



**HAL**  
open science

## Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Sofiane Arab

► **To cite this version:**

Sofiane Arab. Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0240 . tel-01751246

**HAL Id: tel-01751246**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751246v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



# THÈSE DE DOCTORAT

---

## Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

---

Présentée et soutenue publiquement le 25 novembre 2014 à Nancy  
pour l'obtention du

### Doctorat de l'Université de Lorraine

(spécialité Génie des Procédés et des Produits)  
par

Sofiane ARAB

**Directeur de thèse :** Laurent FALK

**Codirecteurs de thèse :** Jean-Marc COMMENGE et Jean-François PORTHA

Rapporteurs	Carine JULCOUR	Chargée de recherche à l'ENSIACET Toulouse
	Christian JALLUT	Professeur à l'Université de Lyon 1
Examineurs	Solène VALENTIN	Ingénieur R&D Air Liquide
	Marc WAGNER	Expert international senior Air Liquide
	Abderrazak LATIFI	Professeur à l'Université de Lorraine
	Jean-François PORTHA	Maître de conférences à l'Université de Lorraine
	Jean-Marc COMMENGE	Professeur à l'Université de Lorraine
	Laurent FALK	Directeur de recherches à l'Université de Lorraine

---

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, UMR 7274)



# Avant-propos

Les présents travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy sous la direction de Jean-Marc Commenge, Jean-François Portha et Laurent Falk. Ces recherches s'inscrivent dans le cadre du projet VITESSE<sup>2</sup> financé par l'agence nationale de la recherche (ANR) en vue de valoriser les excédents d'électricité du réseau en des produits chimiques. Plusieurs partenaires industriels et académiques ont apporté également leur contribution à ce projet afin d'explorer la faisabilité technique et économique du projet.

Je profite de cet avant-propos afin de remercier mes encadrants : Laurent Falk, Jean-Marc Commenge et Jean-François Portha, d'une part de m'avoir offert la possibilité de faire un doctorat en génie des procédés au sein du LRGP et d'autre part pour leur présence et implication tout au long du projet. Je les remercie de m'avoir encadré sans pour autant me mettre de pression, ils m'ont laissé suffisamment de liberté pour que j'exprime mes idées et m'ont canalisé pour atteindre les objectifs requis par les différents partenaires, j'espère qu'en fin de compte, vous êtes globalement satisfaits des résultats de votre démarche.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse à savoir madame Julcour Carine et monsieur Jallut Christian pour avoir accepté de rapporter mes travaux ; madame Valentin Solène, monsieur Wagner Marc et monsieur Latifi Abderrazak pour avoir accepté de lire et d'examiner de près mon manuscrit.

Je remercie tous les partenaires du projet Vitesse<sup>2</sup> avec qui j'ai eu le plaisir de travailler notamment Solène Valentin de Air Liquide pour sa présence et sa participation active aux lots 3 et 4 du projet. Je remercie également les partenaires de l'ICPEES de Strasbourg, à savoir Anne-Cécile Roger, Ksénia Parkhomenko, Laetitia Angelo et Kilian Kobl qui ont accepté de relever le défi de mettre en place un catalyseur de méthanol et de contribuer au projet.

Je remercie mes parents qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci à mes frères et ma sœur, mon oncle Hamid, ma tante Sandrine qui m'ont beaucoup soutenu depuis ma première année universitaire. Un grand merci à mon ami d'enfance Salah, qui m'a hébergé durant l'année que j'ai passée en île de France. Merci à mes ami(e)s et à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin tout au long de mon parcours.

Merci à Florent Allain qui a supporté toutes mes vanes pourries dans le bureau 206 du CEGEP, après trois ans de thèse, nous sommes tout de même arrivés à créer le concept des jeudis après-midi pour taper sur tout le monde. J'adresse ma gratitude à tous les autres membres de l'équipe PRISM, je me suis senti à l'aise du premier jour où je vous ai rencontré, c'est-à-dire le 23 février 2011. Je remercie Maggy Aulon qui m'a fait gagner beaucoup de temps dans les procédures administratives.

Je remercie les membres du service informatique du laboratoire et tous ceux qui travaillent à la bibliothèque de l'ENSIC, leurs services m'ont été d'une grande utilité. Je remercie Véronique Stolf et Amine Bouarab de m'avoir beaucoup aidé à préparer mon pot de thèse. De manière plus globale, merci à toutes ces personnes dans l'ombre dont la contribution a permis de garder un agréable environnement de travail.

Je ne saurais terminer sans remercier le service universitaire des activités physiques et sportives qui a été pour moi un lieu d'évacuation de stress et de ressourcement. Je remercie en particulier Hamza Boussennane pour ses cours de natation, Murielle Hilton qui m'a fait aimé la danse et à Marie-George Hans-Halle pour ses cours de différentes danses ces trois dernières années et

pour toutes les aventures humaines des Pandas.

Avec un peu de recul, je constate à quel point le monde est fait de rencontres. Je ne serais jamais arrivé à faire un doctorat sans les personnes merveilleuses que le destin a mises sur mon chemin, j'en profite encore une fois pour vous dire MERCI.



“... le monde est fait de rencontres...”

# Table des matières

<b>Avant-propos</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xiv</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xvi</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1 Production d'électricité . . . . .	3
1.1.1 Intermittence des ressources renouvelables . . . . .	3
1.1.2 Stockage d'électricité . . . . .	3
1.2 Sources de CO <sub>2</sub> . . . . .	4
1.2.1 Cimenteries . . . . .	5
1.2.2 Sidérurgie . . . . .	6
1.2.3 Centrales électriques . . . . .	7
1.2.4 Utilisation de CO <sub>2</sub> dans la chimie . . . . .	8
1.3 Synthèse d'hydrogène . . . . .	8
1.3.1 Reformage à la vapeur de méthane SMR . . . . .	9
1.3.2 Oxydation partielle POX et reformage autotherme ATR . . . . .	9
1.3.3 Électrolyse de l'eau . . . . .	9
1.3.4 Prix de l'hydrogène . . . . .	10
1.3.5 Stockage et transport d'hydrogène . . . . .	11
1.3.6 ACV de différentes voies de production d'hydrogène . . . . .	11
1.4 Méthanol . . . . .	12
1.4.1 Pourquoi le méthanol ? . . . . .	12
1.4.2 Production de méthanol . . . . .	13
1.4.3 Utilisation du méthanol . . . . .	13
1.4.4 Marché du méthanol . . . . .	14
1.5 Procédés de synthèse de méthanol . . . . .	15
1.5.1 Description du brevet Lurgi . . . . .	15
1.5.2 Autres brevets de synthèse de méthanol . . . . .	17

1.6	Synthèse, problématique et objectifs de l'étude . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Étude des phénomènes fondamentaux</b>	<b>21</b>
2.1	Thermodynamique de la synthèse de méthanol . . . . .	21
2.2	Modèles cinétiques pour la synthèse de méthanol . . . . .	22
2.2.1	Modèle cinétique de Graaf . . . . .	23
2.2.2	Modèle cinétique de Bussche et Froment . . . . .	24
2.2.3	Modèle cinétique de Skrzypek . . . . .	25
2.2.4	Modèle cinétique de Villa . . . . .	25
2.3	Description des technologies de réacteur . . . . .	26
2.4	Analyse géométrique des réacteurs . . . . .	27
2.5	Modèle pseudo-homogène de réacteur . . . . .	29
2.6	Choix d'un modèle cinétique . . . . .	34
2.7	Analyse des transferts . . . . .	36
2.7.1	Analyse basée sur les temps caractéristiques . . . . .	36
2.7.2	Analyse basée sur les critères de la littérature . . . . .	42
2.8	Conclusions de l'analyse des transferts . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Modèle de réacteur hétérogène</b>	<b>51</b>
3.1	Description et hypothèses du modèle hétérogène . . . . .	51
3.2	Modélisation du transfert de matière . . . . .	52
3.3	Modélisation du transfert de chaleur . . . . .	54
3.4	Perte de charge dans le réacteur . . . . .	57
3.5	Résolution des équations et validation du modèle . . . . .	58
3.6	Simulation des réacteurs par le modèle hétérogène . . . . .	58
3.6.1	Réacteurs en régime refroidi . . . . .	58
3.6.2	Réacteurs en régime adiabatique . . . . .	61
3.6.3	Cas du procédé Lurgi . . . . .	64
3.7	Impact de la géométrie sur la production de méthanol . . . . .	65
3.7.1	Simulations pour un WHSV industriel . . . . .	67
3.7.2	Simulations pour un WHSV élevé . . . . .	67
3.7.3	Nombre de tubes et volume total des réacteurs . . . . .	70
3.8	Conclusions . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Procédé avec recyclage en régime permanent</b>	<b>75</b>
4.1	Description de la boucle de méthanol . . . . .	75
4.2	Profils dans le réacteur . . . . .	77
4.3	Impact de la composition de l'alimentation . . . . .	79
4.3.1	Débits molaires dans le réacteur . . . . .	79
4.3.2	Composition optimale de l'alimentation . . . . .	81
4.3.3	Écarts entre les modèles de réacteurs 1D et hétérogène . . . . .	83
4.4	Charge du séparateur membranaire . . . . .	83
4.5	Présence de CO dans l'alimentation . . . . .	85
4.6	Accumulation des inertes . . . . .	87
4.7	Désactivation du catalyseur . . . . .	88
4.8	Modularisation du réacteur . . . . .	89



4.8.1	Comparaison des deux schémas de boucle . . . . .	91
4.8.2	Conditions de simulation . . . . .	91
4.8.3	Production de méthanol . . . . .	91
4.8.4	Évolution du GHSV . . . . .	92
4.8.5	Taux de recyclage . . . . .	93
4.8.6	Dissipation d'énergie due à la perte de charge . . . . .	94
4.8.7	Pertes thermiques et mise en veille des réacteurs . . . . .	95
4.8.8	Conclusions sur la modularisation . . . . .	96
4.9	Capacité des unités . . . . .	97
4.10	Conclusions . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Procédé avec recyclage en régime transitoire</b>	<b>101</b>
5.1	Modélisation de la boucle en régime transitoire . . . . .	101
5.1.1	Description de la boucle . . . . .	102
5.1.2	Modèle de réacteur agité . . . . .	104
5.1.3	Dimensionnement de la calandre . . . . .	105
5.2	Simulations en régime transitoire . . . . .	106
5.2.1	Démarrage de l'unité . . . . .	106
5.2.2	Réponse à une variation de charge . . . . .	111
5.2.3	Temps de stabilisation . . . . .	117
5.2.4	Variation de composition de l'alimentation . . . . .	119
5.3	Production d'électricité, d'hydrogène et de méthanol . . . . .	120
5.3.1	Marché de l'électricité . . . . .	121
5.3.2	Disponibilité de l'électricité . . . . .	122
5.4	Design et survie des réacteurs . . . . .	124
5.4.1	Stratégie de survie basée sur l'inertie thermique . . . . .	129
5.4.2	Réacteur à calandre flexible . . . . .	130
5.5	Intégration d'un tampon d'hydrogène . . . . .	131
5.5.1	Adaptation du design du réacteur . . . . .	131
5.5.2	Transitions et tampon d'hydrogène . . . . .	132
5.5.3	Disponibilité d'hydrogène à moyen terme . . . . .	134
5.6	Conclusions . . . . .	135
<b>6</b>	<b>Proposition et amélioration des designs</b>	<b>139</b>
6.1	Boucle avec réacteur adiabatique ou refroidi . . . . .	140
6.2	Cascade de réacteurs séparateurs . . . . .	144
6.2.1	Alimentation directe . . . . .	145
6.2.2	Alimentation étagée . . . . .	145
6.2.3	Comparaison des deux modes d'alimentation . . . . .	147
6.3	Procédé sans recyclage . . . . .	149
6.3.1	Amélioration de la cascade en régime adiabatique . . . . .	149
6.3.2	Effet de la pression et du nombre de réacteurs . . . . .	153
6.4	Réacteur à alimentation mobile . . . . .	154
6.4.1	Réacteur adiabatique seul à alimentation mobile . . . . .	154
6.4.2	Réacteur adiabatique à alimentation mobile dans la boucle . . . . .	158
6.4.3	Réacteurs à alimentation mobile et cascade de réacteurs séparateurs . . .	160

6.5	Cascade compacte de réacteurs . . . . .	160
6.6	Cascade compacte de dix réacteurs . . . . .	162
6.6.1	Modélisation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile . . . . .	162
6.6.2	Simulation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile . . . . .	163
6.7	Cascade compacte de réacteurs mixtes . . . . .	164
6.7.1	Modélisation de la cascade compacte de réacteurs mixtes . . . . .	165
6.7.2	Simulation de la cascade compacte de réacteurs mixtes . . . . .	167
6.7.3	Cascade compacte de réacteurs mixtes avec un seul séparateur . . . . .	168
6.8	Réacteur-séparateur . . . . .	169
6.9	Avantages et inconvénients des configurations . . . . .	171
6.10	Voies d'intensification du procédé . . . . .	172
6.10.1	Structuration externe du catalyseur . . . . .	173
6.10.2	Utilisation d'un réacteur à alimentation mobile . . . . .	173
6.10.3	Utilisation de réacteur-séparateur . . . . .	173
6.10.4	Autres voies d'amélioration . . . . .	173
6.11	Conclusion . . . . .	174
<b>7</b>	<b>Choix d'une technologie de réacteur</b>	<b>177</b>
7.1	Technologies considérées . . . . .	177
7.1.1	Réacteurs à lit de particules . . . . .	177
7.1.2	Réacteurs monolithiques . . . . .	178
7.2	Comparaison qualitative des technologies . . . . .	178
7.3	Aide à la décision multicritère . . . . .	179
7.3.1	Description de la méthode AHP . . . . .	179
7.3.2	Pondération : comparaison par paires . . . . .	181
7.3.3	Cohérence des jugements . . . . .	182
7.4	Application de l'AHP au choix de technologie . . . . .	182
7.4.1	Avantages et inconvénients des technologies . . . . .	183
7.4.2	Quelques spécifications de l'unité visée . . . . .	184
7.4.3	Construction de la hiérarchie de décision . . . . .	184
7.4.4	Technologies de réacteur retenues . . . . .	184
7.4.5	Résultats de l'analyse AHP . . . . .	184
7.5	Conclusion . . . . .	187
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>189</b>
	<b>Annexes</b>	<b>193</b>
A	Schéma de discrétisation en volumes finis . . . . .	193
A.1	Bilan de matière . . . . .	193
A.2	Bilan de matière dans le catalyseur . . . . .	194
A.3	Discrétisation des équations de transfert de chaleur dans le réacteur . . . . .	196
A.4	Équation de vitesse à partir du bilan de matière . . . . .	197
A.5	Validation du modèle de réacteur hétérogène . . . . .	197
A.6	Validation du modèle de réacteurs en cascade . . . . .	198
B	Modèles thermodynamiques . . . . .	198
B.1	Capacités calorifiques . . . . .	199

B.2	Équilibres liquide-vapeur . . . . .	200
C	Dimensionnement du flash . . . . .	201
D	Analyse AHP . . . . .	203
D.1	Exemple d'utilisation de l'AHP . . . . .	203
D.2	Matrices des jugements : exemple de remplissage . . . . .	205
<b>Bibliographie</b>		<b>208</b>
<b>Résumé et abstract</b>		<b>218</b>



# Table des figures

1.1	Schéma représentant le principe de valorisation d'excédents d'électricité. . . . .	2
1.2	Génération électrique globale par les parcs éoliens et photovoltaïques. . . . .	3
1.3	Émissions de CO <sub>2</sub> par secteurs. . . . .	4
1.4	Estimation des émissions et du potentiel de récupération de CO <sub>2</sub> en 2030 par secteurs et investissements supplémentaires nécessaires pour la récupération (Enkvist <i>et al.</i> , 2010). . . . .	5
1.5	Émissions de CO <sub>2</sub> générées par la production d'aciers suivant différents procédés dans quelques pays. . . . .	6
1.6	Production mondiale d'électricité par sources en 2011. . . . .	7
1.7	Potentiel de réchauffement global PRG pour différentes technologies de production d'hydrogène. . . . .	12
1.8	Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale. . . . .	13
1.9	Évolution du prix du méthanol en Europe entre 2002 et 2014 selon l'entreprise Methanex. . . . .	14
1.10	Schéma générique du procédé de synthèse de méthanol. . . . .	15
1.11	Schéma du procédé décrit dans le brevet Lurgi US5631302. . . . .	16
1.12	Carte heuristique du chapitre introductif. . . . .	18
2.1	Fraction molaire de méthanol à l'équilibre en fonction de la température et de la pression. . . . .	23
2.2	Vue schématique des technologies de réacteurs considérées. . . . .	27
2.3	Aire interfaciale des monolithes en fonction du diamètre hydraulique $l$ et de l'épaisseur du revêtement catalytique $e$ . . . . .	28
2.4	Rapport des volumes du réacteur à monolithes et du lit de particules en fonction du diamètre hydraulique $l$ et de l'épaisseur de revêtement catalytique $e$ . . . . .	29
2.5	Schéma du modèle pseudo-homogène. . . . .	30
2.6	Superposition des températures et des concentrations obtenues par le modèle pseudo-homogène développé et celles présentées dans la publication de Bussche et Froment (1996). . . . .	33
2.7	Superposition des profils de température obtenus par différents modèles cinétiques dans un réacteur tubulaire adiabatique. . . . .	35
2.8	Production et consommation des différentes espèces en régime adiabatique dans le lit de particules. . . . .	36

2.9	Cheminement des espèces jusqu'aux sites actifs du catalyseur. . . . .	37
2.10	Temps de réaction pour CO <sub>2</sub> , CO et H <sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression calculés pour les différents réactifs. . . . .	40
2.11	Temps caractéristiques des différents phénomènes dans le réacteur à lit de particules en fonction de la température. . . . .	41
2.12	Temps caractéristiques des différents phénomènes dans le réacteur à monolithes en fonction de la température. . . . .	42
2.13	Profils de température dans les tubes du réacteur à lit de particules estimés par le critère de Chambré et Grossman. . . . .	44
2.14	Profils de température dans les tubes du réacteur à monolithes estimés par le critère de Chambré et Grossman. . . . .	45
2.15	Gradients thermiques dans le catalyseur, pour une particule ou un revêtement, en fonction de la température de surface. . . . .	46
2.16	Efficacité du catalyseur et module de Thiele généralisé des particules en fonction de leur diamètre. . . . .	47
2.17	Efficacité du catalyseur et module de Thiele généralisé en fonction de l'épaisseur du revêtement catalytique dans les monolithes. . . . .	48
2.18	Carte heuristique du chapitre 2. . . . .	50
3.1	Régions considérées par le modèle hétérogène. . . . .	52
3.2	Schéma de transfert de chaleur des monolithes aux tubes. . . . .	56
3.3	Exemple de maillage utilisé pour la discrétisation. . . . .	58
3.4	Profils de température dans les réacteurs refroidis obtenus par les modèles 1D et hétérogène. . . . .	59
3.5	Profils des débits molaires dans le réacteur à lit de particules. . . . .	61
3.6	Conversions dans le réacteur à lit de particules refroidi. . . . .	62
3.7	Température et conversions dans le réacteur à lit de particules en régime adiabatique. . . . .	62
3.8	Débits molaires des espèces dans le réacteur à lit de particules en régime adiabatique. . . . .	63
3.9	Facteur de proximité $\Delta E_{eq,C}$ de l'équilibre thermodynamique en fonction de la position axiale $z$ et de la distance du centre du catalyseur $x$ . . . . .	64
3.10	Balayage paramétrique autour du point de fonctionnement du procédé décrit dans le brevet Lurgi US5631302. . . . .	65
3.11	Impact de la longueur des tubes et du diamètre des particules sur la production de méthanol dans le réacteur à lit de particules simulé par le modèle hétérogène. . . . .	67
3.12	Impact de la longueur des tubes et de l'épaisseur du revêtement sur la production de méthanol dans le réacteur à monolithes simulé par le modèle hétérogène. . . . .	68
3.13	Impact de la longueur des tubes et du diamètre des particules sur la production de méthanol dans le réacteur à lit de particules simulé par le modèle hétérogène. . . . .	68
3.14	Évolution de la perte de charge (en bar) en fonction de la longueur des tubes et du diamètre des particules. . . . .	69
3.15	Impact de la longueur des tubes et de l'épaisseur du revêtement sur la production de méthanol dans le réacteur à monolithes simulé par le modèle hétérogène. . . . .	69
3.16	Nombre de tubes en fonction de leur longueur dans le réacteur à lit de particules. . . . .	71
3.17	Ratio du volume des réacteurs en fonction de la géométrie du catalyseur. . . . .	71

3.18	Carte heuristique du chapitre 3. . . . .	74
4.1	Schéma simplifié de la boucle de recyclage. . . . .	76
4.2	Températures et conversions dans le réacteur à lit de particules en régime refroidi dans la boucle de méthanol. . . . .	78
4.3	Profils des débits molaires dans le réacteur à lit de particules. . . . .	78
4.4	Débits molaires des espèces à la sortie du réacteur. . . . .	80
4.5	Évolution du ratio $H_2/CO_2$ à l'entrée du réacteur en fonction du ratio $\mathcal{G}$ . . . . .	80
4.6	Évolution des grandeurs relatives à la boucle en fonction de la composition de la charge. . . . .	81
4.7	Conversions globales de $CO_2$ et $H_2$ en fonction de $\mathcal{G}$ et $\alpha_6$ . . . . .	84
4.8	Effet de $\alpha_6$ et $\mathcal{G}$ sur les performances du procédé à $GHSV = 20000 h^{-1}$ . . . . .	85
4.9	Conversion de $CO_2$ et $H_2$ en fonction de $\mathcal{G}$ et de la fraction molaire de CO dans l'alimentation. . . . .	86
4.10	Charge traitée en fonction de $\mathcal{G}$ et de la concentration de CO dans l'alimentation. . . . .	86
4.11	Effet des inertes de l'alimentation sur leur accumulation dans la boucle et sur la température maximale dans le réacteur. . . . .	87
4.12	Impact de la désactivation du catalyseur sur la boucle de méthanol. . . . .	89
4.13	Impact de la désactivation du catalyseur sur la boucle de méthanol. . . . .	90
4.14	Schéma de la boucle de recyclage avec quatre réacteurs contenant chacun 250 kg de catalyseur. . . . .	90
4.15	Production de méthanol dans les schémas de procédés considérés en fonction de la charge de l'unité et du rapport $\mathcal{G}$ . . . . .	92
4.16	Évolution du GHSV en fonction de la charge de l'unité et du ratio $\mathcal{G}$ . . . . .	93
4.17	Évolution du taux de recyclage en fonction de $\mathcal{G}$ et de la charge de l'unité. . . . .	94
4.18	Puissance dissipée par perte de charge (kW), en fonction de la charge de l'unité et de la composition de l'alimentation. . . . .	95
4.19	Pertes thermiques vers l'extérieur en fonction de la différence de température entre la surface externe de la calandre et le milieu ambiant. . . . .	96
4.20	Carte heuristique du chapitre 4. . . . .	99
5.1	Schéma de la boucle considérée en régime transitoire. . . . .	102
5.2	Schéma de la boucle de recyclage dans l'environnement Simulink <sup>®</sup> . . . . .	103
5.3	Débits molaires à la sortie du réacteur en fonction du temps lors de la mise en route de l'unité. . . . .	108
5.4	Évolution des températures dans les tubes et la calandre en fonction du temps lors de la mise en route de l'unité. . . . .	109
5.5	Apport énergétique lors du démarrage de l'unité et vitesse de variation de la température dans le réacteur. . . . .	110
5.6	Rampe appliquée sur la charge de l'unité lors du changement de régime de 100 à 25 %. . . . .	111
5.7	Débits molaires à la sortie du réacteur à particules en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %. . . . .	112
5.8	Température à différentes abscisses $z$ du réacteur à particules en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %. . . . .	113

5.9	Débits molaires à la sortie du réacteur à monolithes en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %.	114
5.10	Évolution de la température à différents niveaux du réacteur à monolithes en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %.	114
5.11	Superposition des profils des débits molaires à la sortie du réacteur pour les deux technologies.	115
5.12	Superposition des profils de température à différentes abscisses $z$ du réacteur pour les deux technologies.	115
5.13	Fraction massique vaporisée du débit d'eau entrant dans la calandre au niveau des différents mélangeurs.	116
5.14	Superposition des débits molaires à la sortie du réacteur à lit de particules en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 % pour des GHSV de 10000 et 20000 $\text{h}^{-1}$ .	119
5.15	Perturbation appliquée au débit molaire d'hydrogène à l'entrée de l'unité.	119
5.16	Réponse du réacteur à lit de particules suite à la perturbation sur le débit d'hydrogène de l'unité.	120
5.17	Évolution des températures dans le réacteur à lit de particules suite à la perturbation de la composition.	120
5.18	Prix de gros de l'électricité et consommation en France pour le 26 décembre 2013.	121
5.19	Périodes de production d'hydrogène et d'effacement pour l'année 2013.	124
5.20	Impact du prix seuil de l'électricité sur le nombre de transitions et la durée annuelle de fonctionnement de l'unité pour quatre années.	125
5.21	Schémas de répartition de catalyseur dans les réacteurs.	125
5.22	Profils de température dans le réacteur en fonction de sa charge.	126
5.23	Distribution des variations de température dans les réacteurs.	127
5.24	Évaluation de l'impact de l'ensemble des transitions sur différents designs de réacteurs en fonction du chargement en catalyseur du réacteur $R_1$ et de la portion du courant $F_3$ qu'il traite.	129
5.25	Réacteur à calandre flexible.	130
5.26	Schéma du réacteur modulaire avec un tampon d'hydrogène.	132
5.27	Périodes de production et d'arrêt du réacteur $R_2$ pour l'année 2013 en intégrant un tampon d'hydrogène de 2 h.	133
5.28	Impact d'un tampon d'hydrogène de deux heures sur le nombre de transitions annuelles en fonction du prix seuil d'électricité.	133
5.29	Impact du prix seuil d'électricité et la capacité de stockage d'hydrogène sur le nombre de transitions du réacteur $R_2$ pour l'année 2013.	134
5.30	Périodes de production d'hydrogène estimées pour l'an 2030.	135
5.31	Impact d'un tampon d'hydrogène sur le nombre de transitions annuelles à moyen terme.	135
5.32	Carte heuristique du chapitre 5.	137
6.1	Évolution des débits molaires des espèces dans le réacteur avec recyclage en fonction de la position axiale.	141
6.2	Profils de température dans le réacteur en régimes refroidi et adiabatique dans la boucle de recyclage.	141



6.3	Comparaison des différentes configurations pour le régime refroidi et le régime adiabatique des Tableaux 6.2 et 6.3. . . . .	143
6.4	Schéma de la boucle considérée pour l'alimentation directe. . . . .	145
6.5	Profils des débits molaires dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation directe intégrée dans la boucle de recyclage. . . . .	146
6.6	Température dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation directe intégrée dans la boucle de recyclage. . . . .	146
6.7	Schéma de la boucle considérée pour l'alimentation étagée. . . . .	147
6.8	Profils des débits molaires dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation étagée intégrée dans la boucle de recyclage. . . . .	147
6.9	Température dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation étagée intégrée dans la boucle de recyclage. . . . .	148
6.10	Schéma de la cascade considérée sans recyclage. . . . .	149
6.11	Évolution des débits molaires des espèces dans les réacteurs en cascade. . . . .	150
6.12	Profils de température dans les réacteurs en cascade pour des réacteurs refroidis et des réacteurs en régime adiabatique. . . . .	150
6.13	Profils optimisés dans la cascade de réacteurs séparateurs. . . . .	152
6.14	Conversion d'hydrogène en fonction du nombre de réacteurs dans la cascade et de la pression d'alimentation. . . . .	153
6.15	Schéma du réacteur adiabatique à alimentation mobile. . . . .	154
6.16	Schéma des blocs et mélangeurs représentant le réacteur adiabatique. . . . .	155
6.17	Profils de température à différents niveaux du réacteur. . . . .	156
6.18	Profils de température sur une période $\tau_{sw}$ dans les mélangeurs agités du deuxième bloc. . . . .	157
6.19	Profils des débits molaires à la sortie du deuxième bloc du réacteur adiabatique en fonction du temps. . . . .	157
6.20	Profils à la sortie du deuxième bloc de réacteur à alimentation mobile intégré dans la boucle de recyclage. . . . .	158
6.21	Profils à la sortie du deuxième bloc de réacteur à alimentation mobile intégré dans la boucle de recyclage en introduisant des tubes dans le réacteur. . . . .	159
6.22	Schéma de la cascade compacte de réacteurs. . . . .	161
6.23	Structuration des séparations entre les réacteurs. . . . .	162
6.24	Disposition des blocs et des mélangeurs dans la cascade compacte de dix réacteurs. . . . .	163
6.25	Température de différents mélangeurs composant les blocs des quatre premiers réacteurs à alimentation mobile de la cascade compacte. . . . .	165
6.26	Schéma de disposition des réacteurs et d'écoulement dans la cascade compacte de réacteurs refroidis et à alimentation mobile. . . . .	166
6.27	Disposition des mélangeurs dans la cascade compacte. . . . .	166
6.28	Température de différents mélangeurs constituant les blocs de six réacteurs de la cascade compacte mixte. . . . .	168
6.29	Schéma du réacteur à membrane. . . . .	169
6.30	Conversion d'hydrogène (en %) dans un réacteur-séparateur en fonction de l'élimination des produits. . . . .	171
6.31	Organigramme décrivant les avantages et les inconvénients des technologies de réacteurs dans la boucle de méthanol. . . . .	171

6.32	Organigramme résumant les avantages et les inconvénients des cascades de réacteurs et de séparateurs. . . . .	172
6.33	Carte heuristique du chapitre 6. . . . .	176
7.1	Vue globale sur la hiérarchie de la décision. . . . .	181
7.2	Hiérarchie de décision adoptée pour le choix de technologie. . . . .	185
A.1	Maillage adopté pour la discrétisation. . . . .	193
A.2	Mailles à l'entrée et à la sortie du réacteur. . . . .	194
A.3	Schéma de discrétisation à l'interface gaz-solide. . . . .	195
A.4	Schéma de discrétisation au centre du catalyseur. . . . .	196
A.5	Conversion de $CO_2$ et $H_2$ en fonction du nombre des réacteurs parfaitement agités qui compose la cascade. Lit de particules : $d_p = 6$ mm, $P_0 = 80$ bar, $T_0 = 250$ °C, $[CO_2 \ CO \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1]$ , $GHV_0 = 20000 \ h^{-1}$ . . . . .	199
C.1	Évolution du facteur $K_v$ en fonction du rapport $W_l/W_v(\rho_v/\rho_l)^{\frac{1}{2}}$ . . . . .	202
C.2	Schéma de dimensionnement du flash. . . . .	203
D.1	Hiérarchie de décision pour l'acquisition d'un capteur. . . . .	204
D.2	Hiérarchie de décision pondérée pour l'acquisition d'un capteur. . . . .	205

# Liste des tableaux

1.1	Ordres de grandeur caractérisant quelques moyens de stockage d'électricité. . . .	4
1.2	Composition typique des gaz de cimenterie. . . . .	6
1.3	Caractéristiques des émissions de gaz dans une aciérie. . . . .	7
1.4	Énergie et émissions de CO <sub>2</sub> pour différentes centrales électriques . . . . .	8
1.5	Coût de production d'hydrogène dans certains pays. . . . .	10
1.6	Spécifications du procédé décrit dans le brevet Lurgi US5631302. . . . .	17
2.1	Enthalpies et constantes d'équilibres des réactions . . . . .	22
2.2	Paramètres du modèle cinétique de Graaf et al. . . . .	24
2.3	Paramètres du modèle cinétique de Bussche et Froment. . . . .	24
2.4	Paramètres du modèle cinétique de Skrzypek et al. . . . .	25
2.5	Paramètres du modèle cinétique de Villa et al. . . . .	26
2.6	Conditions de développement des modèles cinétiques. . . . .	34
2.7	Temps caractéristiques des différents phénomènes. . . . .	37
2.8	Volumes de diffusion dans la corrélation de Fuller-Schettler-Giddings. . . . .	38
2.9	Paramètres utilisés pour le calcul des temps caractéristiques. . . . .	40
3.1	Paramètres de simulation. . . . .	59
3.2	Paramètres géométriques et conditions opératoires utilisés pour la comparaison. . . . .	66
4.1	Paramètres de simulation de la boucle. . . . .	77
5.1	Caractéristiques de la calandre. . . . .	107
5.2	Paramètres de simulation des réacteurs dans la boucle de méthanol en régime transitoire. . . . .	107
5.3	Paramètres de simulation de la boucle de méthanol en régime transitoire. . . . .	108
5.4	Temps (en minutes) requis pour atteindre 95 % des profils permanents pour une baisse de charge de 100 à 25 %. . . . .	117
5.5	Temps requis pour atteindre 95 % des profils permanents à GHSV = 10000 h <sup>-1</sup> pour différentes variations de charges. . . . .	118
5.6	Temps requis pour atteindre 95 % des profils permanents à GHSV = 20000 h <sup>-1</sup> pour différentes variations de charges. . . . .	118
5.7	Caractéristiques opératoires pour équilibrer le coût de production et le prix de vente d'hydrogène pour les quatre stratégies retenues. . . . .	123

5.8	Designs et variations de température. . . . .	128
6.1	Paramètres de simulation de la boucle. . . . .	140
6.2	Résultats obtenus avec le modèle de réacteur hétérogène dans la boucle de recyclage pour le régime refroidi. . . . .	142
6.3	Résultats obtenus avec le modèle de réacteur hétérogène dans la boucle pour le régime adiabatique. . . . .	143
6.4	Débits molaires des espèces à différents niveaux de la boucle pour les deux schémas d'alimentation considérés. . . . .	148
6.5	Paramètres de simulation de la cascade de réacteurs adiabatiques et refroidis. . .	152
6.6	Paramètres de simulation du réacteur adiabatique à alimentation mobile. . . . .	155
6.7	Débits molaires moyens des espèces du recyclage et des produits en utilisant un réacteur refroidi et un réacteur à alimentation mobile dans la boucle. . . . .	159
6.8	Paramètres de simulation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile. . . . .	164
6.9	Paramètres de simulation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile. . . . .	167
6.10	Paramètres de simulation du réacteur à membrane. . . . .	170
7.1	Comparaison entre les monolithes métalliques et les monolithes en céramique . .	178
7.2	Critères de comparaison qualitative et relative des technologies de réacteurs. . .	180
7.3	Système de pondération pour la méthode AHP. . . . .	181
7.4	Indices de cohérence aléatoire $RI$ en fonction du rang $n$ de la matrice des jugements. . . . .	182
7.5	Technologies de réacteur et leurs spécifications considérées pour l'analyse AHP. .	186
7.6	Résultats des priorités dans la hiérarchie de décision. . . . .	186
7.7	Résultats de l'analyse AHP pour le choix de technologies. . . . .	187
8	Paramètres des capacités calorifiques. . . . .	199
9	Critères de comparaison et base d'informations. . . . .	204
10	Exemple de remplissage de la matrice de décision pour les critères du Niveau 1. .	206
11	Technologies de réacteur pour l'analyse AHP et notations. . . . .	207
12	Exemple de remplissage de la matrice de décision pour les alternatives par rapport au retour d'expérience. . . . .	207

# Nomenclature

$\Delta$	Section du tube, $m^2$	$C_{p,cata}$	Chaleur spécifique massique du catalyseur, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
$A^k$	Surface d'échange de chaleur dans le mélangeur $k$ , $m^2$	$C_p^f$	Capacité calorifique à pression constante du fluide, $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$A_r^k$	Surface d'échange de chaleur entre les blocs, $m^2$	$C_{p,g}$	Capacité calorifique massique moyenne du gaz dans les tubes, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
$B$	Espacement entre les chicanes, m	$C_{pm}^f$	Capacité calorifique massique du fluide, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
$B_i$	Bloc représentant le réacteur dans la cascade	$C_{pm}^s$	Capacité calorifique massique du solide, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C$	Distance minimale entre deux tubes, m	$C_{p,réacteur}$	Chaleur spécifique massique du métal, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
$CL$	Constante d'agencement des tubes	$D_{K,i}$	Diffusivité de Knudsen de l'espèce $i$ dans les pores du catalyseur, $m^2.s^{-1}$
$CTP$	Constante caractérisant l'espace entre les tubes et l'enveloppe de la calandre	$D_{ax,i}$	Coefficient de dispersion axiale de l'espèce $i$ , $m.s^{-2}$
$C_i^{ce}$	Concentration de l'espèce $i$ au centre du grain ou au fond du revêtement catalytique, $mol.m^{-3}$	$D_c$	Diamètre de la calandre, m
$C_i^{k-1}$	Concentration de l'espèce $i$ à l'entrée du mélangeur $k$ , $mol.m^{-3}$	$D_{eff,i}$	Diffusivité effective de l'espèce $i$ , $m^2.s^{-1}$
$C_i^f$	Concentration de l'espèce $i$ dans le fluide en écoulement, $mol.m^{-3}$	$D_{m,i}$	Diffusivité de l'espèce $i$ dans le mélange, $m^2.s^{-1}$
$C_i^k$	Concentration de l'espèce $i$ à la sortie du mélangeur $k$ , $mol.m^{-3}$	$D_{eff,i}$	Diffusivité effective l'espèce $i$ dans le catalyseur, $m^2.s^{-1}$
$C_i^{su}$	Concentration de l'espèce $i$ à la surface du catalyseur, $mol.m^{-3}$	$E_a$	Énergie d'activation, $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$C_{p,i}$	Capacité calorifique à pression constante de l'espèce $i$ , $J.mol^{-1}.K^{-1}$	$\bar{E}_a$	Énergie d'activation équivalente, $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$C_{p,c}$	Capacité calorifique du fluide caloporteur, $J.K^{-1}.kg^{-1}$	$\mathcal{F}$	Facteur de friction de Fanning
		$F_i$	Débit molaire de l'espèce $i$ , $mol.s^{-1}$
		$F_k$	Courant molaire dans la boucle $k$
		$K_i$	Constante d'adsorption de l'espèce $i$
		$K_{p,j}$	Constante d'équilibre thermodynamique
		$L$	Longueur caractéristique, m
		$L_{mono}$	Longueur des monolithes, m
		$L_t$	Longueur des tubes, m
		$M_{cata}$	Masse du catalyseur, kg
		$M_{cata,j}$	Masse totale de catalyseur contenue dans le réacteur $j$ , kg

$M_{cata}^k$	Masse du catalyseur dans le mélangeur $k$ , kg	$R_i^k$	Réacteur dans la cascade
$M_c^k$	Masse du fluide caloporteur retenue dans la calandre du mélangeur $k$ , kg	$\mathcal{R}_i$	Terme réactionnel relatif à l'espèce $i$ par $m^3$ de tube vide, $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$M_g^k$	Masse du gaz dans le mélangeur $k$ , kg	$\mathbb{S}$	Section latérale du tube, $\text{m}^2$
$M_i$	Masse molaire, $\text{g.mol}^{-1}$	$Sh$	Nombre de Sherwood
$M_{réacteur}$	Masse de métal dans le mélangeur $k$ , kg	$S_x$	Surface à une abscisse $x$ dans le solide, $\text{m}^2$
$N_{cascade}$	Nombre de réacteurs agités de la cascade	$T$	Température, K
$\mathbb{N}_i$	Flux molaire de l'espèce $i$ , $\text{mol.s}^{-1}$	$T_0$	Température d'entrée dans le réacteur, K
$N_t$	Nombre de tubes dans le réacteur	$T_a$	Température au centre du tube, K
$Nu$	Nombre de Nusselt	$\bar{T}$	Température moyenne, K
$P_0$	Pression d'entrée dans le réacteur, Pa	$T_{ce}$	Température au centre du grain ou au fond du revêtement catalytique, K
$\mathbb{P}_i$	Perméance de l'espèce $i$ , $\text{mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{m}^{-2}$	$T_c^{k-1}$	Température du fluide caloporteur entrant dans le mélangeur $k$ , K
$P$	Pression, Pa	$T_c^k$	Température du fluide caloporteur dans le mélangeur $k$ , K
$P_t$	Pitch des tubes, m	$T_c^{su}$	Température de la surface externe de la calandre, K
$P_{tot}$	Pression totale, Pa	$T_c^{vap}$	Température de vaporisation du fluide caloporteur, K
$Q$	Puissance échangée à la paroi du tube, W	$T^{k-1}$	Température d'entrée des gaz dans le mélangeur $k$ , K
$\mathcal{Q}$	Puissance par unité de longueur générée par les réactions, $\text{W.m}^{-1}$	$T_\infty$	Température du milieu entourant le réacteur, K
$Q_{m,c}$	Débit massique du fluide caloporteur, $\text{kg.s}^{-1}$	$T_r^k$	Température des blocs adjacents, K
$Q_{m,c}^{k,liq}$	Débit massique du liquide caloporteur dans le mélangeur $k$ , $\text{kg.s}^{-1}$	$T^k$	Température de sortie du réacteur agité $k$ , K
$Q_v^k$	Débit volumique du gaz dans le mélangeur $k$ , $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$	$T_{su}$	Température à la surface externe du catalyseur, K
$R$	Rayon de grain, m	$U$	Coefficient global de transfert de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur des tubes, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$\mathbb{R}$	Constante des gaz parfaits, $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$U^k$	Coefficient d'échange de chaleur, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$Re_{dh}$	Nombre de Reynolds dans les canaux	$U_r^k$	Coefficient d'échange thermique entre les blocs, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$\hat{R}e_{dp}$	Nombre de Reynolds calculé par rapport à la particule et la vitesse en fût vide		

$V$	Volume du réacteur, $m^3$	$k_{d,i}$	Coefficient de transfert de matière entre phases, $m.s^{-1}$
$V_{cata}^k$	Volume apparent du catalyseur dans un réacteur agité, $m^3$	$k'_j$	Constante cinétique de la réaction $j$
$V_c^{liq}$	Volume du liquide dans la calandre, $m^3$	$l$	Côté du canal carré, $m$
$V_g^k$	Volume du gaz dans le mélangeur $k$ , $m^3$	$m_{cata,i}$	Masse de catalyseur subissant une variation de température $\Delta T_i$ , $kg$
$V_p$	Volume d'un grain de catalyseur, $m^3$	$n_i$	nombre de moles de l'espèce $i$ , $mol$
$V^s$	Volume du solide, $m^3$	$\hat{r}$	Vitesse de réaction massique, $mol.s^{-1}.kg^{-1}_{catalyseur}$
$a$	Activité relative du catalyseur	$\hat{r}_i^{su}$	Vitesse de réaction massique à la surface externe du catalyseur, $mol.s^{-1}.kg^{-1}_{catalyseur}$
$a_{sf}$	Aire interfaciale par unité de volume de réacteur, $m^2.m^{-3}$	$r$	Position radiale dans le tube, $m$
$d$	Moitié de l'épaisseur de la paroi du support monolithique, $m$	$r_j$	Vitesse de la réaction $j$ , $mol.m^{-3}.s^{-1}$
$d_e$	Diamètre équivalent côté calandre, $m$	$r_t$	Rayon interne du tube, $m$
$d_{t0}$	Diamètre externe des tubes, $m$	$t_{chal}^{ext}$	Temps de transfert de chaleur externe, $s$
$d_h$	Diamètre hydraulique du canal, $m$	$t_{cond}^{lit}$	Temps de conduction du lit catalytique, $s$
$d_p$	Diamètre des particules, $m$	$t_{conv}^{lit}$	Temps de convection du lit catalytique, $s$
$d_{pore}$	Diamètre moyen des pores du catalyseur, $m$	$t_{mat}^{ext}$	Temps de transfert de matière externe, $s$
$d_t$	Diamètre interne des tubes, $m$	$t_{mat}^{int}$	Temps de transfert de matière interne, $s$
$e$	Épaisseur du revêtement catalytique, $m$	$t_{réac}$	Temps de réaction, $s$
$e_t$	Épaisseur du tube, $m$	$u_0$	Vitesse d'écoulement à l'entrée du réacteur, $m.s^{-1}$
$f_i$	Fugacité de l'espèce $i$ , $Pa$	$u_c$	Vitesse d'écoulement dans la calandre, $m.s^{-1}$
$h_0$	Coefficient de convection de chaleur côté calandre, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$\hat{u}$	Vitesse d'écoulement en fût vide, $m.s^{-1}$
$h_{ext}$	Coefficient de convection de chaleur entre la surface externe de la calandre et l'air, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$w_j$	Fraction massique de catalyseur contenue dans le réacteur $j$
$h_{fs}$	Coefficient de convection entre le catalyseur et le fluide, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$x$	Abscisse dans le solide, $m$
$h_{gap}$	Coefficient de convection dans l'interstice entre le monolithe et le tube, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$z$	Position axiale dans le tube, $m$
$h_i$	Enthalpie molaire de l'espèce $i$ , $J.mol^{-1}$	<b>Lettres Grecques</b>	
$h_w$	Coefficient de convection de chaleur entre le tube et les grains, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$\Delta H_{r,T}^o$	Enthalpie standard de réaction à la température $T$ , $J.mol^{-1}$

$\Delta E_{eq}$	Proximité de l'équilibre thermodynamique	$\lambda_{eff}^{cata}$	Conductivité thermique effective du catalyseur, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$\Delta H_{vap}^{caloporteur}$	Chaleur latente massique de vaporisation du fluide caloporteur, $J.kg^{-1}$	$\lambda^f$	Coefficient de conduction de chaleur du fluide, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$\overline{\Delta T_j}$	Variation moyenne de température dans le réacteur $j$ , K	$\lambda_{eff,r}^{lit}$	Conductivité thermique effective radiale du lit catalytique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$\Delta t$	Temps de refroidissement du réacteur, s	$\lambda^s$	Coefficient de conduction de chaleur du support monolithique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$\mathcal{G}$	Ratio molaire $H_2/CO_2$ à l'entrée du procédé	$\lambda_t$	Conductivité thermique du tube, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$\Omega$	Section de réacteur offerte au fluide, $m^2$	$\mu$	Viscosité dynamique du fluide, Pa.s
$\Omega_c$	Section passante dans la calandre, $m^2$	$\mu_b$	Viscosité dynamique du fluide à la température de la calandre, Pa.s
$\Phi$	Flux thermique, W	$\mu_c$	Viscosité dynamique du fluide caloporteur, Pa.s
$\Phi_T$	Module de Thiele généralisé	$\mu_w$	Viscosité dynamique du fluide à la température de paroi des tubes, Pa.s
$P_i^{perméat}$	Pression partielle de l'espèce $i$ dans le perméat, Pa	$\nu_i$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce $i$
$P_i^{rétentat}$	Pression partielle de l'espèce $i$ dans le rétentat, Pa	$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce $i$ dans la réaction $j$
$\Psi$	Terme de génération de chaleur, $W.m^{-3}$	$\omega$	Taux de désactivation du catalyseur
$\tau_R$	Taux molaire de recyclage dans la boucle	$\varphi$	Fraction du vide du monolithe, -
$\tau_{gaz}$	Constante de temps dans la phase gaz du flash, s	$\rho^f$	Masse volumique du fluide, $kg.m^{-3}$
$\tau_{liquide}$	Constante de temps dans la phase liquide du flash, s	$\rho_{cata}$	Masse volumique du catalyseur, $kg.m^{-3}$
$\alpha_6$	Fraction du courant $F_6$ envoyée dans le séparateur membranaire	$\rho_{cata}^{dense}$	Masse volumique du catalyseur dense, $kg.m^{-3}$
$\alpha_{vap}$	Fraction massique vaporisée du courant de refroidissement du réacteur	$\rho^{lit}$	Masse volumique apparente du lit catalytique, $kg.m^{-3}$
$\beta$	Facteur d'intensification	$\rho^s$	Masse volumique du solide, $kg.m^{-3}$
$\varepsilon$	Porosité du lit de particules, -	$\rho_c^f$	Masse volumique du fluide caloporteur, $kg.m^{-3}$
$\varepsilon_r$	Rugosité relative, -	$\tau_p$	Tortuosité du catalyseur
$\varepsilon_p$	Porosité interne du catalyseur	$\bar{\tau}_p$	Temps de passage moyen, s
$\eta$	Efficacité du catalyseur	$\tau_{sw}$	Période de déplacement de l'alimentation, s
$\lambda_{eff,r}^{mono}$	Conductivité thermique effective radiale du monolithe, $W.m^{-1}.K^{-1}$		



$\xi$  Fraction de volume du revêtement catalytique

MTBE Méthyl-Tert-Butyl Éther

MeOH Méthanol

Mtpa Millions de tonnes par an

NO<sub>x</sub> Oxydes d'azote

PC-SAFT Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory

POX Partial Oxidation

PRG Potentiel de Réchauffement Global

RTE Réseau de transport d'électricité

SMR Steam Methane Reforming

STEP Stations de Transfert d'Énergie par Pompage

VitESSE<sup>2</sup> Valorisation Industrielle et Énergétique du CO<sub>2</sub> par utilisation Efficace d'Électricité décarbonée Stabilisation du Système Électrique et Stockage d'Électricité

IMPCA International Methanol Producers and Consumers Association

WHSV Weight Hourly Space Velocity, h<sup>-1</sup>

## Acronymes

ACV Analyse de Cycle de Vie

AHP Analytic Hierarchy Process

AIE Agence Internationale de l'Énergie

ATR Autothermal Reforming

CAES Compressed Air Energy Storage

CCRE Council for Clean and Reliable Electricity

COV Composés Organiques Volatils

CPA Cubic Plus Association

CSI Cement Sustainability Initiative

CSIS Center for Strategic and International Studies

DME Diméthyléther

GHSV Gas Hourly Space Velocity, h<sup>-1</sup>



# Introduction générale

## Contexte et enjeux

Le développement durable et la minimisation de l’empreinte anthropique sur l’environnement comptent parmi les défis qui doivent être relevés au 21<sup>ème</sup> siècle. Les industries fortement émettrices de CO<sub>2</sub> doivent répondre aux différentes restrictions régies par les protocoles internationaux. Au-delà des actions entreprises pour réduire leur empreinte environnementale en limitant, entre autres, leurs émissions de gaz à effet de serre et en particulier le CO<sub>2</sub>, elles doivent préserver leur compétitivité en cherchant à valoriser le CO<sub>2</sub> qui devient dans ce cas une ressource et non plus une contrainte.

Le déclin des réserves mondiales d’énergies fossiles et l’augmentation de la demande (Simmons, 2005) ont conduit à l’instabilité et la volatilité de leurs prix ainsi qu’à des tensions géopolitiques dans plusieurs régions du monde (Mercille, 2008; Dalby, 2010). Comme la production d’électricité à travers le monde est effectuée à 68 % en ayant recours aux ressources fossiles (AIE et CSIS, 2014), ce secteur reste tributaire du marché des ressources fossiles.

En France, les données fournies sur de longues périodes par le réseau de distribution d’électricité (RTE) montrent qu’en moyenne, trois quarts de l’électricité produite sont issus des centrales nucléaires. Même si l’électricité produite à partir de centrales nucléaires est peu carbonée et bon marché, elle pose néanmoins des risques environnementaux importants (Sovacool, 2008) ce qui a poussé certains pays à renoncer à ce moyen de production. Par ailleurs, la Cour des comptes a estimé que les coûts de production de l’électricité ont augmenté de 20,6 % entre 2010 et 2013 et ils sont amenés à s’accroître davantage dans les années à venir (Cour des Comptes, 2014).

Plusieurs pays revoient leur politique d’approvisionnement en énergie pour des raisons diverses telles que la réduction de leur dépendance énergétique (la majorité des pays de l’Union européenne sont énergétiquement dépendants à plus de 50 % (Eurostat, 2013)), l’amélioration de la qualité de l’environnement, la réduction des factures d’énergie et la création de nouvelles branches économiques basées sur les énergies propres et le développement durable.

Au cours des dernières années, le développement rapide des moyens distribués de production d’électricité tels que les panneaux photovoltaïques et les éoliennes a promu davantage l’idée de transition énergétique dans plusieurs pays du monde (Benson et Magee, 2014). L’électricité générée à partir de sources renouvelables a quasiment doublé dans 17 pays européens entre 2005 et 2013 (Anuta *et al.*, 2014). À l’horizon 2020, la directive 2009/28/EC (UE, 2009) fixe à 20 % la contribution des énergies renouvelables dans la consommation énergétique européenne. Depuis

2002, l'Allemagne a adopté une politique énergétique lui permettant de sortir du nucléaire. Jusqu'à la fin de l'année 2011, l'Allemagne a arrêté huit centrales nucléaires sur un total de dix-sept que compte le pays. À long terme (2050), la politique énergétique allemande vise à augmenter à 60 % la part des énergies renouvelables dans la production totale d'énergie et à 80 % la part d'électricité issue de sources renouvelables (AIE *et al.*, 2013, p. 171).

La production d'électricité à partir d'énergie solaire et éolienne soulève intrinsèquement la problématique d'intermittence de la ressource qui conduit à un écart entre la production et la consommation. Lors des périodes de forte demande d'électricité, la totalité de la production à partir de sources renouvelables est injectée dans le réseau. En revanche, pendant les périodes de faible consommation, il arrive que la quantité d'électricité produite dépasse celle consommée et le système devient excédentaire. Cette situation risque à l'avenir d'être plus fréquente puisque les politiques énergétiques s'orientent progressivement vers des ressources intermittentes d'énergie. La vente de l'excédent d'électricité à des consommateurs voisins résout en partie le problème de surcharge du réseau, mais cette solution n'est pas toujours viable sur un plan économique et il arrive même que les producteurs vendent l'électricité à perte pour protéger le réseau. Par exemple en Allemagne, les prix d'électricité étaient devenus négatifs ( $\simeq -50$  €/MWh) pendant le week-end du 11 mai 2014. Dans la province de l'Ontario au Canada, le conseil pour la qualité et la fiabilité de l'électricité (CCRE) a estimé qu'entre 2009 et 2011, la vente à perte d'excédents électriques aux états voisins a coûté plus de 1,2 milliard de dollars.

Divers systèmes de stockage et de valorisation d'électricité doivent donc être mis en place pour accompagner la transition énergétique à différentes échelles et optimiser l'exploitation des ressources renouvelables.

Le stockage de l'excès d'électricité dans des liaisons chimiques ou sa transformation en produits chimiques à haute valeur ajoutée pourrait être une solution intéressante pour l'optimisation de l'exploitation des ressources intermittentes et une alternative à son stockage dans des batteries qui n'est pas viable économiquement (Beaudin *et al.*, 2010) et qui soulève des problèmes de sécurité et de pollution (Sakintuna *et al.*, 2007). La synthèse d'intermédiaires chimiques tels que le méthanol ouvrira de nouvelles voies pour différentes synthèses chimiques. La valorisation d'électricité renouvelable pourrait être réalisée suivant le schéma présenté par la Figure 1.1.

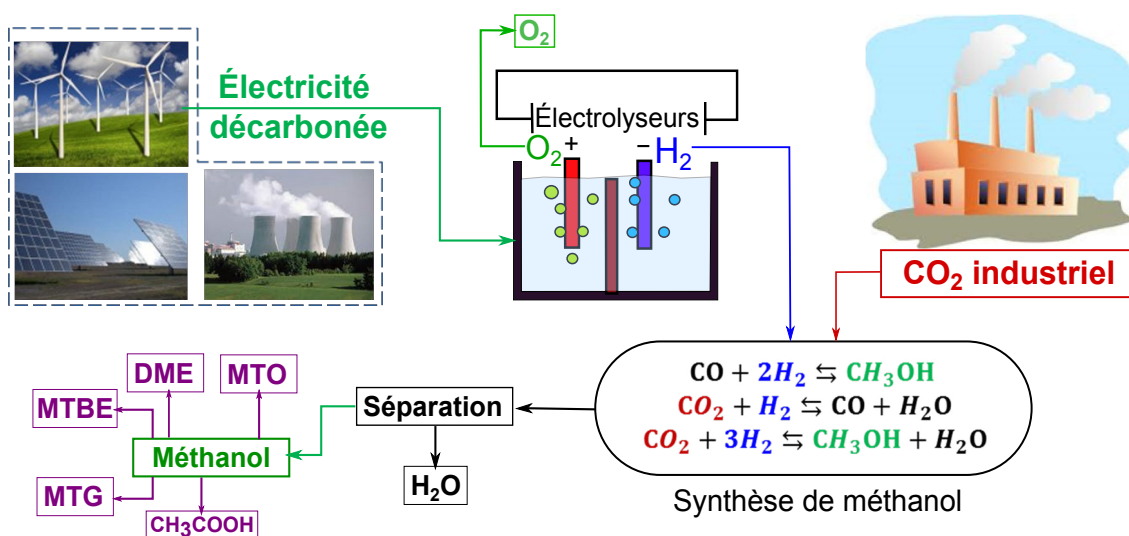


Figure 1.1 – Schéma représentant le principe de valorisation d'excédents d'électricité.

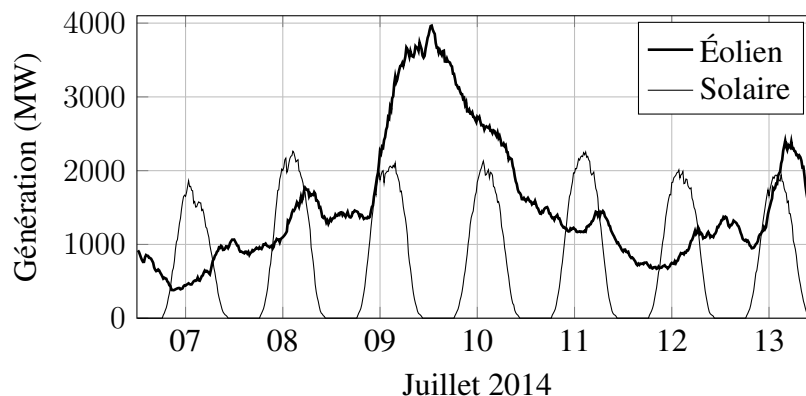
L'excédent d'électricité décarbonée alimente un électrolyseur pour générer de l'hydrogène qui est à son tour utilisé pour produire du méthanol à partir d'oxydes de carbone issus de sources industrielles (Mignard *et al.*, 2003). Une telle approche permet d'une part d'optimiser l'exploitation d'énergie électrique et d'autre part d'éviter les émissions de gaz à effet de serre tels que le CO<sub>2</sub>.

Dans le présent chapitre, des données concernant le concept de conversion d'électricité issue des différentes sources en produits chimiques sont présentées pour différentes molécules d'intérêt sous divers angles tels que les voies d'obtention et les coûts de production d'hydrogène, de dioxyde de carbone et de méthanol.

## 1.1 Production d'électricité

### 1.1.1 Intermittence des ressources renouvelables

Dans le but d'illustrer la problématique d'intermittence relative aux parcs éoliens et photovoltaïques, des données de génération globale d'électricité en France fournies par la RTE pour la deuxième semaine du mois de juillet sont représentées sur la Figure 1.2.



**Figure 1.2** – Génération électrique globale par les parcs éoliens et photovoltaïques.

La génération des panneaux photovoltaïques est variable tout au long de la journée et sa variation sur de courtes durées reste plus ou moins régulière. Par contre, la puissance électrique générée par le parc éolien montre des variations très importantes dans le temps et reste peu prévisible d'un jour à l'autre voire au cours d'une même journée.

### 1.1.2 Stockage d'électricité

Parmi les systèmes de stockage commercialisés actuellement, on peut citer les batteries plomb-acide avancées, les batteries sodium-sulfure, le pompage hydraulique (STEP), la compression adiabatique d'air (CAES) et le stockage sous forme chimique (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, MeOH et DME). Gençer *et al.* (2014) ont étudié plusieurs technologies de stockage d'électricité et avancent que le choix d'un système de stockage d'électricité intermittente est un compromis à faire entre la densité énergétique de stockage et l'efficacité globale de stockage. Le Tableau 1.1 présente une comparaison de l'efficacité, de la densité de stockage et des coûts pour quelques technologies

de stockage d'électricité. Dans le Tableau 1.1, l'efficacité de stockage représente le rapport entre la quantité effective d'électricité stockée par un système et la quantité d'électricité disponible initialement. La densité de stockage est rapportée à un volume unitaire et le coût total représente les investissements requis par les différentes technologies de stockage.

**Tableau 1.1 – Ordres de grandeur caractérisant quelques moyens de stockage d'électricité.**

Méthodes	Efficacité du stockage (%) <sup>(1)</sup>	Densité (GJ/m <sup>3</sup> ) <sup>(1)</sup>	Coût total (€/kW)
Batteries	75-94	1-1,3	310-730 <sup>(2)</sup>
Pompage hydraulique	71-85	1 <sup>(4)</sup>	190-320 <sup>(2)</sup>
Air comprimé (CAES)	70-89	0,03	740-930 <sup>(2)</sup>
Hydrogène	20-30	3,2-6,5	800-1100 <sup>(3)</sup>
Stockage de carbone (DME, MeOH et CH <sub>4</sub> )	54-59	3,4-6,5	1300-1600 <sup>(3)</sup>

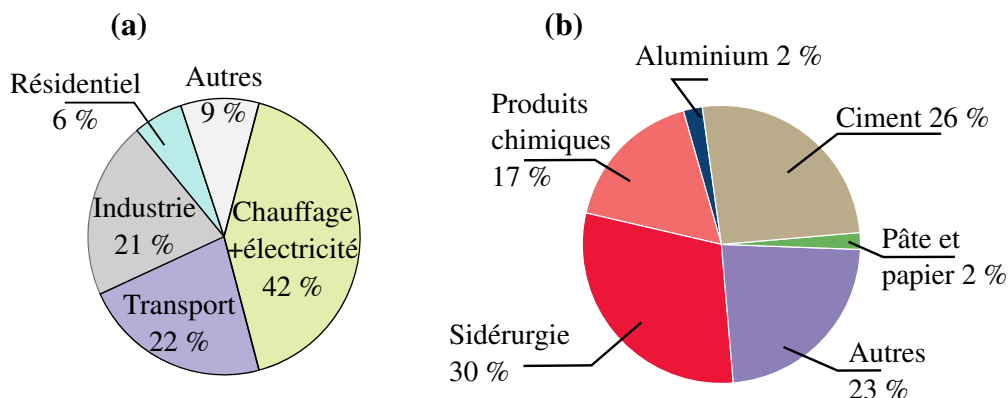
(1) : Gençer *et al.* (2014). (2) : EPRI (Rastler, 2010, p. 4-22) : 1€ = 1.35 US\$,

(3) : Kloess et Zach (2014) : investissement pour CH<sub>4</sub>. (4) : Droste-Franke *et al.* (2012), page : 90.

En incluant la valorisation de chaleur, Gençer *et al.* (2014) proposent un système de stockage basé sur la synthèse de DME dont l'efficacité avoisine 57 %. Al-musleh *et al.* (2014) proposent également des systèmes de stockage basés sur le carbone dont l'efficacité est comprise entre 55 et 59 %. Kloess et Zach (2014) rapportent que cette efficacité est comprise entre 29 et 35 % sous forme d'électricité. À l'heure actuelle, le pompage hydraulique reste le moyen de stockage le plus efficace et le moins cher avec d'importantes capacités.

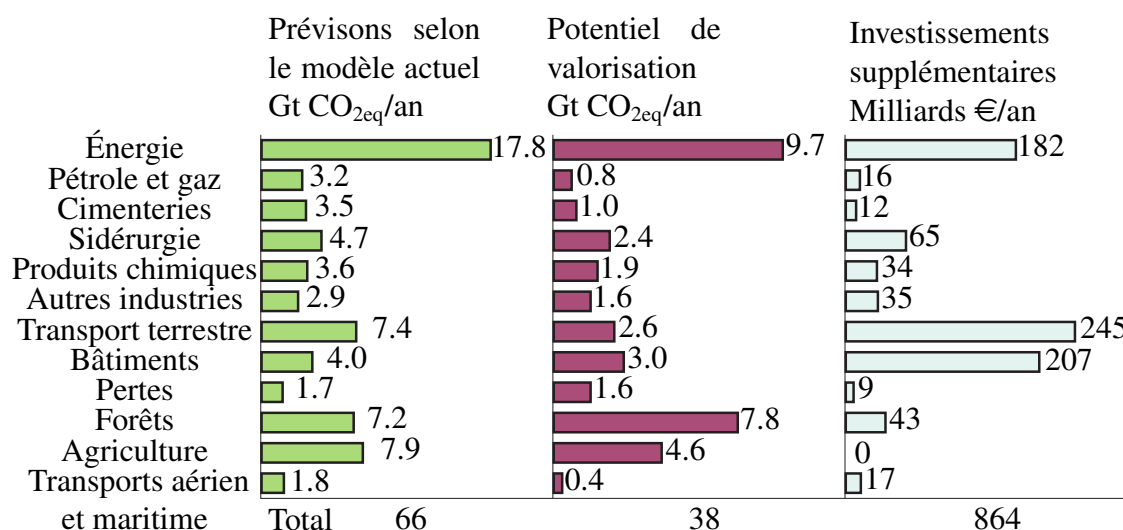
## 1.2 Sources de CO<sub>2</sub>

En 2011, l'agence internationale de l'énergie (AIE) estime que 99 % du CO<sub>2</sub> émis provient des combustibles fossiles et les contributions du charbon, du pétrole et du gaz naturel sont respectivement 35, 44 et 20 % (AIE, 2013, p. 9). La Figure 1.3 présente les émissions de CO<sub>2</sub> dans le monde par secteurs.



**Figure 1.3 – Émissions de CO<sub>2</sub> par secteurs. (a) Émissions globales en 2011 (AIE, 2013, p. 9), (b) Émissions directes de CO<sub>2</sub> par secteurs industriels en 2007 (AIE, 2010b, p. 166).**

Selon une étude menée par Enkvist *et al.* (2010), le potentiel global de récupération de CO<sub>2</sub> à partir des différentes sources avoisine 58 %. Entre autres, la Figure 1.4 montre comment la récupération de CO<sub>2</sub> peut dans certains domaines exiger des investissements supplémentaires importants.



**Figure 1.4** – Estimation des émissions et du potentiel de récupération de CO<sub>2</sub> en 2030 par secteurs et investissements supplémentaires nécessaires pour la récupération (Enkvist *et al.*, 2010).

Si l'on rapporte l'investissement supplémentaire au potentiel de récupération de CO<sub>2</sub>, on constate que la récupération dans le transport terrestre est l'option la plus coûteuse dans la mesure où les émetteurs sont mobiles et en grand nombre. Dans le domaine du bâtiment, la majorité des bâtisses ont été construites sans mettre en avant l'optimisation de leur consommation énergétique, et la récupération de CO<sub>2</sub> dans ce domaine reste coûteuse dans la mesure où il faut entreprendre des travaux pour mettre les constructions aux normes environnementales et énergétiques actuelles. En l'occurrence, le développement des forêts, l'agriculture et la réduction des pertes sont les alternatives les moins coûteuses.

### 1.2.1 Cimenteries

En 2011, la base de données CSI (Cement Sustainability Initiative) montre que la production d'une tonne de ciment génère en moyenne 646 kg de CO<sub>2</sub>. Li *et al.* (2013) rapportent que cette valeur varie entre 630 et 760 kg de CO<sub>2</sub>/tonne de ciment selon les différentes régions du monde. Près de la moitié du CO<sub>2</sub> émis par les cimenteries provient de la réaction de transformation des pierres calcaires (CaCO<sub>3</sub>) en oxyde de calcium (CaO) qui est un précurseur du ciment. En revanche, 40 % des émissions sont dues à la combustion des énergies fossiles et le reste est partagé entre la génération d'électricité et le transport (World Business Council for Sustainable Development, 2012). Par conséquent, les cimenteries se trouvent être des industries hautement émettrices de CO<sub>2</sub> et elles produisent à l'échelle mondiale l'équivalent de 5 à 7 % du CO<sub>2</sub> anthropique (Chen *et al.*, 2010). Les effluents gazeux des cimenteries sont très chargés en CO<sub>2</sub> et contiennent de 14 à 33 % massique (Bosoaga *et al.*, 2009). Le Tableau 1.2 donne une composition typique des autres espèces composant ces effluents.

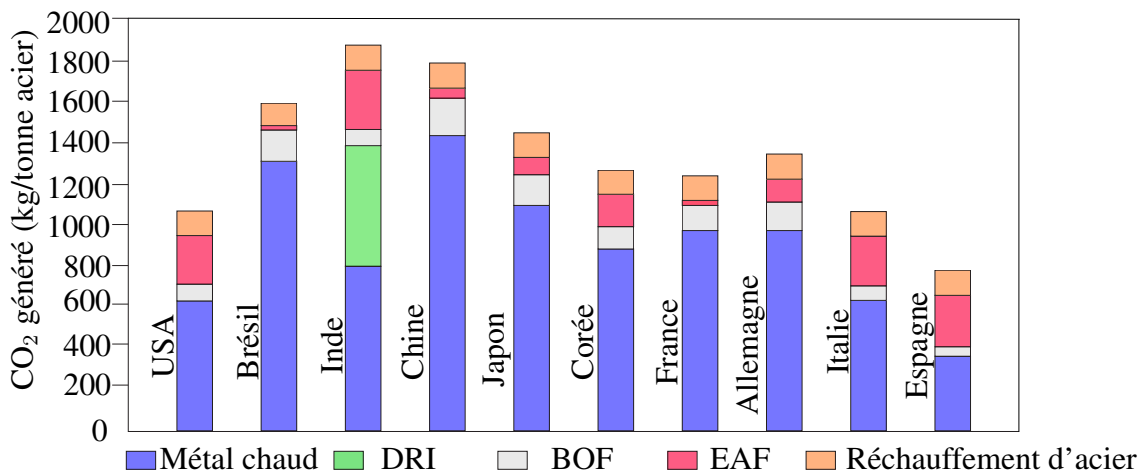
**Tableau 1.2** – Composition typique des gaz de cimenterie (Bosoaga *et al.*, 2009).

Éléments	Concentrations	Éléments	Concentrations
CO <sub>2</sub>	14-33 % masse	SO <sub>2</sub>	<10-3500 mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	5-10 % des NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	8-14 % (vol/vol)
NO <sub>x</sub>	<200-3000 mg/Nm <sup>3</sup>		

## 1.2.2 Sidérurgie

La Figure 1.3 montre que l'industrie sidérurgique est la première source industrielle de dioxyde de carbone. La production de fer et d'acier est réalisée dans des fours utilisant différentes technologies.

La Figure 1.5 montre comment, d'un pays producteur d'acier à un autre, les technologies de production dominantes sont différentes. L'Espagne produit l'acier le plus décarboné tandis que l'Inde et la Chine génèrent les quantités les plus importantes de CO<sub>2</sub> par tonne d'acier produite.



**Figure 1.5** – Émissions de CO<sub>2</sub> générées par la production d'aciers suivant différents procédés dans quelques pays. DRI : Direct Reduction Iron, BOF : Basic Oxygen Furnace, EAF : Electric Arc Furnace (Carpenter *et al.*, 2012, p. 18).

Wiley *et al.* (2011); Arasto *et al.* (2013) rapportent que dans une aciérie conventionnelle, la charge en CO<sub>2</sub> dépend grandement de la source des différentes cheminées. La concentration volumique de CO<sub>2</sub> dans les effluents varie entre 7 et 27 %. Le Tableau 1.3 donne les caractéristiques des courants gazeux ainsi que des effluents des différents compartiments d'une aciérie conventionnelle.

Environ 11 % du CO<sub>2</sub> émis provient de la production d'électricité et 37 % du fonctionnement des fours. Lundgren *et al.* (2013) ont étudié l'intégration d'une unité de méthanol avec une aciérie et leurs résultats montrent que la production de méthanol accroît de 14 % l'efficacité énergétique de l'aciérie.



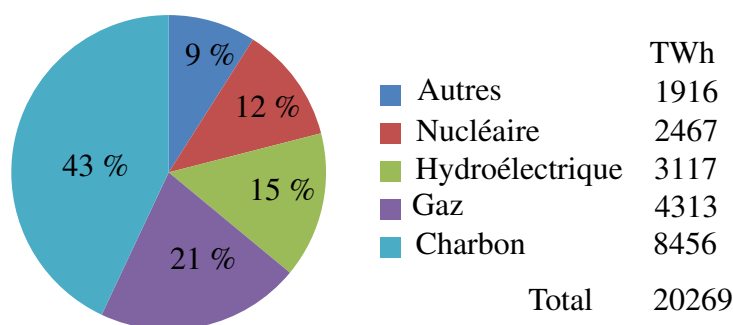
**Tableau 1.3** – Caractéristiques des émissions de gaz dans une aciérie (Wiley et al., 2011).

Description	Centrale électrique	Four à coke	Haut fourneau	Module de frittage	BOS*	Laminage à chaud	Laminoirs à tôle
CO <sub>2</sub> émis (Mtpa)	3,69	1,73	1,94	1,67	0,28	0,14	0,6
Débits (m <sup>3</sup> /s)	400	132	14	337	194	47	41
T (°C)	300	100	300	100	300	300	300
N <sub>2</sub> (% vol)	68	65	68	70	13	70	70
H <sub>2</sub> O (% vol)	8	7	10	21	2	21	21
CO <sub>2</sub> (% vol)	23	27	21	8	15	7	7
O <sub>2</sub> (% vol)	1	1	1	-	-	2	2
CO (% vol)	-	-	-	1	70	-	-

\* : fabrication d'acier sous oxygène

### 1.2.3 Centrales électriques

La Figure 1.6 détaille la production mondiale d'électricité par sources pour 2011. D'après la base de données de l'énergie et du changement climatique "The Shift Project", 64 % de l'électricité mondiale provient du gaz et du charbon.

**Figure 1.6** – Production mondiale d'électricité par sources en 2011.

Par conséquent, une électricité basée sur les énergies fossiles, notamment le charbon, signifie de fortes émissions de CO<sub>2</sub>, ce qui justifie que 40 % des émissions globales de CO<sub>2</sub> émanent de la production d'électricité et du chauffage (voir Figure 1.3.a).

Même si certaines technologies présentent de faibles émissions de CO<sub>2</sub> lors de la production, il faut élargir l'analyse de cycle de vie de chaque technologie à d'autres opérations en amont telles que la production des combustibles, le transport ainsi que la fabrication des technologies. Voorspools *et al.* (2000) ont réalisé une étude sur les émissions de CO<sub>2</sub> qui englobe différentes technologies de production d'électricité ainsi que l'énergie nécessaire pour la construction, l'entretien ainsi que la démolition des centrales électriques et leurs résultats sont représentés dans le Tableau 1.4.

Les centrales nucléaires et la combustion de boue restent les moyens de production d'électricité qui émettent le moins de CO<sub>2</sub> et qui demandent de faibles quantités d'énergie. Les performances des parcs éoliens dépendent grandement de leur lieu d'implantation. Par rapport aux éoliennes installées à l'intérieur des terres, les éoliennes côtières nécessitent environ trois fois

**Tableau 1.4** – Énergie et émissions de CO<sub>2</sub> pour différentes centrales électriques (Voorspools *et al.*, 2000).

	Énergie (kJ <sub>prim</sub> /kWh <sub>él</sub> )	Émission de CO <sub>2</sub> (g/kWh <sub>él</sub> )
Nucléaire	40	3
Vent <sub>côte</sub>	120	9
Vent <sub>intérieur</sub>	350	25
Photovoltaïque <sub>1996</sub>	3000	130
Photovoltaïque <sub>2005</sub>	1500	60
Centrales de pompage	110	8
Gazéification du bois	260	15
Cocombustion boue	40	3
Microcentrales hydro-électriques	200	15

moins d'énergie par kWh<sub>él</sub> produit et émettent quasiment trois fois moins de CO<sub>2</sub>. En raison des progrès qu'ont connus les panneaux photovoltaïques entre 1996 et 2005, la quantité d'énergie requise par kWh<sub>él</sub> produit et la quantité de CO<sub>2</sub> émise sont réduits de moitié. Néanmoins, des améliorations restent encore à apporter aux systèmes photovoltaïques pour réduire leur consommation énergétique et leurs émissions de CO<sub>2</sub> globales. Somme toute, il n'y a pas de sources d'électricité à émission zéro et il y a deux types de ressources : celles qui sont fortement émettrices de CO<sub>2</sub> et celles qui sont peu carbonées (Nugent et Sovacool, 2014).

### 1.2.4 Utilisation de CO<sub>2</sub> dans la chimie

En 2011, l'agence internationale de l'énergie (AIE) a estimé les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> à 31,3 gigas tonnes (AIE, 2013, p.8). Les différents moyens de transport émettent environ 7 Gt de CO<sub>2</sub> par an et cette quantité est inaccessible au captage ou au stockage.

Mikkelsen *et al.* (2010) montrent que les besoins de l'industrie en CO<sub>2</sub> sont autour de 120 millions de tonnes par an. Par conséquent, la quantité de CO<sub>2</sub> utilisée par les industries chimiques reste marginale par rapport aux émissions globales et elle ne peut être un moyen pour une réduction significative des émissions de gaz à effet de serre (Yu *et al.*, 2008). Néanmoins, l'usage de CO<sub>2</sub> comme molécule pour la chimie, permettra à long terme de réduire les coûts de production liés à d'éventuelles taxes sur les émissions de dioxyde de carbone.

## 1.3 Synthèse d'hydrogène

Stiegel et Ramezan (2006) rapportent qu'environ la moitié de la production d'hydrogène au niveau mondial se fait à partir du gaz naturel. Le reste est produit en partie à partir du pétrole (30 %), du charbon (19 %) et seulement 4 % à partir d'électrolyse de l'eau. Une telle répartition des moyens de production d'hydrogène est directement liée aux coûts engendrés par ces derniers (Liu *et al.*, 2010, p. 6). Actuellement, plusieurs procédés de synthèse d'hydrogène à partir d'hydrocarbures sont largement répandus à savoir le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle et le reformage autotherme.

#### 1.3.1 Reformage à la vapeur de méthane SMR

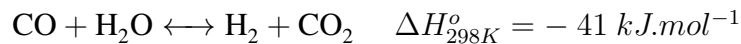
Le reformage à la vapeur consiste à faire passer un mélange d'eau et de méthane dans un brûleur en vue de produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Le reformage du gaz naturel ( $\text{CH}_4$ ) se fait à haute température selon la réaction principale suivante :



Cette réaction se fait en présence d'eau et elle est appelée "vaporeformage" de méthane, ou en anglais "*Steam methane reforming*" (SMR). Une deuxième réaction de reformage peut avoir lieu en l'absence d'eau selon la réaction ci-dessous.



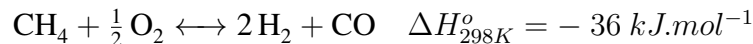
Il est par ailleurs possible d'augmenter la quantité d'hydrogène synthétisée en transformant le CO par la réaction de Shift suivante :



Généralement, le reformage de méthane est réalisé sur des catalyseurs à base de nickel ou de métaux précieux tels que le rhodium ou le ruthénium. Sur le plan industriel, le mélange eau-méthane est admis dans le réacteur à une température entre 450 et 650 °C et en sort à des températures entre 800 et 950 °C dans des tubes mesurant 10 à 13 mètres de long et ayant un diamètre interne entre 10 et 15 cm (Agrafiotis *et al.*, 2014). Les tubes garnis de catalyseur sont exposés aux flammes d'un brûleur afin d'apporter la chaleur nécessaire aux réactions hautement endothermiques.

#### 1.3.2 Oxydation partielle POX et reformage autotherme ATR

L'oxydation partielle est la réaction non catalytique du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures liquides avec l'oxygène à haute température et à haute pression pour produire des gaz de synthèse ( $\text{H}_2$ , CO et  $\text{CO}_2$ ). En plus des réactions de reformage à la vapeur, l'oxydation partielle de méthane est réalisée en présence d'oxygène selon la réaction exothermique ci-dessous :

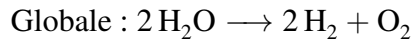
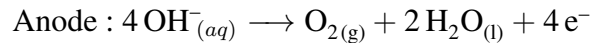
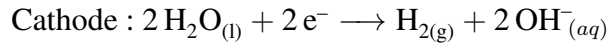


Cette réaction fournit une partie de la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques de reformage. Le mélange gazeux quittant le brûleur est refroidi puis envoyé dans un réacteur où a lieu la réaction de shift (WGSR) pour augmenter la production d'hydrogène.

Le principe de fonctionnement d'un reformeur autotherme est similaire à celui du POX sauf qu'il produit de l'hydrogène en présence d'un catalyseur et fonctionne à des températures entre 900 et 1150 °C. L'ATR est autosuffisant thermiquement et n'a pas besoin d'apport de chaleur additionnelle pour les réactions endothermiques de reformage.

#### 1.3.3 Électrolyse de l'eau

L'usage d'électrolyseurs permet de dissocier la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène par apport d'électricité au niveau des électrodes. La dissociation de l'eau se produit selon les réactions suivantes :



Le potentiel de décomposition thermodynamique de l'eau dans les conditions standards est de 1,23 volt et l'énergie électrique théorique nécessaire à la production de 1 m<sup>3</sup> normal d'hydrogène est de 2,94 kWh. Généralement, les cellules industrielles d'électrolyse de l'eau fonctionnent à des potentiels entre 1,8 et 2,6 volts à cause des résistances ohmiques à différents niveaux et l'énergie nécessaire pour la production est entre 4,5 et 5 kWh/Nm<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub></sub> (Nikolic *et al.*, 2010). Par conséquent, l'efficacité énergétique des électrolyseurs industriels par rapport à la valeur théorique varie entre 45 et 70 % (Wang *et al.*, 2014).

### 1.3.4 Prix de l'hydrogène

Le prix de l'hydrogène électrolytique dépend grandement de celui de l'électricité et du lieu de sa production. En Corée Gim et Yoon (2012), ont évalué le prix final de vente d'hydrogène à partir du procédé de reformage de méthane (Steam Methane Reforming SMR) et de celui produit par électrolyse de l'eau. Ils ont montré que le prix final dépend de la taille des unités de production. Pour des unités de production de 100 Nm<sup>3</sup>/h, les deux technologies conduisent à des coûts de production similaires autour de 10 \$/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>. Yao *et al.* (2010) ont estimé le prix final d'hydrogène utilisé dans le secteur du transport pour plusieurs sources (gazéification du charbon, SMR et électrolyse de l'eau). Leurs résultats montrent que le prix final de vente de l'hydrogène produit par SMR est de 6 \$/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> et celui produit par électrolyse est de 6,3 \$/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> même si leurs coûts de production respectifs sont de 1 et 1,78 \$/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>. Les coûts de production d'hydrogène par SMR et électrolyse sont comparés pour certains pays et reportés sur le Tableau 1.5.

**Tableau 1.5** – Coût de production d'hydrogène en €/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> dans certains pays.

Pays	SMR	Électrolyse
USA (Bonner, 2013)	0,96\$	3,8 \$
Chine (Yao <i>et al.</i> , 2010)	1\$	1,78 \$
Allemagne, Espagne, France (Mansilla <i>et al.</i> , 2013)	1,5 €	3 à 3,5 €
Danemark (Jorgensen et Ropenus, 2008)	2 €	4,6 à 5 €
Corée (Gim et Yoon, 2012)	3,56 \$	4,23 \$

Lee (2012) avance qu'à Taïwan, l'hydrogène synthétisé à partir de sources renouvelables d'électricité est plus compétitif que celui obtenu à partir d'électricité nucléaire. À l'heure actuelle, l'hydrogène électrolytique reste tout de même plus cher que celui obtenu par le procédé conventionnel.

D'éventuelles taxes environnementales sur les émissions de CO<sub>2</sub> peuvent inverser cette situation dans la mesure où la production d'hydrogène par électrolyse est plus propre que celle utilisant les procédés conventionnels. En effet, des politiques appliquant le principe du pollueur payeur commencent à être mises en place dans plusieurs pays du monde et elles évoluent vers une globalisation des taxes sur le CO<sub>2</sub> (Querejazu et Kreutter, 2012).

### 1.3.5 Stockage et transport d'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké sous une forme ou une autre et c'est une autre problématique qui se soulève à ce niveau. Le stockage d'hydrogène demande de grands volumes en raison de sa faible densité. Pour stocker 1 kg d'hydrogène dans les conditions normales (0 °C et 1 atm) il faut un volume d'environ 11,2 m<sup>3</sup>. De surcroît, le stockage d'hydrogène sous forme gazeuse soulève des problèmes de sécurité liés à son explosivité. Il faut donc comprimer l'hydrogène à de hautes pressions pour pouvoir le liquéfier et rendre ainsi son stockage et son transport plus sécurisés. L'opération de compression d'hydrogène est énergivore et elle nécessite une énergie équivalente à 15 % de la quantité d'énergie contenue dans le volume d'hydrogène stocké. À l'heure actuelle, des solides à base de magnésium sont développés pour stocker de l'hydrogène à des pressions inférieures à 5 bar. L'entreprise McPhy commercialise des solides à base de MgH<sub>2</sub> qui permettent de stocker jusqu'à 106 kg<sub>H<sub>2</sub></sub>/m<sup>3</sup> solide. Ce système à basse pression est relativement sûr et plus performant que le stockage sous forme gazeuse à 700 bar (42 kg<sub>H<sub>2</sub></sub>/m<sup>3</sup>) ou sous forme liquide (70 kg<sub>H<sub>2</sub></sub>/m<sup>3</sup>). Pour pallier les problèmes de sécurité que soulèvent le stockage et le transport d'hydrogène, il est plus simple de le transformer en d'autres molécules plus faciles à stocker et à transporter.

Teichmann *et al.* (2012) proposent un concept de stockage et de transport d'hydrogène en hydrogénant et déshydrogénant des molécules organiques telles que le N-éthylcarbazole. Ce système permet le transport d'hydrogène sur de longues distances en grandes quantités et présente des coûts inférieurs. En revanche, d'importants investissements doivent être faits pour intégrer ce système.

### 1.3.6 ACV de différentes voies de production d'hydrogène

Même si l'hydrogène est considéré comme un carburant propre, il ne faut pas perdre de vue que le procédé de sa production joue un rôle important sur le degré de son impact environnemental. Différents auteurs ont réalisé des analyses de cycle de vie (ACV) pour évaluer l'impact environnemental de la synthèse d'hydrogène à partir d'électricité issue de sources renouvelables et ils les ont comparées aux modes de synthèse conventionnels. L'étude proposée par Koroneos (2004) montre que parmi les modes de production d'hydrogène à partir de sources renouvelables, la production à partir d'énergie solaire photovoltaïque est le mode de production le plus dégradant pour l'environnement. Dans le cas de l'électrolyse, cette conclusion ressort également à travers la Figure 1.7 issue de l'étude bibliographique réalisée par Bhandari *et al.* (2013) sur l'impact environnemental des différentes sources d'hydrogène et ramené à leur potentiel de réchauffement global (PRG). Cetinkaya *et al.* (2012) montrent également que l'hydrogène électrolytique obtenu à partir d'énergie solaire photovoltaïque présente un impact environnemental plus important que celui des autres sources renouvelables.

Le reformage à la vapeur et la gazéification conventionnels ont des impacts environnementaux élevés. L'intégration d'une étape de récupération de CO<sub>2</sub> dans ces procédés permet de réduire leur impact environnemental et de le ramener à des niveaux équivalents à ceux de la production à partir d'électrolyse.

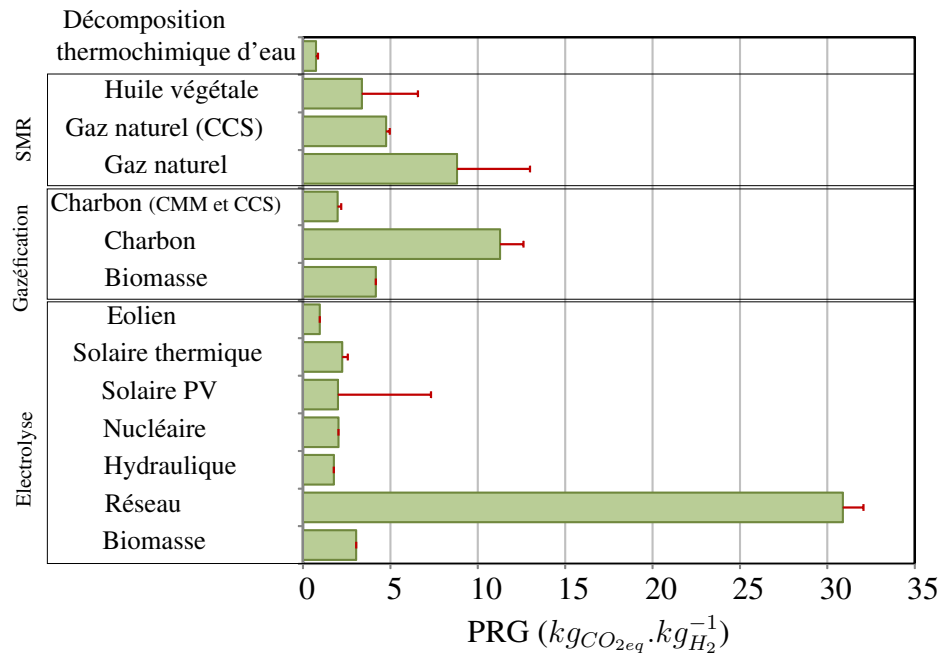


Figure 1.7 – Potentiel de réchauffement global PRG pour différentes technologies de production d'hydrogène.

## 1.4 Méthanol

### 1.4.1 Pourquoi le méthanol ?

Le stockage direct d'hydrogène présente des coûts considérables et exige d'importants investissements dans de nouvelles infrastructures, d'autres vecteurs d'énergie sont donc à envisager.

L'ammoniac est un candidat potentiel pour être un vecteur d'énergie en convertissant l'hydrogène en un composé facile à liquéfier, mais l'infrastructure actuelle ne suffit pas pour faire de l'ammoniac un vecteur d'énergie et d'importants investissements sont nécessaires pour développer toute la chaîne d'approvisionnement (Centi et Perathoner, 2011). Sur le plan de la sécurité, l'ammoniac se trouve grandement pénalisé par sa haute toxicité (Ganesh, 2014).

Adamson et Pearson (2000) ont mené une étude où ils ont comparé l'utilisation de l'hydrogène et du méthanol comme vecteurs d'énergie et ils sont arrivés à la conclusion que le choix d'une molécule sera déterminé par le développement des réseaux de distribution et d'utilisation des deux molécules. Plus récemment, Boretti (2013) conclut qu'une société basée sur le méthanol est plus intéressante qu'une société basée sur l'hydrogène. De ce point de vue-là, Specht *et al.* (1998) prévoient que le méthanol présente un avantage majeur sur l'hydrogène dans la mesure où il peut être plus facile à intégrer aux systèmes de distribution de carburants existants. De surcroît, la combustion de méthanol est plus efficace que celle de l'essence (Vancoillie *et al.*, 2012).

Actuellement, deux molécules concurrentes se présentent pour le stockage et la transformation d'hydrogène : le méthane et le méthanol. Ces deux molécules permettent à la fois de stocker de l'électricité sous forme chimique et de valoriser le CO<sub>2</sub>. Connolly *et al.* (2014) ont réalisé une étude comparative de différents carburants obtenus par valorisation d'électricité et ont montré qu'à l'heure actuelle, l'utilisation d'hydrogène issu d'électricité renouvelable pour la production de méthanol ou de DME est plus intéressante que celle du méthane. Les auteurs avancent éga-

lement que c'est l'application finale qui permet de choisir une molécule plutôt qu'une autre. Le méthanol présente l'avantage d'être liquide dans les conditions ambiantes et il est par conséquent facile à stocker et à transporter ce qui lui confère la possibilité d'être utilisé comme un vecteur d'énergie permettant de transporter facilement et avec moins de risques de grandes quantités d'énergie (Take *et al.*, 2007). De plus, le méthanol sert d'intermédiaire chimique de base pour la synthèse d'autres produits d'une valeur ajoutée plus importante.

Par ailleurs, Centi et Perathoner (2011) estiment que l'usage du méthanol comme carburant est intéressant dans la mesure où il peut directement être substitué aux carburants conventionnels et le coût des modifications à apporter au réseau existant de distribution des carburants liquides reste acceptable (Ogden *et al.*, 1999). De plus, la technologie actuelle des moteurs peut facilement être adaptée pour fonctionner avec du méthanol tout en réduisant la pollution et en améliorant l'efficacité des moteurs (Sileghem et Van De Ginste, 2010).

### 1.4.2 Production de méthanol

La majeure partie de la production mondiale est partagée entre la Chine et les pays producteurs d'énergies fossiles tels que l'Arabie Saoudite, la Trinité-et-Tobago et l'Iran (Yang et Jackson, 2012). En 2011, la production mondiale de méthanol a atteint les 80 millions de tonnes dont 57 % sont produits en Chine (Su *et al.*, 2013). La demande chinoise de méthanol est en forte progression depuis 2002. En parallèle, la capacité de la Chine à produire du méthanol présentait une augmentation dépassant les 20 % par an entre 2002 et 2011.

### 1.4.3 Utilisation du méthanol

Le méthanol représente un des plus importants intermédiaires chimiques et un grand nombre de produits peut être dérivé du méthanol tels que le formaldéhyde, l'acide acétique et le méthyl-tert-butyl éther (MTBE) (Olah *et al.*, 2011, p.247). En se basant sur des données de production mondiale pour l'année 2013 de différents produits à partir du méthanol, des données fournies par la base CIEC ([www.essentialchemicalindustry.org](http://www.essentialchemicalindustry.org)) sont synthétisées sur la Figure 1.8 en vue d'identifier les principales voies d'utilisation de méthanol.

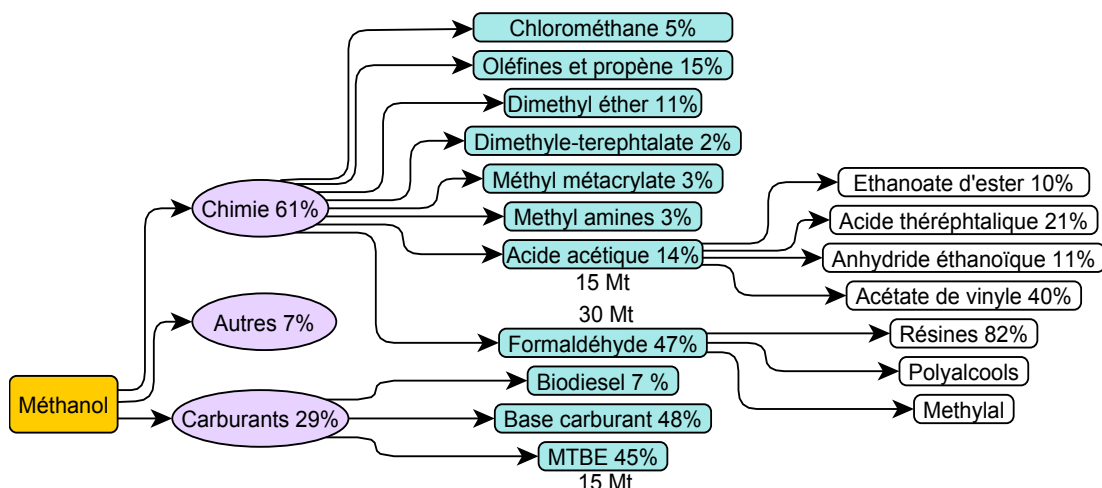


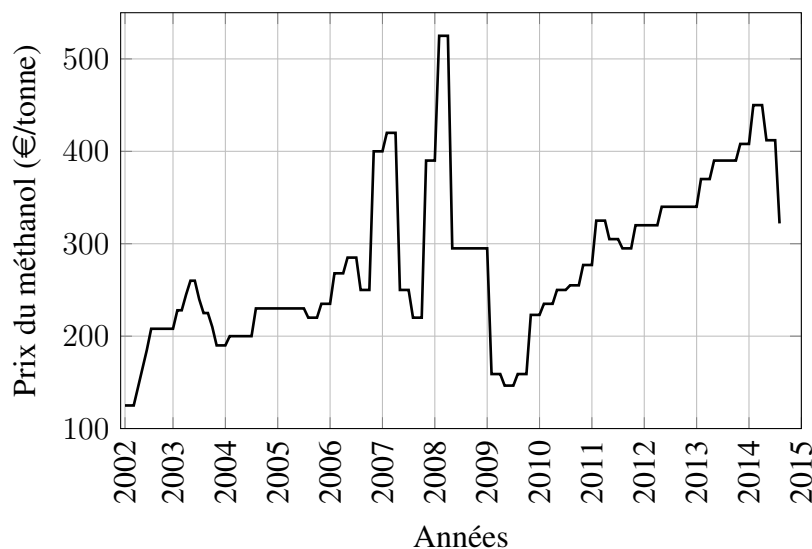
Figure 1.8 – Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.

