

وزارة الجامعات والبحث العلمي  
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

SIMULATION DU REACTEUR DE  
SYNTHESE DE METHANOL  
D'ARZEW

Proposé par :

Mr H.AIT AKLI

Etudié par :

Melle S.MERGHACHE

Dirigé par :

Mr H.AIT AKLI

PROMOTION

Juillet 1992

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

SIMULATION DU REACTEUR  
DE SYNTHESE  
DE METHANOL D' ARZEW

PROPOSE PAR :  
Mr H. AIT - AKLI

ETUDIE PAR :  
Melle S. MERGHACHE

DIRIGE PAR :  
Mr H. AIT - AKLI

PROMOTION 1992

E.N.P 10, AVENUE HACEN BADI EL -HARRACH ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

#### DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

*mon père, ma mère*

*mes soeurs, mes frères*

*toute ma famille*

*mon promoteur*

*mes amis*

## REMERCIEMENTS

Je passe mes sincères remerciements :

- A Monsieur H. AIT - AKLI, enseignant à l' IAP pour m'avoir guidée tout le long de mon projet de fin d'études;
- A Monsieur A. TAOULI, enseignant à l'IAP de m'avoir aidée ;
- A Monsieur B. MALKI, Etudiant à l'ENP de m'avoir aidée et encouragée ;
- Aux gents de l'unité méthanol d'Arzew et surtout Monsieur YUCEF et Monsieur IMMESSOUDEN de m'avoir aidée pendant mon séjour à Arzew;
- A Monsieur Nacer , enseignant à l'IAP;
- A mes parents de m'avoir beaucoup aidée;
- Aux gents du département Génie-chimique à l'ENP.

Soutenue le 13 juillet 1992 devant le jury  
Composé de:

- |                   |                         |              |
|-------------------|-------------------------|--------------|
| * Mme ABBAS TURKI | Chargée de cours        | présidente   |
| * Mr S.E. CHITOUR | Professeur              | } Examineurs |
| * Mr M. BENIDDIR  | Maître assistant        |              |
| * Mr BOURKIZA     | Maître de conférence    |              |
| * Mr H. AIT AKLI  | Chargé de cours à l'IAP | promoteur    |

Je tiens à vous remercier d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

## SOMMAIRE

* RESUME .....	1
* INTRODUCTION	
- Généralités .....	2
- Définitions .....	2
- Conclusion .....	3
* DESCRIPTION DU PROCEDE DE FABRICATION DE METHANOL	
- Généralités sur le méthanol .....	4
- Différents procédés de fabrication .....	4
- Différents types de réacteurs .....	5
- Description de l'unité .....	8
* LA CINETIQUE ET CATALYSE DES REACTIONS DE SYNTHÈSE DE METHANOL	
- Schéma réactionnel de la synthèse de méthanol .....	13
- Cinétique et mécanisme des réactions de synthèse .....	14
- Influence du milieu réactionnel .....	17
* LA MODELISATION MATHEMATIQUE	
- Introduction .....	21
- Hypothèses .....	21
- Modèle 1 .....	21
- Modèle 2 .....	23
- Modèle 3 .....	31
* NOMENCLATURE .....	34
* RESULTATS ET DISCUSSION .....	38
* CONCLUSION .....	45

\*\*\*\*\*  
\* ABSTRACT \*  
\*\*\*\*\*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

A multi-bed adiabatic reactor for the catalytic synthesis of methanol was simulated using heterogeneous and pseudo-homogeneous models. The kinetic expressions used and compared for model verification were : Leonov, Kuczynski, Luft, Kafarov and Islam . The results of the simulation, when compared to plant data from ENIP (Arzew), showed a very close agreement for the design case but not as a close agreement for the actual case. It was mainly due to unreliable plant data for actual case and to the fact that the water gas shift reaction was considered to proceed very rapidly and that it reaches equilibrium. The study undertook to see the effect of the concentration of carbon dioxide on the production of methanol but the results are inconclusives and need further investigations.

- ملخص -

ان هدف عملنا تطابق مفاعل تركيب الميثانول لارزيو  
مستعملين اسلوب يدعى " الانفود المنخفضين "

درا بسة هذا العمل تحتوي على قسمين :

1- وضع نموذج رياضي للمفاعل .

2- المهارت تطابق جودة المفاعل .

## RESUME

Notre travail a pour but de simuler le réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew utilisant le procédé dit "basse pression".

L'étude de ce travail comporte deux parties :

- 1/ La modélisation mathématique du réacteur ;
- 2/ La simulation des performances du réacteur.

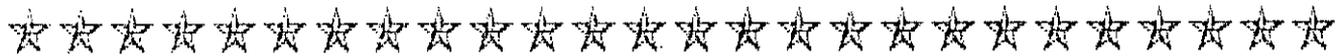
### 1/ La modélisation mathématique du réacteur :

La modélisation mathématique est basée sur la formulation du modèle mathématique en établissant les équations algébriques et différentielles qui décrivent le transfert de masse, énergie et quantité de mouvement se déroulant dans chacun des quatre lits du réacteur, cette formulation du modèle est suivie d'un développement d'un algorithme et l'écriture d'un programme informatique pour résoudre le modèle.

L'adéquation de ce modèle est vérifiée par les données recueillies sur l'unité industrielle pour le cas design et pour le cas de la marche normale du réacteur.

### 2/ La simulation des performances du réacteur :

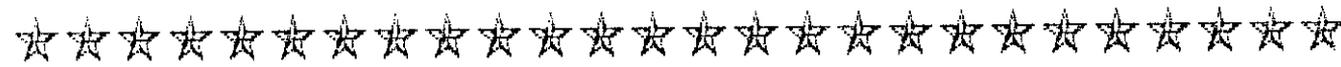
Cette dernière est basée sur l'étude de performances du réacteur sous différentes conditions opératoires particulièrement l'influence de l'augmentation de la teneur en  $CO_2$  puisqu'il a été prévu d'importer ce gaz soit de l'unité de l'ammoniac soit de l'unité de  $CO_2$  qui est en projet.



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION



## Chapitre I

### INTRODUCTION

#### 1- GENERALITES :

De nos jours la modélisation et la simulation sont enseignées dans tous les domaines de l'Engineering (Génie chimique, Génie civil, Métallurgie, Hydraulique, ...).

La recherche de modèles à partir de données expérimentales ou à partir d'équations mathématiques et de connaissances physiques, et la simulation, qui est la manipulation de ces modèles, sont des activités fondamentales en sciences expérimentales (physique, chimie, biologie ...) et en Engineering. Cette activité traditionnelle connaît un essor important depuis la généralisation de l'outil informatique.

La théorie des modèles vise à la prévision des performances de composants, de machines, de systèmes et de procédés. [1]

#### 2- DEFINITIONS :

##### 2.1- Le modèle :

Un modèle est la représentation d'un système ou d'un procédé par un ensemble d'équations ou par un montage expérimental permettant la simulation des conditions de fonctionnement et conduisant à l'établissement de lois prévisionnelles. Dans les cas les plus difficiles, ces lois ne seront que des corrélations empiriques entre les grandeurs de sortie (rendement) et les paramètres d'entrée (conditions de fonctionnement).

Généralement, les modèles mathématiques expriment :

- Les bilans de matière, de quantité de mouvement et d'énergie;
- Association entre phénomènes de transfert, réactions chimiques et transformation de l'énergie. [1]

## 2.2- La simulation mathématique :

C'est la manipulation du modèle mathématique avec différentes excitations ou sollicitations. Elle évite le recours systématique à l'expérimentation pour des raisons évidentes de coût, mais aussi de sécurité (risques d'incendie et d'explosion).

La simulation peut être utilisée dans le cas d'un équipement (réacteur, colonne, four) ou système ou procédé. Elle consiste à calculer les variables de fonctionnement à partir de la description mathématique fournie par la modélisation.

C'est ce type de simulation qui nous intéresse et qui sera utilisée dans cette étude . [1]

## 2.3- La simulation physique :

En plus de la simulation mathématique , nous avons aussi la simulation physique.

Dans la simulation physique , l'étude d'un phénomène donné s'opère en le reproduisant à des échelles différentes et en analysant l'influence de ses particularités physiques et de ses dimensions , généralement la simulation physique est utilisée dans le cas des installations pilotes.

## **3- CONCLUSION :**

L'étude des procédés industriels , après leur modélisation , nécessite souvent d'en effectuer une simulation pour mettre en évidence et résoudre un certain nombre de difficultés liées à la validité du modèle, à la stabilité et à la régulation.

En outre, la simulation peut être une démarche pédagogique pour apprendre à un "opérateur" à maîtriser le comportement d'un procédé sur le procédé simulé, l'instructeur peut appliquer certaines configurations de signaux d'excitation pour tester les réactions de l'opérateur en face d'une situation qu'il ne connaît pas encore et l'inviter ainsi à une réflexion sur les actions à prendre face à une telle situation. [1]



*Chapitre II*

**DESCRIPTION DU PROCÉDE  
DE FABRICATION DE METHANOL**

**1- GENERALITES SUR LE METHANOL :**

**1.1- Propriétés physico-chimiques du méthanol :**

Le méthanol (alcool méthylique) de formule chimique  $\text{CH}_3\text{OH}$ , est un liquide clair, incolore, possède une odeur agréable et caractéristique, il est miscible à l'eau en toutes proportions; [2] le produit industriel de grade A a une teneur en  $\text{CH}_3\text{OH}$  supérieure ou égale à 99.85 % .

On donne dans le tableau II.1, les propriétés du méthanol conformes aux spécifications du grade A. [3] .

Le méthanol est un produit qui doit être manipulé avec précaution car il peut provoquer des intoxications graves par inhalation, par ingestion ou par contact cutané. [4]

**1.2- Utilisation du méthanol :**

Le principal emploi du méthanol dans le monde est lié à la fabrication du formol, lui même matière première de base pour plusieurs produits chimiques (résines). [4]

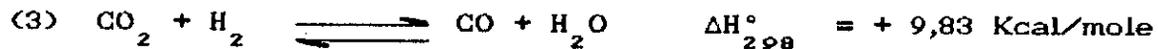
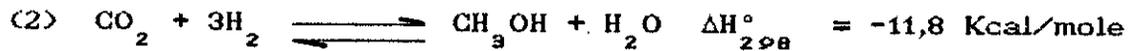
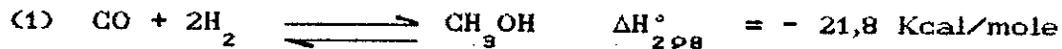
Il est aussi utilisé comme solvant, combustible , intermédiaire chimique, additif carburant, produit pharmaceutique et matière première pour la fabrication de l'acide acétique. [3]

**2- DIFFERENTS PROCÉDES DE FABRICATION DU METHANOL :**

Le gaz de synthèse ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) nécessaire pour la fabrication du méthanol est obtenu par reformage (reforming) à la vapeur d'eau du gaz naturel. Il peut être aussi obtenu avec des hydrocarbures plus lourds tels que : le fuel-oil lourd, les résidus de distillation. [5]

Le méthanol est obtenu à partir du gaz de synthèse principale-

ment selon les réactions suivantes :



Les réactions (1) et (2) sont exothermiques et s'accompagnent par une diminution de nombre de moles, elles sont donc favorisées à des basses températures et des pressions élevées (principe de LECHATelier). [6]

Trois types principaux de procédés sont utilisés pour synthèse de méthanol: le procédé haute pression (300 atm) abandonné à cause des coûts de compression qui sont importants et les procédés dit de moyenne pression (100 atm) et basse pression (50 atm).

La différence entre ces procédés réside dans les conditions opératoires et la nature de catalyseur : catalyseur à base de Zinc, Cuivre et Chrome pour le premier et à base de Zinc, Cuivre et Alumine pour les deux derniers. [7,8]

Cependant , il s'avère que le procédé basse pression avec ses avantages (coût, conditions opératoires) a tendance à surclasser les autres procédés. [4]

### 3- DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS :

Les différents types de réacteurs qui peuvent être utilisés pour la synthèse de méthanol sont :

- 1- Réacteurs adiabatiques;
- 2- Réacteurs isothermes;
- 3- Réacteurs à écoulement mixtes.

#### 3.1- Réacteurs adiabatiques :

Le type de réacteur utilisé le plus couramment pour la synthèse

de méthanol est le réacteur adiabatique multiétage.

Un réacteur adiabatique est un récipient cylindrique vertical, contenant plusieurs lits de catalyseurs ; la division en lits est effectuée par des losanges d'injection de gaz de quench se trouvant à plusieurs niveaux dans le réacteur (voir fig II.1).

Ces losanges sont conçus de façon à fournir une bonne distribution de gaz de quench à chaque niveau d'injection.

Les débits de gaz de quench sont contrôlés par un système de régulation composé de plusieurs T R C qui maintiennent la température à l'entrée de chaque lit à la valeur désirée. (voir fig II-10)

Au lieu d'avoir un seul réacteur à plusieurs lits catalytiques adiabatiques à quench interlits, nous pouvons avoir plusieurs réacteurs en série à un seul lit catalyseur adiabatique.

Dans ce cas le refroidissement du gaz de synthèse est effectué par l'emploi d'échangeurs de chaleur entre les réacteurs (voir fig II.2) [9,10]

### 3.2- Réacteurs isothermes :

#### 3.2.1- Réacteurs multitubulaires :

Ce sont des réacteurs type échangeurs de chaleur avec un faisceau de tubes remplis de catalyseurs où passe le gaz de synthèse et une calandre où circule l'eau destinée à la production de la vapeur (voir fig II.3). Ces réacteurs sont meilleurs que tous les autres réacteurs en terme de récupération d'énergie puisque presque toute la chaleur de réaction dégagée est utilisée pour produire de la vapeur d'eau; alors que pour les réacteurs adiabatiques, une grande proportion de celle-ci sert à amener le gaz de quench à la température de réaction. Ces réacteurs permettent d'opérer de manière isotherme (voir fig II.9) et d'éviter toute surchauffe accidentelle du catalyseur et de lui assurer ainsi une longue durée de vie.

Le faisceau et la calandre qui constituent ces réacteurs doivent

être conçus avec un matériau de construction spécial assurant une bonne dilatation thermique (expansion).

L'emploi de ce type de réacteur exige un contrôle rigoureux des conditions opératoires, entre autres la présence continue de l'eau sous pression dans la calandre. [9,11]

### 3.2.2- Réacteurs à lit fluidisé :

L'emploi d'un réacteur à lit fluidisé pour la synthèse de méthanol offre un certain nombre d'avantages tel que le fonctionnement à température constante sans complications de point de vue régulation comme le cas du réacteur multitubulaire . La chaleur de réaction est dissipée à l'aide de serpentins de génération de la vapeur immergés dans le lit fluidisé. Mais la mauvaise résistance à l'attrition pose un problème de contamination des produits par entrainement de poussières de catalyseur.

L'utilisation de réacteurs à lit fluidisé n'apporte pas, beaucoup d'avantages de point de vue conception mécanique, le réacteur reste une capacité d'épaisseur élevée, en plus d'autres complications telles que les supports du catalyseur, la récupération de fines (poussières) par les cyclones. [9]

### 3.3- Réacteurs à écoulements mixtes (axial + radial)

Ce réacteur nouveau , utilise des lits catalytiques fixes où l'écoulement de gaz est de manière radiale et axiale.

L'utilisation de ce type de réacteur permet de diminuer les pertes de charge.

Le catalyseur est contenu dans des cylindres annulaires appelés "paniers" qui sont fermés en bas et ouverts au sommet . Les côtés internes de ces cylindres sont perforés afin que le gaz puisse passer dans la partie annulaire . (voir fig II.4)

Autre caractéristique de ce type de réacteur est que les températures de réactions qui ont lieu sont contrôlées indirectement par des échangeurs situés à l'extérieur du réacteur, ces échangeurs

assurent un refroidissement indirecte meilleur qu'un quench mixte directe . [9]

#### 4- DESCRIPTION DE L'UNITE :

L'unité de synthèse de méthanol d'Arzew (représentée dans la figure II.5) est conçue pour produire 300 à 340 Tonnes/jour de méthanol par le procédé basse pression, en utilisant le gaz de synthèse ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) provenant de la section de reforming à la vapeur du gaz naturel.

Le réacteur utilisé (représenté dans la figure II.6) est un réacteur adiabatique à lit fixe, multi-étages avec refroidissement inter-lits à l'aide de gaz de charge.

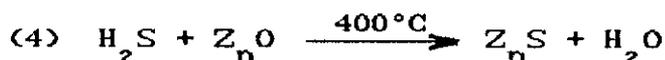
Ce réacteur contient 4 lits de catalyseur, séparés par des losanges d'injection (représentés dans la figure II.7) de gaz de quench .

Ces losanges sont conçus de façon à assurer une bonne distribution de gaz de quench à chaque niveau d'injection . [3]

#### 4.1- Description de la boucle de synthèse :

##### 4.1.1- La désulfuration de la charge d'alimentation :

Le catalyseur de reforming est sensible à l'empoisonnement par le soufre. C'est pour cette raison que la teneur en soufre du gaz naturel (de composition donnée dans le tableau II.2) qui entre dans les tubes de reforming ne doit pas dépasser 0.5 ppm en volume . La désulfuration de la charge s'effectue en faisant passer le gaz à travers un lit d'oxyde de Zinc à environ 400°C dans un ballon appelé "désulfureur". C'est dans cette capacité que l'hydrogène sulfuré réagit avec l'oxyde de Zinc pour former le sulfure de Zinc et l'eau : [3]

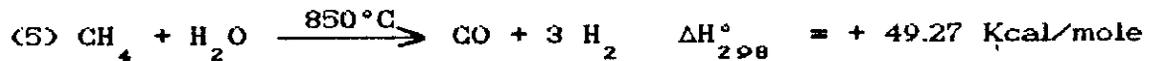


4.1.2- Le reforming à la vapeur d'eau :

Le gaz naturel désulfuré est mélangé à la vapeur surchauffée , qui entre ensuite dans les tubes d'un four de reforming tubulaire à environ 360°C et 22.8 Kg/cm<sup>2</sup> où les réactions ont lieu en présence d'un catalyseur de reforming I.C.I à base de Nickel (NiO).

Le gaz final appelé gaz de synthèse sort du four de reforming à environ 850°C et 20 Kg/cm<sup>2</sup>, ayant la composition donnée dans le tableau II.3. [3]

Les équations suivantes sont typiques de réactions qui ont lieu dans le four :



4.1.3- Refroidissement du gaz fabriqué :

Le gaz de synthèse chaud qui sort des tubes de reforming est refroidi jusqu'à 40°C avant d'être comprimé et envoyé vers la section réactionnelle. Cette température devrait être la plus basse possible afin de réduire les coûts de compression . Le refroidissement a aussi pour effet de condenser et d'enlever la plupart de vapeur d'eau résiduelle venant du gaz car en présence d'eau, la vitesse de formation de méthanol diminue à basse température et la surface du catalyseur deviendra de plus en plus inactive à cause de l'accumulation de l'eau dans les pores du catalyseur. [3,12].

4.1.4 La synthèse :

Le gaz d'appoint venant de l'unité de reforming est comprimé jusqu'à 50 Kg/cm<sup>2</sup> environ et est mélangé au gaz recyclé avant d'entrer dans le compresseur de recirculation . (voir la Figure II.8).

Après être chauffé jusqu'à 245°C , le mélange passe au dessus du catalyseur de synthèse où la température est augmentée davantage du fait que les réactions sont globalement exothermiques . Les températures de catalyseurs sont limitées à un maximum de 270°C environ pour éviter la désactivation rapide du catalyseur par injection de gaz d'alimentation froid .

Après échange de chaleur avec le gaz d'alimentation , le produit final est refroidi jusqu'à environ 40°C afin d'enlever des condensats par "détente" . Le méthanol brut produit est constitué d'environ 80 pourcent de méthanol. Le reste étant de l'eau avec quelques traces d'ether isobutanol , acétone et gaz dissout\$ .

#### 4.2 Description de la section de fractionnement :

Le méthanol brut provenant de la section réactionnelle est fractionné dans deux colonnes de distillation afin de produire du méthanol aux spécifications requises.

La première colonne enlève les gaz résiduaire légers constitués principalement de gaz permanent ( dissout dans le méthanol brut ) et d'etherméthylique , d'autres impuretés telles que le Formiate méthylique, aldéhydes, acétone et Hydrocarbures parafiniques inférieurs .

Le méthanol sortant du bas de la colonne, pénètre dans la partie basse de la deuxième colonne . Cette dernière sert à éliminer l'eau et les produits résiduaire " organiques " alcools tel que l'isobutanol . [3]

#### 4.3 Description du système de production de vapeur et intégration thermique :

L'unité est conçue de telle façon que la plus grande partie de la chaleur à éliminer est récupérée dans l'équipement de production de vapeur qui se trouve dans la section de convection du four de

reforming et dans la section de refroidissement du gaz de synthèse. Cette production de vapeur permet de faire fonctionner les machines les plus importantes au moyen des turbines à vapeur, et par conséquent d'économiser l'énergie électrique. [3]

TABLEAU II-1  
SPECIFICATIONS DU METHANOL DE GRADE A

<i>Analyses</i>	<i>Unités</i>	<i>Normes</i>	<i>Spécifications</i>
Apparence		Visuel	claire
couleur	APHA	ASTM D 1209-79	≤ 5
Odeur		ASTM D 1296-79	caractéristique
Densité à 20°C		ASTM D 891-78	0.7920 : 0.7930
Eau	% poids	ASTM D 1364-78	≤ 0.15
Sub.carboni -sables	APHA	ASTM E 346-78	≤ 50
Acétone	%poids	ASTM D 1612-6	≤ 0.003
Acidité ( CH <sub>3</sub> COOH)	%poids	ASTM D 1613-66	≤ 0.003
Alcalinité ( NH <sub>3</sub> )	% poids	ASTM D 1614	≤ 0.003
Hydrocarbures		ASTM D 1722-78	Pas de turbidité
Intervale De Distillation	°C (inclus)	ASTM D 1078-78	≤ 64,6 ± 1
Résidu non volatil	MGr/100 ml	ASTM 1353-78	≤ 5
Test au permanganate	Minutes	ASTM D 1363-67	≥ 30
Pureté	% poids en méthanol	ASTM D 1152.58	≥ 99.85

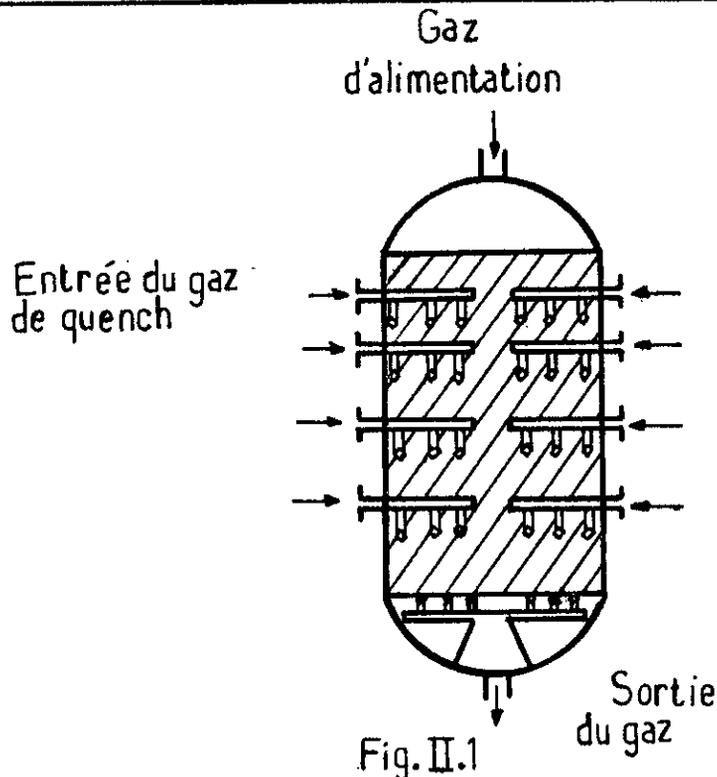
TABLEAU II.2 COMPOSITION DU GAZ NATUREL

<i>constituents</i>	<i>Composition ( % vol )</i>
N <sub>2</sub>	5.83
He	0.19
CO <sub>2</sub>	0.21
CH <sub>4</sub>	83.44
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.10
i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.33
n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.54
i C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.12
n C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.12
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.08
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.03
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.01
Total	100.00
La quantité de H <sub>2</sub> O est 38 ppm	
La quantité de Soufre : traces. ( H <sub>2</sub> S)	

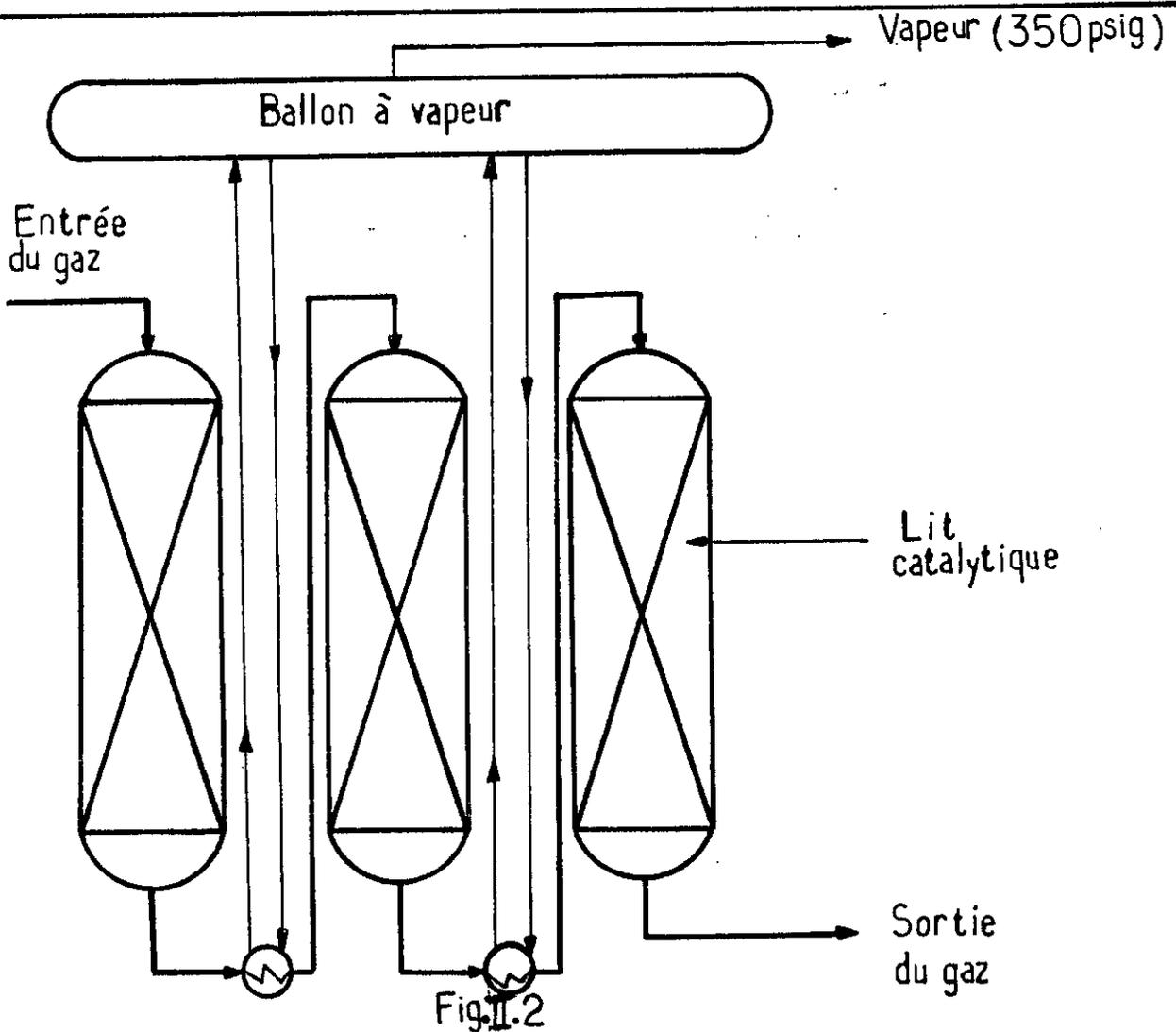
TABLEAU II .3 COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE

constituants	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Total
composition ( % vol )	11.92	71.48	10.42	4.70	1.48	100.0

