UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Molécules Procédés Produits et Énergie

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

par

Chakib Rafik BEHLOUL

Ingénieur en Génie Chimique

Méthodes de conception de réacteurs multifonctionnels (réacteur-échangeur-séparateur) : application à la synthèse directe de DME à partir de CO_2 et d'H_2

Thèse soutenue publiquement le 14 décembre 2022 à Nancy

Composition du jury

Rapporteurs

Mme Maria Cornelia ILIUTA	Professeure, Université Laval, Québec, Canada
Mme Marie-Christine FOURNIER-SALAÜN	Maître de Conférences, HDR, Université de Rouen, Rouen

Examinateurs

Mme Barbara ERNST	Professeure, IPHC, Université de Strasbourg, Strasbourg
M. Laurent Falk	Directeur de recherches CNRS, LRGP, Nancy (Président de jury)
M. Jean-Marc COMMENGE	Professeur, Université de Lorraine, Nancy (Directeur de thèse)
M. Christophe CASTEL	Professeur, Université de Lorraine, Nancy (Co-directeur de thèse)

Invité

M. Dimitrios MEIMAROGLOU	Maître de Conférences, HDR, Université de Lorraine, Nancy

Remerciements

Ce manuscrit résume trois années de travail et de réflexions au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de Nancy. Je tiens tout d'abord à remercier le laboratoire LRGP de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Français pour le financement de la thèse.

Ce travail a été dirigé par le Pr. Jean-Marc Commenge. Pour tout ce qu'il m'a apporté, pour sa confiance, sa présence, la rigueur de son suivi, ses précieux conseils instructifs, ses critiques constructives, sa patience, son professionnalisme, ses remises dans le contexte, sa disponibilité inconditionnelle, son organisation, son regard critique des résultats, son écoute patiente, qu'il trouve ici l'expression de mes plus profonds remerciements.

Je remercie très sincèrement le Pr. Christophe Castel, qui a co-encadré ce travail, pour la rigueur de son suivi, sa confiance, son écoute, sa disponibilité, ses conseils et ses critiques constructives.

Globalement, je remercie mes encadrants avec lesquels j'ai eu l'honneur, l'immense plaisir et la chance de partager ces 3 ans de recherche scientifique et de vie quotidienne. Leur confiance en mes capacités et leurs conseils m'ont permis de mener à bien ce travail en toute indépendance. La variété des différents échanges scientifiques, autour d'un sujet de recherche d'actualité (Power-to-X et Intensification des procédés), a fait de cette expérience une aventure mémorable qui restera graver dans ma mémoire. J'ai été aussi très content après avoir vu et lu dans vos yeux à l'issue de la soutenance que vous étiez très satisfaits de cette thèse. Merci Jean-Marc, merci Christophe.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Pr. Maria-Cornelia ILIUTA de l'Université Laval (Québec, Canada) et au Dr. Marie-Christine FOURNIER-SALAÜN de l'Université de Rouen Normandie pour s'être intéressées aux résultats de cette étude et avoir accepté la charge de rapporteur.

Que la Pr. Barbara ERNST de l'Université de Strasbourg trouve l'expression de mes remerciements d'avoir accepté de lire et d'examiner attentivement le manuscrit de thèse. Merci également au Dr. Laurent Falk, directeur du LRGP, d'avoir accepté de prendre part au jury de thèse en tant qu'examinateur et de présider le jury. Mes remerciements vont aussi au Dr. Dimitrios MEIMAROGLOU de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques d'avoir accepté notre invitation et de prendre part au jury de cette thèse.

J'ai été honoré de présenter et de défendre mes travaux scientifiques devant vous : merci à vous tous pour les différents échanges enrichissants autour de différentes thématiques (énergie, méthodes numériques, catalyse, membranes, …).

Ce qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui revient principalement à ma mère et à mon père qui m'ont toujours offert un soutien inconditionnel et qui n'ont jamais douté de mes capacités. Maman, Maman, Maman, Je t'aime beaucoup : tu illumines mon trajet peu importe où je suis. Papa, tu es mon exemple, j'ai appris avec toi tant de chose : je t'aime aussi. Malgré la distance, je vous porte toujours dans mes pensées et j'espère vous rendre au moins un peu du plus que vous m'avez apporté. Merci à mon frère Anis pour sa présence à mes côtés, et qui n'a jamais douté de mes compétences : un mot qui te fera plaisir est surement Vive l'USMA. Je souhaite aussi toute la réussite à mon petit frère Ishak.

A ma future femme, tu trouveras ici l'expression de mes plus profonds remerciements pour ton soutien moral, ton aide, ton inquiétude et ta présence malgré la grande distance entre nous. Je te souhaite le meilleur pour la suite de tes travaux et suis totalement confiant vis-à-vis de ta réussite. Que ta maman trouve ici mes remerciements.

A mes grands-parents, j’aurai aimé que vous soyez vivants pour partager ça avec nous : je vous remercie du fond du cœur.

Je transmets tous mes remerciements aux différents membres de l’axe PRIMO et à l’ensemble des doctorants pour leur gentillesse tout au long de cette période, avec qui j’ai eu l’occasion d’échanger des idées et de discuter sur des aspects généraux. Je remercie également les membres de secrétariat du LRGP et de l’Université de Lorraine pour tous les services précieux qu'ils m'ont rendus.

Et à mes amis qui ont toujours été présents (Mouhand Aoucheta & Hamid Nouicer), même à distance, avec lesquels on ne manque jamais de passer de bons moments de discussion, je vous remercie de vous avoir trouvé durant mon absence. Je remercie aussi mes amis que j’ai connus à Nancy.

J'adresse enfin mes derniers remerciements et mes plus plates excuses à ceux que j'aurais oubliés et qui s'en trouveraient offensés.

Table des matières

Liste des Figures 13

Liste des Tableaux 23

Nomenclature 25

Introduction générale 29

Valorisation scientifique 33

Chapitre 1 : Revue bibliographique (Intensification des procédés, Procédés Power-to-X et procédés de synthèse de diméthyl éther) 35

1.1 L'intensification des procédés 35

1.1.1 Principes et approches de l'intensification des procédés 36

1.1.1.1 Principes fondamentaux de l'intensification des procédés 37

1.1.1.2 Approches fondamentales de l'intensification des procédés 38

Approche dans le domaine spatial 38

Approche dans le domaine thermodynamique 38

Approche dans le domaine fonctionnel 38

Approche dans le domaine temporel 39

1.1.2 Vue généraliste sur l'intensification des procédés 39

1.1.3 Technologies de réaction, séparation ou réaction-séparation 41

1.1.3.1 Distillation réactive (RD) 41

1.1.3.2 Séparation membranaire 42

1.1.3.3 Réacteur membranaire 43

1.1.4 PSE et intensification des procédés 44

1.1.5 Ambitions méthodologiques générales 45

1.1.5.1 Méthode basée sur les fonctions élémentaires 46

1.1.5.2 Méthode basée sur les blocs de construction 47

1.2 Concept Power-to-X 49

1.2.1 Stockage de l'énergie 49

1.2.2 Electricité et Hydrogène 50

1.2.3 Power to Fuel 50

1.2.4 CO_2 et H_2 : récupération/production et utilisations 52

1.2.4.1 Captage de CO_2 52

1.2.4.1.1 Séparation par absorption 52

1.2.4.1.2 Séparation par adsorption 53

1.2.4.1.3 Séparation par membranes 53

1.2.4.1.4 Séparation par distillation cryogénique 54

1.2.4.1.5 Captage par combustion en boucle chimique 54

1.2.4.1.6 Captage dans l'air (DAC) 55
Concentration du CO_2 dans les effluents industriels 55
Prix du CO_2 55
1.2.4.2 Production d'hydrogène 56
1.2.4.2.1 Méthodes conventionnelles 56
1.2.4.2.2 Électrolyse de l'eau 57
Électrolyse alcaline (AEL) 57
Électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM) 58
Électrolyse à oxyde solide (SOE) 58
1.2.4.2.3 Prix de l'hydrogène 59
1.3 Discussion 60
1.4 Préambule au cas d'étude retenu 62
1.5 Le diméthyl éther (DME) 64
1.5.1 Marché du DME 65
1.5.2 Procédés de synthèse de DME 66
1.5.3 Conception de réacteurs de synthèse de DME 68
1.5.3.1 Réacteur à lit fixe 68
1.5.3.2 Réacteur à lit fixe refroidi 69
1.5.3.3 Réacteur slurry 69
1.5.3.4 Réacteur à lit fluidisé 70
1.5.3.5 Réacteur membranaire 70
1.5.3.6 Réacteur type-dual 71
1.5.3.7 Réacteur couplé thermiquement 71
1.5.3.8 Distillation réactive (RD) et colonne réactive à paroi séparatrice (R-DWC) 72
1.5.3.9 Microréacteurs, réacteurs sphériques et réacteurs à gradient de température 73
1.6 Conclusions 74
Chapitre 2 : Analyse des phénomènes de transfert et des modèles cinétiques 75
2.1 Préambule 75
2.2 Principaux modèles cinétiques pour la synthèse directe du DME 76
2.2.1 Stœchiométrie de la réaction 76
2.2.2 Thermodynamique de la synthèse directe du DME 77
2.2.3 Modèles cinétiques 78
Modèle cinétique de Ng et al. (1999) 78
Modèle cinétique de Lu et al. (2004) 79
Modèle cinétique de Nie et al. (2004) 80
Modèle cinétique de Nie et al. (2005) 81

Modèle cinétique d'An et al. (2008) 81
Modèle cinétique de Shim et al. (2009) 82
Modèle cinétique de Park et al. (2014) 83
Modèle cinétique d'Ateka et al. (2018) 84
2.3 Modèle mathématique pseudo-homogène 86
2.3.1 Transfert de matière et de chaleur dans le réacteur 87
Bilan de matière 87
Bilan d'énergie 87
Perte de charge dans le réacteur 88
2.3.2 Simulation du réacteur 89
2.4 Analyse des phénomènes au sein d'un réacteur catalytique : analyse en temps caractéristiques 95
2.5 Étude des limitations par transfert interne : modèle de réacteur hétérogène 98
2.5.1 Modélisation du réacteur hétérogène 99
2.5.1.1 Bilans de matière et de chaleur 99
2.5.1.2 Paramètres caractéristiques 100
2.5.1.3 Facteur d'efficacité η 101
2.5.2 Méthode de résolution 101
2.5.3 Résultats et discussion 102
2.5.3.1 Réacteur isotherme 103
2.5.3.2 Réacteur isopéribolique 107
2.6 Conclusions 111
Chapitre 3 : Influence de la synergie entre réaction catalytique, échange de chaleur et séparation membranaire sur l'intensification du procédé 113
3.1 Préambule 113
3.2 Vue d'ensemble de la méthode 116
3.3 Modélisation et simulation 116
3.3.1 Configuration du réacteur 116
3.3.2 Bilans adimensionnels de matière et de chaleur 118
3.4 Résultats et discussion 121
3.4.1 Couplage réaction-séparation 123
Effet des rapports de pression et de débit de gaz de balayage (ψ et Φ) 126
3.4.2 Couplages réaction-échange de chaleur / réaction-échange de chaleur-séparation 130
3.5 Identification de quelques stratégies d'intensification 136
3.6 Cas d'étude simplifié 139
3.7 Conclusions 141

Chapitre 4 : Optimisation du couplage multifonctionnel dans un équipement unique 143
4.1 Optimisation numérique 143
4.1.1 Approche d'optimisation 144
4.1.2 Algorithme Génétique 146
4.2 Développement du modèle 147
4.3 Configuration Réacteur – Echangeur de chaleur (R-E) 148
Optimisation de la configuration Réacteur-Echangeur de chaleur (R-E) 149
4.3.1 Optimisation de la masse de catalyseur actif 150
4.3.2 Optimisation de la température du fluide caloporteur 153
Optimisation statique 153
Optimisation dynamique 154
Optimisation d'un échange à co-courant 154
4.3.3 Optimisation du régime thermique du réacteur 157
4.4 Configuration Réacteur – Echangeur de chaleur – séparateur Membranaire 1 (R-E-M 1) . 159
4.4.1 Description de la méthodologie 159
4.4.2 Configuration du réacteur (R-E-M 1) 160
4.4.3 Optimisation de la configuration (R-E-M 1) 162
4.4.3.1 Optimisation des rapports Φ et ψ du gaz de balayage par rapport à l'alimentation 162
4.4.3.2 Optimisation du flux de chaleur (J'_H) 164
4.4.3.3 Optimisation théorique du flux de matière (J_{H_2O}) 167
4.4.3.4 Optimisation simultanée du flux de chaleur (J'_H) et du flux de matière (J_{H_2O}) 169
4.4.3.5 Optimisation multi-objectif 173
4.4.3.6 Optimisation théorique avancée des flux de chaleur et de matière de plusieurs constituants 175
4.5 Configuration Réacteur – Echangeur de chaleur – séparateur Membranaire 2 (R-E-M 2) . 179
4.5.1 Résultats de comparaison physique 181
4.5.2 Optimisation de la configuration (R-E-M 2) 184
4.5.2.1 Optimisation de la densité de flux de chaleur (Cas A) 184
4.5.2.2 Optimisation de la densité de flux de matière (élimination de l'eau) (Cas B) 186
4.5.2.3 Optimisation simultanée de J_{Heat} et de J_{H_2O} (Cas C) 187
4.6 Conclusions 189
Chapitre 5 : Optimisation des procédés hybrides de briques élémentaires sans recyclage 191
5.1 Optimisation d'une série de réacteurs avec refroidissement intermédiaire (sans séparation intermédiaire) 191
5.2 Optimisation d'une cascade de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs 194

5.2.1 Cas 1 196
5.2.2 Cas 2 199
5.2.3 Cas 2' 201
5.2.4 Optimisation d'une cascade de réacteurs, d'échangeurs et de séparateurs : possibilité d'apport/séparation d'hydrogène 203
5.3 Conclusions 209
Chapitre 6 : Simulation de la synthèse de DME à l'échelle du procédé en régime permanent .. 211
6.1 Description de la boucle de synthèse de DME 211
6.2 Validation du modèle cinétique 214
6.3 Description de la démarche proposée : étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère 215
6.3.1 Résultats de l'étude de sensibilité 219
6.3.2 Développement de la démarche 225
6.3.2.1 Traitement, organisation et filtrage de données 225
6.3.2.1.1 Traitement et organisation de données 225
6.3.2.1.2 Filtrage de données 227
6.3.2.2 Discussion des résultats 227
6.3.2.3 Concept de Pareto 233
6.3.2.4 Traitement avancé des solutions non-dominées 235
6.3.2.5 Traitement final multi-critère des solutions non-dominées 238
6.4 Étude de possibilités d'amélioration des performances du procédé 242
6.4.1 Étude du rapport H_2/CO_2 242
6.4.2 Étude de recyclages supplémentaires 242
6.4.3 Autres stratégies d'amélioration 250
6.5 Intégration thermique du procédé : analyse par pincement 250
6.5.1.1 Courbes composites 251
6.5.1.2 Conception de réseaux d'échangeurs de chaleur 253
6.5.1.3 Évaluation du circuit de refroidissement 255
6.6 Conclusions 257
Synthèse finale : comparaison des technologies de réacteurs et de procédés 259
Comparaison entre les technologies proposées en absence de séparation 260
Comparaison entre les technologies proposées en présence de séparation interne ou externe .. 260
Conclusion générale et perspectives 265
Bibliographie 273
Annexes 289
Annexe A 289

Description des procédés conventionnels de production d'hydrogène 289
Procédé SMR 289
Procédé DMR 289
Procédé POX 289
Procédé ATR 290
Comparaison des technologies d'électrolyse de l'eau 290
Annexe B 292
Figures complémentaires indiquées dans le chapitre 2 292
Corrélations pour l'évaluation de la dispersion axiale 296
Corrélations pour l'évaluation du coefficient global d'échange de chaleur 296
Estimation des paramètres de l'analyse en temps caractéristiques 297
Coefficient de transfert de matière entre le fluide et le solide 297
Coefficient de diffusion moléculaire 298
Coefficient de diffusion effectif 298
Coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et le solide 299
Conductivité effective radiale d'un lit de particules 299
Coefficient de convection de chaleur entre le tube et le lit catalytique 300
Calcul des propriétés des mélanges et autres 300
Corrélations pour le calcul des capacités calorifiques 301
Corrélations pour le calcul des viscosités des constituants 301
Corrélations pour le calcul des conductivités thermiques des constituants 302
Calcul du facteur de compressibilité par équation d'état 302
Développement du bilan de matière à l'intérieur de la particule de catalyseur 304
Annexe C 306
Généralités sur l'optimisation 306
Direction de recherche et longueur de pas 306
Notions sur les conditions KKT 306
Méthodes de prise de décision 307
Figures complémentaires aux optimisations effectuées dans chapitre 4 308
Corrélations supplémentaires pour l'estimation des paramètres dans le cas du R-E-M 2 310
Coefficient d'échange thermique global (zone de réaction – zone de refroidissement) 310
Coefficient d'échange thermique global (zone de réaction – zone de perméation) 310
Annexe D 311
Résultats complémentaires et supplémentaires pour les cas présentés dans le chapitre 5 311
Cas supplémentaires non présentés dans le chapitre 5 318
Annexe E 321

Résultats complémentaires indiquées dans le chapitre 6 321
Notions sur l'évaluation économique sous ProSim 323
Annexe F 326
Application de la méthode du pincement 326
Efficacité et stockage de l'énergie 326
Intégration et intensification des procédés 327
Récupération de chaleur : procédé de synthèse de DME 327
Courbes composites 331
Conception de réseaux d'échangeurs de chaleur 334
Évaluation du circuit de refroidissement des différents réseaux d'échangeurs développés . 340
Bases fondamentales 343
Méthode du pincement 343
Transfert de chaleur entre les courants de procédés 343
Construction des courbes composites 344
Construction de réseaux d'échangeurs de chaleur 346
Informations relatives à l'évolution de la topologie d'un réseau d'échangeurs de chaleur ... 349
Division de courants 349
Résumé 353
Abstract 354

Liste des Figures

Figure 1.1 : Exemple illustratif de quelques enjeux industriels. 35
Figure 1.2 : Évolution de nombre de publications dans le domaine de l'intensification des procédés (Abdulrahman et al., 2021). 36
Figure 1.3 : Principes fondamentaux de l'intensification des procédés. 37
Figure 1.4 : Classification de l'intensification en méthodes et équipements selon Stankiewicz et Moulijn (2000). 40
Figure 1.5 : Évolution d'une colonne de distillation conventionnelle (DC) à une colonne réactive à parois séparatrice (Kiss et Suszwalak, 2012). 41
Figure 1.6 : a) RD à une section réactive ; b) RD à deux sections réactives (Keil, 2018). 42
Figure 1.7 : a) Procédé intégré ; b) Procédé intensifié. 43
Figure 1.8 : Etapes de la méthode hiérarchique de conception de procédé. 44
Figure 1.9 : Les différentes échelles identifiées par quelques auteurs. 45
Figure 1.10 : Passage du concept d'opérations unitaires au concept de modules fonctionnels (Freund et Sundmacher, 2008). 46
Figure 1.11 : Aperçu général de la méthode basée sur les blocs de construction. 47
Figure 1.12 : Aperçu des configurations possibles à obtenir en suivant la méthode basée sur les blocs de construction (Demirel et al., 2017). 48
Figure 1.13 : Technologie de stockage d'énergie à base d'hydrogène (Revankar, 2019). 50
Figure 1.14 : Représentation schématique des principales voies réactionnelles pour la valorisation de CO_2 en carburants alternatifs. 51
Figure 1.15 : Résumé des technologies de captage et de séparation de CO_2. 52
Figure 1.16 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par absorption. 53
Figure 1.17 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par adsorption. 53
Figure 1.18 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par membrane. 54
Figure 1.19 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par distillation cryogénique. 54
Figure 1.20 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par combustion en boucle chimique. 54
Figure 1.21 : Principales voies de production d'hydrogène. 56
Figure 1.22 : Évolutions des prix de l'énergie solaire et l'énergie éolienne entre 2010 et 2021 (IRENA). 57
Figure 1.23 : Représentation schématique d'une cellule AEL. 58
Figure 1.24 : Représentation schématique d'une cellule PEM. 58
Figure 1.25 : Représentation schématique d'une cellule SOE classique (à gauche) et de co-électrolyse (à droite). 59
Figure 1.26 : Représentation des coûts de l'hydrogène selon le rapport de la CRE. 59
Figure 1.27 : Représentation schématique de la filière et des utilisations de l'hydrogène renouvelable (Engie solutions). 60
Figure 1.28 : Répartition des projets de recherche à l'échelle laboratoire liés à l'intensification des procédés dans le domaine du captage et d'utilisation de CO_2 (Pahija et al., 2022). 60
Figure 1.29 : Schéma représentatif d'un cycle fermé de stockage et d'utilisation de CO_2 (Gençer et al., 2014). 63
Figure 1.30 : Installation pour la synthèse du DME dans le projet ALIGN-CCUS (align-ccus.eu). 64
Figure 1.31 : Segmentation du marché du DME. 66

Figure 1.32 : a) Aperçu général des différents designs de réacteur pour la synthèse de DME ; b) Répartition des réacteurs selon leur utilisation pour la synthèse de DME (Mondal et Yadav, 2019). . 68
Figure 1.33 : Schéma représentatif du procédé de synthèse indirecte du DME avec un réacteur à lit fixe adiabatique pour la déshydratation du méthanol en DME (Vakili et Eslamloueyan, 2013). 68
Figure 1.34 : Schéma d'un réacteur multitubulaire refroidi (Vakili et Eslamloueyan, 2013). 69
Figure 1.35 : Schéma d'un réacteur slurry (Ju et al., 2009). 69
Figure 1.36 : Schéma de réacteur à lit fluidisé à double lit (Abashar, 2017). 70
Figure 1.37 : Schéma d'un réacteur type-dual proposé par Vakili et Eslamloueyan (2012). 71
Figure 1.38 : Schéma représentatif d'un réacteur couplé thermiquement en mode à co-courant. 72
Figure 1.39 : Schémas simplifiés de différents cas de déshydratation du méthanol en DME : a) procédé conventionnel ; b) distillation réactive ; c) colonne réactive à paroi séparatrice (Kiss et Suszwalak, 2012)..... 72
Figure 1.40 : a) Schéma du réacteur sphérique pour la déshydratation du méthanol en DME (Samimi et al. 2013) ; b) Schéma du réacteur à gradient de température (Mondal et Yadav, 2019)..... 73
Figure 2.1 : Fraction molaire du DME à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la pression ($H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 78
Figure 2.2 : Schéma représentatif d'un modèle de réacteur pseudo-homogène. 87
Figure 2.3 : Évolution des flux molaires (CH_3OH, CO, H_2O et DME) le long du réacteur adiabatique, ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}$). 90
Figure 2.4 : Impact du transfert de chaleur en présence de réactions ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, GHSV = 4500\ h^{-1}$), modèle de Nie et al. (2005)..... 91
Figure 2.5 : a) Vitesses de réaction en mode adiabatique ; b) Profil de température en mode isopéribolique ($T_c = 240\ °C$). 92
Figure 2.6 : Impact du transfert de chaleur en présence de réactions en mode isopéribolique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 93
Figure 2.7 : Évolution des réactions en mode adiabatique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$)..... 94
Figure 2.8 : Expressions générales des temps caractéristiques impliqués dans un réacteur catalytique. 95
Figure 2.9 : Temps caractéristiques des différents phénomènes au sein du réacteur en fonction de la température (P = 5 MPa, modèle de Nie et al. (2005)). 97
Figure 2.10 : Schéma de la résolution numérique du modèle hétérogène ; à gauche : algorithme de calcul de l'intégration axiale et radiale ; à droite : algorithme de calcul local du facteur d'efficacité.102
Figure 2.11 : Profils de température à l'intérieur de la particule de catalyseur ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$)..... 103
Figure 2.12 : Évolution des flux molaires dans les modèles hétérogènes et pseudo-homogènes dans un réacteur isotherme..... 104
Figure 2.13 : Évolution des profils de concentrations dans les particules de catalyseur (réacteur isotherme, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 105
Figure 2.14 : Évolution des profils de vitesses de réaction au sein des particules de catalyseur (réacteur isotherme, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 105
Figure 2.15 : Évolution des facteurs d'efficacité le long de la longueur du réacteur isotherme ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 106
Figure 2.16 : Profils de température le long d'un réacteur isopéribolique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$)..... 107

Figure 2.17 : Profils de température à l'intérieur des particules de catalyseur en mode isopéribolique. 107
Figure 2.18 : Évolution des flux molaires dans les modèles hétérogène et pseudo-homogène dans un réacteur isopéribolique. 108
Figure 2.19 : Évolution des profils de vitesses de réaction au sein des particules de catalyseur (mode isopéribolique, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$) 109
Figure 2.20 : Évolution des facteurs d'efficacité le long du réacteur isopéribolique 109
Figure 2.21 : Impact du transfert de chaleur en présence de réactions dans les modèles hétérogènes et pseudo-homogènes ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$) 110
Figure 3.1 : Schéma des principales caractéristiques des membranes zéolites pour certaines applications. 114
Figure 3.2 : Représentation schématique de l'approche considérée. 116
Figure 3.3 : Représentation schématique de la configuration du réacteur multifonctionnel considéré (Behloul et al. 2021). 117
Figure 3.4 : Évolutions des débits molaires adimensionnels de CO_2 et d'H_2 le long du réacteur. ($S_{H_2O/H_2} = \infty, \psi = 0{,}8$ et $\Phi = 1$) 121
Figure 3.5 : Impact du couplage aux fonctions élémentaires : (a) couplage à un échangeur de chaleur à $Da_{r,j'} = 25, T_c = 240\ °C$; (b) couplage à une séparation membranaire. 122
Figure 3.6 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler séparatif sur la conversion des CO_x pour différentes sélectivités de la membrane par rapport à H_2O et H_2, (a) $S_{H_2O/H_2} = \infty$ (b) $S_{H_2O/H_2} = 38$. ($\psi = 0{,}8$ et $\Phi = 1$) 123
Figure 3.7 : Évolution des profils de pression partielle de l'eau et de l'hydrogène le long du réacteur membranaire (au niveau des zones de réaction (ZR) et de perméation (ZP)) et d'un réacteur conventionnel (CR). ($Da_{r,j'} = 100, Da_s = 8, \psi = 0{,}8$ et $\Phi = 1$, mode isotherme) 124
Figure 3.8 : Évolution des débits molaires adimensionnels des espèces le long du réacteur membranaire, (a) $Da_s = 6, S_{H_2O/H_2} = \infty$, (b) $Da_s = 20, S_{H_2O/H_2} = \infty$, (c) $Da_s = 3, S_{H_2O/H_2} = 38$, (d) $Da_s = 6, S_{H_2O/H_2} = 38$. ($Da_{r,j'} = 100$, mode isotherme) 125
Figure 3.9 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler séparatif sur la conversion des CO_x pour différents rapports de débit de gaz de balayage (Φ) et de pression (ψ) à $S_{H_2O/H_2} = \infty$ et $P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, (a) $\psi = 0{,}8, \Phi = 1$ (b) $\psi = 0{,}8, \Phi = 5$ (c) $\psi = 0{,}8, \Phi = 10$ (d) $\psi = 0{,}2, \Phi = 1$ (e) $\psi = 0{,}2, \Phi = 5$ (f) $\psi = 0{,}2, \Phi = 10$ 127
Figure 3.10 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler séparatif sur la conversion des CO_x pour différents rapports de débit de gaz de balayage (Φ) et de pression (ψ) à $S_{H_2O/H_2} = 38$ et $P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, (a) $\psi = 0{,}8, \Phi = 1$ (b) $\psi = 0{,}8, \Phi = 5$ (c) $\psi = 0{,}8, \Phi = 10$ (d) $\psi = 0{,}2, \Phi = 1$ (e) $\psi = 0{,}2, \Phi = 5$ (f) $\psi = 0{,}2, \Phi = 10$ 128
Figure 3.11 : Évolution du profil de pression partielle de l'eau le long du réacteur membranaire (au niveau des zones de réaction (ZR) et de perméation (ZP)) et d'un réacteur conventionnel (CR) à $Da_{r,j'} = 100$ et $Da_s = 9$, (a) $\psi = 0{,}8, \Phi = 1$, (b) $\psi = 0{,}8, \Phi = 5$, (c) $\psi = 0{,}8, \Phi = 10$, (d) $\psi = 0{,}2, \Phi = 1$, (e) $\psi = 0{,}2, \Phi = 5$, (f) $\psi = 0{,}2, \Phi = 10$. 129
Figure 3.12 : Effet de la perm-sélectivité de la membrane (S_{H_2O/H_2}) et du nombre de Damköhler séparatif (Da_s) sur la conversion des CO_x à $Da_{r,j'} = 100$. 130
Figure 3.13 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler thermique sur la conversion des CO_x pour différentes distributions de catalyseur dans le réacteur : (a, c) distribution uniforme conventionnelle du catalyseur ; (b, d) dilution du catalyseur dans certaines zones du réacteur selon le **Tableau 3.4** ; $T_c = 240\ °C$. 132

Figure 3.14 : Effet des différentes distributions de catalyseur sur l'évolution au sein du réacteur, (a) impact sur la conversion et la température (b) impact sur la vitesse de production d'eau. 133
Figure 3.15 : Effet des rapports de temps caractéristiques sur l'amélioration du procédé, (a) $S_{H_2O/H_2} = \infty, Da_{r,j'} = 20$ (b) $S_{H_2O/H_2} = \infty, Da_{r,j'} = 80$ (c) $S_{H_2O/H_2} \neq \infty, Da_{r,j'} = 20$ (d) $S_{H_2O/H_2} \neq \infty, Da_{r,j'} = 80, \psi = 0{,}2, \Phi = 5$. 134
Figure 3.16 : Effet des rapports $F_{gaz\ de\ balayage}/F_{alimentation}$ et P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} sur la performance d'un réacteur membranaire isotherme à 260 °C. ($P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, $GHSV = 4500\ h^{-1}$, $\mathcal{P}_{H_2O} = 4 * 10^{-7}\ mol.m^{-2}.s^{-1}Pa^{-1}$, $D_{r_1} = 2\ cm, D_{r_2} = 3\ cm, L_{tot} = 1{,}6\ m, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). .. 139
Figure 3.17 : Impact du couplage de la réaction, de l'échange de chaleur et de la séparation. ($P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, $T_{in} = 260\ °C$, $T_c = 250\ °C$, $GHSV = 4500\ h^{-1}$, $\mathcal{P}_{H_2O} = 4 * 10^{-7}\ mol.m^{-2}.s^{-1}Pa^{-1}$, $P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} = 0{,}1$, $F_{gaz\ de\ balayage}/F_{alimentation} = 2{,}5$, $D_{r_1} = 2\ cm, D_{r_2} = 3\ cm$, $L_{tot} = 1{,}6\ m$, $H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 140
Figure 4.1 : Exemple de différents bassins d'attraction et de minima locaux. 144
Figure 4.2 : Exemple qualitatif d'une discrétisation de la longueur du réacteur et approximation d'une variable de décision par des fonctions constantes par morceaux. 146
Figure 4.3 : Représentation schématique pour la résolution du problème d'optimisation. 147
Figure 4.4 : a) Profils optimisés de la fraction massique du catalyseur ; b) Profils de températures pour chaque optimisation. 151
Figure 4.5 : Trajectoires d'évolution du rendement en DME en fonction de la température réactionnelle pour les différentes optimisations de la fraction massique du catalyseur (f_{cat}) et pour le cas conventionnel ($f_{cat} = 100\%$ et $T_c = 235\ °C$ sur toute la longueur du réacteur). 152
Figure 4.6 : Évolution des profils de températures réactionnelle et de caloporteur obtenus pour chaque optimisation. 155
Figure 4.7 : Trajectoires d'évolution du rendement en DME en fonction de la température réactionnelle pour les différentes optimisations de la température du fluide caloporteur. 156
Figure 4.8 : a) Résultat de l'optimisation seule du régime thermique du réacteur dans chaque section ; b) Résultat de l'optimisation simultanée de la température du caloporteur et du régime thermique du réacteur dans chaque section. 158
Figure 4.9 : Schéma de la configuration proposée du réacteur multifonctionnel (R-E-M 1). 160
Figure 4.10 : Effet du rapport de débit (Φ) sur l'évolution de la température et du rendement en DME au sein du réacteur (ψ optimal (0,01)). 163
Figure 4.11 : Effet du rapport de débit (Φ) sur les profils de vitesses de réaction. 164
Figure 4.12 : a) Profils optimaux de densité de flux de chaleur théorique (J_H') ; b) et c) Profils de températures de réaction et de caloporteur correspondant à chaque flux de chaleur optimal dans les configurations R-E et R-E-M 1, respectivement. 165
Figure 4.13 : a) Représentation schématique simplifiée d'un réacteur (REM) à calandre avancée ; b) Schéma explicatif pour la réalisation approximée du profil du fluide caloporteur. 166
Figure 4.14 : a) Profil théorique optimal de la densité de flux de matière de l'eau (J_{H_2O}) ; b) Influence du J_{H_2O} optimal sur la cinétique de la réaction et comparaison avec une configuration R-E optimale (J_H'). 168
Figure 4.15 : Résultat de l'optimisation simultanée des flux de matière et de chaleur : a) Profil théorique optimal de la densité de flux molaire de l'eau ; b) Profil théorique optimal de la densité de flux de chaleur. 170
Figure 4.16 : Effet de l'optimisation simultanée de J_H' et J_{H_2O} sur les vitesses de réactions. 171
Figure 4.17 : a) Évolution du rendement en DME en fonction de la température pour toutes les optimisations réalisées dans la configuration R-E-M 1, y compris au sein d'une configuration R-E

optimale (avec J_H' et sans membrane) ; b) Profil du débit molaire de l'eau dans la zone de réaction. 171
Figure 4.18 : a) Front de Pareto résultant de l'optimisation de la densité de flux de chaleur J_H' (Cas (A)) ; b) Front de Pareto résultant de l'optimisation de la densité du flux molaire de l'eau éliminée J_{H_2O} (Cas (B)). 174
Figure 4.19 : Surface de Pareto issue de l'optimisation simultanée de J_H' et J_{H_2O} Cas (C). 175
Figure 4.20 : a) Profils théoriques optimaux pour H_2 et H_2O dans le cas de l'optimisation du transfert de matière uniquement et de l'optimisation simultanée du transfert de matière et de chaleur ; b) Profil du flux de chaleur théorique optimal obtenu dans le Cas (2') et b') les températures correspondantes (réaction et caloporteur) ; c) Effet de l'optimisation simultanée des flux de matière et de chaleur théoriques sur l'évolution du rendement en DME en fonction de la température réactionnelle (Cas (2')), comparé à l'optimisation du flux de matière uniquement (Cas (1')). 176
Figure 4.21 : Profils théoriques optimaux pour le CO_2, H_2 et H_2O dans le cas d'une optimisation du flux de matière uniquement (Cas (3')). 178
Figure 4.22 : Comparaison des conditions théoriques (Optim. J_H' et J_{H_2O}) et réelles d'élimination de l'eau. 179
Figure 4.23 : Schéma de la configuration proposée du réacteur multifonctionnel (R-E-M 2)..... 180
Figure 4.24 : a) Profils de température le long du réacteur R-E-M 2 ; b) Profil de température le long du réacteur R-E-M 1 ; c) Evolution du rendement en DME en fonction de la température ($T_c = 235\ °C$) dans le plan (T^{ZR}; Y_{DME}). 182
Figure 4.25 : Évolution des profils des flux de chaleur échangés dans la configuration R-E-M 2..... 183
Figure 4.26 : a) Profils optimaux de la densité de flux de chaleur théorique (J_{Heat}) pour les Cas A1 et A2 ; b) et c) Profils des températures de réaction et de fluide caloporteur correspondant à chaque flux de chaleur optimal pour les deux cas d'optimisation ; d) Évolution du rendement en DME en fonction de la température de réaction dans les deux cas d'optimisation. 185
Figure 4.27 : a) Profils théoriques de la densité de flux d'eau éliminée (J_{H_2O}) ; b) Profils de températures dans chaque configuration optimale R-E-M 2 et R-E-M 1. 186
Figure 4.28 : a) Profils théoriques optimaux de la densité de flux de chaleur ; b) Profil théorique optimal de la densité de flux d'eau séparée ; c) Évolution du rendement en DME en fonction de la température de réaction dans les deux configurations. d) et d') Profils des températures de réaction et du caloporteur correspondant à chaque configuration optimale. ($T_{in_{sweep}} = 245\ °C$)..... 188
Figure 5.1 : Schéma de la configuration étudiée (cas 3). 191
Figure 5.2 : Évolution du rendement en DME en fonction de la température dans une série de réacteurs optimisée. 192
Figure 5.3 : Comparaison des résultats d'optimisation de la cascade avec certains résultats d'optimisation du chapitre 4 (cas 1 et cas 2) dans le plan (rendement en DME, température réactionnelle). 193
Figure 5.4 : Schéma représentatif de la configuration de la cascade étudiée. 194
Figure 5.5 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 1. 197
Figure 5.6 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 1. 198
Figure 5.7 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 2. 200

Figure 5.8 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 2'. 201
Figure 5.9 : Schéma représentatif de la configuration de la cascade avec la possibilité d'apport d'H_2. 203
Figure 5.10 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 3. 204
Figure 5.11 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 3'. 205
Figure 5.12 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3'. 206
Figure 5.13 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3'. 207
Figure 5.14 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 4. 208
Figure 6.1 : Schéma de procédé de synthèse directe de DME..... 212
Figure 6.2 : Démarche d'implémentation d'un modèle cinétique complexe sous ProSim..... 214
Figure 6.3 : Profils des fractions molaires obtenus dans les deux logiciels de simulation. 214
Figure 6.4 : Profils de température obtenus dans les deux logiciels de simulation. 215
Figure 6.5 : Mise en correspondance : a) exemple de données d'un problème de Big data ; b) exemple de données d'un problème de génie des procédés. 216
Figure 6.6 : Représentation des simulations effectuées pour la création de la base de données en fonction des variables de décision retenues. 217
Figure 6.7 : Représentation d'un cas particulier de la grande matrice de projection entre la conversion globale de H_2 (7) et la conversion globale de CO_2 (6) ; (La légende est en fonction des températures du fluide caloporteur et les valeurs (7) et (6) font références aux numéros des grandeurs indiqués dans le **Tableau 6.4**). 220
Figure 6.8 : Représentation d'un cas particulier de la grande matrice de projection entre le rendement global en DME (8) et la fraction molaire d'eau dans le courant liquide (4) issu du flash. 221
Figure 6.9 : a) Influence du nombre de tubes sur la température du point chaud au sein du réacteur ; b) Influence du taux de purge sur la température du point chaud au sein du réacteur..... 221
Figure 6.10 : Représentation de la conversion globale de CO_2 en fonction de la température du point chaud pour différentes températures du fluide caloporteur et nombres de tubes. 222
Figure 6.11 : Représentation du rendement global en DME en fonction de la température du point chaud pour différentes températures du fluide caloporteur et nombres de tubes. 223
Figure 6.12 : Représentation du rapport F_2/F_1 en fonction du point chaud par rapport aux classes de températures de caloporteur et nombre de tubes. 224
Figure 6.13 : Visualisation de la matrice de projection après la réorganisation de la base. 225
Figure 6.14 : Matrice des variables de décision après filtrage de données. 228
Figure 6.15 : Matrice des critères après filtrage de données. 230
Figure 6.16 : Matrice des critères en fonction des variables de décision après filtrage de données. 231
Figure 6.17 : Projection des solutions non-dominées en 2D par rapport à deux critères différents. Le rendement global en DME en fonction de : a) la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation) ; b) la puissance dissipée au sein du réacteur. 234

Figure 6.18 : Quantité de chaleur produite ($Q_{E-2} + Q_{RE-1}$) en fonction de la quantité de chaleur fournie (Q_{E-3}). 235
Figure 6.19 : Schéma global résumant les principales étapes de la démarche suivie (étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère). 241
Figure 6.20 : Aperçu du schéma global du procédé avec colonnes de purification et recyclages secondaires. 243
Figure 6.21 : Résultats des cas d'étude de recyclage après filtrage : rendement global en DME en fonction de la conversion globale de CO_2. 246
Figure 6.22 : Résultats des cas d'étude de recyclage après filtrage : rendement global en DME en fonction de tous les critères retenus. 248
Figure 6.23 : Comparaison des résultats avant et après l'application du concept de Pareto. 249
Figure 6.24 : Schéma de procédé considéré pour l'application de la méthodologie d'intégration (H_2/CO_2 =3, T_{calo} = 235 °C, N_{tub} = 7, t_{pur} = 2%, T_{sep} = 0 °C). 251
Figure 6.25 : Représentation des courbes composites sur le même graphique ($\Delta T_{min} = 10\ °C$). 252
Figure 6.26 : Réseau 4 d'échangeurs de chaleur. 254
Figure 6.27 : Mise en place du problème indiquant les différentes températures d'entrée et de sortie dans chaque utilité froide au sein du Réseau 4 d'échangeurs de chaleur. 255
Figure 6.28 : Représentation des courants chauds entrant dans les échangeurs utilitaires ainsi que le courant de refroidissement (Réseau 4). 256
Figure B.1 : Vitesse d'hydrogénation du CO_2 pour différents modèles en mode adiabatique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 292
Figure B.2 : Influence de la GHSV sur la conversion des CO_X ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa$). 293
Figure B.3 : Évolution des flux molaires (CO_2 et H_2) le long du réacteur adiabatique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}$). 294
Figure B.4 : Evolution des profils de concentrations dans les particules de catalyseur (réacteur isopéribolique, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 294
Figure B.5 : Évolution de la sélectivité du DME le long du réacteur simulé sous différents régimes thermiques ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 295
Figure B.6 : Évolution du rendement en DME le long du réacteur simulé sous différents régimes thermiques ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$). 295
Figure B.7 : Schéma représentatif d'un grain sphérique. 304
Figure C.1 : Évolution des vitesses de réaction le long du réacteur dans l'optimisation du Cas A dans la configuration R-E-M 2. 308
Figure C.2 : Évolution des vitesses de réaction le long du réacteur dans l'optimisation du Cas C dans la configuration R-E-M 2. 309
Figure C.3 : Profils du débit molaire de l'eau dans la zone de réaction (ZR) des deux configurations R-E-M 2 et R-E-M 1. 309
Figure D.1 : Evolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 1. 311
Figure D.2 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 1. 312
Figure D.3 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 2. 313

Figure D.4 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 2. 314
Figure D.5 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 3''. 315
Figure D.6 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3''. 316
Figure D.7 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3''. 317
Figure D.8 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas A5. 319
Figure E.1: Représentation de la matrice de projection associée au **Tableau 6.4** du chapitre 6 (légende en fonction du fluide caloporteur). 321
Figure E.2 : Matrice des critères pour les solutions multi-critère non dominées. 322
Figure E.3 : Matrice des critères en fonction des variables de décision pour les solutions multi-critère non-dominées. 323
Figure E.4 : Utilisation d'un module utilisateur connecté au module d'évaluation économique sous ProSim. 325
Figure F.1 : Schéma représentatif d'un procédé indiquant les principales frontières intervenant dans un bilan énergétique. 326
Figure F.2 : Schéma de procédé considéré pour l'application de la méthodologie d'intégration (H_2/CO_2 =3, T_{calo} = 235 °C, N_{tub} = 7, t_{pur} = 2%, T_{sep} = 0 °C). 328
Figure F.3 : Schéma initial à quadrillage croisé. 329
Figure F.4 : Evaluation des possibilités de placement des échangeurs de chaleur pour le cas d'étude. 329
Figure F.5 : Couplage possible du courant (3) avec le courant (4). 330
Figure F.6 : Couplage non réalisable entre un courant chaud (y) et un courant froid (z). 331
Figure F.7 : a) Représentation des courants chauds séparément ; b) Représentation de la courbe composite chaude. 332
Figure F.8 : Représentation de la courbe composite froide. 332
Figure F.9 : Représentation des courbes composites sur le même graphique ($\Delta T_{min} = 10\ °C$). 333
Figure F.10 : Rappel du schéma de procédé traité comme cas d'étude. 335
Figure F.11 : Tableaux des valeurs des ($\dot{m}\bar{C}_P$) du cas d'étude. 336
Figure F.12 : Réseau 1 d'échangeurs de chaleur. 336
Figure F.13 : Réseau 2 d'échangeurs de chaleur. 337
Figure F.14 : Réseau 3 d'échangeurs de chaleur. 338
Figure F.15 : Réseau 4 d'échangeurs de chaleur. 339
Figure F.16 : Mise en place du problème indiquant les différentes températures d'entrée et de sortie dans chaque utilité froide au sein de chaque réseau d'échangeurs de chaleur. 340
Figure F.17 : Représentation des courants chauds entrant dans les échangeurs utilitaires ainsi que le courant de refroidissement. 341
Figure F.18 : Aperçu de la structure du circuit de refroidissement pour les Réseaux 1 et 3. 342
Figure F.19 : Échange thermique entre deux courants de procédé. 344
Figure F.20 : Représentation des étapes intermédiaires entre la représentation des courants chauds séparés et la courbe composite chaude de la **Figure 6.25** du chapitre 6. 345
Figure F.21 : (a) courbes composites pour un ensemble de courants chauds et de courants froids d'un procédé fictif ; (b) subdivision de la problématique de la récupération de chaleur en deux parties. 346

Figure F.22 : Aperçu général du cœur du schéma de construction de réseau d'échangeurs de chaleur. 347
Figure F.23 : Aperçu des tableaux des valeurs de $\dot{m}\bar{C}_P$ classées par ordre décroissant..... 348
Figure F.24 : Illustration d'une boucle et d'un chemin ouvert dans le Réseau 2..... 349
Figure F.25 : Illustration de division de courants au-dessus du pincement (point 1). 350
Figure F.26 : Illustration de division de courants en-dessous du pincement pour des cas particuliers (dernier point). 350

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Sources potentielles de CO_2 (Ghaib et Ben-Fares, 2018). 55
Tableau 1.2 : Estimation des coûts de CO_2 proposée par Dieterich et al. (2020). 56
Tableau 1.3 : Comparaisons entre quelques carburants (Semelsberger et al., 2006; Fleisch et al., 2012; Catizzone et al., 2018; Dieterich et al., 2020). 61
Tableau 1.4 : Comparaison de quelques technologies de synthèse directe à l'échelle pilote (Afokin et Magomedova, 2020; Dieterich et al., 2020). 67
Tableau 2.1 : Réactions impliquées dans la synthèse directe de DME. 76
Tableau 2.2 : Résumé des principales corrélations pour le calcul des constantes d'équilibre. 77
Tableau 2.3 : Paramètres cinétiques du modèle de Ng et al. (1999). 79
Tableau 2.4 : Paramètres cinétiques du modèle de Lu et al. (2004). 80
Tableau 2.5 : Paramètres cinétiques du modèle de Nie et al. (2004). 81
Tableau 2.6 : Paramètres cinétiques du modèle de Nie et al. (2005). 81
Tableau 2.7 : Paramètres cinétiques du modèle d'An et al. (2008). 82
Tableau 2.8 : Paramètres cinétiques du modèle de Shim et al. (2009). 83
Tableau 2.9 : Paramètres cinétiques du modèle de Park et al. (2014). 84
Tableau 2.10 : Paramètres cinétiques du modèle d'Ateka et al. (2018). 84
Tableau 2.11 : Résumé des conditions opératoires et des principales hypothèses des modèles cinétiques pour la synthèse directe de DME. 85
Tableau 2.12 : Conditions opératoires, caractéristiques du réacteur et du lit catalytique. 89
Tableau 2.13 : Ordre de grandeur des paramètres estimés par les corrélations, ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}, [H_2/CO_2\ ; CO_2/CO] = [3; 8]$) 96
Tableau 2.14 : Caractéristiques du réacteur et du lit catalytique utilisées dans la simulation. 96
Tableau 2.15 : Conditions opératoires, catalyseur et spécifications du réacteur. 102
Tableau 3.1 : Ensemble des nombres adimensionnels régissant le modèle considéré. 118
Tableau 3.2 : Définition explicite des rapports de nombres adimensionnels. 120
Tableau 3.3 : Caractéristiques du réacteur et conditions opératoires. 120
Tableau 3.4 : Proposition d'une nouvelle distribution du catalyseur à l'intérieur du réacteur. 131
Tableau 3.5 : Différentes classes de paramètres intervenant dans les expressions des temps caractéristiques. 138
Tableau 4.1 : Géométrie du réacteur et conditions opératoires. 149
Tableau 4.2 : Comparaison de la puissance thermique totale échangée dans deux cas d'optimisation de la température du caloporteur (T_c) 156
Tableau 4.3 : Principaux résultats quantitatifs obtenus lors de l'optimisation de la configuration Réacteur-Echangeur de chaleur. 158
Tableau 4.4 : Bilans de matière et de chaleur dans le cas physique et le cas théorique pour la configuration R-E-M 1. 161
Tableau 4.5 : Géométrie du réacteur et conditions opératoires (R-E-M). 162
Tableau 4.6 : Résultats quantitatifs de $\dot{Q}$ et de η pour les deux configurations, R-E et R-E-M 1 (optimisation de J'_H) 167
Tableau 4.7 : Résultats quantitatifs obtenus dans toutes les optimisations dynamiques pour la configuration R-E-M 1. 172
Tableau 4.8 : Cas d'optimisation multi-objectif étudiés. 173
Tableau 4.9 : Cas d'optimisation théoriques. 175

Tableau 5.1 : Résultats quantitatifs de l'optimisation du cas 3. 193
Tableau 5.2 : Cas d'optimisation présentés dans cette section. 195
Tableau 5.3 : Résultats du Cas 1 en présence d'une séparation intermédiaire (R-E-S) comparés au cas d'une cascade sans aucune séparation intermédiaire (R-E). 197
Tableau 5.4 : Résultats du Cas 2 en présence d'une séparation intermédiaire (eau et DME). 200
Tableau 5.5 : Résultats du Cas 2' en présence d'une séparation intermédiaire (eau uniquement). . 202
Tableau 5.6 : Résultats du Cas 3 en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et de la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 5 réacteurs isopériboliques. 204
Tableau 5.7 : Résultats du Cas 3' en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 6 réacteurs isopériboliques. (App : Apport ; Sép : Séparation) 205
Tableau 5.8 : Résultats du Cas 4 en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 6 réacteurs hybrides (3 isopériboliques et 3 adiabatiques). 208
Tableau 6.1 : Paramètres et conditions de simulation de la boucle de synthèse du DME. 212
Tableau 6.2 : Résultats du bloc de compression. 213
Tableau 6.3 : Expressions de calcul des performances. 218
Tableau 6.4 : Grandeurs récupérées de l'étude de sensibilité sous ProSim. 219
Tableau 6.5 : Tableau organisé des grandeurs retenues. 226
Tableau 6.6 : Résultats optimaux pour chaque sous-problème monocritère. 236
Tableau 6.7 : Valeurs des autres critères pour chaque solution monocritère. 237
Tableau 6.8 : Résultats du filtrage avancé des solutions multi-critères non-dominées. 239
Tableau 6.9 : Regroupement du **Tableau 6.8** avec des nouvelles solutions non-dominées à des températures de séparation supérieures à 0 °C. 240
Tableau 6.10 : Comparaison des résultats pour différents rapports H_2/CO_2. 242
Tableau 6.11 : Cas d'étude traités (recyclage des courants). 244
Tableau 6.12 : Grandeurs retenues pour l'analyse de l'influence des courants de recyclage. 245
Tableau 6.13 : Données disponibles pour la construction des courbes composites du schéma de procédé de la **Figure 6.24**. 251
Tableau A.1 : Comparaison des différentes technologies de l'électrolyse. 290
Tableau B.1 : Volume de diffusion des molécules (Taylor et Krishna, 1993). 298
Tableau B.2 : Corrélations utilisées pour l'estimation des paramètres de simulation (Moradi et al., 2011; Perry, 1997; Henry, 1958; Smith 1970; Behloul et al., 2022). 300
Tableau B.3 : Températures d'ébullition normales des constituants purs et leur masse molaire. 301
Tableau B.4 : Pression critique, température critique et facteur acentrique des espèces. 303
Tableau B.5 : Estimation des coefficients d'interactions binaires. 303
Tableau B.6 : Les coefficients de van der Waals utilisés dans l'équation (B.43). 303
Tableau D.1 : Résultats du Cas 1' en présence d'une séparation intermédiaire (eau uniquement). . 312
Tableau D.2 : Résultats du Cas 3'' en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 6 réacteurs isopériboliques. (App : Apport ; Sép : Séparation) 315
Tableau D.3 : Quelques cas d'optimisation supplémentaires. 318
Tableau D.4 : Résultats du Cas A5 en présence d'une séparation intermédiaire (eau et DME). 319
Tableau F.1 : Données disponibles pour l'intégration thermique. 328
Tableau F.2 : Données disponibles pour la construction des courbes composites du schéma de procédé de la **Figure F.2**. 332

Nomenclature

$\breve{A}$	Surface totale active de la membrane (m^2)
$C_{p,i}$	Capacité calorifique de l'espèce i à pression constante $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$Da_{r,j}$	Nombre de Damköhler de la réaction j
$Da_{r,j'}$	Nombre de Damköhler de la réaction clé j'
Da_t	Nombre de Damköhler thermique
Da_s	Nombre de Damköhler séparatif
D_{r_1}	Diamètre interne du réacteur (m)
D_{r_3}	Diamètre externe du réacteur (m)
F_{tmb}	Densité physique du flux de matière : $\mathcal{P}_i\ (y_i P^{ZR} - y_i P^{ZR})\ (mol.m^{-2}.s^{-1})$
$F_i^{ZR(ZP)}$	Débit molaire de l'espèce i dans la zone de réaction (zone de perméation)
$F_i^{*ZR(ZP)}$	Débit molaire adimensionnel de l'espèce i dans la zone de réaction (zone de perméation)
J_i	Densité de flux de matière théorique $(mol.m^{-2}.s^{-1})$
J_H	Densité physique du flux de chaleur : $U\ (T - T_c)\ (W.m^{-2})$
J'_H	Densité du flux de chaleur théorique $(W.m^{-2})$
K_{eq_j}	Coefficient d'équilibre de la réaction j
L	Longueur du tube de réacteur (m)
M	Masse molaire $(kg.mol^{-1})$
$P^{ZR(ZP)}$	Pression totale dans la zone de réaction (zone de perméation) (Pa)
$\mathcal{P}_{H_2O}$	Perméance de l'eau $(mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1})$
P_p	Paramètre de pénalité
$\dot{Q}$	Puissance thermique totale échangée (W)
R	Constante universelle des gaz parfaits $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$S_{H_2O/i}$	Sélectivité de la membrane entre l'eau et l'espèce i
S_w	Segments de réacteur
T	Température (K)
T_c	Température du fluide caloporteur (K)
U	Coefficient global d'échange de chaleur $(W.m^{-2}.K^{-1})$
Z	Facteur de compressibilité

a Surface spécifique de transfert de chaleur par unité de volume du réacteur $(m^2.m^{-3})$

d_p Diamètre des particules (m)

e_m Epaisseur de la membrane (m)

$f_{i,ex}$ Fraction de résistance externe

i Indice de l'espèce

j Indice de réaction

j' Indice de la réaction clé

k_j Coefficient de vitesse de réaction j

m_{cat} Masse du catalyseur (kg)

m Nombre de réactions indépendantes

n Nombre d'espèces

$n_{ZR(ZP)}$ Nombre d'espèces dans la zone de réaction (zone de perméation)

r_j Vitesse de réaction j $(mol.kg^{-1}.s^{-1})$

r_j^* Vitesse adimensionnelle de la réaction j, $(mol.kg^{-1}.s^{-1})$

t_M Temps caractéristique de transfert de matière à travers la membrane (s)

t_Q Temps caractéristique de transfert de chaleur (s)

t_R Temps caractéristique de réaction (s)

u_{in} Vitesse superficielle d'entrée du fluide $(m.s^{-1})$

$y_i^{ZR(ZP)}$ Fraction molaire de l'espèce i dans la zone de réaction (zone de perméation)

z Coordonnée axiale du réacteur (m)

z^* Longueur adimensionnelle du réacteur

Notations grecques

δ_j Ordre de pression lié à la constante cinétique k_j

$\Delta H_{j'}$ Enthalpie de la réaction clé j' à la température T $(J.mol^{-1})$

ΔH_j Enthalpie de la réaction j à la température T $(J.mol^{-1})$

ε Porosité du lit catalytique

ε_{int} Porosité intra-granulaire

η_j Facteur d'efficacité

κ_{H_2O} Coefficient de transfert de l'eau $(m.s^{-1})$

λ Conductivité thermique $(W.m^{-1}.K^{-1})$

μ Viscosité dynamique $(Pa.s)$

$\vartheta_{i,j}$ Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j

$\rho_{app_{lit}}$ Masse volumique apparente du lit catalytique $\left(kg.m_{bed}^{-3}\right)$

ρ_f Masse volumique du fluide $(kg.m^{-3})$

ρ_s Masse volumique du catalyseur $(kg.m_s^{-3})$

σ_c Facteur de constriction

τ Temps de passage (s)

τ_p Tortuosité du pore

Φ Rapport des débits (gaz de balayage par rapport à l'alimentation)

ψ Rapport des pressions (gaz de balayage par rapport à l'alimentation)

Ω Section droite du réacteur (m^2)

Abréviations

ACV Analyse de Cycle de Vie

ATR Auto-Thermal Reforming

$CAPEX$ Capital Expenditures

CCS Carbone Capture and Storage

CD Colonne de distillation

CFC ChloroFluoroCarbure

$CPAO$ Conception de Procédés Assistée par Ordinateur

CRE Commission de Régulation de l'Energie

DAC Direct Air Capture

DE Diesel equivalent

DLL Dynamic Link Library

DME Diméthyl ether

DMR Dry Methane Reforming

DWC Dividing-Wall Column

GA Genetic Algorithm

$GHSV$ Gas Hourly Space Velocity, (h^{-1})

GPL Gaz de Pétrole Liquéfié

HFC HydroFluoroCarbure

$IRENA$ International Renewable Energy Agency

$MHPS$ Mitsubishi Hitachi Power Systems

$MINLP$ Mixed-Integer Nonlinear Programming

$MTBE$ Méthyl Thert-Butyl Ether

$O\&G$ Oil and Gaz

OF Objective Function

$OPEX$ Operational Expenditures

POT Progression Optimale de Température

POX Partial OXidation

PSA Pressure Swing Adsorption

PSE Process Systems Enginnering

PtX Power-to-X

RD Reactive Distillation

$R-DWC$ Reactive Dividing-Wall Column

$R-E$ Reactor-Heat Exchanger

$R-E-M$ Reactor-Heat Exchanger-Membrane separator

$R-WGS$ Reverse Water Gas Shift

SCR Selective Catalytic Reduction

SMR Steam Methane Reforming

SV Space velocity, $(ml.g_{cat}^{-1}.h^{-1})$

$TCAC$ Taux de Croissance Annuel Composé

TRL Technology Readiness Level

TSA Temperature Swing Adsorption

$TURPE$ Tarif d'Utilisation des Réseaux Publics d'Electricité

VBS Visual Basic Script

WS Windows Script

Introduction générale

L'épuisement des ressources et l'accumulation des gaz polluants dans l'atmosphère suscitent aujourd'hui des inquiétudes grandissantes, et ont fortement interconnecté les problématiques de l'énergie et de l'environnement. Les objectifs du développement durable et de la transition énergétique sont les plus grands challenges du monde actuel. Par conséquent, la recherche de ressources énergétiques fiables et économiques est très active.

Le charbon, le pétrole et ses dérivées ont pu porter et amener la civilisation humaine à l'état d'avancement dans lequel elle se trouve aujourd'hui (Yadav et al., 2020). Les procédés développés ont permis de fournir certains produits qui ont participé à offrir des moyens de modernité, de confort, de transport et d'autres besoins de la vie. Le secteur du transport est responsable à la fois d'une grande partie de la consommation du pétrole et des rejets de gaz nocifs dans l'atmosphère.

Bien que certaines découvertes de nouveaux puits de pétrole et de gisements de gaz se manifestent dans certains pays, ces découvertes peuvent-elles continuer à assurer les besoins énergétiques dans le futur ? La réponse à cette question est difficile et dépend de plusieurs facteurs. Si ces découvertes peuvent assurer les besoins énergétiques durant un certain nombre d'années, les problématiques du réchauffement climatique deviennent de plus en plus contraignantes, raison pour laquelle le monde actuel encourage le développement d'énergies renouvelables permettant de réduire la dépendance aux énergies fossiles et d'augmenter leurs parts dans le mix énergétique.

Dans le secteur du transport, des voitures 100% électriques à des prix élevés sont déjà proposées pour la substitution des véhicules à moteur thermique afin de répondre aux objectifs de la neutralité carbone. Or, si la production d'électricité demeure d'origine fossile sans récupération et/ou traitement des gaz polluants rejetés, cela ne permettra pas d'atteindre l'objectif de base de cette transformation. Concevoir de nouvelles centrales innovantes ou encore étudier le couplage avec des technologies telles que le captage et le stockage du CO_2 est un sujet de recherche important pour la transition énergétique. Dans ce contexte, il existe des produits alternatifs qui peuvent être des substituts aux combustibles conventionnels pour améliorer l'efficacité tout en réduisant drastiquement les émissions polluantes.

Ces produits alternatifs peuvent être obtenus grâce à des procédés faisant appel au CO_2 et à l'hydrogène, obtenu à partir des énergies renouvelables, comme matière première d'alimentation. Les réactions mises en œuvre pour la synthèse de ces produits alternatifs couvrent une large gamme de cas de figures en termes d'enthalpies, de conditions opératoires (température, pression) et de critères techniques, environnementaux et économiques (étendue du marché, prix de vente du produit, etc.). Bien que ces procédés sont peu développés à l'échelle industrielle, leur développement doit être soutenu pour accompagner la transition énergétique. Le contexte de la transition énergétique amène l'ensemble des industries chimiques à remettre en question un certain nombre de leurs procédés et de leurs habitudes de conception. Auparavant, les concepteurs et les constructeurs d'usines de production n'étaient pas chargés de fournir une réflexion critique des mesures d'efficacité énergétique proposées à leurs clients, privilégiant donc des modèles génériques à faible risque, faciles à reproduire et à garantir (Klemeš et al., 2014). Or, dans le but de répondre aux nouveaux défis énergétiques, les industries doivent s'interroger sur l'efficacité énergétique des équipements et de leurs agencements.

Les nouvelles contraintes imposées par le développement durable et l'ingénierie verte ne facilitent donc pas la mission de l'ingénieur procédé, mais elles rendent cette mission passionnante pour la recherche de nouveaux procédés et de nouveaux équipements, ou au moins pour l'amélioration de ceux existants. La recherche de procédés optimaux, durables et économiques est donc un défi majeur auquel les ingénieurs procédés sont confrontés dans les départements de recherche et développement. C'est dans ce contexte de développement que l'intensification des procédés est apparue. L'intensification des procédés consiste au développement de méthodes et de dispositifs innovants permettant l'amélioration de la qualité de production et la réduction de consommation des ressources. La notion de réacteurs multifonctionnels, couplant plusieurs fonctions élémentaires, a connu un réel succès d'estime lorsque des démonstrateurs historiques ont vu le jour (procédé Eastman-Kodak, etc.), mais leur implémentation ne s'est pas généralisée par manque de méthodologie de conception pratique. Or, l'industrie a besoin de méthodologies structurées de conception qui lui permettent de démontrer le potentiel de ces réacteurs innovants face à leurs homologues conventionnels.

En résumé, les industries d'aujourd'hui doivent évoluer, tant du point de vue de l'innovation que de leur impact environnemental, pour maintenir leur compétitivité sur le marché. L'utilisation directe de CO_2 comme matière première, le développement de la chaine industrielle de l'hydrogène et le développement de nouvelles technologies de réacteurs ou de configurations de procédés, constituent des grands sujets de recherche et de l'innovation.

La présente thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude exploratoire pour la synthèse directe du diméthyl éther (DME) à partir du dioxyde de carbone (CO_2) et d'hydrogène (H_2). La synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'hydrogène n'a été que très peu étudiée dans la littérature et quasiment jamais à grande échelle. Les dernières revues et les derniers travaux sur le DME rappellent ce besoin tant sur la conception de réacteurs (recherche des effets synergiques et d'intégration, etc.) que sur d'autres aspects (catalyse, thermodynamique, etc.). Ce travail de recherche est focalisé, plus globalement, sur les équipements couplant les réactions chimiques exothermiques et équilibrées avec l'échange de chaleur et la séparation membranaire.

L'objectif de ce travail est de pouvoir au mieux exploiter les synergies entre les phénomènes de transformation. En outre, l'objectif de ce travail est d'explorer différentes configurations de réacteurs et de procédés afin de proposer certaines pistes encourageantes pour la poursuite des développements du procédé de synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Le réacteur multifonctionnel optimisé sera comparé aux procédés hybrides de briques élémentaires et au procédé conventionnel. L'analyse effectuée s'appuie sur des approches innovantes qui renseignent sur les possibilités d'amélioration des performances de procédés grâce à l'exploitation optimale de la synergie entre les fonctions élémentaires (réaction, échange de chaleur et séparation). Les approches développées reposent principalement sur des méthodes d'optimisation, de modélisation et de simulation sous différents environnements de programmation et de simulation de procédés. Les méthodologies adoptées peuvent être utilisées comme un guide pour proposer ou évaluer des stratégies technologiques innovantes. Les différents designs proposés dans ce travail ouvrent la voie à d'éventuelles études approfondies.

Le présent manuscrit de thèse est réparti en six chapitres. Le contenu de chaque chapitre peut être repris succinctement de la manière suivante :

Le premier chapitre reviendra en premier lieu sur les aspects fondamentaux de l'intensification des procédés. Au-delà des définitions et des principes de l'intensification des procédés, les principaux équipements et méthodes de l'intensification des procédés seront rappelés, avec un focus particulier

sur les équipements multifonctionnels couplant la réaction et la séparation. En deuxième lieu, le concept Power-to-fuel sera discuté en montrant les différentes voies possibles de synthèse des carburants alternatifs et de leurs différentes utilisations. Comme les procédés visés reposent sur l'utilisation de CO_2 et d'hydrogène renouvelable, les technologies et méthodes de captage de CO_2 ainsi que celles de production d'hydrogène (reformage et électrolyse) seront rappelées. Parmi l'ensemble des produits alternatifs, le diméthyl éther (DME) sera retenu comme cas d'étude en fournissant quelques informations justifiant ce choix. Après avoir introduit le DME, des informations relatives aux procédés de synthèse de DME par différents acteurs seront fournies. Enfin, les différents designs de réacteurs proposés dans la littérature pour la synthèse du DME seront illustrés.

Le chapitre 2 sera consacré à la compréhension des phénomènes fondamentaux de transfert au sein d'un réacteur-échangeur de chaleur pour la synthèse directe du DME. Ce chapitre s'intéressera aux différents modèles cinétiques proposés dans la littérature ainsi qu'aux calculs des équilibres thermodynamiques. Suite à une analyse en temps caractéristiques, un modèle de réacteur hétérogène sera développé et comparé avec un modèle pseudo-homogène, en présentant les évolutions des facteurs d'efficacité, les profils de vitesses et les profils de température à l'intérieur des particules catalytiques le long du réacteur. Un modèle cinétique sera choisi parmi l'ensemble des modèles cinétiques présentés pour la poursuite du travail de recherche.

Le chapitre 3 abordera l'analyse des nombres adimensionnels de Damköhler pour la compréhension du réacteur multifonctionnel couplant à la fois la réaction catalytique, l'échange de chaleur et la séparation membranaire. Le modèle adimensionnel du réacteur multifonctionnel sera exploité pour la réalisation d'une étude paramétrique en fonction des nombres de Damköhler.

Le chapitre 4 développera l'optimisation de différentes technologies de réacteurs (réacteur-échangeur de chaleur et réacteur-échangeur de chaleur-séparateur membranaire) en adoptant une méthodologie innovante inspirée des travaux de l'équipe de Pr. K. Sundmacher (Magdeburg, Allemagne). Il visera à évaluer les potentialités d'amélioration des performances du procédé de synthèse directe du DME offertes par l'exploitation optimale de la synergie entre les fonctions élémentaires de transformation. Un modèle mathématique détaillé sera utilisé pour explorer les intérêts des différentes technologies en utilisant plusieurs stratégies d'optimisation. Diverses optimisations détaillées seront fournies et viseront, pour chacune d'entre elles, à concevoir un équipement compact intensifié.

Le chapitre 5 traitera de l'optimisation d'un procédé hybride constitué de briques élémentaires de réacteurs intensifs, d'échangeurs de chaleur et/ou de séparateurs intermédiaires sans aucun recyclage pour l'amélioration des performances pas passe de la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Le principal objectif du chapitre 5 consistera à fournir une réponse à la question suivante : peut-on atteindre le maximum atteignable obtenu dans un équipement multifonctionnel optimisé avec des équipements séparés ?

Le chapitre 6 a pour objectif d'étudier le comportement du réacteur de synthèse du DME à partir de CO_2 et d'H_2 dans une boucle conventionnelle en présence de recyclage, dans l'environnement de simulation de procédés ProSim. Une étude de sensibilité multicritère sera proposée afin d'identifier un ensemble de solutions qui permettra de satisfaire, autant que possible, les critères considérés tout en assurant la robustesse du design. La dernière partie du chapitre 6 s'intéressera à la méthodologie de pincement pour la conception de réseaux d'échangeurs de chaleur.

En dernier lieu, à l'issue de tous ces chapitres, les potentialités des approches étudiées seront quantifiées et comparées (dispositif multifonctionnel optimisé, architectures multi-étagées optimisées, etc.) dans une synthèse finale selon différents critères (rendement en DME, conversion de

CO_2, maturité de technologie, nombre d'équipements, etc.). Enfin, la dernière partie du manuscrit sera dédiée aux conclusions de ce travail de recherche, ainsi qu'aux perspectives en intégrant une ouverture vers de nouvelles approches d'innovation.

Valorisation scientifique

Ce travail de recherche a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'articles scientifiques publiés dans différents journaux scientifiques :

- C. R. Behloul, J.-M. Commenge, C. Castel, Modeling and Optimization of Mass and Heat Flux Profiles in a Multifunctional Reactor for CO_2 and H_2 Valorization to Dimethyl Ether, Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 15301−15315
- C. R. Behloul, J.-M. Commenge, C. Castel, Influence of heat-transfer resistances in an optimized multifunctional reactor, Chem. Eng. Sci. 260 (2022) 117850
- C. R. Behloul, J.-M. Commenge, C. Castel, Influence of the Synergy between Reaction, Heat Exchange and Membrane Separation on the Process Intensification of the Dimethyl Ether Direct Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen, Chem. Eng. Process. Process Intensification 167 (2021) 108513
- C. R. Behloul, J.-M. Commenge, C. Castel, Simulation of Reactors under Different Thermal Regimes and Study of the Internal Diffusional Limitation in a Fixed-Bed Reactor for the Direct Synthesis of Dimethyl Ether from a CO_2-Rich Input Mixture and H_2, Ind. Eng. Chem. Res. 60 (4) (2021) 1602 - 1623
- C. R. Behloul, J.-M. Commenge, C. Castel, Design of an Optimal Intensified Configuration Coupling Reaction, Heat transfer and Membrane Separation for the Direct Synthesis of DME from CO_2 and Renewable H_2, Chem. Eng. Trans. J. 86 (2021)

Chapitre 1 : Revue bibliographique (Intensification des procédés, Procédés Power-to-X et procédés de synthèse de diméthyl éther)

Etant donnée l'importance de l'intensification des procédés dans le développement de nouveaux réacteurs et procédés innovants, ce chapitre revient dans un premier temps sur les aspects fondamentaux de l'intensification des procédés, ainsi que sur les principaux équipements et méthodes de l'intensification des procédés, avec un focus particulier sur les équipements multifonctionnels couplant la réaction et la séparation. Par la suite, ce chapitre discute le concept Power-to-X (fuels) en indiquant les différentes voies possibles de synthèse de carburants alternatifs et de leurs différentes utilisations. Les technologies et méthodes de captage de CO_2 ainsi que celles de production d'hydrogène sont rappelées. Parmi l'ensemble des produits alternatifs, le diméthyl éther (DME) est retenu comme cas d'étude. Enfin, les différents designs de réacteurs proposés pour la synthèse du DME sont illustrés.

1.1 L'intensification des procédés

Tous les ingénieurs ont conscience de la tendance croissante à la synthèse de produits chimiques au sein de procédés plus exigeants en termes de matières premières, production optimale, aspects énergétiques, impacts environnementaux, etc. Ces procédés peuvent être qualifiés comme des procédés durables. En d'autres termes, les industries chimiques doivent faire face à un certain nombre de limitations, à savoir, la nature non renouvelable des matières premières, la flambée des prix de l'énergie, les problèmes de réchauffement climatique et la sécurité des procédés. Ces industries doivent mettre à disposition un large éventail de produits. Selon le secteur visé, différents enjeux argumentent la motivation industrielle pour la modernisation des procédés. La **Figure 1.1** résume les principaux enjeux à atteindre.

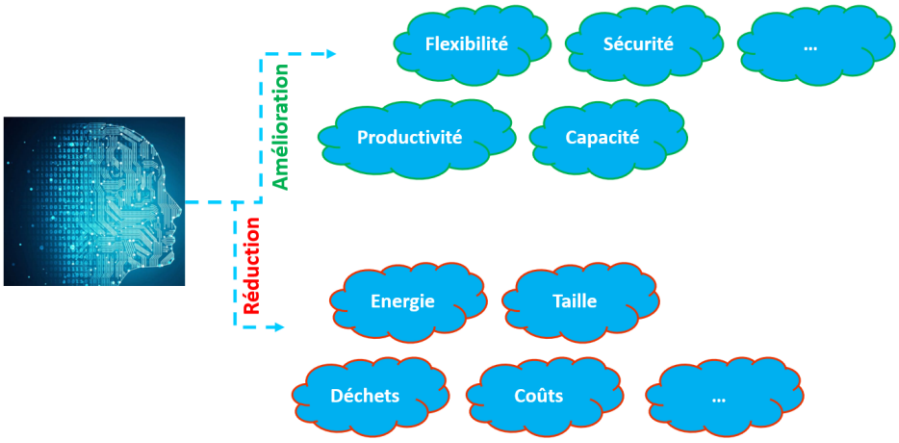


Figure 1.1 : Exemple illustratif de quelques enjeux industriels.

La définition des enjeux indiqués sur la **Figure 1.1** fait penser à l'intensification des procédés, un domaine qui a déjà donné lieu à plusieurs avancées au sein de l'industrie des procédés chimiques. L'intensification des procédés est reconnue comme l'une des voies prospectives pour le développement des procédés chimiques et l'un des plus importants axes de progrès pour la recherche

en génie des procédés (Van Gerven et Stankiewicz 2009). Cependant, comprendre les aspects fondamentaux de l'intensification des procédés s'avère nécessaire.

Le terme d'intensification des procédés est un terme qui remonte aux années 1950 (Planovsky et al., 1959). Jusqu'à présent, hormis une orientation commune vers l'innovation ou des mesures visant une amélioration des procédés, la définition précise du terme au sens propre reste toujours floue. C'est la raison pour laquelle une variété de définitions est disponible dans la littérature. Ceci est légitime en raison de l'évolution rapide des exigences d'un monde industriel de plus en plus concurrentiel. Les premières définitions insistaient sur le concept de taille et donc aussi sur le coût d'installation (Abdulrahman et al., 2021). A cette époque, l'efficacité énergétique et les problématiques de changement climatique n'étaient pas encore des sujets à forte importance. Par la suite, des mises à jour ont été apportées pour répondre aux besoins évolutifs des industries. Par exemple, le concept de sécurité n'a été rajouté qu'après quelques années (Etchells, 2005). La feuille de route européenne de l'intensification des procédés (2007) a défini l'intensification des procédés comme étant l'ensemble des principes souvent novateurs (changement de paradigme) dans la conception des procédés et des équipements. Cela permettrait d'atteindre des gains en termes d'efficacité, de coût, de qualité des produits et de sécurité des procédés. Par conséquent, des locutions captivantes et vastes (moins cher, plus petit, plus sûr, plus propre, etc.) ont été associées à l'intensification des procédés au regard des discussions sur le contexte du développement durable.

Que ce soit dans le secteur de la chimie et de l'énergie (Chimie & Energie), ou dans le domaine pétrolier et gazier (O&G), quelques événements marquants ont incité la communauté scientifique pour accélérer la recherche de la mise en œuvre des technologies de l'intensification des procédés. Parmi ces évènements, la première conférence sur l'intensification des procédés en 1995 (Stankiewicz et Moulijn 2000) et la signature de l'accord de Kyoto, qui est entré en vigueur en 2005, peuvent être cités. Cela s'est traduit par un nombre accru de publications sur l'intensification des procédés (**Figure 1.2**).

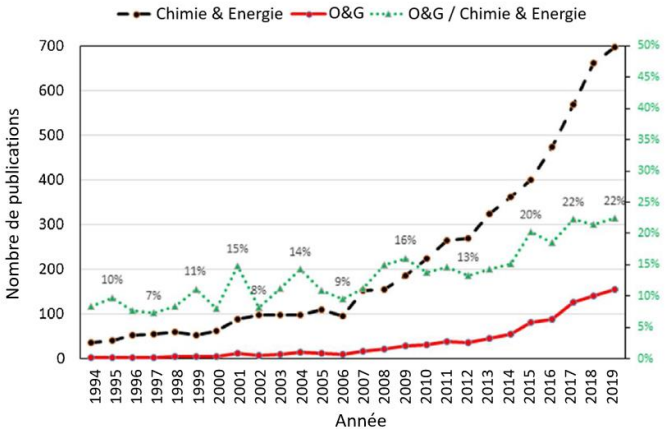


Figure 1.2 : Évolution de nombre de publications dans le domaine de l'intensification des procédés (Abdulrahman et al., 2021).

Dans le contexte de la **Figure 1.2**, Abdulrahman et al. (2021) ont proposé une revue avec un focus sur l'industrie O&G en soulignant que la mise en œuvre de l'intensification des procédés dans les industries pétrolières n'a pas reçu suffisamment d'attention malgré les grandes quantités d'énergie et les émissions de polluants qui leur sont associées.

1.1.1 Principes et approches de l'intensification des procédés

Différentes interprétations ont été fournies dans la littérature sur l'intensification des procédés. Cependant, il est important de rappeler les principes fondamentaux ainsi que les différentes approches

permettant de mettre en œuvre ces principes à toutes les échelles appropriées. Principalement, Van Gerven et Stankiewicz (2009) ont introduit quatre approches fondamentales dans quatre domaines, à savoir, le domaine spatial (structurel), thermodynamique (énergie), fonctionnel (synergie) et temporel (temps) (**Figure 1.3**). Ces principes reviennent fréquemment dans les articles ou les revues de l'intensification des procédés (Stankiewicz et al., 2019; Fernandez Rivas et al., 2020; Haase et al., 2022).

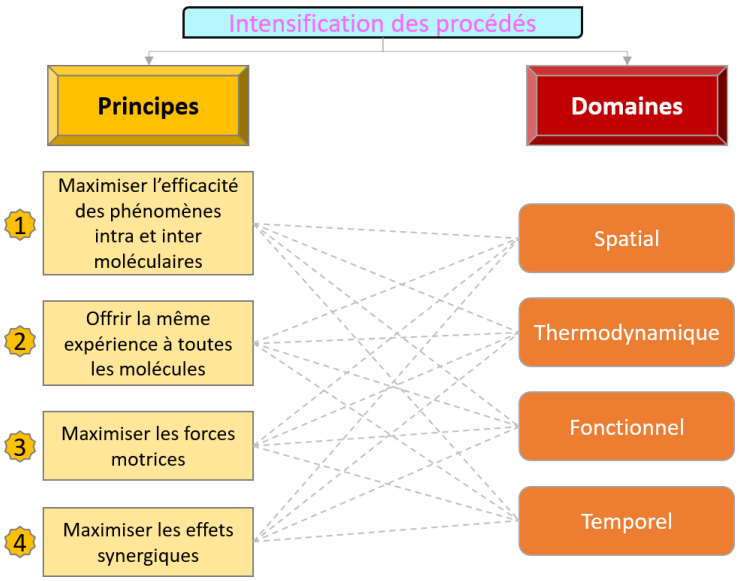


Figure 1.3 : Principes fondamentaux de l'intensification des procédés.

1.1.1.1 Principes fondamentaux de l'intensification des procédés

Les principes décrits sur la **Figure 1.3** peuvent être expliqués de la manière suivante :

1er Principe : il se focalise majoritairement sur la modification/amélioration de la cinétique chimique afin d'améliorer la conversion et la sélectivité. Cela peut être atteint grâce à la modification de la structure topologique des supports catalytiques (distribution optimisée des rayons des pores, structures à forme sélective, etc.) et à l'amélioration du nombre et la fréquence d'interactions pour améliorer l'efficacité de la réaction.

Van Gerven et Stankiewicz (2009) pensent que ce principe est le plus important et qu'il n'a pas reçu suffisamment d'attention. Ils ont illustré ce principe comme étant une partie de billard à l'échelle moléculaire. Ils estiment que toutes les problématiques de faibles conversions et de sélectivités résident à ce niveau.

2ème Principe : donner la même expérience de transformation à chaque molécule est synonyme de fournir les meilleures conditions possibles, voire idéales, aux principaux réactifs afin de récolter des produits uniformes avec le minimum de déchets possibles, réduisant ainsi les efforts en post-traitement. Cette condition peut être assurée, par exemple, par des mélangeurs statiques qui assurent la quasi-idéalité de l'écoulement avec un mélange efficace et une meilleure aire interfaciale pour un transfert de matière approprié (Keil, 2018). En outre, grâce à un chauffage local volumétrique sans gradient (par exemple, au moyen de micro-ondes), un réacteur à écoulement piston sera beaucoup plus proche de l'idéal décrit par ce principe qu'un réacteur à cuve agitée doté d'une enceinte chauffante (Van Gerven et Stankiewicz, 2009).

3ème Principe : l'optimisation des forces motrices et/ou l'amélioration de l'aire spécifique, à laquelle ces forces s'appliquent, influencera les vitesses et la qualité des transferts de matière et de chaleur.

En effet, l'augmentation de l'aire spécifique, ou du rapport surface/volume, améliore l'effet des forces appliquées : c'est l'effet résultant qui doit être toujours maximisé. Par exemple, augmenter la surface de transfert grâce à la structure des microcanaux en passant de l'échelle millimétrique à l'échelle micrométrique. Les microréacteurs et les micro-échangeurs de chaleur sont de bons exemples pour un contrôle rigoureux de la vitesse de transfert de chaleur. De même, au sein des microréacteurs et des structures de pores optimisées, des chemins de diffusion plus courts permettent une amélioration des vitesses de transfert de matière (Keil, 2007), (Trogadas et al., 2016).

4ème Principe : maximiser les effets synergiques offre une multifonctionnalité, majoritairement à l'échelle macroscopique. L'exemple phare est le couplage de la réaction et de la séparation dans un seul équipement.

Bien que ces principes ne soient pas une découverte pour le domaine du génie des procédés, leur interprétation par l'intensification des procédés dépasse souvent les limites de l'approche classique. Cette explication peut être illustrée à travers le deuxième principe : si celui-ci avait été appliqué rigoureusement par le génie des procédés, le secteur industriel n'aurait jamais connu le réacteur à cuve agitée (sauf pour des réactions lentes et athermiques).

Lutze et al. (2010) ont classé les principes associés à l'intensification des procédés selon les améliorations résultant soit d'une intégration des opérations, intégration des fonctions, intégration des phénomènes et/ou d'une amélioration ciblée d'un phénomène donné. Ils estiment que cette présentation offre une bonne compréhension de la raison pour laquelle les procédés sont intensifiés ainsi que les interactions entre les quatre principes.

1.1.1.2 Approches fondamentales de l'intensification des procédés

Quatre approches dans quatre domaines ont été mentionnées sur la **Figure 1.3**. Les approches indiquées doivent être appliquées à toutes les échelles (échelle moléculaire, méso-échelle et macro-échelle). Comme indiqué précédemment, une attention particulière a été prêtée à l'échelle moléculaire par Van Gerven et Stankiewicz (2009).

Approche dans le domaine spatial

De manière générale, la structuration spatiale peut être sollicitée afin de réaliser l'un des quatre principes de l'intensification des procédés tout en évitant le caractère aléatoire spatial. Ces mesures de structuration améliorent l'efficacité des phénomènes réactionnels à l'échelle moléculaire.

Approche dans le domaine thermodynamique

Dans le domaine de la thermodynamique, l'énergie est le pilier de l'approche d'intensification. Du point de vue de l'intensification des procédés, l'objectif principal est de fournir et/ou extraire précisément la quantité et la forme d'énergie requise. Cependant, la préoccupation majeure dans le domaine thermodynamique consiste à comprendre le transfert d'énergie d'un émetteur à un récepteur sous une forme souhaitée, dans la quantité requise, à la position et au moment requis. A l'échelle moléculaire, des champs magnétiques (Tong et al., 2018), électriques (Chulhai et Jensen, 2013) ou des lasers (Dey et Tiwari, 2020) ont été utilisés pour la maitrise de l'orientation moléculaire.

Approche dans le domaine fonctionnel

Dans ce domaine, le mot clé est la multifonctionnalité qui cherche à exploiter les effets synergiques entre les fonctions réunies au sein du même équipement. A l'échelle moléculaire, la fonction catalytique peut être couplée à une fonction secondaire, on parle ainsi des catalyseurs bifonctionnels,

par exemple. De même, la mise en fonctionnement du catalyseur dans un champ d'ultrasons (couplage d'une fonction catalytique avec un apport d'énergie) évite le vieillissement rapide du catalyseur (Mikkola et Salmi, 1999), (Chatel, 2019).

A l'échelle macroscopique, on introduit les réacteurs multifonctionnels. L'intensification des procédés intègre différentes fonctions de sorte que l'une d'entre elles, ou les deux, tirent profit de l'effet du couplage. Par exemple, une élimination in situ d'un composé réactionnel induit un déplacement de la composition du mélange réactionnelle au-delà de l'équilibre thermodynamique initial. Dans ce contexte, on peut aussi citer la technologie de réacteur-échangeur de chaleur pour un refroidissement interne du mélange réactionnel, par exemple.

Approche dans le domaine temporel

Les approches dans ce cas impliquent généralement des manipulations des échelles de temps auxquelles les différentes étapes du procédé se déroulent (par exemple, placer des molécules dans des conditions de températures sévères pendant un laps de temps réduit), ou l'introduction d'états dynamiques dans un procédé, généralement sous forme de périodicité artificielle pour permettre de réaliser les quatre principes de l'intensification des procédés (Van Gerven et Stankiewicz, 2009), (Schmidt, 2000).

1.1.2 Vue généraliste sur l'intensification des procédés

Après avoir défini les principes et les approches de l'intensification des procédés, différentes opinions ont été proposées dans la littérature à propos du contexte dans lequel un procédé peut être qualifié comme intensifié. Jachuck (2002) estime qu'un procédé intensifié contient uniquement des équipements intensifiés. Selon Bakker (2004), un procédé intensifié n'est limité que par la cinétique intrinsèque et non plus par les phénomènes de transfert (matière, chaleur et quantité de mouvement). Selon Van Gerven et Stankiewicz (2009), un procédé totalement intensifié parvient à réaliser tous les principes susmentionnés en utilisant une ou plusieurs approches fondamentales de l'intensification des procédés. La majorité des auteurs partage cet avis avec quelques différences sur certaines interprétations. Selon Lutze et al. (2010), la réalisation d'un seul principe est suffisante pour qualifier le procédé comme étant intensifié. D'après Lutze et al. (2010), c'est le chemin le plus court pour accélérer la mise en œuvre de l'intensification des procédés à l'échelle industrielle car le procédé parfait, exempt de toutes limitations, sera probablement le plus long à développer et le plus coûteux.

Sur la base de ces principes, Tian et al. (2018) ont pu résumer au moins sept mesures qui aboutiront à une intensification des procédés :

- Combinaison de plusieurs tâches ou équipements de transformation en une seule unité (par exemple, réacteurs membranaires, distillation réactive) ;
- Découverte de nouveaux matériaux multifonctionnels (par exemple, les liquides ioniques, les structures organiques métalliques, les zéolites) ;
- Forte intégration des procédés (par exemple, intégration de l'énergie et/ou de la matière) ;
- Miniaturisation des équipements (par exemple, les microréacteurs) ;
- Changement des modes de fonctionnement (par exemple, réacteurs à lit mobile simulé) ;
- Application de forces motrices améliorées (par exemple, mélange par ultrasons) ;
- Stratégies opérationnelles avancées (par exemple, fonctionnement périodique, modes dynamiques 'réacteurs à inversion de flux').

Au-delà des définitions et des principes de l'intensification des procédés, Stankiewicz et Moulijn (2000) ont proposé une vue d'ensemble des outils ou des technologies de l'intensification des procédés grâce à une classification en deux catégories : équipements et méthodes (**Figure 1.4**).

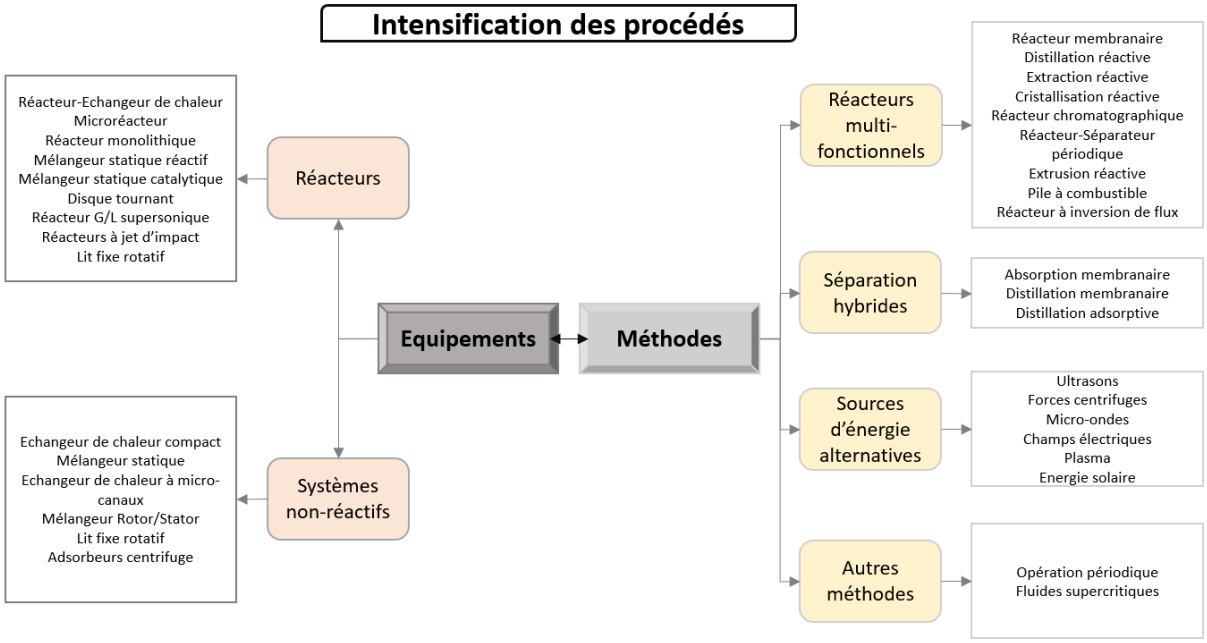


Figure 1.4 : Classification de l'intensification en méthodes et équipements selon Stankiewicz et Moulijn (2000).

Bien que ces deux catégories puissent se confondre, la catégorie des équipements couvre généralement les aspects innovants liés aux nouveaux équipements ou dispositifs qui peuvent améliorer les vitesses de transfert. Ces équipements peuvent être classés en équipements avec réactions chimiques et en systèmes non-réactifs. Par ailleurs, la catégorie des méthodes couvre les techniques innovantes appliquées pour intensifier un procédé. Au sein de ces méthodes, on retrouve les réacteurs multifonctionnels couplant la réaction à la séparation afin de surmonter la limitation par l'équilibre thermodynamique initial. Abdulrahman et al. (2021) ont classé les technologies de la **Figure 1.4** par une autre approche en technologies de séparation, de réaction et de réaction-séparation.

Les technologies de l'intensification des procédés, comme chaque technologie innovante, sont confrontées à certaines limitations qui empêchent leurs utilisations et leur développement rapide à grande échelle. Les principales limitations entravant leur mise en œuvre sont :

- Manque de validation des équipements intensifiés ;
- Manque de recul par rapport à ces technologies (faible retour d'expérience) ;
- Manque d'un prix compétitif : installations coûteuses ;
- Manque de maturité.

Au sein de la **Figure 1.4**, on constate que le couplage de la réaction avec la séparation occupe une place importante dans les réacteurs multifonctionnels. Comme une grande partie des réactions chimiques sont limitées par l'équilibre thermodynamique, cette voie est l'une des principales activités de l'intensification des procédés. Dans la section suivante, un aperçu sur certaines technologies d'intensification des procédés sera donné, particulièrement, les technologies de réaction, de séparation et de leur combinaison.