L'organigramme de la Figure 1.8 montre que le méthanol est majoritairement utilisé comme intermédiaire chimique ou comme carburant.

En tant qu'intermédiaire chimique, il est principalement utilisé pour produire du formaldéhyde qui sert à son tour à synthétiser d'autres produits tels que des résines et des polyalcools. En tant que carburant, le méthanol est soit utilisé directement comme dans le cas du carburant M100, soit mélangé à d'autres bases carburant issues d'énergies fossiles. Par ailleurs, le MTBE utilisé comme additif pour carburants en vue d'améliorer leur indice d'octane représente une portion non négligeable d'utilisation de méthanol. En plus d'usages dans la chimie, le diméthyle éther (DME) pourrait être utilisé comme carburant dans les moteurs diesel (Pontzen *et al.*, 2011).

#### 1.4.4 Marché du méthanol

La compilation des prix du méthanol en Europe publiés par le fournisseur de méthanol Methanex sur les douze dernières années a conduit à la courbe représentée sur la Figure 1.9.



**Figure 1.9** – Évolution du prix du méthanol en Europe entre 2002 et 2014 selon l'entreprise Methanex.

Jusqu'au troisième trimestre de l'année 2006, le prix moyen du méthanol était autour de 250 €/tonne. Au début de 2007, le prix du méthanol atteint un pic qui dépasse 400 €/tonne pour rechuter juste après de 40 %. Les prix du méthanol atteignent des records entre fin 2007 et début 2008 puis rechutent à nouveau pour atteindre un prix minimal au premier semestre 2009. Par la suite, les prix repartent progressivement à la hausse et se rapprochent des 500 € la tonne. Comme la majeure partie du méthanol est produite à partir de sources fossiles, le cours du méthanol dépend directement de celui de ces dernières. Si l'on superpose le prix du baril de pétrole et celui du méthanol sur les douze dernières années, on trouve qu'il y a une forte corrélation entre le cours des deux produits.



## 1.5 Procédés de synthèse de méthanol

À l'échelle mondiale, trois technologies sont utilisées pour la synthèse de méthanol. La technologie de l'ICI (Syntex) est à elle seule utilisée pour produire 61 % du méthanol mondial, puis vient derrière la technologie de Lurgi avec 27 % et celle de Mitsubishi Gas Chemical (MGC) avec 8 % (Olah *et al.*, 2011, p. 213).

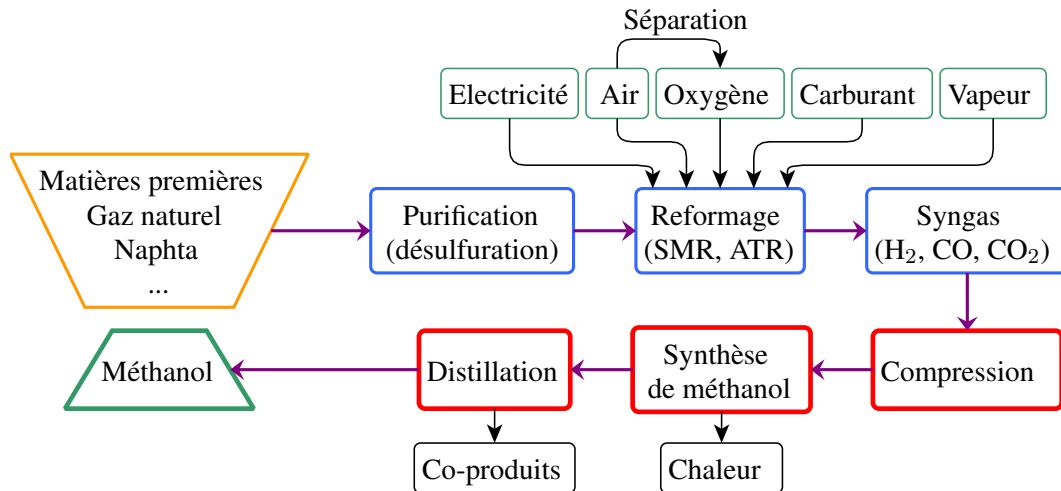


Figure 1.10 – Schéma générique du procédé de synthèse de méthanol.

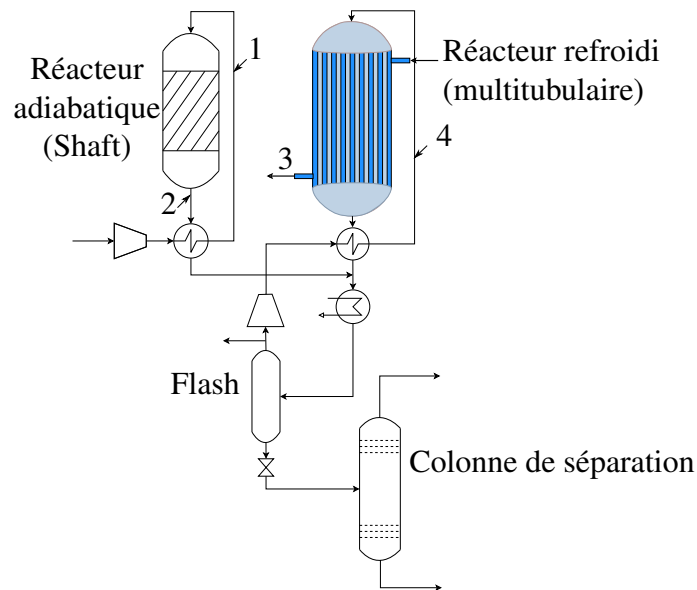
La Figure 1.10 montre que le procédé de synthèse de méthanol peut être divisé en quatre étapes principales (Meyers, 2005, p. 7.5) :

- Purification et préparation : l'alimentation est comprimée puis traitée par hydrodésulfuration pour éliminer le soufre. Une quantité de vapeur d'eau est ajoutée au niveau du saturateur pour ajuster le ratio eau/carbone.
- Génération de syngas : les gaz de synthèse sont obtenus par reformage de l'alimentation en utilisant différentes technologies (SMR, ATR, POX). Après le reformage, les gaz de synthèse sont comprimés et refroidis jusqu'aux conditions de synthèse de méthanol.
- Synthèse de méthanol : elle est réalisée dans une boucle à des pressions élevées (50-150 bar). Les gaz incondensables sont séparés du mélange produit composé principalement d'eau et de méthanol puis sont recyclés dans la boucle de méthanol. Un système de récupération d'hydrogène est installé sur les gaz de purge avant qu'ils ne soient utilisés comme combustible.
- Distillation : la section de distillation permet d'obtenir du méthanol répondant aux spécifications requises en terme de concentration en eau. Des spécifications plus précises sont régulièrement mises à jour à l'association internationale des producteurs et consommateurs de méthanol IMPCA (2014).

### 1.5.1 Description du brevet Lurgi

Lurgi a déposé un brevet de procédé de synthèse de méthanol (Gohna et König, 1997). Les auteurs du brevet proposent le schéma de procédé décrit par la Figure 1.11 où deux réacteurs

sont mis en œuvre : le premier réacteur fonctionne en régime adiabatique et le second réacteur est multitubulaire refroidi avec un courant d'eau liquide qui change d'état.



**Fig 1.11** – Schéma du procédé décrit dans le brevet Lurgi US5631302.

Généralement, le catalyseur contient 50 à 75 % de CuO, 15 à 35 % de ZnO et 5 à 20 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en masse. Il est recommandé d'utiliser des catalyseurs ayant un ratio atomique Cu :Zn entre 2 :1 et 4 :1. Le catalyseur utilisé dans les deux réacteurs est le même et il est composé de 67,4 % CuO, 21,4 % ZnO et 11,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La production de méthanol a lieu selon les trois réactions suivantes :



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

Le procédé peut fonctionner à des pressions allant de 20 à 120 bar et des températures entre 200 et 350 °C. Le flux gazeux entrant dans le procédé est composé de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et d'autres espèces minoritaires qui dépendent de sa source. Sa température est comprise entre 220 et 270 °C.

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

$$S = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{CO}} > 1,9 \quad (1.1)$$

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

## 1.5. Procédés de synthèse de méthanol

Les deux réacteurs opèrent généralement à des pressions différentes de 5 bar (au maximum) et il est préférable qu'ils fonctionnent entre 70 et 90 bar. Dans le cas où la différence de pression entre les deux réacteurs est importante, il faudrait donc travailler entre 20 et 60 bar dans le premier réacteur et entre 50 et 100 bar dans le second. Dans ce cas, la pression du premier réacteur est inférieure d'au moins 7 bar à celle du second réacteur.

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

Le Tableau 1.6 regroupe les différentes spécifications de fonctionnement du schéma de procédé décrit dans le brevet Lurgi. Les températures des courants numérotés de 1 à 4 sont respectivement 250, 286, 260 et 240 °C.

**Tableau 1.6 – Spécifications du procédé décrit dans le brevet Lurgi US5631302.**

		Réacteur adiabatique		Réacteur refroidi	
		Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
Compositions (% mol)	CO <sub>2</sub>	23,9	18,5	14,0	11,3
	CO	0,3	3,6	3,0	2,5
	H <sub>2</sub>	73,9	64,5	69,1	62,0
	CH <sub>4</sub>	1,2	1,3	8,4	9,3
	N <sub>2</sub>	0,7	0,8	5,1	5,6
	CH <sub>3</sub> OH	0,0	4,0	0,3	5,2
	H <sub>2</sub> O	0,0	7,3	0,1	4,1
Conditions	Pression	80 bar	-	78 bar	-
	Température	250 °C	286 °C	240 °C	270 °C (max)
	Débit	11000 (*)	-	12000 (*)	-

(\*) : standard m<sup>3</sup> par heure et par m<sup>3</sup> de catalyseur.

### 1.5.2 Autres brevets de synthèse de méthanol

Un autre procédé de synthèse de méthanol a été proposé par Lurgi dans le brevet US5827901 A (Konig et Gohna, 1998) utilisant une boucle à deux réacteurs, refroidis aux gaz de recyclage et à l'eau. D'autres brevets de procédés de synthèse de méthanol sont déposés par d'autres industriels tels que l'Imperial Chemical Industry (Pinto, 1980, US4238403 A), Haldor Topsøe (Almqvist *et al.*, 2014, WO2014012601 A1) et Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Murayama et Nagai, 1991, US5063250).

Dans une étude préliminaire, Machado *et al.* (2014) ont comparé le procédé de synthèse de méthanol à partir des gaz de synthèse et celui à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et ils concluent que le deuxième procédé demande plus d'utilités (vapeur, refroidissement et électricité) par tonne de

méthanol produite. De plus, la synthèse directe de méthanol à partir de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  présente des émissions de  $\text{CO}_2$  équivalent supérieures de 22 % par rapport au procédé utilisant les gaz de synthèse. Il faut donc améliorer davantage le procédé de synthèse de méthanol directement à partir de  $\text{CO}_2$ . Dans une autre étude, Van-Dal et Bouallou (2013) montrent qu'il est possible de stocker 1,2 tonne de  $\text{CO}_2$  par tonne de méthanol produite. Cette valeur peut atteindre 2,6 tonnes dans le cas où l'oxygène produit serait valorisé.

Pour résumer les propos avancés dans ce premier chapitre, une carte heuristique a été réalisée et présentée par la Figure 1.12.

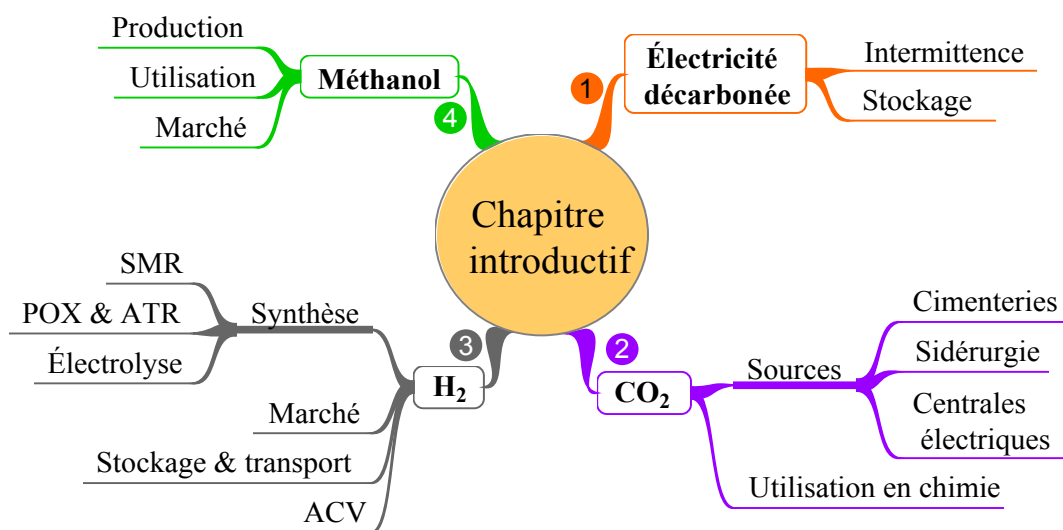


Figure 1.12 – Carte heuristique du chapitre introductif.

## 1.6 Synthèse, problématique et objectifs de l'étude

Ce chapitre introductif a permis de mettre en exergue quelques chiffres sur les principales molécules d'intérêt impliquées dans la synthèse de méthanol afin de conduire le lecteur à se faire une idée plus précise sur l'intérêt de la valorisation d'excédents d'électricité décarbonée en intermédiaires chimiques. En premier lieu, les émissions actuelles de  $\text{CO}_2$  ont été présentées pour quelques secteurs d'activité tels que les cimenteries, la sidérurgie et les centrales électriques. Puis, le potentiel d'utilisation du  $\text{CO}_2$  dans le secteur de la chimie a été discuté. Dans un second temps, différentes voies de synthèse d'hydrogène ont été brièvement présentées et des aspects relatifs au marché, au transport, au stockage et à l'analyse de cycle de vie de l'hydrogène ont été abordés. Une démarche similaire a été adoptée pour présenter des informations relatives au méthanol. Finalement, une vue d'ensemble du procédé de synthèse de méthanol a été présentée et illustrée en détaillant le brevet d'une unité industrielle de synthèse de méthanol.

La présente thèse fait partie du projet VIeSSE<sup>2</sup> qui a pour objectif de faire émerger une nouvelle filière industrielle en valorisant de l'électricité produite en périodes creuses en intermédiaire chimique facilement réutilisable tel que le méthanol. De l'hydrogène est produit par l'excédent d'électricité dans une batterie d'électrolyseurs et il est combiné à du  $\text{CO}_2$  émanant de sources industrielles dans une unité de synthèse de méthanol (voir la Figure 1.1). Dix partenaires

industriels et académiques se partagent les tâches exploratoires composant le projet. Le projet VItESSE<sup>2</sup> est principalement subdivisé en six lots qui consistent en le management du projet, l'évaluation des électrolyseurs en régime transitoire, l'étude de la flexibilité du procédé de méthanol, la conception d'un réacteur et l'intégration dans le procédé de méthanol (dont fait partie la présente thèse), la modélisation de la demande d'électricité et l'évaluation environnementale et technico-économique du procédé.

À l'heure actuelle, les unités industrielles de synthèse de méthanol fonctionnent en régime permanent et sont dimensionnées pour des tonnages importants. Dans le cadre du projet exploratoire VItESSE<sup>2</sup>, les unités de méthanol visées sont destinées pour de petites productions distribuées sur le territoire et elles doivent produire du méthanol seulement à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Vu l'intermittence des ressources renouvelables, la disponibilité d'hydrogène varie au cours du temps. De ce fait, l'unité de méthanol doit être conçue de manière à répondre rapidement aux variations d'alimentation. Plus précisément, il faut évaluer des technologies de réacteurs et les intégrer dans le procédé de synthèse de méthanol et identifier dans chaque cas les difficultés techniques que soulève le fonctionnement des unités en régime transitoire.

Les présents travaux s'inscrivent dans le cadre d'une étude exploratoire de la synthèse de méthanol à partir de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. L'objectif consiste à explorer différentes technologies de réacteurs et configurations de procédés sous des angles divers en vue d'identifier à l'avenir des pistes pertinentes de développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Le procédé visé doit fonctionner en régime dynamique et pallier les variations de disponibilité d'hydrogène. Compte tenu du manque d'informations par rapport à la synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à l'échelle industrielle, les résultats ne seront pas définitifs et les designs seront amenés à être améliorés en fonction de la disponibilité d'informations plus détaillées.

Avant d'entamer une quelconque étude du procédé en régime transitoire, il est primordial de bien comprendre les phénomènes physiques qui ont lieu lors de la synthèse de méthanol en régime permanent. Pour ce faire, le deuxième chapitre sera dédié à l'étude de la thermodynamique, de la cinétique des réactions et des phénomènes de transfert de matière et de transfert de chaleur couplés aux réactions chimiques. Cette première étude permettra d'identifier d'éventuelles limitations par les transferts de matière et de chaleur en considérant deux structurations du catalyseur, à savoir en particules sphériques et en monolithes.

En vue d'affiner la compréhension des phénomènes au sein des réacteurs de synthèse de méthanol, un modèle de réacteur hétérogène sera développé dans le troisième chapitre en se basant sur les résultats d'étude des transferts obtenus auparavant. Puis, ce modèle sera utilisé pour réaliser une étude paramétrique du réacteur de synthèse de méthanol en considérant des réacteurs à lit de particules et des réacteurs à monolithes tout en évaluant le potentiel d'intensification du procédé.

L'étude paramétrique du réacteur seul n'étant pas suffisante pour appréhender le procédé, son intégration dans le procédé de méthanol fera le principal objet du quatrième chapitre à travers lequel sera abordé l'impact du recyclage sur les performances du réacteur. Nous montrerons qu'il y a des différences significatives entre le réacteur seul et le réacteur intégré dans la boucle. Par ailleurs, une étude comparative sera menée dans ce même chapitre afin d'évaluer l'impact de la modularisation du réacteur sur les performances globales du procédé en régime permanent.

Une fois que l'évaluation de la boucle de méthanol sera faite en régime permanent, son étude en régime transitoire sera traitée dans la première partie du cinquième chapitre pour identifier la dynamique du procédé de méthanol par rapport au démarrage, à l'arrêt et aux changements de régime opératoire pour les lits de particules et les monolithes. Par la suite, la seconde partie de

ce chapitre sera dédiée à l'analyse de l'intermittence relative à la disponibilité d'hydrogène et les stratégies opératoires à adopter pour minimiser le nombre de transitions que subira l'unité. En effet, comme l'impact des changements de régime sur le catalyseur n'est pas connu, une approche protectrice sera adoptée pour proposer des designs de réacteurs et de procédés permettant de minimiser les variations que subit le catalyseur.

Afin de répondre en partie à la problématique de la thèse, un ensemble de nouvelles configurations du procédé et des designs de réacteurs seront proposés à travers le sixième chapitre dans la perspective d'explorer certaines voies d'amélioration du procédé de méthanol. Ce chapitre sera donc présenté à titre exploratoire sans pour autant proposer une technologie précise dans la mesure où les aspects techniques et économiques ne seront pas pris en considération.

Finalement dans le dernier chapitre, un ensemble de technologies qui nous semble techniquement proche des unités de méthanol existantes sera présenté. Puis, en utilisant une méthode d'aide à la décision multicritère, la technologie la mieux adaptée pour être appliquée dans le cadre du projet VIeSSE<sup>2</sup> sera choisie en se basant sur différents critères.

## Étude des phénomènes fondamentaux

À travers ce chapitre, nous analyserons les phénomènes fondamentaux de transfert de matière, de transfert de chaleur et des réactions chimiques pour établir une base de connaissances sur le processus de synthèse de méthanol et pour comprendre au mieux comment les différents phénomènes sont liés les uns aux autres.

Tout d'abord, nous réaliserons des calculs d'équilibres thermodynamiques pour apprendre davantage sur les conditions opératoires qui favorisent la synthèse de méthanol, puis nous aborderons l'étude de la cinétique de synthèse de méthanol en présentant quelques modèles cinétiques issus de la littérature. La technologie de réacteur considérée sera également présentée avec différentes structurations du catalyseur et une comparaison géométrique sera également effectuée pour les différentes technologies.

En vue de choisir le modèle cinétique le mieux adapté à notre étude, nous développerons un modèle de réacteur pseudo-homogène qui nous aidera à évaluer dans le réacteur les profils de température, de composition et les vitesses des réactions pour les modèles cinétiques de la littérature présentés auparavant.

Une fois le modèle cinétique choisi, une analyse des phénomènes basée sur les temps caractéristiques sera effectuée afin d'identifier d'éventuelles limitations par le transfert de matière ou de chaleur dans les réacteurs sur une large gamme de conditions opératoires. D'autres critères de la littérature seront utilisés pour compléter les résultats de l'analyse basée sur les temps caractéristiques et pour affiner l'étude des phénomènes de transfert couplés à la réaction chimique pour les technologies de réacteur considérées.

### 2.1 Thermodynamique de la synthèse de méthanol

Actuellement, la synthèse de méthanol à l'échelle industrielle est réalisée dans des réacteurs multitubulaires à lit de particules qui opèrent à haute pression (50 à 80 bar) et à des températures entre 200 et 300 °C (Rahimpour, 2007; Chen *et al.*, 2011). La synthèse de méthanol à partir d'oxydes de carbone se fait généralement sur des catalyseurs à base d'oxydes de cuivre et de zinc (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) selon les réactions suivantes :



La réaction (C) est la somme des réactions (A) et (B) et le rapport stœchiométrique global entre le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub> est égal à 3. Comme les réactions sont dépendantes, les calculs des équilibres thermodynamiques sont réalisés en considérant seulement les réactions (A) et (B). Les études thermodynamiques de mélanges gazeux contenant CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> montrent que la production de méthanol est favorisée par de hautes pressions et de basses températures (150 - 200 °C) tandis que la cinétique est favorisée par des températures élevées (Bussche et Froment, 1996). Ceci implique qu'il existe un compromis à choisir entre la cinétique et la thermodynamique.

À l'échelle moléculaire, l'eau et le méthanol ont des polarités élevées et des phénomènes d'association ont lieu. Pour décrire au mieux le comportement du mélange, il est préconisé d'utiliser un modèle thermodynamique tel que PC-SAFT ou CPA (Lundstrøm *et al.*, 2006). Dans les présents travaux, l'équation d'état cubique développée par Soave-Redlich-Kwong est utilisée pour définir les fugacités des espèces et les phénomènes d'association sont négligés dans la mesure où leur prise en considération conduirait à la paramétrisation de modèles thermodynamiques plus complexes.

En se basant sur les constantes d'équilibres thermodynamiques  $K_p$  données dans le Tableau 2.1, des calculs d'équilibres thermodynamiques sont réalisés pour estimer la fraction molaire du méthanol à l'équilibre de manière à couvrir les domaines de pression et de température dans lesquels le réacteur de synthèse de méthanol pourrait opérer.

**Tableau 2.1** – Enthalpies et constantes d'équilibres des réactions (Graaf *et al.*, 1986; Gallucci *et al.*, 2004).

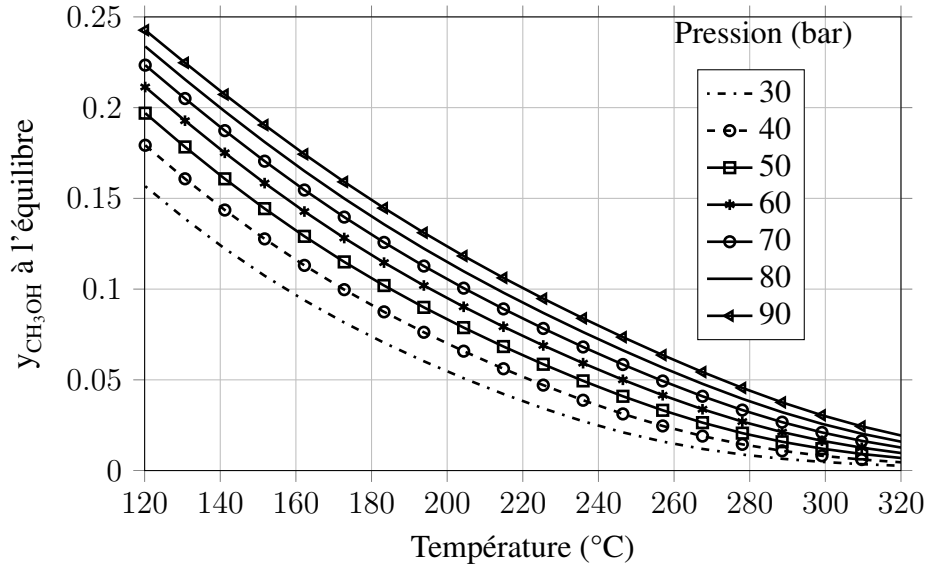
Réaction	$\Delta H_{r,298K}^{\circ} (kJ.mol^{-1})$	$Log_{10}(K_p)$
(A)	-90,70	$\frac{5139}{T} - 12,621$ ( $K_{p,A}$ en bar <sup>-2</sup> )
(B)	+41,19	$\frac{-2073}{T} + 2,029$ ( $K_{p,B}$ ---)
(C)	-49,51	$\frac{3066}{T} - 10,592$ ( $K_{p,C}$ en bar <sup>-2</sup> )

Les résultats des calculs d'équilibres thermodynamiques sont reportés sur la Figure 2.1 qui montre l'évolution de la fraction molaire du méthanol dans le mélange gazeux à l'équilibre thermodynamique. Pour des températures autour de 120 °C, la fraction de méthanol avoisine 0,25 pour une pression de 90 bar et elle diminue quand la température augmente. Une telle diminution s'explique par le déplacement de l'équilibre thermodynamique selon le principe de Le Chatelier vers la formation de CO par la réaction endothermique (B) et vers la décomposition de méthanol par les réactions exothermiques (B) et (C) suite à l'augmentation de la température. De plus, ces deux dernières réactions ont tendance à s'orienter dans le sens de décomposition du méthanol quand la pression diminue.

## 2.2 Modèles cinétiques pour la synthèse de méthanol

Différents modèles cinétiques sont proposés dans la littérature pour représenter la cinétique de la synthèse de méthanol sur des catalyseurs à l'échelle du laboratoire ou sur des catalyseurs issus d'unités industrielles. La présente section décrit et détaille les modèles cinétiques couramment utilisés.





**Figure 2.1** – Fraction molaire de méthanol à l'équilibre en fonction de la température et de la pression. Composition molaire initiale :  $\text{CO}_2$  : 25 % et  $\text{H}_2$  : 75 %.

### 2.2.1 Modèle cinétique de Graaf

Graaf et al. (1988,1990) ont développé un modèle cinétique pour la synthèse de méthanol en considérant les trois réactions (A), (B) et (C). Leurs études cinétiques portent sur le catalyseur commercial Mk-101 développé par Haldor Topsøe. Ce catalyseur est composé d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  (25 % masse), d'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  (55 % masse) et d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8 % masse) (van der Laan *et al.*, 1999). En adoptant une approche basée sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, les auteurs de ce modèle sont parvenus aux expressions cinétiques des vitesses de réaction (2.1), (2.2) et (2.3) pour les réactions (A), (B) et (C).

$$\hat{r}_A = \frac{k'_A K_{\text{CO}} [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{p,A})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (2.1)$$

$$\hat{r}_B = \frac{k'_B K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / K_{p,B}]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (2.2)$$

$$\hat{r}_C = \frac{k'_C K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p,C})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (2.3)$$

avec  $\hat{r}$  la vitesse de production/consommation réaction en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}_{\text{catalyseur}}^{-1}$ ,  $k'$  la constante cinétique de réaction,  $K_i$  les constantes d'adsorption des espèces,  $K_p$  les constantes d'équilibres thermodynamiques et  $f_i$  les fugacités des espèces. Le Tableau 2.2 regroupe les paramètres du modèle cinétique proposé par Graaf *et al.* (1990) pour des températures comprises entre 210 et 275 °C et des pressions entre 15 et 50 bar.

Tableau 2.2 – Paramètres du modèle cinétique de Graaf *et al.* (1990).

Paramètre	Expression	Unité
$k'_A$	$(4,89 \pm 0,29) \times 10^7 \exp\left(-\frac{113000 \pm 300}{RT}\right)$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{kg}_{cata}^{-1}$
$k'_B$	$(9,64 \pm 7,3) \times 10^{11} \exp\left(-\frac{152900 \pm 1800}{RT}\right)$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1/2}.\text{kg}_{cata}^{-1}$
$k'_C$	$(1,09 \pm 0,07) \times 10^5 \exp\left(-\frac{87500 \pm 300}{RT}\right)$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{kg}_{cata}^{-1}$
$K_{CO}$	$(2,16 \pm 0,44) \times 10^{-5} \exp\left(\frac{46800 \pm 800}{RT}\right)$	$\text{bar}^{-1}$
$K_{CO_2}$	$(6,37 \pm 2,88) \times 10^{-7} \exp\left(\frac{61700 \pm 800}{RT}\right)$	$\text{bar}^{-1}$
$K_{H_2O}/\sqrt{K_{H_2}}$	$(7,05 \pm 1,39) \times 10^{-9} \exp\left(\frac{84000 \pm 1400}{RT}\right)$	$\text{bar}^{-1/2}$

### 2.2.2 Modèle cinétique de Bussche et Froment

Bussche et Froment (1996) ont proposé un modèle cinétique pour la synthèse de méthanol où ils considèrent seulement les réactions (B) et (C). La vitesse des deux réactions est donnée en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}_{catalyseur}^{-1}$  en fonction des pressions partielles des espèces  $p_i$  par les équations (2.4) et (2.5) et les paramètres thermodynamiques et cinétiques du modèle sont donnés dans les Tableaux 2.1 et 2.3.

$$\hat{r}_B = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_{p,B} (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \quad (2.4)$$

$$\hat{r}_C = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_{p,C}) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^3} \quad (2.5)$$

Tableau 2.3 – Paramètres du modèle cinétique de Bussche et Froment (1996).

Paramètre	Expression	Unité
$\sqrt{K_{H_2}}$	$0,499 \exp\left(\frac{17197}{RT}\right)$	$\text{bar}^{-1/2}$
$K_{H_2O}$	$6,62 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{124119}{RT}\right)$	$\text{bar}^{-1}$
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	3453,38	— — —
$k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$	$1,07 \exp\left(\frac{36696}{RT}\right)$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}_{cata}^{-1}.\text{bar}^{-2}$
$k'_1$	$1,2210 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{94765}{RT}\right)$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}_{cata}^{-1}.\text{bar}^{-1}$

Le modèle de Bussche et Froment est ajusté pour des températures comprises entre 180 et 280 °C et des pressions allant de 15 à 51 bar. Le catalyseur commercial d'*Imperial Chemical*

*Industries* (ICI 51-2) utilisé pour développer le modèle cinétique est composé de 62 % masse de cuivre, 35 % masse de zinc et 3 % masse d'aluminium (Reubroycharoen *et al.*, 2004).

### 2.2.3 Modèle cinétique de Skrzypek

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

$$\hat{r}_B = k'_B K_{H_2} K_{CO_2} \Gamma^{-2} (p_{H_2} p_{CO_2} - p_{CO} p_{H_2O} / K_{p,B}) \quad (2.6)$$

$$\hat{r}_C = k'_C K_{H_2}^2 K_{CO_2} \Gamma^{-3} (p_{H_2}^2 p_{CO_2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / p_{H_2} / K_{p,C}) \quad (2.7)$$

Avec :  $\Gamma = 1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO}$  et vitesses des réactions  $\hat{r}_B$  et  $\hat{r}_C$  sont données en  $\text{kmol.kg}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Tableau 2.4 – Paramètres du modèle cinétique de Skrzypek *et al.* (1991).

Paramètre	Expression	Unité
$k'_B$	$2,5 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{104700}{RT}\right)$	$\text{mol.g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$k'_C$	$3 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{104700}{RT}\right)$	$\text{mol.g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$K_{H_2}$	$1,38 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{75400}{RT}\right)$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{CO_2}$	$4,34 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{75400}{RT}\right)$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{CH_3OH}$	$1,09 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{29300}{RT}\right)$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{H_2O}$	$3,45 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{75400}{RT}\right)$	$\text{Pa}^{-1}$
$K_{CO}$	$4,93 \cdot 10^{-16} \exp\left(\frac{75400}{RT}\right)$	$\text{Pa}^{-1}$

### 2.2.4 Modèle cinétique de Villa

Villa *et al.* (1985) ont développé un modèle cinétique où ils considèrent que la production de méthanol passe par la conversion du CO<sub>2</sub> en CO selon la réaction de "reverse water gas shift" (B), puis par la synthèse de méthanol à partir du CO produit suivant la réaction (A). Les vitesses de réaction sont données en  $\text{mol.g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  par les équations (2.8) et (2.9). Les pressions partielles sont en atmosphère et les paramètres du modèle sont présentés dans le Tableau 2.5.

$$\hat{r}_A = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_{p,A}}{(C_1 + C_2 f_{CO} + C_3 f_{CO_2} + C_4 f_{H_2})^3} \quad (2.8)$$

$$\hat{r}_B = \frac{f_{CO_2}f_{H_2} - f_{CO}f_{H_2O}/K_{p,B}}{C_6} \quad (2.9)$$

 Tableau 2.5 – Paramètres du modèle cinétique de Villa *et al.* (1985).

Paramètre	Expression	Unité
$C_1$	$\exp\left[3,49 + 4883\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$	$\text{atm}\sqrt[3]{\frac{\text{g.min}}{\text{mol}}}$
$C_2$	$\exp\left[2,53 - 39060\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$	$\sqrt[3]{\frac{\text{g.min}}{\text{mol}}}$
$C_3$	$\exp\left[3,70 + 15984\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$	$\sqrt[3]{\frac{\text{g.min}}{\text{mol}}}$
$C_4$	$\exp\left[1,54 + 8229\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$	$\sqrt[3]{\frac{\text{g.min}}{\text{mol}}}$
$C_6$	$\exp\left[5,18 + 9380\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$	$\sqrt[3]{\frac{\text{atm}^2.\text{g.min}}{\text{mol}}}$

$$\bar{T} = 506 \text{ K.}$$

## 2.3 Description des technologies de réacteur

Dans le cas de la synthèse de méthanol à partir de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  pour une pression et une température d'entrée de 80 bar et 260 °C, le processus global est très exothermique : il faut donc évacuer la chaleur générée pour éviter la désactivation du catalyseur par frittage de la phase active et favoriser la synthèse de méthanol d'un point de vue thermodynamique.

Des réacteurs multitubulaires refroidis sont considérés afin d'évacuer la chaleur générée et de maintenir des températures intermédiaires favorisant la production de méthanol.

La technologie de réacteur à lit fixe de particules couvre un large domaine d'applications et ses avantages principaux consistent en sa facilité de réalisation et de mise en œuvre. Cette technologie connaît de larges applications au niveau industriel et un bon retour d'expérience.

En revanche, les réacteurs monolithiques sont utilisés pour le traitement des effluents issus de sources mobiles (automobiles) et stationnaires (centrales à gaz et incinérateurs), la réduction des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et des composés organiques volatils COV. Ils sont également utilisés comme filtres à particules pour les voitures à moteurs diesel et peuvent être potentiellement appliqués dans les chambres de combustion dans les turbines à gaz pour prévenir la formation des  $\text{NO}_x$  (Heck *et al.*, 2001).

Les réacteurs multitubulaires sont refroidis par vaporisation d'eau sous haute pression dans la calandre. Par conséquent, le côté calandre est considéré isotherme dans la mesure où la vaporisation de l'eau se fait à température constante. Les tubes du réacteur à lit de particules sont remplis de particules sphériques de catalyseur tandis que ceux du réacteur à monolithes sont remplis de plusieurs monolithes à canaux carrés supportant le catalyseur et placés bout à bout comme l'illustre la Figure 2.2.

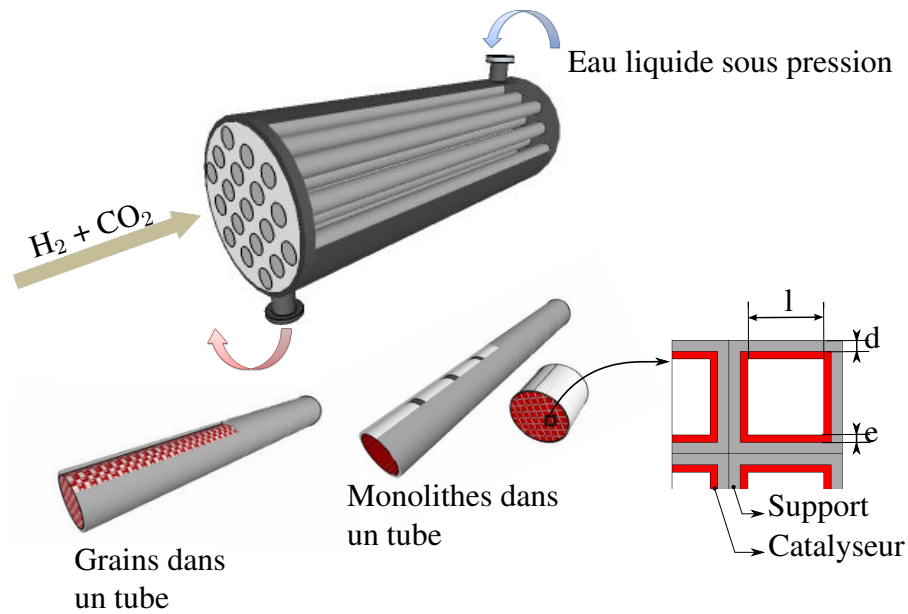


Figure 2.2 – Vue schématique des technologies de réacteurs considérées.

## 2.4 Analyse géométrique des réacteurs

Indépendamment du système réactionnel, les deux technologies de réacteurs considérées sont abordées d'un point de vue géométrique afin de voir comment la structuration du catalyseur impacte la taille des réacteurs ainsi que l'accessibilité du catalyseur.

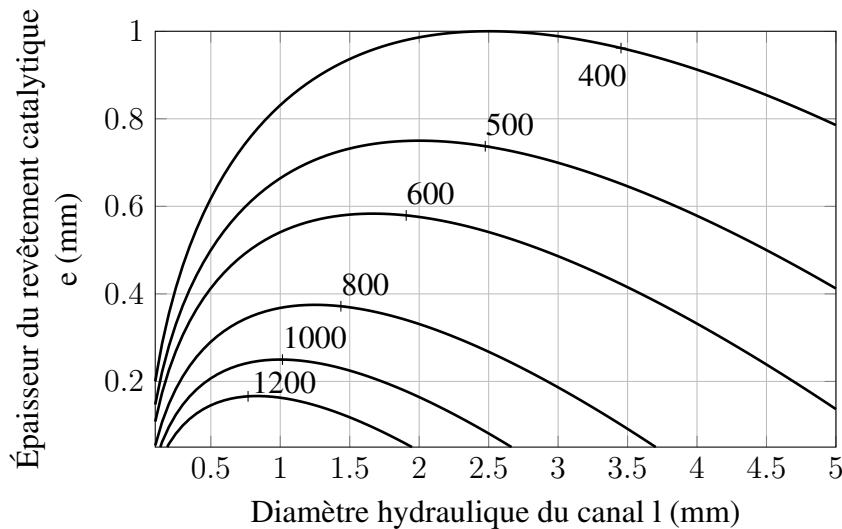
Les expressions de l'aire interfaciale  $a_{sf}$  dans le lit de particules sont données en fonction de la porosité du lit  $\varepsilon$  et du diamètre des particules  $d_p$  par l'équation (2.10). Dans les monolithes elle est donnée par l'équation (2.11) en fonction du côté  $l$  du canal, de l'épaisseur du revêtement  $e$  et de la moitié d'épaisseur de la paroi du support monolithique  $d$ .

$$a_{sf} = 6 \frac{1 - \varepsilon}{d_p} \quad (2.10)$$

$$a_{sf} = \frac{4l}{(l + 2e + 2d)^2} \quad (2.11)$$

L'aire interfaciale dans le lit de particules est inversement proportionnelle au diamètre des particules et, dans le cas du réacteur à monolithes, elle est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur totale des canaux. L'évolution de l'aire interfaciale dans les monolithes est représentée en fonction des dimensions des canaux sur la Figure 2.3.

Dans un tube garni de diamètre interne  $d_t$ , la porosité externe du lit de particules varie entre 0,4 et 0,43 pour des ratios  $d_p/d_t$  inférieurs à 0,2. Par conséquent, la porosité externe  $\varepsilon$  du lit peut être considérée constante et égale à 0,415. En d'autres termes, pour une masse de catalyseur donnée, le volume entre les grains sphériques peut être considéré constant pour des ratios  $d_p/d_t$  inférieurs à 0,2 et l'impact du changement de la porosité près de la paroi des tubes peut être négligé.



**Figure 2.3** – Aire interfaciale des monolithes (en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) en fonction du diamètre hydraulique  $l$  et de l'épaisseur du revêtement catalytique  $e$  ( $d = 0,25 \text{ mm}$ ).

Dans le but de comparer les volumes qu'occuperait le catalyseur dans sous forme de grains sphériques ou de monolithes, un paramètre  $\beta$  appelé facteur d'intensification est défini comme étant le rapport entre le volume du réacteur à monolithes et celui à lit de particules pour une masse de catalyseur identique dans les deux réacteurs. Lorsque  $\beta$  est supérieur à l'unité, le réacteur à monolithes est plus volumineux que le réacteur à lit de particules et, lorsque  $\beta$  est inférieur à l'unité, il est plus petit.

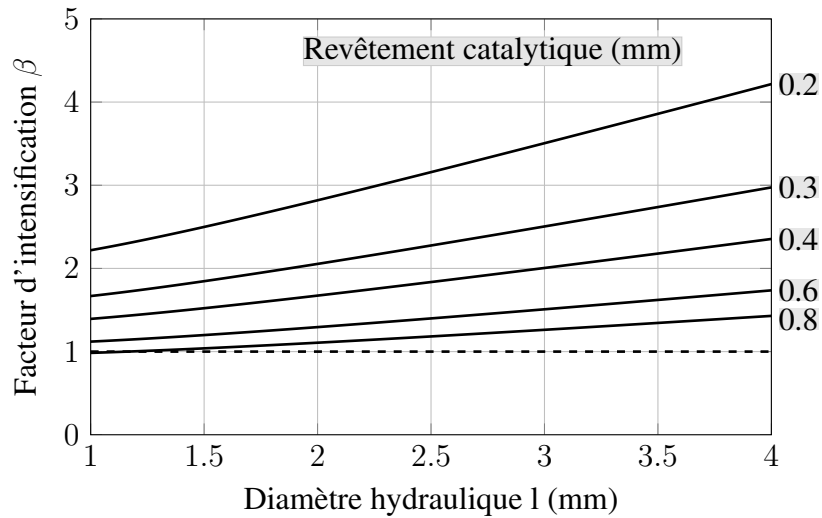
$$\beta = \frac{V_{\text{monolithe}}}{V_{\text{lit part}}} = \frac{(l + 2e + 2d)^2}{4e(l + e)}(1 - \varepsilon) \quad (2.12)$$

Le diamètre des particules  $d_p$  n'apparaît pas dans l'équation (2.12) car nous avons considéré une porosité du lit constante. Cette simplification repose sur le fait que le volume du lit de particules varie faiblement avec le diamètre des particules quand le rapport de  $d_p$  et le diamètre des tubes  $d_t$  est inférieur à 0,18. La Figure 2.4 montre l'évolution du facteur d'intensification  $\beta$  en fonction des dimensions des canaux.

Dans tous les cas, le volume du lit de particules est inférieur à celui des monolithes et pour certaines configurations géométriques, les volumes des deux réacteurs sont comparables. Le fait de se placer dans ces configurations géométriques ne suffit pas à réduire la taille du réacteur monolithique. Une valeur de  $\beta$  peut être choisie de manière à minimiser le volume du réacteur monolithique, mais la réduction du volume ne doit pas être le seul facteur à prendre en considération. En effet, l'aire interfaciale est aussi un paramètre clef qui assure une bonne accessibilité du catalyseur et qui dépend de la structuration de ce dernier. En outre, les Figures 2.3 et 2.4 montrent que l'augmentation de l'épaisseur du revêtement catalytique conduit à une diminution du volume du monolithe et de son aire interfaciale.

Il existe donc une valeur optimale de l'épaisseur du revêtement catalytique qui minimise le volume du réacteur sans pour autant diminuer son aire interfaciale.

Si l'on veut supporter une masse de catalyseur  $M_{\text{cata}}$  sur des monolithes à canaux carrés, le nombre total de tubes nécessaires  $N_t$  est donné par l'équation (2.13), qui montre que ce nombre dépend grandement de la dimension des canaux.



**Figure 2.4** – Rapport des volumes du réacteur à monolithes et du lit de particules en fonction du diamètre hydraulique  $l$  et de l'épaisseur de revêtement catalytique  $e$ . ( $d = 0,25$  mm,  $\varepsilon = 0,41$ ).

$$N_t = \frac{4(2e + 2d + l)^2 M_{cata}}{\pi \rho_{cata}^{dense} L_t d_t^2 [(2e + l)^2 - l^2]} \quad (2.13)$$

avec  $L_t$  la longueur des tubes et  $\rho_{cata}^{dense}$  la densité apparente du grain ou du revêtement.

Par conséquent, le temps de passage  $\bar{\tau}_p$  varie aussi en fonction de la taille des canaux comme l'illustre l'équation (2.14) pour une pression totale  $P_{tot}$  et la somme des débits molaires  $F_i$  de toutes les espèces.

$$\bar{\tau}_p = \frac{M_{cata} l^2}{\rho_{cata}^{dense} [(2e + l)^2 - l^2]} \frac{P_{tot}}{\sum_i F_i \mathbb{R} T} \quad (2.14)$$

Le choix des paramètres géométriques de structuration du catalyseur doit être un compromis entre le transfert de matière, la perte de charge et la taille du réacteur. Les résultats issus de l'étude du transfert de matière, du transfert de chaleur et de la comparaison géométrique des deux technologies de réacteurs permettent de définir les domaines de variation des paramètres géométriques, ainsi que les conditions opératoires pour lesquels les limitations par le transfert de chaleur et de matière sont importantes dans les deux technologies considérées.

## 2.5 Modèle pseudo-homogène de réacteur

Dans le but de choisir un modèle cinétique, un modèle de réacteur pseudo-homogène est développé. Les profils de température, de composition et de vitesse de production/consommation sont comparés pour les modèles cinétiques présentés précédemment. Le modèle de réacteur pseudo-homogène est développé pour les deux technologies considérées et repose sur les hypothèses et simplifications suivantes :

- Le fluide et le catalyseur sont traités comme étant une seule phase.

- La température de la paroi d'échange de chaleur externe est considérée constante : cette hypothèse reste à justifier dans la mesure où le refroidissement se fait avec un changement d'état (évaporation d'eau dans la calandre).
- Il n'y a pas de limitation par le transfert de matière ou de chaleur dans le réacteur.
- L'écoulement est supposé piston. L'usage de la corrélation de Gunn (1987) permet d'estimer le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$ . Les valeurs du nombre de Péclet obtenues sont supérieures à 300 dans le lit de particules, on peut donc négliger la dispersion axiale.
- Une seule dimension est considérée. En d'autres termes, il n'y a pas de gradients de température ou de concentration suivant la direction radiale des tubes à une position axiale donnée.
- Le mélange gazeux a un comportement parfait.
- Tous les tubes sont identiques.

### Bilan de matière dans un tube

Comme les tubes sont supposés identiques, un seul d'entre eux est considéré pour l'écriture des bilans.

Soit  $i$  une espèce chimique dans le réacteur dont le débit molaire est  $F_i$ . Le bilan de matière de l'espèce  $i$  sur un volume infinitésimal  $dV$  du réacteur se situant entre  $z$  et  $z + dz$  (Figure 2.5) s'écrit :

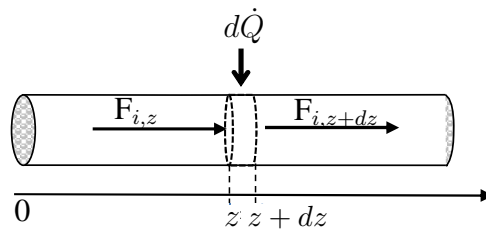


Figure 2.5 – Schéma du modèle pseudo-homogène.

$$\text{Entrée}_i - \text{Sortie}_i + \text{Création}_i = \text{Accumulation}_i$$

$$F_i|_z - F_i|_{z+dz} + \mathcal{R}_i dV = \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (2.15)$$

avec  $n_i$  le nombre de moles de l'espèce  $i$ . Le terme  $\mathcal{R}_i = \sum_j \nu_{i,j} r_j$  représente le débit de production/consommation de l'espèce  $i$  en fonction des vitesses de réaction  $r_j$  et des coefficients stœchiométriques  $\nu_{i,j}$  dans ces dernières. L'équation du bilan de matière (2.15) devient donc :

$$- \frac{\partial F_i}{\partial z} dz + \mathcal{R}_i dV = \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (2.16)$$

### Bilan d'énergie dans le réacteur multitubulaire

Un bilan d'énergie sur un élément infinitésimal de volume  $dV$  mène à l'équation (2.17).

$$\sum_i (F_i h_i)|_z - \sum_i (F_i h_i)|_{z+dz} + d\dot{Q} = \frac{dU}{dt} \quad (2.17)$$



avec  $h_i$  l'enthalpie molaire de l'espèce  $i$  et  $d\dot{Q}$  la puissance thermique échangée à la paroi du tube et  $\mathbb{U}$  l'énergie interne du gaz contenu dans le volume  $dV$ . En utilisant le développement de Taylor, l'équation (2.17) devient :

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\sum_i F_i h_i) dz + d\dot{Q} = \frac{d\mathbb{U}}{dt} \quad (2.18)$$

Si on introduit la relation entre l'énergie interne et l'enthalpie :  $d\mathbb{H} = d\mathbb{U} + d(PV)$ , alors l'équation (2.18) s'écrira :

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\sum_i F_i h_i) dz + d\dot{Q} = \frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} \quad (2.19)$$

Le terme de droite de l'équation (2.19) peut être réécrit de la manière suivante :

$$\frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}(\sum_i n_i h_i) - \frac{d(PV)}{dt} = \sum_i n_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \frac{\partial n_i}{\partial t} - \frac{d(PV)}{dt}$$

Par conséquent,

$$-\sum_i F_i \frac{\partial h_i}{\partial z} dz - \sum_i h_i \frac{\partial F_i}{\partial z} dz + d\dot{Q} = \sum_i n_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \frac{\partial n_i}{\partial t} - \frac{d(PV)}{dt} \quad (2.20)$$

L'introduction de l'équation de bilan de matière (2.16) dans l'équation de bilan d'énergie (2.20) mène à l'équation (2.21).

$$-\sum_i F_i \frac{\partial h_i}{\partial z} dz - \sum_i h_i \frac{\partial F_i}{\partial z} dz + d\dot{Q} = \sum_i n_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \left( -\frac{\partial F_i}{\partial z} dz + \mathcal{R}_i dV \right) - \frac{d(PV)}{dt} \quad (2.21)$$

$$-\sum_i F_i \frac{\partial h_i}{\partial z} dz - \sum_i h_i \frac{\partial F_i}{\partial z} dz + d\dot{Q} = \sum_i n_i \frac{\partial h_i}{\partial t} - \sum_i h_i \frac{\partial F_i}{\partial z} dz + \sum_i h_i \mathcal{R}_i dV - \frac{d(PV)}{dt}$$

Si l'on utilise l'expression (2.22) liant les enthalpies molaires aux enthalpies des réactions  $\Delta H_{r,j}$ ,

$$\sum_i h_i \mathcal{R}_i = \sum_i h_i \sum_j \nu_{i,j} r_j = \sum_j (-\Delta H_{r,j}) r_j \quad (2.22)$$

alors, nous arriverons à l'équation (2.23).

$$-\sum_i F_i \frac{\partial h_i}{\partial z} dz + d\dot{Q} = \sum_i n_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \left( -\sum_j \Delta H_{r,j} \right) r_j dV - \frac{d(PV)}{dt} \quad (2.23)$$

Si l'on introduit la relation entre la température et l'enthalpie donnée par l'équation (2.24),

$$\frac{\partial h_i}{\partial t} = \frac{\partial h_i}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \mathbb{C}_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.24)$$

avec  $\mathbb{C}_{p,i}$  la capacité calorifique molaire de l'espèce  $i$  dont le calcul est détaillé en annexe (B).

Le bilan d'énergie donné par l'équation (2.21) s'écrira alors :

$$d\dot{Q} = \sum_i F_i \mathbb{C}_{p,i} \frac{\partial T}{\partial z} dz + \sum_i n_i \mathbb{C}_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (-\Delta H_{r,j}) r_j dV - \frac{d(PV)}{dt} \quad (2.25)$$

Finalement, les deux bilans de matière et d'énergie se résument au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} -\frac{\partial F_i}{\partial z} dz + \mathcal{R}_i dV = \frac{\partial n_i}{\partial t} \\ d\dot{Q} = \sum_i F_i \mathbb{C}_{p,i} \frac{\partial T}{\partial z} dz + \sum_i n_i \mathbb{C}_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (-\Delta H_{r,j}) r_j dV - \frac{d(PV)}{dt} \end{cases} \quad (2.26)$$

L'échange de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur du tube se fait principalement par convection à travers la surface latérale  $\mathbb{S}$  avec un coefficient de convection global  $U$ . La quantité de chaleur échangée avec le côté calandre s'écrit donc :

$$d\dot{Q} = U d\mathbb{S}(T_{paroi} - T) = \pi d_t U (T_{paroi} - T) dz \quad (2.27)$$

En régime permanent, toutes les dérivées par rapport au temps s'annulent et le système d'équations (2.26) devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial F_i}{\partial z} = \frac{\pi}{4} d_t^2 \sum_j \nu_{i,j} r_j \\ \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\pi d_t U (T_{paroi} - T) - \frac{\pi}{4} d_t^2 \sum_j \Delta H_{r,j} r_j}{\sum_i F_i \mathbb{C}_{p,i}} \end{cases} \quad (2.28)$$

La multiplication des vitesses de réactions  $\hat{r}_j$  par unité de masse de catalyseur par la masse volumique apparente de ce dernier  $\rho^{lit}$  permet d'aboutir à des vitesses de réaction par unité de volume des tubes.

### Perte de charge dans le réacteur

La perte de charge dans le lit catalytique est estimée par la relation d'Ergun (1952) donnée par l'équation (2.29)

$$-\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu \hat{u}}{d_p^2} + 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho^f \hat{u}^2}{d_p} \quad (2.29)$$

avec  $\varepsilon$  la porosité du lit de particules,  $\hat{u}$  la vitesse d'écoulement en fût vide,  $d_p$  le diamètre des particules,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide et  $\rho^f$  sa masse volumique.

Pour le réacteur monolithique, l'équation (2.30) décrite par Bird *et al.* (2007) est utilisée pour évaluer les pertes de charge dans les canaux en les considérant lisses en fonction de la vitesse d'écoulement  $u$  et du diamètre hydraulique  $d_h$  pour des nombres de Reynolds inférieurs à 4000.

$$-\frac{dP}{dz} = \mathcal{F} \frac{\rho^f u^2}{2d_h} \quad (2.30)$$

avec :  $Re_{d_h} = \frac{\rho^f u d_h}{\mu}$ .

## 2.5. Modèle pseudo-homogène de réacteur

Le facteur de frottement de Fanning  $\mathcal{F}$  qui apparaît dans l'équation (2.30) est estimé en utilisant la corrélation de Blasius développée pour des valeurs du nombre de Reynolds  $Re_{dh}$  entre 2100 et 10000.

$$\mathcal{F} = \frac{0,0791}{Re_{dh}^{0,25}} \quad (2.31)$$

Pour des nombres de Reynolds supérieurs à 4000, la corrélation de Colebrook (Genić *et al.*, 2011) donnée par l'équation (2.32) est utilisée pour estimer le coefficient de frottement  $\mathcal{F}$ , en régime turbulent ( $4000 < Re_{dh} < 10^8$ ), dans les canaux carrés en considérant une rugosité relative  $\varepsilon_r$  égale à 0,05.

$$\frac{1}{\sqrt{\mathcal{F}}} = -2 \text{Log}_{10} \left( \frac{2,51}{Re_{dh} \sqrt{\mathcal{F}}} + \frac{\varepsilon_r}{3,7} \right) \quad (2.32)$$

Une fois le système composé des équations (2.28) et (2.29) est résolu, la vitesse moyenne d'écoulement du fluide dans le réacteur peut être obtenue à partir de l'équation des gaz à comportement parfait selon l'équation (2.33),

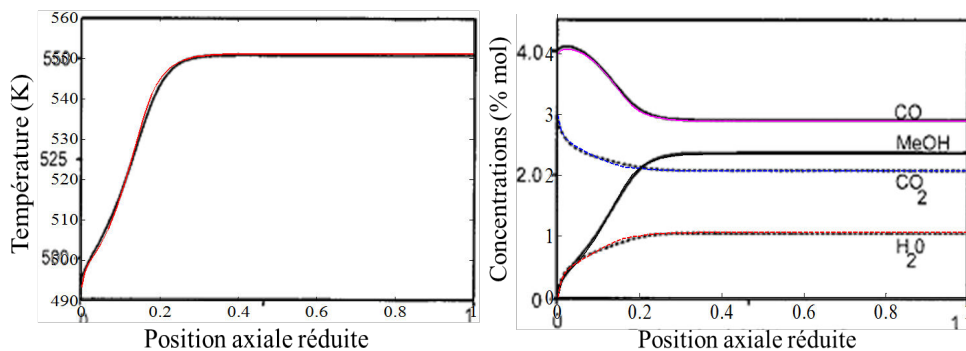
$$u = \frac{\sum_i F_i RT}{\Omega P} \quad (2.33)$$

avec  $\Omega$  la section droite passante du réacteur.

Le modèle pseudo-homogène repose sur l'hypothèse d'égalité des concentrations dans les phases gaz et solide qui reste acceptable dans le cas où les réactions sont lentes et les catalyseurs assez fins, c'est-à-dire, dans le cas où il n'y a pas de limitations par le transfert de matière. En dehors de ces conditions, l'usage d'un modèle hétérogène qui distingue la phase gaz et le catalyseur doit être utilisé pour évaluer les technologies de réacteurs.

### Validation du modèle pseudo-homogène développé

Le modèle pseudo-homogène a été validé par rapport aux données expérimentales et aux simulations fournies par Bussche et Froment (1996) en reproduisant des résultats identiques comme le montre la Figure 2.6.



**Figure 2.6** – Superposition des températures et des concentrations obtenues par le modèle pseudo-homogène développé et celles présentées dans la publication de Bussche et Froment (1996).

## 2.6 Choix d'un modèle cinétique

Les modèles cinétiques présentés dans la section 2.2 ont été développés en utilisant des catalyseurs différents et dans des conditions opératoires variées. Le Tableau 2.6 regroupe les domaines des paramètres et des conditions pour lesquels les modèles de réacteur présentés ont été développés.

**Tableau 2.6 – Conditions de développement des modèles cinétiques.**

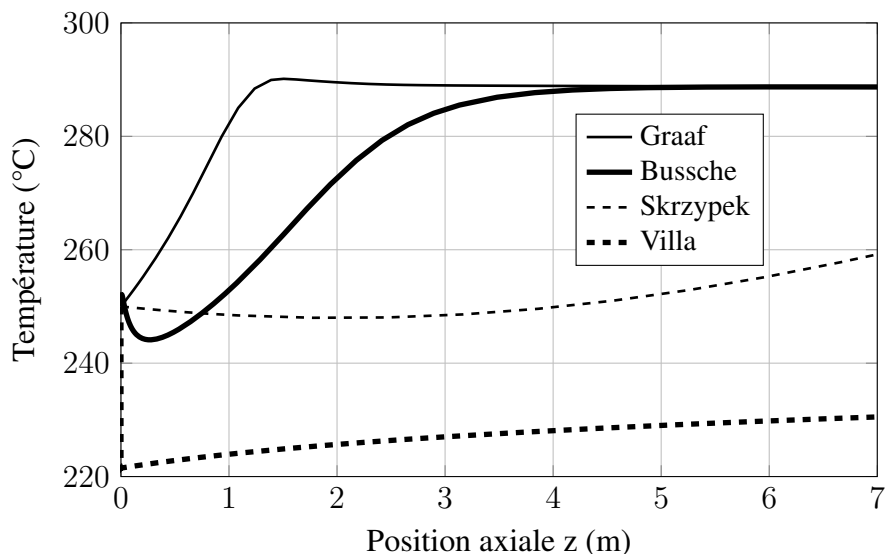
		Graaf	Bussche et Froment	Skrzypek	Villa
Conditions		T = 210-275 °C P = 15-50 bar	T = 180-280 °C P = 15-51 bar	T = 187-277 °C P = 30-90 bar	T = 220-248 °C P = 30-94 atm
Composition (% mol)	CO <sub>2</sub>	[2,1 ; 26,1]	3	[5 ; 35]	[3 ; 10,8]
	CO	[0 ; 22]	4	[0 ; 20]	[4,4 ; 17,6]
	H <sub>2</sub>	[62 ; 90]	82	[10 ; 80]	[69,7 ; 91,1]
	Inerte	–	11	–	[1,7 ; 2,2]
Catalyseurs et compositions massiques		Haldor Topsoe Mk-101	ICI 51-2	Catalyseur de Blasiak	Catalyseur industriel d'un an
		CuO = 55 %	Cu = 62 %	CuO = 60-65 %	CuO = 54,6 %
		ZnO = 25 %	Zn = 35 %	ZnO = 25-35 %	ZnO = 19 %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 8 %	Al = 3 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = le reste.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 9,1 %
		d <sub>p</sub> = 0,15-0,2 mm	d <sub>p</sub> = 0,5 mm		CO <sub>2</sub> = 8,9 %
			S <sub>BET</sub> = 20 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>		d <sub>p</sub> = 4,95 mm S <sub>s</sub> = 61 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

Il est à noter que les modèles présentés sont développés pour des mélanges gazeux riches en monoxyde de carbone CO, ce qui est différent de l'alimentation du procédé que nous visons à développer dans le cadre des présents travaux où l'alimentation contient plus de CO<sub>2</sub> que de CO. Dès lors que le réacteur sera intégré dans la boucle de synthèse de méthanol, le recyclage des réactifs conduit à l'accumulation du CO à l'entrée du réacteur et dans ce cas on se rapproche des conditions de composition dans lesquelles sont développés les modèles cinétiques discutés précédemment.

En vue de choisir un modèle cinétique, des simulations du réacteur sont réalisées en utilisant le modèle de réacteur pseudo-homogène développé dans la section 2.5 en régime adiabatique et stationnaire. La Figure 2.7 décrit les profils de température obtenus pour quatre modèles cinétiques de la littérature.

Pour les quatre modèles, les profils de température obtenus ont des allures très différentes. Le modèle de Graaf *et al.* conduit à des températures croissantes de l'entrée du réacteur jusqu'à atteindre un palier au-delà de 2,5 m.

Pour le modèle de Bussche et Froment, la température commence à baisser à proximité de l'entrée du réacteur et augmente progressivement sur toute la longueur du réacteur pour atteindre une valeur finale proche de 281 °C. La baisse de température observée pour ce modèle est due au démarrage de la réaction endothermique (B) qui conduit à la formation de CO suivie par la réaction (C) qui produit du méthanol. Quant au modèle de Skrzypek, le profil obtenu diffère des deux premiers.



**Figure 2.7** – Superposition des profils de température obtenus par différents modèles cinétiques dans un réacteur tubulaire adiabatique à lit de particules.  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $[CO_2 \ CO \ H_2 \ CH_3OH \ H_2O \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1]$  (% mol),  $\varepsilon = 0.42$ ,  $\Omega = 538 \text{ cm}^2$ ,  $u_0 = 1 \text{ m.s}^{-1}$ .

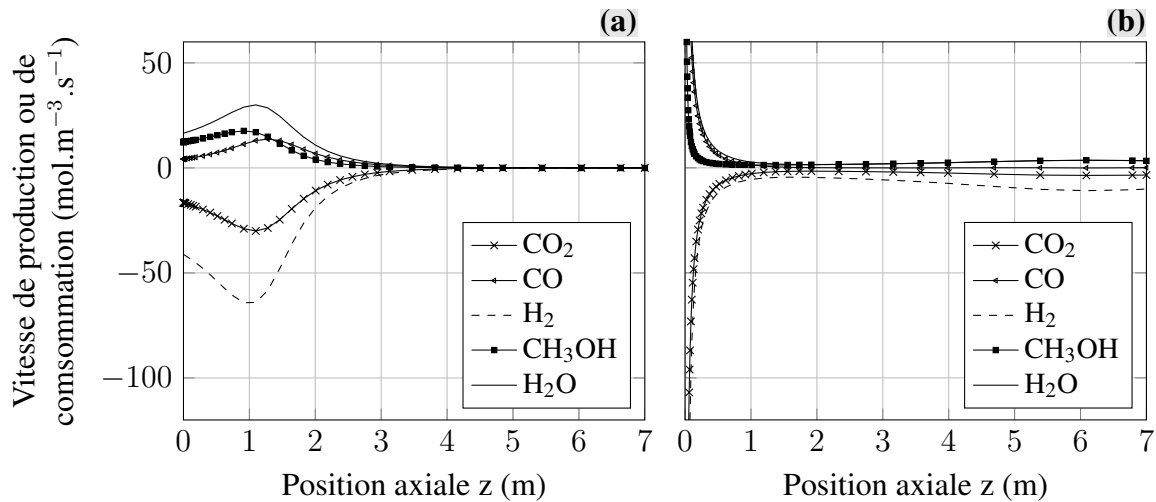
La formation de CO par la réaction (B) conduit à une baisse de température sur les trois premiers mètres puis le démarrage de la réaction (C) génère suffisamment de chaleur pour chauffer le mélange gazeux. La faible augmentation de température s'explique par le fait que les auteurs de ce modèle ont utilisé un catalyseur commercial qui a servi pendant une année, il est donc stable, mais moins actif et la composition du mélange de sortie reste loin de l'équilibre thermodynamique. Finalement, le modèle de Villa et al. conduit à un profil de température très raide à l'entrée du réacteur où l'on observe une baisse de température de 30 °C, puis la température remonte très lentement.

À ce stade, les modèles cinétiques de Skrzypek et Villa ne sont pas préconisés dans la mesure où ils conduisent à des profils de température proches du régime isotherme. Il reste donc à choisir entre le modèle de Graaf *et al.* et celui de Bussche et Froment. Pour ce faire, nous avons représenté les profils des vitesses de production/consommation des espèces dans le réacteur à lit de particules pour les deux modèles cinétiques sur la Figure 2.8.

Le modèle de Bussche et Froment nous semble moins adapté dans la mesure où il présente des vitesses asymptotiques à l'entrée du réacteur qui diminuent très rapidement et se rapprochent de zéro. Par contre, le modèle de Graaf *et al.* présente des vitesses finies qui concordent avec le profil de température dans le réacteur.

Pour décrire la cinétique de synthèse de méthanol dans la présente étude, le modèle cinétique développé par Graaf (1988) sera utilisé ; ce modèle a l'avantage d'être développé en utilisant des fugacités et non des pressions partielles, ce qui permet de changer de pression de travail sans avoir à recalibrer les paramètres du modèle.

De plus, ce modèle considère trois réactions ce qui permet d'évaluer la synthèse de méthanol à partir de  $CO_2$  et  $H_2$  seulement en considérant plus de voies microcinétiques.



**Figure 2.8** – Production et consommation des différentes espèces en régime adiabatique dans le lit de particules. (a) : cinétique de Graaf et al. (b) : cinétique de Bussche et Froment.  $P_0 = 80$  bar,  $T_0 = 250$  °C,  $[CO_2 H_2 N_2 CH_4] = [24 72 3 1]$  (% mol).

## 2.7 Analyse des transferts

L'objectif de cette section consiste à analyser de manière globale les transferts de matière et de chaleur couplés aux transformations chimiques qui interviennent lors de la synthèse de méthanol. Une telle analyse est réalisée en se basant sur l'utilisation des différents critères de la littérature d'une part et des temps caractéristiques des phénomènes d'autre part.

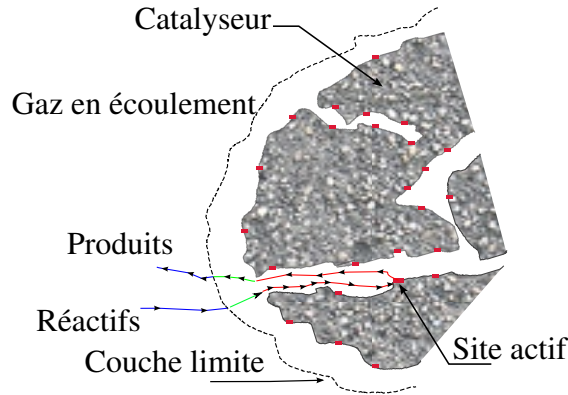
### 2.7.1 Analyse basée sur les temps caractéristiques

L'analyse en temps caractéristiques est un outil relativement simple à mettre en œuvre qui permet d'estimer de manière rapide la présence de limitations par le transfert de matière ou de chaleur dans le réacteur. Le principe de cette méthode consiste à comparer les différents temps qui caractérisent la réaction, la diffusion des espèces et le transfert de chaleur à différents niveaux du réacteur et à différentes échelles. De manière globale, un temps caractéristique est défini comme étant une quantité d'extensité sur un flux de transfert ou de transformation de cette extensité.

La Figure 2.9 schématise le cheminement des réactifs et des produits entre le gaz en écoulement et les sites actifs du catalyseur sur lesquels se déroulent les réactions.

Dans le réacteur catalytique hétérogène gaz-solide, la transformation des espèces se fait selon plusieurs étapes :

- Diffusion moléculaire à travers la couche limite,
- Diffusion dans les pores du catalyseur,
- Adsorption à la surface du catalyseur,
- Réaction sur un site actif,
- Désorption des produits,
- Diffusion du catalyseur vers la couche limite,
- Diffusion à travers la couche limite vers le fluide en écoulement.



**Figure 2.9** – Cheminement des espèces jusqu'aux sites actifs du catalyseur.

Dans le Tableau 2.7 sont rassemblés les différents temps qui caractérisent les transferts dans le réacteur qui seront utilisés pour comparer les vitesses relatives auxquelles ont lieu les étapes schématisées sur la Figure 2.9. Un processus est d'autant plus lent que son temps caractéristique est grand.

**Tableau 2.7** – Temps caractéristiques des différents phénomènes.

Expression	Définition	Remarque
$t_{mat}^{ext} = \frac{L}{k_{d,i}}$	Temps de transfert de matière externe : temps de transfert d'une espèce $i$ du fluide en écoulement jusqu'à la surface du catalyseur.	$L$ : rayon de particule ou moitié du diamètre hydraulique des canaux.
$t_{mat}^{int} = \frac{L^2}{D_{eff,i}}$	Temps de transfert de matière interne : temps de transfert d'une espèce $i$ de la surface du catalyseur jusqu'à son centre.	$L$ : rayon de particule ou épaisseur du revêtement catalytique des canaux.
$t_{chal}^{ext} = \frac{L\rho^s C_{pm}^s}{h_{fs}}$	Temps de transfert de chaleur externe : temps de transfert de chaleur du gaz jusqu'à la surface du catalyseur.	$L$ : rayon de particule ou moitié du diamètre hydraulique des canaux.
$t_{chal}^{int} = \frac{L^2\rho^s C_{pm}^s}{\lambda^s}$	Temps de transfert de chaleur interne : temps de transfert de chaleur entre la surface du catalyseur et son centre.	$L$ : rayon de particule ou épaisseur du revêtement catalytique des canaux.
$t_{réac} = \frac{C_i^f}{\rho^s \hat{r}_i}$	Temps de réaction : caractérise le temps de réaction de l'espèce $i$ .	
$t_{cond}^{lit} = \frac{\rho^{lit} C_{pm}^s d_t^2}{4\lambda_{eff,r}}$	Temps de conduction du lit : temps de transfert de chaleur entre le lit et l'extérieur du réacteur.	
$t_{conv}^{lit} = \frac{\rho^{lit} C_{pm}^s d_t}{2h_{fs}}$	Temps de transfert de chaleur par convection dans le lit.	
$\bar{\tau}_p = \frac{L_t}{u}$	Temps de passage	

### Estimation des paramètres de transfert

Au sein du réacteur à lit de particules sphériques, le coefficient de transfert de matière externe  $k_{d,i}$  est évalué en utilisant la corrélation de Ranz (1952) décrite par l'équation (2.34).

$$Sh = \frac{k_{d,i}d_p}{\mathcal{D}_{m,i}} = 2 + 1.8 \left( \frac{\rho^f \hat{u} d_p}{\mu} \right)^{1/2} \left( \frac{\mu}{\rho^f \mathcal{D}_{m,i}} \right)^{1/3} \quad (2.34)$$

Dans cette corrélation,  $d_p$  représente le diamètre de la particule,  $\mathcal{D}_{m,i}$  le coefficient de diffusion moléculaire dans le gaz,  $\rho^f$  la masse volumique du fluide,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide et  $\hat{u}$  la vitesse superficielle d'écoulement du fluide.

L'équation (2.35) représente la corrélation d'Uberoi et Pereira (1996) développée pour estimer les coefficients de transfert externe de matière dans les monolithes. Cette corrélation est applicable pour des monolithes à canaux carrés et relativement longs (9 à 30 cm).

$$Sh = \frac{k_{d,i}d_h}{\mathcal{D}_{m,i}} = 2.696 \left[ 1 + 0.139 \frac{ud_h^2}{\mathcal{D}_{m,i}L_{mono}} \right]^{0.81} \quad (2.35)$$

avec  $d_h$  le diamètre hydraulique du canal et  $L_{mono}$  la longueur des monolithes.

Les coefficients de diffusion moléculaire dans le mélange gazeux sont estimés en utilisant la corrélation de Fuller-Schettler-Giddings (Taylor et Krishna, 1993, p. 68-69),

$$\mathcal{D}_{1,2} = 1.013 \times 10^{-2} T^{1.75} \frac{\sqrt{(M_1 + M_2)/M_1 M_2}}{P(\sqrt[3]{V_1} + \sqrt[3]{V_2})^2} \quad (2.36)$$

avec  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$  (en g.mol<sup>-1</sup>),  $V_i$  les volumes de diffusion moléculaire calculés à partir des contributions atomiques. Les valeurs de ces volumes sont données dans le Tableau 2.8.

**Tableau 2.8** – Volumes de diffusion dans la corrélation de Fuller-Schettler-Giddings.

Espèce	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$V_i$ (Å <sup>3</sup> )	26.7	18.0	6.12	31.3	13.1	18.5	25.1

Dans notre cas, les mélanges sont riches en hydrogène et, par conséquent, les coefficients de diffusion moléculaire dans le mélange seront pris égaux à ceux de la diffusion binaire entre chaque espèce et l'hydrogène. Dans le catalyseur, le coefficient de diffusion doit être corrigé par la tortuosité du solide et sa porosité interne. Pour le catalyseur industriel de synthèse de méthanol développé par Haldor Topsøe, la tortuosité  $\tau_p$  est autour de 3.3 et sa porosité interne  $\varepsilon_p$  est estimée à 0.43 (Villermaux, 1993, p. 308). Le coefficient effectif de diffusion  $\mathcal{D}_{eff,i}$  d'une espèce  $i$  dans le catalyseur est donc défini par l'équation (2.37).

$$\mathcal{D}_{eff,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left( \frac{1}{\mathcal{D}_{m,i}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{K,i}} \right)^{-1} \quad (2.37)$$

La diffusivité de Knudsen  $\mathcal{D}_{K,i}$  est calculée pour un catalyseur mésoporeux avec un diamètre moyen de pore  $d_{pore}$  égal à 20 nm en utilisant l'équation (2.38).

$$\mathcal{D}_{K,i} = 1,534 \times d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (2.38)$$



Le coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et le catalyseur dans le lit de particules  $h_{fs}$  est estimé en utilisant la corrélation de Dwivedi et Upadhyay (1977) donnée par l'équation (2.39).

$$Nu = \frac{h_{fs}d_p}{\lambda^f} = \frac{0,255}{\varepsilon} Pr^{0,33} \hat{Re}_{d_p}^{0,67} \quad (2.39)$$

avec  $\lambda^f$  la conductivité thermique du fluide,  $\hat{Re}_{d_p}$  le nombre de Reynolds calculé par rapport à la particule et la vitesse superficielle  $\hat{u}$ ,  $Pr = \frac{\mu C_{pm}^f}{\lambda^f}$  le nombre de Prandtl et  $Nu$  le nombre de Nusselt. Dans le cas des canaux, la corrélation de Holmgren et Andersson (1998) développée pour le transfert de matière dans des monolithes à canaux carrés de longueur  $L_{mono}$  a été utilisée. En supposant que l'analogie de Colburn entre le transfert de matière et le transfert de chaleur s'applique, on obtient l'équation (2.40).

$$Nu = \frac{h_{fs}d_h}{\lambda^f} = 3,53 exp\left(0,0298 Re_{d_h} Pr \frac{d_h}{L_{mono}}\right) \quad (2.40)$$

En vue d'estimer la conductivité radiale effective du lit de particules  $\lambda_{eff,r}^{lit}$ , nous avons utilisé la corrélation donnée par l'équation (2.41). Cette corrélation est développée par De Wasch et Froment (1972) pour tenir compte de la contribution statique  $\lambda_{eff}^0$  ( $\simeq 0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) du lit et de la contribution dynamique due à l'écoulement du fluide dans le lit.

$$\lambda_{eff,r}^{lit} = \lambda_{eff,0}^{lit} + \frac{0,0029}{1 + 46\left(\frac{d_p}{d_t}\right)^2} \hat{Re}_{d_p} \quad (2.41)$$

L'estimation de la conductivité thermique effective  $\lambda_{eff,r}^{mono}$  dans la direction radiale des monolithes est réalisée en utilisant l'équation (2.42) développée par Visconti *et al.* (2013).

$$\lambda_{eff,r}^{mono} = \lambda^s \frac{\left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda^s}\right)^2 \frac{1 - (\varphi + \xi)}{1 + (\varphi + \xi)} + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda^s} \frac{3(\varphi + \xi)^2 + 2(\varphi + \xi) + 3}{(1 + (\varphi + \xi))^2} + 2 \frac{1 - (\varphi + \xi)}{1 + (\varphi + \xi)}}{\left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda^s} \frac{1 - (\varphi + \xi)}{1 + (\varphi + \xi)}\right)^2 + 3 \frac{\bar{\lambda}}{\lambda^s} \frac{1 - (\varphi + \xi)}{1 + (\varphi + \xi)} + 2} \quad (2.42)$$

$$\text{avec : } \bar{\lambda} = \lambda^{cata} \frac{\left(\frac{\lambda^f}{\lambda^{cata}}\right)^2 \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi} + \frac{\lambda^f}{\lambda^{cata}} \frac{3\varphi^2 + 2\varphi + 3}{(1 + \varphi)^2} + 2 \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi}}{\left(\frac{\lambda^f}{\lambda^{cata}} \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi}\right)^2 + 3 \frac{\lambda^f}{\lambda^{cata}} \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi} + 2}$$

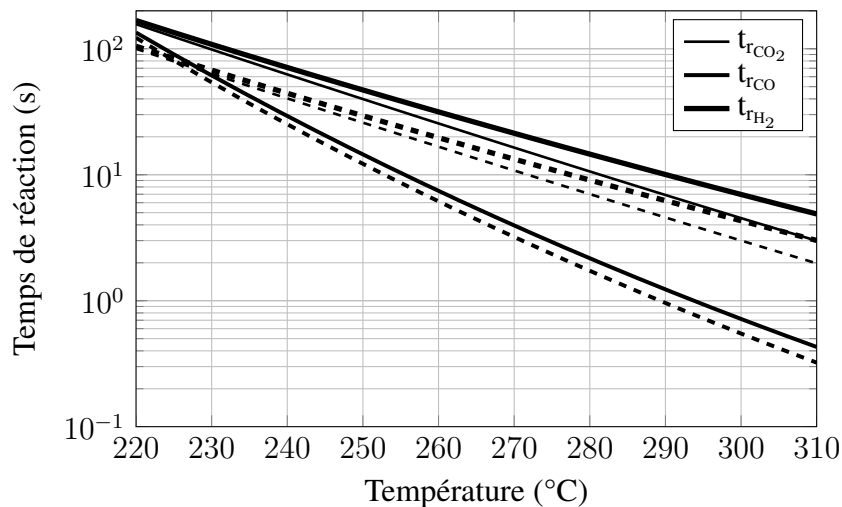
et  $\varphi = \frac{l^2}{(l + 2e + 2d)^2}$  la fraction de vide du monolithe,  $\xi = \frac{l^2}{(l + 2e)^2}$  la fraction de volume du revêtement catalytique dans le monolithe. Les conductivités thermiques du support monolithique et du catalyseur sont respectivement notées  $\lambda^s$  et  $\lambda^{cata}$ .

Les données utilisées pour calculer les temps caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2.9 afin de donner des ordres de grandeur dans les deux technologies de réacteurs considérées. Les paramètres  $k_{d,i}$ ,  $\mathcal{D}_{eff,i}$  et  $\rho^s$  représentent respectivement le coefficient de transfert de matière entre le gaz et le solide, la diffusivité effective et la masse volumique du grain ou celle du revêtement catalytique.

**Tableau 2.9** – Paramètres utilisés pour le calcul des temps caractéristiques.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$d_p$	6	mm	$\lambda^s$	3	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$e$	0,6	mm	$\lambda^f$	0,12	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$l$	1,5	mm	$\lambda_{eff,r}^{lit}$	4,9	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$d$	0,25	mm	$\lambda_{eff,r}^{mono}$	0,87	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$L_t$	7	m	$\lambda^{cata}$	0,5	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$L_{mono}$	20	cm	$C_{pm}^f$	10000	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$d_t$	3,4	cm	$C_{pm}^s$	628	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$u_{lit}$	1,35	$\text{m.s}^{-1}$	$h_{fs}^{lit}$	3915	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$u_{mono}$	1,63	$\text{m.s}^{-1}$	$h_{fs}^{mono}$	916	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$\rho^s$	1950	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$	$\varepsilon$	0,43	-
$\rho^{lit}$	1190	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$	$\mathcal{D}_{eff,CO_2}$	$6 \times 10^{-7}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$k_{d,CO_2}^{lit}$	0.063	$\text{m.s}^{-1}$	$k_{d,CO_2}^{mono}$	0.013	$\text{m.s}^{-1}$

Des températures allant de 220 °C à 310 °C ont été considérées ainsi que deux pressions de fonctionnement : 50 et 80 bar. Dans ces conditions, la Figure 2.10 illustre les temps caractéristiques de réaction obtenus pour CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>.

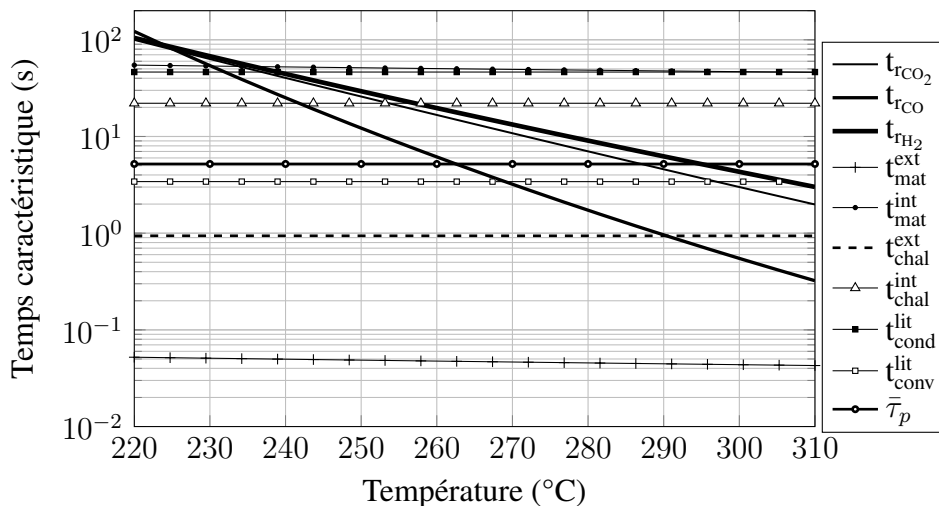


**Figure 2.10** – Temps de réaction pour CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression calculés pour les différents réactifs. (—) 50 bar, (---) 80 bar, [CO<sub>2</sub> CO H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub>] = [24 2 72 1 1] (% mol).

L'analyse des courbes de la Figure 2.10 montre que les temps caractéristiques de réaction des trois espèces considérées dans le lit de particules deviennent plus importants quand la pression diminue. En d'autres termes, les réactions ralentissent. Si l'on compare les vitesses de disparition des espèces pour une pression fixée à 80 bar, on constate que celle du CO<sub>2</sub> est la plus rapide pour des températures inférieures à 225 °C. Au-delà de 225 °C, la transformation de CO est la plus rapide tandis que celle de l'hydrogène est dix fois plus lente.

L'ensemble des temps caractéristiques définis précédemment est reporté sur la Figure 2.11

afin d'avoir une vue d'ensemble sur les vitesses qui caractérisent les réactions, ainsi que les transferts de matière et de chaleur dans le réacteur.



**Figure 2.11** – Temps caractéristiques des différents phénomènes dans le réacteur à lit de particules en fonction de la température.  $P = 80 \text{ bar}$ ,  $d_p = 6 \text{ mm}$ ,  $[CO_2 \ CO \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1] (\% \text{ mol})$ .

Quand les temps caractéristiques de transfert de matière sont inférieurs à ceux des réactions, le transfert de matière amène suffisamment de réactifs à la surface du catalyseur et la vitesse du processus global ne dépend que de celles des réactions : on dit que le catalyseur fonctionne en régime chimique. Dans le cas contraire, le transfert de matière n'arrive pas à apporter suffisamment de réactifs aux sites des réactions et la vitesse du processus global est limitée par celle du transfert de matière, on est en régime diffusionnel.

Pour des températures inférieures à  $240 \text{ °C}$ , la Figure 2.11 montre que les temps de transfert de matière interne et externe sont inférieurs à ceux des réactions et, par conséquent, le catalyseur fonctionne en régime chimique dans cette gamme de températures. En revanche, des limitations par le transfert de matière interne apparaissent et augmentent dès que la température dépasse  $240 \text{ °C}$ . Quant aux limitations par le transfert de matière externe, elles restent négligeables sur tout le domaine des températures considéré.

Par ailleurs, le temps caractéristique de transfert de chaleur externe est inférieur au dixième de seconde, ce qui signifie que les profils de température dans le film gazeux entourant le catalyseur se stabilisent de manière quasi instantanée. Le temps de transfert de chaleur dans les grains de catalyseur est de l'ordre de deux secondes et un gradient de température dans les grains n'est pas à exclure.

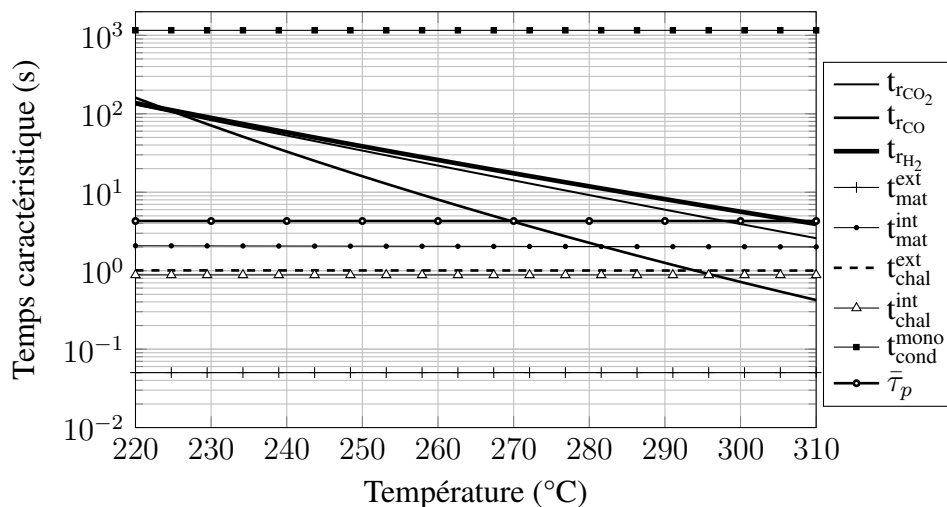
Finalement, les temps de transfert de chaleur à travers le lit de particules sont de l'ordre de la seconde pour la convection et d'une vingtaine de secondes pour la conduction. Un temps de conduction dans le lit de particules aussi faible s'explique par la contribution de l'écoulement du fluide dans le transfert de chaleur dans le lit.

L'évolution des temps caractéristiques dans les monolithes en fonction de la température est reportée sur la Figure 2.12. Les temps de transfert de matière et de chaleur externes sont les plus faibles comparés aux autres temps caractéristiques tandis que les temps internes de transfert de matière et de chaleur sont autour d'une seconde. Dans le réacteur monolithique, les temps des

réactions sont plus grands que ceux des transferts de matière et de chaleur quand la température est inférieure à 290 °C. Au-delà de cette température, la disparition de CO risque d'être limitée par les transferts. Comme il n'y a pas d'échange de matière entre les canaux parallèles d'un monolithe, le transfert de chaleur radial dans les monolithes se fait principalement par conduction et le temps de transfert est de l'ordre de la quinzaine de minutes.

La stœchiométrie des réactions fait que l'hydrogène est l'espèce la plus présente dans le mélange et les temps de réaction calculés par rapport à l'hydrogène sont plus grands que ceux obtenus par rapport aux autres réactifs.

En l'occurrence, l'étude basée sur les temps caractéristiques montre que la synthèse de méthanol risque d'être limitée par les transferts de matière et de chaleur internes dans le réacteur à lit de particules. Concernant le réacteur à monolithes, les temps de réaction sont plus importants dans la plupart des cas considérés, mais il risque d'y avoir des limitations de transfert de chaleur par conduction dans la direction radiale des monolithes. À ce niveau, pour pouvoir confirmer ou infirmer les résultats de l'analyse basée sur les temps caractéristiques, nous évaluons les transferts dans les réacteurs en utilisant certains critères de la littérature.



**Figure 2.12** – Temps caractéristiques des différents phénomènes dans le réacteur à monolithes en fonction de la température.  $P = 80 \text{ bar}$ ,  $l = 1,5 \text{ mm}$ ,  $e = 0,6 \text{ mm}$ ,  $[CO_2 \ CO \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1]$  (% mol).

## 2.7.2 Analyse basée sur les critères de la littérature

Les gradients thermiques radiaux dans les tubes et dans le catalyseur sont estimés en utilisant différents critères dans la présente section. De plus, le transfert de matière est analysé par le critère de Thiele généralisé.

### Gradients thermiques radiaux dans les tubes

Des gradients de température élevés dans les tubes ne sont pas désirables dans la mesure où ils accélèrent la désactivation du catalyseur par frittage de la phase active (Kurtz *et al.*, 2003), rendent le contrôle thermique des réacteurs plus difficile et défavorisent la formation de méthanol sur le plan thermodynamique.

Si l'on suppose que la totalité de la chaleur générée à une abscisse  $z$  donnée dans le réacteur est échangée avec le fluide caloporteur, le bilan d'énergie mène à l'équation (2.43).

$$\lambda_{eff,r}^{lit} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho^{lit} \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j \quad (2.43)$$

Chambré et Grossman (1955) ont développé une solution analytique exacte de l'équation (2.43) représentant le bilan d'énergie dans des tubes garnis de catalyseur et pour une seule réaction.

Le système d'équations (2.44) regroupe l'ensemble des relations qui permettent de remonter jusqu'aux gradients de température radiaux dans les tubes. Généralement, le critère développé par Mears (1971) est utilisé pour évaluer les gradients thermiques radiaux dans les tubes et, plus précisément, ce critère est un cas particulier de la solution proposée par Chambré et Grossman.

$$\left. \begin{aligned} \delta &= \frac{r_t^2 E_a \rho^{lit} \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j}{\lambda_{eff}^{lit} T_{paroi}^2 \mathbb{R}} \\ \delta &= 8 \left( \exp(-0,5|\theta_{max}|) - \exp(-|\theta_{max}|) \right) \\ \theta - \theta_{max} &= -\ln \left( \frac{\delta}{8} \exp(|\theta_{max}|) \left( \frac{r}{r_t} \right)^2 + 1 \right) \\ \theta &= \frac{E_a (T - T_{paroi})}{\mathbb{R} T_{paroi}^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

Afin d'estimer la température à une distance  $r$  du centre du tube, il faut en premier lieu calculer le terme  $\delta$  à partir des données caractérisant la réaction, puis évaluer le terme  $\theta_{max}$  en utilisant la deuxième relation du système (2.44). Finalement, la troisième et la quatrième relation seront utilisées pour calculer la température à la position radiale  $r$ . Cette procédure est répétée pour des valeurs de la distance au centre du tube  $r$  allant de 0 à  $r_t$ , le rayon du tube.

Dans le cas de plusieurs réactions hétérogènes gaz-solide, il est nécessaire d'utiliser une énergie d'activation moyenne  $\bar{E}_a$  qui englobe toutes les réactions. En première approximation, les vitesses des réactions doivent être linéarisées autour d'une température de fonctionnement  $T_0$  suivant l'équation (2.45).

$$\hat{r}_j(T) = \hat{r}_j(T_0) + \left. \frac{\partial \hat{r}_j}{\partial T} \right|_{T_0} (T - T_0) \quad (2.45)$$

Dans le cas où la constante cinétique  $k_j$  de la réaction  $j$  suit la loi d'Arrhenius, la dérivation par rapport à la température des vitesses des réactions autour du point  $T_0$  conduit à l'équation (2.46).

$$\hat{r}_j(T) = \hat{r}_j(T_0) \left( 1 + \frac{T - T_0}{T_0} \frac{E_{a,j}}{\mathbb{R} T_0} \right) \quad (2.46)$$

En considérant la chaleur dégagée par l'ensemble des réactions et en prenant en compte les vitesses linéarisées, le terme de génération de chaleur  $\psi$  peut être écrit sous la forme suivante :

$$\psi(T) = \psi(T_0) \left[ 1 + \frac{T - T_0}{T_0} \frac{\left( \rho^{lit} \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j(T_0) \right) E_{a,j}}{\psi(T_0) \mathbb{R} T_0} \right] \quad (2.47)$$

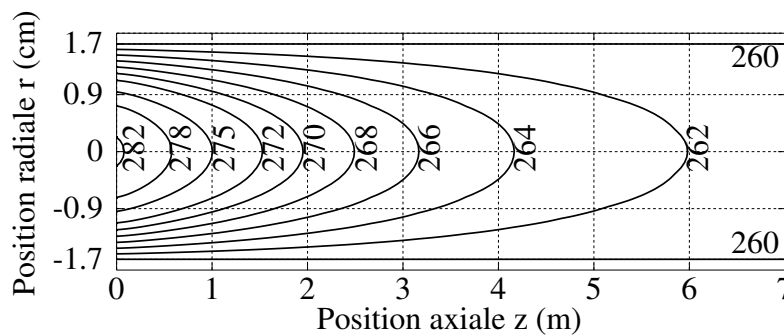
La réécriture de la relation (2.47) sous la forme d'une vitesse de production/consommation globale linéarisée autour de  $T_0$  conduit à l'équation (2.48).

$$\psi(T) = \psi(T_0) \left[ 1 + \frac{T - T_0}{T_0} \frac{\bar{E}_a}{RT_0} \right] \quad (2.48)$$

En identifiant les relations (2.47) et (2.48), l'énergie d'activation équivalente  $\bar{E}_a$  est donnée par l'équation (2.49).

$$\bar{E}_a = \frac{\sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j(T_0) E_{a,j}}{\sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j(T_0)} \quad (2.49)$$

L'application du critère de Chambré et Grossman pour un tube garni de grains de catalyseur conduit aux profils de température reportés sur la Figure 2.13. Les calculs de ce critère sont réalisés en se basant sur les profils de température, de pression et de composition obtenus par le modèle de réacteur pseudo-homogène pour une pression et une température d'entrée de 80 bar et 250 °C. La composition molaire d'entrée est égale à : [ CO<sub>2</sub> CO H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> ] = [ 24 2 72 3 1 ] (% mol).

