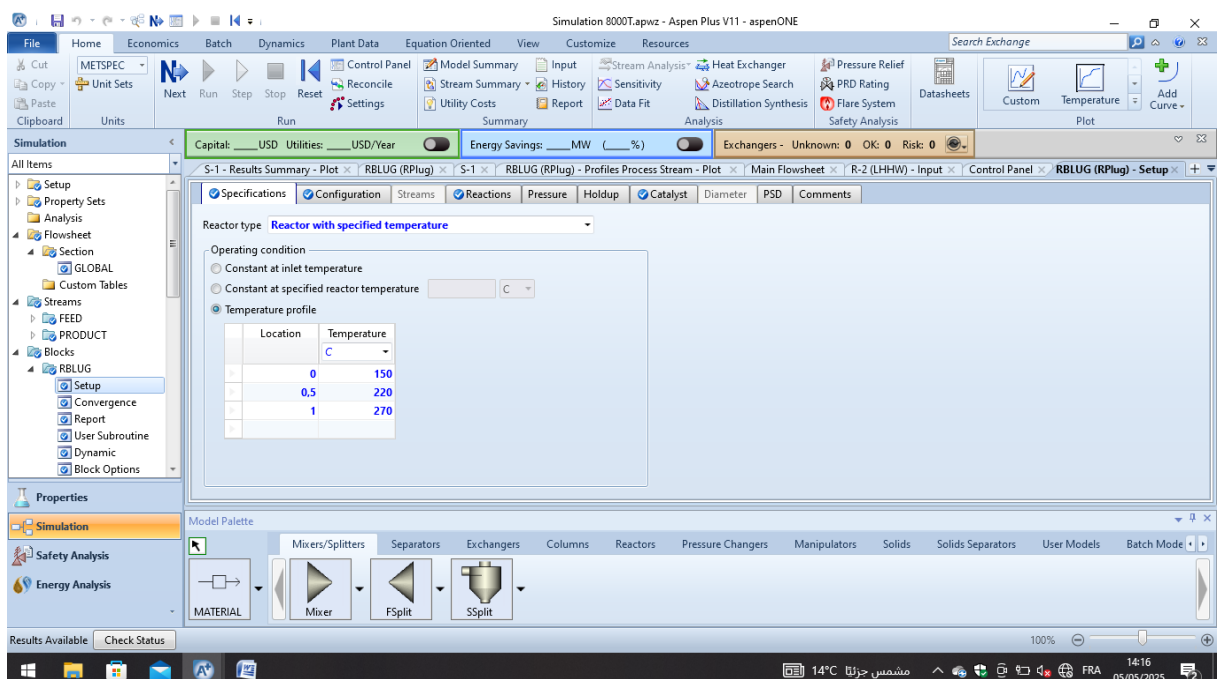


Figure V.19: Propriétés de méthanol en termes de T, P et de débit de composition.

- La figure V.20 montre les spécifications de « RPLUG», sélectionné l'option « Reactor with specified temperature » dans la section « Specifications » de



Chapitre V : Résultats et discussions

l'unité RPlug. Saisi les données disponibles dans le champ « Temperature Profile », afin de définir l'évolution de la température tout au long du réacteur.

Figure V.20: Spécifications du réacteur «RPLUG»

- Accédé à l'onglet « Configuration » afin de définir les dimensions géométriques du réacteur. Sélectionné l'option « reactor multitubulaire », puis le nombre de tubes (8000), la longueur et le diamètre des tubes et dans la section « Valid Phases », choisi l'option Vapor Only **Figure V.21**.

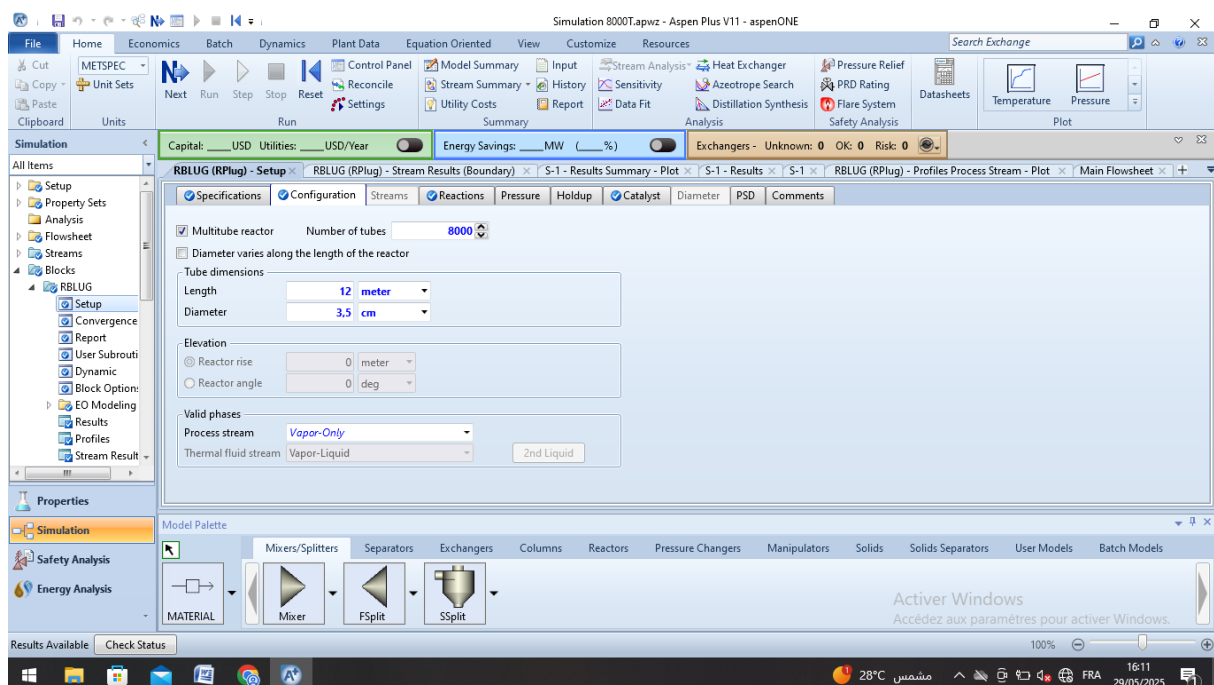


Figure V.21 : définir les dimensions géométriques du réacteur

Accédé à l'onglet « Catalyst » afin de définir les propriétés catalytiques du réacteur. Coché l'option « Catalyst Present in Reactor » **Figure V.22** pour indiquer la présence d'un catalyseur et renseigné les paramètres nécessaires :

La densité des particules du catalyseur, fixée à 2000 kg/m³ et le vide de lit 'bed voidage' 0,5.

Chapitre V : Résultats et discussions

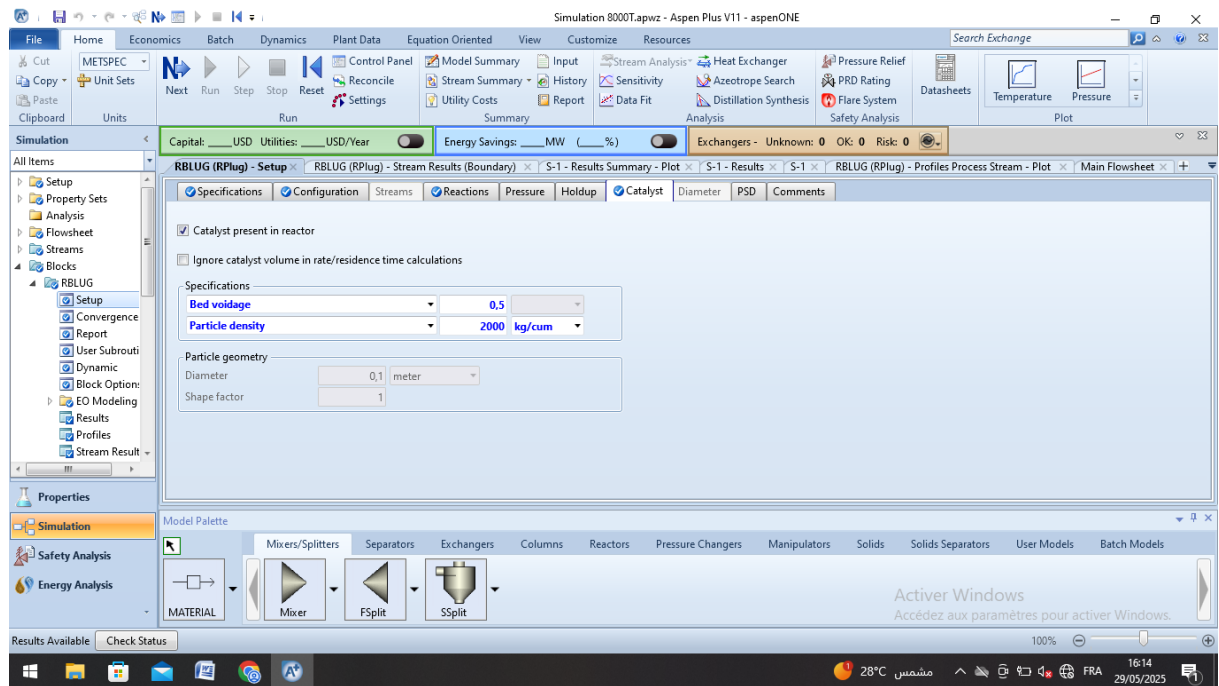
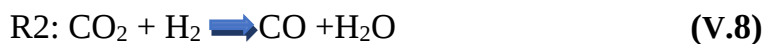
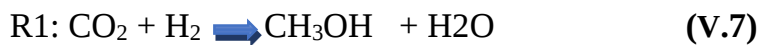


Figure V.22 : Les propriétés catalytiques

V.3. Spécification des réactions

Les équations ci-après ont été choisies pour analyser les résultats de simulation et expliciter les relations utilisées dans le cadre de cette étude



Pour traiter une cinétique réactionnelle complexe, nous avons utilisé le modèle LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) pour calculer la vitesse de réaction.