1.1.3 Technologies de réaction, séparation ou réaction-séparation

Au sein des procédés de séparation chimique, la distillation est l'une des technologies de séparation les plus connues et les plus utilisées. Dans le contexte du développement durable et de l'ingénierie verte, ces procédés constituent des cibles importantes pour l'intensification en raison de leur grande consommation d'énergie et de leur faible rendement thermodynamique global (Cussler et Dutta, 2012). Des efforts basés sur les principes d'intensification des procédés sont en développement afin de réduire la pression sur le niveau de consommation énergétique dans ce type de processus. Différentes stratégies ont été décrites : la colonne à paroi séparatrice (système hybride non-réactif) et la distillation réactive (couplage réaction-séparation). On peut mentionner aussi la colonne réactive à paroi séparatrice (R-DWC) qui couple une distillation réactive (RD) et une colonne à paroi séparatrice (DWC) (**Figure 1.5**). La DWC utilise une paroi de séparation afin de permettre la séparation d'un mélange à trois constituants ou plus en produits à haute pureté (Kiss et Bildea, 2011). La principale différence avec la R-DWC réside dans la zone réactive, lieu de transformation des réactifs contenus dans le flux d'alimentation en produits.

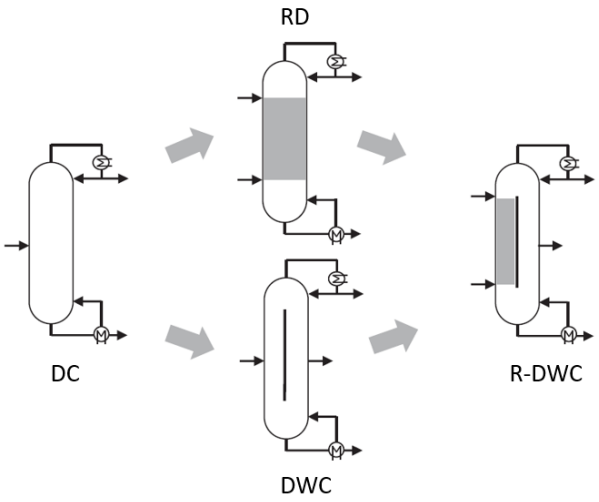


Figure 1.5 : Évolution d'une colonne de distillation conventionnelle (DC) en une colonne réactive à paroi séparatrice (Kiss et Suszwalak, 2012).

1.1.3.1 Distillation réactive (RD)

La distillation réactive est un couplage de la réaction et de la distillation conventionnelle dans une colonne unique. La réalisation complète de cette technologie remonte aux années 1980 lors de l'augmentation des besoins de MTBE (Sharma et Mahadjani, 2002). La popularité de cette technologie revient au procédé de la société Eastman Chemical Company.

Au sein de la colonne, les réactions mises en œuvre peuvent être catalysées, raison pour laquelle on la retrouve parfois sous le nom de distillation catalytique. L'opération est réalisée par le contact des phases vapeur et liquide à contre-courant (Harmsen, 2007). Outre la réduction des coûts d'investissement grâce au couplage réalisé, la colonne offre des avantages en termes des coûts énergétiques, raison pour laquelle la distillation réactive est l'une des plus importantes applications industrielles de l'intensification des procédés (plus de 150 installations) : hydrogénation sélective des hydrocarbures, désulfuration de la coupe naphta, etc. Ces économies énergétiques peuvent être liées à l'exploitation de la chaleur des réactions exothermiques pour la vaporisation de la phase liquide (Harmsen, 2010), (Tian et al., 2018). De plus, comme la température maximale de fonctionnement est limitée par le point d'ébullition du mélange, la formation des points chauds peut être évitée grâce au

contrôle de la température des catalyseurs. De même, la colonne offre la possibilité de limiter l'empoisonnement du catalyseur si ce dernier est bien placé au-dessus de l'alimentation (Keil, 2018). Yu et al. (2014) proposent même une configuration à deux sections réactives (**Figure 1.6**). L'avantage de disposer de deux sections réactives est la disponibilité de degrés de liberté supplémentaires pour une meilleure intégration de matière et d'énergie entre la réaction et la séparation.

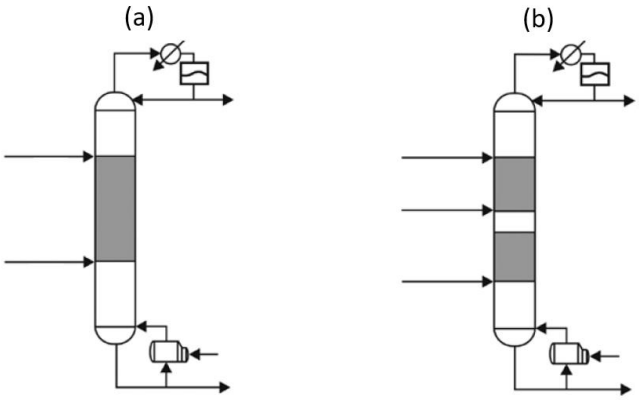


Figure 1.6 : a) RD à une section réactive ; b) RD à deux sections réactives (Keil, 2018).

La correspondance de la température de réaction avec celle de l'équilibre des deux phases constitue une problématique pour la RD. Pour pallier à ce problème, la pression est un degré de liberté. Dans le cas de la non-conformité entre la température de réaction et les points d'ébullition des espèces constituant le mélange, certains auteurs considèrent le stripping catalytique comme une bonne alternative (Dautzenberg et Mukherjee, 2001).

1.1.3.2 Séparation membranaire

Afin d'élargir le domaine d'applications de l'intensification des procédés, plusieurs technologies membranaires ont été développées (Drioli et al., 2011). On retrouve le cas d'une transformation chimique (par exemple, réacteur membranaire), d'une séparation moléculaire (par exemple, l'osmose inverse) et l'amélioration des transferts entre phases (par exemple, contacteur membranaire). Les procédés membranaires répondent aux attentes de l'intensification des procédés car ils offrent la possibilité de substituer les techniques classiques à forte intensité énergétique tout en améliorant les performances des procédés.

Deux zones distinctes peuvent être séparées et/ou mises en contact grâce à une membrane qui contrôle aussi les échanges entre les deux zones. L'épaisseur, la perméabilité et la sélectivité sont des caractéristiques importantes d'une membrane. L'épaisseur d'une membrane varie de l'ordre du micromètre à plusieurs millimètres. La perméabilité renseigne sur la vitesse d'une espèce transférée à travers la membrane sous des conditions spécifiques d'une force motrice. Cette vitesse de transfert dépend généralement de la structure du matériau membranaire et de la taille moléculaire de l'espèce perméable (Keil, 2018). La sélectivité est le rapport de perméabilité entre deux espèces, qui peut être influencé aussi par la distribution des rayons de pores.

La séparation membranaire pose des difficultés en matière d'encrassement ce qui entrave leur application à grande échelle (She et al., 2016; Abdel-Karim et al., 2021). Des stratégies ont été proposées qui reposent sur des méthodes appropriées de prétraitement et de nettoyage (rinçage en amont et en aval, sonication, etc.) qui ne doivent en aucun cas affecter la stabilité de la membrane (Jamaly et al., 2014; Aktij et al., 2020). A ce niveau, la distillation membranaire est connue pour être moins exposée à l'encrassement (Tian et al., 2018). En outre, il existe des couches limites de part et

d'autre de la membrane donnant lieu au phénomène de polarisation (température et concentration) (Keil, 2018).

Divers matériaux existent pour la fabrication des membranes : polymères, céramiques, carbones, zéolites/MOF, oxydes (alumine, titane et zircone) et métaux (palladium, argent et alliages) (Keil 2018). Les membranes de tamis moléculaire de carbone ont des applications en séparation des gaz. Les zéolites sont des silicates d'alumine cristallins microporeux disposant d'une taille uniforme de pores (Rangnekar et al., 2015). Kosinov et al. (2016) ont proposé une revue des développements récents des membranes zéolites dans le domaine de la séparation des gaz.

Parmi les membranes métalliques denses, l'exemple emblématique est celui de la production d'hydrogène ultrapur par des membranes palladium (Fernandez et al., 2017; Habib et al., 2021). La perméation de l'hydrogène à travers la membrane fait appel à plusieurs étapes : i) dissociation puis adsorption de l'hydrogène atomique sur la surface membranaire ; ii) diffusion de l'hydrogène atomique vers l'autre zone ; ii) recombinaison de l'hydrogène atomique puis désorption.

Les technologies membranaires sont utilisées pour diverses applications : dessalement de l'eau de mer (Amy et al., 2017), production d'eau potable (Warsinger et al., 2018), procédés alimentaires (Pervez et al., 2021, Mohammad et al., 2012), procédés pharmaceutiques (Rosman et al., 2018), séparation et traitement des gaz (Scholes et al., 2012), purification dans les industries pétrochimiques (Lulianelli et Drioli, 2020), etc. Le dessalement de l'eau de mer par la technologie membranaire (osmose inverse) est l'un des exemples phares de l'intensification des procédés (Darre et Toor, 2018). L'application de cette technologie réduit à la fois la consommation d'énergie, les émissions de CO_2 et de déchets et permet un gain en efficacité en termes de facteur de récupération d'eau par rapport à son homologue thermique (Fritzmann et al., 2006).

Les technologies membranaires pour la séparation des gaz dans l'industrie chimique sont utilisées pour la production de l'azote à partir de l'air, la récupération d'hydrogène, l'adoucissement du gaz naturel, etc. (Bernardo et al., 2009; Baker et Low, 2014; Ding, 2020).

1.1.3.3 Réacteur membranaire

Comme indiqué précédemment, du fait que beaucoup de réactions chimiques sont équilibrées, le réacteur membranaire est une unité importante en intensification des procédés. Ce type de dispositif devrait engendrer des coûts d'investissement et une consommation d'énergie plus faibles. Demirel et al. (2017) rappellent qu'il existe une différence entre un procédé intégré (**Figure 1.7**a) et un procédé intensifié (**Figure 1.7**b) bien que les deux conduisent à une amélioration des procédés.

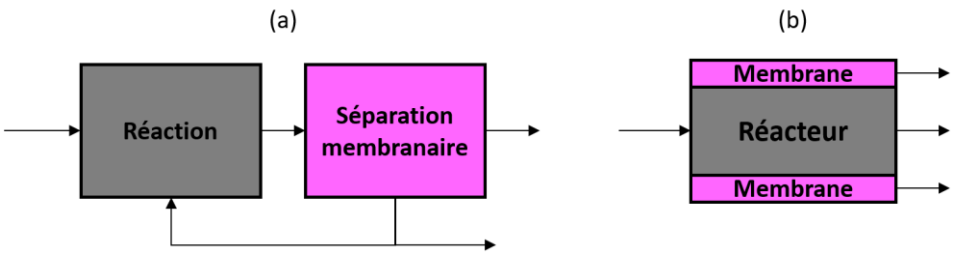


Figure 1.7 : a) Procédé intégré ; b) Procédé intensifié.

Ils définissent cette distinction selon que l'intégration se focalise sur une connexion de différentes unités avec des opérations fixes en présence de certains aspects (par exemple, le recyclage). A contrario, l'intensification cherche la multifonctionnalité dans le même équipement (**Figure 1.7**b). Ils estiment que l'intensification peut être un cas limite d'une intégration à fort recyclage, sauf que la

réponse dynamique d'un procédé intensifié devrait être plus rapide. Dans ce contexte, le travail de Baldea (2015) s'est intéressé au passage d'un procédé intégré à un procédé intensifié.

En plus de la réalisation de la réaction et de la séparation dans le même équipement, une distribution ou un contrôle de l'apport de(s) réactif(s) dans la zone réactionnelle peuvent être assurés par la membrane. L'application commerciale des réacteurs membranaires à l'échelle industrielle est entravée par leur stabilité et leur prix (Habib et al., 2021), notamment pour des réactions nécessitant des températures élevées. Les matériaux membranaires qui peuvent résister à ces hautes températures en assurant un flux transmembranaire élevé et une sélectivité importante, tout en évitant d'autres problématiques (encrassement, formation de coke), sont fortement recherchés pour faciliter la mise en œuvre de ces technologies (Tian et al., 2018).

1.1.4 PSE et intensification des procédés

La conception de procédés chimiques est dotée d'une hiérarchie spécifique qui peut être mise à profit lors de la prise de décisions liées à la conception. Cette hiérarchie peut être décrite par le diagramme connu sous forme d'oignon (**Figure 1.8**) (Klemeš et al., 2014).

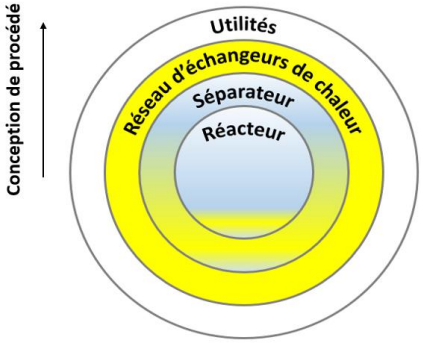


Figure 1.8 : Etapes de la méthode hiérarchique de conception de procédé.

Le cœur de l'oignon représenté par le réacteur est la première étape lors de la conception d'un procédé. Ce cœur est renforcé par d'autres sous-systèmes qui décrivent les autres parties du procédé, à savoir, la séparation et le réseau d'échangeurs de chaleur. Tous les autres besoins énergétiques (chauffage, refroidissement, travail de compression, etc.) sont assurés par le sous-système d'utilités. Afin d'être à la pointe des avancées technologiques en matière de réacteurs, les stratégies d'intensification doivent être considérées dès la conception du procédé.

Bien que la description détaillée du PSE (Process Systems Engineering) n'entre pas dans le cadre de ce chapitre, il convient de souligner quelques phrases importantes et les références reliant le PSE et l'intensification des procédés. Il existe une ressemblance entre l'intensification des procédés et le PSE (Moulijn et al., 2008). Au début, le PSE s'intéressait aux grandes échelles, mais comme la prise en compte de toutes les échelles est devenue inévitable, le PSE s'étend aujourd'hui par une approche descendante dans les échelles (« top-down »). Par ailleurs, l'intensification des procédés s'est focalisée sur les équipements, et s'étend maintenant par une approche ascendante (« bottom-up ») (Segovia-Hernández et Bonilla-Petriciolet, 2016), (Portha et al., 2014).

Globalement, le PSE et l'intensification sont impliqués dans les concepts innovants qui fournissent des méthodes appropriées permettant d'intégrer les systèmes étudiés dans une démarche spécifique de conception optimale. Ces deux domaines sont impliqués dans la sélection et la hiérarchisation des méthodes de transformation (Keil, 2018). Le PSE est sollicité pour la modélisation et la simulation avec la mise en place de méthodes spécifiques pour la synthèse des procédés intensifiés (Tian et al., 2018;

Lutze et al., 2013). La synthèse de procédés intensifiés est regroupée autour de trois méthodes : méthodes basées sur des heuristiques, méthodes basées sur la programmation mathématique et sur l'optimisation, et les méthodes hybrides qui font intervenir les deux premières méthodes (Sitter et al. 2019).

En résumé, les deux approches tendent à concourir vers un seul outil multi-échelle et multicritère. Pour un choix technologique donné, l'approche de l'intensification des procédés parait la plus appropriée et sera donc le cadre principal du travail présenté dans ce manuscrit.

1.1.5 Ambitions méthodologiques générales

Au-delà de toutes les applications qui ressortent de la littérature sur l'intensification des procédés, certains travaux se sont intéressés au développement de nouveaux aspects méthodologiques. Sur ces travaux particuliers, deux notions sont particulièrement marquantes : la remise en cause du concept d'opérations unitaires et l'analyse multi-échelle. Certains chercheurs pensent que le concept fondateur des opérations unitaires apparait comme trop réducteur pour la conception de procédés innovants hautement intégrés énergétiquement.

Quelques auteurs ont essayé d'identifier les différentes échelles (**Figure 1.9**) afin d'exploiter ce caractère multi-échelle que fournit le génie des procédés pour le développement méthodologique en vue de l'intensification.

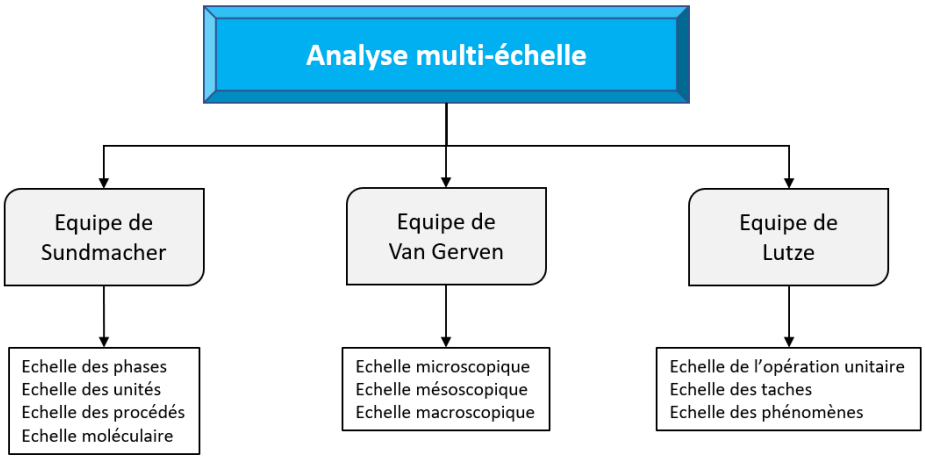


Figure 1.9 : Les différentes échelles identifiées par quelques auteurs.

Freund et Sundmacher (2008) ont classé les stratégies d'intensification des procédés en trois niveaux : le niveau de la phase, le niveau de l'unité et le niveau du procédé. Freund et Sundmacher (2011), complètent leur étude de 2008 en distinguant aussi le niveau moléculaire. Pour Freund et Sundmacher (2011), afin d'obtenir une bonne classification dans les différents niveaux, il faut localiser le niveau auquel se produit l'influence principale sur le procédé. Kaiser et al. (2018) ont repris ce concept.

Le concept d'opérations unitaires, sur lequel sont revenus Freund et Sundmacher (2008), avait déjà marqué l'histoire du génie des procédés. Or, le génie des procédés ne cesse d'évoluer. Freund et Sundmacher (2008) pensent, sans dénigrer la valeur du concept d'opérations unitaires, qu'il est temps de changer de paradigme si nous voulons explorer au mieux les possibilités de l'intensification des procédés. En d'autres termes, ils constatent que ce concept est limitant du fait qu'il réduit le champ de solutions potentielles à des solutions déjà développées et incite toujours la mise en place d'équipements qui sont déjà disponibles sur catalogue. Comme indiqué précédemment, certains auteurs ont encouragé cette réflexion (Lutze et al., 2013; Demirel et al., 2017), ce qui a conduit aux

développements de quelques méthodologies qui ne se limiteront pas au concept d'opérations unitaires. L'idée de base repose sur la décomposition du procédé en un ensemble de fonctions dont la définition dépend de l'équipe de recherche. Bien que ces méthodes aient plutôt un caractère descriptif, et que leur mise en œuvre devienne rapidement complexe, il s'avère utile de les présenter. Dans cette partie, nous nous limitons à présenter deux méthodologies.

1.1.5.1 Méthode basée sur les fonctions élémentaires

La méthode proposée par Freund et Sundmacher (2008) est basée sur les fonctions élémentaires (ou modules fonctionnels) qui se focalisent sur les principaux phénomènes physiques et chimiques ainsi que les flux fondamentaux. La **Figure 1.10** donne un aperçu global sur le changement de paradigme que propose cette équipe.

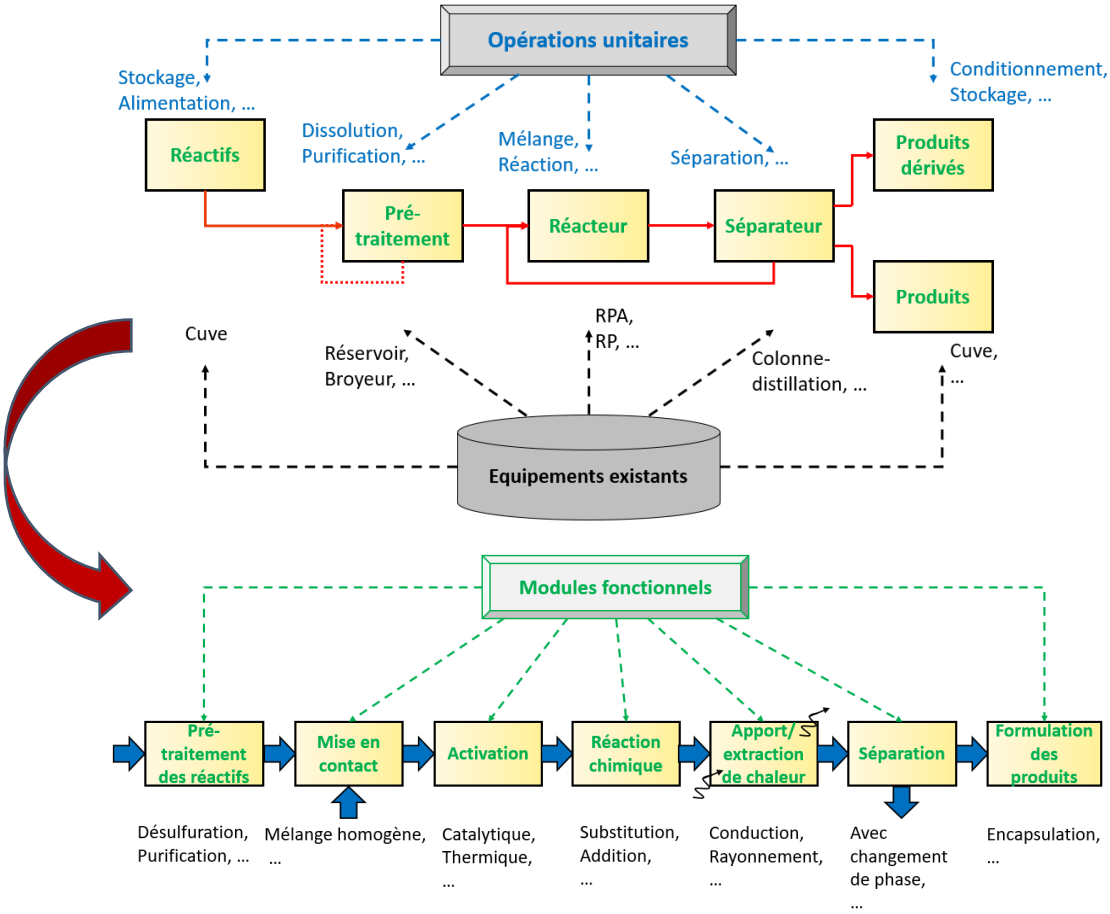


Figure 1.10 : Passage du concept d'opérations unitaires au concept de modules fonctionnels (Freund et Sundmacher 2008).

Le premier schéma de la **Figure 1.10** (haut) représente un schéma de procédé classique contenant les différentes étapes d'un procédé, avec une base constituée d'un réacteur, d'un séparateur et des étapes nécessaires de prétraitement en amont et en aval du procédé. Une ou plusieurs opérations unitaires doivent être réalisées à chaque étape du procédé. En raison du concept d'opérations unitaires, une association des opérations unitaires qui doivent être réalisées à des équipements appropriés et bien établis est la première réflexion envisageable. Grâce à cette réflexion, Freund et Sundmacher (2008) proposent de penser aux fonctions qui doivent être exécutées au sein d'un procédé chimique et non plus aux équipements qui sont déjà bien définis sur catalogue. A ce niveau, nous nous retrouvons dans le schéma du bas de la **Figure 1.10** qui présente une forme très similaire à celui du schéma classique du haut.

Le raisonnement conduit à une décomposition du cœur de chaque procédé chimique en cinq fonctions de base différentes qu'on qualifie par des modules fonctionnels. La première chose à définir est le module fonctionnel de réaction chimique. Cette réaction nécessite des réactifs qui doivent être mis en contact et activés (deux modules fonctionnels supplémentaires). La réaction conduit à un mélange de différentes espèces incluant les réactifs qui n'ont pas réagi. Un module fonctionnel de séparation est donc requis. De même, un module fonctionnel d'apport et d'évacuation de chaleur est nécessaire pour contrôler les échanges d'énergie. En plus des modules fonctionnels de base s'ajoutent les modules fonctionnels de prétraitement et de formulation du produit.

La dernière étape consiste à interpréter ces modules fonctionnels. Dans le cas d'un élément de volume qui circule le long du procédé, lorsque cet élément traverse un module fonctionnel, son état est modifié en fonction des flux optimisés qui lui sont imposés (flux de chaleur, flux de matière, etc.). En suivant cette logique, le procédé peut être conçu en ajustant sélectivement les valeurs idéales des flux en tout point. En intégrant les besoins d'une chimie donnée en fonction du temps de séjour, les caractéristiques d'un équipement peuvent être estimées pour atteindre une meilleure performance. Le design final consiste ensuite à fabriquer un équipement présentant les caractéristiques estimées.

1.1.5.2 Méthode basée sur les blocs de construction

Demirel et al. (2017) veulent s'écarter de la représentation classique des unités, des schémas ou même des superstructures de procédés en adoptant une nouvelle approche basée sur des blocs de construction généraux. A travers un arrangement spécifique de ces blocs, toutes les voies possibles de conception et d'intensification peuvent être rassemblées dans une seule superstructure de blocs. Dans cette partie, les grandes lignes de cette approche seront expliquées.

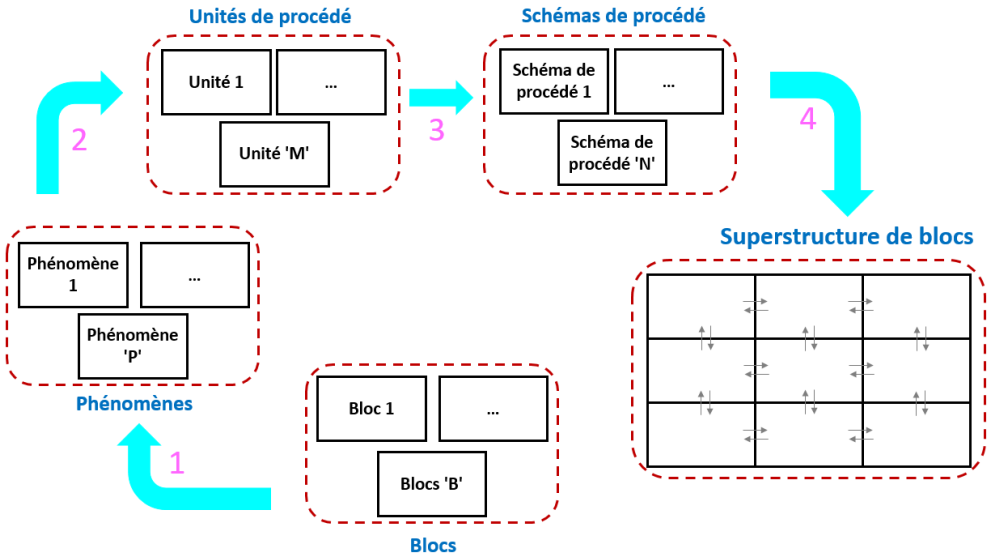


Figure 1.11 : Aperçu général de la méthode basée sur les blocs de construction.

La **Figure 1.11** donne à un premier aperçu global de l'approche. Les blocs de construction sont utilisés pour décrire l'ensemble des phénomènes fondamentaux d'un procédé chimique (mélange, refroidissement, etc.) qui représenteront par la suite un ensemble d'unités. En d'autres termes, une unité de procédé est obtenue suite à un arrangement approprié qui regroupe les phénomènes suffisants pour décrire l'unité. Un rassemblement de ces unités conduit à un schéma de procédé. L'ensemble des voies possibles de conception et d'intensification du schéma de procédé formera donc une superstructure.

Dans ce contexte, les phénomènes tels que la réaction, le mélange, ou le refroidissement (chauffage) peuvent être modélisés à l'aide d'un seul bloc, tandis que d'autres phénomènes plus complexes, tels que la séparation et le contact de phases, peuvent être modélisés à l'aide de deux blocs. A ce niveau, on peut admettre que chaque bloc possède ses propres caractéristiques. Par exemple, un bloc peut être rempli d'un catalyseur (matériau fonctionnel). De même, dans le cas d'une séparation membranaire, un matériau barrière peut être utilisé à une extrémité d'un bloc ou à l'interphase de deux blocs voisins qui représentent les côtés perméat et rétentat. Un bloc exempt de toutes tâches ou phénomènes représente une conduite de raccordement entre les différentes unités : l'assemblage de ces blocs vides et fonctionnalisés permettra la construction d'un schéma de procédé.

Comme illustré sur la **Figure 1.12**, différents flux peuvent se manifester dans chaque bloc où les bilans de matière et d'énergie en régime permanent sont assurés. Dans la partie supérieure de la **Figure 1.12**, sur un bloc ($B_{i,j}$), on retrouve les débits massiques dans les deux directions (F et F'), G la quantité de matière consommée/produite d'un constituant donné et Q la quantité d'énergie calorifique à apporter ou à extraire de chaque bloc. Comme certains blocs (des blocs mobiles) peuvent servir aussi comme moyen d'apport de réactifs ou d'extraction de produits, M et P représentent respectivement les débits des flux d'un réactif à apporter et d'un produit à extraire pour remplir cette tâche. De la même manière, on retrouve le bloc avec les différentes enthalpies (H) en prenant aussi en compte la chaleur latente (H_{Lat}) dans le cas d'un changement de phase et le travail de compression (W).

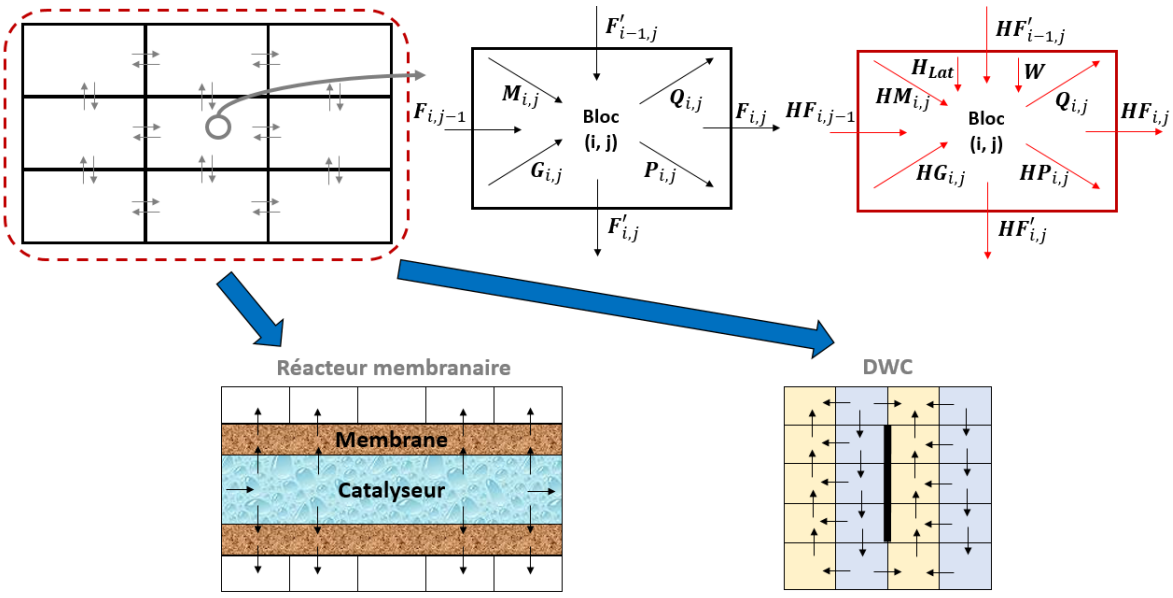


Figure 1.12 : Aperçu des configurations possibles à obtenir en suivant la méthode basée sur les blocs de construction (Demirel et al., 2017).

En résumé, chaque bloc possède sa propre carte d'identité dans la superstructure. Pour des conditions données, le problème global est posé comme un seul problème d'optimisation MINLP. Grace à cette formulation de problème, la méthode développée aboutit à la génération automatique des schémas intensifiés avec des équipements intensifiés (partie inférieure de la **Figure 1.12**). De cette manière, l'unique superstructure proposée tient compte de toutes les possibilités de l'intensification tant au niveau de l'équipement qu'au niveau du procédé grâce à l'utilisation d'une méthode d'optimisation basée sur la programmation mathématique.

Demirel et al. (2017) estiment que, bien que la méthode soit très prometteuse, la résolution du modèle reste complexe et l'optimalité globale est remise en question. La taille du modèle, sa non-linéarité, sa non-convexité et le temps de simulation sont des facteurs qui traduisent cette complexité.

1.2 Concept Power-to-X

Dans cette section, des notions sur les procédés Power-to-X ainsi que des informations importantes pour la mise en œuvre de ce type de procédés seront présentées. Cette partie revient sur certaines notions de stockage d'énergie, d'hydrogène et d'autres produits alternatifs.

1.2.1 Stockage de l'énergie

Aujourd'hui, le nucléaire et les énergies renouvelables contribuent pour une part aux besoins énergétiques mondiaux. L'autre part importante est toujours satisfaite par les combustibles fossiles. La poursuite de l'utilisation des combustibles fossiles soulève de fortes inquiétudes en matière d'environnement, de disponibilité limitée et de sécurité énergétique. Cette situation incite à la production d'énergie à partir de sources renouvelables, notamment le solaire et l'éolien qui sont les plus abondantes et disponibles. Par ailleurs, les sources renouvelables sont intermittentes et ne sont donc pas des sources d'énergie régulières. De plus, le manque de systèmes de stockage exige la consommation immédiate de l'énergie produite. Cette variabilité des énergies renouvelables est donc un défi majeur pour la production d'énergie et le maintien de l'équilibre de la consommation afin d'assurer la stabilité et la fiabilité du réseau électrique. De manière générale, les principales caractéristiques qui doivent être prises en compte lors des processus d'intégration des énergies renouvelables sont : i) la variabilité et la prévisibilité ; ii) le bon emplacement pour la conception du réseau ; et iii) le facteur et le crédit de capacité ainsi que les caractéristiques de la centrale électrique : ces derniers sont importants lors de la comparaison des sources d'énergie renouvelables aux centrales fossiles thermiques (Revankar, 2019). Dans ce contexte, les systèmes de stockage peuvent compenser ce caractère d'intermittence en stockant l'énergie produite et en la rendant disponible à la demande. Le stockage de l'énergie est donc un élément important des futurs réseaux qui devraient intégrer une plus grande quantité de production, de transport et de distribution d'énergie. C'est une technologie d'intégration de systèmes qui offre une meilleure gestion de l'offre et de la demande énergétique, tout en assurant un avenir à faible émission de carbone.

Parmi les possibilités de stockage de l'énergie (stockage thermique, stockage électrique, mécanique, etc.), on retrouve le stockage d'énergie sous forme chimique, où par exemple, l'énergie peut être transformée pour le stockage dans des produits chimiques à plusieurs rôles (Chen et al. 2008). Avec les technologies actuelles, les coûts d'investissement du stockage sont importants. Toutefois, cette condition est amenée à changer à l'avenir, car les coûts de stockage ont tendance à diminuer. Dans ce contexte, le stockage chimique est plutôt adapté au stockage de grandes quantités d'énergies et pendant de plus longues durées (Koohi-Fayegh et Rosen, 2020). Les produits chimiques possèdent une densité énergétique élevée et un grand temps de décharge puisqu'ils peuvent être stockés pendant une longue période. Leurs applications sont variées et ils peuvent être utilisés comme matière première pour l'industrie chimique, pour la production directe d'électricité, ou pour d'autres applications. Par conséquent, il y aura donc une demande importante de stockage chimique de l'énergie pour le futur secteur énergétique basé sur les ressources renouvelables. Bien sûr, un mix de stockage d'énergie sera nécessaire.

En résumé, afin de stabiliser l'énergie électrique pour faire face aux fluctuations de la demande, le stockage chimique implique l'utilisation de l'électricité excédentaire pour la production de produits chimiques en attendant un accroissement de la demande énergétique. Les technologies traitées reposent principalement sur la catalyse et l'électrolyse qui occuperont un rôle central dans les voies de stockage (Revankar, 2019). Actuellement, les combustibles chimiques sont la principale forme de stockage de l'énergie tant pour la production d'électricité que pour le transport.

1.2.2 Electricité et Hydrogène

Bien que de grands financements ont été orientés vers des projets de stockage dans les batteries (Gençer et al., 2014), le transfert d'électricité en hydrogène est sans doute le plus prometteur de nos jours. La **Figure 1.13** donne un aperçu d'un système de stockage d'énergie à base d'hydrogène.

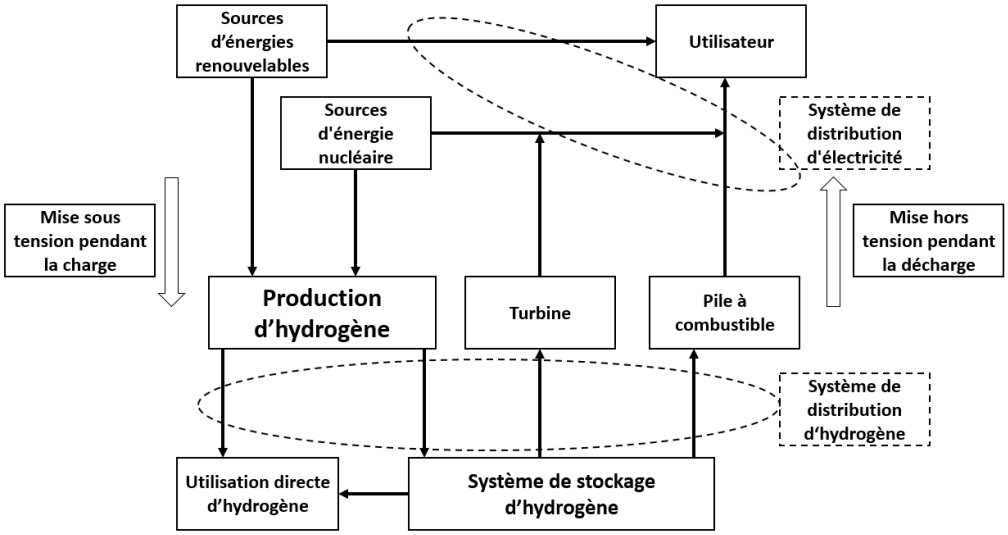


Figure 1.13 : Technologie de stockage d'énergie à base d'hydrogène (Revankar, 2019).

Le cœur de ce système repose sur l'unité de production d'hydrogène basée préférentiellement sur des sources d'énergie non fossiles, telles que le renouvelable et le nucléaire. Les autres pièces du système consistent en des unités de stockage, de distribution et de conversion en électricité qui sera distribuée à l'utilisateur.

L'hydrogène peut être stocké en phase liquide ou en phase gaz dans des réservoirs, ou adsorbé dans des minéraux (Andersson et Grönkvist, 2019). Le stockage souterrain de l'hydrogène sous pression dans des terrains pétroliers dégradés est aussi une possibilité. Il peut aussi être stocké dans des cavernes salines (projet HyPSTER).

De manière générale, le stockage d'hydrogène gazeux requiert un volume important dans les conditions normales de température et de pression (environ 11 m^3/kg d'H_2). De plus, il présente des risques de sécurité liés à son caractère explosif. Son stockage sous forme de gaz comprimé ou sous forme liquide est très consommateur d'énergie car cela demande des pressions supérieures à 300 bar et des températures cryogéniques en dessous de -250 °C. Cependant, même si ces conditions sont réalisées, son stockage soulève des problématiques liées aux matériaux et à l'isolation des équipements (Andersson et Grönkvist, 2019). Les réservoirs de stockage sous forme liquide doivent garantir un bon contrôle de température afin d'éviter les effets d'ébullition en raison de la nature moléculaire de l'hydrogène (les isomères ortho et para hydrogène). Ces problèmes de stockage et de transport peuvent être contournés ou réduits en le transformant en d'autres produits potentiels présentant moins de problématiques en termes de stockage et de transport. Ces produits seront évoqués ci-dessous (l'ammoniac ne sera pas présenté).

1.2.3 Power to Fuel

En raison de l'accumulation progressive de CO_2 dans l'atmosphère et des politiques de taxes sur le CO_2, les industries chimiques sont incitées à restreindre la quantité de leurs émissions de CO_2 dans des limites tolérables afin de mieux respecter les normes environnementales. Cependant, le

développement de techniques de conversion du CO_2 en produits chimiques à forte valeur ajoutée est recommandé afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre tout en créant de la richesse économique (Behloul et al., 2021). De même, le défi de la durabilité exige un effort accru pour réduire l'utilisation des combustibles fossiles comme matière première et source d'énergie. Cependant, il est essentiel de développer des procédés et des technologies pour une industrie de transformation efficace en termes de ressources et d'énergie. Dans ce contexte, le concept Power-to-X (PtX) et/ou le concept Power-to-Fuel, en tant que technologie de couplage sectoriel et de stockage de l'énergie, a fait l'objet de discussions intenses ces dernières années pour une architecture intégrée du futur système énergétique (Bailera et al., 2017). Ce concept n'est pas uniquement une voie pour le stockage mais aussi une option pour le captage et l'utilisation du carbone.

La conversion du CO_2 en vecteurs énergétiques présente un potentiel important de commercialisation à grande échelle, faisant de l'hydrogénation du CO_2 une réaction à forte valeur ajoutée (Rafiee et al., 2018). La conversion d'électricité en ces nouveaux produits de substitution offre la possibilité d'interconnecter le marché de l'électricité avec les marchés de la chaleur et des combustibles.

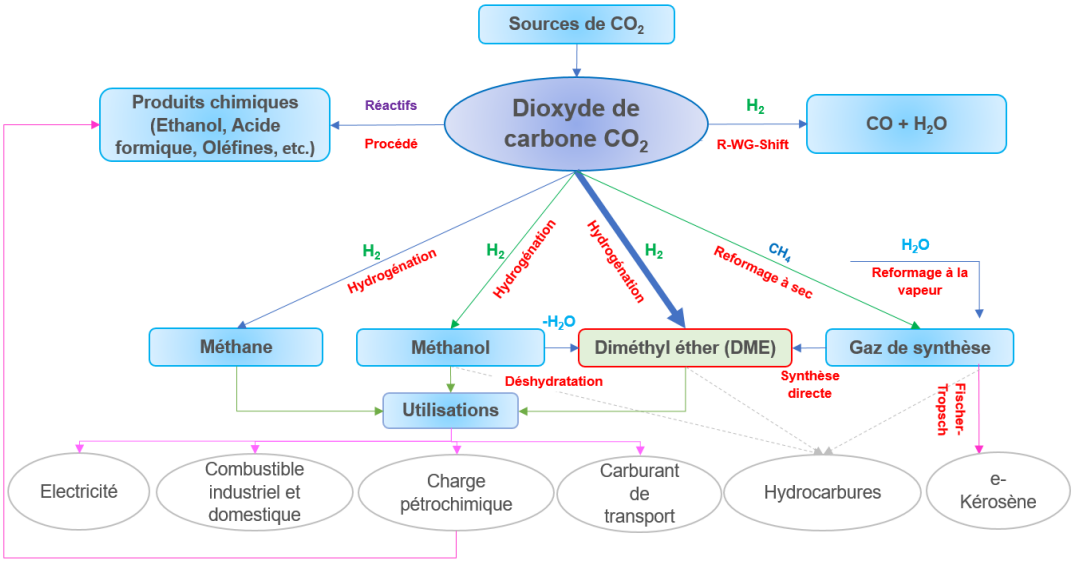


Figure 1.14 : Représentation schématique des principales voies réactionnelles pour la valorisation de CO_2 en carburants alternatifs.

Comme présenté sur la **Figure 1.14**, certains produits peuvent jouer à la fois le rôle de combustible et de produit chimique et apparaissent donc comme des cibles pertinentes pour l'utilisation du carbone. Cette réaction d'hydrogénation de CO_2 ouvre également la voie à l'introduction des énergies renouvelables dans la chaîne de valorisation du CO_2. L'hydrogène utilisé dans l'hydrogénation du CO_2 peut être obtenu à partir de l'électricité excédentaire produite à partir de ressources renouvelables, étant donné les progrès de la technologie d'électrolyse pour sa production décarbonée. Cette méthode de production d'hydrogène évite l'émission de gaz polluants et optimise l'utilisation de l'énergie électrique. Les produits obtenus (DME, méthanol, méthane, etc.) sont aussi appelés des électrocombustibles. Le produit final obtenu dépend du type de catalyseur et des conditions opératoires du procédé. Ces produits auront un rôle important dans le futur pour assurer un avenir plus propre, notamment dans le cas du trafic aérien et de marchandises lourdes. Le choix final de la meilleure voie possible de transformation de CO_2 et d'H_2 n'est pas aussi évident, il sera discuté dans une section ultérieure.

Il convient de mentionner que les utilisations de CO_2 sont multiples et ne s'arrêtent pas uniquement à l'utilisation du CO_2 pour la formation des combustibles synthétiques. Les utilisations de CO_2 sont

réparties en deux catégories : utilisation chimique (conversion de CO_2 en combustibles et en produits chimiques) et utilisation physique (Rafiee et al., 2018). Dans l'utilisation physique, la molécule de CO_2 reste telle quelle ou peut être dissoute dans un mélange sans réagir. On peut citer l'utilisation de CO_2 dans les boissons gazeuses, les extincteurs et les réfrigérants. Pour des utilisations chimiques, on peut citer la production de l'urée et divers carbonates (carbonate de propylène, carbonate de calcium). Bien que ce type d'utilisations soit déjà commun, il présente un faible effet sur la réduction globale du CO_2.

1.2.4 CO_2 et H_2 : récupération/production et utilisations

La conversion de l'hydrogène électrolytique et de CO_2 en électrocombustibles fait appel aux trois étapes principales : le captage du CO_2, l'électrolyse de l'eau et la synthèse et la valorisation du produit désiré. Les principales voies de valorisation ont déjà été illustrées sur la **Figure 1.14**, par conséquent, certains rappels sur le captage de CO_2 et sur l'électrolyse de l'eau seront abordés ci-dessous.

1.2.4.1 Captage de CO_2

Dans cette partie un aperçu des technologies de séparation pour le captage du CO_2 sera donné. Le CO_2 peut être capté soit des gaz d'échappement des installations industrielles (centrale électriques, industries des procédés chimiques, etc.) ou directement dans l'air. Différents types de technologies se distinguent pour le captage et la séparation du CO_2 des fumées industrielles qui peuvent être résumés sur la **Figure 1.15**.

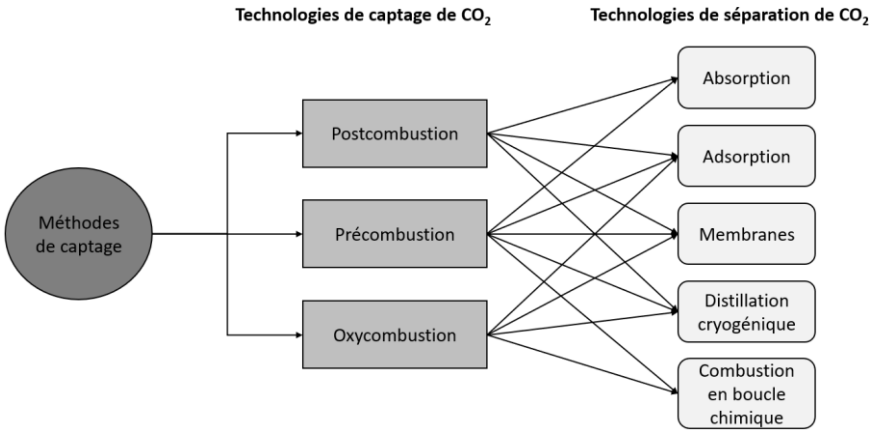


Figure 1.15 : Résumé des technologies de captage et de séparation de CO_2.

Parmi ces technologies, celle de la postcombustion est la plus mature et la plus utilisée. La technologie de séparation par absorption date des années 1970 et a été mise en œuvre principalement pour les opérations de récupération assistée du pétrole. C'est la raison pour laquelle cette technologie est en avance par rapport aux autres qui sont toujours en cours de développement (Rafiee et al., 2018).

1.2.4.1.1 Séparation par absorption

Dans la méthode d'absorption dans les solvants (**Figure 1.16**), grâce à un absorbant liquide (solvant), le CO_2 peut être retiré des gaz de combustion dans une première colonne d'absorption, puis récupéré par la suite en tête de la colonne de désorption par chauffage et/ou dépressurisation (Kim et Lee 2017). L'absorbant régénéré est renvoyé dans la première colonne. Différents absorbants ont été étudiés, à savoir, des absorbants chimiques et physiques. L'amine, parmi d'autres (par exemple, carbonates de sodium), est l'absorbant chimique le plus utilisé (Spigarelli et Kawatra, 2013). Pour les absorbants physiques, on peut citer les alcools et les composés oxygénés.

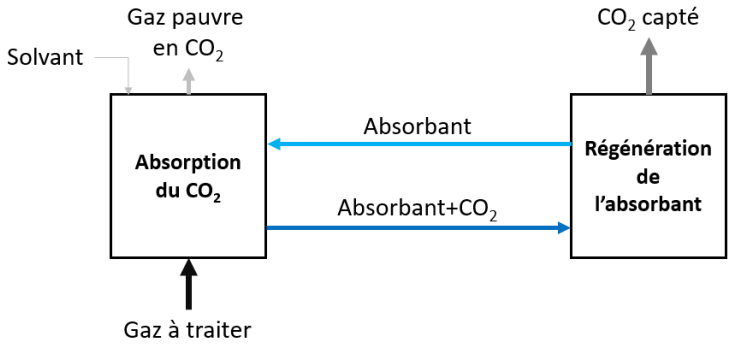


Figure 1.16 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par absorption.

Bien que les absorbants physiques ne sont pas affectés par la corrosion, l'absorption physique n'est généralement pas bien adaptée à la séparation de CO_2 à partir des sources diluées et nécessite souvent des coûts élevés en raison de la forte pression requise. Par contre, l'absorption chimique est souvent sollicitée pour le captage de CO_2 pour des effluents de pressions partielles en CO_2 de faible à modérée (≈ 3 à 25%). Bien que cette technologie soit bien établie, la récupération et la régénération du solvant sont énergivores. Pour les amines, par exemple, cela revient principalement au caractère corrosif des amines et de leur forte pression de vapeur (Pahija et al., 2022).

1.2.4.1.2 Séparation par adsorption

Les méthodes d'adsorption font intervenir un adsorbant solide pour fixer le CO_2 comme représenté sur la **Figure 1.17**. Après que le CO_2 du mélange gazeux est adsorbé à la surface de l'adsorbant, le CO_2 est récupéré suite à une dépressurisation et un apport de chaleur. Les adsorbants fréquemment utilisés sont le charbon actif, l'alumine, les zéolites, la silice et les polymères. Le chargement et la régénération de l'adsorbant sont assurés par des procédés cycliques, à savoir, le PSA (adsorption modulée en pression) et TSA (adsorption modulée en température) (Raganati et al., 2021).

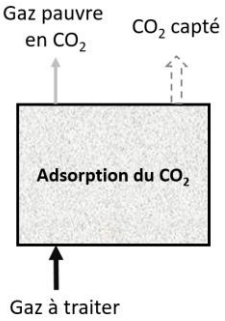


Figure 1.17 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par adsorption.

1.2.4.1.3 Séparation par membranes

Les membranes, considérées comme une technologie de l'intensification des procédés en raison des possibilités d'amélioration du transfert de matière et de la réduction du volume du procédé, peuvent séparer aussi le CO_2 des effluents industriels. Or, les avantages offerts sont fortement liés à la disponibilité des membranes appropriées assurant les bonnes conditions de perméabilité au CO_2 (> 2000 GPU) et de sélectivité (> 30) (Hidalgo et Martín-Marroquín, 2020).

De manière générale, comme illustré sur la **Figure 1.18**, on retrouve du côté de l'alimentation le gaz à traiter, un gaz riche en CO_2 du côté perméat et un gaz pauvre en CO_2 du côté rétentat. Différents types de membranes sont proposés pour le captage du CO_2 à savoir, les polymères, les membranes à matrice

mixte, les zéolites, les membranes à liquide ioniques et les membranes à structure organique métallique (Hafeez et al., 2021).

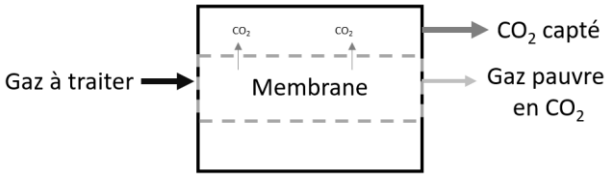


Figure 1.18 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par membrane.

En plus des problématiques d'encrassement, les températures élevées et les impuretés contenues dans les effluents de gaz entrant dans la membrane affectent la stabilité de la membrane. De même, la nécessité de pressurisation des gaz engendre des coûts élevés pour l'utilisation de cette technologie.

1.2.4.1.4 Séparation par distillation cryogénique

Comme le montre la **Figure 1.19**, le gaz à traiter est comprimé et refroidi avant d'être introduit dans une colonne à plateau ou à garnissage où la séparation de CO_2 a lieu. Le courant riche en CO_2 est récupéré généralement en pied de colonne (Shen et al., 2022). Cette méthode reste très consommatrice d'énergie.

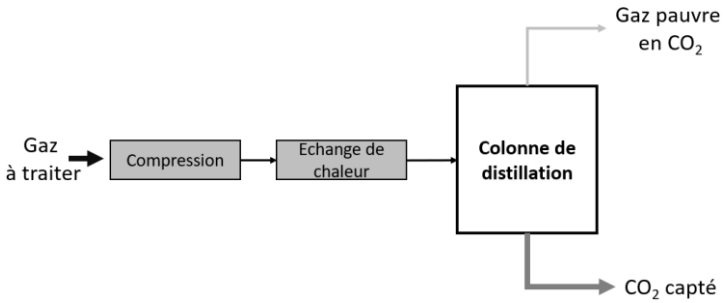


Figure 1.19 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par distillation cryogénique.

1.2.4.1.5 Captage par combustion en boucle chimique

La combustion en boucle chimique est une technologie récente qui permet de bénéficier des énergies fossiles tout en piégeant le CO_2 rejeté, avec une moindre pénalité énergétique. Comme illustré sur la **Figure 1.20**, cette technologie nécessite deux réacteurs, à savoir, un réacteur à combustible et un réacteur à air. Les deux réacteurs sont reliés grâce à la circulation de matériaux porteurs d'oxygène (ifpenenergiesnouvelles.fr).

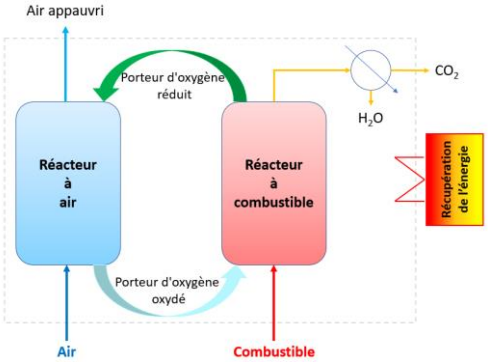


Figure 1.20 : Schéma simplifié de la technologie de séparation de CO_2 par combustion en boucle chimique.

Un autre procédé, basé sur la chimisorption, est celui de la boucle de carbonate de calcium (Berstad et al. 2014).

1.2.4.1.6 Captage dans l'air

Concernant le captage direct dans l'air (DAC), selon la nature de l'air (humide ou sec), le CO_2 peut être capté. Le CO_2 de l'air (humide) peut être absorbé dans une solution liquide au sein d'une colonne à garnissage. Dans le cas de l'air sec, des adsorbants solides à base d'organoamines sont utilisés, et le CO_2 est récupéré après une désorption à haute température (Dieterich et al., 2020).

Cette source présente un avantage par rapport aux autres en raison de la non-nécessité du transport de CO_2 au site de sa conversion tout en offrant aussi une indépendance géographique. Cela peut être bénéfique pour les installations mises en place à proximité d'une source d'électricité renouvelable. A l'heure actuelle, cette dernière n'est pas avantageuse du point de vue économique en raison des apports énergétiques requis et du traitement de gros volumes de gaz, ainsi que la faible pression partielle de CO_2 dans l'air (Fasihi et al., 2019; Dieterich et al., 2020).

Concentration du CO_2 dans les effluents industriels

Il est à noter que malgré la faisabilité technique du captage du CO_2, l'aspect économique reste très dépendent des caractéristiques des effluents rejetés, principalement de la pression partielle (ou la concentration). En effet, la séparation est d'autant plus rentable que la pression partielle du CO_2 est élevée dans le gaz d'échappement. De même, un prétraitement des gaz d'échappement est toujours nécessaire et cela dépend de la composition du mélange de la source de carbone. Le **Tableau 1.1** présente quelques informations sur la concentration de CO_2 disponible dans certaines sources potentielles de CO_2 pour les procédés Power-to-X.

Tableau 1.1 : Sources potentielles de CO_2 (Ghaib et Ben-Fares, 2018).

Secteur	Sources de CO_2	Concentration de CO_2 dans le gaz rejeté [% vol]
Centrales électriques	Gaz naturel Pétrole Charbon	$3-5$ $3-8$ $10-15$
Procédés industriels	Cimenterie Aciérie Production d'oxyde d'éthylène	$14-33$ $20-30$ $\simeq 100$
Environnement	Air ambiant	$\simeq 0{,}04$
Procédés de biomasse	Fermentation de la biomasse Valorisation de la biomasse Production de bioéthanol	$15-50$ $\simeq 100$ $\simeq 100$

Prix du CO_2

Les estimations des coûts de CO_2 s'avèrent difficiles en raison de plusieurs facteurs : la source de carbone considérée, la technologie de captage, la zone du captage et la fluctuation des prix de l'énergie. Dans ce contexte, Dieterich et al. (2020) ont donné une estimation des coûts de CO_2 obtenu de différentes sources (**Tableau 1.2**).

Tableau 1.2 : Estimation des coûts de CO_2 proposée par Dieterich et al. (2020).

Source de carbone	Coût du CO_2 $(€/t_{CO_2})$
Centrale à gazéification du charbon	$28 - 40$
Centrale au charbon	$31 - 49$
Centrale électrique au gaz	$49 - 90$
Raffineries et traitement du gaz naturel	$18 - 71$
Aciérie	$70 - 73$
Cimenterie	$58 - 87$
Usine de biogaz	$0 - 90$
Captage direct de l'air	$222 - 268$

1.2.4.2 Production d'hydrogène

L'hydrogène est l'un des constituants clés dans les industries chimiques et pétrolières. Sa production à partir d'électricité bas carbone est l'une des priorités du monde actuel. Aujourd'hui, la majorité de la production d'hydrogène est toujours satisfaite par des ressources fossiles, principalement le gaz naturel. A long terme, avec l'augmentation des taxes sur le CO_2 (de 56 €/t en 2020 à 100 €/t en 2030 selon le rapport « le prix du carbone ») et la baisse du prix de l'électricité d'origine renouvelable, la situation va évoluer. La **Figure 1.21** résume les principales méthodes de production d'hydrogène.

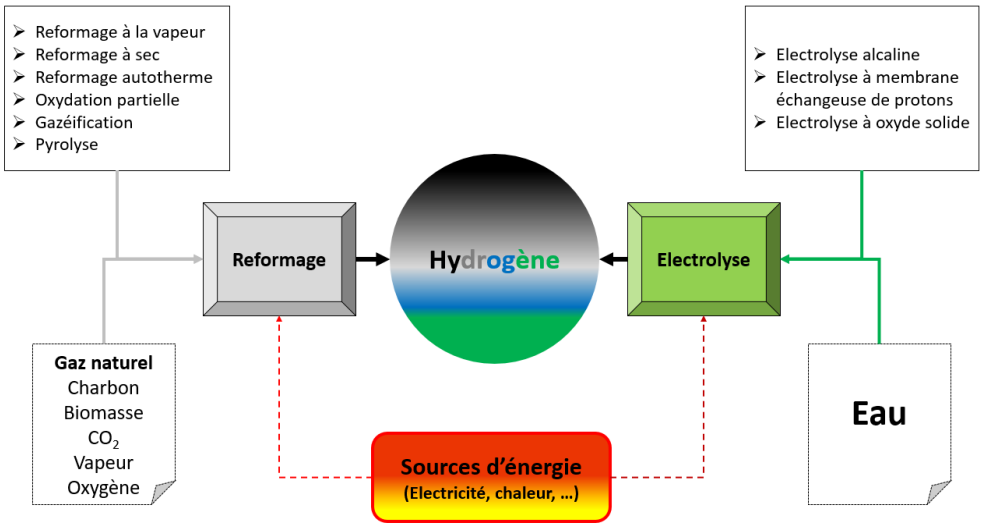


Figure 1.21 : Principales voies de production d'hydrogène.

1.2.4.2.1 Méthodes conventionnelles

Le gaz de synthèse est le produit de base pour la production d'une variété de produits valorisables. Il est constitué majoritairement d'H_2 et de CO, et contient des fractions faibles d'H_2O et de CO_2. Il peut être obtenu par reformage à partir de différentes sources (côté gauche de la **Figure 1.21**). Par convention, le terme 'reformage' est souvent rattaché à la transformation du gaz naturel (méthane) en gaz de synthèse. Par ailleurs, la pyrolyse ou la gazéification font référence à la transformation de matières solides (charbon, biomasse, etc.) en gaz de synthèse. Le choix de la technologie de reformage dépend généralement de la qualité du gaz et de la composition souhaitée. Des étapes de post-traitement seront parfois nécessaires pour ajuster la composition du gaz obtenu pour une application ultérieure désirée (Rafiee et al., 2018).

Pour la synthèse d'hydrogène, les principaux procédés utilisés sont le reformage à la vapeur du méthane (SMR : Steam Methane Reforming), le reformage à sec du méthane (DMR : Dry Methane

Reforming), le reformage autotherme (ATR : Auto-Thermal Reforming) et l'oxydation partielle (POX : Partial OXidation). La description de ces procédés conventionnels, les réactions impliquées, la composition obtenue du gaz et d'autres informations sont présentées en Annexe A.

1.2.4.2.2 Électrolyse de l'eau

L'électrolyse est un moyen permettant de connecter les marchés de l'hydrogène et de l'électricité. Le pourcentage de contribution de l'électrolyse de l'eau dans la production mondiale d'hydrogène reste faible devant les technologies conventionnelles en raison des coûts élevés. Or, comme indiqué précedemment, la part de la contribution d'électrolyse de l'eau sera de plus en plus importante dans le futur. Dans ce contexte, l'année 2022 a marqué la rentabilité des énergies renouvelables selon l'Agence Internationale des Energies Renouvelables (IRENA). La **Figure 1.22** illustre le maitien de la baisse des coûts des énergies renouvelables de 2010 à 2021, principalement le solaire photovoltaïque et l'éolien, qui vont soutenir la transition énergétique en la conduisant vers le zéro net carbone.

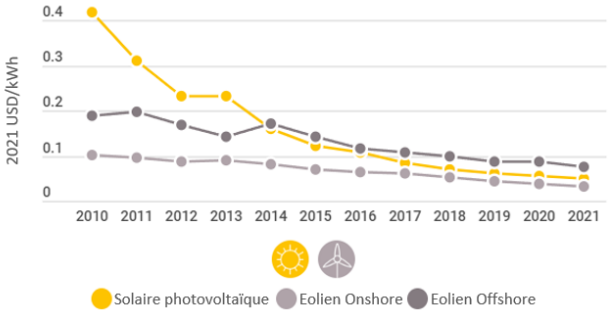


Figure 1.22 : Evolutions des prix de l'énergie solaire et de l'énergie éolienne entre 2010 et 2021 (IRENA).

De manière générale, l'electrolyseur est utilisé pour décomposer la molécule d'eau en dioxygène et en dihydrogène en apportant une certaine quantité d'énergie électrique :

$$H_2O \leftrightarrow H_2 + 1/2\, O_2$$

L'apport d'électricité (de 4 à $5\ kWh/Nm^3_{H_2}$ pour la décomposition de la molécule d'eau) alimente une cellule constituée d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte intermédiaire. L'eau utilisée dans l'électrolyseur est traitée avant d'être en contact avec le courant électrique : on parle de déionisation de l'eau (HORIZEO-CNDP).

On distingue trois technlogies d'électrolyse de l'eau : i) l'électrolyse alcaline (AEL) ; ii) l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM) ; et iii) l'électrolyse à oxyde solide (SOE). Dans ce qui suit, quelques informations pour chaque technologie seront données et un tableau regroupant les principales caractéristiques de chaque technologie sera présenté en Annexe A.

Électrolyse alcaline (AEL)

L'électrolyse alcaline est la technoologie la plus utilisée à grande échelle pour les applications industrielles (Hidalgo et Martín-Marroquín 2020). Au sein d'une cellule alcaline, les deux électrodes sont plongées dans une solution aqueuse alcaline (NaOH ou KOH) séparées par un matérieau poreux (amiante), comme illustré sur la **Figure 1.23**. Afin d'assurer une bonne conductivité électrique, la valeur de la concentration de l'électrolyte est un degré de liberté. Les matériaux à base de nickel sont généralement utilisés dans les électrodes (Ghaib et Ben-Fares, 2018). Dans un souci de sécurité, la pression entre les deux côtés de la cellule doit être équilibrée afin d'éviter le passage d'H_2 et d'O_2 provoquant un risque d'explosion (Chi et Yu, 2018).

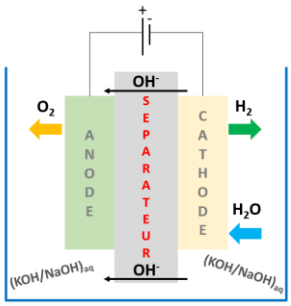


Figure 1.23 : Représentation schématique d'une cellule AEL.

Ce type d'électrolyse est généralement mis en œuvre avec un courant électrique discontinu ou continu car il soufre de la problématique d'un temps de démarrage plus long, raison pour laquelle des activités de recherche s'intéressent à améliorer la conception du système afin de les adapter au caractère intermittent des sources renouvelables (Chi et Yu, 2018). D'autres activités de recherche s'intéressent aussi à l'amélioration des pressions de fonctionnement et à la réduction des effets de corrosion.

Électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM)

L'électrolyse à membrane échangeuse de protons ou membrane à électrolyte polymère est une technologie qui n'est pas aussi mature que l'AEL, mais elle est déjà en phase initiale de commercialisation. Le matériau poreux en amiante est substitué par une membrane échangeuse de protons dans la cellule de PEM permettant la conduction des protons et évitant la perméation des gaz (H_2 et O_2). La **Figure 1.24** présente un schéma d'une cellule PEM. Des couches de catalyseurs à base de métaux nobles (platine) sont utilisées sur les électrodes (Ghaib et Ben-Fares, 2018).

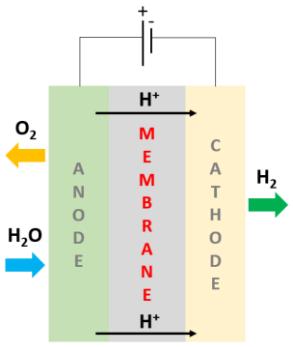


Figure 1.24 : Représentation schématique d'une cellule PEM.

Quelques avantages (démarrage et réponse rapide, pression élevée en aval) font de cette technologie une voie prometteuse pour la production d'H_2 et pour la gestion de l'approvisionnement intermittent en énergies renouvelables (Chi et Yu, 2018). Néanmoins, le coût de l'électrolyse PEM reste supérieur à celui d'AEL (Dieterich et al., 2020). Cela revient principalement au coût des électrocatalyseurs utilisés (métaux nobles), raison pour laquelle des activités sont menées pour la recherche d'électrocatalyseurs moins coûteux ou de nouvelles méthodes de préparation afin de réduire le coût de production d'H_2 et de soutenir le développement commercial de cette technologie (Chi et Yu, 2018).

Électrolyse à oxyde solide (SOE)

L'électrolyse à oxyde solide est une technologie toujours en cours de développement avec des résultats déjà encourageants à l'échelle du laboratoire (moins de consommation d'énergie électrique et de chutes de tension) (Chi et Yu, 2018). Cette technologie offre aussi la possibilité de travailler en mode de co-électrolyse à très haute température pour la production de gaz de synthèse à partir de

CO_2 et d'H_2O. L'électrolyte utilisé est sous forme solide (céramique) (Ghaib et Ben-Fares, 2018). La **Figure 1.25** présente un schéma pour l'électrolyse SOE.

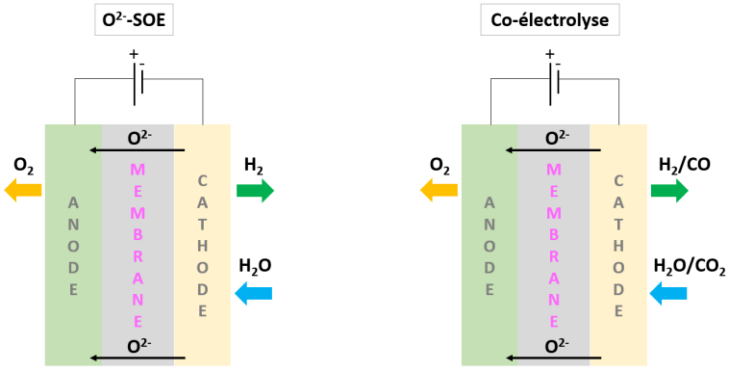


Figure 1.25 : Représentation schématique d'une cellule SOE classique (à gauche) et de co-électrolyse (à droite).

Cette technologie peut être couplée aux procédés Power-to-X car elle peut exploiter une partie de la chaleur récupérée au sein du procédé pour la génération de vapeur utilisée dans la SOE. Bien que son fonctionnement à haute température soit un avantage, ce type d'électrolyse soufre de la dégradation des matériaux et des temps de fonctionnement très faibles, raison pour laquelle les recherches sont focalisées sur le développement de nouveaux matériaux et la baisse de température opératoire (Hidalgo et Martín-Marroquín, 2020). Dans ce contexte, Zheng et al. (2017) ont proposé une revue sur la technologie et sur le développement des matériaux.

En résumé, le **Tableau A.1**, présenté en Annexe A, regroupe quelques informations supplémentaires qui pourront servir aussi comme moyen de comparaison entre les différentes technologies d'électrolyse.

1.2.4.2.3 Prix de l'hydrogène

Le prix de l'hydrogène est généralement fourni selon trois types d'hydrogène :

- Hydrogène produit à partir du reformage à la vapeur du gaz naturel (SMR) ;
- Hydrogène bleu : c'est l'hydrogène provenant des énergies fossiles dont la production tient compte du captage et de la séquestration de CO_2 (CCS). Si la production d'H_2 ne tient pas compte du captage du CO_2 rejeté, l'hydrogène est qualifié comme étant un hydrogène gris ;
- Hydrogène vert : c'est l'hydrogène obtenu par électrolyse en utilisant de l'électricité renouvelable.

Selon le rapport « Le vecteur hydrogène de Juin 2021 » de la Commission de Régulation de l'Energie (CRE), le prix de l'hydrogène en France est donné sur l'échelle de la **Figure 1.26**.

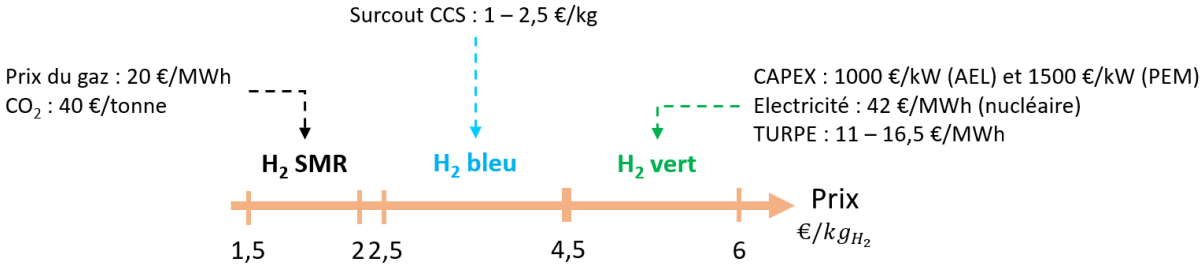


Figure 1.26 : Représentation des coûts de l'hydrogène selon le rapport de la CRE.

Le prix de l'hydrogène issu du vaporeformage dépend du prix du gaz naturel. Le prix de l'hydrogène bleu inclut un surcoût lié à la CCS en plus du prix de l'hydrogène SMR. Quant au prix de l'hydrogène vert, il dépend du CAPEX lié au type d'électrolyseur utilisé, et du prix de l'électricité selon la source, auxquels s'ajoutent les Tarif d'Utilisation des Réseaux Publics d'Electricité (TURPE) (opera-energie). La **Figure 1.26** montre que le prix de l'hydrogène vert est très élevé par rapport aux autres prix. Cette différence de prix devrait se réduire d'ici 2050. Plus de détails sur ces aspects économiques et les visions à long terme 2030-2050 sont disponibles dans le rapport « Le vecteur hydrogène de Juin 2021 » de la CRE.

Utilisations de l'hydrogène

Une fois que l'hydrogène est produit puis passé par l'étape de traitement, il peut être exploité dans différents secteurs (industrie pétrolière, mobilité, habitation, électricité, stockage, etc.) comme le montre la **Figure 1.27**.

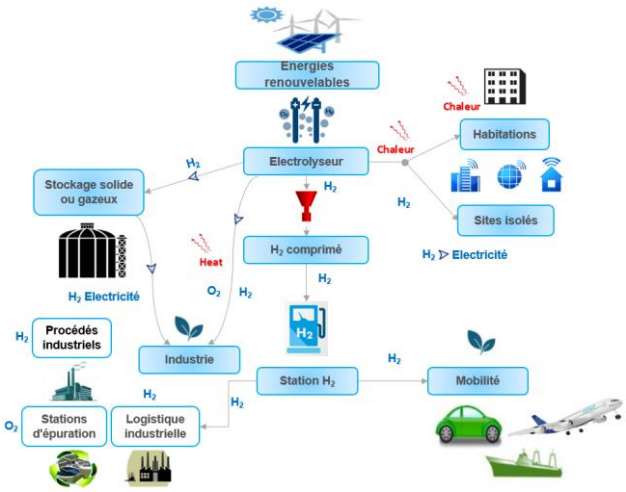


Figure 1.27 : Représentation schématique de la filière et des utilisations de l'hydrogène renouvelable (Engie solutions).

1.3 Discussion

Il convient d'indiquer que tous les niveaux des secteurs économiques doivent contribuer à la réduction de CO_2 et non pas uniquement la production d'électricité. Des travaux récents de Pahija et al. (2022) ont montré que la majorité des projets de transformation de CO_2 sont toujours à l'échelle laboratoire. Globalement, l'hydrogénation de CO_2, parmi d'autres applications à l'échelle industrielle (la minéralisation, etc.), présente différents procédés allant d'un TRL de 2 à 9 comme l'indique Pahija et al. (2022) (**Figure 1.28**).

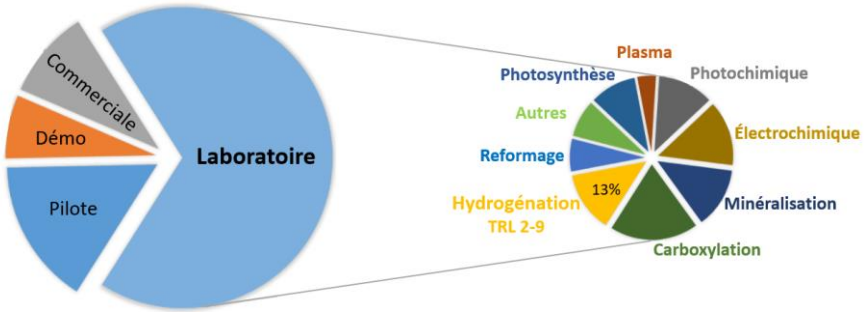


Figure 1.28 : Répartition des projets de recherche à l'échelle laboratoire liés à l'intensification des procédés dans le domaine du captage et de l'utilisation de CO_2 (Pahija et al., 2022).

Comme indiqué sur la **Figure 1.14**, la conversion de CO_2 en présence de l'H_2 vert en carburants alternatifs est l'une des voies prometteuses pour la décarbonation des industries lourdes. La voie de production optimale d'un procédé Power-to-X et le choix d'un produit représentent un grand challenge. Ces procédés Power-to-X seront présents pour accompagner la transition énergétique, notamment les secteurs où l'électrification à court terme s'avère complexe à savoir les secteurs aériens, maritimes et de transport de marchandises lourdes (Schemme et al., 2020).

Comme indiqué par Schemme et al. (2017) et rappelé par Yadav et al. (2020), la variété des produits sera nécessaire à l'avenir comme c'est le cas aujourd'hui avec la variété des carburants et des technologies de mobilité. Bien que les auteurs soient tous d'accord que le coût de l'hydrogène vert, suivi du coût du captage du CO_2, couvre la grande partie des coûts de production de ces produits alternatifs, la comparaison économique des différents procédés reste très pauvre en raison du choix variable des hypothèses et des méthodologies (Dieterich et al., 2020; Schemme et al., 2020).

Un produit issu d'un procédé Power-to-X peut être qualifié comme étant un carburant du futur s'il répond à trois critères (Schemme et al., 2017) :

- Il doit convenir en tant que carburant et offre la possibilité de son intégration dans les systèmes existants ;
- Il doit répondre aux spécifications et exigences environnementales ;
- Il doit être économiquement compétitif par rapport aux carburants classiques.

Parmi ces trois critères, le dernier critère représente la plus grande limitation et représente un objectif du monde de 2030 car des études ont déjà montré le potentiel de ces carburants alternatifs pour concurrencer les carburants conventionnels. Le **Tableau 1.3** présente une comparaison de quelques produits conventionnels et alternatifs.

Tableau 1.3 : Comparaisons entre quelques carburants (Semelsberger et al., 2006; Fleisch et al., 2012; Catizzone et al., 2018; Dieterich et al., 2020).

Propriétés/Carburant	Essence	Diesel	GPL	Méthanol	DME
Formule chimique	C_5-C_{12}	C_{10}-C_{23}	C_3-C_4	CH_3OH	CH_3OCH_3
Masse molaire (g/mol)	-	-	-	32,04	46,07
Densité (g/l)	715-780	815-855	540*	791	668
Point d'ébullition à 1atm (°C)	25-215	170-380	-42 à -0,5	64,7	-24,9
Pression de vapeur à 20 °C (bar)	0,45-0,9	0,01-0,1	2,1-8,3	0,37	5,3
LHV (MJ/l)	31,2-32,2	35,3-36	24,84	15,4-15,6	18,2-19,3
Indice d'octane	90-95	-	105-115	110-112	-
Indice de cétane	-	45-53	-	-	55-60
Miscibilité	-	-	-	Essence	GPL et diesel

* : densité donnée à 10 bar.

Schemme et al. (2017) ont discuté l'impact des écarts entre les valeurs des propriétés d'un carburant alternatif et un carburant conventionnel. Le **Tableau 1.3** montre que ces produits alternatifs possèdent des propriétés voisines de celles des carburants conventionnels. La mise en œuvre de ces carburants alternatifs nécessite certaines modifications mineures des infrastructures existantes (Zhu et al. 2011). Des indices d'octane et de cétane élevés sont synonymes d'une meilleure combustion, raison pour

laquelle on retrouve souvent des mélanges d'un carburant alternatif avec un carburant conventionnel. Le DME et le méthanol constituent donc une bonne alternative aux carburants diesel et essence. Comme le méthanol possède un indice d'octane élevé, un mélange méthanol-essence a été déjà réalisé dans des moteurs Otto en suède (Dieterich et al., 2020). Or, le méthanol présente des problématiques de corrosion et de toxicité. En outre, le DME constitue un bon candidat pour les moteurs Diesel en raison de son indice de cétane élevé (Catizzone et al., 2018; Arcoumanis et al., 2008). Le DME dispose aussi de propriétés très similaires à celles du GPL ce qui lui confère une place importante dans le monde de 2030. Suite à une comparaison avec les carburants dérivés du pétrole, du gaz naturel et de la biomasse, le DME présente le meilleur compromis entre la consommation énergétique et l'émission des gaz à effet de serre (biodme.eu). Le DME a aussi été évoqué comme un bon candidat pour la récupération assistée du pétrole. D'autres caractéristiques de combustion de DME sont fournies par Bakhtyari et Rahimpour (2018).

Comme ces électrocarburants disposent d'un pouvoir calorifique différent, un équivalent carburant est généralement utilisé pour la normalisation de l'énergie. C'est sur la base de cet équivalent carburant que des comparaisons spécifiques des coûts peuvent être établies. L'équivalent diesel (DE) est généralement le plus utilisé car la majorité des recherches ont été orientées vers les substituants du diesel (Schemme et al., 2020).

En plus des aspects économiques, l'échelle industrielle des procédés Power-to-X présente parfois certaines contradictions. D'une part, les nouveaux concepts veulent se démarquer du paradigme conventionnel de l'industrie chimique en encourageant les concepts modulaires (petite échelle) avec une production décentralisée. D'autre part, les projets commerciaux en cours de développement et de planification reposent sur des procédés à grande échelle (Dieterich et al., 2020). Ce point montre aussi que l'échelle des futures industries de ces procédés reste en discussion. Différents facteurs peuvent intervenir et cela revient à l'objectif de chaque industrie. De même, certains investisseurs estiment que la production de carburants alternatifs aura besoin de la grande échelle pour réduire l'écart de prix existant avec les carburants conventionnels tout en fournissant les quantités suffisantes.

Un autre point qui permet une comparaison plus claire et plus détaillée de ces carburants est la réalisation de l'Analyse de Cycle de Vie (ACV). Cette analyse offre une évaluation complète de l'ensemble de la vie d'un produit, depuis sa production jusqu'à sa disparition, évitant ainsi le déplacement des problèmes environnementaux d'un produit à un autre ou d'une étape de cycle à une autre (Matzen et Demirel, 2016).

1.4 Préambule au cas d'étude retenu

Les réactions mises en œuvre pour la synthèse de ces produits ont en commun d'être exothermiques et équilibrées. Ces réactions, en plus de leur exothermicité et de leurs équilibres thermodynamiques, font l'objet d'une forte demande industrielle pour la production distribuée et la co-valorisation d'oxydes de carbone industriels et d'hydrogène issu de sources décarbonées intermittentes. De plus, les procédés actuellement mis en œuvre font apparaître une diversité de configurations entre équipements de réactions, d'échange et de séparation : réacteurs à lits fixes étagés avec intercoolers, réacteurs multitubulaires refroidis, réacteurs adiabatiques, réacteurs à lit fluidisé, séparations flash avec recyclage, etc.

La synthèse de diméthyl éther sera retenue comme cas d'étude dans ce manuscrit de thèse. Quelques informations généralistes sur le choix du DME seront fournies et plus de détails particuliers sur le DME seront donnés dans la section suivante.

La synthèse du méthanol, du méthane ou des produits Fischer-Tropsch est déjà mise en œuvre à l'échelle commerciale, tandis que la synthèse du DME est beaucoup moins étudiée (Dieterich et al., 2020; Schemme et al., 2020). Connolly et al. (2014) ont évalué la production du DME et du méthanol comme étant plus efficaces que celle du méthane synthétique. Les procédés de synthèse du méthanol et du DME sont considérés comme étant des procédés moins complexes avec des coûts de production plus faibles (Schemme et al., 2020). Le fonctionnement flexible des réacteurs à lit fixe mettant en œuvre l'hydrogénation du CO_2 a été étudié par Gonzalez et al. (2016) et le DME était identifié comme la voie la plus prometteuse à exploiter dans ces conditions. Schemme et al. (2020) ont fourni une comparaison de différentes voies de transformation de l'énergie en carburants synthétiques à base d'H_2 : pour un prix d'hydrogène de $4{,}6\ €/kg_{H_2}$, le coût de production du DME était le moins cher. Comme le Diesel concernait une grande partie du parc du transport européen, Schemme et al. (2017) ont recommandé fortement le DME. Le DME a été aussi l'un des meilleurs candidats en termes de rendement "du puits à la roue" dans les moteurs à combustion interne selon Semelsberger et al. (2006). Tremel et al. (2015) ont identifié les produits les plus prometteurs pour la valorisation de l'hydrogène vert avec un accent particulier sur la facilité de l'implémentation du produit dans les infrastructures existantes : le DME présentait la meilleure efficacité (contenu énergétique du produit final par rapport au contenu énergétique de l'hydrogène disponible à l'entrée du procédé). Matzen et Demirel (2016) ont présenté une ACV de la production du méthanol et du DME à partir de CO_2 récupéré d'un procédé de fermentation et d'H_2 obtenu par électrolyse (électricité éolienne) : plus de 80% de réduction de gaz à effet de serre a été constaté pour les deux produits étudiés par rapport aux combustibles conventionnels. Gençer et al. (2014) ont proposé un cycle de stockage de carbone qui consiste en la transformation cyclique des atomes de carbone entre le CO_2 et le combustible synthétique produit (**Figure 1.29**).

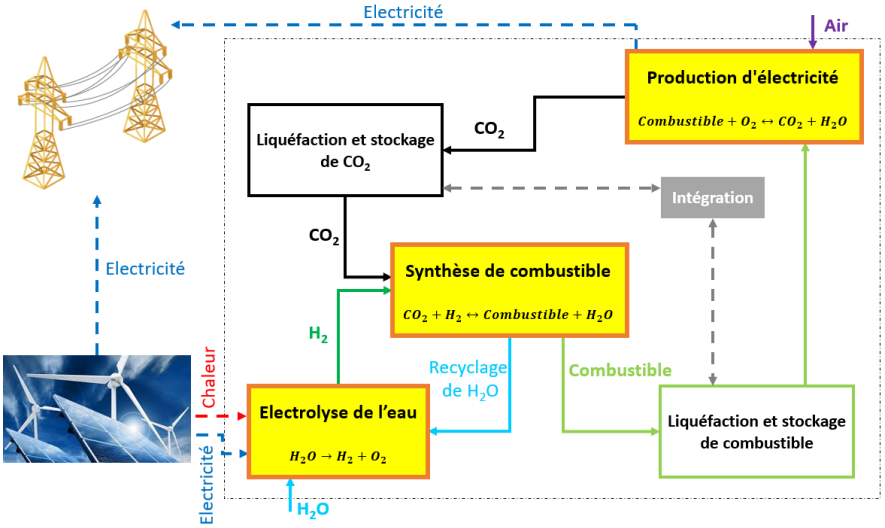


Figure 1.29 : Schéma représentatif d'un cycle fermé de stockage et d'utilisation de CO_2 (Gençer et al., 2014).

Gençer et al. (2014) ont montré que la sélection du meilleur candidat ne peut pas échapper à un compromis entre l'efficacité du stockage du cycle et le volume du stockage. Ils proposent même qu'un mélange de combustibles synthétiques pourrait constituer un meilleur moyen de stockage. Le DME était leur candidat préféré en raison de la proximité de son point d'ébullition par rapport à celui du CO_2 (signe d'une meilleure efficacité du stockage). Le DME était un candidat prometteur pour son utilisation dans le cycle : possibilité de fournir un stockage dense (6,2 GJ/m^3) avec une efficacité de stockage (54%) supérieure à celle de méthanol. De même, un mélange DME/méthanol ou DME/méthanol/eau a montré une meilleure efficacité de stockage.

En plus de ce qui a été mentionné précédemment, l'un des plus grands challenges actuels est l'utilisation directe du CO_2 dans l'alimentation du procédé. La haute stabilité thermodynamique du CO_2 nécessite des conditions appropriées pour sa transformation. Bien que le CO_2 soit utilisé directement dans la synthèse de méthanol, il n'y a toujours pas d'installations pilotes pour la synthèse de DME à partir de CO_2, et la voie de procédé optimale reste toujours un sujet de recherche (Dieterich et al., 2020). Certes, il existe des projets européens et internationaux qui étudient cette voie, mais cela reste confidentiel et l'accès à l'information est difficile. On peut citer le projet (ALIGN-CCUS 2019-2020) réalisé au centre d'innovation de RWE de Niederaussem qui consiste à produire du DME à partir de CO_2 capté en postcombustion de la centrale électrique au lignite de Niederaussem et d'hydrogène produit à partir d'électrolyse alcaline. Le DME produit servira à la fois comme moyen de production d'électricité à l'aide d'un générateur diesel adapté d'une puissance de 240 kWe ou comme carburant (Moser et al. 2020, align-ccus.eu). Les principaux partenaires dans cette réalisation sont Mitsubishi Hitachi Power Systems (MHPS) qui est chargé de l'unité de synthèse de DME et Asahi Kasei qui fournit l'électrolyseur. La **Figure 1.30** donne un aperçu de l'installation dédiée à la synthèse du DME.



Figure 1.30 : Installation pour la synthèse du DME dans le projet ALIGN-CCUS (align-ccus.eu).

Sur la **Figure 1.30**, on retrouve au premier plan le générateur de puissance avec deux conteneurs avec l'électrolyseur au second plan. Vers l'arrière à droite, on retrouve trois conteneurs avec une unité de synthèse de DME, tandis qu'à gauche se trouve un dispositif (boitier ouvert) pour le stockage du DME. Quelques résultats de Moser et al. (2020) ont montré que le coût de production de DME était de 1,85 €/l_{DE} (prix prenant en compte les coûts d'électricité, d'hydrogène, du CO_2 et d'eau de refroidissement). Ces auteurs pensent que le DME est très compétitif à ce prix en comparaison avec les véhicules électriques.

En résumé, la synthèse du DME à partir de CO_2 est un sujet en cours de développement. Comme il sera décrit plus tard, les travaux de la littérature s'intéressant à la transformation directe du CO_2 en DME sont rares. Toutes ces informations ont donné une priorité à la synthèse directe du DME comme cas d'étude dans cette thèse.

1.5 Le diméthyl éther (DME)

Le diméthyl éther (DME) est l'éther le plus simple de formule chimique CH_3OCH_3. Il ne dispose d'aucune liaison C-C et contient environ 35% d'oxygène. Son stockage est plus sûr car il ne forme pas de peroxydes explosifs (Raoof et al., 2008). La diversité des sources à partir desquelles il peut être synthétisé (pétrole, charbon, gaz naturel, biomasse, etc.) fait du DME un produit prometteur de

génération future. Sa production a attiré l'attention au cours des dernières années en raison de ces avantages et de son potentiel sur divers marchés :

- Carburant alternatif prometteur pour les véhicules diesel avec de faibles émissions de NO_X, SO_X et de gaz nocifs (Kajitani et Chen, 2003; Alam et al., 2004; Song et al., 2004; Semelsberger et al., 2006) ;
  Par rapport au diesel, les propriétés relatives du DME (indice de cétane élevé, faible point d'ébullition, etc.) permettent un allumage facile, une réduction du bruit de moteur, des gaz d'échappement plus propres, une combustion améliorée et une consommation de carburant réduite. Comme la combustion du DME n'entraine que de très faibles émissions de NO_X et de particules, un simple système SCR (Selective Catalytic Reduction) peut être suffisant pour satisfaire les normes d'émission autorisées. Dans ce contexte, Ying et al. (2006) ont démontré que l'alimentation d'un moteur avec un mélange de diesel et de DME (10-30% vol.) améliorera l'indice de cétane, le rapport C/H et la teneur en oxygène, favorisant ainsi la combustion avec moins de rejets de particules de suie et de fumées (60%), de NO_X (15%) et de CO_2 (20%).
- Caractéristiques similaires à celles du GPL en termes de propriétés physicochimiques, de manipulation et de stockage (Larson et Yang, 2004; Marchionna et al., 2008; Arya et al., 2016) ;
  Les infrastructures existantes du GPL, telles que les réservoirs de stockage et les pipelines, peuvent être conservées pour l'utilisation du DME. Ces caractéristiques offrent la possibilité d'introduire le DME en tant que combustible de substitution pour répondre aux préoccupations environnementales et au marché de l'énergie. Marchionna et al. (2008) ont montré le potentiel d'amélioration de la combustion et la réduction des émissions pour un mélange GPL/DME. Il peut être utilisé pour le chauffage domestique et sera une bonne alternative pour la production d'électricité au moyen de turbines à gaz (Lee et al., 200 ; Fleisch et al., 2012; Anggarani et al., 2014; Zhang et al., 2019).
- Propulseur d'aérosols et réfrigérant (Fleisch et al., 2012) : le DME est non toxique, inodore et peut être absorbé dans la troposphère. Il possède un potentiel de réchauffement inférieur à celui des chlorofluorocarbones ordinaires (CFC, HFC) ;
- Source d'hydrogène pour les piles à combustible (Semelsberger et al., 2006; Yoo et al., 2006; Li et al., 2014) : le DME peut être facilement réformé à une température plus faible que les autres carburants conventionnels ;
- Charge pétrochimique pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée (oléfines, sulfate de diéthyle, etc.) (Nasser et al., 2016). Il présente également un intérêt en tant que matière première pour la production d'hydrocarbures, en tant que substitut du méthanol.

1.5.1 Marché du DME

Comme illustré sur la **Figure 1.31**, le marché du DME est généralement segmenté par applications, sources et localisation. Le marché mondial a été évalué à environ 6,2 Milliards (USD) en 2020 (dimethyl-ether-market). Le marché devrait augmenter de l'ordre de 10% par an dans les dix années à venir (jusqu'en 2031). En 2031, certaines projections estiment que le marché mondial du DME dépassera les 17,1 Milliards (USD). Les secteurs de l'automobile et du gaz vont renforcer le marché du DME.

Comme l'indique la partie gauche inférieure de la **Figure 1.31**, le segment du mélange GPL représente plus de 70% du domaine d'application total. Le marché du DME est dominé par l'Asie-Pacifique, plus particulièrement la Chine. La Chine encourage fortement l'utilisation du DME comme carburant alternatif pour réduire leurs importations de gaz naturel (dimethyl-ether-market). De même,

l'Amérique du nord, et plus particulièrement les Etats-Unis, devrait s'engager dans l'élargissement de ce marché entre 2022 et 2027.