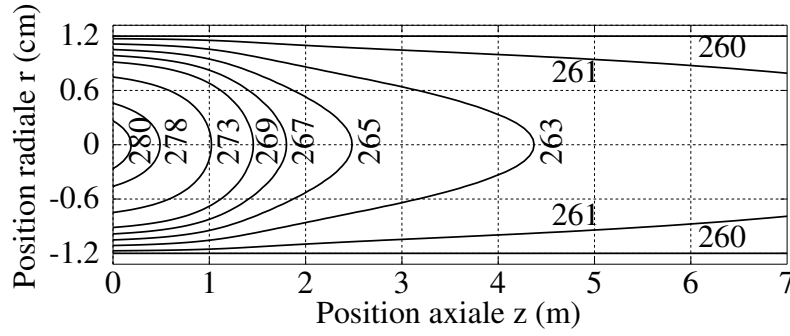


**Figure 2.13** – Profils de température (en °C) dans les tubes du réacteur à lit de particules estimés par le critère de Chambré et Grossman.  $d_t = 3,4$  cm.

Une différence de température maximale de 22 °C est observée dans les tubes et un point chaud se forme à l'entrée du réacteur où la température atteint 282 °C au centre des tubes. Ce point chaud était prévisible dans la mesure où la composition du gaz à l'entrée est loin de l'équilibre thermodynamique et la conductivité thermique effective du lit de particules  $\lambda_{eff}^{lit}$  est relativement faible ( $\simeq 4$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Au-delà du point chaud, les gradients thermiques dans les tubes diminuent au fur et à mesure que le mélange gazeux avance dans le lit et sa composition se rapproche progressivement de l'équilibre thermodynamique.

La Figure 2.14 montre que l'application du critère de Chambré et Grossman pour des tubes remplis de monolithes mène à des profils de température similaires à ceux obtenus dans les tubes garnis de particules.

Les gradients radiaux sont plus importants même pour un tube de diamètre égal à 2,4 cm. Une telle différence vient du fait que les monolithes ont une faible conductivité thermique radiale ( $\simeq 0,87$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Un point chaud dans les monolithes apparaît à l'entrée du réacteur et conduit à un gradient de 20 °C. Le diamètre des tubes dans le réacteur monolithique doit être choisi de manière à limiter les gradients de température radiaux. Par exemple, un diamètre de tube de 2 cm conduit à une température maximale d'environ 274 °C.



**Figure 2.14** – Profils de température (en °C) dans les tubes du réacteur à monolithes estimés par le critère de Chambré et Grossman.  $d_t = 2,4$  cm.

En partant de l'équation (2.43) et en considérant le terme de génération de chaleur constant dans la direction radiale, une solution exacte peut être utilisée pour pouvoir estimer de manière plus simple le profil de température radial à une abscisse  $z$  donnée dans le réacteur. L'équation (2.50) est obtenue en supposant une température constante à la paroi du tube et une variation de température nulle en son centre.

$$T(r) = T_{paroi} + \rho^{lit} \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j \frac{(r_t^2 - r^2)}{4\lambda_{eff,r}^{lit}} \quad (2.50)$$

Il faut noter que le critère de Chambré et Grossman et la solution proposée surestiment les gradients thermiques radiaux dans les tubes, car ils ne prennent pas en considération le transport convectif de chaleur dans les tubes.

### Gradients thermiques dans le catalyseur

Afin de compléter l'étude des transferts de chaleur dans les réacteurs, les gradients de température sont évalués dans le catalyseur et dans le film gazeux qui l'entoure. Nous considérons la réaction (C) et  $\text{CO}_2$  comme le réactif clef. La différence maximale entre la température à la surface du catalyseur  $T_{su}$  et celle en son centre  $T_{ce}$  (centre du grain ou fond du revêtement catalytique) est estimée en utilisant le critère de Prater défini par l'équation (2.51) en supposant que la concentration au centre du grain  $C_i^{ce}$  (ou fond du revêtement) est égale à celle de l'équilibre thermodynamique  $C_i^{eq}$ .

$$(T_{ce} - T_{su})_{max} = \frac{D_{eff,i}(-\Delta H_{r,C})(C_i^{su} - C_i^{eq})}{\lambda_{eff}^{cata}} \quad (2.51)$$

L'équation (2.52) est utilisée pour calculer la différence de température dans le film gazeux entourant le catalyseur.

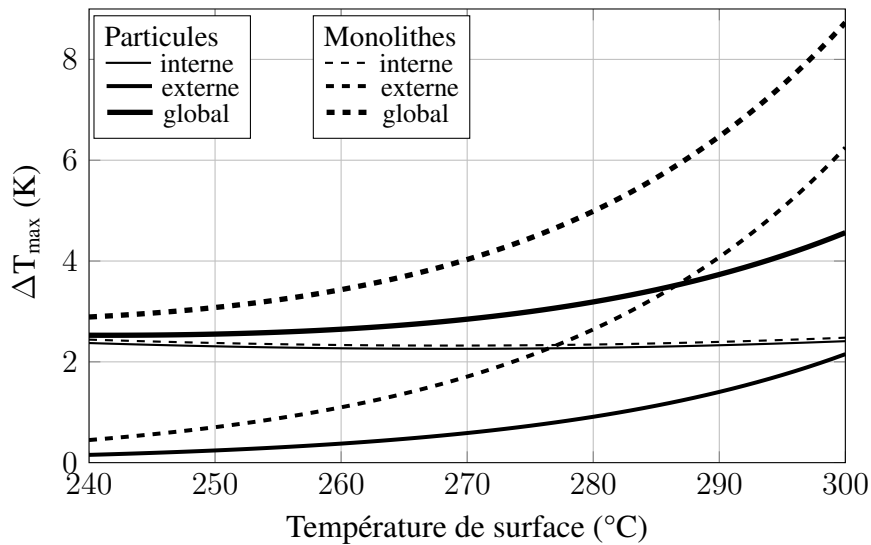
$$(T_{su} - T_{ex})_{max} = \frac{k_{d,i}(C_i^f - C_i^{su})(-\Delta H_{r,C})}{h_{fs}} \quad (2.52)$$

avec  $\lambda_{eff}^{cata}$  la conductivité thermique effective du catalyseur,  $C_i^{su}$  et  $C_i^f$  sont respectivement les concentrations de l'espèce  $i$  à sa surface et dans le fluide loin de l'interface. La concentration de surface  $C_i^{su}$  est calculée à partir de la fraction de résistance au transfert de matière externe  $f_{ex,i}$

défini par la relation (2.53) (Schweich, 2001, p. 189) en considérant les vitesses de réaction intrinsèques  $r_i$  et la longueur caractéristique  $L$  comme étant le volume du catalyseur sur sa surface externe.

$$f_{ex,i} = \frac{C_i^f - C_i^{su}}{C_i^f} = \frac{r_i L}{k_{d,i} C_i^f} \quad (2.53)$$

Le gradient de température global est défini comme étant la somme du gradient thermique dans le catalyseur et celui à travers la couche limite. La Figure 2.15 présente les différences maximales de température dans le catalyseur en fonction de la température à sa surface pour le réacteur à lit de particules et le réacteur à monolithes. Le gradient thermique maximal prédit par le critère de Prater est autour de 4 °C dans les grains et le revêtement catalytique.



**Figure 2.15** – Gradients thermiques dans le catalyseur, pour une particule ou un revêtement, en fonction de la température de surface.

En outre, le gradient externe calculé par la relation (2.52) est inférieur à 2 °C dans le lit de particules tandis qu’il est entre 0,5 et 6 °C dans les monolithes.

Pour les particules, la résistance thermique est localisée dans le grain et pour les monolithes elle est répartie de manière équivalente entre le revêtement et le film gazeux entourant le catalyseur pour des températures dépassant 270 °C. Si on considère une température de fonctionnement du réacteur autour de 280 °C, le gradient thermique maximal dans le catalyseur reste inférieur à 5 °C dans les particules et inférieur à 7 °C dans les monolithes.

### Transfert de matière dans le catalyseur

En vue d’évaluer les gradients de concentration des espèces dans le catalyseur, le module de Thiele généralisé  $\Phi_T$  défini par l’équation (2.54) est utilisé (Levenspiel, 1972, p. 389).

$$\Phi_T = \frac{-\rho_{cata} \hat{r}_i^{su} L}{\sqrt{2D_{eff,i} \int_{C_i^{eq}}^{C_i^{su}} (-\rho_{cata} \hat{r}_i) dC_i}} \quad (2.54)$$



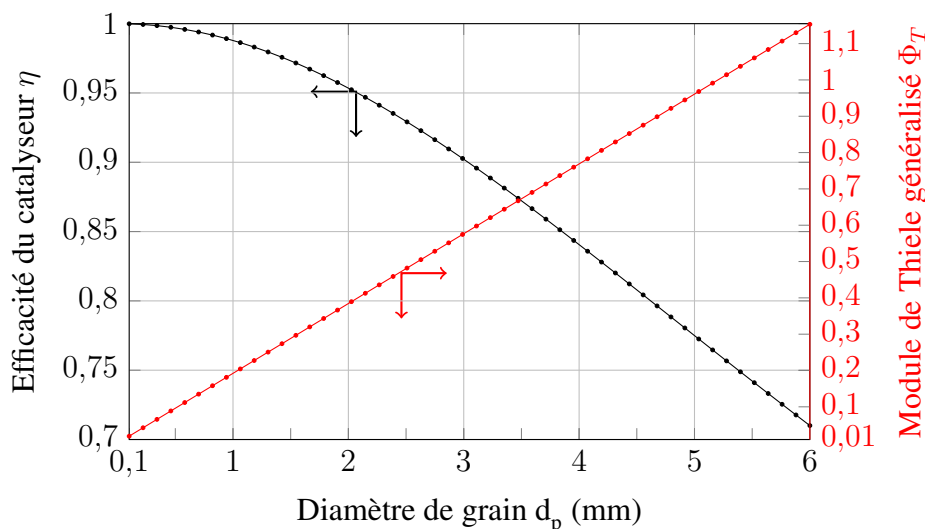
avec  $L$  la longueur caractéristique égale au rapport entre le volume du catalyseur et sa surface externe. Pour des valeurs du module de Thiele inférieures à 0,4, le catalyseur fonctionne en régime chimique. En d'autres termes, la diffusion parvient à amener dans les pores du catalyseur suffisamment de matière pour la réaction. Quand le module de Thiele est supérieur à 4, la réaction est limitée par la diffusion des espèces dans le catalyseur.

Dans le but d'avoir des grandeurs plus représentatives des phénomènes, l'efficacité du catalyseur  $\eta$  est définie comme le rapport de la vitesse de réaction apparente à la vitesse de réaction intrinsèque. Pour une réaction de premier ordre, l'efficacité du catalyseur est liée au module de Thiele généralisé par l'équation (2.55).

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{\Phi_T} \tanh(\Phi_T) & \text{pour une couche de catalyseur} \\ \frac{1}{\Phi_T} \left( \frac{1}{\tanh(3\Phi_T)} - \frac{1}{3\Phi_T} \right) & \text{pour une particule sphérique} \end{cases} \quad (2.55)$$

L'estimation du module de Thiele généralisé a été réalisée à une température égale à 250 °C, une pression de 80 bar et la composition molaire à la surface externe du catalyseur est prise égale à : [CO<sub>2</sub> CO H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub>] = [24 2 72 3 1] (% mol).

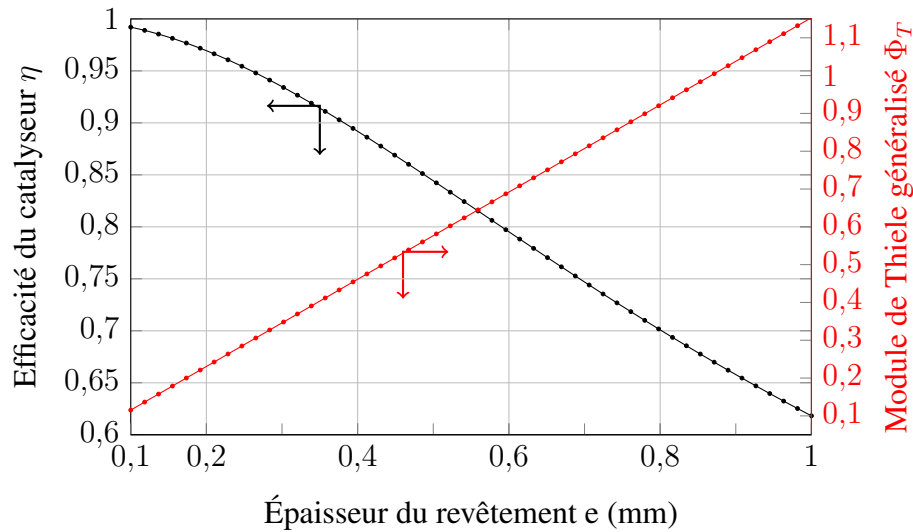
Sur la Figure 2.16, l'efficacité du catalyseur et le module de Thiele généralisé sont représentés en fonction du diamètre des particules. L'efficacité du catalyseur dépasse 95 % pour des modules de Thiele inférieurs à 0,4 pour des diamètres de particules inférieurs à 3,5 mm. Quand le diamètre des particules augmente de 0,1 à 6 mm, l'efficacité du catalyseur chute de 100 à 87 %.



**Figure 2.16** – Efficacité du catalyseur et module de Thiele généralisé des particules en fonction de leur diamètre.

L'étude de l'efficacité du catalyseur en utilisant le module de Thiele généralisé dans les monolithes a conduit aux résultats représentés sur la Figure 2.17. Le module de Thiele est supérieur à 0,4 quand l'épaisseur du revêtement catalytique dépasse 0,45 mm et l'efficacité du catalyseur chute rapidement quand le revêtement devient plus épais.

Même si l'épaisseur du revêtement catalytique est inférieure au rayon des grains, les résultats de calcul du module de Thiele montrent que le catalyseur dans les monolithes est moins efficace que dans le cas des particules.



**Figure 2.17** – Efficacité du catalyseur et module de Thiele généralisé en fonction de l'épaisseur du revêtement catalytique dans les monolithes.

De tels résultats deviennent plus faciles à interpréter si l'on considère l'accessibilité du catalyseur en plus de son épaisseur. Dans le cas des particules, la longueur caractéristique  $L$  est égale à  $d_p/6$  tandis que pour un canal carré, où le catalyseur n'est accessible que par les parois internes du canal, la longueur caractéristique  $L$  est donnée par l'équation (2.56).

$$L = \frac{V_{Cata}}{S_{cata}} = \frac{(l + 2e)^2 - l^2}{4l} = e \frac{l + e}{l} \quad (2.56)$$

Par conséquent, la longueur caractéristique devient plus importante quand l'épaisseur  $e$  augmente et conduit ainsi à la baisse de l'efficacité du catalyseur. De plus, l'équation (2.55) utilisée pour estimer l'efficacité du catalyseur est définie pour une plaque plane accessible de deux côtés tandis que dans notre cas le catalyseur est moins accessible et l'usage de cette équation entraîne une certaine incertitude sur le calcul de l'efficacité dans le canal.

## 2.8 Conclusions de l'analyse des transferts

Parmi les modèles cinétiques de la littérature présentés, deux modèles nous semblaient être les mieux adaptés pour représenter la cinétique de synthèse de méthanol. Par la suite, les deux modèles ont été comparés en utilisant un modèle de réacteur simplifié et le modèle cinétique de Graaf *et al.* a été retenu pour être utilisé dans des modèles de réacteurs plus sophistiqués. L'analyse géométrique a permis de comparer le lit de particules aux monolithes : pour des revêtements catalytiques épais, les monolithes risquent d'être limités par le transfert de matière externe dans la mesure où ils présentent des aires interfaciales inférieures. Par ailleurs, l'analyse par les temps caractéristiques a montré que la synthèse de méthanol pourrait être limitée par le transfert de matière interne et que le transfert de chaleur radial dans les monolithes est très lent, ce qui indique que les gradients radiaux de température dans les tubes sont importants.

L'analyse du transfert de matière par le module de Thiele généralisé a montré que l'efficacité du catalyseur dans le lit de particules excède 95 % pour des grains de diamètre inférieur à 3,5

mm. Au sein du catalyseur, le critère de Prater a montré un gradient maximal de température de l'ordre de 5 °C. Par opposition, les gradients thermiques radiaux dans les tubes risquent d'être plus élevés. Dans le lit de particules, un point chaud apparaît à l'entrée du réacteur et le gradient thermique moyen dans les tubes est autour de 10 °C quand on s'éloigne de ce point chaud. Les temps des phénomènes sont de l'ordre de la seconde, ce qui signifie que les dynamiques de transfert sont rapides.

Quant aux réacteurs à monolithes, le module de Thiele généralisé montre que le catalyseur reste efficace pour des épaisseurs de revêtement catalytique inférieures à 0,45 mm et les gradients thermiques radiaux sont plus importants que ceux observés dans le lit de particules. Les monolithes sont susceptibles d'être limités par le transfert de chaleur radial dans la mesure où ils présentent, pour le cas de revêtements épais, de faibles conductivités thermiques radiales. Le critère de Grossman et Chambré a montré qu'il est nécessaire de réduire le diamètre des tubes du réacteur monolithique à 2,4 cm pour obtenir des profils de température radiaux équivalents à ceux du réacteur à lit de particules.

À ce stade, des modèles de réacteurs plus fins peuvent être construits sur des hypothèses issues des résultats obtenus lors de l'évaluation des transferts de matière et de chaleur ainsi que des réactions par différents critères de la littérature et l'analyse basée sur les temps caractéristiques.

Finalement, la Figure 2.18 récapitule les différents points abordés à travers le présent chapitre et permet de se faire une idée plus globale sur la démarche suivie.

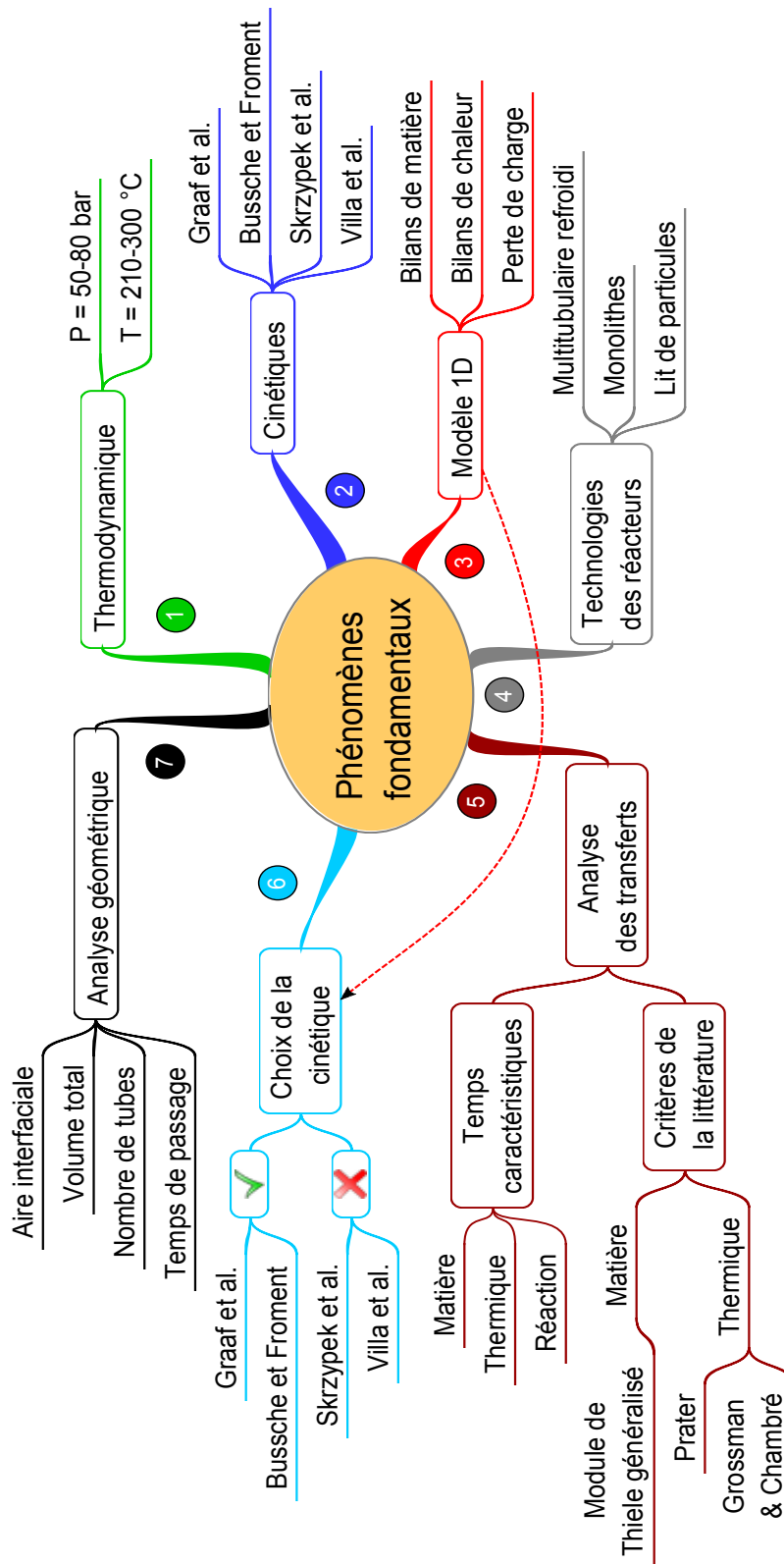


Figure 2.18 – Carte heuristique du chapitre 2.

# Modélisation et simulation du réacteur hétérogène

Dans le présent chapitre, nous nous baserons sur les conclusions d'analyse des transferts obtenues dans le chapitre précédent afin de développer un modèle de réacteur hétérogène qui permet d'évaluer les performances des technologies de réacteur considérées.

En premier lieu, le modèle de réacteur et les hypothèses simplificatrices sur lesquelles il est basé seront évoqués. Puis, les équations différentielles décrivant le transfert de matière, le transfert de chaleur et les réactions chimiques seront posées. Par la suite viendra la résolution des systèmes d'équations aux dérivées partielles issus des différents bilans en utilisant la méthode des volumes finis. Une fois les équations résolues, une étape de validation sera systématiquement entreprise en vérifiant d'une part les bilans de matière et d'énergie comme le présente l'annexe (A.5), ainsi que la qualité des résultats obtenus par rapport à des données expérimentales issues de la littérature.

À ce stade, le modèle hétérogène sera utilisé en vue de réaliser des simulations exploratoires et d'avoir une idée plus précise quant à ce qui se passe au sein des réacteurs de synthèse de méthanol. Pour ce faire, des réacteurs multitubulaires refroidis et des réacteurs adiabatiques seront considérés ainsi que deux structurations de catalyseur.

Finalement, le modèle hétérogène développé sera exploité pour simuler les technologies de réacteurs considérées sur un large domaine de conditions opératoires et pour diverses configurations géométriques dans le but d'étudier le comportement et les performances du réacteur seul et de définir ainsi des domaines où les performances sont élevées.

## 3.1 Description et hypothèses du modèle hétérogène

Dans cette section, on considère simultanément les phénomènes qui ont lieu dans les réacteurs ainsi que leur interaction. Un modèle hétérogène de réacteur à deux dimensions est établi à partir des bilans de matière et d'énergie dans les réacteurs tout en intégrant la géométrie de ces derniers.

Dans le cas d'une réaction hétérogène gaz-solide, les réactifs doivent diffuser dans le catalyseur puis s'adsorber à sa surface avant de réagir avec d'autres espèces chimiques. Une fois les produits formés, ils se désorbent et diffusent du catalyseur vers le gaz en écoulement. Le processus de réaction se trouve, dans certains cas, impacté par le transfert de matière dans le cas d'un

régime diffusionnel.

Les études des transferts menées dans le chapitre précédent ont montré que d'éventuelles limitations par le transfert de matière peuvent être importantes dans le réacteur. En vue prendre en compte de telles limitations, un modèle hétérogène a été développé. Ce modèle prend en compte l'évolution des profils de concentration des espèces dans la direction axiale  $z$  du réacteur et dans la direction  $x$  qui représente l'épaisseur du catalyseur. La Figure 3.1 montre que le modèle hétérogène, appelé aussi modèle hétérogène, considère trois régions dans le réacteur : une région où le gaz est en écoulement, une région qui représente le catalyseur et l'interface entre les deux phases.

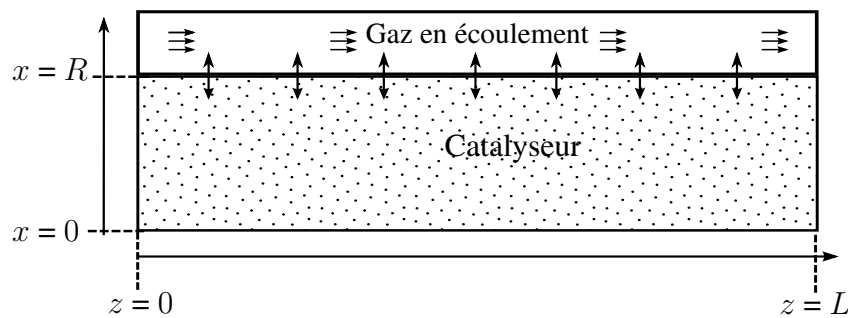


Figure 3.1 – Régions considérées par le modèle hétérogène.

L'ordonnée  $x = 0$  correspond au point le plus profond par rapport à l'interface gaz-solide et la surface externe du catalyseur se trouve à l'ordonnée  $x = R$ . Le formalisme mathématique du modèle hétérogène permet de décrire à la fois le réacteur à lit de particules et celui à monolithes. Néanmoins, les paramètres géométriques et l'estimation des paramètres de transfert de matière et de chaleur sont tout de même différents et la sphéricité du catalyseur est prise en considération. Par ailleurs, le modèle hétérogène repose sur les hypothèses suivantes :

- La température de la paroi externe des tubes est considérée constante.
- La dispersion radiale dans la phase gaz est négligée et seule la dispersion axiale est prise en compte. Le coefficient de dispersion radiale estimé par la corrélation de Gunn (1987) est treize fois moins important que celui de la dispersion axiale.
- Tous les tubes sont identiques.
- A une abscisse  $z$  donnée, le réacteur est considéré homogène en température. En d'autres termes, la température est la même dans le fluide et le solide à une abscisse donnée et elle ne varie pas dans la direction radiale des tubes.

Cette dernière hypothèse reste acceptable pour de petits diamètres de tubes comme il a été discuté précédemment dans la section (2.7).

## 3.2 Modélisation du transfert de matière

Un bilan de matière dans la phase gaz en écoulement conduit à l'équation (3.1) qui considère le transport de matière par convection avec une vitesse moyenne  $u$ , la dispersion axiale de l'espèce  $i$  avec un coefficient  $D_{ax,i}$ , le transfert de matière entre le gaz en écoulement et le catalyseur qui dépend du coefficient de transfert interfacial  $k_{d,i}$ , de l'aire interfaciale  $a_{sf}$  et de la porosité externe du catalyseur  $\varepsilon$ . Les concentrations d'une espèce  $i$  dans la phase gaz en écoulement et à

la surface externe du catalyseur sont respectivement notées  $C_i^f$  et  $C_i^{su}$ .

$$-\left(\frac{\partial(uC_i^f)}{\partial z} - D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial z^2}\right) = \frac{k_{d,i} a_{sf}}{\varepsilon} (C_i^f - C_i^{su}) \quad (3.1)$$

Le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax,i}$  dans le lit de particules est obtenu par la corrélation de Gunn (1987) donné par l'équation (3.3).

$$\frac{D_{ax}}{ud_p} = \frac{ReSc}{\varepsilon\gamma} (1 - f(Re))^2 + \frac{\varepsilon}{\tau_{ax} ReSc} + f(Re) \left(\frac{ReSc}{\varepsilon\gamma}\right)^2 (1 - f(Re))^3 \left[ \exp\left(\frac{-\varepsilon\gamma}{f(Re)(1 - f(Re)) ReSc}\right) - 1 \right] \quad (3.2)$$

Pour des particules sphériques,  $f(Re)$  est donnée par l'équation (3.3).

$$f(Re) = 0,17 + 0,33 \exp\left(-\frac{24}{Re}\right) \quad (3.3)$$

Le paramètre  $\tau_{ax}$  est pris égal à 1,4 et le paramètre  $\gamma$  est donné par :  $\gamma = 5,784 \times \frac{4(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}$ .

Dans les canaux des monolithes, le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax,i}$  est estimé par la corrélation de Taylor et Aris décrite par l'équation (3.4).

$$D_{ax,i} = D_{m,i} + \frac{u^2 d_h^2}{192 D_{m,i}} \quad (3.4)$$

En négligeant la dispersion axiale à l'entrée du réacteur ( $z = 0$ ), les débits molaires des espèces sont considérés constants et égaux à ceux juste avant l'entrée. Ceci se traduit par la condition aux limites décrite par l'équation (3.5).

$$uC_i^f \Big|_{z=0} = u_0 C_{i,0}^f \quad (3.5)$$

L'équation (3.6) représente l'égalité des flux molaires des espèces à la sortie du réacteur ( $z = L$ ) et ceux au-delà du réacteur où les réactions ne se produisent plus.

$$\frac{\partial(uC_i^f)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.6)$$

Pour le transfert de matière entre le gaz en écoulement et la surface du catalyseur, on considère une interface à travers laquelle le transfert de matière se fait uniquement par diffusion.

Le transfert de matière dans le catalyseur est gouverné par la diffusion. L'équation (3.7) décrit le couplage de la réaction et de la diffusion à une profondeur  $x$  dans le catalyseur.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff,i} S_x \frac{\partial C_i^s}{\partial x} \right) dx + \sum_j \nu_{i,j} \hat{r}_j \rho^s dV^s = 0 \quad (3.7)$$

avec  $D_{eff,i}$  le coefficient effectif de diffusion dans le catalyseur,  $S_x$  la surface normale du catalyseur à une profondeur  $x$ ,  $\nu_{i,j}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction  $j$ ,  $\hat{r}_j$  la

vitesse de la réaction  $j$  par masse de catalyseur,  $\rho^s$  la masse volumique du grain ou du revêtement catalytique et  $dV^s$  un volume élémentaire de catalyseur entre la profondeur  $x$  et  $x + dx$ .

À la profondeur  $x = 0$  dans le catalyseur, le flux de matière est considéré nul. Cette hypothèse conduit à la condition aux limites représentée par l'équation (3.8) sur la concentration  $C_i^s$  dans le catalyseur.

$$\mathcal{D}_{eff,i} \frac{\partial C_i^s}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.8)$$

L'égalité entre le flux de matière qui quitte la phase en écoulement et le flux de matière qui diffuse à travers la surface externe du catalyseur conduit à l'équation (3.9).

$$k_{d,i}(C_i^f - C_i^{su}) = \mathcal{D}_{eff,i} \frac{\partial C_i^{su}}{\partial x} \Big|_{x=R} \quad (3.9)$$

Le réacteur est considéré "fermé-fermé" par rapport à la dispersion axiale et le coefficient de dispersion axial est estimé en utilisant la corrélation de Gunn (1987).

### 3.3 Modélisation du transfert de chaleur

Les tubes sont considérés identiques et les maldistributions éventuelles ne sont pas prises en compte. Les réacteurs sont refroidis par vaporisation d'eau à une température constante dans la calandre. Par conséquent, la température de la paroi externe du tube  $T_c^{vap}$  est considérée constante le long de la direction axiale  $z$ .

Si le nombre de tubes est noté  $N_t$ , un bilan d'énergie sur l'ensemble des tubes permet d'obtenir l'équation (3.10).

$$\pi d_t N_t U (T - T_c^{vap}) = \Omega u \sum_i C_i^f C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial z} + \mathcal{Q} \quad (3.10)$$

Le terme à gauche de l'équation (3.10) représente la quantité de chaleur échangée avec le fluide caloporteur par unité de longueur du réacteur. Quant au terme de droite, il décrit d'une part le transport convectif d'énergie à travers la section droite passante  $\Omega$  et la puissance  $\mathcal{Q}$  par unité de longueur générée par les réactions. Les expressions du terme  $\mathcal{Q}$  pour le réacteur à lit de particules et le réacteur à monolithes sont respectivement données par les équations (3.11) et (3.12).

$$\mathcal{Q} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\Omega}{V_p} \int_0^{V_p} \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j \rho^s dV^s \quad (3.11)$$

$$\mathcal{Q} = \frac{\pi N_t d_t^2}{(l + 2e + 2d)^2} \int_0^e \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j \rho^s (l + 2x) dx \quad (3.12)$$

où  $V_p$  est le volume d'une particule de catalyseur,  $\Delta H_{r,j}$  l'enthalpie de la réaction  $j$  et  $d_t$  le diamètre interne des tubes.

À l'entrée du réacteur ( $z = 0$ ), la température est supposée constante tandis qu'à sa sortie (en  $z = L$ ) elle est supposée égale à celle juste après le réacteur. Ces hypothèses se traduisent par les



deux conditions aux limites (3.13) et (3.14) sur le profil de température dans le réacteur.

$$T(z) \Big|_{z=0} = T_0 \quad (3.13)$$

et

$$\frac{\partial T(z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.14)$$

#### Coefficients de transfert de chaleur

Dans les tubes garnis de particules de catalyseur, le transfert de chaleur est souvent limité entre le gaz et le catalyseur. Par ailleurs, la surface de contact direct entre le catalyseur et la paroi interne du tube est très faible (points de contact grain-tube) ce qui rend négligeable le transfert de chaleur par conduction entre le catalyseur et la paroi interne du tube.

Généralement, le coefficient global de transfert de chaleur dans les tubes garnis est, dans le meilleur des cas, entre 200 et 250 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup> dans les réacteurs industriels (Groppi et Tronconi, 2005; Roetzel et Spang, 2010).

Afin d'estimer le coefficient de transfert de chaleur  $h_w$  entre le lit de particules et la paroi interne du tube, la corrélation développée par Colledge et Paterson (1984) décrite par l'équation (3.15) est utilisée.

$$Nu_w = \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = 0,523 \left(1 - \frac{d_{pv}}{d_t}\right) Pr^{0,33} \hat{Re}_{d_p}^{0,738} \quad (3.15)$$

Concernant les réacteurs à monolithes, le transfert de chaleur entre les tubes et les monolithes se fait à travers l'interstice qui les sépare et qu'on désigne par "gap". En l'absence de corrélations pertinentes pour estimer le coefficient de transfert de chaleur dans le gap, une valeur constante de 300 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup> est choisie en se basant sur les travaux de Groppi *et al.* (2012).

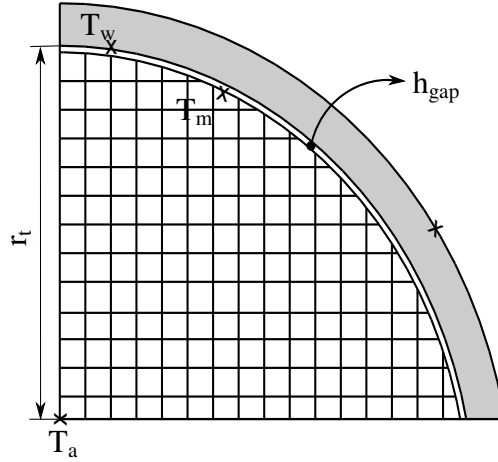
L'analyse des transferts de chaleur abordée dans le chapitre précédent a montré que le transfert radial de chaleur dans les tubes risque d'être limitant dans les réacteurs. Pour prendre en compte le transfert radial de chaleur dans les tubes, nous proposons d'intégrer un terme supplémentaire dans l'expression du coefficient de transfert de chaleur global  $U$ . Pour ce faire, nous supposons que le profil de température radial dans les tubes à une abscisse  $z$  fixée est de la forme :

$$T(r) = ar^2 + br + c \quad (3.16)$$

Si l'on considère la symétrie des tubes, alors il est possible d'écrire :  $T(r) = T(-r) \Rightarrow b = 0$ . Pour une température  $T_a$  au centre des tubes et  $T_m$  à la paroi externe du monolithe ou des grains en contact avec les tubes, le profil radial de température s'écrit :

$$T(r) = \frac{T_m - T_a}{r_t^2} r^2 + T_a \quad (3.17)$$

Le modèle de réacteur hétérogène suppose une égalité des températures dans la direction radiale dans les tubes. Pour avoir une estimation plus précise de la température moyenne dans les tubes à une abscisse  $z$  donnée, il faut inclure la conductivité thermique radiale dans le coefficient de transfert de chaleur global  $U$  par rapport à un profil radial de température. Cela peut se faire en



**Figure 3.2** – Schéma de transfert de chaleur des monolithes aux tubes.

supposant l'uniformité radiale du champ des vitesses, et en définissant une température moyenne  $\bar{T}$  par l'équation (3.18).

$$\bar{T} = \frac{1}{\pi r_t^2} \int_0^{r_t} T(r) \cdot 2\pi r dr = \frac{T_a + T_m}{2} \quad (3.18)$$

Le flux thermique  $\Phi$  qui quitte le catalyseur en  $r_t$  est exprimé par :

$$\Phi = -\lambda_{eff,r} S_{r_t} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_t} = 2\lambda_{eff,r} S_{r_t} \frac{T_a - T_m}{r_t}$$

L'introduction de la température moyenne  $\bar{T}$  et le flux thermique reçu par la paroi interne des tubes à une température  $T_w$  permet d'écrire :

$$\Phi = 4\lambda_{eff,r} S_{r_t} \frac{\bar{T} - T_m}{r_t} = h S_{r_t} (T_m - T_w)$$

En introduisant la température moyenne  $\bar{T}$  et en éliminant la température  $T_m$ , nous arrivons à l'expression suivante du flux thermique radial :

$$\Phi = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{d_t}{8\lambda_{eff,r}}} S_{r_t} (\bar{T} - T_w) \quad (3.19)$$

Si en plus on considère la résistance au transfert de chaleur des tubes et de la calandre, les expressions du coefficient global de transfert de chaleur  $U$  dans le réacteur à lit de particules et le réacteur monolithique sont respectivement données par les équations (3.20) et (3.21).

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_t}{8\lambda_{eff,r}^{lit}} + \frac{d_t \ln\left(\frac{d_{t0}}{d_t}\right)}{2\lambda_t} + \frac{d_t}{d_{t0} h_0} \quad (3.20)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{gap}} + \frac{d_t}{8\lambda_{eff,r}^{mono}} + \frac{d_t \ln\left(\frac{d_{t0}}{d_t}\right)}{2\lambda_t} + \frac{d_t}{d_{t0} h_0} \quad (3.21)$$

avec  $e_t$  et  $\lambda_t$  l'épaisseur du tube et sa conductivité thermique, respectivement. Du côté calandre, le coefficient de transfert de chaleur par convection  $h_0$  entre le fluide caloporteur et la paroi externe du tube est évalué en utilisant la corrélation développée par McAdams (Kakaç *et al.*, 2012, p. 308) donnée par l'équation (3.23),

$$\frac{h_0 d_e}{\lambda_c^f} = 0,36 \left( \frac{\rho_c^f u_c d_e}{\mu_c} \right)^{0,55} \left( \frac{C_{pm} \mu_c}{\lambda_c^f} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (3.22)$$

pour  $2 \times 10^3 < \frac{\rho_c^f u_c d_e}{\mu_c} < 1 \times 10^6$

avec  $\lambda_c^f$  la conductivité thermique du fluide caloporteur,  $\rho_c^f$  sa masse volumique,  $u_c$  sa vitesse d'écoulement,  $\mu_c$  sa viscosité dynamique et  $C_{pm}$  sa capacité calorifique massique.  $\mu_b$  et  $\mu_w$  sont les viscosités du fluide caloporteur estimées respectivement à la température de la calandre et celle de la paroi extérieure des tubes.

Un coefficient de transfert de chaleur côté calandre  $h_0$  peut être estimé en utilisant la corrélation de Gupta *et al.* (2010) pour tenir compte de l'évaporation du fluide caloporteur. Cette corrélation est donnée par l'équation (3.23).

$$h_0 = 0,0865(q'')^{0,66} (L_t/d_{t0})^{0,51} \quad (3.23)$$

avec  $q''$  le flux de chaleur échangé avec le fluide caloporteur.

Le diamètre équivalent  $d_e$  représente quatre fois la section passante de la calandre sur le périmètre mouillé. Pour une organisation des tubes selon un motif carré et un motif triangulaire, les diamètres équivalents sont respectivement donnés par les équations (3.24) et (3.25) en fonction de la distance minimale  $P_t$  entre les centres de deux tubes voisins.

$$d_e = 4 \frac{P_t^2 - \pi d_{t0}^2/4}{\pi d_{t0}} \quad (3.24)$$

$$d_e = 4 \frac{\frac{\sqrt{3} P_t^2}{4} - \frac{\pi d_{t0}^2}{8}}{\pi d_{t0}/2} \quad (3.25)$$

Dans des échangeurs de chaleur de type tubes-calandre, le coefficient global  $U$  de transfert de chaleur entre un gaz et un liquide varie entre 10 et 250  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (Kakaç *et al.*, 2012, p. 303). Par conséquent, le transfert de chaleur entre la paroi interne du tube et le fluide caloporteur risque d'être limité du côté de la calandre.

## 3.4 Perte de charge dans le réacteur

La perte de charge dans le réacteur est estimée pour les deux technologies par les équations (2.29) et (2.30) présentées précédemment pour le modèle pseudo-homogène de réacteur.

### 3.5 Résolution des équations et validation du modèle

En vue de résoudre le système d'équations aux dérivées partielles issu des bilans de matière et d'énergie dans les différentes régions du réacteur, les équations sont discrétisées en utilisant la méthode des volumes finis développée par Patankar (1980). Cette méthode est choisie dans la mesure où elle garantit la conservation des grandeurs physiques tout au long du processus de résolution. De plus, la résolution des équations aux dérivées partielles décrivant des systèmes avec des écoulements réactifs présente souvent des problèmes de divergence et de propagation d'erreurs lorsque des méthodes telles que les éléments finis sont utilisées. La Figure 3.3 montre un exemple de maillage utilisé pour la résolution des équations du modèle hétérogène de réacteur.

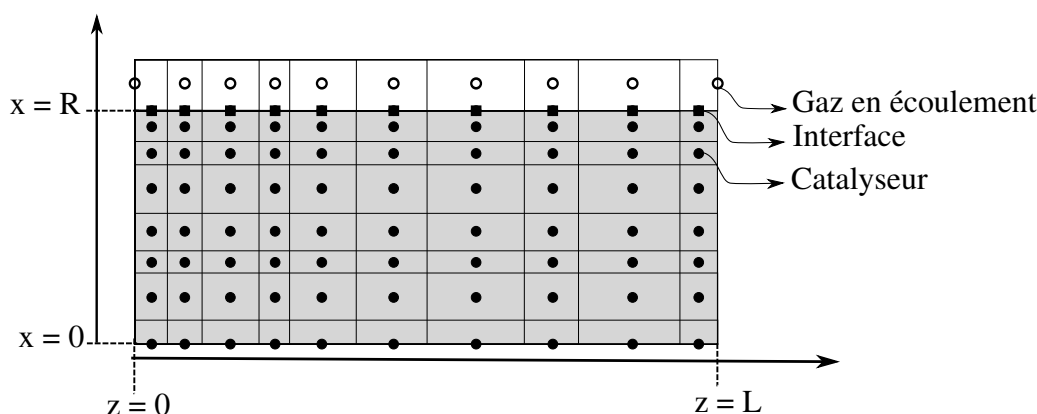


Figure 3.3 – Exemple de maillage utilisé pour la discrétisation.

Plus de détails et de précisions sont donnés en annexe (A) concernant la procédure de discrétisation des équations aux dérivées partielles issues des différents bilans.

Le modèle hétérogène hétérogène peut être rendu comparable au modèle homogène 1D en modifiant les valeurs des coefficients de transfert de matière, de manière artificielle, et en diminuant la taille des grains pour éliminer les limitations par le transfert de matière interne. Dans ce cas, le modèle hétérogène «dégénéré» en un modèle qui ne considère que le régime chimique, conduit à des résultats identiques à ceux obtenus précédemment par le modèle 1D. Le modèle hétérogène est donc validé dans le cas où les limitations par le transfert de matière seraient quasiment inexistantes, par rapport au modèle pseudo-homogène qui était validé auparavant sur des données expérimentales.

### 3.6 Simulation des réacteurs par le modèle hétérogène

En vue de quantifier l'impact de la structuration du catalyseur sur les performances des réacteurs ainsi que leur taille, le modèle hétérogène développé est utilisé pour réaliser des simulations qui considèrent plusieurs configurations géométriques.

#### 3.6.1 Réacteurs en régime refroidi

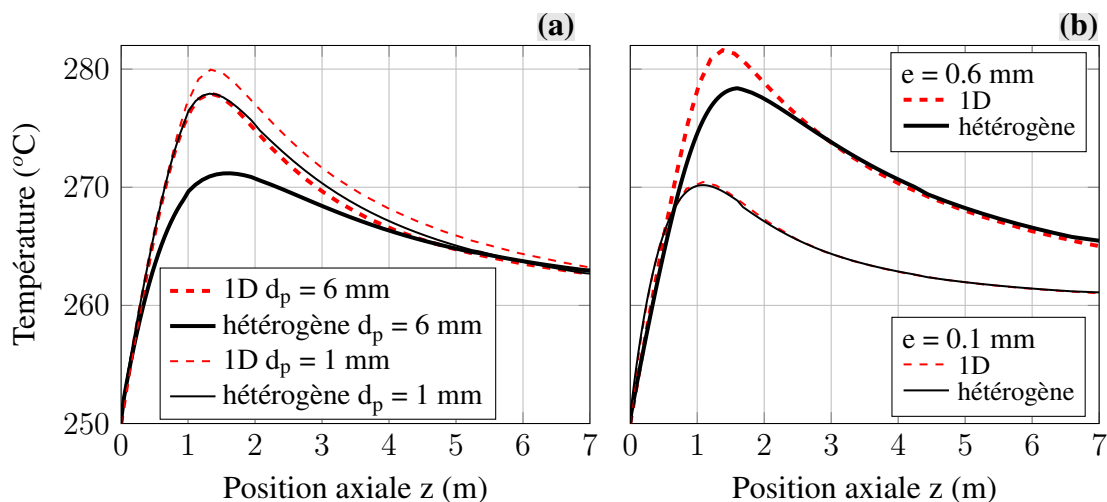
À travers cette section, nous utiliserons les modèles développés pour analyser l'évolution des différents profils pour les deux technologies de réacteurs considérées. Le Tableau 3.1 regroupe les paramètres de simulation de tous les réacteurs.

**Tableau 3.1 – Paramètres de simulation.**

	Paramètre	Valeur	Unité
Lit de particules	$d_p$	1 ou 6	mm
	$d_t$	3,4	cm
Monolithes	$e$	0,1 ou 0,6	mm
	$2d$	0,5	mm
	$d_t$	2,4	cm
Communs	$L_t$	7	m
	$T_0$	250	°C
	$T_c^{vap}$	260	°C
	$P_0$	80	bar
	$[CO_2 \ H_2 \ N_2 \ CH_4]$	[24 72 3 1]	% mol
	$M_{cata}$	1000	kg
	Alimentation	8800	$Sm^3 \cdot h^{-1}$

### Profils de température

En premier lieu, les modèles hétérogène et pseudo-homogène de réacteurs développés sont utilisés pour comprendre l'évolution des profils de température du gaz dans chaque technologie en fonction de la géométrie du catalyseur. La masse du catalyseur est constante et le nombre des tubes varie en fonction de leur géométrie ainsi que la structuration du catalyseur. Sur la Figure 3.4 sont représentés les profils de température obtenus à partir des simulations des différents cas.



**Figure 3.4 – Profils de température dans les réacteurs refroidis obtenus par les modèles 1D et hétérogène.  $P_0 = 80$  bar,  $T_0 = 250$  °C,  $[CO_2 \ CO \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1]$ . (a) Lit de particules :  $d_t = 3,4$  cm, (b) Monolithes :  $d_t = 2,4$  cm.**

Si on considère le réacteur à lit de particules, la Figure 3.4.a montre que le mélange réactionnel présente une forte élévation de température de l'entrée jusqu'à une abscisse  $z$  égale à 1 m. Puis la température diminue pour se rapprocher progressivement de celle du fluide caloporteur. En considérant maintenant des particules de 6 mm, on constate que le pic obtenu avec le modèle

1D est nettement au-dessus de celui obtenu par le modèle hétérogène. De plus, au-delà de trois mètres, les températures prédites par le modèle 1D sont légèrement inférieures à celles obtenues par le modèle hétérogène. L'explication de ces deux derniers points se trouve dans le fait que, suite à des limitations par le transfert de matière, la réaction est limitée et, par conséquent, la génération de chaleur dans le modèle hétérogène est moindre. Par contre, dans le cas du modèle hétérogène, le mélange réactionnel est plus riche en réactifs que dans le cas du modèle 1D et la génération de chaleur est répartie le long du réacteur, ce qui explique qu'on ait observé des températures légèrement plus élevées au-delà de trois mètres. Quant aux profils obtenus pour des grains de 1 mm, ils sont quasiment superposés et on peut conclure que les limitations par le transfert de matière sont négligeables dans ce cas.

Concernant les réacteurs à monolithes, la Figure 3.4.b montre des profils avec des allures similaires à ceux observés dans le lit de particules. Dans le cas où l'épaisseur du revêtement catalytique est égale à 0,6 mm, les limitations par le transfert de matière font que la génération de chaleur obtenue par le modèle hétérogène est moindre que celle obtenue par le modèle 1D. En réduisant l'épaisseur du revêtement catalytique à 0,1 mm, les limitations par le transfert de matière deviennent négligeables et les profils obtenus par les deux modèles se superposent.

Par rapport au lit de particules, les monolithes conduisent à des profils de température inférieurs en l'absence de limitations par le transfert, car le nombre de tubes est plus important dans le réacteur à monolithes, voir la Figure 2.4, et la génération de chaleur par unité de volume de tube est moindre. De plus, le diamètre de tube dans le réacteur à monolithes est plus faible (2,4 cm), ce qui conduit à l'augmentation du nombre de tubes et, par conséquent, à celle de la surface de refroidissement totale.

Dans le cas où le revêtement catalytique serait plus épais, les températures dans les monolithes augmentent et dépassent celles obtenues dans le lit de particules pour des grains de 6 mm. En effet, un revêtement catalytique plus épais conduit à la diminution du nombre de tubes, et par conséquent, à une surface d'échange tubes-calandre moins importante.

Malgré un diamètre de tubes plus faible dans le réacteur à monolithes, la température reste élevée par rapport au lit de particules à cause de la limitation par le transfert de chaleur dans la direction radiale au sein des monolithes.

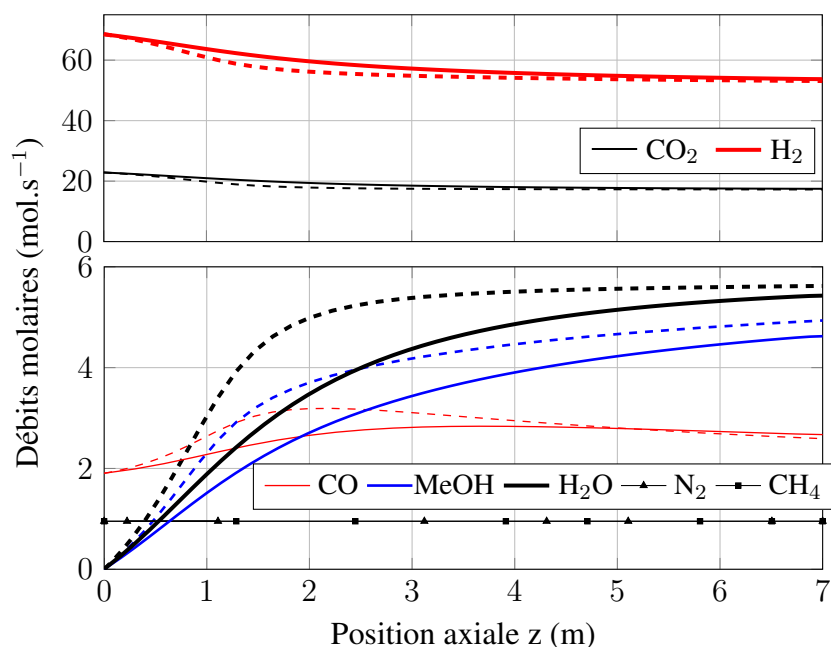
### Profils de débits molaires

L'évolution des débits molaires des différentes espèces dans le réacteur à lit de particules est résumée sur la Figure 3.5. Les débits molaires des réactifs  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  subissent de faibles variations par rapport à l'entrée et leur transformation reste limitée.

En outre, les débits molaires des produits connaissent une variation importante tout au long du réacteur. Le modèle 1D prédit une production d'eau et de méthanol qui atteint un plateau au-delà de la position axiale égale à trois mètres tandis que le modèle hétérogène prévoit une évolution des profils tout au long du réacteur. Une telle différence entre les profils est attribuée aux limitations par le transfert de matière qui réduisent l'efficacité du catalyseur et font qu'on a besoin de plus de catalyseur pour convertir autant de réactifs.

Par ailleurs, le modèle 1D prévoit un profil de CO qui augmente jusqu'à atteindre un maximum à 1,5 mètre de l'entrée du réacteur, puis qui diminue progressivement par la suite.

L'abscisse du maximum de formation de CO correspond à celle du pic de température prévu par le modèle 1D sur la Figure 3.4.a, ce qui se justifie du point de vue de la thermodynamique dans la mesure où l'augmentation de la température favorise la réaction endothermique (B) qui



**Figure 3.5** – Profils des débits molaires dans le réacteur à lit de particules. Modèle 1D : (---), modèle hétérogène : (—),  $d_p = 6 \text{ mm}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $[CO_2 \ CO \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1]$ .

produit du CO. Par contre, le pic de CO est moins important pour les prédictions du modèle hétérogène à cause d'un pic de température plus faible que celui prédit par le modèle 1D. Des profils similaires à ceux obtenus dans le réacteur à lit de particules ont été observés dans le réacteur à monolithes en utilisant les deux modèles de réacteurs développés.

Les profils représentés sur la Figure 3.5 convergent respectivement vers des valeurs finales quasiment identiques à cause de la limitation par la thermodynamique.

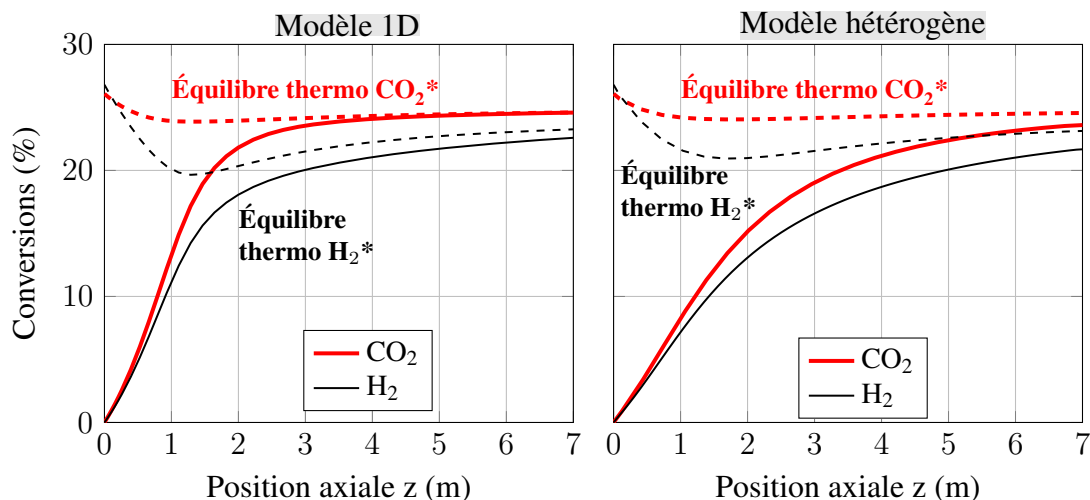
### Conversion des espèces

Les conversions d'hydrogène et de dioxyde de carbone dans le réacteur à lit de particules sont représentées sur la Figure 3.6 pour les modèles 1D et hétérogène.

Les conversions maximales prédites par la thermodynamique sont d'environ 24,5 % pour le  $CO_2$  et 23,1 % pour  $H_2$ . Même si les conversions obtenues à la sortie du réacteur par les deux modèles 1D et hétérogène sont proches, leurs évolutions dans le réacteur restent différentes. En effet, l'usage du modèle 1D prévoit que le mélange réactionnel atteint l'équilibre thermodynamique au bout de trois mètres tandis que le modèle hétérogène montre que l'équilibre thermodynamique sera atteint au-delà de sept mètres. Une telle différence est imputable aux limitations par le transfert de matière qui réduisent l'efficacité du catalyseur et font en sorte qu'on a besoin de plus de catalyseur pour atteindre l'équilibre à la sortie du réacteur.

### 3.6.2 Réacteurs en régime adiabatique

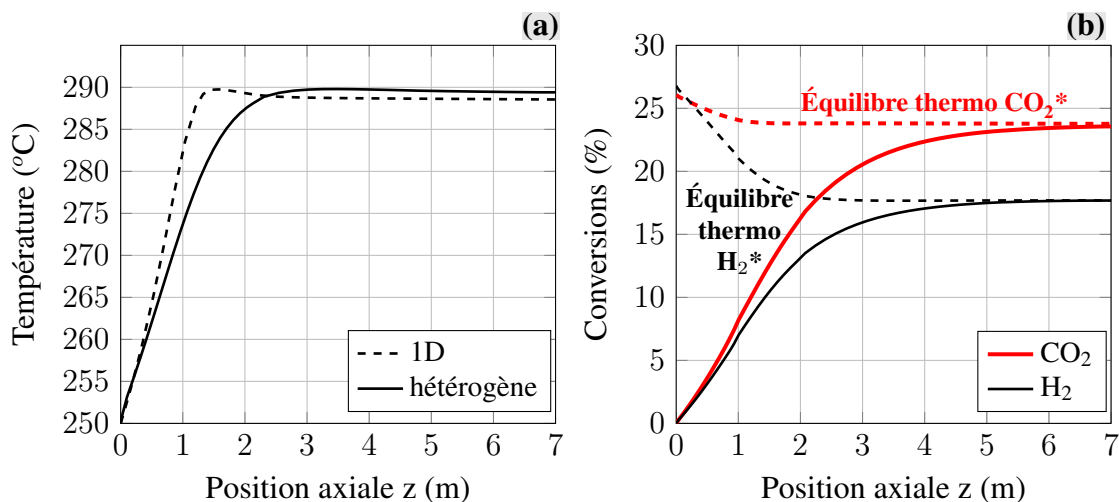
Dans le cas de la synthèse de méthanol par la technologie Lurgi, le réacteur refroidi est précédé d'un réacteur adiabatique pour minimiser l'impact des poisons sur le catalyseur dans le



**Figure 3.6** – Conversions dans le réacteur à lit de particules refroidi.  $d_p = 6 \text{ mm}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{CO}_2 \text{ CO H}_2 \text{ N}_2 \text{ CH}_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1]$ .

réacteur refroidi. Les modèles 1D et hétérogène sont utilisés afin d'évaluer l'évolution des profils tout au long du réacteur en régime adiabatique.

La Figure 3.7.a représente les profils de température dans le réacteur à lit de particules obtenus par les deux modèles, 1D et hétérogène. Pour le profil du modèle 1D, la température passe de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  à un maximum de  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  au bout d'un mètre, puis elle diminue légèrement par la suite à cause du déplacement de l'équilibre thermodynamique. Plus précisément, la perte de charge déplace légèrement les équilibres des réactions de production de méthanol (A) et (C) dans le sens inverse endothermique et induit ainsi une baisse de température.



**Figure 3.7** – Température et conversions dans le réacteur à lit de particules en régime adiabatique. (a) Température, (b) Conversions du modèle hétérogène.  $d_p = 6 \text{ mm}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{CO}_2 \text{ CO H}_2 \text{ N}_2 \text{ CH}_4] = [24 \ 2 \ 72 \ 1 \ 1]$ .

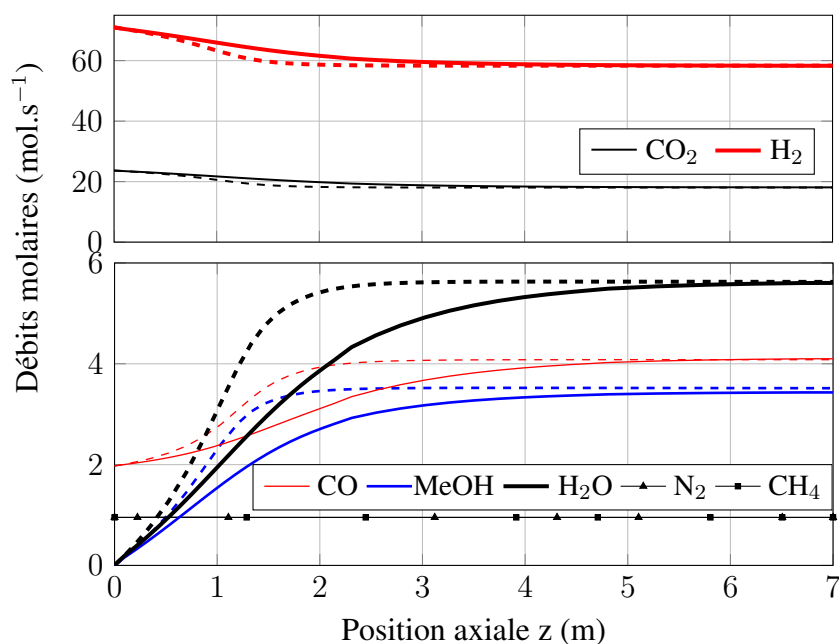
Si l'on compare les profils de température obtenus par les deux modèles, on constate que le profil obtenu par le modèle hétérogène n'atteint le maximum qu'après trois mètres pour di-



minuer légèrement au-delà de cette abscisse. De manière similaire au régime refroidi abordé précédemment, un tel décalage est attribué aux limitations par le transfert de matière qui impacte l'efficacité du catalyseur et par conséquent la quantité de chaleur générée tout au long du réacteur.

La Figure 3.7.b représente les conversions prédites par le modèle hétérogène tout au long du réacteur en régime adiabatique. L'équilibre thermodynamique est quasiment atteint à partir de cinq mètres de l'entrée du réacteur et la conversion du  $\text{CO}_2$  est similaire à celle observée dans le cas du réacteur refroidi, mais celle de l'hydrogène est moindre. À haute température, la réaction endothermique (B) est favorisée dans le sens de production de CO tandis que celles de production de méthanol (A) et (C) sont moins favorisées du point de vue de la thermodynamique. En l'occurrence, on produit plus de CO et moins de méthanol, ce qui justifie la baisse de conversion de  $\text{H}_2$  et la constance de la conversion de  $\text{CO}_2$  par rapport au cas du réacteur refroidi.

Par ailleurs, les débits molaires des espèces dans le réacteur à lit de particules en régime adiabatique sont calculés en utilisant les modèles 1D et hétérogène. La Figure 3.8 montre que, par rapport au cas du réacteur refroidi, on produit plus de CO et moins de méthanol.



**Figure 3.8** – Débits molaires des espèces dans le réacteur à lit de particules en régime adiabatique. Modèle 1D : (---), modèle hétérogène : (—),  $d_p = 6 \text{ mm}$ .

Par contre, la quantité d'eau produite reste équivalente. De ce fait, on retrouve bien l'impact des températures élevées sur l'avancement de la réaction (B) qui produit du CO à partir de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ .

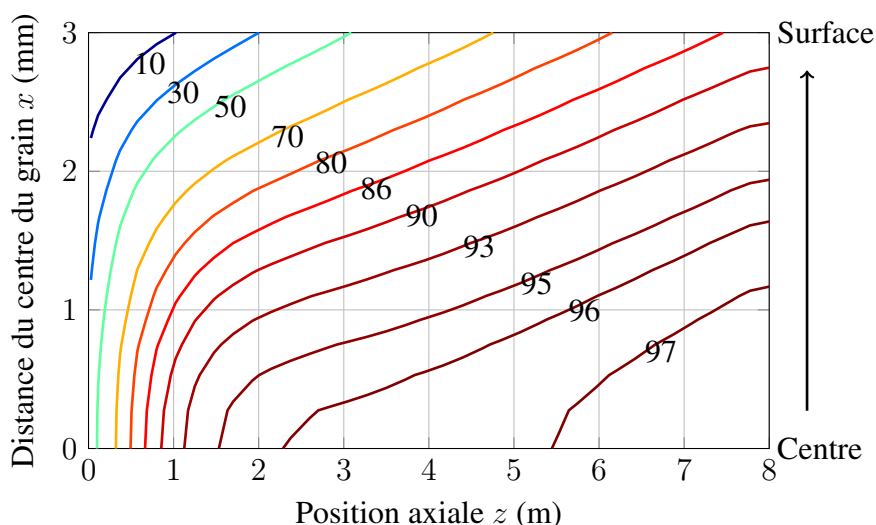
Il faut souligner que l'usage des monolithes dans un réacteur *shaft* en régime adiabatique n'est pas courant, néanmoins nous avons calculé les profils de température, de conversion et des débits molaires dans le réacteur monolithique en régime adiabatique et nous n'avons pas constaté de grandes différences par rapport au lit de particules.

### 3.6.3 Cas du procédé Lurgi

Cette section est consacrée à la compréhension de ce qui se passe dans le réacteur refroidi dans les conditions du brevet Lurgi décrit dans le chapitre introductif. Afin d'évaluer l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique dans le catalyseur, un facteur décrivant la proximité de l'équilibre thermodynamique  $\Delta E_{eq}$  est donné par l'équation (3.26) pour la réaction (C). Ce facteur représente le ratio entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre thermodynamique  $K_{p,C}$ .

$$\Delta E_{eq,C} = \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{p,C} f_{CO_2} f_{H_2}^3} \quad (3.26)$$

Ainsi, le milieu réactionnel se trouve d'autant plus proche de l'équilibre thermodynamique que le facteur  $\Delta E_{eq,C}$  est proche de 100 %. Les simulations du réacteur sont effectuées en utilisant les paramètres regroupés dans le Tableau 1.6 page 17 et les résultats obtenus à partir du modèle hétérogène pour le facteur  $\Delta E_{eq,C}$  sont reportés sur la Figure 3.9 en fonction de la position axiale  $z$  et de la distance du centre du grain sphérique.



**Figure 3.9** – Facteur de proximité  $\Delta E_{eq,C}$  de l'équilibre thermodynamique en fonction de la position axiale  $z$  et de la distance du centre du catalyseur  $x$ .

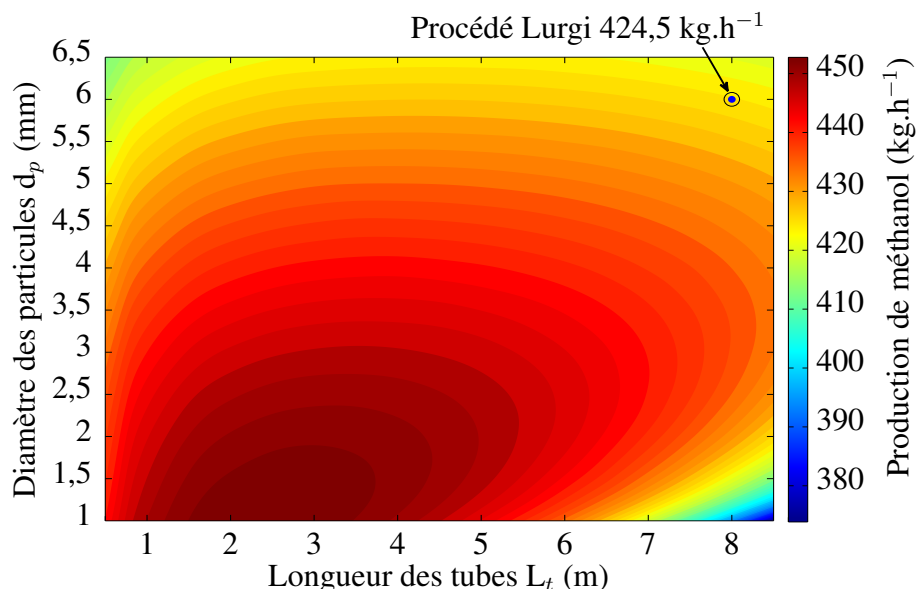
À une position axiale  $z = 1$  m, la composition dans le grain s'approche de celle de l'équilibre thermodynamique d'autant plus que la distance  $x$  de son centre diminue. Au centre du grain, le facteur  $\Delta E_{eq,C}$  est de 90 % tandis qu'à sa surface il est de l'ordre de 10 %. Une telle différence s'explique par le fait que les espèces chimiques mettent beaucoup de temps pour se déplacer par diffusion entre le centre et la surface du grain ce qui leur laisse suffisamment de temps pour réagir jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Le temps de réaction est donc plus faible que le temps de transfert dans le grain. En d'autres termes, le processus est gouverné par le transfert de matière interne à  $z = 1$  m.

De plus, la quantité de méthanol produite diminue au fur et à mesure que le mélange gazeux avance dans le réacteur et la composition à la sortie de ce dernier est proche de l'équilibre thermodynamique ( $\Delta E_{eq,C} \approx 90$  %).

Des simulations du réacteur multitubulaire refroidi ont été réalisées avec le modèle hétérogène dans les conditions opératoires décrites dans le brevet Lurgi US5631302 pour différentes

### 3.7. Impact de la géométrie sur la production de méthanol

longueurs de tubes et diamètres de particules. Chaque point de la Figure 3.10 représente la production de méthanol à la sortie du réacteur. En d'autres termes, chaque point représente une simulation du réacteur avec une longueur de tube et un diamètre de particules différents.



**Figure 3.10** – Balayage paramétrique autour du point de fonctionnement du procédé décrit dans le brevet Lurgi US5631302.

Lors du balayage paramétrique, la masse de catalyseur utilisée est la même pour tous les cas considérés (800 kg) et le nombre de tubes varie dans chaque cas en fonction de la géométrie. Par exemple, le nombre des tubes est multiplié par deux quand leur longueur est divisée par deux.

Pour les faibles diamètres de particules, la production de méthanol augmente significativement, car les limitations par le transfert de matière dans ce cas deviennent moins importantes. Lorsqu'on ne considère qu'un seul diamètre de particules, la production de méthanol diminue avec l'augmentation de la longueur des tubes à cause des pertes de charge. En effet, les pertes de charge provoquent le déplacement des équilibres thermodynamiques vers les faibles productions de méthanol.

La simulation du procédé décrit dans le brevet conduit à une productivité de 424,5 kg.h<sup>-1</sup> qui peut être augmentée en modifiant la longueur des tubes et le diamètre des particules. Un optimum de production apparaît pour un diamètre de grain autour de 2 mm et une longueur de tubes d'environ 3,5 m. En effet, la production de méthanol peut être améliorée en réduisant le diamètre des particules pour améliorer les transferts de matière d'une part, et en réduisant la longueur des tubes pour réduire la perte de charge d'autre part.

### 3.7 Impact de la géométrie sur la production de méthanol

Dans cette partie, la production de méthanol en utilisant les deux technologies de réacteurs considérées est évaluée pour différentes géométries afin d'identifier les configurations qui permettent de produire une quantité maximale.

Tout d'abord, nous définissons deux grandeurs utilisées pour relier la quantité de matière entrant dans le réacteur et la quantité de catalyseur qu'il contient. La première grandeur est

le WHSV, (*Weight Hourly Space Velocity*) ou Vitesse Volumique horaire (VVh) en français, représente le rapport entre débit massique horaire du fluide à l'entrée du réacteur et la masse totale du catalyseur. La seconde grandeur est le GHSV, (*Gas Hourly Space Velocity*) ou Poids par Poids par heure (PPh) en français, représente le rapport entre le débit volumique horaire du fluide dans les conditions standard et le volume apparent du catalyseur. Les deux grandeurs sont formulées par les équations (3.27) et (3.28).

$$WHSV = \frac{Q_m}{M_{cata}} \quad (3.27)$$

$$GHSV = \frac{Q_v^{entrée}}{V_{cata}^{apparent}} \quad (3.28)$$

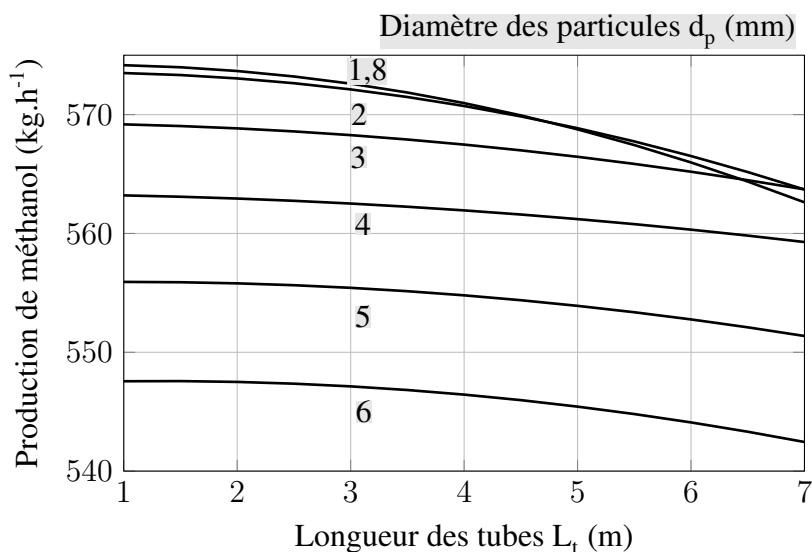
avec  $V_{cata}^{apparent}$  le volume total apparent du catalyseur et  $Q_v^{entrée}$  le débit volumique total à l'entrée du réacteur calculé dans les conditions standards de température et de pression. Pour la même masse de catalyseur dans les deux réacteurs, deux vitesses horaires massiques WHSV sont considérées : la première, fixée à  $4,62 \text{ h}^{-1}$ , est proche du cas industriel. La seconde est 2,5 fois plus importante. Le WHSV est pris comme base de comparaison, car il est le même pour les deux technologies de réacteur et il ne dépend pas de la structuration du catalyseur. Pour comparaison avec le GHSV, un WHSV de  $4,62 \text{ h}^{-1}$  correspond à un GHSV d'environ  $10000 \text{ h}^{-1}$  dans le lit de particules.

Les paramètres variables sont l'épaisseur du catalyseur ( $d_p$  ou  $e$ ) et la longueur des tubes  $L_t$ . Le Tableau 3.2 récapitule les conditions opératoires et les géométries utilisées pour évaluer la production de méthanol dans les deux technologies de réacteurs. Dans le lit de particules, le diamètre et la longueur des tubes sont pris égaux à ceux des unités de synthèse de méthanol commercialisées par Lurgi et le diamètre hydraulique des monolithes est fixé de manière à avoir un compromis entre l'aire interfaciale et le nombre des tubes.

**Tableau 3.2** – Paramètres géométriques et conditions opératoires utilisés pour la comparaison.

	Paramètres
Particules	$d_t = 3,4 \text{ cm}$ , $L_t \in [1 ; 7] \text{ m}$ , $e_t = 2 \text{ mm}$ , $d_p \in [1,8 ; 6] \text{ mm}$
Monolithes	$d_t = 2,4 \text{ cm}$ , $L_t \in [1 ; 7] \text{ m}$ , $l = 1,5 \text{ mm}$ , $e \in [0,1 ; 0,8] \text{ mm}$ , $d = 0,25 \text{ mm}$
Conditions opératoires	$T_0 = 250 \text{ °C}$ , $T_c^{vap} = 260 \text{ °C}$ , $P_0 = 80 \text{ bar}$ , $WHSV = 4,62 \text{ ou } 11,55 \text{ h}^{-1}$ $M_{cata} = 1000 \text{ kg}$
Composition d'entrée	[ $\text{CO}_2$ $\text{CO}$ $\text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2$ $\text{CH}_4$ ] = [ 24 0 72 0 0 3 1 ] % mol

Les simulations réalisées avec le modèle hétérogène de réacteur ont conduit aux résultats représentés sur les Figures 3.11 à 3.15.



**Figure 3.11** – Impact de la longueur des tubes et du diamètre des particules sur la production de méthanol dans le réacteur à lit de particules simulé par le modèle hétérogène.

$$d_t = 3,4 \text{ cm}, T_0 = 250 \text{ }^\circ\text{C}, P_0 = 80 \text{ bar}, \text{WHSV} = 4,62 \text{ h}^{-1}.$$

### 3.7.1 Simulations pour un WHSV industriel

Pour une longueur de tubes fixée, la Figure 3.11 montre que la production de méthanol diminue quand la taille des particules augmente.

Cette diminution est directement liée à l'apparition des limitations par le transfert de matière interne. Cependant, la production de méthanol dépend moins de la longueur des tubes et elle baisse légèrement quand la longueur des tubes augmente au-delà de 4 m. Plus précisément, l'augmentation de la longueur des tubes et la diminution du diamètre des particules conduisent à une perte de charge maximale  $\Delta P < 2,8 \text{ bar}$  et engendrent un déplacement des équilibres thermodynamiques vers des productions de méthanol plus faibles.

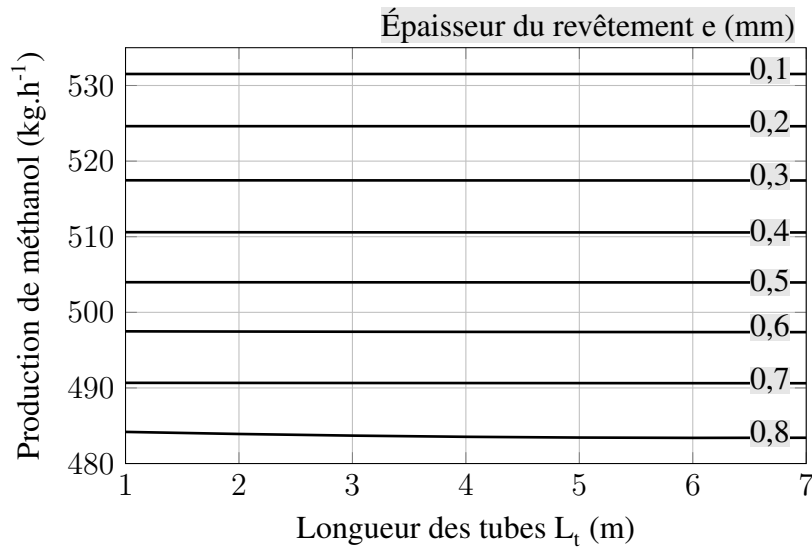
En ce qui concerne le réacteur à monolithes, les résultats reportés sur la Figure 3.12 montrent que pour un WHSV de  $4,62 \text{ h}^{-1}$ , la production de méthanol est quasiment indépendante de la longueur des tubes et, à cause des limitations par le transfert de matière, elle diminue d'environ 5 % quand l'épaisseur du revêtement catalytique passe de 0,1 à 0,8 mm.

Pour un WHSV égal à  $4,62 \text{ h}^{-1}$ , les deux technologies de réacteurs présentent des performances similaires et il est préférable dans ce cas d'opter pour la technologie à lit de particules pour sa facilité de fabrication et de mise en œuvre.

### 3.7.2 Simulations pour un WHSV élevé

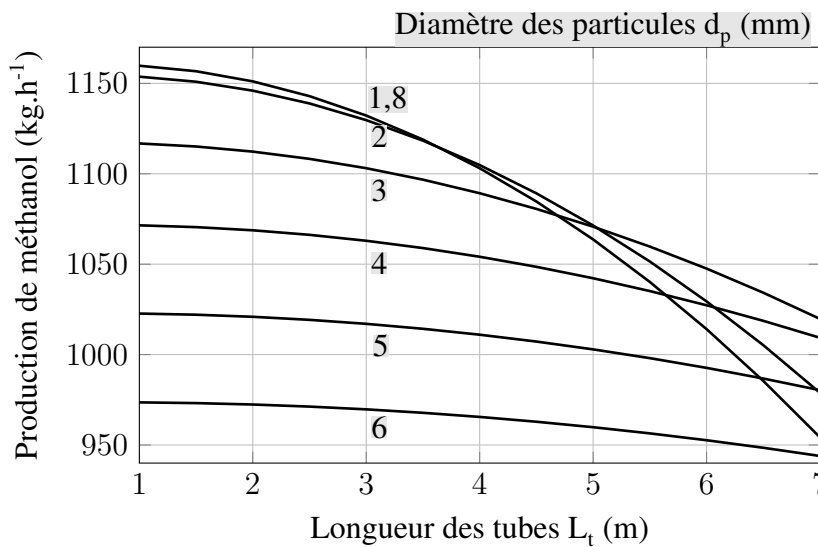
La production de méthanol dans le lit de particules est reportée sur la Figure 3.13 en fonction de la longueur des tubes et du diamètre des particules pour un WHSV égal à  $11,55 \text{ h}^{-1}$  ( $\text{GHSV} \simeq 10000 \text{ h}^{-1}$ ).

L'impact des limitations par le transfert interne de matière et la perte de charge sur la productivité ont des ordres de grandeur comparables. Pour des tubes de longueur inférieure à 2 m, un diamètre de particules de 6 mm engendre une perte de productivité de l'ordre de 16,8 % par



**Figure 3.12** – Impact de la longueur des tubes et de l'épaisseur du revêtement sur la production de méthanol dans le réacteur à monolithes simulé par le modèle hétérogène.

$$d_t = 2,4 \text{ cm}, T_0 = 250 \text{ °C}, P_0 = 80 \text{ bar}, \text{WHSV} = 4,62 \text{ h}^{-1}.$$



**Figure 3.13** – Impact de la longueur des tubes et du diamètre des particules sur la production de méthanol dans le réacteur à lit de particules simulé par le modèle hétérogène.

$$d_t = 3,4 \text{ cm}, T_0 = 250 \text{ °C}, P_0 = 80 \text{ bar}, \text{WHSV} = 11,55 \text{ h}^{-1}.$$

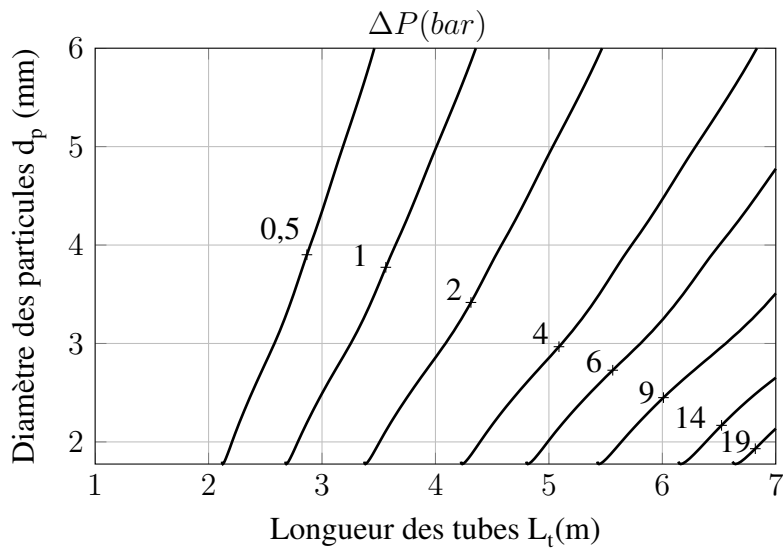
rapport à la productivité obtenue pour  $d_p = 1,8 \text{ mm}$  et  $L_t = 1 \text{ m}$ . De façon similaire et pour des tubes de 7 m, la perte de charge est tellement importante qu'elle réduit la production de méthanol d'environ 18 % par rapport à la production maximale obtenue pour  $d_p = 1,8 \text{ mm}$  et  $L_t = 1 \text{ m}$ .

La perte de charge à travers le lit de particules est également représentée sur la Figure 3.14 en fonction du diamètre des particules et de la longueur des tubes.

Pour des tubes de 7 m garnis de particules de 2 mm, la perte de charge maximale est de l'ordre de 20 bar. Au-delà de la baisse de production de méthanol, une telle perte de charge n'est pas viable du point de vue du procédé dans la mesure où elle induit des coûts supplémentaires

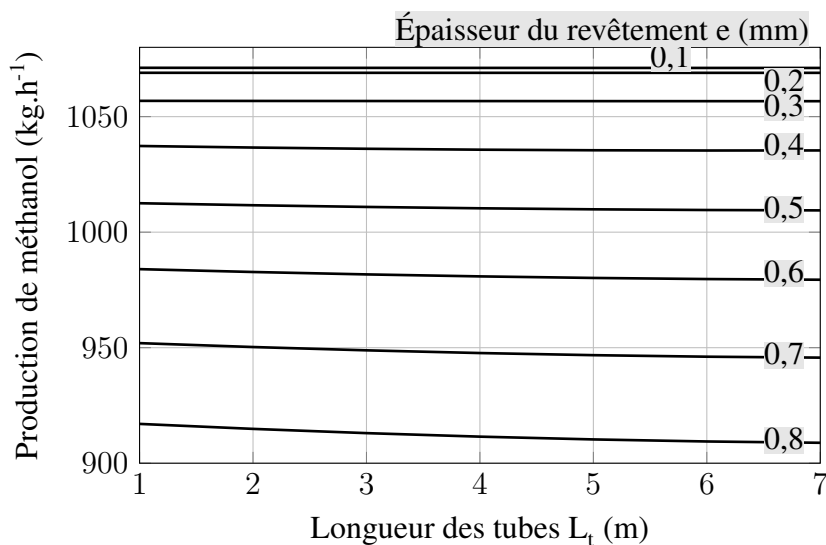
### 3.7. Impact de la géométrie sur la production de méthanol

de compression avant recyclage et nécessite d'investir dans un compresseur de capacité plus importante.



**Figure 3.14** – Évolution de la perte de charge en fonction de la longueur des tubes et du diamètre des particules.  $d_t = 3,4 \text{ cm}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $\text{WHSV} = 11,55 \text{ h}^{-1}$ .

Concernant la production de méthanol dans le réacteur à monolithes à WHSV égal à  $11,55 \text{ h}^{-1}$ , la Figure 3.15 montre des tendances similaires à celles observées pour un WHSV égal à  $4,62 \text{ h}^{-1}$  à savoir l'indépendance de la production de méthanol de la longueur des tubes et sa diminution avec l'augmentation d'épaisseur du revêtement catalytique. Par ailleurs, les pertes de charge restent inférieures à 1,5 bar dans le cas le plus défavorable, ce qui est l'un des avantages de la technologie monolithique.



**Figure 3.15** – Impact de la longueur des tubes et de l'épaisseur du revêtement sur la production de méthanol dans le réacteur à monolithes simulé par le modèle hétérogène.  $d_t = 2,4 \text{ cm}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $\text{WHSV} = 11,55 \text{ h}^{-1}$ .

Si maintenant on fait une comparaison de la production de méthanol par les deux technologies de réacteurs considérées pour la même vitesse horaire, on constate que le maximum de production est obtenu dans le réacteur à lit de particules et est supérieur d'environ 10 % par rapport à celui obtenu dans les monolithes. Nous attribuons une telle différence à des limitations par le transfert de matière externe plus importantes dans le cas des monolithes, car par rapport au lit de particules, les monolithes ont une aire interfaciale moins importante, voir la Figure 2.3 page 28, et des coefficients de transfert entre phases plus faibles. Pour confirmer ces limitations par le transfert de matière externe, nous avons réalisé des simulations du réacteur à monolithes avec une aire interfaciale constante et égale à  $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , nous avons constaté que la valeur maximale de production de méthanol est obtenue pour une épaisseur de revêtement de 0,8 mm si bien qu'elle dépasse celle obtenue dans le lit de particules.

### 3.7.3 Nombre de tubes et volume total des réacteurs

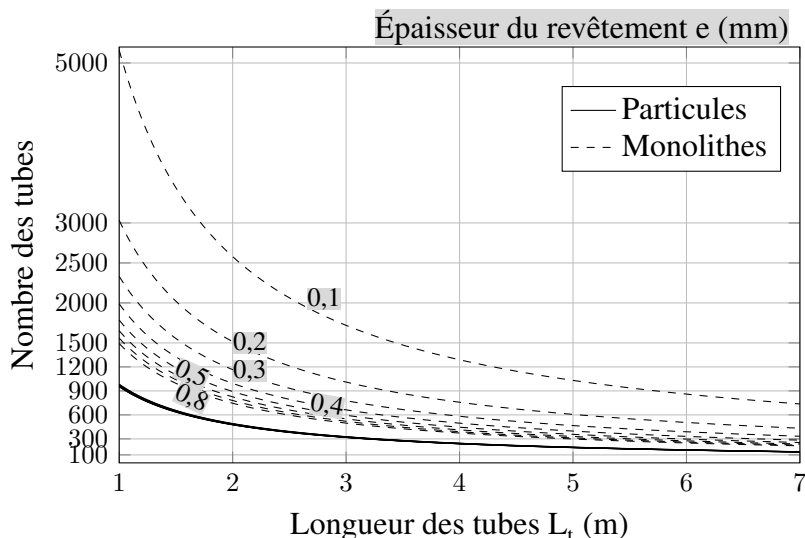
Le nombre de tubes est un paramètre clef dans la conception du réacteur à monolithes et il faut le maintenir au plus bas pour pouvoir faciliter la fabrication du réacteur. En revanche, un choix judicieux de l'épaisseur du revêtement catalytique et de la longueur des tubes permet d'arriver à un compromis entre le nombre des tubes et la production finale de méthanol. L'option d'un réacteur à monolithes offre la possibilité d'utiliser des tubes longs sans pour autant réduire la production de méthanol dans le réacteur.

Zamaniyan *et al.* (2010) ont proposé de fabriquer les monolithes entièrement à partir du catalyseur afin de réduire le coût de fabrication du réacteur monolithique et de répondre aux difficultés techniques que soulève le support du catalyseur sur des monolithes. La structuration du catalyseur en monolithes permet d'améliorer le chargement en catalyseur (masse de catalyseur par unité de volume de réacteur) et d'accroître le transfert de matière externe par l'augmentation de l'aire interfaciale d'environ  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  par rapport au cas où le catalyseur est supporté sur un monolithe inerte. Le nombre de tubes dans le réacteur à lit de particules est quasiment indépendant du diamètre des grains et les courbes décrivant l'évolution du nombre de tubes sont superposées.

La Figure 3.16 décrit l'évolution du nombre de tubes en fonction de leur longueur et des dimensions du catalyseur dans le réacteur à lit de particules et le réacteur à monolithes.

Comme le diamètre des tubes utilisé dans le réacteur à monolithes permettant de réduire les gradients thermiques radiaux est pris égal à 2,4 cm, le nombre de tubes se trouve être beaucoup plus important que celui dans le réacteur à lit de particules avec des tubes de 3,4 cm. Pour des tubes de 7 m contenant des monolithes avec un revêtement catalytique de 0,6 mm, le nombre de tubes dans le réacteur à monolithe dépasse celui du lit de particules de 75 %. En vue de nous faire une idée plus précise sur le volume final des réacteurs pour les deux technologies, nous considérons le nombre de tubes ainsi que leur disposition dans la calandre. À ce stade, il est important de savoir à quel point le nombre de tubes impacte le volume final des réacteurs. Pour ce faire, une correction du facteur d'intensification  $\beta$  défini par l'équation (2.12) doit être apportée pour inclure la disposition des tubes en plus du volume qu'occupe le catalyseur. Pour une disposition carrée ou triangulaire des tubes avec une distance minimale entre les tubes égale à leur diamètre, le rapport des volumes d'une maille unitaire des tubes est égal à celui du carré de leur diamètre externe. Par conséquent, le rapport des volumes des réacteurs  $\beta'$  incluant la



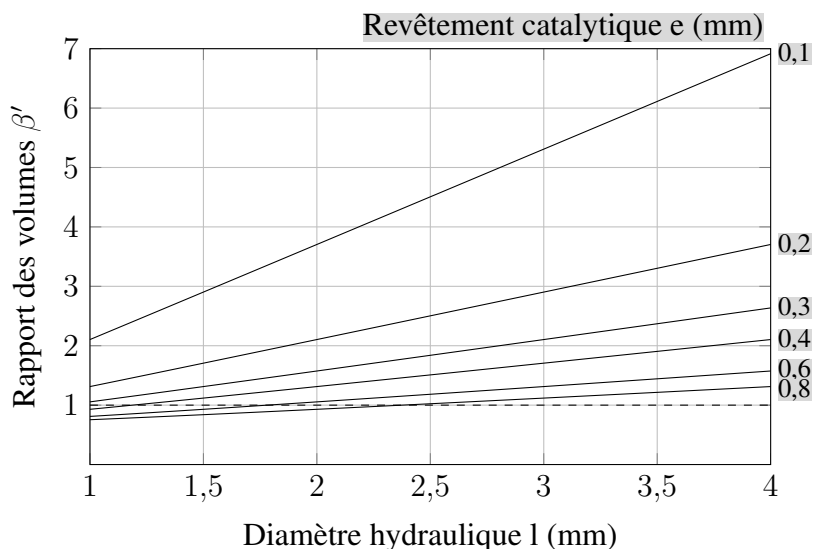


**Figure 3.16** – Nombre de tubes en fonction de leur longueur dans le réacteur à lit de particules pour  $d_p \in [1 ; 6]$  mm,  $d_t^{lit} = 3,4$  cm, et dans le réacteur à monolithes pour  $e \in [0,1 ; 0,8]$  mm,  $d_t^{mono} = 2,4$  cm,  $l = 1,5$  mm,  $d = 0$  mm,  $M_{cata} = 1000$  kg.

calandre est donné par l'équation (3.29).

$$\beta' = \frac{(l + 2e + 2d)^2}{4e(l + e)} (1 - \varepsilon) \left( \frac{d_{t0}^{mono} d_t^{lit}}{d_t^{mono} d_{t0}^{lit}} \right)^2 = \beta \left( \frac{d_{t0}^{mono} d_t^{lit}}{d_t^{mono} d_{t0}^{lit}} \right)^2 \quad (3.29)$$

Le ratio du volume des réacteurs  $\beta'$  est représenté sur la Figure 3.17 en fonction du diamètre hydraulique  $l$  des canaux et de l'épaisseur du revêtement catalytique.



**Figure 3.17** – Ratio du volume des réacteurs en fonction de la géométrie du catalyseur:  $d_p = 6$  mm,  $d_t^{lit} = 3,4$  cm,  $e \in [0,1 ; 0,8]$  mm,  $d_t^{mono} = 2,4$  cm,  $l = 1,5$  mm,  $d = 0$  mm,  $M_{cata} = 1000$  kg.

Dans la majorité des cas, le réacteur monolithique est plus volumineux que le réacteur à lit de particules, mais il est possible de choisir un diamètre hydraulique  $l$  et une épaisseur de revêtement  $e$  qui permettent d'avoir des volumes similaires pour les deux réacteurs. En résumé, même si le nombre de tubes dans le réacteur à monolithes est élevé, il y a tout de même des configurations géométriques des monolithes qui permettent d'avoir un volume de réacteur similaire à celui du lit de particules.

En outre, il faut souligner que la variation de l'épaisseur du revêtement catalytique impacte les performances du réacteur à monolithes de manière directe à travers le transfert de matière interne et de manière indirecte à travers le transfert de matière externe, le nombre de tubes et le temps de passage. En effet, pour une masse de catalyseur donnée et un diamètre hydraulique fixé, un revêtement fin conduit à un chargement faible en catalyseur et se traduit par un nombre total de canaux important dans le réacteur. Cependant, un grand nombre de canaux signifie une aire interfaciale plus importante et une section frontale passante plus grande. Si le débit traité par le réacteur est constant, alors l'augmentation de la section passante du réacteur conduit à la baisse de vitesse d'écoulement dans le réacteur et par conséquent à l'augmentation du temps de passage. Finalement, le nombre de tubes et la surface de refroidissement augmentent avec celui des canaux et accroissent ainsi le flux de chaleur entre les tubes et la calandre. En d'autres termes, les performances du réacteur changent avec le nombre de tubes au travers du refroidissement.