# REACTEUR ADIABATIQUE A QUENCH INTERLITS



# TROIS REACTEURS ADIABATIQUES EN SERIE



REACTEUR MULTITUBULAIRE ISOTHERME

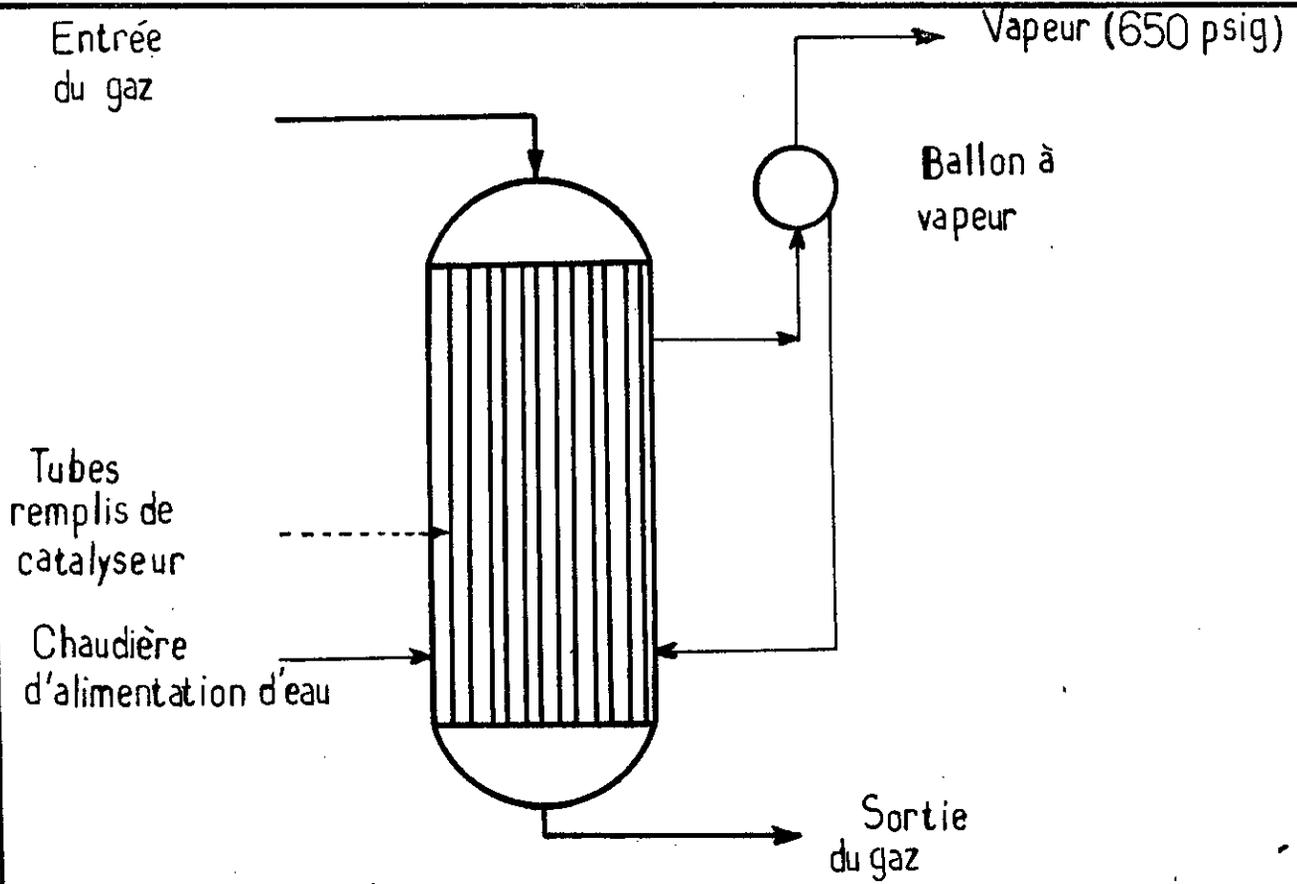


Fig. II.3

REACTEUR A ECOULEMENT MIXTE

Fig. II.4

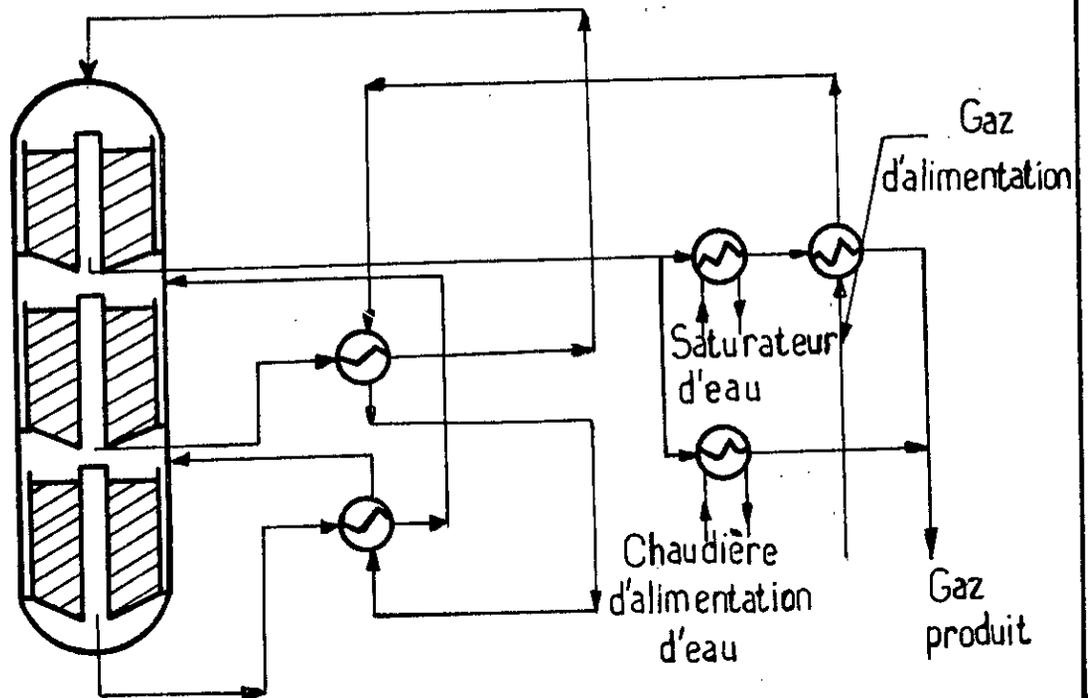


Fig.II.5

# SCHEMA DE PROCEDE METHANOL

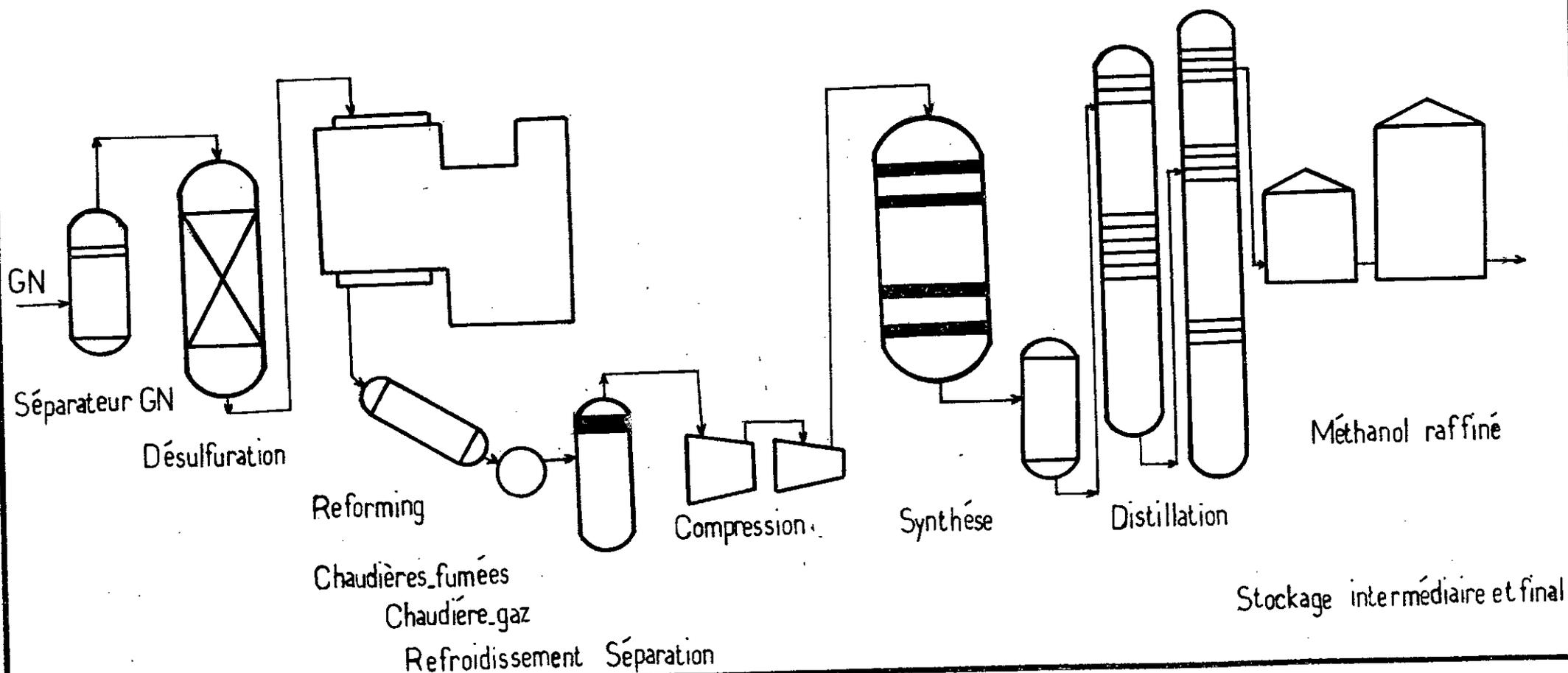
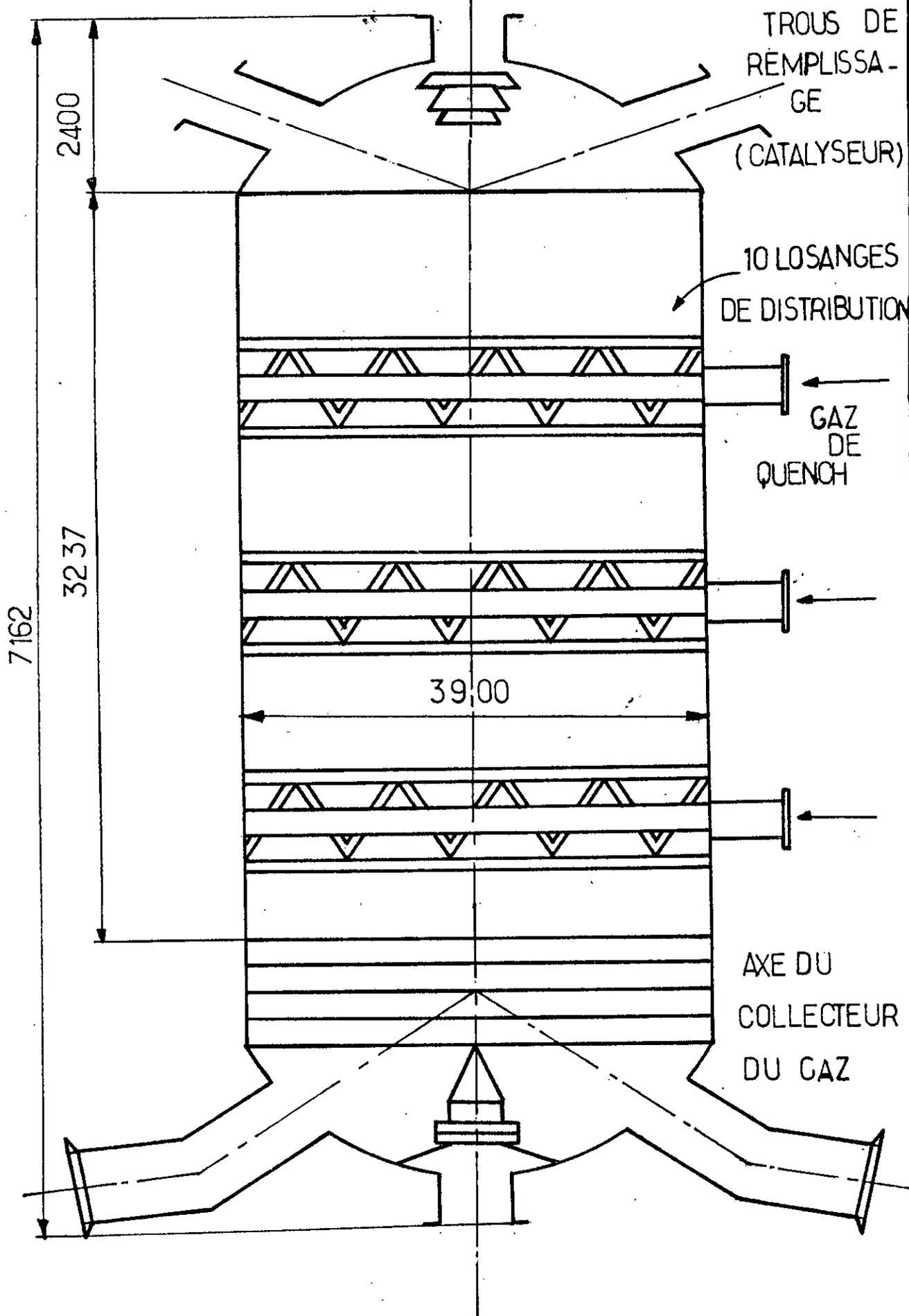
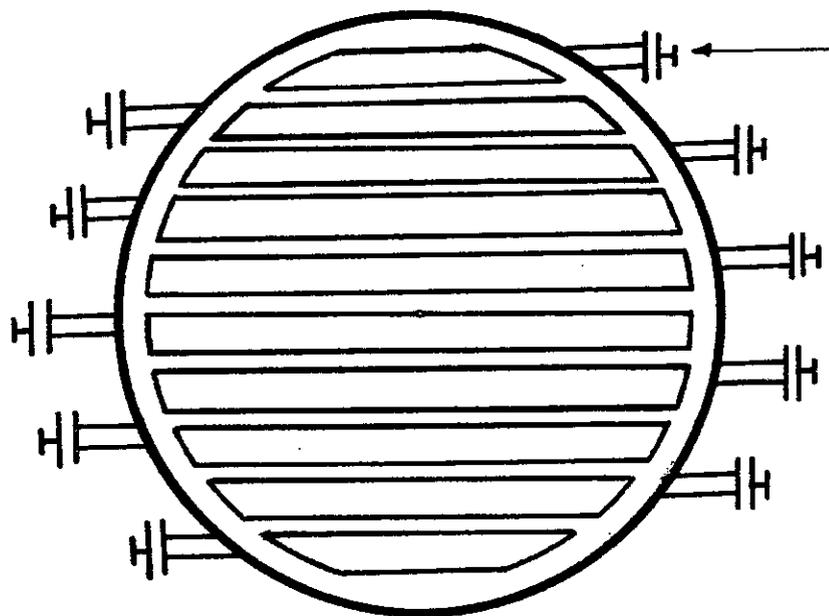


Fig.II.6

REACTEUR DE SYNTHÈSE DE METHANOL D'ARZEW



LOSANGE DE DISTRIBUTION DU GAZ  
DE QUENCH



orifice d'admission  
du gaz de quench

Fig.II.7

NOMENCLATURE

Fig.II.8

Boucle De Synthèse De CH <sub>3</sub> OH		
1	V501	Réacteur
2	K402	Compresseur
3	V502	Séparateur
4	V503	Ballon de flash
5	H501	Echangeur
6	H502	Condenseur
7	H503	Réchauffeur

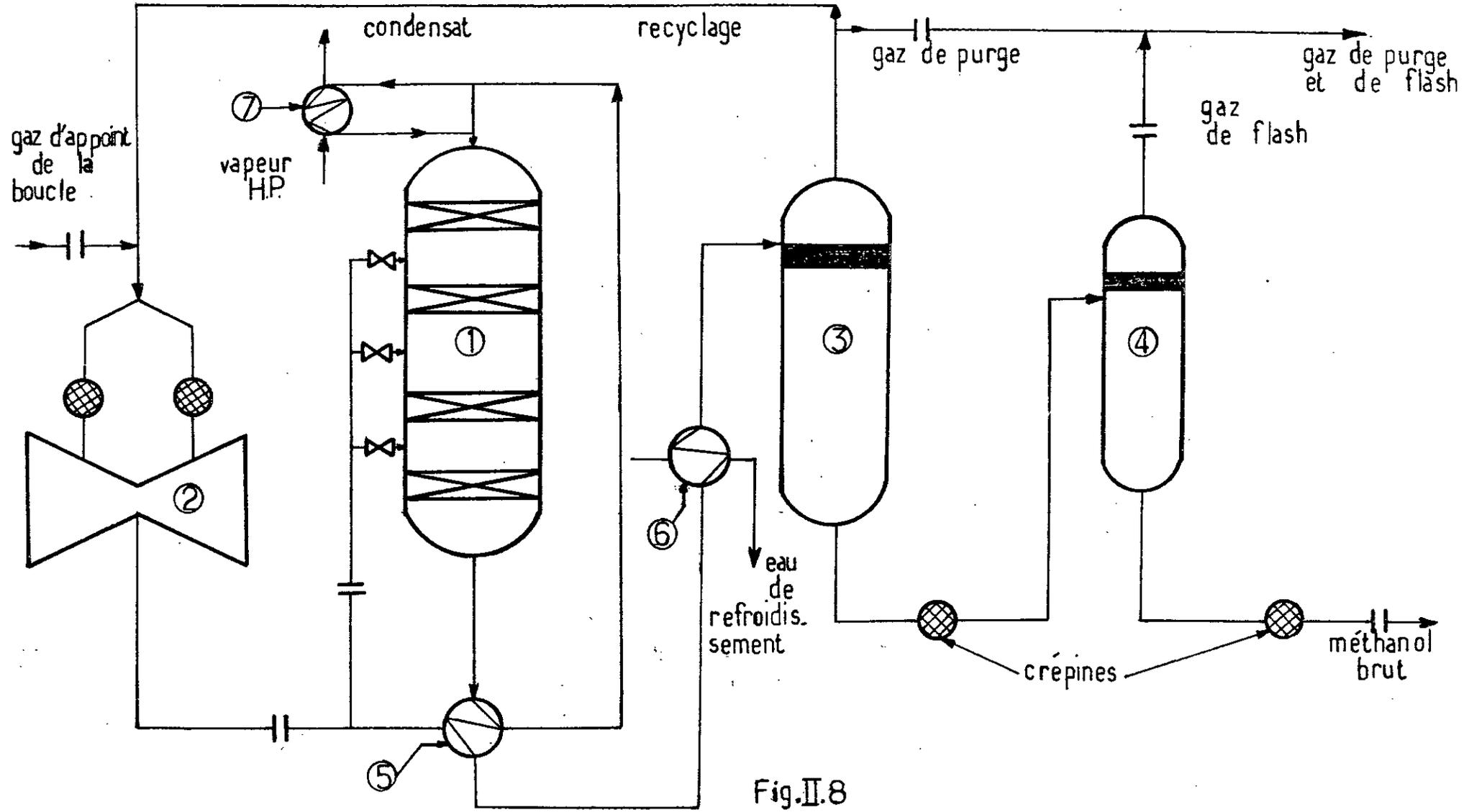


Fig.II.8

BOUCLE DE SYNTHÈSE DE METHANOL

PROFIL DE TEMPERATURE DANS UN REACTEUR TUBULAIRE

PROFIL DE TEMPERATURE DANS UN REACTEUR A QUENCH

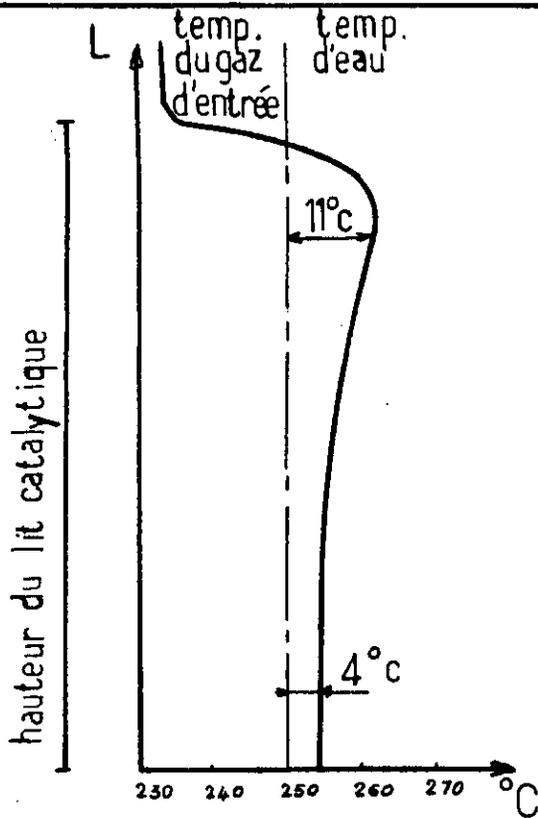


Fig. II.9

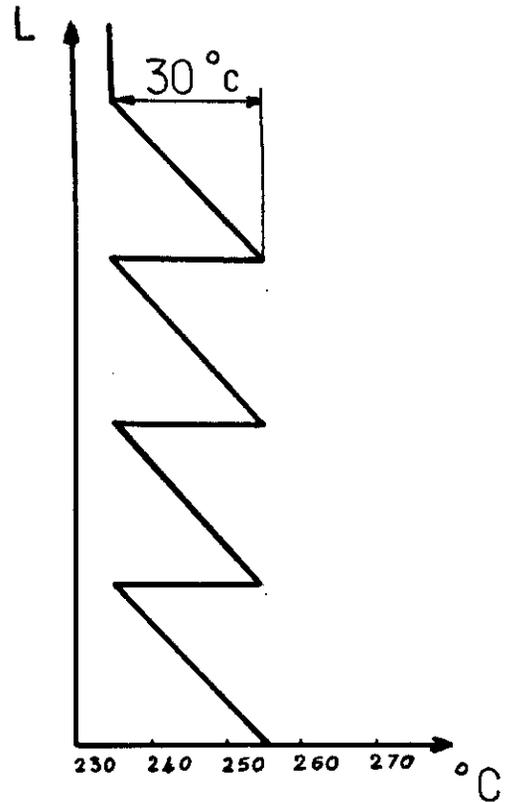
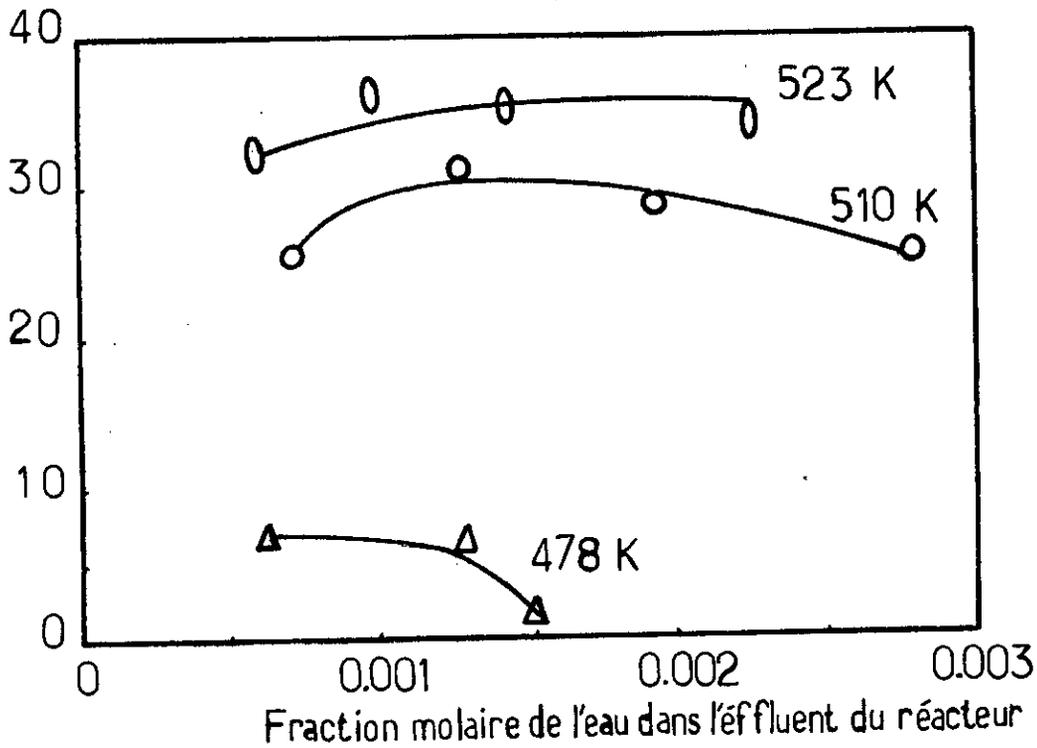


Fig. II.10

Fig. III.1

constituent i	Pi (bars)
H <sub>2</sub>	23
CO	31
CH <sub>4</sub>	5
CO <sub>2</sub>	5

Vitesse de synthèse de méthanol (mol/kg cat. hr)



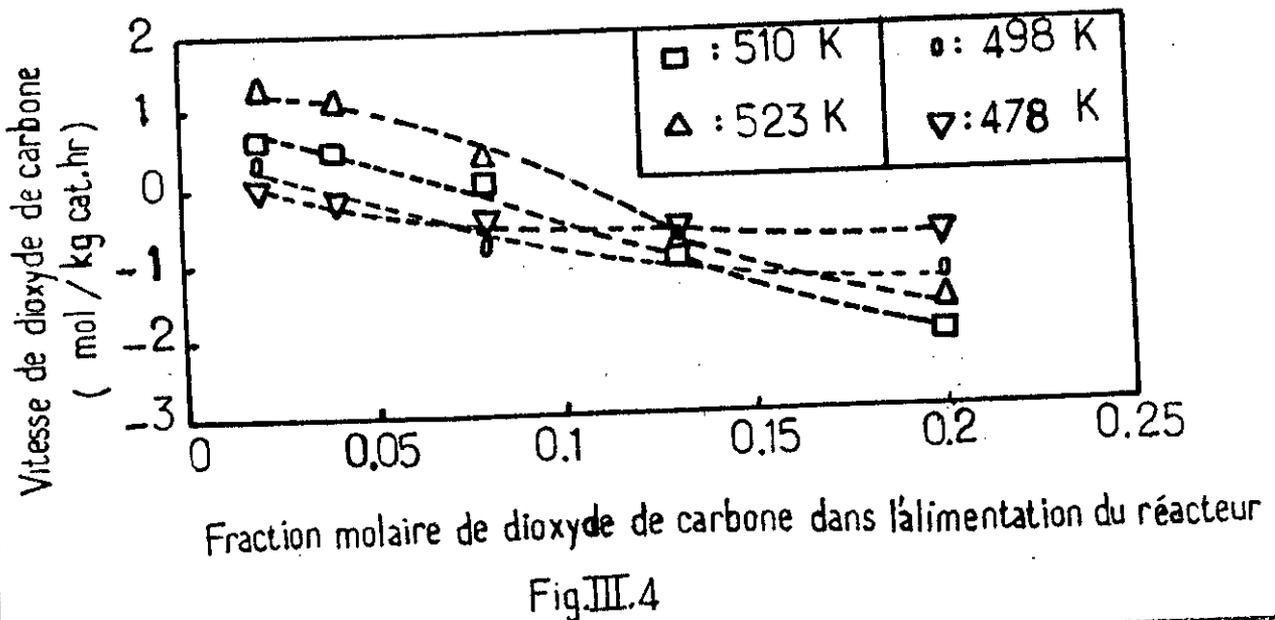
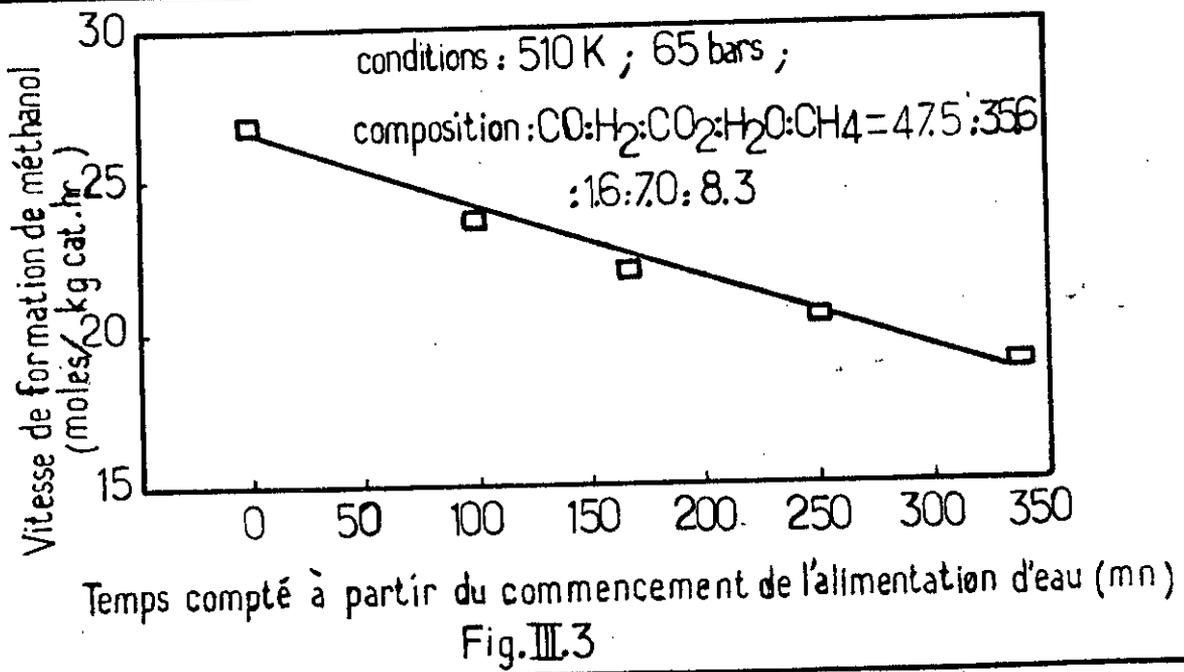
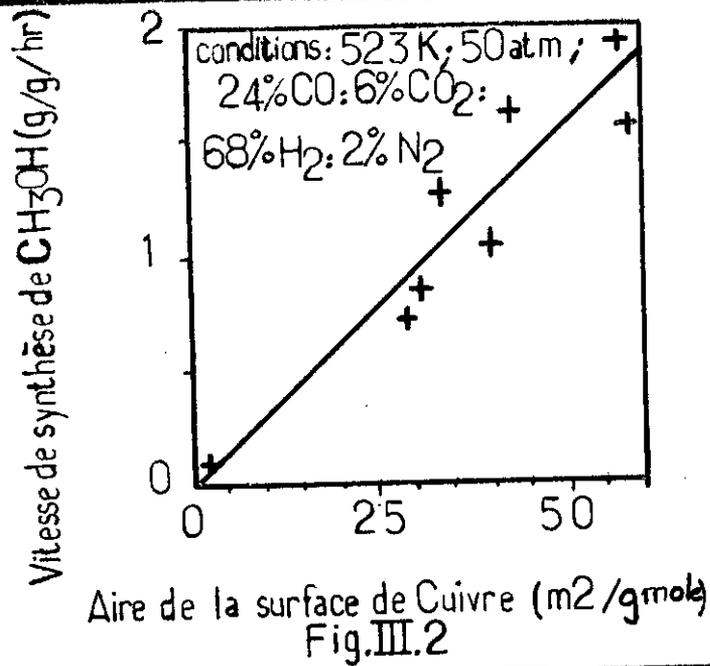
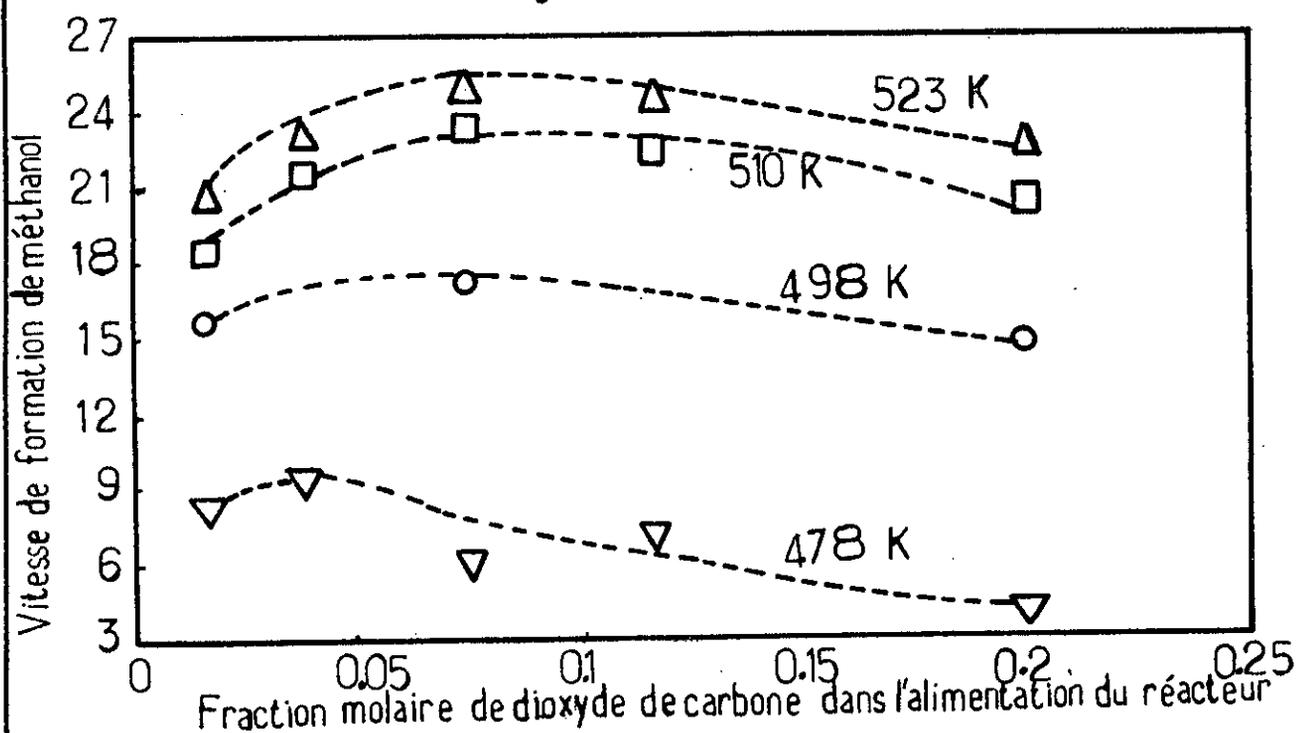
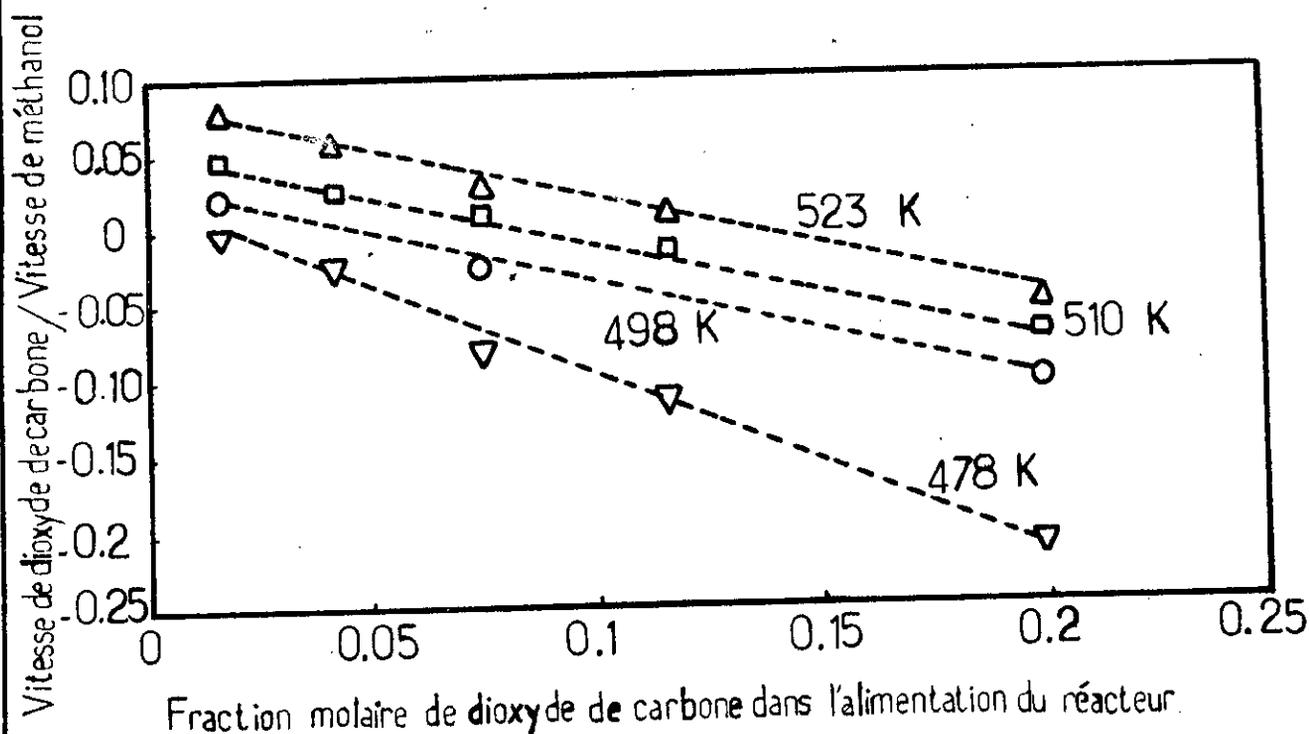