L'expression générale du taux de réaction est donnée par :

$$\text{Rate} = \frac{\text{kinetic factor} \times \text{driving expression}}{\text{adsorption term}}$$
$$\text{Rate} = \frac{k_f [W][X] \times k_b [Y][Z]}{\text{adsorption term}}$$

Et pour la première réaction désirable.



Chapitre V : Résultats et discussions

On a $r_{CH_3OH} =$

$$\frac{1.07 \times 10^{-13} \times e^{\frac{4413.76}{T}} \times P_{CO_2} \times P_{H_2} - 4.182 \times 10^7 \times e^{\frac{-2645.966}{T}} \times \frac{P_{CH_3OH} \times P_{H_2O}}{P_{H_2}^2}}{\left(1 + 3453.38 \times \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + 1.578 \times 10^{-3} \times e^{\frac{2068.44}{T}} \times P_{H_2}^{0.5} + 6.62 \times 10^{-16} \times e^{\frac{14928.915}{T}} \times P_{H_2O} \right)^3}$$

T : température

P_{CO_2} : Pression de dioxyde de carbone

P_{H_2} : Pression d'hydrogène

P_{H_2O} : Pression d'eau

Les résultats obtenus, suite aux calculs et à la mise en correspondance, sont illustrés dans les tableaux V.4, V.5 et V.6 :

Tableau V.4 : Expression de la force motrice R1

Terme	A	B	Exposants			
			CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH
1	-29.866	4413.76	1	3	0	0
2	17.548	-2645.966	-1	-2	1	1

Tableau V5 : Terme adsorption R1

Terme	A	B
1	-34.915	14928.915
2	-6.451	2068.44
3	-8.147	0

Tableau V.6 : Terme d'adsorption exposants de concentration R1

Composant	Terme 1	2	3	4
CO ₂	1	-1	0.5	0
H ₂	0	1	0	1
H ₂ O	0	0	0	0
CH ₃ OH	0	0	0	0

Et pour la deuxième réaction indésirable



On a $r_{\text{CH}_3\text{OH}} =$

$$\frac{122 \times e^{\frac{-11398.24}{T}} \times P_{\text{CO}_2} - 1.1412 \times e^{\frac{-6624.98}{T}} \times \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^2}}{\left(1 + 3453.38 \times \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + 1.578 \times 10^{-3} \times e^{\frac{2068.44}{T}} \times P_{\text{H}_2}^{0.5} + 6.62 \times 10^{-16} \times e^{\frac{14928.915}{T}} \times P_{\text{H}_2\text{O}} \right)^1}$$

Et les résultats obtenus, suite aux calculs et à la mise en correspondance, sont présentés dans les tableaux V.7, V.8 et V.9 :

Tableau V.7: Expression de la force motrice R2

Terme	A	B	Exposants			
			CO ₂	H ₂	H ₂ O	CO
1	4.804	-11398.2	1	0	0	0
2	0.13208	-6624.98	0	-1	1	1

Tableau V.8: Terme adsorption

Terme	A	B
1	-34.915	14928.915
2	-6.451	2068.44
3	-8.147	0

Tableau V.9: Terme d'adsorption exposants de concentration

Composant	Terme 1	2	3	4
CO ₂	0	0	0	0
H ₂	0	-1	0.5	0
H ₂ O	0	1	0	1
CO	0	0	0	0

- Cliquez sur « Reactions » dans la colonne à gauche de la fenêtre du « Data Browser », puis cliquez à nouveau sur « Reactions », **la figure V.23**, Pour configurer une nouvelle réaction, cliquez sur « New ».

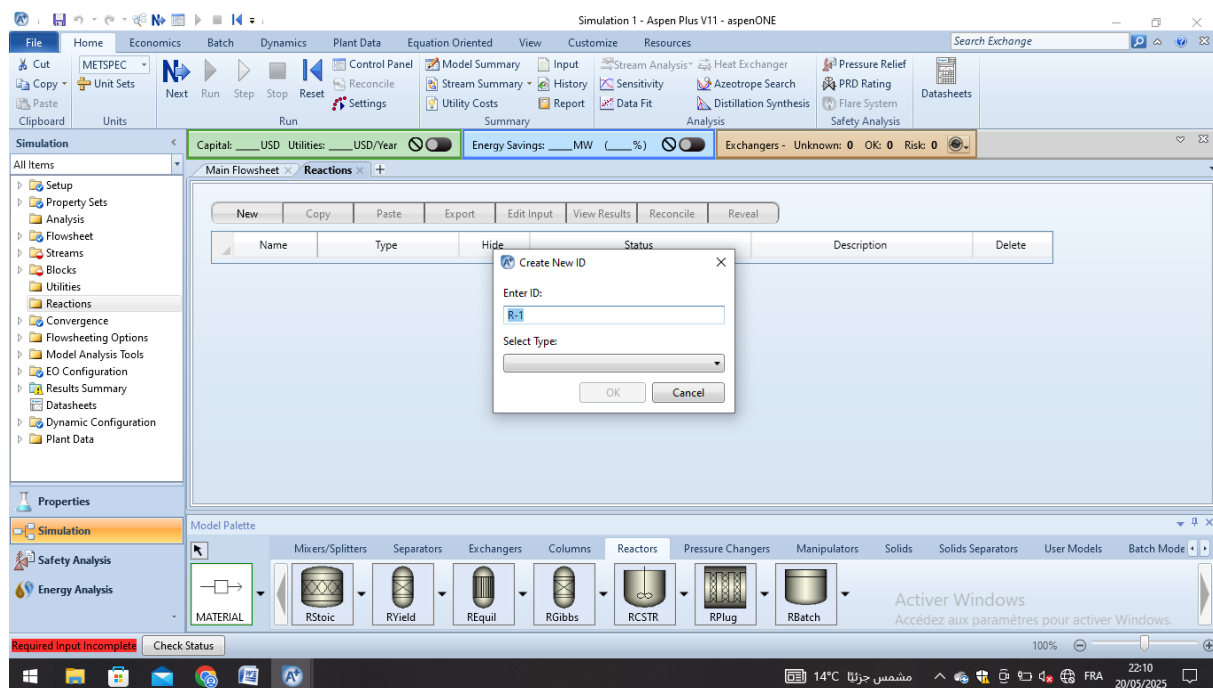


Figure V.23: Configuration des réactions.

Chapitre V : Résultats et discussions

- La petite fenêtre illustrée sur la **figure V.24** s'ouvre sur laquelle un nom de réaction R- 1 est spécifié et le type de réaction est sélectionné « LHHW »

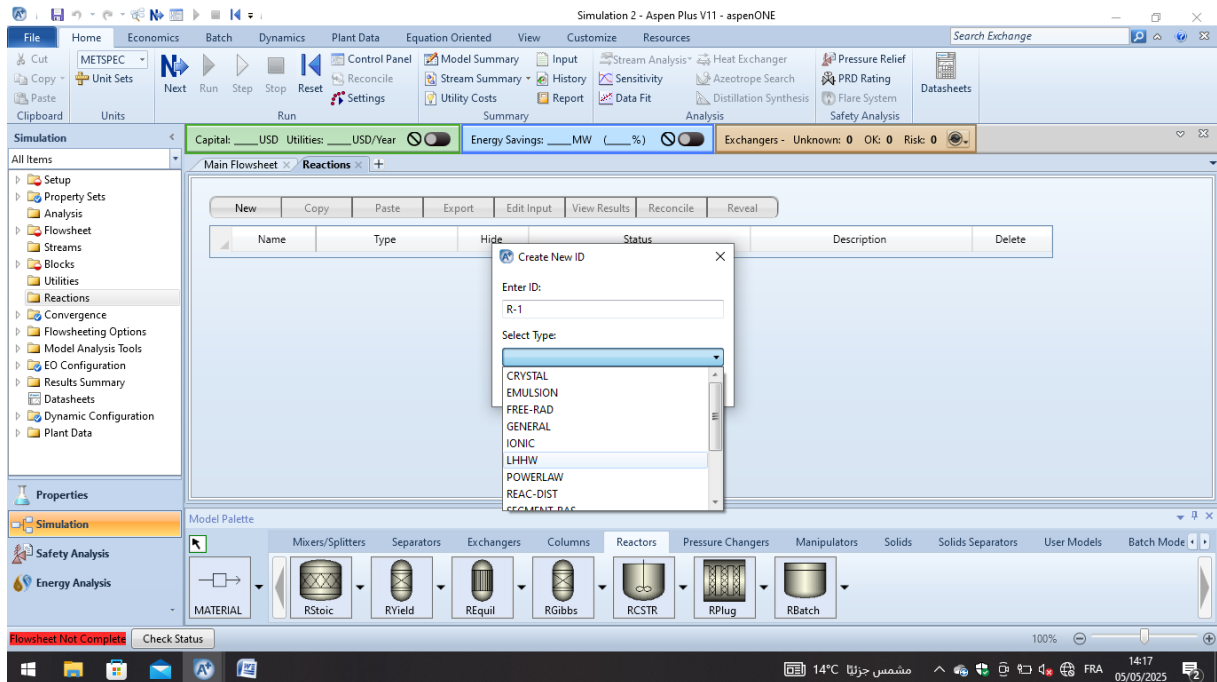


Figure V.24: Taux de réaction selon la loi de puissance.