### 3.8 Conclusions sur la modélisation et simulation du réacteur hétérogène

L'utilisation du modèle hétérogène de réacteur pour simuler le réacteur de synthèse de méthanol a montré qu'un point chaud apparaît après environ un mètre de l'entrée où les températures avoisinent celles du régime adiabatique. En comparant les profils des débits molaires obtenus par les modèles 1D et hétérogène, nous avons constaté que le lit de particules est limité par le transfert de matière interne pour des grains ayant un diamètre de 6 mm. Compte tenu des limitations par le transfert de matière, la composition du mélange réactionnel ne s'approche de celle de l'équilibre thermodynamique qu'au voisinage de la sortie du réacteur et les conversions maximales sont de l'ordre de 25 % pour  $\text{CO}_2$  et 23 % pour  $\text{H}_2$ .

Le réacteur décrit dans le brevet Lurgi fonctionne dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique et la production du méthanol dépend des dimensions du réacteur. Plus précisément, un choix judicieux de la longueur des tubes et le diamètre des grains pourrait améliorer les performances du réacteur refroidi.

Du point de vue de la productivité, les réacteurs à lit de particules sont limités par le transfert de matière interne pour des particules de grande taille et ils présentent des pertes de charge importantes pour des WHSV élevés. Il est donc préférable de les utiliser pour des vitesses volumiques horaires proches du cas industriel. Les monolithes présentent des limitations par le transfert de matière externe à cause de la faiblesse de leur aire interfaciale et ils présentent un nombre de tubes plus important. Par conséquent, ils sont plus difficiles à fabriquer. Ce type de réacteur est préconisé pour des vitesses volumiques élevées dans la mesure où il occasionne des pertes de charge acceptables. Une analyse multicritère sera introduite après l'étude d'autres aspects des réacteurs et le choix des technologies de réacteurs sera basé sur plus de considérations (voir chapitre 7).

### 3.8. Conclusions

---

Jusque-là, nous avons étudié le comportement du réacteur de synthèse de méthanol seul. La conversion des réactifs par passe est limitée par la thermodynamique et il faut séparer les produits des réactifs et les réintroduire à l'entrée du réacteur. La question qui se pose à ce stade est de savoir quel serait l'impact de l'intégration d'un recyclage des réactifs sur les performances des réacteurs étudiés. La Figure 3.18 synthétise les différents points abordés dans le chapitre 3.

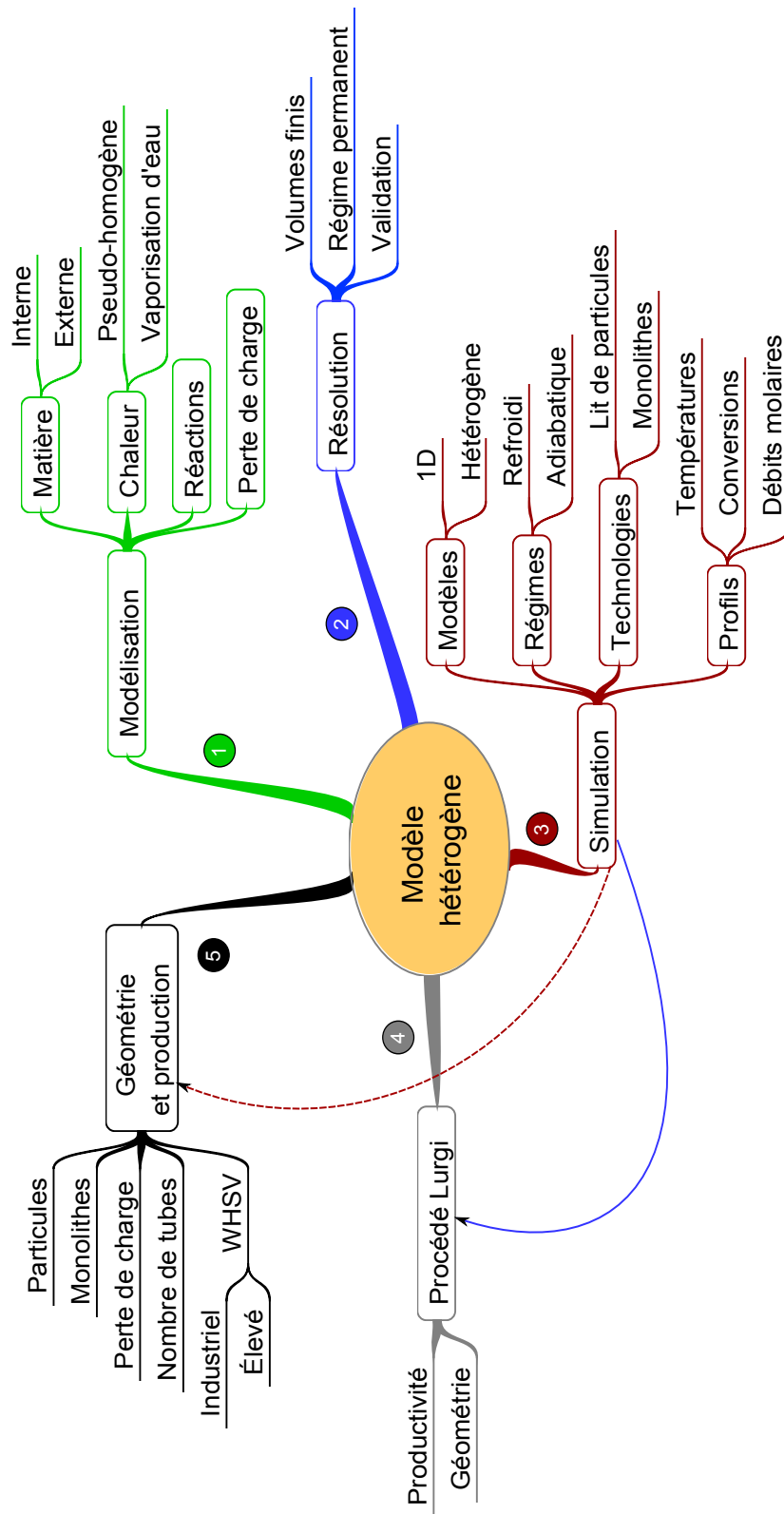


Figure 3.18 – Carte heuristique du chapitre 3.

## Procédé avec recyclage en régime permanent

Dans le chapitre précédent, le comportement du réacteur a été étudié sans tenir compte d'un éventuel impact que pourraient avoir les opérations unitaires qui l'entourent. En raison de la limitation par la thermodynamique, la conversion par passe est d'environ 23 % pour le  $\text{CO}_2$  et le gaz qui quitte le réacteur est encore riche en réactifs. Il est donc indispensable de séparer les produits de la réaction et de recycler le reste des réactifs vers l'entrée du réacteur.

Le présent chapitre a pour objectif d'étudier l'impact de l'intégration du réacteur dans la boucle de synthèse de méthanol sur son comportement sous divers aspects. En premier lieu, un schéma de boucle de synthèse de méthanol incluant deux séparateurs et un recyclage des réactifs sera considéré. Par la suite, le comportement du réacteur sera évalué au sein de la boucle en analysant l'effet de la composition de la charge à l'entrée de l'unité sur la conversion globale des réactifs, le taux de recyclage et la composition d'entrée dans le réacteur. Dans un deuxième temps, l'évolution des performances de la boucle sera abordée suite à la désactivation du catalyseur selon différents degrés. Comme l'unité de synthèse de méthanol visée fonctionnera souvent en régime transitoire, la modularisation du réacteur sera envisagée afin de suivre l'évolution de la charge de l'unité. L'impact de la modularisation du réacteur sur les performances globales de la boucle sera étudié sous plusieurs angles à savoir : la productivité, les pertes de charge, la mise en veille et les flux de recirculation.

### 4.1 Description de la boucle de méthanol

La Figure 4.1 schématise la boucle de synthèse de méthanol qui comprend un réacteur multitubulaire refroidi, un séparateur flash et un séparateur membranaire au niveau de la purge.

L'entrée du procédé est alimentée par le courant  $F_1$ , composé principalement de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}_2$ , qui est mélangé au courant de recyclage  $F_2$ . Le mélange  $F_4$  qui quitte le réacteur est refroidi dans le flash jusqu'à 30 °C à la pression de sortie du réacteur pour pouvoir condenser l'eau et le méthanol. La sortie liquide  $F_5$  du flash est principalement constituée d'eau et de méthanol tandis que le courant  $F_6$  est constitué des espèces non condensées.

Par ailleurs, une partie du courant  $F_6$  ( $\simeq 95\%$ ) est directement renvoyée à l'entrée du réacteur tandis que le reste est dirigé vers un séparateur membranaire en vue de valoriser l'hydrogène avant d'être envoyé vers la purge pour éviter l'accumulation des inertes dans la boucle.

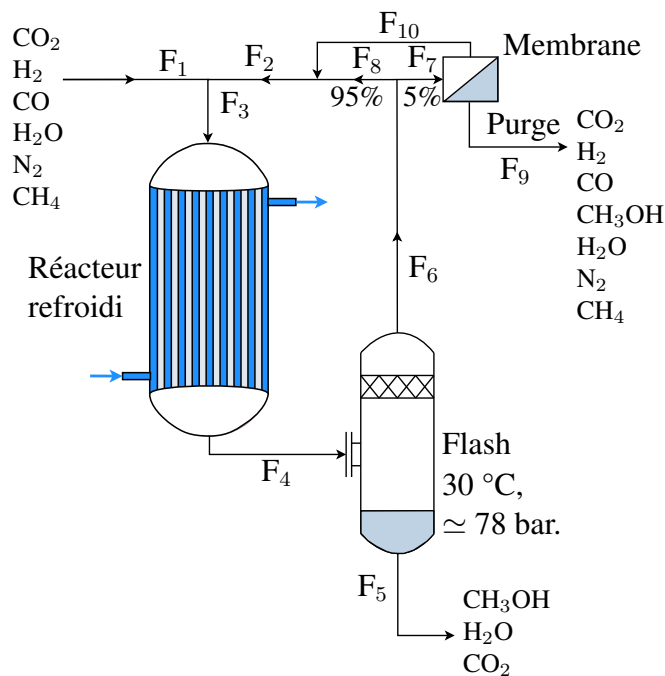


Figure 4.1 – Schéma simplifié de la boucle de recyclage.

Ainsi, le perméat est renvoyé à l'entrée du réacteur pendant que le rétentat est purgé. Du point de vue de la modélisation, le réacteur est représenté par les deux modèles 1D et hétérogène développés précédemment. Le flash est considéré à l'équilibre thermodynamique à température et pression constantes et les calculs sont basés sur l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong, la résolution des équilibres thermodynamiques dans le flash est présentée en annexe (B.2) selon la méthode proposée par Naji (2008). Quant au séparateur membranaire, il est considéré comme un diviseur de courant dont les rapports molaires des espèces chimiques entre le perméat et le rétentat sont proches des performances globales des membranes utilisées au niveau industriel. En outre, il faut noter que les étapes intermédiaires de chauffage, de refroidissement, de mélange et de compression ne sont pas prises en compte dans la présente boucle.

Afin de simuler la boucle de méthanol en régime permanent, un réacteur multitubulaire contenant 1000 kg de catalyseur sous forme de grains sphériques de 5 mm a été considéré. Le GHSV a été fixé à  $20000 \text{ h}^{-1}$  à l'entrée du réacteur et le calcul est mené de manière itérative. Lors de l'initialisation, le courant  $F_2$  n'étant pas connu, il est supposé nul et le courant  $F_1$  est calculé de sorte à imposer un GHSV constant de  $20000 \text{ h}^{-1}$  à l'entrée du réacteur. La valeur du GHSV est environ deux fois plus élevée que celle dans les procédés industriels actuels de synthèse de méthanol et, comme nous visons des unités de synthèse de méthanol qui fonctionneront en régime transitoire, le fait de doubler la vitesse volumique permet de réduire de moitié la masse du réacteur, ce qui lui confère une aptitude à répondre plus rapidement lors des changements de régime. Par la suite, le réacteur est résolu jusqu'à convergence et sa sortie  $F_4$  est utilisée pour réaliser les calculs du flash et de la membrane afin d'obtenir le courant  $F_2$ . À ce niveau, le débit molaire du courant  $F_1$  est le seul degré de liberté qui reste pour maintenir un GHSV constant pour la prochaine itération. Par conséquent, le débit molaire du courant  $F_1$  est réajusté de manière à ce que la somme  $F_1 + F_2$  garantisse un GHSV de  $20000 \text{ h}^{-1}$  à l'entrée du réacteur. Ce processus de calcul est répété et le système est considéré comme convergent quand l'écart maximal sur le débit molaire de toutes les espèces du recyclage entre deux itérations successives est inférieur à  $10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$ . Le Tableau

## 4.2. Profils dans le réacteur

4.1 regroupe les paramètres utilisés pour simuler l'intégration d'un réacteur à lit de particules dans la boucle de recyclage. Les dimensions des tubes et du catalyseur utilisées sont proches de celle des réacteurs industriels.

**Tableau 4.1 – Paramètres de simulation de la boucle.**

Paramètres	
Lit de particules	$d_t = 3,4 \text{ cm}$ ; $L_t = 7 \text{ m}$ ; $d_p = 5 \text{ mm}$
Membrane	$T = 30 \text{ °C}$ ; Taux de récupération <sup>(*)</sup> : [CO <sub>2</sub> CO H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ] = [75 38,5 87,3 1,6 90 30 10] (%)
Conditions opératoires	$T_0 = 250 \text{ °C}$ ; $T_c^{vap} = 260 \text{ °C}$ ; $P_0 = 80 \text{ bar}$ $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ ; $M_{cata} = 1000 \text{ kg}$
Composition d'entrée	$\mathcal{G} = F_{1,H_2}/F_{1,CO_2} \in [1; 5]$ [CO <sub>2</sub> CO H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ] = [ $y_{CO_2}$ 0 $y_{H_2}$ 0 0 3 1] % mol avec : $y_{CO_2} = 96/(1+\mathcal{G})$ et $y_{H_2} = \mathcal{G}y_{CO_2}$
(*) : Taux de récupération de l'espèce $i = 100 \times F_{i,10}/F_{i,7}$	

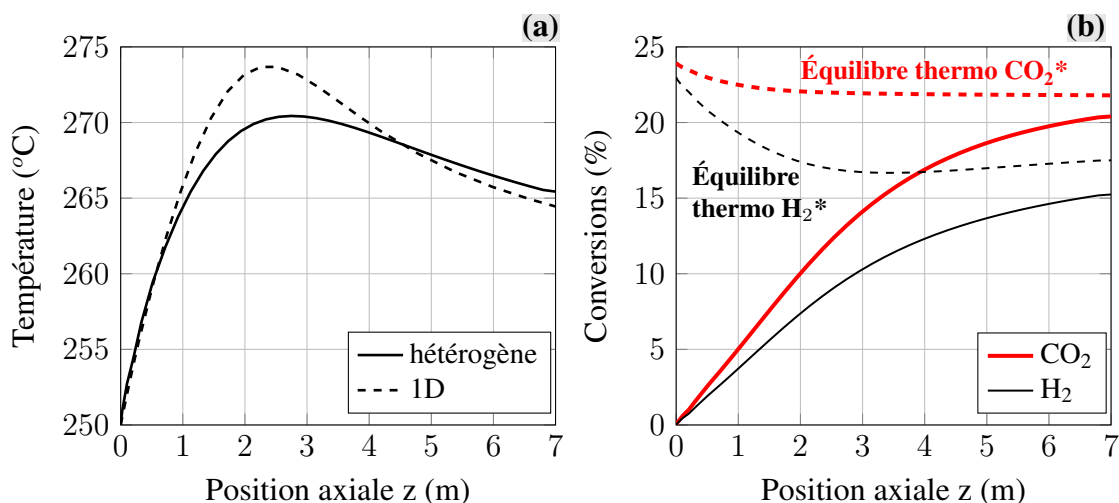
## 4.2 Profils dans le réacteur

Dans cette section, l'évolution des profils dans le réacteur multitubulaire à lit de particules après son intégration dans la boucle de méthanol est abordée en utilisant les modèles de réacteur 1D et hétérogène. La Figure 4.2.a montre que le profil de température dans le réacteur présente un maximum à l'abscisse  $z = 2,5 \text{ m}$  pour le cas du modèle 1D et vers  $z = 3,25 \text{ m}$  pour le cas du modèle hétérogène. La température maximale est inférieure de 5 °C dans le modèle hétérogène à cause des limitations par le transfert de matière qui ralentissent la génération de chaleur par les réactions. Les conversions de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> représentées sur la Figure 4.2.b montrent qu'il faut toute la longueur du réacteur pour que le mélange gazeux atteigne une composition proche de celle de l'équilibre thermodynamique.

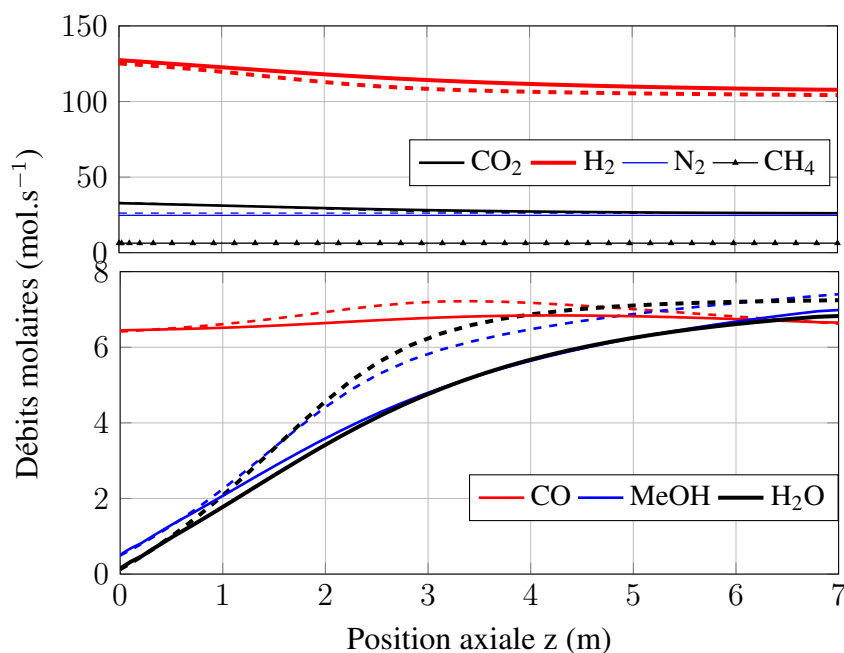
La Figure 4.3 décrit les profils des débits molaires des différentes espèces tout au long du réacteur intégré dans la boucle, obtenus par les modèles de réacteurs 1D et hétérogène. Les débits molaires de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> changent peu dans la mesure où leur conversion est limitée par la thermodynamique. De plus, les écarts entre les deux modèles restent très faibles.

Même si la quantité d'azote dans l'alimentation est de 3 %, son accumulation finale dans la boucle est susceptible d'impacter grandement les performances de la boucle dans la mesure où la concentration d'azote à l'entrée du réacteur devient similaire à celle du CO<sub>2</sub>.

Concernant le CO, les deux modèles prédisent une faible évolution de son profil et son débit molaire à la sortie du réacteur est supérieur de 3 % à celui de l'entrée du réacteur. L'évolution du profil de CO est liée à celle de la température et le maximum de production de CO correspond à la température maximale pour les mêmes raisons que discuté dans le chapitre précédent. En outre, les quantités d'eau et de méthanol produites sont très proches pour chaque modèle et les différences entre les modèles sont dues aux limitations par le transfert de matière.



**Figure 4.2** – Températures et conversions dans le réacteur à lit de particules en régime refroidi dans la boucle de méthanol. (a) Températures prédites par le modèle 1D et hétérogène, (b) Conversions prédites par le modèle hétérogène.  $d_p = 5 \text{ mm}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $[CO_2 \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 72 \ 3 \ 1]$ ,  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .



**Figure 4.3** – Profils des débits molaires dans le réacteur à lit de particules. Modèle 1D : (---), modèle hétérogène : (—),  $d_p = 5 \text{ mm}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $[CO_2 \ H_2 \ N_2 \ CH_4] = [24 \ 72 \ 3 \ 1]$ ,  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

Si maintenant on compare les profils le long du réacteur seul (hors boucle) décrit par les Figures 3.4.a, 3.5 et 3.6.b dans le chapitre précédent et ceux obtenus après son intégration dans la boucle, on constate qu'il y a une importante recirculation d'azote et que le pic de température apparaît plus loin dans le réacteur. Par conséquent, la température des gaz qui quittent le réacteur intégré dans la boucle se situe autour de 270 °C au lieu des 264 °C prévus dans le cas du réacteur



seul.

## 4.3 Impact de la composition de l'alimentation

Plusieurs sources de  $\text{CO}_2$  avec différentes spécifications sont à envisager pour la synthèse de méthanol et la composition de l'alimentation du procédé est un paramètre clef qui impacte directement sa production finale. En vue de comprendre quel impact a la composition de l'alimentation  $F_1$  du procédé sur le comportement des réacteurs dans la boucle de méthanol, un ratio molaire entre l'hydrogène et le dioxyde de carbone de l'alimentation est défini par l'équation (4.1) et différentes valeurs de  $\mathcal{G}$  sont testées.

$$\mathcal{G} = \frac{F_{1,H_2}}{F_{1,CO_2}} \quad (4.1)$$

Des simulations sont réalisées pour des ratios  $\mathcal{G}$  allant de 1 à 5 tout en gardant les fractions molaires des autres espèces constantes et égales à 4 % du débit total ( $[\text{CO CH}_3\text{OH H}_2\text{O N}_2 \text{CH}_4] = [0\ 0\ 0\ 3\ 1]$ ). Une telle variation de composition conduit à un changement de la masse volumique du fluide qui circule dans la boucle et, par conséquent, les pertes de charge varient grandement entre les bornes du domaine où varie le ratio  $\mathcal{G}$ .

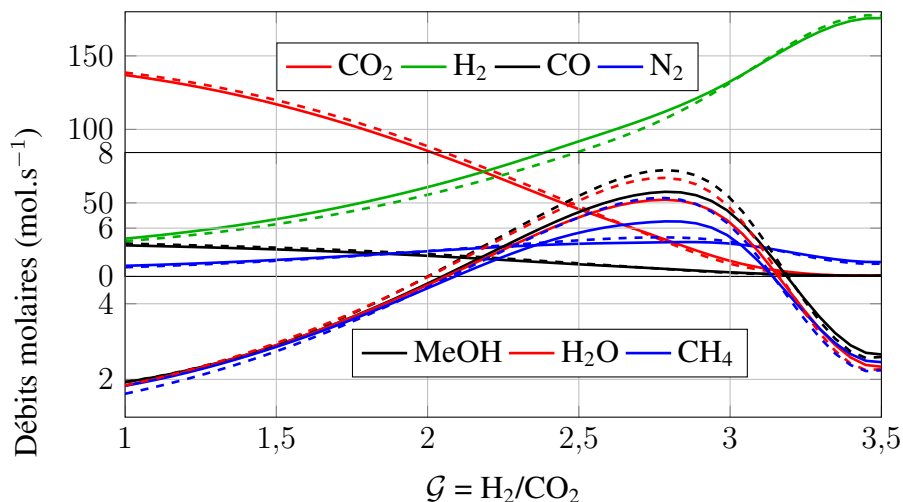
Les premières simulations de la boucle étaient réalisées avec un taux de purge de 5 % sans intégrer le séparateur membranaire au niveau de la purge. Les résultats obtenus ont montré que la perte totale d'hydrogène à travers la purge varie de 20 à 40 % lorsque le ratio  $\mathcal{G}$  passe de 1 à 5. Cependant, une telle perte d'hydrogène n'est pas viable puisque ce dernier est le réactif le plus coûteux de la synthèse de méthanol. Par conséquent, la valorisation de l'hydrogène est intégrée dans la boucle pour minimiser sa perte et maximiser ainsi sa conversion en méthanol. L'introduction d'une membrane qui fonctionne à basse température nous a conduits à réduire le domaine de variation du ratio  $\mathcal{G}$  de l'alimentation pour éviter l'accumulation de matière qu'elle induit dans la boucle.

Des simulations sont réalisées dans les mêmes conditions avec les modèles de réacteurs 1D et hétérogène et les résultats obtenus sont comparés entre eux dans le but de comprendre comment la composition de l'alimentation impacte les performances finales de la boucle considérée.

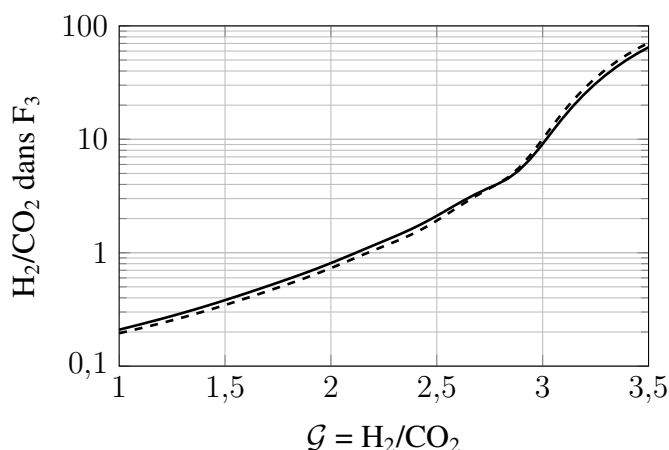
### 4.3.1 Débits molaires dans le réacteur

La Figure 4.4 représente les débits molaires des différentes espèces obtenus par les deux modèles 1D et hétérogène à la sortie du réacteur en fonction du ratio molaire  $\mathcal{G}$  qui caractérise la composition de l'alimentation du procédé.

À la sortie du réacteur, les débits de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  dépendent de manière non linéaire du ratio  $\mathcal{G}$  de l'alimentation du procédé. En effet, une composition équimolaire à l'entrée du réacteur nécessite un ratio d'environ 1/6, une valeur qui est loin du ratio stœchiométrique de 3. Une telle valeur implique un défaut de  $\text{H}_2$  à l'entrée du procédé d'une part et par une accumulation du  $\text{CO}_2$  dans la boucle d'autre part. Dans le cas où  $\mathcal{G}$  correspond au rapport stœchiométrique de 3 à l'entrée du réacteur, c'est le contraire qui est observé : le  $\text{H}_2$  s'accumule dans la boucle et conduit à un rapport  $H_2/CO_2$  à l'entrée du réacteur de l'ordre de 10 ou plus. Pour plus de précision, l'évolution du rapport  $H_2/CO_2$  à l'entrée du réacteur est reportée sur la Figure 4.5 en fonction du ratio  $\mathcal{G}$ .



**Figure 4.4** – Débits molaires des espèces à la sortie du réacteur. (---) Modèle 1D, (—) Modèle hétérogène,  $d_p = 5 \text{ mm}$ ,  $L_t = 7 \text{ m}$ ,  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .



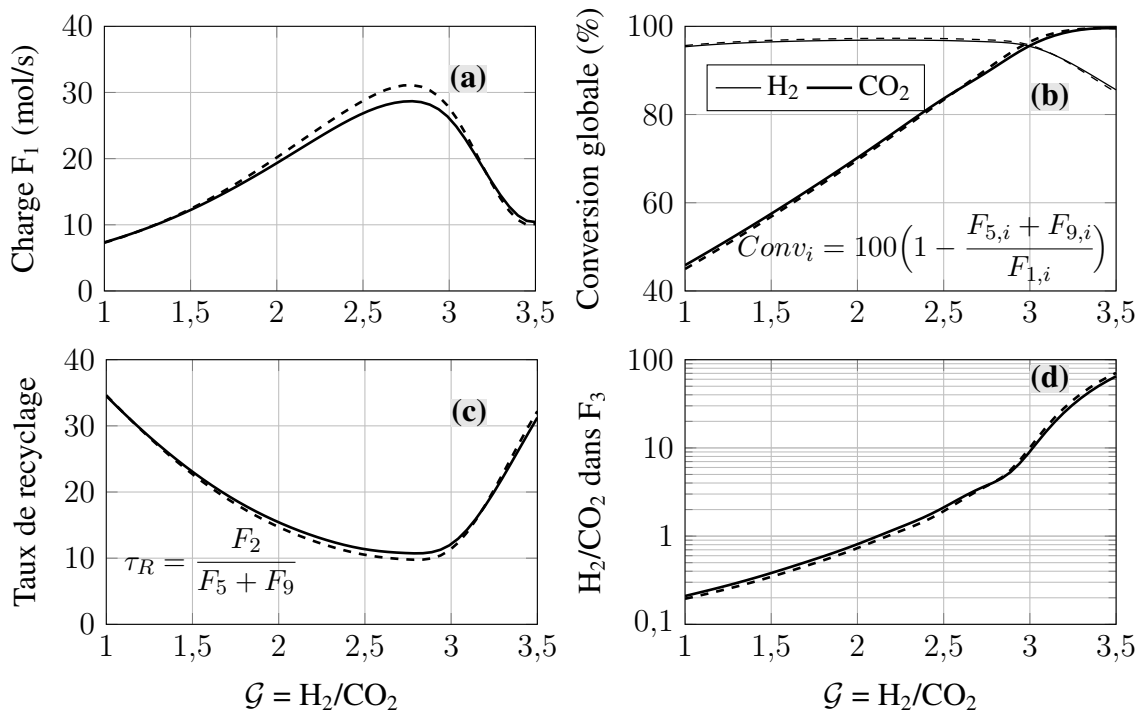
**Figure 4.5** – Évolution du ratio  $H_2/CO_2$  à l'entrée du réacteur en fonction du ratio  $G$ . (---) Modèle 1D, (—) Modèle hétérogène,  $d_p = 5 \text{ mm}$ ,  $L_t = 7 \text{ m}$ ,  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

Concernant les inerts  $N_2$  et  $CH_4$ , ils s'accumulent dans la boucle et représentent dans certains cas des quantités considérables suite au recyclage. À la sortie du réacteur, l'azote constitue jusqu'à 12 % du débit molaire total alors que sa concentration dans le courant d'entrée  $F_1$  était de 3 %. Par conséquent, une telle accumulation conduit à l'augmentation des débits recyclés qui se traduit par l'augmentation des coûts opératoires des différentes opérations unitaires constituant la boucle. Il est donc recommandé de minimiser au maximum la quantité d'inertes dans l'alimentation de l'unité pour éviter leur accumulation.

Quand on analyse la seconde partie de la Figure 4.4, on constate que l'eau, le méthanol et le méthane, considéré comme inerte, présentent des évolutions similaires et les courbes passent par un maximum pour un ratio  $G$  autour de 2,75. Au-delà de cet optimum, la production de méthanol diminue brusquement à cause de l'accumulation d'hydrogène dans la boucle et du défaut de  $CO_2$ .

### 4.3.2 Composition optimale de l'alimentation

Si l'on revient à l'optimum de production de méthanol, un ratio  $\mathcal{G}$  de 2,75 doit être respecté dans la composition du gaz qui alimente le procédé. Il reste tout de même à vérifier que cet optimum de production correspond bien à un optimum opératoire. Dans cette perspective, d'autres aspects sont considérés à savoir : le taux de recyclage, la conversion globale des réactifs, la charge totale traitée et le temps de passage global. La Figure 4.6 englobe l'évolution des différentes grandeurs évoquées en fonction de la composition de l'alimentation.



**Figure 4.6** – Évolution des grandeurs relatives à la boucle en fonction de la composition de la charge. (---) Modèle 1D, (—) Modèle hétérogène,  $d_p = 5 \text{ mm}$ ,  $L_t = 7 \text{ m}$ ,  $\text{GHSV} = 20000 \text{ h}^{-1}$ . (a) Charge molaire totale traitée, (b) Conversion globale, (c) Taux de recyclage molaire, (d)  $\mathcal{G}$  à l'entrée du réacteur.

Il faut rappeler que la masse du catalyseur est constante et que le débit molaire total à l'entrée de l'unité est réajusté dans le but de maintenir un GHSV constant à l'entrée du réacteur. La Figure 4.6.a montre que le débit molaire total traité par le procédé varie du simple au triple quand  $\mathcal{G}$  passe de 1 à 2,75 et il diminue rapidement au-delà de cette valeur. Le fait donc de fixer  $\mathcal{G}$  autour de 2,75 permet de maximiser le débit d'alimentation de l'unité et d'améliorer par conséquent la production de méthanol, cette dernière est très proche de celle présentée sur la Figure 4.4.

La conversion globale des réactifs dans la boucle est représentée sur la Figure 4.6.b en fonction de la composition de l'alimentation. La conversion globale d'hydrogène reste quasiment indépendante de la composition de l'alimentation et se stabilise autour de 95 % pour des ratios  $\mathcal{G}$  inférieurs à 3. En d'autres termes, seulement 5 % de la quantité d'hydrogène de l'alimentation quitte la boucle de recyclage sans avoir réagi et les gaz purgés seront brûlés afin de récupérer l'énergie qu'ils contiennent. Quand  $\mathcal{G}$  dépasse 3, la conversion d'hydrogène chute brusquement. Une telle chute de conversion s'explique par la perte d'hydrogène qui devient d'autant plus importante que son accumulation dans la boucle augmente. Concernant la conversion globale du

dioxyde de carbone, elle est de l'ordre de 45 % quand  $\mathcal{G}$  se rapproche de l'unité et dans ces conditions, 55 % du  $\text{CO}_2$  de l'alimentation traverse l'unité sans réagir. Au fur et à mesure que  $\mathcal{G}$  augmente, la conversion du  $\text{CO}_2$  s'améliore et avoisine même 100 % quand  $\mathcal{G}$  est autour de 3,5.

L'équation (4.2) définit le taux de recyclage  $\tau_R$  comme étant le ratio molaire entre le courant  $F_2$  recyclé dans le réacteur et la somme des courants qui quittent la boucle  $F_5$  et  $F_9$ .

$$\tau_R = \frac{F_2}{F_5 + F_9} \quad (4.2)$$

La Figure 4.6.c montre que le taux de recyclage suit un comportement inverse de la charge totale traitée. En effet,  $\tau_R$  passe de 35 à 10 quand  $\mathcal{G}$  passe de 1 à 2,75 et au-delà de ce ratio, il augmente rapidement pour atteindre une valeur de 30. L'évolution du taux de recyclage  $\tau_R$  est directement liée à la conversion des réactifs. De part et d'autre de l'optimum apparaît l'accumulation des réactifs dans la boucle. Pour des valeurs de  $\mathcal{G}$  inférieures à 2,75, le système se trouve en défaut d'hydrogène et c'est le  $\text{CO}_2$  qui s'accumule dans boucle pour conduire ainsi à une augmentation du taux de recyclage. Au-delà de l'optimum, le système se trouve appauvri en  $\text{CO}_2$  et excédentaire en hydrogène qui s'accumule également dans la boucle.

La Figure 4.6.d montre l'évolution du ratio molaire  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  à l'entrée du réacteur en fonction de  $\mathcal{G}$ . La variation de la composition à l'entrée du réacteur est amplifiée par le phénomène d'accumulation et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  qui respecte la stœchiométrie de la réaction à l'entrée du réacteur est obtenu pour une valeur de  $\mathcal{G}$  autour de 2,75. Au-delà de cette valeur, le réacteur fonctionne avec un important excès d'hydrogène et en dessous de cette valeur, il fonctionne avec un important excès de dioxyde de carbone.

Finalement, le temps de passage global dans la boucle est défini dans les conditions d'entrée dans le procédé par rapport à l'alimentation  $F_1$  et le volume total du réacteur. Le temps de passage défini par rapport à l'entrée du réacteur est de l'ordre de 3,6 secondes et il est constant dans la mesure où le GHSV est fixé. En outre, l'évolution du temps de passage global est similaire à celle du taux de recyclage et le taux de recyclage minimum correspond aussi à un minimum de temps de passage global de 20 secondes. Le temps de passage global considère seulement le volume du réacteur et les autres équipements ne sont pas pris en compte dans sa définition. Lorsque  $\mathcal{G}$  s'éloigne de l'optimum, la Figure 4.6.a montre que la charge de l'unité est réduite pour garder un GHSV constant et, par conséquent, le temps de passage global augmente et la production baisse.

Même si le GHSV à l'entrée du réacteur et le diamètre des particules sont fixés, les pertes de charge dans le réacteur varient largement sur le domaine de composition considéré. En fait, une variation de composition engendre une variation considérable de la densité du fluide qui circule dans le réacteur et conduit, par conséquent, à l'augmentation des pertes de charge. Quand le système fonctionne avec un excès d'hydrogène, le fluide est léger et les pertes de charge sont inférieures à 2,5 bar sur tout le réacteur tandis qu'en présence d'excès de dioxyde de carbone, les pertes de charge atteignent 11 bar et leur impact sur les performances de l'unité devient significatif.

Au niveau du flash, la quantité de  $\text{CO}_2$  dissoute dans le mélange liquide composé d'eau et de méthanol est de l'ordre de 10 % molaire, en supposant que le temps de séjour dans le flash est suffisant pour atteindre l'équilibre, et il faudrait par conséquent envisager une étape de dégazage des produits pour éliminer le  $\text{CO}_2$ . Xia *et al.* (2004) ont mesuré la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans des mélanges (eau + méthanol) dans différentes conditions de température, de pression et de composition. Leurs résultats expérimentaux prévoient une solubilité de  $\text{CO}_2$  de 4,83 mol par kg de mélange équimolaire d'eau et de méthanol à 70,7 bar et à 40 °C. L'estimation de la

solubilité à partir des simulations en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong montre que le modèle de flash sous-estime la quantité de  $\text{CO}_2$  dissoute dans les produits et prédit une solubilité inférieure à 2,4 mol par kg de mélange équimolaire composé d'eau et de méthanol. Lorsque le flash est à l'équilibre thermodynamique, la quantité maximale de  $\text{CO}_2$  dissoute dans les produits est d'environ 11 % de la quantité de  $\text{CO}_2$  contenue dans l'alimentation du flash. Une telle valeur est surestimée dans la mesure où, dans la pratique, le flash n'atteint pas l'équilibre thermodynamique à cause de l'écoulement continu.

### 4.3.3 Écarts entre les modèles de réacteurs 1D et hétérogène

Avant de comparer les résultats obtenus par les deux modèles de réacteurs dans la boucle, il faut rappeler que les résultats obtenus lors de la simulation des réacteurs seuls par les deux modèles 1D et hétérogène présentaient des écarts de débits molaires de l'ordre de 12 % pour l'eau, le méthanol et le monoxyde de carbone. En comparant maintenant les résultats obtenus par les deux modèles 1D et hétérogène dans la boucle de synthèse de méthanol, on constate que les écarts ont diminué et ils sont de l'ordre de 5 %. Les modèles de réacteurs 1D et hétérogène mènent à de faibles écarts sur les résultats finaux malgré leurs différences qui consistent en la considération des limitations par le transfert de matière.

En d'autres termes, l'introduction d'un recyclage dans le réacteur a conduit à la réduction de l'impact des limitations par le transfert de matière observées lors de l'étude du réacteur seul. De manière plus précise, l'introduction d'un recyclage conduit, d'une part, à un changement de composition à l'entrée du réacteur et fait en sorte que l'alimentation de ce dernier comporte du  $\text{CO}$ , de l'eau et du méthanol en plus de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ . D'autre part, si on considère l'ensemble de la boucle comme étant une boîte noire, alors le temps de séjour des espèces entre l'entrée et la sortie du système est suffisant pour que les déplacements successifs de l'équilibre thermodynamique au niveau du flash permettent de convertir la quasi-totalité d'un des réactifs et se traduit par des résultats proches entre les deux modèles.

En conclusion, le comportement du réacteur dans la boucle de recyclage peut être représenté avec une erreur moyenne de l'ordre de 5 % en utilisant le modèle 1D pseudo homogène de réacteur et l'erreur maximale est inférieure à 8 %. Pour un GHSV de  $10000 \text{ h}^{-1}$ , les écarts dus aux modèles de réacteurs obtenus pour la boucle dans le réacteur à lit de particules sont inférieurs à 3 %.

Par ailleurs, il faut souligner que l'intégration du réacteur à monolithes dans la boucle a conduit à des résultats similaires à ceux observés dans le réacteur à lit de particules où le ratio d'alimentation optimal  $\mathcal{G}$  est autour de 2,75. En outre, les écarts sur les débits molaires entre les modèles 1D et hétérogène obtenus dans le réacteur à monolithes sont inférieurs à 2 %.

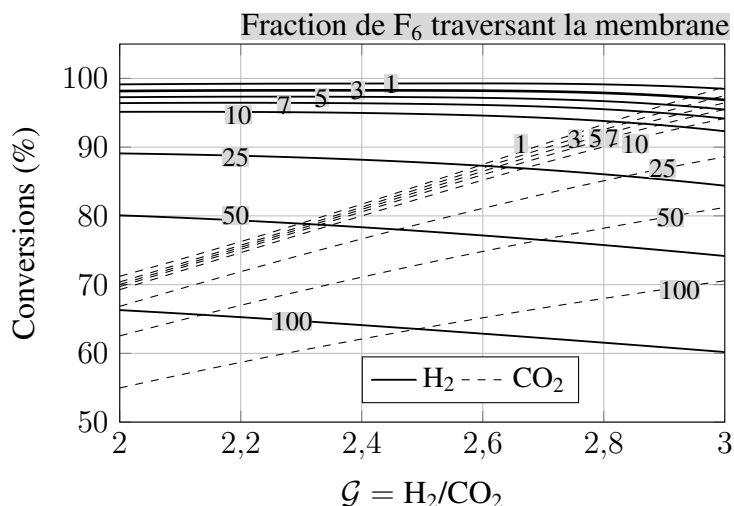
Désormais, le modèle 1D sera utilisé pour représenter le comportement des réacteurs dans la boucle de synthèse de méthanol afin de réduire considérablement le temps de calcul et permettre une étude paramétrique plus étendue.

## 4.4 Charge du séparateur membranaire

Avant de purger une partie du courant  $F_6$  pour éviter l'accumulation des inerts dans le système, un séparateur membranaire est intégré juste avant la purge pour pouvoir valoriser au maximum l'hydrogène. Il est important de savoir quelle fraction du courant  $F_6$  envoyer dans le

séparateur membranaire pour garder des niveaux élevés de conversion des réactifs. Dans l'optique de répondre à cette question, des simulations de la boucle de méthanol avec le modèle 1D de réacteur à lit de particules sont réalisées dans les conditions décrites dans le Tableau 4.1 et l'évolution des conversions globales des réactifs est tracée sur la Figure 4.7, en fonction de la composition de l'alimentation  $\mathcal{G}$  et de la fraction  $\alpha_6$  du courant  $F_6$  renvoyée dans le séparateur membranaire.

$$\alpha_6 = \frac{F_7}{F_6} \quad (4.3)$$



**Figure 4.7** – Conversions globales de  $CO_2$  et  $H_2$  en fonction de  $\mathcal{G}$  et  $\alpha_6$ .  
 $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

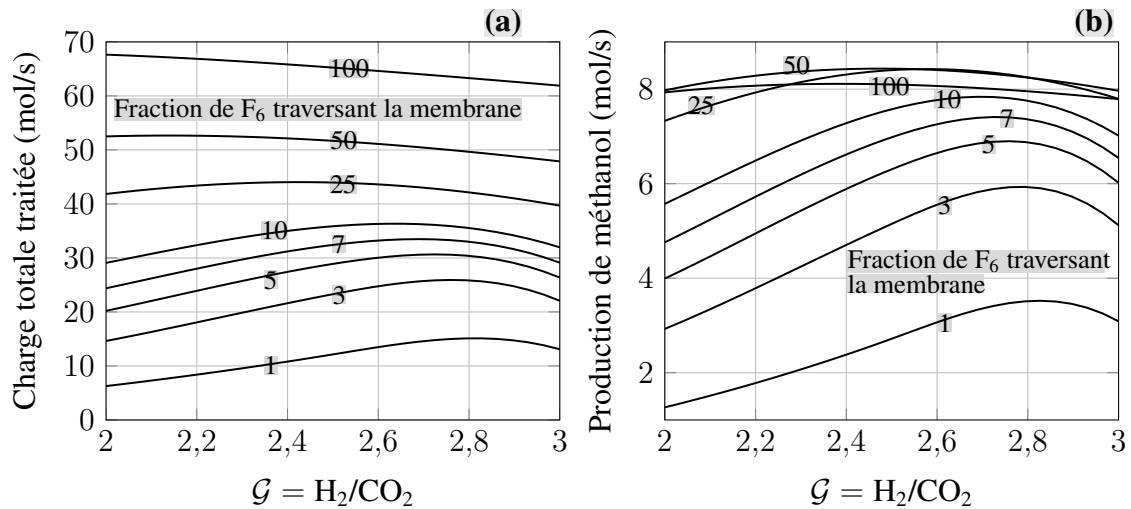
La conversion de  $CO_2$  augmente quasi linéairement en fonction du ratio  $\mathcal{G}$  et elle passe de 70 à 98 % sur tout le domaine de variation de  $\mathcal{G}$  pour des fractions  $\alpha_6$  faibles. En vue d'avoir des conversions élevées de  $CO_2$ , il est donc préconisé de travailler à des ratios  $\mathcal{G}$  supérieurs à 2,6.

Pour des fractions  $\alpha_6$  inférieures à 10 %, la conversion globale d'hydrogène se situe entre 92 et 98 % et reste quasiment indépendante de  $\mathcal{G}$ . L'augmentation de la charge du séparateur membranaire n'est pas viable dans la mesure où il faut avoir un séparateur de surface plus importante, ce qui se traduit par des coûts d'investissement plus élevés d'une part et la perte de charge induite par le séparateur augmentera les coûts opératoires d'autre part. De plus, la conversion globale d'hydrogène diminue ce qui est en opposition avec l'objectif premier d'installer un séparateur membranaire.

Par ailleurs, la Figure 4.8.a présente l'évolution de la charge traitée par le procédé en fonction de la composition de l'alimentation et de la fraction  $\alpha_6$ .

En premier lieu, on constate que la charge traitée augmente avec la fraction  $\alpha_6$  et son évolution en fonction de  $\mathcal{G}$  présente un maximum pour une valeur  $\alpha_6$  fixée. Une telle augmentation se justifie par l'augmentation du débit de réactifs perdus à travers la purge. Quand  $\alpha_6$  est inférieur à 10 %, des charges maximales sont prévues pour des ratios  $\mathcal{G}$  entre 2,6 et 2,8.

La Figure 4.8.b présente la production globale de méthanol de l'unité en fonction de  $\mathcal{G}$  et  $\alpha_6$ . Dans la plupart des cas, une production maximale est obtenue lorsque la valeur de  $\mathcal{G}$  est comprise entre 2,6 et 2,8. Au-delà d'une fraction  $\alpha_6$  supérieure à 10 %, la production globale de méthanol augmente faiblement pour des valeurs de  $\mathcal{G}$  proches de l'optimum (entre 2,6 et 2,8).



**Figure 4.8** – Effet de  $\alpha_6$  et  $\mathcal{G}$  sur les performances du procédé à  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ . (a) Charge traitée, (b) Production globale de méthanol.

Si maintenant on considère à la fois l'évolution de la conversion des réactifs et de la charge traitée, on constate que la charge traitée augmente avec  $\alpha_6$  tandis que la conversion globale des réactifs diminue. Il existe donc un compromis à définir pour la valeur de  $\alpha_6$  qui permet de traiter une charge importante avec des conversions globales élevées. Les Figures 4.7 et 4.8 montrent que d'une part il faut avoir des fractions  $\alpha_6$  inférieures à 10 % et des ratios  $\mathcal{G}$  supérieurs à 2,6 afin de maintenir les conversions globales à des niveaux élevés. Finalement, une valeur de  $\alpha_6$  égale à 5 % nous semble être un bon compromis dans la mesure où elle permet d'avoir des conversions élevées et un séparateur membranaire de taille réduite. Autrement dit, un séparateur moins cher.

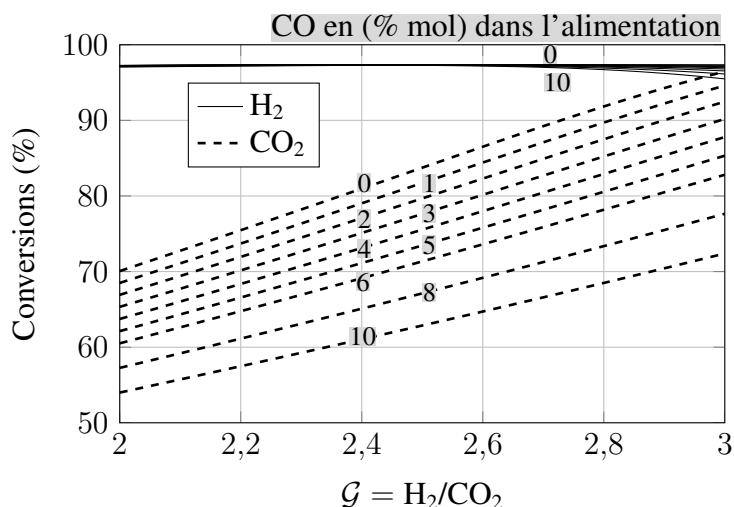
## 4.5 Présence de CO dans l'alimentation

Selon la provenance de l'alimentation de l'unité de synthèse de méthanol, il se peut qu'on soit en présence de petites quantités de CO dans le mélange d'entrée. Nous visons donc dans cette section à mesurer à quel point la présence de CO dans l'alimentation affecte les performances de la boucle entière. La Figure 4.9 représente les conversions globales de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  en fonction de  $\mathcal{G}$  pour différentes concentrations de CO dans l'alimentation de la boucle. Les simulations sont réalisées dans les conditions décrites dans le Tableau 4.1 pour le réacteur à lit de particules.

La conversion d'hydrogène reste élevée et quasiment inchangée sur tous les domaines de variation de  $\mathcal{G}$  et de la composition de CO. Par contre, la conversion de  $\text{CO}_2$  dépend nettement de la présence de CO et de  $\mathcal{G}$ . Quelle que soit la concentration de CO dans l'alimentation, la conversion de  $\text{CO}_2$  augmente de façon quasi linéaire avec  $\mathcal{G}$ . Pour un ratio  $\mathcal{G}$  fixé, la conversion de  $\text{CO}_2$  diminue quand la concentration de CO de l'alimentation augmente et ce fait se justifie par l'avancement de la réaction (A).

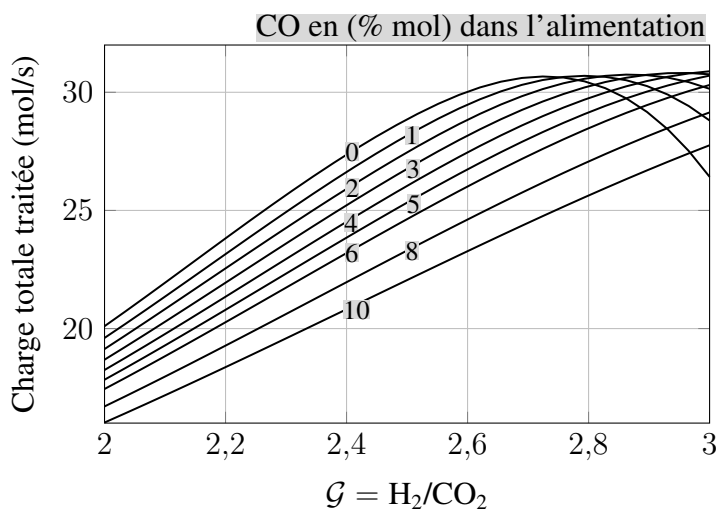


En effet, quand la concentration de CO augmente, la production de méthanol se fait par la réaction (A) qui contribue à rapprocher davantage la concentration de méthanol de celle de l'équilibre thermodynamique.



**Figure 4.9** – Conversion de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> en fonction de  $\mathcal{G}$  et de la fraction molaire de CO dans l'alimentation.  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

Dans la même perspective, l'évolution de la charge maximale traitée pour un GHSV égal à  $20000 \text{ h}^{-1}$  est présentée sur la Figure 4.10. Pour une alimentation très riche en CO, la charge traitée par l'unité est minimale. Un tel comportement indique bien que le CO s'accumule dans la boucle. Par ailleurs, les courbes de la charge traitée en fonction de  $\mathcal{G}$  montrent des maxima pour de faibles charges en CO et il faudrait, par conséquent, chercher à opérer l'unité autour de ces optima.



**Figure 4.10** – Charge traitée en fonction de  $\mathcal{G}$  et de la concentration de CO dans l'alimentation.  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

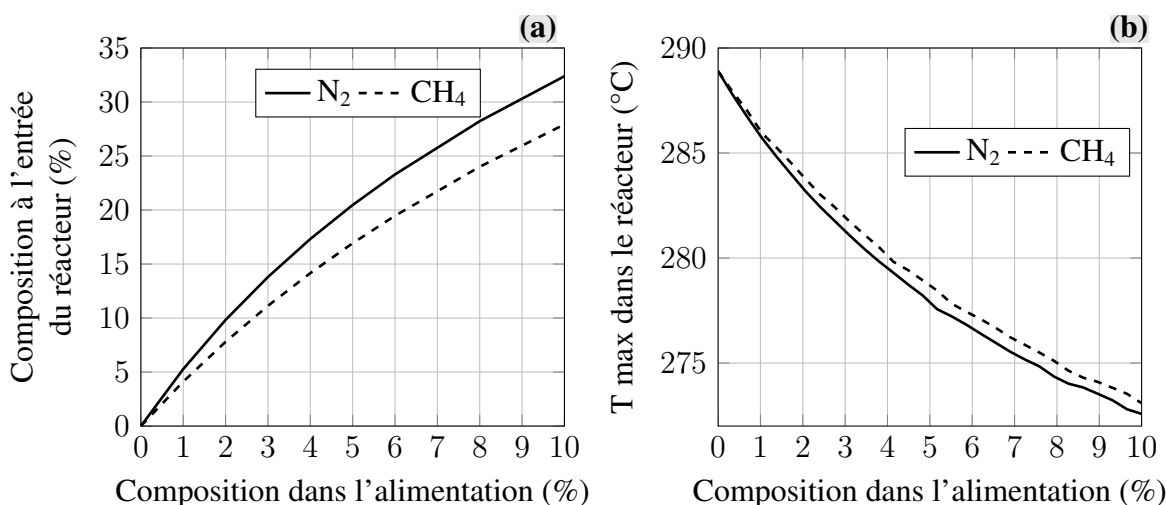
La présence de grandes quantités de CO dans l'alimentation favorise la réaction exothermique (A) et conduit ainsi à une élévation de la température dans le réacteur.

En conclusion, il faut minimiser voire éviter la présence de CO dans l'alimentation du procédé afin de maximiser la conversion de CO<sub>2</sub> ainsi que la charge totale traitée par l'unité.



## 4.6 Accumulation des inertes

L'objectif de cette section consiste à évaluer l'impact de l'accumulation des inertes dans la boucle sur les performances du procédé. Pour ce faire, nous considérons l'azote et le méthane avec des taux de récupération respectifs de 30 et 10 % au niveau du séparateur membranaire. Par la suite, nous réalisons des simulations en considérant que l'alimentation est composée de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et un seul inerte ( $\text{N}_2$  ou  $\text{CH}_4$ ). La fraction molaire de l'inerte dans l'alimentation du procédé varie entre 0 et 10 % tout en gardant le rapport  $\mathcal{G}$  égal à 2,75 et  $\alpha_6$  égal à 5 %. L'évolution de l'accumulation des inertes et la température maximale dans le réacteur à lit de particules sont représentées sur la Figure 4.11.



**Figure 4.11** – Effet des inertes de l'alimentation sur leur accumulation dans la boucle et sur la température maximale dans le réacteur. (a) Composition molaire à l'entrée du réacteur, (b) Température maximale dans le réacteur.  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

Tout d'abord, la Figure 4.11.a montre que la composition des inertes à l'entrée du réacteur est, dans la plupart des cas, trois à cinq fois plus importante que celle de l'alimentation. Par conséquent, les performances du réacteur se trouvent réduites puisqu'un excès d'inertes engendre la baisse des pressions partielles des réactifs et déplace les équilibres thermodynamiques vers la production de quantités moindres de méthanol. Par opposition, la Figure 4.11.b montre que la présence des inertes dans l'alimentation permet de baisser la température maximale dans le réacteur et de réduire ainsi le point chaud qui apparaît à l'entrée du réacteur.

Au final, la présence d'inertes en petites quantités dans l'alimentation permet de réduire la température du point chaud.

Néanmoins, il est préférable de minimiser les espèces inertes dans l'alimentation pour éviter leur accumulation dans la boucle, car leur présence engendre des coûts opératoires supplémentaires à travers la consommation énergétique des compresseurs. Par conséquent, une purification poussée de l'alimentation n'est pas à exclure et des études supplémentaires sont à envisager afin de définir la stratégie la plus viable.

## 4.7 Désactivation du catalyseur

Actuellement, la désactivation du catalyseur dans les unités industrielles de synthèse de méthanol se fait de manière lente et devient significative au bout de 2 à 3 ans de fonctionnement (Pontzen *et al.*, 2011). Les principaux poisons du catalyseur de synthèse de méthanol sont le soufre, le chlore et l'arsenic. Dans les conditions de fonctionnement des unités industrielles de synthèse de méthanol, le frittage de la phase active est le mode prédominant de désactivation du catalyseur et l'empoisonnement des sites actifs peut être négligé (Twigg et Spencer, 2003). L'équation (4.4), proposé par Honken (1995), présente le modèle mathématique de baisse d'activité relative  $a$  du catalyseur dans les unités industrielles.

$$\frac{da}{dt} = -K_d \exp\left(\frac{-E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) a^5 \quad (4.4)$$

Les paramètres du modèle  $K_d$ ,  $E_d$  et  $T_R$  sont respectivement égaux à  $0,00439 \text{ h}^{-1}$ ,  $91,27 \text{ J.mol}^{-1}$  et  $513 \text{ K}$ . L'activité relative  $a$  donne donc le rapport entre l'activité du catalyseur à un instant donné et son activité initiale (catalyseur frais).

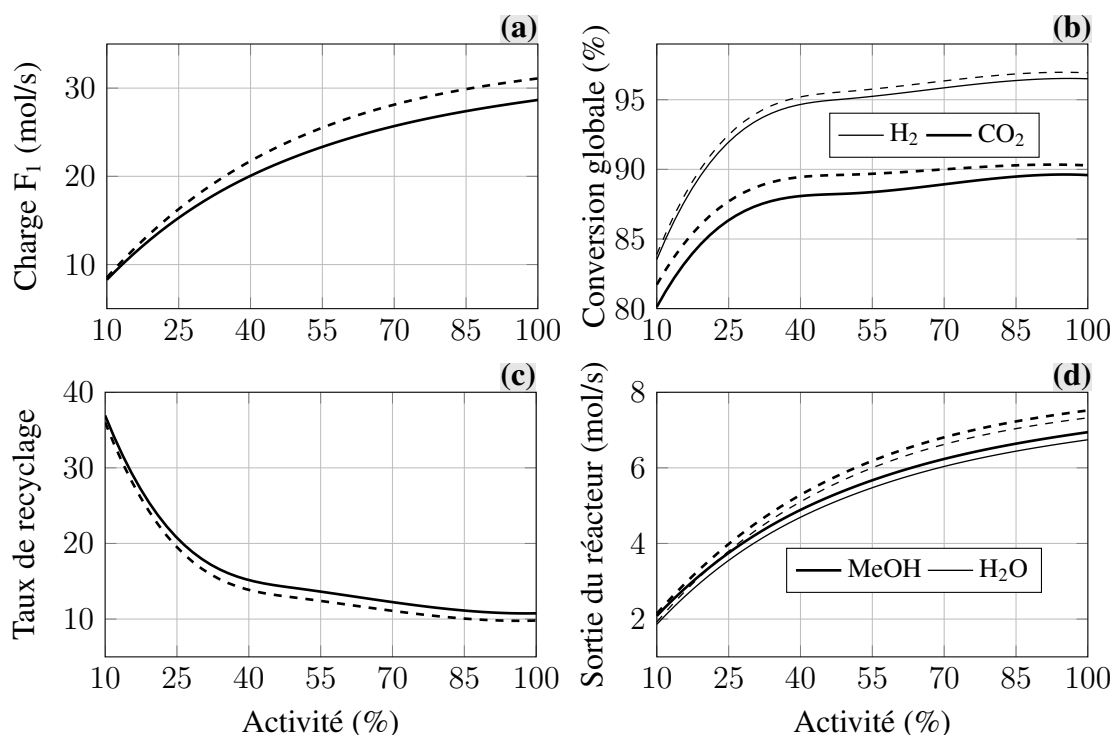
Kordabadi et Jahanmiri (2007) ont modélisé des données issues de mesures d'activité pour une unité industrielle de synthèse de méthanol et ont montré qu'au bout de 1400 jours de fonctionnement, le catalyseur frais perd environ 60 % de son activité initiale. La désactivation du catalyseur n'est pas linéaire et au bout de 100 jours de fonctionnement l'activité baisse de 30 %.

Afin d'évaluer l'impact d'une éventuelle désactivation sur les performances de la boucle de méthanol, des simulations de la boucle sont effectuées dans les conditions décrites par le Tableau 4.1 avec un ratio d'alimentation  $\mathcal{G}$  constant et égal à 2,75. Les vitesses de réaction ont été multipliées par un facteur  $\omega$  compris entre 0,1 et 1 pour représenter la désactivation du catalyseur de manière simplifiée. Ainsi, un facteur  $\omega$  égal à 0,1 représente un catalyseur qui a perdu 90 % de son activité initiale et quand  $\omega$  est égal à l'unité, le catalyseur est frais et entièrement actif. L'impact de la désactivation sur la boucle est représenté en fonction du facteur  $\omega$  de l'activité du catalyseur sur la Figure 4.12.

De manière synthétique, l'évolution des grandeurs représentées sur la Figure 4.12 montre qu'on est en présence d'un phénomène d'accumulation de matière dans la boucle de méthanol. En effet, la conversion des réactifs par passe diminue avec la désactivation du catalyseur et le courant qui quitte le réacteur est plus riche en réactifs ce qui engendre l'accumulation de ces derniers dans l'unité. Par conséquent, le taux de recyclage augmente tandis que la charge traitée et la production de méthanol diminuent. En outre, la production finale diminue seulement de 10 % quand l'activité du catalyseur passe de 100 à 70 % et, pour des activités inférieures à 40 %, les conversions globales commencent à chuter considérablement à cause de la perte des réactifs causée par l'augmentation du taux de recyclage.

Par rapport à un fonctionnement de l'unité à une vitesse volumique proche de celle du cas industriel, GHSV égal à  $10000 \text{ h}^{-1}$ , la Figure 4.13 montre que la désactivation a un moins d'impact sur les performances de l'unité. La conversion globale des espèces n'est impactée que lorsque l'activité du catalyseur passe au-dessous de 30 %.

Dans le cadre du développement d'un procédé de synthèse de méthanol fonctionnant en régime transitoire, la durée de vie du catalyseur risque d'être un facteur limitant pour le procédé dans la mesure où, dans de telles conditions de fonctionnement, le catalyseur subit également des variations thermiques qui conduisent à l'accélération de sa désactivation par le processus de frittage de la phase active.



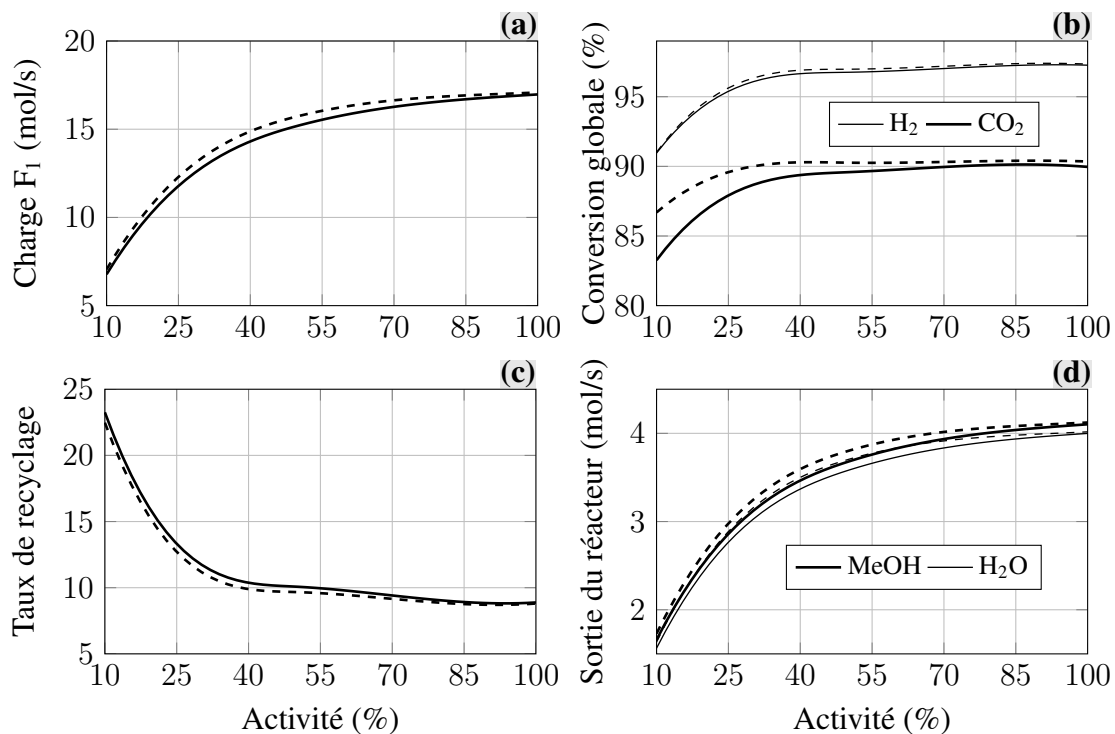
**Figure 4.12** – Impact de la désactivation du catalyseur sur la boucle de méthanol. (—) Modèle 1D, (---) Modèle hétérogène,  $d_p = 5 \text{ mm}$ ,  $L_t = 7 \text{ m}$ ,  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$ . (a) Charge molaire totale traitée, (b) Conversions globales, (c) Taux de recyclage molaire, (d) Débits molaires.

Il faut donc tenir compte de telles contraintes lors du développement du procédé et de l'établissement de stratégies opératoires. À l'heure actuelle, nous n'avons pas de connaissance suffisante de l'impact des changements de régime des réacteurs sur la désactivation du catalyseur, mais on pourrait développer des designs de réacteurs et de procédés qui permettent de minimiser le nombre des transitions que subit l'unité tout au long de la durée de vie du catalyseur, cette problématique sera abordée dans le chapitre 5.

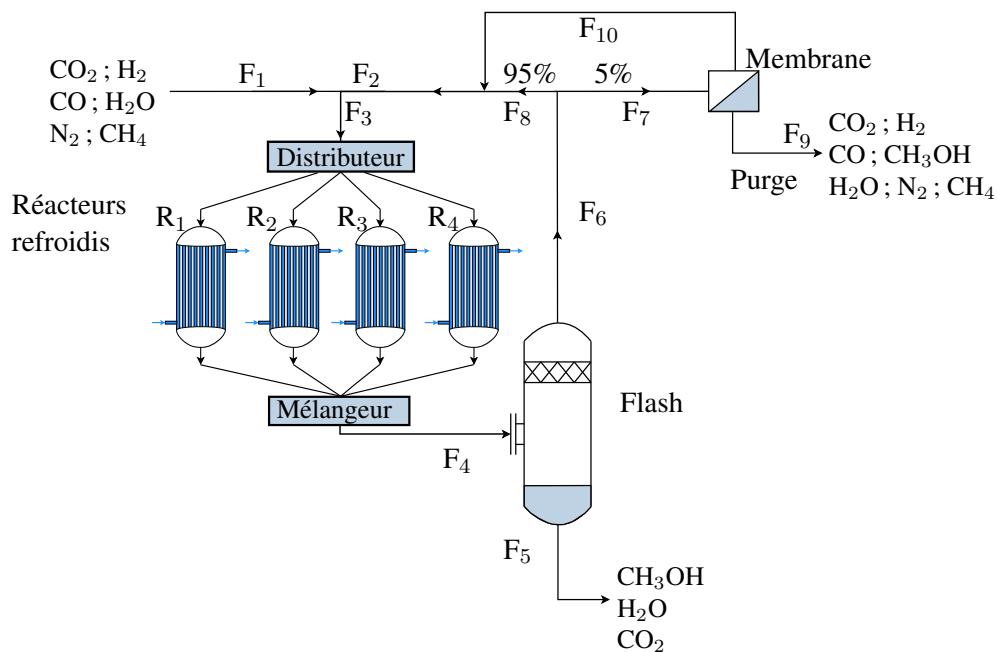
## 4.8 Modularisation du réacteur

L'intermittence des sources d'électricité provoque des irrégularités dans la production d'hydrogène par électrolyse. Par conséquent, l'unité de production de méthanol doit suivre la disponibilité de l'hydrogène et s'adapter à une alimentation dont le débit et la composition sont variables. L'installation d'un tampon d'hydrogène avant l'unité de méthanol permettra de réduire la variation sur la disponibilité d'hydrogène à laquelle l'unité sera soumise. En outre, la capacité de stockage d'hydrogène n'est pas suffisante pour alimenter l'unité pendant de longues périodes et il faut donc intégrer cette possibilité dans la conception de l'unité. La modularisation du réacteur peut être une alternative intéressante pour pallier les problèmes que soulève l'intermittence de l'alimentation. Dans cette perspective, la modularisation du réacteur est abordée en vue d'évaluer ses avantages et ses inconvénients. Deux schémas de procédés sont comparés : le premier correspond à celui décrit sur la Figure 4.1 page 76 et le second est représenté sur la Figure 4.14.

Le deuxième schéma de boucle comporte quatre réacteurs multitubulaires refroidis à lit de



**Figure 4.13** – Impact de la désactivation du catalyseur sur la boucle de méthanol. (—) Modèle 1D, (---) Modèle hétérogène,  $d_p = 5$  mm,  $L_t = 7$  m,  $GHSV = 10000$  h<sup>-1</sup>. (a) Charge molaire totale traitée, (b) Conversions globales, (c) Taux de recyclage molaire, (d) Débits molaires des produits.



**Figure 4.14** – Schéma de la boucle de recyclage avec quatre réacteurs contenant chacun 250 kg de catalyseur.

particules, un distributeur qui permet de répartir la charge sur les quatre réacteurs pour fonctionner dans des conditions optimales, un flash et un séparateur membranaire. La quantité de catalyseur pour l'ensemble des petits réacteurs est égale à celle du réacteur du premier schéma et des tubes identiques sont considérés pour les deux schémas.

À l'entrée du procédé, le débit molaire et la composition sont fixés. Dans le cas du schéma modulaire, la distribution de la charge est faite de manière à maintenir un nombre maximum de réacteurs en fonctionnement à un régime nominal et le reste de la charge est envoyé dans un des réacteurs qui ne sont pas en régime nominal. À titre d'exemple, pour une charge de 65 % du maximum que l'unité peut traiter, deux réacteurs seront maintenus à un régime nominal pour traiter 50 % de la charge (2x25 %), les 15 % restant de la charge seront envoyés vers un troisième réacteur qui fonctionnera à un régime intermédiaire. Le quatrième réacteur, dans ce cas, sera mis en veille et maintenu à une température proche de celle du fluide caloporteur ( $T_{\text{paroi}}$ ).

### 4.8.1 Comparaison des deux schémas de boucle

En vue d'évaluer l'impact et l'intérêt potentiel de la modularisation du réacteur sur les performances globales de la boucle en régime permanent, les deux schémas sont comparés selon plusieurs critères tels que la dissipation d'énergie par frottement, les pertes thermiques vers le milieu externe et la production globale de méthanol. En l'occurrence, cette comparaison permet également de mesurer l'apport de la modularisation par rapport au procédé et aux stratégies d'opération de l'unité suite à des baisses de charge de 100 à 75, 50 et 25 %.

### 4.8.2 Conditions de simulation

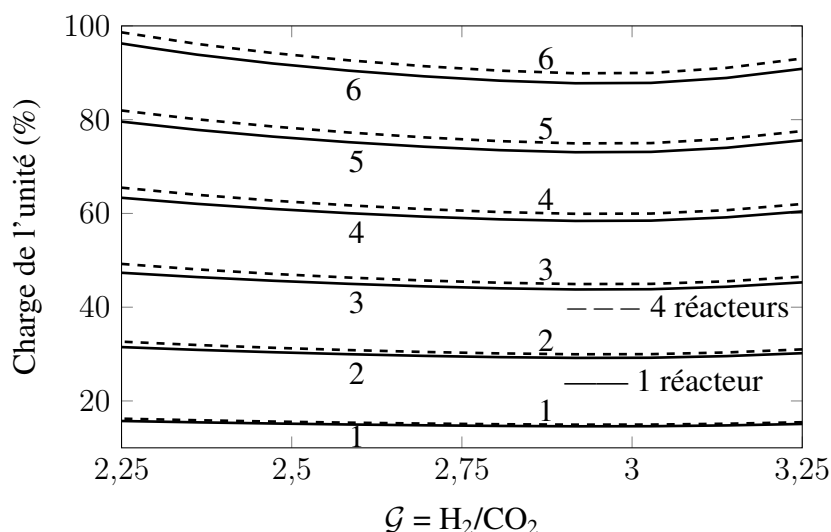
Pour les deux schémas considérés, le débit molaire total de l'alimentation change entre 10 et 100 % de la charge nominale de l'unité afin d'évaluer les performances pour divers points de fonctionnement. De plus, différents rapports molaires  $\mathcal{G}$  de l'alimentation sont considérés dans le but de tenir compte d'une éventuelle variation de composition au niveau de l'alimentation.

Sur le plan de la résolution numérique, la boucle de recyclage est résolue de manière séquentielle en partant du réacteur vers le flash, puis le séparateur membranaire. À ce stade, les nouvelles valeurs du courant de recyclage  $F_2$  sont prises en compte pour passer à l'itération suivante au niveau du réacteur. Comme l'alimentation de la boucle est fixée, le GHSV dans les réacteurs varie à chaque itération. À part le GHSV qui est variable, les conditions de simulation des deux schémas sont identiques à celles décrites dans le Tableau 4.1 et le modèle de réacteur pseudo homogène 1D est utilisé pour représenter le réacteur à lit de particules dans la boucle.

### 4.8.3 Production de méthanol

Dans cette section, on compare les productions de méthanol par les deux schémas dans les mêmes conditions opératoires. À cet effet, les calculs sont réalisés en considérant la variation de la charge de l'unité ainsi que le ratio molaire  $\mathcal{G}$  qui caractérise la composition de l'alimentation. La Figure 4.15 présente la production de méthanol par les deux schémas en fonction de la composition de l'alimentation et la charge de l'unité.

La production de méthanol augmente linéairement avec la charge de l'unité et elle est quasi indépendante de la composition d'entrée pour les deux schémas de procédé étudiés.



**Figure 4.15** – Production de méthanol (en mol/s) dans les schémas de procédés considérés en fonction de la charge de l'unité et du rapport  $G$ .

Les courbes isovaleurs de production de méthanol montrent que les écarts de production de méthanol par les deux schémas deviennent d'autant plus importants que la charge de l'unité augmente et la différence maximale de productivité liée à la perte de charge est inférieure à 5 %. En d'autres termes, la modularisation du réacteur affecte faiblement la productivité globale et les conversions d'hydrogène et de dioxyde de carbone sont similaires. Néanmoins, d'autres critères supplémentaires doivent être analysés pour juger de l'intérêt de la modularisation.

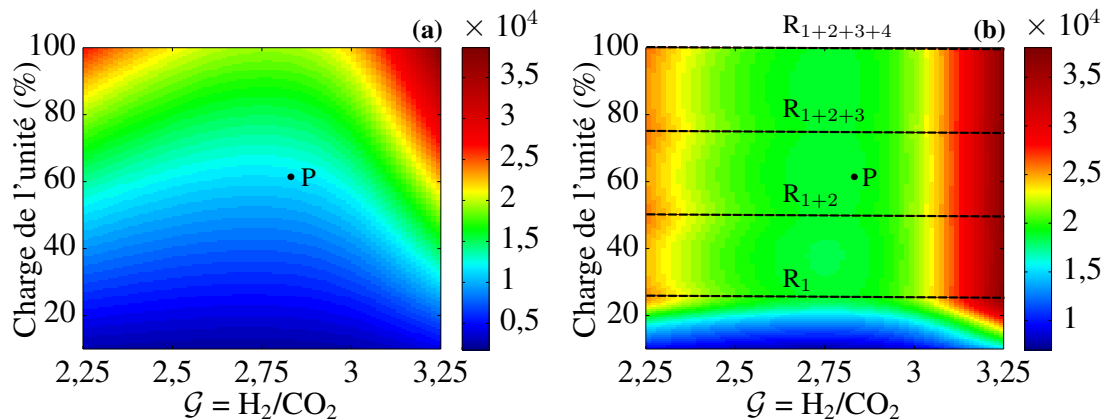
#### 4.8.4 Évolution du GHSV

Le GHSV est le seul degré de liberté des systèmes de boucles considérés et son évolution en fonction de la charge de l'unité ainsi que de sa composition est abordée dans la présente partie.

Au niveau du distributeur, la répartition du courant  $F_3$  dépend directement de la charge de l'unité. Par exemple, pour une charge égale à 65 % de la charge nominale, deux petits réacteurs reçoivent chacun une fraction égale à 25/65 du courant  $F_3$ , un troisième reçoit une fraction égale à 15/65 du courant  $F_3$  et le quatrième est mis en veille. En l'occurrence, les réacteurs les plus sollicités sont ceux qui reçoivent une fraction égale à 25/65 du courant  $F_3$ . Une telle stratégie de distribution permet à un nombre maximum de réacteurs de fonctionner à un régime très proche de celui qu'ils auraient eu pour une charge de l'unité égale à 100 %.

La Figure 4.16 regroupe les résultats de simulation obtenus pour les deux schémas étudiés. Si nous considérons le point P qui correspond à un ratio  $G$  de 2,8 et une charge de 62 %, le GHSV dans le réacteur unique est autour de 11000 h<sup>-1</sup>. Dans le schéma modulaire et pour ce même point P, deux petits réacteurs fonctionnent à plein régime avec un GHSV de 20000 h<sup>-1</sup> tandis que le troisième réacteur  $R_3$  fonctionne à 12000 h<sup>-1</sup>. Le quatrième réacteur est mis en veille dans ce cas-là. Sur la Figure 4.16.a, le GHSV du réacteur unique augmente avec la charge de l'unité et pour une charge fixée, un minimum de GHSV apparaît pour un ratio  $G$  proche de 2,75. Aux bornes de l'intervalle sur lequel varie  $G$ , les valeurs de GHSV sont maximales et atteignent 38000 h<sup>-1</sup>.

Il est nécessaire de préciser que, dans le cas du schéma modulaire, la Figure 4.16.b représente le GHSV du réacteur qui est le plus sollicité, c'est-à-dire, le réacteur qui fonctionne le plus quelle



**Figure 4.16** – Évolution du GHSV en fonction de la charge de l'unité et du ratio  $\mathcal{G}$ .  
(a) Réacteur unique, (b) Réacteurs en parallèle.

que soit la charge de l'unité. Les lignes en pointillés sur la Figure 4.16.b indiquent les niveaux de charge de l'unité à partir desquels un certain nombre de petits réacteurs fonctionnent en régime nominal. Par exemple, la ligne horizontale  $R_{1+2+3}$  délimite la charge de l'unité à partir de laquelle les trois petits réacteurs  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  fonctionnent en régime nominal. En dessous de 25 % de la charge nominale de l'unité, un seul petit réacteur est opéré pendant que les trois autres sont mis en veille. Au-delà de 25 % de charge, le réacteur le plus sollicité opère à son régime nominal (conditions équivalentes à une charge de 100 % dans le procédé complet). Pour un petit réacteur fonctionnant à un régime intermédiaire, il suffit de lire sur la Figure 4.16.b pour des charges de procédé inférieures à 25 % afin de situer son régime de fonctionnement. À titre d'exemple, quand la charge de l'unité est égale à 40 %, seulement deux réacteurs sont mis en route. Le premier petit réacteur fonctionne à son régime nominal et son GHSV se lit à 25 % de la charge de l'unité tandis que le second fonctionne à un régime intermédiaire et son GHSV se lit à une charge de l'unité égale à 40 % - 25 % = 15 %. En d'autres termes, le GHSV du second réacteur est autour de 13000 h<sup>-1</sup> en lisant sur la Figure 4.16.b pour une charge de l'unité égale à 15 %.

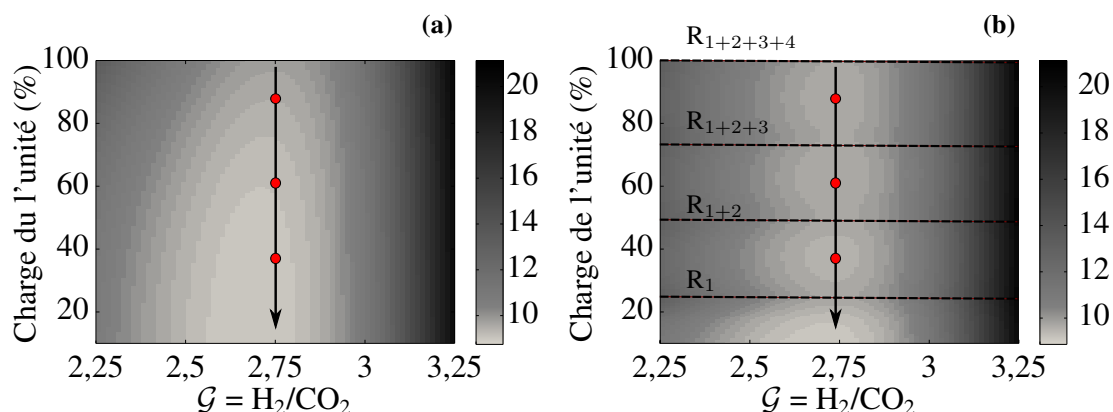
Pour le réacteur unique, le GHSV reste en dessous de 25000 h<sup>-1</sup> pour la majorité des cas considérés et des valeurs de GHSV très élevées sont observées pour des compositions d'entrée riches en CO<sub>2</sub> et des charges maximales de fonctionnement. Dans ces cas, le réacteur fonctionne en défaut stœchiométrique d'hydrogène ce qui conduit à une faible conversion de CO<sub>2</sub> et une recirculation de matière plus importante qui engendre à son tour une augmentation considérable du GHSV. Dans le cas du schéma modulaire, le comportement diffère de celui du réacteur unique : les réacteurs fonctionnent à charge maximale et les GHSV sont très élevés pour des ratios  $\mathcal{G}$  proches des extrémités du domaine de sa variation.

Si on analyse de plus près la Figure 4.16.b, on constate qu'il existe un ratio  $\mathcal{G}$  autour de 2,75 qui permet de minimiser le GHSV dans les réacteurs des schémas considérés et de diminuer ainsi le taux de recyclage et de réduire, par conséquent, la consommation d'énergie dans la boucle due à l'accumulation comme il sera détaillé dans les prochains paragraphes.

#### 4.8.5 Taux de recyclage

Une augmentation du taux de recyclage  $\tau_R$  se traduit par l'augmentation de la taille du compresseur et des séparateurs et affecte, par conséquent, le coût d'investissement et d'opération de

l'unité entière. Il est donc important de garder un taux de recyclage minimum tout en essayant de maximiser la production de méthanol. L'évolution du taux de recyclage avec la composition d'entrée et la charge de l'unité sont évaluées pour les deux schémas considérés et les résultats sont reportés sur la Figure 4.17.



**Figure 4.17** – Évolution du taux de recyclage en fonction de  $G$  et de la charge de l'unité. (a) Réacteur unique, (b) Réacteurs en parallèle.

Dans le réacteur unique, le taux de recyclage n'excède pas 15 pour des ratios  $G$  entre 2,25 et 3. Quelle que soit la charge du réacteur, le taux de recyclage dans le schéma modulaire reste maximal pour des ratios  $G$  extrêmes (2,25 ou 3,25). En revanche, dans les deux schémas, les taux de recyclage ont des valeurs minimales autour de  $G$  égal à 2,75. De tels résultats montrent bien le lien entre l'évolution du recyclage et du GHSV dans les cas où le réacteur fonctionne en défaut d'hydrogène ou de dioxyde de carbone.

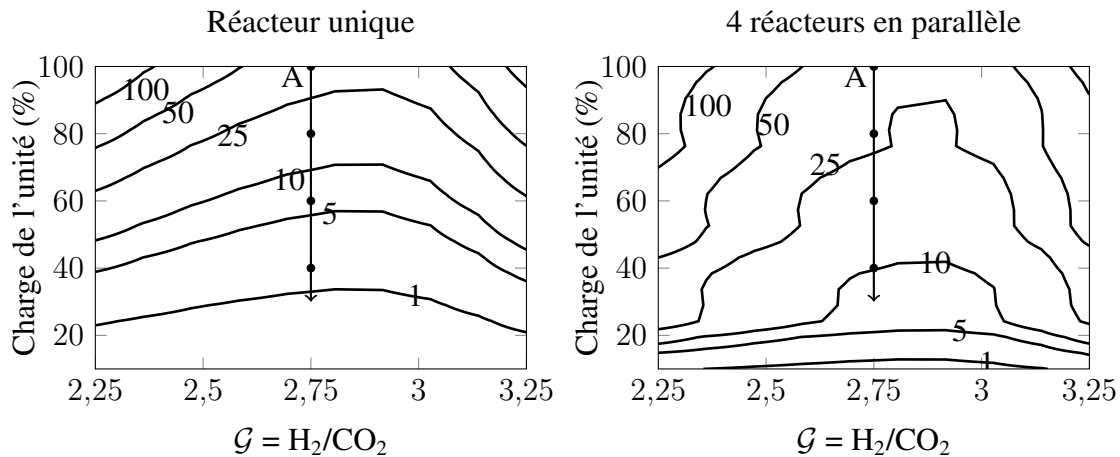
Le réacteur unique offre une plus grande gamme de fonctionnement sur la composition d'entrée du procédé. Il peut opérer à des ratios  $G$  proches de l'optimum sans pour autant augmenter le GHSV ou le taux de recyclage. Si l'on compare le taux de recyclage des deux schémas autour de  $G$  proche de 2,75, on constate que les valeurs obtenues sont très proches et il faut donc opérer l'unité autour de cet optimum.

#### 4.8.6 Dissipation d'énergie due à la perte de charge

Un point critique de l'usage des réacteurs à lit de particules est la perte de charge qu'ils engendrent et qui impacte directement les coûts d'investissement et de fonctionnement des compresseurs. La puissance dissipée par frottement dans le lit de particules est définie comme le produit du débit volumique moyen et de la perte de charge dans chaque réacteur. Dans le cas du schéma modulaire, c'est la somme de toutes les dissipations dans les petits réacteurs qui est considérée. La Figure 4.18 représente la carte de dissipation d'énergie dans les réacteurs par frottement en fonction de  $G$  et de la charge à l'entrée du procédé.

La perte d'énergie par frottement suit l'évolution du GHSV reportée sur la Figure 4.16 et la perte de charge est d'environ 1 bar pour une dissipation de 1 kW alors qu'elle est autour de 7 bar pour une dissipation de 100 kW. Des rapports  $G$  inférieurs à 2,25 ne sont pas envisageables pour les deux schémas dans la mesure où la dissipation d'énergie reste très importante quand le procédé fonctionne en régime nominal. Afin de pallier ce problème, il faudrait travailler à des ratios  $G$  supérieurs à 2,5 à l'entrée du procédé.





**Figure 4.18** – Puissance dissipée par perte de charge (kW), en fonction de la charge de l'unité et de la composition de l'alimentation.

Pour un fonctionnement nominal 100 % (point A), quand la charge totale à l'entrée du procédé baisse, la puissance dissipée reste toujours plus élevée dans le réacteur modulaire et, de ce point de vue, le réacteur unique est le mieux adapté. Ce comportement s'explique par la relation non linéaire qui existe, dans ces réacteurs à lits fixes, entre la perte de charge et le débit volumique : en effet, dans les conditions de fonctionnement de l'étude, la loi d'Ergun indique que la perte de charge varie comme le carré du débit volumique en régime turbulent. Dans ce cas, la modularisation induit toujours une augmentation de la puissance mécanique dissipée par rapport au réacteur unique.

#### 4.8.7 Pertes thermiques et mise en veille des réacteurs

Dans le but de minimiser les variations thermiques qui accélèrent la désactivation du catalyseur, les réacteurs mis en veille sont maintenus à la température du fluide caloporteur. Une estimation du flux de chaleur perdu par convection vers le milieu extérieur nous donne accès à l'ordre de grandeur de la quantité de chaleur qu'il faut apporter aux réacteurs pour les garder en veille à haute température. Le refroidissement des réacteurs en conditions normales de fonctionnement se fait par évaporation d'eau sous pression à 260 °C ; cette eau peut également être utilisée pour maintenir la température des réacteurs et faciliter ainsi leur démarrage en cas de besoin sans pour autant impacter la durée de vie du catalyseur.

Le réacteur unique n'a pas besoin d'être maintenu en veille dans la mesure où il fonctionne à un régime qui permet de générer suffisamment de chaleur pour le maintenir en température, il suffit d'adapter le débit du fluide caloporteur à la génération de chaleur qui est directement liée à son alimentation.

Pour un arrangement triangulaire des tubes orientés à 30 ° dans une calandre à simple passe, le diamètre de la calandre  $D_c$  est donné par l'équation 4.5.

$$D_c = 0,616 \sqrt{\pi N_t P_t} \quad (4.5)$$

avec  $P_t$  le pitch des tubes (distance minimale entre les centres de deux tubes voisins) et  $N_t$  leur nombre.

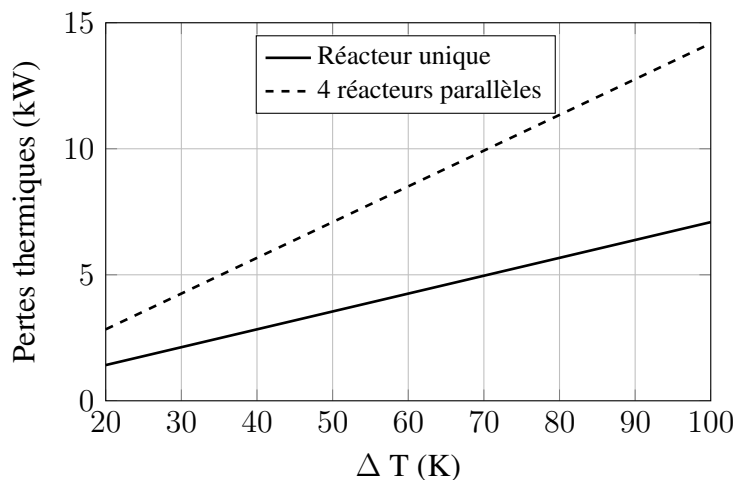
Les pertes thermiques sont proportionnelles à la surface externe de la calandre, cette dernière est calculée par l'équation (4.6).

$$S_{ext} = \pi D_c L_t = 0,616\pi L_t \sqrt{\pi N_t P_t} \quad (4.6)$$

Le flux  $\Phi$  émis vers le milieu ambiant est donné en fonction du coefficient de convection  $h$  entre l'air et l'acier et de la différence de température  $\Delta T$  par l'équation (4.7).

$$\Phi = h S_{ext} \Delta T \quad (4.7)$$

Pour avoir un ordre de grandeur des déperditions thermiques par convection, des estimations sont réalisées avec les données du Tableau 4.1. Les résultats des calculs sont reportés sur la Figure 4.19, qui représente l'évolution des pertes thermiques par convection en fonction de la différence de température entre la surface externe de la calandre et le milieu externe.



**Figure : 4.19** – Pertes thermiques vers l'extérieur en fonction de la différence de température entre la surface externe de la calandre et le milieu ambiant.  $h = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .  $M_{cata} = 1000 \text{ kg}$ .

Le rapport des pertes thermiques dans l'ensemble des petits réacteurs à celles dans le réacteur unique est égal à la racine carrée du nombre des réacteurs. Dans notre cas, elles sont deux fois plus importantes dans le schéma modulaire par rapport au schéma avec un réacteur unique. Ceci entraîne des coûts opératoires supplémentaires pour garder les réacteurs à une température élevée lors de leur mise en veille. Les réacteurs doivent être thermiquement isolés pour minimiser les pertes de chaleur vers le milieu extérieur et valoriser au maximum la chaleur produite sous forme de vapeur à haute pression.

#### 4.8.8 Conclusions sur la modularisation

En résumé, les résultats représentés sur les Figures 4.16, 4.17 et 4.18 montrent d'une part que le taux de recyclage, le GHSV et la puissance dissipée sont intrinsèquement liés, et l'accroissement de la charge de l'unité jusqu'au débit nominal conduit inéluctablement à l'augmentation de toutes les grandeurs précitées. D'autre part, un ratio  $\mathcal{G}$  optimal à l'entrée du procédé existe autour de 2,75 et permet de minimiser le taux de recyclage et la dissipation d'énergie par frottement

dans le lit de particules. En outre, les deux schémas présentent des augmentations de température similaires et la température maximale estimée pour tous les cas de figure ne dépasse pas 270 °C dans le réacteur unique et 268 °C dans les petits réacteurs.

## 4.9 Capacité des unités

Avant d'aborder des points concernant l'opération de l'unité de synthèse de méthanol, il est nécessaire de rappeler que la taille de l'unité de production d'hydrogène impacte le design des réacteurs. Le parc d'électrolyseurs est modulaire et il est possible de l'étendre à des capacités très importantes, mais il ne faut pas perdre de vue le coût d'investissement que cela exige. Mansilla *et al.* (2012) estiment l'investissement dans les électrolyseurs à 1,2 million d'euros par mégawatt électrique installé et les électrolyseurs sont la partie qui demande le plus d'investissements dans le procédé global. En termes de production d'hydrogène, les électrolyseurs alcalins produisent en moyenne 182,9 tonnes d'hydrogène par MW électrique installé et par an. Kauw *et al.* (2012) ont comparé une quarantaine d'électrolyseurs commerciaux et ont trouvé que la production d'un kilogramme d'hydrogène nécessite entre 53 et 70 kWh. En supposant une conversion totale de l'hydrogène en méthanol, la production annuelle par MW électrique installé est de 973,9 tonnes de méthanol.

Dans le cas d'un catalyseur industriel, Dybkjær (1981) estime une production de méthanol autour de 1,03 kg de méthanol par litre de catalyseur et par heure. Si on considère une masse volumique du lit de 1200 kg.m<sup>-3</sup>, le rendement en méthanol sera de 0,858 kg de méthanol par kg de catalyseur et par heure. Par conséquent, on aura besoin d'environ 130 kg de catalyseur par MW électrique d'électrolyseurs installé.

De telles estimations sont valables pour une production de méthanol à partir de gaz de synthèse riche en CO. Pontzen *et al.* (2011) rapportent que le rendement de la synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> varie entre 0,3 et 0,8 kg de méthanol par litre de catalyseur et par heure. Si on considère un rendement de 0,7 kg<sub>MeOH</sub>.L<sub>cata</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, il faut 160 kg de catalyseur par MW électrique d'électrolyseurs.

Un parc d'électrolyseurs d'une capacité de 125 MW conduit à un réacteur refroidi qui contient 20 tonnes de catalyseur. Cette configuration sera donc considérée comme une référence pour pouvoir mener l'étude sur le procédé dans les chapitres qui suivront.

## 4.10 Conclusions

Ce chapitre a permis de montrer que le comportement du réacteur diffère selon qu'il est considéré seul ou dans la boucle de méthanol. Les profils de température et de débits molaires dans le réacteur obtenus par les modèles 1D et hétérogène sont très proches et un modèle pseudo-homogène suffit à prédire avec une faible erreur le comportement du réacteur dans la boucle de méthanol.

En outre, les profils sont impactés par la présence de CO et d'inertes tels que l'azote et le méthane et l'accumulation de ces deux derniers conduit à la réduction de la température de fonctionnement du réacteur. La présence d'une quantité de CO dans l'alimentation du procédé réduit la conversion globale du CO<sub>2</sub> et diminue la charge totale traitée à un GHSV fixe à cause de son accumulation et du déplacement de l'équilibre de la réaction (B) vers la formation de CO<sub>2</sub>.

Le rapport  $H_2/CO_2$  dans l'alimentation du procédé a un rôle déterminant sur les performances finales de la boucle et un optimum a été observé autour de 2,75. De part et d'autre de cet optimum, les performances de la boucle chutent à cause de l'accumulation d'un des réactifs en excès.

Quand le catalyseur perd plus de 50 % de son activité initiale, des problèmes liés à l'accumulation des espèces dans la boucle apparaissent et conduisent à des pertes de performances globales significatives.