Fig.III.5

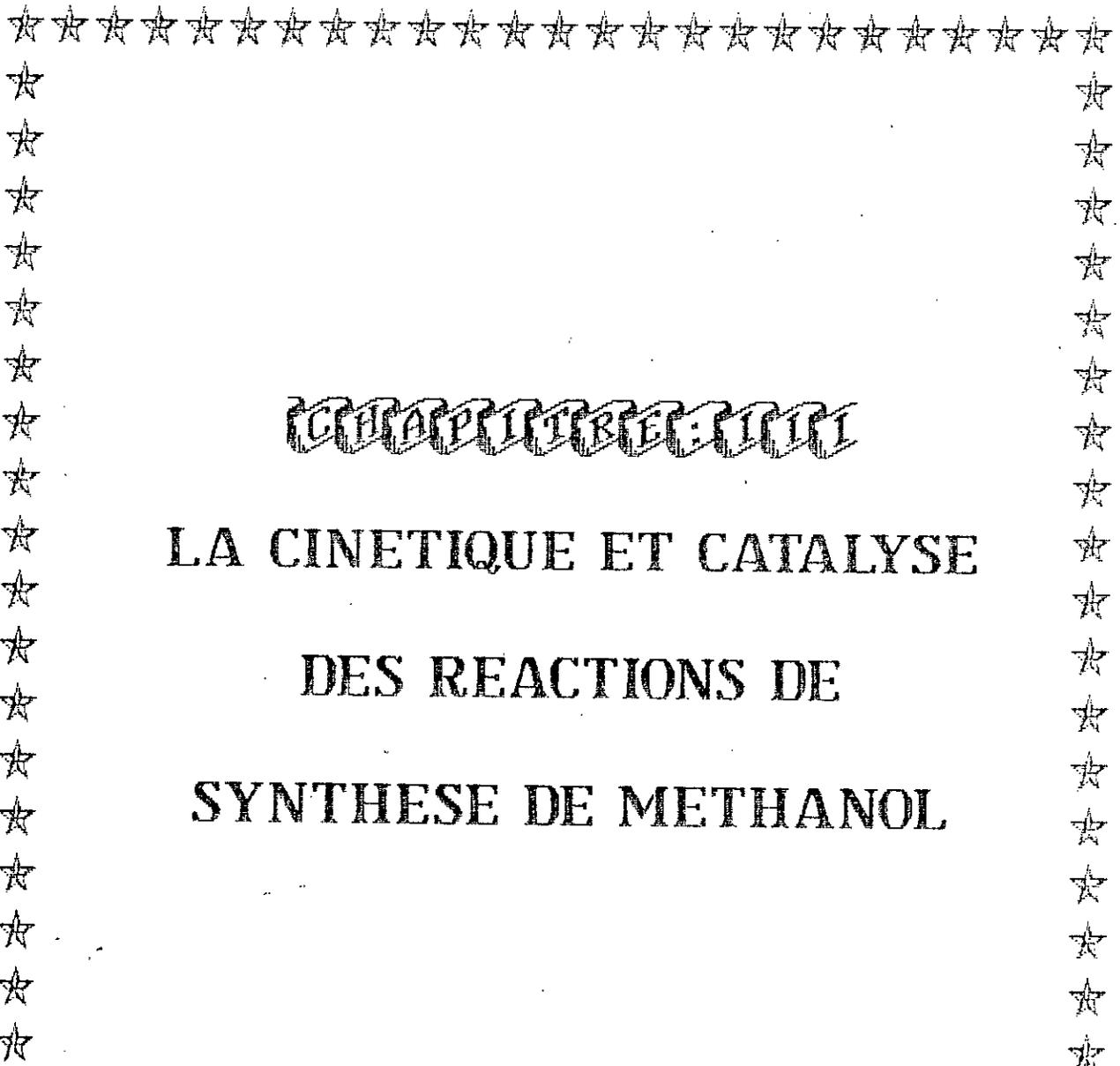


OPTIMISATION DE LA TENEUR DE DIOXYDE DE CARBONE DANS L'ALIMENTATION DU REACTEUR

Fig.III.6



INFLUENCE DE LA TENEUR DE DIOXYDE DE CARBONE DANS L'ALIMENTATION SUR LA VITESSE RELATIVE  $V_{\text{CO}_2} / V_{\text{CH}_3\text{OH}}$



CHAPITRE III

LA CINETIQUE ET CATALYSE

DES REACTIONS DE

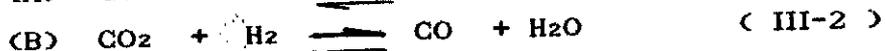
SYNTHESE DE METHANOL

Chapitre 3

LA CINÉTIQUE ET CATALYSE  
DES RÉACTIONS DE SYNTHÈSE DE MÉTHANOL

1) SCHEMA REACTIONNEL DE LA SYNTHÈSE DE MÉTHANOL

Les trois réactions qui peuvent intervenir dans la synthèse de méthanol sont :



Kagan et ses collaborateurs supposent que la formation de méthanol se fera selon les réactions (3) et (2). [34]

D'autres chercheurs supposent que la formation de méthanol aura lieu selon les réactions (1) et (2).

G.H.Graaf et E.J.Stamhuis [30] supposent que le méthanol est formé selon les trois réactions (1), (2) et (3).

Vu que le rôle de  $CO_2$  n'est pas suffisamment compris et que la présence de réactions parallèles équilibrées rend difficile de conclure sans ambiguïté si le méthanol est formé à partir de  $CO$  ou  $CO_2$  ; c'est pour ces raisons qu'il n'y a pas eu d'unanimité entre les chercheurs sur les deux réactions qu'il faudrait choisir comme étant représentatives de la synthèse de méthanol.

Dans notre cas, nous avons choisi les deux premières réactions à cause :

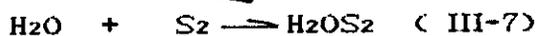
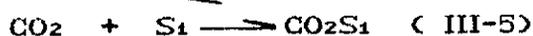
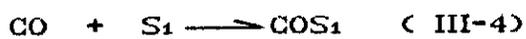
- de la disponibilité des expressions de vitesse de formation de méthanol à partir de  $CO$  ;
- des modèles utilisés, qui considèrent comme hypothèse: la

réaction (2) atteint l'équilibre rapidement .

## 2> CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS DE SYNTHÈSE

### \* Exemple de mécanisme proposé par G.H.Graaf :

Les adsorptions de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sur la surface active de cuivre sont représentées par les réactions suivantes :



Sur le site S<sub>1</sub>, CO ET CO<sub>2</sub> sont adsorbés compétitivement, de même pour H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sur le site S<sub>2</sub> .

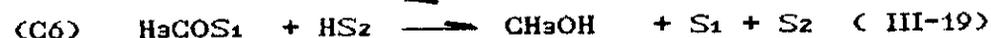
### \* Le mécanisme de la réaction (A) :



### \* Le mécanisme de la réaction (B) :



### \* Le mécanisme de la réaction (C) :



TABEAU III-1

Etape limitante	Expressions des vitesses $R_i$ ( mole/ Kg cat. s )
(A2)	$R_{CH_3OH, A} = \frac{kV_{A2} * c_{k_{CO}} * c_{k_{H2}} * [ F_{CO} * F_{H2} - F_{CH_3OH} / (F_{H2} * c_{k_1}) ]}{(1 + c_{k_{CO}} * F_{CO} + c_{k_{CO_2}} * F_{CO_2}) * [1 + (c_{k_{H2}} * F_{H2})^{0.5} + c_{k_{H_2O}} * F_{H_2O}]}$
(B2)	$R_{H_2O, B} = \frac{kV_{B2} * c_{k_{CO_2}} * c_{k_{H2}} * [ F_{CO_2} * F_{H2} - F_{H_2O} * F_{CO_2} / c_{k_2} ]}{(1 + c_{k_{CO}} * F_{CO} + c_{k_{CO_2}} * F_{CO_2}) * [1 + (c_{k_{H2}} * F_{H2})^{0.5} + c_{k_{H_2O}} * F_{H_2O}]}$
(C2)	$R_{CH_3OH, C} = \frac{kV_{C2} * c_{k_{CO_2}} * c_{k_{H2}} * [ F_{CO_2} * F_{H2} - F_{CH_3OH} * F_{H_2O} / (F_{H_2}^2 * c_{k_9}) ]}{(1 + c_{k_{CO}} * F_{CO} + c_{k_{CO_2}} * F_{CO_2}) * [1 + (c_{k_{H2}} * F_{H2})^{0.5} + c_{k_{H_2O}} * F_{H_2O}]}$

LES DIVERSES EXPRESSIONS CINETIQUES PROPOSEES

TABEAU III.2 :

DIFFÉRENTES EXPRESSIONS DE VITESSE  
DE FORMATION DE MÉTHANOL SUR UN  
CATALYSEUR À BASE DE CUIVRE

Auteurs	$R_{CH_3OH} = (\text{mole} / \text{Kg cat. s})$
Seyfert et Luft (1985)	$\frac{F_{CO} \cdot F_{H_2}^2 - F_{CH_3OH} / DK_1}{(A_1 + A_2 \cdot F_{CO} + A_3 \cdot F_{H_2} + A_4 \cdot F_{CH_3OH} + A_5 \cdot F_{CO} \cdot F_{H_2} + A_6 \cdot F_{CO_2})^2}$
Villa et al (1985)	$\frac{F_{CO} \cdot F_{H_2}^2 - F_{CH_3OH} / DK_1}{(A_1 + A_2 \cdot F_{CO} + A_3 \cdot F_{CO_2} + A_4 \cdot F_{H_2})^3}$
Klier et al (1982)	$\frac{A_1 \cdot A_2^3 \cdot (F_{CO_2} / F_{CO})^3}{(1 + A_2 \cdot F_{CO_2} / F_{CO})^3} \cdot \frac{A_3 \cdot A_5^2 \cdot (F_{CO} \cdot F_{H_2} - F_{CH_3OH} / DK_1)}{(1 + A_3 \cdot F_{CO} + A_4 \cdot F_{CO_2} + A_5 \cdot F_{H_2})^3}$ $+ A_6 \cdot [F_{CO_2} - F_{CH_3OH} \cdot F_{H_2O} / (F_{H_2}^3 \cdot DK_3)]$
Dybkjaer (1985)	$A_1 \cdot A_2 \cdot A_3^{0,5} \cdot [F_{CO} \cdot F_{H_2} - F_{CH_3OH} \cdot F_{H_2O} / (F_{H_2}^2 \cdot DK_3)]$ $(1 + A_2 \cdot F_{CO_2}) \cdot [1 + (A_3 \cdot F_{H_2})^{0,5} + A_4 \cdot F_{H_2O} / (A_3 \cdot F_{H_2})^{0,5}]$

### 3> INFLUENCE DU MILIEU REACTIONNEL

#### 3.1 Le rôle de l'eau :

Les résultats obtenus à partir d'une série d'expériences effectuées par un certain nombre de chercheurs, nous ont permis de voir l'influence de l'eau sur la vitesse de la synthèse de méthanol en présence du catalyseur CUO/ZNO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il a été observé ce qui suit :

- \* La vitesse de formation de méthanol atteint un maximum pour une concentration optimale d'eau dans le mélange gazeux à une température de réaction donnée ; Ceci est déterminé en effectuant un bilan entre les vitesses de réactions (A) et (B). Cet optimum ne dépend pas seulement de la température de réaction, mais aussi de la composition du gaz de synthèse dans le réacteur .
- \* La vitesse de formation de méthanol diminue avec l'addition de l'eau à des basses températures et augmente à des températures élevées, dans le cas où les deux réactions se déroulent en même temps et surtout quand la concentration en CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation est faible . (Voir FIG III.1)
- \* L'addition de grande quantité d'eau ralentit l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> à cause de la réduction du potentiel de cette réaction .
- \* L'activité du catalyseur diminue avec le temps en présence d'un excès d'eau à des basses températures car la surface du catalyseur est rendue de plus en plus inactive par l'accumulation de l'eau dans les pores du catalyseur . ( Voir FIG III.3)
- \* La présence de l'eau peut aussi endommager et désactiver le catalyseur par l'augmentation de la synthèse hydrothermique et l'accroissement de la dimension des cristallites .
- \* A haute pression, la condensation de méthanol, de l'eau et de CO<sub>2</sub> dans les pores du catalyseur est possible, dans ce cas l'effet de diffusion ralentit les vitesses de réactions . [ 12, 33, 34 ]

#### 3.2 Le rôle de CO<sub>2</sub> :

Le rôle joué par le dioxyde de carbone dans la chimie de la

synthèse de méthanol sur le catalyseur à base de CuO/ZnO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié par plusieurs chercheurs. Parmi les conclusions concordantes auxquelles ont abouti ces derniers , nous pouvons citer :

\* La présence de CO<sub>2</sub> aide à maintenir l'activité du catalyseur et à lui assurer une longue durée de vie car en absence de CO<sub>2</sub>, l'activité du catalyseur diminue à cause du dépôt de carbone sur le catalyseur par la réaction de Boudouard .



\* Le dioxyde de carbone est nécessaire pour créer et maintenir un état d'oxydation de cuivre favorable sous forme de Cu<sup>+</sup> dissout dans ZnO .

\* Au début de synthèse , le méthanol est formé principalement à partir de l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> et le CO ne donne pas de méthanol sans qu'il ait CO<sub>2</sub> .

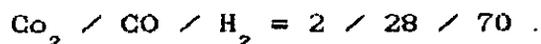
\* Si la concentration de CO dans l'alimentation est basse et la concentration en CO<sub>2</sub> est élevée, les trois réactions (III-1), (III-2) et (III-3) auront lieu et si la concentration en CO<sub>2</sub> est basse, la vitesse de synthèse est limitée et la réaction(III-3) prend place dans le sens inverse.

\* Quand la teneur de l'alimentation riche en CO en CO<sub>2</sub> dans le réacteur augmente modérément , la productivité de méthanol tend vers un maximum ( voir fig III.5 ) et le rapport :

$\frac{\text{rendement CO}_2}{\text{Produit CH}_3\text{OH}}$  augmente à une température donnée. (voir fig

III.6) . Par contre la sélectivité de méthanol diminue et la vitesse de production d'eau augmente (voir fig III.4).

Ce maximum a été trouvé pour une composition :



\* Dans le cas inverse, la réaction (III-3) se déroule dans le sens directe et la vitesse de production de méthanol est faible, de

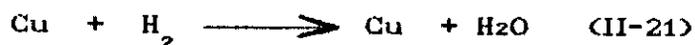
même que la sélectivité de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

\* A des concentrations en  $\text{CO}_2$  supérieures à 10 pourcent, le méthane commence à se produire.

Malgré, ces nombreux points qui décrivent le rôle de  $\text{CO}_2$ , des chercheurs travaillent toujours pour élucider le véritable rôle du  $\text{CO}_2$  et arriver ainsi à des conclusions concordantes. [33, 34, 35, 36, 37]

### 3.3- Le rôle de Cu, CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

Lors de la réduction du catalyseur :



Une partie de cuivre reste sous forme d'oxyde.

Les résultats expérimentaux ont montré que les sites de la surface de l'atome de cuivre (0) obtenus par la réduction du catalyseur sont plus actifs que les sites de la surface de l'oxyde de cuivre (1) pour la synthèse de méthanol.

Lors de la mesure des aires, il a été remarqué que seulement la surface du cuivre métallique qui participe à la synthèse et qui détermine la vitesse et la marche des réactions produites.

Alors que certains oxydes participent seulement à l'augmentation de l'aire de la surface de cuivre.

L'expérience a montré que l'activité de la synthèse varie linéairement avec l'aire totale de la surface du cuivre (voir fig III.2).

Les oxydes CuO, ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jouent le rôle de supports et surtout ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et le choix de support a un effet négligeable sur l'activité spécifique de la surface du cuivre. Par contre, il pourrait y avoir un rôle sur la stabilité du catalyseur. [38]

### 3.4- Le rôle de la composition du catalyseur :

L'influence de la composition du catalyseur a été faite en utilisant une série de catalyseur à compositions différentes, les

résultats des expériences déjà effectuées sont représentés dans le tableau III.3. [29]

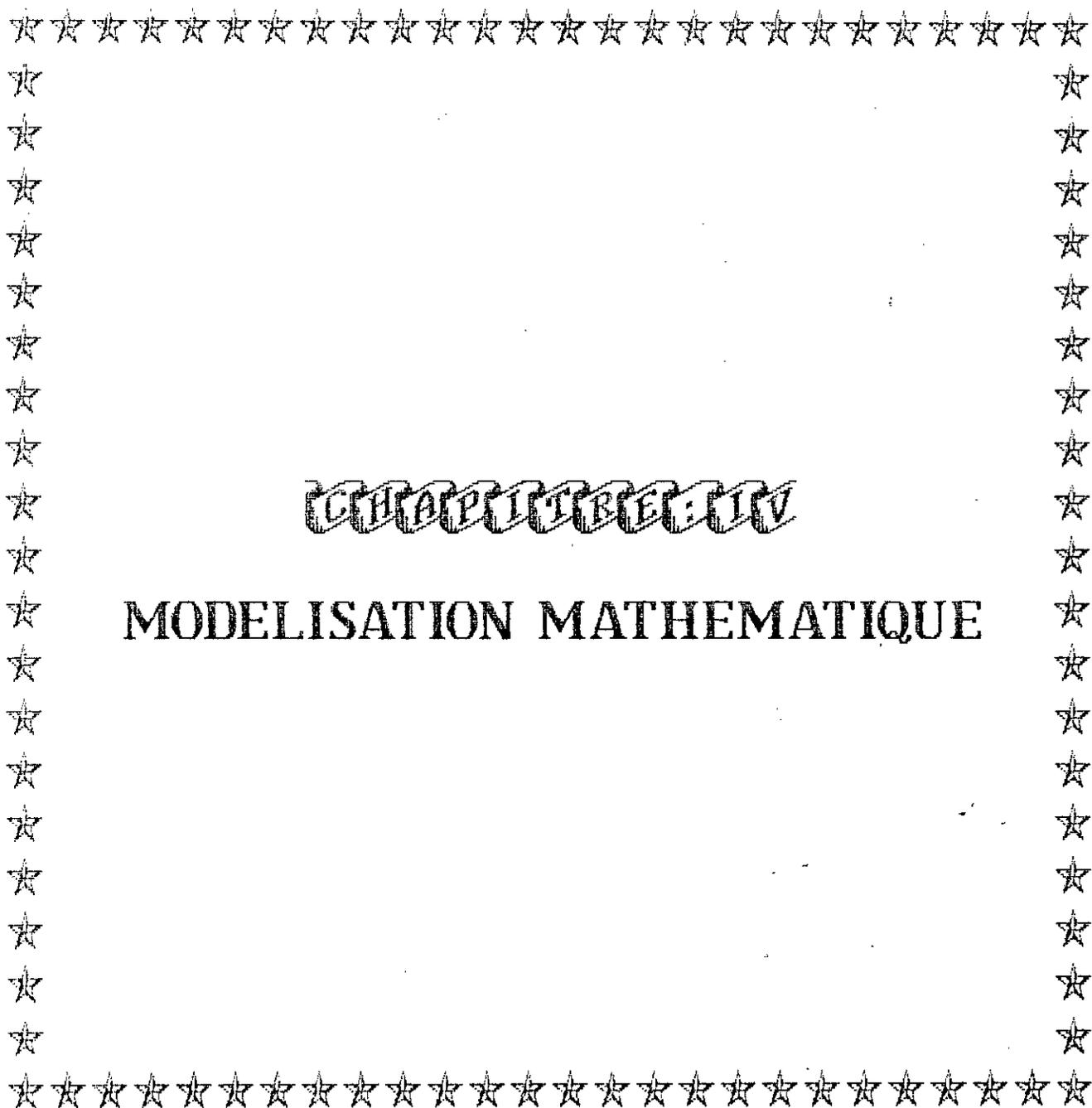
Tableau III.3 :

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU CATALYSEUR  
SUR L'ACTIVITE DE Cu/ZnO DE  
LA SYNTHÈSE DE METHANOL

N°	Composition ( mole % )	aire de B E T (m <sup>2</sup> /g)	Aire de Cuivre (m <sup>2</sup> /g)	Vitesse R <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (g/gcat.hr)
1	20 Cu / 80 Zn	83	41	1.0
2	30 Cu / 70 Zn	65	60	1.9
3	40 Cu / 60 Zn	63	61	1.6
4	50 Cu / 50 Zn	61	45	1.6
5	66 Cu / 34 Zn	43	36	1.3
6	80 Cu / 20 ZnO	31	30	0.7

De point de vue activité, nous pourrions choisir un catalyseur qui se situe entre le catalyseur 2 et le catalyseur 3

(R<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> = 1.6, ... , 1.9 ) , mais l'activité n'est pas suffisante pour caractériser un catalyseur , il faut voir aussi la sélectivité et la stabilité .



# CHAPITRE IV

## MODELISATION MATHEMATIQUE

*Chapitre IV*

**MODELISATION MATHÉMATIQUE**

**1- INTRODUCTION :**

Les réactions représentatives de la synthèse de méthanol sont les suivantes :



Pour décrire le comportement du réacteur de synthèse de méthanol, nous avons établi trois modèles mathématiques :

- 1- modèle tenant compte de la diffusion intra et extra-granulaire ;
- 2- modèle simplifié, en supposant que la réaction d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> atteint l'équilibre;
- 3- modèle utilisant les vitesses globales.

Les modèles 1, 2 utilisent des vitesses intrinsèques .

Il y a possibilité de tenir compte dans chaque modèle de la désactivation du catalyseur en fonction du temps.

**2- HYPOTHESES :**

Les hypothèses communes aux trois modèles sont les suivantes :

- Ecoulement piston;
- modèle monodimensionnel : pas de gradients de température et de concentration dans une section droite du réacteur ;
- processus adiabatique ( pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ).

**3- MODELE 1 :**

Le modèle mathématique du réacteur qui tient compte des gradients de concentration et de température intra- et extra-granulaires est décrit par les équations suivantes : [20, 21]

3.1- Phase gazeuse :

\* Bilan de matière :

$$d F_{tj} / d l = \sum_{k=1}^{NR} R_k (j) * Area \quad (IV-3)$$

avec :  $j = 1, 2, \dots, NC$

$k = 1, 2, \dots, NR$

NC = 7 (nombre de constituents)

NR = 2 (nombre de réactions)

\* Bilan d'énergie :

$$CPM * F_t * dT/dl = R_1 * (-\Delta H_1) * Area + R_2 * (\Delta H_2) * Area \quad (IV-4)$$

3.2- Film gaz-solide : gradients de concentration et de température extra-granulaires .

\* Bilan de matière :

$$KK_j * A_v * RHO_B / RHO_{AP} (C_{js} - C_{jg}) = \sum_{k=1}^{NR} R_k (j) \quad (IV-5)$$

autre écriture de l'équation (IV-5) :

$$K_j * A_v * (Y_{js} - Y_{jg}) = \sum_{k=1}^{NR} R_k (j) \quad (IV-6)$$

\* Bilan thermique :

$$h * A_v * RHO_B / RHO_{AP} (T_s - T_g) = \sum_{k=1}^{NR} (R_k * (-\Delta H_k)) \quad (IV-7)$$

3.3- Phase solide : gradients de concentration et de température intra-granulaires.

\* Bilan de matière :

$$D_{ej}/r^2 * (d(r^2 * dC_j/dr)/dr) * (RHO_B/RHO_{AP}) = -\sum_{k=1}^{NR} R_k (j) \quad (IV-8)$$

\* Bilan d'énergie :

$$k_e / r^2 * (d(r^2 * dT/dr) / dr) * (RHO_B / RHO_{AP}) = \sum_{k=1}^{NR} (R_k * (-\Delta H_k)) \quad (IV-9)$$

La combinaison des deux équations (8) et (9) donne :

$$De_j / k_e * dC_j / dT = - \sum_{k=1}^{NR} R_k(j) / \sum_{k=1}^{NR} (R_k * (-\Delta H_k)); \quad (IV-10)$$

avec les deux conditions aux limites :

$$\text{à } r = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} dC_j / dr = 0 \\ dT / d\bar{r} = 0 \end{array} \right. \quad \text{et } r = D_p / 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} C_j = C_{js} \\ T = T_s \end{array} \right.$$

\* Bilan de quantité de mouvements :

On suppose qu'il n'y a pas un gradient de pression à l'intérieur de la particule solide.

Vu la difficulté que nous avons rencontrée pour résoudre le système d'équations différentielles (IV-10), nous étions obligés de simplifier le modèle. Alors, nous avons supposé :

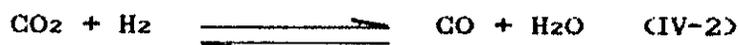
- que le granulé du catalyseur est isotherme;
- et que la réaction (IV-2) atteint l'équilibre.

#### 4- MODELE 2 :

##### 4.1- Hypothèses :

Ce modèle prend en considération, les phénomènes de transferts de matière et chaleur entre la phase gazeuse et la surface du catalyseur, et la diffusion des réactifs et des produits à travers les pores du granulé catalyseur isotherme. [23, 24]

La réaction de conversion de CO<sub>2</sub> en CO :



est une réaction très rapide, elle atteint l'équilibre.

4.2- Description du modèle :

4.2.1- Bilan de matière pour la phase gazeuse :

$$* Ft^{\circ} * dY_{RCH_3OH}/dl = K_{CH_3OH} * Av * Area * \sum^S (Y_{CH_3OH} - Y_{CH_3OH}^{\circ}) \quad (IV-11)$$

$$* Ft^{\circ} * dY_{RCO_2}/dl = K_{CO_2} * Av * Area * \sum^S (Y_{CO_2} - Y_{CO_2}^{\circ}) \quad (IV-12)$$

$$* dFt/dl = 2 * K_{CH_3OH} * Av * Area * \sum^S (Y_{CH_3OH} - Y_{CH_3OH}^{\circ}) \quad (IV-13)$$

Les expressions donnant les  $Y_{Ri}$ ,  $Y_i$ ,  $Y_i^{\circ}$  :

En effectuant des bilans de matière sur le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, nous obtenons respectivement les équations suivantes

$$Y_{RCH_3OH} + Y_{RCO} + Y_{RCO_2} = Y_{R^{\circ}CH_3OH} + Y_{R^{\circ}CO} + Y_{R^{\circ}CO_2} \quad (IV-14)$$

$$Y_{RCO} + 2 * Y_{RCO_2} + Y_{RCH_3OH} + Y_{RH_2O} = Y_{R^{\circ}CO} + 2 * Y_{R^{\circ}CO_2} + Y_{R^{\circ}CH_3OH} + Y_{R^{\circ}H_2O} \quad (IV-15)$$

$$Y_{RH_2} + 2 * Y_{RCH_3OH} + Y_{RH_2O} = Y_{R^{\circ}H_2} + 2 * Y_{R^{\circ}CH_3OH} + Y_{R^{\circ}H_2O} \quad (IV-16)$$

$$Y_{CH_3OH} + Y_{CO} + Y_{CO_2} = Y^{\circ}CH_3OH + Y^{\circ}CO + Y^{\circ}CO_2 \quad (IV-17)$$

$$Y_{CO} + 2 * Y_{CO_2} + Y_{CH_3OH} + Y_{H_2O} = Y^{\circ}CO + 2 * Y^{\circ}CO_2 + Y^{\circ}CH_3OH + Y^{\circ}H_2O \quad (IV-18)$$

$$Y_{H_2} + 2 * Y_{CH_3OH} + Y_{H_2O} = Y^{\circ}H_2 + 2 * Y^{\circ}CH_3OH + Y^{\circ}H_2O \quad (IV-19)$$

avec les conditions initiales suivantes :

$$\text{à } l = 0 \text{ (v = 0) } Y_{Ri} = Y_{R^{\circ}i}$$

$$T = T^{\circ} \quad i = 1, 2, \dots, NC$$

Cette méthode permet d'éviter d'avoir à résoudre plusieurs équations différentielles simultanément.