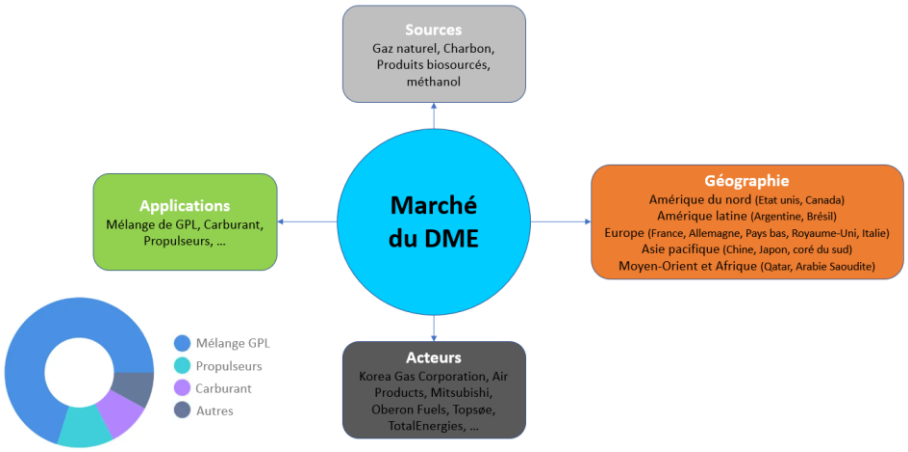


Figure 1.31 : Segmentation du marché du DME.

De manière générale, la part des carburants pour le transport devrait connaitre le plus haut taux de croissance d'ici 2030 (dimethyl-ether-dme-market). Plus particulièrement, en Europe, le remplacement du parc automobile diesel est une urgence en raison des réglementations strictes imposées aux carburants polluants. Cependant, le marché européen du DME devrait croître à un taux annuel de l'ordre de 12% de 2021 à 2027 (dimethyl-ether-dme-market). Le marché du DME va augmenter avec l'augmentation de la demande de carburants propres pour répondre aux besoins énergétiques.

Du point de vue procédé, les analyses technico-économiques pour la transformation de l'énergie en DME sont très rares (Dieterich et al., 2020). Certains auteurs ont indiqué que le coût de production du DME à partir de la biomasse pourrait aller de 310 à 890 euros par tonne (Clausen et al., 2010, Huisman et al., 2011). Certains auteurs ont estimé que le coût de production du DME en utilisant l'hydrogène obtenu par électrolyse se situe dans une gamme de 1400 à 2000 euros par tonne (Tremel et al., 2015, Michailos et al., 2019, Schemme et al., 2020,). Or, comme le marché du DME est très actif en Chine, le prix en 2020 se situait entre 275 et 330 euros par tonne selon China DME Spot Price (Dieterich et al., 2020).

1.5.2 Procédés de synthèse de DME

Le DME peut être synthétisé selon deux méthodes différentes : la méthode indirecte et la méthode directe. Le processus indirect est un processus en deux étapes, où le méthanol est formé en premier lieu à partir du gaz de synthèse sur un catalyseur métallique dans un réacteur de synthèse de méthanol, puis déshydraté sur un catalyseur acide dans un autre réacteur pour produire le DME. En d'autres termes, la synthèse indirecte du DME est la transformation du méthanol en DME. Par contre, dans le processus direct, la synthèse de méthanol et sa déshydratation ont lieu dans le même réacteur conduisant à la production directe du DME à partir du gaz de synthèse, constitué principalement de CO et d'H_2, selon les deux réactions globales suivantes :

$$2CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \; ; \Delta H_{298K} = -205 \; kJ.mol^{-1}$$

$$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2 \; ; \Delta H_{298K} = -246 \; kJ.mol^{-1}$$

Le procédé de synthèse indirecte de DME domine totalement les installations commerciales du DME en raison de la simple extension du procédé de méthanol déjà mature et disponible à grande échelle,

et pour l'augmentation du potentiel économique de l'installation de méthanol (Matzen et Demirel, 2016). De même, cette synthèse bénéficie d'une séparation en post-traitement moins complexe par rapport à celle de la synthèse directe qui consistera en la séparation d'un mélange de plusieurs constituants (DME, méthanol, H_2O, CO, H2, CO_2, inerte). La séparation membranaire du CO_2 ou le fonctionnement dans un régime riche en hydrogène (H_2/CO>5) réduit la problématique de formation de CO_2, facilitant ainsi la séparation. Or, le potentiel élevé du DME au cours des dernières années a développé l'intérêt envers la synthèse directe du DME. Haldor Topsoe, KOGAS, JFE et Air products ont proposé des procédés de synthèse directe de DME à l'échelle pilote à partir de CO et d'H_2. Quelques caractéristiques liées à ces procédés sont regroupées dans le **Tableau 1.4**. Tous ces procédés visaient l'ordre de 50 kg/jour (Bench) et un ordre de 5 à 10 tonnes/jour (Pilot et Demo).

Tableau 1.4 : Comparaison de quelques technologies de synthèse directe à l'échelle pilote (Afokin et Magomedova, 2020; Dieterich et al., 2020).

	Haldor Topsoe	KOGAS	JFE	Air products
H_2/CO	2	$0{,}8 - 1{,}5$	1	$0{,}5 - 0{,}7$
Réacteur	Lit fixe	Lit fixe	Slurry	Slurry
Température (°C)	$210 - 330$	$230 - 280$	$240 - 280$	$250 - 280$
Pression (bar)	$37 - 80$	$30 - 60$	$30 - 70$	$50 - 100$
GHSV (h^{-1})	–	$2000 - 10000$	$3000 - 8000$	$5000 - 9000$
Catalyseur	à base de cuivre/aluminosilicate	$CuO/ZnO/Al_2O_3$ $AlPO_4$/ϒ-alumina	$CuO/ZnO/Al_2O_3$ϒ-alumina	$CuO/ZnO/Al_2O_3$ ϒ-alumina
Ordre de conversion globale de CO (%)	90	80	90	80
Ordre de sélectivité du DME par rapport au méthanol	70	60	90	60

Le **Tableau 1.4** montre que le rapport H_2/CO utilisé diffère d'un procédé à un autre ce qui nécessite des conditions différentes en post-traitement. De même, les conditions de fonctionnement moyennes des procédés de synthèse directe du DME sont situées dans une plage de température de 200 à 300 °C et de 35 à 75 bar pour la plage de pression.

Haldor Topsoe ont montré que leur catalyseur hybride présente une plus grande stabilité par rapport à leur catalyseur commercial utilisé pour la synthèse du méthanol. De même, Air products ont démontré que la vitesse de désactivation de leur catalyseur hybride est quasiment identique à celle de leur catalyseur commercial utilisé pour la synthèse du méthanol. Un réacteur Slurry a été utilisé dans certains procédés en raison de ses bonnes capacités de transfert de chaleur. Or, le type de catalyseur utilisé dans cette synthèse directe avait présenté une plus grande dégradation dans un réacteur slurry que dans le lit fixe. Néanmoins, dans le cas du réacteur en lit fixe, les points chauds influenceront fortement la dégradation du catalyseur.

La conception du réacteur est le cœur de chaque procédé. Que ce soit pour la synthèse directe ou indirecte du DME, différentes recherches ont été menées et font déjà apparaitre différents types de réacteurs (Azizi et al., 2014; Mondal et Yadav, 2019). Ces différents types de réacteurs seront présentés brièvement ci-dessous.

1.5.3 Conception de réacteurs de synthèse de DME

Les différents designs de réacteurs de synthèse de DME présentés dans la littérature sont rassemblés sur la **Figure 1.32**. On peut retrouver des configurations classiques, telles qu'un réacteur à lit fixe adiabatique, et des configurations intensives, telles qu'un réacteur couplé avec une unité de séparation. Sur la **Figure 1.32**a, la ligne en pointillés reliant les deux blocs signifie qu'ils ne sont pas totalement indépendants, par exemple, on peut avoir un réacteur membranaire à lit fixe. Malgré la variété des designs de réacteurs, le réacteur à lit fixe est le plus utilisé pour la synthèse du DME (**Figure 1.32**b).

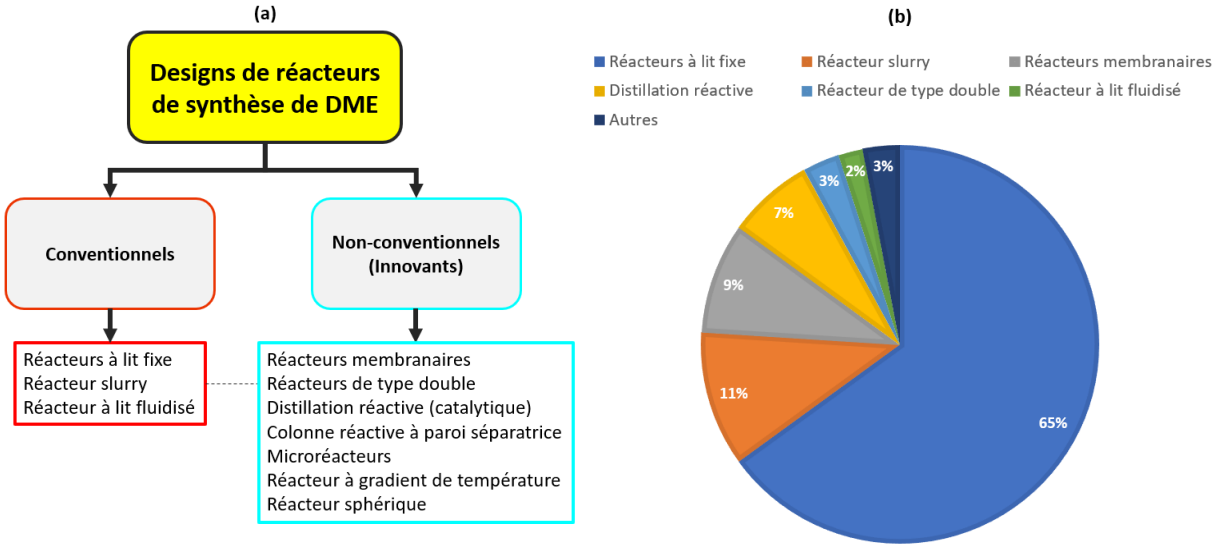


Figure 1.32 : a) Aperçu général des différents designs de réacteur pour la synthèse de DME ; b) Répartition des réacteurs selon leur utilisation pour la synthèse de DME (Mondal et Yadav, 2019).

1.5.3.1 Réacteur à lit fixe

Le réacteur à lit fixe est le type de réacteur le plus connu et majoritairement le plus utilisé dans les industries de procédés chimiques et pétrolières. Sa simplicité d'utilisation, son faible coût et l'ensemble des réactions chimiques qu'il peut mettre en œuvre sont les principaux facteurs de sa popularité. La **Figure 1.33** présente un schéma du réacteur à lit fixe adiabatique assurant la transformation du méthanol, issu d'une première unité, en DME : c'est le schéma classique de la synthèse indirecte du DME du procédé Topsoe.

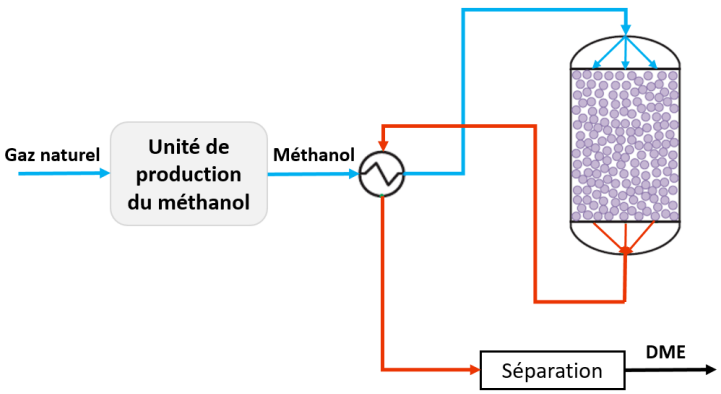


Figure 1.33 : Schéma représentatif du procédé de synthèse indirecte de DME avec un réacteur à lit fixe adiabatique pour la déshydratation du méthanol en DME (Vakili et Eslamloueyan, 2013).

En raison de la forte génération de chaleur dans le milieu réactionnel (réactions exothermiques), ce type de réacteur souffre de la présence de points chauds et du frittage de catalyseur. Ces phénomènes (point chaud et désactivation catalytique) ainsi que la limitation thermodynamique étaient les principales causes pour faire opérer le réacteur de DME avec de grands taux de recyclage, conduisant ainsi à des coûts d'investissement plus élevés (Azizi et al., 2014).

1.5.3.2 Réacteur à lit fixe refroidi

Un réacteur à lit fixe refroidi est un réacteur couplant un réacteur conventionnel à lit fixe à un échange de chaleur. Cet échange peut être réalisé de manière interne (réacteur multitubulaire avec un fluide caloporteur) ou d'une manière externe (cascade de réacteurs adiabatiques avec un refroidissement intermédiaire). Le réacteur multitubulaire (**Figure 1.34**) est utilisé pour le contrôle de la chaleur au sein d'un réacteur mettant en œuvre des réactions exothermiques du côté tube et un agent de refroidissement du côté calandre.

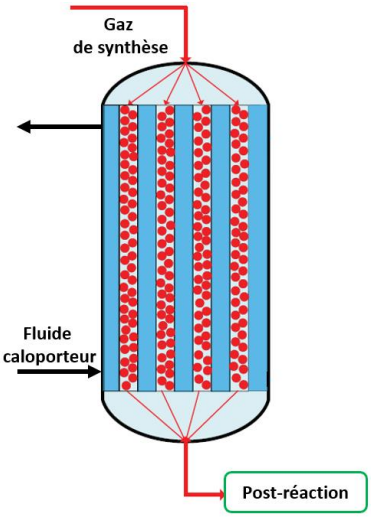


Figure 1.34 : Schéma d'un réacteur multitubulaire refroidi (Vakili et Eslamloueyan, 2013).

1.5.3.3 Réacteur slurry

Le réacteur slurry, ou réacteur slurry triphasique, est l'un des réacteurs prometteurs pour la synthèse du DME après le réacteur à lit fixe. La **Figure 1.35** donne un aperçu du réacteur slurry (procédé JFE).

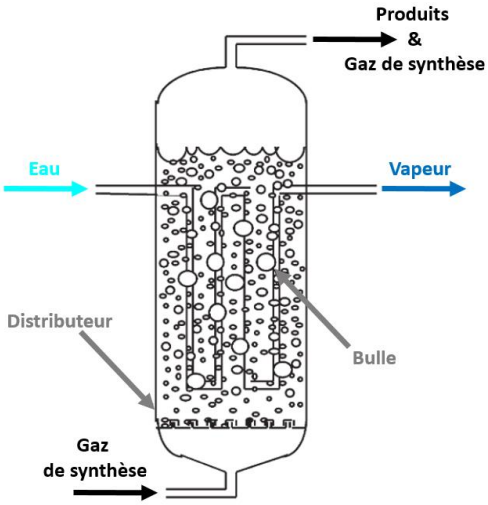


Figure 1.35 : Schéma d'un réacteur slurry (Ju et al., 2009).

Dans ce type de réacteur, le gaz de synthèse est dispersé sous forme de bulles dans un solvant inerte utilisé pour la suspension du catalyseur. Contrairement au réacteur à lit fixe, ce type de réacteur ne présente pas de points chauds intenses en raison d'une bonne distribution de chaleur à l'intérieur du réacteur et de la bonne capacité thermique du solvant (Mondal et Yadav, 2019).

En raison des différents transferts entre phases, ce réacteur entraine une forte limitation au transfert de matière affectant fortement la vitesse de réaction. De même, la perte de particules catalytiques ainsi que d'autres problématiques (manque de capacité de mouillage du catalyseur, agrégation) ont limité l'utilisation de ce réacteur pour la synthèse du DME (Mondal et Yadav, 2019). De plus, la conception du système est plus complexe que celle du réacteur à lit fixe (Azizi et al., 2014).

1.5.3.4 Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur à lit fluidisé pour la synthèse du DME est un réacteur très peu étudié bien que certains chercheurs aient essayé de démontrer son potentiel face aux autres types de réacteurs conventionnels (Kumar et Srivastava 2010). Ce réacteur est resté à l'échelle du laboratoire.

La mise en œuvre de fines particules catalytiques qui se déplacent librement dans le lit induit un mélange approprié conduisant à une réduction de la limitation par transfert de matière tout en assurant un bon contrôle de température. Abashar (2017) a montré à travers des études de simulation qu'un réacteur à lit fluidisé à double lit pourrait être une bonne alternative pour la synthèse du DME (**Figure 1.36**).

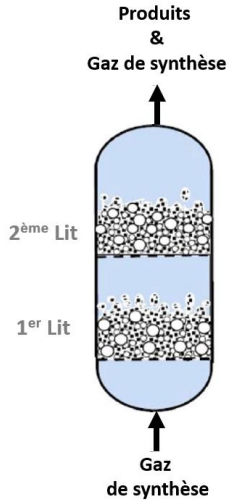


Figure 1.36 : Schéma de réacteur à lit fluidisé à double lit (Abashar, 2017).

Abashar (2017) a exploité le deuxième lit comme un moyen de contrôle de l'amélioration de la performance du réacteur à travers la gestion de la composition du lit catalytique. L'un des plus grands inconvénients pour l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé est la forte perte de catalyseur en raison de la collision entre la paroi du réacteur et les particules catalytiques (Ray et al., 1987).

1.5.3.5 Réacteur membranaire

En plus de ce qui a été indiqué dans la première partie du chapitre, le réacteur membranaire a attiré l'attention pour la synthèse directe du DME. Le couplage à une membrane pour la synthèse du DME a principalement deux objectifs pour l'amélioration des performances du système : i) retirer des produits du milieu réactionnel ; ii) ajouter de façon contrôlée les réactifs dans le milieu réactionnel. Le principal produit ciblé pour son évacuation est l'eau, tandis que le principal réactif ciblé pour son apport est l'hydrogène. Diban et al. (2013) ont signalé l'importance du flux transmembranaire de l'eau à évacuer.

De même, Mardnapour et al. (2012) ont souligné que l'apport approprié d'hydrogène peut améliorer la production du DME. Comme l'étude de ce réacteur fait partie des objectifs de la thèse, des informations supplémentaires seront fournies dans les chapitres 3 et 4.

1.5.3.6 Réacteur type-dual

Vakili et Eslamloueyan (2012) ont proposé une configuration constituée de deux réacteurs multitubulaires refroidis par différents fluides avec un agencement différent des catalyseurs dans chacun des réacteurs (**Figure 1.37**). Dans ce type de configuration, les catalyseurs de synthèse de DME sont situés du côté tube pour le réacteur de droite (premier réacteur) et du côté calandre pour le réacteur de gauche (deuxième réacteur). Une telle configuration permet la poursuite de la transformation à basse température du gaz issu du premier réacteur en DME. Le premier réacteur est refroidi par l'eau bouillante, tandis que le deuxième réacteur bénéficie de la chaleur du gaz issu du premier réacteur pour préchauffer une partie du gaz de synthèse entrant dans le premier réacteur. Les auteurs ont confirmé que la configuration à contre-courant dans le second réacteur est plus avantageuse. La modélisation de cette configuration a démontré la possibilité d'une production accrue de DME/jour par rapport au procédé conventionnel.

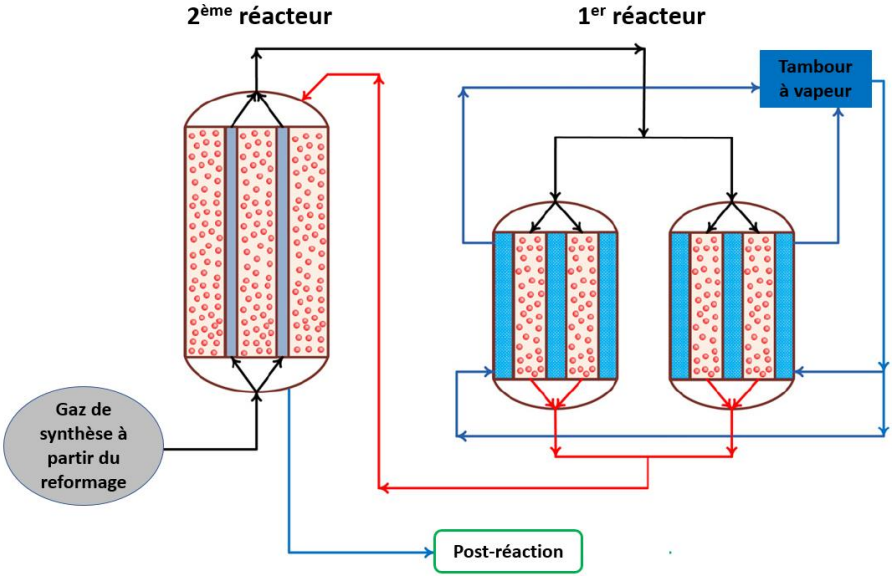


Figure 1.37 : Schéma d'un réacteur type-dual proposé par Vakili et Eslamloueyan (2012).

1.5.3.7 Réacteur couplé thermiquement

Dans ce type de réacteur, la chaleur des réactions exothermiques devient la principale source de chaleur des réactions endothermiques (**Figure 1.38**). Le principe de ce réacteur consiste à réaliser simultanément deux réactions de nature différente (endothermique et exothermique) pour que chaque réaction tire profit de ce couplage.

Ce type de réacteur a été proposé pour la synthèse directe du DME à partir de gaz de synthèse par Vakili et al. (2011), et pour la synthèse indirecte par Khademi et al. (2009) du côté exothermique. La déshydrogénation du cyclohexane a été considérée du côté endothermique dans les deux travaux pour la production d'hydrogène et du benzène. Les auteurs soulignent que la chaleur nécessaire pour le côté endothermique peut être fournie proprement grâce au contrôle approprié des débits molaires et des températures d'entrée de chaque côté.

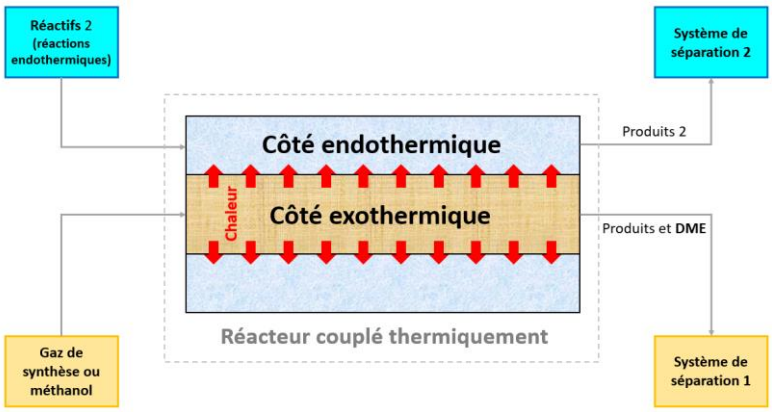


Figure 1.38 : Schéma représentatif d'un réacteur couplé thermiquement en mode à co-courant.

Dans ce contexte, il convient de citer d'autres travaux faisant intervenir, dans ces réacteurs couplés thermiquement, un couplage à des membranes. Farniaei et al. (2014) ont proposé une configuration multitubulaire en plaçant la réaction endothermique (déshydrogénation du cyclohexane) entre les deux réactions exothermiques (la production du méthanol et la production du DME). La première membrane, H-SOD, avait la tâche d'éliminer l'eau du côté de synthèse du méthanol, tandis que la deuxième membrane, Pd/Ag, avait la tâche d'apporter l'hydrogène n'ayant pas réagi du côté de la synthèse de DME. Pour Bakhtyari et al. (2016), les deux membranes utilisées étaient des membranes pour l'élimination de l'eau uniquement. Dans ce travail, la réaction endothermique entre ces deux réactions exothermiques correspond à la synthèse de formiate de méthyle à partir du méthanol. L'utilisation de ces configurations a conduit à une amélioration de la conversion par rapport aux cas conventionnels.

1.5.3.8 Distillation réactive (RD) et colonne réactive à paroi séparatrice (R-DWC)

Dans le procédé conventionnel de déshydratation du méthanol pur en DME, la séparation du mélange fait appel à deux colonnes de distillation (DC) classiques : la première colonne est dédiée à la récupération du DME en tête et la deuxième colonne à la séparation du mélange « eau-méthanol » (**Figure 1.39**a).

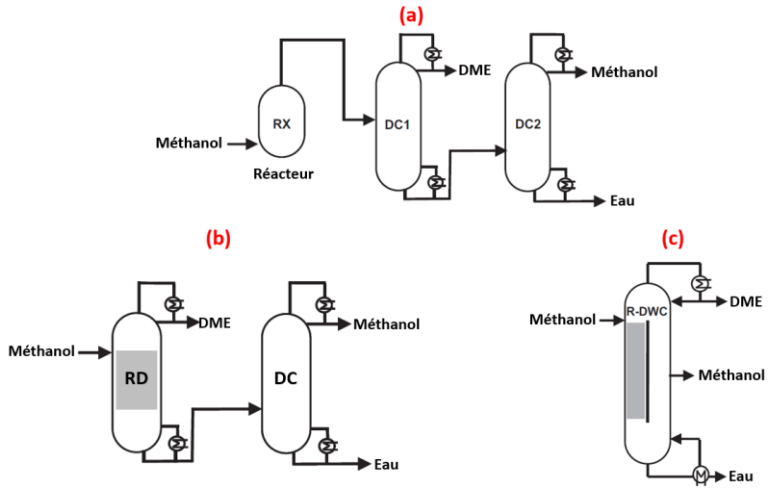


Figure 1.39 : Schémas simplifiés de différents cas de déshydratation du méthanol en DME : a) procédé conventionnel ; b) distillation réactive ; c) colonne réactive à paroi séparatrice (Kiss et Suszwalak 2012).

Parmi les équipements couplant la réaction et la séparation, la distillation réactive ou catalytique a été proposée pour la déshydratation du méthanol pur en DME. Comme l'illustre la **Figure 1.39**b, cette

configuration conduit au couplage du réacteur et de la première colonne dans le même équipement. Le mécanisme de cette colonne est relativement simple en raison des points d'ébullition bien répartis entre le seul réactif et les deux produits. Cette configuration requiert des conditions de température et de pression plus douces. Cette configuration offre une sélectivité en DME plus grande et une réduction des coûts opérationnels (Sundmacher et Kienle, 2003; Kiss, 2011).

En raison du potentiel et des différents avantages offerts par l'utilisation des colonnes à paroi séparatrice, Kiss et Suszwalak (2012) ont proposé la déshydratation du méthanol en DME sur une colonne réactive à paroi séparatrice dans laquelle le méthanol peut aussi être obtenu et recyclé si nécessaire. Le schéma simplifié de la R-DWC est présenté sur la **Figure 1.39**c.

Selon les résultats obtenus par Kiss et Suszwalak (2012), cette technologie de R-DWC est très performante par rapport aux colonnes concurrentes (distillation réactive et distillation classique). Cette colonne peut présenter une réduction des émissions de CO_2 jusqu'à 60%, une réduction des coûts annuels totaux jusqu'à 30% et des économies d'énergie qui peuvent aller jusqu'à 58%.

1.5.3.9 Microréacteurs, réacteurs sphériques et réacteurs à gradient de température

Les microréacteurs présentent des vitesses élevées de transfert de matière et de chaleur en raison des grands rapports surface/volume qu'ils peuvent offrir. Certains auteurs se sont intéressés à ce type de réacteur et ont démontré que certaines améliorations peuvent être obtenues au sein de ces réacteurs (Hayer et al., 2013). Dans ce contexte, Koybasi et Avci (2022) ont traité la synthèse catalytique du DME dans un réacteur membranaire à microcanaux dans des conditions isothermes. Leurs résultats ont montré que l'intégration d'une membrane SOD sélective à la vapeur d'eau permet une meilleure conversion du CO_X (CO et CO_2).

Pour le réacteur sphérique (**Figure 1.40**a), Samimi et al. (2013) ont proposé la substitution d'un réacteur tubulaire à lit fixe par un réacteur sphérique à lit fixe afin de réduire les problématiques de perte de charge et d'améliorer la production du DME.

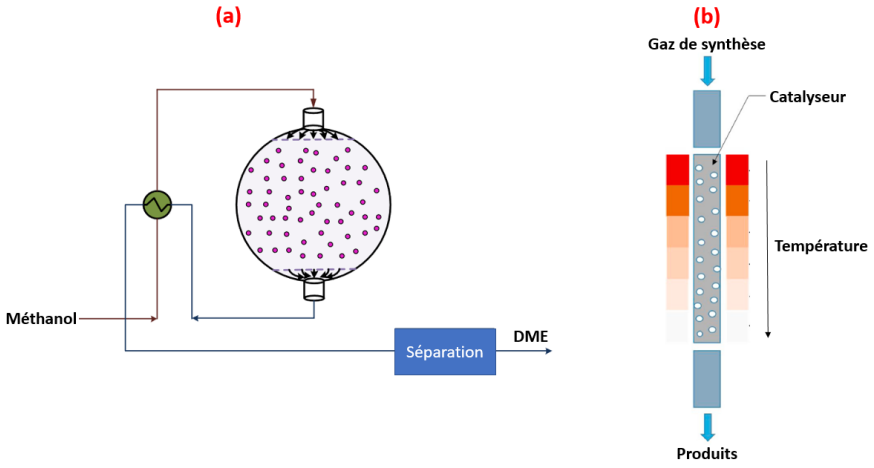


Figure 1.40 : a) Schéma du réacteur sphérique pour la déshydratation du méthanol en DME (Samimi et al., 2013) ; b) Schéma du réacteur à gradient de température (Mondal et Yadav, 2019).

Omata et al. (2002) ont proposé un réacteur à gradient de température (**Figure 1.40**b). Ce type de réacteur a été proposé pour contourner à la fois la limitation de l'équilibre thermodynamique à haute température et la faible activité catalytique à basse température.

1.6 Conclusions

Ce premier chapitre est revenu en premier lieu sur les aspects fondamentaux de l'intensification des procédés. Au-delà des définitions et des principes de l'intensification des procédés, les principaux équipements et méthodes de l'intensification des procédés ont été rappelés, avec un focus particulier sur les équipements multifonctionnels couplant la réaction et la séparation. Par la suite, le concept Power-to-fuel a été discuté en montrant les différentes voies possibles de synthèse des carburants alternatifs. Comme les procédés visés de synthèse de produits alternatifs reposent sur l'utilisation de CO_2 et d'hydrogène renouvelable, les technologies et méthodes de captage de CO_2 ainsi que celles de production d'hydrogène (reformage et électrolyse) ont été rappelées. Enfin, après avoir introduit le DME, les différents designs de réacteurs proposés pour la synthèse du DME ont été illustrés.

La synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'hydrogène n'a été étudiée que très peu dans la littérature. Les dernières revues et les derniers travaux sur la DME font appel à des recherches supplémentaires tant sur la conception de réacteurs (recherche des effets synergiques et d'intégration, etc.) que sur d'autres aspects (catalyse, thermodynamique, etc.). Par conséquent, différentes configurations de procédés sont explorées dans les chapitres suivants.

Chapitre 2 : Analyse des phénomènes de transfert et des modèles cinétiques

Ce chapitre sera consacré à la compréhension des phénomènes fondamentaux au sein d'un réacteur-échangeur pour la synthèse directe du DME. Ce chapitre présente la simulation de réacteurs sous différents régimes thermiques en recourant aux modèles cinétiques les plus utilisés pour la simulation de la synthèse directe du DME en vue de favoriser le couplage entre les transferts de chaleur et de matière. Un modèle pseudo-homogène et un modèle hétérogène sont développés pour simuler des réacteurs isothermes, adiabatiques et isopériboliques à lit fixe pour la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Les concentrations, les vitesses de réaction et les gradients de température à l'intérieur du catalyseur sont évalués. Les facteurs d'efficacité catalytique sont également évalués et représentés le long du réacteur. En résumé, l'étude effectuée dans ce chapitre aura pour objectif de choisir un modèle cinétique et d'évaluer les couplages avec les transferts.

2.1 Préambule

L'étude de l'utilisation directe et indirecte du CO_2 dans les procédés de synthèse de méthanol et de DME a fait l'objet de recherches scientifiques en raison de leur importance industrielle (Goeppert et al., 2014). Bien que la production de méthanol à partir de CO (von Wedel et al., 1988), de CO_2 (Skrzypek et al. 1995; Bussche et Froment, 1996) ou des deux (Graaf et al., 1988) fait encore débat, il est généralement admis que la synthèse de méthanol est presque exclusivement assurée par l'hydrogénation catalytique du CO_2 contenu dans le gaz de synthèse : une production très faible, voire nulle, de méthanol a été observée lors de la réaction sur un catalyseur commercial de synthèse de méthanol à partir d'une alimentation en gaz de synthèse exempte de CO_2 et de l'eau (Olah et al., 2009).

Actuellement, la synthèse commerciale du DME est généralement réalisée par la méthode indirecte dans un réacteur catalytique alimenté par du méthanol pur : ce méthanol est produit à partir de gaz de synthèse sur un catalyseur métallique (Cu-ZnO-Al_2O_3) dans un autre réacteur. Cependant, l'ajout d'un catalyseur acide (δ-Al_2O_3, HZSM-5, H-UZM-12, NaHZSM-5) permet la déshydratation du méthanol en DME dans le même réacteur, aboutissant à la synthèse directe de DME (Spivey et al., 1991; Ereña et al., 2005; Tavan et al., 2013; Cai et al., 2016). Tant du point de vue économique que thermodynamique, la faisabilité et les avantages de la synthèse directe ont rendu cette synthèse plus prometteuse (Cai et al. 2016). La conversion in-situ du méthanol en DME sur un catalyseur hybride/bifonctionnel (mélange de fonctions métallique et acide) devient une force motrice pour surmonter la limitation de l'équilibre thermodynamique pour la synthèse du méthanol (Zhu et al., 2010; Witoon et al., 2015). La synthèse directe étant réalisée sur un catalyseur hybride ou bifonctionnel, plusieurs méthodes de préparation du catalyseur ont été discutées, notamment sur l'acidité du catalyseur de déshydratation pour éviter la formation de sous-produits réduisant la sélectivité du DME (hydrocarbures, coke, etc.). Toutes les informations en relation avec les catalyseurs de synthèse de DME, les méthodes de préparation, les promoteurs étudiés, etc. sont accessibles en premier lieu dans les travaux de Azizi et al. (2014) et de Mondal et Yadav (2019).

Le groupe d'Aguayo et al. (2005), Ereña et al. (2008), Sierra et al. (2010), Sierra et al. (2011), Ateka et al. (2016) a étudié et accordé une attention particulière à la désactivation du catalyseur et aux effets de la régénération du catalyseur durant la synthèse directe du DME. La plupart des publications scientifiques se sont concentrées sur l'étude et le développement du catalyseur, (Ge et al., 1998; Sun

et al., 2014; Bonura et al., 2014; Jadhav et al., 2014; Huang et al., 2015; Catizzone et al., 2017; Modal et Yadav, 2019; Ren et al., 2020; Cai et al., 2020), mais peu d'articles ont abordé l'aspect cinétique de la synthèse directe du DME. Le comportement cinétique est l'une des exigences les plus importantes pour la conception d'un procédé. Les objectifs de rendement et de conversion ont conduit à la conception de configurations innovantes et au développement de réacteurs multifonctionnels. Étant donné que le procédé de synthèse directe du DME est exothermique et que les réactions mises en œuvre sont liées de manière complexe, il est important de comprendre et de prévoir le comportement du réacteur, notamment les profils de température, les variations de vitesses de réaction et la concentration des espèces (Behloul et al., 2021).

Avec un objectif d'intensification des procédés, et afin d'optimiser ultérieurement un réacteur-échangeur de chaleur, le couplage à un échange de chaleur est étudié et modélisé, d'où l'importance d'un modèle cinétique fiable. Dans un premier temps, ce travail présentera les différents modèles cinétiques principalement utilisés pour la simulation de la synthèse directe du DME : ces modèles cinétiques diffèrent soit par le type de catalyseur, soit par les réactions prises en compte, ou par leurs conditions opératoires. Dans un second temps, ce travail permettra de simuler ces modèles sous différents régimes thermiques en développant un modèle de réacteur pseudo-homogène qui permettra la récupération des profils souhaités (température, vitesses, etc.). La simulation effectuée permettra de choisir le modèle ('modèle cinétique + catalyseur') le mieux adapté à une étude spécifique ultérieure dans les prochains chapitres.

Par la suite, dans le but d'avoir une approche globale sur les vitesses qui caractérisent les réactions ainsi que les phénomènes de transfert (matière et chaleur), une analyse, à titre indicatif, en temps caractéristiques est envisagée pour l'analyse des phénomènes au sein d'un réacteur catalytique. En outre, comme l'analyse des phénomènes de transfert de matière et/ou de chaleur entre les espèces réactives et les particules de catalyseur est essentielle, et sur la base des résultats obtenus de l'analyse en temps caractéristiques, l'effet de la limitation par transfert interne sera discuté pour un procédé de synthèse directe du DME pour une alimentation riche en CO_2. La dernière partie du travail sera consacrée à l'étude de l'effet de la diffusion interne sur la vitesse de réaction globale. Cette étude sera réalisée en considérant différents modes d'échange thermique au sein du réacteur en utilisant un modèle de réacteur hétérogène.

2.2 Principaux modèles cinétiques pour la synthèse directe du DME

2.2.1 Stœchiométrie de la réaction

La synthèse directe du DME à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène implique la prise en compte des réactions équilibrées présentées dans le **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Réactions impliquées dans la synthèse directe de DME.

Nom de la réaction	Numéro de réaction	Stœchiométrie de la réaction	ΔH_{298K}
Hydrogénation de CO_2	(1)	$CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O$	$-49{,}5\ kJ/mol$
Hydrogénation de CO	(2)	$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$	$-90{,}7\ kJ/mol$
Déshydratation de méthanol	(3)	$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3OCH_3 + H_2O$	$-23{,}5\ kJ/mol$
Reverse water gas shift	(4)	$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$	$+41{,}2\ kJ/mol$

Les réactions (1), (2) et (4) constituent le système réactionnel de la synthèse de méthanol (Jia et al. 2006). La réaction (1) est la somme des réactions (2) et (4) et le rapport stœchiométrique global entre CO_2 et H_2 est égal à trois ($H_2/CO_2 = 3$). L'ajout d'une fonction catalytique acide à la fonction catalytique métallique permet la conversion du méthanol proche de sa valeur d'équilibre en DME par la réaction (3) permettant ainsi le déplacement de l'équilibre thermodynamique de la synthèse du méthanol. En analysant les réactions décrites ci-dessus, on constate que les réactions sont thermodynamiquement favorisées à basse température et à haute pression, alors que la cinétique s'améliore à haute température, mettant en évidence un compromis entre la cinétique et la thermodynamique (Behloul et al., 2021).

2.2.2 Thermodynamique de la synthèse directe du DME

Sur la base des coefficients d'équilibre (constantes d'équilibre), des calculs d'équilibres thermodynamiques peuvent être effectués afin d'estimer la fraction molaire des espèces à l'équilibre, ainsi que les conditions opératoires permettant de maximiser la conversion et la sélectivité. Plusieurs corrélations pour calculer les constantes d'équilibre des quatre réactions susmentionnées ont été proposées dans la littérature. La majorité des corrélations qui fournissent le même ordre de grandeur pour ces coefficients sont résumées dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 2.2 : Résumé des principales corrélations pour le calcul des constantes d'équilibre.

Réaction	Constantes d'équilibre	Unité	Références
CO_2 hydrogénation	$Log_{10}\,K_{eq1} = \frac{3066}{T} - 10{,}592$ $ln\,K_{eq1} = \frac{4213}{T} - 5{,}752\,ln(T) - 1{,}707 * 10^{-3}\,(T) + 2{,}682$ $* 10^{-6}\,(T^2) - 7{,}232 * 10^{-10}\,(T^3) + 17{,}6$	bar^{-2}	a b
CO hydrogénation	$Log_{10}K_{eq2} = \frac{5139}{T} - 12{,}621$ $ln\,K_{eq2} = 22{,}67 + 8{,}984 * 10^3\,(T^{-1}) - 7{,}964\,ln(T) + 3{,}92 * 10^{-3}\,(T)$ $+5{,}127 * 10^{-7}\,(T^2) - 3{,}114 * 10^{-10}\,(T^3)$ $ln\,K_{eq2} = \frac{9{,}8438 * 10^4}{RT} - 29{,}07$	bar^{-2}	a c d
Déshydratation du méthanol	$ln\,K_{eq3} = \frac{4019}{T} + 3{,}707\,ln(T) - 2{,}783 * 10^{-3}\,(T) + 3{,}8 * 10^{-7}\,(T^2)$ $-6{,}561 * 10^4\,(T^{-3}) - 26{,}64$ $ln\,K_{eq3} = -9{,}37 + 3{,}196 * 10^3\,(T^{-1}) + 0{,}835\,ln(T) + 2{,}349$ $* 10^{-3}\,(T) - 1{,}873 * 10^{-6}\,(T^2) + 5{,}161 * 10^{-10}\,(T^3)$ $ln\,K_{eq3} = \frac{2051{,}7}{T} - 1{,}5587$ $ln\,K_{eq3} = \frac{2{,}1858 * 10^4}{RT} + ln(0{,}106)$	--	b c e f
Reverse Water Gas Shift (RWGS)	$Log_{10}K_{eq4} = \frac{-2073}{T} + 2{,}029$ $Log_{10}(\frac{1}{K_{eq4}}) = \frac{2167}{T} - 0{,}5194\,Log_{10}(T) + 1{,}037 * 10^{-3}\,(T) - 2{,}331$ $* 10^{-7}\,(T^2) - 1{,}2777$	--	a b

a (Graaf et al., 1986) ; b (Lu et al., 2004) ; c (Moradi et al., 2011) ; d (Moradi et al., 2014) ; e (Diep et Wainwright) ; f (Park et al., 2014)

Conformément au résumé des caractéristiques essentielles des modèles cinétiques décrits ci-dessous, et aux études présentées dans la littérature (Azizi et al., 2014; Mondal et Yadav, 2019; Ateka et al., 2022), les travaux de recherche ont majoritairement été réalisés dans une gamme de température

comprise entre 200 °C et 300 °C et à des pressions allant jusqu'à 80 bar. Les corrélations présentées dans le **Tableau 2.2** sont comparées dans cette gamme de température à une pression de 50 bar. Sur une gamme de température de $[200 - 300]\ °C$, pour la réaction (1), les deux corrélations donnent un résultat très proche à $\pm\ 1{,}5 * 10^{-5}\ bar^{-2}$ (± 13 %). Pour la réaction (2), les deux premières corrélations donnent des résultats identiques, alors que la dernière corrélation donne un ordre de grandeur proche à $\pm\ 4 * 10^{-3}\ bar^{-2}$ (± 61 %). Pour la réaction (3), la deuxième et la dernière corrélation donnent pratiquement le même résultat. Par rapport à ces deux corrélations, la première corrélation donne un résultat de $\pm\ 2$ (± 7 %), et la troisième corrélation donne un résultat de $\pm\ 6$ (± 17 %). Pour la réaction (4), les deux corrélations donnent des résultats similaires.

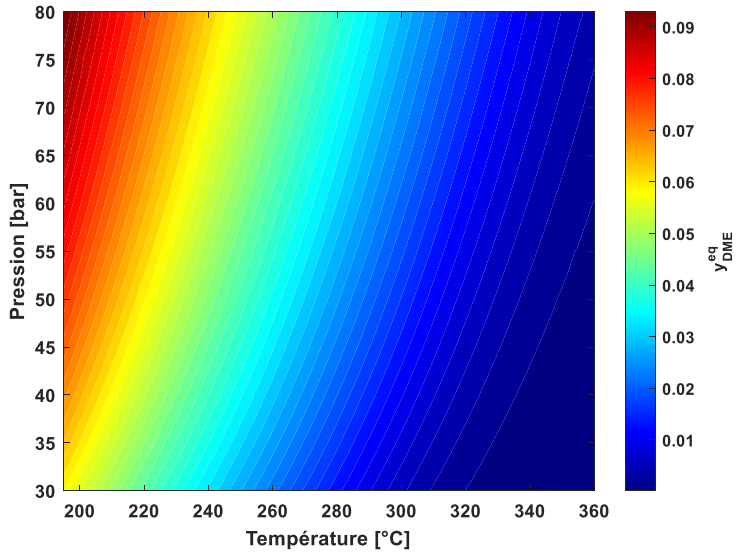


Figure 2.1 : Fraction molaire du DME à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la pression ($H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Sur la base des calculs d'équilibres thermodynamiques, la **Figure 2.1** présente l'évolution de la fraction molaire du DME dans le mélange à l'équilibre thermodynamique. Les résultats présentés sur la **Figure 2.1** montrent que la fraction du DME est d'autant plus grande que la pression est élevée et la température est basse. Cela revient principalement à la nature des réactions impliquées, qui sont exothermiques et équilibrées.

Il suffit de souligner que pour chaque réaction du **Tableau 2.1**, la première corrélation du **Tableau 2.2** sera utilisée pour estimer la constante d'équilibre de la réaction appropriée dans la partie simulation.

2.2.3 Modèles cinétiques

La présente section décrit et fournit des informations sur les modèles cinétiques les plus communément utilisés pour la simulation de la synthèse directe du DME. Un tableau de synthèse regroupant l'ensemble des paramètres cinétiques liés à chaque modèle cinétique est fourni ultérieurement. Il convient de mentionner que la numérotation des vitesses de réaction correspondra à la numérotation de la stœchiométrie indiquée dans le **Tableau 2.1**. Les vitesses de réaction sont exprimées en $mol.kg^{-1}.s^{-1}$ et les pressions partielles ou fugacités en Pa.

Modèle cinétique de Ng et al. (1999)

Ng et al. (1999) ont proposé un modèle cinétique combiné pour une synthèse de méthanol et de DME basé sur le modèle proposé par Bussche et Froment (1996) et le modèle proposé par Bercic et Levec

(1992, 1993) pour la synthèse du méthanol sur un catalyseur commercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$ et sa déshydratation sur un catalyseur δ-alumine (fourni par Norton Chemicals Co.). Le modèle de synthèse du méthanol était basé sur un mécanisme de réaction strictement séquentiel de CO à CO_2 à CH_3OH via les carbonates de surface, et le modèle de déshydratation était basé sur la réaction du méthanol adsorbé de manière dissociative. Un réacteur à recyclage interne sans gradient a été utilisé afin de tester le modèle proposé en utilisant les résultats obtenus à partir d'une large gamme de rapports d'alimentation CO_2:CO. Les catalyseurs ont été physiquement séparés par une couche de laine de quartz, mais exposés au même environnement réactionnel bien mélangé : la possibilité de contamination métallique croisée entre les deux catalyseurs a été complètement éliminée. Il a été confirmé que les phénomènes de diffusion interne et externe de particules n'étaient pas limitatifs. Il a été constaté que le catalyseur peut être désactivé à des vitesses volumiques horaires élevées et à un ratio élevé de catalyseur de déshydratation. Les expressions des vitesses de réaction sont présentées ci-dessous, et leurs paramètres sont donnés dans le **Tableau 2.3**.

$$r_1 = k_1 \frac{P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_{eq1} P_{CO_2} P_{H_2}^3}\right)}{\left(1 + K_2 \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) + \sqrt{K_3 P_{H_2}} + K_4 P_{H_2O}\right)^3}$$

$$r_3 = k_3 \frac{\left(\frac{K_{CH_3OH}}{RT}\right)^2 \left(P_{CH_3OH}^2 - \frac{P_{DME} P_{H_2O}}{K_{eq_3}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH}\left(\frac{P_{CH_3OH}}{RT}\right)} + K_{H_2O}\left(\frac{P_{H_2O}}{RT}\right)\right)^4}$$

$$r_4 = k_4 \frac{P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq_4} P_{CO_2} P_{H_2}}\right)}{\left(1 + K_2 \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) + \sqrt{K_3 P_{H_2}} + K_4 P_{H_2O}\right)}$$

Tableau 2.3 : Paramètres cinétiques du modèle de Ng et al. (1999).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$1{,}65 * 10^{-10} exp(36696/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-2}$
k_3	$1{,}0278 * 10^{10}\ exp(-105000/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}$
k_4	$1{,}09 * 10^{5}\ \ exp(-94765/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_2	$3{,}61 * 10^{3}$	$-$
K_3	$0{,}37 * 10^{-2{,}5}\ exp(17197/R/T)$	$Pa^{-0{,}5}$
K_4	$7{,}14 * 10^{-16}\ exp(124119/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CH_3OH}	$7{,}9 * 10^{-7}\ exp(70500/R/T)$	$m^3.mol^{-1}$
K_{H_2O}	$0{,}84 * 10^{-4}\ exp(41100/R/T)$	$m^3.mol^{-1}$

Modèle cinétique de Lu et al. (2004)

Lu et al. (2004) ont proposé un nouveau mécanisme et un modèle cinétique pour la synthèse directe du DME sur un catalyseur bifonctionnel $Cu\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3/HZSM\text{-}5$ préparé par la méthode de dépôt par co-précipitation, et un réacteur à lit fluidisé de laboratoire a été mis en place. Les résistances au transfert de matière et de chaleur entre les particules et le gaz ont été considérées comme négligeables. Les paramètres cinétiques dans les expressions de vitesses ont été obtenus par régression des données expérimentales, tandis que les coefficients d'adsorption pour le CO_2, l'H_2 et le CO ont été récupérés directement des travaux de Bussche et Froment (1996). Sur la base de leurs

résultats expérimentaux, les coefficients d'adsorption pour l'eau et le méthanol ont été négligés en raison de la faible concentration de l'eau et de méthanol dans leur mélange de sortie. Les expressions des vitesses de réaction sont présentées ci-dessous, et leurs paramètres sont donnés dans le **Tableau 2.4**.

$$r_1 = k_1 \frac{P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{K_{eq_1} P_{CO_2} P_{H_2}^3}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}\right)^3}$$

$$r_3 = k_3 \left(\frac{P_{CH_3OH}^2}{P_{H_2O}} - \frac{P_{CH_3OCH_3}}{K_{eq_3}}\right)$$

$$r_4' = k_4 \frac{P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K'_{eq_4} P_{CO}}}{\left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H2} P_{H_2}}\right)}$$

Tableau 2.4 : Paramètres cinétiques du modèle de Lu et al. (2004).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$35{,}45 * 10^{-7} exp(-17069/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-2}$
k_3	$8{,}2894 * 10^{2}\ exp(-52940/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
k_4	$7{,}3976 * 10^{-2}\ exp(-20436/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_{H_2}	$0{,}249 * 10^{-5}\ exp(34394/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$1{,}02 * 10^{-12}\ exp(67400/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO}	$7{,}99 * 10^{-12}\ exp(58100/R/T)$	Pa^{-1}

Il convient de mentionner que K'_{eq_4} est l'inverse du coefficient d'équilibre K_{eq_4} indiqué dans le **Tableau 2.2**, car la vitesse de réaction r_4' correspond à la réaction inverse de la réaction (4) du **Tableau 2.1**.

Modèle cinétique de Nie et al. (2004)

Nie et al. (2004) ont étudié la cinétique de la synthèse directe de DME à partir de gaz de synthèse contenant du N_2 sur des catalyseurs mixtes bifonctionnels dans un autoclave à slurry. Les résultats de leur test statistique ont montré la fiabilité du modèle cinétique. Le catalyseur bifonctionnel a présenté une synergie élevée à une vitesse spatiale donnée autour de 1000 $ml.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$. Ce modèle a été utilisé par certains auteurs tels que Vakili et al. (2011). Les expressions des vitesses de réaction sont présentées ci-dessous, et leurs paramètres sont donnés dans le **Tableau 2.5**.

$$r_1 = \frac{k_1\, f_{CO_2} f_{H_2}^3 \left(1 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{eq_1} f_{CO_2} f_{H_2}^3}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO} + K_{H_2} f_{H_2}\right)^4}$$

$$r_2 = \frac{k_2\, f_{CO} f_{H_2}^2 \left(1 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq_2} f_{CO} f_{H_2}^2}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO} + K_{H_2} f_{H_2}\right)^3}$$

$$r_3 = \frac{k_3\, f_{CH_3OH} \left(1 - \frac{f_{DME} f_{H_2O}}{K_{eq_3} f_{CH_3OH}^2}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{CH_3OH} f_{CH_3OH}}\right)^2}$$

Tableau 2.5 : Paramètres cinétiques du modèle de Nie et al. (2004).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$0{,}4195 * 10^{-18}\ exp(-30253/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-4}$
k_2	$1{,}828 * 10^{-12}\ exp(-43723/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-3}$
k_3	$1{,}939 * 10^{-3}\ exp(-24984/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_{CO}	$8{,}252 * 10^{-9}\ exp(30275/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$2{,}1 * 10^{-8}\ exp(31846/R/T)$	Pa^{-1}
K_{H_2}	$0{,}1035 * 10^{-5}\ exp(-11139/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CH_3OH}	$1{,}726 * 10^{-9}\ exp(60126/R/T)$	Pa^{-1}

Modèle cinétique de Nie et al. (2005)

Nie et al. (2005) ont développé un modèle cinétique intrinsèque basé sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood pour la synthèse du DME à partir du gaz de synthèse sur un catalyseur bifonctionnel dans un réacteur à lit fixe. Le catalyseur bifonctionnel a été obtenu en mélangeant un catalyseur commercial de synthèse du méthanol et un catalyseur de déshydratation du méthanol à base d'alumine. L'effet des phénomènes de diffusion interne et externe des particules a été supposé négligeable. Les expressions des vitesses de réaction sont identiques à celles développées par Nie et al. (2004), mais elles diffèrent par leurs paramètres cinétiques indiqués dans le **Tableau 2.6**. Les paramètres du modèle ont été obtenus en utilisant la méthode du simplexe combinée à un algorithme génétique.

$$r_1 = \frac{k_1\, f_{CO_2} f_{H_2}^3 \left(1 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{eq_1} f_{CO_2} f_{H_2}^3}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO} + K_{H_2} f_{H_2}\right)^4}$$

$$r_2 = \frac{k_2\, f_{CO} f_{H_2}^2 \left(1 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq_2} f_{CO} f_{H_2}^2}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO} + K_{H_2} f_{H_2}\right)^3}$$

$$r_3 = \frac{k_3\, f_{CH_3OH} \left(1 - \frac{f_{DME} f_{H_2O}}{K_{eq_3} f_{CH_3OH}^2}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{CH_3OH} f_{CH_3OH}}\right)^2}$$

Tableau 2.6 : Paramètres cinétiques du modèle de Nie et al. (2005).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$1{,}4053 * 10^{-17}\ exp(-67515/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-4}$
k_2	$2{,}05 * 10^{-12}\ exp(-54307/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-3}$
k_3	$2{,}95 * 10^{-3}\ exp(-43473/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_{CO}	$3{,}934 * 10^{-11}\ exp(37373/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$1{,}858 * 10^{-11}\ exp(53795/R/T)$	Pa^{-1}
K_{H_2}	$0{,}6716 * 10^{-5}\ exp(-6476/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CH_3OH}	$3{,}48 * 10^{-11}\ exp(54689/R/T)$	Pa^{-1}

Modèle cinétique d'An et al. (2008)

An et al. (2008) ont proposé un modèle cinétique pour la synthèse du DME à partir de l'hydrogénation du CO_2 sur un catalyseur considéré comme bifonctionnel obtenu par mélange physique d'un catalyseur fibreux de synthèse de méthanol CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2 et d'un catalyseur de déshydratation de

méthanol HZSM-5. Les données expérimentales et les paramètres cinétiques sont ajustés sur la base de modèles cinétiques bien étudiés. Ce modèle est basé non seulement sur le modèle proposé par Graaf et al. (1988, 1990) pour la synthèse de méthanol, où ils ont considéré que le CO et le CO_2 étaient adsorbés de manière compétitive sur le même site et que l'hydrogène et l'eau étaient adsorbés de manière compétitive sur un autre site, mais aussi sur le modèle proposé par Tao et al. (1991) pour la déshydratation du méthanol où ils ont supposé que l'étape limitante de la vitesse de réaction de déshydratation était la réaction de surface entre deux molécules adjacentes de méthanol. Les expressions des vitesses de réaction sont présentées ci-dessous, et leurs paramètres sont indiqués dans le **Tableau 2.7**.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO_2}\left(f_{CO_2} f_{H_2}^{1.5} - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{eq_1} f_{H_2}^{1.5}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO}\right)\left(f_{H_2}^{0.5} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}}\right) f_{H_2O}\right)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO}\left(f_{CO} f_{H_2}^{1.5} - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq_2} f_{H_2}^{0.5}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO}\right)\left(f_{H_2}^{0.5} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}}\right) f_{H_2O}\right)}$$

$$r_3 = \frac{k_3\left(f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{DME} f_{H_2O}}{K_{eq_3}}\right)}{\left(1 + K'_{H_2O} f_{H_2O} + K_{CH_3OH} f_{CH_3OH}\right)}$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_{CO_2}\left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{eq_4}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO}\right)\left(f_{H_2}^{0.5} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}}\right) f_{H_2O}\right)}$$

Tableau 2.7 : Paramètres cinétiques du modèle d'An et al. (2008).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$1{,}4989 * 10^{-35}\ exp(-266010/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
k_2	$4{,}0107 * 10^{-8}\ exp(-11695/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
k_3	$1{,}8473 * 10^{-10}\ exp(4084{,}1/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-2}$
k_4	$2{,}8406 * 10^{9}\ exp(-112860/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-0{,}5}$
K_{CO}	$8{,}2867 * 10^{-16}\ exp(118270/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$1{,}6989 * 10^{-15}\ exp(81287/R/T)$	Pa^{-1}
$K_{H_2O}/K_{H_2}^{0,5}$	$1{,}3721 * 10^{-14}\ exp(115080/R/T)$	$Pa^{-0{,}5}$
K'_{H_2O}	$8{,}2411 * 10^{-5}\ exp(3{,}8867 * 10^{-5}/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CH_3OH}	$9{,}3393 * 10^{-5}\ exp(1{,}1273 * 10^{-3}/R/T)$	Pa^{-1}

Modèle cinétique de Shim et al. (2009)

Le modèle cinétique présenté initialement par Shim et al. (2009) est similaire à celui de Nie et al. (2005) avec la prise en compte de la réaction de water gaz shift (l'inverse de la réaction (4) du **Tableau 2.1**) pour la synthèse directe du DME sur un catalyseur $Cu/ZnO/Al_2O_3$ + δ-Al_2O_3 dans des conditions industrielles. Ils ont supposé que la production de méthanol est régie par les deux constituants CO et CO_2 selon un modèle de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Ils ont proposé une légèremodification des paramètres cinétiques, principalement sur certaines énergies d'activation pour

mieux s'adapter aux données expérimentales d'une usine pilote de synthèse de DME. Dans cette partie, uniquement l'expression de la vitesse de la réaction WGS sera présentée, et les paramètres cinétiques sont donnés dans le **Tableau 2.8**.

$$r_4' = \frac{k_4\, f_{H_2O}\left(1 - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K'_{eq_4} f_{H_2O} f_{CO}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{CO} f_{CO} + \sqrt{K_{H2} f_{H_2}}\right)}$$

Tableau 2.8 : Paramètres cinétiques du modèle de Shim et al. (2009).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$1{,}4053 * 10^{-17}\ exp(-67515/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-4}$
k_2	$2{,}05 * 10^{-12}\ exp(-54307/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-3}$
k_3	$2{,}95 * 10^{-3}\ exp(-43473/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
k_4	$2{,}0549 * 10^{-5}\ exp(-20436/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_{CO}	$3{,}934 * 10^{-11}\ exp(37373/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$1{,}858 * 10^{-11}\ exp(53795/R/T)$	Pa^{-1}
K_{H_2}	$0{,}6716 * 10^{-5}\ exp(-6476/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CH_3OH}	$3{,}48 * 10^{-11}\ exp(54689/R/T)$	Pa^{-1}

Modèle cinétique de Park et al. (2014)

Park et al. (2014) ont initialement étudié la modélisation cinétique de la synthèse de méthanol sur un catalyseur commercial ($Cu/ZnO/Al_2O_3$, Süd-Chemie, MegaMax 700) basé sur l'adsorption à trois sites. L'adsorption du CO_2 et du CO sur différents sites actifs du Cu était la principale différence avec le modèle de Graaf et al. (1988). Ensuite, la cinétique de synthèse du DME a été ajoutée à partir du travail de Ng et al. (1999) une fois que les auteurs ont observé dans les résultats expérimentaux que le DME était présent dans le flux de sortie. Dans ce modèle, seul le coefficient d'adsorption de l'eau a été estimé, tandis que les autres coefficients d'adsorption ont été utilisés tels que rapportés dans les modèles de Graaf et al. (1988, 1990) et Ng et al. (1999). Les phénomènes de diffusion externe et interne ont été négligés en fonction des valeurs obtenues des paramètres adimensionnels de Mears et Weisz-Prater. Les expressions des vitesses de réaction sont présentées ci-dessous, et leurs paramètres sont indiqués dans le **Tableau 2.9**.

$$r_1 = \frac{k_1\, K_{CO_2}\left(f_{CO_2} f_{H_2}^{1.5} - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{eq_1} f_{H_2}^{1.5}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} f_{CO_2}\right)\left(1 + K_{H_2}^{0.5} f_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} f_{H_2O}\right)}$$

$$r_2 = \frac{k_2\, K_{CO}\left(f_{CO} f_{H_2}^{1.5} - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq_2} f_{H_2}^{0.5}}\right)}{\left(1 + K_{CO}\, f_{CO}\right)\left(1 + K_{H_2}^{0.5} f_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} f_{H_2O}\right)}$$

$$r_3 = k_3 \frac{\left(\frac{K_{CH_3OH}}{RT}\right)^2 \left(P_{CH_3OH}^2 - \frac{P_{DME}\, P_{H_2O}}{K_{eq_3}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH}\left(\frac{P_{CH_3OH}}{RT}\right)} + K'_{H_2O}\left(\frac{P_{H_2O}}{RT}\right)\right)^4}$$

$$r_4 = \frac{k_4\, K_{CO_2}\left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{eq_4}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2}\, f_{CO_2}\right)\left(1 + K_{H_2}^{0.5} f_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} f_{H_2O}\right)}$$

Tableau 2.9 : Paramètres cinétiques du modèle de Park et al. (2014).

Paramètre	Expression	Unité
k_1	$7{,}08 * 10^{-3{,}5}\ exp(-68252/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1{,}5}$
k_2	$1{,}88 * 10^{0{,}5}\ exp(-113711/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1{,}5}$
k_3	$8{,}54 * 10^{9}\ exp(-123779/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
k_4	$1{,}16 * 10^{5}\ exp(-126573/R/T)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_{CO}	$(7{,}99\ \pm 1{,}28) * 10^{-12}\ exp(58100 \pm 600/R/T)$	Pa^{-1}
K_{CO_2}	$(1{,}02 \pm 0{,}16) * 10^{-12}\ exp(67400 \pm 600/R/T)$	Pa^{-1}
$K_{H_2O}/K_{H_2}^{0,5}$	$(4{,}13 \pm 1{,}51) * 10^{-13{,}5}\ exp(104500 \pm 1100/R/T)$	$Pa^{-0{,}5}$
K_{H_2O}	$3{,}80 * 10^{-15}\ exp(80876/R/T)$	Pa^{-1}
K'_{H_2O}	$0{,}84 * 10^{-4}\ exp(41100/R/T)$	$m^3.mol^{-1}$
K_{CH_3OH}	$7{,}9 * 10^{-7}\ exp(70500/R/T)$	$m^3.mol^{-1}$

Modèle cinétique d'Ateka et al. (2018)

Ateka et al. (2018) ont proposé un modèle cinétique pour la synthèse directe du DME à partir de gaz de synthèse et de CO_2, particulièrement adapté à la conversion du CO_2 sur un catalyseur bifonctionnel CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 préparé par mélange physique des fonctions métallique et acide. Ce modèle considère non seulement la cinétique traditionnelle rencontrée pour la synthèse du DME, mais aussi la cinétique de désactivation du catalyseur et la réaction de formation des paraffines. Un excès de fonction acide a été considéré pour le catalyseur bifonctionnel utilisé afin que la formation de méthanol soit l'étape limitante. La désactivation par le dépôt de coke a été quantifiée par une équation cinétique en fonction des concentrations en méthanol et DME, et l'atténuation de la désactivation par l'adsorption compétitive de CO_2 et d'H_2O a également été prise en compte dans cette équation. Pour simplifier leur modèle, la réaction d'hydrogénation du CO_2 n'a pas été prise en compte.

Les travaux précédents de leur équipe ont déjà été discutés dans la littérature (Aguayo et al. 2007, Ereña et al. 2011), notamment pour un autre type de catalyseur (Cu-ZnO-Al_2O_3/δ-Al_2O_3). Les expressions des vitesses de réaction sont présentées ci-dessous, et leurs paramètres sont donnés dans le **Tableau 2.10**. Les expressions de la cinétique de formation des paraffines et de la cinétique de désactivation du catalyseur ne sont pas mentionnées dans ce document.

$$r_2 = \frac{k_2 \left(P_{CO}P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_{eq_2}P_{CO}P_{H_2}^2}\right)}{\left(1 + K_{CO_2}P_{CO_2} + K_{H_2O}P_{H_2O}\right)}$$

$$r_3 = k_3 \left(P_{CH_3OH}^2 - \frac{P_{DME}P_{H_2O}}{K_{eq_3}}\right)$$

$$r'_4 = k_4 \left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq'_4}}\right)$$

Tableau 2.10 : Paramètres cinétiques du modèle d'Ateka et al. (2018).

Paramètre	Expression	Unité
k_2	$3{,}8889 * 10^{-21}\ exp(-72300 * (T^{-1} - 548^{-1})/R)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-3}$
k_3	$2{,}05 * 10^{-10}\ exp(-17200\ * (T^{-1} - 548^{-1})/R)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-2}$
k_4	$1{,}2917 * 10^{-9}\ exp(-91000\ * (T^{-1} - 548^{-1})/R)$	$mol.kg^{-1}.s^{-1}.Pa^{-2}$
K_{CO_2}	$6{,}01 * 10^{-7}\ exp(71900\ * (T^{-1} - 548^{-1})/R)$	Pa^{-1}

K_{H_2O}	$2{,}08 * 10^{-8}\ exp(231900\ *(T^{-1}-548^{-1})/R)$	Pa^{-1}

Comme indiqué en début de la section, le **Tableau 2.11** résume les différentes conditions de fonctionnement des modèles cinétiques susmentionnés.

Tableau 2.11 : Résumé des conditions opératoires et des principales hypothèses des modèles cinétiques pour la synthèse directe de DME.

Model	Ng et al. (1999)	Lu et al. (2004)	Nie et al. (2005)	An et al. (2008)	Shim et al. (2009)	Park et al. (2014)	Ateka et al. (2018)
Conditions	T = 250 °C P = 5 MPa GHSV = [27500-200000] h^{-1}	T = [250-270] °C P = [2-4] MPa SV = 3000 ml/g_{cat}/h	T = [220-260] °C P = [2,9-7,2] MPa SV = 1000 ml/g_{cat}/h	T = [210-270] °C P = [2-5] MPa SV = [1000-10000] ml/g_{cat}/h	T = [240-310] °C P = [50-70] kg/cm² (4,9 – 6,9) MPa	T = [220-340] °C P = [5-9] MPa SV = [8000-40000] ml/g_{cat}/h	T = [250-350] °C P = [1-4] MPa St = [1,25-20] g_{cat} $h(mol_c)^{-1}$
Composition %mol	CO_2+CO = [0-18] H_2 = 72 He = 10 (inerte)	H_2/CO = [0,75-2] CO_2 (faible quantité) N_2 (inerte)	CO_2 = [2-8] CO = [13-43] H_2 = [43-70] N_2 = [1-35] (inerte) CH_4 = [0-5] (inerte)	H_2/CO_2 = 3 CO = 3 N_2 (inerte)	CO_2 = 8 H_2 = 14.2 CO = 37,8 N_2 = 40 (inerte)	CO_2 = [0-24] CO = [0-32] H_2 = [50-86] Ar = [0-29] (inerte)	H_2/CO_X= [3-4] CO_2/CO= [0-1]
Catalyseur	Catalyseur hybride $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (commercial) et δ-alumina Taux de chargement de δ-alumine : $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (wt/wt) = [0 – 2]	Bifonctionnel $Cu/ZnO/Al_2O_3$ / HZSM-5 $Cu\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$: HZSM-5 (wt) : [4 - 6]	Bifonctionnel Catalyseur commercial de synthèse du méthanol et catalyseur de déshydratation du méthanol Ratio massique : [1 : 1]	Bifonctionnel $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}ZrO_2$ + HZSM-5 $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}ZrO_2$: HZSM-5 (wt) : [2]	Catalyseur dans des conditions industrielles $Cu/ZnO/Al_2O_3$ + $\delta\text{-}Al_2O_3$	Catalyseur commercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$, Süd-Chemie, MegaMax 700	Bifonctionnel $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$/SAPO-18
Réactions considérées	Hydrogénation de CO_2 Déshydratation du méthanol RWGS	Hydrogénation de CO_2 Déshydratation du méthanol WGS	Hydrogénation de CO_2 Hydrogénation de CO Déshydratation du méthanol	Hydrogénation de CO_2 Hydrogénation de CO Déshydratation du méthanol RWGS	Hydrogénation de CO_2 Hydrogénation de CO Déshydratation du méthanol WGS	Hydrogénation de CO_2 Hydrogénation de CO Déshydratation du méthanol RWGS	Hydrogénation de CO Déshydratation du méthanol WGS
Type de réacteur	Réacteur à recyclage interne	Réacteur à lit fluidisé de laboratoire	Réacteur à lit fixe isotherme	Réacteur à lit fixe	Réacteur à lit fixe	Microréacteur à lit fixe tubulaire	Réacteur à lit fixe

Selon les informations indiquées dans le **Tableau 2.11**, la majorité des modèles cinétiques établis sont développés pour un gaz de synthèse à faible concentration de CO_2 et à forte concentration de CO, ce qui est exactement le cas inverse de ce que nous envisageons pour la valorisation du CO_2. Cependant, un éventuel recyclage des réactifs non convertis pour augmenter la productivité conduira à l'accumulation de CO dans la boucle de recyclage et à une augmentation du ratio CO/CO_2 à l'entrée du réacteur, ce qui nous rapprochera des conditions dans lesquelles ces modèles cinétiques ont été développés. Cette première observation montre déjà que la conversion directe du CO_2 en DME est loin d'être aussi étudiée que la synthèse à partir de gaz de synthèse riche en CO ou la synthèse indirecte. En d'autres termes, la littérature est toujours pauvre en termes d'un modèle cinétique fiable permettant la conversion directe de CO_2 en DME.

Par ailleurs, le travail d'An et al. (2008) était consacré à l'hydrogénation du CO_2 en DME. L'ordre de grandeur du coefficient cinétique de la réaction d'hydrogénation du CO_2 indiqué dans leur article est très faible (10^{-33}) ce qui signifie que la réaction n'a pas lieu dans une mesure significative. Dans ce contexte, les vitesses de la réaction d'hydrogénation du CO_2 sont présentées en Annexe B (**Figure B.1**).

Les résultats présentés sur la **Figure B.1** montrent que la vitesse de la réaction d'hydrogénation du CO_2 obtenue à l'aide du modèle d'An et al. (2008) est extrêmement faible et diffère considérablement des ordres de grandeur des vitesses obtenues par les autres modèles.

An et al. (2008) indiquent en particulier que le modèle de Graaf donne le meilleur ajustement avec leurs données expérimentales, et que l'ajout de Zr dans leur catalyseur n'a induit aucune différence significative dans le mécanisme de réaction par rapport au catalyseur utilisé par Graaf et al. (1988 et 1990). Comme le modèle de Graaf ne prédit pas cet ordre de grandeur pour le coefficient cinétique de la réaction (1) (hydrogénation de CO_2), et compte tenu de la variété des modèles cinétiques rencontrés dans la littérature, un modèle cinétique peut être développé en perspective sur la base des modèles décrits par Graaf et al. (1990) et de celui de Tao et al. (1993) décrit dans le travail d'An et al. (2008) pour la synthèse du méthanol et sa déshydratation, respectivement, sur le catalyseur (CuO-ZnO-Al_2O_3 et HZSM-5).

2.3 Modèle mathématique pseudo-homogène

En vue de la compréhension des couplages entre les réactions et les phénomènes de transfert à l'intérieur du réacteur et pour permettre les simulations de réacteurs utilisant les modèles cinétiques présentés dans la section précédente, un modèle de réacteur pseudo-homogène est d'abord développé pour la simulation en mode isotherme, adiabatique ou isopéribolique. En raison de la nature exothermique de la réaction globale, le modèle de réacteur considéré est un réacteur tubulaire à lit fixe avec transfert de chaleur par convection au niveau de la paroi du tube, où les particules sphériques de catalyseur sont réparties le long du tube du réacteur.

Les hypothèses simplificatrices considérées pour le modèle pseudo-homogène dans ce chapitre sont :

- Un comportement idéal est supposé pour le mélange de gaz ;
- Le modèle est un écoulement piston unidimensionnel, simulé en régime permanent ;
- Le fluide et le solide sont considérés comme une seule phase pseudo-homogène ;
- La température de la paroi externe d'échange de chaleur du côté de la calandre est considérée comme constante, et les pertes de chaleur vers l'environnement sont négligées ;
- Les gradients radiaux de concentration et de température sont négligés à une position axiale donnée (rapport L_t/d_t élevé) ;
- La porosité du lit catalytique dans les deux directions (axiale et radiale) est uniforme (la variation de la porosité au voisinage de la paroi est négligée, $d_t/d_p \geq 10$).

L'hypothèse d'une température constante du côté caloporteur se justifie par le fait que le refroidissement du réacteur est assuré par évaporation de l'eau à une température constante dans la calandre. L'écoulement piston peut être justifié en calculant le nombre de Péclet caractérisant le phénomène de dispersion axiale. Toutes les corrélations nécessaires sont présentées en Annexe B. En d'autres termes, le transport convectif est supposé être plus important que la contribution dispersive.

Concernant les gradients radiaux dans le lit, en plus du rapport L_t/d_t, le critère de Mears (1971) ou de Chambré et Grossman a été appliqué. Les gradients radiaux de température peuvent se manifester induisant une certaine différence de température à l'entrée du réacteur de l'ordre de 15 K. Or, il est à noter que ce critère peut surestimer ces gradients en raison de la non-prise en compte du phénomène de transport convectif de chaleur au sein du tube. Par conséquent, dans la suite de ce chapitre et dans les chapitres suivants, les profils radiaux ne sont pas inclus explicitement : le transfert de chaleur radial est modélisé par un coefficient global de transfert de chaleur en intégrant le terme de la conductivité thermique radiale (λ_r^{eff}) dans l'équation globale (équation (2.1)). Toutes les corrélations nécessaires

pour le calcul des propriétés de transfert de chaleur et plus de détails sur cette conductivité radiale sont donnés en Annexe B.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{D_r \ln\left(\frac{D_o}{D_r}\right)}{2\,K_w} + \frac{D_r}{8\,\lambda_r^{eff}} + \frac{D_r}{D_o}\frac{1}{h_{out}} \tag{2.1}$$

2.3.1 Transfert de matière et de chaleur dans le réacteur

Les bilans de matière et d'énergie sur un volume infinitésimal $'dv'$ du réacteur entre les positions (z) et $(z + dz)$ le long d'un tube (**Figure 2.2**) sont exprimés ci-dessous.

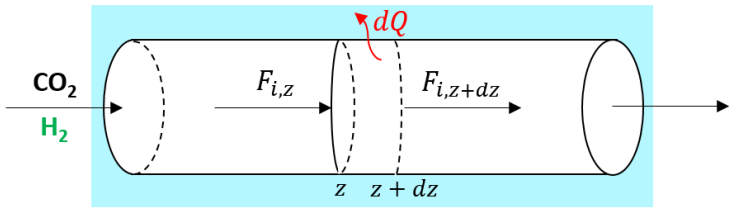


Figure 2.2 : Schéma représentatif d'un modèle de réacteur pseudo-homogène.

Bilan de matière

$$F_i|_z + \Omega\,\rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j\, dz = F_i|_{z+dz} + \frac{dn_i}{dt} \tag{2.2}$$

$$-\frac{dF_i}{dz}dz + \Omega\,\rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j\, dz = \frac{dn_i}{dt} \tag{2.3}$$

Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie peut s'exprimer sous forme d'égalité entre la quantité d'énergie interne entrante et la somme de différentes quantités d'énergies : la quantité d'énergie interne sortante, la quantité d'énergie interne accumulée ou contenue dans un volume 'dv' et la quantité d'énergie transférée vers l'extérieure.

$$\frac{d(\sum_i(\bar{U}+P\bar{V})F_i)}{dz}dz + \frac{dU}{dt} = -U_{éch}\,a_t\,\Omega\,dz\,(T - T_c) \tag{2.4}$$

Par ailleurs :

$$\bar{H} = \bar{U} + P\bar{V}$$

$$d\bar{H}_i = Cp_i\,dT$$

$$dU = dH - d(PV)$$

$$H = \sum_i \bar{H}\,n_i$$

Où n_i est le nombre de moles de l'espèce i, $\bar{U}$ l'énergie interne molaire partielle, $\bar{V}$ le volume molaire, $\bar{H}$ l'enthalpie molaire partielle, P la pression, Ω la section droite du tube de réacteur, a_t l'aire spécifique d'échange de chaleur par unité de volume du réacteur et $U_{éch}$ le coefficient global d'échange thermique (l'indice «$éch$» est utilisé uniquement ici afin de faire la distinction avec l'énergie interne).

Cependant, l'équation (2.4) devient :

$$\frac{d(\sum_i \bar{H}F_i)}{dz}dz + \frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = -U_{éch}\,a_t\,\Omega\,dz\,(T - T_c) \tag{2.5}$$

$$\sum_i \bar{H}\frac{dF_i}{dz}dz + \sum_i F_i\frac{d\bar{H}}{dz}dz + \frac{d(\sum_i \bar{H}n_i)}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = -U_{éch}\, a_t\, \Omega\, dz\, (T - T_c) \quad (2.6)$$

$$\sum_i \bar{H}\frac{dF_i}{dz}dz + \sum_i F_i Cp_i\frac{dT}{dz}dz + \sum_i \bar{H}\frac{dn_i}{dt} + \sum_i n_i\frac{d\bar{H}}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = -U_{éch}\, a_t\, \Omega\, dz\, (T - T_c) \quad (2.7)$$

Le couplage du bilan de matière (équation (2.2)) avec le bilan d'énergie (équation (2.7)) donne :

$$\sum_i \bar{H}\frac{dF_i}{dz}dz + \sum_i F_i Cp_i\frac{dT}{dz}dz + \sum_i \bar{H}\left(\Omega\, \rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j\, dz - \frac{dF_i}{dz}dz\right) + \sum_i n_i\, Cp_i\frac{dT}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = -U_{éch}\, a_t\, \Omega\, dz\, (T - T_c) \quad (2.8)$$

$$\sum_i F_i Cp_i\frac{dT}{dz}dz = \Omega\, \rho_{app_{lit}} \sum_i \Big(-\Delta H_j(T)\Big) r_j\, dz - U_{éch}\, a_t\, \Omega\, dz\, (T - T_c) - \left(\sum_i n_i\, Cp_i\frac{dT}{dt} - \frac{d(PV)}{dt}\right) \quad (2.9)$$

En résumé, en régime permanent, les bilans de matière et de chaleur sont donnés par les équations (2.10) et (2.11) :

$$\frac{dF_i}{dz} = \Omega\, \rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j \quad (2.10)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\left(\sum_{j=1}^{m} (-\Delta H_j)\, r_j\, \rho_{app_{lit}} - U\, a_t\, (T - T_c)\right) \Omega}{\sum_{i=1}^{n} F_i Cp_i} \quad (2.11)$$

Où j désigne l'indice de réaction et i l'indice de l'espèce ($CO_2, H_2, CO, H_2O, CH_3OH, DME, inerte$). Dans ces équations, m désigne le nombre de réactions, n le nombre d'espèces présentes dans le milieu réactionnel, $F_i(z)$ le flux molaire de l'espèce i, Ω la section droite du tube du réacteur, $\rho_{app_{lit}}$ la masse volumique apparente du lit catalytique, r_j la vitesse de la réaction j, $\vartheta_{i,j}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j, $T(z)$ la température locale, ΔH_j l'enthalpie de la réaction j à la température T, U le coefficient global de transfert de chaleur, a_t l'aire spécifique d'échange de chaleur par unité de volume du réacteur, T_c la température uniforme du fluide caloporteur, Cp_i la capacité calorifique à pression constante de l'espèce i, dF_i/dz et dT/dz sont respectivement les gradients de flux et de température le long du réacteur par rapport à l'abscisse z variant de 0 à L_t, longueur du réacteur.

Perte de charge dans le réacteur

L'équation d'Ergun pour des particules sphériques (équation (2.12)) est utilisée pour l'estimation de la perte de charge dans le lit catalytique en fonction des propriétés physico-chimiques du fluide et des caractéristiques du lit catalytique :

$$\frac{dP}{dz} = -\left(150\frac{(1-\varepsilon_{lit})^2}{\varepsilon_{lit}^3}\frac{\mu\, u_m}{d_p^2} + 1{,}75\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}^3}\frac{\rho_f\, u_m^2}{d_p}\right) \quad (2.12)$$

Où, ε_{lit} représente la porosité du lit catalytique, u_m la vitesse superficielle du fluide dans le lit fixe, d_p le diamètre des particules, μ la viscosité dynamique du fluide et ρ_f sa masse volumique. Les conditions aux limites à l'entrée pour Les trois dernières équations (2.10, 2.11 et 2.12) sont les suivantes :

$z = 0 \Rightarrow F_i = F_{i,in}\ ;\ T = T_{in}\ ;\ P = P_{in}.$

Il est à noter que le flux molaire total est actualisé à chaque position axiale $'z'$. L'ensemble des corrélations utilisées dans le modèle pour le calcul des propriétés du mélange gazeux et les paramètres de transfert de chaleur sont fournis en Annexe B.

2.3.2 Simulation du réacteur

Les simulations du modèle considéré sont effectuées en utilisant un rapport stœchiométrique H_2/CO_2 de 3. Les principaux paramètres et les valeurs initiales sont indiqués dans le **Tableau 2.12**.

Tableau 2.12 : Conditions opératoires, caractéristiques du réacteur et du lit catalytique.

Paramètre	Valeur	Unité
Réacteur et lit catalytique		
L_t	1,6	m
d_t	3	cm
ε_{lit}	0,42	–
$\rho_{app_{lit}}$	1019	kg/m^3
Conditions à l'entrée		
T_{in}	250	$°C$
P_{in}	5	MPa
H_2/CO_2	3	–
CO_2/CO	8	–

En tenant compte des concentrations choisies, des conditions opératoires et de la non-prise en compte des phénomènes d'association, les fugacités peuvent être considérées comme des pressions partielles. Les corrélations de l'équation d'état pour l'estimation des coefficients des fugacités sont présentées en Annexe B. L'utilisation de ces corrélations montre une légère déviation (de l'ordre de 5%) plus particulièrement pour l'eau et le méthanol en raison de leur caractère polaire élevé. En outre, le coefficient global d'échange de chaleur dans les tubes garnis est généralement de l'ordre de 150 à 300 $W.m^{-2}.K^{-1}$ dans les réacteurs industriels (Roetzel et Spang 2010). Dans cette partie, le solveur "$ode15s$" a été choisi comme méthode numérique efficace pour la résolution des équations différentielles des bilans (matière, chaleur et perte de charge) implémentées dans MATLAB R2019.

Discussion des résultats de simulation

La **Figure B.2** présentée en Annexe B décrit l'évolution de la conversion des CO_X en fonction de la vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV) sur une plage de 10 à $10^4\ h^{-1}$ à 250 °C et 5 MPa pour tous les modèles cinétiques évoqués précédemment. CO_X représente la somme de CO_2 et de CO, et le GHSV est l'un des paramètres mettant en relation le débit de gaz réactif au volume du réacteur. Les expressions de la conversion des CO_X et de la GHSV sont exprimées de la manière suivante :

$$X_{CO_X} = 1 - \frac{\left(F_{CO_2} + F_{CO}\right)_{out}}{\left(F_{CO_2} + F_{CO}\right)_{in}}$$

$$GHSV = \frac{Q_v^s}{V_{catalyst\ bed}}$$

La **Figure B.2** fournit des informations sur les conditions préférentielles pour la mesure des données à l'équilibre thermodynamique, et sur les conditions opératoires à privilégier pour l'étude de l'aspect cinétique loin des conditions d'équilibre.

Afin de déterminer l'évolution des flux molaires le long du réacteur obtenus par les différents modèles cinétiques avec un mélange d'entrée riche en CO_2, la simulation du modèle de réacteur est d'abord réalisée en mode adiabatique. Les résultats en fonction de la position axiale $'z'$ du réacteur sont présentés sur la **Figure 2.3** et la **Figure B.3** de l'Annexe B. Selon les résultats indiqués sur la **Figure B.3**, les débits molaires des principaux réactifs, le CO_2 et l'H_2, subissent de faibles variations par rapport à

l'entrée et leur conversion reste limitée. Les débits molaires des autres espèces varient de manière plus importante au sein du réacteur comme le montre la **Figure 2.3** : la majorité des modèles atteignent l'équilibre thermodynamique mais avec des comportements différents.

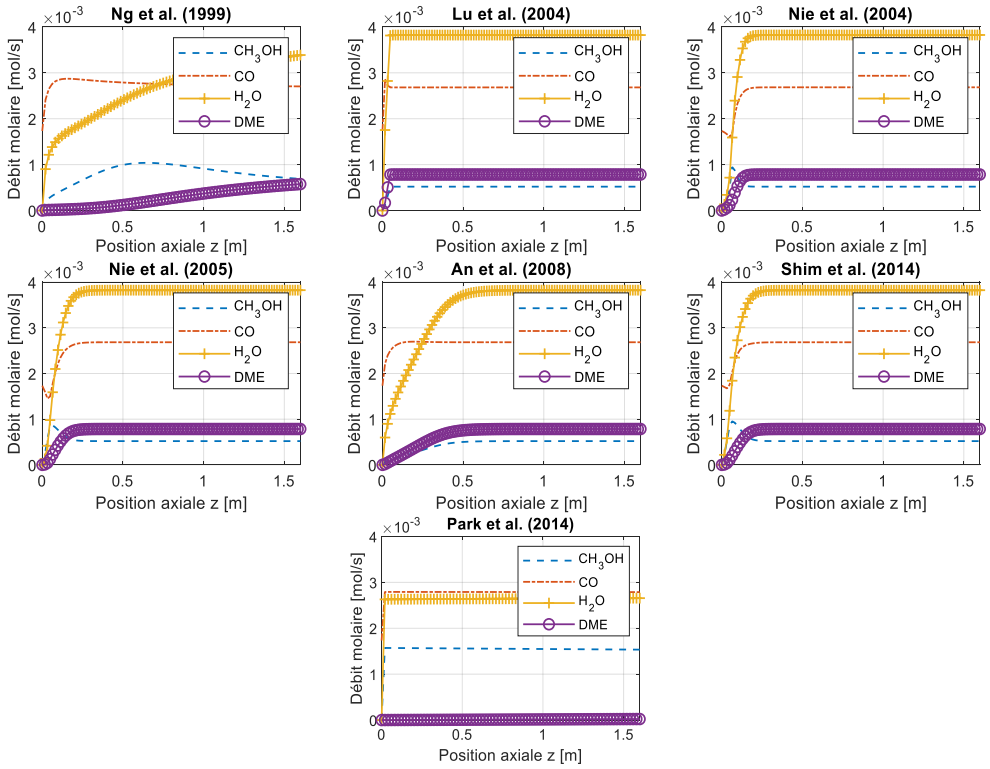


Figure 2.3 : Évolution des flux molaires (CH_3OH, CO, H_2O et DME) le long du réacteur adiabatique, ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}$).

Comme décrit dans la littérature, une quantité importante d'eau est formée lors de l'utilisation d'une alimentation riche en CO_2. La présence de ces grandes quantités d'eau inhibe la cinétique de déshydratation du méthanol et conduit donc à une faible concentration de DME en sortie du réacteur.

Le point d'inflexion observé dans la courbe d'évolution de l'eau dans les modèles d'An et al. (2008) et de Shim et al. (2009) est justifié par le changement de direction de la réaction de water gas shift (WGS) après avoir rapidement atteint son équilibre. Le modèle de Lu et al. (2004) prédit un profil de CO qui augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum près de l'entrée du réacteur, puis diminue pour atteindre un plateau : la position du maximum de CO correspond au démarrage rapide de la réaction de WGS dans la direction endothermique favorisée par les températures élevées et la grande quantité de CO_2 présente à l'entrée du réacteur.

En effet, lors de l'utilisation d'une alimentation riche en CO_2, l'hydrogénation de CO_2 (réaction (1)) et la RWGS (réaction (4)) du **Tableau 2.1** entrent en concurrence pour la conversion du CO_2 en produisant un produit commun (H_20) qui a un effet néfaste sur l'activité catalytique et l'inhibition de la cinétique de déshydratation du méthanol. Pour cette raison, la synergie entre ces réactions est très faible par rapport à celle observée lors de l'utilisation d'une charge riche en CO. Le modèle de Park et al. (2014) semble inadapté à ces conditions opératoires pour la synthèse directe du DME. Le modèle de Ng et al. (1999) tend à converger vers les valeurs obtenues par les autres modèles alors que ce modèle est développé dans d'autres conditions opératoires (**Figure 2.3**). Pour les modèles de Ng et al. (1999) et

Park et al. (2014), dans ces conditions opératoires, la réaction de déshydratation du méthanol est lente par rapport aux autres réactions. Le modèle d'Ateka et al. (2018) n'a pas été présenté car il présentait des comportements extrêmes qui n'ont pas les mêmes tendances que celles présentées. De même, ce modèle ne prend pas en compte la réaction d'hydrogénation du CO_2.

Comme le processus global est hautement exothermique, le contrôle de la température à l'intérieur du réacteur est une préoccupation majeure pour la conception du réacteur. L'un des aspects importants du contrôle de la température dans les réacteurs à lit fixe est l'apparition de points chauds conduisant à la désactivation du catalyseur lorsqu'il est exposé à des températures supérieures à certaines limites (Lu et al., 2004; Lee et al., 2006). Par conséquent, pour maintenir la température à l'intérieur du lit dans les limites appropriées, la température du fluide doit être ajustée par échange de chaleur, ou par injection et/ou distribution de réactifs frais.

Afin de comparer l'impact du transfert de chaleur en présence de réactions, les évolutions axiales (trajectoires dans le plan (Température ; Conversion)) en modes isotherme, adiabatique et isopéribolique sont comparées (**Figure 2.4**) en prenant en considération, dans un premier temps, le modèle cinétique de Nie et al. (2005).

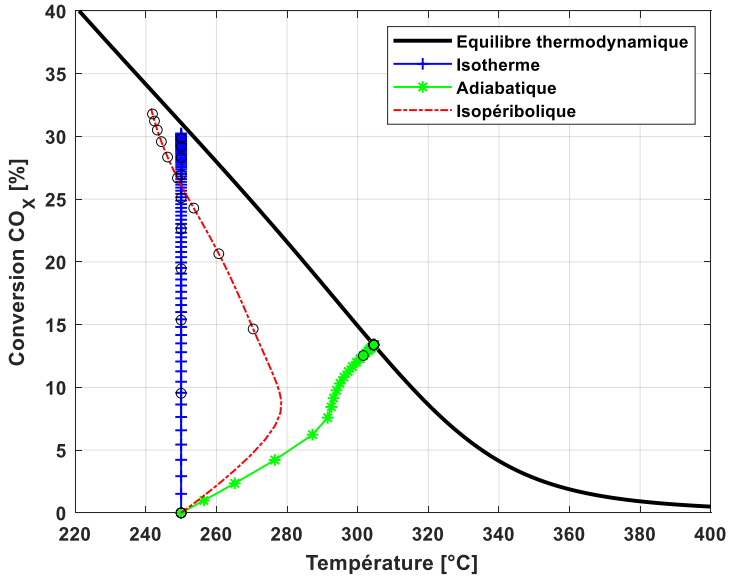


Figure 2.4 : Impact du transfert de chaleur en présence de réactions ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, GHSV = 4500\ h^{-1}$), modèle de Nie et al. (2005).

Sur la **Figure 2.4**, la distance entre deux cercles successifs le long des trajectoires dans le plan (Température ; Conversion) représente un dixième de la longueur du réacteur. Ce traçage permet de suivre l'évolution du mélange réactionnel, la distribution de la chaleur et la conversion dans chaque dixième de la longueur du réacteur. Il apparaît que, pour le réacteur adiabatique, la conversion maximale est presque atteinte dans le premier dixième du réacteur, de sorte qu'un réacteur plus court pourrait être suffisant pour la mise en œuvre de ces réactions dans les conditions opératoires choisies. Dans un réacteur isotherme, chaque dixième de la longueur du réacteur contribue pour une partie de la conversion. Dans un réacteur isopéribolique, environ la moitié de la conversion est atteinte dans le premier dixième du réacteur.

Sur la **Figure 2.4**, comme plusieurs réactions avec des enthalpies différentes sont prises en compte, la trajectoire adiabatique est une courbe et non une ligne droite : chaque segment de cette courbe est plus ou moins influencé par une réaction prédominante ou une compétition entre réactions. Tout

d'abord, l'hydrogénation du CO_2 (réaction (1)) et l'hydrogénation du CO (réaction (2)) sont responsables de la conversion rapide à l'entrée du réacteur car elles présentent des vitesses élevées à l'entrée (**Figure 2.5**a) expliquant le réchauffement rapide dans la première partie de 250 °C à 290 °C.