La modularisation du réacteur refroidi pour la production de méthanol est abordée sous différents aspects en régime permanent. Une fois de plus, les résultats des simulations montrent qu'il existe un ratio molaire  $\mathcal{G}$  optimal à l'entrée du procédé pour lequel la dissipation d'énergie par frottement dans les réacteurs et le taux de recyclage ont des valeurs minimales. En revanche, l'usage d'un réacteur modulaire soulève des difficultés supplémentaires pour le maintien en veille des réacteurs à haute température tout en minimisant les pertes de chaleur qui deviennent d'autant plus importantes que le nombre des réacteurs augmente.

Par ailleurs, la modularisation du réacteur affecte peu la production de méthanol et les petites différences de production observées entre les deux schémas sont dues au déplacement des équilibres thermodynamiques par les pertes de charge élevées dans les réacteurs en parallèle. Il est possible de modulariser le réacteur sans altérer sa productivité, mais il ne faut pas perdre de vue que cette modularisation conduit d'une part à des coûts d'investissement plus élevés à cause d'un plus grand nombre de réacteurs à fabriquer et des coûts d'opération plus importants d'autre part en raison de la dissipation d'énergie à travers la perte de charge. Pour les aspects de modularisation en régime stationnaire abordés dans ce chapitre, le fonctionnement du procédé avec plusieurs petits réacteurs ne présente pas d'intérêt particulier par rapport à l'usage d'un réacteur unique. À ce stade, une éventuelle modularisation ne peut être définitivement exclue tant que son impact sur la flexibilité du procédé et l'activité du catalyseur en régime transitoire n'est pas évalué.

Finalement, la Figure 4.20 synthétise les différents points abordés à travers les sections du présent chapitre.

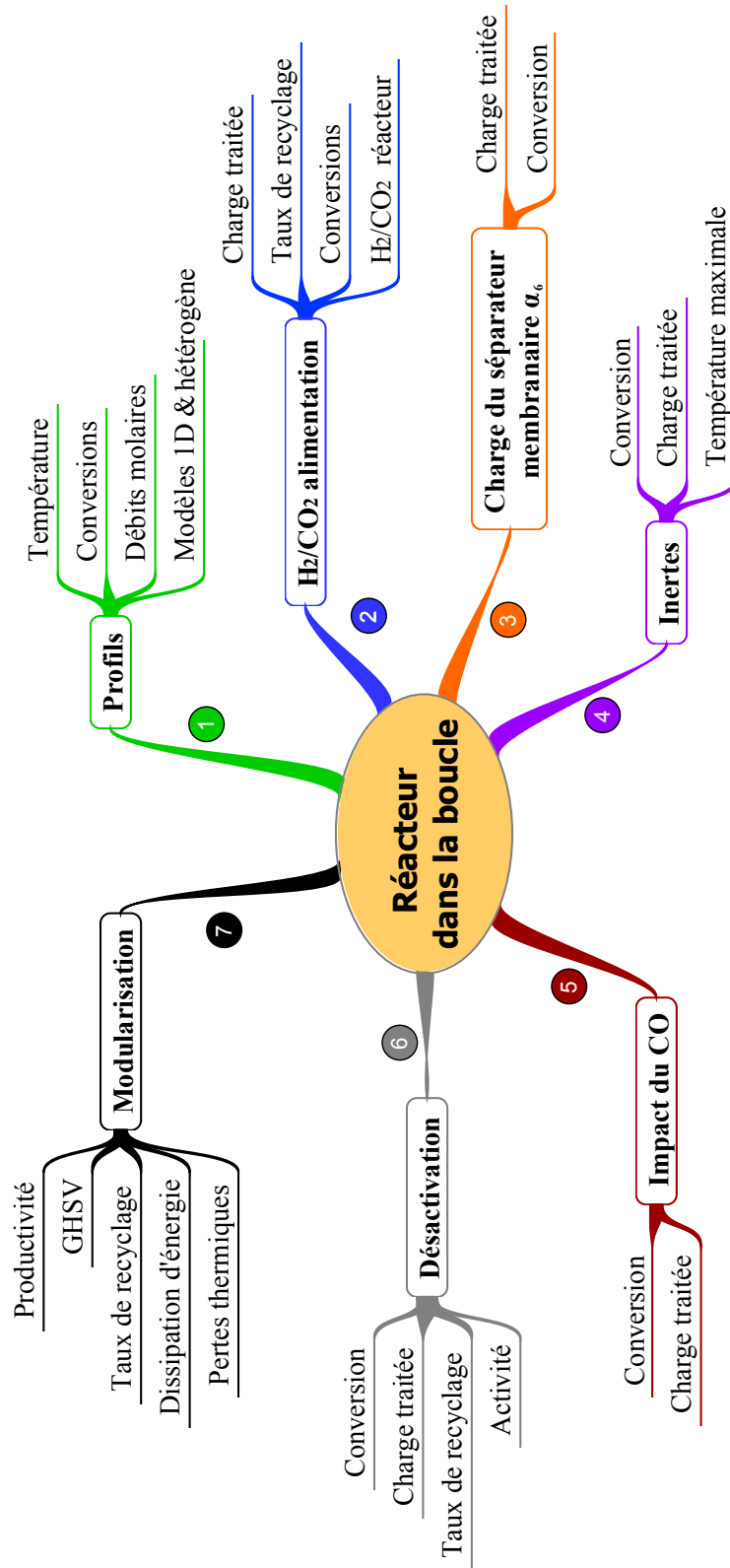


Figure 4.20 – Carte heuristique du chapitre 4.



## Procédé avec recyclage en régime transitoire

À travers les chapitres précédents, nous avons étudié les aspects fondamentaux de la boucle de recyclage en régime permanent. Il faut à présent intégrer les résultats obtenus dans les chapitres précédents pour simuler l'unité de méthanol en régime transitoire. En vue de répondre à certaines questions que soulève le fonctionnement de l'unité en régime transitoire, nous évaluerons dans le présent chapitre le fonctionnement du réacteur dans le procédé sous différents aspects. Dans un premier temps, les différents équipements considérés dans la boucle de recyclage seront présentés et modélisés sous Simulink<sup>®</sup>. Par la suite, des simulations de base seront réalisées dans le but d'estimer les temps de réponse de l'unité ainsi que l'évolution des profils dans les réacteurs lors du démarrage, lors d'un changement de charge et suite à une perturbation sur la composition de l'alimentation. Les réacteurs multitubulaires à lit de particules et ceux à monolithes seront comparés tout au long des sections du présent chapitre pour deux vitesses volumiques horaires de 10000 et 20000 h<sup>-1</sup>.

Dans un second temps, nous nous pencherons sur la question des transitions auxquelles l'unité de méthanol sera soumise sur de longues durées de fonctionnement. Pour ce faire, différents scénarios de production d'hydrogène seront analysés afin d'extraire des informations qui permettront d'évaluer au mieux la répartition temporelle, la fréquence et l'ampleur des transitions que subit l'unité de méthanol et d'orienter ainsi le choix de design vers le procédé le mieux adapté. En vue de protéger le catalyseur des variations auxquelles l'unité de méthanol sera sujette, diverses configurations de réacteurs seront évaluées sur la base de minimisation des variations que subit le catalyseur lors des transitions.

Finalement, l'intégration d'un tampon de stockage d'hydrogène en amont de l'unité sera étudiée afin de savoir à quel point elle impacte le nombre et la durée des transitions que subira l'unité de méthanol suivant deux scénarios : le premier sera basé sur le marché d'électricité actuel et le second sera basé sur des prévisions du marché d'électricité à moyen terme.

### 5.1 Modélisation de la boucle en régime transitoire

Dans le chapitre précédent, la simulation de la boucle de méthanol par les modèles de réacteurs 1D et hétérogène a conduit à des résultats très proches indiquant notamment que l'impact des limitations par le transfert de matière sur la productivité finale est tamponné par le recyclage lors de l'introduction du réacteur dans la boucle. Par conséquent, l'usage d'un modèle 1D suf-

fit à représenter correctement le comportement du réacteur intégré dans l'unité de synthèse de méthanol.

### 5.1.1 Description de la boucle

Un modèle transitoire 1D de la boucle de recyclage est développé sous Simulink<sup>®</sup>, un outil de simulation multi domaine et de modélisation de systèmes dynamiques. Le réacteur multitubulaire refroidi est représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités ; cette cascade permet de représenter l'évolution des profils tout au long du réacteur et en fonction du temps. La validation de ce modèle de réacteur est présentée en annexe (A.6) . La Figure 5.1 montre le schéma de la boucle adopté pour réaliser des simulations en régime transitoire.

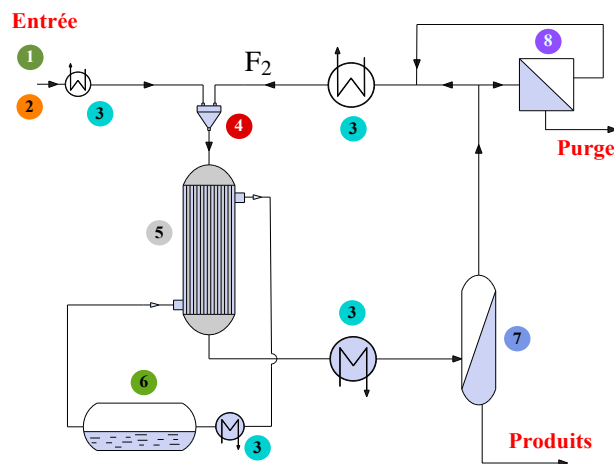


Figure 5.1 – Schéma de la boucle considérée en régime transitoire.

De manière générale, le schéma considère un réacteur connecté à un tambour à vapeur, un séparateur flash, un séparateur membranaire et des échangeurs de chaleur. Une fois le schéma de procédé défini, son implémentation dans l'environnement Simulink<sup>®</sup> a été réalisée en considérant les dynamiques des différents équipements et la correspondance entre le schéma du procédé de la Figure 5.1 et celui développé sous Simulink, reporté sur la Figure 5.2.

Une description détaillée des différentes parties notées de ① à ⑧ est donnée dans les paragraphes qui suivent :

① : Flux molaires des espèces et conditions opératoires ( $T_0$  et  $P_0$ ) à l'entrée de la boucle de recyclage.

② : Perturbations appliquées sur les débits molaires d'entrée dans la boucle et le débit du fluide caloporteur (eau) dans la calandre. Il est possible à ce niveau d'imposer différents signaux tels que des rampes, des échelons ou des signaux plus complexes. De plus, il est possible d'introduire de telles perturbations à tous les niveaux du procédé.

③ : Échangeurs de chaleur dans le procédé qui sont utilisés pour refroidir, chauffer et récupérer de la chaleur à un point pour la réutiliser à un autre point. Le chauffage du fluide d'entrée dans le procédé est effectué par une quantité de chaleur récupérée lors du refroidissement de la sortie du réacteur. Le refroidisseur placé à la sortie du réacteur condense la quasi-totalité de l'eau et du méthanol produits dans le réacteur.



## 5.1. Modélisation de la boucle en régime transitoire

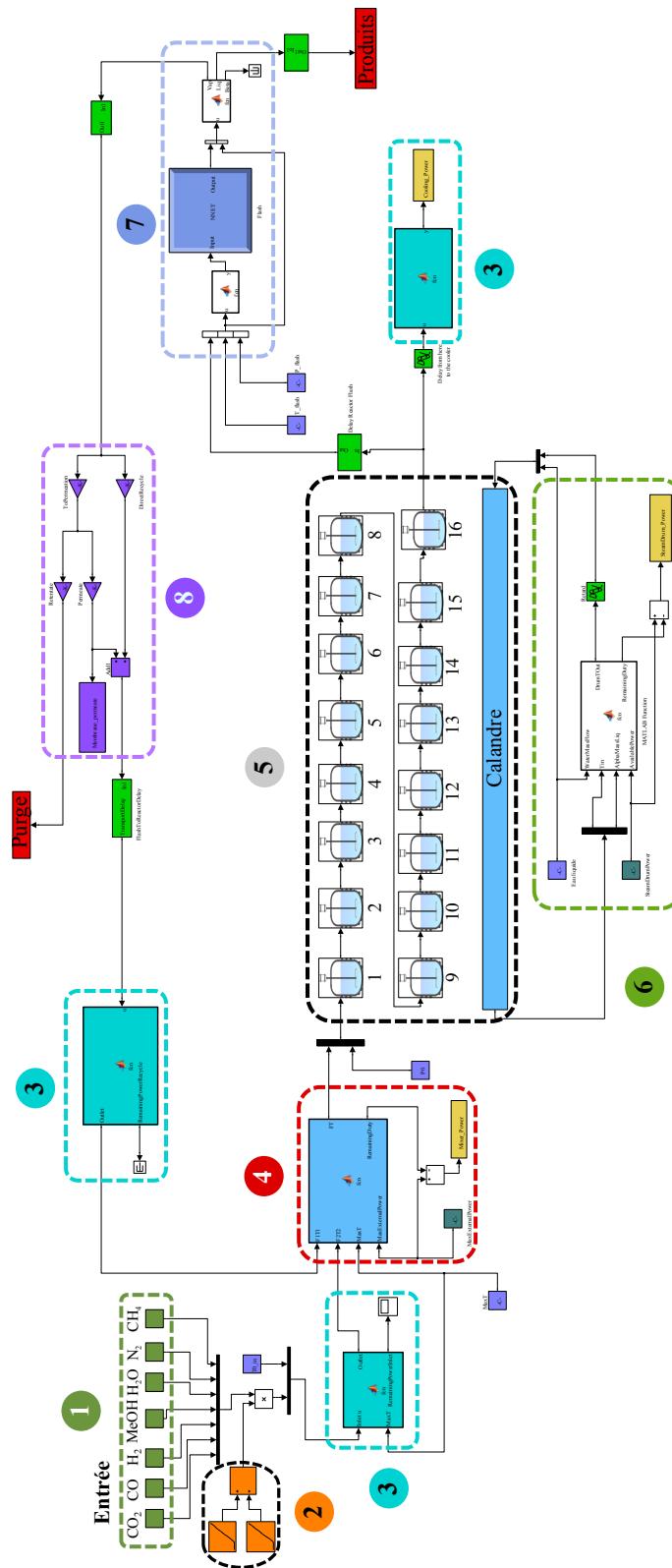


Figure 5.2 – Schéma de la boucle de recyclage dans l'environnement Simulink®.

- ④ : Mélangeur de fluides avant l'entrée dans le réacteur, il permet de calculer le flux molaire et la température à l'entrée du réacteur. Ce mélangeur intègre aussi un chauffage permettant d'apporter au fluide une quantité extérieure de chaleur lors du démarrage du procédé par exemple. Le mélangeur apporte une quantité de chaleur maximale au flux d'entrée dans le réacteur tant que la température des gaz n'a pas dépassé la température d'entrée souhaitée. L'apport extérieur de chaleur à ce niveau est interrompu une fois cette température atteinte (voir la section 5.2.1).
- ⑤ : Cascade de réacteurs parfaitement agités en régime transitoire. Le nombre de réacteurs est fixé suite à une comparaison des résultats obtenus en régime permanent avec un modèle de réacteur tubulaire. Au départ, 64 réacteurs parfaitement agités étaient utilisés pour représenter le réacteur tubulaire en dynamique. Finalement, le nombre de réacteurs a été réduit à 16 dans la mesure où cela permet d'avoir des écarts faibles et de gagner en temps de calcul. Le modèle Simulink inclut également la calandre du réacteur dans laquelle l'eau circule à contre-courant et se vaporise à température constante pour refroidir le réacteur.
- ⑥ : Tambour à vapeur qui sert à condenser le fluide qui quitte la calandre et récupérer de la chaleur. Pendant le démarrage du procédé, le réacteur est également chauffé par un apport de chaleur au niveau du tambour à vapeur. Le fonctionnement du tambour à vapeur est dynamique et évolue en fonction de la variation de régime de fonctionnement du réacteur.
- ⑦ : Séparateur flash basé sur l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong pour l'estimation des équilibres liquide-vapeur. Le flash est représenté par deux volumes parfaitement agités dont les fonctions de transfert correspondent à un système de premier ordre afin de tenir compte du temps de passage des fluides. Les constantes de temps des volumes gaz  $\tau_{\text{gaz}}$  et liquide  $\tau_{\text{liquide}}$  sont estimées par un dimensionnement du flash dans le cas de la charge nominale. Le flash est dimensionné pour le débit maximal que l'unité peut traiter en se basant sur la méthode proposée par Watkins (1967). Plus de détails sur cette méthode sont donnés en annexe (C).
- ⑧ : Séparateur membranaire qui permet de récupérer les réactifs avant la purge. Il est juste constitué par une combinaison de gains qui permettent de représenter la séparation des flux avec les taux d'un séparateur réel. Les inerties thermique et massique du séparateur membranaire ne sont pas prises en compte.

### Autres considérations

Les retards dus au transport des fluides dans les canalisations reliant les différentes parties de la boucle de recyclage sont considérés et estimés à chaque pas de temps afin qu'ils soient adaptés aux changements de débit à différents niveaux. Les canalisations sont dimensionnées selon la relation qui caractérise l'écoulement  $\rho^f u^2 < 1500 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$ .

Par ailleurs, la chaleur récupérée lors du refroidissement du courant qui quitte le réacteur est utilisée pour préchauffer le courant entrant dans le procédé ainsi que le courant recyclé dans le réacteur. Les étapes de compression ne sont pas intégrées dans les simulations et l'impact de la dynamique des compresseurs sur celle du procédé n'est pas pris en compte.

### 5.1.2 Modèle de réacteur agité

En vue de représenter le réacteur multitubulaire, une cascade de mélangeurs ouverts parfaitement agités est considérée. Chaque mélangeur est représenté par un ensemble d'équations

considérant le gaz et le catalyseur comme un milieu pseudo-homogène. En outre, les inerties thermiques des différentes parties sont prises en compte pour chaque phase du réacteur (catalyseur, acier, eau de refroidissement et gaz).

Sous l'hypothèse d'un débit volumique  $Q_v$  constant dans le réacteur, le bilan de matière dans chaque mélangeur s'écrit :

$$(C_i^{k-1} - C_i^k) \frac{Q_v^k}{V_g^k} + \sum_j \nu_{i,j} r_j = \frac{dC_i^k}{dt} \quad (5.1)$$

avec  $V_g^k$  le volume du gaz dans le réacteur,  $C_i^{k-1}$  et  $C_i^k$  les concentrations molaires de l'espèce  $i$  à l'entrée et à la sortie du mélangeur  $k$ , respectivement. De manière similaire, un bilan d'énergie dans les tubes et dans la calandre conduit aux équations (5.2), (5.3) et (5.4).

$$\frac{\sum_i Q_v^k C_i^{k-1} C_{p,g} [T^{k-1} - T^k] + \sum_j (-\Delta H_{r,j}) r_j V_g^k - A^k U^k [T^k - T_c^k]}{M_g^k C_{v,g} + M_{cata}^k C_{p,cata} + M_{réacteur}^k C_{p,réacteur}} = \frac{dT^k}{dt} \quad (5.2)$$

avec  $T^{k-1}$  et  $T^k$  les températures d'entrée et de sortie du gaz dans le mélangeur  $k$  et  $T_c^k$  la température côté calandre pour ce même mélangeur,  $A^k$  et  $U^k$  la surface et le coefficient global d'échange de chaleur entre les tubes et la calandre.

$$Q_{m,c} C_{pm,c} [T_c^{k+1} - T_c^k] + A^k U^k [T^k - T_c^k] = M_c^k C_{pm,c} \frac{dT_c^k}{dt} \quad (5.3)$$

avec  $Q_{m,c}$  et  $C_{pm,c}$  le débit massique du fluide caloporteur circulant à contre-courant et sa capacité calorifique massique, respectivement,  $M_c^k$  la masse du fluide caloporteur dans le mélangeur  $k$ . Lors de la résolution, l'équation (5.3) est utilisée pour représenter l'évolution de la température  $T_c^k$  du fluide caloporteur lors de son échauffement ou refroidissement sans changement de phase. Lorsque le fluide caloporteur atteint sa température d'évaporation  $T_c^{vap}$ , le bilan d'énergie du fluide caloporteur est représenté par l'équation (5.4) qui prend en compte le phénomène d'évaporation. La fraction massique vaporisée  $\alpha_{vap}$  est définie égale à la fraction massique du débit du fluide caloporteur à l'état vapeur  $Q_{m,c}^{vap,k}$  et la totalité du fluide caloporteur  $Q_{m,c}$  (gaz et liquide).

$$\alpha_{vap}^k = \alpha_{vap}^{k+1} - \frac{A^k U^k (T^k - T_c^{vap})}{Q_{m,c} \Delta H_{vap}^{caloporteur}} \quad (5.4)$$

avec  $\alpha_{vap}^k = \frac{Q_{m,c}^{vap,k}}{Q_{m,c}}$  et  $\Delta H_{vap}^{caloporteur}$  l'enthalpie de vaporisation du fluide caloporteur.

### 5.1.3 Dimensionnement de la calandre

En régime transitoire, la connaissance des dimensions de la calandre est essentielle dans la mesure où la dynamique des échanges de chaleur entre le fluide caloporteur et l'intérieur des tubes conditionne les performances du réacteur. L'équation 5.5 présentée par Kakaç *et al.* (2012) donne le diamètre de la calandre  $D_c$  en fonction du diamètre externe des tubes  $d_{t0}$ , de leur disposition, de la distance entre eux et celle qui les sépare de la calandre.

$$D_c = 0,637 \sqrt{\frac{CL}{CTP} \pi N_t P_t^2} \quad (5.5)$$

avec  $P_t$  le pitch des tubes (la distance entre les centres de deux tubes adjacents),  $CL$  la constante d'agencement des tubes qui dépend de la disposition des tubes par rapport au sens de l'écoulement du fluide ( $CL = 1$  pour des angles de  $90^\circ$  et  $45^\circ$  et  $CL = 0,87$  pour  $30^\circ$  et  $60^\circ$ ),  $CTP$  est un paramètre qui prend en compte l'espacement entre la calandre et les tubes ainsi que le nombre de passes. À titre d'exemple,  $CTP = 0,93$  pour une passe,  $0,9$  pour deux passes et  $0,85$  pour trois passes (Kakaç *et al.*, 2012, p. 303). Mukherjee (1998) recommande un rapport  $P_t/d_{t0}$  entre  $1,25$  et  $1,35$  qui permet de garantir une bonne compacité et une meilleure tenue mécanique de l'ensemble.

L'équation (5.6) est utilisée pour calculer la vitesse  $u_c$  d'écoulement du fluide caloporteur dans la calandre en vue d'estimer le coefficient de transfert de chaleur  $h_0$  côté calandre.

$$u_c = \frac{Q_{m,c}}{\rho_c^f \Omega_c} \quad (5.6)$$

avec  $\Omega_c$  la section passante du fluide caloporteur qui peut être estimée par l'équation (5.7).

$$\Omega_c = \frac{D_c C B}{P_t} \quad (5.7)$$

où  $C$  est la distance minimale entre deux tubes et  $B$  la distance entre deux chicanes successives (généralement  $B = 0,4D_c$ ). Le débit massique minimal d'eau nécessaire pour compenser la quantité d'eau qui change de phase est égal au rapport de la puissance dégagée par les réactions sur l'enthalpie massique de vaporisation d'eau. Si nous considérons une unité qui traite  $2500$  kg d'hydrogène par heure, celui-ci vaporise un peu moins de  $4,2$  kg d'eau par seconde. Soit  $15$  tonnes d'eau par heure si on considère les enthalpies de vaporisation de l'eau et de la réaction (C) respectivement égales à  $1660 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et  $60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Comme nous n'introduisons pas de CO dans le système, la formation de CO se fait par la réaction (A) dans le sens inverse ou par la réaction (B). Par conséquent, la chaleur générée par les réactions (A) et (B) reste similaire à celle générée par la réaction (C). Afin d'éviter des surpressions dans la calandre, nous imposons un débit du fluide caloporteur qui garantit une vaporisation du courant caloporteur qui n'excède pas  $30\%$ . Les caractéristiques géométriques et opératoires de la calandre sont regroupées dans le Tableau 5.1 pour le réacteur à lit de particules et le réacteur à monolithes.

Le volume du réacteur à monolithes dépasse de  $35\%$  celui du réacteur à lit de particules et il faut presque deux fois plus d'acier pour construire le réacteur à monolithes.

## 5.2 Simulations en régime transitoire

Dans cette section, les deux technologies de réacteurs sont évaluées sous différents aspects. La réponse de la boucle est évaluée suite à une série de scénarios proches des conditions de fonctionnement de l'unité à savoir le démarrage, la variation de charge et la variation de composition de la charge. Les Tableaux 5.1, 5.2 et 5.3 présentent les paramètres utilisés pour simuler la boucle de recyclage.

### 5.2.1 Démarrage de l'unité

Lors du démarrage de l'unité, nous considérons tout le système initialement à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) et un réacteur à lit de particules contenant de l'azote à haute pression. Le

**Tableau 5.1** – Caractéristiques de la calandre.

Paramètres	Particules	Monolithes	Unités
$P_t/d_{t0}$	1,3	1,3	–
$D_c$	3,36	3,8	m
$\Omega_c$	1,04	1,34	m <sup>2</sup>
$u_c$	0,0147	0,0114	m.s <sup>-1</sup>
$\rho_c$	784	784	kg.m <sup>-3</sup>
$\mu_c$	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	Pa.s
$P_c$	47	47	bar
$T_c$	260,1	260,1	°C
$Q_{m,c}$	12	12	kg.s <sup>-1</sup>
$V_c^{liq}$	37,5	50,6	m <sup>3</sup>
$N_{chicanes}$	5	5	–
$M_{m\acute{e}tal}$	26200	44800	kg
$M_{support}$	-	21020	kg

**Tableau 5.2** – Paramètres de simulation des réacteurs dans la boucle de méthanol en régime transitoire.

	Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
Commun	$T_0$	250	°C	$P_0$	80	bar
	$L_t$	7	m	WHSV	4,8	h <sup>-1</sup>
	$M_{cata}$	27900	kg	$Q_{m,H_2}$	2500	kg.h <sup>-1</sup>
	$\mathcal{G}$	2,75	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%
Parti- cules	$d_t$	3,4	cm	$d_p$	5	mm
	$N_t$	2160	—	GHSV	10000	h <sup>-1</sup>
	$\rho_{cata}$	1130	kg.m <sup>-3</sup>			
Monoli- thes	$d_t$	2,4	cm	e	0,6	mm
	$N_t$	9180	—	2d	0,5	mm
	l	1,5	mm	GHSV(*)	17280	h <sup>-1</sup>
	$\rho_{cata}$	960	kg.m <sup>-3</sup>			

(\*) : Calculé par rapport au volume contenu dans les tubes.

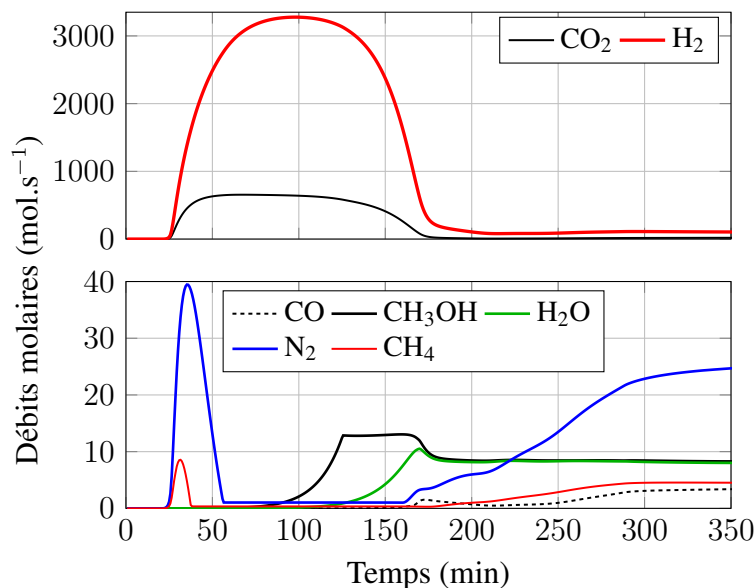
procédé est alimenté avec seulement 7 % de sa charge nominale pour que la valeur maximale du GHSV n'excède pas 15 000 h<sup>-1</sup> lors du démarrage et pour éviter l'accumulation de matière dans la boucle. Pendant les vingt premières minutes, le courant recyclé dans le réacteur est totalement purgé pour évacuer l'azote se trouvant initialement dans la boucle, puis il est réintroduit dans le réacteur. Les gaz quittant le réacteur sont refroidis à 30 °C avant d'être envoyés dans les séparateurs et la chaleur récupérée lors de ce refroidissement est réutilisée pour préchauffer le courant recyclé dans le réacteur et la charge à l'entrée de l'unité.

Afin de chauffer le réacteur de la température ambiante à sa température de fonctionnement, le fluide caloporteur (eau dans le présent cas) est chauffé par une source au niveau du tambour à vapeur grâce à un apport de chaleur d'une puissance maximale de 1 MW. Cette puissance est équivalente à la combustion d'environ 100 litres d'essence étalée sur une période d'une heure. Du

**Tableau 5.3 – Paramètres de simulation de la boucle de méthanol en régime transitoire.**

Séparateur flash					
$T_{\text{flash}}$	30	°C	$V_{\text{gaz}}$	10	$\text{m}^3$
$P_{\text{flash}}$	sortie réacteur	bar	$V_{\text{liq}}$	1,9	$\text{m}^3$
$\tau_{\text{gaz}}$	12,3	s	Hauteur	6,2	m
$\tau_{\text{liquide}}$	225	s	Diamètre	1,5	m
Autres					
Conduites :	Réacteur-Flash		Flash-Membrane-Réacteur		
Diamètre	0,52	m	Diamètre	0,48	m
Longueur	10	m	Longueur	20	m
Taux de récupération au niveau de la membrane :					
[CO <sub>2</sub> CO H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ] = [75 38,5 87,3 1,6 90 30 10] (%)					
Taux de purge $\alpha_6$ : 5 %					

côté des tubes, le courant gazeux entrant dans le procédé est chauffé de 25 à 250 °C avant d'être mélangé au courant recyclé dans le mélangeur. Le chauffage dans le mélangeur est également réalisé par une source de chaleur d'appoint d'une puissance maximale de 1 MW. Dans de telles conditions de démarrage de l'unité, les simulations conduisent aux profils de température et de débits molaires représentés sur les Figures 5.3 et 5.4.


**Figure 5.3 – Débits molaires à la sortie du réacteur en fonction du temps lors de la mise en route de l'unité.**

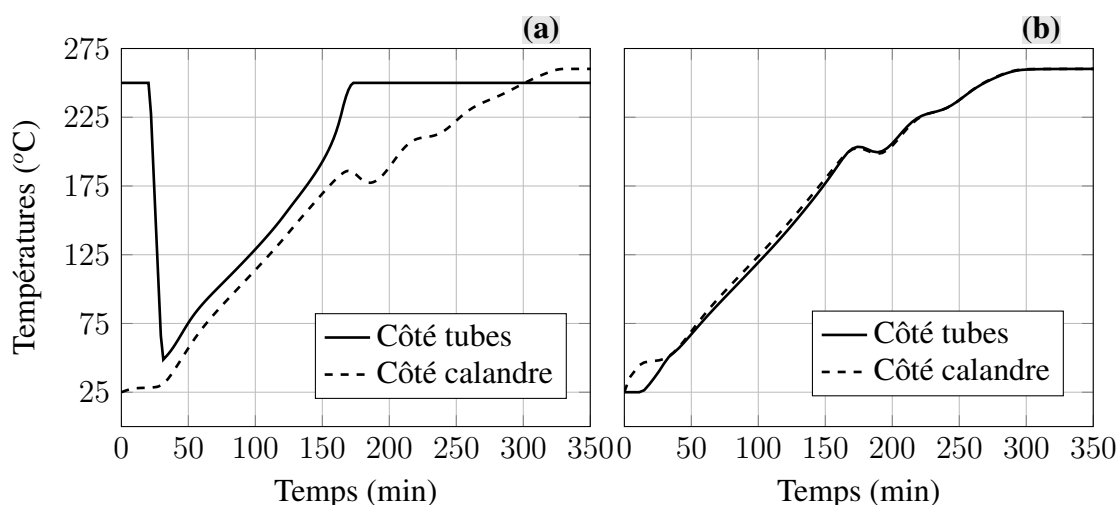
Lors des premières minutes de démarrage de l'unité, la sortie n'évolue quasiment pas, car le débit molaire total entrant dans le procédé est très faible ( $\simeq 35 \text{ mol.s}^{-1}$ ) et conduit à un plus grand temps de passage dans le réacteur. En même temps, la quantité d'inertes se trouvant initialement dans le réacteur est évacuée. Au bout de 20 minutes, la boucle est fermée et les flux molaires commencent à augmenter progressivement. Les espèces commencent à s'accumuler

dans la boucle pour atteindre un maximum au bout de 100 minutes. La seconde partie de la Figure 5.3 montre que l'azote s'accumule et atteint un maximum puis diminue rapidement au-delà de 40 minutes.

En effet, au fur et à mesure que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  s'accumulent, le courant  $F_6$  augmente et, par conséquent, la quantité de matière purgée est plus importante, ce qui justifie la baisse de la quantité d'azote accumulée dans la boucle. La production de méthanol commence après 80 minutes.

Au-delà de 100 minutes, la quantité de matière circulant dans la boucle baisse subitement à cause du démarrage des réactions qui consomment les réactifs d'une part et qui contribuent au chauffage du réacteur d'autre part (réactions exothermiques).

L'évolution de la température côté tubes et côté calandre aux sorties du premier et du dernier mélangeur est présentée sur la Figure 5.4 sur toute la période de démarrage de l'unité.



**Figure 5.4** – Évolution des températures dans les tubes et la calandre en fonction du temps lors de la mise en route de l'unité. (a) Entrée du réacteur, (b) Sortie du réacteur.

La Figure 5.4.a montre que, pendant les 20 premières minutes, la température d'entrée dans le réacteur est égale à celle fixée pour le procédé, c'est-à-dire 250 °C. À ce stade, la quantité de chaleur apportée à l'entrée du procédé est suffisante pour atteindre la température requise à l'entrée du réacteur dans la mesure où le débit du courant gazeux est faible. Après la fermeture du recycle ( $t = 20$  min), la température du fluide entrant dans le réacteur chute brusquement jusqu'à environ 50 °C car la quantité de chaleur récupérée par les échangeurs de chaleur est encore insuffisante pour pouvoir chauffer le courant recyclé et le réacteur est encore froid.

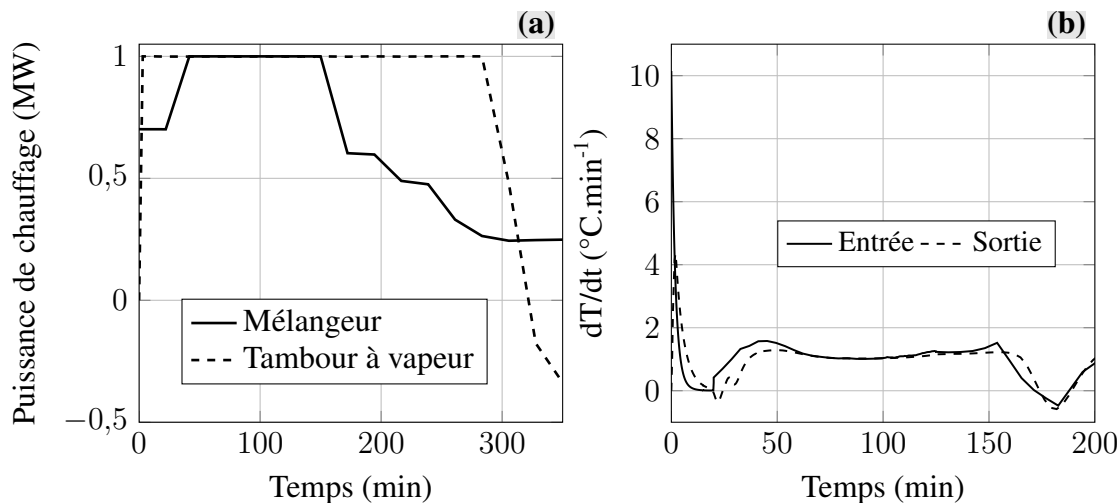
Au-delà de la première demi-heure, la température d'entrée dans le réacteur augmente progressivement pour atteindre 250 °C après 170 minutes du démarrage. L'augmentation rapide de température entre 150 et 170 minutes correspond à une contribution importante des réactions qui chauffent le réacteur par la quantité de chaleur qu'elles génèrent. Les apports thermiques externes sont réduits au strict minimum une fois que les températures de consigne sont atteintes.

À la sortie de la calandre (Figure 5.4.a), l'augmentation de la température du fluide caloporteur commence juste après la fermeture du recyclage et suit celle des gaz côté tubes pendant 180 minutes après le démarrage. La diminution de température d'environ 15 °C qui apparaît entre 170 et 185 minutes après le démarrage dans la calandre est causée par la baisse rapide de la

quantité de matière recyclée dans la boucle. Plus précisément, la quantité de chaleur récupérée dans l'échangeur à la sortie du réacteur est moins importante puisque le transport convectif de chaleur se trouve réduit subitement suite à la baisse du flux de matière et, par conséquent, la quantité de chaleur disponible n'est plus suffisante pour préchauffer le courant recyclé de 30 °C jusqu'à la température qu'il avait à 170 minutes.

La Figure 5.4.b montre que les températures de la calandre et des tubes dans le dernier mélangeur sont très proches tout au long de la phase de démarrage et la température de sortie des gaz est égale à celle de l'alimentation du fluide caloporteur. Après le démarrage de l'unité, les profils de température du fluide caloporteur entrant dans la calandre et les gaz quittant le réacteur sont quasiment superposés et se rapprochent de 260 °C car la quantité de chaleur générée par la réaction est tellement faible qu'elle est transférée entièrement vers le fluide caloporteur circulant à contre-courant.

Au cours du démarrage, l'énergie de chauffage apportée par le biais du tambour à vapeur et le mélangeur à l'entrée évolue en fonction des températures des courants. La Figure 5.5.a montre que la puissance de chauffage apportée par le mélangeur pour chauffer le mélange de l'entrée est d'environ 0,75 MW avant la fermeture du recyclage. Puis, elle augmente pour atteindre la puissance maximale de 1 MW de 20 à 170 minutes. Après 170 minutes, la puissance de chauffe du mélangeur chute pour suivre l'évolution des débits molaires dans les tubes et l'évolution de la température dans la calandre. Finalement, elle se stabilise à 0,25 MW. L'écart entre la puissance de chauffage initiale et finale apportée par le mélangeur est dû à la valorisation d'une partie de la quantité de chaleur récupérée à la sortie du réacteur.



**Figure 5.5** – Apport énergétique lors du démarrage de l'unité et vitesse de variation de la température dans le réacteur.

Au niveau du tambour à vapeur, on considère que la puissance de chauffage est maximale dès la mise en route de l'unité et elle ne diminue que quand la température d'évaporation du fluide caloporteur est atteinte. Une fois le régime permanent atteint, l'apport de chaleur s'annule et le tambour à vapeur commence à générer de la chaleur suite à la condensation du fluide caloporteur (puissance négative).

Par ailleurs, la vitesse de chauffage du réacteur doit être inférieure à 10 °C.min<sup>-1</sup> pour ne pas altérer le catalyseur. La Figure 5.5.b présente la vitesse de variation de température en fonction



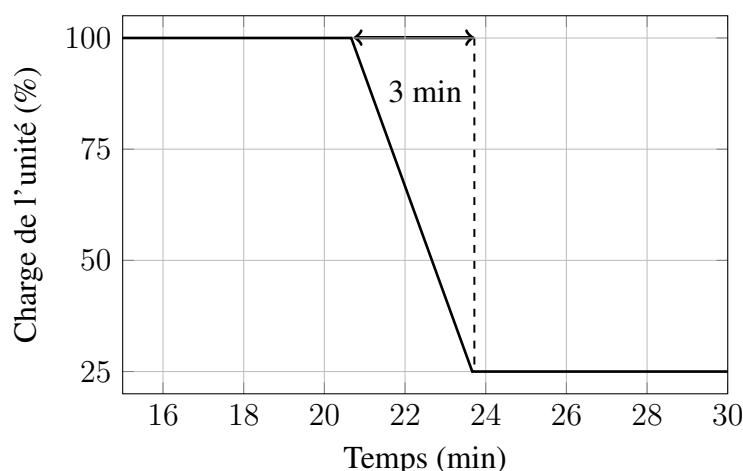
du temps aux sorties du premier et du dernier mélangeur tout au long de la phase de démarrage de l'unité. Le premier mélangeur subit de fortes variations de vitesse de chauffage pendant les premières minutes et des pics d'environ  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  apparaissent sur de très courtes périodes. Il faut mentionner que la plus grande variation de température est de  $20\text{ °C}$  sur les cinq premières minutes. Concernant la température du dernier mélangeur, elle montre une vitesse de variation maximale de  $4\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  et le profil de température à la sortie du réacteur est très proche de celui de la sortie du premier mélangeur représenté sur la Figure 5.4.b.

En l'occurrence, le démarrage de l'unité nécessite environ six heures. Les résultats des simulations donnent un ordre de grandeur du temps qu'il faut pour la mise en route de l'unité et elle dépend de la quantité d'énergie disponible pour chauffer les différents équipements tout en supposant que le catalyseur est réduit au préalable.

Soulignons que l'utilisation d'un réacteur à monolithes contenant une masse identique de catalyseur conduit à des profils qui ont des allures similaires à ceux obtenus par le réacteur à lit de particules lors du démarrage de l'unité. Néanmoins, le système nécessite une demi-heure supplémentaire pour atteindre le régime permanent puisque la masse totale du réacteur et de son contenu (catalyseur et support monolithique) est plus importante que dans le cas du réacteur à lit de particules.

### 5.2.2 Réponse à une variation de charge

Dans le cas de l'unité de méthanol visée, la charge est liée à la disponibilité de l'hydrogène et la variation de cette dernière peut intervenir de manière plus ou moins fréquente lors de l'opération de l'unité. En vue d'apprendre davantage sur le comportement de la boucle de méthanol suite à une variation de charge, nous procédons à un changement rapide de la charge à l'entrée de la boucle. La rampe représentée sur la Figure 5.6 montre que la charge molaire de l'unité est réduite de 100 à 25 % sur une période de 3 minutes.



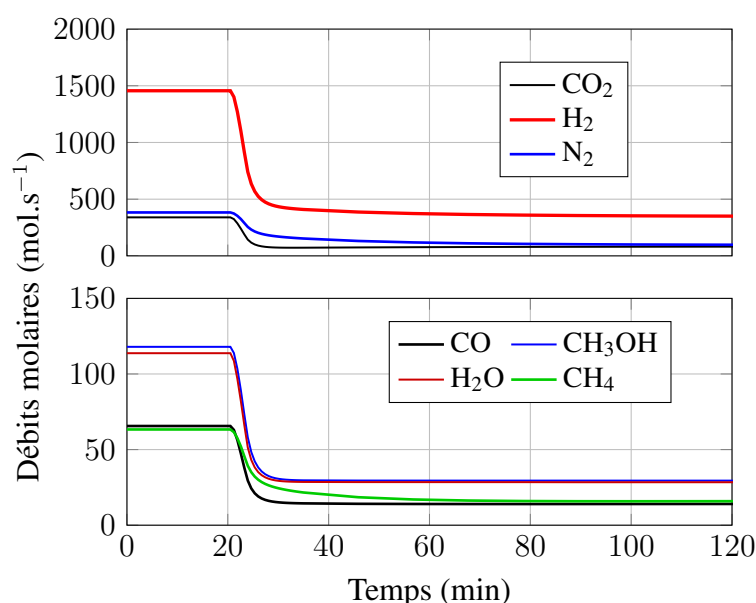
**Figure 5.6** – Rampe appliquée sur la charge de l'unité lors du changement de régime de 100 à 25 %.

Plus précisément, le modèle dynamique est simulé à partir d'un état initial à  $250\text{ °C}$  jusqu'à

atteindre le régime permanent avec la charge nominale, puis la perturbation est appliquée sur la charge de l'unité. La même perturbation est appliquée au débit du fluide caloporteur sauf qu'elle est retardée de trois minutes pour éviter des surpressions qui peuvent être causées par la quantité de chaleur emmagasinée dans le réacteur. La réponse du réacteur dans la boucle est évaluée pour les deux technologies considérées et les résultats des simulations sont représentés sur les Figures 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10.

### Réponse du lit de particules

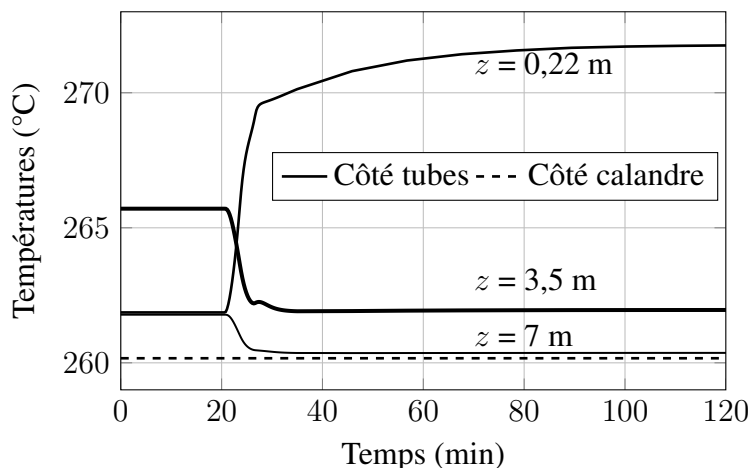
La Figure 5.7 montre l'évolution des débits molaires à la sortie du réacteur à lit de particules en fonction du temps suite à la rampe imposée sur la charge de l'unité.



**Figure 5.7** – Débits molaires à la sortie du réacteur à particules en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %.

L'évolution des débits molaires diffère d'une espèce à une autre. En effet,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_3OH$  et  $H_2O$  présentent des baisses nettes et rapides sur une dizaine de minutes, tandis que les inerts  $N_2$  et  $CH_4$  montrent des traînées plus étalées dans le temps et ne se stabilisent qu'après une quarantaine de minutes. La différence du comportement des inerts s'explique par le fait qu'ils ne soient pas impactés par la réaction d'une part et qu'ils présentent des taux de récupération faibles au niveau du séparateur membranaire. À différentes abscisses  $z$  du réacteur à lit de particules, l'évolution de la température est représentée sur la Figure 5.8 en fonction du temps.

Lorsque le fluide caloporteur s'évapore, sa température reste constante. Par opposition, la température présente une évolution différente dans les tubes. Pour l'abscisse  $z = 0,22$  m, elle augmente de  $262$  °C à  $272$  °C car la diminution de charge engendre la baisse de la vitesse d'écoulement des gaz dans le réacteur et par conséquent, le pic observé lors des études précédentes sur le profil de température dans le réacteur se rapproche davantage de l'entrée du mélange gazeux. Au milieu du réacteur ( $z = 3,5$  m), la température baisse de  $3$  °C après la réduction de charge tandis que celle à la sortie du réacteur,  $z = 7$  m, diminue de  $1$  °C.



**Figure 5.8** – Température à différentes abscisses  $z$  du réacteur à particules en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %.

Du point de vue de la dynamique, les parties du réacteur proches de l'entrée mettent plus de 40 minutes pour atteindre le nouveau régime permanent alors que la température des parties les plus éloignées de l'entrée se stabilise au bout d'un quart d'heure.

### Réponse du réacteur à monolithes

Si maintenant on remplace le réacteur à lit de particules par le réacteur à monolithes et l'on refait les simulations dans des conditions opératoires identiques et pour la même masse de catalyseur, on obtient les profils représentés par les Figures 5.9 et 5.10.

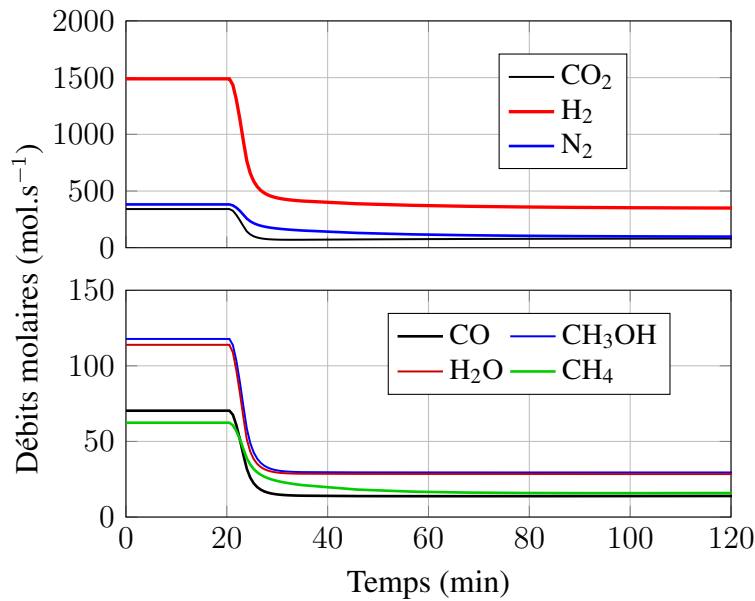
De manière globale, la Figure 5.9 montre que les profils de débit molaire obtenus à la sortie du réacteur à monolithes sont similaires à ceux obtenus avec le réacteur à lit de particules et les inertes présentent des dynamiques différentes de celles des autres espèces.

Les températures représentées sur la Figure 5.10 sont initialement plus élevées et après la réduction de la charge, elles changent d'une dizaine de degrés. En effet, la température au milieu du réacteur baisse de 9 °C et celle à sa sortie baisse de 4 °C. À l'abscisse  $z = 0,22$  m, la température évolue de manière similaire à celle observée dans le cas du réacteur à lit de particules.

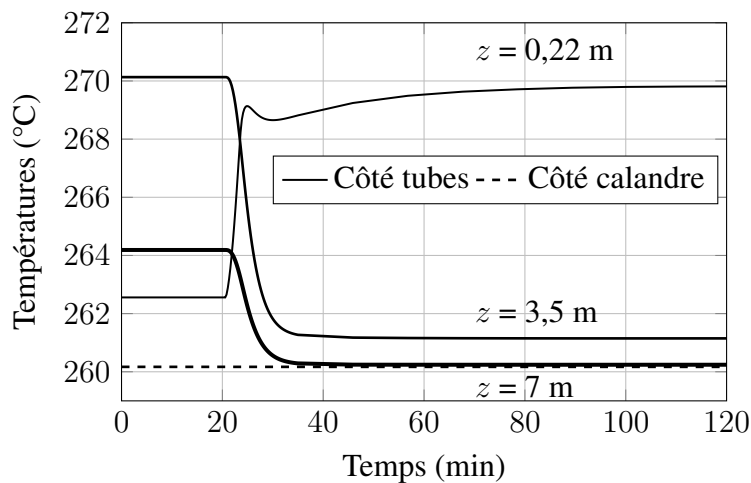
### Comparaison des réponses des deux technologies de réacteurs

Dans l'optique de comprendre la différence de comportement entre les réacteurs, les profils de débit molaire et des températures obtenus précédemment pour les deux technologies de réacteurs sont superposés sur les Figures 5.11 et 5.12.

Globalement, les profils de la Figure 5.11 sont quasiment superposés et les faibles écarts qui apparaissent sur le débit molaire d'hydrogène et de CO, sont attribués aux pertes de charge dans le réacteur à lit de particules qui déplacent les équilibres thermodynamiques. Il est à préciser que la perte de charge dans le lit de particules est de l'ordre de 1 bar pendant qu'elle reste inférieure à 0,02 bar dans le réacteur à monolithes. Pour le fonctionnement à 25 %, les pertes de charge sont négligeables à cause de la réduction de la vitesse d'écoulement et les deux réacteurs ont des performances équivalentes, ce qui justifie un état final similaire dans les deux réacteurs. Des simulations des deux technologies de réacteurs qui ne prennent pas en considération les pertes



**Figure 5.9** – Débits molaires à la sortie du réacteur à monolithes en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %.

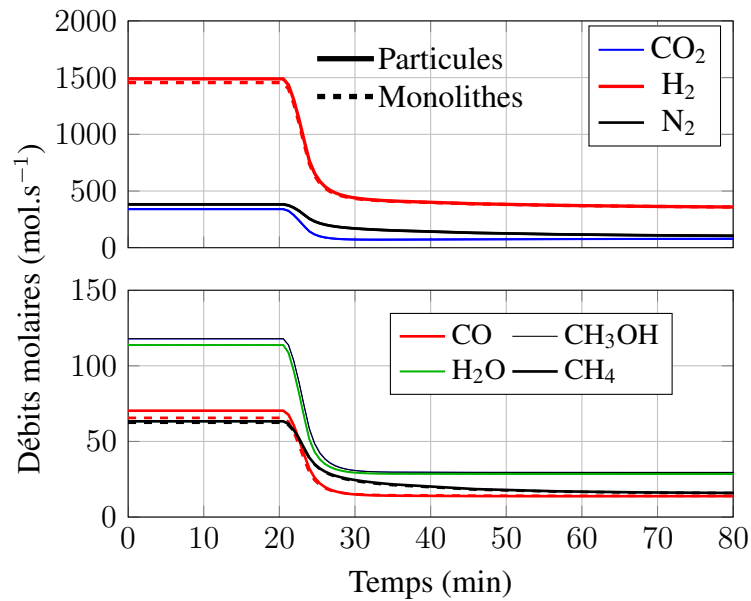


**Figure 5.10** – Évolution de la température à différents niveaux du réacteur à monolithes en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 %.

de charge ont montré que les deux réacteurs donnaient des résultats similaires. Ceci confirme le lien direct entre la perte de charge et la différence de performances entre les deux technologies de réacteurs considérées.

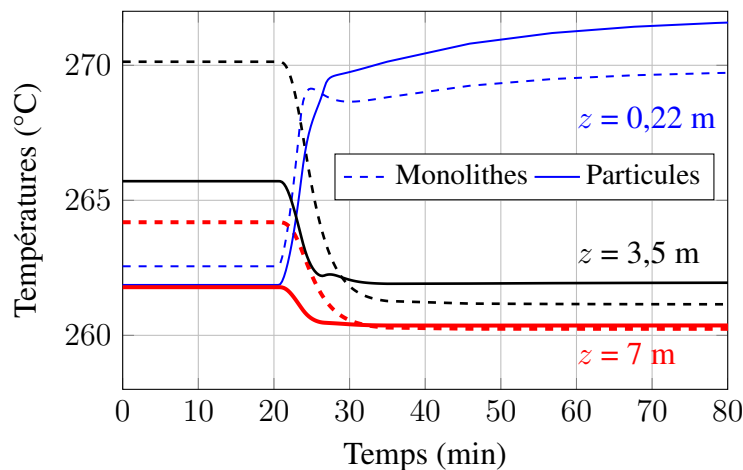
Pour différentes abscisses  $z$  dans le réacteur, la Figure 5.12 montre à la fois les températures dans le réacteur à lit de particules et celle dans le réacteur à monolithes. À l'abscisse  $z = 0,22$  m, l'évolution de la température est similaire pour les deux technologies, par contre à la sortie du réacteur, les monolithes montrent des températures plus importantes pour le régime nominal et des températures très proches pour le régime à 25 %.

Au milieu du réacteur ( $z = 3,5$  m) et quand l'unité fonctionne à son régime nominal ( $0 \leq t \leq$



**Figure 5.11** – Superposition des profils des débits molaires à la sortie du réacteur pour les deux technologies.

20 min), la température dans les monolithes est supérieure de 4 °C à celle du lit de particules et, une fois que l'unité passe à 25 %, les températures baissent au point où la température dans le réacteur à monolithes devient inférieure à celle du lit de particules.



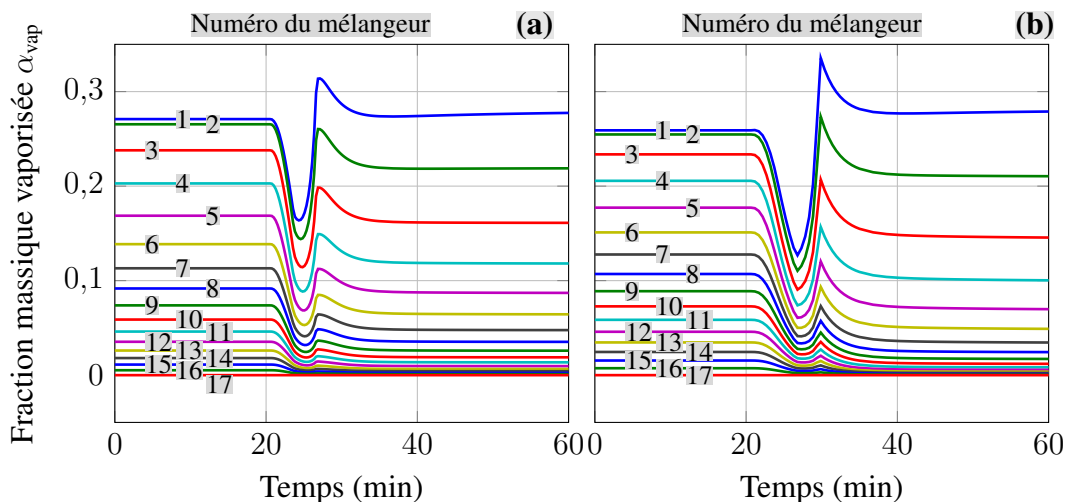
**Figure 5.12** – Superposition des profils de température à différentes abscisses  $z$  du réacteur pour les deux technologies.

Pour comprendre une telle évolution des températures, il faut rappeler que les équations (3.20) et (3.21) définissant les coefficients globaux de transfert de chaleur  $U$ , intègrent la conductivité thermique radiale  $\lambda_{eff,r}$  dans les tubes et la convection dans la calandre à travers un coefficient  $h_0$ . Or, ces paramètres dépendent de l'écoulement des fluides dans les tubes et la calandre. Par conséquent, la baisse de la charge du réacteur cause la baisse du coefficient  $\lambda_{eff,r}$  dans le lit de particules et la diminution du débit du fluide caloporteur réduit le coefficient de transfert de

chaleur  $h_0$  dans les deux réacteurs. Le coefficient global d'échange de chaleur  $U$  dans le lit de particules passe de 352 à 142  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  quand la charge de l'unité passe de 100 à 25 %. Pour une variation de charge identique,  $U$  passe de 120 à 100  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  dans le réacteur à monolithes. À ce stade, l'interprétation de la Figure 5.12 devient plus abordable : dans le cas où l'unité fonctionnerait à 100 %, le coefficient  $U$  est trois fois plus important dans le lit de particules que dans les monolithes et la température dans les monolithes est plus importante. Lors du passage à un régime à 25 %, le coefficient  $U$  est divisé par deux dans le lit de particules tandis que, dans le réacteur à monolithes, il baisse légèrement. De plus, un faible coefficient de transfert  $U$  dans le réacteur à monolithes est compensé par une surface d'échange plus importante de 66 % par rapport au lit de particules. Ceci conduit au final à un transfert accru et un meilleur refroidissement dans le réacteur à monolithes.

### Vaporisation dans la calandre

Pour refroidir le réacteur, le débit massique du fluide caloporteur est fixé de manière à vaporiser au maximum 30 % du fluide caloporteur entrant dans la calandre. La Figure 5.13 présente l'évolution dans le temps de la fraction du courant de refroidissement vaporisée dans les deux réacteurs pour tous les mélangeurs.



**Figure 5.13** – Fraction massique vaporisée du débit d'eau entrant dans la calandre au niveau des différents mélangeurs. (a) Lit de particules, (b) Monolithes.

Dans le schéma avec le réacteur à lit de particules, le débit du fluide caloporteur est réduit de 100 à 25 % trois minutes après le début de réduction de la charge de l'unité tandis que, dans le schéma avec un réacteur à monolithes, ce temps a été de six minutes.

En effet, dans le réacteur à monolithes, des simulations réalisées en réduisant le débit du fluide caloporteur trois minutes après celui de la charge de l'unité ont montré que, pour une courte période dans la calandre, la quantité totale d'eau vaporisée excède celle qui entre dans la calandre ce qui risque de créer une surpression au niveau de la calandre.

Un tel phénomène dynamique s'explique par la masse totale des réacteurs. Plus précisément, le réacteur à monolithes contient, en plus du catalyseur, le support monolithique qui a une masse non négligeable (20 tonnes). De plus, comme le nombre de tubes est plus important que celui du réacteur à lit de particules, la masse d'acier contenue dans le réacteur à monolithes est autour de

90 tonnes tandis qu'elle est autour de 29 tonnes dans le réacteur à lit de particules. Somme toute, le réacteur à monolithes pèse environ 138 tonnes tandis que le réacteur à lit de particules pèse environ 57 tonnes. Par conséquent, la quantité de chaleur stockée dans le réacteur à monolithes est plus importante. Ce qui nécessite plus de temps pour l'évacuer en gardant le même débit du fluide caloporteur dans la calandre. L'évaporation du côté calandre correspond au profil de température côté tubes et la fraction vaporisée augmente quand le fluide caloporteur se rapproche du point où la température est maximale du côté des tubes.

### 5.2.3 Temps de stabilisation

Pour mieux caractériser les différentes dynamiques observées dans les réacteurs, nous définissons le temps de stabilisation comme étant le temps nécessaire pour que les profils atteignent 95 % de la variation entre l'état initial et l'état final. Les temps requis pour atteindre 95 % des profils en régime permanent sont rassemblés dans le Tableau 5.4. Pour une même technologie de réacteur, les inertes montrent des dynamiques plus lentes. Les réactifs et les produits présentent des temps de stabilisation entre 5 et 17 minutes. Les profils de température se stabilisent relativement vite pour les deux réacteurs parce que les variations en température à la sortie du réacteur restent faibles. En se basant sur le principe utilisé pour obtenir les temps de réponse à 95 %, les temps de réponse des deux réacteurs sont évalués pour différentes variations de charge et les temps de stabilisation estimés sont rassemblés dans les Tableaux 5.5 et 5.6.

**Tableau 5.4** – Temps (en minutes) requis pour atteindre 95 % des profils permanents pour une baisse de charge de 100 à 25 %.

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	MeOH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	T
<b>Particules</b>	5	7	17	7	6	48	26	8
<b>Monolithe</b>	5	7	17	7	6	47	24	11

Quelle que soit la variation de régime de fonctionnement, les temps nécessaires pour que les profils des produits et des réactifs atteignent 95 % de la variation sont identiques dans les deux réacteurs pour la plupart des cas. Si on compare, les profils des inertes dans le réacteur à monolithes ceux-ci se stabilisent plus rapidement que dans le réacteur à lit de particules pour tous les changements de régime. Dans le réacteur à monolithes, les températures de sortie prennent plus de temps pour arriver au régime permanent à cause de la différence de quantité de matière contenue dans le réacteur à monolithes. Le Tableau 5.6 regroupe les temps de réponse à 95 % obtenus dans les deux réacteurs à GHSV égal à 20000 h<sup>-1</sup> (le GHSV est calculé pour le lit de particules). En effet, les simulations de changement de régime dans les réacteurs sont réalisées avec des paramètres identiques au cas précédent, où le GHSV était égal à 10000 h<sup>-1</sup>, sauf que la quantité de catalyseur a été réduite quasiment de moitié (15500 kg au lieu de 27900 kg).

Le fait que la masse de catalyseur soit réduite de moitié pour avoir un GHSV de 20000 h<sup>-1</sup> nous laisse penser que la réponse des réacteurs à 20000 h<sup>-1</sup> serait plus rapide que celle à 10000 h<sup>-1</sup> en raison de la diminution de l'inertie thermique du réacteur.

Contrairement aux résultats attendus, les temps de transition restent très proches pour un GHSV de 10000 h<sup>-1</sup> et un GHSV de 20000 h<sup>-1</sup>.

Dans l'optique de comprendre ces résultats, nous avons superposé sur la Figure 5.14 les profils des débits molaires dans le réacteur à lit de particules obtenus pour les deux GHSV consi-

**Tableau 5.5** – Temps (en minutes) requis pour atteindre 95 % des profils permanents à  $GHSV = 10000 \text{ h}^{-1}$  pour différentes variations de charges. Particules ; Monolithes.

Charges (%)	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	MeOH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	T
100 → 75	4 ; 4	6 ; 7	16 ; 17	6 ; 6	6 ; 6	32 ; 30	17 ; 15	4 ; 11
100 → 50	5 ; 5	7 ; 7	17 ; 17	7 ; 6	6 ; 6	48 ; 36	26 ; 18	8 ; 11
100 → 25	5 ; 5	7 ; 7	17 ; 17	7 ; 7	6 ; 6	48 ; 47	26 ; 24	8 ; 11
75 → 100	7 ; 7	9 ; 10	19 ; 19	9 ; 9	8 ; 9	32 ; 30	19 ; 17	10 ; 14
75 → 50	5 ; 5	7 ; 7	17 ; 18	6 ; 6	6 ; 6	38 ; 37	21 ; 19	5 ; 11
75 → 25	5 ; 5	7 ; 7	17 ; 18	7 ; 7	6 ; 6	50 ; 50	28 ; 27	8 ; 11
50 → 100	7 ; 7	10 ; 11	19 ; 20	9 ; 9	8 ; 9	33 ; 32	20 ; 18	10 ; 14
50 → 75	7 ; 8	10 ; 11	20 ; 20	9 ; 9	9 ; 9	37 ; 36	22 ; 20	10 ; 15
50 → 25	6 ; 6	8 ; 8	19 ; 19	7 ; 7	7 ; 7	54 ; 53	30 ; 30	9 ; 12
25 → 100	7 ; 8	10 ; 11	20 ; 20	9 ; 9	8 ; 9	34 ; 33	20 ; 19	10 ; 15
25 → 75	8 ; 8	11 ; 12	21 ; 21	9 ; 9	9 ; 9	38 ; 38	23 ; 22	10 ; 16
25 → 50	8 ; 8	11 ; 12	23 ; 23	10 ; 10	9 ; 9	46 ; 45	27 ; 26	11 ; 17

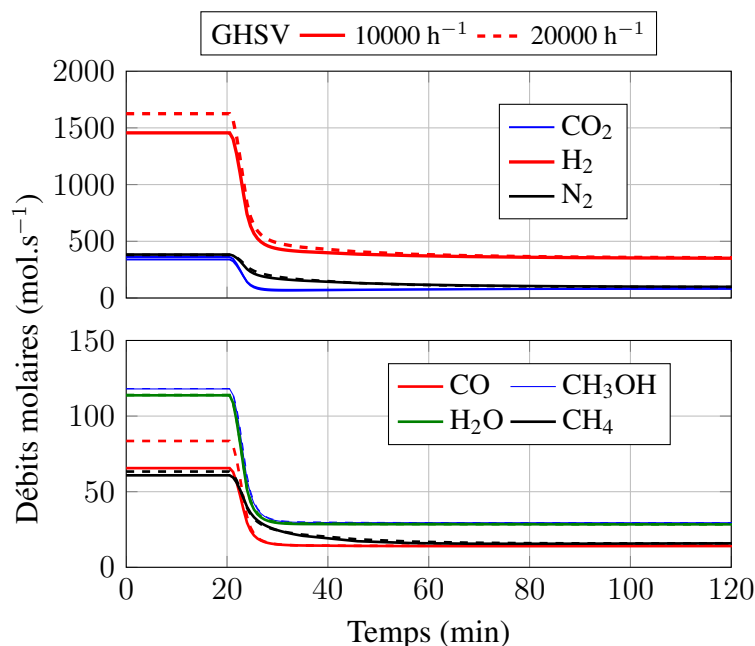
**Tableau 5.6** – Temps (en minutes) requis pour atteindre 95 % des profils permanents à  $GHSV = 20000 \text{ h}^{-1}$  pour différentes variations de charges. Particules ; Monolithes.

Charges (%)	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	MeOH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	T
100 → 75	4 ; 4	5 ; 6	17 ; 18	7 ; 7	6 ; 6	29 ; 28	14 ; 12	8 ; 10
100 → 50	4 ; 4	6 ; 7	19 ; 19	7 ; 7	6 ; 6	33 ; 32	16 ; 14	8 ; 11
100 → 25	4 ; 5	6 ; 6	22 ; 23	7 ; 7	6 ; 7	43 ; 42	21 ; 19	9 ; 11
75 → 100	7 ; 7	9 ; 10	20 ; 20	10 ; 10	9 ; 9	29 ; 29	16 ; 14	11 ; 13
75 → 50	4 ; 4	6 ; 7	19 ; 20	7 ; 7	6 ; 6	34 ; 33	18 ; 16	8 ; 11
75 → 25	5 ; 5	7 ; 7	22 ; 23	7 ; 7	7 ; 7	46 ; 45	23 ; 21	9 ; 11
50 → 100	7 ; 7	10 ; 10	20 ; 20	10 ; 10	9 ; 10	30 ; 30	17 ; 15	11 ; 13
50 → 75	7 ; 8	10 ; 11	21 ; 21	10 ; 10	9 ; 10	33 ; 32	19 ; 17	11 ; 14
50 → 25	5 ; 5	8 ; 8	23 ; 24	8 ; 8	7 ; 7	49 ; 48	26 ; 25	10 ; 12
25 → 100	7 ; 8	10 ; 11	20 ; 21	9 ; 10	8 ; 9	34 ; 31	20 ; 16	10 ; 13
25 → 75	8 ; 8	11 ; 12	22 ; 22	10 ; 10	9 ; 9	35 ; 34	20 ; 19	11 ; 15
25 → 50	8 ; 8	11 ; 12	24 ; 24	10 ; 10	10 ; 10	41 ; 40	24 ; 23	12 ; 16

dérés. La réponse du lit de particules à la variation de régime d'alimentation de 100 à 25 % est similaire dans les deux cas. À l'exception de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, les profils des débits molaires de la Figure 5.14 sont quasiment superposés. Cette superposition est due au fait que, pour les deux vitesses volumiques considérées, les gaz quittant le réacteur sont très proches de l'équilibre thermodynamique et qu'une quantité supplémentaire de catalyseur ne peut améliorer la conversion dans la mesure où le plafond thermodynamique est atteint.

Par conséquent, les temps de stabilisation des profils des débits molaires sont quasiment identiques pour les deux vitesses volumiques horaires.

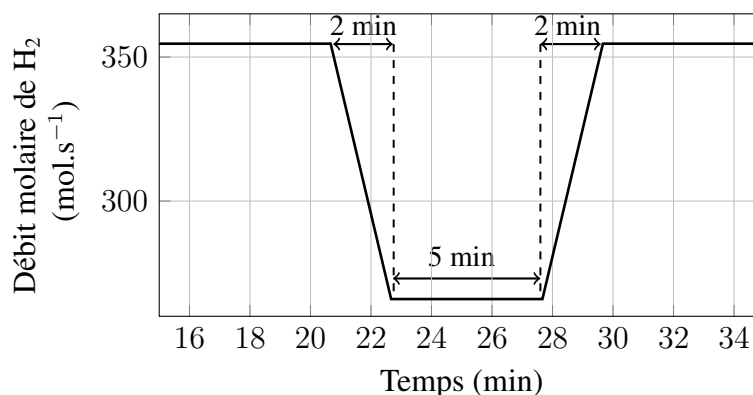




**Figure 5.14** – Superposition des débits molaires à la sortie du réacteur à lit de particules en fonction du temps suite à la baisse de charge de 100 à 25 % pour des GHSV de 10000 et 20000  $h^{-1}$ .

#### 5.2.4 Variation de composition de l'alimentation

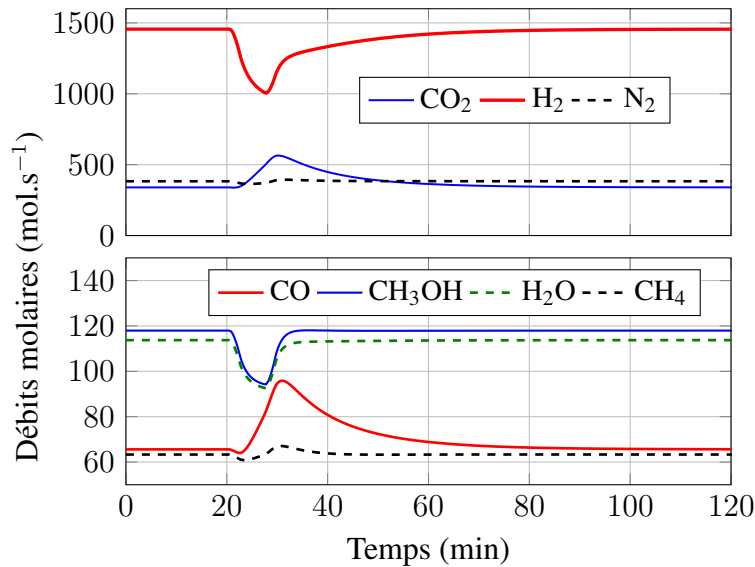
La présente section a pour objectif d'étudier la réponse de l'unité de synthèse de méthanol selon un scénario où l'approvisionnement de l'unité en hydrogène s'interrompt pour quelques minutes. Nous considérons au départ que l'unité fonctionne en régime permanent à sa charge nominale, puis nous imposons la perturbation décrite par la Figure 5.15 sur le débit d'hydrogène au niveau de l'alimentation.



**Figure 5.15** – Perturbation appliquée au débit molaire d'hydrogène à l'entrée de l'unité.

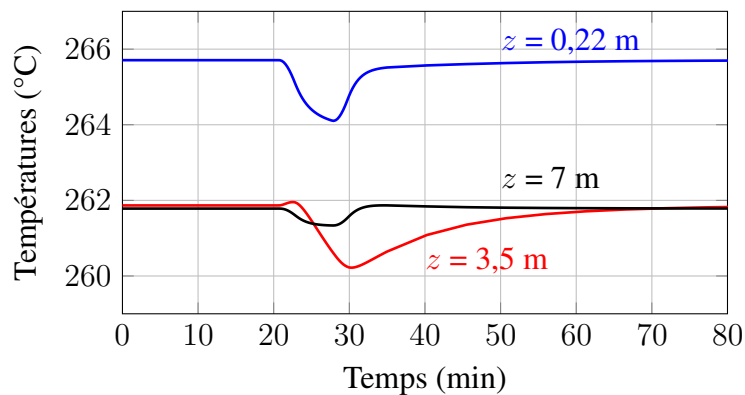
La réponse du réacteur est représentée sur les Figures 5.16 et 5.17. Les débits molaires des espèces se stabilisent après une vingtaine de minutes à l'exception du débit de CO qui nécessite environ 40 minutes.

L'augmentation du débit de CO est due au défaut d'hydrogène qui réduit la contribution de



**Figure 5.16** – Réponse du réacteur à lit de particules suite à la perturbation sur le débit d'hydrogène de l'unité.

la réaction (A). La Figure 5.17 présente l'évolution de la température en fonction du temps à différentes abscisses du réacteur à lit de particules.



**Figure 5.17** – Évolution des températures dans le réacteur à lit de particules suite à la perturbation de la composition.

Globalement, les variations maximales de température sont de l'ordre de 2 °C et les profils de température à l'entrée et à la sortie du réacteur mettent une dizaine de minutes pour retrouver leur valeur initiale.

Finalement, l'unité se stabilise rapidement suite à une perturbation sur une baisse ponctuelle d'approvisionnement en hydrogène.

### 5.3 Production d'électricité, d'hydrogène et de méthanol

L'objectif de cette section consiste à développer des stratégies de fonctionnement de l'unité de synthèse de méthanol en fonction de sa charge et de la disponibilité d'hydrogène qui per-

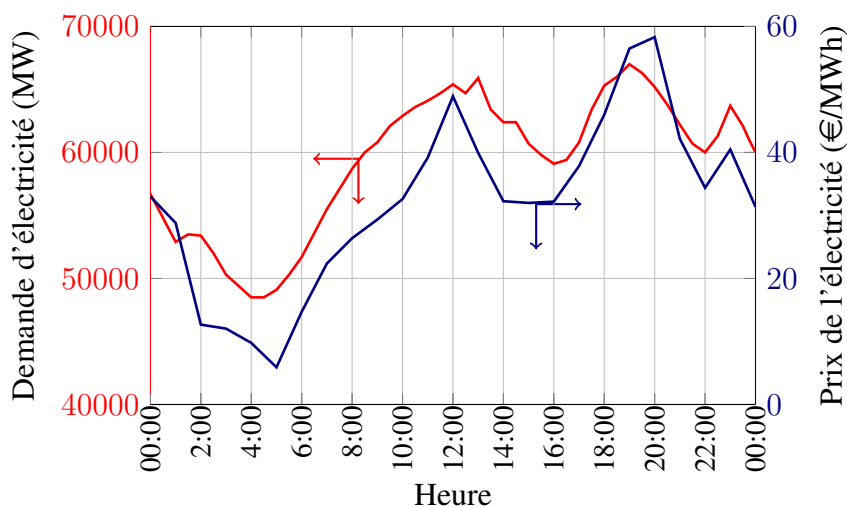
mettent de prolonger la durée de vie du catalyseur. Par conséquent, il faut considérer la boucle de synthèse de méthanol dans l'ensemble du système qui intègre la production d'hydrogène par électrolyse.

La disponibilité d'hydrogène est directement liée à la fréquence et au régime de fonctionnement du parc d'électrolyseurs. En d'autres termes, le fonctionnement de l'unité de méthanol est directement lié à celui des électrolyseurs via la production d'hydrogène. Par conséquent, la connaissance des transitions que subit l'unité de méthanol revient à connaître la variation dans le temps de la disponibilité d'électricité.

Comme les unités de synthèse de méthanol actuelles fonctionnent en régime permanent, il n'y a pas à notre connaissance des études qui traitent de l'effet du changement de régime de fonctionnement des réacteurs sur l'activité et la durée de vie du catalyseur de synthèse de méthanol. Par conséquent, nous adoptons une approche de design du procédé de synthèse de méthanol en régime transitoire qui permet de réduire au mieux les perturbations que subissent les réacteurs.

#### 5.3.1 Marché de l'électricité

Le prix de production de méthanol dépend directement de celui de l'électricité utilisée pour la synthèse d'hydrogène par électrolyse de l'eau. La Figure 5.18 est construite à partir de données issues de la bourse d'électricité EPEX et celles fournies par le réseau de transport d'électricité (RTE) en France tout au long de la journée du 26 décembre 2013.



**Figure 5.18** – Prix de gros de l'électricité et consommation en France pour le 26 décembre 2013.

Sur une journée, le prix de l'électricité varie grandement en fonction de la demande et de manière générale, les courbes du prix et de la consommation d'électricité ont des allures nettement similaires et leurs évolutions suivent la loi de l'offre et la demande. Vers 4 heures du matin, le prix de l'électricité atteint 5 €/MWh qui est son niveau le plus bas et il augmente rapidement pour atteindre un pic à 45 €/MWh vers la mi-journée avant de redescendre et se stabiliser à 32 €/MWh entre 14 et 16 heures. Entre 18 et 21 heures, la demande d'électricité grimpe rapidement pour atteindre le maximum de la journée qui correspond à une demande de  $6,7 \times 10^4$  megas Watts. Durant cette période, le prix de l'électricité atteint aussi son maximum sur la journée et avoisine

60 €/MWh. Pendant le week-end, le prix de vente d'électricité aux heures de forte demande est inférieur d'environ 35 % à celui des autres jours de la semaine (Mansilla *et al.*, 2011).

### 5.3.2 Disponibilité de l'électricité

En France, l'électricité est principalement produite à partir de centrales nucléaires à hauteur de 75 % de la production totale de tout le pays. Avant le développement des réacteurs nucléaires de troisième génération, les centrales n'étaient pas flexibles et elles étaient toujours opérées à leur régime maximal (Gjorgiev et Cepin, 2011). Par contre, les nouveaux réacteurs nucléaires peuvent facilement changer de régime et suivre l'évolution de la demande en électricité.

À titre d'exemple, les réacteurs de troisième génération EPR III<sup>+</sup> développés par Areva peuvent opérer à des régimes variables et passer de 30 à 100 % de leur production électrique à raison de 1 à 3 % par minute. Dans certains cas, ces réacteurs supportent des variations de régime qui peuvent atteindre 10 % par minute.

Malgré la flexibilité des réacteurs nucléaires de nouvelles générations, les centrales sont toujours opérées à leur régime maximal pour des raisons économiques (Pouret et Nuttall, 2007). En fait, l'enceinte des réacteurs nucléaires subit plus de dommages si ces derniers sont opérés à un régime variable et la maintenance des réacteurs nucléaires devient ainsi plus fréquente et coûteuse. Par conséquent, le fait d'opérer des centrales à un régime maximal conduit à une surproduction électrique et une baisse des prix de l'électricité pendant les périodes creuses.

À ce stade, une question se soulève : faut-il s'approvisionner en électricité à longueur de journée pour produire de l'hydrogène ou bien envisager de suivre le cours de l'électricité et de produire seulement pendant les périodes creuses où les prix de l'électricité sont relativement bas et éviter les pics de consommation ?

Dans le contexte du projet VITESSE<sup>2</sup>, Mansilla *et al.* (2012) ont étudié la question de l'approvisionnement en électricité des électrolyseurs sur le marché français pour différents scénarios de production. Les auteurs ont défini quatre stratégies de production d'hydrogène : la première S<sub>I</sub> consiste tout simplement à connecter les électrolyseurs au réseau et de produire de l'hydrogène en continu quel que soit le prix de l'électricité. La deuxième stratégie S<sub>II</sub> porte sur une production variable et optimisée, elle intègre une optimisation d'opération de l'unité en définissant un prix seuil d'électricité à partir duquel l'unité est mise en marche. La troisième stratégie S<sub>III</sub> consiste à définir un prix seuil d'électricité et à alimenter l'unité en continu jusqu'à ce que le prix de vente d'hydrogène devienne égal à celui de l'électricité. Finalement, la quatrième stratégie S<sub>IV</sub> est optimisée pour produire uniquement quand les prix de l'électricité sont plus bas qu'un seuil défini au préalable. De plus, un mécanisme de réajustement est introduit sur l'opération de l'unité : tant que le prix de l'électricité est inférieur à celui de vente d'hydrogène, l'unité est mise en marche et dans le cas contraire elle est arrêtée. L'analyse de données issues du marché de l'électricité sur une année, réalisée par Mansilla *et al.* (2012), a conduit aux différentes caractéristiques rassemblées dans le Tableau 5.7.

Lors des périodes d'arrêt de production, dites aussi périodes d'effacement, les électrolyseurs sont maintenus à 25 % de leur capacité nominale de fonctionnement et il faut environ 10 minutes pour qu'ils passent de 25 à 100 % de leur production nominale. Pour des raisons techniques, les constructeurs d'électrolyseurs alcalins recommandent de ne pas les opérer à moins de 20 % de leur charge nominale.

Si on revient aux stratégies opératoires, le fonctionnement de l'unité de synthèse de méthanol est conditionné par celui de la batterie d'électrolyseurs. Pour la stratégie de production d'hydro-

**Tableau 5.7** – Caractéristiques opératoires pour équilibrer le coût de production et le prix de vente d'hydrogène pour les quatre stratégies retenues (Mansilla et al., 2012).

	S <sub>I</sub>	S <sub>II</sub>	S <sub>III</sub>	S <sub>IV</sub>
Hydrogène produit par MW <sub>e</sub> installé (ton/an)	182,9	166,5	133,3	133,3
Plus longue période d'opération à charge maximale (h)	8760	1783	133,5	133,5
% Opération à charge maximale par périodes ≤ 2 h	0	0,3 %	8 %	8 %
N° de période d'opération à charge maximale de $\frac{1}{2}$ h	0	0	201	183
N° de période d'opération à charge maximale de 1 h	0	15	122	121
N° de période d'opération à charge maximale de 1 h et $\frac{1}{2}$	0	0	78	77
N° de période d'opération à charge maximale de 2 h	0	9	56	60
Plus longue période d'opération à charge minimale (h)	0	21	53,5	53,5
% Opération à charge minimale par périodes ≤ 2 h	0 %	9 %	20 %	19 %
N° de période d'opération à charge minimale de $\frac{1}{2}$ h	0	0	300	289
N° de période d'opération à charge minimale de 1 h	0	54	168	165
N° de période d'opération à charge minimale de 1 h et $\frac{1}{2}$	0	0	114	113
N° de période d'opération à charge minimale de 2 h	0	42	66	61
Durée de fonctionnement à une charge maximale (h)	8760 (100%)	7710 (88%)	5588 (64 %)	5590,5 (64%)

gène S<sub>I</sub>, une boucle de méthanol avec un seul réacteur qui fonctionne en régime permanent est suffisante pour assurer la production puisque le réacteur fonctionne tout le temps à plein régime. En revanche pour les stratégies S<sub>II</sub>, S<sub>III</sub> et S<sub>IV</sub>, la charge de la boucle varie dans le temps.

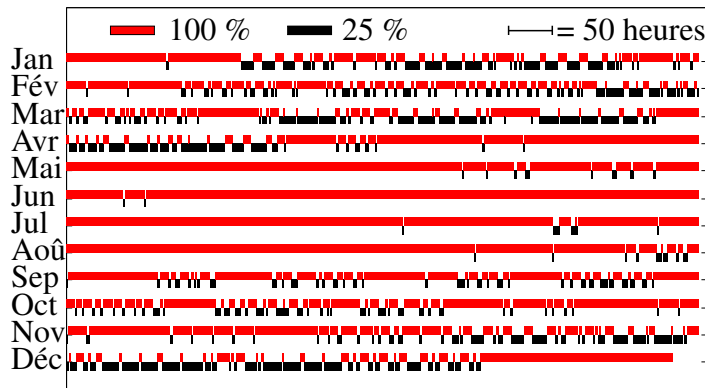
La stratégie de synthèse S<sub>II</sub> est caractérisée par un long fonctionnement avec une charge maximale. Quant aux stratégies S<sub>III</sub> et S<sub>IV</sub>, elles sont caractérisées par une haute variabilité et le nombre de transitions que subit le procédé de méthanol suite aux périodes de fonctionnement et d'effacement inférieures à deux heures est de l'ordre de 1100 transitions sur toute l'année considérée.

D'un point de vue économique, le coût de production d'hydrogène obtenu par les quatre stratégies varie entre 2,90 et 3,17 €/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>.

Le Tableau 5.7 nous informe sur le nombre de transitions annuelles, mais il ne nous informe pas sur les périodes de fonctionnement ou d'effacement qui excèdent deux heures ainsi que sur la distribution des transitions tout au long de l'année qui permettront de nous orienter lors de l'élaboration des stratégies opératoires de l'unité.

Dans le but de mieux comprendre la distribution des périodes de production et d'effacement, nous avons considéré le cours de l'électricité sur le marché de gros à travers deux scénarios : le premier est basé sur des données historiques pour l'année 2013 et traduit l'état actuel du marché d'électricité tandis que le second, fournies par les partenaires du projet VItESSE<sup>2</sup>, est basé sur des estimations du marché d'ici à 2030. Pour les données de l'an 2013 issues du marché de l'électricité, nous avons appliqué la stratégie S<sub>II</sub> où nous avons fixé à 59 €/MWh le prix seuil d'électricité sur toute l'année. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 5.19.

Pendant l'automne et l'hiver, le cours de l'électricité est plus volatil et il en résulte des transitions plus nombreuses pendant ces périodes de l'année où la majeure partie des transitions est répartie sur huit mois. En outre, de mi-avril jusqu'à fin août, les prix de l'électricité se stabilisent et l'unité de synthèse de méthanol fonctionne quasiment en régime permanent et à sa charge nominale. L'analyse des résultats montre que la période totale de fonctionnement du réacteur est



**Figure 5.19** – Périodes de production d'hydrogène et d'effacement pour l'année 2013.  
Scénario : prix de l'électricité inférieur à 59 €/MWh.

autour de 6920 heures, soit 79 % de l'année. Par ailleurs, les plus longues périodes d'effacement et de production sont respectivement 22 et 674 h et le nombre annuel de transitions que subit l'unité de méthanol suite aux changements de régime est de 829 transitions. Une telle variabilité d'opération n'est pas sans impact sur les réacteurs, l'activité du catalyseur risque de diminuer d'autant que le nombre des transitions auquel il est exposé est important. Par ailleurs, il faut concevoir des réacteurs pouvant protéger le catalyseur des variations thermiques engendrées lors des changements de régime de production.

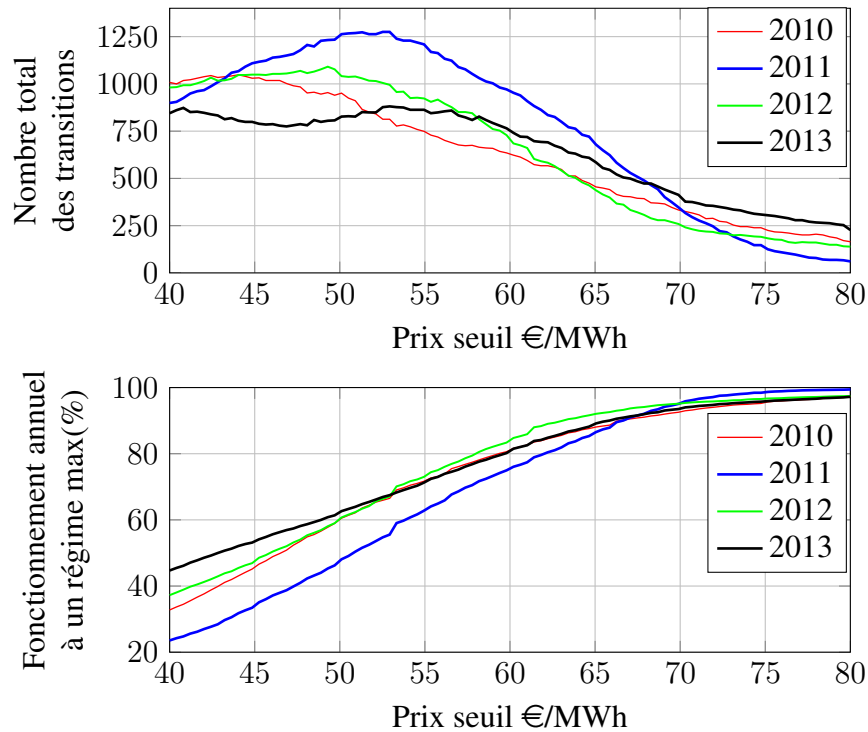
Les courbes de la Figure 5.20 sont obtenues en analysant l'évolution du prix de l'électricité pour quatre années (de 2010 à 2013). Ces résultats permettent d'estimer la variation du nombre des transitions que pourrait présenter la production d'hydrogène ainsi que sa disponibilité annuelle en fonction du prix seuil d'électricité fixé.

Par ailleurs, le choix du prix seuil de l'électricité pour lequel la production d'hydrogène devient rentable impacte grandement le temps de fonctionnement annuel de l'unité. Plus le prix seuil d'électricité est élevé, plus le temps de fonctionnement annuel est important. Pour le marché actuel d'électricité en France, il faut fixer un prix seuil autour de 60 €/MWh pour que l'unité fonctionne à 80 % du temps. Le fonctionnement de l'unité est conditionné par le prix seuil d'électricité. Si l'on opte pour des prix seuil faibles (< 45 €/MWh), le nombre de transitions devient important et la durée de fonctionnement annuelle passe en dessous de six mois. Une étude économique est à envisager afin de définir le prix seuil qui optimise la rentabilité de l'unité.

## 5.4 Design et survie des réacteurs

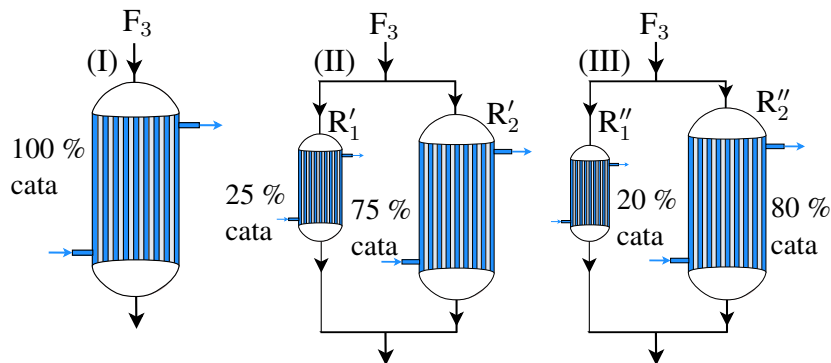
Des changements de régime fréquents risquent d'altérer les performances de l'unité de synthèse de méthanol. La contrainte imposée par le fonctionnement des électrolyseurs à des valeurs extrêmes de 25 et 100 % fait qu'il n'y a quasiment pas de régimes intermédiaires de fonctionnement et par conséquent, l'unité de synthèse de méthanol ne fonctionne qu'à 25 ou 100 % de sa capacité.

Dans l'optique de prolonger la durée de vie du catalyseur, on considère les trois schémas de réacteurs décrits sur la Figure 5.21. Le premier cas représente tout simplement un réacteur unique fonctionnant en régime variable (25 ou 100 %) et le refroidissement sera adapté à chaque



**Figure 5.20** – Impact du prix seuil de l'électricité sur le nombre de transitions et la durée annuelle de fonctionnement de l'unité pour quatre années.

transition pour minimiser les variations de température du catalyseur.

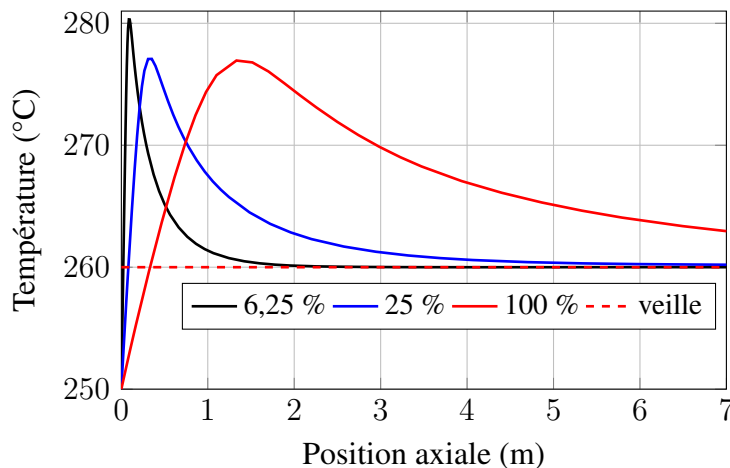


**Figure 5.21** – Schémas de répartition de catalyseur dans les réacteurs.

Dans le deuxième schéma, le catalyseur est réparti dans deux réacteurs  $R'_1$  et  $R'_2$  avec des proportions respectives de 25 et 75 % : le réacteur  $R'_1$  fonctionne en permanence à son régime nominal tandis que le réacteur  $R'_2$  est mis en veille à 260 °C et il n'est mis en route que quand la production d'hydrogène est maximale (100 %). Ainsi, le deuxième schéma permet d'opérer un quart du catalyseur en régime permanent et de prolonger sa durée de vie en le protégeant des transitions. En revanche, le réacteur  $R'_2$  est maintenu à haute température par un apport extérieur de chaleur lors des périodes d'effacement et le catalyseur subit des variations de température à chaque changement de régime.

Finalement, pour le troisième cas de figure, le catalyseur est réparti entre les deux réacteurs

$R_1''$  et  $R_2''$  avec des proportions respectives de 20 et 80 %. Dans cette configuration, le réacteur  $R_1''$  fonctionne tout le temps à plein régime et le réacteur  $R_2''$  fonctionne à 6,25 % de sa charge nominale durant les périodes d'effacement. Une telle configuration fait fonctionner 20 % du catalyseur en régime permanent et le maintien en température du réacteur  $R_2''$  demande moins d'apport thermique dans la mesure où la réaction contribue à générer de la chaleur. De plus, les profils de concentration des espèces dans le catalyseur seront établis et lors du passage au régime nominal il faudra moins de temps pour que les profils de concentration atteignent le nouveau régime permanent. L'évolution du profil de température dans le réacteur est représentée sur la Figure 5.22 pour les trois schémas de réacteurs considérés.