4.2.2- Bilan d'énergie de la phase gazeuse :

Les équations qui décrivent l'évolution de la température de système le long du lit catalytique adiabatique sont les suivantes :

$$- Ft * CPM * dT/dl - CPM * T * dFt/dl =$$

$$Area * Av * K_{CH_3OH} * (Y_{CH_3OH} - Y_{CH_3OH}^S) * (-\Delta H_1) +$$

$$Area * Av * K_{CO_2} * (Y_{CO_2} - Y_{CO_2}^S) * (-\Delta H_2) \quad (IV-20)$$

4.2.3- Bilan thermique de la phase gazeuse :

$$h * (T^S - T) = (-\Delta H_1) * K_{CH_3OH} * (Y_{CH_3OH}^S - Y_{CH_3OH}) +$$

$$(\Delta H_2) * K_{CO_2} * (Y_{CO_2}^S - Y_{CO_2}) \quad (IV-21)$$

4.2.3- Méthodes de détermination du coefficient d'efficacité :

A. Cappelli et ses collaborateurs proposent une méthode qui permet l'évaluation du coefficient d'efficacité  $\eta_a$  en écrivant les équations de conservation pour la phase solide. [23]

L'équation différentielle qui représente la diffusion de méthanol dans les pores du catalyseur est. :

$$Ct * D_e * CH_3OH * 1/r^2 * d(r^2 * dY_{CH_3OH}/dr)/dr = R(Y_{CH_3OH}) \quad (IV-22)$$

avec les deux conditions aux limites suivantes :

$$r = 0 ; dY_{CH_3OH} / dr = 0 \quad (IV-23)$$

$$r = D_p / 2 ; Y_{CH_3OH} = Y_{CH_3OH}^S \quad (IV-24)$$

La résolution de cette équation différentielle , nous a permis d'obtenir l'équation suivante :

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n+1}(r) = y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{(n)}(0) + \frac{1}{C_t * De_{\text{CH}_3\text{OH}}} \int_0^r dy/y^2 \int_0^y y'^2 * R(Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^n) dy' \quad (\text{IV-25})$$

Pour avoir une bonne convergence du profil  $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^n(r)$ , nous effectuerons une normalisation en introduisant l'équation suivante

$$(\text{IV-26}) \quad \frac{Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n+1}(r)}{Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n+1}(D_p/2)} = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{(n)}(0) + \frac{1}{C_t * De_{\text{CH}_3\text{OH}}} \int_0^r dy/y^2 \int_0^y y'^2 * R(Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^n) dy'}{y_{\text{CH}_3\text{OH}}^{(n)}(0) + \frac{1}{C_t * De_{\text{CH}_3\text{OH}}} \int_0^{D_p/2} dy/y^2 \int_0^y y'^2 * R(Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^n) dy'}$$

avec :

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^1(r) = Y_{\text{CH}_3\text{OH}}^s \quad (\text{IV-27})$$

Quand le critère de convergence est vérifié,  $\text{Eta}$  est donné par la relation suivante :

$$\text{Eta} = \frac{4\pi * \int_0^{D_p/2} r^2 * R_1(Y_{\text{CH}_3\text{OH}}) * dr}{4/3 * \pi * (D_p/2)^3 * R_1(Y_{\text{CH}_3\text{OH}})} \quad (\text{IV-28})$$

Cette méthode demande beaucoup de temps pour calculer le coefficient d'efficacité, c'est la raison pour laquelle on va recalculer le  $\text{Eta}$  en utilisant une équation polynomiale donnant  $\text{Eta}$  en fonction du module de Thiele.

Pour cela, nous allons supposer que la réaction de formation de méthanol est une réaction pseudo-premier ordre. [18]

\* L'expression de la diffusivité de Knudsen de méthanol :

$$DIFK_{\text{CH}_3\text{OH}} = 9700 * (D_p/2) * (T / PM_{\text{CH}_3\text{OH}})^{0.5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{IV-29})$$

\* L'expression de la diffusivité de méthanol dans les pores :

$$DIFP_{CH_3OH} = \frac{1}{\frac{1}{D_{CH_3OH\_m}} + \frac{1}{DIFK_{CH_3OH}}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (IV-30)$$

La diffusivité de méthanol dans le mélange  $D_{CH_3OH\_m}$  est donnée dans l'annexe D .

\* L'expression de la diffusivité effective de méthanol :

$$D_{e-CH_3OH} = E / \tau \cdot DIFP_{CH_3OH} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (IV-31)$$

\* L'expression du module de Thiele (TH) :

$$TH = (D_p/2) \cdot (CK / D_{e-CH_3OH} \cdot (1-TETA))^{0.5}$$

où :

$$CK = R_1 / C_{co} \quad (IV-32)$$

CK : constante de vitesse de la réaction pseudo-premier ordre .

$$C_{co} = P_T/R \cdot T \cdot Y_{co} \quad (IV-33)$$

\* L'expression du coefficient d'efficacité Eta :

$$Eta = 1.06 - 0.738 \cdot TH - 0.831 \cdot (TH)^2 + 2.0 \cdot (TH)^3 - 1.38 \cdot (TH)^4 + 0.323 \cdot (TH)^5 \quad (IV-35)$$

En utilisant le programme informatique établi, cette méthode nous a permis d'obtenir pour une température  $T = 518 \text{ K}$  et une pression  $P_T = 52 \text{ atm}$ , le résultat suivant :

$$Eta = 0.6663$$

#### 4.3- La cinétique :

Les expressions de vitesses, constantes d'équilibre des différentes cinétiques utilisées sont représentées dans le tableau (IV-1). [26, 27,28,29,30]

Tableau IV.1 :

LES ÉQUATIONS CINÉTIQUES DU MODÈLE 2

V.E. LEONOV et ses collaborateurs	
constante d'équilibre de la réaction (IV-1)	$\log_{10} CK_1 = 3921/T - 7.971 * \log_{10} T + 0.002499 * T$ $- 2.953 * 10^{-7} * T^2 + 10.20$
Vitesse de la réaction (IV-1)	$R_1 = kv * (P_{CO}^s)^{0.5} * P_{H_2}^s / (P_{CH_3OH}^s)^{0.66}$ $- (P_{CH_3OH}^s)^{0.34} / ((P_{CO}^s)^{0.5} * P_{H_2}^s * CK_1) \text{ (atm/s)}$
	$kv = 7.7 * 10^8 * \exp(-E/R * T); E = 22700 \text{ cal/mole}$
M. KUCZYNSKI et ses collaborateurs	
constante d'équilibre de la réaction (IV-1)	$\ln CK_1 = - 28.9762 + 11815/T$
Vitesse de la réaction (IV-1)	$R_1 = R_{CO} = \frac{18.01 * \exp(-9032/T) * (F_{CO} * F_{H_2}^2 - F_{CH_3OH}/CK_1)}{(1 + 2.97 * 10^{-4} * \exp(3539/T) * F_{CO} + 2.59 * 10^{-4} * F_{CO} * F_{H_2}^2)}$ <p>(mole CO / Kg cat.s)</p>

SEYFERT AND LUFT		
constante d'équilibre de la réaction (IV-1)		$\ln K_1 = - 28.9762 + 11815 / T$
Vitesse de la réaction (1)	$R_1 = \frac{F_{CO} * F_{H_2}^2 - F_{CH_3OH}}{(A_1 + A_2 * F_{CO} + A_3 * F_{H_2} + A_4 * F_{CH_3OH} + A_5 * F_{CO} * F_{H_2} + F_{H_2} + A_6 * F_{CO_2})^2}$ (K mole / kg cat. .hr)	
paramètres	Facteurs $A K_i$	Energie $E_i$ (Kj/mole)
$A_1$	$1.66 * 10^{-1}$	- 33.2
$A_2$	$2.16 * 10^{-14}$	- 148.0
$A_3$	$2.10 * 10^{-5}$	- 51.4
$A_4$	$1.25 * 10^{+5}$	+ 45.3
$A_5$	$1.82 * 10^{+9}$	+ 98.0
$A_6$	$1.83 * 10^{-5}$	- 60.4
constante d'équilibre de la réaction (IV-21)		
$\log_{10} K_2 = -2171.1/T + 0.259 * \log_{10} T - 0.681 * 10^{-3} * T + 0.115 * 10^{-6} * T^2 + 1.827$		
$A_i = A K_i * \text{EXP}(-E_i/R*T) \quad i= 1, 2, \dots 6$		

Un autre modèle qui décrit l'évolution du système le long du lit catalytique selon une cinétique introduisant des vitesses intrinsèques, a été établi par V. V. Kafarov et ses collaborateurs [22]. Ils ont réalisé leurs expériences sur une unité pilote, en utilisant un catalyseur dont les dimensions sont ( $D_p = 6.12 \text{ mm}$ ) presque les mêmes que le catalyseur industriel utilisé dans l'unité méthanol d'Arzew.

Les équations cinétiques proposées sont représentées dans le tableau IV.2.

Kafarov a tenu compte dans le modèle de la limitation diffusionnelle des vitesses de réaction par l'intermédiaire d'un

Tableau IV.2 :

LES EQUATIONS CINÉTIQUES  
DESCRIVANT LE MODÈLE DE KAFAROV

Constantes d'équilibre d'adsorption des constituants i
$\ln K_{H_2O} = 13800/R \cdot T - 1.75 \cdot \ln T - 2.3$ $\ln K_{CO_2} = 14500/R \cdot T - 1.75 \cdot \ln T - 2.3$ $\ln K_{CO} = 0.07067 \cdot 10^3 \cdot 1/T - 0.07307$ $\ln K_{H_2} = 0.01026 \cdot 10^3 \cdot 1/T - 0.00795$ $\ln K_{CH_3OH} = 1.0493 \cdot 10^3 \cdot 1/T - 1.4642$
Constantes d'équilibre des réactions (IV-1) et (IV-2)
$K_1 = (0.0018566 \cdot (T-273)^2 - 1.468887 \cdot (T-273) + 291.7713) \cdot 10^{-5}$ $K_2 = -0.00951 + 1.11548 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
Constantes des vitesses des réactions (IV-1) et (IV-2)
$k_{V1} = 18.77 \cdot (24.133 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.255166 \cdot T + 68.33863)$ $k_{V2} = 726 \cdot 10^6 \cdot \exp(-18690/R \cdot T)$
Les vitesses de réactions (IV-1) et (IV-2) (K.mole/Kgcat.hr)
$R_1 = \frac{F_{H_2}^2 \cdot F_{CO} - F_{CH_3OH}}{k^3 v_1 \cdot (1 + F_{CO} \cdot K_{CO} + F_{H_2} \cdot K_{H_2} + F_{CH_3OH} \cdot K_{CH_3OH})^3} \cdot \text{Eta}$
$R_2 = \frac{-k_{V2} \cdot (F_{CO_2} \cdot F_{H_2} \cdot K_{CO_2} \cdot K_{H_2} - F_{CO} \cdot F_{H_2O} \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2O})}{(1 + F_{CO} \cdot K_{CO} + F_{CO_2} \cdot K_{CO_2} + F_{H_2} \cdot K_{H_2} + F_{H_2O} \cdot K_{H_2O})^2}$

5- MODELE 3 :

5.1- Introduction :

Dans les deux modèles hétérogènes précédents, les équations de

conservation ont été établis séparément pour la phase gaz et pour la phase solide. Ceci nous a d'ailleurs permis de mettre en évidence, la présence de gradients de température et de concentration entre les deux phases.

Dans ce modèle 3, nous allons réduire la complexité du modèle mathématique en introduisant des hypothèses simplificatrices, nous supposons que le modèle du réacteur à lit fixe est un modèle pseudo-homogène. [25]

Les modèles pseudo-homogènes ne tiennent pas compte explicitement de la présence du catalyseur; c'est à dire  $T_g = T_s$  et  $Y_g = Y^s$ .

Ce modèle suppose des gradients de température et de concentration dans une seule direction : direction axiale du réacteur dans laquelle se fait le transport de matière, énergie par l'écoulement de gaz qui est un écoulement piston.

### 5.2- Bilan de matière :

Les équations de continuité qui décrivent l'évolution de la composition du système le long du lit catalytique sont :

$$dF_{t, CH_3OH} / dl = Area * R_1 \quad (IV-42)$$

$$dF_{t, CO_2} / dl = Area * R_2 \quad (IV-43)$$

### 5.3- Bilan d'énergie :

L'équation qui caractérise l'évolution de la température le long du lit catalytique est la suivante :

$$\frac{dT}{dl} = \frac{\sum_{k=1}^{NR} \Delta H_k * R_k}{\sum_{k=1}^{NC} F_{t,i} * C_{pi} / Area} = \frac{Area * (\Delta H_1 * R_1 + \Delta H_2 * R_2)}{F_t * CPM} \quad (IV-44)$$

### 5.4- La cinétique :

Le réacteur de synthèse de méthanol a été simulé à l'aide du modèle décrit précédemment en utilisant les équations cinétiques proposées par K.A. ISLAM.

Les expressions des vitesses, les constantes de vitesse et d'équilibre des deux réactions sont résumées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 :

VITESSE GLOBALES ET CONSTANTES  
CINETIQUES PROPOSEES PAR K A ISLAM

$$R_1 = \frac{P_{CO} * f_{CO} * (P_{H_2} * f_{H_2}^2) - P_{CH_3OH} * f_{CH_3OH} / DK_1}{3600 (A + B * P_{CO} * f_{CO} + C * P_{H_2} * f_{H_2} + D * P_{CH_3OH} * f_{CH_3OH} + E * P_{CO_2} * f_{CO_2})^2}$$

(K mole / Kg cat.s)

$$\log_{10} DK_1 = 3971/T - 7.492 * \log_{10} T + 1.77 * 10^{-3} * T - 3.11 * 10^{-8} * T^2 + 9.218$$

$$- \log_{10} (- 2.045 + 0.005 * T)$$

$$A = 6.63 * 10^{14} * \text{EXP}(-128.3 * 10^3 / R * T)$$

$$B = 2.28 * 10^{-9} * \text{EXP}(39.4 * 10^3 / R * T)$$

$$C = 2.12 * 10^{-6} * \text{EXP}(65.0 * 10^3 / R * T)$$

$$D = 5.00 * \text{EXP}(-3.9 * 10^3 / R * T)$$

$$E = 2.03 * 10^{-11} * \text{EXP}(116.0 * 10^3 / R * T)$$


---


$$R_2 = \frac{7.629 * 10^{-9} * \text{EXP}(12.88 - 1855.56/T) * (Y_{CO} * Y_{H_2O} - Y_{CO_2} * Y_{H_2} / DK_2)}{R * D * B}$$

(K mole / Kg cat.s)

$$DK_2 = \text{EXP}(-4.72 + 4800/T)$$

5.5- Modélisation du réacteur et désactivation du catalyseur :

Les catalyseurs de synthèse de méthanol se désactivent en fonction du temps d'utilisation. Cette désactivation du catalyseur rend encore plus difficile la simulation de réacteurs industriels

des modèles mathématiques établis à partir de données de laboratoire. (obtenus avec un catalyseur neuf)

Pour tenir compte du phénomène de désactivation du catalyseur, les expressions de vitesse ont été modifiées en utilisant les équations empiriques résumées dans le tableau IV.4.

Le meilleur jeu de paramètres de désactivation du catalyseur pour différents lits a été obtenu à l'aide d'une technique d'estimation paramétrique non linéaire. On a trouvé que le catalyseur dans le lit d'entrée se désactive principalement avec le temps de fonctionnement, tandis que les lits suivants se désactivent de moins en moins rapidement.

Les paramètres de désactivation GG et Aci obtenus sont représentatifs d'un fonctionnement normal du réacteur (sans incidents techniques).

Tableau IV.4 :

LES EXPRESSIONS DE VITESSES DE REACTIONS  
MODIFIEES ET LES VALEURS DES PARAMETRES DE DESACTIVATION

$R_{jm} = R_j * (GG + (1 - GG) * EXP (-Ack*t))$	
GG = 0.11	
AC1 = 0.50	; AC3 = 0.30
AC2 = 0.43	; AC4 = 0.07

LA NOMENCLATURE

A, AB, AC, AD: Constantes utiles pour le calcul de la capacité calorifique

ACK : Paramètres de désactivation du catalyseur pour le k<sup>ième</sup> lit

AE, AF : constantes utiles pour le calcul de la conductivité thermique

Area : Aire de la section droite du réacteur, m<sup>2</sup>

- $A_v$  : Surface externe de la particule solide par unité de volume ,  $m^2/m^3$   
 $C$  : Concentration ,  $Kmole/m^3$   
 $CK_i$  : Constante d'équilibre d'adsorption du constituant  $i$  ( $i=CO, H_2, \dots$ )  
 $CK_j$  : constante d'équilibre de la réaction  $j$ .  
 $C_p$  : Capacité calorifique ,  $Kcal / Kmole. ^\circ k$   
 $CPM$  : Capacité calorifique du mélange  
 $CPMM$  : Capacité calorifique modifiée  
 $D$  : Diamètre du lit catalytique ,  $m$   
 $d$  : Diamètre de la particule solide ,  $mm$   
 $De-i$  : Diffusivité effective du constituant  $i$  ,  $m^2 / hr$   
 $DELHG$  : enthalpie standart de formation ,  $Kcal / Kmole$   
 $Dim$  : Diffusivité du constituant  $i$  dans le mélange ,  $m^2 / hr$   
 $D_p$  : diamètre équivalent de la particule solide,  $mm$   
 $E$  : Fraction du vide du lit catalytique .  
 $Eta$  : coefficient d'efficacité  
 $Eta_1, Eta_2$  : Constantes empiriques .  
 $F$  : Fugacité ,  $atm.$   
 $f$  : Coefficient de fugacité  
 $FF$  : température de Redlich - Kwong ,  $^\circ K$   
 $F_t$  : débit d'écoulement de la charge  $Kmole / hr$   
 $G$  : débit de la charge par unité de surface ;  $Kmole. / m^2.hr$   
 $GG$  : paramètre de désactivation du catalyseur .  
 $H$  : hauteur de la particule solide ,  $mm$   
 $JD, JH$  : nombres adimensionnels  
 $K$  : coefficient de transfert de matière ,  $Kmole / m^2.hr$   
 $k$  : conductivité thermique ,  $Kcal / m.hr.^\circ c$   
 $ke$  : Conductivité effective dans la particule solide  
 $KK$  : Coefficient de transfert de matière individuel  $m / hr$   
 $kv$  : constante de vitesse  
 $l$  : hauteur du lit ,  $m$   
 $M_w$  : masse moléculaire du mélange,  $Kg/Kmole$

$\mu$  : viscosité , Kg / m.hr  
P : pression , atm  
 $P_{Mi}$  : poids moléculaire du constituant i, Kg / kmole  
 $Pr$  : nombre de Prandtl  
R : constante des gaz  
r : distance entre le centre et un point quelconque dans la particule solide sphérique , m  
 $Re$  : nombre de reynolds  
 $RHOB$  : masse volumique du lit catalytique , Kg / m<sup>3</sup>  
 $RHOG$  : masse volumique du gaz , Kg / m<sup>3</sup>  
 $RHOAP$  : masse volumique apparente du catalyseur , Kg / m<sup>3</sup>  
 $R_j$  : vitesse de la réaction j , Kmole / m<sup>3</sup> cat.hr  
 $R_{jm}$  : vitesse de la réaction j modifiée , Kmole / m<sup>3</sup> cat.hr  
 $Sp.gr$  : densité de chaque constituant  
 $sc$  : nombre de schmidt  
T : température , °K  
t : temps, AMS  
Tau : tortuosité  
TETA : fraction du vide de la particule solide  
 $T_b$  : point d'ébullition normal , °K  
TFP : point de congélation normal, °k  
TDEN : température à laquelle la densité  $Sp.gr$  est déterminée , °K  
TH : module de THIELE  
T1 : température du gaz à l'entrée du lit , °K  
T2 : température du gaz à la sortie du lit , °K  
V : volume , cm<sup>2</sup> / g.mole  
 $V_o$  : vitesse superficielle , m / s  
Vis b , Visto : constantes utiles pour la détermination de la viscosité.  
w : facteur accentrique.  
Y : fraction molaire.  
y : variable d'intégration.  
 $Y_r$  : rapport molaire

Z : facteur de compressibilité

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

Indices :

c : paramètres critiques

e : propriétés effectives

g : gaz

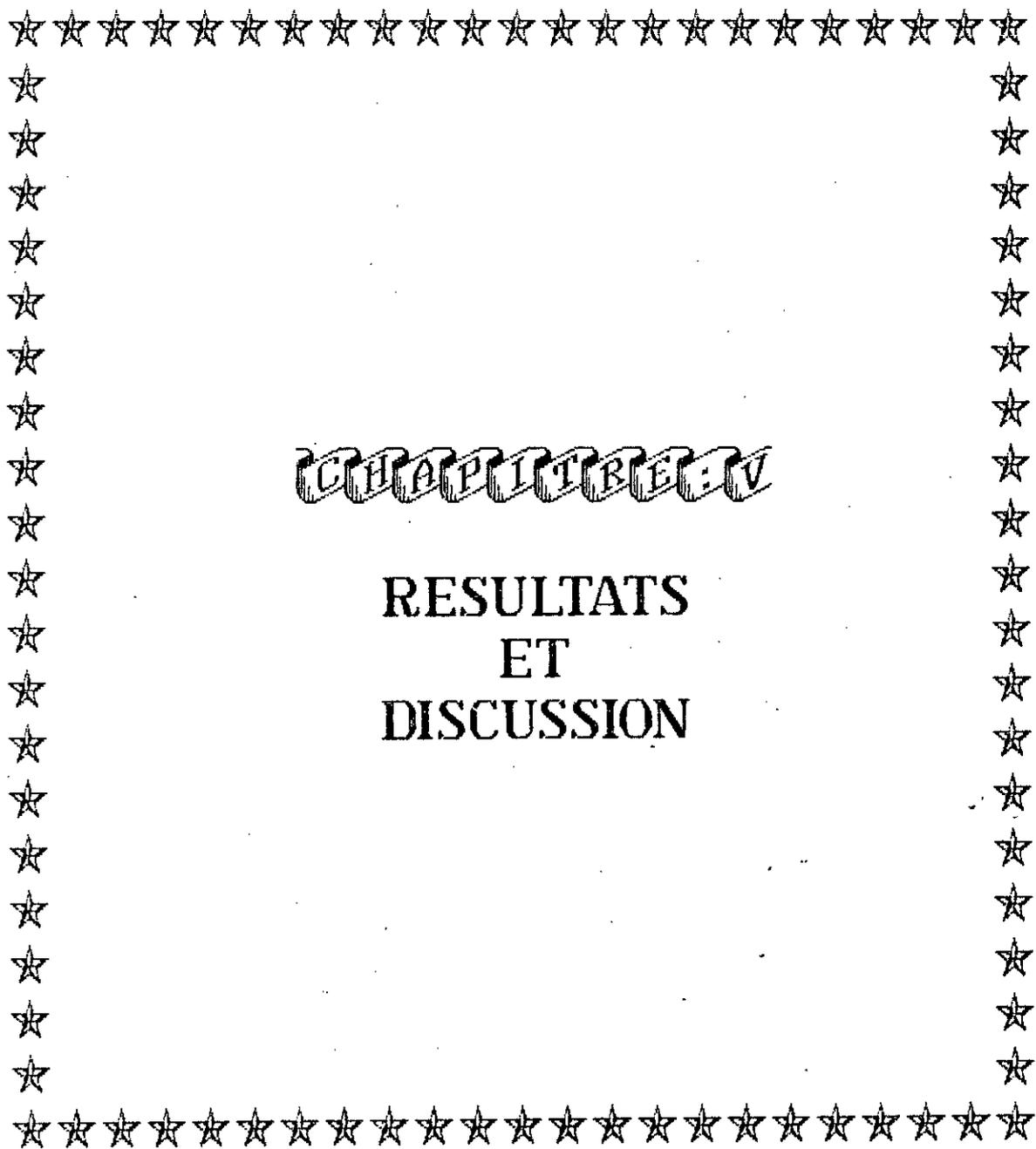
i, j, k : indices pour les constituants, réactions et lits catalytiques.

m : conditions ou paramètres ou propriétés moyens.

o : conditions ou paramètres initiaux

s : conditions ou paramètres ou propriétés à la surface de la particule solide

T : paramètres totales



CHAPITRE V

RESULTATS  
ET  
DISCUSSION

Nous allons dans un premier temps comparer les résultats obtenus par la simulation avec ceux relevés sur l'unité industrielle dans le cas de marche garanti par le constructeur ( cas design ) et dans le cas de marche d'étude (données relevées le 28 mars 1992). Cette comparaison nous permettra de choisir parmi les équations de vitesse de formation de méthanol ( Luft, Leonov, Kuczynski et Kafarov ) celle qui donne des résultats en meilleur accord avec les données industrielles. Nous vérifierons dans un second temps si les modèles utilisés sont adéquats ; c'est à dire, voire s'ils décrivent correctement le comportement du réacteur de synthèse de méthanol. Ensuite, nous présenterons les résultats de la simulation obtenus en utilisant des charges entrée réacteur de concentrations de plus en plus élevées en dioxyde de carbone. Enfin, nous terminerons par des suggestions et recommandations qui permettent une meilleure exploitation de ce réacteur.

En analysant les différents tableaux (V.1, V.2 et V.3) et figures ( V.1, V.2 et V.3 ) résumant les résultats de la simulation, nous pouvons tout d'abord relever les deux remarques suivantes:

\* la première remarque qui peut être faite, quelque soit les cinétiques et les modèles utilisés, est que les écarts entre les résultats obtenus par la simulation avec ceux du design et ceux

du cas d'étude sont plus faibles pour les premiers que pour les seconds. Ceux ci sont dûs au fait que les données relevées sur l'unité industrielle sont obtenues a partir d'analyses de routine qui ne sont généralement pas très précises, alors que les données design sont garanties par le constructeur et sont réalisées lors d'un " Test Run " .

\* la deuxième remarque qui peut être faite, quelque soit le modèle, est que la plus grande quantité de méthanol est produite au niveau du premier lit , par contre la quantité de méthanol formée dans le deuxième, troisième et quatrième lit est faible. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la vitesse de formation de méthanol est grande au niveau du premier lit et elle devient de plus en plus faible dans le deuxième, troisième et quatrième lit. Dans le cas de ces trois derniers lits la réaction de formation de méthanol est retardée par diminution de la concentration des réactifs et l'augmentation de celle des produits.

( voir fig V. 4 et annexe E ).

### V-1 : Cas du modèle hétérogène

---

La simulation du réacteur a été faite en utilisant chacune des expressions cinétiques disponibles dans les deux cas de marche : le cas design et le cas actuel. La comparaison des résultats de la simulation avec ceux relevés dans l'unité méthanol montre que c'est l'expression cinétique proposée par Luft et Seyfert qui donne les résultats les plus proches des données industrielles telles que : les températures sorties lits, le pourcentage et la production de méthanol, et la conversion. ( voir tableaux V.1 , V.2 , V.3 , et Figures V.2, V.5, V.6 ).

L'analyse des résultats obtenus avec cette cinétique nous permet d'affirmer que le modèle hétérogène décrit convenablement le comportement du réacteur dans les conditions de marche du design mais moins bien dans les conditions de marche actuel ( moins de 3 pourcent d'erreur relative dans le cas design et 19 pourcent dans le cas actuel sur la base de la production en méthanol ).

Nous pouvons expliquer ceci par l'hypothèse faite sur la réaction de transformation du CO<sub>2</sub> en CO en présence d'hydrogène (shift).

En observant les profils de température dans le réacteur en fonction de la longueur du lit pour le cas design (Fig. V.7 ), nous constatons que le profil de température du premier lit passe par un minimum dans les premiers centimètres du réacteur avant de reprendre l'allure ascendante prévue .

Etant donné que les deux réactions considérées sont des réactions parallèles, la réaction la plus rapide (réaction de CO<sub>2</sub> avec l'hydrogène) se passe dans les premières couches du lit de catalyseur. Cette réaction étant endothermique, c'est ce qui explique la baisse de la température dans les 05 premiers centimètres du lit. Si cette baisse de température a été minime et s'est déroulée sur une faible longueur du lit, elle est due au fait que la composition entrée premier lit pour le cas design n'est pas très éloignée de la composition d'équilibre de la réaction de l'hydrogène avec le dioxyde de carbone.

Ceci a fait que son incidence sur les résultats de la simulation a été négligeable dans le cas design, justifiant ainsi les bons résultats obtenus.

Par contre, l'effet de l'hypothèse faite sur la réaction de l'hydrogène avec le CO<sub>2</sub> est très significatif pour le cas de marche actuel puisque la composition entrée lit est assez éloignée de la composition d'équilibre. Nous pouvons noter cet effet en étudiant les profils de température représentées aux figures ( V.6, V.7 et V.8 ). Nous constatons que la baisse de température dans les premières couches du catalyseur est assez appréciable (de l'ordre de 5 degrés C) entraînant une baisse du profil de température du

premier lit et des lits suivants . Ceci se traduit par une faible production (conversion) de méthanol (Fig.V.9) expliquant ainsi les écarts obtenus pour le cas actuel.

En ce qui concerne les transferts extra et intragranulaire , nous allons les mettre en évidence à l'aide des figures suivantes:

\* la figure V.10 montre l'évolution des températures de la phase homogène et la surface du catalyseur en fonction de la longueur du lit . Nous constatons tout d'abord que les températures augmentent avec la longueur du lit ce qui prouve que les réactions sont globalement exothermiques . Nous notons aussi que la température à la surface du catalyseur est supérieure à la température de la phase homogène du fait que les réactions se déroulent à la surface du catalyseur . Le gradient de température ne dépasse pas 1 °C à cause des faibles niveaux de transformations et des coefficients de transfert élevés .

\* la figure V.11 montre l'évolution du facteur d'efficacité du catalyseur en fonction de la longueur du lit . Ce coefficient permet d'apprécier le transfert intragranulaire et quantifier le ralentissement de la réaction par la diffusion. Nous remarquons que le coefficient d'efficacité baisse légèrement du fait que la température augmente et que la concentration des produits augmente.

Le palier ou la légère augmentation du coefficient d'efficacité dans les premiers centimètres du réacteur peut être expliqué par la diminution de la température et la formation du monoxyde de carbone dans cette section.

#### V-2 : Cas du modèle pseudo-homogène

---

Les résultats de la simulation du réacteur obtenus avec le modèle pseudo-homogène sont résumés dans les tableaux V.1 et V.2. Nous remarquons que pour le cas actuel les résultats du modèle pseudo-homogène sont meilleurs que ceux du modèle hétérogène parce que la réaction de shift n'est pas considérée en équilibre rapide comme dans le modèle précédent.

Ceci confirme les différentes remarques faites au paravant concernant cette réaction. L'augmentation des températures en passant du premier lit au quatrième lit est due à l'introduction de la désactivation du catalyseur en fonction du temps dans le modèle pseudo-homogène ( figures V.12 et V.13 ). Nous pouvons conclure, sur la base de production en méthanol, que le modèle pseudo-homogène représente le cas design et le cas actuel à respectivement 7 pourcent et 14.6 pourcent près d'erreur relative.

V-3 : EFFET DE LA TENEUR EN DIOXYDE DE CARBONE

---

Les résultats de la simulation obtenus en utilisant des charges a l'entrée du réacteur de concentrations de plus en plus élevées en dioxyde de carbone sont résumés dans le tableau V.4 . Cette simulation a été réalisée pour les conditions suivantes:

- \* rapport  $H_2 / CO = 9.8$
- \* température a l'entrée de chaque lit = 245 °C
- \* débit d'alimentation du réacteur = 14225 Kmoles / hr.  
( charge du 1er lit + débits des 3 quenchs )

Nous constatons que dans ces conditions la production de méthanol baisse avec l'augmentation de la teneur en  $CO_2$ . Cette variation aurait pu être atténuée voire même inversée en augmentant par exemple la température de la charge du 1er lit ou en changeant d'autres paramètres opératoires.

Une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer, pour une charge donnée , les conditions opératoires optimales du réacteur.