- La fenêtre illustrée à la **figure V.25** s'ouvre accédée à la fenêtre «Stoichiometry» afin de spécifier les données stœchiométriques relatives à la réaction chimique qui définit une réaction où une mole de CO_2 réagit avec une mole de H_2 pour former une mole de CO et une mole de H_2O .

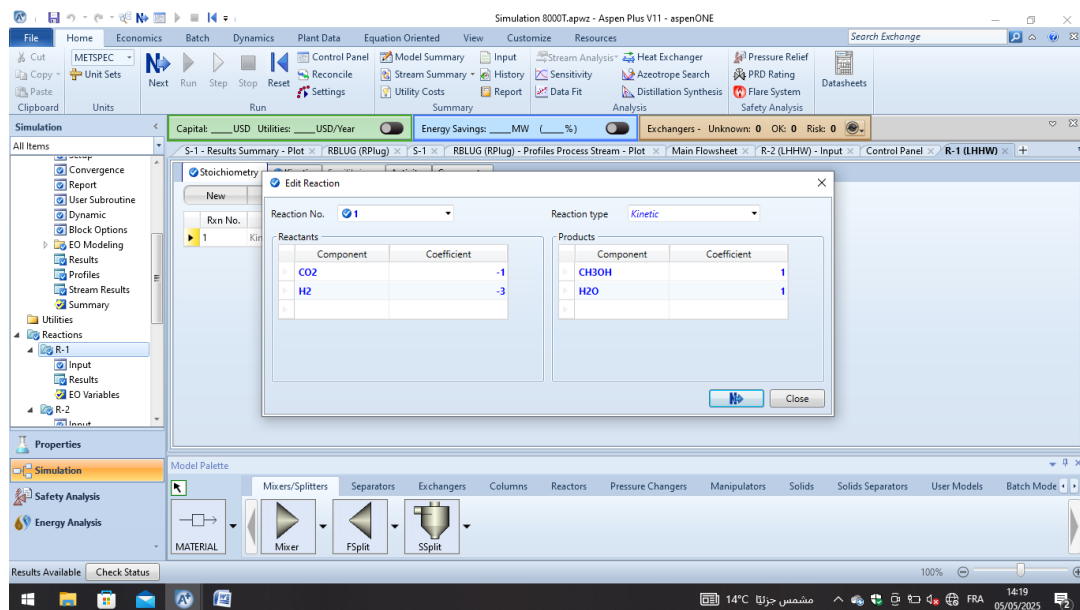


Figure V.25: Stœchiométriques relatives à la réaction chimique

Chapitre V : Résultats et discussions

- Accédé à l'onglet «Kinetic » spécifier ces paramètres, nous avons d'abord sélectionné la phase réactive « Vapor » **figure V.26**, correspondant à la nature gazeuse de notre procédé.

Cette étape permet de garantir que les équations cinétiques sont correctement appliquées à la phase concernée dans le réacteur.

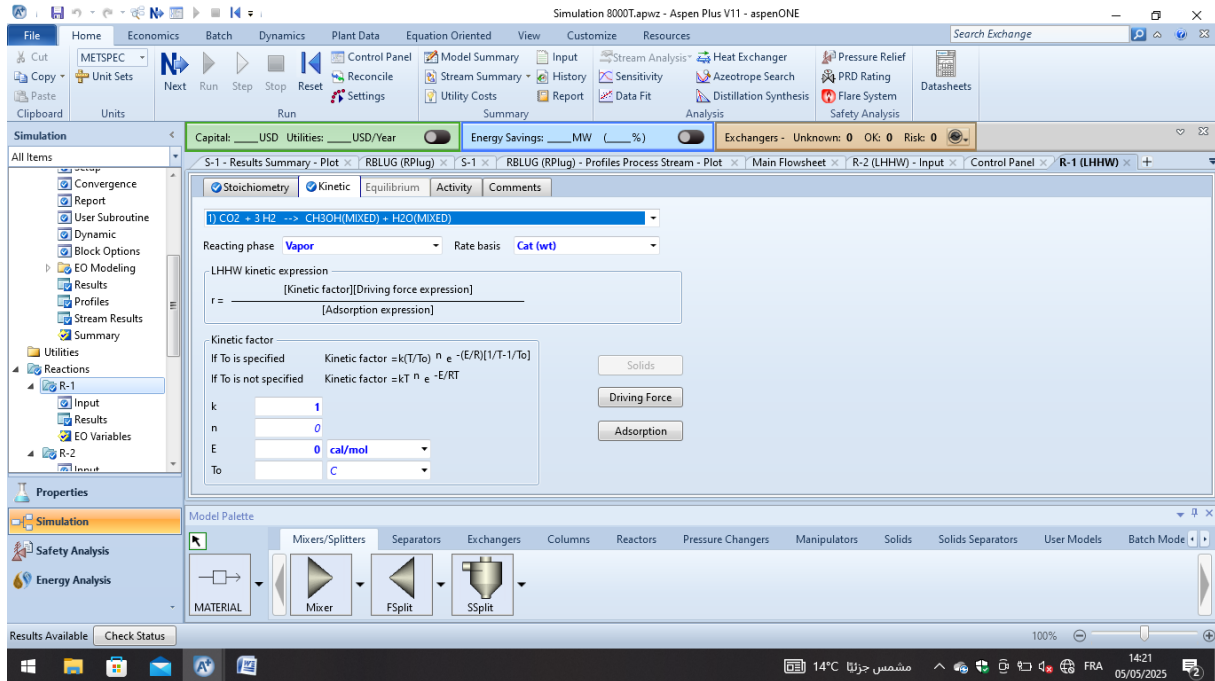


Figure V.26: Spécification des paramètres cinétiques pour la réaction.

- Afin de définir l'expression de la force motrice « Driving force » les valeurs sont introduit dans le terme 01 (**figureV.27**), après les valeurs obtenus sont introduits dans le terme 02 (**figureV.28**).