**Figure 5.22** – Profils de température dans le réacteur en fonction de sa charge.

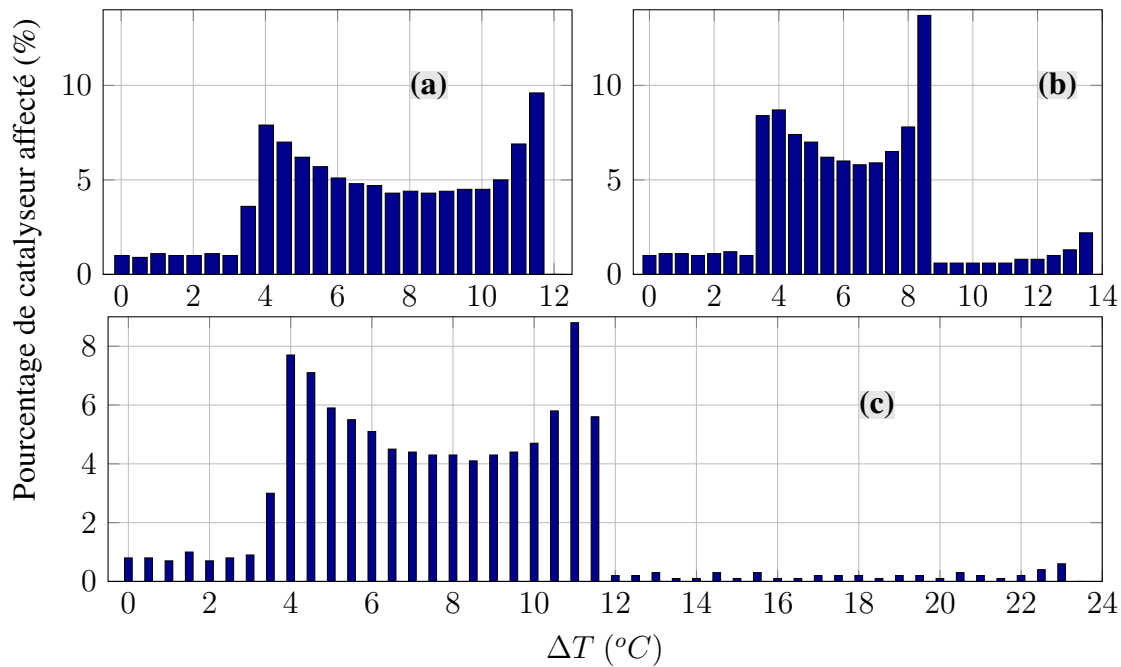
Lorsque le régime de fonctionnement du réacteur baisse, le maximum de température en son sein se rapproche de l'entrée parce qu'une baisse de régime induit une diminution de la vitesse d'écoulement. Par conséquent, les réactifs ont suffisamment de temps pour se transformer majoritairement à des abscisses proches de l'entrée. Par ailleurs, les maxima deviennent d'autant plus importants que le régime du réacteur baisse. Une telle augmentation est liée à la diminution du coefficient de transfert de chaleur qui dépend de la vitesse d'écoulement des gaz.

Un schéma est jugé plus adapté quand il induit des variations de température minimales sur le catalyseur. Dans le schéma du réacteur unique, les deux profils de température correspondant à un fonctionnement à 25 et à 100 % du régime nominal ont des allures similaires sauf que l'endroit où apparaît le pic de température est décalé. Un tel décalage engendre des variations de température dans le catalyseur lors du changement de régime de fonctionnement du réacteur. Le profil de température dans le réacteur qui fonctionne à 6,25 % de son régime nominal est caractérisé par un pic plus étroit proche de l'entrée. Un tel profil suggère qu'une grande partie des réactifs est transformée juste après leur entrée dans le réacteur où ils séjournent suffisamment longtemps.

La Figure 5.23 présente la distribution des variations de température que subit le catalyseur dans le réacteur lors des différentes transitions présentes dans les trois designs présentés précédemment.

Par exemple, la Figure 5.23.a montre qu'environ 7,5 % du catalyseur a subi une variation de température de 4 °C tandis que 9,8 % ont subi une variation de 11,5 °C lors de la mise en veille du réacteur à 260 °C. Près de la moitié du catalyseur subit une variation de température de moins de





**Figure 5.23** – Distribution des variations de température dans les réacteurs. (a) Passage de 100 % à la mise en veille à 260 °C, (b) Passage de 100 à 25 %, (c) Passage de 100 à 6,25 %.

5 °C. Quand la charge du réacteur passe de 100 à 25 %, la majeure partie du catalyseur subit une variation de température inférieure à 7 °C et la température de 15 % du catalyseur change de 8,5 °C. Finalement, la variation de charge de 100 à 6,25 % induit une distribution des variations de température différente des deux cas précédents dans la mesure où apparaît une certaine quantité de catalyseur qui subit d'importantes variations de température.

Lors du changement de régime de fonctionnement, chaque réacteur  $j$  peut être subdivisé en  $i$  tranches contenant une masse  $m_{cata,i}$  de catalyseur et subissant chacune une variation de température  $\Delta T_i$ .

Nous définissons une variation moyenne de température  $\overline{\Delta T_j}$  pour pouvoir quantifier la variation de température que subit la totalité du catalyseur contenue dans chaque réacteur  $j$  lors du changement de régime de fonctionnement selon l'équation (5.8).

$$\overline{\Delta T_j} = \sum_i \frac{m_{cata,i}}{M_{cata,j}} \Delta T_i \quad (5.8)$$

Le Tableau 5.8 résume les variations moyennes et pondérées de température pour les trois designs considérés précédemment. Le paramètre  $w_j$  représente la fraction massique du catalyseur contenue dans le réacteur  $j$ .

Dans le premier design, tout le catalyseur est affecté par la variation de charge et sa température change en moyenne de 7,9 °C. Dans le cas du deuxième design, le catalyseur contenu dans le réacteur  $R'_1$  n'est pas affecté par le changement de régime. Néanmoins, trois quarts du catalyseur subissent une variation moyenne de température de 6,84 °C. Finalement, le troisième design permet de protéger 20 % du catalyseur des variations de régime tandis que 80 % de ce dernier subissent une variation moyenne de température de 8,25 °C. Pour pouvoir comparer l'impact des

**Tableau 5.8 – Designs et variations de température.**

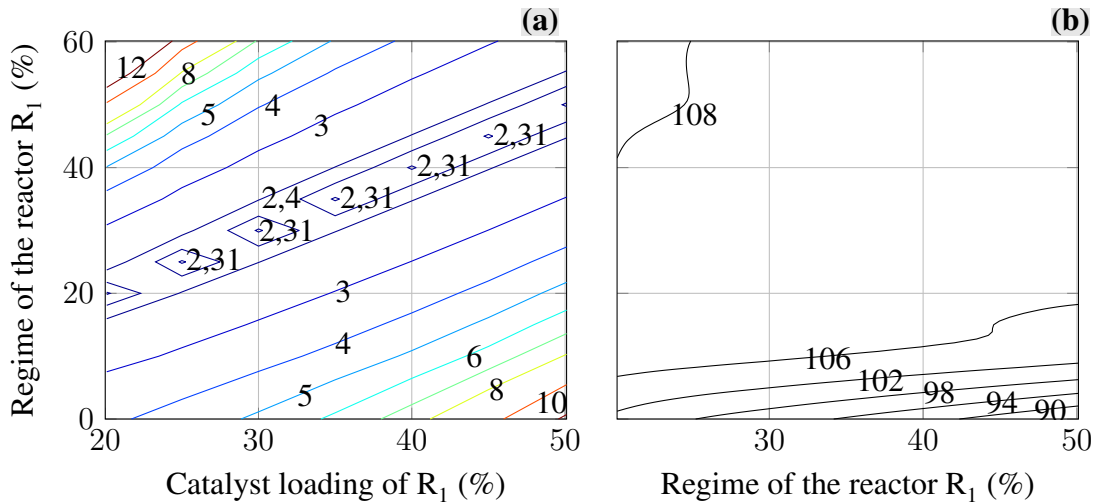
	Design I	Design II		Design III	
Réacteurs	$R_1$	$R'_1$	$R'_2$	$R''_1$	$R''_2$
Chargement	100 % cata	25 % cata	75 % cata	20 % cata	80 % cata
Régimes	25 ou 100 %	100 %	0 ou 100 %	100 %	6,25 ou 100 %
$\overline{\Delta T_j} (^{\circ}C)$	7,90	0	6,84	0	8,25
$\sum_j w_j \overline{\Delta T_j} (^{\circ}C)$	7,90	5,13		6,60	

variations de température engendrées lors des changements de régime, il faut pondérer  $\overline{\Delta T_j}$  par les fractions massiques de chargement de catalyseur  $w_j$ . Si on considère les variations de température pondérées  $\sum_j w_j \overline{\Delta T_j}$ , on constate que le deuxième design est l'alternative qui permet de réduire au mieux les variations que subit le catalyseur quand la charge de l'unité baisse de 100 à 25 %. Même si le troisième design présente d'importantes variations de température, il induit néanmoins une variation de température pondérée moins importante que le premier design où 20 % du catalyseur sont protégés.

Dans une perspective d'amélioration du design des réacteurs proposés sur la Figure 5.21, nous avons évalué les designs sur une large gamme de répartitions du catalyseur et du courant  $F_3$  entre les réacteurs  $R_1$  et  $R_2$ . La masse du catalyseur dans le réacteur  $R_1$  a été prise entre 20 et 50 % de la masse totale tandis que la portion du courant  $F_3$  envoyée dans le réacteur  $R_1$  a varié entre 0 et 60 %. Les différentes configurations sont évaluées par rapport à la variation de la température moyenne pondérée  $\sum_j w_j \overline{\Delta T_j}$  et la perte de charge globale dans les deux réacteurs. L'étude des designs a été étendue à des changements de charge de l'unité du régime nominal (100 %) à des régimes intermédiaires entre 0 et 90 % de charge. Sur l'ensemble des cas considérés, la variation de température moyenne pondérée reste comprise entre 0,4 et 5,6 °C tandis que la dissipation d'énergie engendrée par la perte de charge est comprise entre 887 W et 1264 kW. Dans le cas idéal, la configuration la mieux adaptée est celle qui minimise à la fois la variation de température moyenne et la dissipation d'énergie pour toutes les transitions de charge de l'unité. En revanche, la dissipation d'énergie dans le lit de particules est le critère le plus déterminant pour le choix d'un design, car elle a lieu pendant toute la durée de fonctionnement de l'unité tandis que la variation de température ne se produit que pendant les périodes de transition. Par conséquent, le design qui engendre une dissipation d'énergie moindre sera retenu. Cependant, deux designs présentant des dissipations similaires seront discriminés par la différence de température moyenne qu'ils engendrent.

En vue d'identifier la configuration la plus intéressante, nous avons comparé la somme des températures moyennes et des dissipations engendrées sur l'ensemble des transitions pour chaque configuration de répartition de catalyseur et du courant  $F_3$ . La Figure 5.24 présente la somme des dissipations d'énergie et celle des variations de température moyenne pour tous les changements de régime possibles entre 100 et 10 % avec un pas de 10 %. Pour l'ensemble des designs considérés, la Figure 5.24.a montre que la dissipation d'énergie présente une symétrie par rapport au chargement et à la charge du réacteur  $R_1$ . Les configurations présentant une dissipation minimale (2,3 MW) se trouvent sur les points pour lesquels la fraction de catalyseur contenue dans le

réacteur est égale à celle du courant  $F_3$  envoyée dans ce même réacteur.



**Figure 5.24** – Évaluation de l'impact de l'ensemble des transitions sur différents designs de réacteurs en fonction du chargement en catalyseur du réacteur  $R_1$  et de la portion du courant  $F_3$  qu'il traite. (a) Dissipation d'énergie (en MW), (b) Variation cumulée de la température moyenne  $\sum_j w_j \overline{\Delta T_j}$  (en °C).

Concernant la somme des variations de température moyenne de la Figure 5.24.b, la plupart des configurations présentent des valeurs comprises entre 106 et 109 °C.

Un minimum de variation de température correspond à un maximum de dissipation d'énergie et les configurations optimales par rapport à la dissipation d'énergie présentent toutes une somme de variation de températures moyennes, sur toutes les transitions, entre 107 et 108 °C. Finalement, le design à retenir reste celui qui satisfait l'égalité des portions de répartition du catalyseur et du courant  $F_3$  sur les réacteurs.

Dans une perspective de définition d'une répartition optimale du catalyseur sur les réacteurs, l'optimisation doit tenir compte de la variation des régimes de fonctionnement de l'unité et pondérer de manière plus précise l'impact des transitions lors du processus d'optimisation.

### 5.4.1 Stratégie de survie basée sur l'inertie thermique

Lors de l'analyse des transferts de chaleur par les temps caractéristiques, le temps de conduction de chaleur dans le lit catalytique était le plus important. Une stratégie basée sur l'inertie thermique du réacteur peut être développée pour maintenir le réacteur en veille à haute température pour de courtes transitions. Le principe consiste à tenir le réacteur isolé pendant la période d'effacement et de regarder l'évolution de sa température moyenne dans le temps. Si l'on suppose un coefficient de convection  $h_{ext}$  entre la paroi externe de la calandre à une température  $T_c^{su}$  et le milieu extérieur à une température  $T_\infty$ , alors la déperdition thermique  $\Phi$  sera donnée par l'équation (5.9).

$$\Phi = \pi D_c L_t h_{ext} (T_c^{su} - T_\infty) \quad (5.9)$$

Dans le cas où l'on arrêterait d'alimenter le réacteur en gaz et en fluide caloporteur, la déperdition thermique conduit à une baisse progressive de sa température. L'équation (5.10) donne la baisse

de température moyenne du réacteur en fonction du temps de son isolement  $\Delta t$ .

$$\bar{T}_i - \bar{T}_f = \frac{\pi D_c L_t h_{ext} (T_c^{su} - T_\infty) \Delta t}{M_{cata} C_{p,cata} + M_{réacteur} C_{p,réacteur} + \rho_c V_c^{liq} C_{pm,c}} \quad (5.10)$$

avec  $\bar{T}_i$  et  $\bar{T}_f$  les températures moyennes initiale et finale du réacteur, respectivement.

Pour des valeurs de  $h_{ext}$ ,  $T_c^{su}$  et  $T_\infty$  respectivement égales à  $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ,  $60 \text{ °C}$  et  $25 \text{ °C}$ , la vitesse de refroidissement du réacteur est autour de  $4 \text{ °C.h}^{-1}$ . Une telle vitesse de refroidissement nous permet de garder le réacteur au-dessus de  $200 \text{ °C}$  pendant une quinzaine d'heures sans apport d'énergie et le redémarrage du réacteur à  $200 \text{ °C}$  sera rapide dans la mesure où, à cette température, les réactions contribuent au chauffage du réacteur. En se basant sur la cette même stratégie, il est possible de garder la température du réacteur dimensionné pour fonctionner à  $20000 \text{ h}^{-1}$  au-dessus de  $200 \text{ °C}$  pendant environ onze heures.

### 5.4.2 Réacteur à calandre flexible

Le cas idéal consiste à essayer de maintenir le profil de température le plus proche de celui de son fonctionnement en régime nominal en vue de minimiser toute variation de température qui risque d'affecter la désactivation du catalyseur. Il est donc question de concevoir un réacteur permettant de garder la température du catalyseur plus ou moins constante. Le profil de température dans le régime nominal n'est pas monotone : la température augmente rapidement de  $250 \text{ °C}$  pour atteindre un maximum de  $274 \text{ °C}$  après  $3 \text{ m}$  puis elle baisse progressivement pour se rapprocher de celle du fluide caloporteur. Dans le but de reproduire un tel profil de température, un apport de chaleur est nécessaire et il faut considérer la calandre avant et après l'abscisse du maximum soit par une séparation physique en deux compartiments ou bien par une manière judicieuse de l'opérer.

Pendant les périodes d'effacement, on reprend le deuxième schéma de réacteur décrit par la Figure 5.21 avec un réacteur qui fonctionne en régime permanent et un réacteur qui est mis en veille lors des périodes d'effacement. Dans ce cas, le deuxième réacteur doit être maintenu en veille avec le profil de température le plus proche possible de celui de son fonctionnement en régime nominal. Pour ce faire, on propose donc de construire le deuxième réacteur suivant le schéma représenté sur la Figure 5.25.

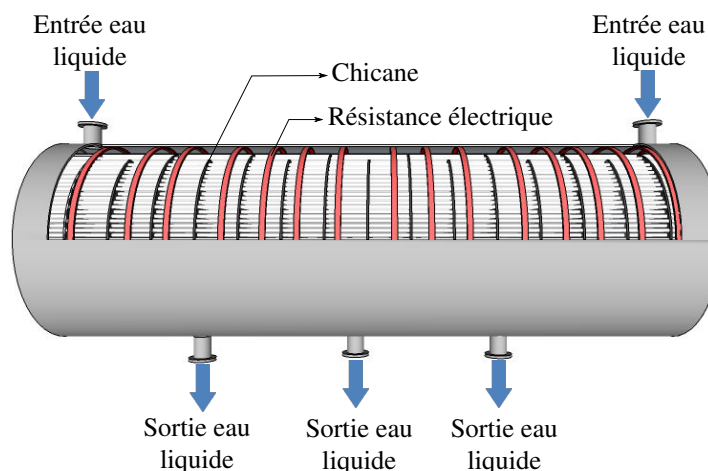


Figure 5.25 – Réacteur à calandre flexible.

À la différence du premier réacteur  $R_1$ , le second réacteur  $R_2$  intègre une calandre qui peut être opérée de manière plus flexible dans la mesure où elle comporte des résistances électriques réglables tout au long du réacteur pour pouvoir ajuster au besoin le flux de chaleur à apporter au fluide caloporteur, des résistances sont également placées sur les deux façades des chicanes. La calandre est munie de deux entrées d'eau liquide et de trois sorties d'eau qui sont réparties de part et d'autre du réacteur. D'autres entrées et sorties du fluide caloporteur peuvent être envisagées si besoin. En régime nominal, le réacteur est refroidi par de l'eau liquide à contre-courant et lors de sa mise en veille, l'alimentation en gaz côté tubes est arrêtée et le réacteur maintenu sous sa pression de fonctionnement. La circulation du fluide caloporteur est adaptée pour permettre l'évacuation du fluide du sein de la calandre en jouant sur les taux d'ouverture des vannes de sortie. Les deux entrées de la calandre sont alimentées par de l'eau liquide sous une pression qui évite son évaporation et les débits du liquide sont régulés de manière à reproduire dans la calandre le profil de température dans les tubes lors du fonctionnement en régime nominal. L'analyse des transferts basée sur les temps caractéristiques présentée dans le paragraphe 2.7.1 a montré que l'inertie thermique du catalyseur est le facteur le plus lent lors des transitions entre les régimes permanents. L'usage du réacteur avec une calandre qui s'adapte à son régime de fonctionnement augmentera sensiblement la vitesse de stabilisation de l'unité de synthèse de méthanol, car le profil de température est proche de celui du régime permanent dès la reprise de fonctionnement en régime nominal.

Ce schéma de réacteur reste une proposition qui doit être étudiée en détail du point de vue de sa commande et de son optimisation pour comprendre au mieux d'éventuelles difficultés de conception et de réalisation qu'il peut soulever.

## 5.5 Intégration d'un tampon d'hydrogène

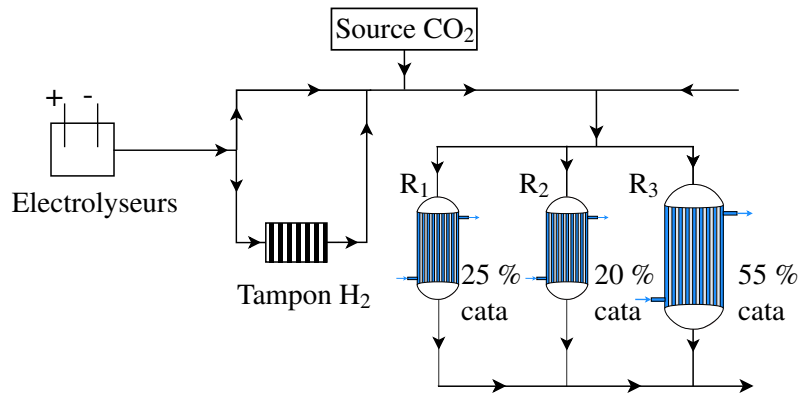
Il est possible d'envisager de stocker de l'hydrogène pour pouvoir alimenter les réacteurs un peu plus longtemps au-delà des périodes d'effacement et pour transférer un certain nombre de perturbations que subit le réacteur au tampon. Le stockage d'hydrogène soulève intrinsèquement les questions de coût, de faisabilité et de sécurité à des degrés qui sont intimement liés à la quantité stockée ainsi qu'à la technologie utilisée pour ce faire.

Pour des raisons de sécurité et de capacité de stockage, l'utilisation de supports solides à base d'hydrures de magnésium nous semble la solution la mieux adaptée pour l'application aux systèmes considérés. Comme la capacité de stockage d'hydrogène est limitée, nous devons définir au préalable la capacité du tampon qui permet d'alimenter le procédé pendant un laps de temps donné.

### 5.5.1 Adaptation du design du réacteur

Pour ce faire, le réacteur doit être modulaire avec un des modules qui sera synchronisé avec le fonctionnement du tampon d'hydrogène et il ne sera mis en route que quand le tampon d'hydrogène sera rempli. Nous proposons donc le design de réacteur décrit par la Figure 5.26 et qui a pour but de réduire l'impact des transitions sur une partie supplémentaire du catalyseur.

La quantité globale de catalyseur est répartie sur trois réacteurs à des proportions égales à 25, 20 et 55 %. Dans le réacteur  $R_1$ , la quantité de catalyseur représentera toujours 25 % du



**Figure 5.26** – Schéma du réacteur modulaire avec un tampon d'hydrogène.

total tandis que les 75 % restant sont réparti sur les réacteurs  $R_2$  et  $R_3$  avec des proportions qui peuvent varier selon la capacité du tampon d'hydrogène.

Une stratégie d'opération du tampon d'hydrogène et du réacteur auquel il est relié doit être mise en place de manière à minimiser le nombre de transitions auxquelles est soumis le réacteur. Au départ, on suppose que le compartiment de stockage d'hydrogène est vide et que les électrolyseurs fonctionnent à 25 % de leur charge nominale et seul le réacteur  $R_1$  est mis en route de manière permanente. Dès la première période de production d'hydrogène en régime nominal (à 100 %), on démarre le réacteur  $R_3$  et on alimente le tampon par un débit dont la portion est égale à celle du catalyseur contenu dans le réacteur  $R_2$ , c'est-à-dire 20 % de la production d'hydrogène des électrolyseurs en régime nominal.

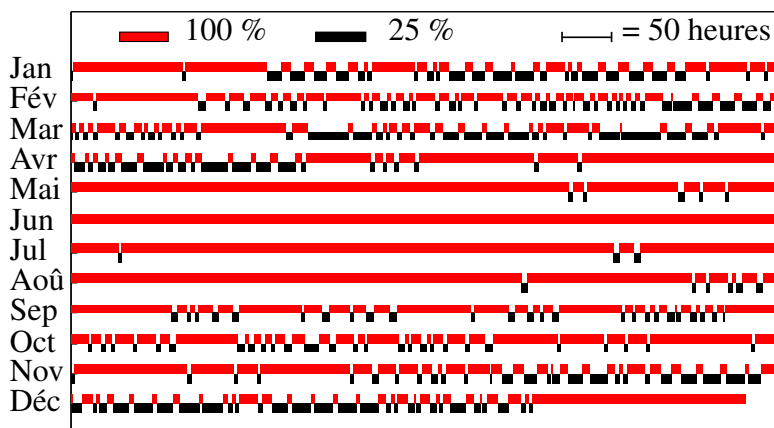
Pendant la période de remplissage du tampon, le réacteur  $R_2$  est maintenu en veille et il n'est mis en route que quand le tampon d'hydrogène est totalement rempli. Il est sous-entendu également que si une transition se produit pendant le processus de remplissage du tampon, le réacteur  $R_3$  est mis en veille et le remplissage du tampon est interrompu.

Si, après le remplissage du tampon, les électrolyseurs fonctionnent encore à leur régime nominal, alors le tampon est isolé du système et le réacteur  $R_2$  est mis en route à son régime nominal comme s'il n'y avait pas eu de stockage d'hydrogène intégré au processus. Lors d'une nouvelle période d'effacement, le réacteur  $R_3$  est tout de suite mis en veille pendant que le réacteur  $R_2$  est maintenu à plein régime grâce au déstockage d'hydrogène du tampon sur une période qui correspond soit au temps de vidage du tampon ou bien à la reprise de production des électrolyseurs à un régime nominal.

Au fur et à mesure que le nombre des transitions augmente, le tampon se vide progressivement et quand il ne reste plus d'hydrogène en réserve, le réacteur  $R_2$  est mis en veille et le tampon est reconnecté aux électrolyseurs chaque fois qu'ils fonctionnent à 100 % jusqu'à ce qu'il soit complètement rechargé pour alimenter à nouveau le procédé pendant les périodes d'effacement.

### 5.5.2 Transitions et tampon d'hydrogène

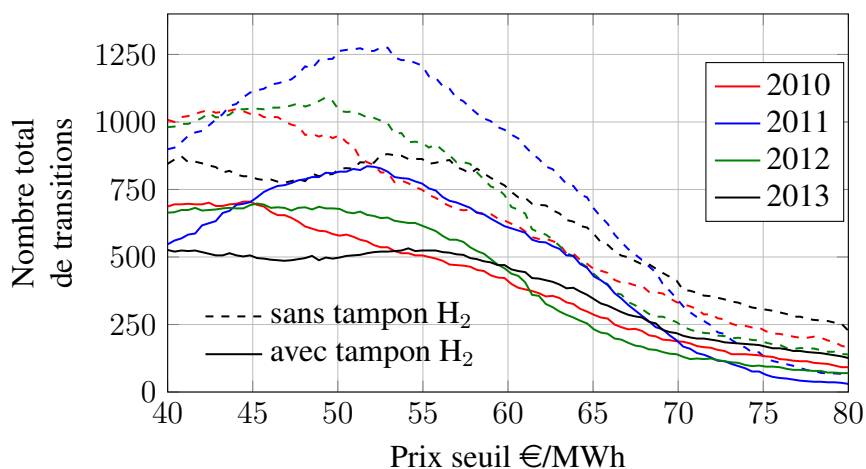
Des simulations sont réalisées pour savoir à quel point l'introduction d'un tampon hydrogène permet de réduire le nombre des transitions que subit le réacteur  $R_2$  tout au long de l'année. La Figure 5.27 présente la distribution des transitions que subit le réacteur  $R_2$  suite à l'introduction d'un tampon d'hydrogène de capacité équivalente à deux heures sur le scénario de disponibilité d'électricité présenté sur la Figure 5.19.



**Figure 5.27** – Périodes de production et d'arrêt du réacteur  $R_2$  pour l'année 2013 en intégrant un tampon d'hydrogène de 2 h. Scénario : prix de l'électricité inférieure à 59 €/MWh.

Suite à l'introduction du tampon d'hydrogène, les transitions de courte durée ont été lissées et le nombre de variations annuelles de charge que subit le réacteur  $R_2$  passe de 825 à 488. Il est sous-entendu que le réacteur  $R_3$  subit la totalité des transitions (825) dans la mesure où il n'est pas protégé par le tampon d'hydrogène.

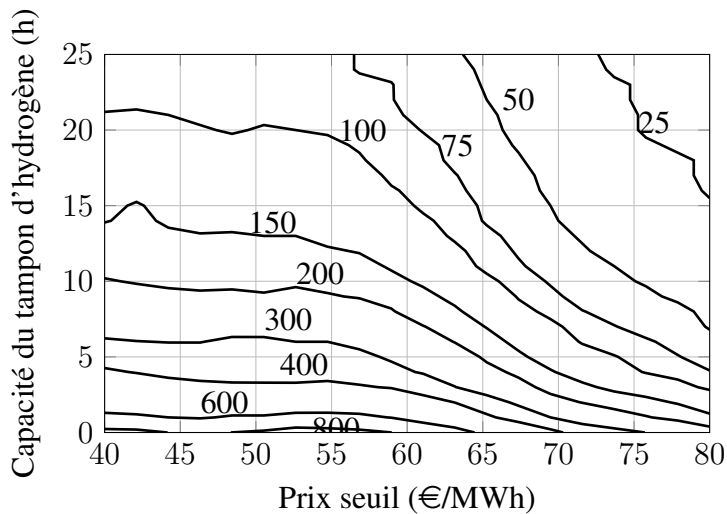
À ce stade, il est important de savoir à quel point l'introduction du stockage d'hydrogène et le prix seuil d'électricité fixé affectent le nombre de transitions que subit le réacteur  $R_2$ . Pour ce faire, nous avons considéré les prix d'électricité pour les années entre 2010 et 2013 et l'analyse des données a conduit aux résultats présentés sur la Figure 5.28. D'une année à l'autre, le nombre total de transitions est très variable. Selon l'année et le prix seuil considérés, l'introduction d'un tampon d'hydrogène de deux heures permet d'éviter 30 à 50 % des transitions sur le réacteur  $R_2$ .



**Figure 5.28** – Impact d'un tampon d'hydrogène de deux heures sur le nombre de transitions annuelles en fonction du prix seuil d'électricité.

Pour le cours de l'électricité en 2013, la Figure 5.29 présente l'évolution du nombre des transitions sur la disponibilité d'hydrogène à l'entrée de l'unité de synthèse de méthanol en fonction du prix seuil d'électricité et de la capacité de stockage d'hydrogène.

Le nombre annuel de transitions diminue avec l'augmentation du prix seuil d'électricité et de



**Figure 5.29** – Impact du prix seuil d'électricité et la capacité de stockage d'hydrogène sur le nombre de transitions du réacteur  $R_2$  pour l'année 2013.

la capacité de stockage d'hydrogène. Pour un prix seuil de 60 € et un stockage de 20 heures, le nombre de transitions sur la disponibilité de l'hydrogène est divisé par 8.

De manière générale, la durée d'alimentation en hydrogène d'une partie du réacteur ou de sa totalité dépend de la capacité de stockage d'hydrogène d'une part et de la capacité de l'unité de synthèse de méthanol d'autre part. Si la capacité de traitement d'hydrogène dépasse largement celle du tampon, il faut envisager de protéger uniquement une partie du catalyseur comme dans le cas du schéma de modularisation présenté sur la Figure 5.26.

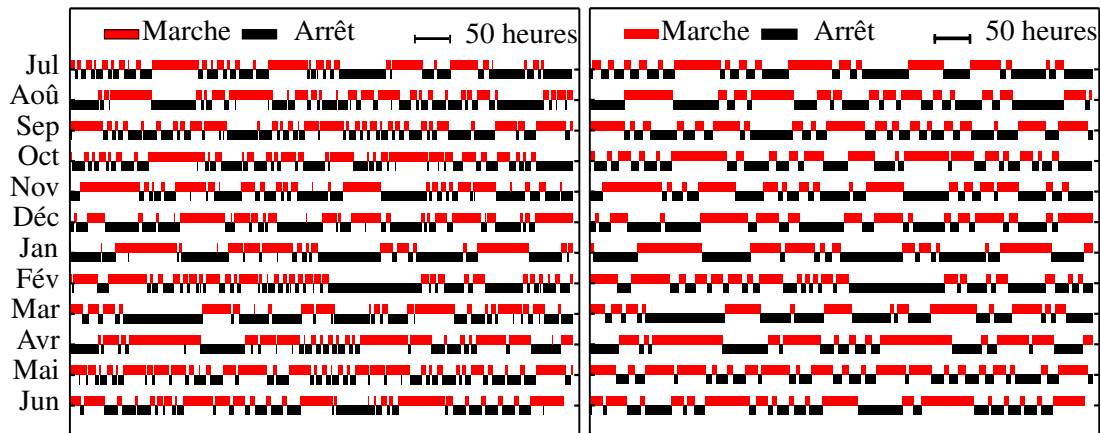
### 5.5.3 Disponibilité d'hydrogène à moyen terme

Les partenaires du projet VIeSSE<sup>2</sup> dont font partie les présents travaux ont mené une large étude sur l'évolution du marché de l'électricité d'ici à 2030 et ont sélectionné le scénario de production d'hydrogène présenté sur la Figure 5.30 parmi une centaine d'autres scénarios qu'ils ont considérés. Contrairement aux périodes de production d'hydrogène présentées sur les Figures 5.19 et 5.27, les périodes de production d'hydrogène en l'an 2030 ne présentent pas de périodes s'étalant sur de longues périodes et les transitions ne dépendent pas des saisons. Cette différence est due au fait que le scénario de 2030 envisage de produire une grande partie d'hydrogène à partir d'électricité d'origine éolienne.

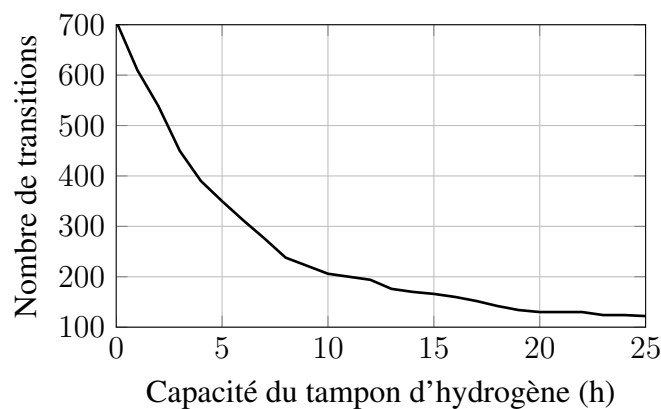
L'introduction d'un tampon d'hydrogène de quatre heures sur le scénario de production d'électricité de 2030 permet de réduire les transitions de 707 à 390 variations en réduisant le nombre de courtes périodes de fonctionnement.

Par ailleurs, la Figure 5.31 permet d'avoir une estimation rapide du nombre des transitions annuelles en fonction de la capacité du tampon d'hydrogène pour le scénario à moyen terme (2030).





**Figure 5.30** – Périodes de production d’hydrogène estimées pour l’an 2030. (a) sans tampon d’hydrogène, (b) avec tampon d’hydrogène de 4 h.



**Figure 5.31** – Impact d’un tampon d’hydrogène sur le nombre de transitions annuelles à moyen terme.

## 5.6 Conclusions

La modélisation et la simulation de la boucle de recyclage en régime transitoire ont montré que le démarrage de l’unité prend quelques heures à cause de la masse importante du réacteur et de la disponibilité de la puissance de chauffage. Suite à un changement de régime d’alimentation de l’unité, les profils à la sortie des réacteurs se stabilisent au bout d’une dizaine de minutes en moyenne.

Entre le réacteur multitubulaire à lit de particules et le réacteur à monolithes, les temps de réponse diffèrent de quelques minutes à cause de la masse supplémentaire du support catalytique et le nombre de tubes important dans le réacteur à monolithes.

Suite à une perturbation sur le débit d’alimentation de l’unité en hydrogène, la production finale de méthanol se stabilise au bout d’une vingtaine de minutes.

L’étude des réponses de chaque technologie de réacteurs à un GHSV égal à  $20000 \text{ h}^{-1}$  a montré des temps de réponse proches. Par contre, l’unité prend plus de temps pour démarrer pour un GHSV égal à  $10000 \text{ h}^{-1}$  à cause de son inertie thermique importante. Même si le réacteur répond vite, le temps de stabilisation de l’unité risque d’être limité par le temps d’exécution des

variations au niveau des autres équipements à savoir : l'ouverture et fermeture des vannes et les échangeurs de chaleur.

L'analyse du cours actuel de l'électricité a permis de comprendre la répartition de la disponibilité d'hydrogène tout au long de l'année. Le nombre de transitions que pourrait subir l'unité dépend fortement du climat et la majeure partie des transitions apparaît pendant les mois de froid tandis qu'en été, la disponibilité d'hydrogène est quasiment permanente. À moyen et à long terme, l'introduction des ressources intermittentes réduira la répartition saisonnière de la disponibilité d'hydrogène.

Comme nous avons peu de connaissances sur un éventuel impact de changement de régime sur la désactivation du catalyseur, des designs de réacteur permettant de réduire les variations thermiques sont proposés en se basant sur l'étude de distribution du catalyseur et de la charge sur deux réacteurs. Lors de l'isolement du réacteur, il faut environ une quinzaine d'heures pour que la température moyenne du réacteur passe de 265 à 200 °C. Ce phénomène peut être exploité pour élaborer des stratégies de fonctionnement de l'unité. Un design de réacteur à calandre flexible pourrait protéger une quantité maximale de catalyseur des perturbations thermiques engendrées lors des changements de régime. Finalement, l'intégration d'un stockage d'hydrogène permet de réduire grandement le nombre de transitions que subit l'unité de méthanol.

La carte heuristique présentée par la Figure 5.32 illustre un résumé graphique des différents points abordés dans le présent chapitre.

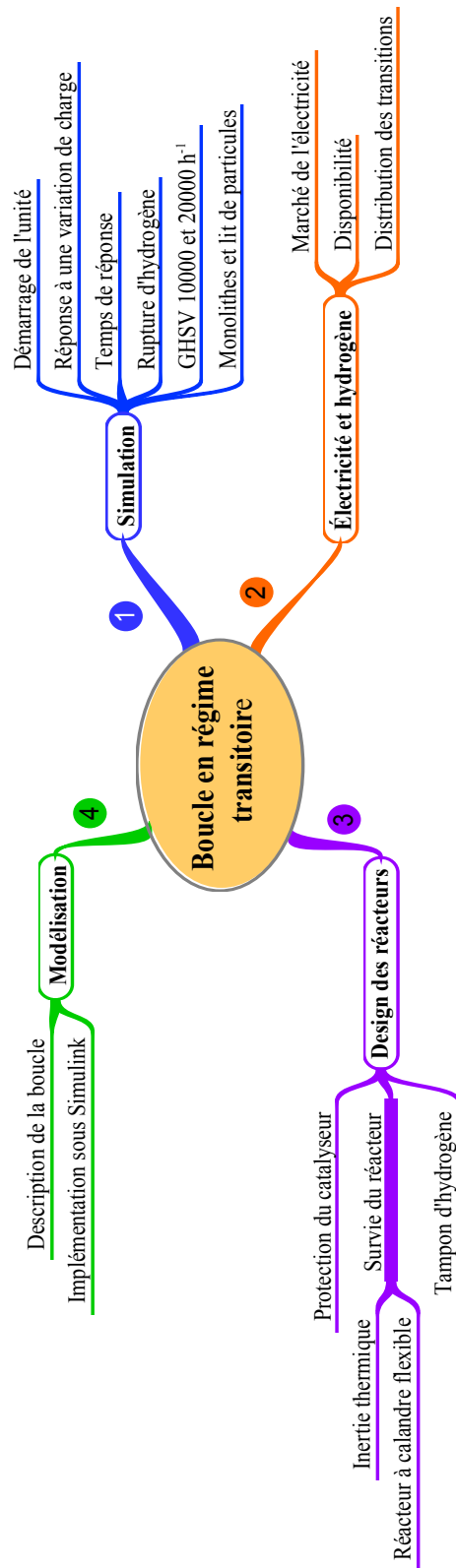


Figure 5.32 – Carte heuristique du chapitre 5.



## Proposition et amélioration des designs du réacteur et du procédé

La boucle de synthèse de méthanol présentée dans les chapitres précédents peut être modifiée de manière à atteindre des performances élevées de la boucle en introduisant des réacteurs compacts et intégrés.

Des voies d'amélioration du procédé actuel de synthèse de méthanol seront explorées dans le présent chapitre et de nouvelles technologies seront proposées en vue de développer certains nouveaux designs du réacteur et du procédé tout entier. Les suggestions qui seront avancées ne seront pas définitives, mais à titre exploratoire. Il faudrait, par conséquent, planifier des études plus avancées sur les plans technique et économique pour décider de la faisabilité et de la viabilité de ces solutions.

Dans un premier temps, la substitution du réacteur multitubulaire refroidi dans la boucle de méthanol par un réacteur adiabatique sera proposée avec différents paramètres géométriques et quantités de catalyseur.

Dans un second temps, une autre proposition de design qui consiste à substituer le réacteur multitubulaire refroidi par une cascade de réacteurs et de séparateurs alternés sera étudiée en régime permanent pour deux types d'alimentation des réacteurs. Le premier type porte sur une alimentation directe et séquentielle de la cascade tandis que, pour le second type, le courant alimentant le procédé sera étagé sur tous les réacteurs de la cascade. Les deux façons d'alimenter les réacteurs de la cascade seront comparées sous divers aspects.

En vue de réduire la taille et les coûts d'investissement et d'opération de l'unité, un design de réacteur sans recyclage sera étudié et optimisé. Un concept de réacteur adiabatique à alimentation mobile sera alors introduit puis appliqué à différentes configurations qui utilisent des réacteurs refroidis. Par conséquent, le réacteur sera d'abord étudié seul, puis dans la boucle de méthanol et finalement dans la cascade de réacteurs et de séparateurs.

Certaines voies d'intensification du réacteur et du procédé de synthèse de méthanol seront abordées à des niveaux de détail différents pour essayer de mettre au jour les possibilités et les contraintes induites par une éventuelle réduction de taille des équipements.

## 6.1 Boucle avec réacteur adiabatique ou refroidi

L'objectif de la présente section est d'étudier le comportement de la boucle de recyclage suite à la substitution du réacteur refroidi par un réacteur fonctionnant en régime adiabatique. Une telle substitution réduit les coûts de fabrication du réacteur en évitant la fabrication des tubes et de la calandre. De plus, elle réduit le volume total du réacteur d'au moins de moitié par rapport à un réacteur refroidi.

En utilisant les modèles de réacteurs 1D et hétérogène, des simulations de la boucle de recyclage sont réalisées en utilisant les paramètres définis dans le Tableau 6.1 avec un réacteur refroidi puis avec un réacteur adiabatique à lit de particules pour des conditions identiques.

**Tableau 6.1** – Paramètres de simulation de la boucle.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$T_0$	250	°C	$P_0$	80	bar
$L_t$	7	m	$T_{\text{vap,H}_2\text{O}}$	260	°C
$M_{\text{cata}}$	27900	kg	$Q_{\text{m,H}_2}$	2500	kg.h <sup>-1</sup>
$\mathcal{G}$	2,75	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%
$d_t$	3,4	cm	$d_p$	5	mm
$N_t$	2160	—	GHSV	10000	h <sup>-1</sup>
$\rho_{\text{cata}}$	1130	kg.m <sup>-3</sup>	$T_{\text{flash}}$	30	°C

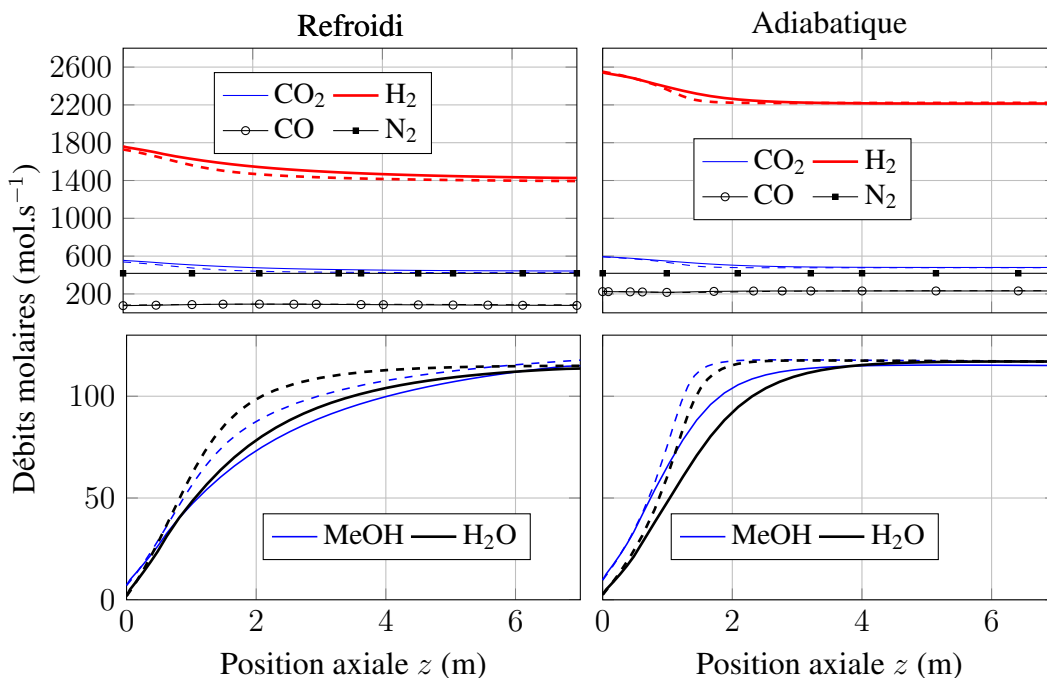
Taux de récupération au niveau de la membrane :  
 [CO<sub>2</sub> CO H<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>OH H<sub>2</sub>O N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub>] = [75 38,5 87,3 1,6 90 30 10] (%)  
 Taux de purge  $\alpha_6$  : 5 %

La Figure 6.1 présente les profils des débits molaires obtenus dans le réacteur intégré dans la boucle de recyclage pour les régimes refroidi et adiabatique. Dans le cas du réacteur refroidi présenté sur la Figure 6.1.a, les résultats sont très proches de ceux qui ont été discutés dans la section 4.2. Concernant le réacteur adiabatique, la Figure 6.1.b montre que les profils de débits molaires atteignent un palier au-delà d'une abscisse  $z$  égale à 3 m. Il faut souligner qu'au-delà des trois premiers mètres, la production de méthanol atteint son maximum qui correspond à l'équilibre thermodynamique tandis que la quantité d'eau produite reste inférieure à celle du méthanol. Par ailleurs, les profils obtenus par les deux modèles de réacteur sont très proches au-delà d'une abscisse  $z$  supérieure à quatre mètres.

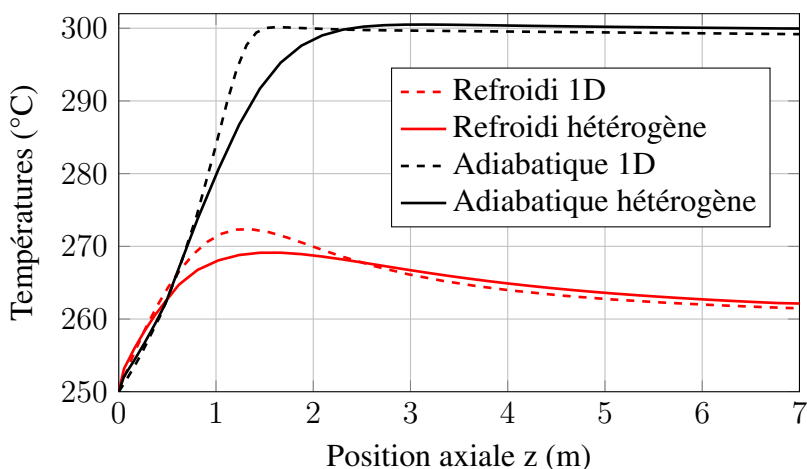
Les profils de température dans le réacteur intégré dans la boucle de recyclage représentés sur la Figure 6.2 montrent que le réacteur en régime adiabatique fonctionne autour de 300 °C tandis que le refroidissement du réacteur permet de ramener cette valeur entre 260 et 270 °C.

Si l'on compare les deux régimes de fonctionnement, on constate que dans le réacteur refroidi, les débits molaires des espèces évoluent tout au long du réacteur pour se rapprocher de l'équilibre thermodynamique tandis que, dans le cas du régime adiabatique, le mélange gazeux est quasiment à l'équilibre thermodynamique après qu'il a parcouru la moitié du réacteur. Le réacteur en régime adiabatique dans la boucle nécessite la moitié de la quantité de catalyseur utilisée dans le réacteur refroidi pour produire une quantité de méthanol similaire.

Par ailleurs, l'usage d'un réacteur adiabatique conduit à l'augmentation du débit molaire du courant recyclé, d'environ 40 %, et la température de fonctionnement en régime adiabatique est en moyenne plus élevée de 30 °C que dans le cas du réacteur refroidi, ce qui accélère la



**Figure 6.1** – Évolution des débits molaires des espèces dans le réacteur avec recyclage en fonction de la position axiale, (---) modèle 1D, (—) modèle hétérogène. (a) Régime refroidi, (b) Régime adiabatique.



**Figure 6.2** – Profils de température dans le réacteur en régimes refroidi et adiabatique dans la boucle de recyclage.

désactivation du catalyseur par frittage. Finalement, il y a deux fois plus de CO qui circule dans la boucle lorsque le réacteur refroidi est substitué par un réacteur adiabatique.

Un des avantages principaux que présente le réacteur adiabatique est sa facilité de fabrication et de mise en œuvre. En effet, pour une masse de catalyseur égale à 27900 kg, la substitution du réacteur refroidi par un réacteur fonctionnant en régime adiabatique permet de réduire le volume total du réacteur d'environ 60 % et sa masse totale de 75 % (catalyseur + métal). De plus, la quantité de catalyseur dans le réacteur adiabatique peut être réduite de moitié.

Dans le but d'approfondir la comparaison des deux régimes de fonctionnement du réacteur, des simulations supplémentaires sont réalisées avec le modèle de réacteur hétérogène pour différentes configurations. La masse de catalyseur et la longueur des tubes ont été divisées par le même facteur dans chaque cas étudié et des diamètres de grains de 3 et 5 mm sont considérés. Afin d'éviter l'accumulation de matière dans la boucle de recyclage, un ratio  $\mathcal{G}$  égal à 2,72 est considéré dans le cas du réacteur refroidi et une valeur de 2,66 a été considérée pour le réacteur adiabatique. Les Tableaux 6.2 et 6.3 rassemblent respectivement les conditions et les résultats de simulation pour le réacteur refroidi et le réacteur fonctionnant en régime adiabatique.

**Tableau 6.2** – Résultats obtenus avec le modèle de réacteur hétérogène dans la boucle de recyclage pour le régime refroidi.

Configurations	Référence	1	2	3	4	5
$M_{\text{cata}}$ (kg)	27900	13950	9964	27900	13950	9964
$L_{\text{lit}}$ (m)	7	3,5	2,5	7	3,5	2,5
$d_p$ (mm)	5	5	5	3	3	3
$\mathcal{G}$	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72
$Q_{\text{m,H}_2}$ (kg.h <sup>-1</sup> )	2493	2493	2493	2493	2493	2493
$\Delta P_{\text{réacteur}}$ (bar)	1,12	0,81	0,95	2,07	1,28	1,13
Recyclage F <sub>2</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	2443	3083	4314	2415	2785	3283
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> réacteur	3,17	3,27	3,68	3,20	3,36	3,60
Conversion H <sub>2</sub> (%)	97,3	96,4	94,6	97,3	96,8	96,1
Dissipation d'énergie (kW)	171	155	251	316	223	232
Production de méthanol (mol.s <sup>-1</sup> )	107,4	106,6	103,1	108,2	108,4	107,1

Lorsque le réacteur refroidi est utilisé, la quantité globale de méthanol produite montre un écart maximal de 4,9 % pour toutes les configurations considérées. Néanmoins, le débit du courant recyclé dans le réacteur varie considérablement. Pour un diamètre de grain fixé, le débit du courant recyclé augmente avec la diminution de la masse totale du catalyseur dans le réacteur à cause de la diminution de la conversion des réactifs par passe qui engendre une recirculation plus importante. Il est possible de réduire de moitié la quantité de catalyseur dans le réacteur sans pour autant altérer les performances de la boucle de recyclage. En effet, l'utilisation de grains de 3 mm réduit les limitations par le transfert de matière et permet d'augmenter la conversion par passe ce qui garde le débit du courant recyclé proche de celui du cas où 27,9 tonnes de catalyseur sont utilisées. De surcroît, une telle configuration produit un maximum de méthanol.

Par rapport à l'usage d'un réacteur en régime adiabatique, les résultats obtenus indiquent que la réduction de la quantité de catalyseur impacte moins le débit total du courant recyclé pour toutes les configurations. Des diamètres de grain de 3 mm et une masse de catalyseur de 13950 kg conduisent à un courant de recyclage minimal et une conversion d'hydrogène élevée. Par comparaison avec le réacteur refroidi, cette configuration conduit à un courant de recyclage plus important de 21 %.

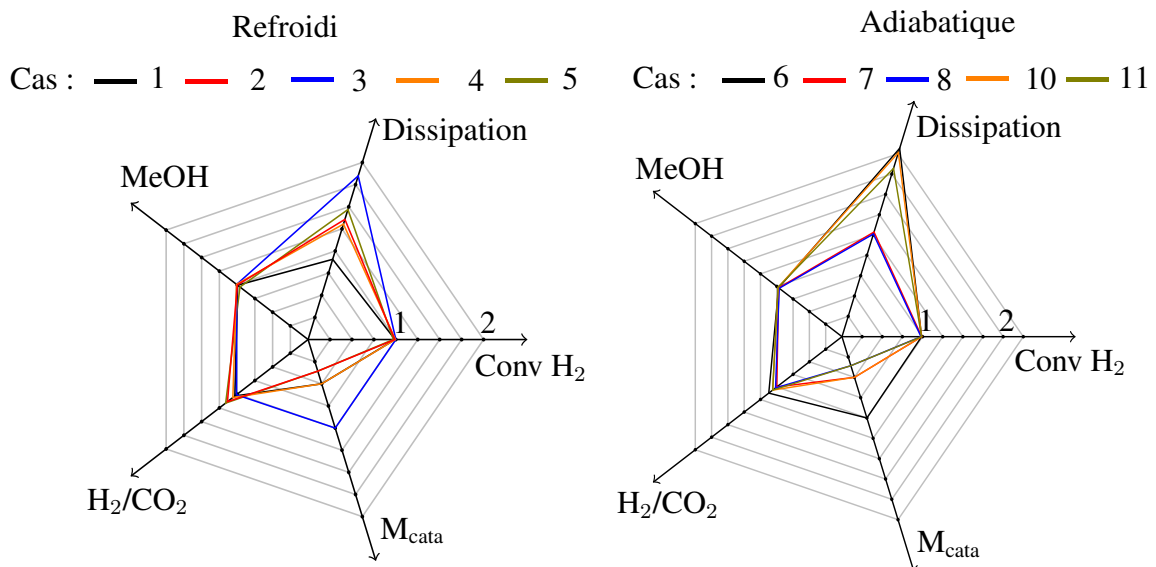
Les Tableaux 6.2 et 6.3 montrent que la production finale de méthanol est proche pour les deux régimes de fonctionnement considérés. Par opposition, l'utilisation d'un réacteur adiabatique conduit plus souvent à l'augmentation du courant de recyclage et des pertes de charge. En considérant la configuration de la première colonne du Tableau 6.2 comme référence, le reste des



**Tableau 6.3** – Résultats obtenus avec le modèle de réacteur hétérogène dans la boucle pour le régime adiabatique.

Configurations	6	7	8	9	10	11
$M_{cata}$ (kg)	27900	13950	9964	27900	13950	9964
$L_{lit}$ (m)	7	3,5	2,5	7	3,5	2,5
$d_p$ (mm)	5	5	5	3	3	3
$\mathcal{G}$	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66
$Q_{m,H_2}$ (kg.h <sup>-1</sup> )	2478	2478	2478	2478	2478	2478
$\Delta P_{réacteur}$ (bar)	1,87	1,0	0,87	3,57	1,79	1,32
Recyclage $F_2$ (mol.s <sup>-1</sup> )	3378	3406	3902	3417	3371	3447
$H_2/CO_2$ réacteur	3,56	3,17	3,23	3,57	3,37	3,37
Conversion $H_2$ (%)	96,1	96,2	95,4	96,0	96,2	96,0
Dissipation d'énergie (kW)	396	220	216	820	387	354
Production de méthanol (mol.s <sup>-1</sup> )	104,4	104,3	103,4	105,6	105,3	105,4

configurations est présenté sur la Figure 6.3 pour les régimes de fonctionnement refroidi et adiabatique.

**Figure 6.3** – Comparaison des différentes configurations pour le régime refroidi et le régime adiabatique des Tableaux 6.2 et 6.3.

Pour la boucle utilisant un réacteur refroidi, les configurations présentent des productions de méthanol et des conversions globales d'hydrogène similaires. La réduction de la masse totale de catalyseur utilisée conduit systématiquement à l'augmentation de la quantité de matière recyclée. Par contre, les pertes de charge peuvent être réduites en adoptant les configurations 1 et 2. La configuration 1 permet de réduire l'énergie dissipée de 10 % et la quantité de catalyseur de 50 %. En régime adiabatique, toutes les configurations présentent des conversions d'hydrogène similaires au cas de référence. En revanche, elles engendrent des dissipations d'énergie plus

importantes.

Finalement, l'utilisation d'un réacteur adiabatique permet de réduire la taille du réacteur, mais ils engendrent une augmentation de la puissance dissipée dans le réacteur d'au moins 25 %. Le remplacement des particules par des monolithes dans le réacteur adiabatique permet de réduire la dissipation d'énergie par frottement à un seuil inférieur à celui du réacteur refroidi à lit de particules. Par conséquent, l'utilisation d'un réacteur adiabatique devient aussi viable qu'un réacteur refroidi tout en divisant le volume total du réacteur par un facteur de l'ordre de 12. Comme alternative aux réacteurs multitubulaires refroidis dans les unités industrielles de méthanol existantes, l'utilisation d'un réacteur adiabatique à monolithes n'introduira pas de changements majeurs pour les unités existantes et la fabrication d'un réacteur adiabatique est moins complexe que celle d'un réacteur multitubulaire dans la mesure où il ne comporte pas de calandre. De plus, les économies en termes d'énergie de compression du courant de recyclage peuvent réduire les coûts opératoires de l'unité.

Dans les unités de méthanol industrielles actuelles, les réacteurs sont surdimensionnés pour des raisons économiques. En effet, le surdimensionnement du réacteur augmente la période au bout de laquelle le catalyseur doit être remplacé et permet ainsi de réduire les coûts liés à l'arrêt et à la maintenance de l'unité.

Les unités de synthèse de méthanol visées fonctionneront à plein régime environ 65 % de l'année et la réduction de la quantité de catalyseur de moitié, dans le cas du réacteur refroidi, conduira à des cycles de maintenance proches des unités industrielles actuelles (environ 5 ans) puisque la diminution de la quantité de catalyseur sera compensée par la réduction de durée totale de fonctionnement de l'unité à 65 %.

En outre, la durée de vie du catalyseur dans le réacteur adiabatique risque d'être écourtée par le frittage de la phase active causée par des températures élevées. L'utilisation d'un réacteur adiabatique nécessite le développement de catalyseurs de synthèse de méthanol pouvant fonctionner à des températures élevées.

En conclusion, les réacteurs fonctionnant à un GHSV de  $10000 \text{ h}^{-1}$  sont surdimensionnés et la quantité de catalyseur peut être réduite de moitié. En l'occurrence, l'utilisation d'un réacteur fonctionnant en régime adiabatique réduira considérablement la taille du réacteur.

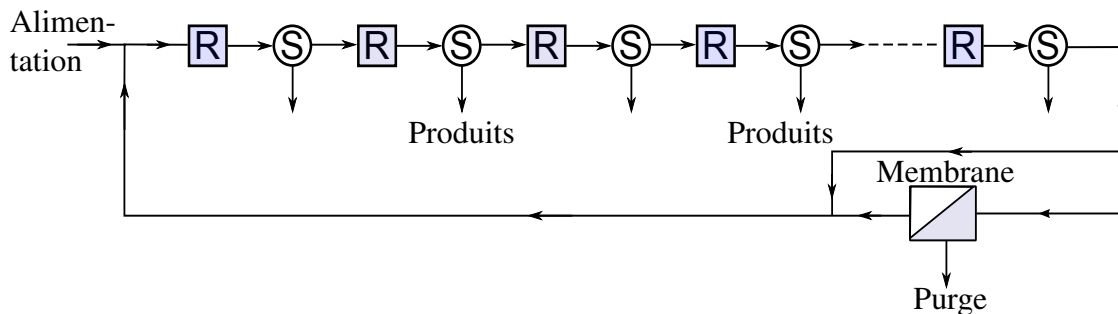
## 6.2 Cascade de réacteurs séparateurs

Dans cette section, la boucle de synthèse de méthanol décrite dans le chapitre (4) est évaluée pour une cascade de réacteurs tubulaires et de séparateurs flash. Cette configuration augmentera la conversion de méthanol par passe en déplaçant l'équilibre thermodynamique par la récupération de l'eau et du méthanol au niveau des séparateurs flash entre chaque paire de réacteurs successifs.

Pour ce faire, deux configurations sont considérées : la première est une cascade de réacteurs et de séparateurs alternés alimentés de manière séquentielle, tandis que dans la seconde configuration, l'alimentation des réacteurs est étagée pour savoir si une telle distribution a un quelconque avantage sur la production finale de méthanol et les performances de la boucle.

### 6.2.1 Alimentation directe

Dans le cas de l'alimentation directe, la Figure 6.4 montre une boucle de recyclage avec une succession alternée de mélangeurs et de réacteurs multitubulaires refroidis à lit de particules qui sont alimentés de manière séquentielle : la sortie de chaque réacteur est introduite dans le suivant après récupération d'une partie des produits au niveau du séparateur flash supposé à l'équilibre thermodynamique.



*Figure 6.4 – Schéma de la boucle considérée pour l'alimentation directe.*

À la sortie de chaque réacteur, les gaz sont refroidis jusqu'à 30 °C pour pouvoir condenser l'eau et le méthanol à la pression de sortie du réacteur. Par la suite, les gaz quittant le flash sont réchauffés jusqu'à 250 °C et réintroduits dans le réacteur suivant. En utilisant le modèle de réacteur 1D, des simulations de la boucle de synthèse de méthanol avec une cascade de réacteurs-séparateurs sont réalisées avec les paramètres regroupés dans le Tableau 6.1.

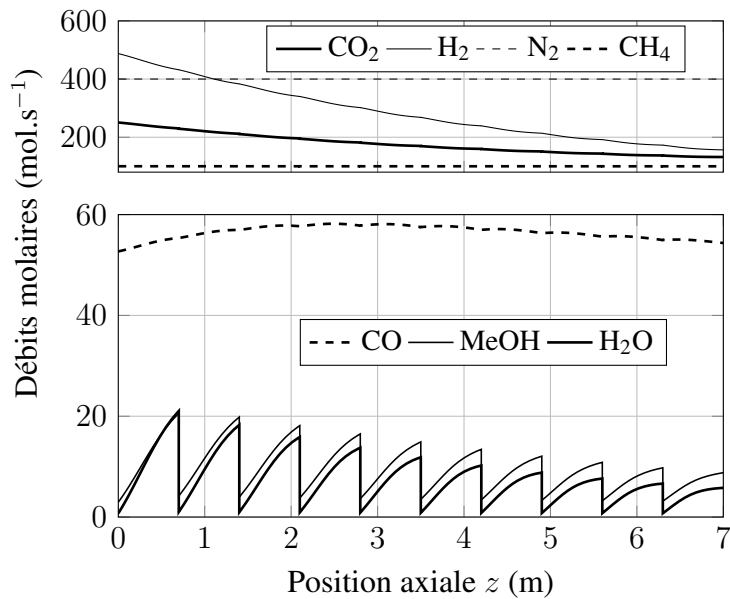
Nous considérons une cascade de dix réacteurs refroidis et séparateurs pour la simulation du système. Au sein des réacteurs, la Figure 6.5 décrit les débits molaires en fonction de l'abscisse  $z$  sans tenir compte des abscisses de séparateurs entre les réacteurs. Le débit molaire de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  baisse par paliers au fur et à mesure que les gaz avancent dans la cascade. À la sortie du premier réacteur, le débit molaire de l'eau est équivalent à celui du méthanol puis il devient inférieur à ce dernier à partir du troisième réacteur parce que le  $\text{CO}$  se forme dans les trois premiers réacteurs et il est consommé par la suite tout au long de la cascade.

Par rapport au schéma utilisant un seul réacteur refroidi, la cascade de réacteurs et séparateurs produit une quantité de méthanol légèrement supérieure. Par ailleurs, le courant recyclé diminue de 64 %. Quant aux températures dans les réacteurs de la cascade, la Figure 6.6 montre des élévations d'une quinzaine de degrés à l'entrée de chaque réacteur et le maximum de température avoisine les 267 °C.

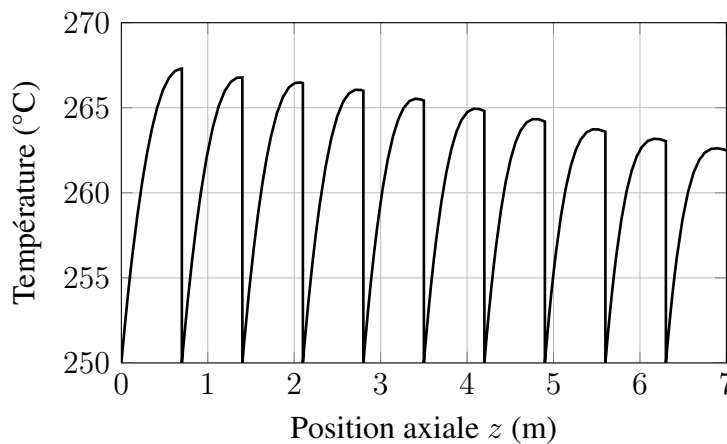
Au-delà de la position axiale de la température maximale, le refroidissement des réacteurs diminue la température pour la rapprocher de celle du fluide caloporteur.

### 6.2.2 Alimentation étagée

Contrairement au premier schéma, la Figure 6.7 montre que le second schéma est différent par le fait que le courant recyclé et l'alimentation du procédé sont distribués de manière égale sur tous les réacteurs. Par conséquent, chaque réacteur est alimenté par deux courants : le premier vient du séparateur qui le précède et le second est issu du mélange de l'alimentation et du recyclage.



**Figure 6.5** – Profils des débits molaires dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation directe intégrée dans la boucle de recyclage.



**Figure 6.6** – Température dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation directe intégrée dans la boucle de recyclage.

Les débits molaires des espèces dans la cascade alimentée en étages sont donnés par la Figure 6.7 en fonction de la position axiale  $z$ .

Dans chaque réacteur, les profils sont identiques et les quantités de méthanol et d'eau formées à la sortie de chaque réacteur sont très proches et le débit molaire de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  reste au même niveau tout au long de la cascade.

En revanche, les inertes représentés par l'azote et le méthane s'accumulent dans la boucle et contribuent grandement à réduire la température dans les réacteurs. En comparant par rapport au cas de référence utilisant un seul réacteur, la cascade de réacteurs et séparateurs avec une alimentation étagée produit une quantité de méthanol similaire avec un courant de recyclage inférieur de 57 %.

La Figure 6.9 décrit les profils de température dans la cascade à alimentation étagée en fonc-

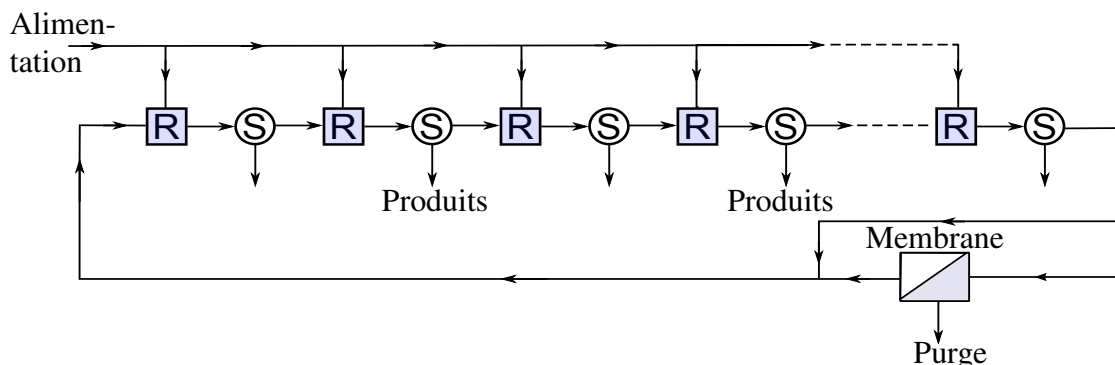


Figure 6.7 – Schéma de la boucle considérée pour l'alimentation étagée.

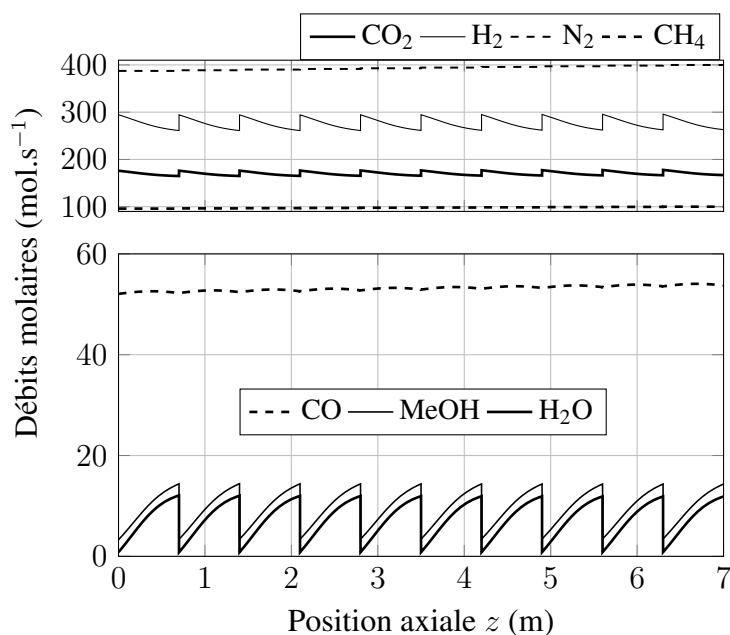


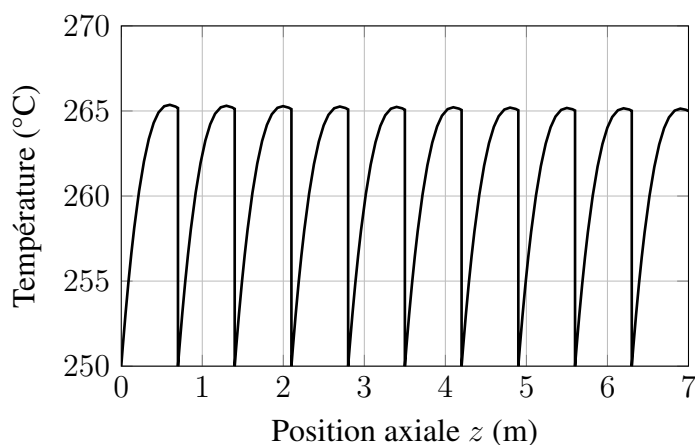
Figure 6.8 – Profils des débits molaires dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation étagée intégrée dans la boucle de recyclage.

tion de l'abscisse  $z$ . Les profils de température sont également identiques dans tous les réacteurs de la cascade.

À l'entrée de chaque réacteur, la température augmente de  $15\text{ °C}$  et la longueur de chaque réacteur n'est pas suffisante pour que le profil de température converge vers la température du fluide caloporteur.

### 6.2.3 Comparaison des deux modes d'alimentation

En utilisant le modèle de réacteur 1D, trois cas de figure de la boucle de recyclage sont comparés dans la présente section : le cas de base étudié dans les chapitres précédents avec un réacteur et un séparateur, le cas de dix réacteurs et séparateurs alimentés en direct et le cas de la cascade de réacteurs et de séparateurs à alimentation étagée. Le Tableau 6.4 présente les débits molaires des espèces à différents niveaux de la boucle pour les trois cas considérés. Les débits molaires de l'eau et du méthanol à la sortie du procédé restent similaires pour les trois cas



**Figure 6.9** – Température dans la cascade de réacteurs refroidis à alimentation étagée intégrée dans la boucle de recyclage.

considérés. A contrario, des différences majeures apparaissent sur le courant de recyclage.

**Tableau 6.4** – Débits molaires des espèces (en  $\text{mol.s}^{-1}$ ) à différents niveaux de la boucle pour les deux schémas d'alimentation considérés.

Entrée procédé	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Total
Cas de base 1RxS	125,3	0	344,5	0	0	14,7	4,9	489,4
Directe 10RxS	125,3	0	344,5	0	0	14,7	4,9	489,4
Étagée 10RxS	12,5	0	34,4	0	0	1,5	0,5	489,4
Recyclage	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Total
Cas de base 1RxS	376,3	71,2	1427,0	6,96	1,81	402,9	101,8	2388
Directe 10RxS	135,4	55,1	165,2	3,06	0,75	400,3	99,1	859
Étagée 10RxS	170,9	54,5	275,4	3,44	0,86	400,3	99,1	1005
Produits	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Total
Cas de base 1RxS	7,3	0,01	0,18	110,6	113,2	0,07	0,1	231
Directe 10RxS	7,9	0,02	0,09	113,7	115,6	0,16	0,2	238
Étagée 10RxS	7,7	0,02	0,09	113,4	115,4	0,16	0,2	237

Les quantités de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CO recyclées dans le cas de base dépassent largement celles de la configuration utilisant une cascade de réacteurs et de séparateurs. Si l'on compare les deux modes d'alimentation, directe et étagée, on constate que la quantité de matière recyclée est minimale dans le cas de l'alimentation directe et la production de méthanol est maximale. Par ailleurs, il faut tout de même souligner que le débit molaire d'azote recyclé est similaire pour les trois cas considérés et que pour une alimentation directe de la cascade, le courant recyclé est à 45 % constitué d'inertes qui s'accumulent dans la boucle de recyclage.

Finalement, pour des productivités similaires, l'alimentation étagée n'est pas plus avantageuse que l'alimentation directe dans la mesure où elle conduit à un courant de recyclage ayant un débit molaire plus important de 17 %. Sur le plan de la dissipation d'énergie par frottement dans le réacteur, le compresseur doit fournir une puissance au moins égale à 137 kW dans le cas de base. Cette valeur devient égale à 11,48 kW pour la configuration à alimentation directe et

elle est égale à 12,7 pour la configuration à alimentation étagée. L'utilisation d'une cascade de réacteurs et de séparateurs permet donc de diviser par dix la puissance fournie par le compresseur de la boucle.

### 6.3 Procédé sans recyclage

Lors de l'évaluation de la boucle de méthanol dans la section précédente, nous avons constaté que la segmentation du réacteur et l'introduction de séparateurs entre les réacteurs pour déplacer l'équilibre thermodynamique ont permis de réduire grandement le débit du courant recyclé dans le réacteur. Par conséquent, une succession alternée de réacteurs tubulaires et de séparateurs est étudiée sans recycler dans le premier réacteur les gaz qui quittent le dernier séparateur.

Cette configuration sans recyclage, évite d'avoir un compresseur coûteux en termes d'investissement et d'opération. Le schéma de réacteurs et de séparateurs décrit par la Figure 6.10 est considéré.

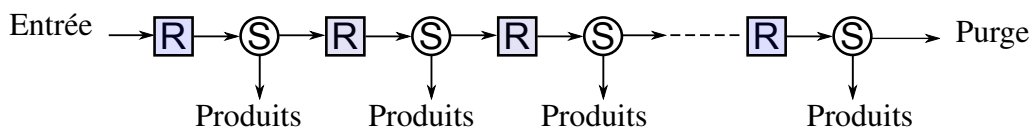


Figure 6.10 – Schéma de la cascade considérée sans recyclage.

À la sortie de chaque réacteur, les gaz sont refroidis jusqu'à 30 °C pour pouvoir condenser l'eau et le méthanol à la pression de sortie du réacteur. Par la suite, les gaz quittant le flash sont réchauffés jusqu'à 250 °C et réintroduits dans le réacteur suivant. Les simulations sont réalisées en utilisant le modèle de réacteur hétérogène et les valeurs des différents paramètres utilisés sont présentées dans le Tableau 6.1 avec un ratio  $H_2/CO_2$  égal à 3 pour le courant alimentant le procédé. En l'occurrence, la cascade a été évaluée en utilisant des réacteurs multitubulaires refroidis et des réacteurs fonctionnant en régime adiabatique. Les Figures 6.11 et 6.12 rassemblent les profils obtenus dans les réacteurs à l'issue des simulations.

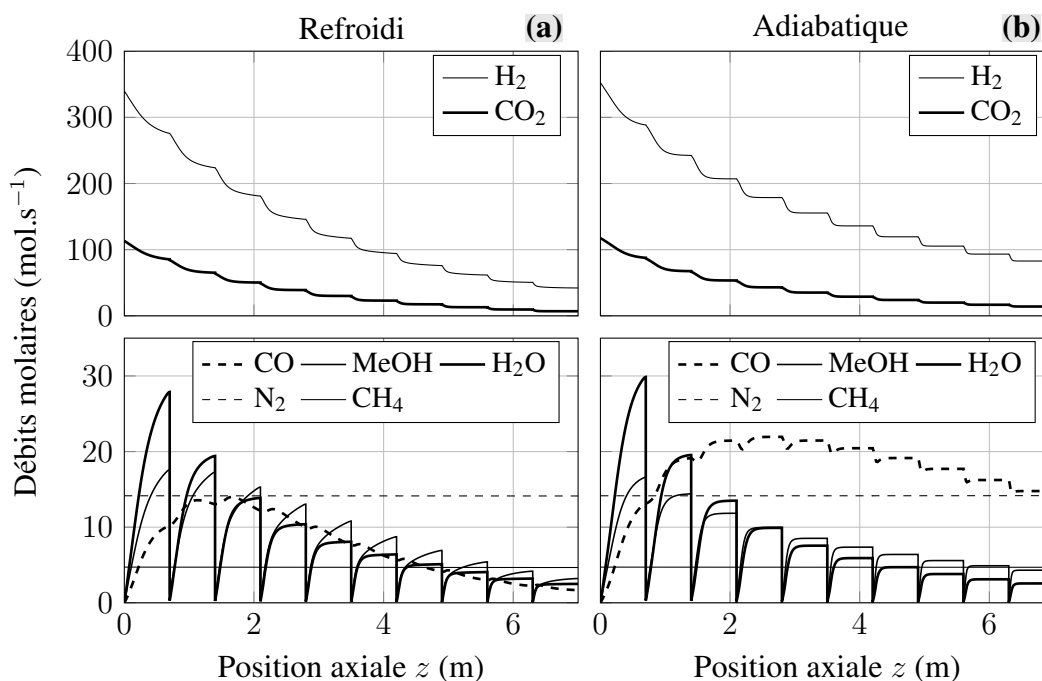
Les résultats présentés sur la Figure 6.11.a indiquent que, par rapport à la boucle de méthanol du paragraphe 6.2.1, la suppression du courant de recyclage diminue la conversion globale de  $H_2$  d'environ 10 % par rapport aux résultats présentés sur la Figure 6.5.

Dans la cascade de réacteurs refroidis, le profil de méthanol quittant chaque réacteur n'arrive pas à l'équilibre thermodynamique tandis que celui de l'eau atteint des paliers successifs après avoir parcouru 30 % de la longueur totale du réacteur. La conversion globale d'hydrogène est de 88 % et celle du dioxyde de carbone est de 89 %.

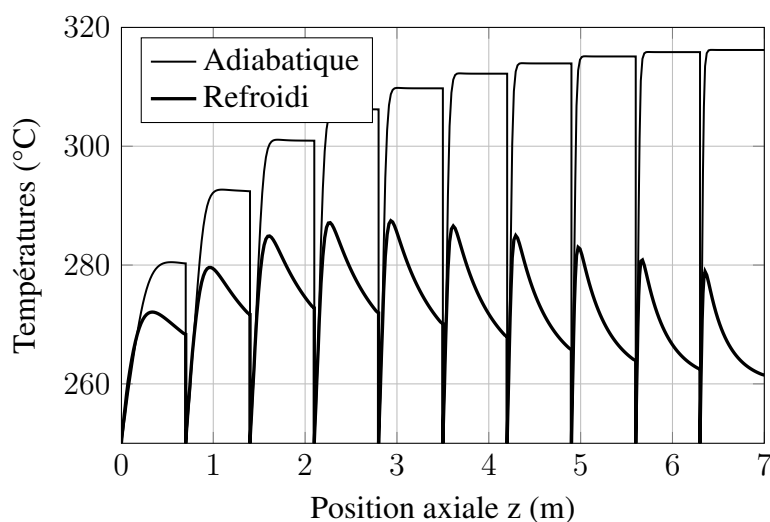
Si l'on considère les résultats de la cascade de réacteurs en régime adiabatique présentés sur la Figure 6.11.b, on constate que la conversion d'hydrogène diminue grandement. En raison des températures élevées dans la cascade en régime adiabatique, la sélectivité par rapport au méthanol diminue et une importante quantité de CO se forme dans la cascade. Par conséquent, la conversion globale de  $H_2$  baisse jusqu'à 76 % et celle du  $CO_2$  devient égale à 84 %.

#### 6.3.1 Amélioration de la cascade en régime adiabatique

Trois stratégies d'amélioration de la cascade en régime adiabatique peuvent être identifiées dans le présent paragraphe. La première consiste à réduire le ratio  $G$  de l'alimentation pour ré-



**Figure 6.11** – Évolution des débits molaires des espèces dans les réacteurs en cascade. (a) Régime refroidi, (b) Régime adiabatique.



**Figure 6.12** – Profils de température dans les réacteurs en cascade pour des réacteurs refroidis et des réacteurs en régime adiabatique.

duire la quantité d'hydrogène qui traverse le réacteur sans réagir. La deuxième possibilité consiste à mieux répartir le catalyseur entre les différents réacteurs de la cascade pour permettre à un nombre maximal de réacteurs de se rapprocher au mieux de l'équilibre thermodynamique. Finalement, la troisième possibilité vise à améliorer la sélectivité en méthanol et à réduire la quantité de CO quittant le réacteur.



#### Ratio $\mathcal{G}$

Environ un quart de l'hydrogène de l'alimentation du procédé traverse la cascade de réacteurs en régime adiabatique sans réagir et une importante quantité de CO est produite à cause des températures élevées. La conversion d'hydrogène et la sélectivité en méthanol dans la cascade de réacteurs en régime adiabatique restent encore à améliorer en agissant sur plusieurs leviers de design et d'opération tels qu'une répartition adaptée du catalyseur dans les réacteurs. Une première amélioration porte sur la baisse du ratio  $\mathcal{G}$ . Quand le ratio  $\mathcal{G}$  est de 3, le ratio  $H_2/CO_2$  dans les réacteurs augmente jusqu'à 6 au fur et à mesure que les gaz avancent dans la cascade. Finalement, une valeur du ratio  $\mathcal{G}$  autour de 2,65 permet d'avoir un rapport  $H_2/CO_2$  proche de 3 dans la plupart des réacteurs. La diminution de  $\mathcal{G}$  à 2,65 augmente la conversion d'hydrogène de 76 % à 79,25 % tandis que la conversion de  $CO_2$  passe de 84,2 % à 78,8 %.

#### Répartition du catalyseur

Notons que, dans la cascade de réacteurs en régime adiabatique, les profils de débits molaires de méthanol et d'eau présentent des plateaux à partir du troisième réacteur (Figure 6.11.b). Ceci signifie que la masse de catalyseur dans le réacteur peut être réduite sans pour autant altérer la productivité globale. En effet, ce constat s'explique par la diminution de la quantité de matière renvoyée dans les réacteurs en raison du soutirage des produits au niveau des séparateurs flash. Par conséquent, la vitesse d'écoulement baisse dans les derniers réacteurs et le temps de passage devient suffisamment long pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Le GHSV global calculé par rapport au débit entrant dans la cascade et le volume total des réacteurs est de 10000  $h^{-1}$ . En outre, les valeurs de GHSV et le temps de passage dans chaque réacteur sont différentes si les réacteurs sont identiques. Le temps de passage entre le premier et le dernier réacteur varie de 4,3 à 14,8 secondes, ce qui correspond respectivement à une baisse du GHSV de 14000 à 4000  $h^{-1}$  entre le premier et le dernier réacteur. Il faut donc répartir le catalyseur en fonction du temps de passage des gaz dans les différents réacteurs.

#### Réduction de la quantité de CO sortant de la cascade

Bien que l'utilisation de réacteurs adiabatiques réduise la taille finale du réacteur, la quantité de CO quittant le réacteur reste importante. Il est possible de réduire la quantité de CO quittant la cascade en introduisant de l'eau dans le dernier réacteur afin de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction de shift. En revanche, la présence d'eau déplace également les autres équilibres réactionnels vers une consommation de méthanol. Une autre voie de réduction de la quantité de CO quittant le réacteur consiste à refroidir les derniers réacteurs de la cascade afin de déplacer les équilibres thermodynamiques et de consommer un maximum du CO formé en amont. Pour un ratio  $\mathcal{G}$  égal à 2,65, la conversion globale d'hydrogène dans la cascade de réacteurs adiabatiques est de 79 % et le fait d'opérer les trois derniers réacteurs de la cascade en régime refroidi permet d'augmenter la conversion d'hydrogène jusqu'à environ 86 %.

#### Optimisation de la cascade de réacteurs séparateurs

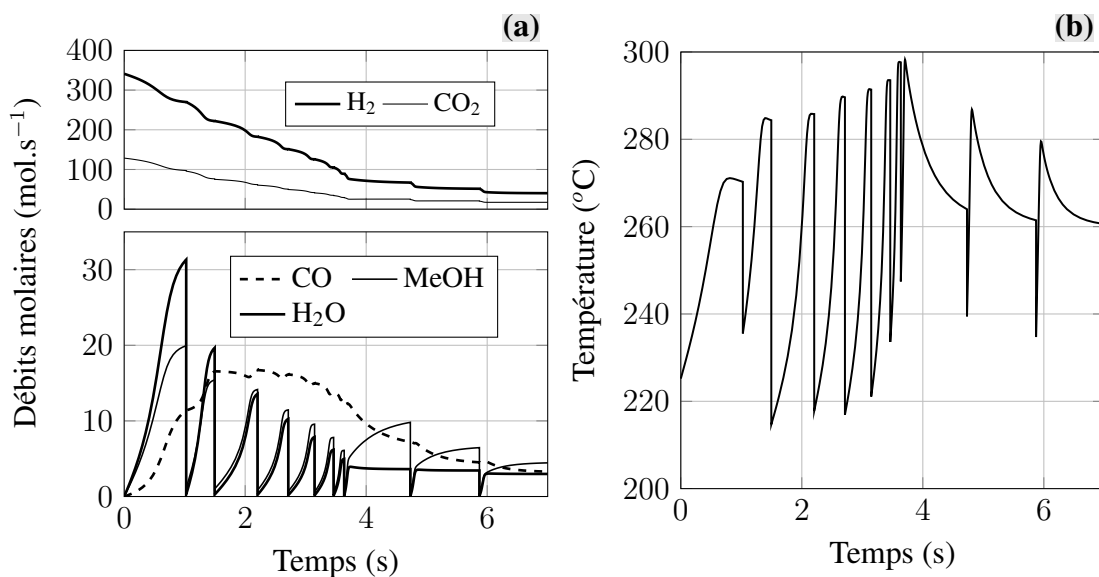
En vue d'optimiser la cascade de réacteurs et de séparateurs, une cascade de dix réacteurs est considérée. Les sept premiers réacteurs fonctionnent en régime adiabatique et les trois derniers en régime refroidi pour convertir le CO qui se forme en amont. Par la suite, différents

paramètres opératoires et de design sont optimisés simultanément à savoir : la répartition du catalyseur dans les réacteurs et les températures d'entrée dans chaque réacteur. L'optimisation est réalisée avec des algorithmes génétiques et le critère optimisé est la conversion globale d'hydrogène. Le Tableau 6.5 résume la configuration de base de la cascade qui donne un compromis entre la conversion d'hydrogène et la production de méthanol.

**Tableau 6.5** – Paramètres de simulation de la cascade de réacteurs adiabatiques et refroidis.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$d_p$	5	mm	$P_0$	80	bar
$L_t$	7	m	GHSV	10000	$h^{-1}$
$M_{cata}$	27900	kg	$Q_{m,H_2}$	2500	$kg.h^{-1}$
$\mathcal{G}$	2,65	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%

Les profils de température et de débits molaires issus de l'optimisation sont reportés sur la Figure 6.13.



**Figure 6.13** – Profils optimisés dans la cascade de réacteurs séparateurs. (a) Débits molaires, (b) Température.

Sur la Figure 6.13.a, la répartition optimale du catalyseur dans les réacteurs adiabatiques permet d'éviter les plateaux dus à l'équilibre thermodynamique. La masse de catalyseur dans les réacteurs adiabatiques diminue progressivement entre le troisième et le septième réacteur. Environ 48 % de la masse totale du catalyseur sont répartis de manière quasiment égale entre les trois réacteurs refroidis. La Figure 6.13.b montre que la température d'entrée optimale diffère d'un réacteur à un autre : les réacteurs adiabatiques ont des températures d'entrée entre 215 et 240  $^{\circ}C$  tandis que les températures d'alimentation des réacteurs refroidis sont entre 235 et 250  $^{\circ}C$ .

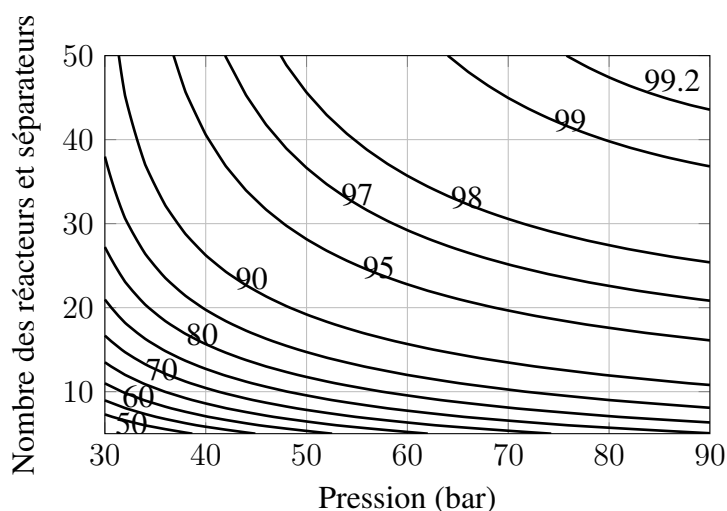
Pour ce qui est du cas de base où tous les réacteurs de la cascade contiennent la même masse de catalyseur et sont alimentés à 226  $^{\circ}C$ , l'amélioration apportée par le processus d'optimisation

de distribution du catalyseur et des températures d'alimentation de chaque réacteur n'apporte pas d'amélioration significative. La conversion globale d'hydrogène passe de 87,2 à 88 %.

Une optimisation plus large incluant le régime de fonctionnement des réacteurs, refroidi ou adiabatique, dans la cascade a mené à un cas optimal où tous les réacteurs opèrent en régime refroidi. Une telle configuration n'améliore que légèrement les résultats finaux et la conversion globale d'hydrogène obtenue dans ce cas est de 90,5 %.

### 6.3.2 Effet de la pression et du nombre de réacteurs sur la conversion d'hydrogène

Jusqu'ici, la cascade de dix réacteurs et de séparateurs a été étudiée pour une pression d'entrée de 80 bar. En faisant abstraction de certaines questions relatives à la faisabilité technique et de la viabilité économique de certaines configurations de la cascade de réacteurs et de séparateurs, nous nous proposons d'évaluer dans la présente section l'influence de la pression d'alimentation de la cascade ainsi que le nombre de réacteurs sur la conversion finale d'hydrogène. La masse totale de catalyseur est identique pour toutes les configurations et elle est répartie de manière égale, quel que soit le nombre de mélangeurs. De plus, les trois derniers réacteurs de la cascade opèrent en régime refroidi.



**Figure 6.14** – Conversion d'hydrogène (en %) en fonction du nombre de réacteurs dans la cascade et de la pression d'alimentation.

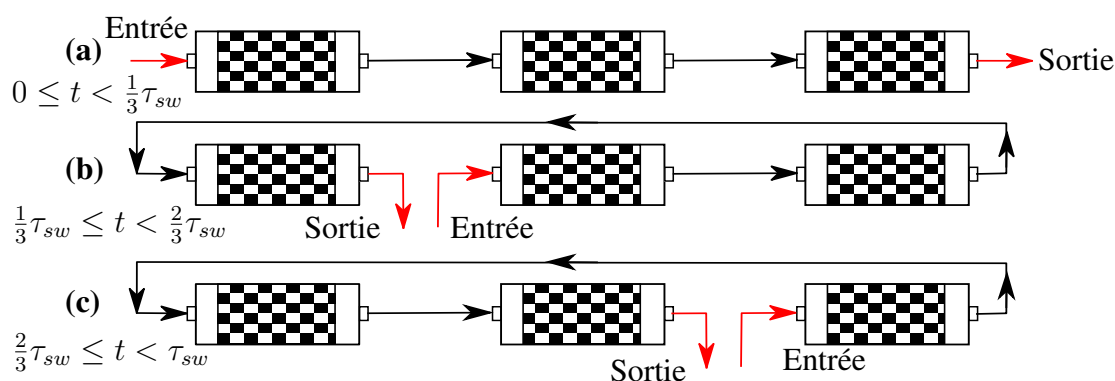
Globalement, la Figure 6.14 montre que la conversion d'hydrogène augmente avec la pression et le nombre de réacteurs dans la cascade. L'amélioration de la conversion au-delà de 90 % nécessite d'augmenter considérablement la pression ou le nombre de réacteurs dans la cascade. Les configurations considérées ne sont pas optimisées par rapport à la distribution du catalyseur entre les réacteurs et par rapport aux températures d'alimentation de chaque réacteur. Il est donc possible d'améliorer sensiblement les performances de certaines configurations.

Si l'on considère les configurations utilisant un nombre de réacteurs et de séparateurs inférieur à 20, on constate qu'une légère augmentation du nombre de réacteurs permet de réduire drastiquement la pression d'opération. En d'autres termes, il est possible de réduire grande-

ment les coûts opératoires du procédé. Quant aux coûts d'investissement, ils augmentent avec le nombre de réacteurs et diminuent avec la pression d'opération.

## 6.4 Réacteur à alimentation mobile

Lorsque les réacteurs adiabatiques sont substitués aux réacteurs refroidis, d'importantes élévations de température sont observées. Les températures élevées favorisent d'une part la formation de CO et accélèrent la désactivation du catalyseur par frittage d'autre part. Velardi et Barresi (2002) proposent un réacteur adiabatique à alimentation mobile qui permet de réduire la température de fonctionnement en déplaçant de manière alternée à la fois les points d'alimentation et de soutirage des produits. Le schéma présenté sur la Figure 6.15 présente le principe de fonctionnement proposé par Velardi et Barresi (2002).



**Figure 6.15** – Schéma du réacteur adiabatique à alimentation mobile.

Le réacteur est divisé en trois blocs disposés en série. Dans le cas de la configuration (a), l'alimentation se fait au niveau du premier bloc pendant une période  $\tau_{sw}$ . Par la suite, la configuration (b) est obtenue en déplaçant la sortie du réacteur au niveau du premier bloc et son alimentation au niveau du deuxième bloc. Au bout d'une nouvelle période, la sortie du réacteur devient celle du deuxième bloc tandis que son alimentation est déplacée à l'entrée du troisième bloc. Au cours d'un troisième cycle, la configuration (c) est considérée où l'alimentation du réacteur est déplacée au niveau du premier bloc et sa sortie au niveau du troisième bloc. Le processus de déplacement de l'alimentation et de la sortie du réacteur selon les configurations (a), (b) et (c) est répété de manière cyclique. Le fait d'alimenter le réacteur chaud de manière cyclique avec un courant plus froid conduit à diminuer sa température moyenne de fonctionnement et d'éviter un système de refroidissement par un fluide caloporteur externe qui génère de la vapeur dont la valorisation n'est pas très rentable. D'autres connections entre les blocs sont proposées par Altimari et Mancusi (2013) pour des réacteurs catalytiques à alimentation mobile subdivisés en quatre blocs.

### 6.4.1 Réacteur adiabatique seul à alimentation mobile

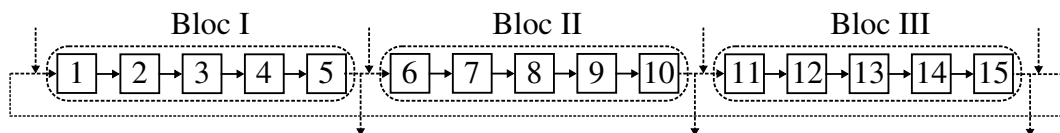
Dans les travaux présentés par Velardi et Barresi (2002), l'alimentation est constituée à 93,5 % d'hydrogène et nous voulons évaluer le réacteur à alimentation mobile pour une alimentation composée principalement d'hydrogène à 72 % et de CO<sub>2</sub> à 24 % pour un réacteur adiabatique

contenant 27900 kg de catalyseur. Pour ce faire, le modèle de réacteur développé pour la simulation en régime transitoire dans le chapitre (5) est considéré sans recyclage avec une masse de tubes et un coefficient de transfert de chaleur  $U$  égaux à zéro. Le Tableau 6.6 regroupe les caractéristiques du réacteur à alimentation mobile utilisées pour la simulation.