TABLEAU V.1  
COMPOSITION DU GAZ ENTREE ET SORTIE  
DU REACTEUR ( FRACTION DE MOLE )

RESULTATS CAS DESIGN							
Consti tuant	Entrée réacteur unité	Sortie réacteur unité	Sortie modèle 2				Sortie modèle 3 Islam
			Leonov	SeyFert	Kuczynski	Kafarov	
CO	0.0754	0.0601	0.0644	0.0608	0.0688	0.0746	0.0647
H <sub>2</sub>	0.7369	0.7153	0.7190	0.7153	0.7226	0.7062	0.7157
CO <sub>2</sub>	0.0602	0.0535	0.0560	0.0556	0.0557	0.0461	0.0540
H <sub>2</sub> O	0.0014	0.0120	0.0082	0.0092	0.077	0.0187	0.0105
CH <sub>3</sub> OH	0.0048	0.0305	0.0262	0.0314	0.0201	0.0270	0.0282
CH <sub>4</sub>	0.0897	0.0951	0.0935	0.0944	0.0924	0.0943	0.0939
N <sub>2</sub>	0.0316	0.0335	0.0329	0.0333	0.0326	0.0332	0.0331

RESULTATS CAS ACTUEL							
Consti tuant	Entrée réacteur unité	Sortie réacteur unité	Sortie modèle 2				Sortie modèle 3 Islam
			Leonov	SeyFert	Kuczynski	Kafarov	
CO	0.0443	0.0296	0.0385	0.0386	0.0398	0.0509	0.0389
H <sub>2</sub>	0.7300	0.7102	0.7095	0.7090	0.7099	0.6984	0.7065
CO <sub>2</sub>	0.0574	0.0459	0.0488	0.0485	0.0484	0.0383	0.0470
H <sub>2</sub> O	0.0010	0.0150	0.0117	0.0120	0.0119	0.0223	0.0138
CH <sub>3</sub> OH	0.0050	0.0294	0.0233	0.0236	0.0220	0.0216	0.0251
CH <sub>4</sub>	0.1257	0.1317	0.1302	0.1303	0.1299	0.1305	0.1307
N <sub>2</sub>	0.0367	0.0382	0.0380	0.0380	0.0379	0.0381	0.0382

TABLEAU V.2  
TEMPERATURES D'ENTREE ET SORTIE DE CHAQUE LIT (°C)

RESULTATS CAS DESIGN							
N° lit	Entrée lit	Sortie lit UNITE	SORTIE LIT - MODELE 2 -				Sortie lit MODELE 3
			LEONOV	SEYFERT	KUCZYNSKI	KAFAROV	
1	245.00	≤270.00	269.93	269.60	252.48	247.89	262.92
2	245.00	≤270.00	263.08	269.67	257.80	262.47	268.04
3	245.00	≤270.00	258.23	264.24	257.24	259.02	270.01
4	245.00	≤270.00	255.71	260.68	256.66	257.22	275.92

RESULTATS CAS DESIGN												
N° lit	Ent lit	Sor lit UNI TE	SORTIE LIT - MODELE 2 -								Sortie lit MODELE 3	
			LEONOV		SEYFERT		KUCZYNSKI		KAFAROV		ISLAM	
			Ent	Sort	Ent	Sort	Ent	Sort	Ent	Sort	Ent	Sort
1	236	270	236	249.39	236	243.46	236.00	240.71	236.00	227.73	236.0	242.95
2	243	264	243	257.54	243	258.95	240.71	252.82	227.72	238.26	242.95	261.14
3	241	262	241	251.67	241	253.97	241.00	253.33	238.25	249.64	241.00	261.76
4	246	261	246	255.06	246	257.66	246.00	259.39	246.00	254.79	246.00	270.85

TABLEAU V.3

	RESULTATS CAS DESIGN					
	UNITE	MODELE 2				MODELE 3
		LEONOV	SEYFERT	KUCZYNSKI	KAFAROV	ISLAM
Quantité de Quench (K mole/hr)	4267.50	3715.69	4351.90	2350.09	2420.40	4235.80
Débit entrée 1er lit (K mole /hr)	9957.50	10509.50	9873.30	11875.0	11804.70	9990.00
Charge totale (K mole/ hr)	14225.0	14225.19	14225.20	14225.09	14225.10	14225.80
Conversion (%)	23.56	18.16	23.16	21.96	5.47	17.74
Production de méthanol (Tonne/J )	320.09	274.93	326.07	213.21	280.29	294.57

	RESULTATS CAS ACTUEL					
	UNITE	MODELE 2				MODELE 3
		LEONOV	SEYFERT	KUCZYNSKI	KAFAROV	ISLAM
Quantité de Quench (Kmole/hr)	4318.53	2012.01	1854.03	1387.89	274.85	2432.89
Débit entrée 1er lit (K mole /hr)	9260.37	11566.50	11724.00	12190.00	13303.5	11145.241
Charge totale (K mole/ hr)	13578.9	13578.513	13578.03	13577.89	13578.347	13578.131
Conversion (%)	34.85	16.15	15.980	13.06	-	15.62
Production de méthanol (Tonne/J )	298.94	234.06	236.950	221.97	216.62	251.89

TABLEAU V.4 : EFFET DE LA TENEUR EN CO2 SUR LA PRODUCTION DE METHANOL.

Conditions de Simulation:								
Rapport H <sub>2</sub> / CO = 9.8								
Charge totale = 14225 Kmoles/Hr								
Températures entrée chaque lit = 245 °C.								
POURCENT CO <sub>2</sub> DANS ALIMENTATION	2.07	2.89	3.59	5.07	5.35	6.02	8.73	12.96
POURCENT MeOH SORTIE REACTEUR	2.91	2.90	2.89	2.85	2.83	2.82	2.71	2.48

Fig. V.1  
PROFILS DE CONCENTRATION  
CINETIQUE DE SEYFERT ET LUFT

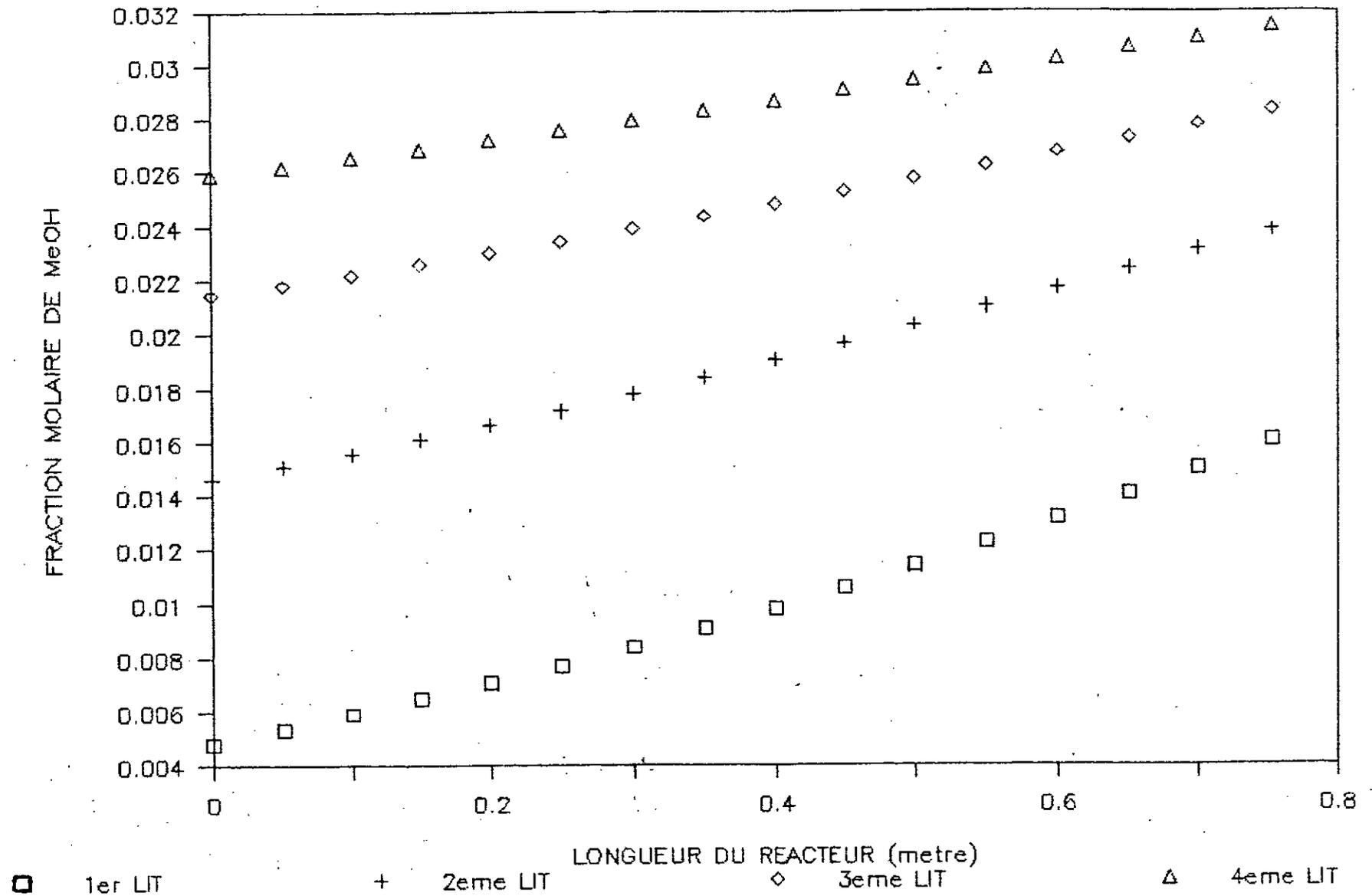
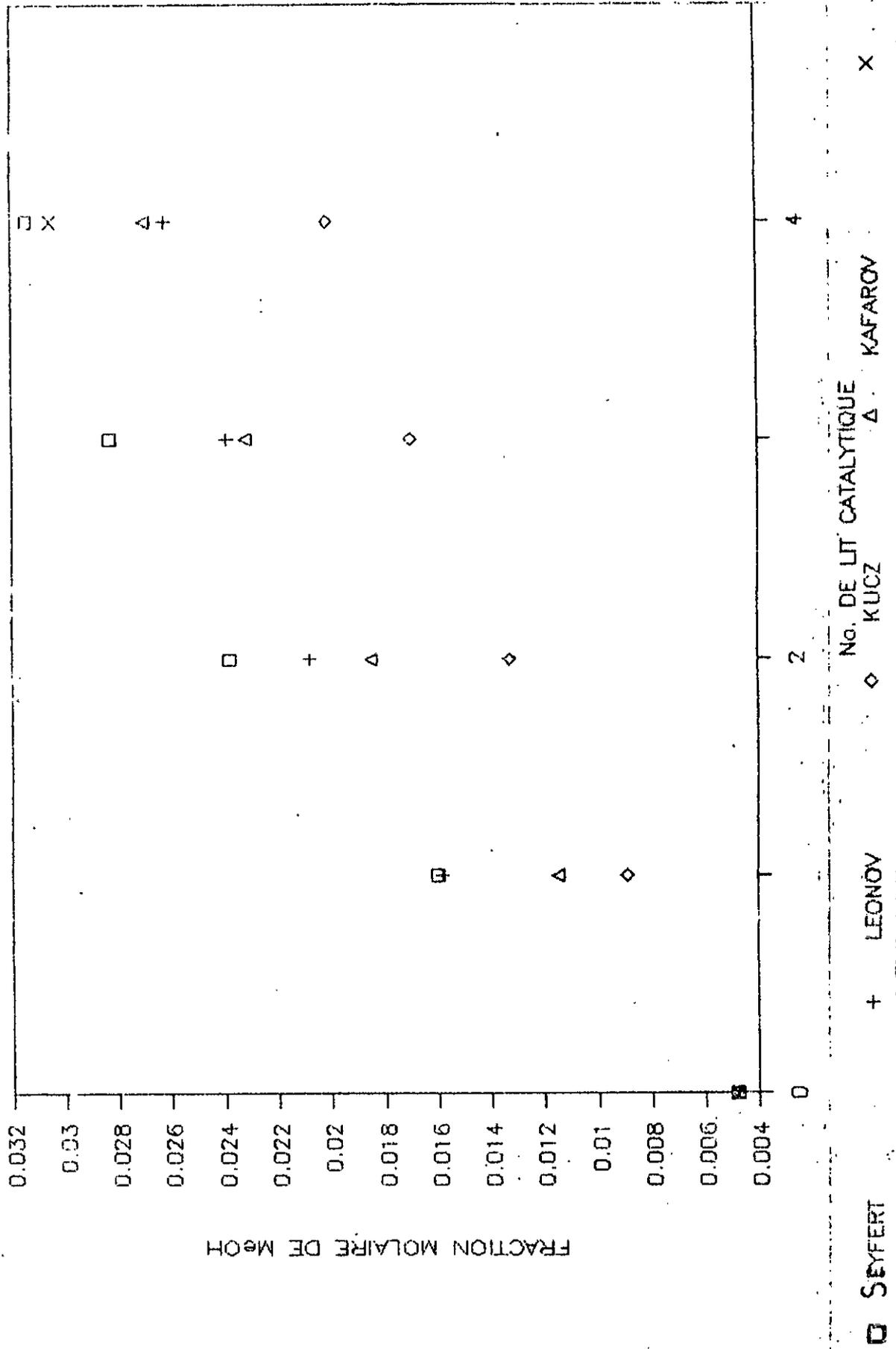


Fig. V.2

PROFILS DE CONCENTRATION

MODELE HETEROGENE



□ SEYFERT

+ LEONOV

◇ KUCZ

△ KAFAROV

x

Fig . V.3  
PROFIL DE CONCENTRATION  
MODELE PSEUDO-HOMOGENE

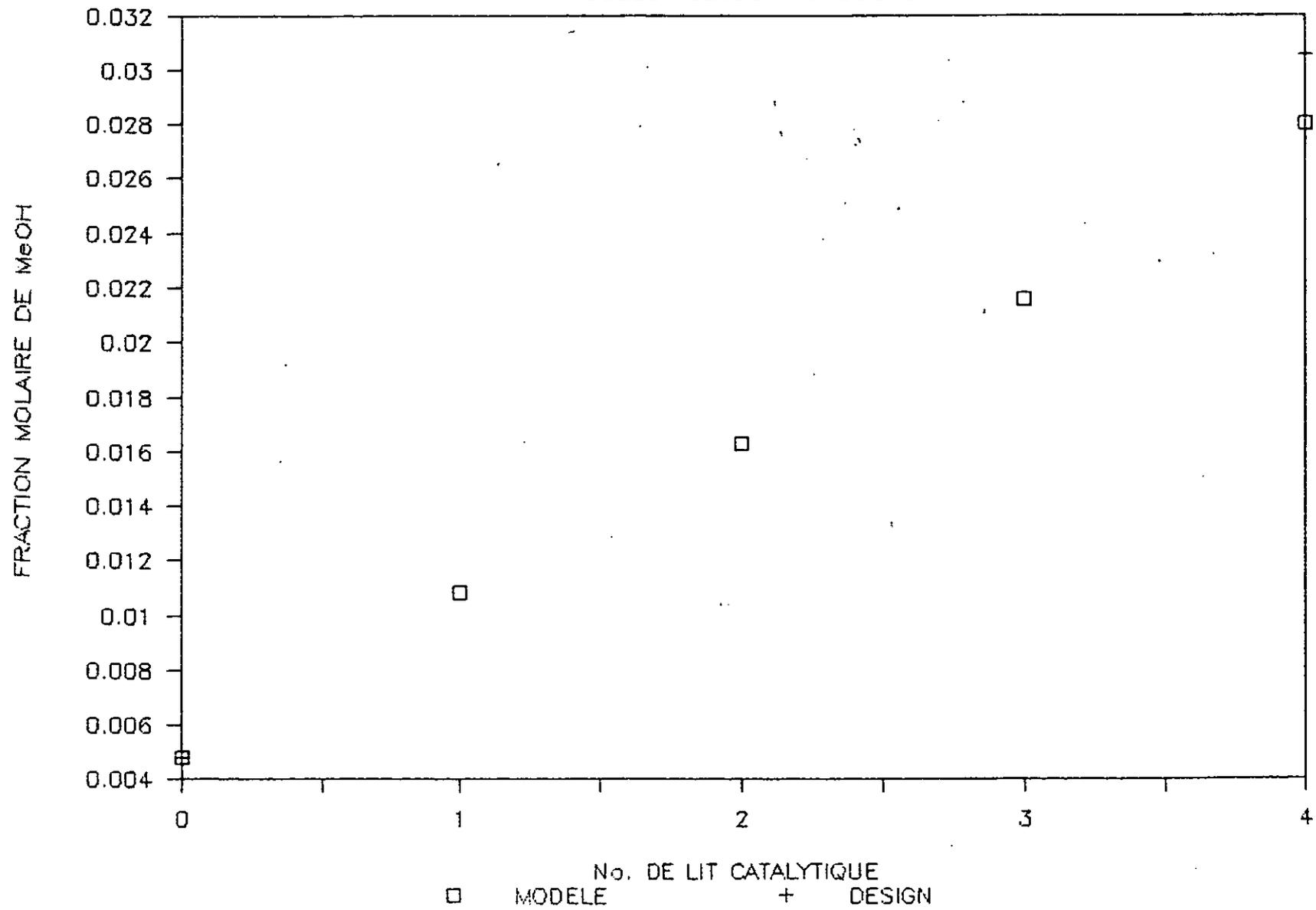


Fig . V.4  
PROFIL DE TEMPERATURE  
MODELE PSEUDO-HOMOGENE

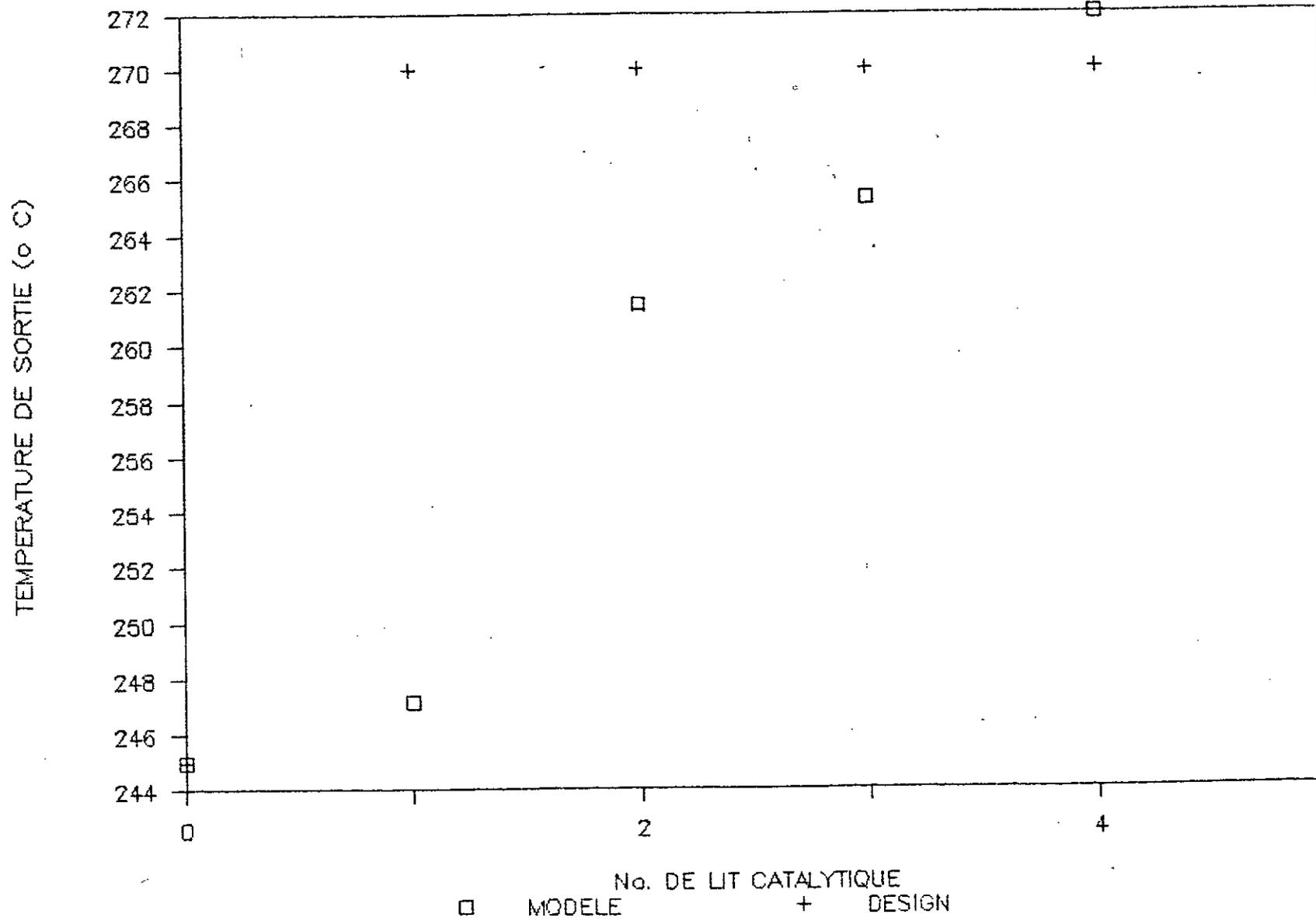
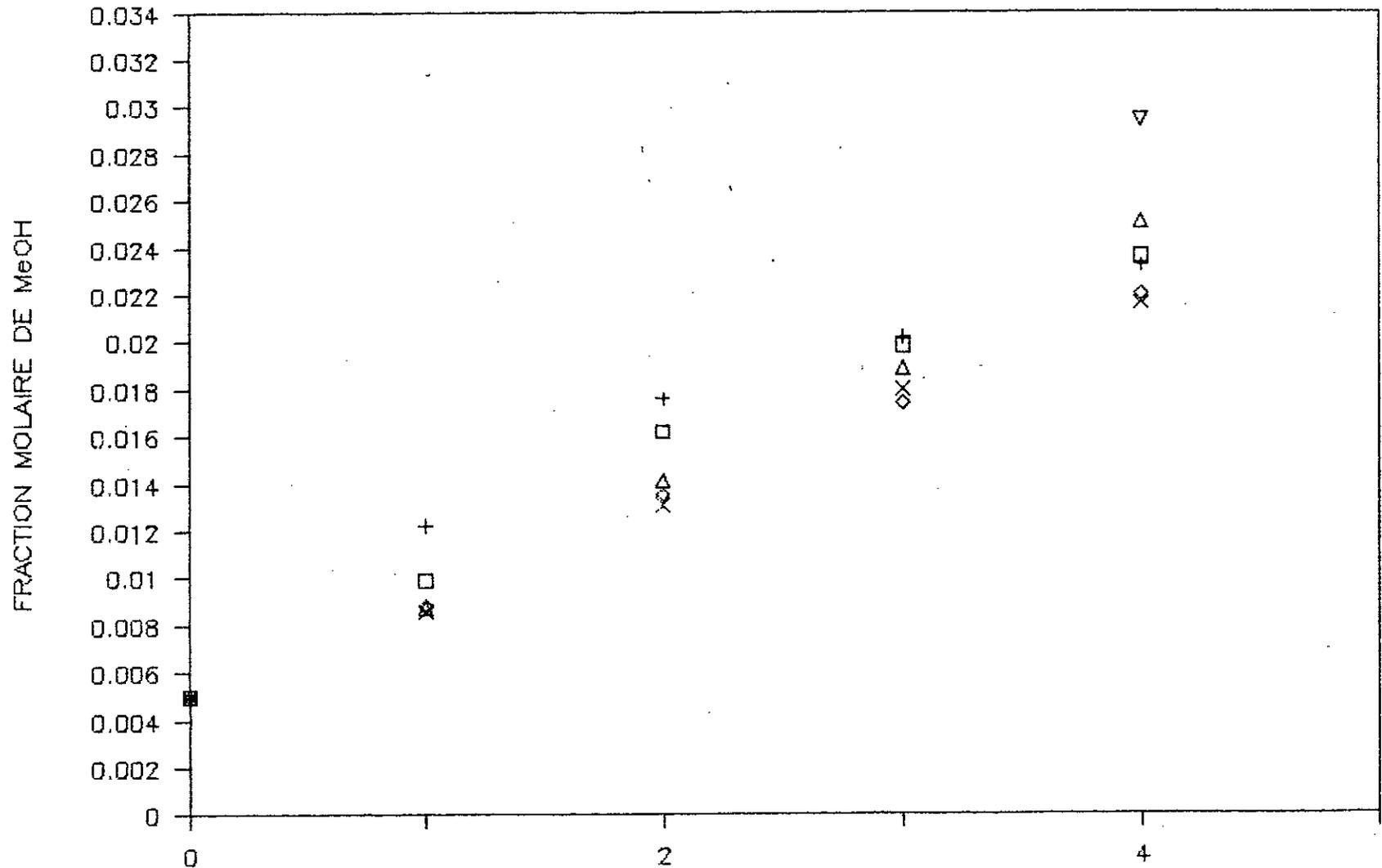


Fig . V.5

# PROFILS DE CONCENTRATION

HETEROGENE / HOMOGENE / ACTUEL



□ SEYFERT :

+ LEONOV

◇ KUCZ

No. DE LIT CATALYTIQUE

△ ISL

x KAF

▽Act

Fig . V.6

# PROFILS DE TEMPERATURES

HETEROGENE / PSEUDO-HOMOGENE / ACTUEL

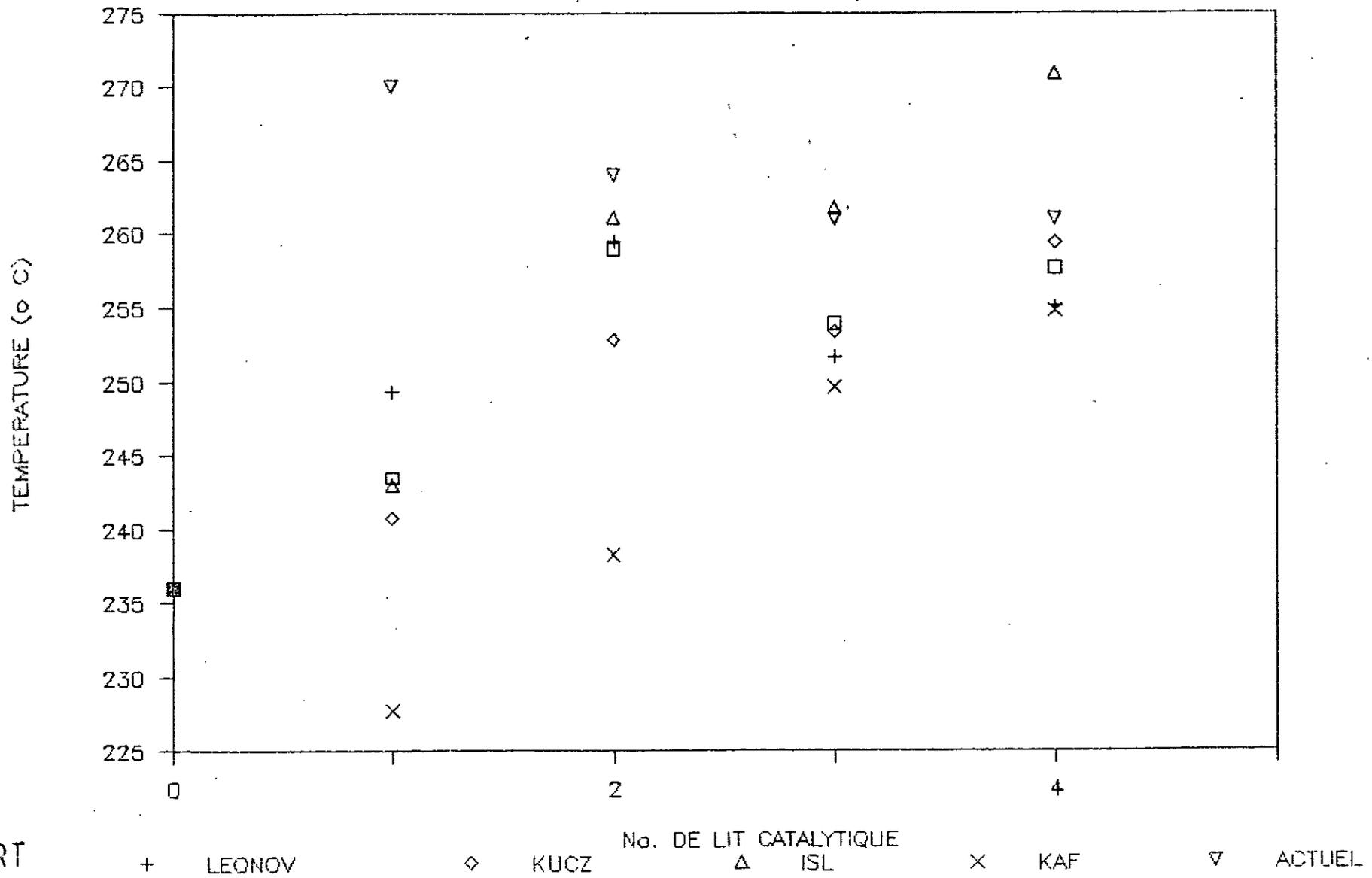


Fig.V.7

# PROFILS DE TEMPERATURE DANS LE REACTEUR

CINETIQUE DE SEYFERT ET LUFT

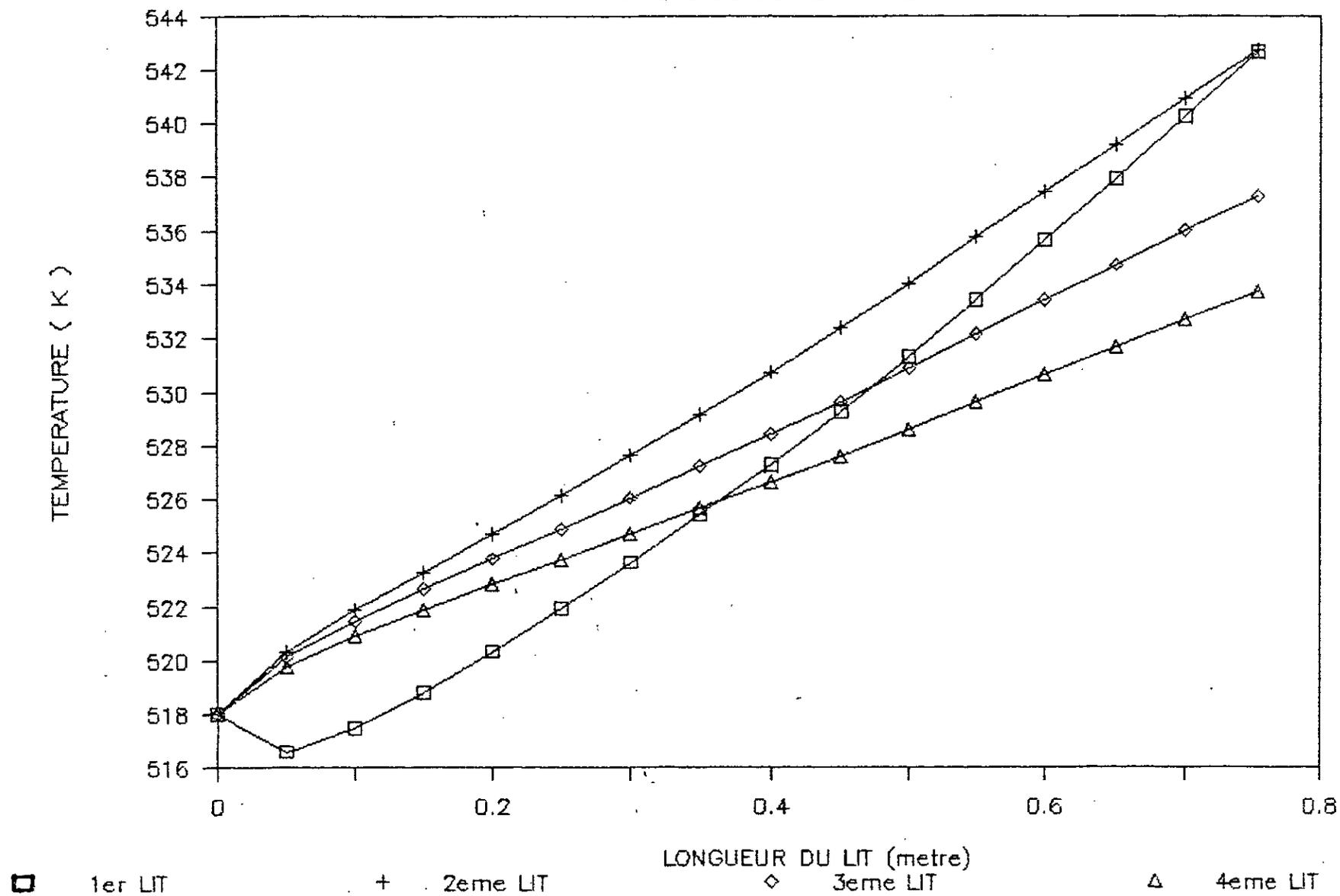


Fig .V.8

# PROFIL DE TEMPERATURE

CINETIQUE DE SEYFERT & LUFT(CAS ACTUEL)