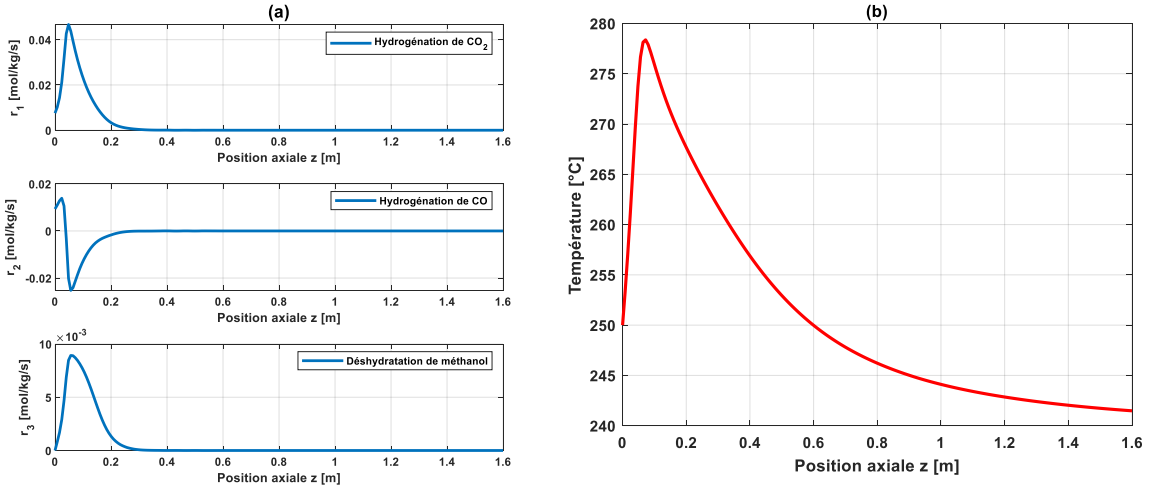


Figure 2.5 : a) Vitesses de réaction en mode adiabatique ; b) Profil de température en mode isopéribolique ($T_c = 240\ °C$).

Par la suite, les autres réactions interviennent dans la seconde partie (notamment la réaction inverse de la réaction (2)), ce qui entraîne un changement dans la pente de la courbe. De plus, au voisinage de l'entrée du réacteur, la trajectoire adiabatique et la trajectoire isopéribolique prennent la même tangente. Cela signifie que, dans cette région, le transfert de chaleur dans le réacteur isopéribolique n'est pas assez rapide par rapport aux vitesses de réaction. Il s'agit d'une caractéristique rencontrée lors de la mise en œuvre de réactions fortement exothermiques : la vitesse est élevée près de l'entrée du réacteur en raison des fortes concentrations de réactifs provoquant une force motrice de transformation importante sur la surface du catalyseur. La vitesse sera encore plus élevée lorsque le mélange réactionnel se déplace sur une très courte distance dans le tube : en raison de la nature exothermique des réactions, la génération de chaleur par les réactions est plus importante et plus rapide que la vitesse à laquelle la chaleur peut être transférée à travers la paroi vers le fluide caloporteur : par conséquent, la température locale augmente entraînant une augmentation des vitesses de réaction. Cet effet commence à diminuer lorsque la disparition des réactifs a un effet plus important sur la vitesse que sur l'augmentation de la température. Ensuite, une fois que la vitesse diminue, l'élimination de la chaleur prend le dessus, entraînant une diminution de la température, ce qui explique le point maximal du profil de température locale en fonction de la longueur du tube du réacteur, qui tend ensuite vers la température du fluide caloporteur (**Figure 2.5**b).

En utilisant la même approche, en vue d'une optimisation ultérieure du réacteur en utilisant un modèle cinétique approprié, les résultats de simulation de réacteurs isopériboliques et adiabatiques utilisant les modèles cinétiques susmentionnés dans le plan (Température ; Conversion) sont présentés sur les **Figure 2.6** et **Figure 2.7**, respectivement.

Comme indiqué ci-dessus, concernant la préservation de la fonction métallique, le contrôle thermique vise à maintenir la température locale de la section du lit catalytique dans une plage où la vitesse de réaction n'est pas trop ralentie par la thermodynamique. Un transfert thermique convectif important au niveau de la paroi de refroidissement maintient l'activité du catalyseur et améliore la conversion tout en s'éloignant de la barrière d'équilibre thermodynamique (**Figure 2.6**).

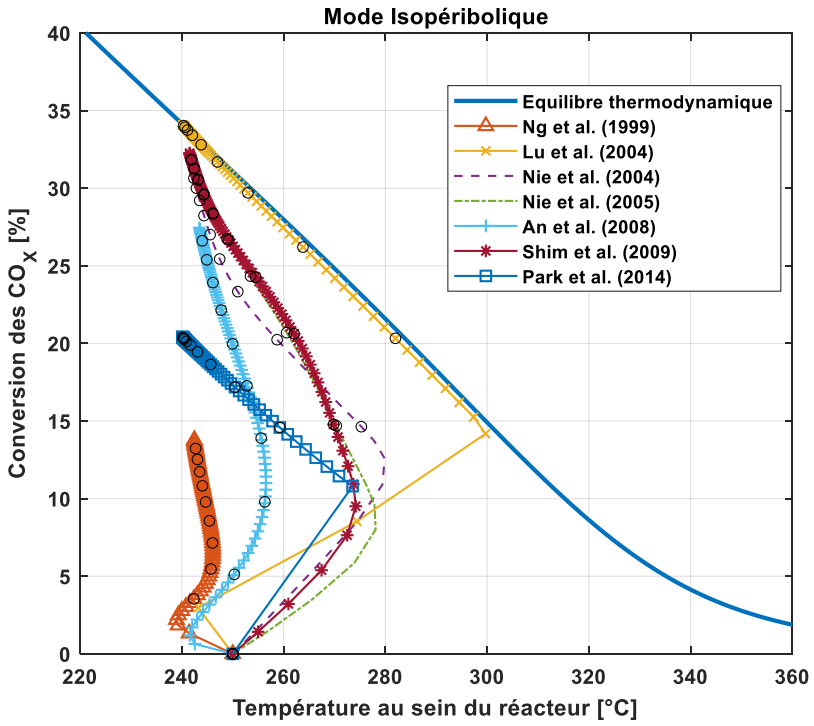


Figure 2.6 : Impact du transfert de chaleur en présence de réactions en mode isopéribolique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

De plus, en comparant avec le modèle de Nie et al. (2005), la prise en compte de la réaction de shift dans le modèle de Shim et al. (2009) diminue légèrement la vitesse de génération de chaleur au regard du transfert de chaleur à l'entrée du réacteur et de l'intensité du point chaud. La diminution de la température à l'entrée du réacteur enregistrée dans les modèles de Ng et al. (1999), Lu et al. (2004) et An et al. (2008) est due au démarrage rapide de la réaction endothermique inverse de shift qui entre en compétition avec les réactions exothermiques dans le premier dixième du réacteur sous les conditions utilisées.

Pour le modèle de Lu et al. (2004), plus de 50% de la conversion est assurée dans le premier dixième du réacteur où la chaleur réactionnelle est libérée très rapidement par rapport à la capacité d'évacuation de chaleur à travers la paroi du réacteur. Du point de vue de la conception, il serait nécessaire d'agir dans cette zone pour améliorer les conditions d'échange thermique à la paroi : une augmentation de la capacité d'échange thermique dans cette zone d'entrée permet une intensification significative du réacteur. Le modèle de Park et al. (2014) est plus sensible à la chaleur libérée par les réactions à l'entrée du réacteur que le modèle de Ng et al. (1999), où ces deux modèles cinétiques prédisent une conversion plus faible que les autres modèles dans ces conditions.

Concernant le mode adiabatique, les résultats présentés sur la **Figure 2.7** montrent que tous les modèles tendent vers le même point final imposé par l'équilibre thermodynamique avec des vitesses différentes, à l'exception des modèles de Ng et al. (1999) et Park et al. (2014) dans ces conditions opératoires.

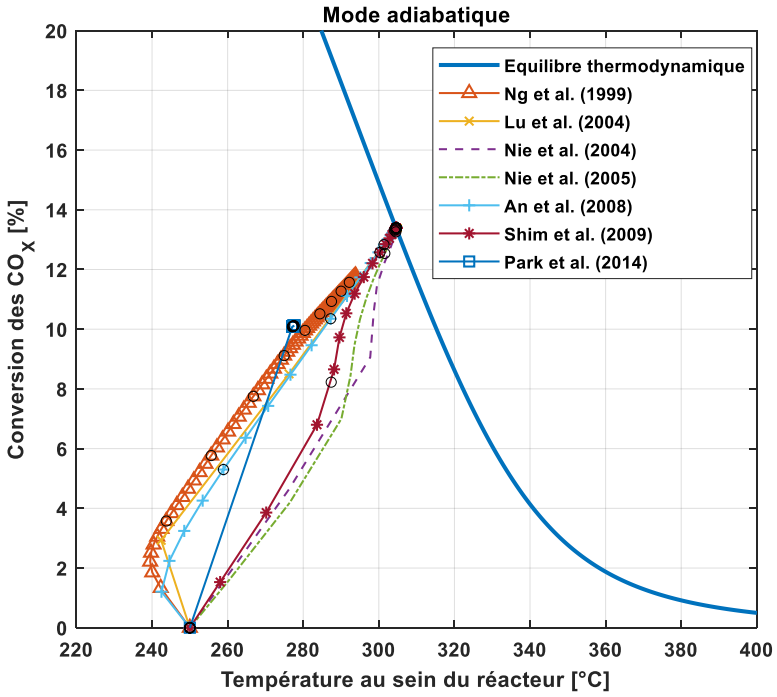


Figure 2.7 : Évolution des réactions en mode adiabatique ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Pour conclure cette partie, la simulation de réacteurs sous différents régimes thermiques à l'aide des différents modèles cinétiques nous a permis de confirmer que le choix du modèle cinétique est crucial pour l'optimisation ultérieure de la conception d'un réacteur-échangeur de chaleur. La **Figure 2.6** montre clairement que certains modèles chauffent à l'entrée du réacteur alors que d'autres refroidissent, ce qui influencera la conception d'un réacteur optimisé. En d'autres termes, la vitesse de génération de chaleur et sa distribution au sein du réacteur dépendent du modèle cinétique considéré, et ce point peut être décisif pour le dimensionnement du réacteur. Les profils de température, de conversion, de composition et de vitesse d'échange de chaleur le long du réacteur sont donc influencés par le modèle cinétique, rendant son choix et son développement importants pour la conception d'un réacteur - échangeur de chaleur intensifié.

En résumé, en vue de choisir un modèle cinétique pour la suite du travail, différentes simulations ont été réalisées. Selon les résultats obtenus, certains modèles, par exemple, Ng et al. (1999) ou Park et al. (2014), ne sont pas préconisés dans la mesure où ils présentent des tendances différentes qui s'éloignent des autres. Parmi les autres modèles, le modèle de Nie et al. (2005) nous semble adapté dans la mesure où il présente des profils finis qui concordent (des vitesses qui concordent avec le profil de température et des débits molaires). Tandis que, par exemple, le modèle de Lu et al. (2004) nous semble moins adapté dans la mesure où il présente des profils de vitesses asymptotiques à l'entrée du réacteur qui augmentent, puis, diminuent très rapidement pour atteindre une valeur nulle. Par conséquent, le modèle de Nie et al. (2005) sera utilisé dans le reste du travail pour décrire la cinétique de synthèse directe du DME. Des explications supplémentaires seront fournies dans la dernière partie du chapitre justifiant aussi le choix de ce modèle.

2.4 Analyse des phénomènes au sein d'un réacteur catalytique : analyse en temps caractéristiques

Dans le cas d'un réacteur catalytique à lit fixe, le fluide en écoulement parcourt le réacteur en passant entre les particules catalytiques. Les espèces réactives enchainent différentes étapes pour accomplir la réaction chimique. Au sein d'un réacteur catalytique, la matière et la chaleur doivent s'échanger d'une phase à une autre faisant donc apparaitre des résistances aux transferts aux interfaces, qui peuvent limiter le processus.

Dans le but d'avoir une approche globale sur les vitesses qui caractérisent les réactions ainsi que les phénomènes de transfert (matière et chaleur) au sein du réacteur, l'analyse en temps caractéristiques est envisagée. Cette analyse est basée sur la comparaison des différents temps qui caractérisent la réaction, le transport des espèces et le transfert thermique à différents niveaux du réacteur et à différentes échelles.

Pour mener à bien cette analyse exploratoire, les différents temps recensés pour réaliser cette analyse, en fonction d'une variation de la température sur une gamme appropriée, sont présentés sur la **Figure 2.8**.

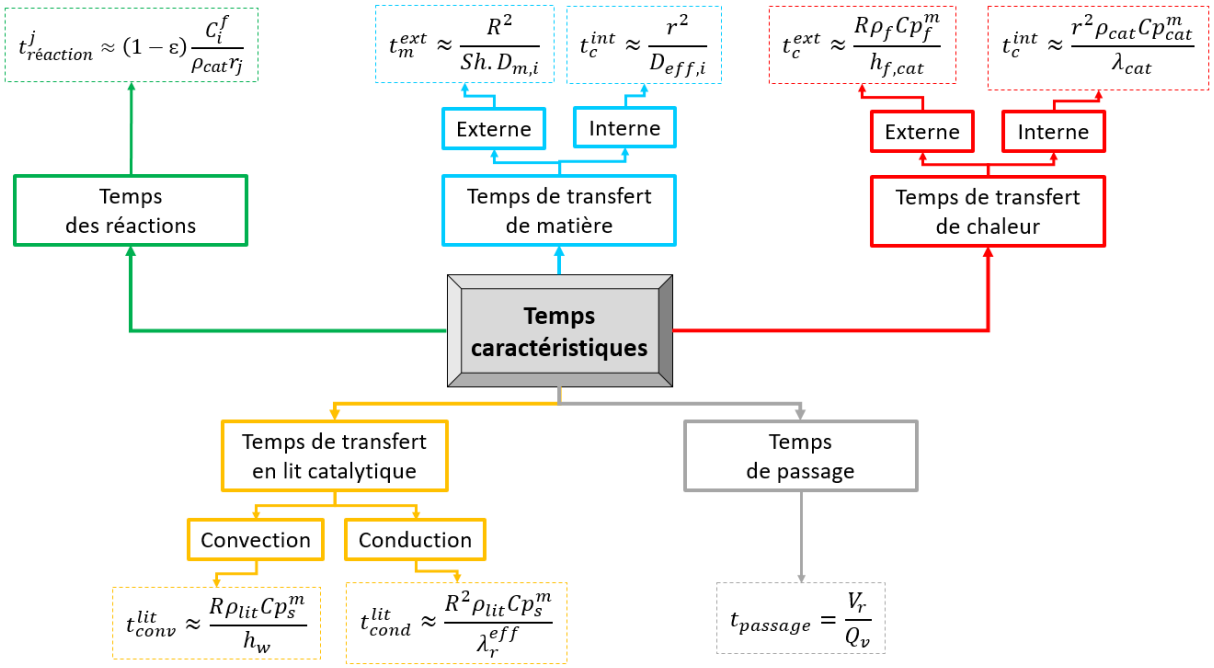


Figure 2.8 : Expressions générales des temps caractéristiques impliqués dans un réacteur catalytique.

Sur la **Figure 2.8**, les différents paramètres intervenant dans ces temps caractéristiques sont : C_i^f est la concentration de l'espèce i dans le fluide en écoulement, r_i est la vitesse de réaction par unité de masse de solide (catalyseur) en surface externe, R est la dimension caractéristique du réacteur, Sh est le nombre de Sherwood, $D_{m,i}$ est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i dans le fluide, r est la dimension ou l'épaisseur caractéristique de la couche du catalyseur ou du milieu poreux à traverser, $D_{eff,i}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i, ρ_f est la masse volumique du fluide, Cp_f^m est la capacité calorifique massique du fluide, $h_{f,cat}$ est le coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et le catalyseur, ρ_{cat} est la masse volumique du catalyseur, Cp_{cat}^m est la capacité calorifique massique du catalyseur, λ_{cat} est la conductivité thermique du catalyseur, ρ_{lit} est la masse volumique apparente du lit catalytique, h_w est le coefficient de convection de chaleur entre le tube du

réacteur et le lit catalytique, λ_r^{eff} est conductivité thermique effective radiale du lit catalytique, V_r est la volume du réacteur et Q_v est le débit volumique traversant le réacteur.

Des explications et toutes les corrélations utilisées pour l'estimation de tous les paramètres pour cette analyse sont fournies en Annexe B. Le **Tableau 2.13** présente une estimation des ordres de grandeurs obtenue lors de la simulation suite à l'utilisation des corrélations mentionnées en Annexe B.

Tableau 2.13 : Ordre de grandeur des paramètres estimés par les corrélations, ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, GHSV = 4500\,h^{-1}, [H_2/CO_2\,; CO_2/CO] = [3; 8]$).

Ordre de grandeur des paramètres estimés		
Paramètre	Valeur	Unité
u_m	0,071	m/s
ρ_f	15	kg/m^3
λ_f	0,135	$W/m/K$
λ_s	1	$W/m/K$
Cp_f^m	2500	$J/kg/K$
Cp_{cat}^m	993	$J/kg/K$
μ	$2{,}1 * 10^{-5}$	$Pa\ s$
K_{d,CO_2}^0	$1{,}37 * 10^{-2}$	m/s
K_{d,H_2}^0	$2{,}44 * 10^{-2}$	m/s
$K_{d,CO}^0$	$1{,}53 * 10^{-2}$	m/s
$D_{eff_{CO_2}}$	$2{,}17 * 10^{-7}$	m^2/s
$D_{eff_{H_2}}$	$7{,}05 * 10^{-7}$	m^2/s
$D_{eff_{CO}}$	$2{,}65 * 10^{-7}$	m^2/s
$\lambda_{eff,0}^{lit}$	0,41	$W/m/K$
λ_r^{eff}	2,3	$W/m/K$

Le **Tableau 2.14** fournit les valeurs de différents paramètres utilisés lors de la simulation.

Tableau 2.14 : Caractéristiques du réacteur et du lit catalytique utilisées dans la simulation.

Réacteur, catalyseur et lit fixe		
Paramètre	Valeur	Unité
L_t	1,6	m
d_t	3	cm
ρ_{lit}	1019	kg/m^3
ε_{lit}	0,42	–
d_p	6	mm
ρ_s	1783,5	kg/m_s^3
$\varepsilon_{int_{cat}}$	0,45	–
τ_p	3	–
d_{pore}^{moy}	15	nm

Où L_t est la longueur totale du tube de réacteur, d_t est le diamètre de tube, $\varepsilon_{int_{cat}}$ est la porosité intragranulaire du catalyseur et τ_p est la tortuosité des pores.

Il est important de garder à l'esprit qu'un processus est d'autant plus lent que son temps caractéristique est grand. La **Figure 2.9** illustre l'évolution en fonction de la température de l'ensemble des temps caractéristiques indiqués sur la **Figure 2.8** permettant d'avoir une vue générale sur les vitesses relatives des étapes qui caractérisent les transferts dans le réacteur. Selon les valeurs

indiquées dans le **Tableau 2.13**, et en termes de vitesse de diffusion des espèces, la diffusion du CO_2 est relativement la plus lente : les temps caractéristiques liés à l'espèce sont considérés par rapport au CO_2.

Concernant les profils des temps de réactions pour les principaux réactifs en fonction de la température (t_{CO_2}, t_{H_2} *et* t_{CO}), les résultats présentés sur la **Figure 2.9** montrent que la vitesse de disparition d'hydrogène est plus grande que celle du CO_2 pour des températures inférieures à 295 °C. Au-delà de cette température, la disparition du CO_2 devient légèrement plus rapide. En outre, la vitesse de disparition du CO reste environ dix fois supérieure que celle de la disparition des autres réactifs.

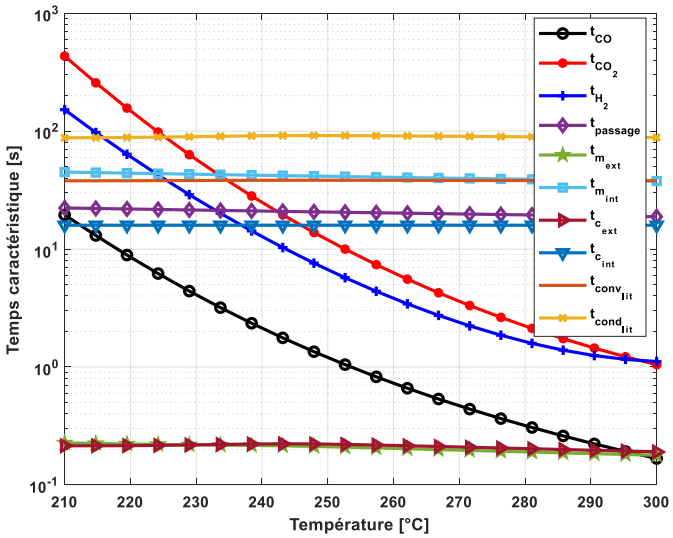


Figure 2.9 : Temps caractéristiques des différents phénomènes au sein du réacteur en fonction de la température (P = 5 MPa, modèle de Nie et al. (2005)).

En présence de différents réactifs, si des limitations se présentent pour un des réactifs, alors la réaction sera gouvernée, totalement ou partiellement, par ces limitations (Schweich 2001). La **Figure 2.9** montre que les temps de transfert de matière et de chaleur externes sont très petits devant les temps de réaction. Cela signifie que le transfert externe est très rapide, par conséquent, ce phénomène n'est pas limitant et peut être négligé : c'est la cinétique intrinsèque ou le transfert interne qui vont déterminer l'étape limitante dans ces conditions.

Pour des températures inférieures à 225-235 °C, la **Figure 2.9** prédit des temps de transfert de matière interne inférieurs à ceux des réactions. Le transfert de matière est donc efficace, il amène suffisamment de matière à la surface du catalyseur, d'où une vitesse du processus globale uniquement dépendante de celles des réactions (Régime chimique du catalyseur). Par ailleurs, au-delà de 225-235 °C, des limitations par transfert de matière interne apparaissent et deviennent plus significatives lorsque la température augmente $\left(t_{m_{int}} \geq 10\ t_{réaction}\right)$. Dans cette situation, la vitesse du processus globale est limitée par celle du transfert de matière interne en raison de l'insuffisance d'apport de réactifs aux sites actifs par le transfert de matière (Régime diffusionnel).

De la même manière, à partir de 240-250 °C le temps de transfert de chaleur interne devient supérieur à ceux des réactions : la vitesse de réaction est rapide par rapport à la vitesse de libération de chaleur au sein du catalyseur. Les vitesses de réaction deviennent d'autant plus rapides que la température augmente $\left(t_{c_{int}} \geq 10\ t_{réaction}\right)$. Par conséquent, la chaleur ne peut être éliminée rapidement du centre vers la surface. Dans ce contexte, les conditions d'uniformité de la température à l'intérieur de

la particule de catalyseur peuvent être rompues. Un gradient de température dans la particule solide n'est pas complétement à exclure. Une conductivité du solide plus élevée permet de réduire ces résistances par le transfert de chaleur interne.

En dernier lieu, la **Figure 2.9** montre que les temps de transfert de chaleur à travers le lit de particules par les phénomènes de convection et de conduction sont comparables aux autres temps. Ces deux derniers sont de l'ordre d'une trentaine de secondes pour la convection et d'une centaine de secondes pour la conduction. Ce temps de conduction tient compte de la contribution de l'écoulement du fluide dans le transfert thermique au sein du lit de particules où la conductivité stagnante du lit a été corrigée par un terme lié à l'hydrodynamique.

Remarques générales

Cette première analyse en temps caractéristiques ne permet d'avoir qu'une vision généraliste. Des résultats plus précis ne peuvent être obtenus que si des variations des différents paramètres sur une large gamme de conditions peuvent être réalisées.

Il convient de souligner que le temps de réaction est inversement proportionnel à la vitesse de réaction. Cependant, pour une concentration constante de l'espèce en question dans le fluide, un temps de réaction plus petit est attendu pour une pression plus grande. Cela découle du fait que les réactions sont des réactions de réduction moléculaire, et une augmentation de pression améliore les vitesses de réaction, d'où un temps de réaction plus petit.

Lors de la modification de la pression et/ou de la température, la concentration totale est aussi modifiée, par conséquent la concentration de l'espèce. Dans ce contexte, à une température constante, lorsque la pression augmente, la concentration totale augmente, et la concentration des espèces augmente. Par ailleurs, à une pression constante, lorsque la température augmente, la concentration totale diminue et la concentration des espèces diminue. De même, l'effet de la pression devient moins important à mesure que la température augmente en raison du caractère exothermique de système global.

Ces remarques renseignent comment les trois grandeurs (température, pression et concentration) peuvent affecter le temps de réaction.

2.5 Étude des limitations par transfert interne : modèle de réacteur hétérogène

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'étude de l'effet des limitations par transfert interne sur la vitesse de réaction globale du procédé sera abordée. En génie des procédés, les phénomènes de transfert jouent un rôle important dans le réacteur. Les résistances au transfert de matière influencent la vitesse de transfert des réactifs du gaz en écoulement vers la surface et l'intérieur de la particule catalytique. Pour ces raisons, la vitesse globale d'une réaction ne dépend pas seulement de la cinétique chimique mais aussi des éventuelles limitations de transfert possibles. Comme indiqué dans la littérature (Lu et al., 2004; etc.), le choix du diamètre des particules pour éviter une grande perte de charge dans un réacteur à lit fixe peut induire une certaine limitation par le transfert de matière interne. Ce problème est souvent discuté dans la littérature mais rarement clairement quantifié, et plus particulièrement pour la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Certains articles ont démontré la complexité de cette étape puisque leurs résultats ont conduit à des résultats inhabituels concernant le facteur d'efficacité (Lee et al., 2006; Song et al., 2008). Dans le cas d'un réacteur à lit fixe, le fluide circule dans le réacteur entre les particules catalytiques, et les espèces réactives doivent

subir plusieurs étapes pour accéder à un site catalytique actif situé dans le pore de la particule avant de réagir.

Dans cette partie, un modèle hétérogène est développé pour quantifier l'effet de la diffusion interne sur le processus global. Tout d'abord, des conditions isothermes dans le réacteur seront considérées afin de quantifier le seul impact du transfert de matière interne sur le processus de synthèse. Ensuite, le couplage des transferts de chaleur et de matière sera considéré en mode isopéribolique. Le gradient de température à l'intérieur de la particule de catalyseur sera également évalué. A cet effet, un bilan de matière et un bilan thermique à l'intérieur de la particule de catalyseur, ainsi que leur résolution et le calcul des facteurs d'efficacité sont présentés en détail dans cette section.

Dans le procédé de synthèse directe du DME, l'existence d'une combinaison linéaire entre l'hydrogénation de CO_2, l'hydrogénation de CO et la réaction de WGS donne la possibilité de choisir différents ensembles réactionnels composés principalement de trois réactions indépendantes. La composition de sortie à l'équilibre sera la même quel que soit l'ensemble de réactions considérées. La prise en compte des quatre réactions comme indépendantes dans le modèle hétérogène conduit à un système surdéterminé. Par conséquent, il ne faut choisir que deux réactions parmi les trois réactions linéairement dépendantes.

Selon les travaux de la littérature, et les tableaux décrivant les coefficients cinétiques de chaque modèle rapporté dans la deuxième section de ce chapitre, la réaction WGS est souvent rapide par rapport à l'hydrogénation du CO_2 et l'hydrogénation du CO. Dans ce cas, cette réaction ne sera pas prise en compte. Cependant, d'après les résultats obtenus et les explications présentées précédemment, le modèle de Nie et al. (2005) semble être le mieux approprié et sera donc retenu.

2.5.1 Modélisation du réacteur hétérogène

2.5.1.1 Bilans de matière et de chaleur

Pour déterminer l'évolution des flux et des concentrations de chaque espèce à chaque position axiale le long du réacteur, la résolution des bilans de matière et de chaleur (équations (2.13) et (2.14)) est requise.

$$\frac{dF_i}{dz} = \Omega\, r_{app,i} \tag{2.13}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\left(\sum_{j=1}^{m}(-\Delta H_j)\, r'_j\, \rho_{app_{lit}} - U\, a_t\, (T - T_c)\right)\Omega}{\sum_{i=1}^{n} F_i Cp_i} \tag{2.14}$$

Où Ω désigne la section droite du réacteur et $r_{app,i}$ est la vitesse de réaction apparente par unité de volume du lit catalytique de l'espèce i. La vitesse de réaction apparente peut être calculée par l'équation (2.15).

$$r_{app,i} = \frac{3}{r_p}\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)_{|_{r=r_p}} (1 - \varepsilon_{lit}) \tag{2.15}$$

Où $r'_1 = -\frac{r_{app,CO_2}}{\rho_{app_{lit}}}$; $r'_2 = -\frac{r_{app,CO}}{\rho_{app_{lit}}}$; $r'_3 = \frac{r_{app,DME}}{\rho_{app_{lit}}}$

Pour accéder à la vitesse apparente ($r_{app,i}$), les profils de concentration au sein de la particule de catalyseur doivent être déterminés grâce à un bilan de matière au sein de la particule. Lors de la modélisation des transferts de chaleur et de matière au sein de la particule de catalyseur, le grain est

décrit comme un milieu pseudo-homogène où la convection est négligée et les transferts de chaleur et de matière sont respectivement décrits par les lois de Fick et de Fourier. Pour un volume différentiel d'épaisseur $'dr'$ d'un grain sphérique, et en supposant que la diffusivité effective est indépendante de la concentration du réactif, le bilan de matière est décrit par l'équation (2.16). Le développement de ce bilan est détaillé en Annexe B (**Figure B.7**).

$$\frac{d^2C_i}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_i}{dr} = -\frac{\rho_s}{D_{eff_i}}\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j \tag{2.16}$$

L'équation du bilan thermique à l'intérieur de la particule de catalyseur s'écrit sous la forme d'équation (2.17). Les conditions aux limites sont présentées par les équations (2.18) et (2.19).

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr} = -\frac{\rho_s}{\lambda}\sum_{j=1}^{m}\left(-\Delta H_{r,j}\right)r_j \tag{2.17}$$

$$r = 0\ (centre\ de\ la\ particule) \Rightarrow \frac{dC}{dr} = 0\ ;\ \frac{dT}{dr} = 0\ (par\ symétrie) \tag{2.18}$$

$$r = \frac{d_p}{2}\ (surface\ externe) \Rightarrow C_i = C_{is}\ ; T = T_s\ (conditions\ de\ surface) \tag{2.19}$$

Dans cette partie, le rôle de la diffusion dans la couche limite externe est quantifié par la fraction de résistance externe $f_{i,ex}$, définie dans le cas de plusieurs réactifs par l'équation (2.20) (Schweich, 2001). Si $f_{i,ex} \ll 1$, la diffusion externe n'est pas limitante et peut être négligée.

$$f_{i,ex} = \frac{C_{i,ex} - C_{i,s}}{C_{i,ex}} = \frac{|\vartheta_i| r_{app} L}{K_{d,i}\, C_{i,ex}} \tag{2.20}$$

Comme le mélange d'alimentation est riche en hydrogène, ce dernier n'est pas affecté par la résistance à la diffusion externe, mais un réactif limitant pourrait l'être. Cette fraction a été calculée et sa valeur moyenne est de l'ordre de 10^{-3}, ce qui permet de négliger le transfert externe ($C_{i,ex} \approx C_{i,s}$).

2.5.1.2 Paramètres caractéristiques

Coefficient de transfert de matière entre le fluide et le solide $K_{d,i}$

Dans le cas de la circulation d'un fluide à travers un lit fixe de particules, le coefficient de transfert de matière externe entre le fluide en écoulement et la surface externe du solide $K_{d,i}^0$ est estimé par la corrélation de Ranz (1952) (Levenspiel, 1999).

$$Sh = \frac{K_{d,i}^0 d_p}{D_{m,i}} = 2 + 1{,}8\, Re_p^{0,5} Sc^{1/3}$$

$$Re_p = \frac{\rho_f u_m d_p}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{m,i}}$$

Où

$\rho_f = \frac{M_{mix} P}{RT}$ et $M_{mix} = \sum_{i=1}^{n} y_i M_i$

$D_{m,i}$ est le coefficient de diffusion moléculaire dans le gaz, u_m la vitesse superficielle, M_{mix} la masse molaire du mélange, y_i la fraction molaire de l'espèce i, ρ_f et μ représentent la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide, respectivement.

Comme le mélange est riche en hydrogène, les coefficients de diffusion moléculaire dans le mélange gazeux $D_{m,i}$ sont pris égaux à ceux de la diffusion binaire $D_{i,k}$ entre chaque espèce et l'hydrogène.

Lorsque le transfert de matière par convection se produit, le coefficient global $K_{d,i}$ peut être sensiblement différent de $K_{d,i}^{0}$ estimé par les corrélations : il doit être divisé par un facteur de film x_{f_i} calculé par l'équation (2.21) (Schweich 2001). L'expansion chimique est responsable de la moitié de cette différence. $D_{i,k}$ sera estimé par l'équation de Fuller-Schettler-Giddings (2.22) (Taylor et Krishna 1993) où les valeurs des volumes de diffusion $(\sum \upsilon)_{\mathrm{i}}$ des molécules simples et des molécules organiques plus complexes sont présentées dans le **Tableau B.1** en Annexe B.

$$x_{f_i} = \frac{(x_{i,s} - x_{i,ex})\,{}^{\Delta\vartheta}/_{\vartheta_i}}{Log_e\left[\frac{{}^{\Delta\vartheta\, x_{i,ex}}/_{\vartheta_i}{}^{-1}}{{}^{\Delta\vartheta\, x_{i,s}}/_{\vartheta_i}{}^{-1}}\right]} \tag{2.21}$$

$$D_{i,k} = 1{,}013 * 10^{-2}\, T^{1.75} \frac{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k}\right)^{0.5}}{P\left(\sqrt[3]{(\sum \upsilon)_i} + \sqrt[3]{(\sum \upsilon)_k}\right)^2} \tag{2.22}$$

Coefficient de diffusion effectif $D_{eff,i}$

Le coefficient de diffusion à l'intérieur de la particule de catalyseur doit être corrigé par la porosité intragranulaire du solide, la tortuosité des pores et par un facteur de constriction qui tient compte de l'hétérogénéité de la taille des pores (équation (2.23)).

$$D_{eff_i} = \frac{D_{c,i}\varepsilon_{int}\sigma_c}{\tau_p} \tag{2.23}$$

Où ε_{int} représente la porosité intragranulaire, τ_p la tortuosité des pores, σ_c le facteur de constriction (tient compte de la variation de la surface qui est normale à la diffusion) et $D_{c,i}$ le coefficient de diffusion combiné (équation (2.24)) qui prend en considération la diffusion moléculaire $D_{m,i}$ et la diffusion de Knudsen $D_{K,i}$ (équation (2.25)) (Levenspiel 1991, Smith 1970).

$$D_{c,i} = \left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{K,i}}\right)^{-1} \tag{2.24}$$

$$D_{K,i} = \frac{2\, d_{pore}}{3}\left(\frac{2R}{\pi}\right)^{0.5}\sqrt{\frac{T}{M_i}} \tag{2.25}$$

2.5.1.3 Facteur d'efficacité η

Le facteur d'efficacité quantifie l'impact de la diffusion dans le grain sur la vitesse de la réaction globale. Il est défini comme le rapport entre la vitesse moyenne apparente par unité de volume de catalyseur et la vitesse intrinsèque calculée dans les conditions de surface (équation (2.26)).

$$\eta_j = \frac{3}{r_p^3}\frac{\int_0^{r_p} r_j(C_{i,r},T)r^2 dr}{r_j(C_s,T_s)} \tag{2.26}$$

2.5.2 Méthode de résolution

L'objectif est de résoudre les équations radiales (2.16) et (2.17) à chaque position le long du réacteur tout en calculant simultanément le bilan du flux de matière (équation (2.13)) et le bilan de chaleur (équation (2.14)). Dans ce chapitre, l'approche sera basée, pour la résolution des équations bilans et pour le calcul des facteurs d'efficacité, sur le logiciel MATLAB R2019.

Tout d'abord, la longueur du tube du réacteur est divisée en N sections. Dans chaque section, les profils de concentration (équation (2.16)) et le gradient de température (équation (2.17)) sont résolus en utilisant le solveur numérique $'bvp4c'$ qui prend en compte les conditions aux limites (équations (2.18)

et (2.19)). Ensuite, un second solveur d'intégration numérique, '$ode15s$', est utilisé pour résoudre les équations différentielles axiales du bilan de matière et de chaleur le long de la section courante (équations (2.13) et (2.14)).

Le nombre de sections N doit être soigneusement choisi pour assurer la convergence du système et l'indépendance des résultats par rapport à N : il a été constaté, après des essais de simulation, que 100 sections étaient suffisantes pour la convergence et l'indépendance sous les conditions opératoires choisies. Pour le facteur d'efficacité, un schéma d'intégration numérique est utilisé pour évaluer la vitesse moyenne par unité de volume de catalyseur. En résumé, l'approche adoptée est résumée sur la **Figure 2.10** (côté gauche). La partie droite de la **Figure 2.10** détaille une partie de l'algorithme pour une meilleure compréhension des étapes du calcul du facteur d'efficacité.

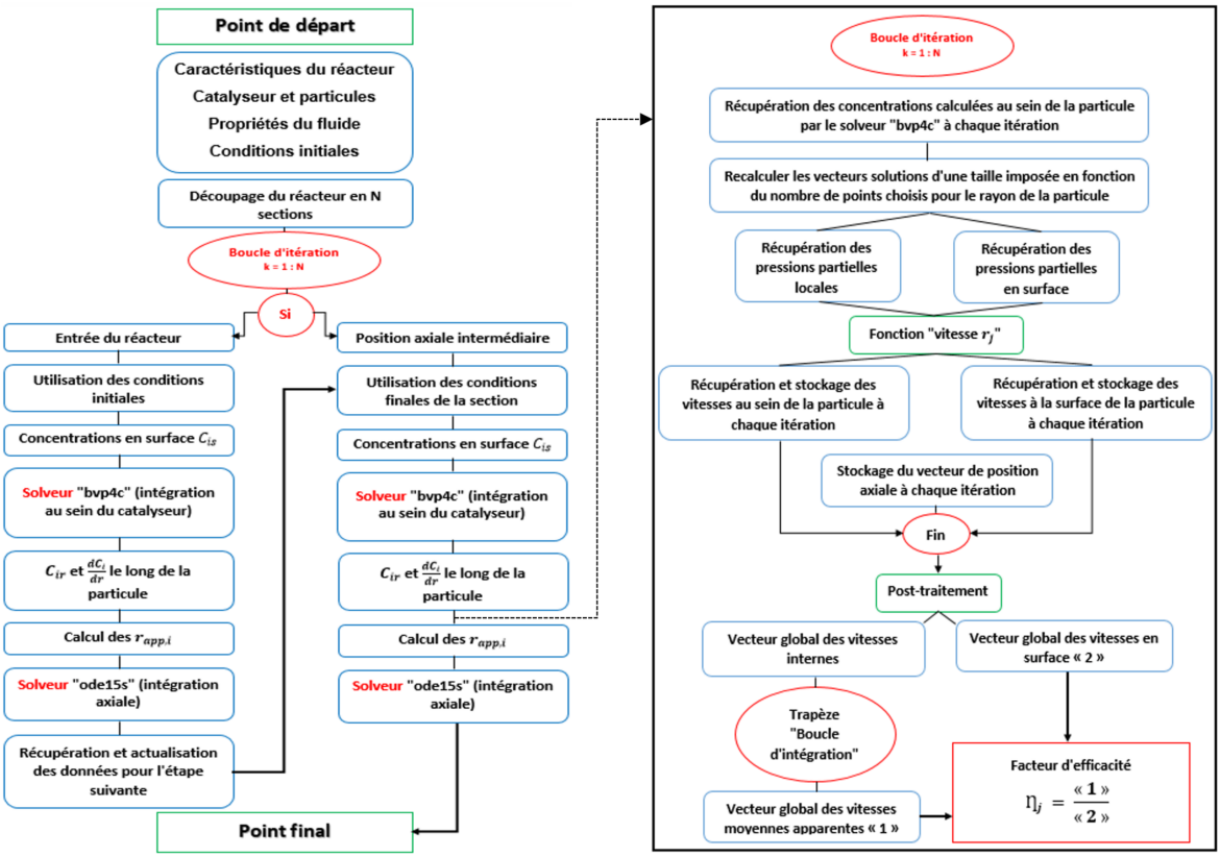


Figure 2.10 : Schéma de la résolution numérique du modèle hétérogène ; à gauche : algorithme de calcul de l'intégration axiale et radiale ; à droite : algorithme de calcul local du facteur d'efficacité.

2.5.3 Résultats et discussion

La simulation du modèle hétérogène du réacteur considéré est réalisée en utilisant les principaux paramètres décrits dans le **Tableau 2.15**. Des valeurs moyennes de la littérature appropriées pour le type de catalyseur considéré ont été prises pour les facteurs de porosité et de tortuosité.

Tableau 2.15 : Conditions opératoires, catalyseur et spécifications du réacteur.

Paramètre	Valeur	Unité
Réacteur et lit catalytique		
L_t	1,6	m
d_t	3	cm

ε	0,42	–
$\rho_{app_{lit}}$	1019	kg/m^3
Spécifications du catalyseur et des particules		
d_p	6	mm
ρ_s	1783	kg/m_s^3
ε_{int}	0,45	–
τ_p	3	–
λ	2	$W/m/K$
d_{pore}	15	nm
σ_c	1	–
Conditions initiales		
T_{in}	250	$°C$
P_{in}	5	MPa
H_2/CO_2	3	–
CO_2/CO	8	–

2.5.3.1 Réacteur isotherme

Afin d'évaluer le gradient de température à l'intérieur de la particule de catalyseur, le profil de température à l'intérieur de la particule est représenté en fonction du rayon de la particule (**Figure 2.11**). Les notations "$x\%\ L_t$" présentées dans la légende de la **Figure 2.11** (et des figures suivantes), représentent les profils radiaux interpolés à des positions relatives le long du réacteur : le profil "$1\%\ L_t$" est situé à 1% de la longueur totale du tube du réacteur, le profil "$10\%\ L_t$" à 10% de la longueur et "$100\%\ L_t$" à 100% de la longueur, c'est-à-dire en sortie du réacteur.

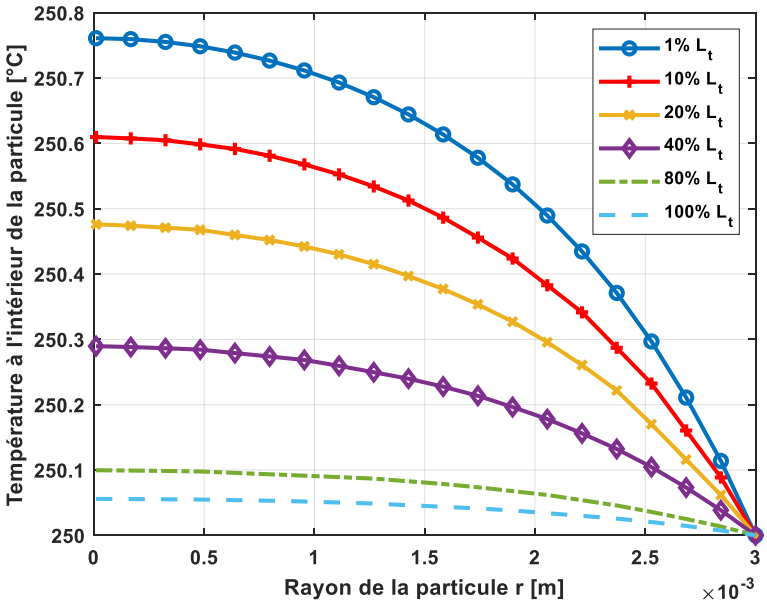


Figure 2.11 : Profils de température à l'intérieur de la particule de catalyseur ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Les résultats présentés sur la **Figure 2.11** indiquent que la différence de température entre la surface et le centre de la particule est inférieure à 1 °C et peut être négligée par la suite : la température à l'intérieur de la particule peut raisonnablement être considérée identique à celle à l'intérieur du fluide à toute position axiale donnée.

La **Figure 2.12** illustre une comparaison des profils des flux molaires axiaux dans le réacteur pour le modèle pseudo-homogène et le modèle hétérogène. De manière générale, on constate une légère limitation diffusionnelle qui se traduit par une évolution plus lente des débits molaires par rapport au cas pseudo-homogène. Ceci est dû à une faible limitation par transfert de matière : la vitesse de réaction globale est limitée et, par conséquent, l'efficacité du catalyseur est légèrement réduite. En particulier, dans une zone très proche de l'entrée du réacteur, la synthèse du DME est favorisée en tenant compte de ces limitations. Nous devrions donc observer des gradients de concentration modérés à l'intérieur de la particule et par conséquent des vitesses plus faibles à l'intérieur de la particule qu'en périphérie.

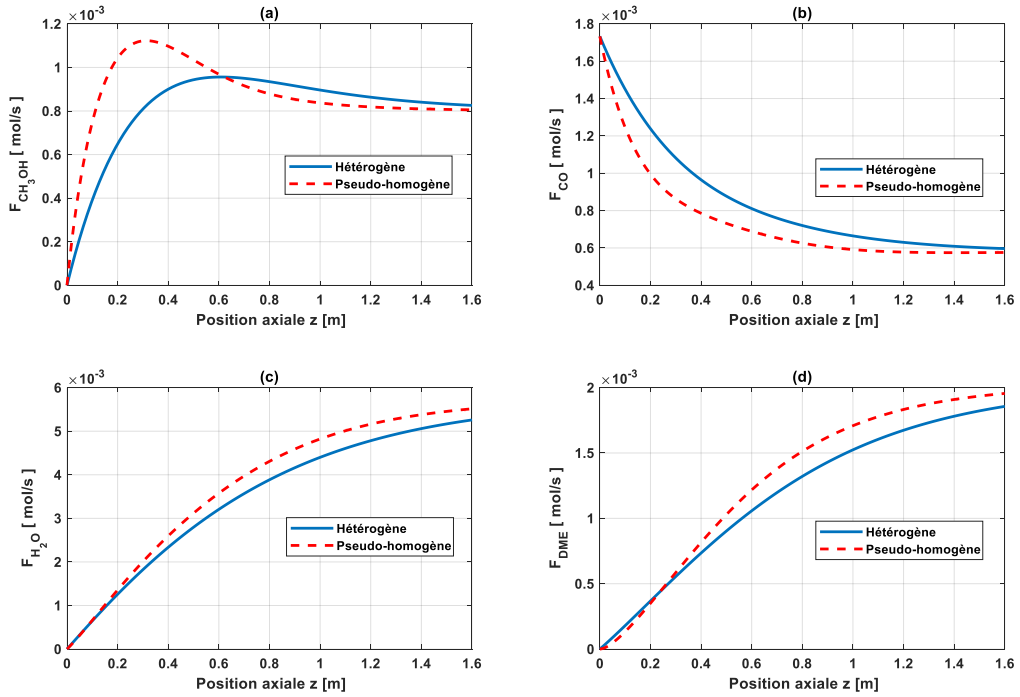


Figure 2.12 : Évolution des flux molaires dans les modèles hétérogène et pseudo-homogène dans un réacteur isotherme.

Afin de confirmer ce constat, les **Figure 2.13** et **Figure 2.14** présentent l'évolution des profils de concentrations et des vitesses de réaction à l'intérieur de la particule de catalyseur.

La **Figure 2.13** (a, b, c) montre une chute de la concentration des réactifs CO_2, CO et H_2 à l'intérieur de la particule solide, confirmant l'existence d'une limitation diffusionnelle. Par contre, la concentration du produit DME (**Figure 2.13**d) est plus élevée au centre des particules grâce à la conversion des réactifs à cet endroit. De plus, l'augmentation de la concentration en CO_2 au centre de la particule est liée au phénomène de diffusion.

La **Figure 2.14** confirme la cohérence des résultats puisque les vitesses de réaction diminuent légèrement à l'intérieur de la particule, confirmant la présence d'une résistance interne au transfert de matière et validant l'occurrence des réactions au centre de la particule, mais avec des vitesses plus faibles qu'en surface.

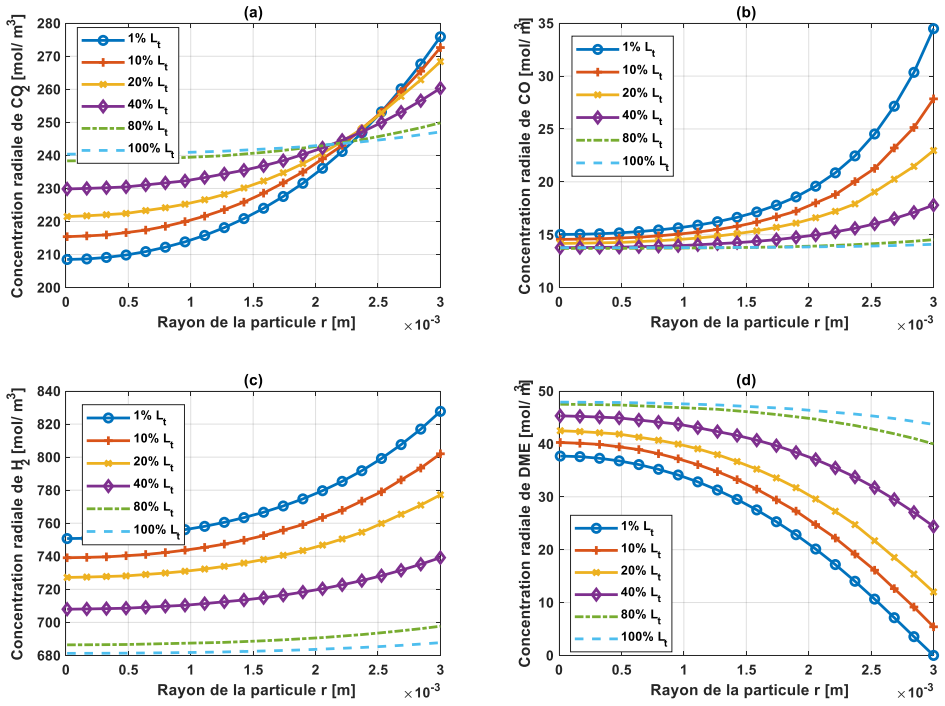


Figure 2.13 : Évolution des profils de concentrations dans les particules de catalyseur (réacteur isotherme, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

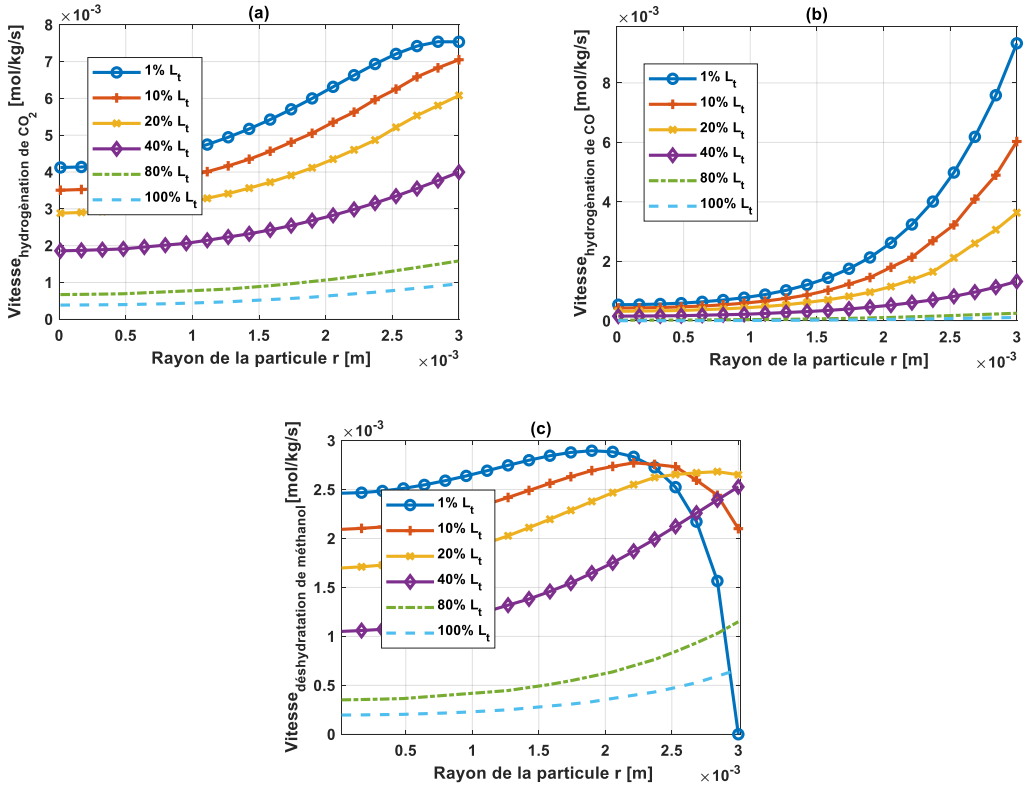


Figure 2.14 : Évolution des profils de vitesses de réaction au sein des particules de catalyseur (réacteur isotherme, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Pour la vitesse de réaction de la déshydratation du méthanol, le point maximum, qui apparaît à 1 mm de la surface du catalyseur dans le premier pourcentage de la longueur du tube, est lié au fait que le DME est produit à l'intérieur de la particule comme le montre la **Figure 2.13**. Le même comportement est constaté pour le méthanol conduisant initialement à une vitesse de déshydratation qui augmente depuis le centre jusqu'à un maximum, puis retombe à zéro en surface où le DME et le méthanol n'existent pas initialement. D'après ces résultats, on peut donc s'attendre à un facteur d'efficacité, lié à cette réaction, supérieur à l'unité au niveau de l'entrée du réacteur.

Les résultats de simulation permettent de calculer et de tracer l'évolution du facteur d'efficacité de chaque réaction le long du réacteur. L'évolution du facteur d'efficacité est illustrée sur la **Figure 2.15**.

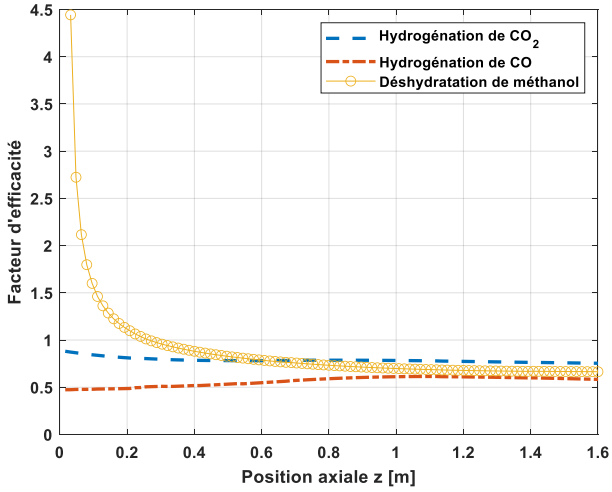


Figure 2.15 : Évolution des facteurs d'efficacité le long de la longueur du réacteur isotherme ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, d_p = 6\,mm, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Les résultats de la **Figure 2.15** confirment le sens physique discuté précédemment. En effet, un facteur d'efficacité supérieur à l'unité est principalement lié à la stœchiométrie et à la composition du mélange en phase gazeuse. Dans ce cas, l'alimentation contient principalement H_2, CO_2 et CO et ils doivent diffuser dans la particule de catalyseur pour réagir : la concentration est plus élevée en surface que n'importe où à l'intérieur de la particule résultant ainsi en une vitesse à la surface plus élevée, menant donc à un facteur d'efficacité inférieur à l'unité pour les réactions d'hydrogénations de CO_2 et de CO. Inversement, pour la réaction de déshydratation du méthanol, le méthanol est produit dans la particule par les deux premières réactions, alors qu'il n'y en a pas à la surface et dans la phase gazeuse qui s'écoule à l'entrée du réacteur : la vitesse à l'intérieur de la particule à l'entrée du réacteur est plus importante qu'à la surface de la particule, comme le montre la **Figure 2.14**, ce qui donne un facteur d'efficacité supérieur à l'unité.

En résumé, ces résultats démontrent que la synthèse directe du DME peut être limitée par le transfert de matière interne. En outre, le résultat informatif fourni par l'analyse en temps caractéristiques dans la section précédente s'avère cohérent.

Dans le but de quantifier l'impact sur le processus global en présence d'un couplage entre les bilans de chaleur et de matière, la même approche est suivie pour simuler le réacteur avec un échange thermique convectif à travers la paroi du tube avec un fluide caloporteur.

2.5.3.2 Réacteur isopéribolique

Afin d'évaluer l'impact du transfert de matière interne sur l'apparition de points chauds dans le réacteur, les profils de température pour le modèle hétérogène et pour le modèle pseudo-homogène sont présentés sur la **Figure 2.16**.

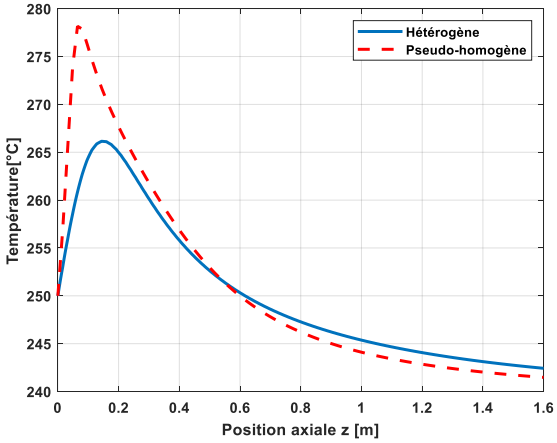


Figure 2.16 : Profils de température le long d'un réacteur isopéribolique ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, T_c = 240\,°C, d_p = 6\,mm, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Au cours de l'évolution du mélange réactionnel à l'intérieur du réacteur, la température présente d'abord une forte augmentation, puis atteint un maximum à une abscisse axiale $'z'$ égale à 0,1 m pour le modèle pseudo-homogène et 0,2 m pour le modèle hétérogène, et diminue progressivement pour se rapprocher de la température du fluide caloporteur. Ce premier constat montre que le point chaud au sein du modèle hétérogène se déplace vers la droite, sens de l'augmentation des abscisses.

Le point chaud observé avec le modèle hétérogène est inférieur à celui obtenu par le modèle pseudo-homogène : les réactions sont limitées à cause des résistances de transfert de matière, ce qui signifie que la chaleur générée dans le réacteur pour le modèle hétérogène est moindre, induisant un point chaud plus faible. À une longueur de 0,6 m du réacteur, le profil de température prédit par le modèle hétérogène passe au-dessus de celui décrit par le modèle pseudo-homogène. Ceci est lié à la composition du mélange réactionnel : dans le modèle hétérogène, le mélange réactionnel est plus riche en espèces réactives que le modèle pseudo-homogène. Les réactifs dans le modèle pseudo-homogène sont plus rapidement consommés, ce qui offre une distribution plus uniforme de la chaleur le long du réacteur dans le modèle hétérogène.

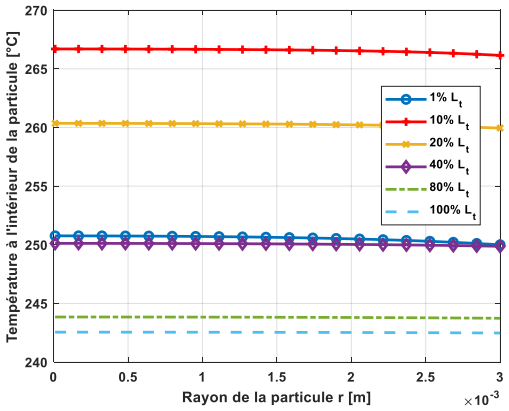


Figure 2.17 : Profils de température à l'intérieur des particules de catalyseur en mode isopéribolique.

Comme dans le cas précédent, la **Figure 2.17** présente le gradient de température à l'intérieur de la particule de catalyseur dans un réacteur isopéribolique. Les résultats présentés sur la **Figure 2.17** indiquent un profil de température plat à l'intérieur de la particule de catalyseur, confirmant qu'à toute position axiale donnée, la température du réacteur peut être considérée comme localement homogène. En d'autres termes, la température est la même dans le fluide et dans la particule à une abscisse axiale $'z'$ donnée.

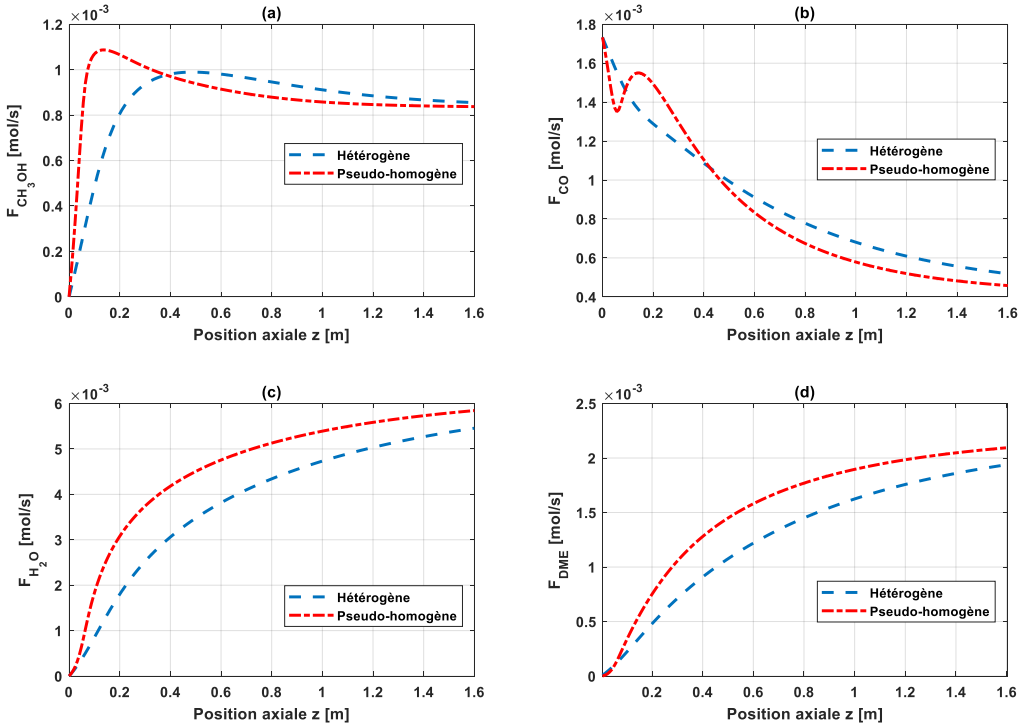


Figure 2.18 : Évolution des flux molaires dans les modèles hétérogène et pseudo-homogène dans un réacteur isopéribolique.

La **Figure 2.18** présente une comparaison des flux molaires axiaux à l'intérieur du réacteur pour le modèle pseudo-homogène et le modèle hétérogène. L'évolution dans le modèle pseudo-homogène est plus rapide que celle observée dans le modèle hétérogène, notamment dans la première partie du réacteur, sauf dans le cas du flux molaire de DME dans une zone très proche de l'entrée du réacteur. Ceci est dû principalement à la génération rapide de la chaleur qui augmente la température et les vitesses de réaction (loi d'Arrhenius). L'abscisse du minimum dans le profil du CO correspond à celle du pic de température (point chaud) près de l'entrée du réacteur. La fluctuation entre un minimum et un maximum du profil de CO dans le modèle pseudo-homogène peut être expliquée par la consommation rapide de CO par la réaction (2) (hydrogénation du CO) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, et l'inversion de la réaction qui induit la hausse du profil de CO. Par la suite, l'effet de refroidissement favorise à nouveau le sens direct de la réaction (2) (sens de consommation du CO). A l'inverse, lorsque les limitations internes de transfert de matière sont considérées, la réaction d'hydrogénation du CO n'est pas poussée à son équilibre : le profil du CO diminue tout au long du réacteur : la limitation diffusionnelle conduit à une évolution plus lente. Cette différence résulte des limitations par transfert de matière, de la distribution de la chaleur le long du réacteur et de l'effet de la composition du mélange réactionnel.

Avec la même méthodologie que celle présentée ci-dessus, la **Figure B.4** présentée en Annexe B et la **Figure 2.19** présentée ci-dessous confirment la cohérence des résultats et mettent en évidence la complexité des couplages. Une chute de la concentration des réactifs à l'intérieur de la particule de catalyseur est observée sur la **Figure B.4**. La concentration de DME produit est plus élevée au centre qu'en surface en raison de la conversion des réactifs au centre de la particule.

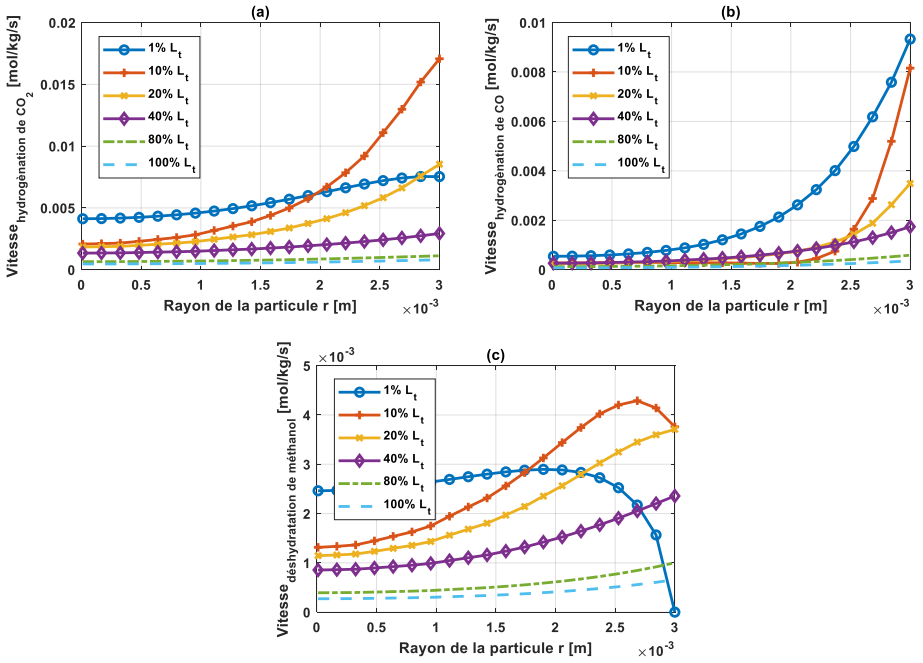


Figure 2.19 : Évolution des profils de vitesses de réaction au sein des particules de catalyseur (mode isopéribolique, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, T_c = 240\ °C, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

La **Figure 2.19** présente l'évolution des profils de vitesses de réaction au sein des particules catalytiques dans un réacteur isopéribolique. Les résultats montrent que les limitations par transfert de matière induisent des vitesses de réaction plus lentes au centre qu'en surface de la particule. À 10% de la longueur totale du réacteur ($10\%\ L_t$), les vitesses de réaction sont plus grandes en raison de la génération rapide de la chaleur après l'évolution du mélange réactionnel dans cette première section, ce qui augmente la température à l'intérieur du réacteur et favorise la cinétique.

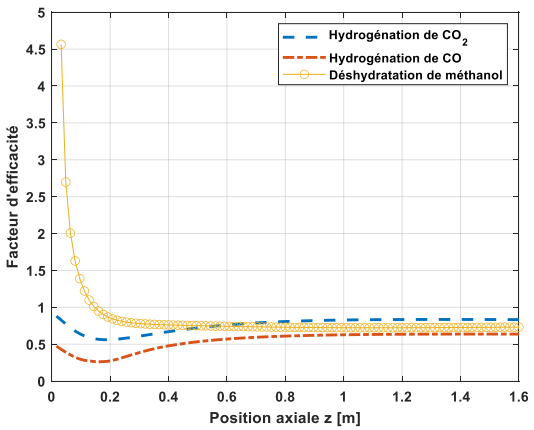


Figure 2.20 : Évolution des facteurs d'efficacité le long du réacteur isopéribolique.

De la même manière, les résultats de la simulation permettent de calculer et de tracer l'évolution du facteur d'efficacité de chaque réaction le long du réacteur isopéribolique. La **Figure 2.20** montre l'évolution du facteur d'efficacité de chaque réaction le long du réacteur. Dans le premier huitième du réacteur, un facteur d'efficacité supérieur à l'unité est constaté pour la réaction de déshydratation du méthanol, et des facteurs d'efficacité qui passent par un minimum pour les deux autres réactions d'hydrogénation. La différence avec les facteurs obtenus dans un réacteur isotherme est liée à la composition du mélange et à son évolution, principalement dans la première partie du réacteur où l'on a une génération rapide de chaleur par rapport à celle qui pourrait être transférée au fluide caloporteur.

Pour conclure cette partie, la comparaison entre le modèle pseudo-homogène et le modèle hétérogène qui tient compte des limitations par transfert de matière interne est illustrée sur la **Figure 2.21** dans le plan (Température ; Conversion) sous différents régimes thermiques. En outre, l'effet des limitations par transfert de matière interne sur la sélectivité/le rendement en DME est illustré respectivement sur les **Figure B.5** et **Figure B.6** en Annexe B.

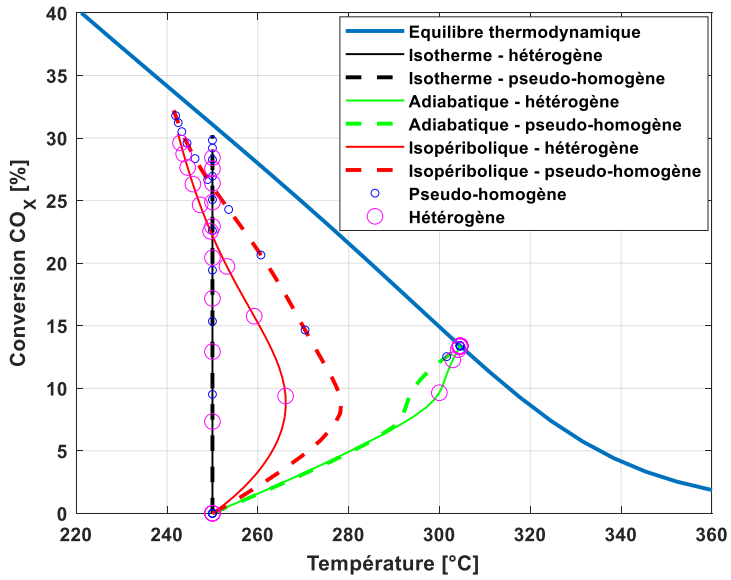


Figure 2.21 : Impact du transfert de chaleur en présence de réactions dans les modèles hétérogènes et pseudo-homogènes ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, T_c = 240\,°C, d_p = 6\,mm, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

La **Figure 2.21** fournit des informations sur l'impact des résistances au transfert de matière interne sur l'intensité du point chaud, l'évolution du mélange réactionnel au sein du réacteur et sur la conversion atteignable. La **Figure 2.21** montre que l'évolution du mélange réactionnel et la transformation des réactifs au sein du réacteur diffèrent d'un mode à un autre. Dans le même mode, lors de la simulation par les deux modèles, il est important de noter que, bien que les évolutions obtenues tendent quasiment vers des valeurs finales similaires (réactions équilibrées), leurs évolutions au sein du réacteur restent différentes.

En raison des limitations par transfert de matière, la conversion dans le modèle hétérogène progresse lentement par rapport au modèle pseudo-homogène. Dans le premier dixième du réacteur, la conversion est réduite d'environ 5 à 6% par rapport à celle du modèle pseudo-homogène (modes isopéribolique et adiabatique). Le réacteur isopéribolique est plus affecté par les résistances au transfert de matière interne dans cette première zone : les transformations sont plus limitées, ce qui

entraîne une température plus faible au sein du mélange, et par conséquent la cinétique est ralentie. De plus, la conversion en sortie du réacteur isopéribolique est plus faible dans le modèle hétérogène que le modèle pseudo-homogène : en raison des limitations qui ralentissent la diffusion des réactifs au sein du catalyseur, l'efficacité du catalyseur est réduite, ce qui entraîne des réactions limitées. En d'autres termes, une plus grande masse de catalyseur est nécessaire pour obtenir des conversions identiques. Dans un réacteur adiabatique, les conversions finales tendent vers la même valeur imposée par l'équilibre thermodynamique, mais les évolutions au sein du réacteur restent différentes. Lorsque les limitations par transfert de matière interne sont prises en compte, la réaction d'hydrogénation du CO n'est pas poussée à l'équilibre.

Les résultats de simulation présentés sur les **Figure B.5** et **Figure B.6** en Annexe B montrent un effet inattendu et bénéfique : ces limitations favorisent la synthèse du DME (rendement et sélectivité) à de faibles conversions (dans les premiers centimètres du réacteur), comme le montre précédemment le débit molaire de DME sur les **Figure 2.12** et **Figure 2.18**. Ce point peut être justifié comme suit : à une position axiale proche de l'entrée du réacteur, la concentration de DME et de méthanol dans le centre de la particule de catalyseur est plus importante qu'à sa surface. Ce point montre que ces deux espèces ont besoin de temps pour être transférées du centre de la particule vers la surface par diffusion, ce qui offre un temps suffisant aux réactions pour produire plus de DME. En d'autres termes, le temps de transfert de matière est supérieur au temps de réaction dans cette zone (processus régi par le transfert de matière).

En conclusion, la **Figure 2.21** montre que la synthèse directe du DME peut être limitée par le transfert de matière interne et que l'efficacité du catalyseur peut être réduite. En tenant compte de ces limitations, la distribution de la chaleur ainsi que la composition et la distribution du mélange réactionnel à l'intérieur du réacteur seront différentes de celles qui ne sont pas prises en compte, ce qui influencera davantage la conception d'un réacteur optimisé. De plus, les résultats ont montré que ces limitations favorisent la synthèse du DME à de faibles conversions, ce qui peut être exploité dans un but d'optimisation. Soulignons que cette limitation commence à apparaitre à partir des diamètres de particules de l'ordre de 3,5 à 4 mm, sous les conditions d'étude.

2.6 Conclusions

Ce chapitre a détaillé et passé en revue les modèles cinétiques les plus couramment utilisés pour la synthèse directe du DME (stœchiométries, vitesses de réaction, coefficients cinétiques, coefficients d'équilibre, coefficients d'adsorption, etc.). Afin de sélectionner un modèle cinétique approprié pour une étude plus poussée et une optimisation ultérieure de la synthèse, un modèle de réacteur pseudo-homogène a été développé pour simuler les réacteurs utilisant ces modèles et pour quantifier le couplage des transferts de chaleur et de matière en mode isopéribolique et adiabatique. Les résultats de simulation ont montré que le choix du modèle cinétique est crucial pour la conception du réacteur pour la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Suite à une comparaison des différents modèles cinétiques recensés, le modèle cinétique de Nie et al. (2005) semble le plus approprié pour représenter la cinétique de la synthèse directe du DME. Par conséquent, le modèle cinétique de Nie et al. (2005) sera retenu pour la suite du travail.

En second lieu, une analyse en temps caractéristiques a été réalisée pour l'analyse des phénomènes au sein d'un réacteur catalytique. L'analyse a démontré que la synthèse directe du DME pourrait être limitée par un transfert de matière interne. En outre, cette analyse a renseigné sur l'ordre de grandeur des temps des différents phénomènes impliqués dans ce réacteur catalytique.

En dernier lieu, l'effet de la limitation par diffusion interne sur l'efficacité globale du processus a été étudié. Un modèle de réacteur hétérogène isotherme, adiabatique et isopéribolique a été développé. Suite à une comparaison de l'évolution des flux molaires des différentes espèces, les résultats ont montré que la synthèse directe du DME peut être limitée par le transfert de matière interne (à partir d'une certaine taille des particules catalytiques, de l'ordre de 3,5 à 4 mm). L'évolution du mélange réactionnel et la distribution de chaleur au sein du réacteur sont modifiées par rapport au cas pseudo-homogène. En outre, dans le cas d'un réacteur hétérogène, le point chaud apparait un peu plus loin avec une température plus basse par rapport au réacteur pseudo-homogène. Le gradient de température au sein de la particule de catalyseur peut raisonnablement être négligé, mais la complexité du couplage entre les phénomènes de transfert et de réaction induit un facteur d'efficacité localement supérieur à l'unité. De même, certains résultats ont montré que ces limitations favorisent la synthèse du DME à de faibles conversions, qui peuvent être exploitées à d'autres fins.

Les résultats de simulation ont montré qu'une grande quantité d'eau est produite lors de l'utilisation d'une alimentation riche en CO_2, entrainant l'inhibition de la formation des produits souhaités (la cinétique de déshydratation du méthanol devient défavorable). Un point chaud important peut également être atteint à proximité de l'entrée du réacteur. Etant donné les vitesses de réaction élevées, si le temps caractéristique de transfert d'une espèce à travers un matériau de séparation pour son élimination de la zone réactionnelle est comparable au temps de réaction, l'utilisation d'un équipement de séparation sélective pour une élimination in-situ de l'eau du milieu réactionnel pourrait être une solution intéressante pour déplacer l'équilibre thermodynamique dans le sens d'une augmentation de la conversion de CO_2 et de la production de DME. Comme les dernières études recommandent des recherches et des développements de nouvelles technologies de réacteurs qui pourront au mieux valoriser les synergies, un réacteur multifonctionnel sera étudié en détails dans les prochains chapitres.

Chapitre 3 : Influence de la synergie entre réaction catalytique, échange de chaleur et séparation membranaire sur l'intensification du procédé

Ce chapitre présente une approche générale basée sur l'application des temps caractéristiques et des nombres adimensionnels de Damköhler pour évaluer la synergie entre la réaction catalytique, l'échange de chaleur et la séparation membranaire pour la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Cette approche permet de décrire les paramètres nécessaires pour réduire les limitations et intensifier le processus. Différents types de couplages sont traités : réaction et échange de chaleur ; réaction et séparation membranaire ; et réaction, échange de chaleur et séparation membranaire. Le couplage à un échangeur de chaleur permet de suivre une progression optimale de température et de minimiser le volume du réacteur en maximisant la vitesse de réaction à chaque position axiale du réacteur, ce qui permet de concevoir des équipements compacts adaptés à une production délocalisée. Le couplage à une membrane augmente la conversion des réactifs à une température donnée tout en déplaçant l'équilibre thermodynamique initial.

3.1 Préambule

Comme présenté au sein du chapitre précédent, la synthèse directe du DME à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène implique la prise en compte d'une série de réactions exothermiques équilibrées. Dans ce système réactionnel, il existe un compromis entre la cinétique et la thermodynamique. Les résultats de la littérature, qu'ils proviennent de simulations ou d'expériences, ont montré que la présence de CO_2 dans l'alimentation du réacteur ne favorise pas la production de DME (Ereña et al., 2005, Ng et al., 1999, Jia et al., 2006). Ce comportement a été aussi démontré dans le chapitre précédent. Ceci est principalement dû à l'accumulation d'eau qui a un effet néfaste à la fois sur l'activité catalytique et sur la cinétique de déshydratation du méthanol. La présence d'un excès d'eau déplace l'équilibre dans la direction opposée, réduisant la production du produit désiré et sa sélectivité. Pour ces raisons, l'appel à l'intensification du processus de synthèse directe du DME à partir de CO_2 est nécessaire pour fournir à la chimie le concept qui répondra à ses besoins.

Différentes techniques ont été proposées dans la littérature pour l'élimination de l'eau de la zone de réaction, à savoir, l'élimination de l'eau par adsorption, l'utilisation d'une membrane hydrophile ou le refroidissement et la condensation étagés (Iliuta et al., 2011; Iliuta et al., 2010; Bayat et Asil, 2020). La séparation par sorption est peu utilisée pour les procédés mettant en œuvre l'hydrogénation de CO_2 (DME, Fischer Tropsch, etc.) en raison de la régénération régulière de l'adsorbant, rendant l'élimination de l'eau moins pratique (Li et al., 2021). En outre, le procédé par sorption est énergivore. Par ailleurs, les technologies membranaires sont connues pour induire une moindre consommation d'énergie et une utilisation moins complexe.

Dans ce travail, le couplage à une membrane hydrophile sera privilégié pour l'élimination de l'eau. La faisabilité de l'intégration des membranes pour améliorer les procédés conventionnels a déjà été démontrée dans la littérature pour différents types de réaction, à différentes conditions opératoires, pour différents objectifs et de différentes manières (Gallucci et al., 2004; Gorbe et al., 2018; Gallucci et Basile, 2006; Moon et Park, 2000; Struis et Stucki, 2001; Khajavi et al., 2010; Mardanpour et al., 2012; Choi et al., 2015; Khassin, 2005). En particulier, le type de membranes requis dans la synthèse directe du DME pour l'élimination sélective de l'eau est assez spécifique : les membranes doivent

présenter une certaine stabilité thermique et mécanique, une sélectivité élevée envers les espèces présentes et un flux transmembranaire élevé pour la principale espèce à éliminer.

Les procédés mettant en œuvre l'hydrogénation de CO_2 pour la synthèse directe de DME sont opérés sur un intervalle de températures plus élevées que d'autres procédés où les membranes perméables à l'eau ont déjà eu un réel succès (traitement des eaux, etc.). Cependant, l'application des membranes polymères méso ou macroporeuses ne s'avère pas adéquat en raison de leur instabilité dans les conditions de températures élevées et la difficulté de séparation des espèces de taille petite et relativement proche : la taille des pores des membranes est un facteur crucial. En raison des diamètres cinétiques proches des espèces, qui seront présentes dans le milieu réactionnel pour la synthèse du DME à partir de CO_2, une membrane microporeuse thermiquement stable est requise (Li et al., 2021). Cependant, les membranes inorganiques offrent la possibilité de travailler dans ces conditions avec un contrôle approprié à un niveau extrêmement bas afin d'éviter les défauts et d'assurer au mieux une perméation sélective à l'eau.

Une famille de membranes inorganiques hydrophiles a été proposée dans la littérature sous les conditions opératoires visées et elles ont été bien décrites dans les travaux de Rohde et al. (2008) et dans quelques autres références (van Kampen et al., 2019; Li et al., 2021; Gallucci et al., 2011; Espinoza 2000; Hsieh, 1996). Il s'agit principalement des membranes hydrophiles de différents matériaux de type zéolite microporeuses, amorphes et polymères. Ces membranes diffèrent par leur méthode de synthèse, leur structure, la taille des pores, l'épaisseur ou le mécanisme de transfert à travers la membrane, etc. Des travaux bibliographiques (Najari et al., 2019; De Falco et al., 2017a; De Falco et al., 2017b) ont également passé en revue différents points intéressants sur ce sujet (synthèse et comparaison des résultats, classification des membranes, etc.).

Selon ces travaux, la membrane microporeuse zéolitique est le candidat favori pour répondre aux critères de la synthèse directe du DME (Iliuta et al., 2010; Rohde et al., 2008; De Falco et al., 2017; Diban et al., 2013; Diban et al., 2014). Les zéolites sont des aluminosilicates microporeux cristallins formées par des tétraèdres TO_4 (T = Al, P, Si, etc.) (Li et al., 2021). La **Figure 3.1** résume les principales caractéristiques qui ont rendu ce type de membranes prometteur ainsi que les principaux facteurs influençant les performances de cette membrane (Li et al., 2021).

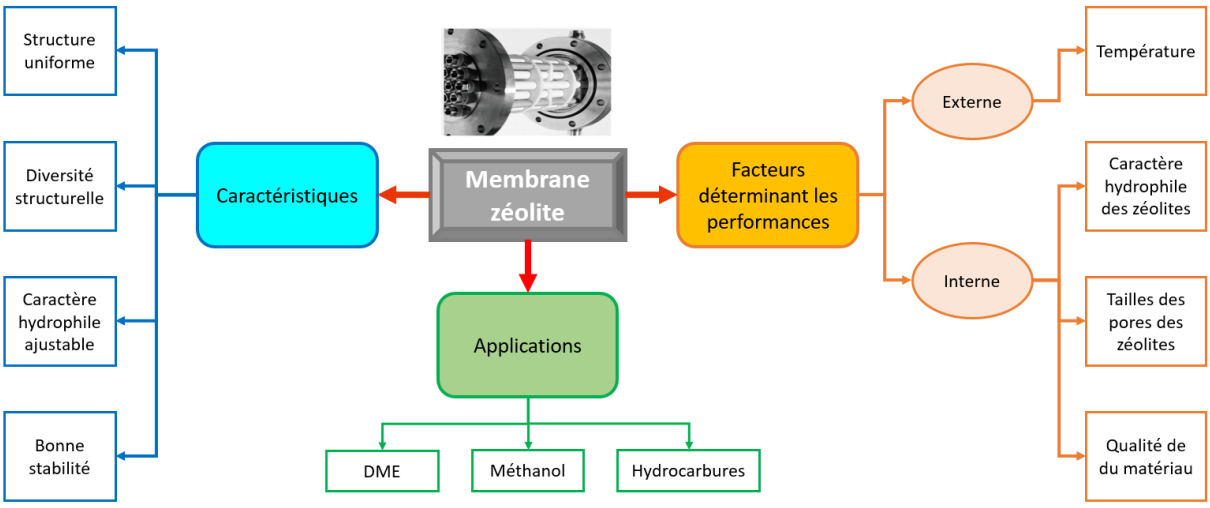


Figure 3.1 : Schéma des principales caractéristiques des membranes zéolites pour certaines applications.

Brièvement, la structure uniforme offre aux zéolites la possibilité de fonctionner comme des tamis moléculaires : la taille des pores est identifiée à partir des caractéristiques relatives à la structure. La

diversité structurelle propose différentes structures avec une forme et une taille appropriées des pores, donnant ainsi plus de choix sur la structure convenable. Le caractère hydrophile peut être ajusté par action sur le rapport Si/Al, par exemple (Li et al., 2021). En termes de stabilité, ce type de matériau peut résister aux températures de fonctionnement des procédés (synthèse de méthanol, etc.). Concernant les facteurs influençant la performance, les hautes températures défavorisent l'adsorption de l'eau, favorisant ainsi la perméation d'autres espèces telles que l'hydrogène. Le caractère hydrophile est un autre facteur influençant la qualité de la séparation. Par exemple, certaines membranes MOR présentaient une meilleure qualité de séparation eau/gaz par rapport à d'autres membranes ZSM-5 (Espinoza et al., 2000). La taille des pores doit être ajustée le mieux possible de sorte qu'une séparation sélective à l'eau peut être assurée. Comme toutes les membranes à tamis moléculaires, les zéolites sont exposées à des défauts et des fissures qui peuvent réduire la qualité de la séparation sélective. C'est la raison pour laquelle la qualité du matériau est aussi un facteur crucial. Le lecteur intéressé peut trouver plus de détails sur ce type de membranes perméables à l'eau à haute températures ainsi que les défis et quelques perspectives dans les travaux de Li et al. (2021) et van Kampen et al. (2019).

En résumé, plusieurs types de membranes zéolites existent (Zéolite A, Chabazite, ZSM-5 et silicate-1 avec structure MFI, Modernite (MOR), LTA etc.) et elles ont été considérées dans plusieurs cas d'étude dans la littérature (Gallucci et al., 2011; Piera et al., 1998; Caro et al., 2000; Salomón et al., 2000; Zhu et al., 2005; Rezai et al., 2008; Coronas et al., 1997; Bowen et al., 2004; Bernal et al., 2000). La membrane zéolite offre en moyenne des perméances de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-6}\, mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ et une sélectivité de l'eau par rapport à l'hydrogène supérieure à 10 dans la plage de température [200-300] °C, ce qui la rend appropriée pour l'intensification de la synthèse directe du DME (Rohde et al., 2008; Dzuryk et Rezaei, 2020). En outre, le type hydroxy-sodalite (H-SOD) a été considéré comme une membrane prometteuse en raison de la perméation unique de petites molécules (H_2O et H_2).

Le couplage à une membrane permet non seulement de déplacer l'équilibre thermodynamique, mais aussi de garantir l'activité du catalyseur en évitant la cristallisation du Cu et du ZnO contenus dans le catalyseur métallique et la dégradation de la surface, et d'assurer des vitesses de réaction plus élevées en évitant la diminution des pressions partielles des réactifs par dilution (Wu et al., 2001). De plus, il est reconnu que pour ce type de réaction exothermique, un point chaud élevé pourrait être attendu, conduisant à la désactivation du catalyseur ou même à l'emballement du réacteur (Lu et al., 2004; Kim et al., 2001; Ereña et al., 2008). Cependant, en raison de la nature exothermique et d'une conversion thermodynamiquement limitée, et en raison des effets néfastes de la présence de l'eau dans le milieu réactionnel, le couplage simultané à un échangeur de chaleur et à une séparation membranaire s'avère nécessaire. L'intégration de fonctions multiples au sein d'un équipement est une source potentielle de gains économiques et énergétiques, notamment lorsque des réactions exothermiques équilibrées sont intensifiées grâce à des approches de couplage innovantes (Behloul et al., 2021).

Le concept d'intensification des procédés connaît une évolution continue tant dans le domaine de la recherche que dans le domaine industriel (Fernandez Rivas et al., 2020; Keil, 2018; Harmsen, 2010). Malgré cela, le concept de réacteurs multifonctionnels, couplant plusieurs fonctions élémentaires n'est pas une approche couramment utilisée, et leur mise en œuvre ne s'est pas généralisée par manque de méthodologie de conception pratique. L'essor des outils de simulation numérique a permis leur développement au cas par cas, au détriment des méthodes générales d'ingénierie basées sur les propriétés caractéristiques des systèmes considérés. En général, pour traiter un tel problème de processus, il convient de se poser la question suivante : quelle est la bonne méthode d'intensification et pour quelle problématique ? L'une des façons de répondre à cette question consiste à analyser les limitations du système. D'après la description précédente, on peut identifier au moins trois limitations

: limitation par transfert, limitation par un équilibre thermodynamique et une limitation par un risque lié à l'exothermicité du procédé.

Pour aborder ce sujet, la suite du chapitre discute une approche généralisée qui n'a pas été rapportée dans la littérature pour la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Cette approche est basée sur l'utilisation des temps caractéristiques et des nombres adimensionnels pour différents objectifs : (i) quantifier l'impact des couplages sur la performance de la synthèse, en vue de cibler des stratégies d'intensification qui tireront profit de leurs synergies ; (ii) identifier la sensibilité des vitesses de réaction, de transfert de chaleur et de perméation transmembranaire sur la performance du réacteur ; (iii) établir les plages appropriées dans lesquelles les couplages de transfert de matière et de chaleur sont nécessaires pour intensifier le processus ; et (iv) définir une approche compréhensible de dimensionnement de réacteurs compacts à partir de l'identification des limitations.

3.2 Vue d'ensemble de la méthode

La **Figure 3.2** présente une vue d'ensemble de l'approche envisagée. Parmi l'ensemble des limitations possibles, l'identification des limitations du processus par l'analyse en temps caractéristiques aidera au choix et à la conception d'un équipement spécifique.

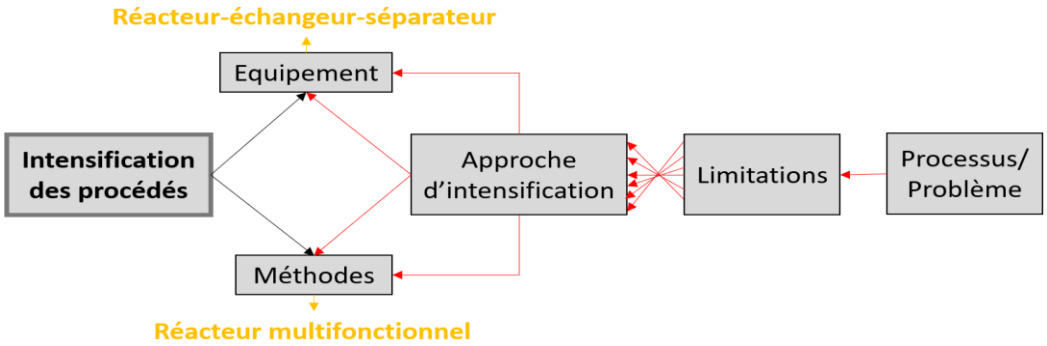


Figure 3.2 : Représentation schématique de l'approche considérée.

L'analyse des temps caractéristiques permet de comparer les phénomènes fondamentaux aux paramètres opératoires imposés par les conditions de fonctionnement du procédé. La comparaison de ces temps caractéristiques fondamentaux permet d'identifier le phénomène limitant et de définir des stratégies de design ou de dimensionnement visant à lever cette limitation. Le temps caractéristique d'un phénomène est une mesure de sa propre vitesse : un petit temps caractéristique indique un phénomène rapide et inversement (Commenge et al., 2004). L'utilisation de cette approche permet de rassembler les différents phénomènes affectant les performances du réacteur sur une seule échelle : l'échelle du temps. De plus, le rapport entre deux temps caractéristiques fournit un nombre adimensionnel : ces nombres caractérisent les différents phénomènes de transport et leurs compétitions au sein du réacteur (transfert de matière, transfert de chaleur, transport convectif). Une bonne compréhension de ces temps caractéristiques conduit à la définition d'une approche pour la conception d'un réacteur intensifié permettant de lever sélectivement les limitations qui réduisent les performances du réacteur.