**Tableau 6.6** – Paramètres de simulation du réacteur adiabatique à alimentation mobile.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$T_0$	210	°C	$P_0$	80	bar
$L_t$	7	m	GHSV	1575	$\text{h}^{-1}$
$M_{cata}$	27900	kg	$Q_{m,H_2}$	2500	$\text{kg.h}^{-1}$
$\mathcal{G}$	3	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%
$\rho_{cata}$	1130	$\text{kg.m}^{-3}$	$d_p$	5	mm
$\tau_{sw}$	150	s			

La Figure 6.16 montre comment le réacteur à alimentation mobile est modélisé par subdivision en trois blocs identiques. Chaque bloc est représenté par une cascade de cinq réacteurs parfaitement agités contenant chacun 1860 kg de catalyseur. Les flèches représentent les positions possibles de l'alimentation et de la sortie du réacteur.

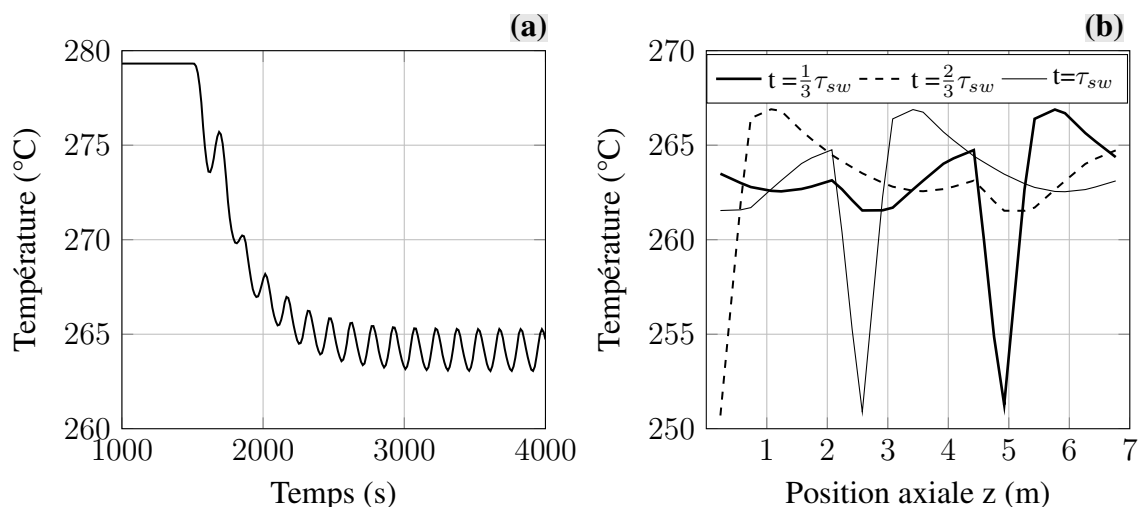


**Figure 6.16** – Schéma des blocs et mélangeurs représentant le réacteur adiabatique.

À l'instant initial, le réacteur est alimenté avec un courant gazeux au niveau du premier bloc jusqu'à l'établissement d'un régime permanent. Après 1500 s, l'alimentation du réacteur est déplacée de manière cyclique sur les trois blocs avec une période  $\tau_{sw}$  égale à 150 s. Cette valeur de  $\tau_{sw}$  permet de réduire la température de fonctionnement du réacteur tout en évitant son extinction. D'une part, si l'on considère des valeurs de  $\tau_{sw}$  beaucoup plus petites que 150 s, le gaz froid à l'entrée des blocs n'a pas suffisamment de temps pour les refroidir et ils se trouvent donc à des températures élevées qui favorisent la réaction, autrement dit la génération de chaleur qui augmente la température des blocs. D'autre part, si  $\tau_{sw}$  est beaucoup plus grand que 150 s, le gaz froid a suffisamment de temps pour refroidir le bloc d'injection en dessous d'une température qui réduit grandement les vitesses de réaction et la génération de chaleur. Ce qui conduit par conséquent à l'extinction des réacteurs. Par ailleurs, un  $\tau_{sw}$  de 150 s est cinq fois plus important que les temps de passage global dans le réacteur.

La Figure 6.17.a décrit l'évolution de la température à la sortie du deuxième bloc suite au passage d'un régime adiabatique établi à un régime en alimentation mobile tandis que la Figure 6.17.b décrit l'évolution spatio-temporelle de la température dans tous les mélangeurs constituant le réacteur sur une période  $\tau_{sw}$ .

Suite au déplacement cyclique de l'alimentation, la température à la sortie du deuxième bloc (mélangeur 10) diminue de 280 °C en oscillant pour se stabiliser au bout de 1500 s vers un profil sinusoïdal d'une valeur moyenne de 264 °C et d'une amplitude de 2 °C. Un tel profil de température constitue l'avantage majeur de cette technologie dans la mesure où il permet



**Figure 6.17** – Profils de température à différents niveaux du réacteur. (a) Température à la sortie du deuxième bloc (mélangeur 10), (b) Évolution spatio-temporelle de la température dans le réacteur.

d'opérer une partie du réacteur adiabatique à des températures basses et de prolonger ainsi la durée de vie du catalyseur. En modifiant la température de l'alimentation des blocs du réacteur, la température moyenne peut être amenée à des valeurs désirées. Si on s'intéresse à l'évolution spatio-temporelle de la température dans le réacteur, la Figure 6.17.b montre que sa moyenne au sein de chaque mélangeur dépend grandement de la proximité de ce dernier par rapport au point d'injection des gaz dans la cascade. Au niveau des abscisses  $z$  correspondant aux mélangeurs d'alimentation, la température varie d'une douzaine de degrés sur une période  $\tau_{sw}$ .

Une autre façon de considérer l'évolution de la température moyenne dans les différents mélangeurs est présentée par la Figure 6.18.

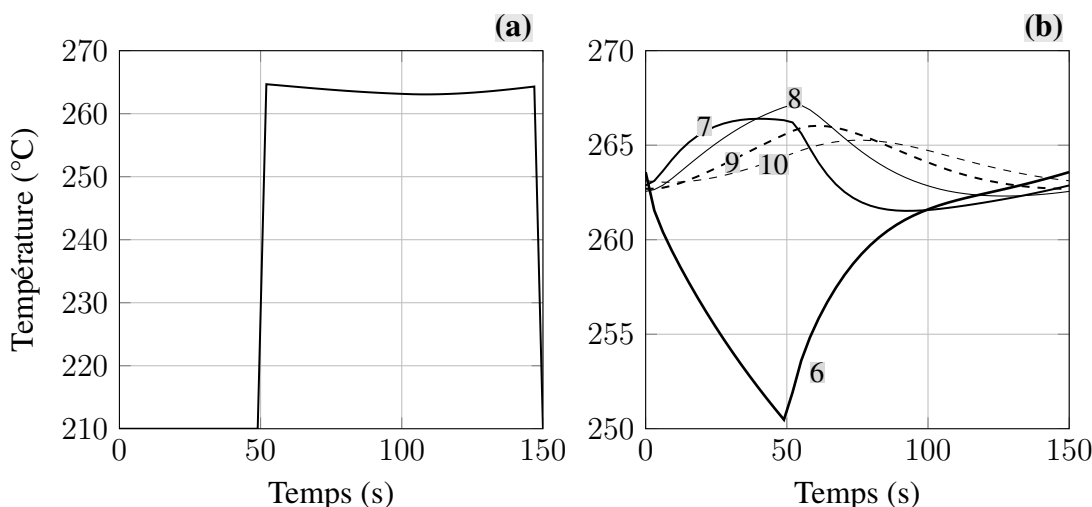
Comme les trois blocs du réacteur sont identiques à un décalage temporaire près, les profils de température le sont également. Par conséquent, on ne représente que l'évolution de la température dans un seul bloc.

À l'entrée de chaque bloc, la Figure 6.18.a montre que la température varie de 210 à 263 °C sur une courte période. Cette variation engendre les profils de température dans les mélangeurs du deuxième bloc reportés sur la Figure 6.18.b. Le premier mélangeur est sujet à une variation de température de 263 à 250 °C sur 50 s puis il est réchauffé progressivement pendant 100 s de 250 à 263 °C. Dans le reste des mélangeurs du deuxième bloc, la variation de température est moins importante que celle subie par le premier mélangeur et se situe entre 261 et 267 °C.

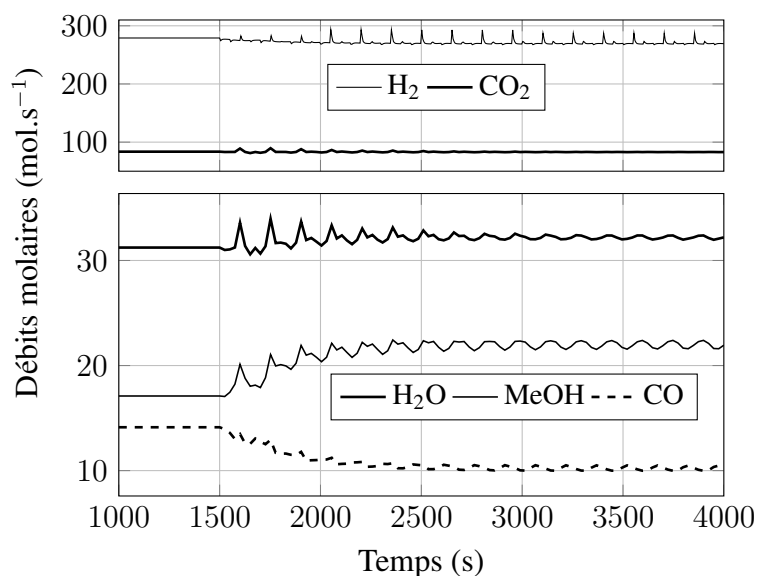
Finalement, le déplacement de l'alimentation peut être utilisé pour garder des températures moyennes de fonctionnement du réacteur proches de celle du réacteur multitubulaire refroidi.

L'opération du réacteur avec une alimentation mobile n'est pas sans impact sur les profils de débits molaires à la sortie du réacteur. La Figure 6.19 montre l'évolution des débits molaires à la sortie du deuxième bloc suite au passage d'un régime adiabatique à un régime en alimentation mobile.

Après le début du déplacement cyclique de l'alimentation, les débits molaires de  $H_2$  et  $CO_2$  montrent des pics périodiques qui s'amenuisent dans le temps. Les équilibres réactionnels sont également affectés par le déplacement de l'alimentation : la baisse de température réduit la quan-



**Figure 6.18** – Profils de température sur une période  $\tau_{sw}$  dans les mélangeurs agités du deuxième bloc. (a) Température d'entrée dans le premier mélangeur, (b) Température dans les mélangeurs de 6 à 10.



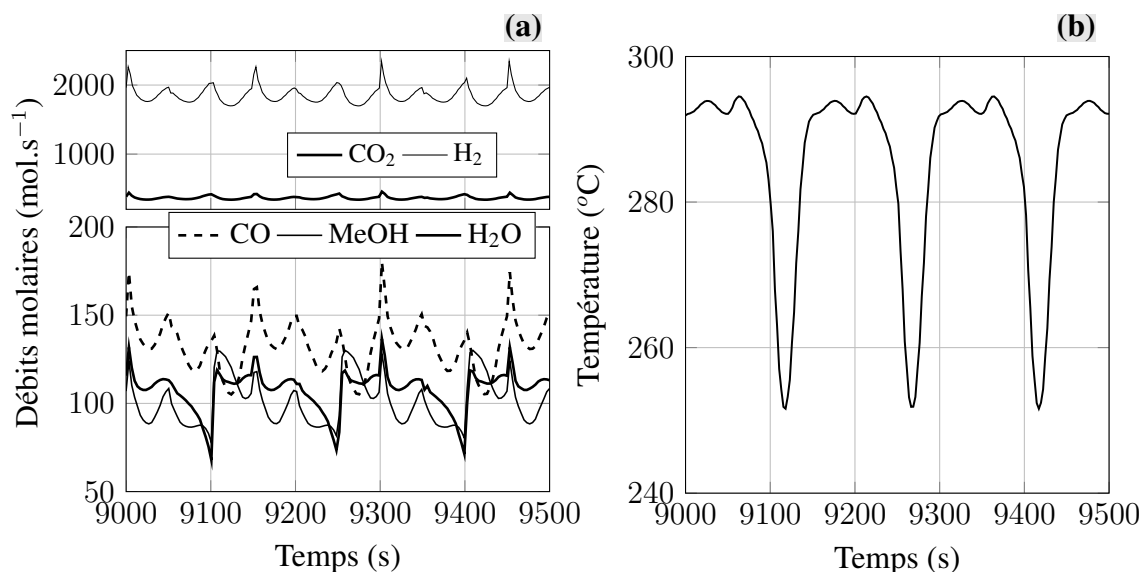
**Figure 6.19** – Profils des débits molaires à la sortie du deuxième bloc du réacteur adiabatique en fonction du temps.

tité de CO qui se forme et améliore ainsi la sélectivité en méthanol. Entre autres, la quantité moyenne de méthanol produit augmente d'environ 30 % par rapport au cas du réacteur fonctionnant en permanence en régime adiabatique. De surcroît, la production finale de méthanol obtenue dans le réacteur à alimentation mobile est similaire à celle obtenue en utilisant un réacteur refroidi dans la mesure où les deux technologies permettent d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

### 6.4.2 Réacteur adiabatique à alimentation mobile dans la boucle

Bien que le réacteur à alimentation mobile présente l'avantage de fonctionner à des températures plus basses qu'un réacteur en régime adiabatique, il est important de savoir quelles sont les modifications à apporter au réacteur pour l'intégrer au sein de la boucle de recyclage.

La simulation de l'intégration du réacteur à alimentation mobile est réalisée avec les paramètres du Tableau 6.6 sauf que le GHSV devient égal à  $10000 \text{ h}^{-1}$  à cause du recyclage. La Figure 6.20 présente l'évolution des débits molaires et de la température à la sortie du deuxième bloc du réacteur en fonction du temps.



**Figure 6.20** – Profils à la sortie du deuxième bloc de réacteur à alimentation mobile intégré dans la boucle de recyclage. (a) Débits molaires, (b) Température.

Sur la Figure 6.20.a, les débits molaires oscillent selon que le point d'injection de l'alimentation est proche ou éloigné de la sortie du deuxième bloc du réacteur.

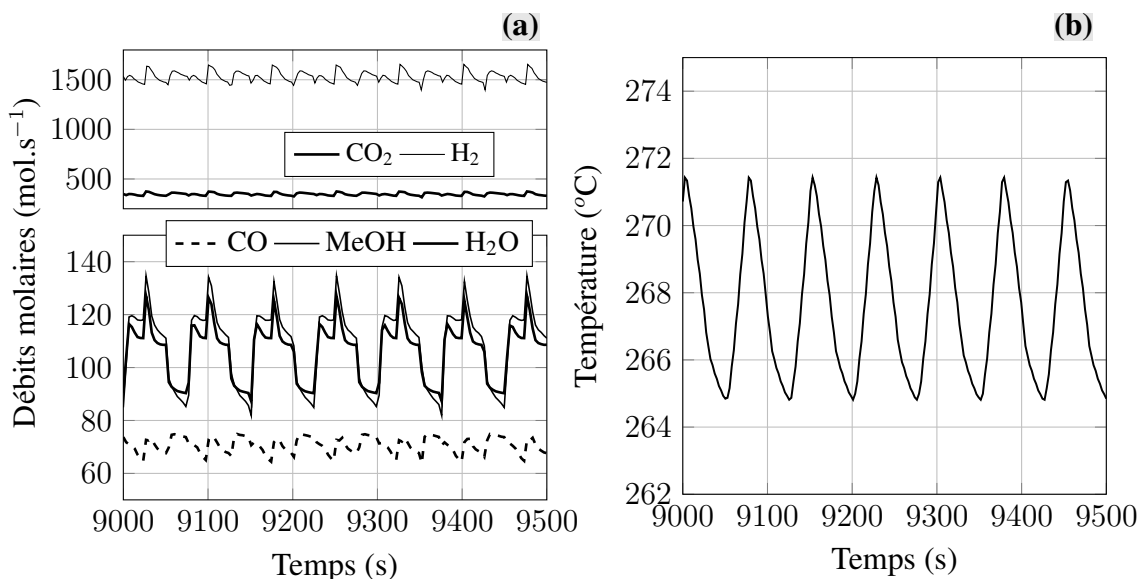
Concernant la température, la Figure 6.20.b montre un profil très différent de celui observé pour le réacteur seul sur la Figure 6.17.a. En effet, la température oscille entre  $250 \text{ °C}$  et celle du régime adiabatique à  $293 \text{ °C}$ . Lorsque le recyclage est introduit, le courant qui est admis dans le réacteur est sept fois plus important que celui de l'alimentation du procédé. En conséquence, la quantité de chaleur générée par passe est tellement importante qu'elle permet de chauffer rapidement les blocs du réacteur jusqu'à la température du régime adiabatique, de surcroît, l'accroissement de débit du courant admis dans le réacteur est suffisant pour refroidir rapidement le réacteur. Par conséquent, l'amplitude du profil de température devient importante et avoisine  $42 \text{ °C}$ . Des variations de température aussi rapide risquent d'écourter la durée de vie du catalyseur et de réduire la productivité de méthanol en favorisant la formation de CO lors des pics de température.

Dans l'optique de réduire l'amplitude d'oscillation de la température et de travailler à des températures moyennes plus faibles que la température du régime adiabatique, deux possibilités peuvent être combinées : la première réside dans le fait d'augmenter l'inertie thermique du réacteur pour pouvoir stocker plus de chaleur et ralentir le réchauffement ou le refroidissement des blocs constituant le réacteur. La seconde option consiste à réduire la période de déplacement de



l'alimentation entre les différents blocs.

Des simulations du réacteur adiabatique à alimentation mobile ont été réalisées en combinant les deux possibilités à savoir : l'introduction de 40 tonnes d'acier dans le réacteur sous forme de tubes de 3 mm d'épaisseur et de 7 m de longueur garnis de catalyseur d'une part et la réduction de la période de déplacement de l'alimentation de moitié (75 secondes) d'autre part. La Figure 6.21 présente l'évolution des débits molaires des espèces et de la température à la sortie du deuxième bloc du réacteur.



**Figure 6.21** – Profils à la sortie du deuxième bloc de réacteur à alimentation mobile intégré dans la boucle de recyclage en introduisant des tubes dans le réacteur. (a) Débits molaires, (b) Température.

Le Tableau 6.7 compare les débits molaires moyens du courant recyclé dans le réacteur et celui des produits dans la boucle en utilisant un réacteur refroidi et un réacteur adiabatique à alimentation mobile.

**Tableau 6.7** – Débits molaires moyens des espèces (en mol.s<sup>-1</sup>) du recyclage et des produits en utilisant un réacteur refroidi et un réacteur à alimentation mobile dans la boucle.

Recyclage	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Refroidi	319,7	60,3	1403,9	7,1	0,1	360,4	57,3
Mobile	329,7	66,2	1500,6	7,3	0,3	358,1	55,1
Produits	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Refroidi	7,3	0,9	0,3	107,9	111,1	1,3	2,1
Mobile	7,2	1,0	0,3	106,5	110,5	1,3	2,2

Par rapport à une boucle de recyclage utilisant un réacteur refroidi, la mise en œuvre d'un réacteur à alimentation mobile mène à des résultats similaires dans la mesure où la température moyenne de fonctionnement du réacteur est proche de 267 °C. Le courant recyclé est 5 %

plus important et la production moyenne de méthanol est inférieure de 1,3 %. En conclusion, le réacteur refroidi peut être substitué dans la boucle de recyclage par un réacteur adiabatique à alimentation mobile sans altérer les performances de l'unité tout en gardant des équipements de même taille (compresseur et échangeurs de chaleur). Cette conclusion doit être appuyée par une étude technique et économique afin de juger de l'intérêt réel de la substitution du réacteur refroidi.

### 6.4.3 Réacteurs à alimentation mobile et cascade de réacteurs séparateurs

Dans cette section, l'impact de la substitution des réacteurs refroidis par des réacteurs à alimentation mobile a été étudié dans le réacteur de synthèse de méthanol sans recyclage présentée dans la section 6.3. L'introduction de réacteurs refroidis dans la cascade de réacteurs-séparateurs nécessite d'intégrer un système de refroidissement qui fait circuler un fluide caloporteur afin d'évacuer le surplus de chaleur généré par les réactions. Dans le but d'éviter un refroidissement direct, les réacteurs refroidis de la cascade ont été remplacés par des réacteurs adiabatiques à alimentation mobile. Pour ce faire, la configuration optimisée de la cascade en régime permanent a été reprise et les distributions optimales de catalyseur identifiées précédemment ont été intégrées dans une cascade comportant dix réacteurs et séparateurs. Les sept premiers réacteurs fonctionnaient en régime adiabatique pendant que les trois restants fonctionnaient chacun avec une alimentation mobile sur trois blocs.

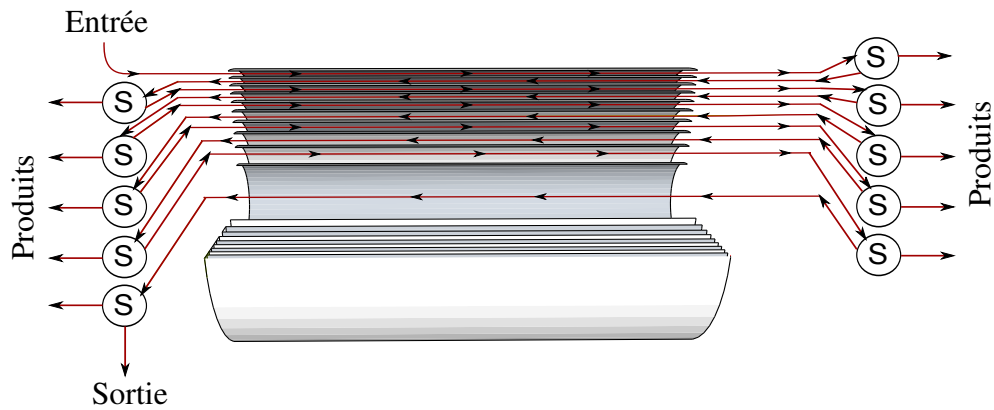
L'analyse des résultats de simulation a montré que la conversion finale d'hydrogène est de 87,7 % dans la cascade optimisée utilisant trois réacteurs à alimentation mobile, soit une conversion inférieure de 0,3 % à celle de la cascade optimisée en régime permanent avec trois réacteurs refroidis. Néanmoins, il a fallu augmenter l'inertie thermique des réacteurs en introduisant au total 34 tonnes d'acier sous forme de tubes dans les trois réacteurs à alimentation mobile.

En conclusion, les performances de la cascade de réacteurs adiabatiques et refroidis peuvent être atteintes en utilisant des réacteurs à alimentation mobile pour remplacer les réacteurs refroidis, néanmoins, une quantité d'acier supplémentaire est nécessaire pour augmenter l'inertie thermique des réacteurs. Ce qui engendre des coûts de fabrication supplémentaires.

## 6.5 Cascade compacte de réacteurs

Lors de l'étude de la cascade composée de sept réacteurs-séparateurs et trois réacteurs à alimentation mobile, nous avons constaté que les réacteurs à alimentation mobile présentent une certaine instabilité de fonctionnement due à une inertie thermique insuffisante pour maintenir le réacteur allumé. Par conséquent, il a fallu introduire des tubes dans les réacteurs à alimentation mobile pour augmenter leur inertie thermique d'une part et accroître leurs températures d'alimentation d'autre part. Dans la double optique d'augmenter l'inertie thermique des réacteurs et de réduire la taille globale de l'unité, les réacteurs peuvent être agencés entre un des anneaux dans une seule enceinte avec plusieurs entrées et sorties comme le montre la Figure 6.22.

Avant d'entamer toute étude, nous tenons à souligner que nous faisons abstraction de toutes considérations liées à la technique de fabrication de ce type de réacteurs annulaires. Certaines configurations sont évaluées seulement dans le but d'estimer des caractéristiques physiques du système telle que la surface d'échange de chaleur. Chaque réacteur annulaire de la cascade compacte échange de la chaleur avec les réacteurs qui lui sont adjacents dans la direction radiale. Les



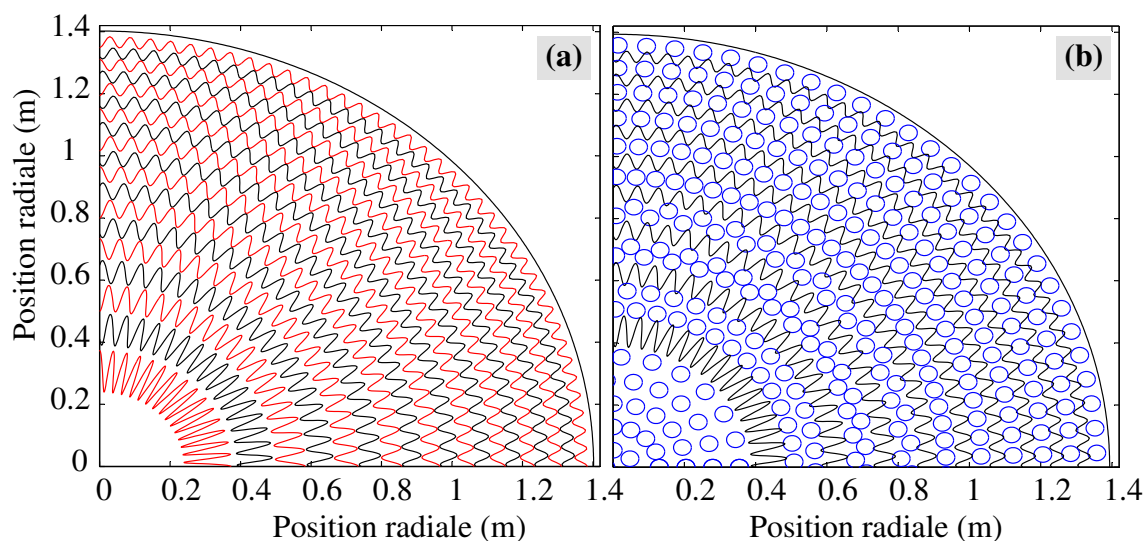
*Figure 6.22 – Schéma de la cascade compacte de réacteurs.*

gaz de sortie de chaque réacteur annulaire sont envoyés dans un séparateur flash pour récupérer le méthanol et l'eau et les gaz non condensés sont envoyés dans le réacteur annulaire du niveau inférieur. Un des avantages majeurs de la configuration de la cascade présentée sur la Figure 6.22 réside dans le fait que la considération du transfert de chaleur à travers les parois séparant les réacteurs adjacents conduit à l'augmentation de l'inertie thermique de l'ensemble des réacteurs. Par conséquent, la vitesse de chauffage et de refroidissement des différents réacteurs diminue. De ce fait, les températures d'alimentation des différents réacteurs peuvent être réduites tout en évitant leur extinction.

De surcroît, le concept de réacteurs à alimentation mobile peut être adapté à la cascade compacte de réacteurs : chaque réacteur sera subdivisé en deux blocs alimentés de manière cyclique où l'alimentation sera déplacée entre les blocs de chaque réacteur annulaire. Par ailleurs, les échanges thermiques sont à considérer entre les différents réacteurs annulaires adjacents et également entre les blocs.

Par rapport à l'utilisation de réacteurs multitubulaires, la séparation des réacteurs annulaires par des parois à forme cylindrique présente des surfaces environ dix fois moins importantes entre les réacteurs. Par conséquent, le transfert de chaleur entre les réacteurs annulaires est réduit grandement. Dans la perspective d'améliorer les transferts de chaleur entre les réacteurs, des parois à structure ondulée seraient à envisager. La Figure 6.23 donne un aperçu du résultat de structuration des parois séparant les différents réacteurs. Nous rappelons à ce niveau que la proposition de telles structures sert à évaluer l'impact de la surface d'échange de chaleur sur les performances de la cascade compacte et la fabrication de telles structures reste difficile sur le plan technique.

Pour compacter une cascade de dix réacteurs à alimentation mobile sur deux blocs, deux configurations sont proposées : la première est présentée sur la Figure 6.23.a où chaque bloc des réacteurs annulaires à alimentation mobile est contenu entre deux parois successives de forme ondulée. La seconde configuration schématisée par la Figure 6.23.b comporte des tubes placés entre des parois ondulées et pour chaque réacteur annulaire dans ce cas, l'enceinte des tubes représente le premier bloc tandis que l'extérieur des tubes représente le second. Par rapport à la configuration où toutes les parois ont une structure ondulée, l'introduction de tubes de 3,4 cm de diamètre augmente la surface d'échange thermique entre les blocs de 520 à 1450 m<sup>2</sup> tandis que la surface d'échange de chaleur entre les réacteurs reste égale pour les deux configurations.



**Figure 6.23** – Structuration des séparations entre les réacteurs. (a) Parois ondulées, (b) Tubes entre parois ondulées.

## 6.6 Cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile

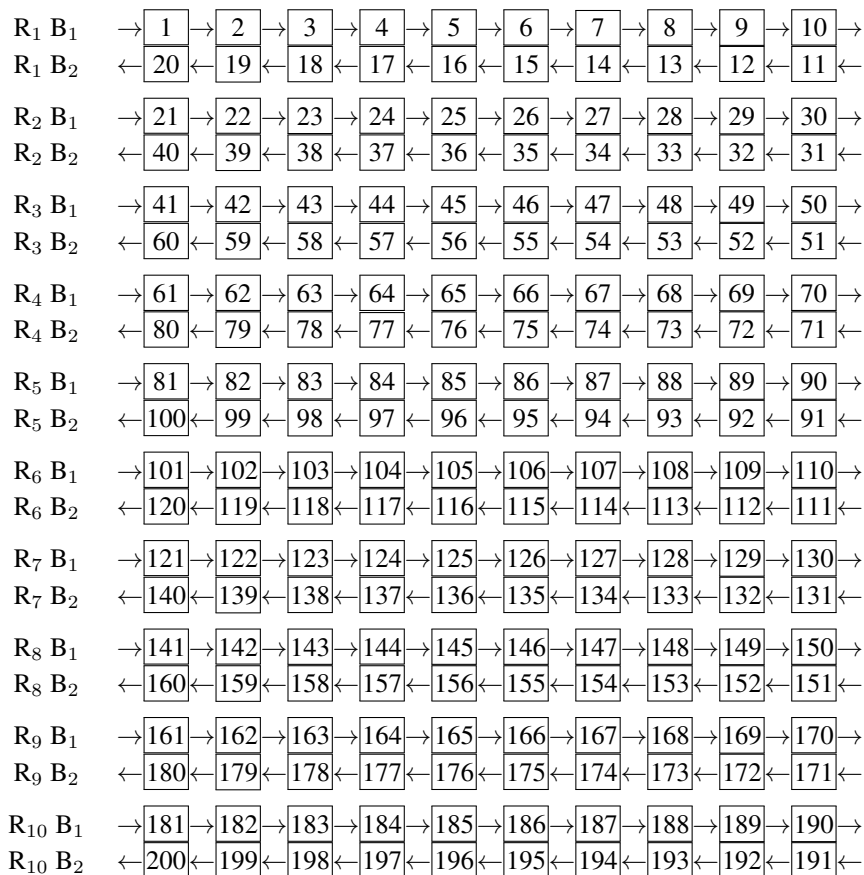
D'après les résultats présentés dans les sections précédentes, une cascade de réacteurs refroidis donne une meilleure conversion d'hydrogène que la cascade composée uniquement de réacteurs adiabatiques. Dans la présente section, une cascade de réacteurs à alimentation mobile et de séparateurs est considérée en vue d'évaluer ses performances par rapport aux profils de température et à la conversion globale d'hydrogène.

### 6.6.1 Modélisation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile

Les réacteurs à alimentation mobile de la cascade sont représentés chacun par deux blocs à l'instar du schéma décrit par la Figure 6.23.b. La cascade contient 20 blocs  $B_i$  à travers lesquels circulent les gaz s'écoulant à contre-courant et chaque bloc est modélisé par dix mélangeurs parfaitement agités. Au total, la cascade compacte de réacteurs est représentée par 200 mélangeurs et la Figure 6.24 montre la succession des blocs  $B_i$  représentant chaque réacteur annulaire à alimentation mobile et la disposition des différents mélangeurs au sein de chaque bloc. Par exemple, la notation  $R_3B_1$  renvoie au premier bloc du réacteur 3 de la cascade.

Vu la géométrie adoptée représentée sur la Figure 6.23.b, chaque réacteur comporte deux blocs : le premier est représenté par le contenu des tubes et le second par le catalyseur contenu entre deux plaques successives. De ce fait, le bloc tubulaire se trouve dans le bloc entre deux plaques successives et l'échange thermique des deux blocs est par conséquent différent. Le bloc tubulaire échange seulement de la chaleur avec le bloc entre deux plaques tandis que ce dernier échange de la chaleur avec les deux blocs qui lui sont adjacents en plus du contenu des tubes.

Au niveau de chaque mélangeur, le bilan de matière est identique à celui décrit par l'équation (5.1) présentée dans le chapitre 5.1. Par contre, l'équation du bilan d'énergie change pour rendre compte du transfert entre les blocs dans la direction radiale de la cascade compacte de réacteurs. La modification de l'équation (5.2) conduit à l'équation de bilan thermique (6.1) dans la cascade



**Figure 6.24** – Disposition des blocs et des mélangeurs dans la cascade compacte de dix réacteurs.

compacte.

$$\frac{\sum_i Q_v^k C_i^{k-1} C_{p,i,g} [T^k - T^{k-1}] + \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j V_{cata}^k - \sum_{r=1}^3 A_r^k U_r^k [T^k - T_r^k]}{M_g^k C_{v,g} + M_{cata}^k C_{p,cata} + M_{réacteur}^k C_{p,réacteur}} = \frac{dT^k}{dt} \quad (6.1)$$

avec  $A_r^k$  et  $U_r^k$  la surface et le coefficient d'échange de chaleur entre le bloc  $k$  et les blocs qui lui sont voisins et ayant chacun une température  $T_r^k$ .

### 6.6.2 Simulation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile

Le Tableau 6.8 présente les paramètres utilisés pour simuler la cascade compacte de dix réacteurs avec des mélangeurs identiques.

Les températures d'alimentation des différents réacteurs ont été définies après plusieurs simulations de manière à refroidir les réacteurs tout en évitant d'une part l'extinction de l'ensemble et des oscillations de température importante d'autre part. Dans les premières simulations, toutes les températures d'alimentations ont été prises égales à 200 °C. Puis, elles ont été progressivement réduites pour atteindre les valeurs présentées dans le Tableau 6.8.

**Tableau 6.8** – Paramètres de simulation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$P_0$	80	bar	$T_{\text{flash}}$	30	°C
$L_t$	3	m	$T_{\text{vap,H}_2\text{O}}$	260	°C
$M_{\text{cata}}$	27900	kg	$Q_{\text{m,H}_2}$	2500	kg.h <sup>-1</sup>
$\mathcal{G}$	2,65	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%
$d_t$	3,4	cm	$d_p$	5	mm
$N_t$	4535	—			

Température (en °C) d'alimentation des dix réacteurs :  
 $[R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 R_6 R_7 R_8 R_9 R_{10}] = [200 200 180 175 170 165 160 155 150 145]$

Comme le gaz traverse la cascade en zigzag, la distance parcourue entre l'entrée et la sortie de la cascade devient d'autant plus importante que les tubes sont longs. Dans ce cas, la longueur des tubes est fixée à 3 m pour limiter les pertes de charge dans la cascade.

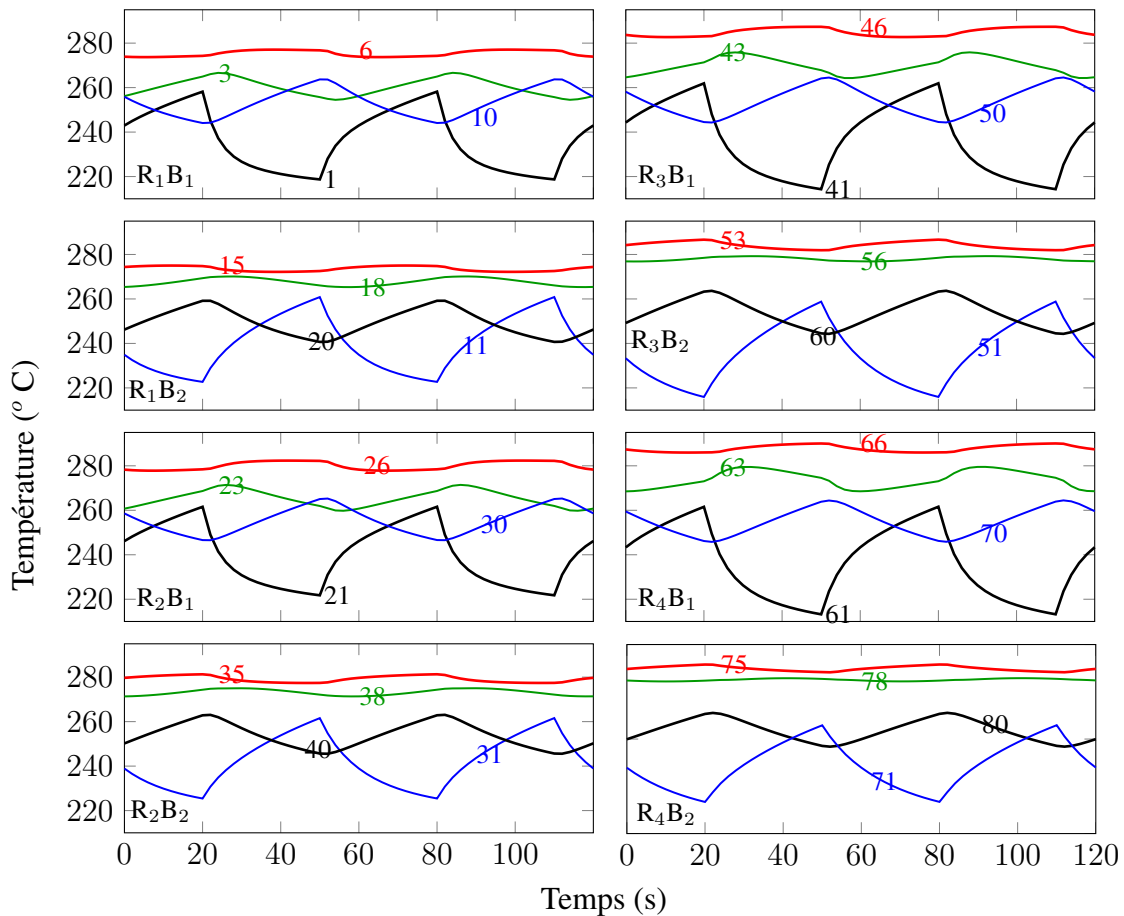
L'évolution de la température dans les différents mélangeurs composant les blocs des quatre premiers réacteurs à alimentation mobile de la cascade compacte est présentée sur la Figure 6.25. Les autres réacteurs annulaires présentent des profils similaires aux quatre premiers.

Au sein de chaque bloc, les mélangeurs se trouvant aux extrémités subissent des variations de température pouvant atteindre 40 °C sur une courte période. La température augmente et l'amplitude de variation de température diminue d'autant qu'on se rapproche du mélangeur représentant le milieu du bloc. Si à titre d'exemple on considère le premier réacteur  $R_1$  de la cascade, on constate que l'échange de chaleur fait en sorte que l'évolution de température dans les mélangeurs 1, 3, 6 et 10 est directement liée à celle des mélangeurs 20, 18, 15 et 11. Entre chaque deux blocs constituant un réacteur annulaire, les profils de température des mélangeurs se trouvant dans la même colonne (cf Figure 6.24) sont en phase et ceux des mélangeurs au niveau desquels se fait l'injection des gaz sont en opposition de phase. Par exemple pour un temps égal à 50 s, la température du mélangeur numéro 1 augmente rapidement en raison du déplacement de l'alimentation vers le mélangeur 11. Cette augmentation de température entraîne à son tour l'élévation de température dans le mélangeur 20 suite aux échanges thermiques au niveau des parois entre les blocs.

Par rapport à la conversion finale d'hydrogène, la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile n'est pas loin d'égaliser la cascade non compacte de réacteurs refroidis dans la mesure où elle permet de convertir 89,6 % de l'hydrogène entrant dans le réacteur. Si par ailleurs on néglige la perte de charge engendrée dans les séparateurs, la perte de charge globale dans la cascade compacte est de l'ordre de 6 bar.

## 6.7 Cascade compacte de réacteurs mixtes

La réalisation et l'opération de la cascade compacte sont d'autant plus complexes que le nombre de réacteurs à alimentation mobile qu'elle comporte est important. Les résultats d'études présentés dans le paragraphe 6.4.3 ont montré qu'une cascade de sept réacteurs adiabatiques et de trois réacteurs à alimentation mobile permet de convertir environ 90 % d'hydrogène en méthanol.



**Figure 6.25** – Température de différents mélangeurs composant les blocs des quatre premiers réacteurs à alimentation mobile de la cascade compacte.

Cette configuration est reprise et adaptée pour simplifier la réalisation de la cascade compacte de réacteurs.

### 6.7.1 Modélisation de la cascade compacte de réacteurs mixtes

Le schéma de la cascade compacte composée de sept réacteurs adiabatiques et de trois réacteurs à alimentation mobile est présenté sur la Figure 6.26.

À la différence de la cascade où les réacteurs sont disposés linéairement, les trois réacteurs à alimentation mobile sont disposés entre les réacteurs adiabatiques en vue d'augmenter leur inertie thermique d'une part et de réduire la température de fonctionnement des réacteurs adiabatiques adjacents d'autre part. Par ailleurs, l'ordre d'alimentation des réacteurs est identique à la cascade linéaire : la sortie gaz du flash lié au septième réacteur adiabatique alimente le huitième réacteur à alimentation mobile. Les formes en spirales représentent un système de déplacement d'alimentation des réacteurs. Les réacteurs à alimentation mobile sont constitués de tubes et les parois les séparant des réacteurs adiabatiques sont structurées pour augmenter la surface d'échange de chaleur.

Du point de vue de la modélisation, les réacteurs annulaires en régime adiabatique sont représentés par des cascades de dix mélangeurs identiques parfaitement agités et ceux à alimentation

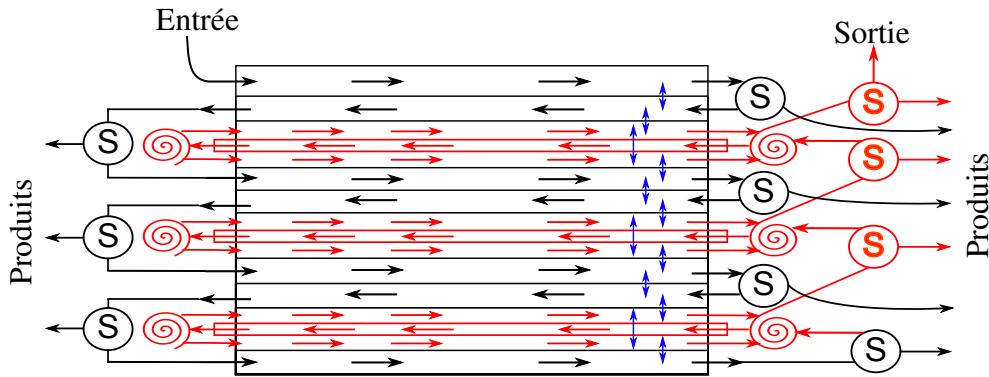


Figure 6.26 – Schéma de disposition des réacteurs et d'écoulement dans la cascade compacte de réacteurs refroidis et à alimentation mobile.

mobile sont modélisés par vingt mélangeurs identiques. La disposition des différents réacteurs et mélangeurs dans la cascade compacte de réacteurs mixtes est représentée sur la Figure 6.27. Les séparateurs ne sont pas présentés sur cette figure mais ils se situent entre chaque deux réacteurs successifs.

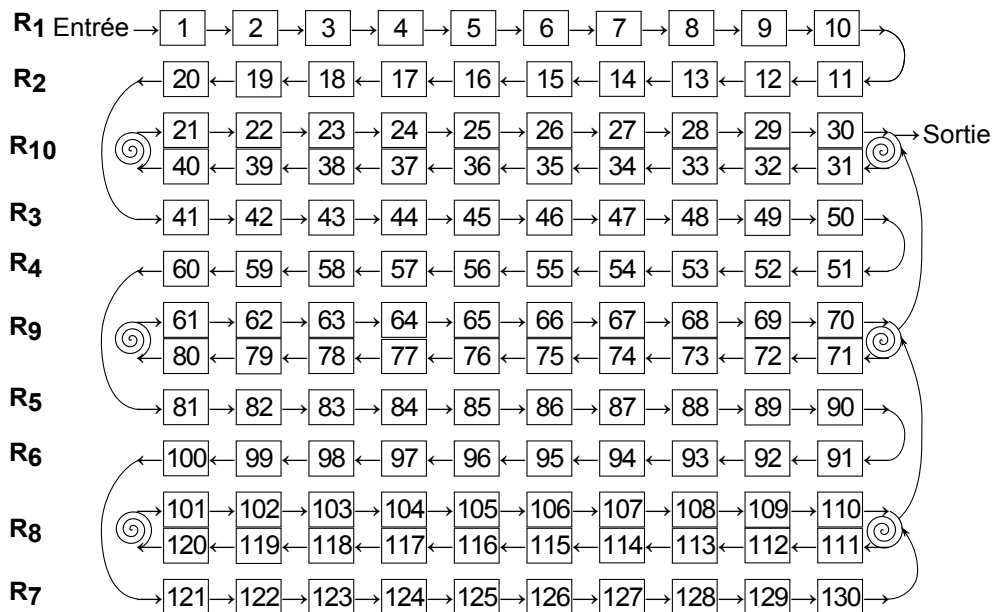


Figure 6.27 – Disposition des mélangeurs dans la cascade compacte.

Les trois réacteurs à alimentation mobile sont introduits entre les réacteurs adiabatiques et ils sont représentés chacun par deux blocs. Par exemple, le réacteur  $R_{10}$  est introduit entre les réacteurs  $R_2$  et  $R_3$  qui sont représentés respectivement par les mélangeurs numérotés de 11 à 20 et de 41 à 50. Le réacteur  $R_{10}$  est représenté par deux blocs, le premier est constitués des mélangeurs numérotés de 21 à 30 et le second de mélangeurs numérotés de 31 à 40. L'alimentation de la cascade se fait au niveau de du mélangeur numéro 1 et sa sortie finale se trouve tantôt au niveau du mélangeur 30 ou du mélangeur 40.



### 6.7.2 Simulation de la cascade compacte de réacteurs mixtes

La simulation de la cascade compacte de réacteurs mixtes est réalisée avec les paramètres du Tableau 6.8 sauf que les températures d'alimentation et la longueur des tubes sont différentes. En effet, les températures élevées de fonctionnement des réacteurs adiabatiques modifient l'inertie thermique des réacteurs à alimentation mobile. Les pertes de charge diminuent vu que le nombre de blocs passe de vingt à treize ce qui réduit grandement les pertes de charge et permet d'augmenter la longueur des tubes de 3 à 5 m. Le Tableau 6.9 regroupe les différents paramètres utilisés pour simuler la cascade compacte de réacteurs mixtes et de séparateurs.

**Tableau 6.9** – Paramètres de simulation de la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile.

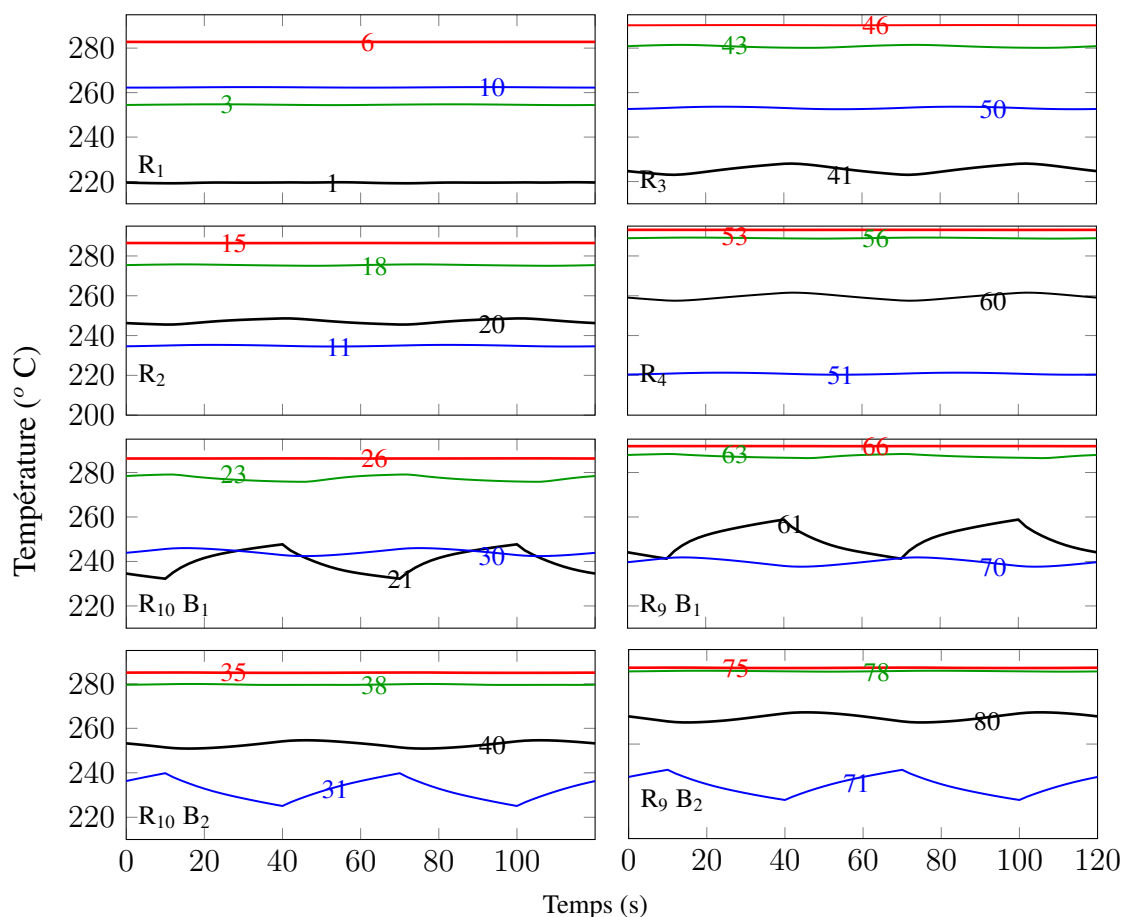
Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$P_0$	80	bar	$T_{\text{flash}}$	30	°C
$L_t$	5	m	$T_{\text{vap,H}_2\text{O}}$	260	°C
$M_{\text{cata}}$	27900	kg	$Q_{\text{m,H}_2}$	2500	kg.h <sup>-1</sup>
$\mathcal{G}$	2,65	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%
$d_t$	3,4	cm	$d_p$	5	mm
$N_t$	2721	—			

Température (en °C) d'alimentation des dix réacteurs :  
 $[R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 R_6 R_7 R_8 R_9 R_{10}] = [210 210 190 185 180 175 170 165 160 155]$

La Figure 6.28 décrit l'évolution de la température au niveau des différents mélangeurs qui constituent les quatre premiers et les deux derniers réacteurs sur une durée équivalente à deux périodes.

Dans les réacteurs adiabatiques, les températures de la majorité des mélangeurs restent quasiment constantes dans le temps. En revanche, les mélangeurs en contact direct avec ceux des réacteurs à alimentation mobile connaissent des variations périodiques de température de faible amplitude. La propagation des variations de température engendrées par le déplacement de l'alimentation au sein des réacteurs 9 et 10 se fait dans les blocs voisins. Si à titre d'exemple on considère le bloc B<sub>1</sub> du réacteur R<sub>10</sub>, le mélangeur 21 au niveau duquel se fait l'alimentation subit des variations de température de 18 °C tandis que les autres mélangeurs connaissent des variations de température beaucoup moins importantes. Il est nécessaire de rappeler que le bloc 21 échange de la chaleur avec le mélangeur 40 du bloc R<sub>10</sub>B<sub>2</sub> et les mélangeurs 20 et 41 des réacteurs R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> respectivement. Par conséquent, les oscillations du profil de température du mélangeur 21 se propagent aux mélangeurs qui lui sont adjacents. La température des mélangeurs 20 et 40 oscille d'environ 3 °C pendant que celle du mélangeur 41 varie entre 223 et 228 °C. La légère différence entre le mélangeur 20 et 41 est due au fait que l'évolution du profil de température du mélangeur 41 est soumise à la contribution des deux blocs R<sub>9</sub>B<sub>1</sub> et R<sub>10</sub>B<sub>1</sub> tandis que le mélangeur 20 n'est soumis de manière directe qu'à la contribution du bloc R<sub>10</sub>B<sub>1</sub>.

En comparant maintenant la cascade compacte de réacteurs à alimentation mobile à celle avec des réacteurs mixtes (Figures 6.25 et 6.28), on constate que les variations de température sont extrêmes dans la première cascade et atteignent 40 °C pour les mélangeurs correspondant aux points d'alimentation avec une vitesse de 80 °C.min<sup>-1</sup>. En revanche, dans les réacteurs à alimentation mobile de la cascade mixte, ces variations de température sont de l'ordre de 20 °C



**Figure 6.28** – Température de différents mélangeurs constituant les blocs de six réacteurs de la cascade compacte mixte.

dans les mélangeurs au niveau desquels se fait l'injection des gaz. Du fait de l'augmentation de l'inertie thermique des réacteurs à alimentation mobile par les réacteurs adiabatiques dans la cascade mixte, l'amplitude maximale d'oscillation des températures est réduite de moitié par rapport à la cascade composée de dix réacteurs à alimentation mobile. La vitesse de variation est également réduite de moitié et passe à  $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dans le cas le plus défavorable.

Finalement, la perte de charge dans les différents blocs est de 5 bar et la conversion finale d'hydrogène qui traverse la cascade mixte avoisine 88,2 %. Il est donc possible de simplifier grandement le design de la cascade de réacteurs sans pour autant altérer la conversion globale d'hydrogène. Il faut souligner qu'un système de récupération de l'hydrogène qui traverse la cascade sans réagir est à intégrer en aval de la cascade afin de récupérer de l'hydrogène. À titre d'exemple, un système de séparation par membranes est à envisager pour valoriser les quelque 300 kg d'hydrogène par heure qui quittent le système sans réagir.

### 6.7.3 Cascade compacte de réacteurs mixtes avec un seul séparateur

Un des points faibles du design du procédé de synthèse de méthanol à travers une cascade compacte de réacteurs mixte réside dans l'utilisation de plusieurs séparateurs. Nous avons constaté que, lors des simulations de la cascade compacte utilisant dix séparateurs, les compo-

sitions de sortie des séparateurs sont toutes proches les unes des autres et le décalage sur la composition d'hydrogène entre le premier et le dernier séparateur est de l'ordre de 5 %. Par conséquent, l'utilisation d'un séparateur unique pour toute la cascade peut être une alternative très intéressante. Pour ce faire, les séparateurs de la cascade compacte de réacteurs mixtes sont substitués par un seul séparateur flash vers lequel sont connectées les sorties de tous les réacteurs annulaires. En vue d'éviter l'accumulation des inertes dans le système, une purge de 3,6 % est appliquée à la sortie du séparateur.

Chaque passe dans les réacteurs annulaires induit une perte de charge de l'ordre de 1 bar et les sorties des réacteurs sont proches de 79 bar. Pour maintenir la pression, un système de compression de la sortie du séparateur est nécessaire. Ce qui ramène la cascade compacte de réacteurs mixtes avec un séparateur unique à un système fonctionnant sur un principe équivalent à une boucle simple de synthèse de méthanol. En outre, la conversion d'hydrogène obtenue par ce système n'excède pas 86,2 %. En conclusion, l'utilisation d'un seul séparateur pour toute la cascade pourrait être envisagée pour compacter les séparateurs, mais il nécessite un système de compression de gaz, d'où la perte d'intérêt pour l'utilisation d'un tel système.

## 6.8 Réacteur-séparateur

Dans un réacteur à membrane qui combine la réaction et la séparation, il est possible de convertir la majorité d'hydrogène en méthanol avec une faible quantité de catalyseur en déplaçant l'équilibre thermodynamique par l'extraction des produits tout au long du réacteur. Le principe de fonctionnement de ce type de réacteurs est présenté sur la Figure 6.29.

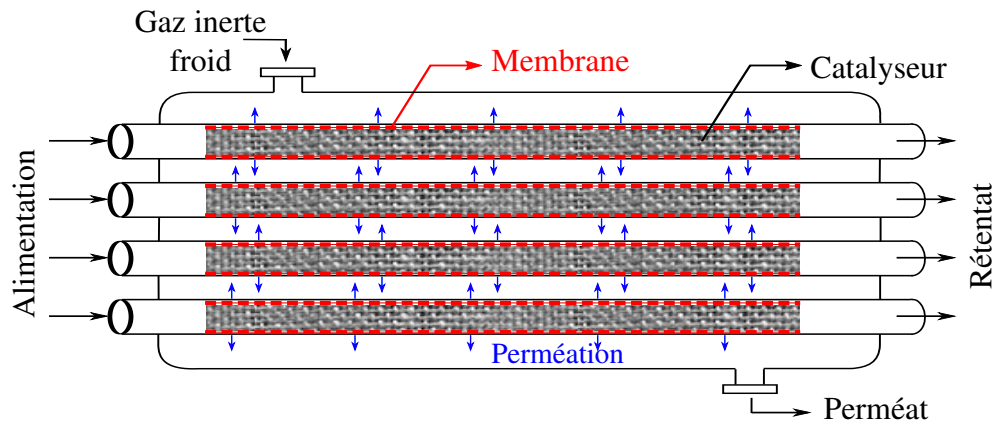


Figure 6.29 – Schéma du réacteur à membrane.

Si l'on considère une tranche de volume sur une longueur  $dz$  dans le réacteur multitubulaire à membrane, alors le flux  $dN_i$  d'une espèce  $i$  traversant cette dernière est donné par l'équation (6.2).

$$dN_i = \pi d_t N_t \mathbb{P}_i (P_i^{\text{rétentat}} - P_i^{\text{perméat}}) dz \quad (6.2)$$

avec  $\mathbb{P}_i$  la perméance de l'espèce  $i$ ,  $P_i^{\text{rétentat}}$  et  $P_i^{\text{perméat}}$  sont respectivement les pressions partielles de l'espèce  $i$  côté rétentat (tubes) et côté perméat (calandre). Si, de plus, on suppose que  $P_i^{\text{perméat}}$  est négligeable devant  $P_i^{\text{rétentat}}$  en raison d'une forte circulation de gaz inertes dans la

calandre, alors, le bilan de matière sur une tranche  $dz$  de réacteur sera donné par l'équation (6.3).

$$\frac{dF_i}{dz} = \frac{\pi}{4} N_t d_t^2 \sum_j \nu_{i,j} r_j - \pi d_t N_t \mathbb{P}_i P_i^{r\acute{e}tentat} \quad (6.3)$$

Rohde *et al.* (2008) présentent les performances d'un grand nombre de membranes permettant la perméation d'eau et les perméances de ces dernières varie entre  $0,01$  et  $0,1 \text{ mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Par ailleurs, Li et Liang (2012) ont mené des études de perméation de plusieurs espèces sur une membrane en céramique et ils ont estimé la perméance du méthanol à  $0,26 \text{ mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . En se rapportant aux valeurs de perméances de la littérature, les perméances  $\mathbb{P}_i$  d'eau et de méthanol sont prises entre  $0$  et  $0,3 \text{ mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Sous l'hypothèse que les espèces autres que l'eau et le méthanol ne traversent pas la membrane, des simulations du réacteur à membrane sont réalisées en utilisant les paramètres donnés dans le Tableau 6.10 pour un régime refroidi avec une température constante et égale à  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  côté perméat et un régime adiabatique.

**Tableau 6.10** – Paramètres de simulation du réacteur à membrane.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$d_p$	5	mm	$P_0$	80	bar
$L_t$	7	m	GHSV	10000	$\text{h}^{-1}$
$M_{\text{cata}}$	4800	kg	$Q_{\text{m,H}_2}$	2500	$\text{kg.h}^{-1}$
$\mathcal{G}$	3	—	[CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> ]	[24 72 3 1]	%
$d_t$	3,4	cm			

Les conversions globales d'hydrogène obtenues lors des simulations du réacteur à membrane sont représentées sur la Figure 6.30 en fonction des perméances de l'eau et du méthanol.

En régime refroidi, la Figure 6.30.a présente une dissymétrie pour les conversions globales d'hydrogène inférieures à 65 %. En effet, si l'on considère uniquement l'élimination d'un seul produit (eau ou méthanol), il faut une perméance de méthanol plus importante que celle de l'eau. Par exemple, pour obtenir une conversion globale d'hydrogène de 45 % par la perméation d'eau uniquement, il faut avoir une perméance d'eau autour de  $0,04 \text{ mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Pour atteindre cette même conversion en éliminant uniquement le méthanol, il faut une perméance de méthanol autour de  $0,15 \text{ mol.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{m}^{-2}$ .

Au-delà de 65 % de conversion globale d'hydrogène, l'impact de perméation des produits devient de plus en plus symétrique. En régime adiabatique, la Figure 6.30.b montre que la conversion globale d'hydrogène reste similaire à celle du régime refroidi et les différences sur les conversions globales d'hydrogène restent autour de 5 %.

En conclusion, l'utilisation d'un réacteur à membrane évite d'avoir un recyclage et réduit grandement la quantité de catalyseur nécessaire pour atteindre des conversions globales d'hydrogène élevées. Néanmoins, les performances d'une telle technologie de réacteur sont tributaires de la capacité à développer des membranes qui conservent les réactifs et qui sont capables d'éliminer de grandes quantités de produits au fur et à mesure que le mélange gazeux avance dans le réacteur.

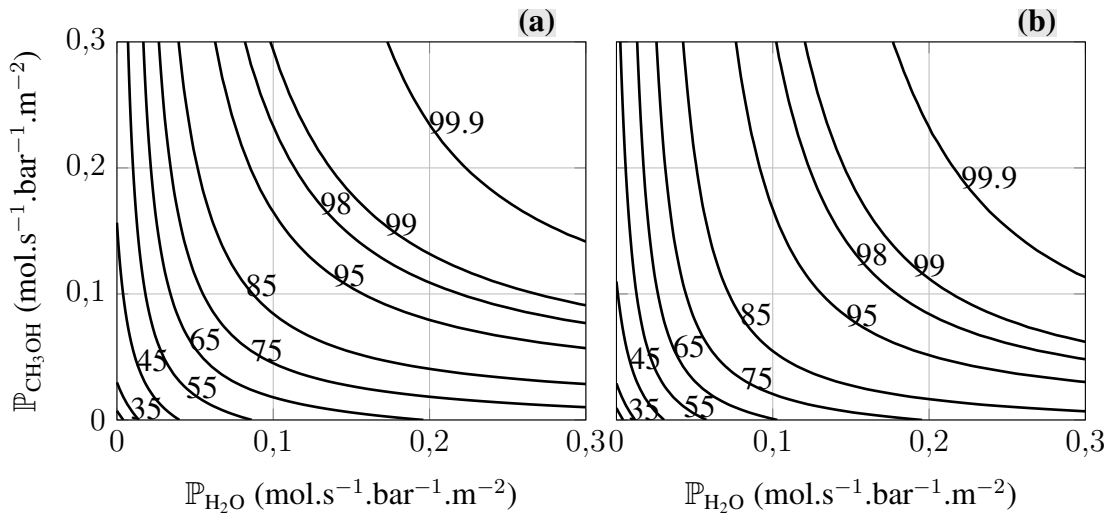


Figure 6.30 – Conversion d’hydrogène (en %) dans un réacteur-séparateur en fonction de l’élimination des produits. (a) Régime refroidi, (b) Régime adiabatique.

## 6.9 Avantages et inconvénients des configurations

Les avantages et les inconvénients de l’ensemble des pistes explorées jusqu’ici sont donnés par la Figure 6.31 pour la boucle de recyclage avec un seul réacteur et par la Figure 6.32 pour les différentes configurations de la cascade sans recyclage.

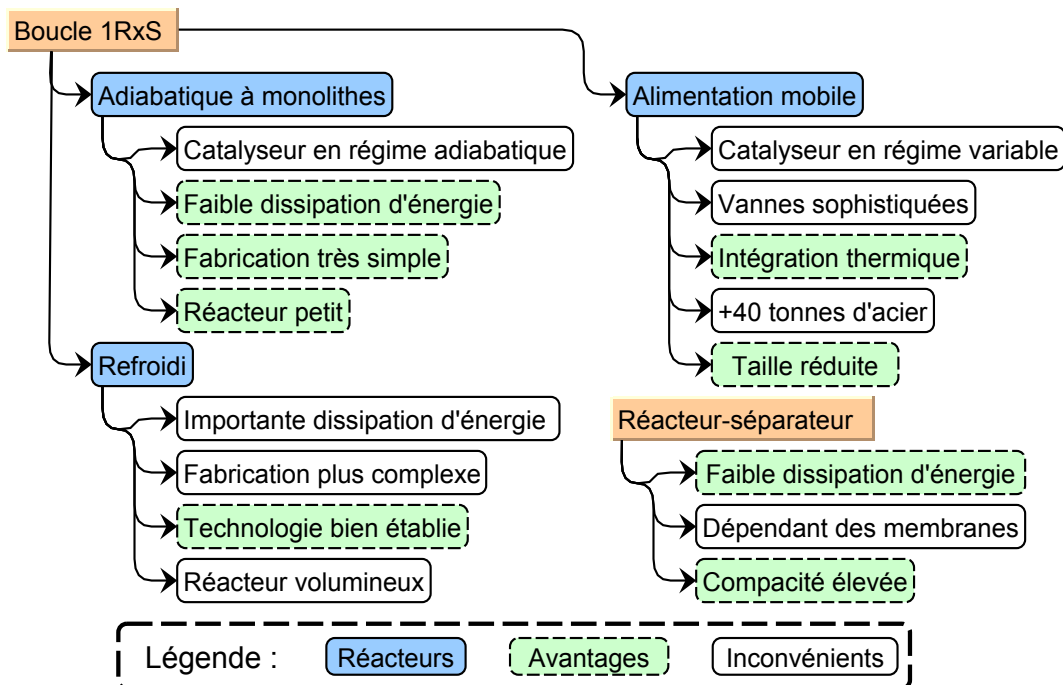


Figure 6.31 – Organigramme décrivant les avantages et les inconvénients des technologies de réacteurs dans la boucle de méthanol.

Le réacteur adiabatique avec des monolithes est une alternative intéressante pour remplacer

le réacteur refroidi dans la boucle de recyclage et mérite donc une évaluation plus approfondie. Concernant les différentes configurations des cascades de réacteurs et de séparateurs, la cascade compacte avec sept réacteurs adiabatiques et trois réacteurs à alimentation mobile reste l'alternative qui présente le plus d'avantages.

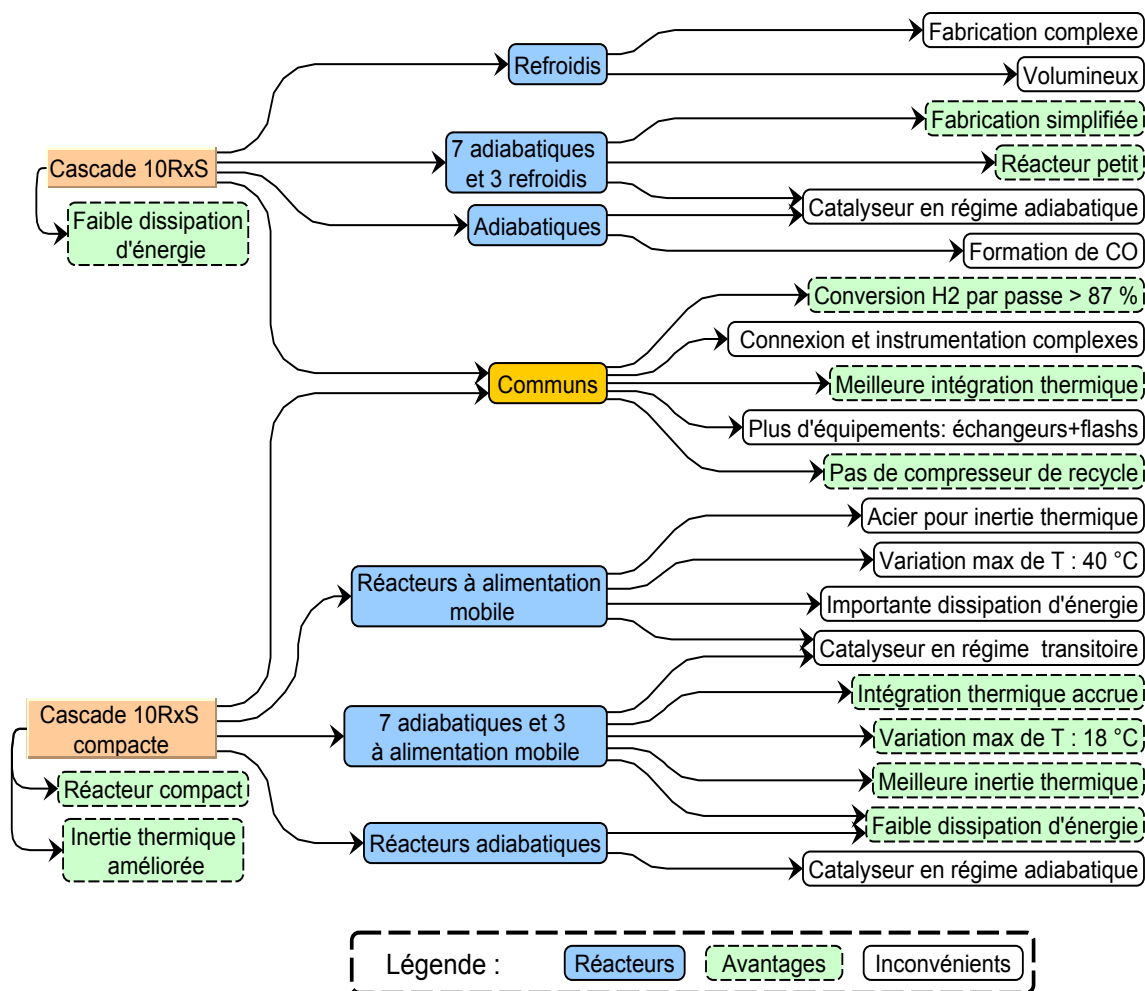


Figure 6.32 – Organigramme résumant les avantages et les inconvénients des cascades de réacteurs et de séparateurs.

## 6.10 Voies d'intensification du procédé

Les réactions de synthèse de méthanol sont relativement lentes et il faut d'importantes quantités de catalyseur pour opérer à l'échelle industrielle. Par conséquent, l'intensification du réacteur repose grandement sur les performances des catalyseurs. Dans la présente section, quelques mesures à prendre pour réduire la taille du procédé sont présentées.

### 6.10.1 Structuration externe du catalyseur

Lors de l'analyse géométrique des réacteurs monolithiques, certaines configurations ont montré la possibilité de réduire d'environ 20 % le volume du réacteur en structurant le catalyseur en monolithes à canaux carrés.

Les monolithes permettent de réduire le volume qu'occupe le catalyseur ainsi que les pertes de charge. Par contre, le transfert de chaleur radial dans les monolithes peut devenir un facteur limitant pour cette technologie dans la mesure où la conductivité thermique radiale du catalyseur et du support sont faibles (de l'ordre de  $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Il est possible de remédier à ce problème en réduisant le diamètre des monolithes et en utilisant des supports métalliques pour le catalyseur afin d'améliorer la conductivité thermique de l'ensemble. Par exemple, pour un revêtement catalytique d'épaisseur  $e$  égale à 0,6 mm et une ouverture de canal  $l$  égale à 1,5 mm, la substitution d'un support céramique par un support en aluminium améliore la conductivité thermique radiale effective du monolithe de 0,88 à  $42,44 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans la mesure où la conductivité thermique de l'aluminium est 80 fois plus importante que celle de la cordiérite. En introduisant un support catalytique (céramique ou métallique), le volume final de l'ensemble catalyseur + support devient dans le meilleur des cas équivalent à celui du lit de particules sphériques. Deux aspects sont en opposition à ce niveau à savoir le transfert de chaleur et la réduction de volume du catalyseur. Si l'on opte pour la réduction du volume, une structuration du catalyseur en monolithes est préconisée. En revanche, de tels monolithes présentent de faibles transferts thermiques radiaux ce qui les pénalise grandement. Si l'on opte pour l'amélioration du transfert radial de chaleur dans les monolithes, l'introduction d'un support de conductivité thermique élevée engendre l'augmentation du volume total de réacteur.

### 6.10.2 Utilisation d'un réacteur à alimentation mobile

Le concept de réacteur à alimentation mobile peut être appliqué aux différents designs proposés précédemment pour pouvoir réduire la taille du réacteur de synthèse de méthanol. Le fait d'éviter un refroidissement direct par un circuit d'eau sous pression permet d'une part d'éviter l'utilisation d'un réacteur à calandre contenant d'importantes quantités d'eau et de parer à l'intégration d'un tambour à vapeur pour le refroidissement du fluide caloporteur. En conservant l'idée selon laquelle on peut utiliser une cascade compacte de réacteurs mixtes, la boucle de synthèse de méthanol peut-être remplacée par un réacteur multi blocs à une passe qui donne des conversions d'hydrogène comprises entre 86 et 90 %.

### 6.10.3 Utilisation de réacteur-séparateur

Les systèmes combinant la réaction et la séparation présentent des performances élevées en utilisant de faibles quantités de catalyseur. Elles peuvent par conséquent être intéressantes pour la réduction de la taille globale des unités de synthèse de méthanol.

### 6.10.4 Autres voies d'amélioration

À moyen et à long terme, il est fort probable de voir émerger des catalyseurs de synthèse de méthanol présentant des activités et sélectivités accrues. En catalyse homogène, des catalyseurs

stables, à base d'un complexe phosphine-ruthénium, présentant des conversions supérieures aux catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition sont proposés. Par ailleurs, des catalyseurs très prometteurs à base de phosphine-borate sont développés par Courtemanche *et al.* (2013) pour produire du méthanol à partir de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ . Ces catalyseurs homogènes permettent d'atteindre des rendements en méthanol proches de 99 % pour des pressions basses ( $P_{\text{CO}_2} \simeq 1 \text{ atm}$ ) et des températures autour de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Un concept qui reste à l'heure actuelle au niveau du laboratoire consiste à synthétiser du méthanol à haute pression comme le proposent van Bennekom *et al.* (2013). Cette approche vise à produire du méthanol à partir de gaz de synthèse ( $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$ ) pour des pressions comprises entre 200 et 250 bar et des températures allant de  $190$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  dans un réacteur permettant de faire la réaction et la séparation des phases. À petite échelle, un tel système est très productif dans la mesure où il permet d'atteindre des conversions d'hydrogène qui avoisinent 100 %. En revanche, quand une production importante de méthanol sera envisagée, les conditions de pression requises soulèveront intrinsèquement des questions de faisabilité technique et de sécurité. Dans une ligne similaire, Bansode et Urakawa (2014) proposent un procédé de conversion de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  en méthanol et ses dérivés en utilisant un procédé fonctionnant à 360 bar.

## 6.11 Conclusion

À travers le présent chapitre, un ensemble de designs de réacteurs et de procédés ont été proposés en vue d'améliorer la boucle de synthèse de méthanol utilisée actuellement. Sous la condition d'avoir un catalyseur pouvant fonctionner en régime adiabatique, la substitution du réacteur multitubulaire refroidi par un réacteur adiabatique dans la boucle de méthanol peut être une voie de réduction de la taille du réacteur tout en produisant des quantités de méthanol similaires. En revanche, une telle substitution induit une augmentation importante de l'énergie dissipée par frottement dans le réacteur. Par conséquent, un réacteur adiabatique à monolithes est nécessaire pour minimiser les dissipations d'énergie par frottement. L'utilisation d'une cascade de réacteurs et de séparateurs déplace les équilibres thermodynamiques et améliore les performances finales du procédé. Par conséquent, la quantité de matière recyclée à l'entrée du premier réacteur se trouve grandement réduite et il est possible, dans ce cas, de réduire la taille du compresseur servant à compenser les pertes de charge dans la boucle.

Comme le courant recyclé dans la cascade de réacteurs-séparateurs est constitué en grande partie d'inertes, un procédé sans recyclage a été étudié pour un certain nombre de configurations. Une cascade linéaire de réacteurs refroidis et de séparateurs convertit 90,5 % d'hydrogène tandis qu'une cascade utilisant des réacteurs adiabatiques ne convertit que 79 %. Le fait de substituer les trois derniers réacteurs adiabatiques par des réacteurs refroidis améliore la conversion d'hydrogène de 79 à 86 %. L'optimisation de cette configuration permet d'atteindre une conversion d'hydrogène égale à 87,2 %. De manière globale, l'utilisation d'une cascade de dix réacteurs et séparateurs permet de convertir en méthanol entre 85 et 90,5 % d'hydrogène entrant dans le procédé.

Pour des raisons de déplacement des équilibres thermodynamiques, l'augmentation du nombre de réacteurs et de séparateurs améliore la conversion globale d'hydrogène. En outre, la faisabilité technique d'une cascade avec un nombre important de réacteurs risque d'être problématique.



Par ailleurs, l'amélioration de la conversion d'hydrogène au-delà de 90 % nécessite d'augmenter considérablement le nombre de réacteurs et de séparateurs.

Au sein de la boucle de méthanol, le réacteur adiabatique à alimentation mobile peut remplacer le réacteur refroidi tout en gardant des performances similaires. Néanmoins, une amélioration de l'inertie thermique du réacteur adiabatique à alimentation mobile est à apporter par l'introduction de quelques tonnes d'acier supplémentaires sous forme de tubes par exemple. Les réacteurs à alimentation mobile sont une voie intéressante pour réduire la taille du réacteur de synthèse de méthanol tout en évitant un système de refroidissement par un fluide caloporteur externe. De plus, ils permettent d'opérer une grande partie du catalyseur à des températures plus basses que celles du régime adiabatique.

Un concept de cascade compacte composée de réacteurs et de séparateurs a été évalué pour divers designs et géométries. Les résultats ont montré qu'il est possible de compacter la cascade de réacteurs en utilisant un ensemble de réacteurs annulaires et concentriques qui échangent de la chaleur au niveau des parois métalliques qui les séparent. Ce concept a permis de réduire les variations de température que subit le catalyseur et de pallier le problème d'inertie thermique qui induit dans certains cas l'extinction des réacteurs. De surcroît, l'utilisation d'une cascade compacte de réacteurs mixtes améliore l'intégration thermique des réacteurs dans la mesure où ils permettent de réduire les températures d'alimentation des différents réacteurs de la cascade. La cascade compacte de réacteurs mixtes a permis de convertir 88,2 % d'hydrogène alimentant le procédé. Soulignons qu'une tentative de remplacement de l'ensemble des séparateurs de la cascade par un séparateur unique a mené à une conversion d'hydrogène de 86,2 % et que ce remplacement est forcément accompagné de l'utilisation d'un compresseur pour compenser les pertes de charge.

Finalement, l'intensification du procédé est grandement liée aux performances des catalyseurs et actuellement, d'importantes quantités de catalyseurs sont nécessaires pour convertir le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  en méthanol. La structuration du catalyseur en monolithes permet de réduire le volume du réacteur de 20 %, mais cette solution soulève le problème des transferts thermiques radiaux dans les tubes. Une autre possibilité d'intensification peut être amenée par l'introduction d'un réacteur-séparateur au sein duquel les produits de la réaction sont évacués tout au long du réacteur. Cette technologie dépend grandement des performances du système de séparation mis en œuvre. L'ensemble des points abordés dans le présent chapitre est rassemblé sur la Figure 6.33.

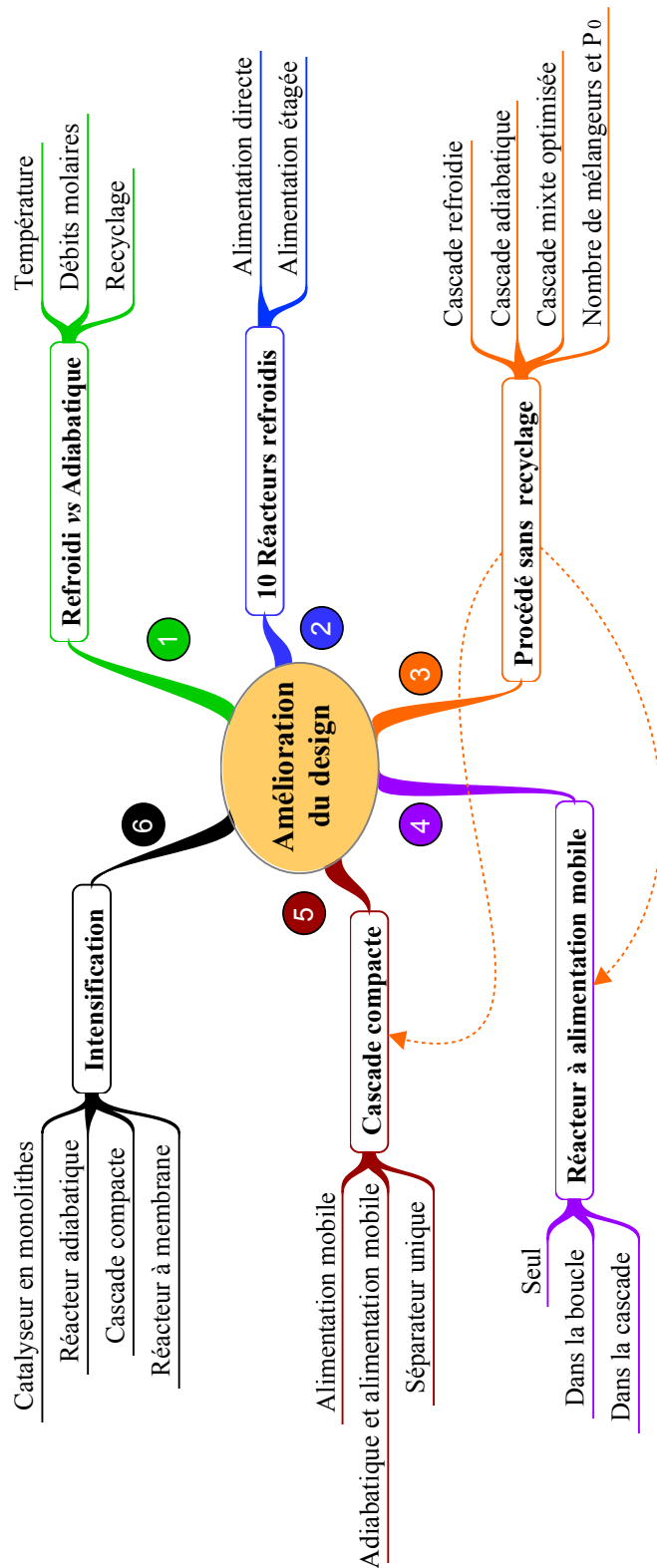


Figure 6.33 – Carte heuristique du chapitre 6.

# Choix d'une technologie de réacteur

Dans l'optique de choisir la technologie de procédé la mieux adaptée pour être appliquée dans le cadre du projet VItESSE<sup>2</sup>, un ensemble de configurations sera défini en se basant sur les résultats obtenus dans les chapitres II à V. Par opposition au chapitre précédent, le présent chapitre considèrera uniquement des configurations dont la faisabilité technique nous semble proche de celle des réacteurs industriels actuels.

En premier lieu, les réacteurs à lit de particules et les réacteurs à monolithes seront considérés et comparés par rapport à leurs performances globales. Par la suite, un ensemble de designs sera défini en combinant le régime de fonctionnement du réacteur, adiabatique ou refroidi, et la structuration du catalyseur en particules ou en monolithes.

Le choix de la technologie de réacteur la mieux adaptée pour le procédé dépend de plusieurs critères souvent liés les uns aux autres. Afin de structurer au mieux notre décision, nous présenterons et utiliserons un outil d'aide à la décision multicritère. Par conséquent, le choix d'une technologie se fera en considérant différents critères tels que la performance du procédé, les coûts de fabrication et d'opération, la robustesse, etc.

## 7.1 Technologies considérées

Deux principales technologies de réacteurs sont considérées, à savoir le réacteur à lit de particules et le réacteur à monolithes. Puis, des informations qualitatives et quantitatives sont rassemblées pour chaque technologie en vue de son évaluation pour un ensemble de configurations.

### 7.1.1 Réacteurs à lit de particules

Au niveau industriel, les réacteurs à lit de particules connaissent de larges domaines d'application et un bon retour d'expérience. Les avantages principaux de cette technologie consistent en sa facilité de réalisation et de mise en œuvre.

L'étude de la synthèse de méthanol dans les réacteurs à lit de particules, abordée dans les chapitres précédents, a montré que ces derniers sont pénalisés par la perte de charge qu'ils occasionnent pour des particules de faibles diamètres d'une part et des limitations par le transfert de matière interne pour des particules de diamètres élevés d'autre part.

### 7.1.2 Réacteurs monolithiques

Par rapport au réacteur conventionnel à lit de particules, les réacteurs monolithiques présentent souvent de meilleures performances de transfert de matière et de faibles pertes de charge. En revanche, ils montrent également quelques limites et soulèvent souvent des contraintes supplémentaires parmi lesquelles on peut relever les points suivants :

- Le transfert de chaleur radial se fait uniquement par conduction.
- Vu la faible conductivité thermique des monolithes en céramique, ces réacteurs fonctionnent dans des conditions proches du régime adiabatique.
- Il existe un risque élevé que les céramiques se fissurent lors d'un changement rapide de température.
- Le coût de fabrication des monolithes (métalliques ou céramiques) est élevé par rapport à un catalyseur en grains.
- Il est important de trouver un revêtement catalytique ayant une expansion thermique du même ordre de grandeur que celle du monolithe pour éviter les fissures et la rupture entre les deux solides (Nijhuis *et al.*, 2001).

Il est possible de pallier certains problèmes techniques soulevés par les réacteurs monolithiques en choisissant la nature du support (métallique ou céramique). Tomasic et Jovic (2006) ont présenté une comparaison qualitative entre les monolithes en céramique et les monolithes métalliques et leurs conclusions sont présentées dans le Tableau 7.1.

**Tableau 7.1** – Comparaison entre les monolithes métalliques et les monolithes en céramique (Tomasic et Jovic, 2006).

Propriété	Monolithe	
	Céramique	Métallique
Surface spécifique	+	-
Transfert de chaleur	-	+
Perte de charge	-	+
Porosité	+	-
Stabilité mécanique	-	+
Stabilité thermique	+	-
Épaisseur de paroi	-	+
Volume total	-	+
Adhérence du catalyseur	+	-

Par rapport aux monolithes métalliques, les monolithes en céramique sont plus stables thermiquement, poreux, et le catalyseur adhère mieux au support. Les monolithes métalliques présentent un meilleur transfert de chaleur et une stabilité mécanique accrue.

## 7.2 Comparaison qualitative des technologies

À travers les chapitres précédents, il a été montré que les performances des deux technologies de réacteurs dépendent fortement des conditions opératoires sous lesquelles elles fonctionnent.

Pour des GHSV relativement faibles, les performances des deux technologies restent comparables dans la mesure où la perte de charge dans le lit de particules est acceptable. Dans ce cas, un réacteur à lit de particules est plus intéressant puisqu'il présente une facilité de construction et de maintenance par rapport au réacteur à monolithes. Pour des GHSV élevés, les réacteurs à lit de particules sont pénalisés par d'importantes pertes de charge pour des tubes longs. Les réacteurs à monolithes ne présentent pas ce problème et affichent des productivités plus élevées et quasiment indépendantes de la longueur des tubes et du GHSV. Le Tableau 7.2 permet de situer les deux technologies de réacteurs considérées par rapport à différents critères.

Cette comparaison des deux technologies n'est pas suffisante et ne permet pas de faire la part entre les deux technologies et il faut adopter une démarche qui permet de structurer et d'évaluer les points forts et les points faibles de chaque technologie.

## 7.3 Aide à la décision multicritère

Le choix d'une technologie de réacteur se fait sur la base de performances et de viabilité économique tout en tenant compte de certaines contraintes environnementales et sociétales. Nous sommes confrontés à un problème décisionnel qui dépend de plusieurs paramètres qualitatifs et quantitatifs. Des outils d'aide à la décision multicritère tels que la méthode AHP permettent de décomposer le problème en éléments simples et améliorent ainsi notre compréhension globale.

### 7.3.1 Description de la méthode AHP

La méthode AHP « Analytic Hierarchy Process » développée par Satty *et al.* (1980) est utilisée comme outil d'aide à la décision multicritère en vue de choisir la technologie de réacteur la mieux adaptée à partir des informations dont nous disposons jusqu'à présent.

En effet, cet outil permet de pondérer les différents critères de choix (performances, coûts, robustesse, etc.) par rapport à l'objectif qui consiste à choisir la technologie la mieux adaptée. Cette méthode est très flexible puisqu'elle permet de prendre en considération aussi bien des informations quantitatives que des informations qualitatives. Cette spécificité de la méthode AHP fait qu'elle a été appliquée à diverses problématiques en politique, en ingénierie, en éducation, en industrie et dans bien d'autres domaines (Vaidya et Kumar, 2006).

De surcroît, la méthode AHP est facile à mettre en œuvre et aide à mieux poser et structurer des problèmes complexes de décision. Par ailleurs, l'usage de la méthode AHP laisse aux décideurs la possibilité de revoir et de raffiner le choix de technologie au fur et à mesure que les partenaires du projet fournissent des informations supplémentaires sur les différentes parties du projet. Généralement, la procédure AHP est réalisée à travers les quatre étapes principales suivantes :

- a) Définition du problème et de l'information recherchée.
- b) Structuration de la décision en partant de l'objectif vers les alternatives  $A_k$  (du haut vers le bas de l'organigramme de décision) en passant par les critères  $C_k$  et les sous-critères  $SC_k$ . La Figure 7.1 montre un exemple de structuration de la décision en hiérarchie.
- c) Construction des matrices de comparaison par paires où chaque élément du niveau supérieur de la hiérarchie est utilisé comme critère de comparaison dans le niveau inférieur de la hiérarchie.

**Tableau 7.2 – Critères de comparaison qualitative et relative des technologies de réacteurs.**

Propriété	Réacteur à monolithes	Réacteur à lit de particules
Consommation d'énergie	Faible.	Élevée à cause de la perte de charge.
Efficacité du catalyseur	Élevée, couche faible.	Faible pour $d_p$ grand.
Perte de charge	Faible.	Importante pour $d_p$ petit et GHSV élevé.
Chargement en catalyseur	Faible à moyen.	Élevé.
Remplacement du catalyseur	Complexe pour mise de monolithes dans chaque tube.	Simple.
Retour d'expérience sur la technologie	Faible.	Élevé.
Régénération du catalyseur	Couches supplémentaires sur les anciens revêtements.	Remplacement entier.
Gradients thermiques dans les tubes	Élevés.	Élevés.
Distribution des temps de séjour	L'absence de transfert de matière entre les canaux réduit le temps de séjour des espèces dans le réacteur.	Moyenne à élevée.
Zones stagnantes	L'uniformité de la géométrie diminue la formation des zones stagnantes.	Se forment souvent près des chemins préférentiels.
Aire interfaciale	Dépend du diamètre hydraulique.	Légèrement plus importante.
Chemins préférentiels	Possible maldistribution des flux gazeux entre les canaux.	Moyens à élevés le long des parois des tubes.
Modularité	Élevée.	Faible.
Complexité de fabrication	Demande plus d'étapes.	Faible.
Coût de fabrication	Dépend directement de la complexité.	Faible.
Chargement du catalyseur	Complexe	Simple.
GHSV	Élevé.	Faible à moyen.
Résistance aux chocs thermiques	Risque élevé de fissure des céramiques à cause de chocs thermiques.	Relativement élevée.
Résistance mécanique	Moyenne.	Élevée.
Masse de métal nécessaire	Élevée	Moyenne.

d) Utilisation des priorités obtenues dans les niveaux supérieurs pour pondérer les priorités du niveau inférieur. Pour déterminer les priorités finales de chaque alternative (technologie de réacteur), il suffit de sommer le produit des pondérations du niveau supérieur et les priorités du niveau inférieur. Un exemple d'application est présenté en détail dans l'annexe (D).

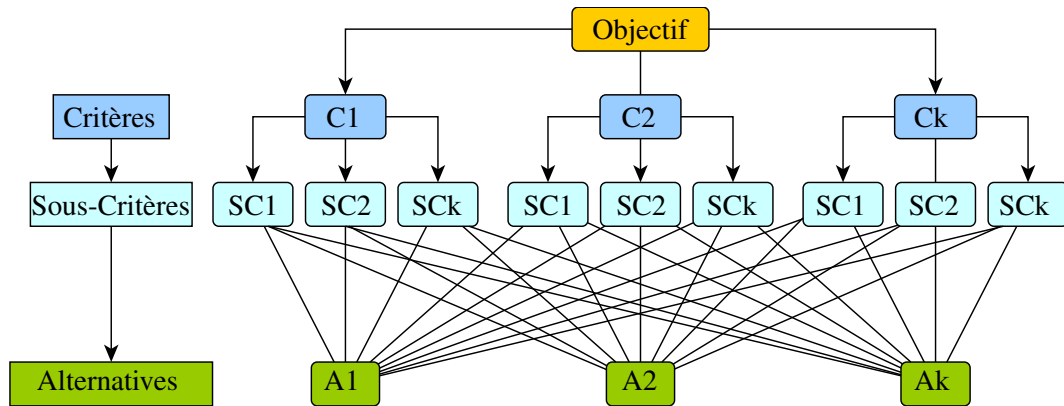


Figure 7.1 – Vue globale sur la hiérarchie de la décision.

### 7.3.2 Pondération : comparaison par paires

Lors de cette étape, les éléments d'un même niveau sont comparés deux à deux par rapport à l'élément du niveau supérieur dont ils dépendent. Un système de notation entre 1 et 9 permet d'exprimer l'importance d'un critère par rapport à un autre. Les différents poids relatifs et leur signification sont regroupés dans le Tableau 7.3.

Tableau 7.3 – Système de pondération pour la méthode AHP.

Poids	Définitions	Explications
1	Importance égale des deux éléments.	Deux éléments contribuent autant à la propriété.
3	Un élément est un peu plus important que l'autre.	L'expérience et l'appréciation personnelles favorisent légèrement un élément par rapport à un autre.
5	Un élément est plus important que l'autre.	L'expérience et l'appréciation personnelles favorisent fortement un élément par rapport à un autre.
7	Un élément est beaucoup plus important que l'autre.	Un élément est fortement favorisé et sa dominance est attestée dans la pratique.
9	Un élément est absolument plus important que l'autre.	Les preuves favorisant un élément par rapport à un autre sont aussi convaincantes que possible.

Les poids 2, 4, 6 et 8 peuvent être utilisés pour exprimer des valeurs intermédiaires. Dans le système de pondération, si un élément est jugé  $m$  fois plus important qu'un second, alors la valeur inverse  $\frac{1}{m}$  est utilisée pour montrer la dominance du second élément par rapport au premier.

### 7.3.3 Cohérence des jugements

Quand le nombre d'alternatives augmente, le décideur qui utilise la méthode AHP risque dans certains cas d'émettre des jugements peu cohérents, voire même contradictoires. La méthode AHP présente un outil pour évaluer la consistance des jugements lors des comparaisons par paires. Cet outil est basé sur la comparaison de la matrice des jugements par rapport à une matrice remplie de manière aléatoire. Dans cette optique, la méthode AHP définit l'indice de cohérence  $CI$  et le ratio de cohérence  $CR$  respectivement par les équations (7.1) et (7.2).

$$CI = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} \quad (7.1)$$

$$CR = \frac{CI}{RI} \quad (7.2)$$

avec  $n$  le rang de la matrice et  $RI$  l'indice de cohérence pour une matrice aléatoire. Saaty et Vargas (2012) proposent les valeurs présentées dans le Tableau 7.4 pour l'indice  $RI$ .