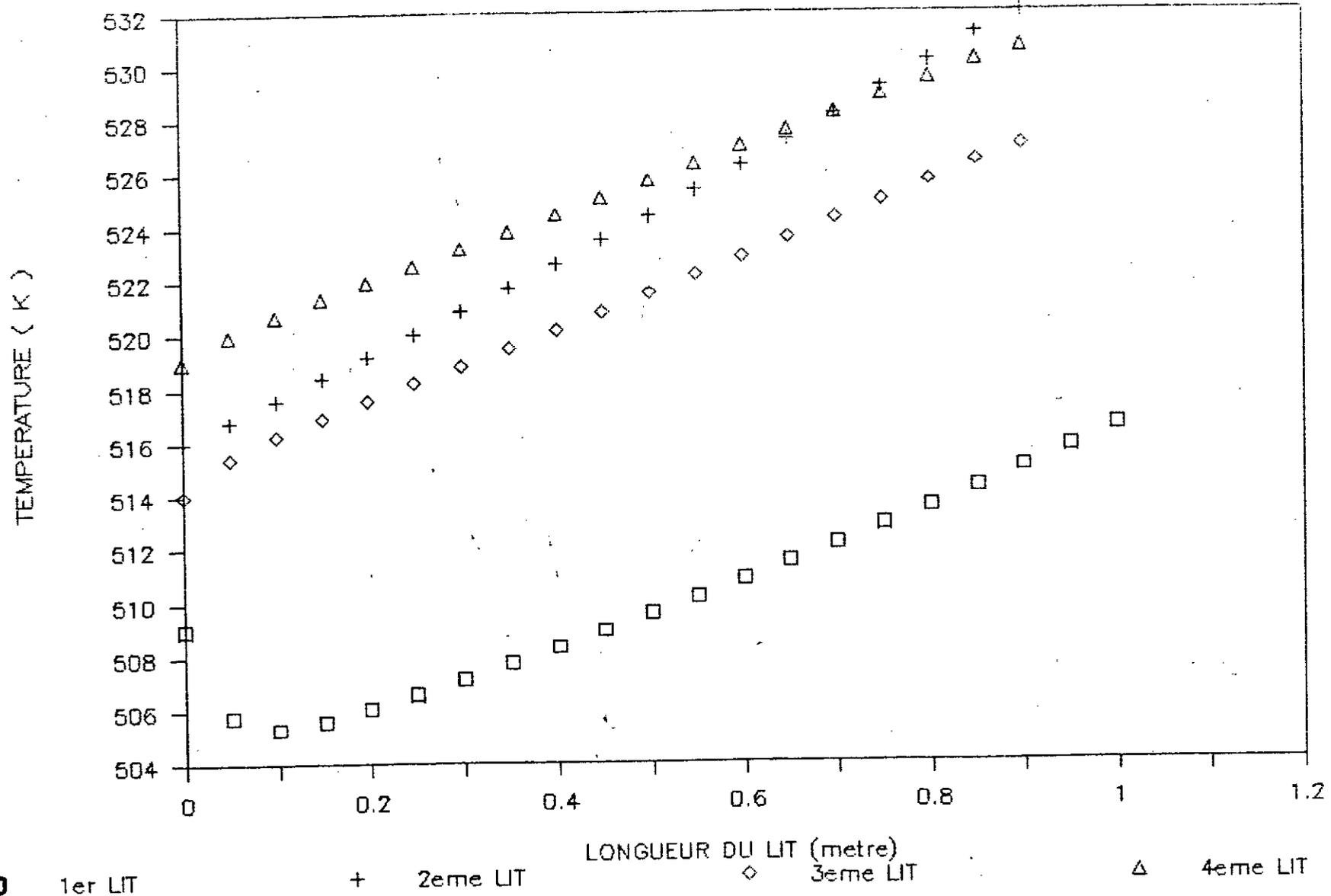


Fig .V.9

# PROFIL DE CONCENTRATION

CINETIQUE DE SEYFERT & LUFT(CAS ACTUEL)

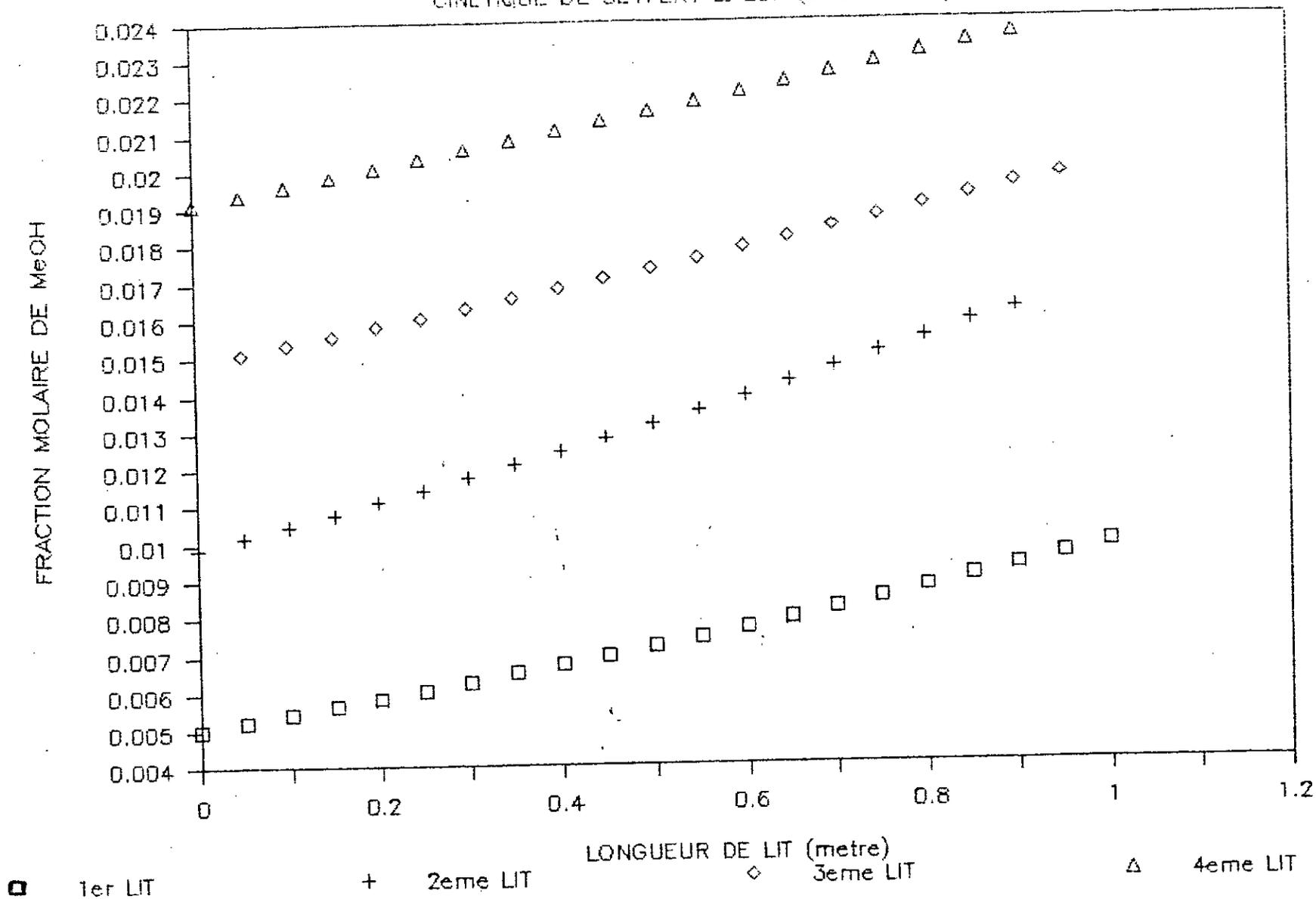


Fig.V.10

# PROFILS DE TEMPERATURE

PHASE HOMOGENE / SURFACE CATALYSEUR

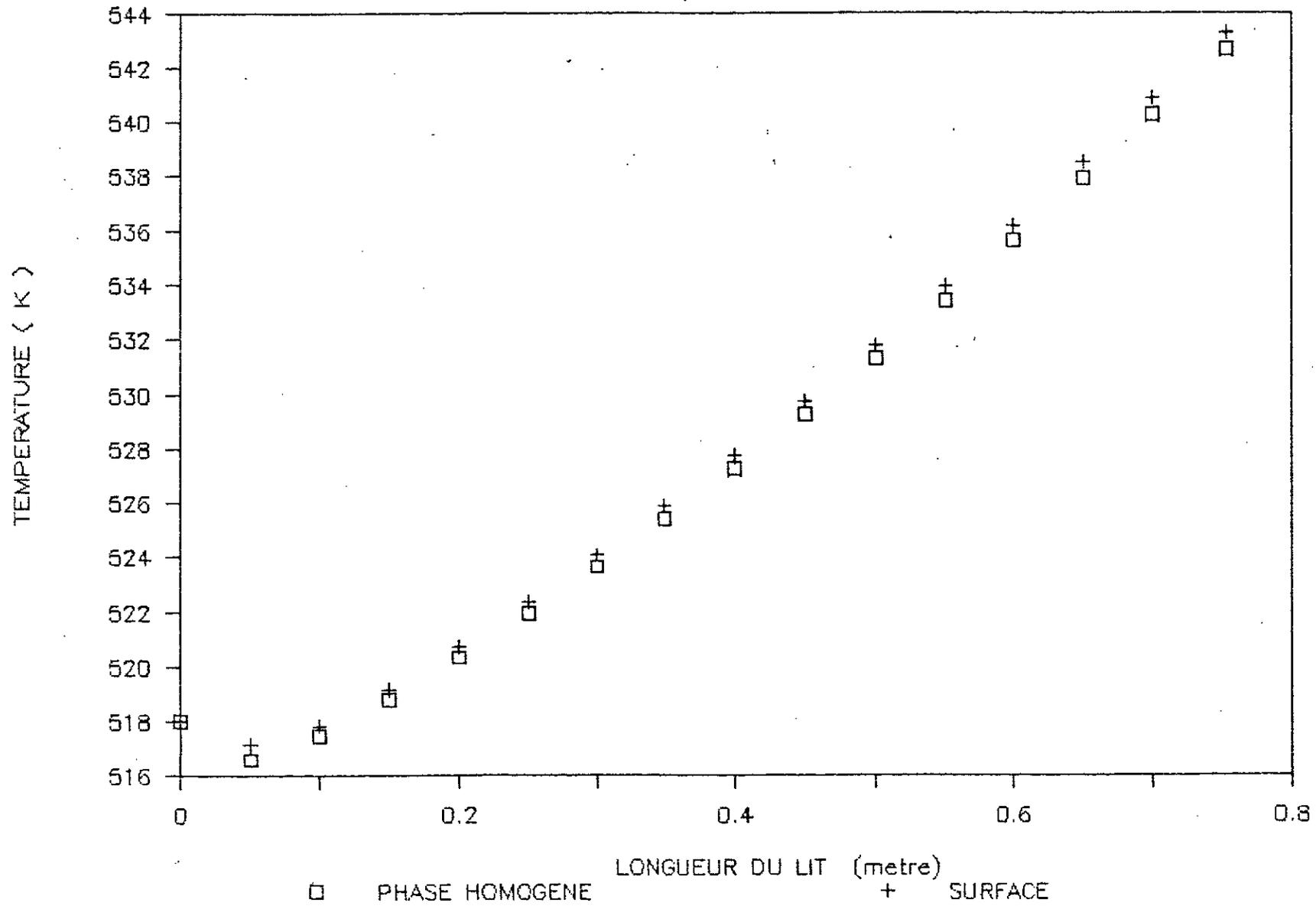


Fig.V.11

# COEFFICIENT D'EFFICACITE

1<sup>er</sup> LIT DE CATALYSEUR

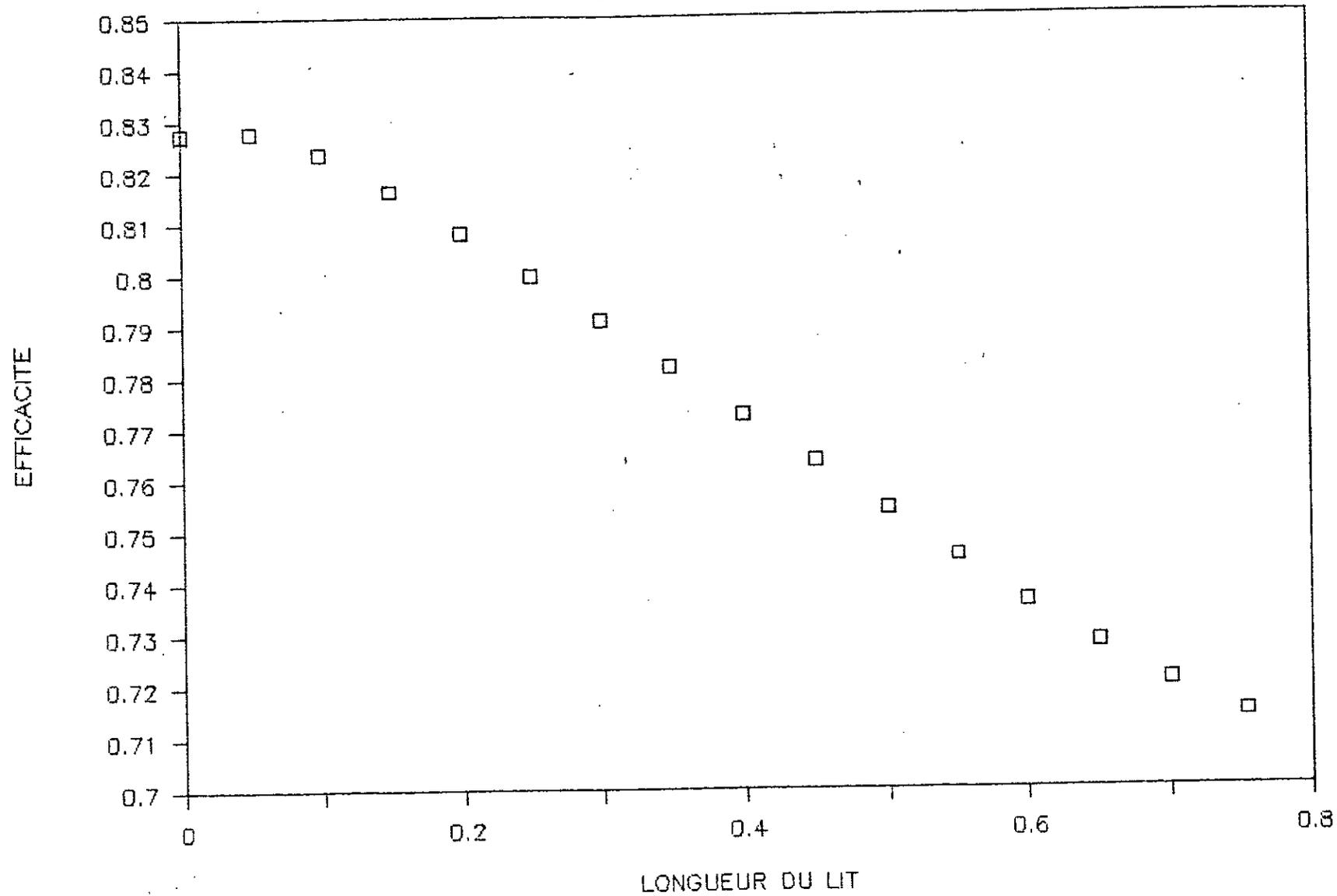


Fig.V.12

# PROFIL DE TEMPERATURE

MODELE PSEUDO-HOMOGENE

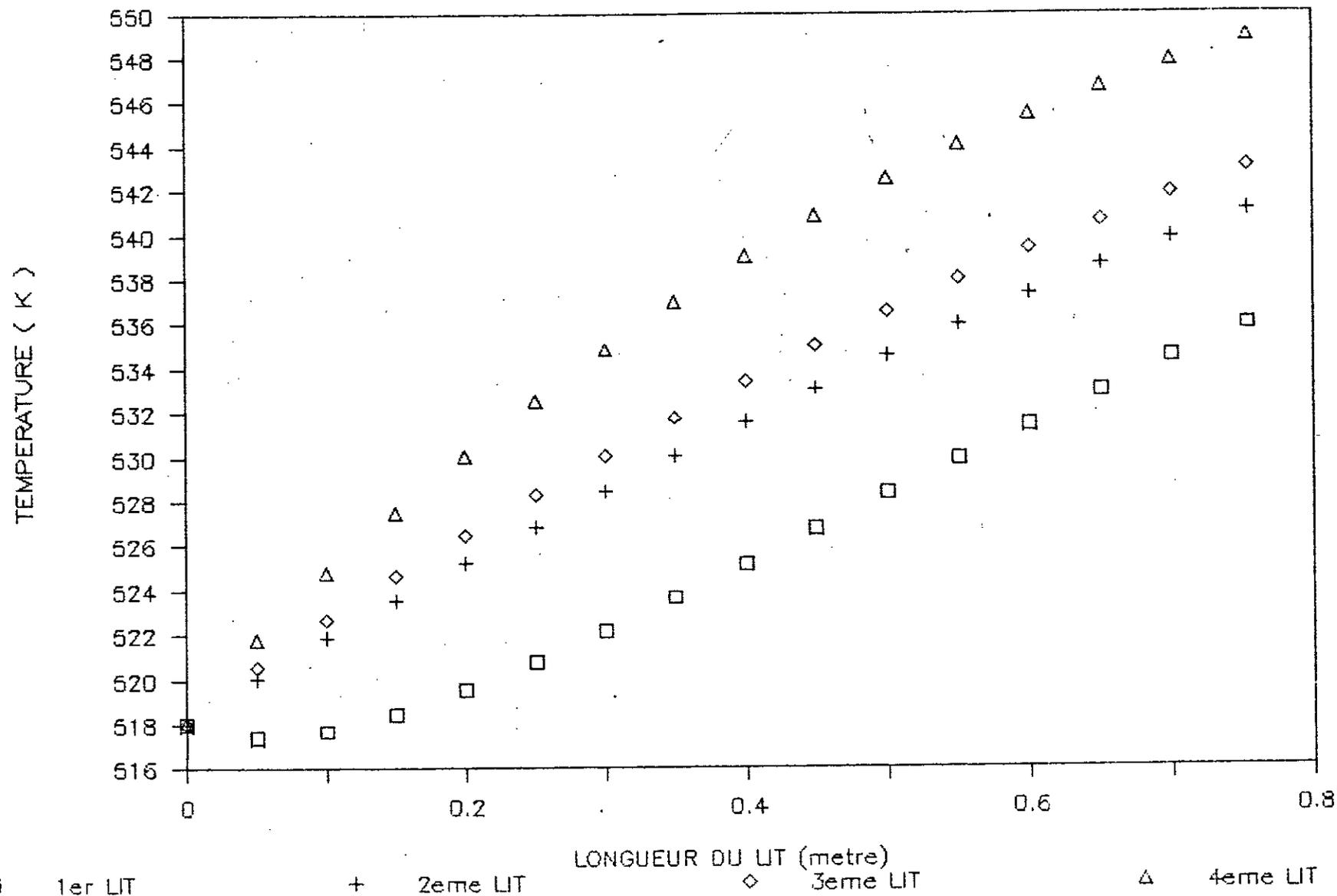


Fig.V.13

# VARIATION DE L'ACTIVITE = F( TEMPS )

MODELE DE ISLAM

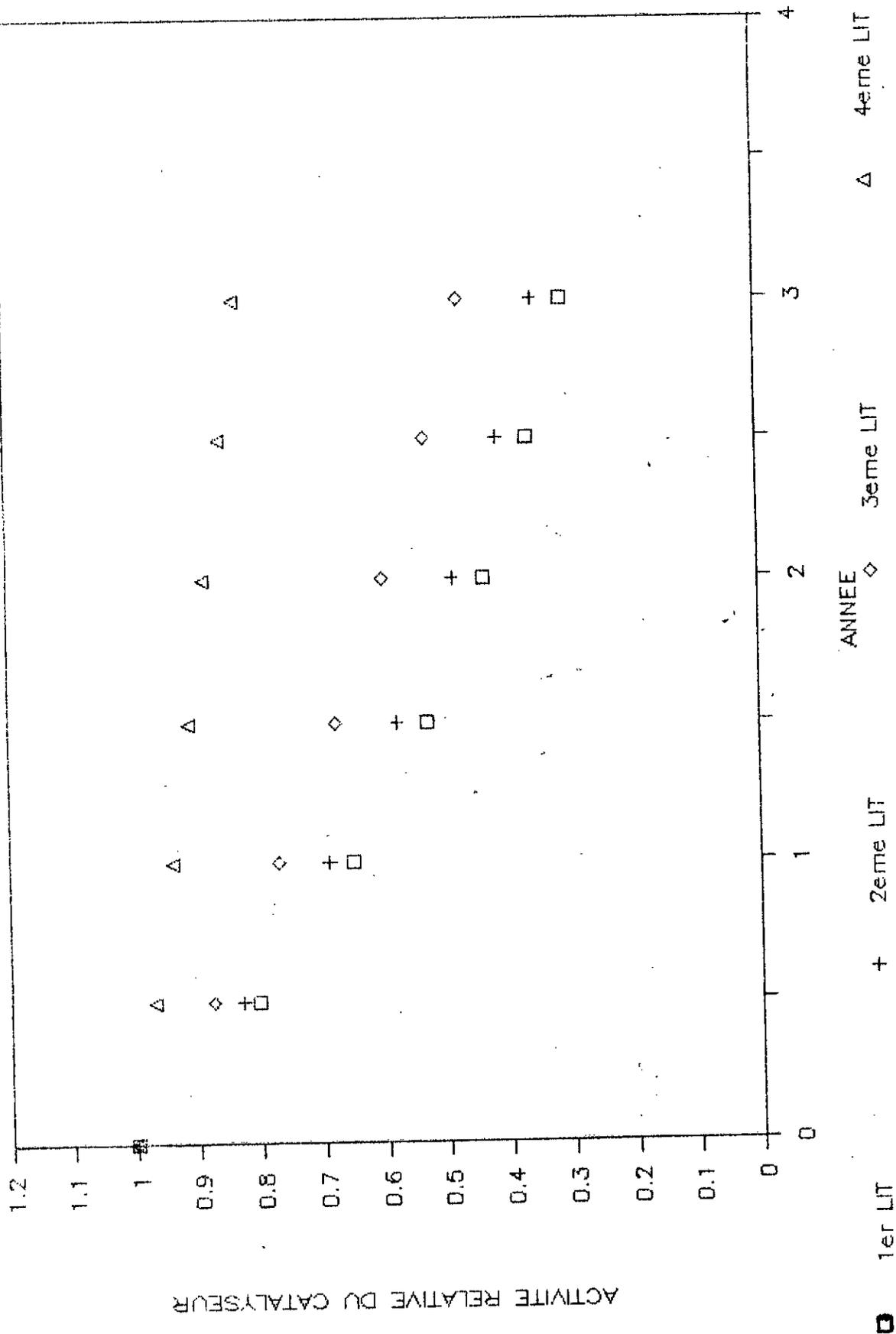
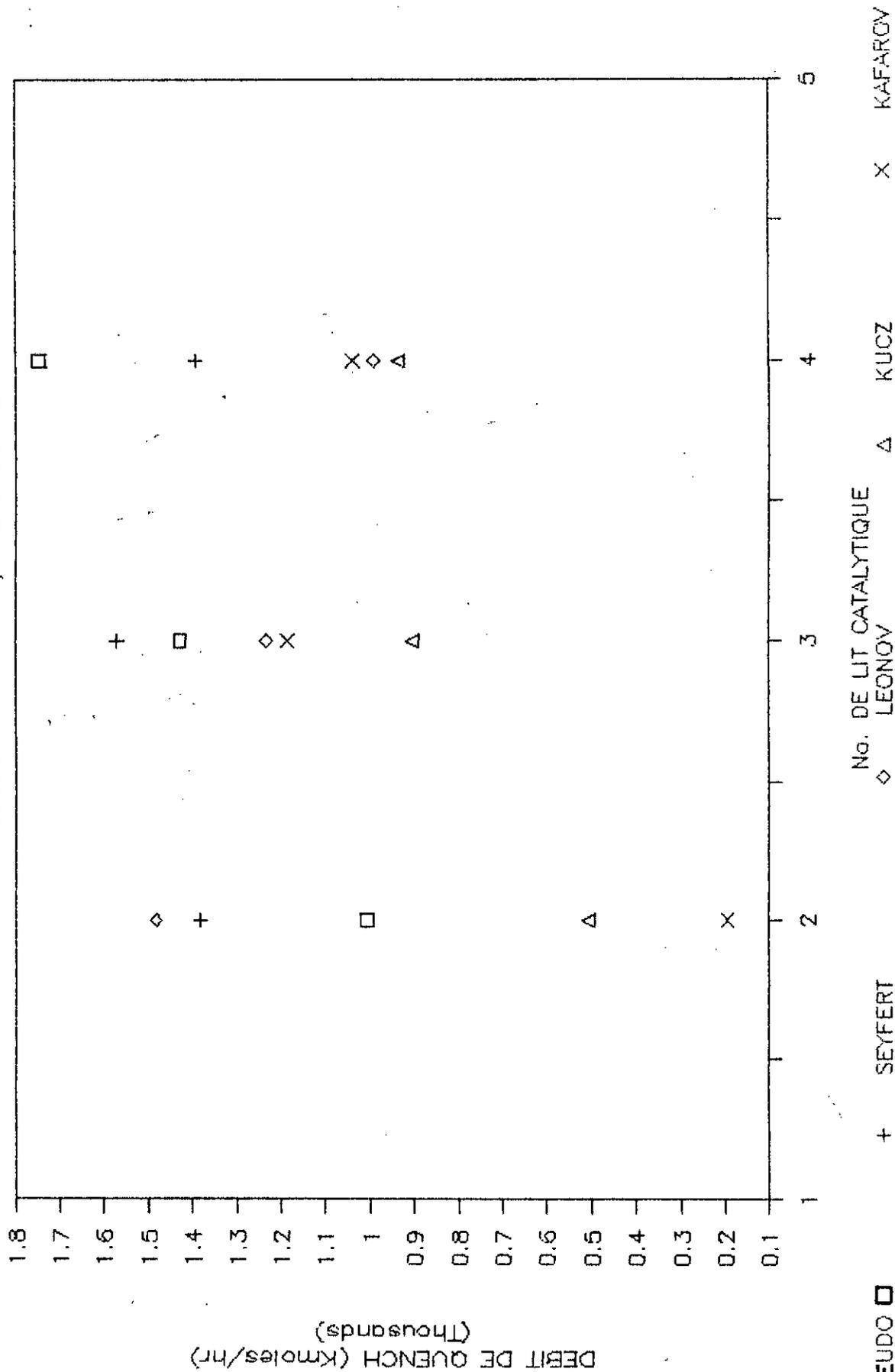


Fig.V.14

# DEBITS DE QUENCH

PSEUDO-HOMOGENE / HETEROGENE







## CHAPITRE VI : CONCLUSION

---

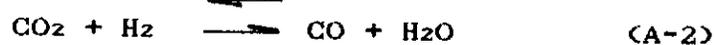
Les modeles mathematiques developpes et les cinetiques utilisees dans la simulation du reacteur de synthese de methanol a basse pression , nous ont permis d'obtenir des resultats comparables aux resultats a la sortie du reacteur industriel . Dans le cas du modele heterogene , la cinetique de Luft et Seyfert a donne des resultats qui sont en meilleur accord avec les donnees industrielles suivi par la cinetique de Leonov. Dans le cas du modele pseudo-homogene , la cinetique de Islam donne de bons resultats pour les deux cas ( design et actuel ). Les differents ecarts qui peuvent etre notes ( concentrations et temperatures ) sont le fait soit de l'imprecision des donnees industrielles soit de l'hypothese sur la reaction du CO<sub>2</sub> avec l'hydrogene pour la formation du monoxyde de carbone.

## Annexe A

## DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE FUGACITE

## 1) INTRODUCTION :

Les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



sont des paramètres importants pour la modélisation du réacteur de synthèse de méthanol. Elles peuvent être exprimées soit en fonction de la température (T) soit en fonction des coefficients de fugacité (fi) et des pressions partielles (Pi).

$$CK_{A-1} = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} * P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} * P_{\text{CO}} * f_{\text{H}_2}^2 * P_{\text{H}_2}^2} \quad (\text{A-3})$$

$$\log_{10} (CK_{A-1}) = \frac{3921}{T} - 7.971 * \log_{10}(T) + 0.002499 * T - 2.953 * 10^{-7} * T^2 + 10.20 \quad (\text{A-4})$$

$$CK_{A-2} = \frac{f_{\text{CO}} * P_{\text{CO}} * f_{\text{H}_2\text{O}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} * P_{\text{CO}_2} * f_{\text{H}_2} * P_{\text{H}_2}} \quad (\text{A-5})$$

$$\log (CK_{A-2}) = -\frac{2171.1}{T} + 0.259 * \log_{10}(T) - 0.681 * 10^{-8} * T + 0.115 * 10^{-6} * T^2 + 1.827 \quad (\text{A-5})$$

Pour déterminer les coefficients de fugacité, il est nécessaire d'utiliser une équation d'état appropriée permettant d'aboutir à des résultats en accord avec ceux obtenus expérimentalement.

Graaf et ses collaborateurs [ 14 ] ont étudié, l'équilibre chimique des deux réactions mentionnées précédemment . Ils ont conclu que cet équilibre peut être représenté correctement par des constantes d'équilibre évaluées à partir de données thermo-chimiques en supposant d'abord que le mélange gazeux se comporte comme un gaz parfait et en corrigeant par la suite pour la non-idéalité à l'aide d'une équation d'état .

La correction pour la non-idéalité en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1971) donne des résultats en meilleur accord avec les données expérimentales que ceux obtenus par la correction basée sur :

- L'équation d'état de Redlich-Kwong ( 1949 ) ;
- L'équation d'état de Peng-Robinson ( 1976 ) ;
- L'équation d'état du second coefficient de viriel .

## 2) EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE FUGACITE A PARTIR DE L'EQUATION DE SRK :

Soave a formulé son équation en modifiant l'équation originale de Redlich-Kwong : [ 15 ]

$$P T^* V = \frac{R^* T^* V}{(V-b)} - \frac{a}{T^{0,5} * (V+b)} \quad ( A-7 )$$

L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong est la suivante : [ 15 ]

$$P T^* V = \frac{R^* T^* V}{V - b} - \frac{a}{(V+b)} \quad ( A- 8 )$$

C'est une équation à deux constantes a et b .