3.3 Modélisation et simulation

3.3.1 Configuration du réacteur

La configuration schématique du réacteur proposée dans ce chapitre est présentée sur la **Figure 3.3**. Le réacteur proposé est constitué de deux tubes coaxiaux. Pour des raisons de stabilité mécanique et

de simplicité de manipulation du rapport entre la masse de catalyseur et la surface membranaire, le tube interne correspond à la membrane et est entouré par la zone de réaction. Sous l'influence d'une force motrice, l'eau produite est forcée de quitter la zone de réaction (ZR) vers la zone de perméation (ZP). Un gaz de balayage (N_2) circule dans le tube interne à co-courant par rapport à l'alimentation afin de transporter le gaz perméé en dehors de la zone de perméation et/ou de maintenir la pression partielle du gaz perméé aussi basse que possible. L'espace annulaire entre les deux tubes fait référence à la zone de réaction où les particules catalytiques pour la synthèse directe du DME sont réparties le long du tube du réacteur. Un fluide caloporteur entoure le second tube pour éliminer la chaleur générée dans la zone de réaction en raison de la nature exothermique du processus global.

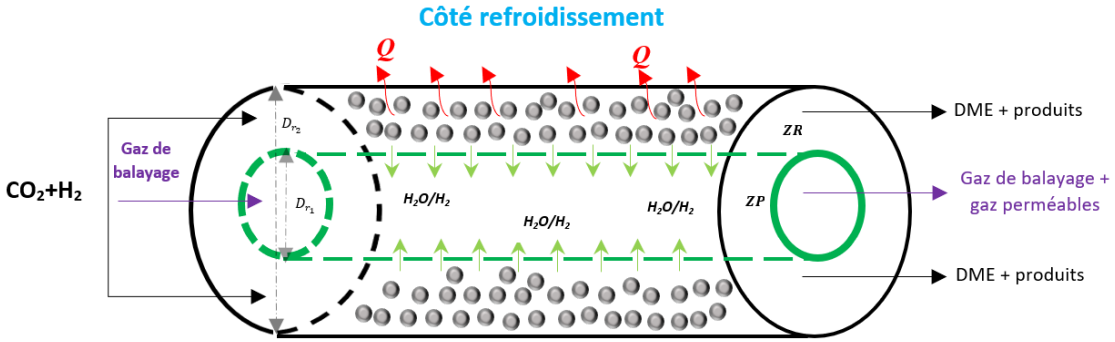


Figure 3.3 : Représentation schématique de la configuration du réacteur multifonctionnel considéré (Behloul et al., 2021).

Comme l'effet de l'épaisseur de la membrane est inclus dans le facteur de perméance, pour des raisons de simplification, un diamètre interne global D_{r_1} est considéré dans les équations de bilans. La densité de flux molaire transmembranaire pour l'espèce i, décrite par l'équation (3.1), est définie comme le produit d'une force motrice à travers la membrane (différence de pression partielle) et des propriétés spécifiques de la membrane (perméance $\mathcal{P}_i$,etc.). Le flux transmembranaire n'est supposé limité que par le transfert à travers la surface membranaire sélective : aucune polarisation de la concentration. En effet, la perméation des gaz n'est généralement pas affectée par ce phénomène en raison des propriétés des gaz (diffusivité et perméabilité) par rapport aux liquides (Giacinti Baschetti et De Angelis, 2015).

$$F_{tmb,i} = \mathcal{P}_i \, P^{ZR} \left(y_i^{ZR} - y_i^{ZP} \frac{P^{ZP}}{P^{ZR}} \right) \tag{3.1}$$

Dans ce chapitre, seuls l'eau et l'hydrogène peuvent passer à travers la membrane afin d'évaluer l'influence de l'interaction entre la réaction, l'échange de chaleur et la séparation par membrane (type zéolite) quasi-idéale sur l'intensification du procédé de synthèse directe de diméthyl éther à partir d'un mélange d'entrée riche en CO_2. Il convient d'indiquer que le présent travail ne se focalise par sur un matériau donné et que les propriétés moyennes des matériaux rapportées dans la littérature seront prises en compte. Dans certaines parties de ce chapitre, la recherche de quelques propriétés d'un matériau permettant d'améliorer les performances de procédé est discutée : ces propriétés peuvent servir comme moyen d'identification d'un matériau donné.

Le modèle de réacteur considéré est basé sur les hypothèses suivantes : (a) réacteur pseudo-homogène à écoulement piston 1D ; (b) régime permanent et perte de charge négligeable le long des zones de réaction et de perméation ; (c) gradients radiaux négligés à toute position axiale donnée ; (d) en raison de la taille des particules de catalyseur et de la conductivité du solide choisies, les résistances aux transfert internes peuvent être négligées ; (e) la membrane ne présente aucune résistance au transfert de chaleur : les températures dans les zones de réaction et de perméation sont égales.

Le transfert de matière externe peut également être négligé après vérification en post-traitement de la valeur de la fraction de résistance externe ($f_{i,ex} << 1$) (Schweich, 2001) ou du calcul du critère de Mears ($Mc < 0{,}15$) (Mohagheghi et al., 2007).

3.3.2 Bilans adimensionnels de matière et de chaleur

Les équations de bilan de matière et de chaleur seront exprimées en fonction des nombres adimensionnels décrits ci-dessous, permettant à la fois d'exploiter une large gamme de conditions opératoires et de mieux comprendre le couplage entre réaction, échange de chaleur et séparation. Ces nombres adimensionnels caractérisent les différents phénomènes de transport au sein du réacteur (transfert de matière, transfert de chaleur, transport convectif). Les bilans de matière dans la zone de réaction et dans la zone de perméation sont décrits respectivement par les équations (3.2) et (3.3). Afin de faciliter l'interprétation du profil de température (distribution de la chaleur) à l'intérieur du réacteur, le bilan thermique comprendra également les nombres adimensionnels, tout en restant en température dimensionnelle. Le bilan thermique pourrait aisément être totalement adimensionnel en prenant $T^* = T/T_{in} - 1$ et $T_c^* = T_c/T_{in} - 1$. Le bilan thermique est donné par l'équation (3.4).

$$\frac{dF_i^{*ZR}}{dz^*} = Da_{r,j'}\left[\sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j^*\, K_{j,j'} - \frac{Da_s}{Da_{r,j'}}\frac{1}{S_{H_2O/i}}\left(y_i^{*ZR} - \psi\, y_i^{*ZP}\right)\right];\ (1 \le i \le n) \tag{3.2}$$

$$\frac{dF_i^{*ZP}}{dz^*} = Da_{r,j'}\left[\frac{Da_s}{Da_{r,j'}}\frac{1}{\Phi}\frac{1}{S_{H_2O/i}}\left(y_i^{*ZR} - \psi\, y_i^{*ZP}\right)\right];\ (1 \le i \le n) \tag{3.3}$$

$$\frac{dT}{dz^*} = Da_{r,j'}\left[\frac{\sum_{j=1}^{m}\left(-\Delta H_{j'}\right) r_j^*\, H_{j,j'}\, K_{j,j'}}{\widetilde{FCp}} - \frac{Da_t}{Da_{r,j'}}(T - T_c)\right] \tag{3.4}$$

Où i désigne l'indice de l'espèce (CO_2, CH_3OH, CO, H_2, H_2O, DME, inerte), j désigne l'indice de réaction ($1 \le j \le m$) et j' désigne la réaction clé (déshydratation du méthanol en DME). Dans ces équations, $\vartheta_{i,j}$ désigne le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j, $\Delta H_{j'}$ est l'enthalpie de la réaction clé j' à la température T, $T(z)$ est la température locale, T_c est la température du fluide caloporteur, Cp_i est la capacité calorifique de l'espèce i à pression constante, $r_j^* = r_j/k_j P^{\delta_j}$ est la vitesse adimensionnelle de la réaction j, δ_j est l'ordre de pression lié à la constante cinétique k_j. $F_i^{*ZR(ZP)} = F_i^{ZR(ZP)}/F_{in}^{ZR(ZP)}$ est le débit molaire adimensionnel, $z^* = z/L_{tot}$ est la position adimensionnelle le long du réacteur, $\widetilde{FCp} = \sum_{i=1}^{n_{ZR}} F_i^* Cp_i + \sum_{i=1}^{n_{ZP}} F_i^* Cp_i$. Tous les autres paramètres sont décrits dans le **Tableau 3.1** avec la définition de chaque nombre adimensionnel.

Tableau 3.1 : Ensemble des nombres adimensionnels régissant le modèle considéré.

Notation	Paramètre	Expression	Définition/Ratio
$Da_{r,j}$	Nombre de Damköhler réactionnel	$Da_{r,j} = k_j P^{\delta_j} \rho_{app} \dfrac{R\, T_{in}}{P_{in}^{ZR}} \dfrac{L_{tot}}{u_{in}}$	$\dfrac{\text{Temps de passage } (\tau)}{\text{Temps caractéristique de réaction } (t_R)}$
Da_s	Nombre de Damköhler séparatif	$Da_s = \Psi_{H_2O} P^{ZR} \dfrac{R\, T_{in}}{P_{in}^{ZR}} \dfrac{\pi D_{r_1}}{\Omega} \dfrac{L_{tot}}{u_{in}}$ $Da_s = \kappa_{H_2O} \dfrac{P^{ZR}}{P_{in}^{ZR}} \dfrac{\pi D_{r_1}}{\Omega} \dfrac{L_{tot}}{u_{in}}$	$\dfrac{\text{Temps de passage } (\tau)}{\text{Temps caractéristique de transfert de matière à travers de la membrane } (t_M)}$

Da_t	Nombre de Damköhler thermique	$Da_t = \frac{U\ a}{\rho_{f_0} \widetilde{FCp}} \frac{L_{tot}}{u_{in}}$	$\frac{\text{Temps de passage } (\tau)}{\text{Temps caractéristique de transfert de chaleur } (t_Q)}$
$S_{H_2O/i}$	Perm-sélectivité de la membrane	$S_{H_2O/i} = \frac{\mathcal{P}_{H_2O}}{\mathcal{P}_i}$	$\frac{\text{Perméance à l'eau}}{\text{Perméance de l'espèce } i}$
ψ	Rapport de pressions	$\psi = \frac{P^{ZP}}{P^{ZR}}$	$\frac{\text{Pression totale dans la zone de perméation}}{\text{Pression totale dans la zone de réaction}}$
Φ	Rapport de débit de gaz balayage	$\Phi = \frac{F_{in}^{ZP}}{F_{in}^{ZR}}$	$\frac{\text{Débit d'entrée molaire du gaz de balayage}}{\text{Débit molaire d'entrée au niveau de la zone de réaction}}$
$K_{j,j'}$	Rapport de Damköhler Réactionnel	$K_{j,j'} = \frac{Da_{r,j}}{Da_{r,j'}} = \frac{k_j P^{\delta_j}}{k_{j'} P^{\delta_{j'}}}$	$\frac{\text{Damköhler relatif à la réaction } j}{\text{Damköhler relatif à la réaction clé } j'}$
$H_{j,j'}$	Rapport d'enthalpie	$H_{j,j'} = \frac{\Delta H_j}{\Delta H_{j'}}$	$\frac{\text{Enthalpie de la réaction } j}{\text{Enthalpie de la réaction clé } j'}$
$\frac{Da_s}{Da_{r,j}}$	Rapport de Damköhler (séparation-réaction)	$\frac{Da_s}{Da_{r,j}} = \frac{\mathcal{P}_{H_2O}\ P^{ZR}}{k_j P^{\delta_j}\ \rho_{app}} \frac{\pi D_{r_1}}{\Omega}$	$\frac{\text{Temps caractéristique de réaction } (t_R)}{\text{Temps caractéristique de transfert de matière à travers de la membrane } (t_M)}$
$\frac{Da_t}{Da_{r,j}}$	Rapport de Damköhler (échange de chaleur-réaction)	$\frac{Da_t}{Da_{r,j}} = \frac{U\ a}{k_j P^{\delta_j}\ \rho_{app}} \frac{1}{\widetilde{FCp}}$	$\frac{\text{Temps caractéristique de réaction } (t_R)}{\text{Temps caractéristique de transfert de chaleur } (t_Q)}$

Où L_{tot} est la longueur totale du réacteur, u_{in} est la vitesse superficielle à l'entrée, ρ_{app} est la masse volumique du lit catalytique, k_j est la constante cinétique de la réaction j, δ_j est l'ordre de pression lié à la constante cinétique k_j, $\Omega = \pi\left(D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2\right)/4$ est la section droite de la zone de réaction, $\kappa_{H_2O} = \mathcal{P}_{H_2O} R\ T_{in}$ est le coefficient de transfert de l'eau à travers la membrane, $\mathcal{P}_{H_2O}$ est la perméance à l'eau, ρ_{f_0} est la masse volumique molaire du fluide à l'entrée de la zone de réaction, U est le coefficient global de transfert de chaleur et $a = 4\,D_{r_2}/\left(D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2\right)$ est l'aire spécifique de transfert de chaleur par unité de volume du réacteur.

Le temps de passage est lié aux conditions d'entrée du réacteur, et est impliqué dans les trois nombres adimensionnels de Damköhler, dans lesquels il est comparé au temps caractéristique approprié. Un grand Da_t signifie une vitesse de transfert de chaleur élevée. Un petit Da_s signifie une faible vitesse de perméation à travers la membrane. Le réacteur membranaire se comporte donc comme un réacteur conventionnel sans membrane à des valeurs de Da_s très faibles. Afin d'éviter des parties répétitives et d'interpréter correctement les résultats, des explications détaillées sur la signification physique des temps caractéristiques seront données plus loin dans le chapitre.

Le **Tableau 3.2** montre la définition explicite des rapports de nombres adimensionnels et comment les vitesses des phénomènes de transfert peuvent être affectées par les paramètres de design et les conditions opératoires. Le **Tableau 3.2** montre que certains paramètres tels que le diamètre, la perméance (y compris l'épaisseur de la membrane) et les paramètres de transfert de chaleur influencent les vitesses de transfert (temps caractéristiques), et devraient permettre, par leur paramétrage, la conception de réacteurs plus efficaces.

Tableau 3.2 : Définition explicite des rapports de nombres adimensionnels.

Paramètre	Paramètre de design	Conditions du processus réactionnel
$\frac{Da_s}{Da_{r,j}}$	$\frac{4\,D_{r_1}}{D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2}\mathcal{P}_{H_2O}$	$\frac{P^{ZR}}{k_j P^{\delta_j}\,\rho_{app}}$
$\frac{Da_t}{Da_{r,j}}$	$U\,a$	$\frac{1}{k_j P^{\delta_j}\,\rho_{app}\,\widetilde{FCp}}$

Les équations de bilan présentées ci-dessus peuvent être adaptées dans la partie de simulation selon le type de couplage, couplage "réaction-échange de chaleur" (R-E), couplage "réaction-séparation" (R-S) et couplage "réaction-échange de chaleur-séparation" (R-E-S) comme suit :

- $R-E \rightarrow Da_s = 0, y_{in}^{ZP} = 0$
- $R-S \rightarrow dT/dz^* = 0$
- $R-E-S \rightarrow Da_{r,j'} \neq 0, Da_s \neq 0, Da_t \geq 0$

Les modes d'échange de chaleur peuvent être gérés comme suit :

- $Isotherme \rightarrow dT/dz^* = 0$
- $Adiabatique \rightarrow Da_t = 0$
- $Isopéribolique \rightarrow Da_t \neq 0.$

Les conditions aux limites à l'entrée sont :

- $F_i^{*ZR\,(ZP)}(z^* = 0) = y_{i,in}^{ZR\,(ZP)};\ \forall\, i$
- $P^{(ZR)}(z^* = 0) = P_{in}$
- $P^{(ZP)}(z^* = 0) = \psi\, P_{in}$
- $T(z^* = 0) = T_{in}$

Les débits molaires totaux dans les deux zones ainsi que les pressions partielles sont mis à jour à chaque position axiale. Les corrélations permettant le calcul des différents paramètres et propriétés du mélange gazeux (facteur de compressibilité Z, capacité thermique Cp, masse volumique ρ, viscosité μ, masse molaire moyenne M_{mel}, etc.) sont présentées en Annexe B.

Toutes les équations différentielles des bilans sont implémentées sous MATLAB R2019b. Le solveur '$ode15s$', adapté aux systèmes raides, a été utilisé pour intégrer le réacteur. Pour des raisons de précision, les tolérances relatives et absolues sont fixées respectivement à 10^{-8} et 10^{-6}. Les propriétés du réacteur et les conditions opératoires considérées sont résumées dans le **Tableau 3.3**.

Tableau 3.3 : Caractéristiques du réacteur et conditions opératoires.

Paramètre	Valeur	Unité
D_{r_1}	1,4	cm
D_{r_2}	2,5	cm
ε	0,42	–
d_p	2	mm
T_{in}	250	$°C$
P_{in}	5	MPa
ψ	0,2 – 0,8	–
Φ	1 – 10	–
H_2/CO_2	3	–
CO_2/CO	8	–

Les conversions des CO_X et de CO_2, le rendement en DME et la sélectivité du DME sont donnés respectivement par les équations (3.5), (3.6), (3.7) et (3.8) :

$$X_{CO_X} = 1 - \frac{(F_{CO_2}+F_{CO})_{out}}{(F_{CO_2}+F_{CO})_{in}} \tag{3.5}$$

$$X_{CO_2} = 1 - \frac{(F_{CO_2})_{out}}{(F_{CO_2})_{in}} \tag{3.6}$$

$$Y_{DME} = \frac{(2F_{DME})_{out}}{(F_{CO_2}+F_{CO})_{in}} \tag{3.7}$$

$$S_{DME} = \frac{(2F_{DME})_{out}}{(2F_{DME})_{out}+(F_{CH_3OH})_{out}} \tag{3.8}$$

3.4 Résultats et discussion

Afin d'avoir un aperçu et de comprendre l'effet de chacun des nombres adimensionnels (effet de couplage) sur les résultats de la simulation, certains résultats préliminaires sont présentés sur la **Figure 3.4** et la **Figure 3.5**.

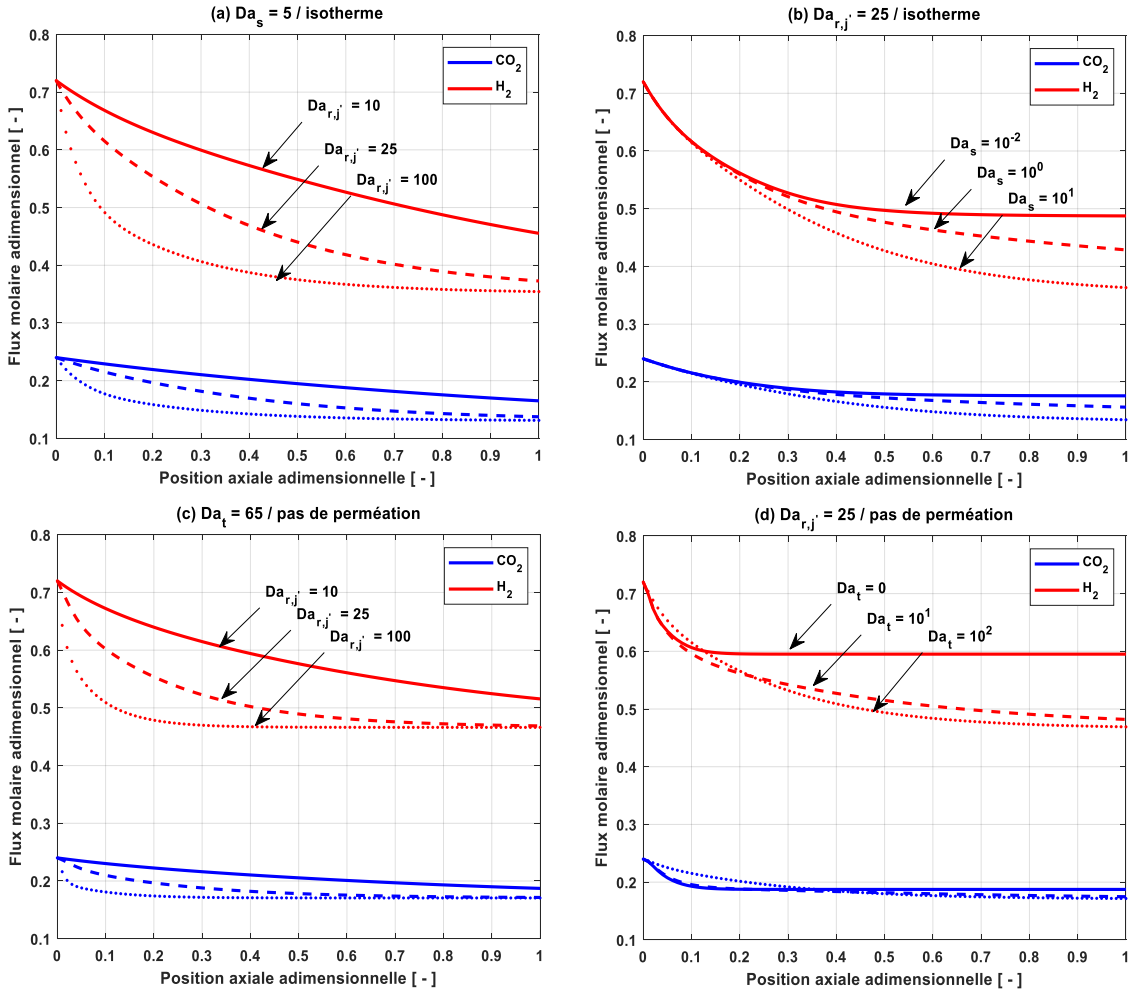


Figure 3.4 : Évolutions des débits molaires adimensionnels de CO_2 et d'H_2 le long du réacteur. ($S_{H_2O/H_2} = \infty$, $\psi = 0{,}8$ et $\Phi = 1$)

La **Figure 3.4** illustre l'effet des nombres de Damköhler sur l'évolution des débits molaires adimensionnels de CO_2 et d'H_2. Dans la **Figure 3.4**a et la **Figure 3.4**c, plus le temps de réaction caractéristique est petit (Damköhler de réaction clé plus élevé $Da_{r,j'}$), plus la cinétique est rapide à l'entrée du réacteur : cela se traduit par différentes pentes initiales. Sur la **Figure 3.4**b, le couplage à une membrane ($Da_s > 0$) permet de rompre la barrière d'équilibre thermodynamique, ce qui conduit à une conversion plus élevée des réactifs en sortie du réacteur. Lorsque le temps de transfert caractéristique à travers la membrane augmente (Da_s diminue), le comportement du réacteur se rapproche de celui d'un réacteur conventionnel. Sur la **Figure 3.4**d, la pente initiale du profil à faible Da_t se confond avec la pente initiale du profil dans les conditions adiabatiques ($Da_t = 0$). Cela signifie que le temps de génération de chaleur (temps caractéristique de réaction) est très petit par rapport au temps caractéristique de transfert de chaleur. L'augmentation de Da_t améliore la qualité de l'échange thermique en éliminant efficacement la chaleur de la réaction.

La **Figure 3.5** montre une vue généralisée de la présentation des résultats dans le plan (Température ; Conversion) pour différents couplages. La **Figure 3.5**a et la **Figure 3.5**b illustrent respectivement l'impact du couplage à un échangeur de chaleur et à une séparation membranaire.

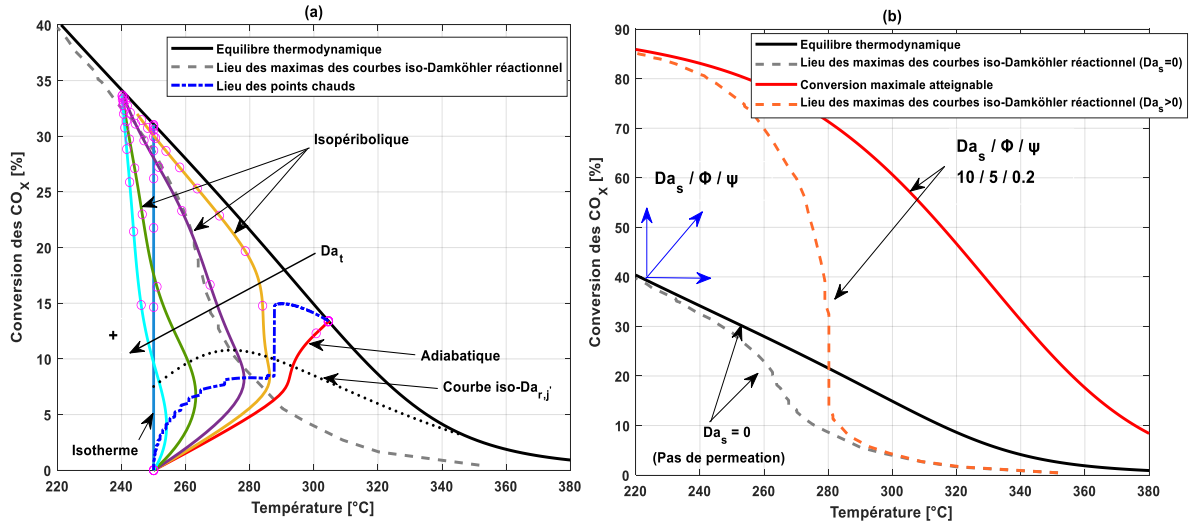


Figure 3.5 : Impact du couplage aux fonctions élémentaires : (a) couplage à un échangeur de chaleur à $Da_{r,j'} = 25$, $T_c = 240\ °C$; (b) couplage à une séparation membranaire.

Sur la **Figure 3.5**a, les évolutions axiales sont présentées dans le plan (Température ; Conversion) sous différents modes d'échange gérés par différentes valeurs de temps caractéristique de transfert de chaleur à une température uniforme du fluide caloporteur ($T_c = 240\ °C$) sur la longueur du réacteur. L'entrée du réacteur est observée aux coordonnées $(250\ °C; 0)$. Pour rappel, l'évolution au sein du réacteur est suivie grâce à des marques cycliques : la distance entre deux cercles successifs le long des trajectoires représente un dixième de la longueur du réacteur. La courbe noire représente la courbe de l'équilibre thermodynamique à $P_{in}^{ZR} = 5$ MPa. La ligne droite verticale montre l'évolution dans un réacteur isotherme. Les courbes continues représentent l'évolution au sein du réacteur à différentes vitesses d'échange de chaleur avec le fluide caloporteur.

En raison de la nature exothermique du processus, lorsque le temps caractéristique de transfert de chaleur est supérieur au temps caractéristique de réaction, un point chaud apparaît à l'entrée du réacteur : la courbe bleue en pointillés définit la localisation des maximas du point chaud à différentes vitesses d'échange de chaleur dans ce plan $(T; X)$. Cette courbe peut être déplacée dans le plan (Température ; Conversion) en modifiant la température d'entrée. La courbe en pointillés gris

représente la localisation des maximas des courbes iso-$Da_{r,j'}$: cette courbe est l'interface entre les régimes de limitation cinétique et thermodynamique. On peut constater que la courbe iso-$Da_{r,j'}$ (courbe en pointillés noirs) atteint un maximum en augmentant le temps de transfert de chaleur, puis diminue à nouveau et se rapproche de l'équilibre thermodynamique. Cependant, il faut mentionner que le couplage à un échangeur de chaleur permet, pour ces réactions, de suivre cette trajectoire des maximas et de minimiser le volume du réacteur nécessaire en maximisant la vitesse de réaction en tout point, permettant ainsi de concevoir des équipements plus compacts et adaptés à la production délocalisée. La **Figure 3.5**a confirme également ce qui a été mentionné ci-dessus concernant la **Figure 3.4**d : dans le cas d'un échange de chaleur plus rapide, la pente initiale de la courbe en mode isopéribolique s'écarte plus de celle du mode adiabatique ($Da_t = 0$) à l'entrée du réacteur.

Dans la **Figure 3.5**b, le couplage à une séparation membranaire améliore la conversion maximale atteignable à une température donnée. La conversion maximale atteignable dépend des trois nombres adimensionnels (Da_s, ψ et Φ). Le sens d'évolution est indiqué sur le plan (Température ; Conversion) par les flèches bleues en fonction des valeurs des paramètres considérés.

Dans la suite, des représentations cartographiques seront utilisées pour définir des gammes globales de vitesses des phénomènes de transfert afin d'identifier les différents mécanismes limitants, et de montrer comment le couplage entre ces fonctions élémentaires serait bénéfique pour l'une comme pour l'autre.

3.4.1 Couplage réaction-séparation

La **Figure 3.6** présente l'effet de $Da_{r,j'}$ et de Da_s sur la conversion finale des CO_X (CO_2+CO) pour une sélectivité idéale à l'eau ($S_{H_2O/H_2} = \infty$) (**Figure 3.6**a) et une sélectivité réelle ($S_{H_2O/H_2} = 38$) (**Figure 3.6**b) à $T_{in} = 250\ °C$ (mode isotherme).

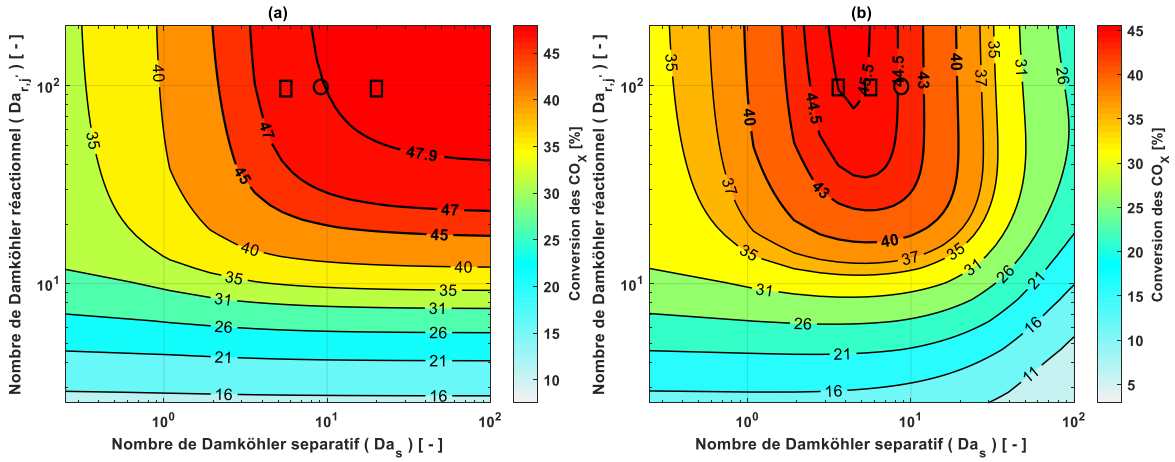


Figure 3.6 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler séparatif sur la conversion des CO_X pour différentes sélectivités de la membrane par rapport à H_2O et H_2, (a) $S_{H_2O/H_2} = \infty$ (b) $S_{H_2O/H_2} = 38$. ($\psi = 0{,}8$ et $\Phi = 1$) ;○ profils présentés sur la **Figure 3.7** ;□ profils présentés sur la **Figure 3.8**.

Sur la **Figure 3.6**a, il faut souligner que dans le cas d'un temps caractéristique de réaction élevé (réaction lente), la vitesse du processus global ne dépend que des vitesses de réaction. Cela signifie que dans les régions à faibles $Da_{r,j'}$, le processus est limité par la cinétique de réaction et le couplage à une membrane n'est pas utile. Pour un temps caractéristique de transfert à travers la membrane très grand ou très petit (très petit Da_s (données non présentées sur la **Figure 3.6**a) ou très grand Da_s,

respectivement), un plateau de conversion apparaît et ne montre presque aucune sensibilité à $Da_{r,j'}$ et/ou Da_s. Ce constat peut s'expliquer comme suit : dans la région à faible Da_s, le temps caractéristique de transfert à travers la membrane est beaucoup plus grand que le temps caractéristique de réaction : le transfert à travers la membrane est incapable d'éliminer efficacement l'eau conduisant ainsi à un plateau d'équilibre. Dans ces conditions, le processus est limité par le transfert à travers la membrane. Pour des valeurs élevées de $Da_{r,j'}$, la perméation à travers la membrane permet d'éliminer l'eau de la zone de réaction, mais, en même temps, enrichit rapidement la zone de perméation avec les espèces perméées. Cela diminue la force motrice sur la longueur du réacteur, réduisant l'utilité du couplage à la membrane uniquement en amont du réacteur comme le montre la **Figure 3.7**. Dans la région à haut $Da_{r,j'}$, la conversion est très sensible à la vitesse de perméation à travers la membrane dans une gamme de Da_s entre 0,6 et 10.

La **Figure 3.6** montre non seulement les plages de nombres de Damköhler de réaction et de séparation à considérer pour atteindre une conversion spécifique, mais aussi que le point optimal est déplacé vers la gauche si la membrane n'est pas idéalement sélective à l'eau (**Figure 3.6**b). La zone dans laquelle un plateau avec un Damköhler réactionnel relativement élevé est observé sur la **Figure 3.6**a n'existe pas dans le cas d'une membrane non idéale ($S_{H_2O/H_2} \neq \infty$) : la conversion est beaucoup plus sensible à la vitesse de perméation à travers la membrane. Dans ce cas, le temps de réaction et le temps de transfert à travers la membrane sont comparables. Ceci étant dit, il existe un équilibre approprié entre les deux phénomènes à une perm-sélectivité donnée. Le déplacement de ce point optimal vers la gauche par rapport au cas idéal se justifie de la manière suivante : la diminution du temps de transfert à travers la membrane accélère la perméation des espèces à travers la membrane. Cependant, une vitesse de perméation très élevée accélère également la perte de l'hydrogène de la zone de réaction forçant l'équilibre à se déplacer dans la direction opposée. Par conséquent, la prise en compte de la sélectivité de la membrane est nécessaire pour une optimisation appropriée du design.

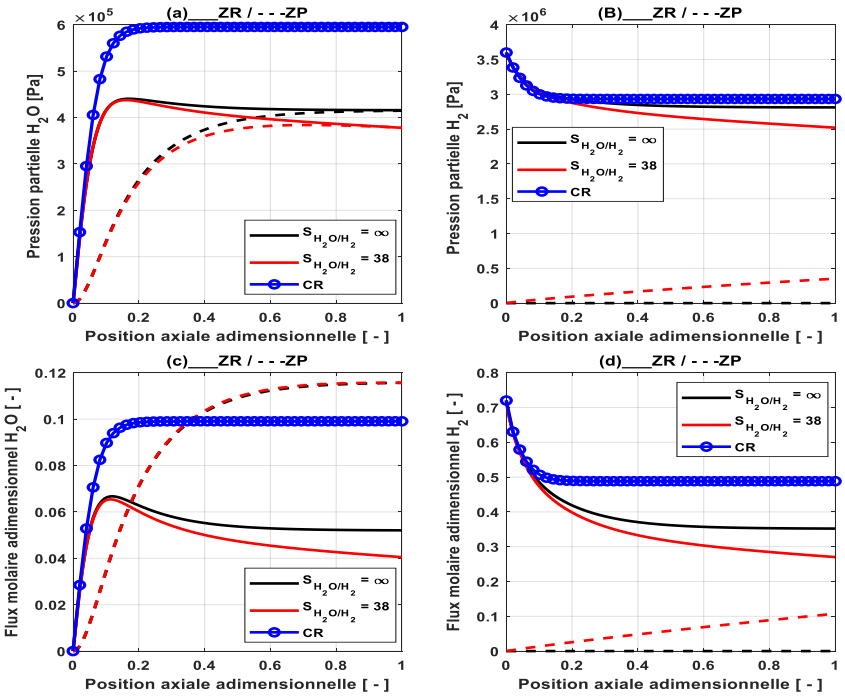


Figure 3.7 : Évolution des profils de pression partielle de l'eau et de l'hydrogène le long du réacteur membranaire (au niveau des zones de réaction (ZR) et de perméation (ZP)) et d'un réacteur conventionnel (CR). ($Da_{r,j'} = 100$, $Da_s = 8$, $\psi = 0{,}8$ et $\Phi = 1$, mode isotherme) ;

Afin d'avoir une vue parallèle des évolutions au sein du réacteur, les **Figure 3.7**a et **Figure 3.7**b présentent l'évolution des pressions partielles de l'eau et de l'hydrogène au sein du réacteur membranaire pour différentes sélectivités dans les deux zones et au sein du réacteur conventionnel sans membrane (CR) à $Da_{r,j'} = 100$ et $Da_s = 8$. De même, les **Figure 3.7**c et **Figure 3.7**d présentent l'évolution des profils des débits molaires adimensionnels correspondants.

Ces représentations confirment les observations décrites ci-dessus et montrent la dégradation de la force motrice le long du réacteur. La **Figure 3.7** montre que le profil de l'eau présente un maximum au voisinage de l'entrée du réacteur et se confond également avec le profil rencontré dans le cadre d'un réacteur conventionnel. Ce résultat s'explique par un temps de production de l'eau (temps de réaction) inférieur au temps de sa perméation à travers la membrane : dans cette zone, le processus est limité par le transfert à travers la membrane. Il convient de souligner que le couplage à la membrane n'est pas seulement limité par la vitesse de perméation mais aussi par le paramétrage correct d'autres facteurs influençant les performances du réacteur membranaire.

La **Figure 3.8**, présente un aperçu de l'évolution des profils des débits molaires adimensionnels des espèces au sein du réacteur pour deux points différents extraits de la présentation cartographique présentée sur la **Figure 3.6** à $Da_{r,j'} = 100$.

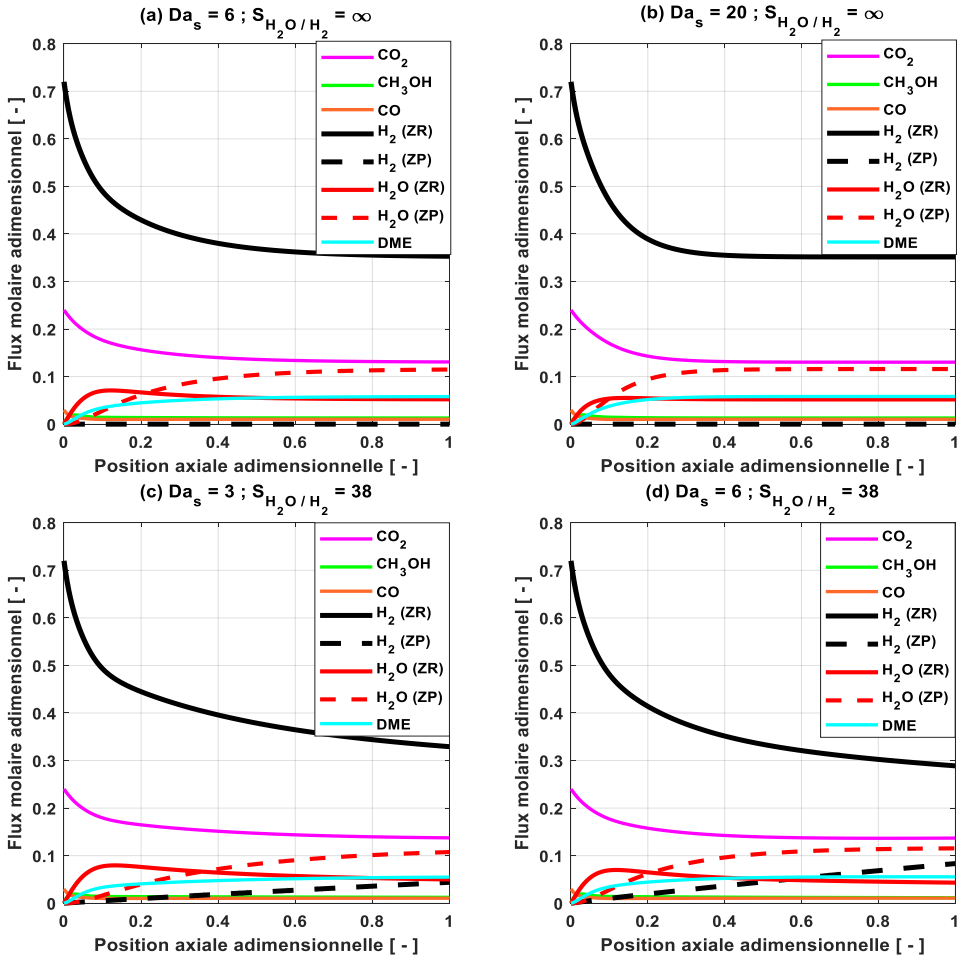


Figure 3.8 : Évolution des débits molaires adimensionnels des espèces le long du réacteur membranaire, (a) $Da_s = 6$, $S_{H_2O/H_2} = \infty$, (b) $Da_s = 20$, $S_{H_2O/H_2} = \infty$, (c) $Da_s = 3$, $S_{H_2O/H_2} = 38$, (d) $Da_s = 6$, $S_{H_2O/H_2} = 38$. ($Da_{r,j'} = 100$, mode isotherme) ;

Les **Figure 3.8**a et **Figure 3.8**b illustrent l'évolution des profils adimensionnels pour $S_{H_2O/H_2} = \infty$ à différentes vitesses de perméation. Les résultats de la **Figure 3.8** montrent que même si les conversions finales obtenues en sortie du réacteur sont très proches, les évolutions au sein du réacteur sont légèrement différentes. Dans le cas d'un faible temps caractéristique de transfert à travers la membrane (**Figure 3.8**b), l'eau est rapidement transférée de la zone de réaction et un équilibre s'établit avant la moitié du réacteur. En même temps, la zone de perméation est rapidement enrichie avec les espèces perméées. Pour une vitesse de transfert à travers la membrane plus faible (**Figure 3.8**a), l'évolution au sein du réacteur est plus lente et l'équilibre est presque atteint en sortie du réacteur : les limitations par transfert à travers la membrane sont plus importantes par rapport au cas (b).

Les **Figure 3.8**c et **Figure 3.8**d montrent l'évolution des profils des flux molaires adimensionnels pour $S_{H_2O/H_2} \neq \infty$ à différentes vitesses de perméation. Bien qu'un temps de transfert plus faible à travers la membrane (**Figure 3.8**d) élimine rapidement l'eau de la zone de réaction par rapport à un temps relativement grand (**Figure 3.8**c), cela induit une perte plus importante d'hydrogène de la zone de réaction. Étant donné l'importance de l'hydrogène dans ce type de procédé, l'hydrogène devrait être récupéré par le recyclage des gaz de balayage et la condensation supplémentaire de l'eau qui pourrait servir, après un traitement, à alimenter à nouveau l'électrolyseur.

Effet des rapports de pression et de débit de gaz de balayage (ψ et Φ)

Les **Figure 3.9** et **Figure 3.10** présentent l'effet de $Da_{r,j'}$ et de Da_s sur la conversion finale des CO_x à différents rapports de débit de gaz de balayage (Φ) et rapports de pression (ψ) pour $S_{H_2O/H_2} = \infty$ et $S_{H_2O/H_2} = 38$, respectivement.

Pour les différents ψ considérés, la pression dans la zone de réaction est fixée à 5 MPa. Les Figures de gauche (a, b et c) montrent les résultats obtenus pour $\Phi = 1, 5$ et 10, respectivement, à $\psi = 0{,}8$. Les Figures de droite (d, e et f) montrent les résultats obtenus pour $\Phi = 1, 5$ et 10, respectivement, à $\psi = 0{,}2$.

Les résultats de la simulation montrent qu'un faible ψ est toujours favorable à l'amélioration des performances, quelle que soit la valeur de Φ. Cela est principalement lié à un flux transmembranaire plus élevé grâce à une force motrice plus importante. Une figure sera présentée ultérieurement pour illustrer cet effet. A un rapport de pression fixe, l'augmentation du rapport de débit de gaz de balayage est également avantageuse. Pour un temps caractéristique identique de transfert à travers la membrane, un débit de gaz de balayage élevé maintient la pression partielle de l'eau dans la zone de perméation basse. Cela évite l'enrichissement rapide de la zone de perméation par les espèces perméées et permet une perméation plus importante. Par conséquent, le flux transmembranaire à travers la membrane est plus élevé.

En effet, les deux paramètres (ψ et Φ) ont un effet direct sur les performances du réacteur membranaire : la limitation par transfert à travers la membrane peut être réduite. En revanche, il est nécessaire de choisir un compromis entre ces deux facteurs afin de maintenir une force motrice transmembranaire élevée sans consommation excessive d'énergie. Sur le plan énergétique, il est intéressant de mentionner que de faibles valeurs de ψ pénalisent moins le processus dès lors que le vide n'est pas utilisé du côté du balayage. Par exemple, $P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$ et $\psi = 0{,}02$ pourrait indiquer une pression atmosphérique du côté du gaz de balayage. Il est intéressant de mentionner que les mêmes tendances sont obtenues pour la conversion de CO_2, le rendement en DME et la sélectivité du DME avec des plages allant de 45,5 à 85%, 43,2 à 83,5% et 90 à 98,3%, respectivement, en sortie du réacteur.

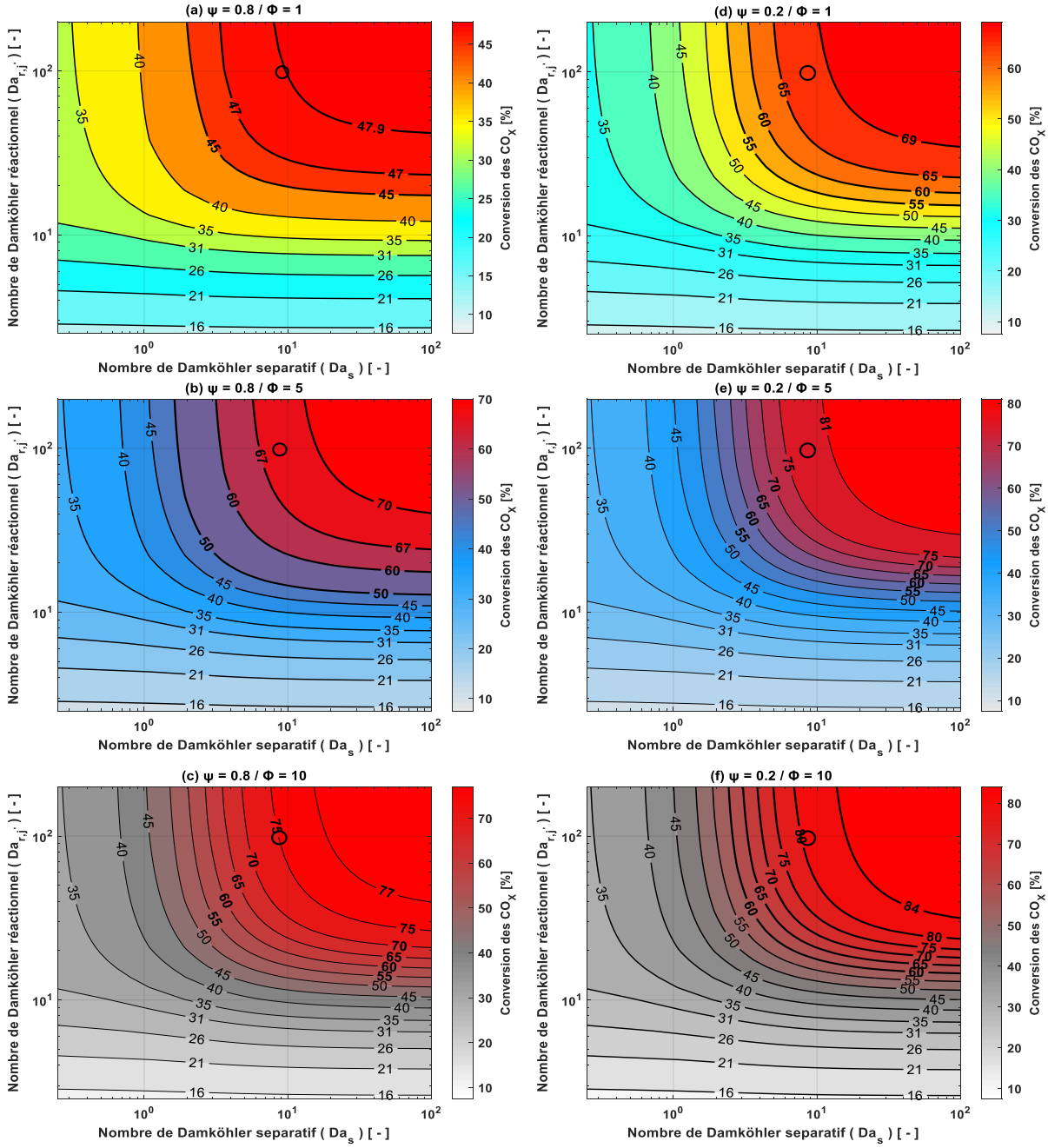


Figure 3.9 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler séparatif sur la conversion des CO_X pour différents rapports de débit de gaz de balayage (Φ) et de pression (ψ) à $S_{H_2O/H_2} = \infty$ et $P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, (a) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 1$ (b) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 5$ (c) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 10$ (d) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 1$ (e) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 5$ (f) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 10$; ○ profils présentés sur la **Figure 3.11**.

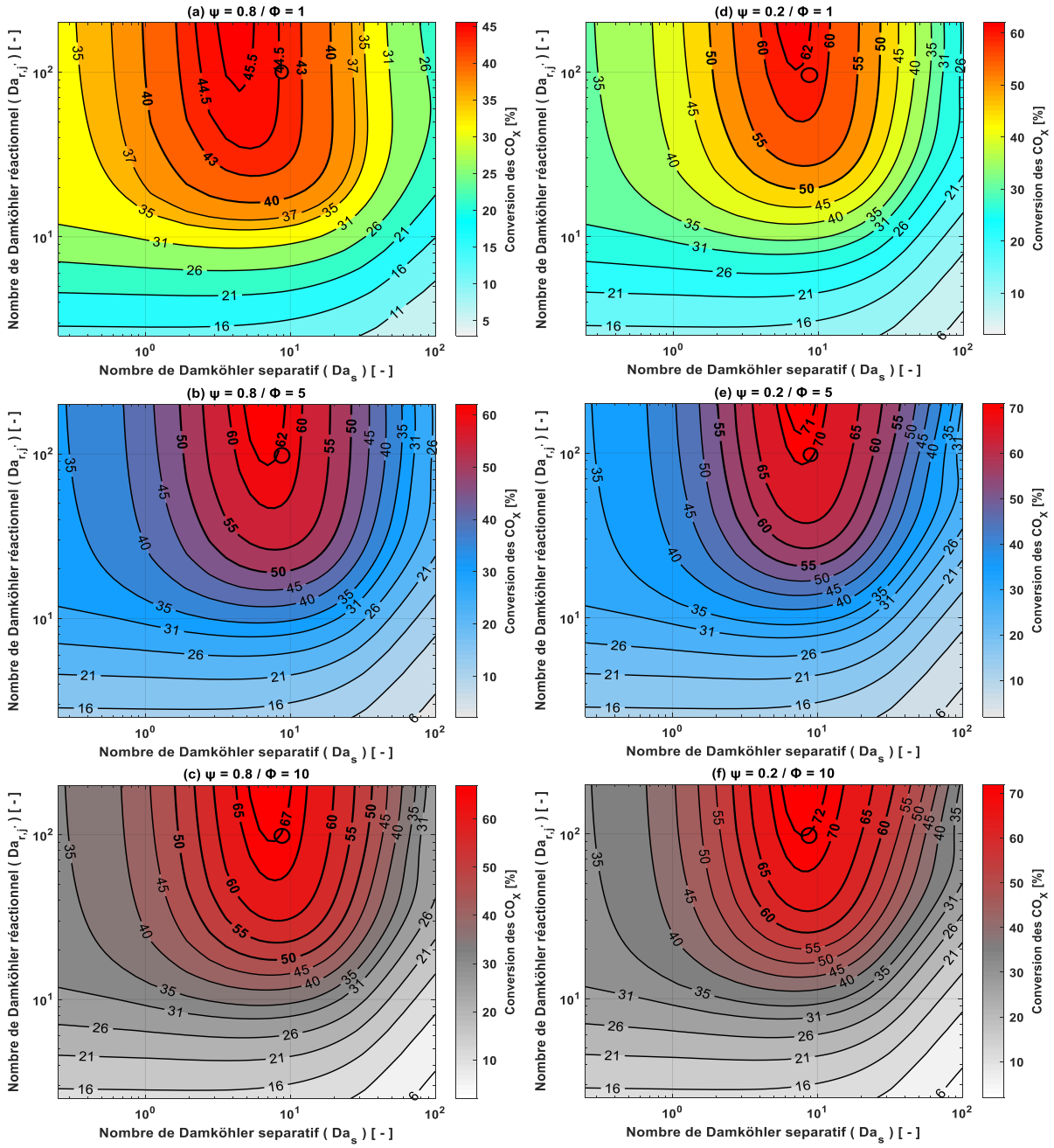


Figure 3.10 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler séparatif sur la conversion des CO_X pour différents rapports de débit de gaz de balayage (Φ) et de pression (ψ) à $S_{H_2O/H_2} = 38$ et $P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, (a) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 1$ (b) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 5$ (c) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 10$ (d) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 1$ (e) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 5$ (f) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 10$; ○ profils présentés sur la **Figure 3.11.**

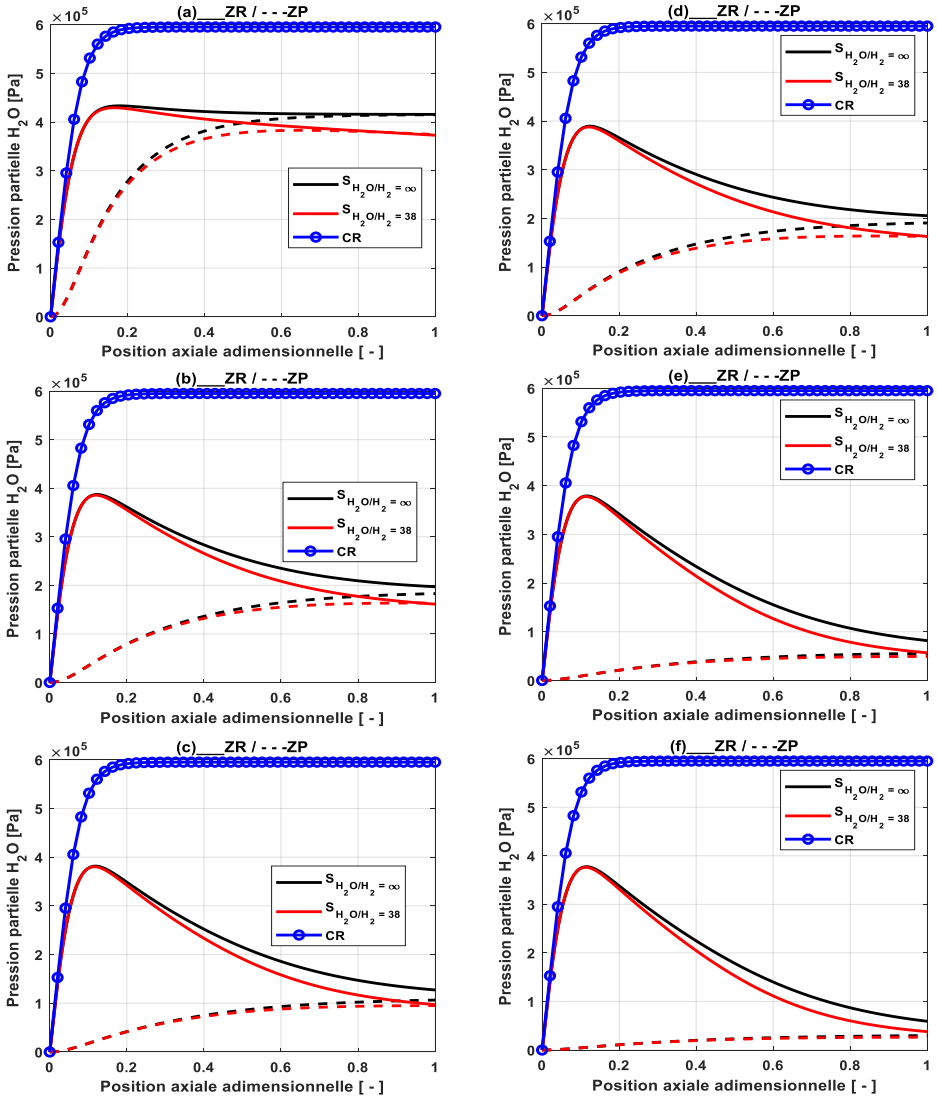


Figure 3.11 : Évolution du profil de pression partielle de l'eau le long du réacteur membranaire (au niveau des zones de réaction (ZR) et de perméation (ZP)) et d'un réacteur conventionnel (CR) à $Da_{r,j'} = 100$ et $Da_s = 9$, (a) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 1$, (b) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 5$, (c) $\psi = 0{,}8$, $\Phi = 10$, (d) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 1$, (e) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 5$, (f) $\psi = 0{,}2$, $\Phi = 10$.

La **Figure 3.11** décrit l'effet des paramètres (ψ et Φ) sur la force motrice pour un point donné, marqué par un cercle sur les **Figure 3.9** et **Figure 3.10** en gardant le même ordre de présentation. Les résultats de la **Figure 3.11** confirment que l'augmentation de Φ et la diminution de ψ assurent dans ce cas une force motrice importante capable de réduire les limitations par transfert à travers la membrane. La **Figure 3.11** indique également qu'à partir d'un certain couple (ψ, Φ), le maximum du profil de pression partielle de l'eau près de l'entrée du réacteur n'est plus influencé par ces paramètres : le procédé reste limité dans ces conditions par le transfert à travers la membrane.

La **Figure 3.12** montre comment adapter le temps de transfert à travers la membrane en fonction de la perm-sélectivité S_{H_2O/H_2}, et inversement, afin d'atteindre une conversion CO_X donnée. Une telle étude est utile pour la conception et la sélection de matériaux appropriés pour une application donnée dans un réacteur membranaire. En d'autres termes, l'information fournie est capitale pour le design de matériau ainsi que pour l'évaluation d'un réacteur membranaire.

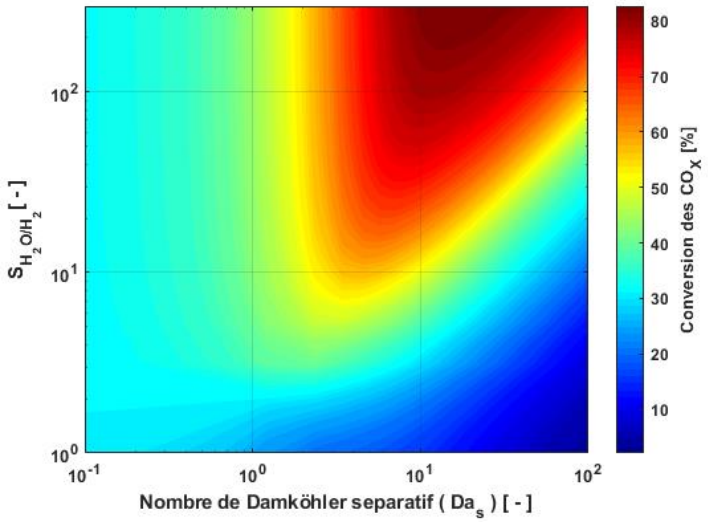


Figure 3.12 : Effet de la perm-sélectivité de la membrane (S_{H_2O/H_2}) et du nombre de Damköhler séparatif (Da_s) sur la conversion des CO_X à $Da_{r,j'} = 100$.

Pour un temps élevé de transfert à travers la membrane (faible Da_s), l'effet de la perm-sélectivité n'est pas significatif car le comportement du réacteur membranaire est proche d'un réacteur conventionnel. Pour les membranes à faible perm-sélectivité, les faibles temps de transfert à travers la membrane (vitesse de perméation élevée) ne sont pas adaptés à l'amélioration du procédé en raison de la perte des réactifs à travers la membrane. Par conséquent, le couplage à ce type de membrane n'est pas recommandé.

Il convient de mentionner que le positionnement de l'optimum sur cette carte est toujours le même quels que soient ψ et Φ : seule la valeur optimale change en fonction de ψ et Φ comme indiqué ci-dessus. En général, développer des membranes avec des perm-sélectivités élevées qui n'assurent pas une vitesse de perméation appropriée, ou développer des membranes avec des vitesses de perméation élevées mais avec des perm-sélectivités faibles n'est pas intéressant pour ce type de procédé : un compromis entre le temps de transfert à travers la membrane et la perm-sélectivité est souhaitable. Il faut mentionner qu'une perm-sélectivité minimale de 30 est nécessaire pour accéder à une configuration où le couplage membranaire offre des améliorations significatives par rapport aux réacteurs conventionnels : ce gain est atteignable pour un Da_s supérieur à 4 selon la perm-sélectivité de la membrane considérée. Dans ce contexte, cette condition de perm-sélectivité est satisfaite pour les membranes zéolites actuelles (Rohde et al., 2008).

Dans la section suivante, nous analyserons comment le couplage à l'échange thermique pourrait être bénéfique dans une telle configuration, offrant un couplage gagnant-gagnant entre ces fonctions élémentaires.

3.4.2 Couplages réaction-échange de chaleur / réaction-échange de chaleur-séparation

D'une manière générale et comme démontré au sein du chapitre précèdent, la nature exothermique de ce type de procédé induit la présence de points chauds. Ce point chaud apparaît généralement au voisinage de l'entrée du réacteur en raison d'une force motrice de transformation importante due aux fortes concentrations de réactifs dans cette zone. Cela signifie que le temps caractéristique de transfert de chaleur est plus grand que le temps caractéristique de réaction : le processus est donc limité dans ces régions par le transfert de chaleur. La **Figure 3.5**a avait précédemment montré l'existence de points

chauds à différents Da_t. L'intensité des points chauds diminue avec la diminution du temps caractéristique de transfert de chaleur (augmentation de Da_t).

La première partie de ce travail a révélé que les membranes peuvent apporter une amélioration considérable par rapport au réacteur conventionnel si elles ne sont pas exposées à des conditions sévères de température. En outre, la **Figure 3.11** a également montré que le rôle de la membrane est plus prononcé en amont du réacteur en raison d'une force motrice importante, et la **Figure 3.12** a montré que le couplage à une membrane à faible perméabilité sélective n'est pas avantageux. Dans ce contexte, l'un des principaux facteurs réduisant la perm-sélectivité de la membrane est la température élevée. Cependant, au vu de toutes ces considérations, afin de préserver les propriétés des membranes et de maintenir l'activité du catalyseur, le couplage à un échange de chaleur efficace apparaît comme une priorité avant d'intégrer les membranes actuellement disponibles.

Avant de discuter le couplage entre les trois fonctions élémentaires, une approche consistant à proposer une nouvelle distribution de la masse de catalyseur est présentée. Ce point consiste en la dilution du catalyseur dans certaines zones du réacteur avec un solide inerte tel que défini dans le **Tableau 3.4**. La densité du solide inerte est considérée comme étant la même que celle du catalyseur bifonctionnel de synthèse du DME. Cette opération est gérée sur MATLAB par une discrétisation du réacteur avec l'ajout d'un facteur θ ($0 \leq \theta \leq 1$) dans le premier terme des équations des bilans de matière et de chaleur. Le facteur θ étant donné par $\theta = m_{cat}/(m_{cat} + m_{inerte,s})$. La distribution du catalyseur indiquée dans le **Tableau 3.4** est proposée après une réalisation d'une étude paramétrique.

Tableau 3.4 : Proposition d'une nouvelle distribution du catalyseur à l'intérieur du réacteur.

Position axiale adimensionnelle (-)	Catalyseur actif (%)	Solide inerte (%)
0-0,15	40	60
0,15-0,25	55	45
0,25-0,5	80	20
0,5-0,75	90	10
0,75-1	100	0

La **Figure 3.13** illustre à la fois l'effet de $Da_{r,j'}$ et de Da_t sur la conversion des CO_x en sortie du réacteur et sur la température du point chaud atteinte au sein du réacteur pour deux configurations différentes de distribution du catalyseur au sein du réacteur. La **Figure 3.13**a et la **Figure 3.13**c correspondent à un cas conventionnel de distribution uniforme du catalyseur le long du réacteur (0% de solide inerte). La **Figure 3.13**b et la **Figure 3.13**d correspondent à la distribution du catalyseur proposée (**Tableau 3.4**).

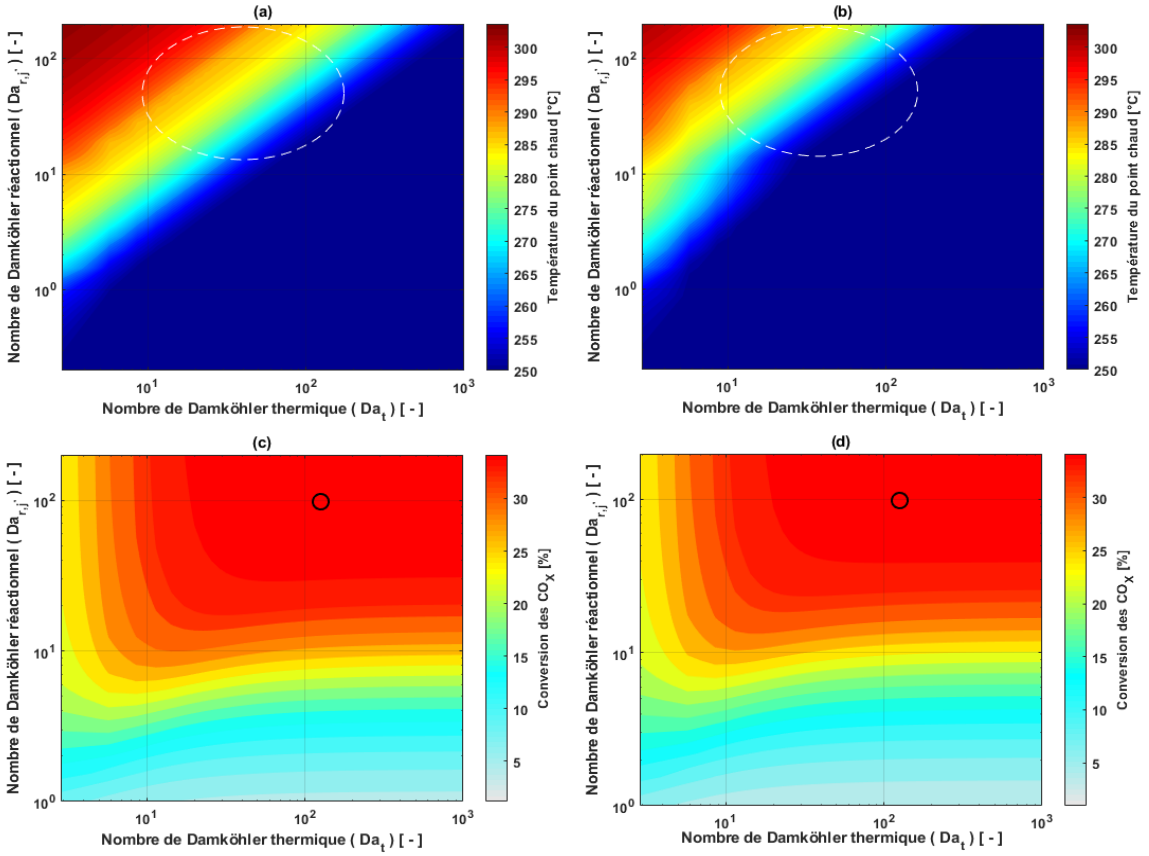


Figure 3.13 : Effet du nombre de Damköhler réactionnel et du nombre de Damköhler thermique sur la conversion des CO_X pour différentes distributions de catalyseur dans le réacteur : (a, c) distribution uniforme conventionnelle du catalyseur ; (b, d) dilution du catalyseur dans certaines zones du réacteur selon le **Tableau 3.4** ; $T_c = 240\ °C$, ○ profils présentés sur la **Figure 3.14**.

Dans les régions à faible $Da_{r,j'}$, le processus est toujours limité par la cinétique de réaction. Pour un $Da_{r,j'}$ relativement élevé, le processus est d'autant plus limité par le transfert de chaleur que son temps caractéristique est élevé. Pour un $Da_t = 0$, le réacteur fonctionne en mode adiabatique et la conversion est toujours inférieure à celle du cas avec transfert de chaleur à travers la paroi du réacteur (limitation sévère par l'équilibre thermodynamique).

Les résultats de la **Figure 3.13** indiquent que la température de point chaud est d'autant plus élevée que l'échange de chaleur est moins efficace (sens de la diminution de Da_t). De plus, à partir d'un certain temps d'échange de chaleur, aucune amélioration de la conversion n'est observée en raison des conditions d'équilibre. Cependant, il faut mentionner qu'il existe un temps de transfert de chaleur caractéristique approprié auquel la conversion est maximisée tout en maintenant un point chaud aussi bas que possible dans le réacteur sans un surdimensionnement du réacteur.

La proposition de la nouvelle distribution du catalyseur permet de réduire l'intensité du point chaud à l'entrée du réacteur pour une conversion identique en sortie dans les régions de $Da_{r,j'}$ jugées intéressantes. Cette disposition permet de réduire le besoin d'un temps caractéristique de transfert de chaleur très faible par rapport au cas conventionnel afin de répondre à l'objectif d'une conversion maximale et d'un point chaud minimal. Cela peut être observé sur les **Figure 3.13**a et **Figure 3.13**b (ellipses en pointillés) par des zones plus douces à un Da_t donné pour une conversion identique en sortie. Cette répartition du catalyseur permet non seulement de répondre à cet objectif mais également de répondre à un critère économique, puisqu'un gain économique est obtenu par

l'utilisation d'une masse active de catalyseur plus faible pour une conversion identique en sortie du réacteur.

La **Figure 3.14**a présente une vue d'ensemble d'une configuration extraite des représentations cartographiques de la **Figure 3.13**. La **Figure 3.14**b montre les profils de pression partielle de l'eau correspondants le long du réacteur pour les deux distributions de catalyseur ((1) : distribution uniforme de catalyseur, et (2) : distribution de catalyseur selon le **Tableau 3.4**) avec un temps de transfert de chaleur identique.

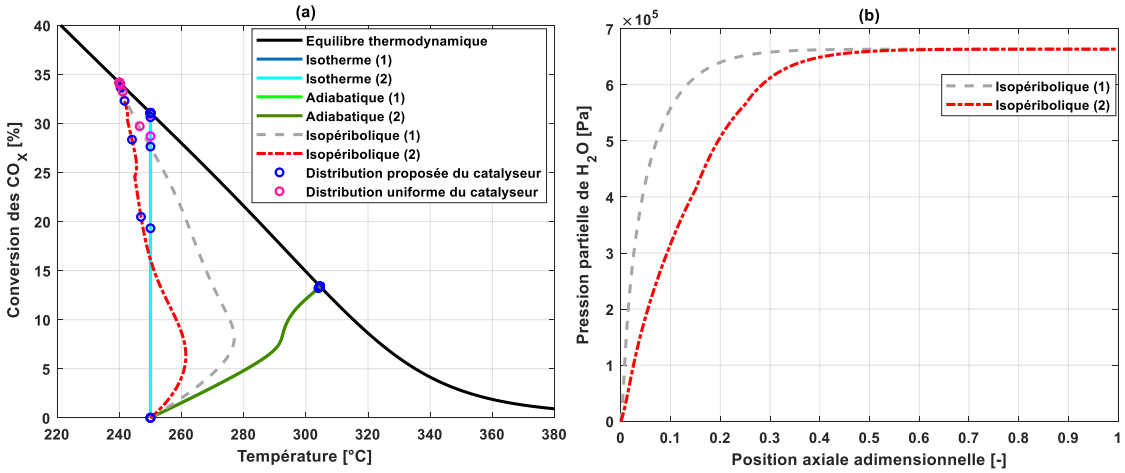


Figure 3.14 : Effet des différentes distributions de catalyseur sur l'évolution au sein du réacteur, (a) impact sur la conversion et la température ; (b) impact sur la vitesse de production de l'eau.

La **Figure 3.14**a montre des comportements différents à l'intérieur du réacteur pour les différentes distributions de catalyseur (à l'exception du mode adiabatique), mais la conversion finale demeure identique. Pour le même temps caractéristique de transfert de chaleur, la configuration de distribution du catalyseur proposée (cas : isopéribolique (2)) réduit l'intensité du point chaud d'environ 18 °C par rapport à la configuration de distribution uniforme du catalyseur (cas : isopéribolique (1)). La **Figure 3.14**b montre que la vitesse de production de l'eau est réduite à l'entrée du réacteur par rapport au cas conventionnel (isopéribolique (1)). Ce résultat offre un temps de réaction relativement élevé dans cette zone, dont le couplage ultérieur à une membrane peut tirer profit : les exigences en termes de transfert à travers la membrane pourraient être réduites. Par conséquent, une bonne répartition du catalyseur dans le réacteur et un transfert de chaleur efficace permettent à la fois de préserver la fonction métallique du catalyseur, et de rendre le couplage à une membrane plus avantageux. Les prochains résultats tiendront compte de la proposition de distribution du catalyseur.

Afin d'avoir un aperçu général concernant le couplage simultané des trois fonctions élémentaires, l'effet des rapports de temps caractéristiques est présenté sur la **Figure 3.15** à différents niveaux de conversion visés ($Da_{r,j'} = 20$ et 80), et pour différentes perm-sélectivités de la membrane ($S_{H_2O/H_2} = \infty$ et $\neq \infty$). Les valeurs de la perm-sélectivité (S_{H_2O/H_2}) en fonction de la température sont calculées grâce à un fitting sur MATLAB (algorithme Trust-Region, méthode Bisquare et bornes de confiance à 95%) des points expérimentaux présentés dans les travaux de Rohde et al. (2008) dans une gamme de température de 200 à 350 °C, basé sur une loi de type Arrhenius (équation (3.9)).

$$S_{H_2O/H_2} = 9{,}508 * 10^{-3}\, exp(3{,}605 * 10^4/R/T) \quad (3.9)$$

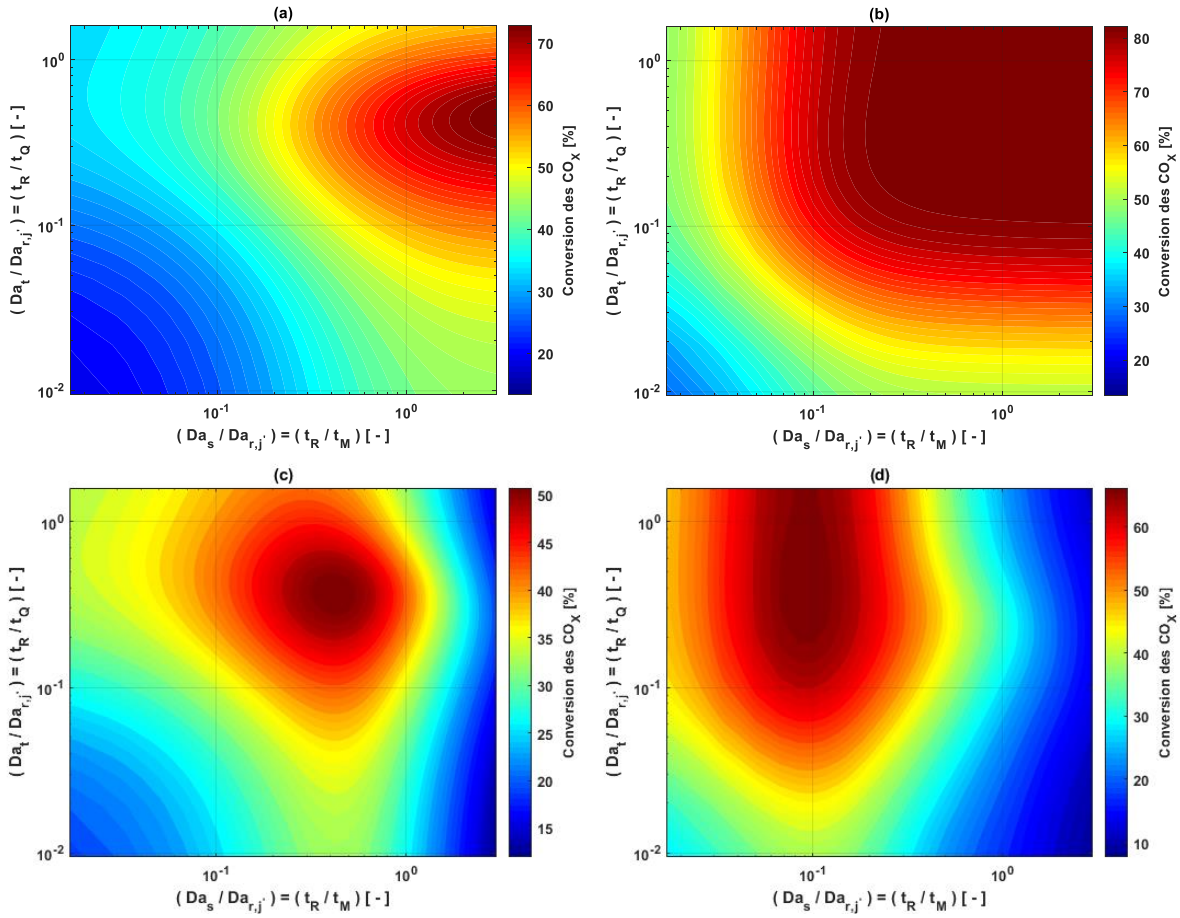


Figure 3.15 : Effet des rapports de temps caractéristiques sur l'amélioration du procédé, (a) $S_{H_2O/H_2} = \infty, Da_{r,j'} = 20$ (b) $S_{H_2O/H_2} = \infty, Da_{r,j'} = 80$ (c) $S_{H_2O/H_2} \neq \infty, Da_{r,j'} = 20$ (d) $S_{H_2O/H_2} \neq \infty, Da_{r,j'} = 80, \psi = 0{,}2, \Phi = 5$.

L'analyse de ces cartes donne un aperçu des vitesses caractérisant chaque phénomène. Pour mieux comprendre la signification physique de ces temps caractéristiques, lorsque le temps caractéristique de transfert de chaleur est inférieur au temps de réaction, le transfert de chaleur est capable d'éliminer efficacement la chaleur générée par les réactions. De même, lorsque le temps caractéristique de transfert à travers la membrane est inférieur au temps de réaction, le transfert par membrane peut éliminer efficacement les espèces de la zone de réaction. Dans ces deux cas, la vitesse globale du processus ne dépend que des vitesses de réaction : le processus est limité par la cinétique de la réaction. Il peut paraitre étonnant de parler sur une limitation cinétique alors que l'un des principaux objectifs de l'intensification cherche à offrir à la réaction tous les moyens pour imposer son efficacité. Mais, pour répondre à cette pensée, il apparait logique que cette limitation devienne d'origine cinétique car toutes les autres limitations sont supposés levées grâce aux conditions offertes à leurs temps caractéristiques élémentaires. Dans ces conditions, il faut plutôt se préoccuper de trouver certaines stratégies qui peuvent exploiter au mieux la cinétique pour l'amélioration des performances.

Dans le cas contraire, lorsque le temps caractéristique de transfert de chaleur est supérieur au temps de réaction, le transfert de chaleur ne peut pas éliminer la chaleur générée dans la zone de réaction aussi rapidement qu'elle apparaît. Dans ce cas, la vitesse globale du processus est limitée par la vitesse de transfert de chaleur. De même, lorsque le temps caractéristique de transfert à travers la membrane est supérieur au temps de réaction, la membrane n'est pas en mesure d'éliminer suffisamment les espèces ciblées de la zone de réaction, et la vitesse globale du processus est limitée par le transfert à

travers la membrane. Cependant, dans le cas d'un couplage entre ces trois fonctions élémentaires, la vitesse globale du procédé pourrait donc être limitée à la fois par le transfert de chaleur et le transfert à travers la membrane.

Dans les paragraphes précédents, il a été montré que pour un faible Damköhler réactionnel ($Da_{r,j'}$), le processus est toujours limité par la cinétique de réaction. Pour cette raison, des $Da_{r,j'}$ relativement élevés ont été retenus pour les résultats de la **Figure 3.15**. L'analyse de ces cartes permet de comprendre le phénomène qui devrait imposer ses performances par rapport aux autres.

La **Figure 3.15** révèle la compatibilité entre la réaction, l'échange de chaleur et la séparation : pour un temps de transfert à travers la membrane (t_M) et un temps de transfert de chaleur (t_Q) élevés, la conversion est très faible car le comportement du réacteur est similaire à celui d'un réacteur conventionnel sans membrane en mode adiabatique où la conversion est fortement limitée par l'équilibre thermodynamique. La localisation de l'optimum sur la **Figure 3.15** montre que la sélectivité de la membrane jouera un rôle important dans l'optimisation d'un réacteur. Les résultats révèlent clairement la nécessité d'un compromis entre ces couplages afin d'obtenir des conditions optimales. Dans les conditions de fonctionnement considérées, la **Figure 3.15** montre qu'un temps de transfert de chaleur relativement plus grand que le temps de réaction est préférable pour atteindre la zone optimale.

Dans le cas d'une perm-sélectivité réelle ($S_{H_2O/H_2} \neq \infty$) (**Figure 3.15**c), pour un $Da_{r,j'}$ moyen, les exigences en termes de temps de transfert à travers la membrane sont similaires à celles du temps de transfert de chaleur pour obtenir les meilleurs résultats. Les deux temps caractéristiques, que ce soit pour le transfert de matière à travers la membrane ou le transfert de chaleur, restent légèrement supérieurs au temps de réaction pour obtenir la meilleure conversion. Ce constat s'explique, d'une part, par un temps de transfert de chaleur relativement plus grand que le temps de réaction pour l'exploitation d'une partie de la chaleur générée par les réactions pour accélérer la cinétique. D'autre part, un temps caractéristique à travers la membrane relativement plus grand que le temps de réaction est pratique pour éviter la perméation de l'hydrogène de la zone de réaction vers la zone de perméation. A un temps de transfert de chaleur donné, un temps plus petit de transfert à travers la membrane (vitesse de perméation élevée) n'est pas conseillé à partir d'une certaine limite de vitesse de perméation : cela est principalement lié à la perte d'hydrogène à travers la membrane. Cette limite se déplace vers les temps élevés de transfert à travers la membrane lorsque le niveau de conversion souhaité augmente, comme le montre la **Figure 3.15**d. Pour cette raison, dans le cas d'une conversion élevée souhaitée (**Figure 3.15**d), un temps de transfert de chaleur plus petit que le temps de transfert à travers la membrane devient nécessaire pour atteindre la zone optimale. Dans ce contexte, un temps de transfert de chaleur inférieur au temps de transfert de matière à travers la membrane est recommandé pour éviter la diminution de la perm-sélectivité avec la température qui provoque la perte de réactif ($t_R < t_Q < t_M$). Les **Figure 3.15**c et **Figure 3.15**d montrent que le couplage à des membranes à faibles perm-sélectivités n'est pas utile : une configuration réacteur-échangeur de chaleur est suffisante. En revanche, les **Figure 3.15**c et **Figure 3.15**d montrent comment le couplage à un échangeur de chaleur permet de tirer parti de la membrane et d'éviter le problème de la diminution de la perm-sélectivité avec la température.

Dans le cas d'une perm-sélectivité idéale ($S_{H_2O/H_2} = \infty$), où l'hydrogène est maintenu dans la zone réactionnelle, pour un $Da_{r,j'}$ moyen, la **Figure 3.15**a indique la nécessité d'avoir, au moins, une égalité entre le temps de réaction et le temps de transfert à travers la membrane pour obtenir les meilleures performances. Dans le cas de $Da_{r,j'}$ élevés (**Figure 3.15**b), les résultats montrent qu'un résultat optimal peut être obtenu sans surdimensionnement du réacteur. Pour un temps de transfert de

chaleur donné, le déplacement vers la zone optimale peut être assuré en améliorant le transfert à travers la membrane jusqu'à un certain niveau. La même observation demeure valable pour un temps de transfert donné à travers la membrane. Ce point reflète le sacrifice de l'un par rapport à l'autre afin d'améliorer la performance du réacteur : couplage gagnant-gagnant. Il faut mentionner que les mêmes tendances sont obtenues pour la sélectivité du DME et la conversion de CO_2. La sélectivité et la conversion sont améliorées grâce à l'élimination de l'eau, la déshydratation du méthanol n'étant pas inhibée et les pressions partielles des réactifs n'étant pas affectées par la dilution. En outre, grâce à l'élimination de la chaleur, la désactivation du catalyseur est évitée et la température du procédé est amenée dans des zones où la vitesse de réaction n'est pas inhibée par la limitation thermodynamique.

La connaissance de ces rapports montre clairement comment les dimensions géométriques influencent la vitesse des différents phénomènes comme l'indiquent le **Tableau 3.2** et les équations (3.10) et (3.11) présentées ci-dessous, où t_R désigne le temps caractéristique de réaction, t_M le temps caractéristique de transfert à travers la membrane, t_Q le temps caractéristique de transfert de chaleur, m_{cat} la masse du catalyseur, Ă la surface active totale de la membrane, a est l'aire interfaciale de transfert de chaleur par unité de volume du réacteur (V_{reac}), $\mathcal{P}_{H_2O}$ est la perméance à l'eau et U le coefficient global de transfert de chaleur.

$$\frac{\text{Ă}}{m_{cat}} = \frac{t_R}{t_M}\frac{k_j}{\mathcal{P}_{H_2O}}\frac{P^{\delta_j}}{P^{RZ}} \tag{3.10}$$

$$\frac{a}{m_{cat}} = \frac{t_R}{t_Q}\frac{k_j}{U\,V_{reac}} P^{\delta_j}\,\widetilde{FCp} \tag{3.11}$$

La définition de ces rapports de temps caractéristiques permet également d'identifier les paramètres de fonctionnement fixés par les conditions opératoires du procédé (GHSV, etc.). Par conséquent, une bonne compréhension de ces temps caractéristiques conduit à la définition d'une bonne approche pour la conception d'un réacteur intensifié en éliminant, autant que possible, toutes les limitations qui réduisent les performances du réacteur.

3.5 Identification de quelques stratégies d'intensification

L'application de l'analyse en temps caractéristiques présentée jusqu'à présent ne s'arrête pas à un formalisme méthodologique. Comme démontré, elle permet de comprendre et de discuter le sens physique des phénomènes impliqués et de leur couplage, ainsi que leur effet sur la performance du système. Les explications données avant la discussion des résultats de la **Figure 3.15** sont suffisantes pour clarifier le sens physique de cette analyse en temps caractéristiques.

L'intensification des procédés offre généralement un ensemble de solutions potentielles. Bien que l'ensemble de solutions soit vaste, une difficulté apparait pour le choix de la meilleure stratégie pour lever une limitation donnée. En effet, chaque objectif visé aura besoin d'une stratégie spécifique permettant d'intensifier de manière sélective un ou plusieurs phénomènes par rapport aux autres phénomènes impliqués. Par exemple, sur la **Figure 3.6**, il a été démontré que selon la région où un point de fonctionnement est localisé sur la carte, certaines stratégies peuvent se présenter :

- Les stratégies les plus efficaces à envisager concernent principalement la modification du Damköhler réactionnel ou le temps de réaction (à un temps de passage donné). En d'autres termes, les stratégies visant à modifier le Damköhler séparatif n'auront aucun effet dans ce cas ;
- Les stratégies les plus efficaces à envisager concernent principalement la modification du Damköhler séparatif ou le temps de transfert à travers la membrane (à un temps de passage

donné). En d'autres termes, les stratégies visant à modifier le Damköhler réactionnel n'auront aucun effet dans ce cas ;

- Les stratégies les plus efficaces à envisager concernent principalement la modification du Damköhler séparatif et/ou le Damköhler réactionnel.

Dans le dernier cas, les stratégies seront sans doute plus variées car les deux phénomènes (réaction et séparation) influencent la performance du système. Ces stratégies seront aussi nombreuses que le nombre de fonctions élémentaires couplées est important. Les stratégies envisagées pour l'amélioration du processus dépendent des phénomènes régissant le système et des conditions opératoires utilisées. Ces stratégies peuvent être appliquées simultanément ou individuellement selon l'objectif ciblé et selon le degré de complexité qu'elles induisent.

Dans la présente section, on va essayer d'identifier certaines stratégies à partir des différents temps caractéristiques apparus dans les nombres de Damköhler adimensionnels au sein d'un réacteur multifonctionnel couplant simultanément les trois fonctions élémentaires. Les expressions de ces temps caractéristiques sont données de la manière suivante :

Temps de réaction (t_R) :

$$\varepsilon \frac{P}{R\,T} \frac{1}{k_j P^{\delta_j}\,\rho_{app}}$$

Temps de transfert de chaleur (t_Q) :

$$\varepsilon \frac{\rho_f \sum_{i=1}^{n} F_i^* Cp_i}{U} \frac{D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2}{4\,D_{r_1}}$$

Temps de transfert de matière à travers la membrane (t_M) :

$$\varepsilon \frac{P}{R\,T} \frac{1}{P_{H_2O} P} \frac{D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2}{4\,D_{r_1}}$$

Temps de passage (τ) :

$$\varepsilon \frac{V_{réacteur}}{Q}$$

En plus de ces temps caractéristiques, le terme décrivant l'estimation de l'élévation adiabatique de température peut être ajouté dans cette section. Ce point est ajouté car la mise en œuvre de certaines stratégies en vue de l'intensification peut influencer ce terme.

Elévation adiabatique de la température (ΔT_{adiab}) :

$$-\frac{C\,\Delta H_j}{\rho\,Cp_f}$$

La définition explicite de ces temps caractéristiques montre qu'ils dépendent de plusieurs paramètres, à savoir, la dimension géométrique, les propriétés du fluide, les propriétés membranaires, les propriétés du lit catalytique, les propriétés thermodynamiques, etc. A partir de ces expressions, différentes classes de paramètres peuvent être établies comme indiqué dans le **Tableau 3.5**. Cette variété de classes est synonyme de la variété des stratégies à envisager.

Tableau 3.5 : Différentes classes de paramètres intervenant dans les expressions des temps caractéristiques.

Classe	Paramètre(s)	Grandeur(s) impliquée(s)
Géométrie du réacteur	$V_{réacteur}, U, D_{r_1}, D_{r_2}$	t_Q, t_M, τ
Propriétés du fluide	ρ_f, Cp_f	$\Delta T_{adiab}, t_Q$
Propriétés membranaires	$\mathcal{P}_{H_2O}$	t_M
Conditions opératoires	T, P, Q, C	$\Delta T_{adiab}, t_R, t_M, \tau$
Propriétés thermodynamiques	ΔH_j	ΔT_{adiab}
Propriétés du lit catalytique	ρ_{app}	t_R

Cette classification montre que certains temps ne peuvent être modifiés que par certaines stratégies. Par exemple, le temps de réaction ne peut être, principalement, intensifié que par action sur les conditions opératoires. Tandis que d'autres temps peuvent être intensifiés en modifiant plusieurs paramètres de différentes classes : existence de différents degrés de liberté. Par exemple, le transfert de chaleur peut être modifié par action sur les paramètres géométriques ou sur les propriétés physiques du fluide. Il convient d'indiquer que le coefficient global d'échange de chaleur (U) n'est pas un paramètre totalement géométrique : ce paramètre est aussi influencé par le débit du fluide qui s'écoule au sein du réacteur, qui appartient à la classe de conditions opératoires. En outre, le **Tableau 3.5** montre que les temps de transfert de matière et de chaleur dépendent des dimensions géométriques du système. Cependant, les deux phénomènes peuvent être améliorés en fonction de la diminution des dimensions géométriques : on parle donc de la stratégie de micro-structuration.

Il convient de mentionner que les termes de perméabilité et l'épaisseur de la membrane sont intégrés dans le terme de la perméance $\mathcal{P}$: la perméance étant définie comme le rapport entre la perméabilité sur l'épaisseur de la membrane. Cependant, le transfert de matière à travers la membrane peut être amélioré en augmentant la perméance ou en réduisant l'épaisseur de la membrane. Ce résultat explique et justifie les recommandations de la fabrication de membranes plus fines. Ce résultat montre le caractère intuitif de l'approche en temps caractéristiques. De même, le temps de transfert de matière à travers la membrane est influencé par la température : une température plus basse est bénéfique pour l'amélioration de l'efficacité du transfert de matière à travers la membrane. Ce constat a été déjà démontré dans la section précédente où le transfert de matière bénéficie du refroidissement grâce à un échange de chaleur avec le fluide caloporteur.

Concernant la modification de certaines conditions opératoires, la température est le premier paramètre qu'il faut retenir. L'augmentation de la température induit la baisse de temps de réaction, d'où des vitesses plus rapides (génération rapide de la chaleur). Ce point revient à la dépendance entre la constante cinétique, qui intervient dans le dénominateur du temps de réaction, et la température. Cette stratégie doit être appliquée avec modération lorsque des réactions indésirables peuvent se manifester. Cette réflexion reste valable pour la modification de la concentration. La modification de la concentration d'un réactif nécessite au préalable une bonne connaissance du mécanisme réactionnel.

Certaines stratégies peuvent induire l'apparition de nouvelles limitations. Par exemple, la diminution de la masse volumique du fluide entraine une diminution du temps de transfert de chaleur, d'où un échange de chaleur plus efficace. Or, cette diminution de la masse volumique du fluide induit une élévation de température adiabatique plus importante. Par conséquent, cette stratégie peut mener à un chauffage local du fluide plus sévère, d'où des points chauds plus intenses. En effet, cette classification montre la nécessité d'un choix convenable des stratégies d'intensification.

En résumé, les expressions des temps caractéristiques liés aux phénomènes impliqués font ressortir un certain nombre de grandeurs. Ces grandeurs peuvent être qualifiées comme des leviers d'action pour définir de nouvelles stratégies d'amélioration sélective des phénomènes en fournissant la meilleure hiérarchie des phénomènes aux exigences du système à intensifier. En dehors d'un formalisme particulier pour cette analyse, le choix de la stratégie d'intensification n'obéit pas à une règle générale. De même, il est recommandé de déterminer les effets que peut induire le choix d'une stratégie parmi d'autres : une stratégie d'intensification appropriée doit remplir l'objectif consistant en l'amélioration des performances du système tout en prenant en considération les conséquences imprévues suite à l'application de cette stratégie.