Chapitre V : Résultats et discussions

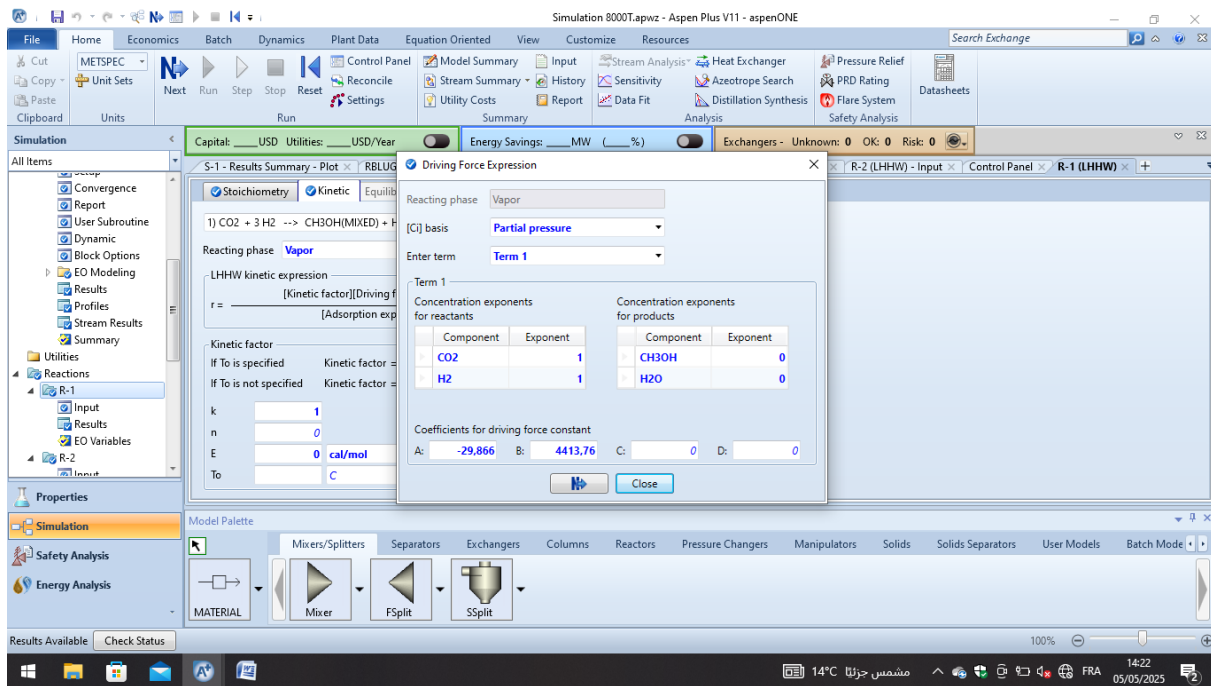


Figure V.27: Expression de la force motrice terme 1

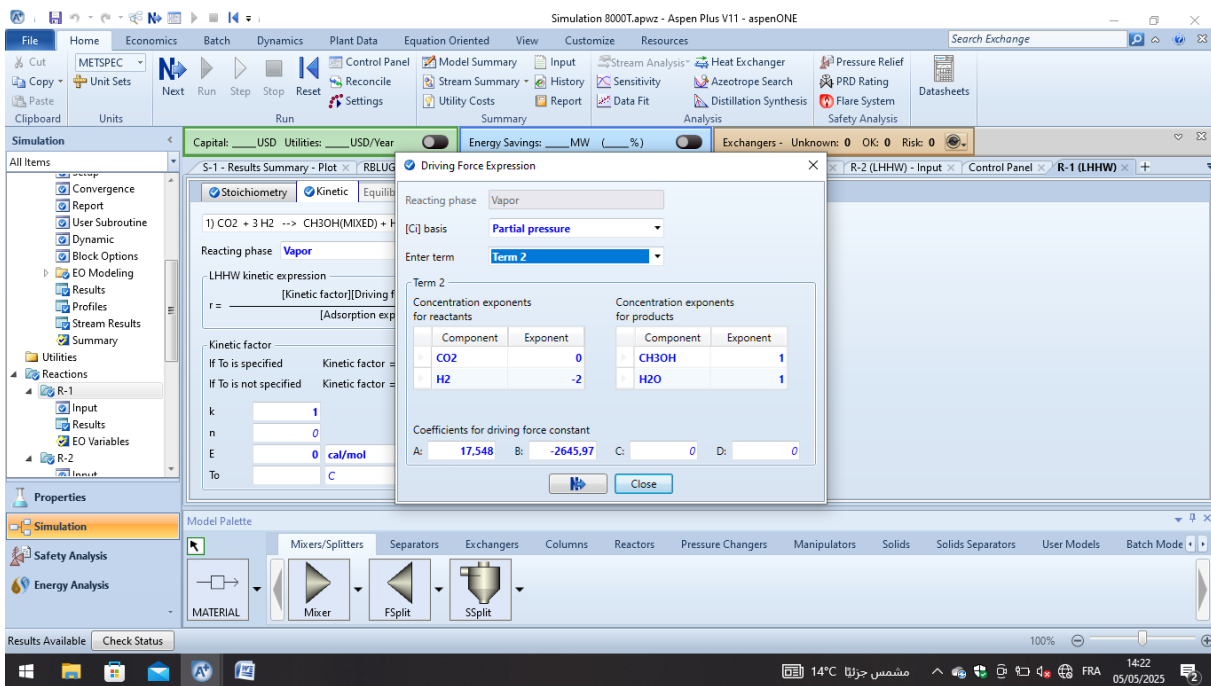


Figure V.28: Expression de la force motrice terme 2

Chapitre V : Résultats et discussions

- Des résultats obtenus précédemment on définit les termes d'adsorption « Adsorption term » associés au modèle LHHW.

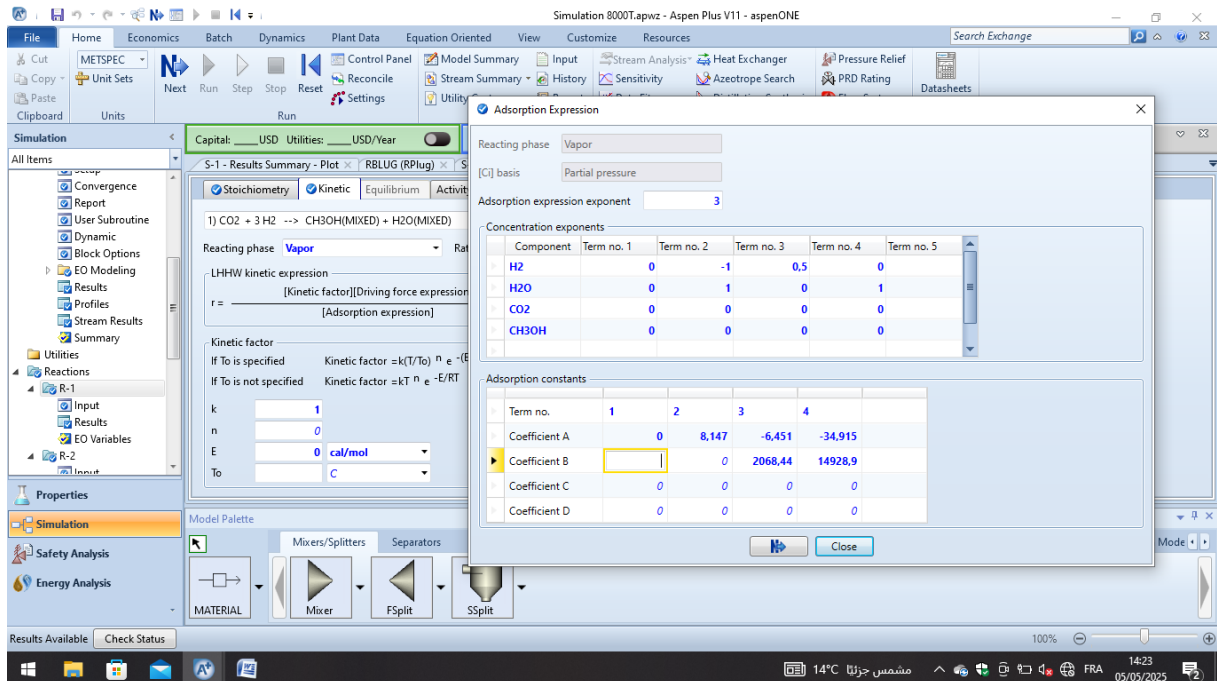


Figure V.29: Expression d'adsorption R1

De la même manière, la même approche a été appliquée pour la 2^{ème} réaction considérées dans cette étude.