Ces deux constantes peuvent être évaluées à partir des propriétés critiques ( pression et température critiques  $T_c$  et  $P_c$ ) à l'aide des expressions suivantes :

$$a = \frac{O M A * R^2 * T_c^2}{P_c} \quad ( A - 9 )$$

$$b = \frac{OMB * R * T_c}{P_c} \quad (A - 10)$$

où : OMA = 0.42747

OMB = 0.08664

Le coefficient de fugacité d'un constituant dans un mélange est obtenu à partir de l'équation de l'équation d'état SRK à l'aide de la relation suivante : [ 15 ]

$$\begin{aligned} \text{LNf}_i &= \frac{b_i}{b_m} (Z_m - 1) - \text{Ln} Z_m + \text{Ln} \frac{V_m}{V_m - b_m} + \frac{a(T)}{b_m * R * T} \\ &* \frac{b_i}{b_m} - 2 * \sum_j \frac{(1 - k_{ij}) * [a_i(T) * a_j(T)]^{0.5}}{a_m(T)} * Y_j \\ &* \text{Ln} \frac{V_m + b_m}{V_m} \end{aligned} \quad (A - 11)$$

$$\text{où : } a(T) = \frac{OMA}{OMB} * R * T * b * FF \quad (A - 12)$$

$$FF = \frac{1}{Tr} * [1 + (0.480 + 1.574 * w - 0.176 * w^2) * (1 - Tr)^{0.5}] \quad (A - 13)$$

$$Tr = T / T_c \quad (A - 14)$$

$k_{ij}$  est le paramètre d'interaction binaire entre le constituant  $i$  et le constituant  $j$ .

Dans notre cas, nous avons supposé qu'il n'y a pas d'interaction binaire donc :  $k_{ij} = 0$ .

Dans le cas d'un mélange, les règles de mélange adoptées sont :

$$- a_m = \sum_i \sum_j y_i * y_j * a_{ij} \quad (A - 15)$$

$$- b_m = \sum_i y_i * b_i \quad (A - 16)$$

$$- w_m = \sum_i y_i * w_i \quad (A - 17)$$

$$- T_{cm} = 1 / (8 * V_{cm}) * \sum_i \sum_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 * (T_{ci} * T_{cj})^{0,5} \quad (A - 18)$$

où :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) * (a_i * a_j)^{0,5} \quad (A - 19)$$

$$V_{cm} = 1 / 8 \sum_i \sum_j Y_i * y_j * (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (A - 20)$$

### 3) RESULTATS :

L'utilisation de cette méthode nous a permis d'obtenir une température  $T = 245^\circ\text{C}$  et une pression  $P_T = 52 \text{ atm}$  les résultats donnés au tableau A.1. Dans le programme de simulation, ces calculs sont effectués par un sous-programme appelé "FUGA" qui permet de réactualiser les valeurs des coefficients de fugacité suivant les variations des conditions opératoires (Température, pression et composition) à travers les lits de catalyseurs.

TABLEAU A.1

VALEURS DES COEFFICIENTS DE FUGACITE A  $245^\circ\text{C}$  ET 52 ATM

constituents $i$	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
$Y_i$	0.0754	0.7369	0.0602	0.0014	0.0048	0.0897	0.0316
$f_i$	0.9843	0.9916	0.9478	0.9045	0.8774	0.9646	0.9874

LA RELATION DONNANT LA FUGACITE F EN FONCTION du coefficient de fugacité  $f$  d'un constituant  $i$  est la suivante :

$$F_i = Y_i * f_i * P_t$$

( A - 21 )

$$i = 1,2,3,\dots,7$$

NOTE

Pour la constante des gaz R, elle prend les valeurs suivantes :

$$R = 82.06 \text{ atm cm}^3 / \text{g-mole} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$R = 8314 \text{ J/ Kg-mole} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$R = 1.986 \text{ cal/ g-mole} \cdot ^\circ\text{K}$$

## ANNEXE B

## CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE TOTALE DANS LE REACTEUR :

Equation utilisée : Equation d'ERGUN

$$\frac{d P_T}{d l} = - \frac{V_o * (1-E)}{D_p * E^3} * \left[ \frac{150 * \mu * (1-E)}{D_p} + 1.75 * V_o * RHO_G \right]$$

conditions de fonctionnement :

- Hauteur totale ( 4 lits ) :  $H = 4 * 0.754 = 3.016 \text{ m}$
- Débit de charge :  $F_t = 9960 \text{ K moles / hr}$
- Température :  $T = 518 \text{ °K}$
- Diamètre équivalent des granules de catalyseur:  $D_p = 5.09 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
- Fraction de vide :  $E = 0.4$
- Viscosité :  $\mu = 0.043 \text{ Kg/m.hr}$
- Diamètre du réacteur :  $D = 3.9 \text{ m}$
- Poids moléculaire moyen :  $PM = 8.76 \text{ Kg/k mole}$
- Vitesse superficielle :  $V_o$  en ( m/sec )

$$V_o = \frac{F_t * R * t}{P_T * Area} = \frac{9960 * 0.08206 * 518}{52 * 11.946} = 681.55 \text{ m/hr}$$

$$= 0.1893 \text{ m/sec}$$

$$Area = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3.1416 * (3.9)^2}{4} = 11.946 \text{ m}^2$$

- Masse volumique du gaz :  $RHO_G$  en (  $\text{KG/m}^3$  )

$$RHO_G = \frac{P_T * PM}{R * T} = \frac{52 * 8.76}{0.08206 * 518} = 10.72 \text{ Kg/m}^3$$

$$\frac{d P_T}{d l} = \frac{-0.1893 * (1-0.4)}{0.00509 * (0.4)^3} * \left[ \frac{150 * 0.043 * (1-0.4)}{0.00509 * 3600} + 1.75 * 0.1893 * 10.72 \right]$$

$$\frac{d P_T}{d l} = - 348.66 * [ 0.211 + 3.545 ]$$

---

$$\frac{d P_T}{dl} = - 1310 \text{ Pa/m}$$

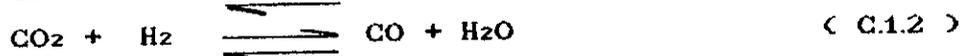
$$\Delta P_T = 1310 \times 3.016 = 0.0395 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta P_T \cong 0.04 \text{ Atm}$$

Cette faible valeur de la perte de charge totale justifie le fait qu'il n'a pas été tenu compte du bilan de quantité de mouvement dans l'élaboration des modèles mathématiques décrivant le réacteur de synthèse .

## ANNEXE C

C-1) LA DETERMINATION DES EXPRESSIONS DE CHALEURS  
DE REACTIONS  $\Delta H_1$  ET  $\Delta H_2$  DES REACTIONS (C.1.1)  
ET (C.1.2) : [ 17 ]



Les chaleurs de réactions standards ( PT = 1 atm, T<sub>0</sub> = 298K ) des réactions ( C.1.1) et (C.1.2) sont :

$$- \Delta H_1^\circ = - 21700 \text{ Kcal} / \text{K mole} ;$$

$$- \Delta H_2^\circ = 9830 \text{ Kcal} / \text{K mole} ;$$

Les chaleurs de réactions à une température donnée T sont exprimées à l'aide de l'expression suivante :

$$\Delta H_j = \Delta H^\circ_j + \int_{T_0}^T \Delta C_{pj} * dT \quad j = 1,2 \quad (\text{C.1.3})$$

où :

$$\Delta C_{pj} = \sum_i ( \nu_i )_{ij} * C_{pi} \quad (\text{C.1.4})$$

$$C_{pi} = A_i + A_{Bi} * T + A_{Ci} * T^2 + A_{Di} * T^3 \quad (\text{C.1.5})$$

$(\nu_i)_{ij}$  : coefficient stochiométrique du constituant i

$C_{pi}$  : capacité calorifique du constituant i en ( cal/mole.°K) ou ( Kcal/Kmole.°K) .

Les valeurs de  $A_i$  ,  $A_{Bi}$  ,  $A_{Ci}$  ,  $A_{Di}$  sont données dans le tableau D.1 dans l'annexe D .

C.1.1) La détermination de  $\Delta H_1$  :

$$\begin{aligned} \Delta PC_1 = & ( A_{\text{CH}_3\text{OH}} - A_{\text{CO}} - 2 * A_{\text{H}_2} ) + ( A_{\text{BCH}_3\text{OH}} - A_{\text{BCO}} - 2 * A_{\text{BH}_2} ) * T \\ & + ( A_{\text{CCH}_3\text{OH}} - A_{\text{CCO}} - 2 * A_{\text{CH}_2} ) * T^2 + ( A_{\text{DCH}_3\text{OH}} - A_{\text{DCO}} - \\ & 2 * A_{\text{DH}_2} ) * T^3 \end{aligned} \quad (\text{C-1-6})$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_1^\circ + (A_{CH_3OH} - A_{CO} - 2 \cdot A_{H_2}) \cdot (T - T_0) +$$

$$\frac{(B_{CH_3OH} - B_{CO} - 2 \cdot B_{H_2})}{2} \cdot (T^2 - T_0^2) +$$

$$\frac{(C_{CH_3OH} - C_{CO} - 2 \cdot C_{H_2})}{3} \cdot (T^3 - T_0^3) + \frac{(D_{CH_3OH} - D_{CO} - D_{H_2})}{4} \cdot (T^4 - T_0^4)$$

$$\Delta H_1 = -17875.540 - 15.290 \cdot T + 0.779 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 2.038 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$- 1.857 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (\text{Kcal} / \text{Kmole}) \quad (\text{C-1-7})$$

#### C.1.2) La détermination de $\Delta H_2$ :

Les mêmes relations utilisées précédemment sont appliquées pour déterminer  $\Delta H_2$ .

$$\Delta H_2 = 9463.330 + 3.863 \cdot T - 1.119 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 8.620 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$- 2.455 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (\text{Kcal} / \text{Kmole}) \quad (\text{C-1-8})$$

#### C.2) LA DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE MOYEN DU MELANGE GAZEUX $M_w$ : [15]

$$M_w = \sum_{i=1}^7 Y_i \cdot P_{Mi} \quad (\text{C-2-1})$$

$P_{Mi}$  : poids moléculaire du constituant  $i$ . (Kg / Kmole) ou (g/mole)

Les valeurs de  $P_{Mi}$  sont données dans le tableau D.1 dans l'annexe D.

#### C.3) LA DETERMINATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE MOYENNE DU MELANGE GAZEUX CPM : [15]

$$CPM = \sum_{i=1}^7 Y_i \cdot C_{Pi} \quad (\text{C-3-1})$$

#### C.4) LA DETERMINATION DE LA VISCOSITE DU MELANGE

GAZEUX MU : [13]

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^7 Y_i * \mu_i * (P_{Mi})^{0.5}}{\sum_{i=1}^7 Y_i * (P_{Mi})^{0.5}} \quad (\text{Cp}) \quad (\text{C-4-1})$$

avec :

$$\log \mu_i = \text{Vis } b_i * (1/T - 1/\text{Vist}0_i) \quad (\text{C-4-2})$$

Les valeurs de  $\text{Vis } b_i$  et  $\text{Vist}0_i$  sont données dans le tableau D.1 dans l'annexe D.

#### C.5) LA DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE

THERMIQUE DU MELANGE  $k_m$  : [13]

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^7 Y_i * k_i * (P_{Mi})^{0.99}}{\sum_{i=1}^7 Y_i * (P_{Mi})^{0.99}} \quad (\text{Kcal/hr.m.}^\circ\text{C}) \quad (\text{C-5-1})$$

où :  $k_i$  : conductivité thermique du constituant  $i$

$$k_i = AE * T^{AF} \quad (\text{Btu / hr.Ft.}^\circ\text{F}) \quad (\text{C-5-2})$$

$$k_i = 1.487 * (AE * T^{AF}) \quad (\text{Kcal / hr.m.}^\circ\text{K})$$

Les valeurs de AE et AF sont données dans le tableau D1 dans l'annexe D.

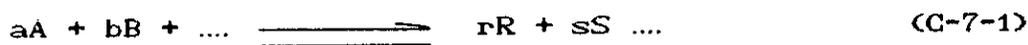
#### C.6) LA DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DU MELANGE GAZEUX RHOG : [15]

$$\text{RHOG} = \text{PT} * \text{Mw} / \text{R} * \text{T} \quad (\text{Kg/m}^3) \quad (\text{C-6-1})$$

$$\text{RHOG} = \text{PT} / \text{R} * \text{T} \quad (\text{K mole/m}^3)$$

**C.7) LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIVE POUR LE METHANOL ET LE DIOXYDE DE CARBONE De-CH<sub>3</sub>OH et De-CO<sub>2</sub> : [18, 19]**

Soit la réaction chimique suivante :



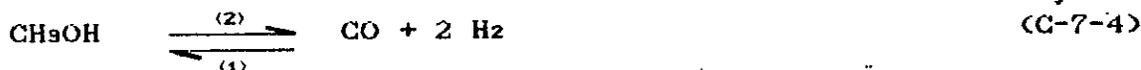
Le coefficient de diffusion du constituant A dans la mélange réactionnel  $D_{Am}$  est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{D_{Am}} = \left( \frac{1}{(1+dd_A * y_A)} \right) * \left[ \left( \frac{1}{D_{AB}} \right) * (Y_B - b/a * Y_A) + \left( \frac{1}{D_{AR}} \right) * (Y_R + r/a * Y_A) \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{D_{AS}} \right) * (Y_S + s/a * Y_A) + \dots \right] \quad (C-7-2)$$

où :

$$dd = (r+s+ \dots -a-b- \dots) / a$$

a/ Pour le méthanol :



$$\frac{1}{D_{\text{CH}_3\text{OH}-m}} = \frac{1}{1+2*Y_{\text{CH}_3\text{OH}}} \left( \frac{Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{D_{\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}}} + \frac{Y_{\text{H}_2} + 2*Y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{D_{\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2}} \right) \quad (C-7-5)$$

b/ Pour le dioxyde de carbone :



$$\frac{1}{D_{\text{CO}_2-m}} = \frac{Y_{\text{H}_2} - Y_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2 - \text{H}_2}} + \frac{Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2 - \text{CO}}} + \frac{Y_{\text{H}_2\text{O}} + Y_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}}} \quad (C-7-7)$$

Pour la détermination de  $D_{ij}$ , on utilise la corrélation suivante : (Fuller - Schettler - Gidding).

$$D_{ij} = \frac{0.001 * T^{1.75} * (1/PM_i + 1/PM_j)^{0.5}}{PT * (V_i^{0.99} + V_j^{0.99})^2} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (C-7-8)$$

$V_i$  : le volume molaire du constituant i en  $\text{cm}^3/\text{g}$  mole qui est la

somme des volumes contribués par chaque liaison de la molécule.[18]

Le coefficient de diffusion effective de chaque constituant est déterminé par la relation suivante :

$$Dei = E * Dim / TAU$$

(C-7-9)

#### Calcul numérique :

Nous allons effectuer le calcul numérique de toutes ces propriétés que nous venons de citer en considérant :

- 1- le cas actuel de la journée 28-03-92 entrée réacteur (T = 509K);
- 2- le cas design entrée réacteur (T = 518 K);
- 3- le cas design sortie réacteur (T = 543 K).

Les composition du gaz et les paramètres opératoires de ces trois cas sont données dans l'annexe D.

Les résultats des calculs effectués sont représentés dans le tableau C.1.

Nous remarquons que ces propriétés varient peu en fonction des cas utilisés , donc nous pouvons considérer une valeur de propriété moyenne qui sera la valeur de la propriété physico-chimique représentative du gaz traversant le lit catalytique .

Ces valeurs moyennes sont représentées dans le tableau C.2.

#### C.8> LA DETERMINATION DU DEBIT MASSIQUE ET MOLAIRE PAR UNITE DE SURFACE G :

$$G = Ft * Mw / (\pi/4) * D^2$$

(Kg/m<sup>2</sup>.hr)

(C-8-1)

$$G = Ft / (\pi/4) * D^2$$

(K mole / m<sup>2</sup>.hr)

#### C.9> LE CALCUL DU NOMBRE DE SCHMIDT Sc : [19]

$$Sc = \mu / \rho HOG * Dei$$

(C-9-1)

**C.10> LA DETERMINATION DE J<sub>D</sub> et J<sub>H</sub> : [18, 19]**

a/ Détermination du diamètre équivalent D<sub>p</sub>  
de la particule du catalyseur :

Pour déterminer D<sub>p</sub> , nous allons assimiler la particule du catalyseur à une sphère donc :

$$2 * d^2 * \pi/4 + \pi * d * H = \pi * D_p^2 \quad (C-10-1)$$

b/ Détermination du nombre de REYNOLDS Re :

$$Re = D_p * g / \mu \quad (C-10-2)$$

c/ détermination de J<sub>D</sub> et J<sub>H</sub> :

$$\text{Pour } Re < 190 \quad J_D = 1.66 * (Re)^{-0.51} \quad (C-10-3)$$

$$\text{Pour } Re > 190 \quad J_D = 0.983 * (Re)^{-0.41} \quad (C-10-4)$$

$$\text{avec } J_D = J_H \quad (C-10-5)$$

**C.11> LA DETERMINATION DU NOMBRE DE PRANDTL :**

Pr : [19]

$$Pr = CPM * \mu / km \quad (C-11-1)$$

**C.12> LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT**

DE MATIERE ET DE CHALEUR K<sub>chaon</sub>, K<sub>coz</sub> et h : [19]

$$J_D = (K_I / G) * (Sc_I)^{2/3} \quad (C-12-1)$$

$$J_H = (h / CPM * G) * (Pr)^{2/3} \quad (C-12-2)$$

d'où :

$$K_I = G * J_D / (Sc_I)^{2/3} \quad \text{K mole/m}^2 \cdot \text{hr}$$

$$h = CPM * G * J_H / (Pr)^{2/3} \quad \text{Kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{K}$$

**C.13> LA DETERMINATION DE LA SURFACE EXTERNE**

PAR UNITE DE VOLUME A<sub>v</sub> : [13]

$$A_v = 6 * (1-E) / D_p \quad (\text{m}^2/\text{m}^3) \quad (C-13-1)$$

Les résultats des propriétés déterminées en (C-8), (C-9), (C-10), (C-11), (C-12), (C-13) sont donnés dans le tableau C.3 .

C.14) LA DETERMINATION DE L'AIRES DE LA SECTION DROITE  
DU REACTEUR AREA :

$$\text{Area} = \pi/4 * D^2 \quad (\text{m}^2)$$

(C-14-1)

Tableau C.1 :

PROPRIETES PHYSICO-CHEMIQUE  
DU MELANGE GAZEUX

Cas considéré		1	2	3
Température °K		509	518	543
CPM	Kcal/Kg.°K	0.9244	0.8768	0.8716
	Kcal/Kmole.°K	7.8022	7.6808	8.0536
RHOG	Kg/m <sup>3</sup>	10.51	10.72	10.56
	kmole/m <sup>3</sup>	1.25	1.22	1.17
mu	Kg/m.hr	0.040	0.035	0.054
	Kmole/m.hr	0.005	0.004	0.006
Mw Kg/Kmole		8.44	8.76	9.24
km Kcal/hr.m°K		0.1410	0.1334	0.1490
D <sub>CH<sub>3</sub>OH-m</sub> cm <sup>2</sup> /s		0.0328	0.0297	0.0320
D <sub>CO<sub>2</sub>-m</sub> cm <sup>2</sup> /s		0.0248	0.0228	0.0273
De-CH <sub>3</sub> OH cm <sup>2</sup> /s		0.0066	0.0059	0.0064
De-CO <sub>2</sub> cm <sup>2</sup> /s		0.0050	0.0046	0.0055

Tableau C.2 :

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
MOYENNES DU MELANGE GAZEUX

CPM	Kcal/Kg. °K	0.8905
	Kcal/Kmole. °k	7.8455
RHOG	Kg/m <sup>3</sup>	10.60
	Kmole/m <sup>3</sup>	1.21
mu	Kg/m.hr	0.043
	Kmole/m.hr	0.005
Mw	kg/Kmole	8.81
km	Kcal/hr.m. °K	0.1411
D <sub>CH<sub>3</sub>OH-m</sub>	cm <sup>2</sup> /s	0.0315
D <sub>CO<sub>2</sub>-m</sub>	cm <sup>2</sup> /s	0.0250
De-CH <sub>3</sub> OH	m <sup>2</sup> /hr	2.27*10 <sup>-3</sup>
De-CO <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /hr	1.81*10 <sup>-3</sup>

Tableau n° C.3 :

G	$\text{Kg/m}^2 \cdot \text{hr}$	7347.29
	$\text{K mole/m}^2 \cdot \text{hr}$	833.97
Sc	CH <sub>3</sub> OH	1.79
	CO <sub>2</sub>	2.24
Dp mm		5.09
Re		869.71
J <sub>D</sub> = J <sub>H</sub>		0.0614
Fr		0.272
$K_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ K mole/m}^2 \cdot \text{hr}$		34.68
$K_{\text{CO}_2} \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$		29.86
h $\text{Kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{K}$		955.72
Av $\text{m}^2/\text{m}^3$		707.27

## ANNEXE D

## 1- LES CARACTERISTIQUES DU REACTEUR :

Hauteur du réacteur : 7.162 m

Diametre du réacteur : 3.9 m

## 2- LES CARACTERISTIQUES DU LIT CATALYTIQUE :

Volume actif : 36 m<sup>3</sup>Volume mort : 7.1 m<sup>3</sup>Masse volumique du lit : 840 Kg/m<sup>3</sup>

Porosité : 0.4

N° de lit	1	2	3	4
Hauteur du lit (m)	0.754	0.754	0.754	0.754
Volume du catalyseur dans chaque lit (m <sup>3</sup> )	9	9	9	9

## 3- LES CARACTERISTIQUES DU CATALYSEUR :

Type : ICI type BP 51.2

Composition : ZnO / CuO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 28.5 / 59.9 / 11.2 / 0.047Densité apparente : 1.4 g/m<sup>3</sup>Surface spécifique : 60 m<sup>2</sup>/g

Forme de la particule : cylindre, granulé

Diamètre de la particule : 3.6 mm

Hauteur de la particule : 5.4 mm

Tortuosité : 2.0

poids moyen d'une particule : 0.2 g

Fraction du vide de la particule : 0.4

volume spécifique : 0.1076 ml/g

Rayon du pore : 10 A°

## 4- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE CHAQUE CONSTITUANT [15] :

Ces propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau D.1.

TABLEAU D.1 :

Corps	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Propriétés							
Noms chimiques	monoxyde de carbone	Hydrogène	dioxyde de carbone	eau	méthanol	méthane	azote
FM	28.010	2.016	44.010	18.015	32.042	16.043	28.013
TFP	68.1	14.0	216.6	273.2	175.5	90.7	63.3
Tb	81.7	20.4	194.7	373.2	337.8	111.7	77.4
Tc	132.9	33.2	304.2	647.3	512.6	190.6	126.2
Pc	34.5	12.8	72.8	217.6	79.9	45.4	33.5
Vc	93.1	65.0	94.0	56.0	118.0	99.0	89.5
Zc	0.295	0.305	0.274	0.229	0.224	0.288	0.290
W	0.049	-0.22	0.225	0.344	0.559	0.008	0.040
Spgr	0.803	0.071	0.777	0.998	0.791	0.425	0.804

SUITE DU TABLEAU D.1

Corps pp <sup>te</sup>	Co	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
TDEN	81	20.0	293.0	293.0	293.0	111.7	78.1
A	7.377	6.483	4.728	7.701	5.052	4.598	7.440
AB	-0.307E-2	2.215E-3	1.754E-2	4.595E-4	1.694E-2	1.245E-2	-3.24E-2
AC	6.662E-6	-3.298E-6	-1.338E-5	2.521E-6	6.179E-6	2.860E-9	6.400E-6
AD	-3.037E-9	1.826E-9	4.097E-9	-0.859E-9	-6.811E-9	-2.703E-9	-2.790E-9
VISB	94.06	13.82	578.08	658.25	555.3	114.14	90.30
VISTO	48.90	5.39	185.24	283.16	260.64	57.60	46.14
DELHG	-26.42	0.00	-94.05	-57.80	-48.08	-17.89	0.00
AE	1.5116E-5	1.2514E-3	8.6710E-6	2.1665E-6	2.1665E-6	1.2070E-5	1.5720E-4
AF	0.80	0.78	1.23	1.48	1.48	1.33	0.80

CONDITIONS ET PARAMETRES OPERATOIRES DE L'UNITE D'ARZEM  
TABLEAU D.2

COMPOSITION EN %	CATALYSEUR TYPE ICT			
	ENTREE 1er LIT		SORTIE 4ème LIT	
	CAS ACTUEL DU 28/03/92	CAS DESIGN	CAS ACTUEL DU 28/03/92	CAS DESIGN
CO	4.43	7.54	2.96	6.01
H <sub>2</sub>	73.00	73.69	71.02	71.53
CO <sub>2</sub>	5.74	6.02	4.59	5.35
CH <sub>3</sub> OH	0.5	0.48	2.94	3.05
CH <sub>4</sub>	12.57	8.97	13.17	9.51
N <sub>2</sub>	3.67	3.16	3.82	3.35
H <sub>2</sub> O	0.1	0.14	1.50	1.20

Ft design = 14 225.0 Kmole / hr

Ft actuel = 13578.9 Kmole /hr

TABLEAU D.3

LITS	TEMPERATURE EN DEGRE C			
	ENTREE		SORTIE	
	CAS ACTUEL DU 28/03/92	CAS DESIGN	CAS ACTUEL DU 28/03/92	CAS DESIGN
1er LIT	236	≥ 210	270	≤ 270
2eme LIT	243	≥ 210	264	≤ 270
3eme LIT	241	≥ 210	261	≤ 270
4eme LIT	246	≥ 210	261	≤ 270

Température gaz de Quench : 70° C

Pression totale PT = 51 atm

ANNEXE E

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE LEONOV\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No.LIT		KMOLE/HR		
		ENTREE LIT		
0	1	10519.0000		
0	2	11777.7500		
0	3	12864.8600		
0	4	13744.2600		
No.LIT	TEMPERATURE	TEMPERATURE	DELTA TEMP	
	ENTREE oC	SORTIE oC	oC	
0	1	245.00	269.74	24.74
0	2	245.00	263.08	18.08
0	3	245.00	258.24	13.24
0	4	245.00	255.72	10.72

COMPOSITION DU GAZ A L ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR

COMPOSITION	ENTREE	SORTIE			
CO..	.0754	.0734	.0690	.0661	.0641
H2..	.7369	.7239	.7216	.7202	.7190
CO2.	.0602	.0543	.0551	.0557	.0560
H2O.	.0014	.0087	.0085	.0082	.0082
MEOH	.0048	.0158	.0208	.0239	.0262
CH4.	.0897	.0917	.0925	.0931	.0935
N2..	.0316	.0323	.0326	.0328	.0329

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 10519.000000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 1482.958000 1231.545000 992.169100

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.670000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 274.473600

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE LEONOV\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS ACTUEL\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No.LIT		KMOLE/HR		
		ENTREE LIT		
0	1	11569.5000		
0	2	11834.3800		
0	3	12864.8700		
0	4	13193.9600		

No.LIT	TEMPERATURE	TEMPERATURE	DELTA TEMP
ENTREE oC		SORTIE oC	
oC			
0	1	236.00	249.35
0	2	243.00	257.52
0	3	241.00	251.67
0	4	246.00	255.07

COMPOSITION DU GAZ A L ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR

COMPOSITION	ENTREE	SORTIE			
CO..	.0443	.0459	.0428	.0402	.0385
H2..	.7300	.7180	.7133	.7121	.7096
CO2.	.0574	.0501	.0489	.0495	.0489
H2O.	.0010	.0091	.0109	.0107	.0117
MEQH	.0050	.0122	.0176	.0202	.0232
CH4.	.1257	.1275	.1288	.1295	.1302
N2..	.0367	.0372	.0376	.0378	.0380

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 11569.500000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 426.122000      1159.621000      423.034600

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 13578.280000

MEQH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 233.860200

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE KUCZYNSKI\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No.LIT		KMOLE/HR ENTREE LIT		
0	1	11875.0000		
0	2	12286.7500		
0	3	13082.1600		
0	4	13912.6600		

No.LIT	TEMPERATURE ENTREE oC	TEMPERATURE SORTIE oC	DELTA TEMP oC	
0	1	245.00	252.48	7.48
0	2	245.00	257.80	12.80
0	3	245.00	257.42	12.42
0	4	245.00	256.66	11.66

COMPOSITION DU GAZ A L ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

COMPOSITION	ENTREE	SORTIE			
CO..	.0754	.0770	.0741	.0713	.0688
H2..	.7369	.7297	.7266	.7245	.7226
CO2.	.0602	.0556	.0553	.0555	.0557
H2O.	.0014	.0065	.0073	.0075	.0077
MEOH	.0048	.0089	.0133	.0170	.0201
CH4.	.0897	.0904	.0912	.0919	.0924
N2..	.0316	.0319	.0321	.0324	.0326

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 11875.000000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 507.555800 904.089300 938.443900

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.090000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 213.212100

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D'ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE KUCZYNSKI\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS ACTUEL\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No. LIT		KMOLE/HR	ENTREE LIT	
0	1	12190.0000		
0	2	12101.1300		
0	3	12835.3700		
0	4	13266.3800		

No. LIT	TEMPERATURE	TEMPERATURE	DELTA TEMP	
	ENTREE °C	SORTIE °C	°C	
0	1	236.00	240.71	4.71
0	2	240.71	252.82	12.11
0	3	241.00	253.33	12.33
0	4	246.00	259.39	13.39

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR

COMPOSITION	ENTREE	SORTIE			
CO..	.0443	.0476	.0454	.0425	.0398
H2..	.7300	.7212	.7167	.7139	.7099
CO2.	.0574	.0511	.0497	.0494	.0484
H2O.	.0010	.0077	.0097	.0104	.0119
MEOH	.0050	.0088	.0135	.0174	.0220
CH4.	.1257	.1266	.1278	.1288	.1299
N2..	.0367	.0370	.0373	.0376	.0379

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 12190.000000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 0.000000E+00 844.955300 542.934400

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 13577.890000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 221.966200

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE SEYFERT ET LUFT\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No.LIT		KMOLE/HR	ENTREE LIT	
0	1	9873.3000		
0	2	11042.4400		
0	3	12422.2200		
0	4	13654.7000		

No.LIT	TEMPERATURE	TEMPERATURE	DELTA TEMP	
	ENTREE oC	SORTIE oC	oC	
0	1	245.00	269.60	24.60
0	2	245.00	269.67	24.67
0	3	245.00	264.24	19.24
0	4	245.00	260.68	15.68

COMPOSITION DU GAZ A L ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR

COMPOSITION	ENTREE	SORTIE			
CO..	.0754	.0732	.0674	.0635	.0608
H2..	.7369	.7238	.7190	.7168	.7153
CO2.	.0602	.0543	.0545	.0552	.0556
H2O.	.0014	.0087	.0094	.0093	.0092
MEOH	.0048	.0160	.0238	.0283	.0314
CH4.	.0897	.0917	.0931	.0939	.0944
N2..	.0316	.0323	.0328	.0331	.0333

KMOLE/HR- CHARGE 1er LIT  
 9873.300000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 1383.497000      1574.005000      1394.399000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.200000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 326.047200

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE SEYFERT ET LUFT\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS ACTUEL\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No.	LIT	KMOLE/HR ENTREE LIT
0	1	11724.0000
0	2	11644.7400
0	3	12737.5000
0	4	13210.2100

No.	LIT	TEMPERATURE ENTREE oC	TEMPERATURE SORTIE oC	DELTA TEMP oC
0	1	236.00	243.46	7.46
0	2	243.00	258.95	15.95
0	3	241.00	253.97	12.97
0	4	246.00	257.66	11.66

COMPOSITION DU GAZ A L ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

COMPOSITION	ENTREE	SORTIE
CO..	.0443	.0471
H2..	.7300	.7202
CO2.	.0574	.0508
H2O.	.0010	.0082
MEOH	.0050	.0099
CH4.	.1257	.1269
N2..	.0367	.0370

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 11724.000000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 31.221870 1235.531000 587.277000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 13578.030000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 236.958100

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

```

*****
*****RESULTATS DE LA SIMULATION*****
*****DU REACTEUR DE SYNTHESE DE *****
*****METHANOL D"ARZEW*****
*****RESULTATS DU MODELE 2*****
*****MODELE DE KAFAROU*****
*****CAS DESIGN*****
*****