3.6 Cas d'étude simplifié

Pour avoir un aperçu de quelques résultats obtenus avec des dimensions réelles au sein d'un réacteur multifonctionnel, les **Figure 3.16** et **Figure 3.17** sont présentées.

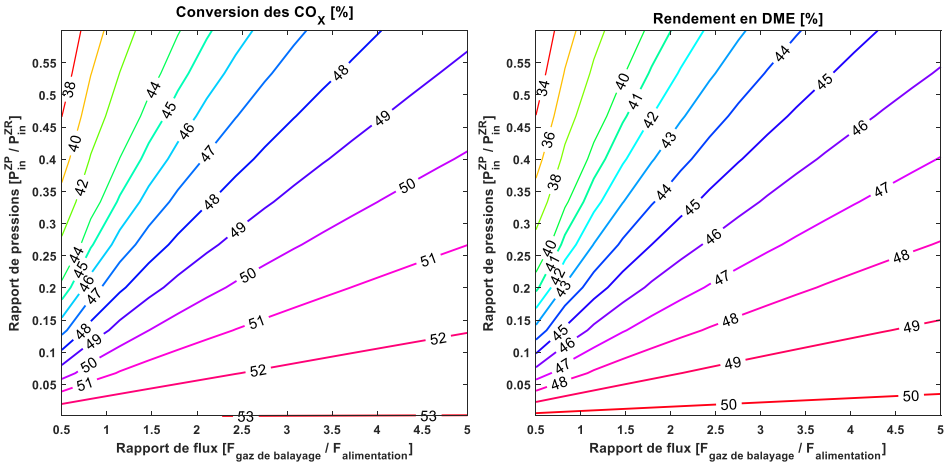


Figure 3.16 : Effet des rapports $F_{gaz\ de\ balayage}/F_{alimentation}$ et P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} sur la performance d'un réacteur membranaire isotherme à 260 °C. ($P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, $GHSV = 4500\ h^{-1}$, $\Phi_{H_2O} = 4 * 10^{-7}\ mol.m^{-2}.s^{-1}Pa^{-1}$, $D_{r_1} = 2\ cm$, $D_{r_2} = 3\ cm$, $L_{tot} = 1{,}6\ m$, $H_2/CO_2 = 3$, $CO_2/CO = 8$).

Afin de quantifier l'impact du facteur $F_{gaz\ de\ balayage}/F_{alimentation}$ sur les performances d'un réacteur membranaire isotherme, le facteur qui exprime le rapport entre les pressions totales d'entrée des deux zones P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} a été considéré aussi. Les performances du réacteur membranaire sont évaluées en termes de conversion des CO_X, de conversion de CO_2, de rendement et de sélectivité du DME exprimés par les équations (3.5, 3.6, 3.7 et 3.8) présentées précédemment. Les résultats sont présentés sur la **Figure 3.16** par rapport à la conversion des CO_X et au rendement en DME.

Il est à noter que les mêmes tendances ont été obtenues pour l'effet de ces rapports sur la conversion de CO_2 et la sélectivité du DME. La **Figure 3.16** montre que la diminution du rapport P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} améliore les performances et cela grâce à la création d'une force motrice transmembranaire plus importante (différence de pression élevée entre les deux zones). De même, l'augmentation du débit de gaz de balayage (augmentation du rapport $F_{gaz\ de\ balayage}/F_{alimentation}$) a un effet positif sur les performances du réacteur membranaire, comme déjà démontré, mais plus particulièrement lorsque $P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} \geq 0{,}2$. L'utilisation d'un débit élevé de gaz de balayage à un faible rapport P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR}, ou le choix des conditions de vide ($P_{in}^{ZP} \approx 0$) avec un débit élevé de gaz de balayage n'a pas d'impact significatif sur les performances du réacteur membranaire dans ces conditions. Les résultats de la **Figure 3.16** indiquent qu'il existe un compromis entre ces deux facteurs afin de maintenir une force motrice transmembranaire élevée entre les deux zones sans consommer une énergie excessive.

Afin d'illustrer l'effet du couplage entre la réaction, l'échange de chaleur et la séparation membranaire sur la conversion des CO_X, la **Figure 3.17** est présentée (MR : réacteur membranaire ; CR : réacteur conventionnel).

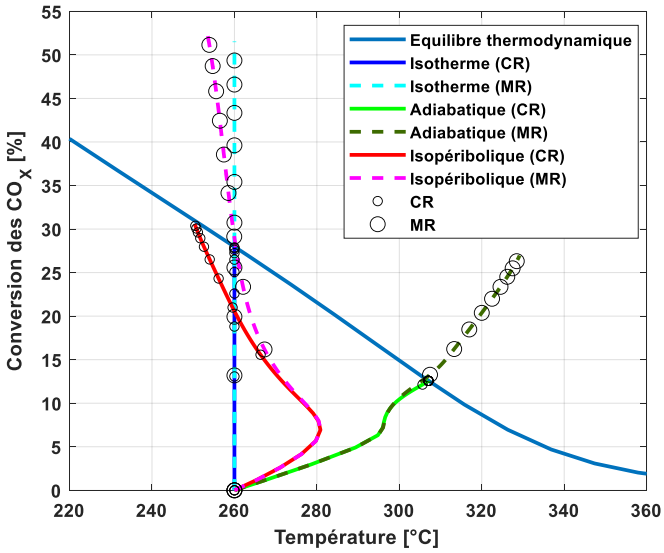


Figure 3.17 : Impact du couplage de la réaction, de l'échange de chaleur et de la séparation. ($P_{in}^{ZR} = 5\ MPa$, $T_{in} = 260\ °C$, $T_c = 250\ °C$, $GHSV = 4500\ h^{-1}$, $\Phi_{H_2O} = 4 * 10^{-7}\ mol.m^{-2}.s^{-1}Pa^{-1}$, $P_{in}^{ZP}/P_{in}^{ZR} = 0{,}1$, $F_{gaz\ de\ balayage}/F_{alimentation} = 2{,}5$, $D_{r_1} = 2\ cm, D_{r_2} = 3\ cm$, $L_{tot} = 1{,}6\ m$, $H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

La **Figure 3.17** montre les évolutions axiales (trajectoires dans le plan (Température ; Conversion)) en modes isotherme, adiabatique et isopéribolique. Le couplage à une membrane hydrophile sélective permet de surmonter la barrière thermodynamique et de déplacer la conversion de sortie dans le sens de l'amélioration. Dans le cas d'un réacteur membranaire adiabatique, la température du mélange dépasse 300°C, ce qui pourrait entraîner un endommagement de la membrane, une désactivation du catalyseur, la formation de produits indésirables, etc. De même, les performances atteintes en sortie du réacteur peuvent être obtenues par un réacteur refroidi sans couplage à une séparation membranaire. Par conséquent, la configuration d'un réacteur membranaire adiabatique n'est pas recommandée dans ces conditions.

Pour un réacteur isopéribolique, même avec un couplage membranaire, les deux profils ont la même trajectoire dans le premier dixième du réacteur environ. Ce point montre que la vitesse d'élimination de l'eau à travers la membrane est inférieure aux vitesses de production de l'eau et de génération de chaleur dans la zone de réaction. On peut mentionner que, dans ces conditions de fonctionnement, la configuration de réacteur multifonctionnel, couplant les trois fonctions élémentaires, est contrôlée par la vitesse d'élimination de l'eau. De même, la trajectoire adiabatique prend la même pente au départ que la trajectoire isopéribolique ce qui signifie que la vitesse de génération de chaleur est plus rapide que celle qui peut être transférée au fluide caloporteur. Cela veut dire que dans cette zone très proche de l'entrée du réacteur, la configuration de réacteur multifonctionnel est contrôlée à la fois par la vitesse d'élimination de l'eau et la vitesse de transfert de chaleur.

3.7 Conclusions

Ce chapitre a présenté une approche physiquement compréhensible basée sur l'application de l'analyse en temps caractéristiques et des nombres adimensionnels de Damköhler à un problème d'intensification de procédé lié au couplage de trois fonctions élémentaires : réaction catalytique, échange de chaleur et séparation membranaire. L'application de cette analyse contribue à l'innovation des procédés et est essentielle pour proposer les stratégies d'intensification les plus pertinentes. Le couplage entre la réaction, l'échange de chaleur et la séparation membranaire a démontré la synergie entre ces fonctions conduisant à l'identification des conditions et de la configuration optimales de fonctionnement. L'approche en temps caractéristiques appliquée peut être étendue de manière flexible à d'autres réactions exothermiques équilibrées à cinétique bien déterminée.

Les résultats de cette approche montrent que le couplage à une membrane améliore les performances des réacteurs conventionnels sur une certaine plage de conversion. Pour que le couplage à une membrane soit bénéfique, une bonne paramétrisation des facteurs supplémentaires (ψ, Φ, etc.) influençant les performances du réacteur multifonctionnel est nécessaire. Un compromis entre ces facteurs permet de maintenir une force motrice transmembranaire élevée entre les deux zones sans consommer une énergie excessive. Les performances du réacteur membranaire ne sont pas seulement influencées par ces facteurs, mais aussi par un couplage à l'échange de chaleur. Les résultats montrent comment un échange de chaleur efficace permet le bon fonctionnement de la membrane, et comment le couplage à la membrane permet d'améliorer la configuration d'un réacteur à échange de chaleur.

Les résultats des simulations ont montré que, bien que la perte d'hydrogène soit minimisée grâce à un échange de chaleur approprié qui évite la diminution de la perm-sélectivité avec la température, les performances du réacteur membranaire restent meilleures que celles d'un réacteur conventionnel. Ce type de membrane présentant des perm-sélectivités élevées pour H_2O et H_2 est déjà rapporté dans la littérature. Elles doivent généralement faire face à des problèmes de stabilité à haute température. Un échange thermique efficace rend ce type de membranes prometteur. Pour la perméation de CO_2, un échange de chaleur efficace et des conditions de fonctionnement adéquates minimiseront également de manière significative la perméation de CO_2, et sa prise en compte dans ce cas n'affectera pas les résultats obtenus. Par ailleurs, les membranes zéolites classiques peuvent permettre la perméation d'autres espèces. Pour éviter ce problème de la perméation des espèces, des travaux de la littérature proposent la présence de la même espèce dans les zones de réaction et de perméation avec la même composition afin de minimiser la force motrice du transfert de matière à travers la membrane, soit par une alimentation de gaz de balayage identique au côté réactionnel, soit par le recyclage du gaz de balayage. En raison des coûts économiques et de la faisabilité technique, le développement de membranes permettant, au maximum, la perméation de petites molécules (H_2O et H_2) reste une solution prioritaire.

Le présent travail a révélé que la distribution de catalyseur proposée dans le réacteur permet d'atteindre des résultats similaires en sortie du réacteur à ceux obtenus avec une distribution uniforme de catalyseur sans l'ajout d'un solide inerte. Cette distribution permet une réduction de la masse totale du catalyseur actif, et une réduction significative de l'intensité du point chaud dans le réacteur.

Certains résultats obtenus dans ce chapitre ont montré l'importance de certains paramètres dans le design de réacteur. En outre, les capacités de transfert de chaleur sont très importantes pour le contrôle de la température au sein du réacteur de synthèse de DME mettant en œuvre des réactions exothermiques et rapides. Cependant, les configurations intensives, réacteur-échangeur de chaleur et réacteur-échangeur de chaleur-séparateur membranaire ont besoin d'être optimisées en tenant compte des contraintes de la température afin d'éviter toutes les problématiques liées au caractère

exothermique (emballement de réacteur, points chauds, désactivation de catalyseur, dégradation de la membrane, formation de produits indésirables, etc.). Par conséquent, des méthodes d'optimisation vont être sollicitées dans le prochain chapitre.

Chapitre 4 : Optimisation du couplage multifonctionnel dans un équipement unique

Comme indiqué au cours des précédents chapitres, la synthèse directe du DME à partir de CO_2 est confrontée à plusieurs limitations. La méthodologie présentée dans le chapitre précédent, basée sur l'analyse en temps caractéristiques et les nombres adimensionnels de Damköhler, a démontré comment cette approche contribue à la bonne analyse du processus et à la proposition de stratégies d'intensification appropriées pour l'amélioration des performances.

Dans le but d'améliorer les performances globales et de proposer de configurations innovantes, les méthodes d'optimisation doivent être sollicitées. Plusieurs travaux d'optimisation ont été rapportés dans la littérature (Smets, et al., 2002), (Omata et al., 2003), (Parvasi et al., 2009), (Cho et al., 2009), (Khademi et al., 2011), (Vakili et al., 2011), (Vakili et al., 2012), (Papari et al., 2013), (Papari et al., 2014), (Samimi et al., 2014), (Hamidi et al., 2015), (Yousefi el al., 2017), (Iranshahi et al., 2017), (Bîldea et al., 2017), (Li et al., 2019), (Bayat et Asil, 2020), (Otalvaro et al., 2020), (Yasari et al., 2021). De manière succincte, que ce soit pour la synthèse directe ou indirecte du DME, plusieurs paramètres ont été optimisés au cours de ces travaux dans différentes configurations de réacteurs : rapports d'alimentation, température d'entrée du procédé, profil de température, etc. Sur la base de ces études, menées sur des configurations classiques ou innovantes, le développement de nouvelles configurations optimales pour la synthèse directe du DME, plus particulièrement à partir du CO_2, s'avère nécessaire.

Le présent chapitre propose une méthodologie qui peut être utilisée comme un guide pour proposer ou évaluer des stratégies technologiques innovantes. L'optimisation des profils (matière et énergie) représente le cœur de la méthodologie proposée pour l'amélioration de la configuration intensifiée, couplant simultanément la réaction catalytique, l'échange de chaleur et la séparation membranaire. L'optimisation d'une configuration réacteur-échangeur de chaleur (R-E) est réalisée dans la première partie du chapitre afin de proposer certaines stratégies de gestion de chaleur au sein du réacteur, et d'identifier l'intérêt réel offert par cette configuration techniquement disponible. De plus, ce chapitre vise à évaluer les potentialités d'amélioration des performances du procédé de synthèse directe du DME offertes par l'exploitation optimale de la synergie entre les trois fonctions élémentaires (réaction, échange de chaleur et séparation). En d'autres termes, le maximum atteignable, en termes de rendement en DME et de conversion de CO_2, est recherché dans ce chapitre grâce à une exploitation optimale de la synergie entre les fonctions élémentaires de transformation. Pour ce faire, un modèle mathématique détaillé sera utilisé pour explorer les intérêts de cette configuration de réacteur multifonctionnel en utilisant différentes stratégies d'optimisation qui visent, pour chacune d'entre elles, à concevoir un équipement compact intensifié.

4.1 Optimisation numérique

Pour l'amélioration des performances du procédé, les variables de décision dans ce chapitre sont optimisées à l'aide d'algorithmes génétiques auxquels s'ajoute une méthode déterministe pour une meilleure précision finale (algorithme génétique avec hybridation).

4.1.1 Approche d'optimisation

Classiquement, un problème d'optimisation est défini par un critère d'optimisation, des variables de décision, un modèle de procédé et des contraintes associées (géométriques et fonctionnelles). Le problème d'optimisation peut être formulé de la manière suivante :

$$\begin{cases} Min_{\boldsymbol{u}}\, \boldsymbol{J}(\boldsymbol{u}) \\ \dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}) \\ \boldsymbol{g}_p(\boldsymbol{u}) \leq 0 \quad p = 1 \dots P \\ \boldsymbol{h}_q(\boldsymbol{u}) = 0 \quad q = 1 \dots Q \\ \boldsymbol{u}_k^{lw} \leq \boldsymbol{u}_k \leq \boldsymbol{u}_k^{up} \quad k = 1 \dots K \end{cases} \tag{4.1}$$

Où $\boldsymbol{J}$ représente le vecteur des fonctions objectifs, $\boldsymbol{u}$ est le vecteur des variables de décision, $\boldsymbol{f}$ est le modèle dynamique, $\boldsymbol{x}$ est le vecteur des variables d'état, $\boldsymbol{g}$ est le vecteur des contraintes d'inégalité et $\boldsymbol{h}$ est le vecteur des contraintes d'égalité.

En choisissant les valeurs appropriées des variables de décision dans un ensemble défini, le minimum d'une fonction réelle est identifié au moyen de cette optimisation. Cette optimisation peut être statique, en recherchant une valeur spécifique de la variable de décision, ou dynamique (par rapport à l'espace ou au temps), en déterminant la meilleure fonction qui optimise le critère. En fonction du nombre de critères ciblés, l'optimisation peut être mono ou multi-objectif.

Dans le cas de l'optimisation statique, la solution peut être obtenue par un calcul déterministe ou stochastique. Les méthodes déterministes génèrent un seul point à chaque itération. La séquence de points permet d'approcher une solution optimale. Ces méthodes nécessitent généralement, à chaque étape, le calcul du gradient de la fonction objectif par rapport aux différentes variables de décision. La plupart de ces méthodes nécessitent une estimation initiale du vecteur des variables de décision, et à chaque itération, une direction de recherche d_K et une longueur de pas α_K. De manière itérative, la séquence des points peut être formulée de la manière suivante :

$$\boldsymbol{u}_{K+1} = \boldsymbol{u}_K + \alpha_K \boldsymbol{d}_K$$

Plus d'informations sur les paramètres α_K et d_K sont fournies en Annexe C. Soulignons que les méthodes récentes se basent sur la résolution des équations de Karush-Kuhn-Tucker (KKT) qui sont rappelées en Annexe C.

Les résultats d'optimisation obtenus par les méthodes déterministes dépendent fortement du choix du point initial car ces méthodes trouvent généralement un minimum local situé dans un bassin d'attraction du point initial comme le montre la **Figure 4.1**.

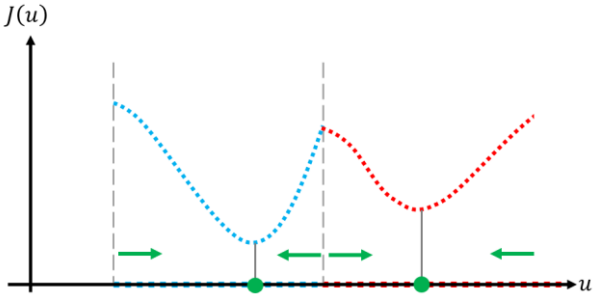


Figure 4.1 : Exemple de différents bassins d'attraction et de minima locaux.

En d'autres termes, ces méthodes peuvent être piégées dans des optimums locaux en fonction du choix du point initial et du degré de non-linéarité de la fonction de mérite (Vakili et al., 2011). Par exemple, la méthode de la plus grande pente utilise la condition de descente définie par l'expression décrite ci-dessous :

Pour α_K positif : $\nabla \boldsymbol{J}(\boldsymbol{u_K})^T \boldsymbol{d_K} < \boldsymbol{0}$; avec $\boldsymbol{d_K}$ la direction de descente.

Si $\boldsymbol{d_K} = -\nabla \boldsymbol{J}(\boldsymbol{u_K})$, alors, $\nabla \boldsymbol{J}(\boldsymbol{u_K})^T \boldsymbol{d_K} = -\|\nabla \boldsymbol{J}(\boldsymbol{u_K})\|^2 < 0$. Dans ce cas, le paramètre $\boldsymbol{d_K}$ est qualifié par la direction de la plus grande pente.

Pour un point initial donné, on observe sur la **Figure 4.1** que chaque direction se dirige vers un point vert dans le bassin contenant le point initial, comme indiqué par les flèches vertes. Dans ce contexte, il existe d'autres méthodes, telles que la méthode de Newton, la méthode de quasi-Newton, etc.

Afin d'éviter ce problème d'optimum local et d'avoir une meilleure probabilité d'atteindre un optimum global, des méthodes stochastiques peuvent être utilisées, parmi lesquelles les Algorithmes Evolutionnaires (AE) peuvent être cités. Pour converger ou au moins se rapprocher de la solution globale, une population initiale d'évaluations et son actualisation à chaque itération sont considérées. Parmi les différentes catégories des AE, on peut citer principalement les algorithmes génétiques (AG), la programmation génétique (PG), la programmation évolutionnaire (PE) et la stratégie évolutionnaire (SE). En dépit des différences entre ces algorithmes, tous sont basés sur le principe de sélection naturelle (Awad et Khanna, 2015).

Dans le cas d'une optimisation dynamique, l'optimisation permet de déterminer les profils des variables de décision qui optimisent une fonction objectif sous des contraintes spécifiées. La forme générale du critère d'optimisation est généralement composée d'un terme correspondant à l'objectif à atteindre et d'un autre terme correspondant aux moyens utilisés pour atteindre cet objectif (Smets et al., 2002). La forme générale de critère d'optimisation peut être formulée de la manière suivante :

$$Min_{\boldsymbol{u}}\, J(\boldsymbol{u}) = G[\boldsymbol{x}(z_f), z_f] + \int_0^{z_f} L[\boldsymbol{x}(z), \boldsymbol{u}(z)]\, dz$$

Où les critères terminal et intégral de la fonction objectif J sont décrits par le premier et le second terme, respectivement.

En ce qui concerne l'optimisation multi-objectif, plusieurs fonctions objectifs ($\boldsymbol{J}$) peuvent être optimisées simultanément. Au cours de l'optimisation multi-objectif, chaque solution de l'espace décisionnel (recherche) peut être associée à un point de l'espace des objectifs (critères). L'espace des objectifs est défini à partir de l'ensemble des vecteurs objectifs obtenus à chaque itération de l'espace décisionnel. En raison du compromis entre les objectifs, il n'existe généralement pas de solution optimale pour tous les objectifs, étant donné la nature conflictuelle de ces derniers. En outre, les solutions du problème créent un ensemble optimal qualifié de "front de Pareto" des solutions non-dominées (Ghosh et Dehuri, 2004), (Awad et Khanna, 2015). Dans ce front de Pareto, l'amélioration d'un objectif entraîne la détérioration d'au moins un autre objectif. Cependant, il est très difficile, voire impossible, d'affirmer qu'une solution est meilleure qu'une autre. Le choix de la solution optimale sur ce front dépend de l'importance relative de chaque objectif dans l'application industrielle ou selon les orientations proposées. En d'autres termes, le choix sera déterminé par les besoins de l'utilisateur. Dans ce contexte, il existe certaines méthodes de prise de décision permettant de distinguer certains résultats par rapport au point idéal et au point non-idéal qui ne correspondent pas à une solution de l'espace faisable. Quelques informations sur ces méthodes sont fournies en Annexe C.

Parmi les différentes catégories des Algorithmes Evolutionnaires susmentionnées, les algorithmes génétiques sont retenus pour la résolution des problèmes d'optimisation traités dans ce chapitre.

4.1.2 Algorithme Génétique

Les algorithmes génétiques (AG) permettent de résoudre des problèmes d'optimisation, avec ou sans contraintes, en se basant sur un processus de sélection naturelle (évolution biologique). Les AG ont déjà prouvé leur efficacité dans différents domaines pour des problèmes complexes. Dans un tel algorithme, une population de solutions est éditée plusieurs fois. À chaque itération, l'algorithme sélectionne aléatoirement des individus dans la population et les utilise comme des parents pour produire les enfants de la génération suivante. Cette démarche s'appuie principalement sur différentes opérations, à savoir l'élitisme, le croisement et la mutation (Kumar et al., 2016), (Yasari etl al., 2021). Au fil des générations successives, la population évolue vers une solution optimale. Contrairement aux méthodes déterministes, l'AG a plus de chances d'atteindre l'optimum global et de surmonter les problèmes d'optimums locaux. Plus de détails sont disponibles dans la littérature sur ces algorithmes, leur mécanisme de fonctionnement et les différents aspects : uniquement quelques références sont mentionnées ici (Ghosh et Dehuri, 2004), (Deb, 2011), (Awad et Khanna, 2015), (Kumar el al., 2016).

Dans le présent chapitre, l'algorithme génétique 'ga' fourni dans le logiciel MATLAB R2019b est utilisé. Par défaut, il utilise l'algorithme génétique NSGA-II. La convergence et la diversité sont les deux principes sur lesquels cet algorithme est basé. Dans le cas d'une optimisation multi-objectif, la fonction 'gamultiobj' est utilisée pour la résolution du problème d'optimisation. En maintenant une distribution appropriée des individus le long du front, l'algorithme cherche à atteindre une meilleure approximation du front de Pareto (Ghosh et Dehuri, 2004), (Roudenko, 2004), (Awad et Khanna, 2015), (Kumar el al., 2016). Comme décrit auparavant, une fonction déterministe 'patternsearch' peut être ajoutée après l'AG. Cette fonctionnalité hybride est une fonction qui poursuit l'optimisation après l'achèvement du solveur original. A partir de la solution approchée trouvée par le premier solveur, l'ajout de cette hybridation permet d'atteindre une solution plus précise si, par exemple, la fonction objectif ou une contrainte est non lisse près de la solution. Pour une meilleure exploration de la région de l'espace de décision et pour s'assurer de la fiabilité des résultats d'optimisation obtenus, une étude paramétrique est recommandée avant le choix des paramètres de l'algorithme génétique (PopulationSize, MaxGenerations, FunctionTolerance et StepTolerance).

$$\begin{cases} u(z) = u_w, z \in [z_{w-1}; z_w] \\ w = 1,2, \dots N \end{cases}$$

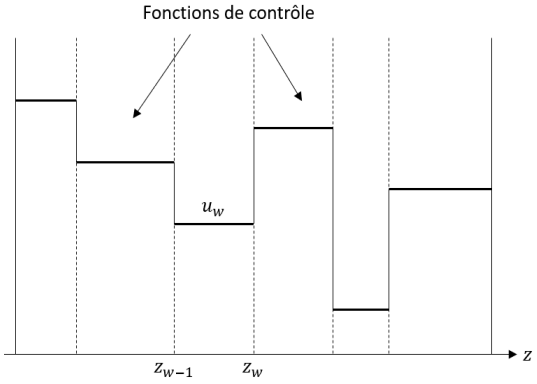


Figure 4.2 : Exemple qualitatif d'une discrétisation de la longueur du réacteur et approximation d'une variable de décision par des fonctions constantes par morceaux.

Dans ce chapitre, la recherche du profil spatial optimal d'un paramètre $u = f(z)$ est effectuée en utilisant la méthode CVP (Control Vector Parametrization) ou la méthode de paramétrisation du

vecteur des variables de décision. Cette méthode consiste à discrétiser la longueur du réacteur en un certain nombre de segments S_w ($S_w = [\, z_{w-1}; z_w]$ avec $1 \leq w \leq N$), de longueur égale ou différente, comme illustré sur la **Figure 4.2**.

L'approximation de la variable de décision $'u'$ sur ces segments se fait par des fonctions constantes par morceaux ou polynomiales par morceaux. Le problème d'optimisation dynamique est donc ramené à un problème d'optimisation statique, et peut être résolu en utilisant une méthode déterministe ou stochastique. Dans le cas du choix d'une fonction polynomiale, les points de contrôle sont considérés au milieu de chaque segment avec deux points aux deux extrémités du réacteur. Il convient de mentionner que le nombre de segments choisi dans ce travail (10) est suffisant pour repérer les tendances d'intérêt des profils variables. Cette valeur offre un bon compromis entre précision, dispersion numérique et temps de calcul. Le schéma de la **Figure 4.3** illustre la connexion entre les différents blocs permettant la résolution du modèle de réacteur et du problème d'optimisation.

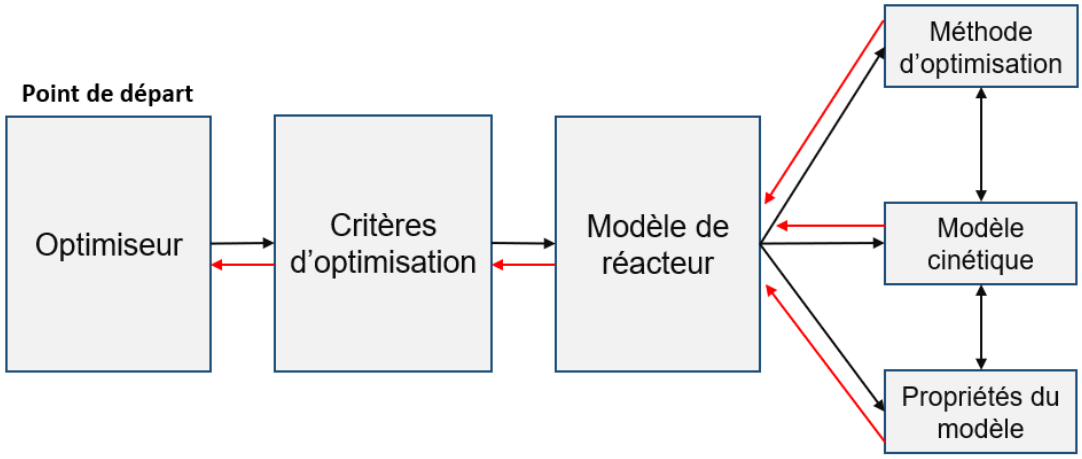


Figure 4.3 : Représentation schématique pour la résolution du problème d'optimisation.

4.2 Développement du modèle

Pour permettre la simulation des configurations étudiées au sein de ce chapitre, un modèle de réacteur est élaboré. Ce modèle sera utilisé au fil du déroulement du travail avec des adaptations en fonction de la configuration de réacteur considérée. Pour certaines simplifications, quelques hypothèses ont été considérées :

- Modèle unidimensionnel à écoulement piston (nombre de Péclet vérifié à l'aide des corrélations présentées en Annexe B) ;
- Modèle pseudo-homogène ;
- Conditions de fonctionnement en régime permanent ;
- Les résistances internes de transfert de matière et de chaleur dans les particules de catalyseur peuvent être négligées en raison de la taille choisie des particules de catalyseur et de la conductivité du solide ;
- Variation négligée de la porosité du lit au voisinage de la paroi (porosité uniforme dans les directions axiale et radiale).

Comme indiqué dans les chapitres précédents, l'ensemble des corrélations mises en œuvre pour le calcul des paramètres du modèle (propriétés du mélange, paramètres de transfert de chaleur, etc.) est fourni en Annexe B.

4.3 Configuration Réacteur – Echangeur de chaleur (R-E)

L'augmentation drastique de la température au sein du procédé de synthèse directe du DME, tout comme les autres procédés fortement exothermiques, peut conduire à certains phénomènes indésirables comme la désactivation de catalyseur, l'emballement de réacteur, etc. En outre, la génération rapide de la chaleur dans ce type de procédé peut inhiber les vitesses de réaction en raison de la limitation thermodynamique (conversion limitée). L'augmentation rapide de la température est généralement observée au voisinage de l'entrée du réacteur en raison d'une force motrice importante de transformation des réactifs.

Compte tenu de ces problèmes, le contrôle de la chaleur au sein du réacteur est capital. Dans ce contexte, un équipement intensifié, couplant la réaction et l'échange de chaleur, devrait permettre de minimiser le volume requis du réacteur permettant ainsi de concevoir un équipement adapté à une production délocalisée. Par conséquent, dans cette section, le profil de température sera optimisé pour une configuration Réacteur-Echangeur de chaleur (R-E) afin d'améliorer le rendement en DME. Le profil de température optimal au sein du réacteur sera obtenu par différentes approches. Ces approches comprennent l'optimisation de la distribution du catalyseur au sein du réacteur, l'optimisation du régime thermique du réacteur et la gestion optimale du profil de température du fluide caloporteur. La mise en œuvre d'une série de réacteurs avec un choix optimal du régime thermique pour chaque réacteur de la série sera traitée dans le chapitre suivant. De plus, différents cas d'optimisation ont été étudiés pour chaque approche considérée. En effet, la variété et l'indépendance de ces cas entre eux permet de mieux comprendre l'influence de chaque variable de décision sur l'efficacité d'échange de chaleur, et donc sur le rendement en DME.

Comme développé au sein du chapitre 2, les bilans de matière et de chaleur sur une longueur infinitésimale $'dz'$ du réacteur entre les positions (z) et $(z+dz)$ sont exprimés, dans le cas d'une configuration de réacteur tubulaire à lit fixe avec un transfert de chaleur convectif au niveau de la paroi de tube, par les équations (4.2) et (4.3).

$$\frac{dF_i}{dz} = \Omega_{R_1}\rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j; (1 \le i \le n); (1 \le j \le m) \tag{4.2}$$

$$\sum_{i=1}^{n} F_i\, C_{P_i}\, \frac{dT}{dz} = \left(\sum_{j=1}^{m} \left(-\Delta H_j(T)\right) r_j\, \rho_{app_{lit}} - U\, a_{R_1}(T - T_c) \right) \Omega_{R_1}; (1 \le i \le n); (1 \le j \le m) \tag{4.3}$$

Où i désigne l'indice de l'espèce, j désigne l'indice de réaction, m est le nombre de réactions indépendantes, n est le nombre d'espèces présentes au sein du mélange réactionnel, F_i est le flux molaire de l'espèce i, Ω_{R_1} est la section droite du tube du réacteur, $\rho_{app_{lit}}$ est la masse volumique apparente du lit catalytique, r_j est la vitesse de la réaction j, $\vartheta_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j, $T(z)$ est la température locale, ΔH_j est l'enthalpie de la réaction j à la température T, $U(z)$ est le coefficient global de transfert de chaleur, a_{R_1} est la surface spécifique de transfert de chaleur par unité de volume du réacteur, T_c est la température uniforme du fluide caloporteur et C_{P_i} est la capacité calorifique à pression constante de l'espèce i. Soulignons que dans le cas de l'optimisation du régime thermique du réacteur (isotherme ($dT/dz = 0$), adiabatique ($dT/dz \neq 0$ et $U = 0$) ou isopéribolique ($dT/dz \neq 0$ et $U \neq 0$), l'équation (4.3) sera adaptée en fonction du problème d'optimisation. Plus de détails seront fournis dans le cas d'étude approprié.

Hormis dans le cas d'une température du fluide caloporteur supposée uniforme le long du réacteur, la recherche du profil réel de température du fluide caloporteur $\left(T_{calo}(z)\right)$ nécessite l'ajout d'une équation supplémentaire au modèle. Cette équation résulte d'un bilan de chaleur du côté du

caloporteur (équation (4.4)). Dans le cas d'une température uniforme du caloporteur, l'équation (4.4) ne sera pas prise en compte.

$$(FC_P)_{calo}\ \frac{dT_c}{dz} = U\ a_{R_1}\Omega_{R_1}(T - T_c) \tag{4.4}$$

Le modèle de réacteur est complété par l'équation d'Ergun (équation (4.5)) pour l'estimation de la perte de charge dans le lit catalytique.

$$\frac{dP}{dz} = -\left(150\frac{(1-\varepsilon_{lit})^2}{\varepsilon_{lit}^3}\frac{\mu\, u_m}{d_p^2} + 1{,}75\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}^3}\frac{\rho_f\, u_m^2}{d_p}\right) \tag{4.5}$$

Où, ε_{lit} représente la porosité du lit catalytique, u_m la vitesse superficielle du fluide dans le lit fixe, d_p le diamètre des particules, μ la viscosité dynamique du fluide et ρ_f sa masse volumique.

Les conditions aux limites à l'entrée pour ce modèle sont les suivantes :

$$z = 0\ \Rightarrow F_i = F_{i_{in}}, P = P_{in}, T = T_{in}, T_c = T_{c_{in}}$$

Les conditions de fonctionnement fixées dans le cadre des simulations réalisées sont présentées dans le **Tableau 4.1**.

Tableau 4.1 : Géométrie du réacteur et conditions opératoires.

Paramètre	Valeur	Unité
L_{tot}	1,14	m
ρ_s	1964,4	kg/m^3_{cat}
ε	0,41	–
d_p	2,5	mm
D_r	3,4	cm
$GHSV$	3500	h^{-1}
T_{in}	245	°C
P_{in}	7	MPa
H_2/CO_2	3	–
CO_2/CO	8	–

Comme dans les précédents chapitres, toutes les équations différentielles ont été implémentées sous MATLAB R2019b, et le solveur 'ode15s' a été utilisé pour intégrer le modèle du réacteur. Comme les résultats seront basés principalement sur le rendement en DME, la formule permettant son calcul est rappelée par l'équation (4.6).

$$Y_{DME} = 100 * \left(\frac{(2F_{DME})_{out}}{(F_{CO_2}+F_{CO})_{in}}\right) \tag{4.6}$$

Optimisation de la configuration Réacteur-Echangeur de chaleur (R-E)

Dans cette section relative à la configuration Réacteur-Echangeur de chaleur, seule l'optimisation mono-objectif est abordée. Différents cas d'optimisation sont considérés qui se distinguent principalement par le choix des variables de décision, à savoir, la densité du lit catalytique, la température du fluide caloporteur et le régime thermique du réacteur. Des informations plus détaillées seront fournies ci-dessous pour chaque cas.

Au cours de tous les cas d'optimisation mono-objectif, le critère d'optimisation, noté Y, consiste à maximiser le rendement en DME en sortie du réacteur. Sous MATLAB, les problèmes de maximisation sont convertis en des problèmes de minimisation en multipliant le critère par -1 (principe de dualité) : $maximisation = -(minimisation)$. Les variables de décision sont délimitées par des bornes

inférieures et supérieures. Les plages de variation de chaque variable de décision sont décrites ci-dessous dans chaque problème étudié. Comme tous les problèmes d'optimisation, des contraintes physiques sont ajoutées. La contrainte d'inégalité appliquée dans cette section est exprimée par l'équation (4.7).

$$T(z) \leq 275\ °C;\ \forall\ z \in [0; L_{tot}] \tag{4.7}$$

La contrainte implique une température (T) au sein du réacteur inférieure à 275 °C (548 K). La mise en œuvre de cette contrainte permet de maintenir l'activité catalytique en évitant ses principaux phénomènes de désactivation (frittage thermique, dépôt de coke et oxydation des sites actifs). En outre, elle permet également d'éviter la formation de sous-produits indésirables (Rodriguez et al., 2021), (Sierra et al., 2011), (Ereña et al., 2008). Notons que dans le cas d'une fonction de profil polynomiale par morceaux, une contrainte supplémentaire sera ajoutée pour s'assurer que la méthode d'interpolation ne dépasse pas les bornes autorisées entre les points de discrétisation.

Le problème d'optimisation est alors réécrit pour prendre en compte ce type de contraintes. Afin de pouvoir intégrer ces contraintes dans la fonction objectif, une fonction de pénalité est mise en œuvre. Cette approche pénalise la fonction objectif si la contrainte est violée (c'est-à-dire, n'est pas respectée), ce qui permet donc d'éliminer les solutions inappropriées. Le paramètre de pénalité P_p, qui caractérise cette fonction, dépend de l'ordre de grandeur des variables de décision. Au cours du chapitre, le paramètre de pénalité considéré vaut 10^8 ($P_p = 10^8$). Par conséquent, l'expression finale de la fonction objectif (OF) est donnée par l'équation (4.8), où I' représente le nombre de contraintes considérées et $\boldsymbol{u}$ est le vecteur des variables de décision.

$$Min_{(\boldsymbol{u})} \left\{ OF = -Y + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\} \tag{4.8}$$

s.a.

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

4.3.1 Optimisation de la masse de catalyseur actif

Compte tenu de l'importante force motrice de la transformation des réactifs au voisinage de l'entrée du réacteur, l'optimisation de la distribution de la masse de catalyseur (m_{cat}) (ou de sa fraction massique, $f_{cat} \in [0; 1]$), ou de la densité du lit catalytique ($\rho_{app_{lit}}$), est étudiée. Cette optimisation exerce une influence directe sur les vitesses de réaction, et par conséquent, sur le profil de température au sein du réacteur. A cette fin, en plus du catalyseur actif, un solide inerte ($m_{s,inerte}$) de densité similaire est pris en compte. La prise en compte d'un solide inerte, en plus du catalyseur actif, permet la dilution du catalyseur dans certaines zones du réacteur. Les différentes grandeurs, $\rho_{app_{lit}}$, m_{cat} et f_{cat}, sont reliées entre elles au moyen de l'équation (4.9).

$$\rho_{app_{lit}}(z) = \rho_s\ (1 - \varepsilon_{lit})\ f_{cat}(z) \tag{4.9}$$

Où $f_{cat}(z)$ $\left(f_{cat}(z) = m_{cat}/\left(m_{cat} + m_{s,inerte}\right)\right)$ représente la fraction massique du catalyseur à une position axiale donnée $'z'$, ρ_s est la densité du catalyseur et ε_{lit} est la porosité du lit catalytique. Rappelons qu'une répartition maximale et uniforme de la masse de catalyseur correspond à $f_{cat} = 1 \rightarrow \rho_{app_{lit}} = \rho_s\ (1 - \varepsilon_{lit})$.

Dans un premier temps, une optimisation statique de $\rho_{app_{lit}}$ est envisagée. Cela signifie qu'une valeur constante de la masse de catalyseur est considérée le long du réacteur : $\rho_{app_{lit}}(z) = cte$; $\forall\ z \in [0; L_{tot}]$. Par la suite, un profil spatial de la densité du lit catalytique sera considéré et la méthode CVP

sera appliquée. Cette méthode est réalisée en discrétisant la longueur du réacteur en dix sous-intervalles équidistants ($N = 10$), et en considérant, tout d'abord, le $\rho_{app_{lit}}$ comme une fonction constante dans chaque sous-intervalle $'w'(1 \leq w \leq N)$. Cependant, la masse totale de catalyseur ($m_{cat,tot}$) dans le réacteur est calculée dans ce cas à l'aide de l'équation (4.10), où V_R désigne le volume du réacteur. En outre, une fonction polynomiale est également envisagée, avec des points de contrôle au milieu de chaque segment et deux points aux deux extrémités du réacteur. Ces différents cas d'optimisation seront comparés ci-dessous.

$$m_{cat,tot} = \int_0^{V_R} \rho_{app_{lit}}(v)dV = \frac{V_R}{N}\sum_{w=1}^{N} \rho_{app_{lit},w} \tag{4.10}$$

Le problème d'optimisation dans ce cas peut être formulé de la manière suivante :

$$Min_{\begin{pmatrix}\rho_{app_{lit}}(S_w)\{1\leq w\leq 10\} \\ ou \\ f_{cat}\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\}\end{pmatrix}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$0\,kg/m^3 \leq \rho_{app_{lit}} \leq 1159\,kg/m^3\,(0 \leq f_{cat} \leq 100\%)$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Où S_w désigne les segments considérés au sein du réacteur. La valeur de 1159 kg/m^3 renseignée pour la borne supérieure de $\rho_{app_{lit}}$ correspond au produit $\rho_s(1 - \varepsilon_{lit})$. Les résultats de ces optimisations sont présentés sur la **Figure 4.4**. Ces résultats seront également comparés à un cas conventionnel ($f_{cat} = 100\%$) dans le plan (température locale, rendement en DME) au sein de la **Figure 4.5**.

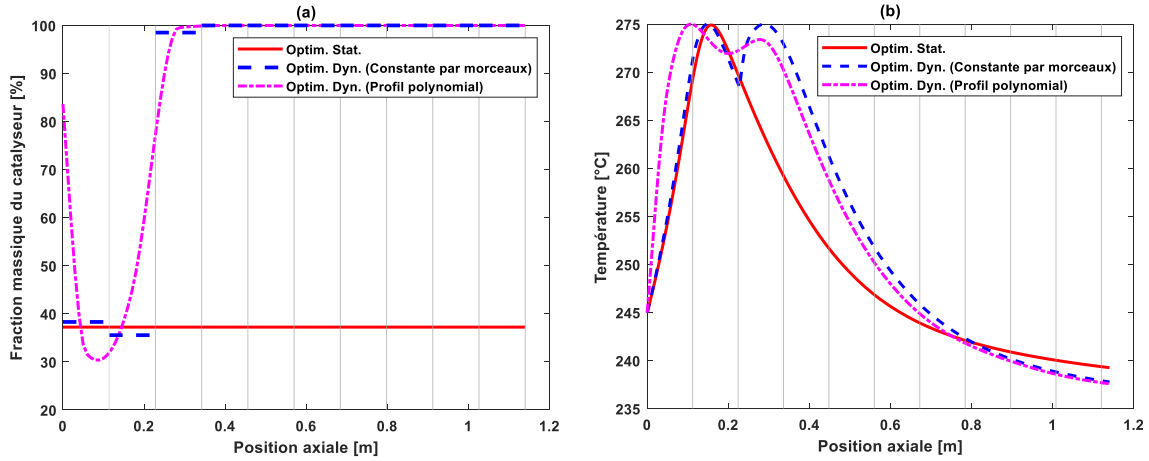


Figure 4.4 : a) Profils optimisés de la fraction massique du catalyseur ; b) Profils de températures pour chaque optimisation.

La **Figure 4.4**a et la **Figure 4.4**b présentent respectivement les profils de variation de la fraction massique du catalyseur et de la température le long du réacteur. Dans le cas de l'optimisation statique ("Optim. Stat."), sur la **Figure 4.4**a, une fraction massique optimale de 37,23% est recommandée pour maintenir la température en dessous de 275 °C et préserver l'activité catalytique. Cette fraction correspond donc à une densité apparente du lit catalytique d'environ 431,5 kg/m^3. Cette optimisation statique mène à un profil de température classique qui atteint un maximum puis décroît pour converger vers la température du fluide caloporteur (**Figure 4.4**b).

Dans le cas d'une optimisation dynamique ("Optim. Dyn."), avec un profil constant par morceaux, cela conduit à un profil commençant pratiquement, dans les deux premiers segments, avec une fraction massique du catalyseur identique à celle de l'optimisation statique. Cela découle du contrôle nécessaire de la génération de chaleur dans ces sections afin d'éviter un surpassement de la température contraignante. Contrairement au cas statique, l'optimisation dynamique atteint une fraction massique maximale de catalyseur dans les segments restants. Le choix d'une fraction massique maximale dans les segments restants permet d'augmenter à nouveau la température. Ce phénomène est visible sur la **Figure 4.4**b où le profil de température atteint la température maximale autorisée pour la deuxième fois, après être passé par un minimum. Dans ce contexte, au niveau des trois derniers segments du réacteur, le profil de température prédit par l'optimisation dynamique passe en dessous de celui décrit par l'optimisation statique. Ce constat est lié à la composition du mélange réactionnel : dans le cas de l'optimisation statique, le mélange réactionnel est plus riche en réactifs que le cas de l'optimisation dynamique. Cela induit une distribution de chaleur plus uniforme le long du réacteur dans le cas de l'optimisation statique. Opérer avec une fraction maximale de catalyseur dans le cas de l'optimisation dynamique permet une plus grande consommation de réactifs du fait de la réactivation de la cinétique.

Dans le cas d'une optimisation dynamique (profil polynomial), le profil présente la même tendance que le cas d'une fonction constante par morceaux. En effet, la comparaison des deux profils indique qu'ils atteignent un résultat final quasiment similaire et les deux méthodes permettent donc de comprendre comment le profil optimal agira pour améliorer les performances du réacteur. En outre, l'augmentation rapide du profil de température au voisinage de l'entrée du réacteur dans ce cas revient principalement à la fraction massique de catalyseur considérée dans cette zone : une fraction massique de catalyseur plus élevée induit une plus grande vitesse de réaction à l'entrée du réacteur, d'où une évolution plus rapide du profil.

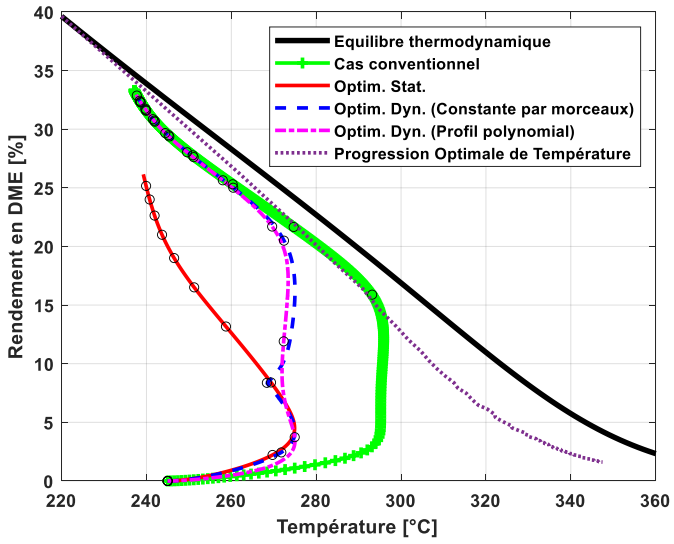


Figure 4.5 : Trajectoires d'évolution du rendement en DME en fonction de la température réactionnelle pour les différentes optimisations de la fraction massique du catalyseur (f_{cat}) et pour le cas conventionnel ($f_{cat} = 100\%$ et $T_c = 235\ °C$ sur toute la longueur du réacteur).

La **Figure 4.5** compare les différents cas d'optimisation réalisés avec un cas conventionnel dans le plan (température ; rendement). Le cas surnommé « conventionnel » est aussi un résultat obtenu dans cette thèse qui ne tient compte de la présence d'aucune contrainte de température. Comme décrit au sein des chapitres précédents, il suffit de rappeler que dans ce plan, la courbe noire représente

l'équilibre thermodynamique simulé sous la pression de fonctionnement. L'évolution au sein du réacteur est suivie grâce à des marques cycliques : la distance entre deux cercles successifs le long des trajectoires représente un dixième de la longueur du réacteur. En plus des résultats précédemment discutés, cette figure montre que la simulation du cas conventionnel avec une distribution uniforme du catalyseur le long du réacteur ($f_{cat} = 100\%$ et $T_c = 235\ °C$) induit un point chaud important près de l'entrée du réacteur. C'est la raison pour laquelle l'optimisation du procédé, plus particulièrement le transfert de chaleur dans ce cas, est nécessaire dans ces conditions de travail. Il convient de mentionner que les profils obtenus dans le cas d'optimisation dynamique parviennent à rejoindre le profil du cas conventionnel après les trois premiers dixièmes de la longueur du réacteur, pour le même rendement en sortie du réacteur tout en respectant les contraintes. Par la suite, le profil d'optimisation dynamique permet de se rapprocher de la courbe de progression optimale de température (POT). Ce rapprochement offre donc la possibilité de minimiser le volume du réacteur en maximisant la vitesse de réaction à chaque position, permettant ainsi de concevoir des équipements compacts adaptés à une production délocalisée. En effet, cette optimisation de la distribution du catalyseur ne répond pas uniquement à l'objectif principal de la gestion optimale de la chaleur, mais aussi à un enjeu économique puisqu'un gain économique peut être obtenu en utilisant une masse plus faible de catalyseur actif pour un rendement identique en sortie du réacteur (environ 15% de réduction totale du catalyseur actif).

4.3.2 Optimisation de la température du fluide caloporteur

Comme susmentionné, le caractère exothermique des réactions impliquées dans la synthèse directe du DME exige un contrôle approprié de la température au sein du réacteur. La mise en œuvre d'un profil optimal est donc un défi dans ce type de réacteur. Au cours de cette section, le profil de température sera une conséquence de l'optimisation de la température du fluide caloporteur. Cette température du fluide caloporteur constitue la variable de décision dans ce nouveau problème d'optimisation, initialement supposée statique, puis dynamique. Pour justifier une température uniforme du fluide caloporteur, un débit élevé de fluide caloporteur peut être considéré de sorte que la variation de température au sein du fluide puisse être négligée. Le fluide peut également être à l'état de liquide bouillant avec une chaleur latente supérieure à la chaleur totale échangée. Cet état de fluide diphasique permet d'éliminer la couche limite résistante au transfert de chaleur du côté caloporteur.

Ensuite, un profil de température du fluide caloporteur circulant en mode co-courant par rapport au fluide réactionnel est étudié. Cette étude présente l'optimisation de la température d'entrée du fluide caloporteur ($T_{c_{in}}$) ainsi que du produit $(FC_P)_{calo}$, considérés comme des variables de décision. Au sein de cette optimisation, l'équation (4.4) mentionnée précédemment sera ainsi prise en compte dans le modèle de réacteur.

Les problèmes d'optimisation dans ces cas peuvent être formulés de la manière suivante :

Optimisation statique de T_c

$$Min_{(T_c)} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$190\ °C \leq T_c \leq 245\ °C$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Optimisation dynamique de T_c

$$Min_{(T_c\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\})}\left\{OF = -Y_{DME} + P_p\sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$190\,°C \leq T_{c,w} \leq 245\,°C$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Optimisation d'un échange à co-courant

$$Min_{\begin{pmatrix} T_{c_{in}} \\ (FC_P)_{calo}\end{pmatrix}}\left\{OF = -Y_{DME} + P_p\sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$190\,°C \leq T_{c_{in}} \leq 245\,°C$$

$$5\,W/K < (FCp)_{calo} < 50\,W/K$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Les bornes d'optimisation sont choisies afin de maintenir un flux de chaleur positif (objectif de refroidissement) et garantir un niveau de température qui ne ralentit pas la cinétique. Le choix de la borne inférieure de la température du caloporteur a été réalisé par mesure de précaution afin de garantir une force motrice suffisante pour obtenir un flux de chaleur satisfaisant la contrainte de température imposée. De même, par souci de généralisation, une gamme moyenne avec un facteur de 10 entre le minimum et le maximum pour le produit $(FC_P)_{calo}$ a été considérée. Les résultats de ces optimisations sont présentés sur les **Figure 4.6** et **Figure 4.7**.

Les **Figure 4.6**a, **6**b et **6**c présentent, respectivement, le profil de température optimal du fluide caloporteur le long du réacteur ainsi que le profil de température correspondant à l'intérieur du réacteur. Dans le cas d'une optimisation statique (**Figure 4.6**a), une valeur optimale de 196 °C pour la température uniforme du fluide caloporteur est nécessaire pour limiter l'élévation de température au sein du réacteur en dessous de la température maximale permise, et donc d'éviter la pénalisation de la fonction objectif. Dans ce cas, un équilibre de transfert thermique, entre le côté réactionnel et le côté caloporteur, est établi le long de la seconde moitié du réacteur : $T(z) \simeq T_C$. Par conséquent, à partir de cette position, le réacteur peut être considéré comme étant isotherme.

Dans le cas d'optimisation dynamique (**Figure 4.6**b), on retrouve le même comportement que le cas d'optimisation de la fraction catalytique dans le premier segment : la même valeur de température du fluide caloporteur est recommandée comme dans le cas statique dans ce segment. Cette valeur entraîne une augmentation de la température du réacteur précisément jusqu'à la limite maximale autorisée. A partir du deuxième segment, une augmentation de la température du caloporteur, qui se stabilise autour d'une moyenne de 230 °C, permet de baisser le flux de chaleur de sorte que le profil de température dans le réacteur augmente à nouveau jusqu'à la température maximale permise, fournissant donc une plus grande force motrice pour la transformation des réactifs. En outre, le profil de température au sein du réacteur diminue plus lentement que le cas d'une température statique du caloporteur en raison de la moindre génération de chaleur dans le milieu réactionnel. Ceci justifie le

comportement de l'optimiseur qui semble tenter de limiter la différence entre la température de réaction et la température du caloporteur ($T - T_c$) dès le deuxième segment. De même, l'application d'un profil dynamique de température du caloporteur a conduit à une température de sortie de réacteur plus grande, ce qui peut être bénéfique en termes d'efficacité énergétique du procédé.

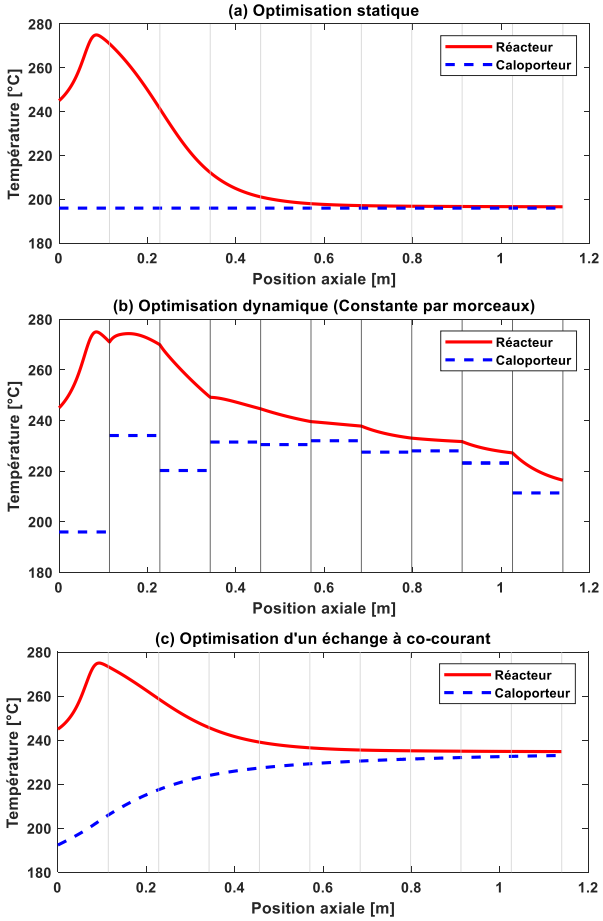


Figure 4.6 : Évolution des profils de températures réactionnelle et de caloporteur obtenus pour chaque optimisation.

Dans le cas d'optimisation d'un échange à co-courant avec le caloporteur (**Figure 4.6**c), une température d'entrée du caloporteur de 192,5 °C, légèrement inférieure à celle des deux optimisations précédentes, est requise. Cette différence de température permet de tenir compte de la différence dans la nature des profils (profil logarithmique et un profil constant par morceaux) pour respecter la contrainte imposée. Le choix de cette valeur initiale limitera donc l'augmentation de la température en dessous de la température maximale autorisée au sein du réacteur. Le profil de température du caloporteur augmente alors tout en réduisant la force motrice du transfert de chaleur : un équilibre thermique avec une température moyenne d'environ 233 °C est établi en sortie du réacteur. En outre, la valeur optimale du produit $(FCp)_{calo}$ est de 9,6 W/K. Si l'on considère l'eau liquide comme moyen de refroidissement, un débit d'environ de 0,12 mol/s, soit trois fois le débit d'entrée du fluide réactionnel, serait nécessaire dans ces conditions. Par conséquent, le contrôle de ce débit et de la température d'entrée du caloporteur est un facteur clé dans ce type de configuration pour l'amélioration du rendement en produit désiré.

La **Figure 4.7** illustre l'évolution du rendement en DME en fonction de la température au sein du réacteur pour les différents cas d'optimisation de la température du fluide caloporteur. Dans le cas

d'une optimisation statique, un flux de chaleur significatif (gradient important entre les deux zones) conduit à une forte déviation par rapport à l'équilibre thermodynamique et à la progression optimale de température (POT), et à un rendement en DME plus faible en raison du ralentissement de la cinétique. Comme observé dans la section précédente, l'optimisation dynamique permet de mieux se rapprocher de la POT sans pénaliser l'objectif. En outre, il est à noter que l'échange co-courant est très proche du profil d'optimisation dynamique, en termes de comportement et de rendement final en sortie de réacteur. Cet échange à co-courant conduit même à une température de sortie plus grande.

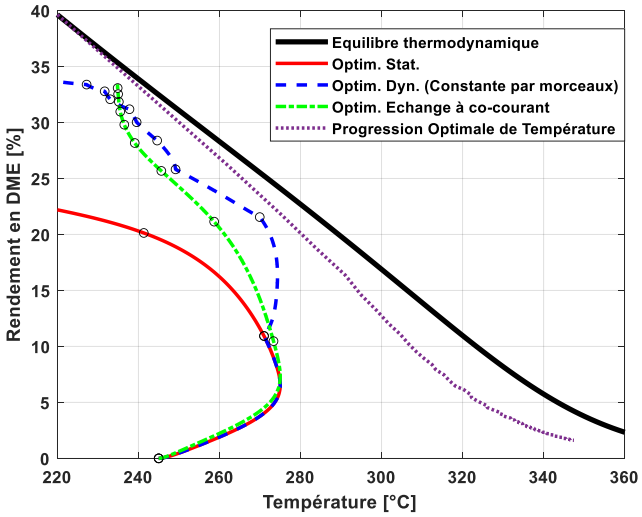


Figure 4.7 : Trajectoires d'évolution du rendement en DME en fonction de la température réactionnelle pour les différentes optimisations de la température du fluide caloporteur.

La puissance thermique totale échangée dans ces deux derniers cas d'optimisation de la température du fluide caloporteur (optimisation dynamique et optimisation d'échange à co-courant) peut être estimée par les relations suivantes :

Optimisation dynamique : $P_{calo,2} \simeq U \int_0^{Stot} (T - T_{calo})\, dS_{ech}$

Optimisation d'échange à co-courant : $P_{calo,3} \simeq (FC_P)_{calo}\left(T_{c_{out}} - T_{c_{in}}\right)$

Où P_{calo} représente la puissance thermique totale échangée en Watt, S_{tot} est la surface totale d'échange de chaleur et $T_{c_{out}}$ est la température de sortie du fluide caloporteur. Les valeurs quantitatives de la puissance thermique totale échangée dans ces deux cas sont fournies dans le **Tableau 4.2**.

Tableau 4.2 : Comparaison de la puissance thermique totale échangée dans deux cas d'optimisation de la température du caloporteur (T_c).

Cas d'optimisation de T_c	Puissance thermique	Valeur (W)
Profil dynamique	$P_{calo,2}$	416
Echange à co-courant	$P_{calo,3}$	389

Les résultats quantitatifs présentés dans le **Tableau 4.2** montrent que les valeurs de la puissance totale échangée dans les deux cas d'optimisation sont proches. Or, dans l'hypothèse que le coût est linéairement proportionnel à la puissance thermique échangée, on peut conclure que, pour quasiment le même rendement final, 6,5% du coût total de transfert thermique peut être économisé dans le cas d'un échange à co-courant optimisé.

4.3.3 Optimisation du régime thermique du réacteur

Dans cette section, nous décidons dans un premier temps d'agir sur le régime thermique sous lequel le réacteur fonctionne. La première optimisation consiste à déterminer le régime thermique pour lequel les meilleures performances peuvent être obtenues. Pour ce faire, un paramètre du Régime Thermique (R_T) est employé pour identifier les régimes thermiques possibles de fonctionnement d'un réacteur : adiabatique ($R_T = 1$), isopéribolique ($R_T = 2$) ou isotherme ($R_T = 3$). Ce paramètre représente donc la variable de décision considérée dans ce premier cas. Comme l'indice paramétré est un nombre entier, ce type d'optimisation sous MATLAB est référencé en tant que "Mixed Integer GA Optimization". Au cours de cette première optimisation, une température uniforme du fluide caloporteur de 235 °C sera prise en compte pour le régime isopéribolique dans le cas où il est sélectionné. Par la suite, dans le but d'étudier les éventuelles possibilités d'amélioration du procédé, en plus de l'optimisation du régime thermique, le profil de température du fluide caloporteur sera également optimisé dans le cas où le régime isopéribolique sera sélectionné. Ce cas sera considéré comme étant la deuxième optimisation dans cette section.

Les problèmes d'optimisation dans ces cas peuvent être formulés de la manière suivante :

- **Optimisation du régime thermique seul à température de caloporteur imposée (cas 1)**

$$Min_{(R_T\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\})}\left\{OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$R_{T,w} = \{1,2,3\}; 1 \leq w \leq 10$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

- **Optimisation du régime thermique et de la température du fluide caloporteur (cas 2)**

$$Min_{\substack{(R_T\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\}) \\ T_c\,(S_w)\,\{1\leq w\leq 10\}}}\left\{OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$R_{T,w} = \{1,2,3\}; 1 \leq w \leq 10$$

$$190\ °C \leq T_{c,w} \leq\ 245\ °C$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Les résultats d'optimisation pour ces deux cas sont présentés sur la **Figure 4.8**. La **Figure 4.8**a décrit le profil optimisé des régimes de fonctionnement. Dans le cas 1 (**Figure 4.8**a), afin d'éviter la violation de la contrainte, le régime isotherme est favorisé dans les deux premiers segments. Ce constat peut s'expliquer par l'impossibilité d'obtenir un refroidissement suffisant en régime isopéribolique avec une température uniforme du caloporteur de 235 °C le long du réacteur. Cela se traduit par une vitesse de génération de chaleur plus grande que la vitesse de transfert de chaleur. Au fil de la progression de la réaction, lorsque la concentration des réactifs diminue, le régime isopéribolique est sélectionné, ce qui est utile dans les segments restants pour améliorer l'objectif. Soulignons que le mode isotherme est

un mode de travail difficile à mettre en œuvre industriellement, voire impossible. Ceci indique la difficulté de la mise en œuvre de ce cas.

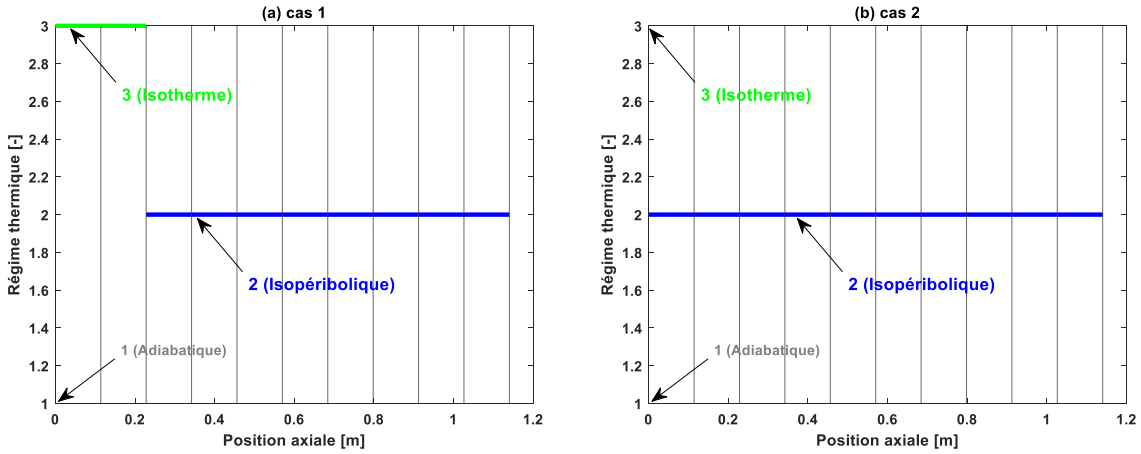


Figure 4.8 : a) Résultat de l'optimisation seule du régime thermique du réacteur dans chaque section ; b) Résultat de l'optimisation simultanée de la température du caloporteur et du régime thermique du réacteur dans chaque section.

En ce qui concerne le cas 2 (**Figure 4.8**b), le régime isopéribolique est le régime optimal retenu dans tous les segments. En d'autres termes, le choix d'un régime isotherme n'est plus nécessaire pour ne pas pénaliser la fonction objectif : l'optimisation simultanée du profil de température de caloporteur permet de contrôler l'élévation de température. Ce point conduit exactement aux résultats du cas traité précédemment : l'optimisation du profil de température du fluide caloporteur dans un réacteur isopéribolique.

Pour conclure cette section, l'optimisation de différents paramètres a permis de comprendre le comportement du réacteur-échangeur de chaleur et les différentes limitations du système. Le **Tableau 4.3** regroupe les différentes valeurs du rendement en DME (Y_{DME}), de conversion de CO_2 (X_{CO_2}), de conversion des CO_X (X_{CO_X}), de sélectivité du DME (S_{DME}) et la productivité du DME en $kg_{DME}.kg_{cat}^{-1}.h^{-1}$ ($Prod_{DME}$) obtenues au cours des optimisations dynamiques. Les équations permettant le calcul de ces paramètres sont présentées en Annexe C.

Tableau 4.3 : Principaux résultats quantitatifs obtenus lors de l'optimisation de la configuration Réacteur-Echangeur de chaleur.

Approches d'optimisation / Performances	Y_{DME} (%)	X_{CO_2} (%)	X_{CO_X} (%)	S_{DME} (%)	$Prod_{DME}$ $(kg_{DME}.kg_{cat}^{-1}.h^{-1})$
Fraction massique de catalyseur (f_{cat})	32,94	33,69	39,32	83,78	0,313
Température du fluide caloporteur (T_c)	33,90	34,09	40,17	84,74	0,284
Echange de chaleur à co-courant	33,51	34,00	39,87	84,00	0,280
Régime thermique (R_T)	32,70	33,41	39,07	83,69	0,274
Régime thermique et température du fluide caloporteur	33,90	34,10	40,18	84,75	0,284

Les valeurs présentées dans le **Tableau 4.3** montrent que les résultats obtenus par les différents cas d'optimisation sont très proches les uns des autres. Ceci étant dit, la configuration étudiée peut être optimisée de différentes manières en choisissant la meilleure stratégie qui conviendra aux besoins de l'industriel. En d'autres termes, si certaines méthodes s'avèrent techniquement difficiles à réaliser, par exemple, un profil optimal de la température du fluide caloporteur, d'autres méthodes restent réalisables, comme un échange à co-courant ou une distribution appropriée du catalyseur le long du

réacteur, etc. Il est légitime de souligner que la valeur la plus élevée de la productivité dans le cas de l'optimisation de la fraction massique de catalyseur est justifiée par l'utilisation d'une masse de catalyseur plus faible qui intervient principalement dans le dénominateur de l'équation permettant le calcul de la productivité.

Soulignons que les optimisations proposées ont permis l'amélioration de la conversion de CO_2 et le rendement en DME par passe dans des configurations couplant uniquement la réaction et l'échange de chaleur. Bien que la diversité des méthodes d'optimisation proposées pour améliorer les performances du réacteur aient été efficaces, le rendement en DME reste cependant toujours limité par l'équilibre thermodynamique (résultat prévisible). C'est la raison pour laquelle un couplage triple entre la réaction, l'échange de chaleur et la séparation membranaire sera étudié dans la section suivante pour améliorer ainsi les performances du réacteur de synthèse directe du DME en proposant une méthodologie appropriée.

4.4 Configuration Réacteur – Echangeur de chaleur – séparateur Membranaire 1 (R-E-M 1)

La nature exothermique et la limitation thermodynamique de la synthèse directe du DME, ainsi que l'effet néfaste de la présence significative d'eau dans la zone de réaction en raison de l'utilisation de CO_2 comme principal réactif dans l'alimentation, incitent à développer de nouveaux équipements adaptés aux phénomènes physico-chimiques du système. En d'autres termes, la conception d'un réacteur multifonctionnel est nécessaire. Dans cette section, une approche particulière sera proposée et mise en application. L'objectif de cette section se concentre sur l'aspect méthodologique qui peut être utilisé comme guide pour aider ou évaluer le développement de stratégies technologiques innovantes. En outre, cette étude vise à évaluer les potentialités d'amélioration des performances du procédé de synthèse directe du DME offertes par l'exploitation optimale de la synergie entre ces fonctions élémentaires. Comme au sein de la configuration R-E, un modèle mathématique détaillé sera utilisé pour explorer les intérêts de cette configuration en utilisant diverses stratégies d'optimisation.

4.4.1 Description de la méthodologie

L'approche originale appliquée dans cette section est inspirée de la méthodologie développée dans les travaux de Freund et Sundmacher (2008) et Kaiser et al. (2018) : la méthodologie des fonctions élémentaires de procédé. Elle fournit à la chimie les caractéristiques qui répondent à ses besoins. En d'autres termes, une vision généralisée est adoptée en donnant aux réactifs et aux produits les conditions souhaitées. En plus de ce qui a été décrit dans le Chapitre 1, plus de détail sur ce type de méthodologies peut être trouvé dans de nombreuses références (Freund et Sundmacher, 2008), (Peschel et al., 2010), (Freund et al., 2011), (Peschel et al., 2012), (Kaiser et al., 2016), (Freund et al., 2019).

L'approche proposée est fondée sur la manipulation optimale des flux théoriques de matière et d'énergie. Le choix des flux optimaux décrit la meilleure trajectoire possible pour que le mélange réactionnel contourne au mieux les limitations du système. Bien que le point final optimal est parfois difficile à atteindre en raison de la complexité et de la forte interaction entre les couplages, cette approche permet de satisfaire la fonction de mérite tout en respectant les contraintes globales. La méthodologie appliquée offre la possibilité d'explorer une gamme beaucoup plus large de degrés de liberté, permettant de révéler les performances maximales réalisables que les étapes ultérieures de conception de procédé devraient essayer d'atteindre.

En résumé, du point de vue de la conception optimale du procédé, l'optimisation dynamique est le cœur de cette approche. La configuration optimale s'adapte donc bien aux méthodes innovantes d'intensification des procédés et offrira des améliorations significatives pour la conception des procédés. Différents cas d'optimisation seront présentés ultérieurement afin d'étudier les éventuelles possibilités d'amélioration des performances de la configuration intensive.

4.4.2 Configuration du réacteur (R-E-M 1)

Dans un premier temps, la configuration du réacteur traitée est similaire à celle présentée dans le chapitre précédent. Pour faciliter la lecture, le schéma de la configuration du réacteur considérée est rappelé sur la **Figure 4.9**, où le réacteur est constitué principalement de tubes coaxiaux. Le tube interne correspond à la membrane balayée par un gaz de balayage, et le tube externe est entouré par un fluide caloporteur pour l'évacuation de la chaleur réactionnelle. L'espace annulaire entre les deux tubes définit la zone de réaction où se déroulent les réactions catalytiques. Comme l'effet de l'épaisseur de la membrane est pris en compte dans le facteur de perméance, un diamètre interne global ($D_{r_1} = 1\ cm$) est considéré dans cette configuration R-E-M 1.

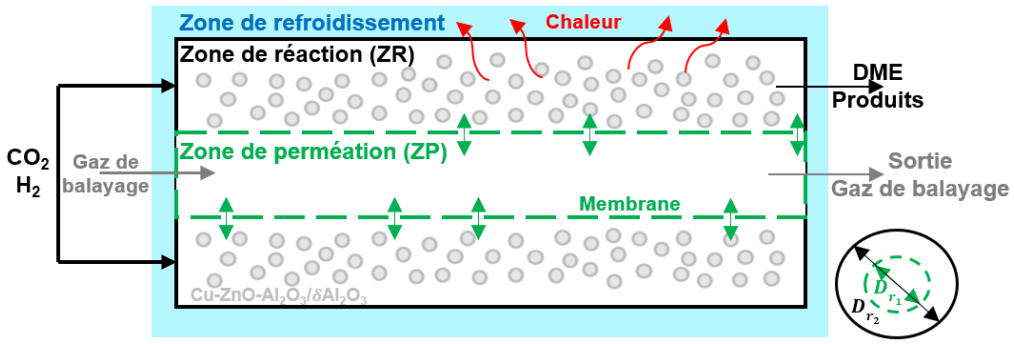


Figure 4.9 : Schéma de la configuration proposée du réacteur multifonctionnel (R-E-M 1).

Certaines données expérimentales publiées ont été utilisées pour rendre le modèle employé aussi réaliste que possible. Par exemple, les lois cinétiques utilisées sont identifiées à partir de travaux expérimentaux publiés et des données expérimentales ont également été utilisées pour ajuster la perm-sélectivité en fonction de la température dans le cas où un flux physique est considéré. Un cas physique fait référence à la prise en compte de la force motrice physique de part et d'autre de la membrane $\left(\mathrm{P}_i\ P^{ZR}\left(y_i^{ZR} - y_i^{ZP}\ P^{ZP}/P^{ZR}\right)\right)$. Pareillement pour la force motrice physique dans le cas de transfert de chaleur $(U(T^{ZR}(z) - T_c))$. Dans le cas physique de cette étude, les espèces susceptibles de passer à travers la membrane sont principalement H_2O, H_2, CO_2 et CO. Par ailleurs, une perm-sélectivité infinie de l'eau par rapport au DME est justifiée, d'une part, par son caractère non condensable dans les conditions de fonctionnement utilisées, et d'autre part, par sa plus grande taille moléculaire par rapport à toutes les autres espèces. En plus des hypothèses formulées précédemment, trois hypothèses sont ajoutées : (i) perte de charge négligeable dans la zone de perméation ; (ii) aucune perméation de méthanol à travers la membrane ; (iii) la membrane ne présente aucune résistance au transfert de chaleur $\left(T^{ZR} = T^{ZP} = T(z)\right)$.

Dans ce cas de configuration de réacteur multifonctionnel, les bilans de matière et de chaleur, sur une longueur infinitésimale $'dz'$ du réacteur entre les positions (z) et $(z + dz)$, sont présentés dans le **Tableau 4.4**.

Tableau 4.4 : Bilans de matière et de chaleur dans le cas physique et le cas théorique pour la configuration R-E-M 1.

Bilan	Cas physique (cas conventionnel)	Cas théorique
Matière	$\frac{dF_i^{ZR}}{dz} = \Omega_{R_2}\,\rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j - \pi D_{r_1} \mathcal{P}_i\,(y_i P^{RZ} - y_i P^{PZ})$ $\frac{dF_i^{ZP}}{dz} = \pi D_{r_1} \mathcal{P}_i (y_i P^{RZ} - y_i P^{PZ})$	$\frac{dF_i^{ZR}}{dz} = \Omega_{R_2}\,\rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j - \pi D_{r_1} \boldsymbol{J_i}$ $\frac{dF_i^{ZP}}{dz} = \pi D_{r_1} \boldsymbol{J_i}$
Energie	$(FC_P)_{tot}\,\frac{dT}{dz} = \left(\sum_{j=1}^{m} \left(-\Delta H_j\,(T)\right) r_j\,\rho_{app_{lit}} - U\,a_{R_2}\,(T - T_c)\right)\Omega_{R_2}$	$(FC_P)_{tot}\,\frac{dT}{dz} = \left(\sum_{j=1}^{m} \left(-\Delta H_j\,(T)\right) r_j\,\rho_{app_{lit}} - a_{R_2}\,\boldsymbol{J'_H}\right)\Omega_{R_2}$

Où i désigne l'indice de l'espèce (CO_2, CH_3OH, CO, H_2, H_2O, DME, inerte), j est l'indice de réactions ($1 \leq j \leq 3$), $\vartheta_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j, r_j est la vitesse de la réaction j, $\rho_{app_{lit}}$ est la masse volumique apparente du lit catalytique, $\Omega_{R_2} = \pi\left(D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2\right)/4$ est la section droite de la zone de réaction, $\mathcal{P}_i$ est la perméance de l'espèce i, P^{ZR} (y_i^{ZR}) et P^{ZP} (y_i^{ZP}) décrivent la pression totale (fraction molaire de l'espèce i) dans les zones de réaction (ZR) et de perméation (ZP), respectivement. ΔH_j est l'enthalpie de la réaction j à la température T, $T(z)$ est la température locale commune à la zone de réaction et à la zone de perméation, T_c est la température uniforme du fluide caloporteur, $a_{R_2} = 4\,D_{r_2}/\left(D_{r_2}^2 - D_{r_1}^2\right)$ est la surface spécifique de transfert de chaleur par unité de volume du réacteur, C_{P_i} est la capacité calorifique de l'espèce i à pression constante, $(FC_P)_{tot} = \sum_{i=1}^{n_{ZR}} F_i Cp_i + \sum_{i=1}^{n_{ZP}} F_i Cp_i$. J_i et J'_H sont les densités de flux théoriques de matière et de chaleur qui remplacent les termes physiques dans le cas conventionnel (physique). Ce modèle a aussi été complété par l'équation d'Ergun (équation (4.5)) pour l'estimation de la perte de charge dans la zone de réaction.

Les conditions aux limites à l'entrée pour ce modèle sont : $z = 0 \Rightarrow F_i^{ZR} = y_{i,in}^{ZR}\,F_{in}$, $P^{ZR} = P_{in}$, $F_i^{ZP} = y_{i,in}^{ZP}\,\Phi\,F_{in}$, $P^{ZP} = \psi\,P_{in}$, $T = T_{in}$. Où Φ et ψ sont les rapports de débit et de pression du gaz de balayage par rapport à l'alimentation, respectivement. A nouveau, le solveur 'ode15s' a été retenu pour intégrer le modèle de réacteur sous MATLAB R2019b. Comme indiqué précédemment en début du chapitre, l'algorithme génétique 'ga' fourni dans la boîte à outils du logiciel MATLAB R2019b est utilisé. Une fonction déterministe 'patternsearch' est ajoutée après l'AG. Cette fonctionnalité hybride est une fonction qui poursuit l'optimisation après l'achèvement du solveur original. Pour une meilleure exploration de la région d'espace de décision et pour s'assurer de la fiabilité des résultats d'optimisation obtenus, après une étude paramétrique, les paramètres PopulationSize, MaxGenerations, FunctionTolerance et StepTolerance sont choisis égaux à 400, 300, 10^{-8} et 10^{-8}, respectivement.

Sauf indication contraire, les principales conditions de fonctionnement fixées dans le cadre de cette simulation sont identiques à celles utilisées dans la configuration R-E, et qui sont rappelées dans le **Tableau 4.5**. Dans un but de comparaison entre les configurations R-E et R-E-M, le diamètre D_{r_2} sera calculé de sorte à offrir la même section droite pour la zone réactionnelle dans les deux configurations. Un diamètre D_{r_2} d'environ 3,5 cm permet de répondre à cet objectif.

Tableau 4.5 : Géométrie du réacteur et conditions opératoires (R-E-M).

Paramètre	Valeur	Unité
L_{tot}	1,14	m
ρ_s	1964,4	kg/m^3_{cat}
ε	0,41	–
d_p	2,5	mm
$GHSV$	3500	h^{-1}
T_{in}	245	$°C$
P_{in}	7	MPa
H_2/CO_2	3	–
CO_2/CO	8	–
S_{H_2O/CO_X}	$20-30$	–
$\mathcal{P}_{H_2O}$	$4*10^{-7}$	$mol/(m^2.s.Pa)$

En raison de l'augmentation progressive de la complexité des optimisations traitées dans cette section, les équations bilans des cas physique et théorique ont été décrites dans le **Tableau 4.4**. En d'autres termes, une hybridation entre ces deux cas sera considérée dans certains cas d'étude afin de quantifier et de comprendre l'effet d'un profil optimal, qu'il soit de matière ou d'énergie dans un premier temps, puis de leur couplage simultané. Dans le cas physique, les corrélations rapportées dans la littérature et les corrélations utilisées dans les précédents chapitres pour l'estimation des paramètres nécessaires de simulation, listées en Annexes B et C, seront utilisées. Au vu de la diversité des optimisations discutées dans les sections suivantes, le problème d'optimisation sera posé pour chaque cas.

4.4.3 Optimisation de la configuration (R-E-M 1)

Dans cette partie, les différents cas d'optimisation traités diffèrent principalement par le choix des variables de décision. Une comparaison entre les différents résultats d'optimisation sera présentée progressivement comme cela a été fait pour la configuration réacteur-échangeur (R-E). Or, pour cette configuration R-E-M 1, des stratégies d'optimisation mono et multi-objectif sont discutées. L'expression du rendement en DME dans ce cas est donnée par l'équation (4.11).

$$Y_{DME} = \frac{(2F_{DME})_{out}}{(F_{CO_2}+F_{CO})_{in}+PLC_{CO_X}} \tag{4.11}$$

$$\text{Avec } PLC_{CO_X} = \begin{cases} 0;\ si\left(F^{ZR}_{CO_{X,in}} - F^{ZP}_{CO_X}\right) \leq 0 : perte\ de\ réactifs \\ sinon \\ \left(F^{ZP}_{CO_{X,in}} - F^{ZP}_{CO_X}\right);\ si\left(F^{ZP}_{CO_{X,in}} - F^{ZP}_{CO_X}\right) > 0 : co-alimentation \end{cases}$$

Où PLC_{CO_X} est un paramètre qui tient compte de la perte ou de la co-alimentation de CO_2 et de CO (CO_X) des deux côtés de la membrane, tel que défini dans la littérature (Rohde et al., 2008).

4.4.3.1 Optimisation des rapports Φ et ψ du gaz de balayage par rapport à l'alimentation

Comme discuté dans le chapitre précédent, les rapports de pression ($\psi = P^{ZP}_{in}/P^{ZR}_{in}$) et de débit ($\Phi = F^{ZP}_{in}/F^{ZR}_{in}$) du gaz de balayage par rapport à l'alimentation sont deux paramètres clés dans une configuration de réacteur membranaire. Les résultats du chapitre précédent et les résultats de quelques travaux de la littérature (p.e. De Falco et al., 2017; Poto et al., 2021) ont déjà démontré l'effet de ces paramètres sur l'amélioration des performances du réacteur membranaire : un faible rapport de pression et un rapport de débit élevé sont généralement préférés. En outre, au-delà d'un certain rapport de débit, son augmentation n'affecte pas le système en raison de la forte dilution dans la zone de perméation. L'objectif de l'optimisation présentée dans cette section est de fournir une nouvelle

information sur ces rapports sous certaines conditions (prise en compte des contraintes d'optimisation, etc.).

Sur la base des résultats précédents, les plages des variables de décision (ψ et Φ) et le problème d'optimisation, dans ce cas, peuvent être présentés de la manière suivante :

$$Min_{\binom{\psi}{\Phi}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$0{,}01 \leq \psi \leq 0{,}9$$

$$1 \leq \Phi \leq 8$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Où OF est la fonction objectif, Y_{DME} est le rendement en DME et P_p est le paramètre de pénalité (10^8). En plus de ce qui a été mentionné précédemment, la contrainte $\left(T \leq 275\ °C\ (548{,}15\ \mathrm{K})\right)$ évitera également une dégradation significative de la membrane et minimisera ses problèmes de stabilité thermique (Gallucci et al., 2004). Pour transmettre l'idée essentielle, une seule figure (**Figure 4.10**) des résultats de cette optimisation est présentée dans le plan (température, rendement en DME), où l'effet du rapport de débit est résumé.

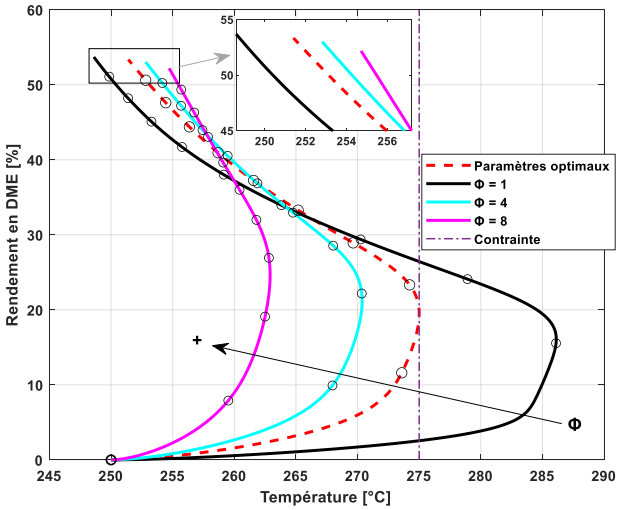


Figure 4.10 : Effet du rapport de débit (Φ) sur l'évolution de la température et du rendement en DME au sein du réacteur (ψ optimal (0,01)).

Il convient de préciser que de faibles valeurs pour le rapport de pression (ψ) ont été obtenues (0,01), ce qui était prévisible en raison d'une force motrice plus importante. En revanche, l'effet du rapport de débit (Φ) présente un comportement différent par rapport aux résultats conventionnels. Les résultats présentés sur la **Figure 4.10** montrent clairement que l'augmentation de ce rapport (Φ) au-dessus de la valeur optimale ($\simeq 2{,}74$) influence fortement le profil de température au sein du réacteur qui affecte donc la cinétique de la réaction et le rendement en DME à la sortie. L'effet de ce paramètre sur la cinétique peut être constaté sur la **Figure 4.11**.

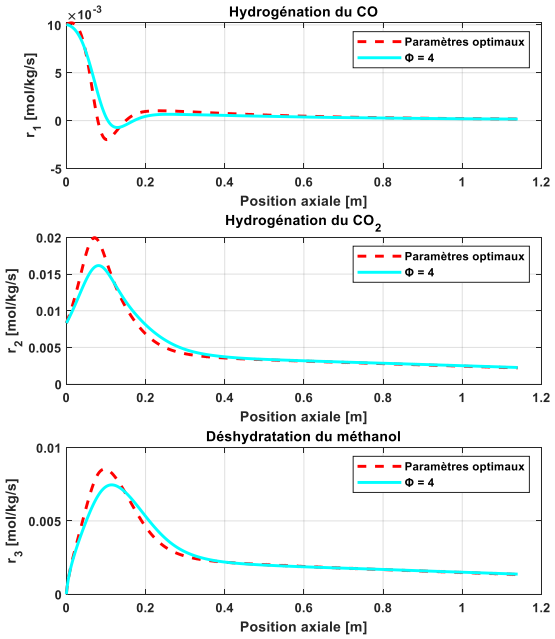


Figure 4.11 : Effet du rapport de débit (Φ) sur les profils de vitesses de réaction.

Notons que ces résultats sont limités par le bilan de chaleur considéré (effet de la dilution thermique ($(FC_P)_{tot}$)), la contrainte de température imposée et le rapport de pression. Pour la suite du travail, des valeurs proches des résultats de cette optimisation sont choisies : une pression atmosphérique dans la zone de perméation ($\psi = 0{,}0143$) et $\Phi = 2$.

4.4.3.2 Optimisation du flux de chaleur (J'_H)

Dans le cadre de cette optimisation, le profil théorique de densité de flux de chaleur est considéré comme l'unique variable de décision pour une configuration R-E-M 1 (Optim. J'_H). Ce profil peut être géré physiquement en manipulant le profil de température du fluide caloporteur et/ou les paramètres de transfert de chaleur (coefficient global, surface d'échange, propriétés des matériaux, propriétés physiques du système, etc.). Au cours de cette partie, on aura aussi l'occasion d'examiner ce que pourrait être un profil théorique optimal du flux de chaleur dans le cas d'une configuration R-E. Cette étape permet à présent de comparer aussi les différentes configurations étudiées jusqu'à présent. Notons qu'une analyse de sensibilité est toujours recommandée avant de choisir les bornes d'optimisation dans une telle approche tel que spécifié par Kaiser et al. (2018) : la cohérence physique et numérique doit être prise en compte.

En se basant sur l'ordre de grandeur des valeurs du flux de chaleur réel échangé obtenu au cours des simulations physiques et sur la cohérence numérique du modèle, les bornes d'optimisation peuvent être fixées. La plage des profils des variables de décision considérée pour les deux configurations (R-E et R-E-M 1) et le problème d'optimisation sont décrits ci-dessous.

- Configuration R-E (échange de chaleur théorique ; absence de perméation) :

$$Min_{(J'_H\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\})}\left\{OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$0 \leq J'_H \leq \begin{cases} 10000\ W.m^{-2};\ 1 \leq S_w \leq 4 \\ 5000\ W.m^{-2};\ 4 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$G'_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

- Configuration R-E-M 1 (échange de chaleur théorique ; présence de perméation) :

$$Min_{(J'_H\ (S_w)\{1 \leq w \leq 10\})} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$0 \leq J'_H \leq \begin{cases} 7000\ W.m^{-2};\ 1 \leq S_w \leq 4 \\ 5000\ W.m^{-2};\ 4 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$G'_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Où S_w désigne les segments considérés au sein du réacteur. Afin de garantir un échange de chaleur positif, la borne inférieure de J'_H est fixée à zéro. Ce choix est réalisé après avoir vérifié qu'il n'est pas nécessaire d'apporter de la chaleur au milieu réactionnel à aucun stade. Le choix des bornes supérieures tient compte à la fois de l'ordre de grandeur d'un flux de chaleur réel échangé et de la cohérence numérique des résultats obtenus : un très grand flux de chaleur entraîne un refroidissement du milieu réactionnel dès l'entrée du réacteur, conduisant ainsi à une valeur de température négative (en °C) en sortie (résultat non cohérent).

Les résultats des optimisations pour les deux configurations sont présentés sur la **Figure 4.12**. La **Figure 4.12**a décrit les densités de flux de chaleur optimales pour les deux configurations. Les profils de températures de réaction et de caloporteur correspondant à chaque profil thermique optimal sont présentés sur les **Figure 4.12**b et **Figure 4.12**c.

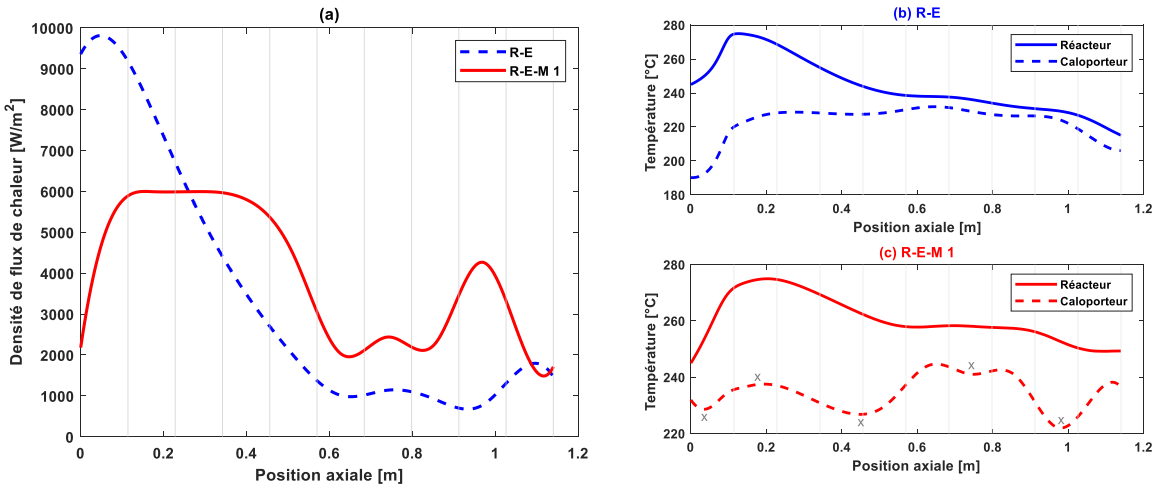


Figure 4.12 : a) Profils optimaux de densité de flux de chaleur théorique (J_H^') ; b) et c) Profils de températures de réaction et de caloporteur correspondant à chaque flux de chaleur optimal dans les configurations R-E et R-E-M 1, respectivement.