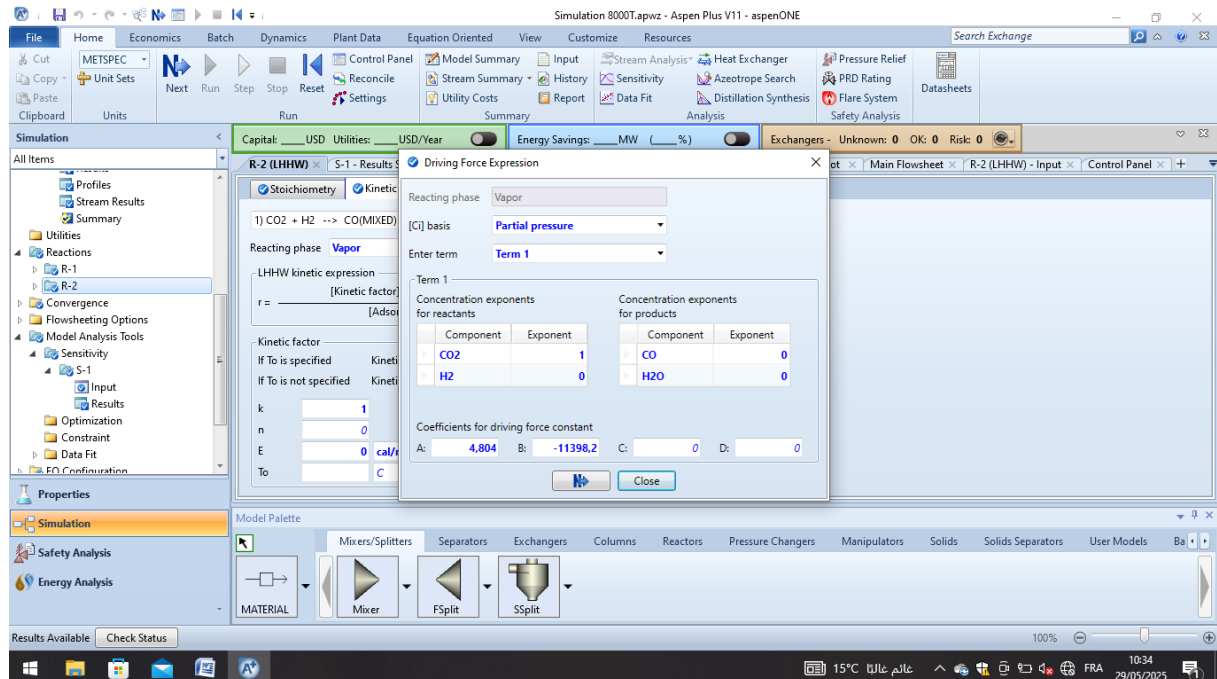


Figure V.30: Expression de la force motrice terme 1

Chapitre V : Résultats et discussions

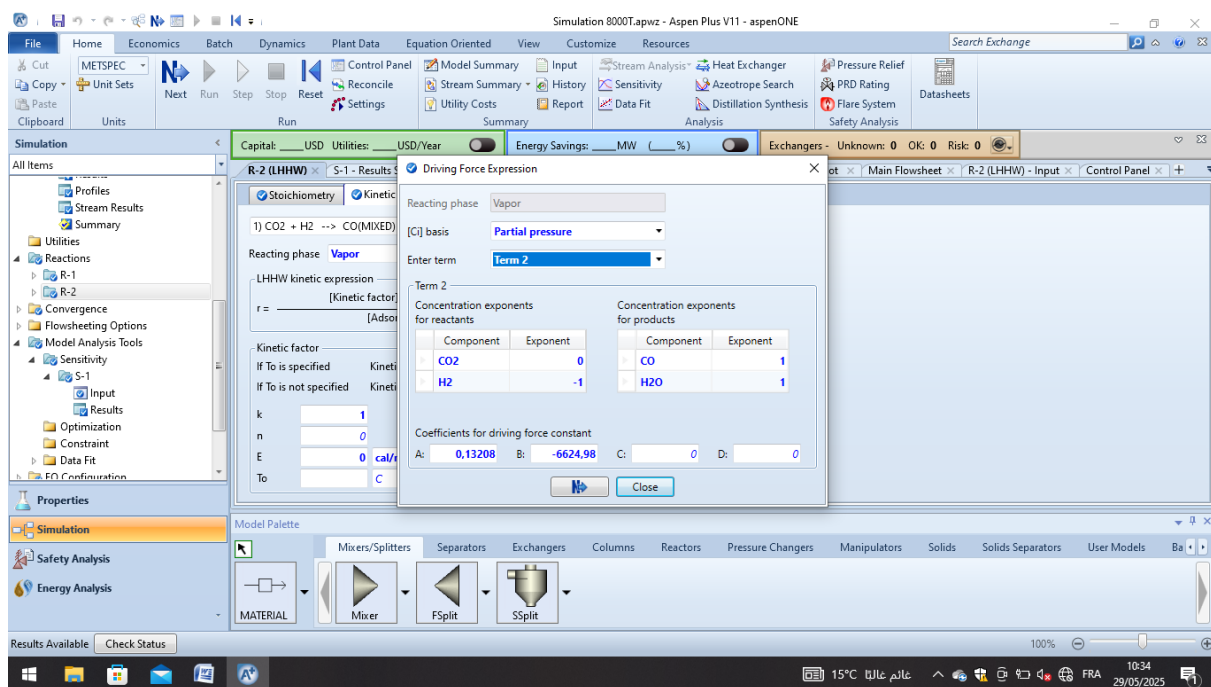


Figure V.31 : Expression de la force motrice terme 2

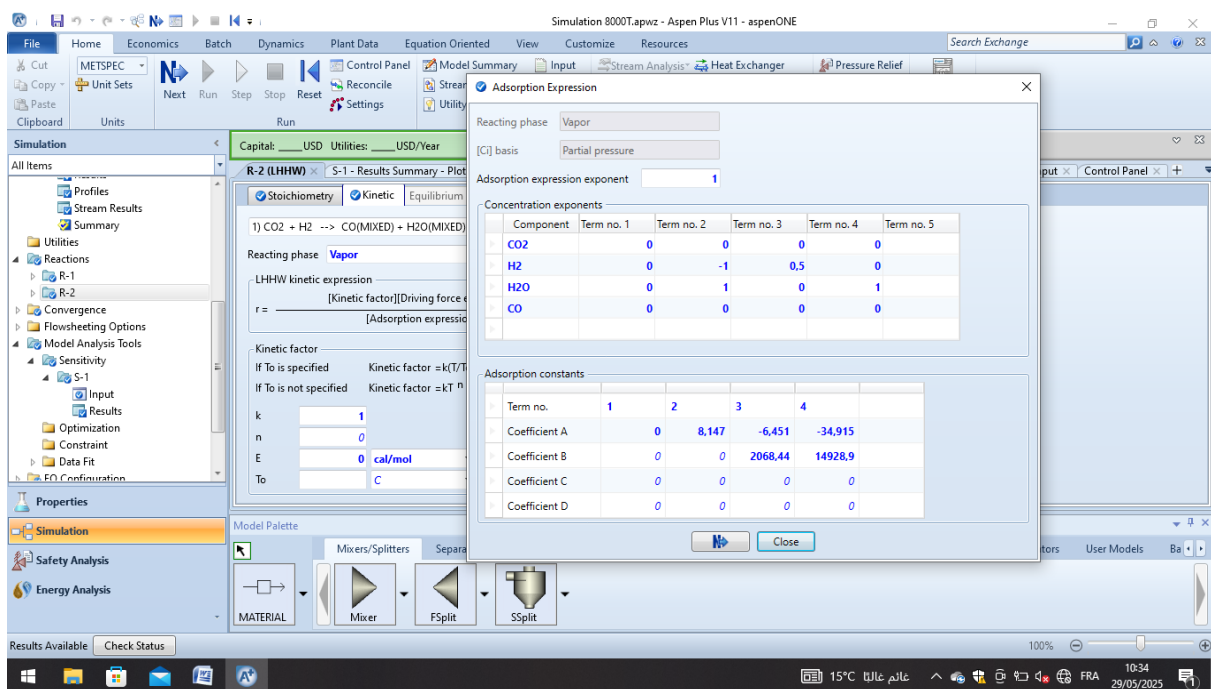


Figure V.32: Expression d'adsorption R2

V.4.Résultats:

V.4.1. Conditions opératoires adoptées

Dans le cadre de cette étude, l'analyse des simulations réalisées sous Aspen Plus v11 a permis d'identifier que les meilleures performances, notamment en termes de sélectivité du méthanol, sont atteintes à une température de 325 °C et une pression de 197,38atm. Ces conditions ont donc été adoptées et maintenues constantes pour l'ensemble des scénarios examinés.

Ce choix est motivé par le comportement thermodynamique de la réaction de synthèse du méthanol.

En tant que réaction exothermique, la formation du méthanol est favorisée par des températures plus basses, ce qui justifie une sélectivité élevée dans ces conditions. On observe une baisse graduelle de la sélectivité à mesure que la température monte, ce qui est dû à la décomposition du méthanol et à l'émergence de réactions secondaires.

Tableau V.10 : Conditions opératoires adoptées

Température (°C)	Pression (atm)	Sélectivité CH ₃ OH
300	187,515421	6,378167
300	197,384653	6,566490
325	49,346163	1,286726
325	69,084629	2,223524
325	88,823094	3,169363
325	108,561559	4,046605
325	128,300025	4,841709
325	148,03849	5,568977
325	167,776955	6,242592
325	187,515421	6,866337
325	197,384653	7,170393
350	49,346163	1,259016

Chapitre V : Résultats et discussions

La courbe suivante présente données du tableau cidessus :