**Tableau 7.4** – Indices de cohérence aléatoire  $RI$  en fonction du rang  $n$  de la matrice des jugements.

$n$	1	2	3	4	5
$RI$	0	0	0,52	0,89	1,11
$n$	6	7	8	9	10
$RI$	1,25	1,35	1,40	1,45	1,49

D'autres auteurs proposent également des valeurs plus ou moins proches de celles de Saaty et une comparaison entre les valeurs de  $RI$  proposées par différents auteurs a été menée par Alonso et Lamata (2006).

Le ratio  $CR$  représente une comparaison de la matrice des jugements à celle émanant d'une réponse purement aléatoire des questions. Les jugements sont d'autant plus cohérents que la valeur du ratio de consistance  $CR$  est proche de zéro. Ce ratio ne permet pas de vérifier l'exactitude des jugements, mais leur cohérence logique telle que par exemple la relation de transitivité. Noorul Haq et Kannan (2006) postulent que  $CR$  dépend du rang de la matrice et ils recommandent des valeurs de  $CR$  inférieures à 0,05 pour  $n = 3$ , des valeurs inférieures à 0,08 pour  $n = 4$  et des  $CR$  inférieures à 0,1 pour des matrices de rang supérieur à 4. Dans le cas où le ratio  $CR$  excède ces valeurs limites, le décideur doit revoir certains jugements ou bien reconstruire carrément la hiérarchie de décision.

## 7.4 Application de l'AHP au choix de technologie

Avant d'entamer toute comparaison par la méthode AHP, il est primordial de rassembler un maximum d'informations sur les technologies de réacteurs considérées pour pouvoir s'en servir par la suite lors de la comparaison par paires des différentes alternatives considérées.



### 7.4.1 Avantages et inconvénients des technologies

Les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation d'une technologie ou une autre sont discutés brièvement dans la présente section.

#### Utilisation d'un réacteur adiabatique

La substitution du réacteur refroidi par un réacteur adiabatique réduit la taille du réacteur de moitié en évitant un réacteur à calandre et la quantité de catalyseur pourrait également être réduite de 50 % sans altérer la productivité finale de la boucle. En effet, l'augmentation de température dans le réacteur augmente la vitesse des réactions et permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique rapidement. Sans tubes, sans calandre, la quantité de métal nécessaire pour construire le réacteur est réduite de 75 %. S'ajoute également à cette réduction, l'économie d'un tambour à vapeur pour le réacteur. En revanche, le recyclage augmente d'environ 40 % par rapport à la meilleure configuration de la boucle utilisant un réacteur refroidi (voir Tableaux 6.2 et 6.3 page 142). Par conséquent, des équipements de taille plus importante sont à mettre en œuvre. De plus, une augmentation de température dans le réacteur favorise l'apparition de CO.

#### Réduction du diamètre des grains

Réduire le diamètre des grains de catalyseur améliore nettement le transfert de matière interne, augmente l'aire interfaciale et augmente en parallèle l'efficacité du catalyseur. Néanmoins, la perte de charge induite par des diamètres de grain faibles pénalise grandement cette possibilité. Il a été montré que l'intégration du réacteur dans la boucle réduit grandement l'impact des limitations par le transfert de matière interne et il n'y a pas de différences notables entre des particules de 3 ou de 5 mm.

#### Utilisation de structures monolithiques

L'utilisation de structures monolithiques présente l'avantage d'occasionner des pertes de charge négligeables, ce qui permet de réduire la taille du compresseur et réduire l'énergie consommée pour la recirculation dans la boucle. Plusieurs possibilités de structures monolithiques se présentent. La plus commune consiste à supporter le catalyseur sur un monolithe en céramique généralement. Dans le cas d'un réacteur refroidi, ces céramiques présentent de faibles transferts thermiques radiaux et conduisent à des gradients thermiques importants dans les tubes. La deuxième possibilité consiste à utiliser des monolithes métalliques pour supporter le catalyseur et augmenter le transfert de chaleur en améliorant la conductivité thermique de l'ensemble constitué du catalyseur et du support. Deux inconvénients majeurs pénalisent cette solution, à savoir, l'augmentation du volume total du réacteur et l'adhérence du catalyseur à un support métallique lisse. Finalement, la structuration du catalyseur entièrement en blocs monolithiques permet de réduire le volume total du catalyseur d'environ 15 % par rapport aux particules sphériques. Cette solution présente certes des transferts thermiques faibles, mais elle devient intéressante si le réacteur fonctionne en régime adiabatique.

### 7.4.2 Quelques spécifications de l'unité visée

Comme il a été montré dans l'exemple de l'AHP que l'alternative la plus intéressante est celle qui répond au mieux aux attentes des décideurs. Un cahier des charges de l'unité visée est donc construit dans la présente section afin de définir la priorité de chaque spécificité caractérisant l'unité.

Nous voulons une unité performante permettant des conversions élevées d'hydrogène et pouvant répondre rapidement aux variations de régime de fonctionnement. Pour une unité de production d'hydrogène de 125 MWe, l'investissement dans le parc d'électrolyseurs est estimé par les partenaires du projet à 85 M€ et l'investissement dans la synthèse et la purification de méthanol est autour de 45 M€. Les fonds alloués aux électrolyseurs sont tellement importants que le coût d'investissement dans un réacteur innovant devient acceptable. Par conséquent, le coût d'investissement dans les réacteurs sera considéré avec une faible priorité.

Une technologie ne répondant pas aux minima requis par le cahier des charges est directement écartée de l'analyse.

### 7.4.3 Construction de la hiérarchie de décision

Avant de commencer l'analyse AHP, il est nécessaire d'identifier les critères principaux pouvant impacter grandement la performance des technologies. Dans le cas de la présente étude, nous identifions comme critères de premier niveau : la fiabilité, la robustesse, les performances, les coûts à différentes échelles, la maintenance de l'unité. L'hygiène, la sécurité et l'environnement sont regroupés dans une seule classe nommée HSE. La Figure 7.2 présente la hiérarchie de décision adoptée pour le choix de technologie.

### 7.4.4 Technologies de réacteur retenues

En régime refroidi, l'utilisation d'un réacteur à lit de particules est bien adaptée et, pour réduire les pertes de charge, des particules de 5 mm sont considérées. Une deuxième option pour le régime refroidi consiste à utiliser des monolithes métalliques pour supporter le catalyseur et améliorer les transferts thermiques radiaux dans les tubes. Finalement, la structuration du catalyseur en monolithes dans des tubes de faible diamètre (2 cm) pourrait également présenter certains avantages par rapport aux autres alternatives. Quant au régime adiabatique, trois configurations sont à retenir. La première consiste en un lit de particules de 5 mm, de longueur égale à 7 m et avec 27900 kg de catalyseur. La deuxième option porte sur un lit de particules de 3 mm, de longueur égale à 3,5 m et contenant 13950 kg de catalyseur (voir le Tableau 6.3 page 143). Finalement, un réacteur long de 7 m et contenant 13950 kg de catalyseur structuré en monolithes est considéré. Le Tableau 7.5 récapitule les différentes alternatives de design retenues pour la comparaison.

### 7.4.5 Résultats de l'analyse AHP

L'ensemble des informations obtenues dans les chapitres précédents pour les différentes technologies est utilisé pour consolider la décision lors des étapes de comparaison par paires à divers niveaux de la hiérarchie de décision. Le Tableau 7.6 résume les résultats de la pondération des trois niveaux de la hiérarchie.

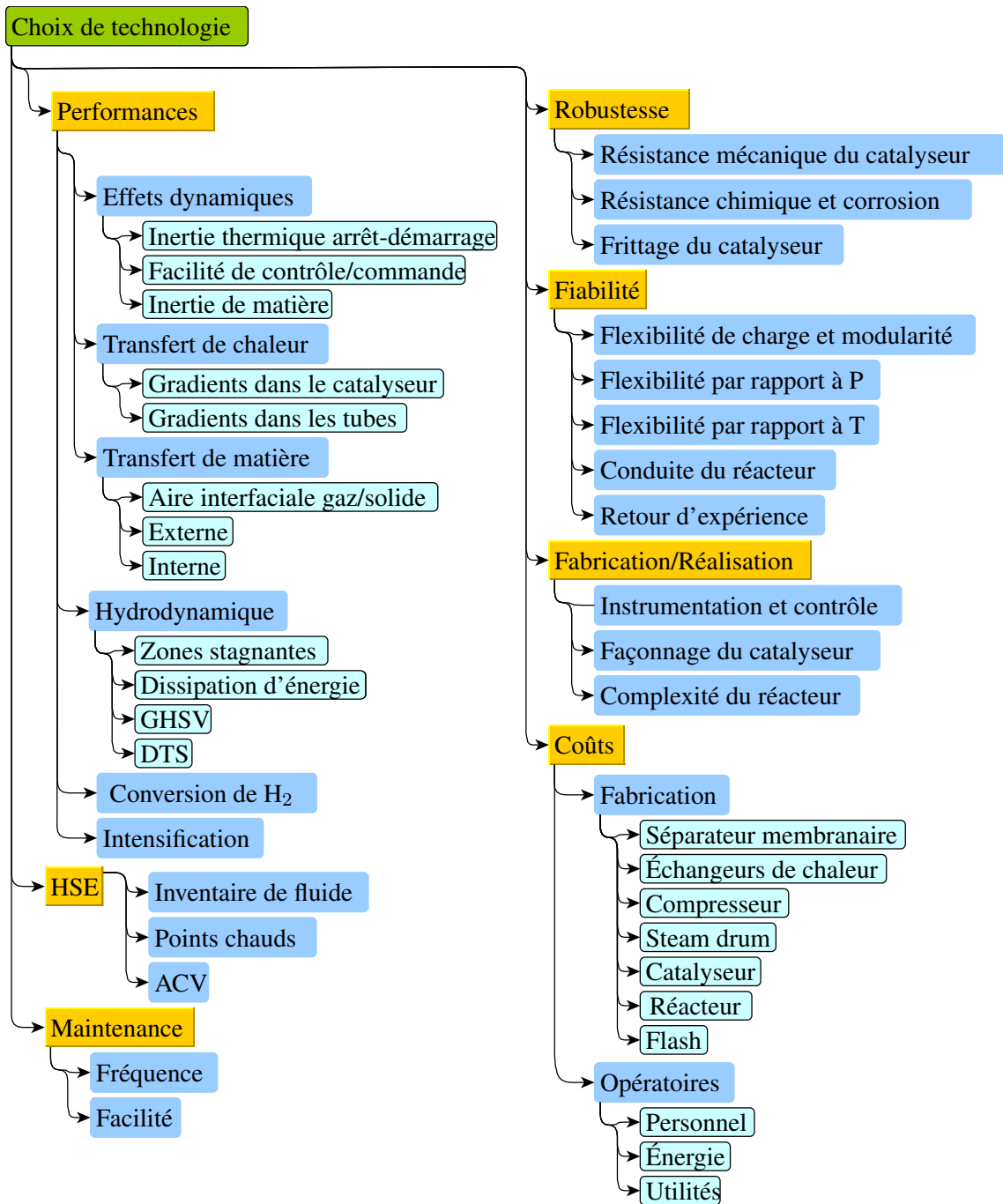


Figure 7.2 – Hiérarchie de décision adoptée pour le choix de technologie.

Dans le cahier des charges de l’unité, nous avons mis l’accent sur les performances, la robustesse et la fiabilité. Ces trois critères influencent à eux seuls 79 % de la hiérarchie de décision. Le reste des critères incluant les coûts et maintenance est relégué au second plan. Le Tableau 7.7 présente les résultats de l’analyse AHP obtenus pour la hiérarchie de décision adoptée.

D’après les résultats de l’AHP, le réacteur refroidi à lit de particules est celui qui correspond le mieux aux spécifications de la hiérarchie de décision. Le réacteur à catalyseur extrudé en monolithes fonctionnant en régime adiabatique est l’alternative la moins prioritaire.

**Tableau 7.5 – Technologies de réacteur et leurs spécifications considérées pour l'analyse AHP.**

Technologies		Spécifications			
		$d_p$ (mm)	$M_{cata}$ (kg)	L (m)	$d_t$ (cm)
Réacteur refroidi	lit de particules	5	27900	7	3,4
	monolithes métalliques	-	27900	7	3,4
	catalyseur en monolithes	-	27900	7	2
Réacteur adiabatique	lit de particules I	5	27900	7	-
	lit de particules II	3	13950	3,5	-
	catalyseur en monolithes	-	13950	7	-

**Tableau 7.6 – Résultats des priorités dans la hiérarchie de décision.**

Critères	Poids	Critères	Poids
<b>Performances</b>	<b>0,313</b>	<b>Coûts</b>	<b>0,109</b>
Transfert de matière	0,131	Fabrication	0,833
Transfert interne	0,571	Catalyseur	0,162
Transfert externe	0,143	Réacteur	0,032
Aire interfaciale gaz-solide	0,286	Compresseur	0,420
Transfert de chaleur	0,182	Flash	0,095
Gradients dans les tubes	0,857	Séparateur membranaire	0,100
Gradients dans le catalyseur	0,143	Échangeurs	0,095
Intensification	0,065	Tambour à vapeur	0,095
Conversion H <sub>2</sub>	0,275	<b>Opératoires</b>	<b>0,167</b>
Hydrodynamique	0,223	Énergie	0,400
DTS	0,098	Utilités	0,200
Zones stagnantes	0,094	Personnel	0,400
GHSV	0,196	<b>Fiabilité</b>	<b>0,205</b>
Dissipation d'énergie	0,612	Flexibilité de charge et modularité	0,114
Effets dynamiques	0,124	Flexibilité par rapport à P	0,269
Inertie thermique	0,100	Flexibilité par rapport à T	0,249
Contrôle/commande	0,500	Conduite du réacteur	0,122
Inertie matière	0,400	Retour d'expérience	0,245
<b>Fabrication/ Réalisation</b>	<b>0,068</b>	<b>Robustesse</b>	<b>0,205</b>
Façonnage du catalyseur	0,100	Résistance mécanique du catalyseur	0,500
Complexité du réacteur	0,400	Résistance chimique	0,250
Instrumentation et contrôle	0,500	Frittage du catalyseur	0,250
<b>HSE</b>	<b>0,034</b>	<b>Maintenance</b>	<b>0,064</b>
Points chauds	0,400	Fréquence	0,800
Inventaire de fluide	0,200	Facilité	0,200
ACV	0,400		

Niveaux : 1 , 2  et 3

Ce résultat était attendu vu que la hiérarchie favorise peu le critère intensification qui est l'un des avantages de cette technologie.

L'ensemble des alternatives présente des priorités proches les unes des autres et, par conséquent, une décision plus précise nécessite de refaire l'analyse en incluant plus d'informations

quand elles seront disponibles.

*Tableau 7.7 – Résultats de l'analyse AHP pour le choix de technologies.*

	Technologies	Priorités
Réacteur refroidi	lit de particules	0,180
	monolithes métalliques	0,169
	catalyseur en monolithes	0,161
Réacteur adiaba- tique	lit de particules I	0,169
	lit de particules II	0,169
	catalyseur en monolithes	0,153

## 7.5 Conclusion

Le choix de technologies de réacteur à intégrer dans le procédé de synthèse de méthanol a été traité tout au long de ce chapitre. Le problème a été formulé pour un ensemble de technologies en utilisant un outil d'aide à la décision multicritère pour intégrer un nombre important de considérations. La méthode AHP a conduit à des résultats peu discriminants dans la mesure où les scores obtenus par toutes les technologies sont proches entre eux. Néanmoins, une boucle de méthanol avec un réacteur adiabatique et un catalyseur en monolithes est l'alternative la moins adaptée au cahier des charges de l'unité visée. Par ailleurs, l'analyse AHP peut être reprise ultérieurement avec plus d'informations pouvant aider à une discrimination plus prononcée entre les technologies de réacteurs considérées.



# Conclusion générale et perspectives

La présente thèse a porté sur le développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir d'hydrogène issu de l'électrolyse de l'eau et de dioxyde de carbone provenant d'émetteurs industriels. L'objectif a été d'explorer des voies de développement du procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> et d'investiguer d'éventuelles possibilités d'améliorations des procédés industriels existants en utilisant la simulation des procédés. Plusieurs aspects du réacteur et du procédé de méthanol ont été explorés à travers le présent manuscrit et les remarques ci-dessous peuvent être dressées.

## Synthèse générale

En analysant le transfert de matière par le module de Thiele généralisé, nous avons montré que les lits de particules risquent d'être limités par le transfert de matière interne pour des grains ayant un grand diamètre (6 mm). Ce même critère prévoit également d'importantes limitations par le transfert de matière dans les monolithes de revêtements épais. Dans la même optique, l'analyse par les temps caractéristiques prévoit des limitations par le transfert interne de matière dans les particules. Concernant le transfert de chaleur, le critère de Prater prédit un gradient thermique maximal de 5 °C dans le catalyseur pour les deux structurations considérées. En revanche, le gradient thermique externe est plus prononcé pour les monolithes et se trouve entre 1 et 5 °C. D'importants gradients thermiques radiaux dans les tubes sont prédits par le critère de Chamberé et Grossman et les réacteurs à monolithes présentent de fortes limitations par le transfert de chaleur. Par conséquent, le diamètre des tubes ne doit pas dépasser 2,4 cm dans les réacteurs à monolithes si on veut obtenir des gradients radiaux de température équivalents à ceux prédits dans des tubes garnis de particules et ayant un diamètre de 3,4 cm.

Le développement d'un modèle de réacteurs hétérogènes à deux dimensions a permis de comprendre davantage le lien entre la synthèse de méthanol et les transferts de matière et de chaleur. Le modèle hétérogène confirme la présence de limitations par les transferts de matière interne et externe dans les réacteurs considérés. Par ailleurs, les résultats de l'étude paramétrique basée sur le modèle hétérogène préconisent l'utilisation d'un réacteur à lit de particules pour des GHSV autour de 10000 h<sup>-1</sup> et d'un réacteur à monolithes pour des GHSV élevés dès lors que ces derniers présentent l'avantage d'occasionner de faibles pertes de charge même à vitesses d'écoulement relativement élevées.

L'étude du comportement du réacteur refroidi seul n'est pas suffisante pour appréhender le procédé de synthèse de méthanol et il a fallu donc l'intégrer dans le procédé. Cette intégration dans la boucle de recyclage a permis une analyse plus précise des réacteurs dans les conditions de composition, de température et de pression du procédé. Contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude du réacteur seul, l'intégration du réacteur dans la boucle atténue l'impact des limitations par le transfert de matière sur la production globale de méthanol. Par conséquent, l'utilisation d'un modèle de réacteur pseudo-homogène suffit pour modéliser avec une faible erreur le comportement du réacteur refroidi dans le procédé. L'accumulation des espèces dans la boucle impacte la réponse du réacteur en réduisant ses performances et il est préférable d'éliminer un maximum d'inertes et de CO dans le courant d'alimentation du procédé afin d'éviter leur accumulation. Pour avoir un ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> égal à 3 et respecter ainsi la stœchiométrie des

réactions à l'entrée du réacteur, une alimentation avec un ratio  $H_2/CO_2$  de 2.75 est à privilégier. Cette valeur reste un optimum par rapport à plusieurs critères de performance tels que le taux de recyclage et la puissance dissipée par frottements dans le réacteur. La modularisation du réacteur dans la boucle de recyclage n'impacte quasiment pas les performances du procédé et permet un fonctionnement plus flexible à des régimes variables tout en gardant un maximum de catalyseur en régime permanent. En outre, la modularisation du réacteur induit d'importantes dissipations d'énergie par frottement.

En régime transitoire, les modèles Simulink développés ont permis d'estimer à environ trois heures le temps nécessaire pour que la température de l'unité passe de 25 °C jusqu'à environ 250 °C. Ce temps se justifie par une forte inertie thermique induite par la masse du réacteur. La boucle de synthèse de méthanol répond de manière rapide lors du passage d'un régime permanent à un autre et la production se stabilise au bout d'une dizaine de minutes. Sur le plan de la dynamique, les températures dans les réacteurs à lit de particules se stabilisent en un peu moins de temps que dans ceux à monolithes et, de manière générale, les réacteurs se stabilisent rapidement suite aux perturbations. Par ailleurs, l'intégration des vannes et les systèmes les contrôlant induiront un temps supplémentaire lors des changements de régime.

À l'heure actuelle, le marché de l'électricité dépend fortement de celui des énergies fossiles et le nombre moyen de transitions annuelles que subira l'unité de méthanol est autour de 800. À moyen terme, ce nombre dépendra davantage des variations météorologiques. Des designs de réacteurs modulaires synchronisés avec des systèmes de stockage tampon d'hydrogène peuvent nettement réduire l'impact des transitions sur les performances du procédé et prolonger sa durée de vie.

En dehors de toutes considérations techniques et économiques précises, un ensemble de technologies de réacteurs a été proposé et évalué afin d'accompagner d'éventuelles avancées dans la catalyse de synthèse de méthanol. Par exemple, une cascade composée de réacteurs et de séparateurs peut être utilisée pour réduire sensiblement le courant recyclé dans la boucle de méthanol tout en opérant à des pressions moindres. La substitution du réacteur refroidi par un réacteur à alimentation mobile peut se faire sans altérer les performances du procédé actuel de synthèse de méthanol et elle permet une meilleure intégration thermique du procédé. Dans la même optique, le réacteur refroidi peut également être remplacé par un réacteur adiabatique à monolithes plus compact tout en gardant des performances similaires. En combinant le concept de la cascade de réacteurs et de séparateurs et celui des réacteurs à alimentation mobile, nous avons proposé une cascade compacte de réacteurs et séparateurs. Cette cascade compacte permet de pallier le problème d'inertie thermique que peuvent présenter les réacteurs à alimentation mobile d'une part et de réduire drastiquement le courant de recyclage d'autre part sans pour autant altérer les conversions globales d'hydrogène. Sous réserve de développer des membranes sélectives pour séparer l'eau et le méthanol contenus dans le milieu réactionnel, l'utilisation d'un réacteur-séparateur est une voie prometteuse pour le développement d'un procédé intensifié.

Finalement, une première analyse AHP pour le choix de technologies de réacteur a montré qu'il y a de faibles écarts entre les scores obtenus par les technologies considérées. Néanmoins, il semble que l'utilisation d'un réacteur adiabatique seul dans la boucle est à écarter. Au stade exploratoire du projet, nous ne pouvons donc pas conclure définitivement sur une technologie de réacteur à utiliser en l'état de connaissances actuelles que nous avons sur le procédé.



### Conclusions

Même si des limitations par le transfert de matière apparaissent dans les réacteurs, leur intégration dans la boucle de recyclage réduit significativement leur impact final sur la production globale de méthanol.

Vu la lenteur des réactions, la synthèse de méthanol requiert de grandes quantités de catalyseur pour la synthèse de méthanol. Par conséquent, le potentiel d'intensification des unités de méthanol reste tributaire des performances des catalyseurs. L'utilisation d'un réacteur adiabatique à monolithes dans la boucle de méthanol reste l'option la plus réalisable pour réduire la taille du réacteur d'environ 75 %.

En régime permanent, la modularisation du réacteur ne présente pas d'intérêt particulier dans la mesure où elle conduit à des productivités similaires à celle d'un réacteur unique tout en engendrant des dissipations d'énergie par frottement plus importantes. En revanche, en régime transitoire, la modularisation offre une flexibilité opératoire et permet de protéger au mieux le catalyseur des variations de régime.

Le démarrage des réacteurs à froid (25 °C) se fait en plus de trois heures en raison de limitation par l'apport de chaleur pour chauffer le catalyseur et le réacteur. Une procédure de démarrage reste à définir plus précisément afin d'éviter l'accumulation de la matière dans la boucle.

Lors du passage d'un régime permanent à un autre, les profils dans les réacteurs se stabilisent au bout d'une dizaine de minutes. Ces temps de stabilisation restent négligeables par rapport aux périodes de fonctionnement en régime permanent qui sont de l'ordre de quelques heures consécutives.

Afin d'éviter une surpression dans la calandre, l'augmentation du débit d'eau de refroidissement précédera de quelques minutes celle de l'alimentation gaz du procédé.

En analysant le marché actuel d'électricité actuel et à moyen terme, les unités de méthanol seront sujettes à une moyenne de trois changements de régime par jour. L'introduction d'un tampon d'hydrogène permettra de protéger une partie du catalyseur, mais pas la totalité. Cette solution reste limitée par la capacité de stockage d'hydrogène et apporte par conséquent, une réponse partielle à la problématique de l'intermittence.

Nous n'avons pas trouvé d'informations pertinentes relatives au lien qui existerait entre l'activité du catalyseur et la fréquence de changement de régime opératoire des unités de méthanol. Par conséquent, nous avons adopté une démarche protectrice pour développer des designs permettant d'opérer le catalyseur le plus longtemps possible.

Un réacteur modulaire couplé à un stockage d'hydrogène permettra de protéger au maximum le catalyseur des transitions. La configuration optimale de ce design s'obtient par une répartition égale de la charge et du catalyseur sur tous les modules.

Parmi les concepts de réacteurs explorés, l'utilisation d'un réacteur adiabatique à monolithes reste l'option la moins complexe à mettre en œuvre et qui permet de réduire le volume du réacteur ainsi que la dissipation d'énergie par friction. À long terme, l'utilisation d'une cascade compacte de réacteurs et de séparateurs est à considérer pour améliorer l'intégration thermique du procédé.

### Perspectives

- La présente étude exploratoire a été réalisée en utilisant un modèle cinétique développé pour la synthèse industrielle de méthanol principalement à partir de mélanges riches en CO. Le développement d'un modèle cinétique pour les catalyseurs synthétisés par les par-

tenaires du projet VItESSE<sup>2</sup> pour la synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> permettra de mieux représenter le comportement du procédé. Par ailleurs, l'effet des changements de régime sur l'activité des catalyseurs reste à étudier en vue d'orienter le développement de nouveaux procédés fonctionnant en régime transitoire.

- Des cinétiques de désactivation du catalyseur pourraient être introduites dans les modèles pour pouvoir estimer au mieux le temps de désactivation du catalyseur.
- Lors de l'étude de la dynamique du procédé de méthanol, un modèle basique de la boucle a été utilisé. L'amélioration de ce schéma pourra se faire en incluant l'ensemble des éléments nécessaires à la régulation et au contrôle tels que les vannes, les contrôleurs des différentes grandeurs et intégrer leur dynamique dans l'évaluation globale du procédé.
- Des designs de procédé sont proposés en dehors de toutes considérations techniques et économiques, ceci nécessite donc de mener des études plus approfondies pour juger de la faisabilité technique et de la viabilité économique des réacteurs à alimentation mobile ainsi que la cascade composée de réacteurs et de séparateurs. Dans la même perspective, il serait également intéressant d'investiguer de près une cascade de réacteurs et de séparateurs membranaires et de la comparer à un schéma de cascade utilisant des séparateurs flash.
- Dans les prochaines phases du projet VItESSE<sup>2</sup>, des données plus précises provenant des différents partenaires seront disponibles au fur et à mesure que le projet évolue. Par conséquent, il faudrait compléter la base des connaissances du procédé pour pouvoir affiner l'analyse AHP. Par ailleurs, dans les phases finales du projet, un outil plus complexe d'aide à la décision qui rend compte des interactions entre les différents critères et alternatives tel que l'Analytic Network Process (ANP) devrait être intégré.

## Annexes

### A Schéma de discrétisation en volumes finis

Cette annexe décrit dans le détail la discrétisation en volumes finis des équations aux dérivées partielles du modèle de réacteur hétérogène.

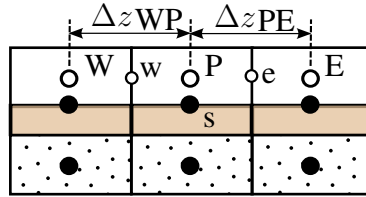
#### A.1 Bilan de matière

Un bilan de matière dans le gaz en écoulement se résume à l'équation (3).

$$\Omega \left( uC_i^f - D_{ax} \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_z + 0 = \Omega \left( uC_i^f - D_{ax} \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_{z+dz} + k_{d,i} a_{sf} (C_i^f - C_i^{su}) dV^{lit} + dV^f \frac{\partial C_i^f}{\partial t} \quad (3)$$

avec  $V^f$  le volume du gaz en écoulement.

La Figure A.1 montre le maillage utilisé pour la discrétisation des équations aux dérivées partielles, les volumes parallélépipédiques considérés peuvent avoir des dimensions différentes et on obtient dans ce cas un maillage variable suivant la direction axiale  $z$  et la direction dans le solide  $x$ .



**Figure A.1** – Maillage adopté pour la discrétisation.

Les trois zones représentées dans le sens vertical représentent respectivement le fluide en écoulement, l'interface gaz-solide et le catalyseur. L'interface gaz-solide est représentée par des mailles de volumes négligeables afin de conserver une uniformité de discrétisation par la méthode des volumes finis dans tous les réacteurs.

Si on intègre l'équation (3) sur un volume fini de la phase gaz en écoulement, alors on obtient :

$$\Omega_f u_w C_{i,W}^f - \Omega_f D_{ax,i,w} \frac{C_{i,P}^f - C_{i,W}^f}{\Delta z_{WP}} = \Omega_f u_e C_{i,P}^f - \Omega_f D_{ax,i,e} \frac{C_{i,E}^f - C_{i,P}^f}{\Delta z_{PE}} + k_{d,i} a_{sf} (C_{i,P}^f - C_{i,P}^{su,0}) \frac{V_{maille}}{\varepsilon} + \frac{C_{i,P}^f - C_{i,P}^{f,0}}{\Delta t} V_{maille} \quad (4)$$

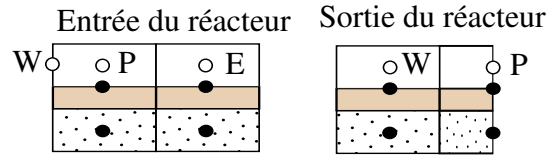
L'équation (4) est réarrangée pour donner :

$$C_{i,P}^f \left[ \Omega_f u_e + \frac{\Omega_f D_{ax,i,w}}{\Delta z_{WP}} + \frac{\Omega_f D_{ax,i,e}}{\Delta z_{PE}} + \left( \frac{k_{d,i} a_{sf}}{\varepsilon} \right)_s V_{maille} + \frac{V_{maille}}{\Delta t} \right] =$$

$$C_{i,W}^f \left[ \Omega_f u_w + \frac{\Omega_f D_{ax,i,w}}{\Delta z_{WP}} \right] + C_{i,E}^f \left[ \frac{\Omega_f D_{ax,i,e}}{\Delta z_{PE}} \right] + C_{i,P}^{su,0} \left[ \left( \frac{k_{d,i} a_{sf}}{\varepsilon} \right)_s V_{maille} \right]$$

$$+ C_{i,P}^{f,0} \left[ \frac{V_{maille}}{\Delta t} \right] \quad (5)$$

La discrétisation des conditions aux limites décrites par les équations (3.13) et (3.14) page 55 est effectuée suivant le schéma représenté sur la Figure A.2.



**Figure A.2** – Mailles à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Par conséquent, la condition à l'entrée du réacteur devient :

$$C_{i,W}^f = C_{i,0}^f \quad (6)$$

et celle à sa sortie donne :

$$C_{i,E}^f = C_{i,P}^f \quad (7)$$

## A.2 Bilan de matière dans le catalyseur

Dans le catalyseur, le bilan de matière sur un élément différentiel e volume est donné par l'équation (8).

$$\left( -\mathcal{D}_{eff,i} S_x \frac{\partial C_i^s}{\partial x} \right) \Big|_x + \sum_j \nu_{i,j} \hat{r}_j \rho^s dV^s = \left( -\mathcal{D}_{eff,i} S_x \frac{\partial C_i^s}{\partial x} \right) \Big|_{x+dx} + \varepsilon^s dV^s \frac{\partial C_i^s}{\partial t} \quad (8)$$

Une discrétisation de l'équation (8) par la méthode des volumes finis conduit à l'équation (9).

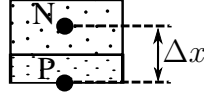
$$-\mathcal{D}_{eff,i} S_k \frac{C_{i,P}^s - C_{i,N}^s}{\Delta x_{NP}} + \sum_j \nu_{i,j} \hat{r}_j^0 \rho^s \Delta V_{P,k}^s = -\mathcal{D}_{eff,i} S_{k+1} \frac{C_{i,S}^s - C_{i,P}^s}{\Delta x_{PS}}$$

$$+ \varepsilon^s \Delta V_{P,k}^s \frac{C_{i,P}^s - C_{i,P}^{s,0}}{\Delta t} \quad (9)$$

L'indice  $k$  dans l'équation (9) représente le numéro des surfaces entre les mailles dans le catalyseur. Dans ce cas, si le volume du catalyseur est subdivisé en  $k$  mailles, il en résulte alors  $k + 1$  surfaces.



Pour l'abscisse  $x = 0$  dans le catalyseur, la condition aux limites de l'équation (3.8) donnée en page 54 suppose que le flux de matière est nul. La discrétisation de cette condition est faite suivant le schéma de la Figure A.4.



**Figure A.4** – Schéma de discrétisation au centre du catalyseur.

La discrétisation de l'équation décrivant la réaction et la diffusion pour une abscisse  $x = 0$  dans le catalyseur (équation (3.8) page 54) mène à l'équation (15).

$$C_{i,P}^s \left[ \frac{\mathcal{D}_{eff,i} S_k}{\Delta x_{NP}} + \frac{\varepsilon^s \Delta V_{P,k}^s}{\Delta t} \right] = C_{i,N}^s \left[ \frac{\mathcal{D}_{eff,i} S_k}{\Delta x_{NP}} \right] + C_{i,P}^{s,0} \left[ \frac{\varepsilon^s \Delta V_{P,k}^s}{\Delta t} \right] + \sum_j \nu_{i,j} \hat{r}_j^0 \rho^s \Delta V_{P,k}^s \quad (15)$$

### A.3 Discrétisation des équations de transfert de chaleur dans le réacteur

Une intégration directe de l'équation (3.10) par la méthode des volumes finis risque d'engendrer des divergences ou des solutions qui n'ont pas un sens physique. Par conséquent, le bilan d'énergie dans le réacteur doit être réécrit en régime transitoire pour que les solutions du système d'équations gardent un sens physique tout au long du processus de résolution. Un bilan thermique sur une tranche de réacteur conduit à l'équation (16).

$$\sum_i u C_i^f C_{p,i} T \Big|_z + \mathcal{Q} = \sum_i u C_i^f C_{p,i} T \Big|_{z+dz} + U dA (T - T_w) + \left[ \int_0^{V^s} \sum_i C_i^s C_{p,i} \varepsilon^s dV^s + \rho^s (1 - \varepsilon) dV^{lit} C_p^s + \sum_i \varepsilon C_i^f C_{p,i} dV^{lit} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \quad (16)$$

Dans le cas d'un lit de particules sphériques, la discrétisation de l'équation (16) conduit à l'équation (17).

$$\begin{aligned} & \left( \sum_i u_W C_{i,W}^f C_{p,i} \right) T_W + \frac{1 - \varepsilon}{V_p} \Delta V^{lit} \sum_{k=1}^m \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j^0 \rho^s \Delta V_{P,k}^s \\ & = \left( \sum_i u_P C_{i,P}^f C_{p,i} \right) T_P + U \Delta A_{ext} (T_P - T_{ext}) + \left[ \frac{1 - \varepsilon}{V_p} \varepsilon^s \sum_{k=1}^m \left( \Delta V_{P,k}^s \sum_i C_{i,P,k}^s C_{p,i} \right) \right. \\ & \quad \left. + \rho^s (1 - \varepsilon) C_p^s + \sum_i \varepsilon C_{i,P}^f C_{p,i} \right] \Delta V^{lit} \frac{T_P - T_P^0}{\Delta t} \end{aligned} \quad (17)$$

avec :  $\Delta V^{lit} = \frac{V^{maille}}{\varepsilon}$ . La réorganisation de l'équation (17) permet d'obtenir l'équation

finale suivante :

$$\begin{aligned}
 & \left( \sum_i u_P C_{i,P}^f \mathbb{C}_{p,i} + U \Delta A_{ext} \right. \\
 & \left. + \frac{V_{maille}}{\varepsilon} \frac{1-\varepsilon}{V_p} \varepsilon^s \sum_{k=1}^m \left( \Delta V_{P,k}^s \sum_i C_{i,P,k}^s \mathbb{C}_{p,i} \right) + \rho^s (1-\varepsilon) \mathbb{C}_p^s + \sum_i \varepsilon C_{i,P}^f \mathbb{C}_{p,i} \right) T_P \\
 & = \sum_i u_W C_{i,W}^f \mathbb{C}_{p,i} T_W + U \Delta A_{ext} T_{ext} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon V_p} \Delta V_{maille} \sum_{k=1}^m \sum_j (-\Delta H_{r,j}) \hat{r}_j^0 \rho^s \Delta V_{P,k}^s \\
 & + \left[ \frac{1-\varepsilon}{V_p} \varepsilon^s \sum_{k=1}^m \left( \Delta V_{P,k}^s \sum_i C_{i,P,k}^s \mathbb{C}_{p,i} \right) + \rho^s (1-\varepsilon) \mathbb{C}_p^s + \sum_i \varepsilon C_{i,P}^f \mathbb{C}_{p,i} \right] \frac{V_{maille}}{\varepsilon \Delta t} T_P^0 \quad (18)
 \end{aligned}$$

#### A.4 Équation de vitesse à partir du bilan de matière

Un bilan de matière en masse le long de l'axe  $z$  dans le réacteur conduit à l'équation (19).

$$(\Omega u \rho) \Big|_z - \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf} (C_i^f - C_i^{su}) dV^{lit} = (\Omega u \rho) \Big|_{z+dz} + dV^f \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (19)$$

Cette équation peut être discrétisée sur un élément de volume du réacteur pour pouvoir estimer le champ de vitesse à chaque pas d'intégration.

$$\Omega \rho_W u_W - \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf} (C_{i,P}^f - C_{i,P}^{su}) \frac{\Delta V_{maille}}{\varepsilon} = \Omega \rho_P u_P + \Delta V_{maille} \frac{\rho_P - \rho_P^0}{\Delta t} \quad (20)$$

Soit donc :

$$\begin{aligned}
 & u_P \left( \Omega \rho_P + \Delta V_{maille} \frac{\rho_P}{u_P^0 \Delta t} + \frac{\Delta V_{maille}}{u_P^0 \varepsilon} \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf} C_{i,P}^f \right) \\
 & = \Omega \rho_W u_W + \frac{\Delta V_{maille}}{\varepsilon} \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf} C_{i,P}^{su} + \Delta V_{maille} \frac{\rho_P^0}{\Delta t} \quad (21)
 \end{aligned}$$

Au final, on obtient l'équation (22) qui est utilisée pour calculer la vitesse au pôle à partir de la vitesse à l'ouest.

$$u_P = \frac{\Omega \rho_W u_W + \frac{\Delta V_{maille}}{\varepsilon} \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf} C_{i,P}^{su} + \Delta V_{maille} \frac{\rho_P^0}{\Delta t}}{\Omega \rho_P u_P^0 + \Delta V_{maille} \frac{\rho_P}{\Delta t} + \frac{\Delta V_{maille}}{\varepsilon} \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf} C_{i,P}^f} u_P^0 \quad (22)$$

#### A.5 Validation du modèle de réacteur hétérogène

En vue de vérifier la convergence du système d'équations vers une solution cohérente, le critère de convergence adopté est basé sur la conservation de la matière et de la quantité de chaleur globales dans le réacteur. Si l'on subdivise la phase en écoulement dans le réacteur en  $j$

volumes et le catalyseur en  $m$  volumes à une abscisse  $z_j$ , les critères de conservation de matière et d'énergie suivants sont utilisés pour vérifier la convergence du modèle de réacteur hétérogène.

$$\begin{cases} u_j(\sum_i C_i^f M_i)_j - u_{j+1}(\sum_i C_i^f M_i)_{j+1} \rightarrow 0, \quad \forall j = 1..(n_j - 1) \\ \sum_i M_i k_{d,i} a_{sf}(C_{i,P}^f - C_{i,P}^{su}) \rightarrow 0 \\ \sum_i F_i C_{p,i}(T_{sortie} - T_{entree}) + \sum_j \left\{ U^j A^j (T^j - T_c^j) - [\sum_m \sum_k r_{k,m} (-\Delta H_{r,k,m}) \Delta V_m]_j \right\} \rightarrow 0 \end{cases}$$

Le bilan de matière doit être vérifié dans la phase en écoulement et dans le catalyseur. De plus, le flux massique total entre la phase en écoulement et le catalyseur tend vers zéro au fur et à mesure que le calcul itératif converge vers la solution du régime stationnaire. Pour cela, la masse de gaz en écoulement doit rester identique tout au long du réacteur.

Nous définissons donc deux critères de convergence :

$$Conv_M = 100 \times \left| \frac{u_j(\sum_i C_i^f M_i)_j - u_{j+1}(\sum_i C_i^f M_i)_{j+1}}{u_j(\sum_i C_i^f M_i)_j} \right|$$

$$Conv_H = 100 \times \left| 1 - \frac{\sum_i F_i C_{p,i}(T_{sortie} - T_{entree}) + \sum_j U^j A^j (T^j - T_c^j)}{\sum_j [\sum_m \sum_k r_{k,m} (-\Delta H_{r,k,m}) \Delta V_m]_j} \right|$$

Le système est considéré convergent quand les grandeurs  $Conv_M$  et  $Conv_H$  sont inférieures à  $10^{-10}$ .

## A.6 Validation du modèle de réacteurs en cascade

Le choix du nombre de mélangeurs parfaitement agité pour représenter le réacteur tubulaire est traité dans le présent paragraphe. Pour un  $GHSV_0$  à l'entrée du réacteur, l'évolution de la conversion de  $CO_2$  et  $H_2$  est représentée en fonction du nombre de mélangeurs de la cascade sur la Figure A.5.

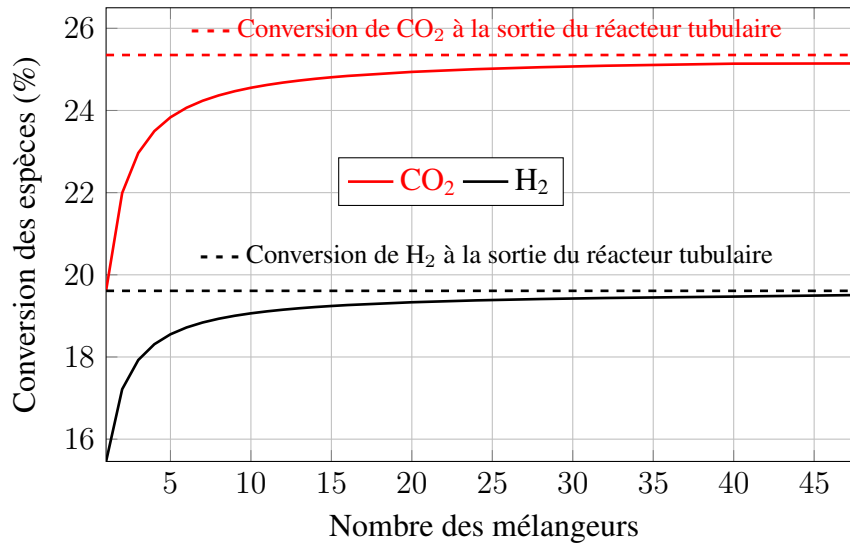
La conversion des espèces obtenues dans la cascade en régime permanent se rapproche de celle d'un réacteur tubulaire au fur et à mesure que le nombre des mélangeurs augmente. Par ailleurs, un nombre élevé de mélangeurs implique des temps de calcul plus importants. Il est question donc à ce stade trouver un compromis entre le nombre des mélangeurs de la cascade et une bonne estimation de la conversion finale des réactifs.

Nous avons opté pour une cascade avec 16 mélangeurs afin de représenter le réacteur tubulaire et de résoudre les équations inhérentes au modèle dans des délais relativement courts. Dans le cas où, par exemple, le  $GHSV_0$  passerait de 20000 à 10000  $h^{-1}$ , la cascade de mélangeurs présentera des écarts plus faibles, car le temps de séjour dans les mélangeurs sera doublé, ce qui laissera plus de temps pour l'évolution du mélange réactionnel.

## B Modèles thermodynamiques

Quelques précisions sont apportées dans cette section par rapport aux modèles thermodynamiques utilisés ainsi que la procédure de calcul des équilibres liquide-vapeur en utilisant les équations d'état cubiques.





**Figure A.5** – Conversion de  $CO_2$  et  $H_2$  en fonction du nombre des réacteurs parfaitement agités qui compose la cascade. Lit de particules :  $d_p = 6 \text{ mm}$ ,  $P_0 = 80 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 250 \text{ °C}$ ,  $[CO_2 \text{ CO } H_2 \text{ N}_2 \text{ CH}_4] = [24 \text{ 2 } 72 \text{ 1 } 1]$ ,  $GHSV_0 = 20000 \text{ h}^{-1}$ .

## B.1 Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques des gaz à comportement parfait sont considérées pour toutes les espèces du système et la fonction polynomiale (23) est utilisée pour exprimer la dépendance des capacités calorifiques molaires de la température à pression constante.

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (23)$$

Les constantes a, b, c et d relatives aux différentes espèces chimiques sont regroupées dans le Tableau 8 et les capacités calorifiques  $C_{p,i}$  sont exprimées en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

**Tableau 8** – Paramètres des capacités calorifiques.

	a ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	b ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$ )	c ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-3}$ )	d ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-4}$ )
CO <sub>2</sub>	19,795	$7,34 \cdot 10^{-2}$	$-5,60 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$
H <sub>2</sub>	27,143	$9,27 \cdot 10^{-3}$	$-1,38 \cdot 10^{-5}$	$7,65 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> O	32,243	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$-3,60 \cdot 10^{-9}$
CO	30,869	$-1,29 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$-1,27 \cdot 10^{-8}$
CH <sub>3</sub> OH	21,152	$7,09 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-5}$	$-2,85 \cdot 10^{-8}$
CH <sub>4</sub>	19,251	$5,21 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$-1,13 \cdot 10^{-8}$
N <sub>2</sub>	31,15	$-1,36 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$-1,17 \cdot 10^{-8}$

Source : Sinnott (2005).

Dans le but d'estimer les enthalpies de réaction standard à des températures différentes de la référence, l'équation (24) décrivant la loi de Kirchoff est utilisée.

$$\Delta H_{r,T}^o = \Delta H_{r,T_{réf}}^o + \int_{T_{réf}}^T \sum_i \nu_i C_{p,i}(T) dT \quad (24)$$

## B.2 Équilibres liquide-vapeur

Les équations d'état cubiques de Peng et Robinson (PR) ou de Soave, Redlich et Kwong (SRK) peuvent s'écrire en fonction du facteur de compressibilité  $Z$  sous la forme polynomiale suivante :

$$Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0 \quad (25)$$

avec :

$$\begin{aligned} a_2 &= (u_1 + u_2 - 1)B - 1, \\ a_1 &= A - (u_1 + u_2)B - (u_1 + u_2 - u_1 u_2)B^2, \\ a_0 &= -AB - u_1 u_2 (1 + B)B^2. \end{aligned}$$

Pour l'équation de PR,  $u_1 = 1 + \sqrt{2}$  et  $u_2 = 1 - \sqrt{2}$  tandis que pour l'équation de SRK,  $u_1 = 0$  et  $u_2 = 1$ . A et B représentent respectivement les paramètres adimensionnels de l'attraction et de la répulsion.

$$\begin{aligned} A &= \frac{P}{(\mathbb{R}T)^2} a_m \text{ et } B = \frac{P}{\mathbb{R}T} b_m. \\ a_m &= \sum_i x_i \sum_j x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m &= \sum_i x_i b_i \\ a_i &= \Omega_a \mathbb{R}^2 \frac{T_{ci}^2}{P_{ci}} \\ b_i &= \Omega_b \mathbb{R} \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \end{aligned}$$

$$\Omega_{a,\text{SRK}} = 0,424780; \Omega_{b,\text{SRK}} = 0,086640; \Omega_{a,\text{PR}} = 0,457235 \text{ et } \Omega_{b,\text{PR}} = 0,077796$$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$m_i = \begin{cases} \text{SRK} : 0,48 + 1,57\omega_i - 0,176\omega_i^2 \\ \text{PR} : \begin{cases} \omega_i > 0,49 : 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3 \\ \omega_i \leq 0,49 : 0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \end{cases} \end{cases}$$

$$T_r = \frac{T}{T_{ci}} \text{ est la température réduite.}$$

Le coefficient de fugacité  $\Phi_i$  de l'espèce  $i$  dans la phase liquide est donné par :

$$\ln(\Phi_i^L) = \frac{B_i}{B}(Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \frac{A}{(u_1 - u_2)B} \left[ 2 \frac{A_{ij}^L}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \ln \left( \frac{Z^L + u_1 B}{Z^L + u_2 B} \right) \quad (26)$$

$$\text{avec } f_i^L = x_i P \Phi_i^L \text{ et } B_i = \frac{P}{\mathbb{R}T} b_i \text{ et } A_{ij}^L = \frac{P}{(\mathbb{R}T)^2} \sum_j x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}).$$

On définit le ratio d'équilibre  $K_i$  comme le rapport des fractions molaires de l'espèce  $i$  dans la phase vapeur et la phase liquide.  $K_i = \frac{y_i}{x_i}$

Les fractions de vapeur et de liquide globales sont respectivement notées  $V$  et  $L$ . La fraction molaire  $z_i$  dans le système incluant l'ensemble des phases est donnée par

$$z_i = Vy_i + Lx_i = Vy_i + (1 - V)x_i$$

$$z_i = VK_i x_i + (1 - V)x_i$$

Soit donc :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (27)$$

et

$$y_i = x_i K_i$$

$$\sum_i x_i - \sum_i y_i = \sum_i (x_i - y_i) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0$$

L'équation de Rachford-Rice s'écrit donc :

$$g(V) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0$$

Les calculs thermodynamiques sont effectués à partir de la méthode proposée par Naji (2008). Ceci revient à l'estimation des  $K_i$  et de  $V$  selon une méthode itérative qui comporte les étapes suivantes :

1. Initialisation des  $K_i$  : elle peut être faite à partir de la corrélation de Wilson donnée par l'équation (28).

$$K_i = \frac{P_{c,i}}{P} \exp \left[ 5,37(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right] \quad (28)$$

2. Résolution de l'équation de Rachford-Rice  $g(V) = 0$  pour obtenir la fraction de la phase vapeur  $V$ .
3. Calcul des compositions par l'équation (27).
4. Résoudre l'équation (25) pour obtenir  $Z^L$  et  $Z^V$ .
5. Calcul des coefficients de fugacités et des fugacités dans les deux phases avec l'équation (26).

6. Calcul des nouveaux  $K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V}$ .

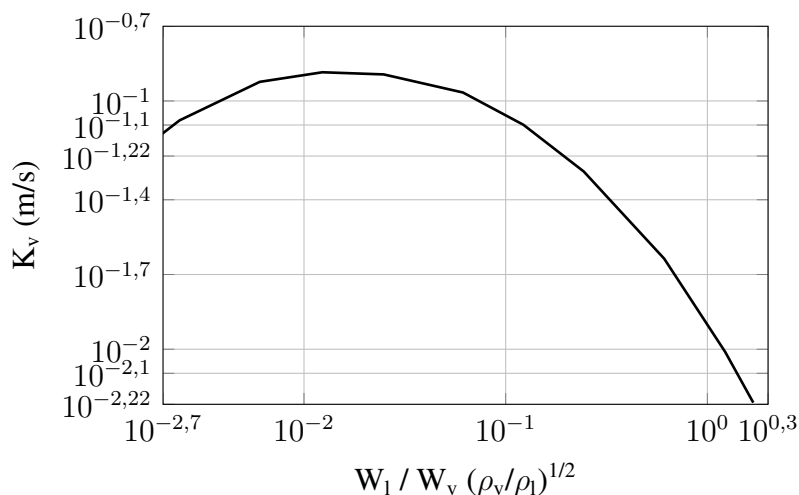
7. Tester la convergence :  $\varepsilon_f = \sum_i \left[ \frac{f_i^L}{f_i^V} - 1 \right]^2 < 10^{-15}$  et  $\varepsilon_V = [V - V^0]^2 < 10^{-15}$  et retour à l'étape 2 si les critères ne sont pas satisfaits.

## C Dimensionnement du flash

Cette section détaille le dimensionnement du flash selon la méthode de Watkins (1967). En premier lieu, l'équation de Wilson (équation 28) est utilisée pour l'estimation des constantes d'équilibre thermodynamiques entre la phase liquide et la phase vapeur. Par la suite, la vitesse

maximale limite de la vapeur dans le flash est estimée par la relation (29). Le coefficient  $K_v$  peut être obtenu à partir de la Figure C.1.

$$u_{v,max} = K_v \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}} \quad (29)$$



**Figure C.1** – Évolution du facteur  $K_v$  en fonction du rapport  $W_l/W_v(\rho_v/\rho_l)^{\frac{1}{2}}$ .

Par conséquent, la section minimale du flash s'estime à partir du débit de la vapeur  $Q_v$  avec l'équation (30).

$$A_{min} = Q_v / u_{v,max} \quad (30)$$

Ce qui permet de définir le diamètre minimal du flash  $D_{min}$  à partir de l'équation (31).

$$D_{min} = \sqrt{4A_{min}/\pi} \quad (31)$$

Le diamètre minimal du flash sera augmenté de 15,2 cm (6 pouces) et sera considéré comme le diamètre final  $D$  du flash. La Figure C.2 donne le lien entre les dimensions du flash et les niveaux du liquide en son sein.

Les différents niveaux de liquide dans le flash sont définis de la manière suivante :

- *BTL* : Niveau de liquide de fond.
- *LLL* : Niveau de liquide bas, il correspond au niveau minimum.
- *HLL* : Niveau de liquide haut, il correspond au niveau maximum.

La hauteur  $X_1$  correspondant à la hauteur du fond du flash est généralement fixée à 0,2 m. La hauteur  $X_2$  correspond à capacité de rétention de liquide maximale dans le flash. Cette hauteur est obtenue en estimant le temps nécessaire pour remplir de liquide le volume compris entre le niveau LLL et HLL. Pour la séparation de flux sortant d'un réacteur, la rétention liquide recommandée est entre 3 et 5 minutes et  $X_2 = 4Q_v/\pi D^2$ , avec  $Q_v$  le débit volumique du liquide dans le flash. La vitesse d'entrée du fluide dans le flash doit être comprise entre deux valeurs minimale et maximale qui dépendent de sa densité.

$$u_{min,entrée} = \frac{18,288}{\sqrt{\rho^f}} \quad (32)$$

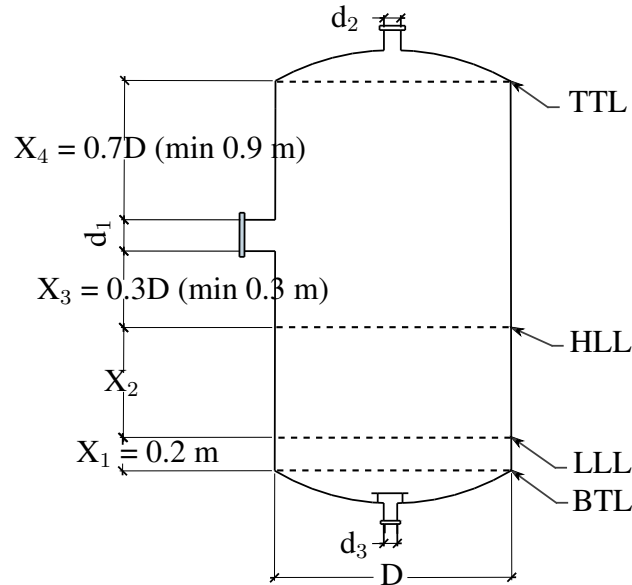


Figure C.2 – Schéma de dimensionnement du flash.

$$u_{max,entrée} = \frac{30,48}{\sqrt{\rho^f}} \quad (33)$$

Le diamètre d'entrée du mélange dans le flash est donc imposé par les relations (32) et (33). Si l'on considère une vitesse d'entrée du fluide dans le flash correspondant à la moyenne entre  $u_{min,entrée}$  et  $u_{max,entrée}$ , alors le diamètre à l'entrée du flash peut être estimé par la relation (34).

$$d_1 = \frac{8(Q_v + Q_l)}{\pi(u_{min,entrée} + u_{max,entrée})} \quad (34)$$

Pour un flash vertical fonctionnant à une pression supérieure à 35 bar, le rapport entre la hauteur  $L$  et le diamètre  $D$  du flash doit être compris entre 4 et 6. Les hauteurs  $X_3$  et  $X_4$  restent comme des leviers d'ajustement pour satisfaire le ratio  $L/D$  choisi.

Si le volume de rétention de liquide ne permet pas d'avoir le ratio  $L/D$  adéquat, alors il faudra utiliser un séparateur horizontal.

## D Analyse AHP

Cette annexe présente dans le détail un exemple d'application pour illustrer l'analyse AHP présentée dans le chapitre 7 ainsi qu'un échantillon présentant le remplissage des matrices de jugement.

### D.1 Exemple d'utilisation de l'AHP

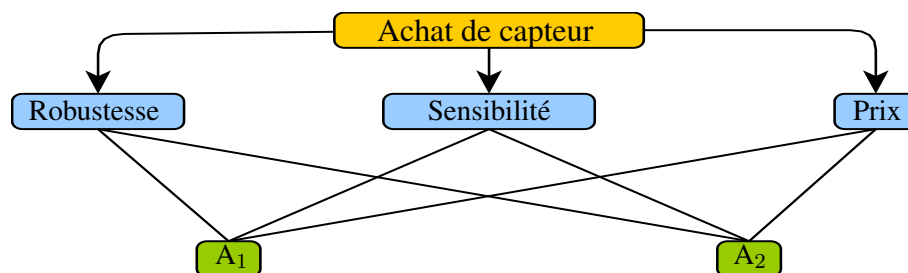
Considérons l'acquisition d'un nouveau capteur en prenant en compte trois critères principaux qui sont la robustesse, la sensibilité et le prix d'achat. Une consultation des fiches techniques de deux alternatives  $A_1$  et  $A_2$  proposées sur le marché a permis de ressortir la base de connaissances synthétisée dans le Tableau 9.

**Tableau 9** – Critères de comparaison et base d'informations.

	Alternative A <sub>1</sub>	Alternative A <sub>2</sub>
Robustesse	Résiste bien au milieu de fonctionnement et aux extrêmes captées.	Fragile aux extrêmes captées et résistance accrue au milieu de fonctionnement.
Sensibilité	Sensibilité moyenne.	Très sensible.
Prix	440 €	679 €

L'objectif consiste donc à choisir un capteur selon trois critères (robustesse, sensibilité et prix) parmi deux alternatives A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>.

La structuration hiérarchique de la décision est réalisée selon le schéma présenté sur la Figure D.1.

**Figure D.1** – Hiérarchie de décision pour l'acquisition d'un capteur.

Par la suite, l'analyse consiste à définir les priorités des critères dans chaque niveau par rapport au niveau hiérarchique juste au-dessus. Dans le présent exemple, les trois critères sont comparés deux à deux (par paires) afin d'établir leurs priorités respectives par rapport à l'achat d'un capteur.

À ce stade, il est nécessaire de définir le type de capteur dont nous avons besoin avant de construire les matrices de jugement. Par exemple, pour nous, la robustesse est deux fois plus importante que la sensibilité et elle est cinq fois plus importante que le prix. En d'autres termes, nous acceptons de payer plus cher pour un produit robuste. De surcroît, la sensibilité du capteur oriente notre choix et, par conséquent, nous estimons que le critère sensibilité du capteur est trois fois plus important que son prix d'achat. Ces préférences et contraintes imposées par le décideur sont converties en chiffres en adoptant le système de pondération décrit dans le Tableau 7.3 et en se posant la question suivante :

"Quelle est l'importance relative entre deux critères par rapport à l'achat d'un nouveau capteur ?"

	Robustesse	Sensibilité	Prix	
Robustesse	1	2	5	$\Rightarrow M = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 1/2 & 1 & 3 \\ 1/5 & 1/3 & 1 \end{pmatrix}$
Sensibilité	1/2	1	3	
Prix	1/5	1/3	1	

Le vecteur des priorités  $P_\lambda$  des trois critères par rapport à l'objectif est obtenu en normalisant le vecteur propre  $V_{\lambda_{max}}$  lié à sa valeur propre maximale  $\lambda_{max}$  de la matrice des jugements  $M$ .

Pour la matrice  $M$ ,  $\lambda_{max} = 3$ ,  $V_{\lambda_{max}} = [0,87 \ 0,46 \ 0,16]$  et  $P_\lambda = V_{\lambda_{max}} / \sum V_{\lambda_{max}} = [0,58 \ 0,31 \ 0,11]$ . Finalement, les priorités de la robustesse, de la sensibilité et du prix d'achat sont respectivement égales à 0,58, 0,31 et 0,11.

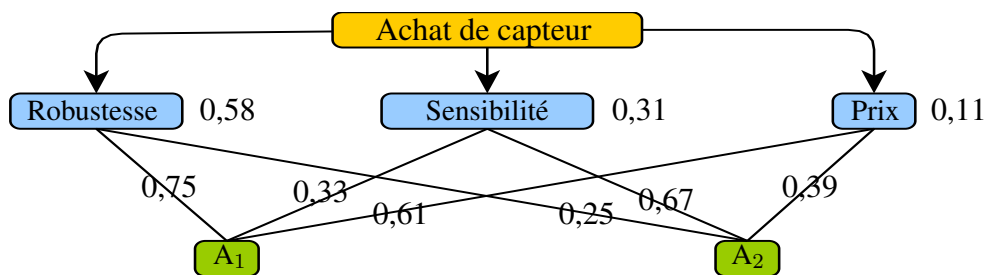
Une fois les priorités des critères calculées, les alternatives doivent être comparées par rapport à chaque critère en adoptant une démarche similaire à celle utilisée pour remplir la matrice des jugements entre les critères. La question se résume donc à classer toutes les alternatives par rapport à tous les critères.

Robustesse			Sensibilité			Prix		
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	1	3	A <sub>1</sub>	1	1/2	A <sub>1</sub>	1	679/440
A <sub>2</sub>	1/3	1	A <sub>2</sub>	2	1	A <sub>2</sub>	440/679	1

Priorités des alternatives		
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
Robustesse	0,75	0,25
Sensibilité	0,33	0,67
Prix	0,61	0,39

La Figure D.2 donne une vision globale de la hiérarchie de décision adoptée avec les différentes pondérations entre tous les niveaux.



**Figure D.2 – Hiérarchie de décision pondérée pour l'acquisition d'un capteur.**

Finalement, les priorités des deux alternatives  $A_1$  et  $A_2$  sont calculées de la manière suivante :

$$\text{Priorité}(A_1) = 0,75 \times 0,58 + 0,33 \times 0,31 + 0,61 \times 0,11 = 0,6$$

$$\text{Priorité}(A_2) = 0,25 \times 0,58 + 0,67 \times 0,31 + 0,39 \times 0,11 = 0,4$$

L'alternative  $A_1$  obtient le score le plus élevé et elle est la mieux adaptée par rapport aux exigences qui ont été fixées sur les différents critères.

Le nombre de matrices de jugement remplies lors de l'analyse AHP est considérable (54 matrices) et nous ne pouvons donc pas les mettre toutes en détail dans le présent manuscrit. Par conséquent, deux exemples illustratifs sont présentés ci-dessous.

## D.2 Matrices des jugements : exemple de remplissage

Dans notre analyse AHP, nous avons mis l'accent sur les performances du procédé ainsi que sur sa robustesse et fiabilité. Par conséquent, des poids importants ont été attribués à ces critères

dans la matrice de décision comparant les critères du niveau 1 entre eux. Les différents jugements sont présentés dans le Tableau 10.

**Tableau 10** – Exemple de remplissage de la matrice de décision pour les critères du Niveau 1.

	Performances	Fabrication/ Réalisation	Coûts	Fiabilité	Robustesse	HSE	Maintenance
Performances	1	4	5/2	5/2	5/2	5	4
Fabrication/ Réalisation	1/4	1	1/2	1/3	1/3	3	1
Coûts	2/5	2	1	1/2	1/2	3	2
Fiabilité	2/5	3	2	1	1	5	6
Robustesse	2/5	3	2	1	1	5	6
HSE	1/5	1/3	1/3	1/5	1/5	1	1/4
Maintenance	1/4	1	1/2	1/6	1/6	4	1

Le calcul de l'indice de cohérence des jugements  $CI$  s'effectue sur la base la plus grande valeur propre  $\lambda_{max}$  et le rang  $n$  de la matrice des jugements.

$$\lambda_{max} = 7,385, V_{\lambda_{max}} = \begin{pmatrix} 0,693 \\ 0,151 \\ 0,242 \\ 0,454 \\ 0,454 \\ 0,076 \\ 0,141 \end{pmatrix} \Rightarrow P_{\lambda} = \begin{pmatrix} 0,313 \\ 0,068 \\ 0,109 \\ 0,205 \\ 0,205 \\ 0,034 \\ 0,064 \end{pmatrix}$$

$$CI = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} = \frac{7,385 - 7}{7 - 1} = 0,064$$

Par la suite, le ratio de cohérence  $RI$  se calcul à partir de l'indice de cohérence et la valeur du Tableau 7.4 correspondant au rang de la matrice des jugements ( $n = 7$  dans notre cas  $\Rightarrow RI = 1,35$ ).

$$CR = \frac{CI}{RI} = \frac{0,064}{1,35} = 0,048 < 0,1$$

Finalement, la valeur du ratio de cohérence est inférieure à 0,1 ce qui permet de juger de la cohérence des jugements introduits lors de la comparaison des critères du premier niveau.

De manière similaire, le calcul est fait pour illustrer le remplissage de la matrice de décision pour comparer les six technologies de réacteurs considérées par rapport au critère : "Retour d'expérience".



**Tableau 11** – Technologies de réacteur pour l'analyse AHP et notations.

	Technologies	Abréviations
Réacteur refroidi	lit de particules	LPR
	monolithes métalliques	MMÉR
	catalyseur en monolithes	CMoR
Réacteur adiabatique	lit de particules I	LP5A
	lit de particules II	LP3A
	catalyseur en monolithes	CMoA

**Tableau 12** – Exemple de remplissage de la matrice de décision pour les alternatives par rapport au retour d'expérience.

	LPR	MMÉR	CMoR	LP5A	LP3A	CMoA
LPR	1	1/2	1/2	1/2	1/3	1/3
MMÉR	2	1	1	2	1	1
CMoR	2	1	1	2	1	1
LP5A	2	1/2	1/2	1	1/2	1/2
LP3A	3	1	1	2	1	1
CMoA	3	1	1	2	1	1

$$\lambda_{max} = 6,050, V_{\lambda_{max}} = \begin{pmatrix} 0,181 \\ 0,459 \\ 0,459 \\ 0,259 \\ 0,489 \\ 0,489 \end{pmatrix} \Rightarrow P_{\lambda} = \begin{pmatrix} 0,078 \\ 0,196 \\ 0,196 \\ 0,111 \\ 0,209 \\ 0,209 \end{pmatrix}$$

$$CI = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} = \frac{6,050 - 6}{6 - 1} = 0,010$$

et

$$CR = \frac{CI}{RI} = \frac{0,01}{1,25} = 0,008 < 0,1$$

$CR < 0,1 \Rightarrow$  jugements cohérents.



## Bibliographie

- Kerry-Ann ADAMSON et Peter PEARSON : Hydrogen and methanol : a comparison of safety, economics, efficiencies and emissions. *Journal of power sources*, 86(1):548–555, 2000.
- Christos AGRAFIOTIS, Henrik von STORCH, Martin ROEB et Christian SATTLER : Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:656–682, 2014.
- AIE : *Energy Technology Perspectives 2010 : Scenarios and Strategies To 2050*. OECD/IEA, 2010b. ISBN 9789264085978.
- AIE : CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. Rapport technique, International Energy Agency, 2013.
- AIE et CSIS : Energy technology perspectives 2014 : Harnessing electricity's potential, 2014.
- Organisation for Economic AIE, DEVELOPMENT et O.E.C. AN : *Energy Policies of Iea Countries : Germany 2013*. Energy Policies of IEA Countries Series. Organization for Economic Cooperation & Devel, 2013.
- Easa I. AL-MUSLEH, Dharik S. MALLAPRAGADA et Rakesh AGRAWAL : Continuous power supply from a baseload renewable power plant. *Applied Energy*, 122:83–93, 2014.
- M. ALMQVIST, C. DUWIG et D.P. JUUL : Process and reaction system for the preparation of methanol, 2014. WO Patent App. PCT/EP2012/072,957.
- José Antonio ALONSO et M. Teresa LAMATA : Consistency in the analytic hierarchy process : a new approach. *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems*, 14(04):445–459, 2006.
- Pietro ALTIMARI et Erasmo MANCUSI : Control of temperature wave trains in periodically forced networks of catalytic reactors for methanol synthesis. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 63:25–36, 2013.
- Oghenetjiri Harold ANUTA, Phil TAYLOR, Darren JONES, Tony MCENTEE et Neal WADE : An international review of the implications of regulatory and electricity market structures on the emergence of grid scale electricity storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:489–508, 2014.
- Antti ARASTO, Eemeli TSUPARI, Janne KÄRKI, Erkki PISILÄ et Lotta SORSAMÄKI : Post-combustion capture of CO<sub>2</sub> at an integrated steel mill - part i : Technical concept analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16:271–277, 2013.
- Atul BANSODE et Atsushi URAKAWA : Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *Journal of Catalysis*, 309:66–70, 2014.
- M. BEAUDIN, H. ZAREIPOUR, A. SCHELLENBERGLABE et W. ROSEHART : Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources : An updated review. *Energy for Sustainable Development*, 14(4):302–314, 2010.

- Christopher L. BENSON et Christopher L. MAGEE : On improvement rates for renewable energy technologies : Solar PV, wind turbines, capacitors, and batteries. *Renewable Energy*, 68:745–751, 2014.
- Ramchandra BHANDARI, Clemens A. TRUDEWIND et Petra ZAPP : Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - a review. *Journal of Cleaner Production*, 2013.
- R.B. BIRD, W.E. STEWART et E.N. LIGHTFOOT : *Transport Phenomena*. Wiley International edition. J. Wiley, 2007. ISBN 9780470115398. pp. 189.
- W. BLASIAK, 1947.
- Brian BONNER : Current hydrogen cost, 2013. URL [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac\\_oct13\\_10\\_bonner.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac_oct13_10_bonner.pdf).
- Alberto BORETTI : Renewable hydrogen to recycle CO<sub>2</sub> to methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(4):1806–1812, 2013.
- Adina BOSOAGA, Ondrej MASEK et John E. OAKLEY : CO<sub>2</sub> capture technologies for cement industry. *Energy Procedia*, 1(1):133–140, 2009.
- K. M. Vanden BUSSCHE et G. F. FROMENT : A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 161(1):1 – 10, 1996.
- Anne CARPENTER, IEA COAL RESEARCH. et CLEAN COAL CENTRE. : *CO<sub>2</sub> abatement in the cement industry*. IEA Clean Coal Centre, [London, U.K.], 2012. ISBN 978-92-9029-513-6.
- Gabriele CENTI et Siglinda PERATHONER : CO<sub>2</sub>-based energy vectors for the storage of solar energy. *Greenhouse Gases : Science and Technology*, 1(1):21–35, 2011.
- E. CETINKAYA, I. DINCER et G.F. NATERER : Life cycle assessment of various hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3):2071–2080, 2012.
- P. L. CHAMBRÉ et L. M. GROSSMAN : On limiting temperatures in chemical reactors. *Applied Scientific Research*, 5(4):245–254, 1955.
- C. CHEN, G. HABERT, Y. BOUZIDI et A. JULIEN : Environmental impact of cement production : detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 18(5):478–485, 2010.
- L. CHEN, Q. JIANG, Z. SONG et D. POSARAC : Optimization of methanol yield from a lurgi reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 34(5):817–822, 2011.
- RA COLLEDGE et WR PATERSON : Heat transfer at the wall of a packed bed : A j-factor analogy established. *Collected Papers*, 1984.
- D. CONNOLLY, B.V. MATHIESEN et I. RIDJAN : A comparison between renewable transport fuels that can supplement or replace biofuels in a 100% renewable energy system. *Energy*, 2014.
- COUR DES COMPTES : Le coût de production de l'électricité nucléaire : Actualisation 2014. Rapport technique, Cour des comptes, France, 2014.
- Marc-André COURTEMANCHE, Marc-André LÉGARÉ, Laurent MARON et Frédéric-Georges FONTAINE : A highly active Phosphine-Borane organocatalyst for the reduction of CO<sub>2</sub> to methanol using hydroboranes. *Journal of the American Chemical Society*, 135(25):9326–9329, 2013.
- Simon DALBY : Recontextualising violence, power and nature : The next twenty years of

- critical geopolitics? *Political Geography*, 29 (5):280–288, 2010.
- A. P. DE WASCH et G. F. FROMENT : Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 27(3):567–576, 1972.
- B. DROSTE-FRANKE, B. PAAL, C. REHTANZ, D.U. SAUER, J.P. SCHNEIDER, M. SCHREURS et T. ZIESEMER : *Balancing Renewable Electricity : Energy Storage, Demand Side Management, and Network Extension from an Interdisciplinary Perspective*. Ethics of Science and Technology Assessment. Springer, 2012. ISBN 9783642251566.
- P. N. DWIVEDI et S. N. UPADHYAY : Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(2): 157–165, 1977.
- I. DYBKJÆR : Topsøe methanol technology. *Chemical Economy and Engineering Review*, 13:17–25, 1981.
- Per-Anders ENKVIST, Jens DINKEL et Charles LIN : Impact of the financial crisis on carbon economics : Version 2.1 of the global greenhouse gas abatement cost curve. *McKinsey & Company*, 2010.
- S. ERGUN : Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48 (2):89–94, 1952.
- EUROSTAT : *Energy, transport and environment indicators*. European commission, 2013. ISBN 978-92-79-33105-3.
- F. GALLUCCI, L. PATURZO et A. BASILE : An experimental study of CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 43(8):1029–1036, 2004.
- Ibram GANESH : Conversion of carbon dioxide into methanol - a potential liquid fuel : Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31:221–257, 2014.
- Emre GENÇER, Easa AL-MUSLEH, Dharik S. MALLAPRAGADA et Rakesh AGRAWAL : Uninterrupted renewable power through chemical storage cycles. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5:29–36, 2014.
- Srbislav GENIĆ, Ivan ARANĐJELOVIĆ, Petar KOLENDIĆ, Marko JARIĆ, Nikola BUDIMIR et Vojislav GENIĆ : A review of explicit approximations of colebrook's equation. *FME Transactions*, 39(2):67–71, 2011.
- Bongjin GIM et Wang Lai YOON : Analysis of the economy of scale and estimation of the future hydrogen production costs at on-site hydrogen refueling stations in korea. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (24):19138–19145, 2012.
- Blaze GJORGIEV et Marko CEPIN : Nuclear power plant load following : Problem definition and application. *In Proc. 20th Int. Conf. Nuclear Energy for New Europe 2011*, pages 506–515, 2011.
- H. GOHNA et P. KONIG : Process of producing methanol, 1997. US Patent 5,631,302.
- G. H. GRAAF, P. SIJTSEMA, E. J STAMHUIS et G. E. H. JOOSTEN : Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chemical engineering science*, 41(11):2883–2890, 1986.
- G.H. GRAAF : Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(12):3185–3195, 1988.
- G.H. GRAAF, H. SCHOLTENS, E.J. STAMHUIS et A.A.C.M. BEENACKERS : Intraparticle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 45(4):773 – 783, 1990.

- Gianpiero GROPPI et Enrico TRONCONI : Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes. *Catalysis Today*, 105(3-4):297–304, 2005.
- Gianpiero GROPPI, Enrico TRONCONI, Carlotta CORTELLI et Roberto LEANZA : Conductive monolithic catalysts : Development and industrial pilot tests for the oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(22):7590–7596, 2012.
- D.J. GUNN : Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, 42(2):363 – 373, 1987.
- Akhilesh GUPTA, Ravi KUMAR et Vineet KUMAR : Nucleate pool boiling heat transfer over a bundle of vertical tubes. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37(2):178–181, février 2010. ISSN 07351933.
- Ronald M. HECK, Suresh GULATI et Robert J. FARRAUTO : The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 82(1):149–156, 2001.
- A. HOLMGREN et B. ANDERSSON : Mass transfer in monolith catalysts-CO oxidation experiments and simulations. *Chemical engineering science*, 53(13):2285–2298, 1998.
- L. HONKEN : Mémoire de D.E.A., Norwegian University of Science and Technology, 1995.
- IMPCA : METHANOL REFERENCE SPECIFICATIONS, 2014.
- C JORGENSEN et S ROPENUS : Production price of hydrogen from grid connected electrolysis in a power market with high wind penetration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20):5335–5344, 2008.
- S. KAKAÇ, H. LIU et A. PRAMUANJAROENKIJ : *Heat Exchangers : Selection, Rating, and Thermal Design, Third Edition*. Taylor & Francis, 2012. ISBN 9781439849903.
- Marco KAUW, R.M.J. BENDERS et C. VISSER : Recycling of CO<sub>2</sub> , the perfect bio-fuel? Thèse de master, University of Groningen, Center for Isotope Research, Center for Energy and Environmental Studies, 2012.
- M. KLOESS et K. ZACH : Bulk electricity storage technologies for load-leveling operation - an economic assessment for the austrian and german power market. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 59:111–122, 2014.
- P. KONIG et H. GOHNA : *Process of producing methanol*. Google Patents, 1998. US Patent 5,827,901.
- H. KORDABADI et A. JAHANMIRI : A pseudo-dynamic optimization of a dual-stage methanol synthesis reactor in the face of catalyst deactivation. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 46(12):1299–1309, 2007.
- C KORONEOS : Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(14):1443–1450, 2004.
- M. KURTZ, H. WILMER, T. GENGER, O. HINRICHSEN et M. MUHLER : Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis. *catalysis Letters*, 86(1–3):77–80, 2003.
- Duu-Hwa LEE : Toward the clean production of hydrogen : Competition among renewable energy sources and nuclear power. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20):15726–15735, 2012.
- O. LEVENSPIEL : *Chemical reaction engineering*. Wiley series in chemical engineering. Wiley, 1972. ISBN 9780471530169.

- Jia LI, Pradeep THARAKAN, Douglas MACDONALD et Xi LIANG : Technological, economic and financial prospects of carbon dioxide capture in the cement industry. *Energy Policy*, 61:1377–1387, 2013.
- Xinli LI et Bin LIANG : Permeance of pure vapours in porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3):339–346, 2012.
- Ke LIU, Chunshan SONG, Velu SUBRAMANI et WILEY INTERSCIENCE (ONLINE SERVICE) : *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. Wiley; AIChE, Hoboken, N.J.; [New York], 2010. ISBN 9780470561256.
- J. LUNDGREN, T. EKBOM, C. HULTEBERG, M. LARSSON, C.-E. GRIP, L. NILSSON et P. TUNA : Methanol production from steelwork off-gases and biomass based synthesis gas. *Applied Energy*, 112:431–439, 2013.
- Carsten LUNDSTRØM, Michael L. MICHELSEN, Georgios M. KONTOGEORGIS, Karen S. PEDERSEN et Henrik SÅRENSEN : Comparison of the SRK and CPA equations of state for physical properties of water and methanol. *Fluid Phase Equilib*, 247(1):149–157, 2006.
- Camila FR MACHADO, José Luiz de MEDEIROS, Ofélia FQ ARAÚJO et Rita MB ALVES : A comparative analysis of methanol production routes : synthesis gas versus CO<sub>2</sub> hydrogenation. 2014.
- C. MANSILLA, S. DAUTREMONT, B. SHOAI TEHRANI, G. COTIN, S. AVRIL et E. BURKHALTER : Reducing the hydrogen production cost by operating alkaline electrolysis as a discontinuous process in the french market context. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11):6407–6413, 2011.
- C. MANSILLA, J. LOUYRETTE, S. ALBOU, G. BARBIERI, N. COLLIGNON, C. BOURASSEAU, B. SALASC, S. VALENTIN, S. DAUTREMONT, J. MARTIN et F. THAIS : Electric system management through hydrogen production - a market driven approach in the french context. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15):10986–10991, 2012.
- C. MANSILLA, J. LOUYRETTE, S. ALBOU, C. BOURASSEAU et S. DAUTREMONT : Economic competitiveness of off-peak hydrogen production today - a european comparison. *Energy*, 55:996–1001, 2013.
- D. E. MEARS : Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, 20(2):127–131, 1971.
- Julien MERCILLE : The radical geopolitics of US foreign policy : Geopolitical and geoeconomic logics of power. *Political Geography*, 27(5):570–586, 2008.
- R.A. MEYERS : *Handbook of Petrochemicals Production Processes*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill Education, 2005. ISBN 9780071410427.
- D. MIGNARD, M. SAHIBZADA, J. M. DUTHIE et H. W. WHITTINGTON : Methanol synthesis from flue-gas CO<sub>2</sub> and renewable electricity : a feasibility study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(4):455–464, 2003.
- Mette MIKKELSEN, Mikkel JØRGENSEN et Frederik C. KREBS : The teraton challenge. a review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy & Environmental Science*, 3(1):43, 2010.
- Rajiv MUKHERJEE : Effectively design shell-and-tube heat exchangers. *Chemical Engineering Progress*, 94(2):21–37, 1998.

- K. MURAYAMA et H. NAGAI : Process for the production of methanol, 1991. US Patent 5,063,250.
- H. S. NAJI : Conventional and rapid flash calculations for the soave-redlich-kwong and peng-robinson equations of state. *Emirates Journal for Engineering Research*, 2008.
- T. Alexander NIJHUIS, Annemarie E. W. BEERS, Theo VERGUNST, Ingrid HOEK, Freek KAPTEIJN et Jacob A. MOULIJN : Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis Reviews*, 43(4):345–380, 2001.
- Vladimir M. NIKOLIC, Gvozden S. TASIC, Aleksandar D. MAKSIC, Djordje P. SAPONJIC, Snezana M. MIULOVIC et Milica P. MARCETA KANINSKI : Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis - energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(22):12369–12373, 2010.
- A. NOORUL HAQ et G. KANNAN : Fuzzy analytical hierarchy process for evaluating and selecting a vendor in a supply chain model. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 29(7-8): 826–835, 2006.
- Daniel NUGENT et Benjamin K. SOVACOOOL : Assessing the lifecycle greenhouse gas emissions from solar PV and wind energy : A critical meta-survey. *Energy Policy*, 65:229–244, 2014.
- Joan M. OGDEN, Margaret M. STEINBUGLER et Thomas G. KREUTZ : A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles : implications for vehicle design and infrastructure development. *Journal of power sources*, 79(2):143–168, 1999.
- G.A. OLAH, A. GOEPPERT et G.K.S. PRAKASH : *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*. Wiley, 2011.
- S.V. PATANKAR : *Numerical heat transfer and fluid flow*. Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. Taylor & Francis, 1980. ISBN 9780891165224.
- A. PINTO : Methanol synthesis process, 1980. US Patent 4,238,403.
- Florian PONTZEN, Waldemar LIEBNER, Veronika GRONEMANN, Martin ROTHAEML et Bernd AHLERS : CO<sub>2</sub>-based methanol and DME - efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today*, 171 (1):242–250, 2011.
- L. POURET et W. J. NUTTALL : Can nuclear power be flexible? *University of Cambridge*, 2007.
- Daniel QUEREJAZU et Rebecca KREUTTER : Carbon pricing around the world. Fact sheet, EESI, Washington, DC, 2012.
- M. R. RAHIMPOUR : A dual-catalyst bed concept for industrial methanol synthesis. *Chemical Engineering Communications*, 194(12):1638–1653, 2007.
- W.E. RANZ : Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds. *Chemical Engineering Progress*, 48:247–253, 1952.
- D. RASTLER : Electricity energy storage technology options. Rapport technique 1020676, Electric Power Research Institute, 2010.
- P. REUBROYCHAROEN, T. VITIDSANT, Y. YONEYAMA et N. TSUBAKI : Development of a new low-temperature methanol synthesis process. *Catalysis Today*, 89 (4):447 – 454, 2004.
- Wilfried ROETZEL et Bernhard SPANG : C3 typical values of overall heat transfer coefficients. In VDI E. V., éditeur : *VDI Heat Atlas*, pages 75–78. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-540-77876-9, 978-3-540-77877-6.



- M.P. ROHDE, G. SCHAUB, S. KHAJAVI, J.C. JANSEN et F. KAPTEIJN : Fischer-tropsch synthesis with in situ  $\text{H}_2\text{O}$  removal - directions of membrane development. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(1-2): 123–136, 2008.
- T.L. SAATY et L.G. VARGAS : *Models, Methods, Concepts & Applications of the Analytic Hierarchy Process*. International Series in Operations Research & Management Science. Springer, 2012. ISBN 9781461435976.
- B. SAKINTUNA, F. LAMARI-DARKRIM et M. HIRSCHER : Metal hydride materials for solid hydrogen storage : a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9):1121–1140, 2007.
- Thomas L SATTY *et al.* : The analytic hierarchy process, 1980.
- D. SCHWEICH : *Génie de la réaction chimique*. Traité de génie des procédés. Tec & Doc Lavoisier, 2001. ISBN 9782743004590.
- Louis SILEGHEM et Maarten VAN DE GINSTE : Methanol as a fuel for modern spark-ignition engines : Efficiency study. 2010. URL [http://users.ugent.be/~lsileghe/documents/extended\\_abstract.pdf](http://users.ugent.be/~lsileghe/documents/extended_abstract.pdf).
- Matthew R SIMMONS : Twilight in the desert. *Word Energy*, 8(2):44–51, 2005.
- R.K. SINNOTT : *Chemical Engineering Design : Chemical Engineering*. Numéro vol. 6. Elsevier Science, 2005. ISBN 9780080492551.
- J. SKRZYPEK, M. LACHOWSKA et H. MOROZ : Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts. *Chemical Engineering Science*, 46(11):2809–2813, 1991.
- Benjamin K. SOVACOOOL : The costs of failure : A preliminary assessment of major energy accidents, 1907–2007. *Energy Policy*, 36(5):1802–1820, 2008.
- M. SPECHT, F. STAISS, A. BANDI et T. WEIMER : Comparison of the renewable transportation fuels, liquid hydrogen and methanol, with gasoline-energetic and economic aspects. *International journal of hydrogen energy*, 23(5):387–396, 1998.
- Gary J. STIEGEL et Massood RAMEZAN : Hydrogen from coal gasification : An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology*, 65(3-4):173–190, 2006.
- Li-Wang SU, Xiang-Rong LI et Zuo-Yu SUN : Flow chart of methanol in china. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28:541–550, 2013.
- Tetsuo TAKE, Kazuhiko TSURUTANI et Minoru UMEDA : Hydrogen production by methanol-water solution electrolysis. *Journal of Power Sources*, 164(1):9–16, 2007.
- R. TAYLOR et R. KRISHNA : *Multicomponent mass transfer*, volume 2. Wiley-Interscience, 1993.
- Daniel TEICHMANN, Wolfgang ARLT et Peter WASSERSCHIED : Liquid organic hydrogen carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23):18118–18132, 2012.
- V. TOMASIC et F. JOVIC : State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Applied Catalysis A : General*, 311:112–121, 2006.
- M. V. TWIGG et M. S. SPENCER : Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis. *Topics in catalysis*, 22(3):191–203, 2003.

- M. UBEROI et C. J. PEREIRA : External mass transfer coefficients for monolith catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(1):113–116, 1996.
- UE : Directive 2009/28/EC of the european parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. 2009.
- Omkarprasad S. VAIDYA et Sushil KUMAR : Analytic hierarchy process : An overview of applications. *European Journal of Operational Research*, 169(1):1–29, 2006.
- J.G. van BENNEKOM, R.H. VENDERBOSCH, J.G.M. WINKELMAN, E. WILBERS, D. ASSINK, K.P.J. LEMMENS et H.J. HEERES : Methanol synthesis beyond chemical equilibrium. *Chemical Engineering Science*, 87: 204–208, 2013.
- Éverton Simões VAN-DAL et Chakib BOUALLOU : Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57:38–45, 2013.
- G.P. van der LAAN, A.A.C.M. BEENACKERS, B. DING et J.C. STRIKWERDA : Liquid-phase methanol synthesis in apolar (squalane) and polar (tetraethylene glycol dimethylether) solvents. *Catalysis today*, 48(1-4):93–100, 1999.
- J. VANCOILLIE, J. DEMUYNCK, L. SILEGHEM, M. VAN DE GINSTE et S. VERHELST : Comparison of the renewable transportation fuels, hydrogen and methanol formed from hydrogen, with gasoline - engine efficiency study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(12):9914–9924, 2012.
- Salvatore A. VELARDI et Antonello A. BARRESI : Methanol synthesis in a forced unsteady-state reactor network. *Chemical Engineering Science*, 57(15):2995–3004, 2002.
- P. VILLA, P. FORZATTI, G. BUZZI-FERRARIS, G. GARONE et I. PASQUON : Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen. 1. kinetics of the low-pressure methanol synthesis. *Industrial & engineering chemistry process design and development*, 24(1):12–19, 1985.
- J. VILLERMAUX : *Génie de la réaction chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs*. Génie des procédés de l'Ecole de Nancy. Tec & Doc, 1993. ISBN 9782852067592.
- Carlo Giorgio VISCONTI, Gianpiero GROPPI et Enrico TRONCONI : Accurate prediction of the effective radial conductivity of highly conductive honeycomb monoliths with square channels. *Chemical Engineering Journal*, 223:224–230, 2013.
- Kris R. VOORSPLOOLS, Els A. BROUWERS et William D. D'HAESELEER : émissions indirectes de gaz à effet de serre des centrales à émission zéro. *Revue E Tijdschrift*, 116:62–73, 2000.
- Mingyong WANG, Zhi WANG, Xuzhong GONG et Zhancheng GUO : The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:573–588, 2014.
- R. N. WATKINS : Sizing separators and accumulators. *Hydrocarbon Processing*, 46 (11):253–256, 1967.
- Dianne E. WILEY, Minh T. HO et Andrea BUSTAMANTE : Assessment of opportunities for CO<sub>2</sub> capture at iron and steel mills : An australian perspective. *Energy Procedia*, 4: 2654–2661, 2011.

- WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT : *Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry*. business solutions for a sustainable world, 2012. ISBN 2-940240-77-9.
- Jianzhong XIA, Michael JÖDECKE, Álvaro PÉREZ-SALADO KAMPS et Gerd MAURER : Solubility of CO<sub>2</sub> in (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O). *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 (6):1756–1759, 2004.
- Chi-Jen YANG et Robert B. JACKSON : China's growing methanol economy and its implications for energy and the environment. *Energy Policy*, 41:878–884, 2012.
- Fei YAO, Yuan JIA et Zongqiang MAO : The cost analysis of hydrogen life cycle in china. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7):2727–2731, 2010.
- Kai Man Kerry YU, Igor CURCIC, Joseph GABRIEL et Shik Chi Edman TSANG : Recent advances in CO<sub>2</sub> capture and utilization. *ChemSusChem*, 1(11):893–899, 2008.
- A. ZAMANIYAN, Y. MORTAZAVI, A.A. KHODADADI et H. MANAFI : Tube fitted bulk monolithic catalyst as novel structured reactor for gas-solid reactions. *Applied Catalysis A : General*, 385(1-2):214–223, 2010.

## Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

**Résumé.** Dans un climat de raréfaction des énergies fossiles et de tensions géopolitiques liées à la sécurisation de l'approvisionnement mondial, un passage progressif à des sources d'énergie peu carbonées s'opère dans plusieurs pays du monde. L'utilisation de ressources renouvelables telles que les ressources solaires et éoliennes soulèvent intrinsèquement la problématique d'intermittence de production. Ce qui conduit à un écart entre la production et la consommation d'électricité et génère parfois d'importants excédents d'électricité. Une voie de valorisation de cet excédent consiste à la stocker sous forme chimique dans l'hydrogène qui sera à son tour utilisé pour la synthèse de méthanol.

L'objectif de cette thèse consiste à explorer des voies de développement d'un nouveau procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> venant de sources industrielles et de H<sub>2</sub> issu de l'électrolyse de l'eau. Le procédé doit répondre à des variations fréquentes de régime de fonctionnement.

Dans un premier temps, une étude des phénomènes de transfert de matière et de chaleur pour deux technologies de réacteurs de synthèse de méthanol a été réalisée moyennant des critères de la littérature. En se basant par la suite sur les résultats obtenus lors de l'analyse des transferts, un modèle de réacteur hétérogène a été développé et exploité pour une vaste étude paramétrique du réacteur de synthèse de méthanol.

Dans un second temps, l'étude a été étendue à un réacteur avec recyclage afin d'apprendre davantage sur l'impact de l'intégration du réacteur dans la boucle sur ses performances et la production globale de méthanol.

Fort d'une compréhension des phénomènes ayant lieu au sein du procédé en régime permanent, un modèle de la boucle a été développé pour des simulations du procédé en régime transitoire. Le temps nécessaire pour le démarrage de l'unité ainsi qu'à sa stabilisation suite à un changement de régime de fonctionnement ont été estimés par le modèle transitoire.

La disponibilité de l'électricité actuelle et à moyen terme a été analysée dans l'optique d'anticiper sur le nombre de transitions annuelles auxquelles sera soumise l'unité de méthanol. Sur cette base, des designs de réacteurs et des stratégies opératoires ont été proposés dans le but de réduire au mieux l'impact des transitions sur l'unité de méthanol.

Tout un chapitre a été consacré à d'éventuelles possibilités de développement et d'amélioration du procédé de synthèse de méthanol. Des designs de réacteurs sont proposés et évalués par rapport à leur capacité à convertir l'hydrogène. Même si les propositions de design ne sont qu'au stade de concept, certaines suscitent plus d'intérêt et méritent une évaluation plus approfondie.

Finalement, un outil d'aide à la décision multicritère a été présenté puis utilisé pour essayer de choisir une technologie de réacteur pour le procédé de synthèse de méthanol.

**Mots clefs :** méthanol, hydrogène, stockage d'électricité, modélisation, simulation, régime transitoire, transfert de matière, transfert de chaleur, Matlab, Simulink.

## Development of a process for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>

**Abstract.** As the result of fossil resources increasing scarcity, and geopolitical tensions due to energy supply securing, some countries are gradually moving to renewable and low carbon energy resources to reduce significantly their energy dependency.

The electricity production from solar and wind energy are intrinsically responsible for intermittency issues that periodically lead to a gap between production and consumption. Transforming the unused excess of electricity production to chemicals may be an interesting solution for optimal exploitation of these resources. This thesis aims at investigating some means of developing new methanol process synthesis from CO<sub>2</sub> stemming from industrial sources and H<sub>2</sub> produced by the excess of electricity through water electrolysis. The envisioned methanol unit should be able to operate under variable regime.

Initially, heat and mass transfer for two reactor technologies of methanol synthesis have been studied by using criteria described in literature. Then, a heterogeneous reactor model has been grounded in the results of heat and mass transfer analysis obtained previously. The reactor model was used to carry out a large parametric analysis of the reactor.

In a second step, the reactor survey has been extended to the methanol loop to learn about the effect on the global reactor performances after its integration in the methanol loop.

Once the phenomena involved in methanol process have been understood in steady regime, a transient model of the methanol loop has been developed and used to investigate the process dynamics such as the required time to start the process or to move from an operating state to another.

The current and medium term electricity availability has been assessed in order to estimate the number of transitions per year undergone by the methanol unit. Based on these observations, reactor designs and operating strategies have been suggested so that they lower the impact of transitions on methanol unit.

A whole chapter has been dedicated to evaluate some alternatives to develop and to improve the process of methanol synthesis. Some reactor designs have been suggested and their ability to convert hydrogen to methanol has been simulated. Although the reactor design proposals are only at the concept stage, some of them arouse more interest, and merit further evaluation.

Finally, a decision support tool has been presented and used to choose the most appropriate reactor technology for the process of methanol synthesis.

**Key words :** methanol, hydrogen, electricity storage, modelling, simulation, transient regime, mass transfer, heat transfer, Matlab, Simulink.