Sur la **Figure 4.12**a, les résultats montrent clairement la nécessité d'un flux de chaleur optimal plus grand dans le cas d'un R-E que le cas d'un R-E-M 1 dans le premier quart de la longueur du réacteur.

Dans le cas d'un R-E, des valeurs plus élevées sont nécessaires pour satisfaire l'objectif requis : le choix des bornes considérées est bien confirmé. À cette fin, une température d'entrée du fluide caloporteur relativement basse est nécessaire, comme le montre la **Figure 4.12**b. En outre, grâce à l'effet de dilution thermique du gaz de balayage dans le bilan de chaleur $((FC_P)_{tot})$ considéré dans le cas d'un R-E-M 1, l'élévation de température au sein du mélange est plus faible que celle dans le cas du R-E pour le même flux de chaleur généré par les réactions, justifiant une valeur de flux de chaleur maximale plus faible dans le R-E-M 1 par rapport au R-E. De plus, sous ces conditions, le gaz de balayage peut être considéré comme un caloporteur secondaire dans le premier segment considéré, en plus de sa fonction principale dans la séparation membranaire. A partir du 3ème segment du réacteur, un flux de chaleur plus important est nécessaire dans le cas du R-E-M 1 que le cas du R-E. Cela peut s'expliquer par l'élimination de l'eau (effet de séparation) de la zone de réaction qui favorise la cinétique dans le sens direct, conduisant ainsi à une génération de chaleur supplémentaire. Cela explique aussi la position du profil du R-E-M 1 au-dessus du profil R-E.

La **Figure 4.12**c met en évidence la nécessité de disposer d'au moins cinq segments techniques (indiqués par des marques 'x' sur la **Figure 4.12**c) pour la réalisation du profil optimal de caloporteur dans le cas du R-E-M 1, ce qui démontre la complexité de sa mise en œuvre. Pour ce faire, un réacteur multifonctionnel à calandre avancée, représenté sur la **Figure 4.13**a, pourrait être une proposition de design pratique. En effet, dans chaque segment, le fluide caloporteur reçoit une quantité de chaleur conduisant à son échauffement. Or, comme le fluide caloporteur est plus froid que le fluide procédé, il faut que le mode du fluide caloporteur soit parfois à co-courant et parfois à contre-courant, comme représenté qualitativement sur le schéma de la **Figure 4.13**b, pour obtenir un profil du fluide caloporteur approprié.

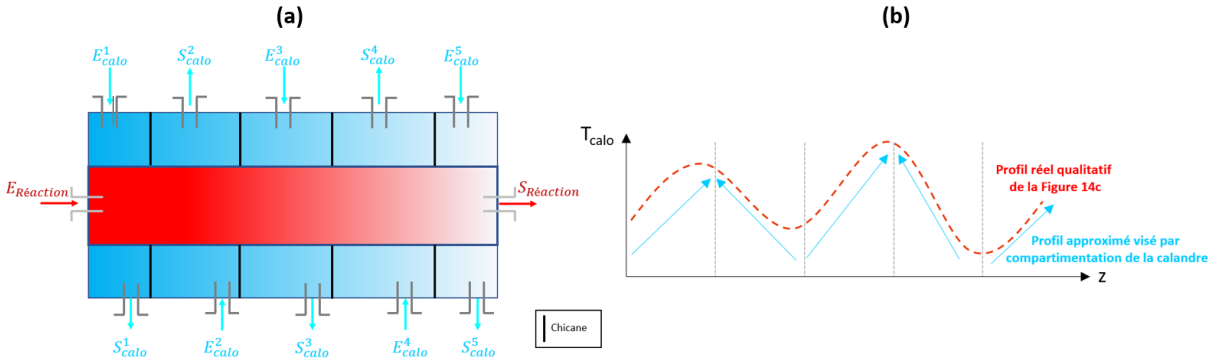


Figure 4.13 : a) Représentation schématique simplifiée d'un réacteur (REM) à calandre avancée ; b) Schéma explicatif pour la réalisation approximée du profil du fluide caloporteur.

Dans cette configuration (**Figure 4.13**a), la calandre sera équipée de plusieurs entrées et sorties de sorte que le profil de température du caloporteur peut s'adapter aux besoins optimaux de flux de chaleur échangé. Dans ce contexte, les différentes entrées du caloporteur sont alimentées par un fluide caloporteur dont le débit sera contrôlé de sorte à garantir ou se rapprocher du profil de température optimal du caloporteur au sein de la calandre. Bien que la conception d'un tel réacteur est complexe, ce schéma de réacteur multifonctionnel reste une proposition.

Pour étendre les résultats d'optimisation discutés sur la **Figure 4.12**, la puissance thermique totale à extraire $(\dot{Q})$ et une grandeur η, jugée énergétique, sont calculées pour les deux configurations de réacteur. Les deux grandeurs $(\dot{Q})$ et (η) sont estimées à l'aide des équations (4.12) et (4.13), et les résultats quantitatifs sont présentés dans le **Tableau 4.6**.

$$\dot{Q} = \pi D_{r_{(2)}} \int_0^{Ltot} J'_H \, dz \qquad (4.12)$$

$$\eta = \dot{Q}/F_{DME} \tag{4.13}$$

Tableau 4.6 : Résultats quantitatifs de $\dot{Q}$ et de η pour les deux configurations, R-E et R-E-M 1 (optimisation de J'_H).

Configuration	$\dot{Q}$ [W]	η $[kJ/mol_{DME}]$	Y_{DME} [%]
R-E	418	199,05	33,86
R-E-M 1	506	155,76	53,30

Concernant la puissance thermique totale, le **Tableau 4.6** confirme les résultats discutés précédemment, à savoir que cette puissance est plus élevée (+21%) dans le cas du R-E-M 1 par rapport au R-E. Cette augmentation de 21% de la puissance est associée à une augmentation de 58% du rendement en DME. Ce résultat se traduit aussi par une plus faible valeur énergétique par mole de DME dans le cas du R-E-M 1 que celle du R-E, tel que quantifié par le paramètre η. Par conséquent, il semble que le système R-E-M 1 cherche à conserver davantage la chaleur du côté réactionnel pour convertir les réactifs, ce qui n'était pas le cas du R-E. Un tel comportement fait référence au changement du phénomène limitant qui est l'équilibre thermodynamique. Dans ce contexte et du point de vue économique, une puissance thermique plus élevée engendre un coût de refroidissement plus élevé.

Il convient de souligner aussi que l'optimisation finale du flux de chaleur doit prendre en compte non seulement les critères terminaux (rendement en DME), mais aussi les critères intégraux (pertes thermiques survenant au cours de l'échange). D'autres résultats de ces optimisations seront fournis un peu plus loin dans une figure comparative avec les optimisations ultérieures.

4.4.3.3 Optimisation théorique du flux de matière (J_{H_2O})

Outre la moindre réactivité par rapport au CO, l'obstacle majeur dans de nombreuses applications pour l'utilisation du CO_2 en grandes quantités dans l'alimentation du procédé est la gestion efficace de l'élimination d'eau. Etant donné que l'eau est le principal composé à éliminer en priorité, la densité de flux de matière de l'eau (J_{H_2O}) est considérée ici comme l'unique variable de décision pour une configuration R-E-M 1 (Optim. J_{H_2O}). Ce flux théorique ne tient pas compte de la force motrice physique par rapport à l'eau (différence de pression) de part et d'autre de la membrane. Dans ce cas, le flux de chaleur est calculé de manière physique. Comme décrit ci-dessus, ce choix de procéder étape par étape vise à comprendre l'effet optimal de chaque flux avant de les combiner comme variables de décision. Les plages du profil de la variable de décision (J_{H_2O}) et le problème d'optimisation dans ce cas sont décrits comme suit :

$$Min_{(J_{H_2O}\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\})}\left\{OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$0 \leq J_{H_2O} \leq \begin{cases} 0{,}2\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ S_w = 1 \\ 0{,}42\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ 1 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$G'_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

$$G_2' = max\left\{0, \left(-F_{H_2O}^{ZR}(z)\right)\right\}$$

Où S_w désigne les segments considérés au sein du réacteur. A nouveau, une borne inférieure, supérieure ou égale à zéro pour J_{H_2O} signifie la recherche d'un flux d'eau positif dans le réacteur, puisque l'objectif principal est d'éliminer l'eau et non de la réintégrer. En ce qui concerne la borne supérieure, étant donné que la fonction de pénalité n'est appliquée qu'à la fin de l'intégration du modèle, cette borne a été fixée à une valeur de 0,2 (mol/m^2/s) dans le premier segment du réacteur et de 0,42 (mol/m^2/s) dans les segments restants pour forcer cette cohérence physique même pendant l'intégration des équations différentielles. Cette stratégie est mise en place afin que l'intégrateur numérique n'induise pas de problèmes numériques (par exemple, l'attribution de valeurs complexes aux variables d'état) causés par des valeurs négatives du débit molaire d'eau. Ce problème est principalement causé par une production d'eau localement inférieure à son élimination, et se trouve souvent à l'entrée et à la sortie du réacteur. Pour cette raison, une pénalité sur le débit molaire d'eau dans la zone de réaction ($F_{H_2O}^{ZR}$) a été ajoutée. Les profils optimaux résultant de la résolution du problème d'optimisation sont présentés sur la **Figure 4.14**.

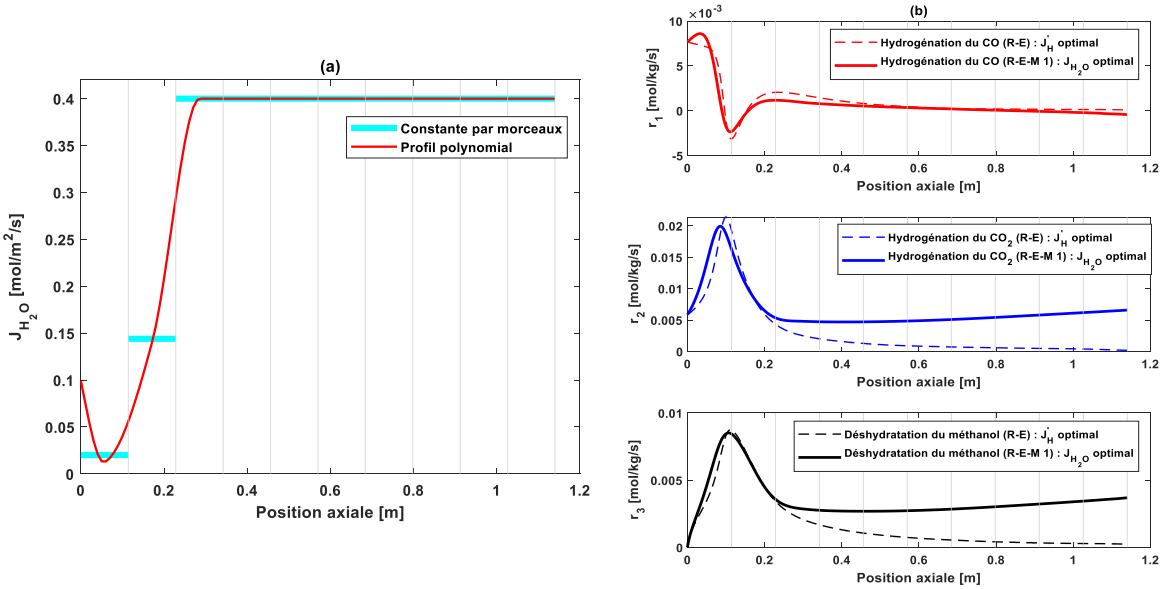


Figure 4.14 : a) Profil théorique optimal de la densité de flux de matière de l'eau (J_{H_2O}) ; b) Influence du J_{H_2O} optimal sur la cinétique de la réaction et comparaison avec une configuration R-E optimale ($J_H^{'}$).

Sur la **Figure 4.14**a, une fonction constante par morceaux et une fonction polynomiale par morceaux sont superposées. A nouveau, les deux profils présentent les mêmes tendances. Par conséquent, l'utilisation de l'une des deux méthodes donnera toujours presque le même ordre de grandeur du résultat final et la même tendance du profil pour comprendre comment le profil optimal agira pour améliorer les performances du réacteur.

Le profil optimal de J_{H_2O} présente un faible flux dans le premier segment qui augmente dans le deuxième segment pour favoriser la séparation avant d'atteindre quasiment la borne supérieure à partir du troisième segment. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la séparation ne peut pas être favorisée dès le départ afin d'éviter de pénaliser l'objectif. En effet, promouvoir la séparation d'eau favorise la cinétique dans la direction exothermique tout en déplaçant l'équilibre

thermodynamique, conduisant à une augmentation de température, ce qui fait que l'objectif ne peut être satisfait par ce seul degré de liberté. Dès que cette forte sensibilité pénalisante au voisinage de l'entrée du réacteur est réduite, l'élimination d'eau est soutenue le long des segments restants. Ce résultat indique que l'optimisation unique de la densité de flux d'eau peut satisfaire l'ensemble des contraintes. Par conséquent, du point de vue de la conception, et en fonction des capacités technologiques, l'optimisation d'un seul flux, de matière ou de chaleur, permet de respecter les spécifications établies.

Dans ce contexte, l'effet de l'optimisation de J_{H_2O} sur les profils de vitesses de réaction est illustré sur la **Figure 4.14**b. Les profils obtenus dans le cas d'optimisation théorique de la densité de flux de chaleur (J'_H) dans une configuration réacteur-échangeur (R-E) sont comparés à ceux obtenus dans l'optimisation de J_{H_2O}. Cette comparaison montre à quel point le couplage triple et l'intensification du réacteur sont importants pour ce procédé. L'optimisation de J_{H_2O} permet de relancer la cinétique qui était totalement ralentie dans le cas d'une configuration R-E où ces profils de vitesses tendent vers zéro. La séparation effective de l'eau permet donc de libérer la cinétique de cette inhibition rencontrée au sein des réacteurs conventionnels. En outre, l'amélioration de la cinétique, dans ce cas, induit une température de sortie du réacteur plus élevée que celle du cas classique. En fonction des besoins, cela peut également améliorer l'efficacité énergétique du procédé. Par exemple, l'énergie thermique contenue dans le fluide peut être récupérée par une expansion multi-étagée ou peut être exploitée dans un problème d'intégration thermique. Il convient également de noter que l'élimination efficace de l'eau du milieu réactionnel protège le catalyseur en évitant la forte adsorption de l'eau sur les sites acides, favorisant ainsi la transformation simultanée du méthanol formé en DME.

Ce résultat de comportement cinétique est très encourageant pour la synthèse directe du DME, et met en évidence le rôle et la force de l'approche choisie pour surmonter le manque de méthodologie de conception pratique. Ce cas d'optimisation a permis d'obtenir un rendement en DME par passe d'environ 69,7%. Une comparaison avec toutes les autres optimisations sera présentée plus loin. Pour éviter une redondance dans les figures, il suffit d'indiquer que, lors de cette optimisation, un autre degré de liberté peut être ajouté. En plus de l'optimisation de la densité de flux d'eau, l'optimisation de la longueur de chaque segment a été prise en compte. La principale différence avec le profil présenté sur la **Figure 4.14**a (intervalles équidistants) est que le deuxième segment a été plus court pour satisfaire la contrainte jusqu'à la bonne position, puis à partir de là, la séparation d'eau est maximisée. Cela a entraîné une très légère amélioration du rendement en DME d'environ 1%.

4.4.3.4 Optimisation simultanée du flux de chaleur (J'_H) et du flux de matière (J_{H_2O})

Dans cette section, les profils de la densité de flux de chaleur et la densité de flux molaire d'eau sont considérés comme des variables de décision. Comme on pouvait s'y attendre, le niveau de complexité de cette optimisation combinée (Optim. J'_H + J_{H_2O}) est plus élevé que les cas indépendants. La détermination des bornes supérieures est difficile en raison de la forte influence de l'optimisation du flux de chaleur sur la production d'eau et, par conséquent, sur l'optimisation du flux molaire d'eau éliminé. À ce stade, la complexité du couplage entre les phénomènes devient évidente, et le comportement au sein du réacteur peut être totalement différent. D'une part, un grand flux de chaleur extrait diminue la production d'eau, ce qui entraîne l'apparition d'un débit molaire d'eau négatif ($F_{H_2O}^{ZR}$) au sein du réacteur. Pour résoudre ce problème, tout en conservant le même vecteur du flux de chaleur, il faut diminuer la borne supérieure du flux molaire d'eau éliminé. Ce comportement conduit à une diminution du rendement final. D'autre part, un faible flux de chaleur extrait ne peut pas limiter l'augmentation de la température dans le réacteur en dessous de la température maximale autorisée (violation de la contrainte).

En tenant compte de toutes ces contraintes numériques et physiques, les bornes d'optimisation ont été fixées. Les plages des profils des variables de décision (J'_H et J_{H_2O}) et le problème d'optimisation dans ce cas sont écrits comme suit :

$$Min_{\begin{pmatrix} J'_H\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\} \\ J_{H_2O}\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\} \end{pmatrix}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$0 \leq J'_H \leq \begin{cases} 7\ kW.m^{-2};\ 1 \leq S_w \leq 4 \\ 5\ kW.m^{-2};\ 4 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$0 \leq J_{H_2O} \leq \begin{cases} 0{,}2\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ S_w = 1 \\ 0{,}42\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ 1 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$G'_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

$$G'_2 = max\left\{0, \left(-F^{ZR}_{H_2O}(z)\right)\right\}$$

Les profils optimaux de matière et de chaleur sont présentés, respectivement, sur la **Figure 4.15**a et la **Figure 4.15**b. Il convient de souligner que le comportement au sein du réacteur est différent par rapport aux cas d'optimisation indépendants (**Figure 4.12** et **Figure 4.14**), ce qui influence directement les caractéristiques optimales de la conception du réacteur (une comparaison globale sera présentée ultérieurement). Les résultats présentés sur la **Figure 4.15** démontrent la synergie entre ces fonctions : lorsque les deux flux sont optimisés simultanément, la séparation de l'eau est toujours favorisée.

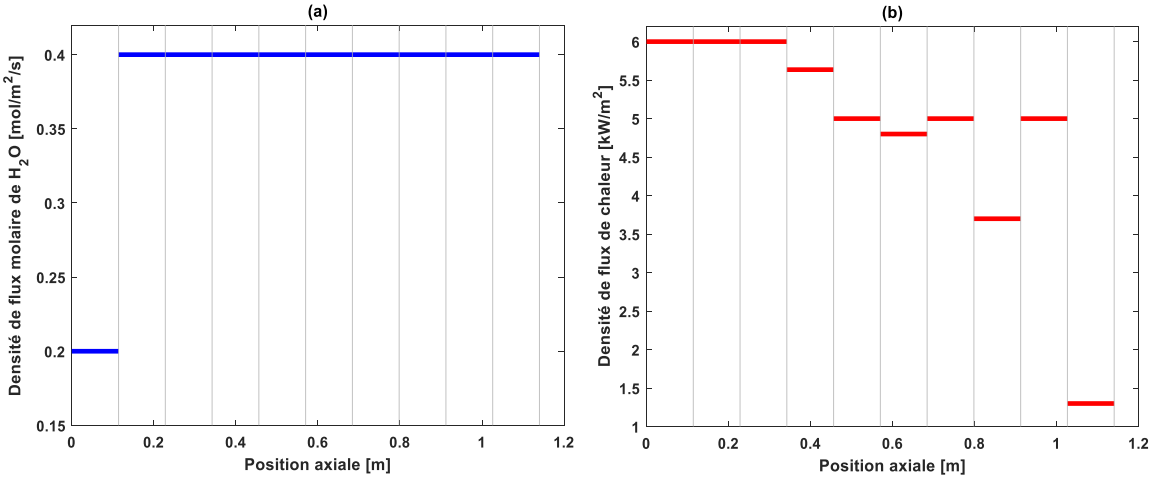


Figure 4.15 : Résultat de l'optimisation simultanée des flux de matière et de chaleur : a) Profil théorique optimal de la densité de flux molaire de l'eau ; b) Profil théorique optimal de la densité de flux de chaleur.

En effet, une fois que le flux de chaleur est optimisé, la densité de flux molaire d'eau optimale dispose de plus de degrés de liberté pour répondre à l'objectif. En revanche, le flux de chaleur doit être réduit de manière drastique dans le dernier segment afin d'éviter un flux molaire d'eau négatif dans la zone de réaction. Cependant, ce comportement active la cinétique, comme on peut le constater sur la **Figure 4.16**, pour augmenter la production d'eau et éviter la violation de la contrainte.

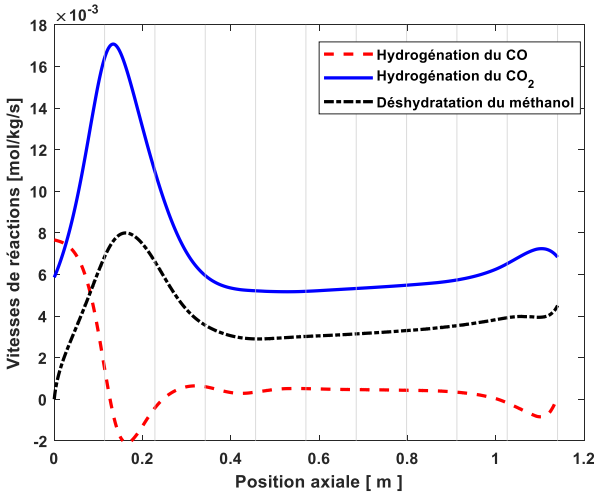


Figure 4.16 : Effet de l'optimisation simultanée de J'_H et J_{H_2O} sur les vitesses de réactions.

La **Figure 4.17**a illustre les résultats de toutes les optimisations discutées jusqu'à présent dans cette section dans le plan (température ; rendement). Comme au cours du chapitre précédent, la **Figure 4.17**a confirme que le couplage simultané à une membrane améliore significativement le rendement en DME le long du réacteur, contrairement au comportement attendu observé dans le cas R-E qui reste toujours sous l'influence de la limitation thermodynamique en l'absence de séparation, bien qu'il soit optimisé.

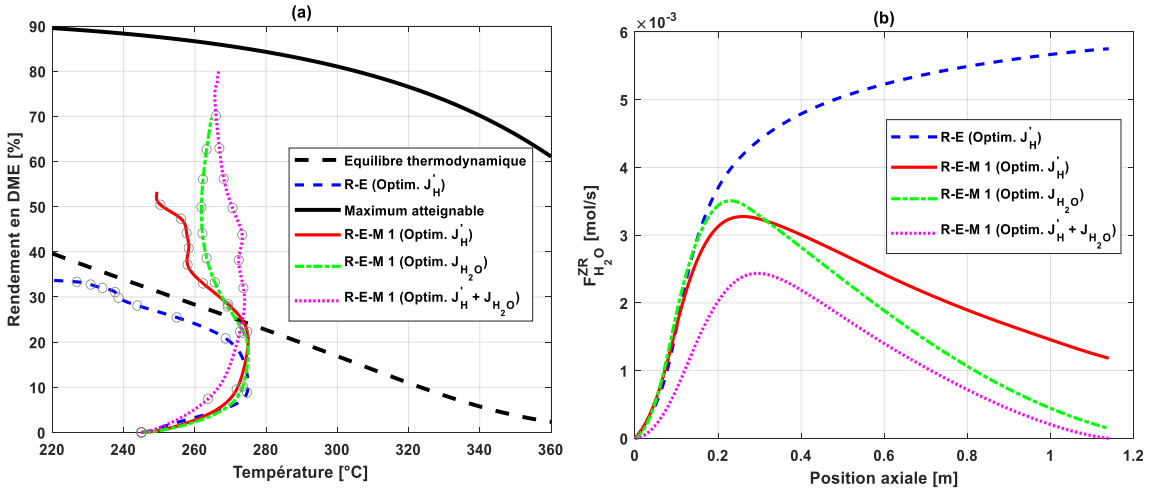


Figure 4.17 : a) Évolution du rendement en DME en fonction de la température pour toutes les optimisations réalisées dans la configuration R-E-M 1, y compris au sein d'une configuration R-E optimale (avec J'_H et sans membrane) ; b) Profil du débit molaire de l'eau dans la zone de réaction.

Le rendement maximal réalisable, représenté sur cette figure par la courbe noire continue en gras, dépend des rapports de pression et de flux (ψ et Φ), de la perméance à travers la membrane et des conditions opératoires. Ce rendement maximal réalisable a été dérivé d'un cas physique avec une membrane idéale (perméation de l'eau uniquement) avec une perméance à l'eau de $4 * 10^{-7}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ à une pression atmosphérique dans la zone de perméation. Comme il s'agit d'un maximum physique, il ne doit pas être confondu avec un maximum théorique.

Il est important de souligner que chaque optimisation induit un comportement différent au sein du réacteur : le choix de l'optimisation est crucial dans la conception du réacteur. Grâce aux degrés de liberté offerts à l'optimiseur lors de la dernière optimisation (Optim. $J'_H + J_{H_2O}$), les performances du

réacteur sont significativement améliorées. De plus, un débit molaire d'eau nul ($F_{H_2O}^{ZR} = 0$) a été atteint en sortie du réacteur, comme le montre clairement la **Figure 4.17**b.

La **Figure 4.17**b présente le profil du débit molaire d'eau ($F_{H_2O}^{ZR}$) le long du réacteur pour les différents cas d'optimisation. A l'exception de l'optimisation simultanée de J_H' et J_{H_2O}, les différents profils se confondent dans la première section du réacteur. Ceci est principalement lié à la rapidité de la cinétique. Par conséquent, le processus dans cette zone reste limité à la fois par le transfert de chaleur et de matière. Or, l'effet synergique du couplage triple optimal réalisé grâce à l'optimisation simultanée (J_H' et J_{H_2O}) permet nettement de réduire ces limitations dans cette zone, tout en satisfaisant les contraintes, en améliorant le rendement et en obtenant un mélange sec en sortie du réacteur, répondant ainsi aux attentes de l'intensification des procédés. Ce résultat d'une sortie de réacteur exempte d'eau n'a jamais été observé dans la littérature. Cela devrait permettre un gain économique car une séparation post réactionnelle (eau/méthanol) pourrait être supprimée.

Notons que les résultats des trois dernières optimisations ne dépendent pas seulement, de manière qualitative, de l'élimination de l'eau ou de la chaleur, mais aussi, de manière quantitative, des bornes supérieures et inférieures des variables de décision, des contraintes imposées et des paramètres du modèle, ce qui est très cohérent avec les observations décrites par Kaiser et al. (2018).

Le **Tableau 4.7** résume quelques résultats d'optimisation obtenus pour la configuration R-E-M 1 étudiée dans cette partie pour différents indicateurs (rendement en DME, conversion de CO_2, $\dot{Q}$, etc.)

Tableau 4.7 : Résultats quantitatifs obtenus dans toutes les optimisations dynamiques pour la configuration R-E-M 1.

Approche d'optimisation / Performance	Y_{DME} (%)	$\dot{Q}$ $[W]$	η $[kJ.mol_{DME}^{-1}]$	X_{CO_2} (%)	X_{CO_X} (%)	S_{DME} (%)	$Prod_{DME}$ $(kg_{DME}.kg_{cat}^{-1}.h^{-1})$
R-E-M (J_H')	53,30	506	155,76	55,33	57,86	92,85	0,447
R-E-M (J_{H_2O})	69,70	–	–	73,50	72,04	96,55	0,583
R-E-M ($J_H' + J_{H_2O}$)	80,01	610	127,01	81,89	79,60	99,08	0,661

Dans le cas des deux dernières optimisations, la conversion de CO_2 est supérieure à celle des CO_X. Ceci est principalement dû à la réaction d'hydrogénation du CO qui atteint rapidement l'équilibre et change de direction vers la production de CO. Ce phénomène peut être observé sur les profils de vitesses indiqués précédemment sur la **Figure 4.16**. De plus, une augmentation de 20% de la puissance thermique totale échangée est nécessaire pour une amélioration de 50% du rendement en DME, ce qui se traduit également par une quantité d'énergie plus faible par mole de DME produit, quantifiée par le paramètre η. Le **Tableau 4.7** montre aussi que l'optimisation simultanée du flux de chaleur et du flux d'eau éliminé permet d'obtenir une sélectivité du DME par rapport au méthanol de 99%, un rendement en DME et une conversion globale du CO_2, par passe, de 80% et de 82% respectivement.

Les différentes optimisations indiquent que des effets antagonistes peuvent exister. En outre, des compromis sont nécessaires, d'où la nécessité d'une optimisation multicritère. Dans la partie suivante, quelques nouveaux résultats seront présentés grâce à la résolution d'un problème d'optimisation multi-objectif.

4.4.3.5 Optimisation multi-objectif

Puisque les optimisations précédentes ont été détaillées, et dans un souci de concision, cette partie est synthétisée aux principaux résultats d'intérêt. Sur la base des études précédentes, les principaux profils des variables de décision sont la densité de flux de chaleur (J'_H) et la densité de flux molaire d'eau éliminée (J_{H_2O}). Les principaux objectifs sont le rendement en DME (à maximiser), la puissance calorifique totale échangée ($\dot{Q}$) et le flux transmembranaire total de l'eau ($F^{H_2O}_{trans-tot}$) à minimiser. Un $\dot{Q}$ minimal répond à un critère économique, et, un $F^{H_2O}_{trans-tot}$ minimal offre la possibilité d'évaluer une gamme de membranes plus ou moins sélectives. $\dot{Q}$ est calculée à l'aide de l'équation (4.12) présentée précédemment. Par ailleurs, $F^{H_2O}_{trans-tot}$ est calculé à l'aide de l'équation (4.14).

$$F^{H_2O}_{trans-tot} = \pi D_{r_1} \int_0^{Ltot} J_{H_2O}\, dz \tag{4.14}$$

Trois cas d'optimisation multi-objectif, présentés dans le **Tableau 4.8**, ont été résolus dans MATLAB avec l'optimiseur 'gamultiobj' (Step et Function tolerances fixées à 10^{-8}), avec un degré de complexité plus élevé pour la dernière optimisation (Cas (C)).

Tableau 4.8 : Cas d'optimisation multi-objectif étudiés.

Optimisation	Objectifs	Variable(s) de décision	Fonction objectif
Cas (A)	Y_{DME} $\dot{Q}$	J'_H	$Min_{(J'_H)}\left\{OF = [-Y, \dot{Q}\,] + P_p \sum_{i=1}^{I'} G'^2_i\right\}$
Cas (B)	Y_{DME} $F^{H_2O}_{trans-tot}$	J_{H_2O}	$Min_{(J_{H_2O})}\left\{OF = [-Y, F^{H_2O}_{trans-tot}\,] + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G'^2_{i'}\right\}$
Cas (C)	Y_{DME} $\dot{Q}$ $F^{H_2O}_{trans-tot}$	$J'_H + J_{H_2O}$	$Min_{(J'_H+J_{H_2O})}\left\{OF = [-Y, \dot{Q}, F^{H_2O}_{trans-tot}\,] + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G'^2_{i'}\right\}$

La résolution de ces problèmes d'optimisation permet de générer des fronts de Pareto pour les Cas (A) et (B) qui sont présentés sur la **Figure 4.18**, et une surface de Pareto pour le Cas (C) présentée sur la **Figure 4.19**.

La **Figure 4.18**a montre que l'amélioration du rendement est favorisée par l'augmentation du flux de chaleur total extrait. Ce résultat confirme qu'une augmentation de la température de réaction n'est pas toujours cinétiquement bénéfique à la production de DME en raison de la synergie du système considéré, qui inclut la présence de méthanol comme produit intermédiaire et la compétition entre la réaction de déshydratation du méthanol et celle d'hydrogénation inverse du CO. De plus, sur la **Figure 4.18**a, l'optimisation de la densité de flux de chaleur ne permet pas de dépasser une valeur limite d'environ 54%. Le point extrême gauche du front est cohérent avec les résultats obtenus dans le cas d'optimisation précédente de la densité du flux de chaleur ($Y_{DME} = 53{,}3\%$). Les résultats de cette figure montrent que l'amélioration des performances est plus sensible au flux de chaleur extrait dans la partie inférieure du front puisqu'une augmentation d'environ 21% de la puissance totale (de 330 à 400 W) est nécessaire pour une amélioration de 13% du rendement en DME dans la partie inférieure

du front, contre 26% (400 à 506 W) pour améliorer légèrement le rendement de 3% dans la partie supérieure.

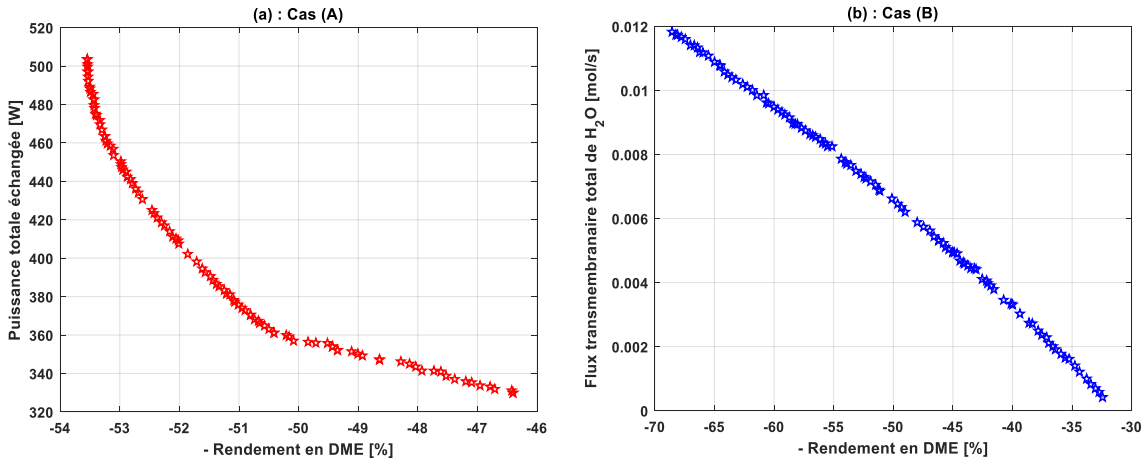


Figure 4.18 : a) Front de Pareto résultant de l'optimisation de la densité de flux de chaleur J'_H (Cas (A)) ; b) Front de Pareto résultant de l'optimisation de la densité du flux molaire de l'eau éliminée J_{H_2O} (Cas (B)).

Des tendances particulières apparaissent dans les profils du flux de chaleur dans l'espace de décision, révélant la sensibilité au flux de chaleur dans les différentes sections du réacteur. De faibles valeurs de flux de chaleur dans la première section sont adoptées pour assurer un démarrage approprié de la cinétique. Progressivement, la conception optimale permet, d'une part, d'éviter le déplacement de l'hydrogénation du CO dans le sens inverse, et d'autre part, de favoriser la déshydratation du méthanol.

La **Figure 4.18**b présente le front de Pareto obtenu en résolvant le problème d'optimisation du Cas (B), et montre une relation quasi linéaire entre l'élimination de l'eau et le rendement en DME. Une amélioration du rendement est directement proportionnelle à une plus grande élimination d'eau de la zone de réaction. En comparant avec la **Figure 4.18**a, on peut remarquer que la plage de variation du rendement en DME est plus large dans ce cas. Cela confirme la forte dépendance entre l'élimination de l'eau et l'amélioration des performances du réacteur de synthèse directe du DME. Le point extrême gauche du front est cohérent avec les résultats obtenus dans le cas d'optimisation précédente de la densité du flux de matière d'eau éliminée ($Y_{DME} = 69{,}7\%$). Contrairement au Cas (A), aucune tendance particulière ne se dégage des profils de flux dans l'espace décisionnel, ce qui indique que l'élimination d'eau est toujours recommandée et présente le même effet dans toutes les sections du réacteur.

La **Figure 4.19** illustre la surface de Pareto obtenue en résolvant le problème d'optimisation du Cas (C) pour un objectif triple. Lorsque l'extraction d'eau est faible, de nombreuses solutions du flux de chaleur extraits peuvent exister. Lorsque l'extraction d'eau augmente, la surface de Pareto se rétrécit. En effet, plus l'eau est retirée, plus la température du mélange réactionnel est élevée, en raison de la nature exothermique des réactions, nécessitant le retrait de chaleur, justifiant donc la nécessité d'une extraction de chaleur plus importante indiquée dans cette zone.

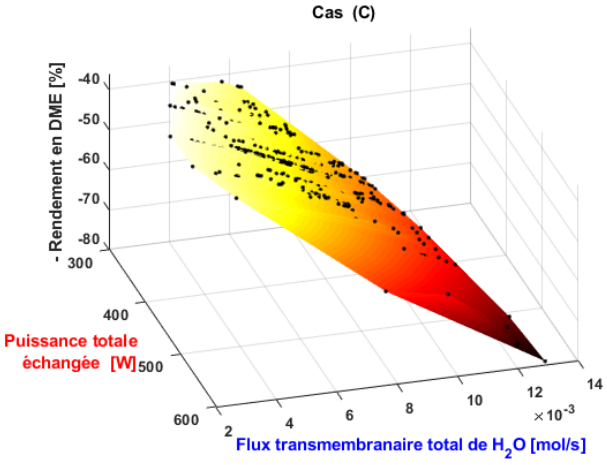


Figure 4.19 : Surface de Pareto issue de l'optimisation simultanée de J'_H et J_{H_2O} Cas (C).

L'équivalence entre les solutions obtenues souligne l'importance de cette étude d'optimisation multi-objectif pour la conception finale de la configuration du réacteur. Afin d'identifier comment les performances du réacteur peuvent être encore améliorées, certains résultats d'optimisation finaux, totalement théoriques, sont discutés dans la prochaine section.

4.4.3.6 Optimisation théorique avancée des flux de chaleur et de matière de plusieurs constituants

L'optimisation traitée est toujours basée sur la méthodologie décrite précédemment. Dans cette partie, toutes les considérations physiques, y compris les résistances aux transferts de matière et de chaleur, ne sont pas prises en compte. Quatre cas d'optimisation complexes sont discutés qui sont présentés dans le **Tableau 4.9**. Pour le même et unique objectif final (Y), le rendement en DME, la densité de flux molaire d'eau, d'H_2 et de CO_2 et de flux thermique sont les principaux profils de variables de décision. Au cours de cette optimisation, les flux de matière de H_2 et de CO_2 peuvent également être négatifs, ce qui reflète leur apport possible sous la forme d'une injection à une position axiale $'z'$ dans la zone de réaction. Ce choix des flux de matière permet d'ajuster la concentration des principaux réactifs en fonction des exigences de rendement maximal et de respect des contraintes. Afin de s'assurer que l'eau et la chaleur sont toujours extraites de la zone réactionnelle, ces deux flux garderont toujours une valeur positive. Cette approche basée sur les flux permet de tirer des conclusions sur les stratégies d'intensification du procédé en apportant ou en retirant la matière et/ou la chaleur.

Tableau 4.9 : Cas d'optimisation théoriques.

Optimisation	Variables de décision ($\boldsymbol{u}$)
Cas (1')	J_{H_2O} ; J_{H_2}
Cas (2')	J_{H_2O} ; J_{H_2} et J'_H
Cas (3')	J_{H_2O} ; J_{H_2} et J_{CO_2}
Cas (4')	J_{H_2O} ; J_{H_2} ; J_{CO_2} et J'_H

Pour éviter des tâches répétitives, un problème d'optimisation global est défini ci-dessous, qui sera personnalisé pour chaque cas examiné. En outre, chaque cas du **Tableau 4.9** est simulé séparément des autres.

$$Min_{(\boldsymbol{u})}\left\{OF = -Y + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

$$0 \leq J'_H \leq \begin{cases} 8\ kW.m^{-2};\ 1 \leq S_w \leq 5 \\ 5\ kW.m^{-2};\ 5 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$-0{,}4 \leq J_{H_2} \leq 0{,}4 \quad mol.m^{-2}.s^{-1}$$

$$0 \leq J_{H_2O} \leq \begin{cases} \begin{cases} 0{,}2\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ S_w = 1 \\ 0{,}42\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ 1 < S_w \leq 10 \end{cases} & \text{Cas } (1') \text{ et } (3') \\ \begin{cases} 0{,}2\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ 1 \leq S_w \leq 2 \\ 0{,}5\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ 2 < S_w \leq 10 \end{cases} & \text{Cas } (2') \text{ et } (4') \end{cases}$$

$$-0{,}15 \leq J_{CO_2} \leq 0{,}15 \quad mol.m^{-2}.s^{-1}$$

$$G'_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

$$G'_2 = max\left\{0, \left(-F^{ZR}_{H_2O}(z)\right)\right\}$$

Il convient de souligner qu'une valeur plus élevée de la borne supérieure peut être admise dans les Cas (2') et (4'). L'alimentation en hydrogène induit une plus grande production d'eau, d'où la nécessité d'un flux d'élimination plus important. Au-delà de la valeur atteinte, les contraintes du système ne sont plus respectées. On considère d'abord les Cas d'optimisation (1') et (2'), dont les résultats sont résumés sur la **Figure 4.20**.

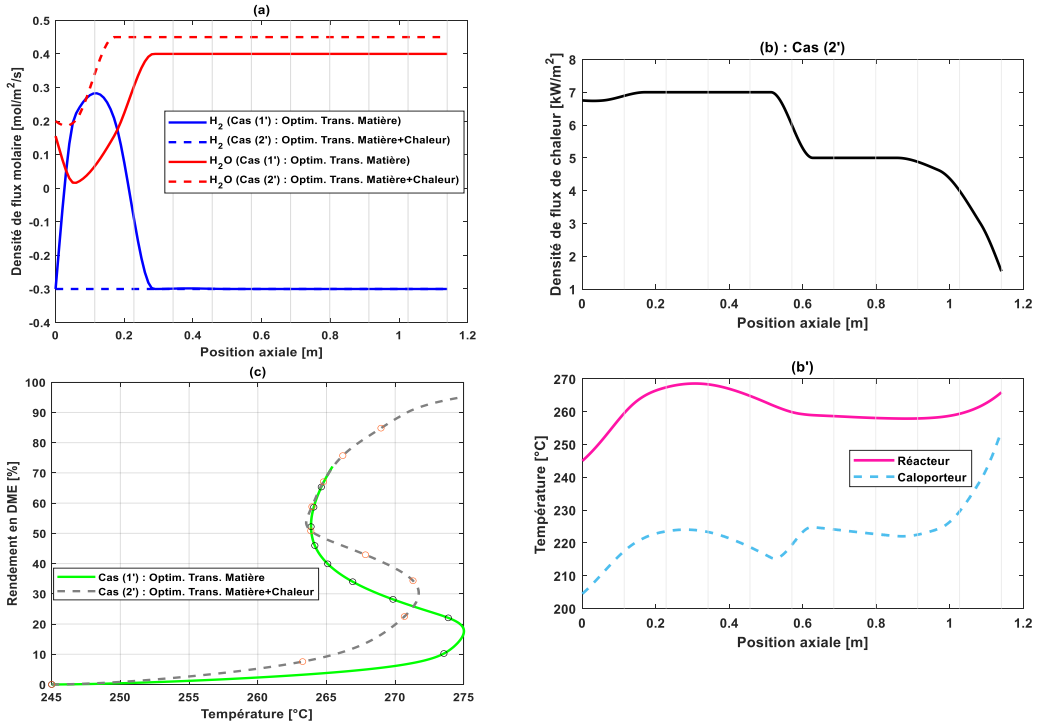


Figure 4.20 : a) Profils théoriques optimaux pour H_2 et H_2O dans le cas de l'optimisation du transfert de matière uniquement et de l'optimisation simultanée du transfert de matière et de chaleur ; b) Profil

du flux de chaleur théorique optimal obtenu dans le Cas (2') et b') les températures correspondantes (réaction et caloporteur) ; c) Effet de l'optimisation simultanée des flux de matière et de chaleur théoriques sur l'évolution du rendement en DME en fonction de la température réactionnelle (Cas (2')), comparé à l'optimisation du flux de matière uniquement (Cas (1')).

La **Figure 4.20**a décrit les profils optimaux d'eau et d'hydrogène obtenus pour les Cas (1') et (2'). Dans le Cas (2'), où l'optimisation théorique du flux de chaleur est également prise en compte, l'apport de l'hydrogène est requis tout le long du réacteur avec une séparation d'eau totalement favorisée. L'optimisation simultanée du flux de chaleur évite l'élimination d'hydrogène et la non-favorisation de la séparation d'eau dans la zone proche de l'entrée du réacteur (résultats du Cas (1')). En effet, le contrôle optimal de la température offre la liberté à la matière de chercher la meilleure voie pour la conversion maximale des réactifs et donc l'augmentation du rendement. Ce constat démontre à nouveau la synergie entre les fonctions élémentaires pour l'amélioration des performances du procédé. En effet, l'apport d'hydrogène dans la zone de réaction permet de favoriser l'hydrogénation du CO_2, donc de produire plus d'eau et de convertir plus de CO_2. C'est la raison pour laquelle la borne supérieure dans ce cas a été plus étendue afin de vérifier réellement la synergie existante pour améliorer le rendement en DME tout en évitant les problématiques numériques mentionnées dans les parties précédentes.

La **Figure 4.20**b présente le profil de flux de chaleur optimal obtenu dans le Cas (2') accompagné des profils de températures du réacteur et du fluide caloporteur correspondants. Comme expliqué précédemment, la diminution significative du flux de chaleur dans la dernière section du réacteur est principalement liée au respect de la contrainte de débit molaire d'eau. La **Figure 4.20**c montre comment ce couplage triple est nécessaire pour atteindre les meilleures performances. L'optimisation simultanée des flux de matière et de chaleur permet d'obtenir, par passe, un rendement en DME d'environ 95% avec une conversion de CO_2 d'environ 98%. Les résultats présentés rappellent que le développement de méthodologies innovantes est important pour démontrer le potentiel des réacteurs multifonctionnels, de sorte que des conceptions optimisées puissent être proposées et testées selon des approches phénoménologiques et des démonstrations expérimentales.

Étant donnée la faible concentration de CO dans le milieu réactionnel, le calcul du rendement en DME peut être simplifié en ne considérant que le CO_2. Par conséquent, dans les Cas (3') et (4'), l'expression de calcul du rendement en DME est adaptée comme suit par l'équation (4.15). Les résultats du Cas (3') sont présentés sur la **Figure 4.21**.

$$Y_{DME} = \frac{(2F_{DME})_{out}}{(F_{CO_2}+F_{CO})_{in}+PLC_{CO_2}} \tag{4.15}$$

$$PLC_{CO_2} = \begin{cases} 0\ ;\ \ si\ \left(\pi\ D_{r_1} J_{CO_2} dz\right) \leq 0 : perte\ de\ réactifs \\ sinon \\ \left(\pi\ D_{r_1} J_{CO_2} dz\right)\ ;\ \ si\ \left(\pi\ D_{r_1} J_{CO_2} dz\right) > 0 : co-alimentation \end{cases}$$

Notons que le même comportement rencontré lors des cas précédents est observé. Par rapport au Cas (1'), le degré de liberté supplémentaire du CO_2 se traduit par un maximum plus faible dans le profil de H_2. Dans ce cas, afin de respecter les contraintes, un apport important de CO_2 à l'entrée accompagné d'une élimination rapide d'H_2 sont nécessaires dans la première moitié du premier segment. Cela semble logique pour éviter une forte interaction possible entre l'hydrogène et le CO_2, qui désavantagerait la stœchiométrie nécessaire. En d'autres termes, plus de CO_2 et moins d'H_2 n'est pas favorable à la production du DME, ce qui est cohérent avec les travaux de la littérature (p.e. Ereña et al., 2005).

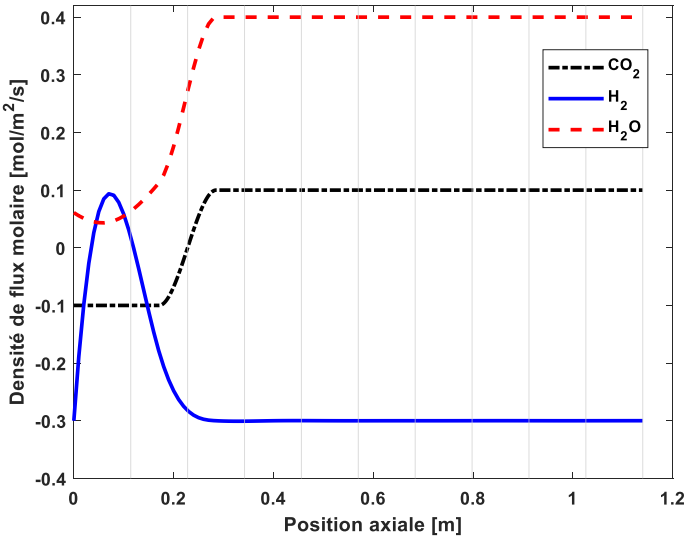


Figure 4.21 : Profils théoriques optimaux pour le CO_2, H_2 et H_2O dans le cas d'une optimisation du flux de matière uniquement (Cas (3')).

Malgré l'ajout d'un degré de liberté par rapport au Cas (1'), les deux optimisations des flux de matière (Cas (1') et (3')) aboutissent quasiment au même résultat final en sortie du réacteur. Cela nous permet de proposer qu'une sélectivité physique de l'eau par rapport au CO_2 dans la gamme de 20 à 30 est suffisante pour améliorer le rendement en DME, si les flux d'eau et d'hydrogène sont correctement contrôlés dans le réacteur. Par ailleurs, si le type de membrane discuté dans le chapitre précédent (perméation des petites molécules uniquement) devient plus mature, le problème de sélectivité par rapport aux CO_x ne sera plus présent.

De manière similaire, la résolution du problème d'optimisation du Cas (4') a conduit aux mêmes tendances que celles obtenues dans le Cas (2'). Une fois que le flux de chaleur est optimisé, le flux de matière possède plus de flexibilité. Au cours de ces scénarios, une forte compétition est observée entre la déshydratation du méthanol et l'hydrogénation du CO qui bascule rapidement dans le sens inverse. Pour cette raison, le rendement en DME n'atteint jamais théoriquement 99 ou 100%.

Par rapport à tous les résultats présentés jusqu'à présent, il est sans doute évident que le principal objectif de la séparation est d'éliminer prioritairement et sélectivement l'eau du milieu réactionnel. Cependant, il serait judicieux de superposer les profils d'élimination d'eau dans un cas théorique et un cas physique réel. Pour ce faire, la **Figure 4.22** compare une élimination théorique optimale (Optim. J'_H et J_{H_2O}) avec une élimination réelle de l'eau. Les propriétés utilisées pour le cas réel sont 1 atm dans la zone de perméation, $\Upsilon_{H_2O} = 4.10^{-7}$ mol/(m².s.Pa) , $\Phi = (F_{in}^{ZP}) \,/\, (F_{in}^{ZR}) = 2$, $S_{H_2O/CO_X} \in [20; 30]$, température uniforme du fluide caloporteur de 235 °C (transfert thermique physique).

Les résultats de la **Figure 4.22** montrent l'écart existant entre une élimination réelle et une élimination théorique de l'eau. L'objectif final est d'essayer de se rapprocher le mieux du profil théorique. Certaines améliorations peuvent être obtenues en manipulant correctement les paramètres géométriques et opérationnels de la séparation membranaire (section et épaisseur de la membrane, pression partielle de l'eau du côté perméation, débit, composition et mode d'écoulement du gaz de balayage, etc.) si la technologie le permet bien sûr. En outre, une combinaison du procédé de séparation membranaire avec un procédé de séparation par adsorption, avec une unité de régénération d'adsorbant, peut également être une possibilité pour se rapprocher davantage de la courbe théorique. En particulier, cette combinaison peut être réalisée avec une distribution appropriée

de la masse d'adsorbant sur la longueur du réacteur. Ces pistes restent uniquement des propositions qui doivent être évaluées et analysées en détail pour comprendre les éventuelles difficultés de leur mise en œuvre.

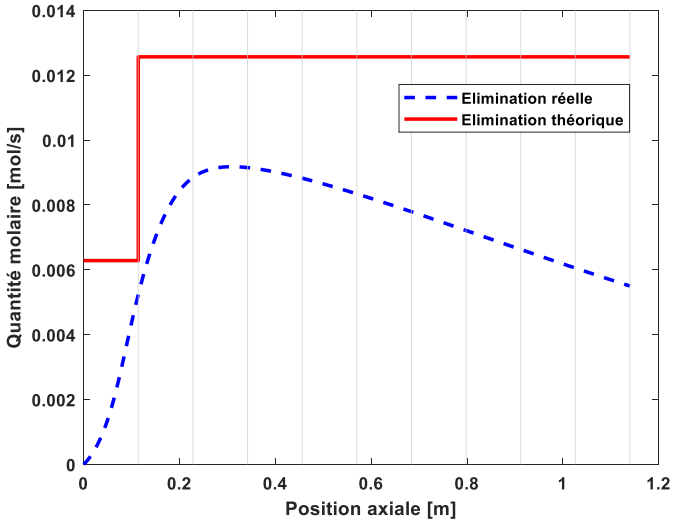


Figure 4.22 : Comparaison des conditions théoriques (Optim. J'_H et J_{H_2O}) et réelles d'élimination de l'eau.

Jusqu'à présent, les résultats d'optimisation dans la configuration R-E-M 1 reposaient sur l'hypothèse que la membrane ne présente aucune résistance au transfert de chaleur : la température dans la zone de réaction était considérée égale à celle dans la zone de perméation. Cette hypothèse revient souvent dans les travaux de la littérature (p.e. Kumar et al., 2006 ; De Falco et al., 2017). La prise en compte de ces résistances sera considérée dans la prochaine section.

4.5 Configuration Réacteur – Echangeur de chaleur – séparateur Membranaire 2 (R-E-M 2)

L'objectif de cette section est d'étudier et de comparer l'influence des résistances thermiques entre les différents compartiments du réacteur sur le comportement à l'intérieur du réacteur. La principale différence avec la configuration considérée précédemment (R-E-M 1) réside dans le découplage des températures de la zone de réaction (ZR) et de la zone de perméation (ZP). Dans un premier temps, le coefficient global de transfert de chaleur entre ces deux zones sera calculé rigoureusement à l'aide d'une corrélation empirique. Cette corrélation considère les coefficients locaux de transfert thermique du côté rétentat et du côté perméat, ainsi que la conductivité thermique de la membrane. De même, les températures des deux côtés de la membrane pour la simulation physique d'un réacteur intensifié seront estimées à l'aide de la loi de conservation du flux thermique. En second lieu, des optimisations basées sur la méthodologie proposée précédemment seront aussi réalisées et les résultats seront comparés avec ceux obtenus dans le cas de la configuration R-E-M 1. Le schéma de la configuration R-E-M 2 est présenté sur la **Figure 4.23**.

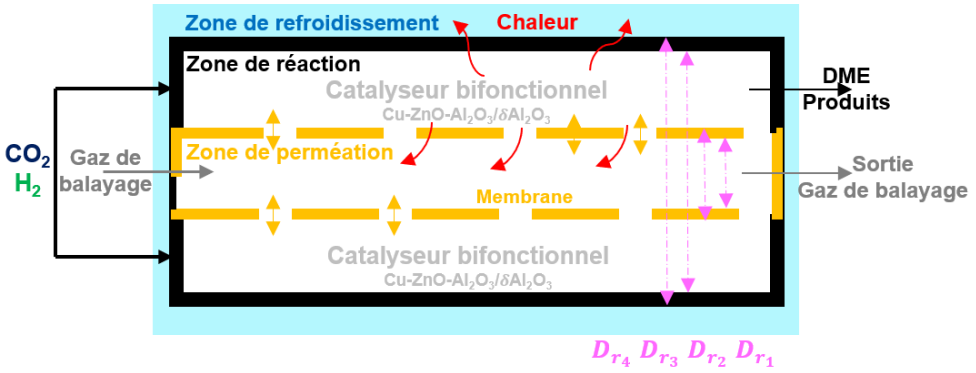


Figure 4.23 : Schéma de la configuration proposée du réacteur multifonctionnel (R-E-M 2).

En résumé, afin d'étudier l'effet des résistances au transfert de chaleur à travers la membrane sur le rendement en DME, les deux configurations, couplant réaction, échange de chaleur et séparation membranaire, (R-E-M 1 et R-E-M 2) sont considérées et comparées :

- La configuration R-E-M 1, couramment utilisée dans la littérature, suppose que la membrane ne présente aucune résistance au transfert de chaleur : les températures dans les zones de réaction et de perméation sont donc identiques (un seul bilan de chaleur est considéré).

- En revanche, la configuration R-E-M 2 tient compte de ces résistances.

Les équations de bilans dans le cas de la configuration de réacteur R-E-M 1 ont déjà été décrites dans le **Tableau 4.4**. Dans le cas de la configuration de réacteur R-E-M 2, les bilans de matière et de chaleur dans la zone de réaction (ZR) et dans la zone de perméation (ZP) sont décrits ci-dessous par les équations (4.16), (4.17), (4.18) et (4.19).

Bilans de matière :

$$\frac{dF_i^{ZR}}{dz} = \Omega^{ZR}\,\rho_{app_{lit}} \sum_{j=1}^{m} \vartheta_{i,j}\, r_j - \pi D_{r_2} \frac{\mathcal{P}_{H_2O}}{S_{H_2O/i}} \left(y_i P^{ZR} - y_i P^{ZP}\right) \tag{4.16}$$

$$\frac{dF_i^{ZP}}{dz} = \pi D_{r_2} \frac{\mathcal{P}_{H_2O}}{S_{H_2O/i}} \left(y_i P^{ZR} - y_i P^{ZP}\right) \tag{4.17}$$

Bilans de chaleur :

$$\sum_{i=1}^{nr} F_i^{ZR} Cp_i \frac{dT^{ZR}}{dz} = \sum_{j=1}^{m} \left(-\Delta H_j(T^{ZR})\right) r_j\, \rho_{app_{lit}}\, \Omega^{ZR} - U_c\, a_c\, \Omega^{ZR}\, (T^{ZR} - T_c) -$$
$$U_m a_m\, \Omega^{ZP}\, (T^{ZR} - T^{ZP}) - \sum_{i=1}^{np} \pi D_{r_2} \mathcal{P}_i (y_i P^{ZR} - y_i P^{ZP})\, Cp_i \left(T^{ZR} - T_{m_{lim}}^{ZR}\right) \tag{4.18}$$

$$\sum_{i=1}^{np} F_i^{ZP} Cp_i \frac{dT^{ZP}}{dz} = U_m a_m\, \Omega^{ZP}\, (T^{ZR} - T^{ZP}) + \sum_{i=1}^{np} \pi D_{r_2} \mathcal{P}_i (y_i P^{ZR} - y_i P^{ZP})\, Cp_i \left(T_{m_{lim}}^{ZP} - T^{ZP}\right) \tag{4.19}$$

Où $T^{ZR\,(ZP)}(z)$ est la température locale dans la zone de réaction (zone de perméation, respectivement), $T_{m_{\lim}}^{ZP}(z)$ et $T_{m_{\lim}}^{ZR}(z)$ sont les températures aux limites des deux côtés de la membrane, $a_c = 4\,D_{r_3}/\left(D_{r_3}^2 - D_{r_2}^2\right)$ est la surface spécifique de transfert de chaleur par unité de volume de réacteur (ZR), $a_m = 4\,D_{r_2}/D_{r_1}^2$ est la surface spécifique de la membrane par unité de volume de réacteur (ZP), $U_c(z)$ est le coefficient global de transfert de chaleur entre la zone de réaction et le côté de refroidissement et $U_m(z)$ est le coefficient global de transfert de chaleur entre la zone de réaction et la zone de perméation.

Les coefficients globaux d'échange de chaleur, $U_c(z)$ et $U_m(z)$, prenant en compte les phénomènes de convection et de conduction, sont calculés par les équations (4.20) et (4.21).

$$\frac{1}{U_c} = \frac{1}{h_{t_i}} + \frac{D_{r_3} ln\left(\frac{D_{r_3}+2e_w}{D_{r_3}}\right)}{2\lambda_w} + \frac{D_{r_3}}{8\lambda_r^{eff}} + \frac{D_{r_3}}{D_{r_4}}\frac{1}{h_{t_o}} \tag{4.20}$$

$$\frac{1}{U_m} = \frac{1}{h_{m_i}} + \frac{D_{r_1} ln\left(\frac{D_{r_1}+2e_m}{D_{r_1}}\right)}{2\lambda_m} + \frac{D_{r_1}}{D_{r_2}}\frac{1}{h_{m_o}} \tag{4.21}$$

Où λ_m représente la conductivité thermique de la membrane, e_m est l'épaisseur de la membrane, λ_w est la conductivité thermique du tube du réacteur et e_w est son épaisseur. h_{t_i}, h_{t_o}, h_{m_i} et h_{m_o} sont les coefficients locaux d'échange de chaleur pour le tube du réacteur du côté de la réaction et du caloporteur, et pour la membrane du côté de la perméation et de la réaction, respectivement. Les corrélations permettant l'estimation de ces paramètres sont présentées en Annexe C. $T_{m_{\lim}}^{ZR}(z)$ et $T_{m_{\lim}}^{ZP}(z)$ sont déterminées par un bilan énergétique en régime permanent autour de la membrane, et sont exprimées par les équations (4.22) et (4.23).

$$T_{m_{lim}}^{ZP}(z) = T^{ZP}(z) + \left(\frac{h_{m_i}}{h_{m_o}}\frac{D_{r_1}}{D_{r_2}} + \pi D_{r_1} h_{m_i} \frac{ln\left(\frac{D_{r_2}}{D_{r_1}}\right)}{2\lambda_m} + 1\right)^{-1} \left(T^{ZR}(z) - T^{ZP}(z)\right) \tag{4.22}$$

$$T_{m_{lim}}^{ZR}(z) = T_{m_{lim}}^{ZP}(z) + \pi D_{r_1} h_{m_i} \frac{ln\left(\frac{D_{r_2}}{D_{r_1}}\right)}{2\lambda_m} \left(T_{m_{lim}}^{ZP}(z) - T^{ZP}(z)\right) \tag{4.23}$$

Les conditions aux limites à l'entrée pour ce modèle sont :

- $F_i^{ZR}(z=0) = y_{i,in}^{ZR}\, F_{feed}^{ZR}$
- $T^{ZR}(z=0) = T_{in}$
- $P^{ZR}(z=0) = P_{in}^{ZR}$
- $F_i^{ZR}(z=0) = y_{i,in}^{ZP}\, \Phi\, F_{feed}^{ZP}$
- $T^{ZP}(z=0) = T_{in_{sweep}}$
- $P^{ZP}(z=0) = \psi\, P_{in}^{ZR}$

Sauf indication contraire, les principales conditions de fonctionnement fixées dans le cadre de ces simulations sont identiques à celles présentées dans le **Tableau 4.5**. Il suffit d'indiquer que $e_m = 1\ mm$ et $e_w = 2\ mm$, $\lambda_m = 0{,}5\ W.m^{-1}.K^{-1}$.

4.5.1 Résultats de comparaison physique

La présente section fournit une comparaison physique de quelques résultats obtenus dans les deux configurations (R-E-M 1 et R-E-M 2). Les **Figure 4.24**a et **Figure 4.24**b décrivent l'évolution des profils de température le long du réacteur pour les deux configurations, pour une température uniforme de 235 °C du fluide caloporteur.

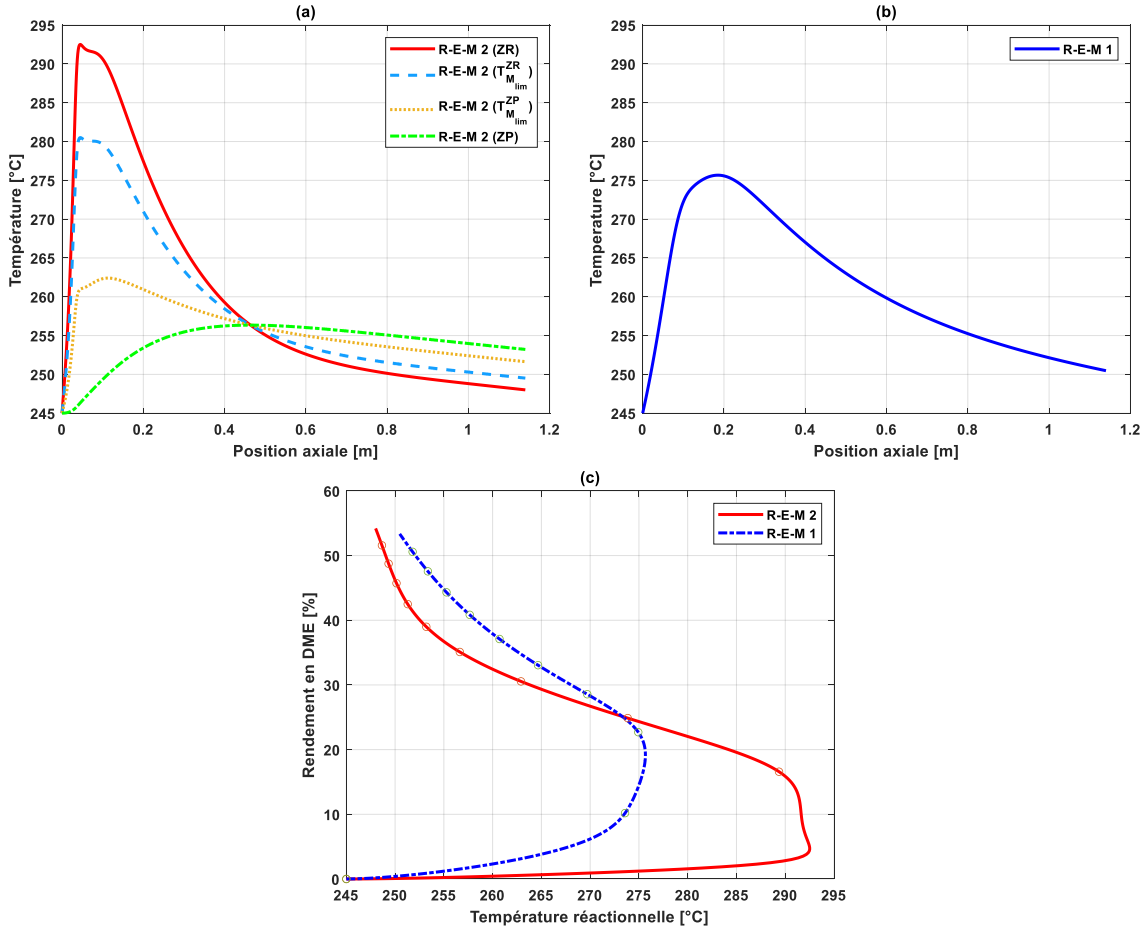


Figure 4.24 : a) Profils de température le long du réacteur R-E-M 2 ; b) Profil de température le long du réacteur R-E-M 1 ; c) Evolution du rendement en DME en fonction de la température ($T_c = 235\ °C$) dans le plan (T^{ZR}; Y_{DME}).

La **Figure 4.24**a indique que la température du point chaud dans le cas du R-E-M 2 est plus élevée que le cas du R-E-M 1. De plus, le point chaud dans le cas de R-E-M 2 est atteint plus rapidement. L'apparition de points chauds est justifiée par la rapidité de génération de chaleur, due au caractère exothermique du procédé, par rapport à la vitesse de transfert de chaleur vers le milieu de refroidissement. Cette comparaison met en évidence la conséquence du bilan de chaleur sur le profil de température qui influence fortement les caractéristiques optimales de la conception du réacteur. De plus, en prenant en compte ces résistances, la température du point chaud atteinte près de l'entrée du réacteur est plus élevée d'environ 20 °C que celle du point chaud obtenu lorsqu'elles sont négligées, ce qui affecte fortement l'activité catalytique et la stabilité de la membrane. En effet, dans le cas de R-E-M 2, le fluide réactionnel dans la zone de réaction encaisse rapidement et entièrement la chaleur générée le long du premier dixième de la longueur du réacteur. Notons que malgré la présence d'un fluide caloporteur et du gaz de balayage, qui agit comme un second fluide de refroidissement dans la première moitié du réacteur, le fluide réactionnel se réchauffe rapidement. En revanche, dans le cas de R-E-M 1, la même quantité de chaleur est répartie entre le fluide réactionnel et le gaz de balayage.

En outre, le couplage à une séparation membranaire limite la baisse de température en maintenant une cinétique de réaction élevée dans le réacteur, ce qui conduit généralement à des températures plus élevées en sortie du réacteur en raison du déplacement d'équilibre thermodynamique dans le sens direct exothermique. Par ailleurs, il convient de souligner que dans le cas de R-E-M 2, la baisse de température le long du réacteur est également limitée par le fluide perméat qui devient une source de

chaleur dans la seconde moitié du réacteur. Ceci revient principalement aux différentes résistances de transfert de chaleur présentes dans le système permettant d'inverser l'ordre des températures dans la seconde moitié du réacteur.

En ce qui concerne les températures aux limites des deux côtés de la membrane, $T_{m_{\lim}}^{ZP}(z)$ et $T_{m_{\lim}}^{ZR}(z)$, la même évolution est observée avec une pente différente selon l'effet de refroidissement (fluide caloporteur ou fluide perméat). A partir de ces évolutions, on peut noter que la conduction thermique de la membrane est le principal phénomène limitant pour le transfert de chaleur entre la zone de réaction et la zone de perméation. Ceci est dû à la faible conductivité de la membrane (environ 0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et à l'épaisseur relativement grande du matériau par rapport aux coefficients de transfert des deux côtés. Dans ce contexte, la température du fluide réactionnel et le rendement en DME sont plus influencés par la température du fluide caloporteur que par celle du fluide perméat (U_c, environ 160 $W.m^{-2}.K^{-1}$, supérieur à U_m, environ 90 $W.m^{-2}.K^{-1}$). Ce résultat incite donc le développement de membranes plus conductrices pour minimiser ces limitations.

La **Figure 4.24**c compare l'évolution obtenue du rendement en DME en fonction de la température de réaction dans les deux configurations. Les résultats comparatifs montrent que les deux configurations atteignent quasiment un rendement en DME identique en sortie du réacteur, mais le comportement à l'intérieur du réacteur est différent, principalement dans les trois premiers dixièmes de la longueur du réacteur. Ceci indique que les résistances de transfert de chaleur influent sur le rendement en DME dans les premières sections du réacteur, sous les conditions de fonctionnement considérées.

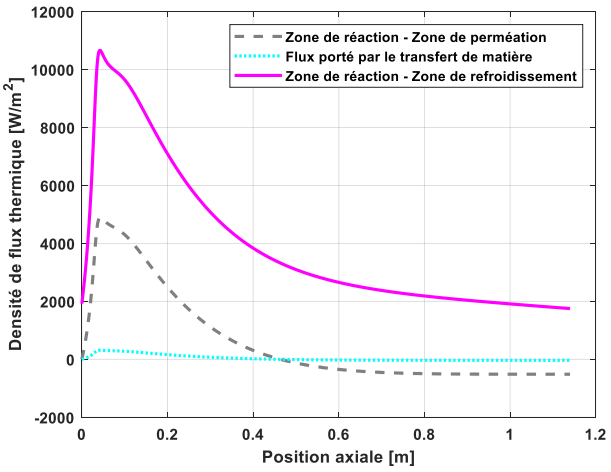


Figure 4.25 : Évolution des profils des flux de chaleur échangés dans la configuration R-E-M 2.

La **Figure 4.25** illustre l'évolution spatiale des flux de chaleur échangés entre les différents compartiments du réacteur R-E-M 2. Cette figure montre que la contribution du flux de chaleur transporté par le flux séparé est négligeable par rapport au flux de chaleur échangé entre les zones de réaction et de perméation, et à celui échangé entre les zones de réaction et de refroidissement. Ce résultat justifie l'hypothèse habituellement utilisée dans la littérature consistant à négliger le flux de chaleur transporté par la perméation de la matière à travers la membrane. En outre, comme démontré précédemment sur la **Figure 4.24**a, la **Figure 4.25** confirme également le double rôle thermique du fluide perméat.

En résumé, les résultats physiques présentés sur les **Figure 4.24** et **Figure 4.25** indiquent que, si le même rendement peut être atteint en sortie du réacteur, le comportement à l'intérieur du réacteur diffère dans les premières sections, ce qui influence fortement les performances d'une configuration R-E-M intensifiée. En outre, les **Figure 4.24** et **Figure 4.25** révèlent l'influence des limitations du

transfert de chaleur à travers la membrane sur le profil de température créant un point chaud de température fortement nuisible au catalyseur et aux différents aspects discutés précédemment. Par conséquent, l'identification d'un profil de température optimal et une élimination efficace d'eau sont donc de véritables défis pour la synthèse directe du DME à partir de CO_2. C'est la raison pour laquelle l'optimisation du réacteur, en se concentrant sur ces deux profils, est abordée ci-dessous.

4.5.2 Optimisation de la configuration (R-E-M 2)

De la même manière que la partie précédente, trois cas d'optimisation sont proposés : i) optimisation unique de la densité de flux chaleur (Cas A) ; ii) optimisation unique de la densité de flux de matière de l'eau éliminée (Cas B) ; et iii) optimisation simultanée des deux profils (flux de matière et de chaleur (Cas C)).

4.5.2.1 Optimisation de la densité de flux de chaleur (Cas A)

Dans la présente optimisation, le profil théorique de densité de flux de chaleur $\left(J_{Heat}(S_w)\right)$ échangé entre la zone de réaction et la zone de refroidissement est considéré comme la seule variable de décision pour une configuration R-E-M 2. Deux cas d'optimisation sont traités, à savoir :

- L'optimisation de la densité de flux de chaleur avec une température d'entrée du gaz de balayage égale à la température d'entrée du fluide réactionnel (Cas A1) ;
- L'optimisation simultanée de la densité de flux de chaleur et de la température d'entrée du gaz de balayage (Cas A2).

Le problème d'optimisation pour chaque cas peut être formulé de la manière suivante :

Cas A1 :

$$Min_{(J_{Heat}\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\})}\left\{OF = -Y_{DME} + 10^8 \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$0 \leq J_{Heat}(S_w) \leq \begin{cases} 10000\ W.m^{-2};\ 1 \leq S_w \leq 4 \\ 5000\ W.m^{-2};\ 4 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$G_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Cas A2 :

$$Min_{\left(\substack{J_{Heat}\,(S_w)\{1\leq w\leq 10\} \\ T_{in_{sweep}}}\right)}\left\{OF = -Y_{DME} + 10^8 \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2\right\}$$

s.a.

$$0 \leq J_{Heat}(S_w) \leq \begin{cases} 10000\ W.m^{-2};\ 1 \leq S_w \leq 4 \\ 5000\ W.m^{-2};\ 4 < S_w \leq 10 \end{cases}$$

$$200\ °C \leq T_{in_{sweep}} \leq 260\ °C; if\ T_{in_{sweep}} \neq T_{in}$$

$$G_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Les résultats de ces deux cas d'optimisation sont présentés sur la **Figure 4.26**.

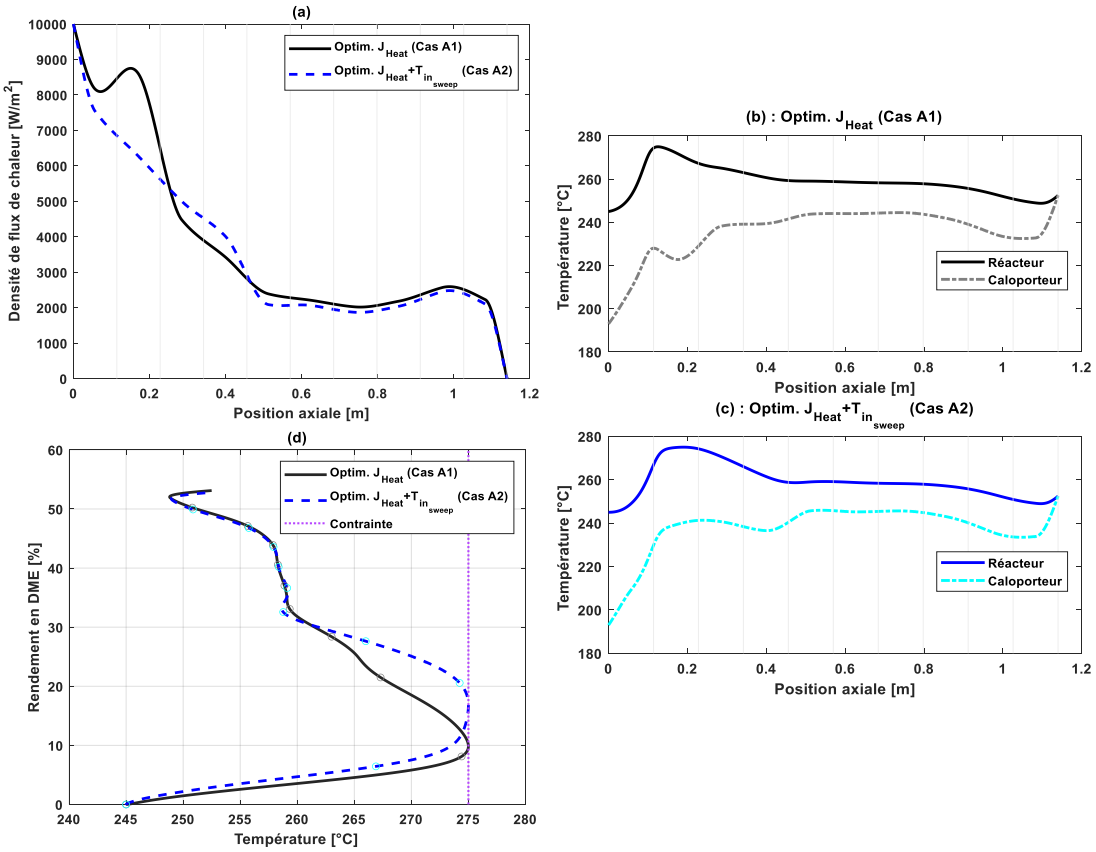


Figure 4.26 : a) Profils optimaux de densité de flux de chaleur théorique (J_{Heat}) pour les Cas A1 et A2 ; b) et c) Profils des températures de réaction et de fluide caloporteur correspondant à chaque flux de chaleur optimal pour les deux cas d'optimisation ; d) Évolution du rendement en DME en fonction de la température de réaction dans les deux cas d'optimisation.

La **Figure 4.26**a présente l'évolution des profils de flux de chaleur optimaux, échangés entre la zone de réaction et la zone de refroidissement, le long du réacteur. Les profils obtenus dans les deux cas d'optimisation débutent, pratiquement, avec la valeur la plus élevée possible de 10 kW.m^{-2} pour le flux de chaleur afin de compenser la forte augmentation de température à l'entrée du réacteur. Cet ordre de grandeur a déjà été rencontré dans la partie précédente dans le cas de l'optimisation du flux de chaleur dans une configuration R-E. Cela confirme la similitude de l'élévation de température dans les deux configurations R-E et R-E-M 2. Pour le même objectif, une température d'entrée du fluide caloporteur relativement basse est requise, comme le montrent les **Figure 4.26**b et **Figure 4.26**c. Par la suite, les deux profils présentent quasiment la même tendance le long du réacteur. Le flux de chaleur extrait diminue le long du réacteur pour limiter la baisse de température, favorisant ainsi la cinétique.

L'optimisation simultanée du flux de chaleur et de la température d'entrée du gaz de balayage (Cas A2) aboutit à une température optimale d'entrée du gaz de balayage de 230 °C, inférieure à la valeur considérée dans la première optimisation du Cas A1 (245 °C). De ce fait, le flux de chaleur échangé avec le fluide perméat est plus grand dans le cas d'optimisation simultanée du flux de chaleur et de la température d'entrée du gaz de balayage (Cas A2) que dans le cas de la seule optimisation du flux de chaleur (Cas A1). Ceci explique, d'une part, la position du profil de flux chaleur échangé avec le fluide caloporteur de l'optimisation ($J_{Heat} + T_{in_{sweep}}$) en dessous du profil du premier cas (seulement J_{Heat}). D'autre part, la température du fluide caloporteur requise dans le Cas A1 est plus basse dans la deuxième section du réacteur, comme indiqué sur les **Figure 4.26**b et **Figure 4.26**c.

La **Figure 4.26**d présente l'évolution du rendement en DME en fonction de la température de réaction obtenue dans les deux cas d'optimisation. Les deux optimisations conduisent au même rendement final en sortie du réacteur, mais le comportement à l'intérieur du réacteur reste différent, en particulier dans les trois premiers segments du réacteur. Cela signifie que le choix optimal de la température d'entrée du gaz de balayage influence également les caractéristiques optimales de la conception du réacteur. De plus, en raison de la différence du flux de chaleur échangé avec le fluide perméat, l'optimisation unique du flux de chaleur échangé avec le fluide caloporteur atteint le point chaud plus rapidement que l'autre cas, ce qui est cohérent avec les résultats montrés précédemment. Soulignons que le même rendement final a été obtenu dans le cas de R-E-M 1. Les profils de vitesses de réaction de ces deux cas d'optimisation sont présentés en Annexe C (**Figure C.1**).

4.5.2.2 Optimisation de la densité de flux de matière (élimination de l'eau) (Cas B)

Dans la présente optimisation, le profil théorique de densité de flux de matière d'eau éliminée $\left(J_{H_2O}(S_w)\right)$ est considéré comme la seule variable de décision pour une configuration R-E-M 2. Ce choix est réalisé afin d'évaluer l'effet des résistances de transfert de chaleur sur le profil optimal de l'eau éliminée, et inversement. Le profil optimal sera comparé sur la même figure avec celui obtenu dans le cas du R-E-M 1. De la même manière et pour le même problème d'optimisation posé dans le cas du R-E-M 1, les résultats d'optimisation sont présentés sur la **Figure 4.27**.

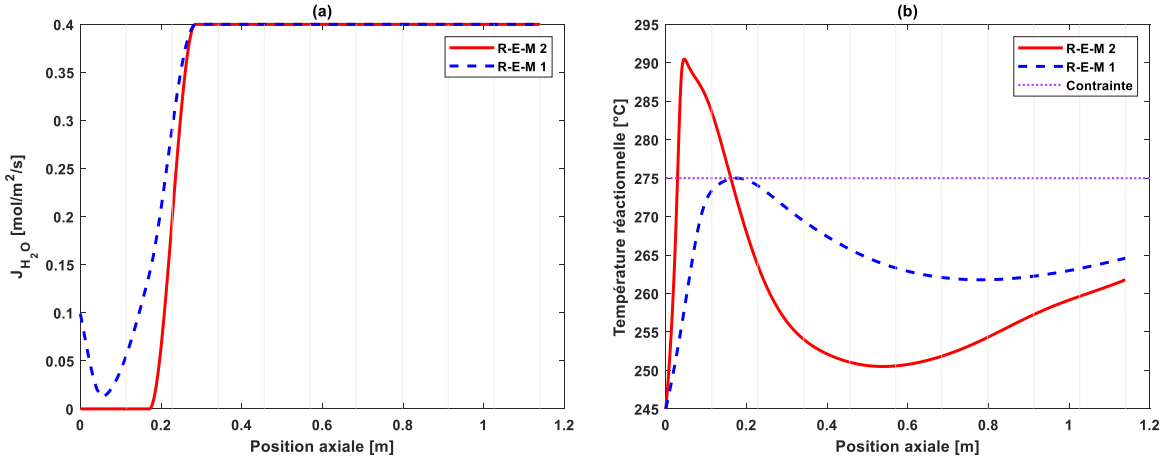


Figure 4.27 : a) Profils théoriques de la densité de flux d'eau éliminée (J_{H_2O}) ; b) Profils de températures dans chaque configuration optimale R-E-M 2 et R-E-M 1.

Les **Figure 4.27**a et **Figure 4.27**b superposent les profils de la densité de flux d'eau éliminée et les profils de température dans la zone de réaction pour les deux configurations R-E-M 2 et R-E-M 1. Comme indiqué précédemment, l'élimination de l'eau est accompagnée d'une augmentation de la température due au déplacement de l'équilibre dans la direction exothermique de la conversion des réactifs. Cependant, comme on l'avait déjà montré dans le cas de R-E-M 1, le comportement du profil, qui diminue dans les premiers segments puis augmente à nouveau pour favoriser la séparation de l'eau dans les segments restants, garantit une température de réaction inférieure à la limite autorisée, comme le montre la **Figure 4.27**b. Or, dans le cas de R-E-M 2, même avec la non-séparation totale d'eau dans les deux premiers segments du réacteur, la contrainte de température se révèle impossible à satisfaire. Dans ce cas, le refroidissement à la fois par le fluide caloporteur ($T_c = 235\ °C$) et par le fluide perméat ($T_{in_{sweep}} = T_{in} = 245\ °C$) est insuffisant pour contrôler l'augmentation importante de température dans ces premiers segments, contrairement au cas de R-E-M 1.

Les résultats de cette optimisation mettent à nouveau en évidence l'effet de ces résistances thermiques (bilans énergétiques distincts considérés dans les zones de réaction et de perméation). En d'autres termes, l'optimisation unique du profil de l'eau séparée permet de respecter la contrainte de température dans le R-E-M 1, ce qui n'est pas le cas pour le R-E-M 2. L'optimisation du flux de chaleur doit donc être privilégiée avant celle du flux de matière.

4.5.2.3 Optimisation simultanée de J_{Heat} et de J_{H_2O} (Cas C)

Dans cette section, les profils de la densité de flux de chaleur et la densité de flux d'eau éliminée sont considérées simultanément comme des variables de décision. Le problème d'optimisation dans le cas du R-E-M 1 a été déjà posé dans la partie précédente. Par ailleurs, le problème d'optimisation dans le cas du R-E-M 2 sera présenté ci-dessous, et les résultats d'optimisation sont résumés sur la **Figure 4.28**.

$$Min_{\substack{J_{Heat}\,(S_w)\{1\le w\le 10\}\\ J_{H_2O}\,(S_w)\{1\le w\le 10\}}} \left\{ OF = -Y_{DME} + 10^8 \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$0 \le J_{Heat}(S_w) \le \begin{cases} 10000\ W.m^2;\ 1 \le S_w \le 4 \\ 5000\ W.m^2;\ 4 < S_w \le 10 \end{cases}$$

$$0 \le J_{H_2O}(S_w) \le \begin{cases} 0{,}2\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ S_w = 1 \\ 0{,}42\ mol.m^{-2}.s^{-1};\ 1 < S_w \le 10 \end{cases}$$

$$G_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

$$G_2 = max\left\{0, \left(-F_{H_2O}^{ZR}(z)\right)\right\}$$

La **Figure 4.28**a regroupe le profil optimal de la densité de flux de chaleur échangé avec le fluide caloporteur dans le cas du R-E-M 2 et du R-E-M 1. Dans le cas du R-E-M 2, le flux de chaleur optimal requis pour respecter la contrainte de température est plus grand que le celui du cas du R-E-M 1 dans les deux premiers segments du réacteur. Ceci est principalement dû à la forte augmentation de température discutée précédemment, nécessitant une faible température d'entrée du fluide caloporteur dans le R-E-M 2, comme le montrent les **Figure 4.28**d et **Figure 4.28**d'.

En aval des trois premiers segments du réacteur, le profil de flux de chaleur dans le cas du R-E-M 2 reste constant autour de 4 kW/m^2 pour assurer une cinétique appropriée et une vitesse de production d'eau suffisante dans le réacteur. Les profils de vitesse de réaction peuvent être consultés en Annexe C (**Figure C.2**). De même, en raison de la stimulation des réactions dans le sens exothermique, les profils de température dans la zone de réaction pour les deux configurations augmentent dans les derniers segments du réacteur, comme le montrent les **Figure 4.28**d et **Figure 4.28**d'.

La **Figure 4.28**b présente les profils optimaux du flux d'eau éliminée. Dans le cas d'une optimisation simultanée avec le flux de chaleur, la séparation de l'eau est recommandée le long de tous les segments du réacteur dans les deux configurations, conduisant ainsi au même profil au sein des deux configurations. De même, cette optimisation simultanée aboutit à un débit molaire d'eau nul en sortie du réacteur des deux configurations (**Figure C.3** en Annexe C), ce qui nous laisse affirmer que l'optimisation simultanée des deux flux est toujours recommandée.

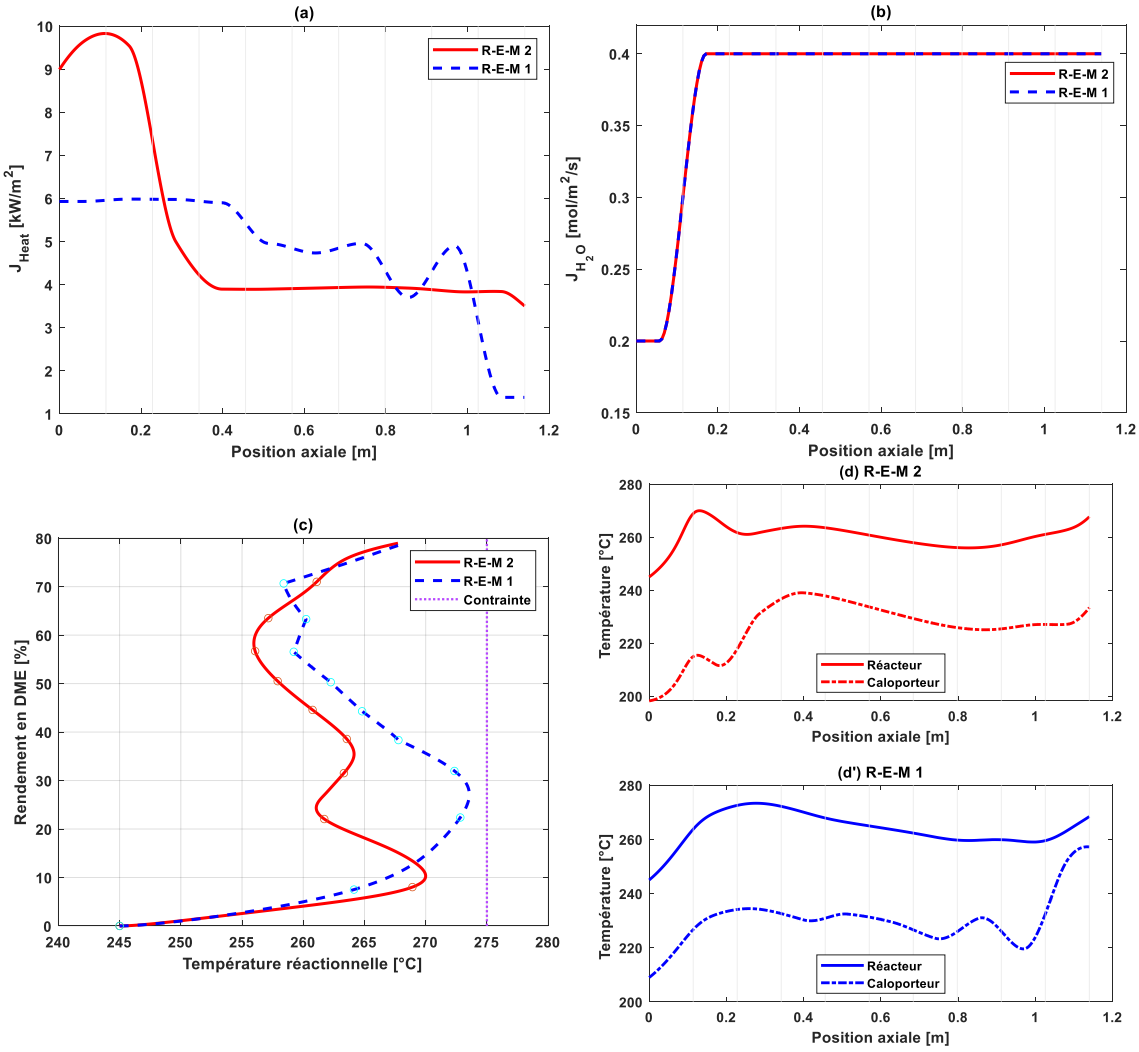


Figure 4.28 : a) Profils théoriques optimaux de la densité de flux de chaleur ; b) Profil théorique optimal de la densité de flux d'eau séparée ; c) Évolution du rendement en DME en fonction de la température de réaction dans les deux configurations. d) et d') Profils des températures de réaction et du caloporteur correspondant à chaque configuration optimale. ($T_{in_{sweep}} = 245\ °C$)

Finalement, ce dernier cas d'optimisation aboutit à la même température de sortie et au même rendement final en DME d'environ 80% dans les deux configurations, comme le montre la **Figure 4.28**c, sans atteindre la température maximale autorisée. Ceci indique que le rendement est fortement lié au flux d'eau séparée qui est identique dans les deux configurations. De plus, grâce aux marques cycliques, il est intéressant de noter, à travers la **Figure 4.28**c, que la croissance spatiale du rendement en DME au sein du réacteur est identique pour les deux configurations. Par exemple, d'un cercle à un autre sur chaque profil, l'augmentation du rendement en DME est similaire.

En résumé, les résultats de la présente section ont clairement montré que ces résistances affectent le profil de température dans les premiers segments du réacteur, et donc l'activité catalytique et la stabilité de la membrane. Ce résultat est important car, bien qu'un rendement identique est obtenu en sortie du réacteur, le comportement à l'intérieur du réacteur reste différent ce qui affecte fortement les caractéristiques optimales de la conception du réacteur.

4.6 Conclusions

Ce chapitre a permis de présenter une optimisation dynamique détaillée pour la synthèse directe de DME à partir de CO_2 et d'H_2 pour deux configurations intensifiées : Réacteur-Echangeur de chaleur et une configuration couplant trois fonctions élémentaires : Réacteur-Echangeur de chaleur et séparateur Membranaire (R-E-M), en se concentrant sur l'aspect méthodologique qui peut être utilisé comme guide pour aider ou évaluer le développement de stratégies technologiques innovantes.