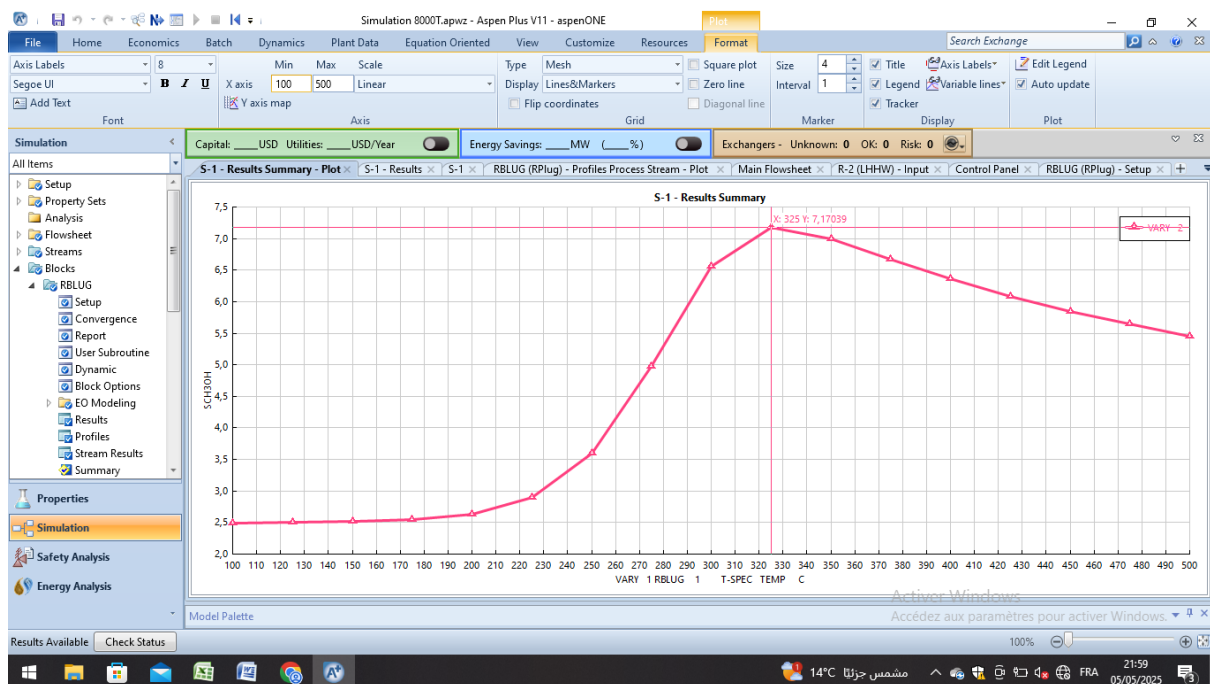


Figure V. 33: profile de sélectivité du méthanol

V.4.2. Effet du nombre de tubes sur la sélectivité

Nous avons analysé l'impact du nombre de tubes dans le réacteur RPlug sur la sélectivité de la synthèse du méthanol. L'idée est d'identifier l'impact de la fluctuation de ce paramètre géométrique sur la production de méthanol, en gardant les autres paramètres opératoires inchangés (température à 325 °C et pression à 197,38 atm). Avec Aspen Plus v11, une série de simulations a été effectuée en modifiant le nombre de tubes entre 8000 et 100. Pour chaque configuration, le calcul de la sélectivité du méthanol a été réalisé dans le but d'examiner la progression de l'efficacité du procédé.

Le tableau suivant présente les données obtenues à partir de la simulation qui ont servi à déduire l'évolution de la sélectivité du méthanol en fonction du nombre de tubes, comme l'illustre le graphique ci-dessous. Elle offre une représentation nette de la tendance mise en évidence entre ces deux variables.

Tableau V.11 : Nombre de tubes vs Sélectivité

Nombre de tubes	Température (°C)	Pression (atm)	Sélectivité de CH ₃ OH
100	325	197,384653	0,06398399
200	325	197,384653	0,13134518
300	325	197,384653	0,20466522
400	325	197,384653	0,2817773
500	325	197,384653	0,36370513
600	325	197,384653	0,44995638
700	325	197,384653	0,53913385
800	325	197,384653	0,63328326
900	325	197,384653	0,73059111
1000	325	197,384653	0,83109803
2000	325	197,384653	1,96196226
3000	325	197,384653	3,13218703
4000	325	197,384653	4,19291446
5000	325	197,384653	5,12568587
6000	325	197,384653	5,91452092
7000	325	197,384653	6,59002476
8000	325	197,384653	7,17039332

La courbe suivante représente données du nombre de tube sur la sélectivité du méthanol.

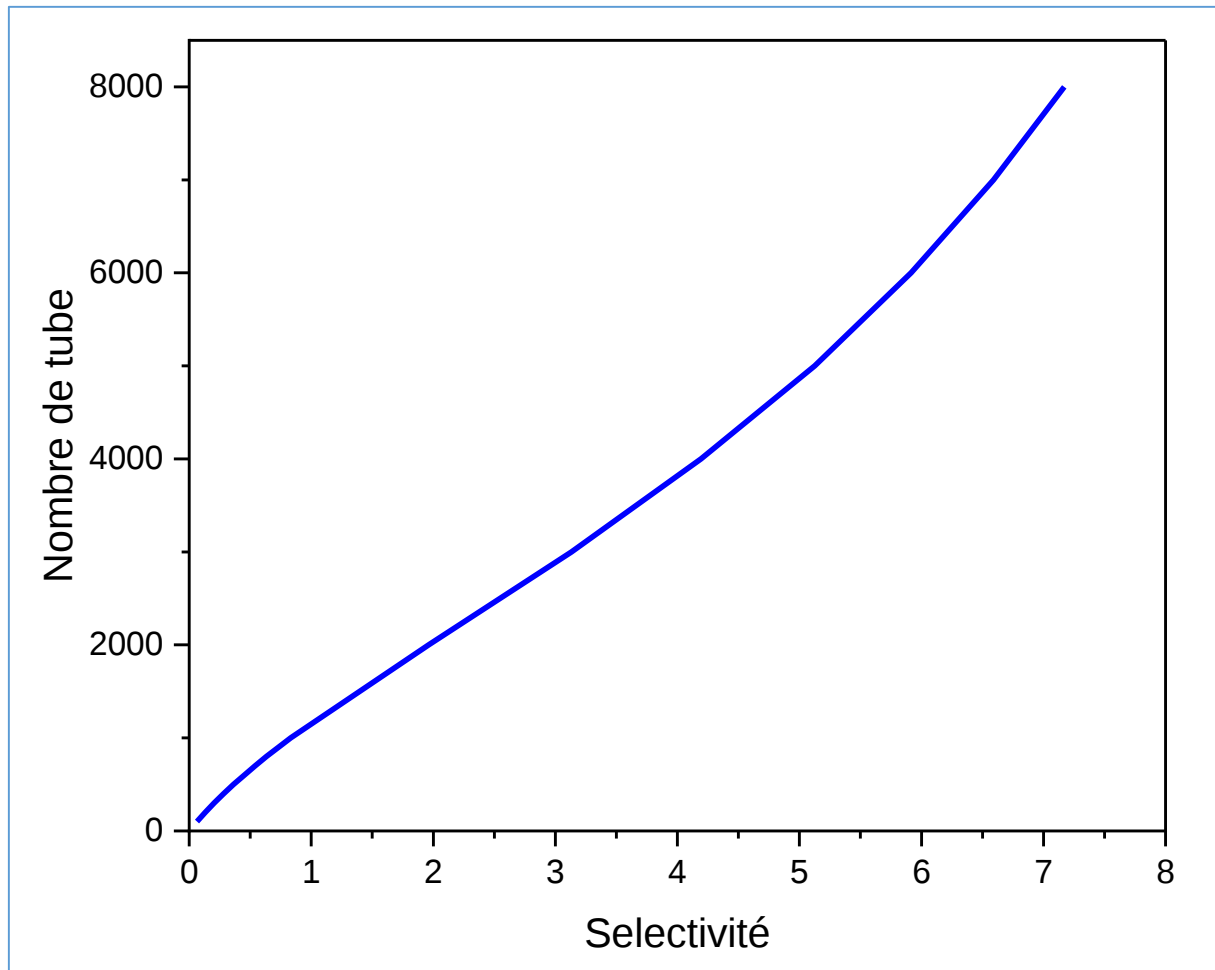


Figure V. 34 : Profile de nombre de tube en fonction la sélectivité

Analyse et interprétation des résultats

Il est manifestement observable que :

- La sélectivité ne cesse de croître en fonction du nombre de tubes.
- On observe une augmentation notable entre 1000 et 4000 tubes, où la sélectivité grimpe rapidement de 0,83 à 4,19.

L'augmentation de la sélectivité, en parallèle de l'extension du nombre de tubes, peut être attribuée à :

- Un transfert thermique amélioré : Un plus grand nombre de tubes favorise un contrôle plus uniforme de la température, ce qui dirige la réaction vers la production de méthanol.

Chapitre V : Résultats et discussions

- Une répartition plus équilibrée du flux : Cela optimise le contact réactif et la conversion du CO en CH₃ OH.

D'après ces observations :

– Un nombre de tubes compris entre 6000 et 7000 constitue le meilleur équilibre entre performance et coût.

V.4.3. Longueur

Les données indiquent une progression ascendante de la composition molaire du méthanol selon la longueur du réacteur **tableau V.6.**

Tableau V.12 : Composition molaire et longueur

Langueur (m)	Composition molaire
1,2	0
2,4	0,000573
3,6	0,001145
4,8	0,002200
6	0,004258
7,2	0,008682
8,4	0,017358
9,6	0,032498
10,8	0,0555761
12	0,0835176

La courbe suivante présente la variation de la composition molaire en fonction de la longueur du réacteur.