```

N°.LIT		KMOLE/HR		
		ENTREE LIT		
0	1	11804.70		
0	2	11822.33		
0	3	12819.99		
0	4	13689.39		

N°.LIT	TEMPERATURE	TEMPERATURE	DELTA TEMP	
	ENTREE °C	SORTIE °C	°C	
0	1	245.00	247.89	2.89
0	2	245.00	262.47	17.47
0	3	245.00	259.02	14.02
0	4	245.00	257.22	12.22

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR

CONSTITUENTS	ENTREE	SORTIE
CO..	.0754	.0846
H2..	.7369	.7182
CO2.	.0602	.0464
H2O.	.0014	.0161
MEOH	.0048	.0115
CH4.	.0897	.0911
N2..	.0316	.0321

KMOLE/HR	CHARGE 1er LIT
11804.700000	

KMOLE/HR	DE CHARGE QENCH 1.....2.....3
194.343100	1185.781000 1040.279000

KMOLE/HR	CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS
14225.100000	

MEOH	PRODUIT EN TONNES/JOUR
280.291000	

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR	EN ANNEES
0.000000E+00	

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 2\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*MODELE DE KAFAROU\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS ACTUEL\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

	N°.LIT	KMOLE/HR ENTREE LIT
0	1	13303.50
0	2	13195.66
0	3	13064.83
0	4	13195.95

N°.LIT	TEMPERATURE ENTREE °C	TEMPERATURE SORTIE °C	DELTA TEMP °C	
0	1	236.00	227.73	-8.27
0	2	227.72	238.26	10.54
0	3	238.25	249.64	11.39
0	4	246.00	254.80	8.80

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR

CONSTITUENTS	ENTREE	SORTIE
CO..	.0443	.0585
H2..	.7300	.7103
CO2.	.0574	.0405
H2O.	.0010	.0184
MEOH	.0050	.0086
CH4.	.1257	.1267
N2..	.0367	.0370

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 13303.500000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 6.164091E-01 7.586467E-01 273.473700

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 13578.350000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 216.624800

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 0.000000E+00

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 3\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE ISLAM\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

No.LIT		KMOLE/SEC ENTREE LIT		
0	1	2.7750		
0	2	3.0258		
0	3	3.3911		
0	4	3.8386		

No.LIT	TEMPERATURE ENTREE °C	TEMPERATURE SORTIE °C	DELTA TEMP °C	
0	1	245.00	262.92	17.92
0	2	245.00	268.04	23.04
0	3	245.00	270.01	25.01
0	4	245.00	275.92	30.92

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

COMPOSITION ENTREE		SORTIE			
CO..	.0754	.0761	.0724	.0687	.0647
H2..	.7369	.7279	.7239	.7204	.7157
CO2.	.0602	.0551	.0547	.0547	.0540
H2O.	.0014	.0073	.0083	.0090	.0105
MEOH	.0048	.0109	.0165	.0218	.0282
CH4.	.0897	.0908	.0918	.0927	.0939
N2..	.0316	.0320	.0323	.0327	.0331

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 9990.000000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 1022.817000      1444.702000      1768.279000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.800000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 294.569800

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 3.000000

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 3\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE ISLAM\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS ACTUEL\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

N°.LIT		KMOLE/SEC ENTREE LIT		
0	1	3.0959		
0	2	3.0736		
0	3	3.4074		
0	4	3.6791		

N°.LIT	TEMPERATURE ENTREE °C	TEMPERATURE SORTIE °C	DELTA TEMP °C	
0	1	236.00	242.95	6.95
0	2	242.95	261.14	18.19
0	3	241.00	261.76	20.76
0	4	246.00	270.85	24.85

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

	COMPOSITION ENTREE		SORTIE		
CO..	.0443	.0475	.0454	.0419	.0389
H2..	.7300	.7214	.7157	.7123	.7065
CO2.	.0574	.0513	.0491	.0488	.0470
H2O.	.0010	.0075	.0103	.0112	.0138
MEOH	.0050	.0087	.0141	.0189	.0251
CH4.	.1257	.1266	.1280	.1292	.1307
N2..	.0367	.0370	.0374	.0377	.0382

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 11145.240000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 2.766789E-01      1317.177000      1115.433000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 13578.130000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 251.889600

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 2.830000

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*INFLUENCE DU DIOXYDE DE CARBONE\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D'ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 3\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE ISLAM\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

N° LIT		KMOLE/SEC ENTREE LIT		
0	1	2.6438		
0	2	2.9650		
0	3	3.3592		
0	4	3.8349		
N° LIT	TEMPERATURE ENTREE °C	TEMPERATURE SORTIE °C	DELTA TEMP °C	
0	1	245.00	268.56	23.56
0	2	245.00	270.22	25.22
0	3	245.00	271.71	26.71
0	4	245.00	277.36	32.36

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

COMPOSITION ENTREE		SORTIE			
CO..	.0774	.0753	.0710	.0670	.0627
H2..	.7560	.7492	.7460	.7430	.7391
CO2.	.0359	.0328	.0328	.0327	.0322
H2O.	.0014	.0050	.0054	.0059	.0068
MEOH	.0049	.0117	.0173	.0226	.0289
CH4.	.0920	.0932	.0943	.0952	.0964
N2..	.0324	.0328	.0332	.0335	.0339

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 9517.680000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 1282.193000      1552.065000      1873.228000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.170000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 301.070000

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 3.000000

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*INFLUENCE DU DIOXYDE DE CARBONE\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 3\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE ISLAM\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

N <sup>o</sup> .LIT		KMOLE/SEC ENTREE LIT		
0	1	2.9368		
0	2	3.0979		
0	3	3.4282		
0	4	3.8449		
N <sup>o</sup> .LIT	TEMPERATURE ENTREE °C	TEMPERATURE SORTIE °C	DELTA TEMP °C	
0	1	245.00	256.37	11.37
0	2	245.00	265.50	20.50
0	3	245.00	268.17	23.17
0	4	245.00	274.38	29.38

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

COMPOSITION ENTREE		SORTIE			
CO..	.0732	.0766	.0738	.0703	.0667
H2..	.7156	.7050	.7001	.6961	.6905
CO2.	.0873	.0805	.0796	.0795	.0787
H2O.	.0014	.0091	.0110	.0120	.0140
MEOH	.0047	.0098	.0153	.0206	.0271
CH4.	.0871	.0880	.0889	.0898	.0910
N2..	.0307	.0310	.0313	.0317	.0321

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT.  
 10572.480000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 686.289700 1313.989000 1652.514000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.270000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 283.590800

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 3.000000

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*INFLUENCE DU DIOXYDE DE CARBONE\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DE LA SIMULATION \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*DU REACTEUR DE SYNTHESE DE \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*METHANOL D"ARZEW\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*RESULTATS DU MODELE 3\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CINETIQUE DE ISLAM\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*CAS DESIGN\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

N°.LIT		KMOLE/SEC ENTREE LIT		
0	1	3.2004		
0	2	3.2174		
0	3	3.4898		
0	4	3.8579		

N°.LIT	TEMPERATURE ENTREE °C	TEMPERATURE SORTIE °C	DELTA TEMP °C	
0	1	245.00	247.15	2.15
0	2	245.00	261.49	16.49
0	3	245.00	265.29	20.29
0	4	245.00	271.99	26.99

COMPOSITION DU GAZ A L'ENTREE ET SORTIE DU  
 REACTEUR

	COMPOSITION ENTREE		SORTIE		
CO..	.0698	.0767	.0754	.0725	.0694
H2..	.6824	.6703	.6641	.6593	.6527
CO2.	.1296	.1206	.1189	.1187	.1179
H2O.	.0013	.0112	.0143	.0158	.0183
MEOH	.0045	.0080	.0131	.0182	.0248
CH4.	.0831	.0837	.0845	.0854	.0865
N2..	.0293	.0295	.0298	.0301	.0305

KMOLE/HR CHARGE 1er LIT  
 11521.620000

KMOLE/HR DE CHARGE QENCH 1.....2.....3  
 141.245800      1094.638000      1468.298000

KMOLE/HR CHARGE 1erLIT+LES 3 QUENCHS  
 14225.800000

MEOH PRODUIT EN TONNES/JOUR  
 260.957300

TEMPS UTILISATION DU CATALYSEUR  
 EN ANNEES  
 3.000000

# Seyfert : résultats design

.00000E+00	.51800E+03	.51800E+03	.48000E-02	.51830E-02	.98733E+04	.82739E+00
.50000E-01	.51659E+03	.51718E+03	.53672E-02	.57330E-02	.98622E+04	.82763E+00
.10000E+00	.51744E+03	.51784E+03	.59188E-02	.62913E-02	.98515E+04	.82337E+00
.15000E+00	.51880E+03	.51917E+03	.64895E-02	.68787E-02	.98404E+04	.81617E+00
.20000E+00	.52032E+03	.52070E+03	.70887E-02	.74974E-02	.98287E+04	.80813E+00
.25000E+00	.52193E+03	.52234E+03	.77199E-02	.81495E-02	.98165E+04	.79967E+00
.30000E+00	.52363E+03	.52405E+03	.83849E-02	.88364E-02	.98037E+04	.79092E+00
.35000E+00	.52541E+03	.52586E+03	.90855E-02	.95596E-02	.97902E+04	.78192E+00
.40000E+00	.52727E+03	.52775E+03	.98230E-02	.10320E-01	.97760E+04	.77274E+00
.45000E+00	.52923E+03	.52973E+03	.10598E-01	.11119E-01	.97612E+04	.76345E+00
.50000E+00	.53127E+03	.53179E+03	.11413E-01	.11957E-01	.97456E+04	.75417E+00
.55000E+00	.53340E+03	.53394E+03	.12265E-01	.12833E-01	.97294E+04	.74505E+00
.60000E+00	.53561E+03	.53618E+03	.13156E-01	.13745E-01	.97125E+04	.73626E+00
.65000E+00	.53790E+03	.53849E+03	.14082E-01	.14691E-01	.96950E+04	.72803E+00
.70000E+00	.54025E+03	.54086E+03	.15040E-01	.15666E-01	.96770E+04	.72066E+00
.00000E+00	.54265E+03	.54328E+03	.16026E-01	.16664E-01	.96585E+04	.71447E+00
.00000E+00	.51800E+03	.51784E+03	.14617E-01	.14944E-01	.11045E+05	.82239E+00
.50000E-01	.52028E+03	.52051E+03	.15084E-01	.15442E-01	.11035E+05	.81074E+00
.10000E+00	.52183E+03	.52216E+03	.15584E-01	.15961E-01	.11024E+05	.80324E+00
.15000E+00	.52324E+03	.52361E+03	.16109E-01	.16499E-01	.11013E+05	.79665E+00
.20000E+00	.52466E+03	.52505E+03	.16654E-01	.17059E-01	.11002E+05	.79024E+00
.25000E+00	.52611E+03	.52651E+03	.17219E-01	.17638E-01	.10990E+05	.78389E+00
.30000E+00	.52761E+03	.52802E+03	.17805E-01	.18238E-01	.10977E+05	.77760E+00
.35000E+00	.52915E+03	.52958E+03	.18411E-01	.18857E-01	.10964E+05	.77143E+00
.40000E+00	.53073E+03	.53118E+03	.19037E-01	.19495E-01	.10951E+05	.76546E+00
.45000E+00	.53236E+03	.53282E+03	.19681E-01	.20152E-01	.10938E+05	.75977E+00
.50000E+00	.53402E+03	.53449E+03	.20343E-01	.20824E-01	.10924E+05	.75448E+00
.55000E+00	.53572E+03	.53620E+03	.21021E-01	.21511E-01	.10909E+05	.74972E+00
.60000E+00	.53744E+03	.53793E+03	.21712E-01	.22210E-01	.10895E+05	.74561E+00
.65000E+00	.53919E+03	.53968E+03	.22414E-01	.22917E-01	.10880E+05	.74233E+00
.70000E+00	.54094E+03	.54144E+03	.23124E-01	.23628E-01	.10866E+05	.74004E+00
.00000E+00	.54269E+03	.54319E+03	.23836E-01	.24339E-01	.10851E+05	.73894E+00
.00000E+00	.51800E+03	.51776E+03	.21422E-01	.21714E-01	.12426E+05	.82439E+00
.50000E-01	.52011E+03	.52026E+03	.21795E-01	.22111E-01	.12417E+05	.81457E+00
.10000E+00	.52146E+03	.52174E+03	.22191E-01	.22521E-01	.12408E+05	.80865E+00
.15000E+00	.52263E+03	.52294E+03	.22603E-01	.22942E-01	.12398E+05	.80379E+00
.20000E+00	.52375E+03	.52409E+03	.23026E-01	.23374E-01	.12388E+05	.79926E+00
.25000E+00	.52489E+03	.52523E+03	.23461E-01	.23817E-01	.12378E+05	.79487E+00
.30000E+00	.52604E+03	.52640E+03	.23907E-01	.24271E-01	.12367E+05	.79060E+00
.35000E+00	.52722E+03	.52758E+03	.24363E-01	.24735E-01	.12357E+05	.78646E+00
.40000E+00	.52842E+03	.52879E+03	.24830E-01	.25209E-01	.12346E+05	.78250E+00
.45000E+00	.52964E+03	.53002E+03	.25306E-01	.25692E-01	.12334E+05	.77875E+00
.50000E+00	.53088E+03	.53126E+03	.25791E-01	.26183E-01	.12323E+05	.77528E+00
.55000E+00	.53213E+03	.53253E+03	.26285E-01	.26682E-01	.12311E+05	.77214E+00
.60000E+00	.53340E+03	.53380E+03	.26785E-01	.27186E-01	.12300E+05	.76939E+00
.65000E+00	.53468E+03	.53509E+03	.27291E-01	.27695E-01	.12288E+05	.76710E+00
.70000E+00	.53597E+03	.53638E+03	.27801E-01	.28207E-01	.12276E+05	.76534E+00
.00000E+00	.53726E+03	.53767E+03	.28313E-01	.28719E-01	.12264E+05	.76418E+00
.00000E+00	.51800E+03	.51783E+03	.25910E-01	.26180E-01	.13660E+05	.82622E+00
.50000E-01	.51973E+03	.51987E+03	.26224E-01	.26510E-01	.13652E+05	.81882E+00
.10000E+00	.52089E+03	.52113E+03	.26552E-01	.26849E-01	.13643E+05	.81419E+00
.15000E+00	.52187E+03	.52215E+03	.26891E-01	.27194E-01	.13635E+05	.81043E+00
.20000E+00	.52281E+03	.52311E+03	.27238E-01	.27547E-01	.13626E+05	.80697E+00
.25000E+00	.52374E+03	.52405E+03	.27591E-01	.27907E-01	.13617E+05	.80367E+00
.30000E+00	.52469E+03	.52500E+03	.27952E-01	.28273E-01	.13607E+05	.80047E+00
.35000E+00	.52564E+03	.52596E+03	.28319E-01	.28645E-01	.13598E+05	.79740E+00
.40000E+00	.52661E+03	.52694E+03	.28693E-01	.29024E-01	.13588E+05	.79447E+00
.45000E+00	.52760E+03	.52793E+03	.29072E-01	.29408E-01	.13579E+05	.79170E+00
.50000E+00	.52859E+03	.52893E+03	.29457E-01	.29797E-01	.13569E+05	.78913E+00
.55000E+00	.52960E+03	.52994E+03	.29847E-01	.30190E-01	.13559E+05	.78678E+00
.60000E+00	.53061E+03	.53096E+03	.30241E-01	.30587E-01	.13549E+05	.78469E+00
.65000E+00	.53163E+03	.53198E+03	.30639E-01	.30987E-01	.13538E+05	.78289E+00
.70000E+00	.53266E+03	.53301E+03	.31040E-01	.31389E-01	.13528E+05	.78143E+00
.00000E+00	.53369E+03	.53404E+03	.31442E-01	.31792E-01	.13518E+05	.78034E+00

.00000E+00	.52707E+03	.52777E+03	.19777E-01	.19777E-01	.12610E+05	.83622E+00
.85000E+00	.52641E+03	.52665E+03	.19562E-01	.19803E-01	.12633E+05	.83622E+00
.00000E+00	.52699E+03	.52724E+03	.19794E-01	.20036E-01	.12627E+05	.83498E+00
.00000E+00	.51900E+03	.51901E+03	.19135E-01	.19333E-01	.13216E+05	.85871E+00
.50000E-01	.51997E+03	.52012E+03	.19366E-01	.19568E-01	.13210E+05	.85603E+00
.10000E+00	.52068E+03	.52087E+03	.19601E-01	.19807E-01	.13204E+05	.85403E+00
.15000E+00	.52132E+03	.52153E+03	.19840E-01	.20048E-01	.13198E+05	.85226E+00
.20000E+00	.52194E+03	.52215E+03	.20081E-01	.20291E-01	.13192E+05	.85059E+00
.25000E+00	.52256E+03	.52277E+03	.20325E-01	.20537E-01	.13186E+05	.84898E+00
.30000E+00	.52318E+03	.52339E+03	.20571E-01	.20785E-01	.13180E+05	.84743E+00
.35000E+00	.52380E+03	.52402E+03	.20819E-01	.21034E-01	.13173E+05	.84594E+00
.40000E+00	.52443E+03	.52465E+03	.21069E-01	.21286E-01	.13167E+05	.84453E+00
.45000E+00	.52506E+03	.52528E+03	.21321E-01	.21539E-01	.13161E+05	.84319E+00
.50000E+00	.52569E+03	.52591E+03	.21575E-01	.21794E-01	.13154E+05	.84195E+00
.55000E+00	.52633E+03	.52655E+03	.21830E-01	.22050E-01	.13148E+05	.84079E+00
.60000E+00	.52696E+03	.52719E+03	.22086E-01	.22307E-01	.13141E+05	.83974E+00
.65000E+00	.52760E+03	.52783E+03	.22344E-01	.22565E-01	.13135E+05	.83881E+00
.70000E+00	.52824E+03	.52847E+03	.22602E-01	.22823E-01	.13128E+05	.83800E+00
.75000E+00	.52888E+03	.52911E+03	.22861E-01	.23082E-01	.13122E+05	.83732E+00
.80000E+00	.52952E+03	.52975E+03	.23119E-01	.23341E-01	.13115E+05	.83678E+00
.85000E+00	.53016E+03	.53039E+03	.23378E-01	.23599E-01	.13109E+05	.83640E+00
.00000E+00	.53067E+03	.53090E+03	.23585E-01	.23805E-01	.13104E+05	.83621E+00

## Seyfert: resultats actuals

.00000E+00	.50900E+03	.50900E+03	.49995E-02	.51909E-02	.11724E+05	.90437E+00
.50000E-01	.50578E+03	.50640E+03	.52312E-02	.53990E-02	.11720E+05	.90878E+00
.10000E+00	.50532E+03	.50560E+03	.54384E-02	.55992E-02	.11715E+05	.91055E+00
.15000E+00	.50560E+03	.50578E+03	.56418E-02	.58034E-02	.11710E+05	.90940E+00
.20000E+00	.50607E+03	.50624E+03	.58477E-02	.60122E-02	.11706E+05	.90744E+00
.25000E+00	.50661E+03	.50677E+03	.60578E-02	.62258E-02	.11701E+05	.90523E+00
.30000E+00	.50716E+03	.50733E+03	.62727E-02	.64443E-02	.11696E+05	.90291E+00
.35000E+00	.50774E+03	.50791E+03	.64924E-02	.66680E-02	.11691E+05	.90052E+00
.40000E+00	.50833E+03	.50850E+03	.67174E-02	.68969E-02	.11685E+05	.89808E+00
.45000E+00	.50893E+03	.50911E+03	.69476E-02	.71311E-02	.11680E+05	.89558E+00
.50000E+00	.50955E+03	.50973E+03	.71832E-02	.73710E-02	.11675E+05	.89302E+00
.55000E+00	.51018E+03	.51036E+03	.74245E-02	.76165E-02	.11669E+05	.89040E+00
.60000E+00	.51082E+03	.51101E+03	.76714E-02	.78678E-02	.11663E+05	.88773E+00
.65000E+00	.51148E+03	.51167E+03	.79243E-02	.81251E-02	.11658E+05	.88500E+00
.70000E+00	.51215E+03	.51235E+03	.81832E-02	.83886E-02	.11652E+05	.88222E+00
.75000E+00	.51284E+03	.51304E+03	.84482E-02	.86583E-02	.11646E+05	.87938E+00
.80000E+00	.51354E+03	.51375E+03	.87195E-02	.89344E-02	.11639E+05	.87649E+00
.85000E+00	.51425E+03	.51447E+03	.89973E-02	.92170E-02	.11633E+05	.87354E+00
.90000E+00	.51499E+03	.51521E+03	.92817E-02	.95064E-02	.11627E+05	.87054E+00
.95000E+00	.51574E+03	.51596E+03	.95728E-02	.98025E-02	.11620E+05	.86750E+00
.00000E+00	.51650E+03	.51673E+03	.98707E-02	.10106E-01	.11613E+05	.86441E+00
.00000E+00	.51600E+03	.51622E+03	.98565E-02	.10087E-01	.11647E+05	.86644E+00
.50000E-01	.51679E+03	.51702E+03	.10155E-01	.10391E-01	.11640E+05	.86328E+00
.10000E+00	.51758E+03	.51781E+03	.10460E-01	.10701E-01	.11633E+05	.86014E+00
.15000E+00	.51837E+03	.51862E+03	.10773E-01	.11019E-01	.11626E+05	.85699E+00
.20000E+00	.51919E+03	.51944E+03	.11092E-01	.11344E-01	.11619E+05	.85380E+00
.25000E+00	.52002E+03	.52028E+03	.11419E-01	.11676E-01	.11612E+05	.85060E+00
.30000E+00	.52087E+03	.52113E+03	.11753E-01	.12014E-01	.11604E+05	.84738E+00
.35000E+00	.52173E+03	.52200E+03	.12094E-01	.12361E-01	.11596E+05	.84416E+00
.40000E+00	.52261E+03	.52288E+03	.12442E-01	.12714E-01	.11588E+05	.84094E+00
.45000E+00	.52351E+03	.52378E+03	.12797E-01	.13074E-01	.11580E+05	.83774E+00
.50000E+00	.52442E+03	.52470E+03	.13159E-01	.13441E-01	.11572E+05	.83456E+00
.55000E+00	.52534E+03	.52563E+03	.13528E-01	.13814E-01	.11564E+05	.83144E+00
.60000E+00	.52628E+03	.52658E+03	.13903E-01	.14194E-01	.11555E+05	.82838E+00
.65000E+00	.52724E+03	.52754E+03	.14285E-01	.14581E-01	.11547E+05	.82540E+00
.70000E+00	.52820E+03	.52851E+03	.14673E-01	.14973E-01	.11538E+05	.82252E+00
.75000E+00	.52918E+03	.52949E+03	.15067E-01	.15370E-01	.11529E+05	.81978E+00
.80000E+00	.53017E+03	.53048E+03	.15466E-01	.15773E-01	.11520E+05	.81718E+00
.85000E+00	.53117E+03	.53149E+03	.15870E-01	.16179E-01	.11511E+05	.81477E+00
.00000E+00	.53197E+03	.53229E+03	.16196E-01	.16507E-01	.11504E+05	.81300E+00
.00000E+00	.51400E+03	.51380E+03	.15108E-01	.15293E-01	.12742E+05	.87480E+00
.50000E-01	.51539E+03	.51547E+03	.15333E-01	.15529E-01	.12737E+05	.86995E+00
.10000E+00	.51623E+03	.51639E+03	.15568E-01	.15769E-01	.12731E+05	.86703E+00
.15000E+00	.51691E+03	.51710E+03	.15808E-01	.16013E-01	.12725E+05	.86462E+00
.20000E+00	.51755E+03	.51776E+03	.16053E-01	.16261E-01	.12719E+05	.86236E+00
.25000E+00	.51819E+03	.51840E+03	.16301E-01	.16512E-01	.12713E+05	.86015E+00
.30000E+00	.51883E+03	.51905E+03	.16554E-01	.16768E-01	.12706E+05	.85796E+00
.35000E+00	.51949E+03	.51970E+03	.16810E-01	.17027E-01	.12700E+05	.85578E+00
.40000E+00	.52015E+03	.52037E+03	.17070E-01	.17290E-01	.12694E+05	.85362E+00
.45000E+00	.52081E+03	.52104E+03	.17334E-01	.17556E-01	.12687E+05	.85149E+00
.50000E+00	.52149E+03	.52172E+03	.17601E-01	.17826E-01	.12681E+05	.84938E+00
.55000E+00	.52217E+03	.52240E+03	.17871E-01	.18099E-01	.12674E+05	.84732E+00
.60000E+00	.52286E+03	.52309E+03	.18146E-01	.18376E-01	.12667E+05	.84530E+00
.65000E+00	.52356E+03	.52379E+03	.18423E-01	.18656E-01	.12661E+05	.84334E+00
.70000E+00	.52426E+03	.52450E+03	.18703E-01	.18938E-01	.12654E+05	.84144E+00
.75000E+00	.52497E+03	.52521E+03	.18987E-01	.19224E-01	.12647E+05	.83961E+00

**BIBLIOGRAPHIE**

**1- L. BENABBAS, T.M.M. OUNANG**

Contribution à l'élaboration d'un logiciel de simulation de procédés.

E.N.P 1991.

**2- B.B. KINE, R.W. NOVAK**

Methacrylic polymers : 398-415.

New york, 1960.

**3- Entreprise Nationale de la pétrochimie E.N.I.P.**

Complexe Méthanol et Résines synthétiques Arzew.

**4- K. GHERNOUG**

Calcul d'une installation pilote pour la synthèse de méthanol.

E.N.P 1979.

**5- D. BANQUY**

Le méthanol (3eme partie)

Préparation du gaz de synthèse de méthanol par oxydation partielle de Fuel-oil.

**6- D.D. MEHTA, D.E. Ross**

Optimize ICI Methanol process

Hydrocarbon processing : 183-186, NOV. 1970.

Chemical Construction Corp, New york City.

**7- J. Royal, N.M. Nimmo**

Why LP Methanol costs less

Hydrocarbon processing : 147-153, March 1969.

Power- Gas Corp Ltd, Stokton - on -Tees, England.

- 
- 8- **D.H. Bolton, D. Hanson**  
Imperial chemical industries Ltd.  
Economics of low pressures in Methanol plants  
Chemical Engineering : 154-158, Sep. 22, 1969.  
Mc Graw, New York
- 9- **R.E. Smith, G.C. Humphreys, G.W. Griffiths**  
Optimize large methanol plants  
Hydrocarbon processing : 95-100, May 1984.  
Davy Mc Kee, LONDON.
- 10- **A. PINTO, P.L. ROGERSON**  
Imperial Chemical Industrie  
Optimizing the ICI low- pressure methanol process chemical  
Engineering : 102-107, July. 1977.  
Mc Graw-Hill.
- 11- **E. Supp**  
Technology of lurgi's low pressure methanol process chemtech :  
430-435, July 1973.
- 12- **V.R. Paramswaran, S.Lee, I. Wendes**  
The role of water in methanol synthesis  
Fuel science and Technology international 7(7) : 899-918, 1989.
- 13- **H.F. Rase**  
Chemical Reactor Design For Process Plants, Vol. 1  
Canada, 1977.
- 14- **G.H. Graaf, P.J.J.M. Sijtsema, E.J. Stambuis and G.E.H. Joosten**  
Chemical Equilibria in Methanol Synthesis  
Chemical Engineering Science, Vol. 41, N° 11, pp 2883-2890, 1986  
Great Britain

- 
- 15- R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood  
The properties of Gases and Liquids  
Third Edition, U.S.A, 1977.
- 16- J. Vidal  
Thermodynamique, Méthodes appliquées au raffinage et au génie  
chimique, T.1.  
Ed. Technip , 1965.
- 17- W.J. Thomas , S. Portalski  
Thermodynamics in Methanol Synthesis  
Industrial and Engineering Chemistry : 967-970.  
London.
- 18- G.F. Froment , K.B. Bischoff  
Chemical Reactor Analysis and Design  
Wiley , New York, 1979.
- 19- J.M. Smith  
Chemical Engineering Kinetics  
Second Edition, U.S.A, 1970.
- 20- T. Numaguchi, K. Kikuchi  
Intrinsic Kinetics and Design simulation in a complex Reaction  
Network.  
Chemical Engineering Science, Vol. 43, N° 8, pp. 2295-2301, 1988  
Great Britain.
- 21- Analysis of the low-temperature methanolsynthesis in a single  
commercial isothermal Cu-Zn-Al catalyst pellet using the dusty-  
gas diffusion model.  
Chemical Engineering Science, Vol. 40, N° 4 , pp. 671-673, 1985  
Great Britain

- 
- 22- V.V. Kafarov, V.L. Perov, E.A. Medvede and V.B. Popov  
Mathematical modelling and investigation of the methanol synthesis process over a low-temperature recopper -containing catalyst.  
International Chemical Engineering, V. 15, NO 1, pp. 153-158, January 1975.
- 23- A. Cappelli, A. Collina and M. Dente  
Mathematical Model For simulating Behavior of Fauser - Montecatini Industrial Reactors for Methanol Synthesis.  
Ind. Eng. Chem, vol. 11, N°2, pp. 184-190, 1972
- 24- Simulation of a Fauser - montecatini Reactor for high - pressure Methanol Synthesis.  
Chemical Reactor Design : 562 - 571.
- 25- K.A. Islam  
Deactivation of ICI low Temperature methanol catalyst in an industrial reactor.  
The canadian journalist of chemical Engineering, vol. 68, pp 702-704, August 1990.
- 26- V.E. Leonov , M.M. Karabaev, E.N. Tsybina and G.S. Petrishcheva  
Study of Kinetics of the Methanol synthesis on a low - temperature catalyst.  
Translated from Kinetika kataliz, vol. 14, N° 4, pp. 970-975, July- August, 1973.
- 27- M. Kuczynski, W.I. Browne, H.J. Fontain and K.R. Westerterp  
Reaction kinetics for the synthesis of methanol from CO and H<sub>2</sub> on a copper catalyst  
Chem. Eng. Process, 21, pp. 179-191, 1987  
Netherlands.

- 
- 28- W. Seyfert and G. Luft  
Wissenschaftliche Forschungsarbeit  
chem. Ing. Tech. 57, Nr. 5, S. 482-483, 1985.
- 29- W.X. Pan , R. Cao, D.L. Roberts and G.L. Griffin  
Methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalysts  
Journal of catalysis 114, 440-446, 1988.
- 30- G.H. Graaf, E.F. Stambuis and A.A.C.M. Beenackers  
Kinetics of low - pressure methanol synthesis chemical  
engineering science, vol. 43, N° 12 , pp. 3185-3195, 1988.  
Great Britain.
- 33- G. Liu, D. Willcox, M. Garland and H. H. Kung  
The rate of methanol production on a copper- Zinc oxide catalyst  
The dependance on the feed composition.  
Journal of catalysis 90, 139-146, 1984.
- 34- G.C. Chinchin, P.J. Denny, D.G. Parker, G.D. Short, M.S. Spencer  
K.C. Waugh and D.A. Whan  
The activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalysts
- 35- K. Klier, V. Chatikavaning, R.G. Hreman, and G.W. Simmons  
Catalytic Synthesis of methanol from Co/H<sub>2</sub>  
Journal of catalysis 74, 343-360, 1982.
- 36- Z.X. Ren, J.Wang, L.J. Jia and D.shunlu  
Effet of carbone dioxyde on methanol synthesis over different  
catalysts.  
Applied catalysis , 49, 1989, 83-90
- 37- S. Lee, V.R. Parameswaran, I. Wender and C.J. Kulik  
The roles of carbon dioxyde in methanol synthesis  
Fuel science and technology INT'L , 7(8), 1021-1057, 1989.