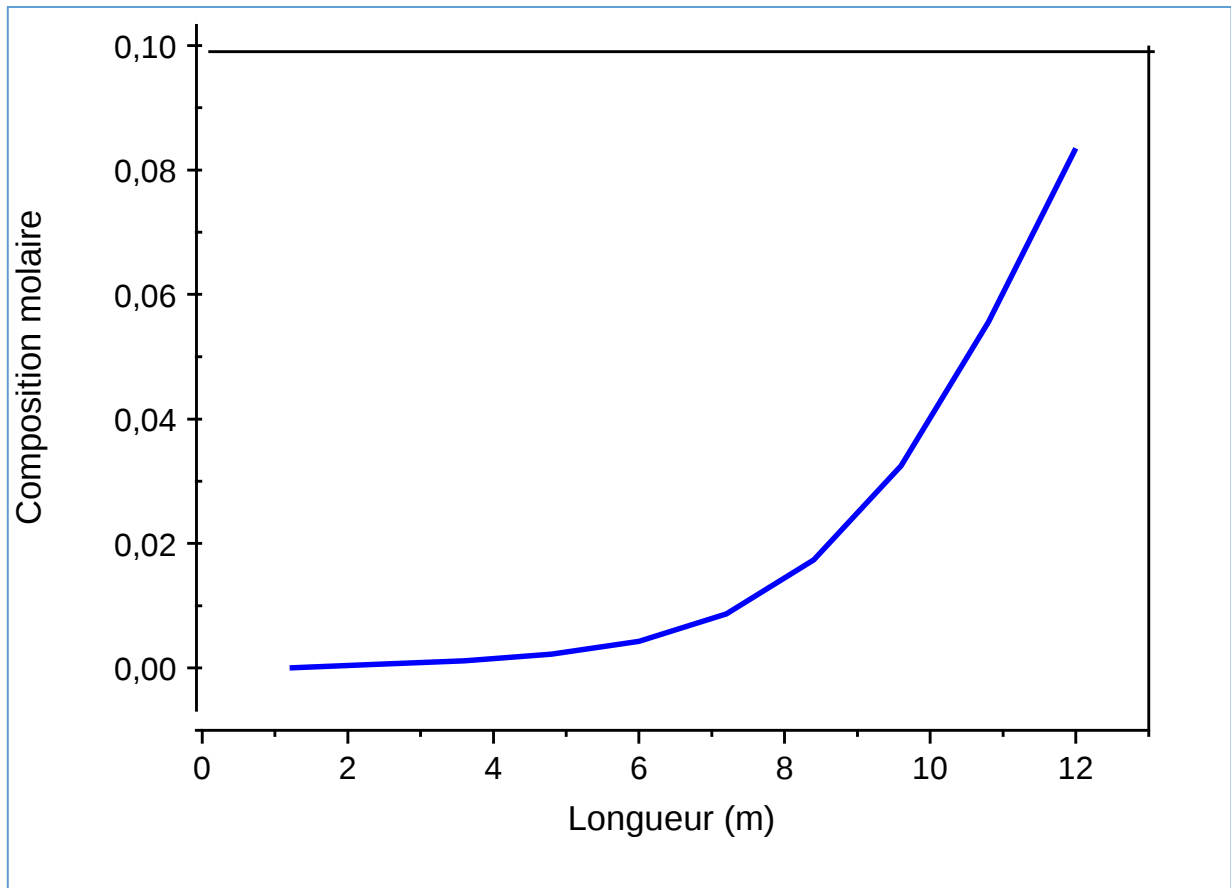


Figure V.35: Profile de composition molaire en fonction de longueur

Analyse et interprétation des résultats

Pour la composition molaire, on observe une augmentation progressive avec l'allongement du réacteur. Par exemple :

- De 2,4 m à 6 m, la composition passe de 0,00057 à 0,00426, soit une augmentation modérée.
- Au-delà de 6 m, la croissance devient plus marquée : à 12 m, la composition atteint 0,0835.

Les données indiquent une progression ascendante de la composition molaire du méthanol et selon la longueur du réacteur **tableau V.7**.

Tableau V.13 : longueur et sélectivité du méthanol

Langueur m	SCH3OH
1	0,509378
2	1,188567
3	1,961962
4	2,750670
5	3,503097
6	4,192914
7	4,830933
8	5,400190
9	5,914520
10	6,3793449
11	6,806969
12	7,170393

Chapitre V : Résultats et discussions

La courbe suivante présente l'effet de la longueur du réacteur sur la sélectivité du méthanol .

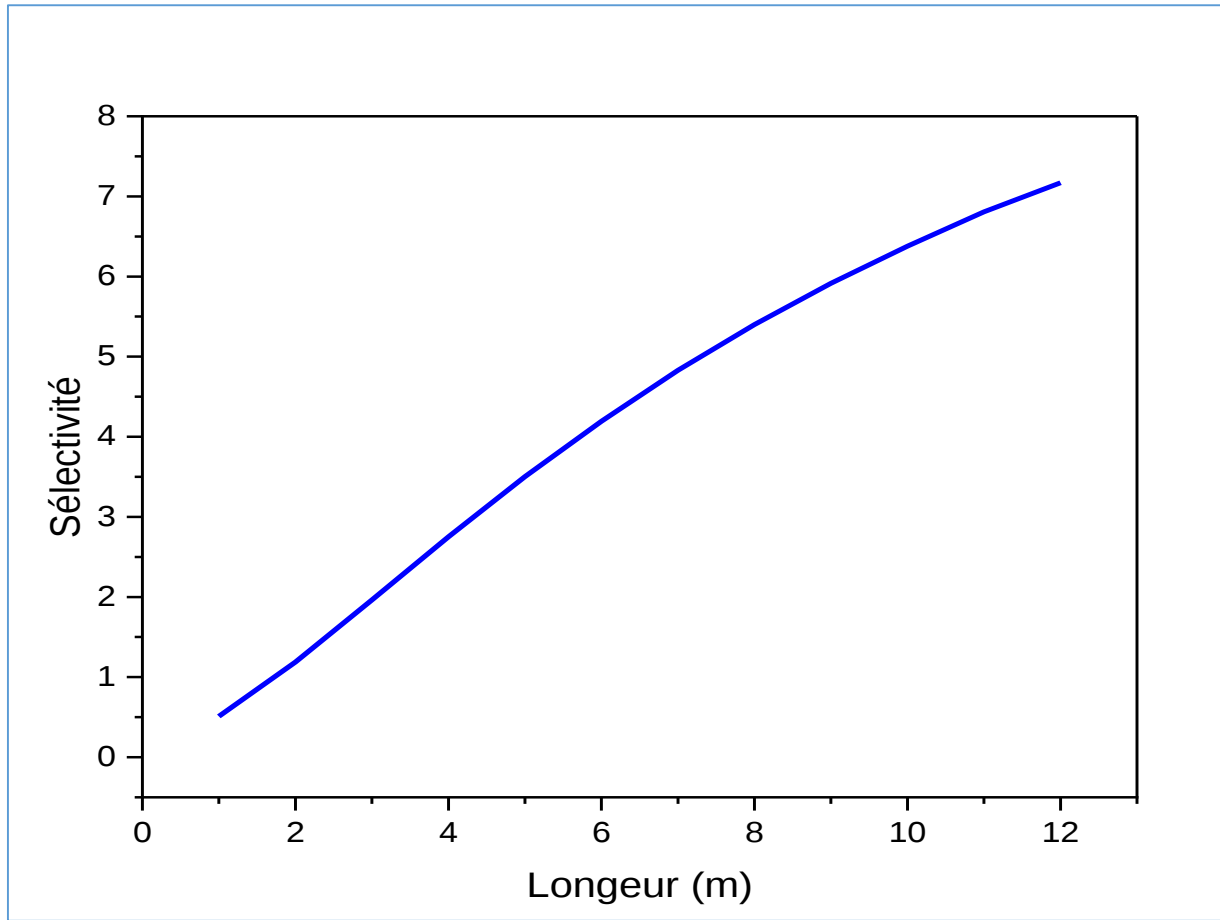


Figure V.36 : Profile de sélectivité en fonction de longueur

Par ailleurs, la sélectivité ($\text{SCH}_3\text{ OH}$) montre une progression ascendante :

- Elle évolue de 0,51 à 1 m pour atteindre approximativement 4,19 à 6 m.
- Elle continue ensuite de croître pour atteindre 7,17 à 12 m.

L'allongement du réacteur favorise une conversion plus poussée des réactifs, ce qui optimise la production de méthanol et sa sélectivité. Ceci est dû à une durée de contact plus importante entre les gaz et le catalyseur, favorisant une approche plus proche de l'état d'équilibre pour la réaction.

V.5. Bilan matière

Nous avons opté pour un nombre de 7000 tubes, en nous basant sur les résultats de simulation qui ont montré qu'à ce niveau, la sélectivité du méthanol reste élevée, tout en maintenant un bon équilibre entre performance et coût.

Tableau V.14 : Bilan matière

	Alimentation		Produit	
	Débit molaire kmol/h	Fraction molaire	Débit molaire Kmol/h	Fraction molaire
	37000,0000		30789,336832	
CO	4070,0000	0,11	1701,056291	0,055248
CO₂	4070,0000	0,11	3333,612125	0,108272
H₂O	0	0	736,3878752	0,023917
H₂	28860	0,78	21912,948957	0,711706
CH₃OH	0	0	3105,331584	0,100857

Dans cette étude, l'équilibre des matières a été étudié dans le réacteur RPlug. Un flux global de 37 000 kmol/h a été introduit, comprenant un mélange de CO (11 %), de CO₂ (11 %) et d'H₂ (78 %). Les résultats ont indiqué une réduction des volumes de CO et H₂ au sortie (1701,056291kmol/h et 21912,948957 kmol/h respectivement), témoignant de leur utilisation durant la réaction. Simultanément, 3105,331584 kmol/h de méthanol (CH₃ OH) et 736,3878752kmol/h d'eau (H₂O) ont été générés, illustrant la progression de la réaction vers la fabrication des composés désirés. Ces résultats attestent de l'efficacité du réacteur pour transformer les matières premières en produit fini.

V.6. Bilan énergétique

Tableau V.15 : Bilan énergétique

	Alimentation	Produit
Flux d'enthalpie kcal/h	$-4,44591 \times 10^8$	$-4,85394 \times 10^8$
Flux thermique kcal/h	-40802990,5	

En ce qui concerne le bilan énergétique, un dégagement de chaleur important a accompagné la réaction. Flux d'enthalpie du réacteur a culminé est de -40802990,5kcal/h, signalant que la réaction est de nature exothermique. Cela a des conséquences importantes sur le design du réacteur, il faut contrôler la température pour éviter l'inactivation du catalyseur et faire un refroidissement du réacteur pour le bon fonctionnement de ce dernier.

Donc sur le plan thermodynamique, la réaction de synthèse du méthanol est de nature Exothermique ($\Delta H < 0$).

Conclusion générale

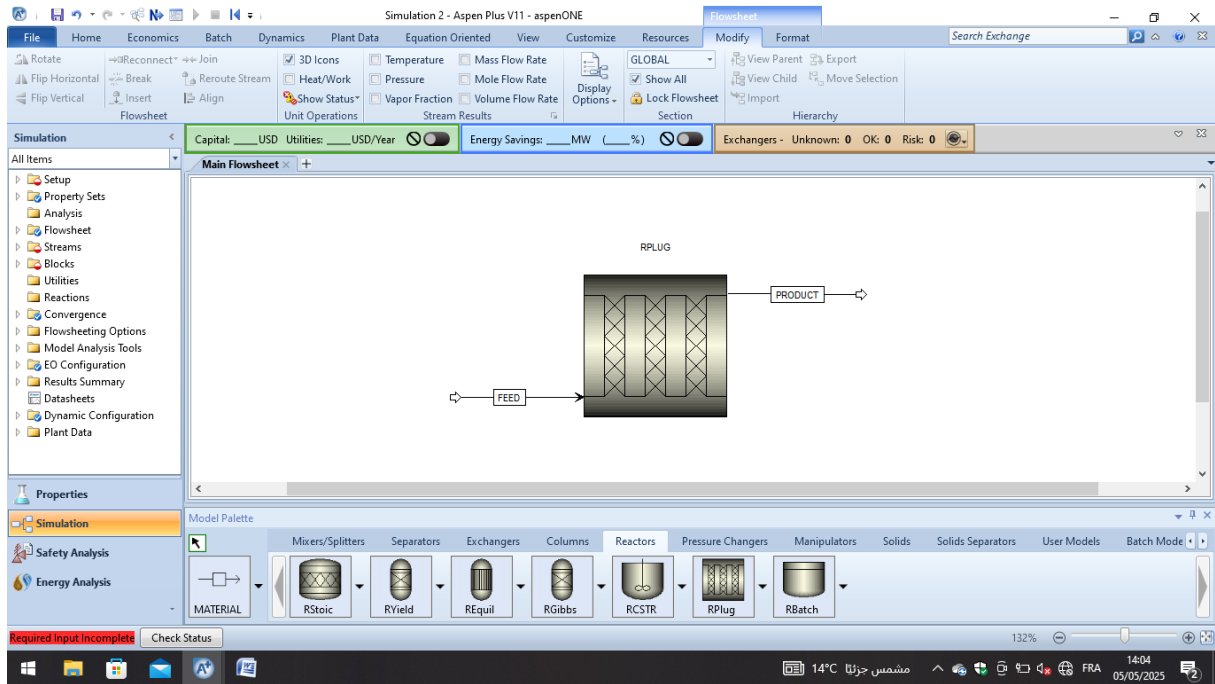
Conclusion générale

Ce projet est organisé en deux parties complémentaires : une partie théorique visant à établir les bases scientifiques de la production de méthanol, et une partie pratique consacrée à la simulation du processus via le logiciel Aspen Plus v11. Dans la première partie, nous avons présenté un aperçu de l'industrie du méthanol, en décrivant ses procédés de production, ses propriétés physico-chimiques et ses applications majeures dans l'industrie. Nous avons également étudié les différents modèles thermodynamiques utilisés en ingénierie chimique, tels que les équations d'état (SRK, PR...) et les modèles de coefficients d'activité. Nous avons souligné leur importance dans la simulation des équilibres de phases.

De plus, une attention spécifique a été portée sur les réacteurs chimiques, notamment le réacteur tubulaire (RPlug). Nous avons fait la distinction entre réacteurs idéaux et réacteurs réels pour mieux appréhender l'influence de la conception sur l'efficacité des réactions. Dans la section de simulation, nous avons utilisé Aspen Plus v11 pour simuler la production de méthanol dans un réacteur à tubes multiples. L'objectif était d'examiner l'impact de facteurs géométriques comme le nombre de tubes et la longueur du réacteur sur la sélectivité du méthanol, tout en conservant des conditions opératoires constantes ($T = 325\text{ °C}$, $P = 197,38\text{ atm}$). L'analyse a permis de déterminer une plage idéale d'opération (comprise entre 6000 et 7000 tubes, avec une longueur approximative de 10 m).

Ces conclusions ont été confirmées par l'analyse de bilan matière, prouvant une conversion efficace des réactifs, ainsi que par l'analyse de bilan énergétique qui a révélé la nature endothermique du procédé. Au bout du compte, cette étude souligne l'importance d'une

Conclusion générale



perspective globale qui combine la maîtrise théorique des phénomènes et leur mise en œuvre numérique dans le but d'améliorer les processus industriels.

Bibliographies

- [1]. HIMMELBLAU David M., RIGGS James B. Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2012.
- [2]. BERTAUI Martin, OFFERMANN Helmut, PLASS Ludger, SCHMIDT Frank, WERNICKE Hans-Jürgen. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Berlin: Springer, 2014.
- [3]. LEVENSPIEL Octave. Chemical Reaction Engineering. New York: Wiley, 1999.
- [4]. COULSON John M., RICHARDSON John F. Chemical Engineering: Volume 16. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.
- [5]. DE MARIA R., DIAZI RODRIGUEZ M., SAIZ A. « Industrial Methanol Synthesis from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation », International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol. 11, 2013, pp. 469–477.
- [6]. CHAUVEL Alain, LEFEBRE Gilles, GASTEX Laurent. Procédé de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques, Tome 1. Paris : Technip, 1985.
- [7]. <http://www.methanex.com>
- [8]. <http://www.ttmethanol.com/methprocess.html>
- [9]. CHENG Wu-Hsun, KUNG Harold H. Methanol Production and Use. Boca Raton : CRC Press, 1994.
- [10]. METHANOL INSTITUTE. Methanol Uses. 2020. Consulté sur : <https://www.methanol.org>
- [11]. BOUILLOT Baptiste. Choix d'un modèle thermodynamique et simulation. Mines Saint-Étienne, version 2024–2025.
- [12]. GUEVARA LÓPEZ Javier Ricardo, GARCÍA José Luis, ZAPATA Alexander Leguizamón Robayo, RODRÍGUEZ NIÑO Gerardo. Analyse et simulation de procédés en génie chimique. Cham : Springer International Publishing, 2016.
- [13]. SEADER J. D., HENLEY Ernest J. Separation Process Principles. 2e éd. Hoboken: Wiley & Sons, 2006.
- [14]. SCHWARTZENTRUBER Jacques (EMAC). Équilibres de phases de mélanges. Document interne.

Bibliographie

- [15]. VILLERMAUX Jacques. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. 2e éd. Paris : Tec & Doc, 1993, p. 71.
- [16]. Réacteur piston en phase liquide. Consulté sur:
www.m5zn.com/newuploads/2014/03/20/pdf/c60df7dd3485ec2.pdf
- [17]. Réacteurs à débit enfichable. 08/2011. Consulté le 10/05/2020 sur:
<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/PFR/PFR.html>
- [18]. FLEURY G., LACOMME P., TANGUY A. Simulation à événements discrets. Chapitre 1, p. 66, 2006.
- [19]. TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR. Para métrisation d'équations d'état par la mécanique quantique. Consulté sur:
<https://www.techniques-ingenieur.fr>
- [20]. HABCHI Ghassan. Conceptualisation et modélisation pour la simulation des systèmes de production. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2001.
- [21]. LARIS. Simulation des systèmes de production. Thèse de doctorat.
- [22]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Simulation_des_procédés
- [23]. AZZOUZ Sofiane. Simulation d'un procédé de production du biodiesel par Aspen. Mémoire de Master. Université 08 Mai 1945 Guelma, Département de Génie des Procédés, juin 2020.
- [24]. SANDLER Stanley I. Using Aspen Plus® in Thermodynamics Instruction: A Step-by-Step Guide. Hoboken: Wiley & Sons, 2015