Dans le cas de la configuration R-E, les résultats des différentes optimisations ont montré des performances quasiment identiques en sortie du réacteur. Malgré la difficulté de réaliser certaines stratégies, d'autres sont faisables et réalisables, comme l'échange à co-courant avec un fluide caloporteur, ou une distribution optimale du catalyseur le long du réacteur. Les optimisations proposées ont permis l'amélioration de la conversion de CO_2 et le rendement en DME par passe dans des configurations couplant uniquement la réaction et l'échange de chaleur. Ces résultats ont également démontré que, quelle que soit la stratégie d'optimisation utilisée, le rendement en DME reste toujours limité par la barrière d'équilibre thermodynamique dans ce type de configuration R-E.

Pour la configuration R-E-M, différentes optimisations (mono et multi-objectifs) ont été proposées. L'approche utilisée vise à surmonter les principales limitations tout en maximisant les performances. En outre, cette approche fournit un aperçu sur la conception optimale de cette configuration. Les résultats ont démontré les potentialités d'amélioration offertes par l'exploitation optimale de la synergie entre les fonctions élémentaires de transformation. L'optimisation de la densité de flux molaire d'eau permet de surmonter le problème d'inhibition cinétique. L'optimisation simultanée de la densité de flux de chaleur et de la densité de flux molaire d'eau permet non seulement d'atteindre cet objectif, mais aussi d'obtenir un mélange sec en sortie du réacteur, ce qui pourrait permettre de réduire l'effort de séparation et de purification en aval (élimination de la séparation post réactionnelle (eau/méthanol)), permettant ainsi un gain économique.

Sur la base des lois physiques, les effets des résistances de transfert de chaleur, à travers la membrane et à travers le tube du réacteur qui permet l'échange de chaleur avec un caloporteur, ont été étudiés et comparés à une configuration où ces résistances à travers la membrane n'étaient pas prises en compte. Les résultats de cette partie ont clairement démontré que ces résistances affectent fortement le profil de température dans les premiers segments de la longueur du réacteur, et donc la cinétique de réaction. Ce résultat est important car, bien que le rendement obtenu en sortie du réacteur est identique, le comportement à l'intérieur du réacteur est différent ce qui affecte fortement les caractéristiques optimales de la conception du réacteur. De plus, la prise en compte de ces résistances a montré l'apparition d'un point chaud, à l'entrée du réacteur, plus élevé d'environ 20 °C que le point chaud obtenu lors de leur non prise en compte, d'où une influence significative sur l'activité catalytique et la stabilité de la membrane. De même, les résultats de simulation ont montré que le flux de chaleur transporté par le transfert de matière à travers la membrane est négligeable par rapport aux flux de chaleur échangés avec les fluides caloporteur et de perméat. En outre, dans le cas de la prise en compte de ces résistances, les résultats accordent la priorité à l'optimisation du flux de chaleur avant l'optimisation du flux de matière pour respecter la contrainte de température imposée.

Le profil théorique du flux de chaleur pourrait être physiquement atteint, ou approché, en manipulant le profil de température du fluide caloporteur et/ou les paramètres de transfert de chaleur (coefficient global, surface d'échange, propriété du matériau, propriétés physiques du système, etc.). En outre, par rapport au flux de matière, une certaine amélioration de la concentration réelle pourrait être obtenue en manipulant les paramètres géométriques et opérationnels de la membrane de séparation (section transversale et épaisseur de la membrane, pression partielle de l'eau du côté perméat, débit,

composition et mode d'écoulement du gaz de balayage). Dans ce contexte, une combinaison du procédé de séparation par membrane avec un procédé de séparation par adsorption, avec une unité de régénération d'adsorbant, peut également être une possibilité pour se rapprocher davantage de la courbe théorique. A ce niveau, d'après les résultats obtenus, le matériau membranaire doit également assurer, en plus des principales caractéristiques de perméation, les conditions de stabilité mécanique et thermochimique adéquates, qui lui permettent de résister aux conditions de fonctionnement du procédé (haute température et haute pression) et de préserver sa structure. Dans ce contexte, on peut citer les membranes microporeuses et leurs dérivés, les membranes à tamis moléculaires, etc.

Un rendement en DME d'environ 95% avec une conversion de CO_2 d'environ 98% par passe ont été obtenus dans un seul équipement multifonctionnel optimisé. Les résultats présentés mettent en évidence le développement de méthodologies innovantes pour démontrer le potentiel des réacteurs multifonctionnels, de sorte que des conceptions optimisées puissent être proposées et testées selon des approches phénoménologiques et des démonstrations expérimentales.

Dans le but de proposer certains designs de réacteur et de procédés et d'évaluer les possibilités d'atteindre des performances d'un réacteur multifonctionnel couplant les différentes fonctionnalités dans le même équipement, l'optimisation d'un procédé hybride constitué de briques élémentaires de réacteurs intensifs, d'échangeurs de chaleur et/ou de séparateurs intermédiaires sans aucun recyclage sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Optimisation des procédés hybrides de briques élémentaires sans recyclage

Dans le but de proposer certains designs de réacteur et de procédés et d'évaluer les possibilités d'atteindre des performances d'un réacteur multifonctionnel couplant les différentes fonctionnalités dans le même équipement, l'optimisation d'un procédé hybride constitué de briques élémentaires de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et/ou de séparateurs intermédiaires sans aucun recyclage est présentée dans ce chapitre. Dans un premier temps, une cascade de réacteurs avec refroidissements intermédiaires sera optimisée, puis comparée aux cas d'optimisation traités dans le chapitre 4 (section 4.3.3). Dans la deuxième partie, une optimisation d'une série de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs intermédiaires sera évaluée. Cette optimisation n'est pas un cas supplémentaire d'optimisation, mais plutôt une optimisation d'un procédé hybride de synthèse directe du DME. Par conséquent, l'optimisation traitée a pour objectif de répondre à la question suivante : peut-on atteindre le haut rendement (le maximum atteignable) obtenu dans un équipement multifonctionnel optimisé avec des équipements séparés ?

5.1 Optimisation d'une série de réacteurs avec refroidissement intermédiaire (sans séparation intermédiaire)

A partir des résultats de la **Figure 4.8** du chapitre précédent (section 4.3.3), la forte exothermicité du procédé et la contrainte mise en œuvre peuvent justifier l'absence du mode adiabatique dans les résultats. Pour cette raison, l'optimisation d'une série de réacteurs avec refroidissement intermédiaire, référencée par le "cas 3" est traitée dans cette section. Une comparaison avec les cas d'optimisation traités dans le chapitre précédent (section 4.3.3) sera établie ci-dessous. Dans ce cas 3, un réacteur multi-étagé ou une série de réacteurs fonctionnant en régime adiabatique ($R'_{T,w'} = 1$) et/ou isopéribolique ($R'_{T,w'} = 2$), avec des refroidissements intermédiaires, est étudiée (**Figure 5.1**). Le volume total de cette configuration est similaire à celui du réacteur isopéribolique des cas traités dans le chapitre précédent.

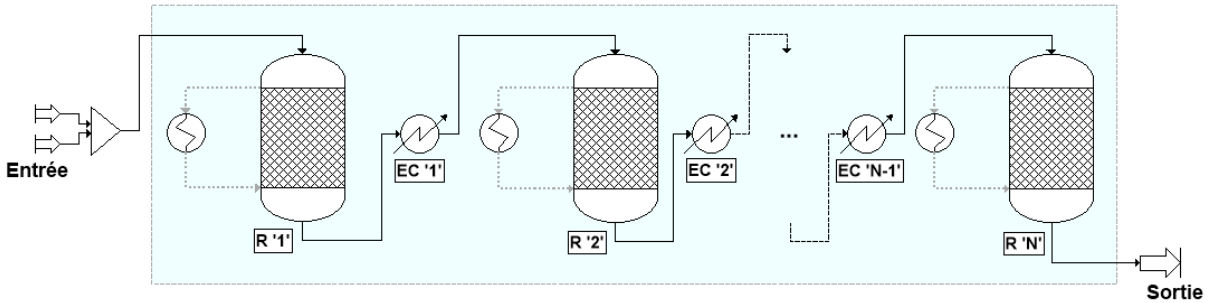


Figure 5.1 : Schéma de la configuration étudiée (cas 3).

Les principales variables de décision dans ce cas sont le nombre de réacteurs dans la série (N_R), le régime thermique de chaque réacteur ($R'_{T,w'}$), la température d'entrée de chaque réacteur ($T_{interstage,w'}$), et la température uniforme du fluide caloporteur (T_c) dans le cas de la sélection du régime isopéribolique. Le problème d'optimisation du cas 3 peut être formulé comme suit :

$$Min_{\begin{pmatrix} N_R \\ R'_{T,w'} \\ T_{interstage,w'} \\ T_c \end{pmatrix}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$2 \leq N_R \leq 5$$

$$T'_{R,w'} = \{1, 2\}$$

$$200\ °C \leq T_{interstage,w'} \leq 245\ °C; 1 \leq w' \leq N_R$$

$$190\ °C \leq T_c \leq\ 245\ °C; si\ T'_{R,w'} = 2$$

$$G'_1 = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Les résultats d'optimisation du cas 3 sont présentés sur la **Figure 5.2** et dans le **Tableau 5.1**.

Comme la **Figure 5.2** le décrit, cinq réacteurs sont sélectionnés, où le rendement en DME augmente d'un réacteur à un autre. Il convient de mentionner que l'utilisation d'un plus grand nombre de réacteurs n'améliore pas significativement le rendement en raison de la limitation thermodynamique et de la composition du mélange réactionnel. De plus, l'augmentation du nombre de réacteurs n'induit qu'un coût économique plus élevé.

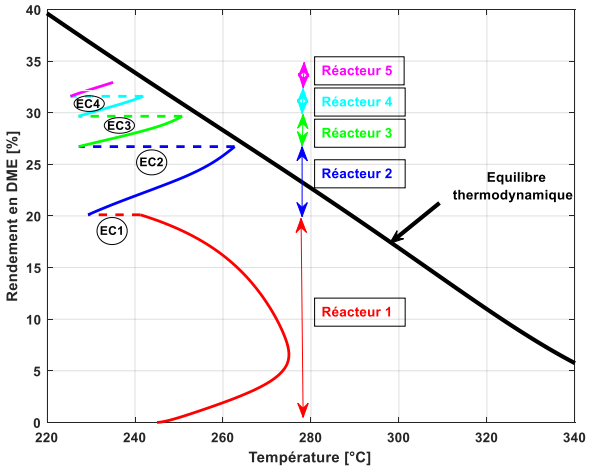


Figure 5.2 : Évolution du rendement en DME en fonction de la température dans une série de réacteurs optimisée.

Les résultats montrent qu'un régime isopéribolique avec une température uniforme du caloporteur de 196 °C est recommandé au sein du premier réacteur de la série. Cette température a été également recommandée dans le cas de l'optimisation statique de T_c au cours des optimisations réalisées dans le chapitre précédent. Ce choix permet de satisfaire les contraintes et d'amener la température à son maximum autorisé dans le réacteur (cinétique favorisée). Tous les autres réacteurs sont adiabatiques avec une température d'entrée d'environ 227 °C. Les trajectoires adiabatiques le long de chaque réacteur sont quasiment linéaires : la déviation de la linéarité est expliquée par la présence de plusieurs réactions avec des enthalpies différentes. Un simple calcul des pentes des élévations adiabatiques, indique que la prédominance peut être attribuée à la réaction de déshydratation du DME (r_3) dans ces

sections ($T \approx T_{interstage} + J'_{r_3} X_3$). Cette pente diminue à travers la série en raison de la baisse de l'évolution de la conversion au sein du réacteur.

Tableau 5.1 : Résultats quantitatifs de l'optimisation du cas 3.

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5
Régime thermique	Isopéribolique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique
Température d'entrée [°C]	245,00	229,33	227,21	227,16	225,31
Température de caloporteur [°C]	195,91	–	–	–	–
Longueur [cm]	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8
Rendement en DME [%]	32,94				

Il convient d'indiquer que la même optimisation de ce cas 3 a été effectuée en optimisant en plus la longueur de chaque réacteur. Les résultats sont quasiment identiques que ceux obtenus dans le cas des réacteurs de longueurs identiques : le premier réacteur était légèrement plus long et le deuxième légèrement plus court, tandis que le reste des réacteurs étaient de même longueur. Globalement, dans ce type de configuration en cascade (réacteurs en série), pour des raisons techniques et économiques, il serait plus pratique de disposer des réacteurs de mêmes dimensions. Car la fabrication d'un ensemble de réacteurs de longueur similaire réduit les exigences de construction, d'où la réduction des coûts. De même, des réacteurs identiques sont plus pratiques dans la mesure où ils offrent une moindre complexité de maintenance de la série, et une substitution plus facile d'un réacteur avec un autre dans le cas de pannes de fonctionnement.

Habituellement, malgré la simplicité de conception et d'utilisation des réacteurs adiabatiques, l'augmentation problématique de la température entraîne des difficultés dans ces procédés exothermiques. Un débit de recyclage plus grand est aussi prévisible dans le cas d'un procédé avec recyclage (faibles conversions par passe). Ce type de configuration a été utilisé pour la synthèse du méthanol (procédé Haldor-Topsøe) et pour le procédé de synthèse du méthane (Ghaib et al., 2016). Or, comme la synthèse directe du DME implique une autre réaction exothermique en plus des réactions de base considérées dans la synthèse du méthanol, un réacteur isopéribolique suivi d'une série de réacteurs adiabatiques peut être utile pour éviter les problématiques susmentionnées. En outre, le nombre de réacteurs adiabatiques dans la série dépendra de la précision recherchée par l'utilisateur.

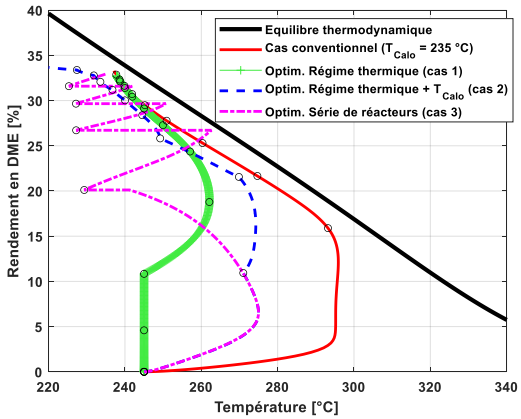


Figure 5.3 : Comparaison des résultats d'optimisation de la cascade avec certains résultats d'optimisation du chapitre 4 (cas 1 et cas 2) dans le plan (rendement en DME, température réactionnelle).

Dans le but d'obtenir une vision globale, la **Figure 5.3** compare les résultats d'optimisation dans le cas d'une cascade de réacteurs avec refroidissements intermédiaires (cas 3), et les cas d'optimisation du chapitre précédent (section 4.3.3) avec le cas isopéribolique considéré conventionnel (f_{cat}= 100% and T_C = 235 °C sur toute la longueur d'un réacteur-échangeur de chaleur).

La **Figure 5.3** montre que les différentes optimisations permettent d'atteindre les mêmes performances en sortie du réacteur. Le respect des contraintes et le choix de l'approche d'optimisation engendrent des comportements différents au sein du réacteur. La compréhension de l'évolution du mélange au sein du réacteur est facilitée par l'utilisation de marques cycliques. En effet, le rendement en DME dans le premier dixième du réacteur est d'autant plus grand que la température du mélange réactionnelle est élevée (dépendance directe entre les constantes cinétiques et la température). La gestion inappropriée du transfert de chaleur (cas conventionnel) engendre une génération plus rapide de la chaleur que son évacuation, d'où, une forte intensité du point chaud au sein du réacteur. A contrario, le contrôle de température dans les cas d'optimisation induit une évolution progressive du mélange réactionnel le long du réacteur tout en respectant la contrainte imposée.

Bien que la diversité des méthodes d'optimisation proposées pour améliorer les performances du réacteur aient été efficaces, les performances du réacteur restent cependant toujours limitées par la barrière de l'équilibre thermodynamique (résultat prévisible). C'est la raison pour laquelle un procédé hybride de briques élémentaires en présence d'une séparation intermédiaire sera étudié dans la section suivante.

5.2 Optimisation d'une cascade de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs

La présente étude traite une optimisation d'une série de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs intermédiaires. Dans le but d'améliorer les performances en simple passe, aucun recyclage n'est pris en compte dans cette section. Une configuration sans recyclage évite l'installation des compresseurs, ce qui induit une réduction des coûts d'investissement et opérationnels. De même, un procédé moins complexe est obtenu sans recyclage. La présence des recyclages engendre l'apparition de certaines limitations dans le procédé, telles que, des limitations par des recyclages, des débits de purge, perte des réactifs, etc. Cependant, la présence de recyclage dans une boucle de synthèse nécessitera une étude particulière. Ce point fera l'objectif du prochain chapitre. Dans cette section, le schéma de la configuration étudiée est présenté sur la **Figure 5.4**.

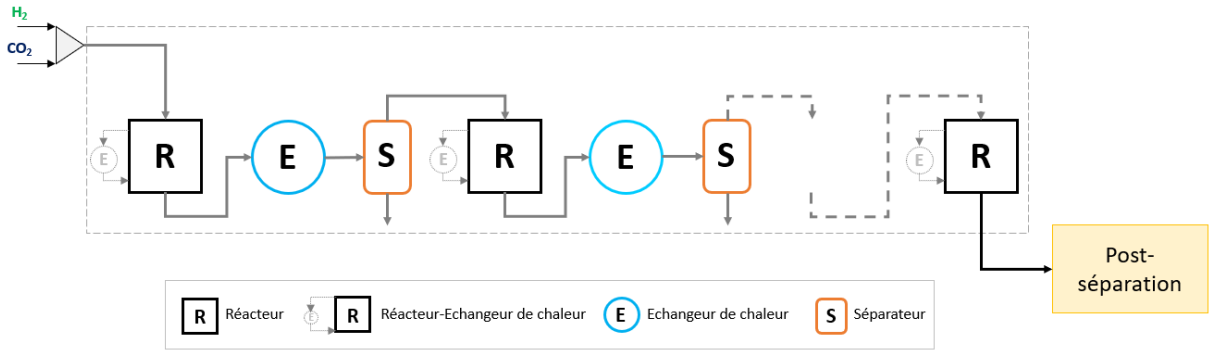


Figure 5.4 : Schéma représentatif de la configuration de la cascade étudiée.

Soulignons que le volume total de cette configuration est similaire à celui du Réacteur-Echangeur isopéribolique ou celui du R-E-M des cas précédents avec un rapport H_2/CO_2 de 3 en alimentation du procédé. Le nombre de réacteurs (N_R) dans cette configuration est maintenu dans la majorité des cas

à cinq, résultat d'une optimisation précédente (R1 à R5). D'autres configurations à six ou à sept réacteurs seront aussi proposées (R1 à R7). L'ajout des séparateurs intermédiaires permet le déplacement de l'équilibre thermodynamique, qui engendre sans doute la réduction du débit de recyclage dans les schémas de production conventionnels. Notons dans un premier temps que le choix du matériau (ou de l'unité) optimal(e) de séparation n'est pas la priorité dans cette étude, mais certaines pistes seront proposées en fonction des résultats obtenus.

Différents cas d'optimisation mono-objectif ont été traités qui diffèrent par les variables de décision considérées. Selon le cas d'optimisation étudié, les variables de décision seront la température à l'entrée de chaque réacteur '$T_{interstage}$', le mode de fonctionnement du réacteur 'R_T' (adiabatique ou isopéribolique), la longueur de chaque réacteur 'z_w', la température uniforme du fluide caloporteur dans le cas d'un réacteur isopéribolique 'T_c', le taux de séparation de l'eau '$S_R^{H_2O}$', le taux de séparation du DME 'S_R^{DME}' et le taux de séparation du méthanol '$S_R^{Méth}$'. Le critère d'optimisation est toujours le rendement global du procédé en DME. Le calcul du rendement tient compte du flux de DME en sortie du dernier réacteur de la cascade ainsi que du flux de DME séparé à la sortie de chaque réacteur si sa séparation intermédiaire est prise en compte. La contrainte de température restera toujours appliquée dans tous les cas d'optimisation. Un cas particulier d'une possibilité d'apport/séparation d'hydrogène '$S_R^{H_2}$' au niveau de l'entrée/sortie des réacteurs de la série sera traité en fin de section.

Uniquement quelques cas d'optimisation vont être présentés dans cette section. Ces cas sont résumés dans le **Tableau 5.2**. D'autres cas d'optimisation sont résumés en Annexe D dans le **Tableau D.3**.

Tableau 5.2 : Cas d'optimisation présentés dans cette section.

Optimisation	Variables de décision	Description
Cas 1	$T_{interstage}, T_c^{R1}, S_R^{H_2O}, S_R^{DME}$	R1 : Isopéribolique ; R2 à R5 : Adiabatique ;
Cas 1'	$T_{interstage}, T_c^{R1}, S_R^{H_2O}$	R1 : Isopéribolique ; R2 à R5 : Adiabatique ;
Cas 2	$T_{interstage}, R_T, T_c, S_R^{H_2O}, S_R^{DME}$	$N_R = 5$
Cas 2'	$T_{interstage}, R_T, T_c, S_R^{H_2O}$	$N_R = 5$
Cas 3	$T_{interstage}, T_R, T_c, S_R^{H_2O}, S_R^{H_2}$	$N_R = 5$
Cas 3'	$T_{interstage}, T_R, T_c, S_R^{H_2O}, S_R^{H_2}$	$N_R = 6$
Cas 4	$T_{interstage}, T_R, T_c, S_R^{H_2O}, S_R^{H_2}$	$N_R = 6$ (R1 à R3 : isopéribolique ; R4 à R6 adiabatiques)

5.2.1 Cas 1

Dans le Cas 1, le premier réacteur a été considéré isopéribolique et tous les autres réacteurs ont été considérés adiabatiques. Ce cas servira de comparaison avec le cas d'optimisation traité précédemment (série de cinq réacteurs dont le premier est isopéribolique) sans séparation intermédiaire (**Figure 5.2**). Cela permettra d'analyser l'effet de la séparation intermédiaire sur l'amélioration du rendement global du procédé. Le problème d'optimisation pour ce Cas 1 est formulé de la manière suivante :

$$Min_{\begin{pmatrix} T_{interstage} \\ T_c \\ S_R^{H_2O} \\ S_R^{DME} \end{pmatrix}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$190\ °C \leq T_{interstage,w'} \leq 275\ °C; 1 \leq w' \leq N_R$$

$$190\ °C \leq T_c \leq 245\ °C$$

$$0 \leq S_R^{H_2O} \leq 1$$

$$0 \leq S_R^{DME} \leq 1$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Où S_R^{DME} et $S_R^{H_2O}$ représentent, respectivement, les taux de séparation de DME et de l'eau en sortie de chaque réacteur (le dernier réacteur de la série n'est pas concerné). Ce taux de séparation est décrit par un nombre réel : une espèce totalement séparée se traduit par un taux de séparation d'une valeur de 1, et une espèce non-séparée par un taux égal à zéro. Pour une meilleure exploration de la région de l'espace de décision et pour s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, les paramètres PopulationSize, MaxGenerations, FunctionTolerance et StepTolerance sont choisis égaux à 700, 650, 10^{-8} et 10^{-8}, respectivement.

L'introduction des taux de séparation permet de modifier l'initialisation à l'entrée de chaque réacteur intermédiaire. Pour ce faire, le débit molaire entrant dans le réacteur d'indice $'k'$ est exprimé en fonction du débit molaire sortant du réacteur d'indice $'k-1'$ et du taux de séparation, comme l'indique l'équation (5.1). Dans le cas d'une séparation totale (c.à.d. taux de séparation égal à 1), le débit molaire entrant dans le réacteur d'indice $'k'$ est nul.

$$F_k^{H_2O\ (DME)} = \left(1 - S_R^{H_2O\ (DME)}\right) F_{k-1}^{H_2O\ (DME)} \quad (5.1)$$

Les résultats de cette optimisation sont présentés sur la **Figure 5.5** et dans le **Tableau 5.3** qui compare aussi les résultats avec la cascade en l'absence de la séparation intermédiaire traitée dans la section précédente. Pour ne pas surcharger les figures avec les légendes, une légende sera mise dans une seule figure (**Figure 5.5**). Le même principe revient dans toutes les figures. Sur ces légendes, la lettre 'R' indique 'Réacteur' et 'E' indique Echangeur de chaleur.

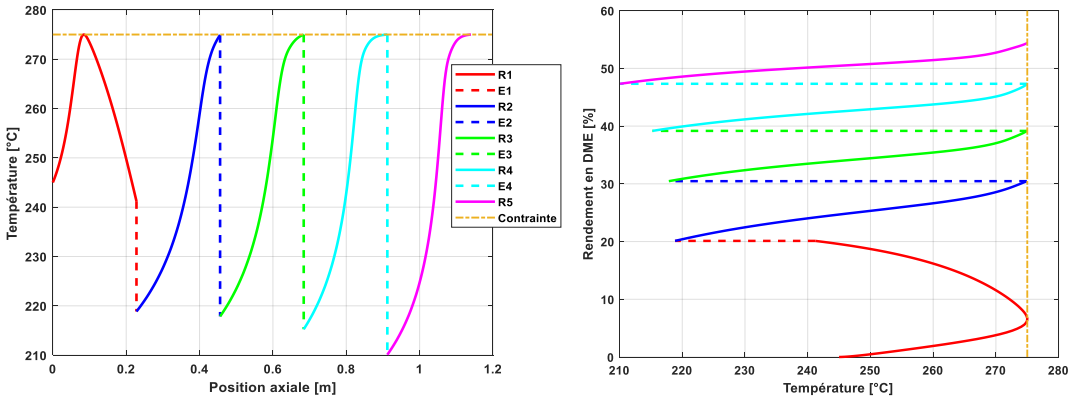


Figure 5.5 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 1.

Tableau 5.3 : Résultats du Cas 1 en présence d'une séparation intermédiaire (R-E-S) comparés au cas d'une cascade sans séparation intermédiaire (R-E).

	Cascade R-E-S					**Cascade R-E**				
Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5
T_R	Isopéribolique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Isopéribolique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique
$T_{interstage}$ [°C]	245,00	218,90	217,83	215,24	210,09	245,00	229,33	227,21	227,16	225,31
T_c [°C]	195,92	–	–	–	–	195,91				
$S_R^{H_2O}$	0,7564	0,7505	0,896	0,7082	–	–	–	–	–	–
S_R^{DME}	0	0	0	0,4058	–	–	–	–	–	–
Y_{DME} [%]	54,41					32,94				

A partir des résultats décrits dans le **Tableau 5.3**, la séparation intermédiaire améliore clairement le rendement du procédé d'environ 65% par rapport au cas en son absence. Cela revient principalement au déplacement d'équilibre thermodynamique grâce à l'élimination des produits induisant ainsi une conversion plus grande des réactifs. Pour le fluide caloporteur, une température statique d'environ 196 °C a été retrouvée dans ce Cas 1, ce qui est cohérent avec celle retrouvée dans le cas d'une cascade R-E. En ce qui concerne les températures d'entrée intermédiaires, des températures plus froides sont requises dans ce Cas 1 d'optimisation. Cela peut provenir de la composition du mélange et de la séparation intermédiaire qui nécessitent des températures plus basses à l'entrée des réacteurs en raison des déplacements successifs de l'équilibre thermodynamique et du caractère exothermique des réactions.

Par rapport au taux de séparation de l'eau, les résultats d'optimisation indiquent clairement que l'élimination de l'eau en sortie de chaque réacteur est bénéfique. En outre, plus de 70% d'eau doit être éliminée à la sortie de chaque réacteur. Cela permet de réduire l'effet inhibiteur de l'eau sur les cinétiques de la réaction d'hydrogénation du CO_2 et celle de déshydratation du méthanol. Cela révèle que la séparation de l'eau à chaque stade améliore l'objectif : même constat que le cas d'un réacteur multifonctionnel (un seul équipement). Cette dernière aura une influence sur les conditions d'équilibre et fait évoluer les réactions dans le sens d'une plus grande formation du produit désiré. Il convient de

constater que le taux de séparation d'eau est légèrement plus faible en sortie du 4ème réacteur par rapport aux autres. Cela peut résulter de la séparation simultanée avec le DME à cette sortie.

En ce qui concerne le taux de séparation du DME, les résultats d'optimisation ne prédisent aucune séparation nécessaire du DME dans les trois premiers réacteurs. Ce résultat mène principalement à deux interprétations : i) la séparation du DME à ce niveau a peu d'influence sur le rendement global du procédé en raison de la rapidité des cinétiques en présence d'une grande force motrice au départ ; ii) la séparation simultanée avec l'eau ne permet pas de respecter les contraintes imposées. Pour discriminer entre ces deux raisons possibles, un test a été effectué en favorisant la séparation du DME tout en maintenant les taux optimaux de séparation d'eau indiqués dans le tableau. Le résultat montrait que la température limite n'a pas pu être respectée.

Dans le but d'avoir plus d'informations, et plus particulièrement dans ce type de configurations, les évolutions des profils des débits molaires et des fractions molaires le long de la cascade ont été tracées. L'évolution des profils des débits molaires est présentée sur la **Figure 5.6**, tandis que celle des fractions molaires est présentée en Annexe D (**Figure D.1**).

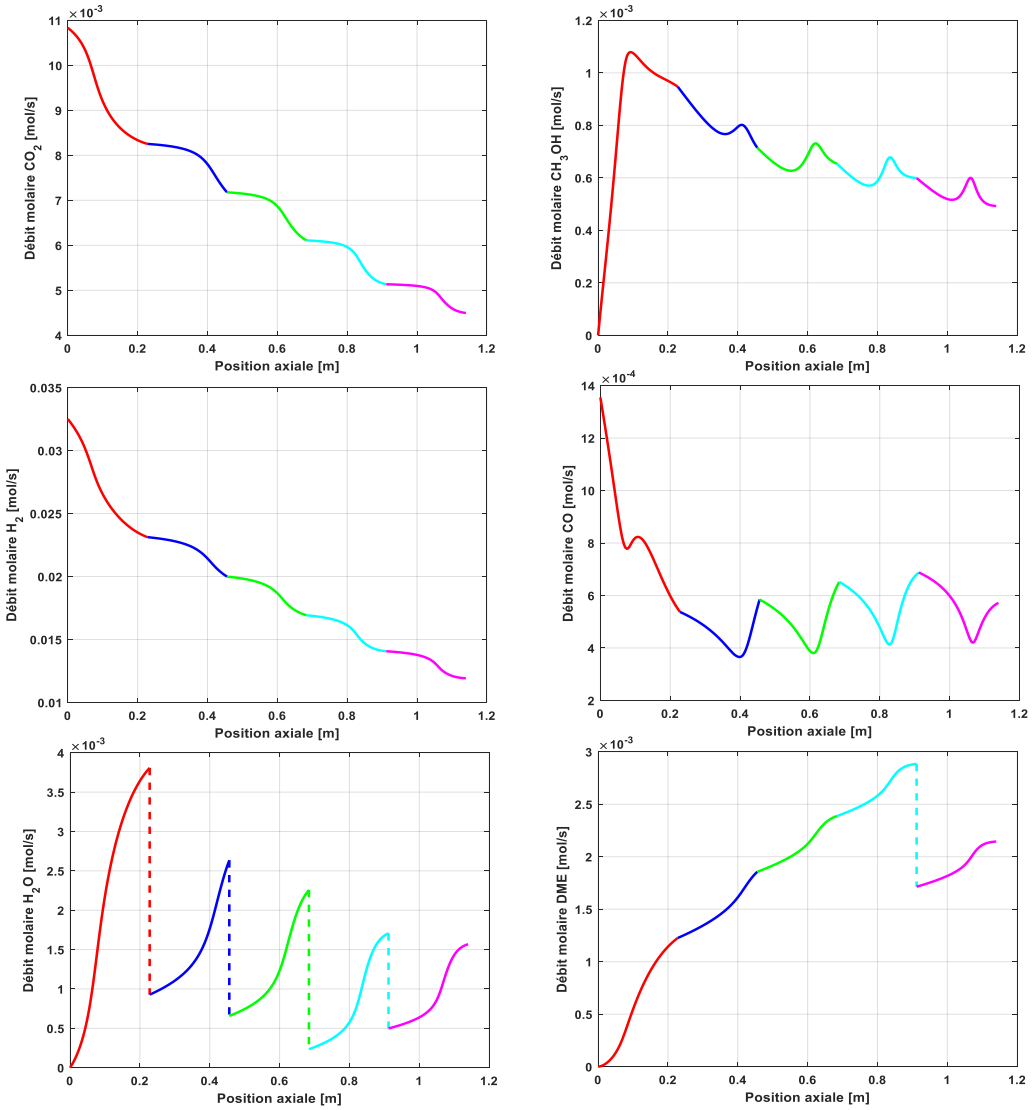


Figure 5.6 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 1.

Globalement, grâce à la séparation intermédiaire, les profils des principaux réactifs, le CO_2 et l'H_2, diminuent le long de la cascade permettant ainsi une production croissante du DME. La production du DME est relativement lente dans le premier réacteur en raison de la production rapide du méthanol dans un premier temps qui se transforme par la suite en DME. Comme plus de 70% d'eau est séparée en aval de chaque réacteur, le flux d'eau en amont de chaque réacteur est ramené à un niveau plus bas que celui atteint en aval du réacteur précédent. Au fil de la progression de la réaction, le maximum de production d'eau diminue en raison de la baisse de concentration des réactifs. Il convient de souligner la rapidité de la réaction d'hydrogénation du CO, en raison de son énergie d'activation, qui atteint rapidement son équilibre et s'inverse dans le premier réacteur. De même, la séparation d'eau à la sortie de chaque réacteur favorise à la fois la réaction d'hydrogénation du CO_2 et la réaction de déshydratation du méthanol dans le sens direct. Cet effet influence indirectement la réaction d'hydrogénation du CO à travers le méthanol, raison pour laquelle le profil du CO fluctue d'un réacteur à un autre.

Ces premiers résultats d'optimisation montrent la sensibilité du rendement à la séparation de l'eau, exactement comme il a été constaté dans le cas d'une configuration à couplage interne de la séparation. Ce point peut être vérifié si on considère uniquement la séparation de l'eau. En d'autres termes, quel serait le résultat si uniquement la séparation d'eau était permise pour cette série de réacteurs ? Les résultats de ce cas, nommé le Cas 1', sont présentés en Annexe D (**Figure D.2** et **Tableau D.1**).

Globalement, les résultats obtenus dans le Cas 1' confirment la sensibilité du procédé à la séparation de l'eau. Dans le cas où uniquement la séparation d'eau est prise en considération, les résultats indiquent l'amélioration de la séparation d'eau d'un réacteur à un autre pour respecter la contrainte permise. Cela se traduit par un taux de séparation d'eau croissant d'un réacteur à un autre jusqu'à atteindre un mélange sec en sortie du 4ème réacteur.

Il est intéressant de noter que le rendement en DME obtenu dans le Cas 1' (séparation unique de l'eau) est quasiment identique à celui du Cas 1 (séparation d'eau et du DME). Ce résultat est important d'un point de vue industriel car la séparation intermédiaire de l'eau seule est plus facile que celle de l'eau et du DME. Par exemple, il existe des modules membranaires dans lesquelles il est possible de séparer l'eau des autres constituants, comme il existe d'autres solutions technologiques (condensation, etc.).

5.2.2 Cas 2

Contrairement au Cas 1, le régime thermique des réacteurs n'est pas imposé dans le Cas 2. Les modes adiabatique ($R_T = 1$) et isopéribolique ($R_T = 2$) sont pris en compte dans ce cas. Les résultats de cette optimisation sont présentés sur la **Figure 5.7** et dans le **Tableau 5.4**.

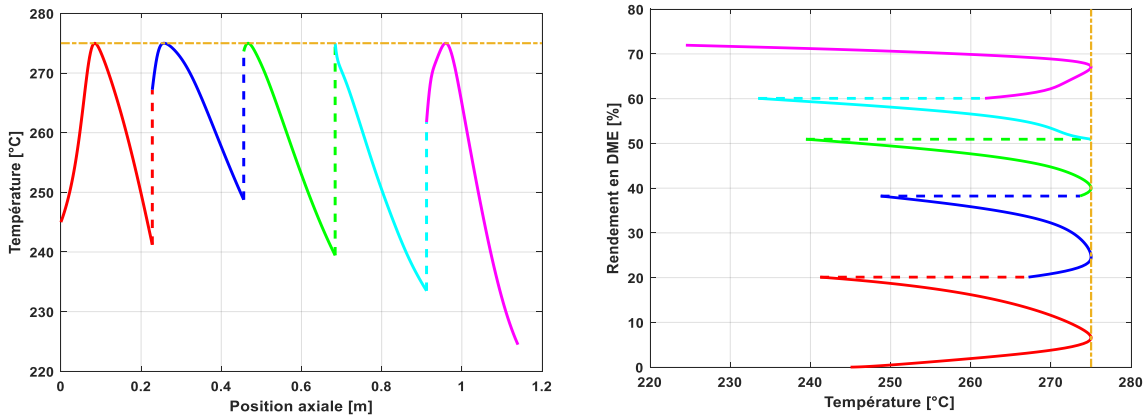


Figure 5.7 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 2.

Tableau 5.4 : Résultats du Cas 2 en présence d'une séparation intermédiaire (eau et DME).

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5
Régime thermique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique
Température d'entrée [°C]	245	267,08	273,65	274,99	261,54
Température du fluide caloporteur [°C]	195,91	220,22	217,52	217,90	212,69
Taux de séparation du DME	0	0	0	0,9998	–
Taux de séparation de l'eau	0,9993	0,9995	0,9996	0,9997	–
Rendement en DME [%]	71,96				

A partir des résultats décrits dans le **Tableau 5.4** et des évolutions tracées sur la **Figure 5.7**, l'ajout des degrés de liberté considérés dans le Cas 2 conduit à une amélioration de rendement en DME d'environ 33% par rapport au Cas 1. Avec la possibilité d'optimisation de la température du fluide caloporteur, le réacteur isopéribolique est le design le plus favorable pour le bon fonctionnement le long de la série.

En ce qui concerne la température à l'entrée de chaque réacteur, une autre tendance est observée. La température à l'entrée de chaque réacteur augmente jusqu'à une limite proche de la température maximale permise, qui baisse par la suite à l'entrée du dernier réacteur. Cela peut résulter de la séparation quasi-totale de l'eau en sortie de chaque réacteur. A partir du **Tableau 5.4**, notons que l'augmentation de la température d'entrée d'un réacteur à un autre est accompagnée globalement par une diminution de la température du fluide caloporteur afin de maintenir un gradient de température nécessaire pour éviter la violation de la contrainte. Or, cette tendance n'est pas observée dans le dernier réacteur. Cette tendance peut s'expliquer du fait qu'en aval de l'avant dernier réacteur, une séparation quasi-totale et simultanée pour l'eau et le DME a été effectuée (influence directe sur la composition du mélange et donc sur la conversion des réactifs).

Il faut aussi remarquer que le réacteur R4 est à très haute température d'entrée, quasiment à la contrainte, mais surtout, que le phénomène d'exothermicité n'est pas présent. Dans ce contexte, la température baisse tout de suite, à savoir que dans les réacteurs R1, R2 et R5 la température augmente, avec une augmentation très légère dans le réacteur R3. Cela résulte principalement de la dominance de la réaction inverse du CO et de son caractère endothermique, qu'on peut observer en analysant les profils des flux (fractions) molaires présentés en Annexe D (**Figure D.3** et **Figure D.4**). A nouveau, ces résultats démontrent la forte synergie dans le système réactionnel qui compose la

synthèse directe du DME. En outre, malgré l'absence de cette exothermicité dans le réacteur R4, le rendement en DME augmente de manière substantielle.

Soulignons aussi que les températures intermédiaires d'entrée et les températures des fluides caloporteurs dans les réacteurs R3 et R4 sont quasiment identiques, mais que, les compositions changent. Une proposition de mise en œuvre technique sera discutée vers la fin de ce cas.

Il convient de mentionner qu'une optimisation supplémentaire du Cas 2 avec des longueurs de réacteur non identiques a été étudiée, et aucune amélioration du rendement global n'a été observée. De même, ce Cas 2 a été résolu avec 6 réacteurs : une amélioration d'environ 3% a été constatée pour le rendement en DME.

Comme indiqué précédemment, les températures intermédiaires d'entrée et les températures des fluides caloporteurs dans les réacteurs R3 et R4 sont quasiment identiques. Cela signifie, techniquement, qu'un seul réacteur-échangeur avec deux passes tube séparées avec un seul caloporteur dans la calandre peut être envisagé, où les deux modes, co-courant et contre-courant, peuvent être réalisés. En d'autres termes, d'un point de vue d'implémentation technologique, deux réacteurs R3 et R4 différents ne sont pas nécessaires. Ce résultat est efficace d'un point de vue design, car cela permet de réduire ou de gagner en scale-up. Dans ces conditions, pour assurer une température de fluide caloporteur autour de 218 °C, de la vapeur à haute pression peut être recommandée dans le domaine des gaz industriels. En effet, un contrôle de pression est appliqué plutôt qu'un contrôle de température : si le côté caloporteur est en diphasique, la quasi isothermicité de ce côté peut être atteinte.

Concernant la séparation, pour la réalisation de ce cas d'étude, deux types de membranes de caractéristiques différentes peuvent être proposés : une membrane idéale à la séparation de l'eau et une membrane microporeuse pour le maintien du DME du côté rétentat en raison de sa taille moléculaire par rapport aux autres espèces présentes dans le mélange. L'autre proposition consiste en l'utilisation d'un condenseur et une membrane.

5.2.3 Cas 2'

Exactement similaire au cas précédent, le Cas 2' prend en considération uniquement la possibilité de la séparation de l'eau sans séparer le DME. Les résultats sont présentés sur la **Figure 5.8** et dans le **Tableau 5.5**.

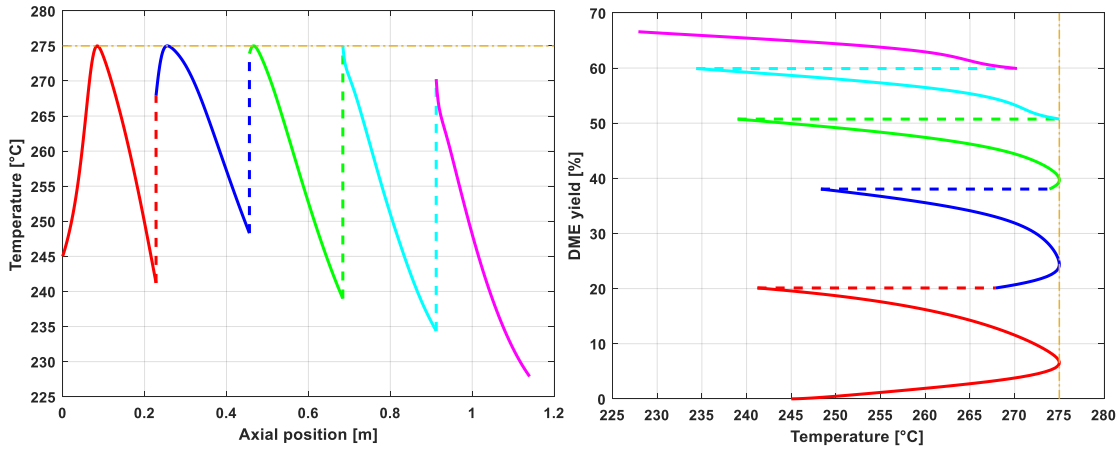


Figure 5.8 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 2'.

Tableau 5.5 : Résultats du Cas 2' en présence d'une séparation intermédiaire (eau uniquement).

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5
Régime thermique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique
Température d'entrée [°C]	245	267,89	273,88	274,99	270,26
Température du fluide caloporteur [°C]	195,91	219,70	217,92	218,72	216,94
Taux de séparation du DME	0	0	0	0	–
Taux de séparation de l'eau	0,985	0,996	1	1	–
Rendement en DME [%]	66,72				

Les résultats d'optimisation du Cas 2' ont mené à une amélioration de rendement en DME d'environ 22% par rapport au Cas 1'. L'écart d'amélioration du rendement s'est réduit par rapport à l'écart constaté entre le Cas 1 et le Cas 2 où la séparation intermédiaire du DME a été aussi prise en compte.

Globalement, la même démarche et les mêmes tendances, ou remarques, discutées précédemment pour le Cas 2 peuvent être retrouvées dans ce cas. L'absence du phénomène d'exothermicité est aussi constatée, mais cette fois, pour les deux réacteurs R4 et R5. Cela confirme que la séparation totale du DME, en plus de celle de l'eau, à la sortie du R4 est responsable de l'initiation de la génération de chaleur dans le réacteur R5. De même, en raison de la non-séparation simultanée du DME avec l'eau, le profil de température dans le réacteur R5 n'atteint pas la limite maximale de température.

Par ailleurs, dans ce cas, les températures intermédiaires d'entrée et les températures des fluides caloporteurs dans les réacteurs R3 et R4 sont quasiment identiques : les réacteurs R2 et R5 peuvent aussi être intégrés. Techniquement, un seul réacteur-échangeur de chaleur avec quatre passes tube séparées avec un seul caloporteur dans la calandre peut être envisagé dans ce cas.

Concernant le taux de séparation de l'eau, les résultats d'optimisation révèlent clairement que l'élimination d'eau en sortie de chaque étage de réacteur est recommandée dans le cas du bon contrôle de la température : quasiment 100% de l'eau doit être éliminée en sortie de chaque réacteur.

Jusqu'à présent, les points essentiels à noter sont les suivants :

- Le réacteur isopéribolique est le design le plus favorable pour le bon fonctionnement le long de la série ;
- La séparation intermédiaire de l'eau est la plus importante pour améliorer à la fois le rendement en DME et la conversion de CO_2 par passe ;
- La séparation intermédiaire unique de l'eau est plus facile techniquement dans ce mélange réactionnel que sa séparation avec d'autres composés ;
- La configuration du Cas 1 aboutit quasiment au même rendement final qu'une configuration Réacteur-Echangeur-Séparateur membranaire intégrée avec un flux de chaleur théorique optimal ;
- La configuration du Cas 2 aboutit quasiment à un rendement final identique à celui d'une configuration Réacteur-Echangeur-Séparateur membranaire intégrée avec des flux de matière théoriques optimaux d'eau et d'hydrogène.

5.2.4 Optimisation d'une cascade de réacteurs, d'échangeurs et de séparateurs : possibilité d'apport/séparation d'hydrogène

Contrairement à la première configuration de la cascade qui traitait une alimentation directe en hydrogène, la cascade proposée dans cette section offre la possibilité d'apporter/extraire l'hydrogène au/du milieu réactionnel pour répondre à l'objectif défini sans violer les contraintes imposées. Un apport d'hydrogène est synonyme d'une alimentation étagée. Cet apport n'est considéré qu'à l'entrée d'un réacteur intermédiaire de la série comme le montre la **Figure 5.9**. Ce cas est référencé par le Cas 3.

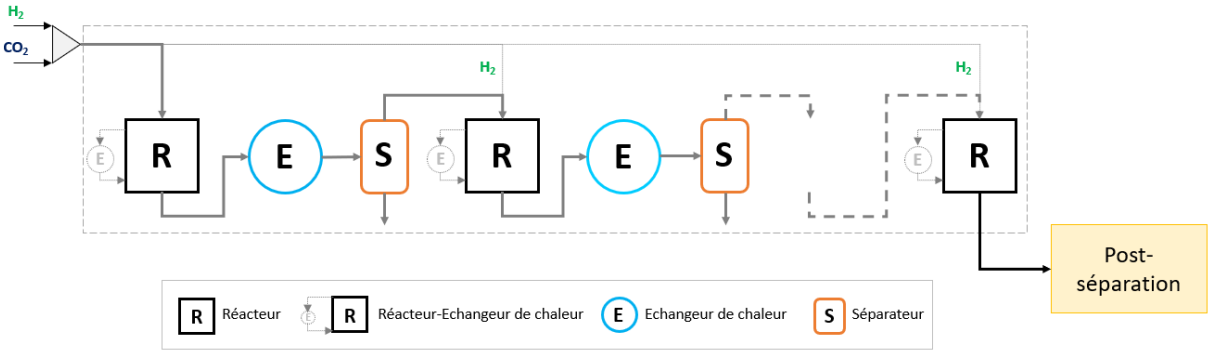


Figure 5.9 : Schéma représentatif de la configuration de la cascade avec la possibilité d'apport d'H_2.

Le problème d'optimisation pour ce Cas 3 est formulé de la manière suivante :

$$Min_{\begin{pmatrix} R_T \\ T_{interstage} \\ T_c \\ S_R^{H_2O} \\ S_R^{H_2} \end{pmatrix}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{I'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$190\ °C \leq T_{interstage,w'} \leq 275\ °C; 1 \leq w' \leq N_R$$

$$190\ °C \leq T_c \leq\ 245\ °C$$

$$0 \leq S_R^{H_2O} \leq 1$$

$$-1 \leq S_R^{H_2} \leq 1$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 275)\}$$

Une valeur négative du paramètre $S_R^{H_2}$ indique un apport d'hydrogène à une entrée intermédiaire du réacteur. $S_R^{H_2} = -1$ indique que le flux molaire d'hydrogène entrant dans un réacteur de la série vaut deux fois le flux molaire d'hydrogène disponible dans le réacteur précédent. Physiquement, soulignons que la borne inférieure du paramètre $S_R^{H_2}$ peut être plus faible. La valeur considérée dans ce cas s'avère suffisante pour assurer la cohérence physique et numérique du modèle. Les résultats issus de la résolution de ce problème d'optimisation sont présentés sur la **Figure 5.10** et dans le **Tableau 5.6**.

Les résultats présentés dans le **Tableau 5.6** et les évolutions tracées sur la **Figure 5.10** montrent que l'ajout du degré de liberté, consistant en la possibilité de l'apport d'hydrogène, a conduit à une amélioration significative du rendement en DME. Cela a mené aussi à plus de 95% de conversion de CO_2 par passe. Quasiment les mêmes remarques et explications reviennent aussi dans ce cas. Ce qu'il faut mentionner est que la séparation quasi-totale de l'eau est toujours recommandée à la sortie de chaque réacteur. Par rapport à l'hydrogène, un apport d'hydrogène à l'entrée des deux premiers réacteurs intermédiaires de la série est recommandé, tandis qu'une extraction d'hydrogène est requise dans l'avant-dernier réacteur de la série. Plus de détails seront fournis ultérieurement.

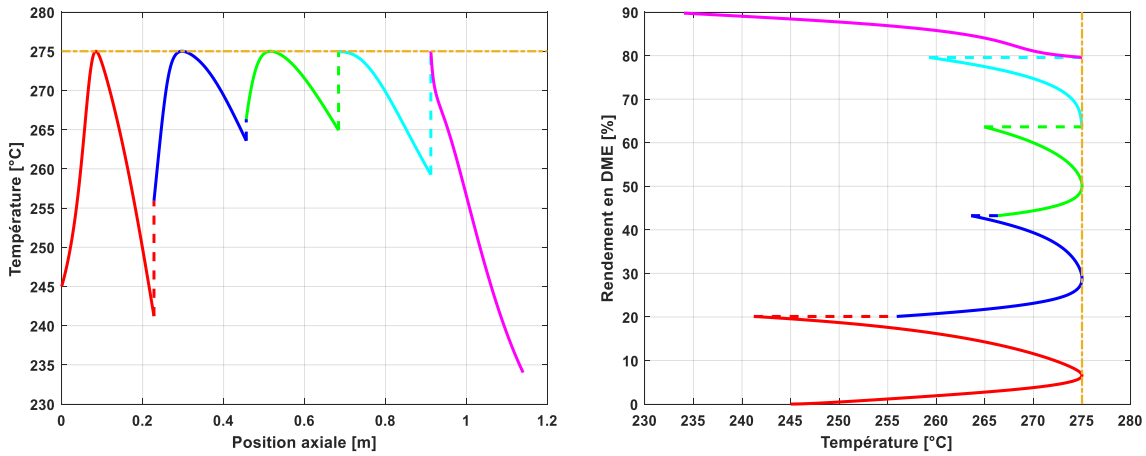


Figure 5.10 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 3.

Tableau 5.6 : Résultats du Cas 3 en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et de la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 5 réacteurs isopériboliques.

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5
Régime thermique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique
Température d'entrée [°C]	245,00	255,90	266,35	275	275
Température du fluide caloporteur [°C]	195,91	228,15	235,78	236,75	217,84
Apport/séparation H_2	−0,9996	−0,9862	−0,0471	0,43	–
Taux de séparation de l'eau	0,9994	0,9994	0,9997	0,9998	–
Rendement en DME [%]	90,00				
Conversion CO_2 [%]	95,85				

Le même problème d'optimisation a été résolu avec six réacteurs dans la série. Ce cas est référencé par le Cas 3'. Les résultats du Cas 3' sont présentés sur la **Figure 5.11** et dans le **Tableau 5.7**. De même, l'évolution des profils des débits molaires est donnée sur la **Figure 5.12**. Par ailleurs, l'évolution des fractions molaires est donnée sur la **Figure 5.13**.

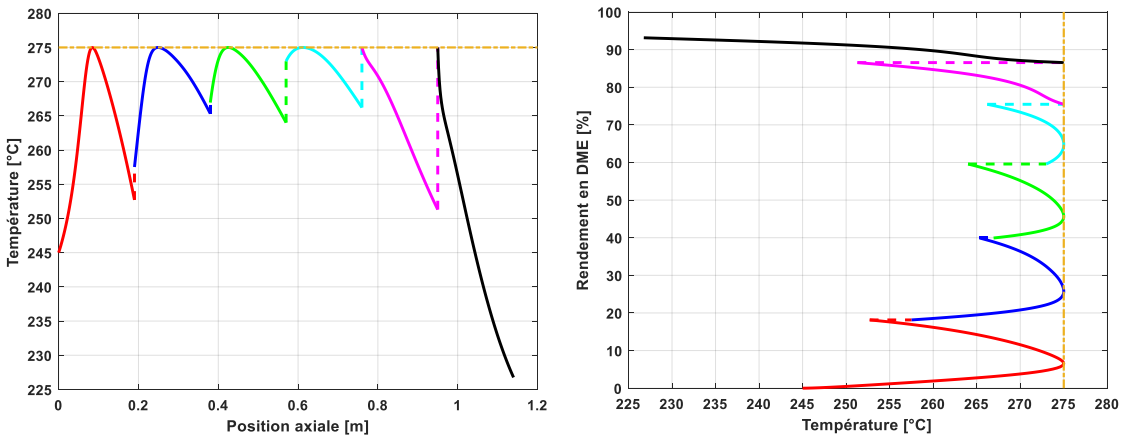


Figure 5.11 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 3'.

Tableau 5.7 : Résultats du Cas 3' en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 6 réacteurs isopériboliques. (App : Apport ; Sép : Séparation)

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Régime thermique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique
Température d'entrée [°C]	245,00	257,52	266,93	272,98	274,99	275
Température du fluide caloporteur [°C]	195,10	222,84	227,02	239,83	228,60	211,23
App/Sép H_2	−0,99	−0,68	−0,22	0,18	0,45	–
Taux de séparation de l'eau	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	–
Rendement en DME [%]	93,15					
Conversion de CO_2 [%]	97,75					

Notons que le rendement en DME s'est légèrement amélioré en augmentant le nombre de réacteurs en convergeant vers une valeur limite (quasiment le même résultat a été obtenu avec plus de six réacteurs). Quasiment 93% de rendement en DME et 98% de conversion de CO_2 par passe sont obtenus avec cette configuration. Il est utile de remarquer que chaque réacteur possède sa propre température de refroidissement.

Concernant l'apport d'hydrogène, un apport favorable (plus de la moitié du flux d'hydrogène déjà disponible) est requis à l'entrée du deuxième et du troisième réacteurs intermédiaires de la série. Pour le réacteur du milieu de la série, un faible apport d'hydrogène est suffisant pour l'alimentation optimale du réacteur suivant. Au-delà du milieu de la série, l'apport d'hydrogène n'est plus nécessaire : l'extraction graduelle de l'hydrogène est requise. Quasiment le quart puis la moitié du flux d'hydrogène

est à extraire. Il convient de souligner qu'une autre solution pour ce même cas est disponible en Annexe D (**Figure D.5, Figure D.6, Figure D.7** et **Tableau D.2**) dans laquelle les paramètres optimaux de séparation et d'apport sont plus faciles à réaliser (Cas 3'').

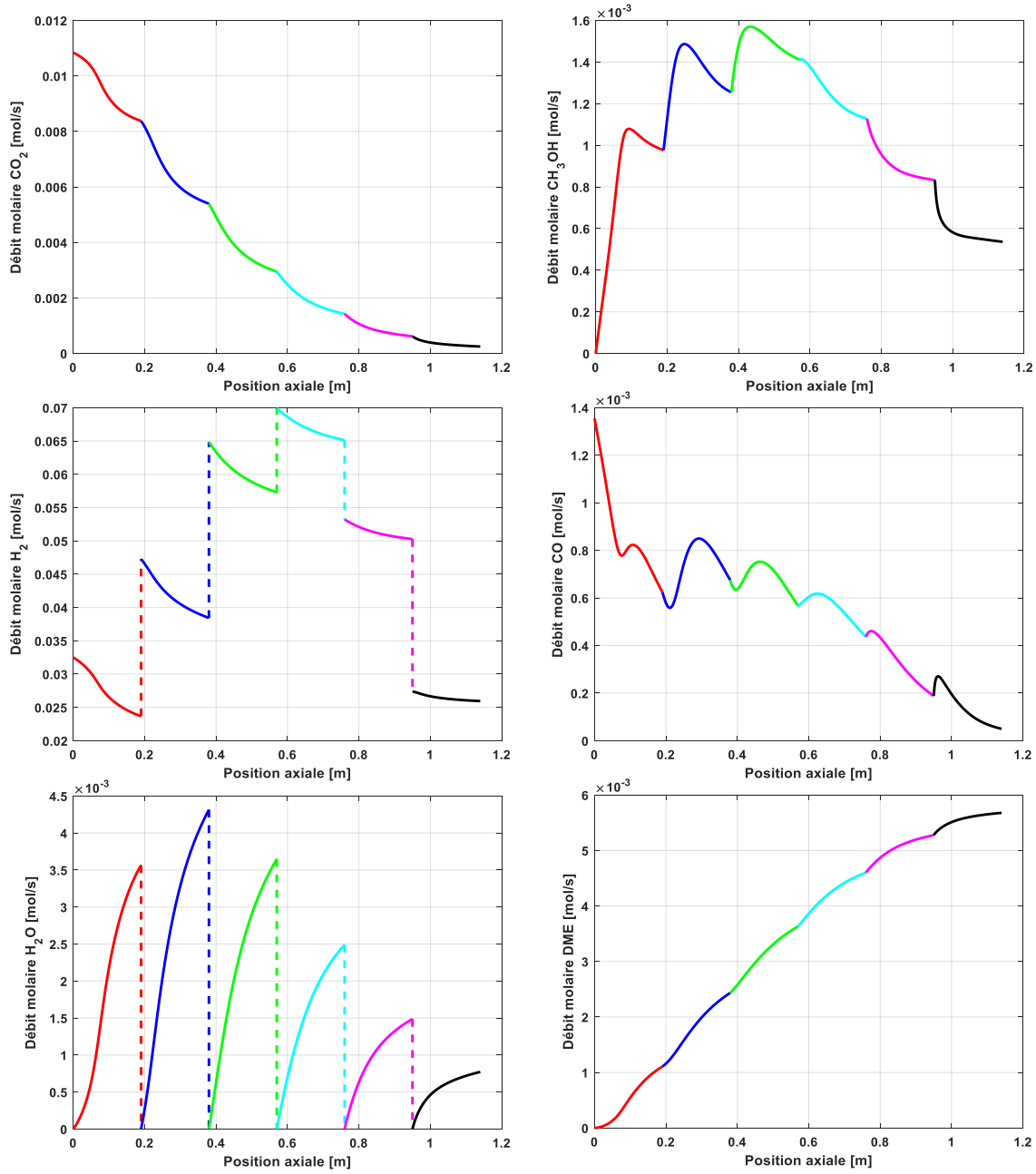


Figure 5.12 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3'.

En analysant les profils des débits molaires et des fractions molaires présentés sur les **Figure 5.12** et **Figure 5.13** du Cas 3', les résultats montrent qu'une plus faible quantité de CO et de CO_2 est obtenue en sortie de la cascade par rapport aux autres cas d'optimisation. De même, le mélange de sortie est constitué principalement d'H_2 et du DME : séparation plus facile en post-traitement et possibilité de valoriser l'hydrogène récupéré.

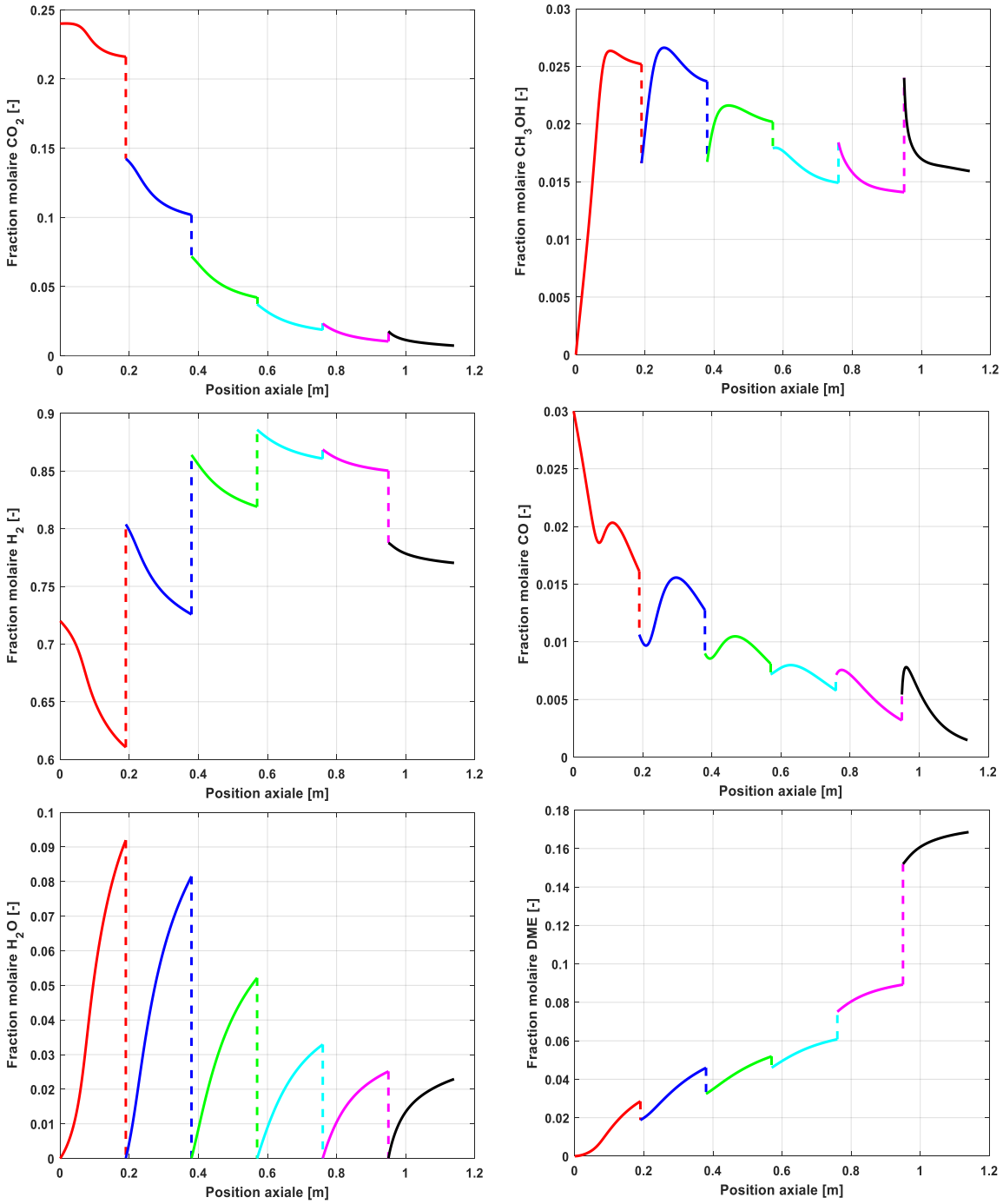


Figure 5.13 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3'.

Que ce soit pour le Cas 3' ou pour le Cas 3'' (présenté en Annexe D), techniquement, une séparation de l'eau en sortie de chaque réacteur et un apport d'hydrogène à l'entrée de chaque réacteur s'avèrent réalisables. Par rapport à l'extraction d'H_2, des membranes palladium sélectives à l'hydrogène sont disponibles et peuvent remplir cette tâche. Cela nécessite néanmoins d'ajuster les différents paramètres nécessaires pour assurer l'extraction requise. La faisabilité d'une telle configuration incite sa mise en place pour la valorisation de CO_2 en produit à forte valeur ajoutée.

A partir des résultats obtenus dans le Cas 3', le régime isopéribolique était le design le plus favorable pour le fonctionnement de tous les réacteurs de la série. D'après l'interprétation des résultats, on peut

affirmer que les premiers réacteurs de la série doivent être des réacteurs refroidis, mais on peut aussi se demander si les autres réacteurs de la série doivent obligatoirement être refroidis. En d'autres termes, est-ce que ces réacteurs isopériboliques placés en fin de cascade permettent un gain significatif par rapport au cas où ils seraient de simples réacteurs adiabatiques ? Une telle substitution engendre une réduction des coûts de fabrication de réacteurs et une simplicité de maintenance.

Dans le but de répondre à cette question, un dernier cas d'optimisation a été réalisé, référencé par le Cas 4, qui diffère du Cas 3' par le régime de fonctionnement des trois derniers réacteurs de la série. Ce Cas 4 dispose d'une série de réacteurs dont la première moitié est constituée de réacteurs isopériboliques et la deuxième moitié est constituée de réacteurs adiabatiques. Les résultats d'optimisation du Cas 4 sont présentés sur la **Figure 5.14** et dans le **Tableau 5.8**.

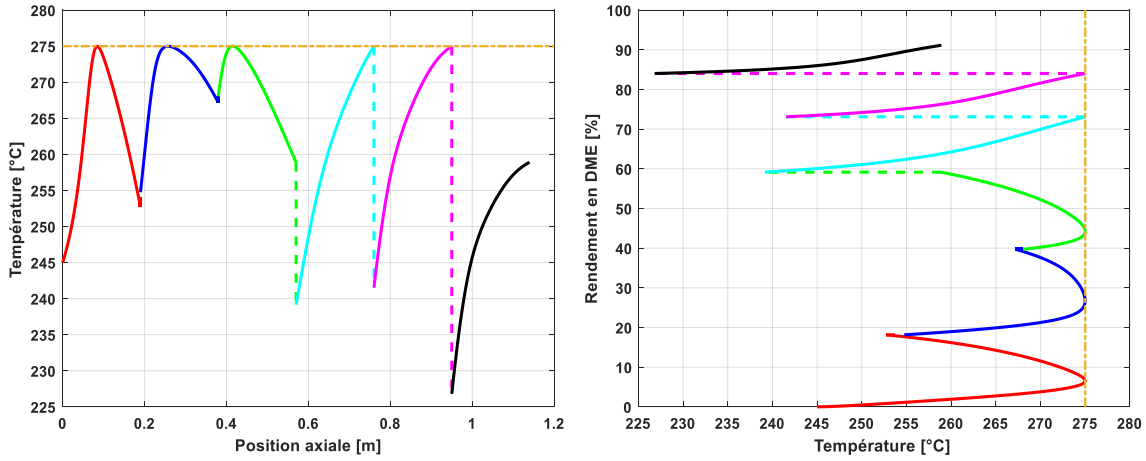


Figure 5.14 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 4.

Tableau 5.8 : Résultats du Cas 4 en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 6 réacteurs hybrides (3 isopériboliques et 3 adiabatiques).

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Régime thermique	Isopériboliques	Isopériboliques	Isopériboliques	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique
Température d'entrée [°C]	245,00	254,75	268,05	239,15	241,49	226,81
Température du fluide caloporteur [°C]	195,91	226,29	218,77	–	–	–
Apport/séparation H_2	−0,9160	−0,6528	−0,4079	0,1667	0,2994	–
Taux de séparation de l'eau	0,9983	0,9999	0,9990	0,9998	0,9996	–
Rendement en DME [%]	91,12					
Conversion CO_2 [%]	96,83					

Les résultats présentés montrent que les températures d'entrée des réacteurs adiabatiques sont plus basses que celles des réacteurs isopériboliques. De même, la température de sortie est plus grande de 30 °C par rapport à celle constatée dans le cas précédent. Il convient d'indiquer que la fraction du DME en sortie de la cascade est plus petite de 36% que celle obtenue dans le cas d'une série de réacteurs totalement isopériboliques. Cela se traduit aussi dans ce cas par des fractions molaires en méthanol, en CO_2 et en CO plus grandes. Globalement, les résultats ont montré que l'utilisation de réacteurs

isopériboliques dans toute la série améliore légèrement les performances finales (rendement en DME et conversion de CO_2) en sortie de la cascade, mais facilite en même temps la séparation post-réactionnelle.

En résumé, les résultats présentés dans cette partie montrent qu'une configuration de plusieurs petits réacteurs hybrides avec des échangeurs et des séparateurs intermédiaires s'avère un design favorable pour le contrôle de la température et la réduction de la barrière thermodynamique responsable des faibles conversions par passe. Par conséquent, les premiers réacteurs de la série doivent être des réacteurs-échangeurs, et les derniers réacteurs peuvent être des réacteurs adiabatiques dans la mesure où il y aura la possibilité d'un apport et de séparation optimaux d'H_2 et d'H_2O. En d'autres termes, cette configuration peut être qualifiée par : RE-E-S + R-E-S. (Réacteur Echangeur-Echangeur-Séparateur + Réacteur-Echangeur-Séparateur).

5.3 Conclusions

Les résultats obtenus lors de l'optimisation de la configuration Réacteur-Echangeur de chaleur et de la cascade de réacteurs avec des refroidissements intermédiaires sont très proches les uns des autres. En absence de séparation, la réaction et l'échange de chaleur peuvent être optimisés de différentes manières en choisissant la meilleure stratégie qui conviendra aux besoins de l'industriel.

Dans le but d'améliorer les performances en simple passe de la synthèse directe du DME et de permettre une comparaison avec un équipement multifonctionnel unique couplant les trois fonctionnalités (réaction, échange de chaleur et séparation) dans le même équipement, une optimisation d'une série de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs intermédiaires a été évaluée. Le volume total de cette cascade de réacteurs est maintenu identique à celui du Réacteur-Echangeur isopéribolique et celui de R-E-M traités dans le chapitre précédent. Différents cas d'optimisation ont été traités qui diffèrent par les variables de décision considérées. Les résultats ont montré que la séparation intermédiaire des principaux produits améliore nettement le rendement du procédé d'environ 65% par rapport au cas sans séparation. Les résultats d'optimisation ont démontré la forte sensibilité du rendement à la séparation de l'eau, exactement comme il a été constaté dans le cas d'une configuration à couplage interne de la séparation. De même, la séparation d'eau en sortie de chaque réacteur favorise à la fois la réaction d'hydrogénation du CO_2 et la réaction de déshydratation du méthanol dans le sens direct. Cet effet influencera indirectement la réaction d'hydrogénation du CO à travers le méthanol, raison pour laquelle le profil du CO fluctue d'un réacteur à un autre. Les résultats d'optimisation ont montré que certains réacteurs-échangeurs différents peuvent être combinés dans un seul équipement avec une plus grande calandre. Ce résultat est efficace d'un point de vue design, car cela permet de réduire ou de gagner en scale-up.

En plus d'une séparation intermédiaire de l'eau, une cascade offrant la possibilité d'apporter/extraire l'hydrogène au/du milieu réactionnel a été proposée et optimisée. Quasiment 93% de rendement en DME et 98% de conversion de CO_2 en simple passe sont obtenus avec cette configuration. Ces résultats sont proches de ceux obtenus dans le cas de l'optimisation théorique d'une configuration couplant les trois fonctionnalités à la fois (Réaction-Echange de chaleur et séparation membranaire) dans le même équipement. La présente configuration a montré qu'une plus faible quantité de CO et de CO_2 est obtenue en sortie de la cascade par rapport aux autres cas d'optimisation. De même, le mélange de sortie est constitué principalement d'H_2 et du DME : séparation plus facile en post-traitement et possibilité de valoriser l'hydrogène récupéré.

A partir des résultats obtenus dans cette cascade, le régime isopéribolique était le design le plus favorable pour le fonctionnement de tous les réacteurs de la série. Or, le dernier résultat a montré que

l'utilisation de réacteurs isopériboliques dans toute la série améliore légèrement les performances finales (rendement en DME et la conversion de CO_2) en sortie de la cascade. Cependant, une cascade de réacteurs hybrides (isopériboliques pour les premiers réacteurs de la série et au moins quelques réacteurs adiabatiques pour le reste des réacteurs de la série) peut être recommandée afin de réduire les coûts de fabrication et de maintenance des réacteurs refroidis.

Jusqu'à présent, tous les résultats présentés dans les chapitres ont été basés sur le comportement du réacteur intensifié seul (aucune influence de recyclage). Ce comportement du réacteur est sans doute différent lorsqu'il est entouré d'autres opérations unitaires dans un environnement global de procédé (recyclages, purge, etc.). Cependant, l'étude de synthèse de DME à partir de CO_2 et d'H_2 dans un procédé classique, en présence de boucle de recyclage, s'avère importante dans cette thèse. Par conséquent, le chapitre suivant sera consacré à la simulation du procédé en régime permanent. A l'issue du prochain chapitre, toutes les configurations étudiées (réacteur multifonctionnel couplant les trois fonctions élémentaires dans le même équipement, la configuration hybride avec des technologies classiques ou cascade de réacteurs-échangeurs, échangeurs de chaleur et de séparateur intermédiaires, et le procédé classique mettant en place le réacteur dans une boucle de synthèse en présence d'autres opérations unitaires) seront comparées dans une synthèse finale.

Chapitre 6 : Simulation de la synthèse de DME à l'échelle du procédé en régime permanent

Au sein des procédés mettant en œuvre des réactions exothermiques équilibrées, les performances par passe (conversion, rendement, etc.) restent relativement faibles, d'où l'intérêt de l'intensification de ces procédés comme indiqué dans les chapitres précédents. De faibles conversions par passe sont synonymes de flux riches en réactifs en aval du réacteur. Un recyclage des réactifs vers l'entrée du réacteur, après une séparation des produits, s'avère donc indispensable dans un procédé classique. Jusqu'à présent, tous les résultats présentés dans les chapitres précédents ont été basés sur le comportement du réacteur intensifié seul. Ce comportement du réacteur est sans doute différent lorsqu'il est entouré d'autres opérations unitaires dans un environnement de procédé (recyclages, séparations, etc.). De même, comme l'introduction efficace d'une unité intensifiée au sein d'un procédé requiert d'estimer tous ses effets, locaux et globaux, sur les multiples critères de performances, la simulation complète du procédé avec les outils standards de CPAO (Conception de Procédés Assistée par Ordinateur) est envisagée dans ce chapitre. Pour ce faire, l'environnement de simulation ProSim sera utilisé. A l'échelle du procédé, certaines limitations peuvent apparaître. On peut citer les limitations par des recyclages, des débits de purge, des limitations par une solubilité, par une intégration thermique peu efficace, etc.

Le présent chapitre a pour but, dans un premier temps, d'analyser l'effet de plusieurs variables sur les performances du procédé de synthèse directe de DME. Cela permettra aussi d'identifier des stratégies d'intensification à l'échelle du procédé. Autrement dit, une étude de sensibilité pour l'évaluation du réacteur au sein du procédé est effectuée : analyse de l'effet de certaines variables de décision sur différents critères (globaux et énergétiques). Par la suite, une approche directrice sera proposée pour identifier les paramètres appropriés satisfaisant les meilleures performances possibles (un ensemble de solutions optimales au sens multicritère). Il convient de souligner que le présent chapitre ne traite pas une optimisation, mais plutôt une étude de sensibilité au sens d'une optimisation multicritère. Cependant, le terme « optimal » utilisé ne fait référence qu'aux meilleurs résultats issus de l'analyse de sensibilité. En second lieu, la méthodologie du pincement pour l'intégration thermique sera mise en application. Cette intégration thermique a été abordée pour identifier dans quelle mesure l'intégration thermique, en tant qu'outil d'ingénierie, peut être exploitée pour répondre aux objectifs de l'intensification des procédés.

6.1 Description de la boucle de synthèse du DME

Le schéma de procédé de synthèse directe du DME, traité dans ce chapitre, est présenté sur la **Figure 6.1**. Le schéma de procédé contient quatre blocs différents, à savoir, le bloc de compression, le bloc de réaction, le bloc de séparation et le bloc de recyclage. Les colonnes de distillation ne sont pas intégrées dans ce schéma de procédé car leur dimensionnement ne fait pas partie de l'objectif de ce travail.

L'objectif principal de la première partie du chapitre est focalisé essentiellement sur les blocs de réaction, de séparation et de recyclage. Le bloc de compression est traité séparément et sera présenté ultérieurement. En ce qui concerne les autres blocs, la boucle comprend : i) un réacteur catalytique tubulaire/multitubulaire refroidi pour la mise en œuvre de la réaction chimique ; ii) Un séparateur flash pour séparer les espèces condensables des non-condensables ; iii) Un compresseur dans le bloc de

recyclage qui permet de compenser la perte de charge enregistrée au niveau du bloc de réaction et de recycler vers l'entrée du réacteur les gaz n'ayant pas réagi, après avoir traversé l'échangeur de chaleur (E-3). Les échangeurs de chaleur indiqués sur le schéma de la **Figure 6.1** sont principalement des consignateurs de température qui permettent de spécifier la température de sortie désirée pour le courant essentiel de procédé qui traverse l'échangeur. A ce stade, cette simplification a été considérée pour réduire le temps de calcul global. Bien que cette approche n'inclue pas une analyse réelle du réseau des échangeurs de chaleur, la deuxième partie du chapitre sera consacrée à une étude d'intégration thermique où la conception de réseaux d'échangeurs de chaleur sera prise en compte.

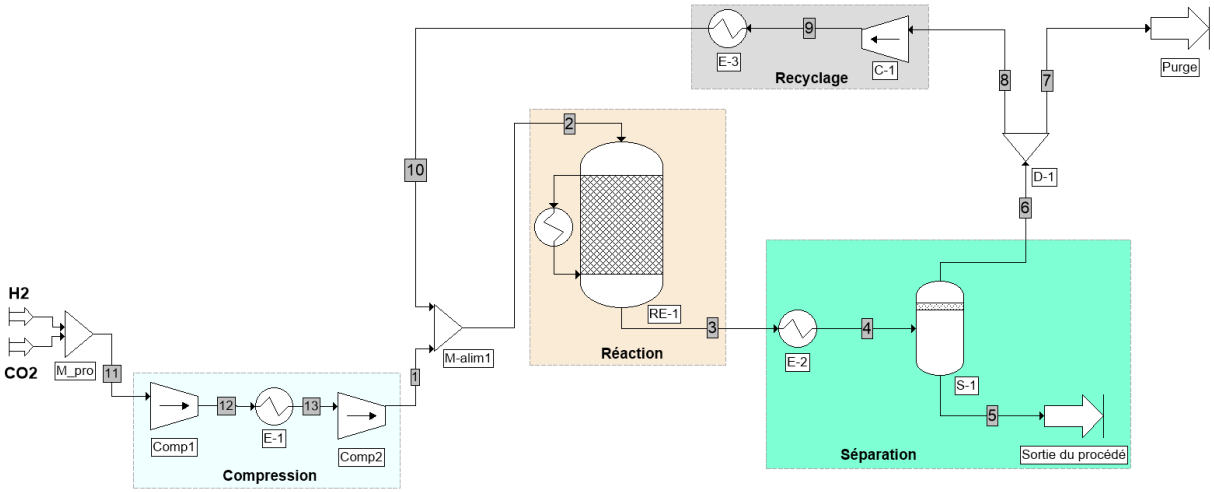


Figure 6.1 : Schéma de procédé de synthèse directe de DME.

Le réacteur est refroidi par évaporation de l'eau à température constante dans la calandre. Suite à une étape de refroidissement du fluide caloporteur à la sortie, la chaleur récupérée peut être exploitée pour la génération de vapeur à haute pression ou pour le chauffage d'un courant froid du procédé comme il sera discuté dans la deuxième partie du chapitre. En outre, l'un des avantages d'un réacteur échangeur multitubulaire est leur résistance à haute pression et aux écarts importants de température, ainsi que la possibilité de mise en œuvre avec différents fluides. Le séparateur flash est considéré à l'équilibre thermodynamique en conditions isothermes et isobares. Les calculs des équilibres effectués reposent sur l'équation d'état de Peng-Soave-Redlich-Kwong (PSRK).

Les principaux paramètres et les conditions opératoires utilisés dans ce chapitre sont résumés dans le **Tableau 6.1**.

Tableau 6.1 : Paramètres et conditions de simulation de la boucle de synthèse du DME.

	Paramètres
Conditions opératoires	$T_{in} = 250\ °C\ ; P_{in} = 70\ bar\ ; GHSV = 3500\ h^{-1}$
Lit catalytique et particules	$L_{tot} = 1{,}14\ m\ ; \rho_{lit} = 1019\ kg/m^3\ ;\ \mathcal{E} = 0{,}4\ ;\ d_p = 2{,}5\ mm\ ;$ $D_r = 3{,}4\ cm$

L'alimentation du procédé contient principalement de l'hydrogène et du CO_2 avec un rapport stœchiométrique de trois (H_2/CO_2 = 3). Ces courants sont mélangés et comprimés dans une série de compresseurs avec une étape intermédiaire de refroidissement. Le mélange gazeux est acheminé au bloc de réaction où la conversion des réactifs aura lieu dans un réacteur catalytique refroidi par la circulation d'un fluide caloporteur dans la calandre, maintenu à une température constante. Le courant sortant du réacteur est dirigé vers le bloc de séparation où il va d'abord subir une étape de refroidissement dans un échangeur de chaleur (E-2) avant l'étape de séparation. Les vapeurs en tête du séparateur flash sont recyclées et mélangées avec l'alimentation du procédé. Dans ce cadre, la

majorité du courant gazeux est envoyée vers le compresseur et l'échangeur de chaleur du bloc de recyclage afin d'assurer un mélange isobare et isotherme en amont du bloc de réaction. L'autre partie du courant gazeux est envoyée à la purge : les gaz purgés peuvent être brulés pour une éventuelle récupération d'énergie.

En ce qui concerne le bloc de compression, selon des heuristiques visant à minimiser le travail de compression et à assurer une bonne efficacité (Seider et al., 2009), deux compresseurs sont suffisants pour atteindre la pression désirée à l'entrée du réacteur dans ce cas d'étude. L'ajout d'un compresseur supplémentaire dans le bloc de compression ne fait qu'augmenter le coût des CAPEX sans apporter un gain en termes d'efficacité. Par ailleurs, dans ce bloc de compression, la température de sortie de l'échangeur de chaleur (E-1) a été optimisée de sorte à :

- Ne pas avoir un écart de température important entre l'entrée et la sortie de cet échangeur ;
- Et, ne pas installer un deuxième échangeur pour chauffer le mélange jusqu'à la température d'entrée du réacteur (éviter un apport de chaleur externe).

Cette démarche permettra de réduire les coûts de refroidissement d'une part, et d'autre part, de minimiser le CAPEX en évitant l'installation d'un échangeur de chaleur supplémentaire pour atteindre la température désirée à l'entrée du réacteur. La valeur de la température de sortie de l'échangeur (température d'entrée du deuxième compresseur 'Comp2') devra assurer l'état vapeur du courant entrant dans le compresseur (contrainte). Des valeurs de 80%, 92% et 100% ont été renseignées, respectivement, pour l'efficacité isentropique, mécanique et électrique des compresseurs utilisés. Les résultats obtenus pour l'étage de compression sont rassemblés dans le **Tableau 6.2**.

Tableau 6.2 : Résultats du bloc de compression.

Type	Température (°C)	Pression (bar)	Puissance de Compression (W)	Quantité de chaleur (W)
Courant 11 à 12	25 à **146,68**	10 à 30	192,29	/
Courant 12 à 13	146,68 à **132,1**	30	/	-21,25
Courant 13 à 1	**132,1** à 250	30 à 70	192,25	/
Total (W)	**/**	**/**	**384,54**	**-21,25**

Le **Tableau 6.2** montre que la température de sortie optimale de l'échangeur E-1, pour répondre aux principaux objectifs susmentionnés, est de 132,1 °C ($\Delta T_{min} = 14{,}58\,°C$). En ce qui concerne la puissance mécanique de compression, les résultats indiquent que cette puissance est quasiment identique dans les deux compresseurs (écart de température quasiment identique) avec un total de 384,54 W. Par conséquent, au sein du bloc de compression, une quantité d'énergie de 21,25 W est disponible dans l'échangeur de chaleur (E-1).

Par rapport à l'analyse de limitation par transfert de matière discutée dans le chapitre 2, il convient de mentionner que l'introduction du réacteur dans une boucle de recyclage permettra de réduire l'impact des limitations de transfert de matière, si elles existent. Cela peut être justifié, d'une part, par le fait que le temps de séjour des molécules entre l'entrée et la sortie de la boucle du procédé sera suffisant pour assurer une conversion appropriée en raison des déplacements successifs de l'équilibre thermodynamique au niveau du séparateur flash. D'autre part, la présence d'un recyclage induit la modification de la composition du mélange à l'entrée du réacteur, où le CO_2 et l'hydrogène ne sont plus les seules espèces présentes.

6.2 Validation du modèle cinétique

Dans un premier temps, et avant la réalisation des calculs, l'implémentation appropriée du modèle cinétique sous ProSim a été vérifiée. Une démarche particulière doit être suivie comme indiqué sur le schéma de la **Figure 6.2**. Cette démarche est obligatoire car le formalisme du modèle cinétique considéré n'est pas disponible dans l'interface du logiciel (modèle cinétique complexe).

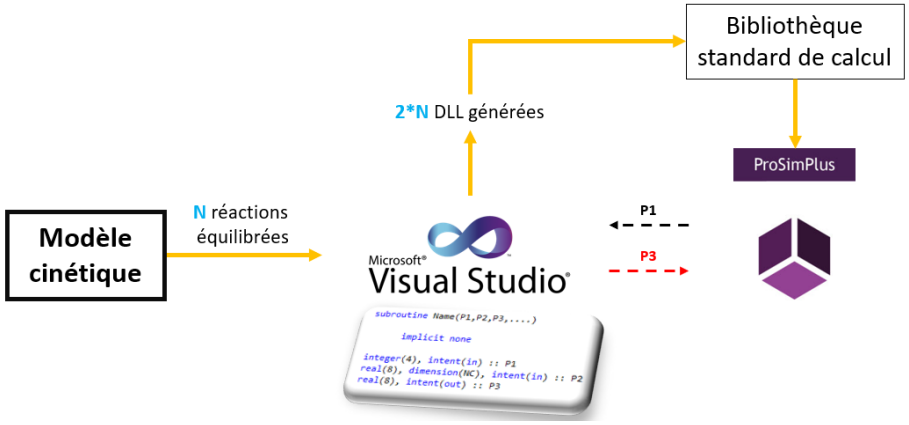


Figure 6.2 : Démarche d'implémentation d'un modèle cinétique complexe sous ProSim.

Dans un premier temps, il faut établir les propres cinétiques chimiques de l'utilisateur dans un code VBS (Visual Basic Script). Ce code contient toutes les informations reçues de l'extérieur (par exemple, le paramètre P1 de la **Figure 6.2**) et celles renvoyées à l'interface ProSim (par exemple, le paramètre P3). Par la suite, ce code permet la génération des DLL (Dynamic Link Library) qui permettent la description des cinétiques désirées sous ProSim (modèle cinétique utilisateur). Il faut savoir qu'une réaction équilibrée nécessite deux DLL différentes, qui seront distinguées par leur nom. Si une DLL n'est pas bien générée et/ou n'est pas placée dans le fichier d'exécution approprié, un message d'erreur est renvoyé indiquant la non-disponibilité de la bibliothèque. Il faut aussi s'assurer de la cohérence de chaque numéro de bibliothèque avec le numéro approprié à chaque DLL.

Pour s'assurer de la bonne implémentation du modèle cinétique, la comparaison entre les résultats obtenus sous Matlab et sous ProSim, pour une configuration de réacteur adiabatique donnée, est présentée sur les **Figure 6.3** et **Figure 6.4**.

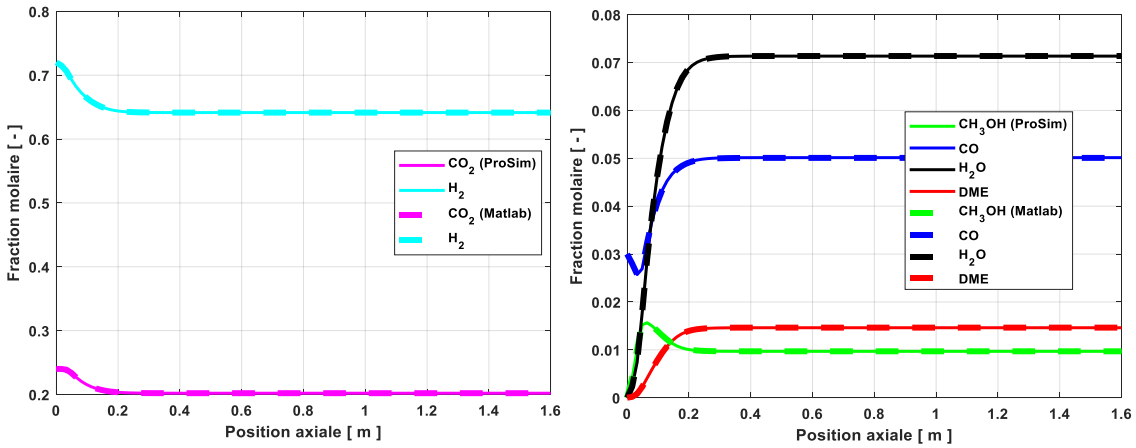


Figure 6.3 : Profils des fractions molaires obtenus dans les deux logiciels de simulation.

La **Figure 6.3** présente l'évolution des fractions molaires du mélange réactionnel le long du réacteur. La **Figure 6.4** présente l'évolution de la température du mélange réactionnel le long du réacteur. Ces figures montrent une superposition parfaite de tous les profils obtenus dans les deux logiciels. Le modèle cinétique a donc été bien implémenté sous ProSim.

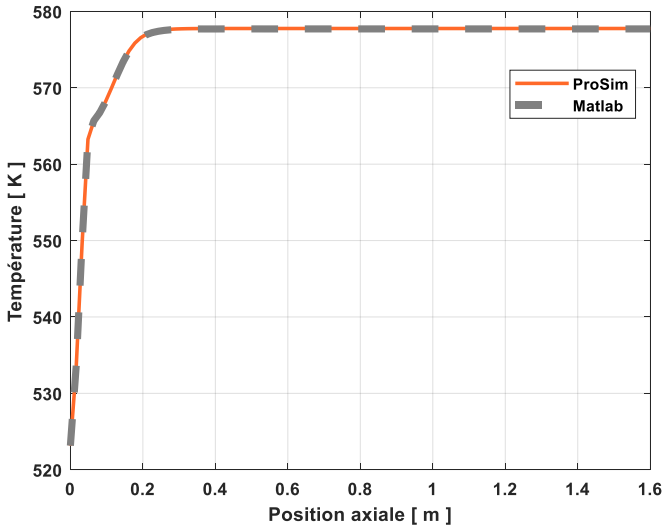


Figure 6.4 : Profils de température obtenus dans les deux logiciels de simulation.

Ces résultats ne permettent pas uniquement d'assurer la bonne implémentation d'un modèle cinétique complexe sous ProSim, mais ils permettent aussi de confirmer la fiabilité des codes Matlab développés, ainsi que les corrélations utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques, dans les chapitres précédents.

6.3 Description de la démarche proposée : étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère

La démarche présentée dans ce chapitre suit un formalisme structuré pour définir et choisir les paramètres appropriés satisfaisants les meilleurs critères possibles du procédé. L'ensemble des critères retenus dans ce chapitre contient des critères globaux (conversion globale de CO_2, rendement global en DME, etc.), critères énergétiques (quantités de chaleur échangées, etc.) et d'autres critères (débit de recyclage, etc.). Ces critères seront définis ultérieurement et une explication du sens physique pour la minimisation ou la maximisation d'un critère sera fournie. La démarche proposée conduit à un ensemble de solutions appropriées qui, par la suite, pourront être évaluées plus en détail économiquement et techniquement. Le choix final doit être effectué en fonction de l'objectif recherché. Un résumé du schéma global de cette approche sera présenté ultérieurement.

Afin que l'approche soit facilement exploitable et applicable à d'autres procédés, toutes les étapes permettant de répondre à l'objectif de ce chapitre seront décrites de manière synthétique. Cette approche repose sur une logique et sur des méthodes d'analyse de données rencontrées dans le domaine du Big data. De manière générale, on dispose d'un ensemble de données, qu'on veut exploiter, constituées principalement des facteurs (variables) et des étiquettes (sorties), comme représenté sur le schéma de la **Figure 6.5**a. Sur ce tableau de données, plusieurs méthodes vont pouvoir travailler, soit sur les facteurs uniquement ou, à la fois, sur les facteurs et les étiquettes. En fonction de la prise en considération ou non des étiquettes, on peut distinguer différents types de méthodes. L'objectif dans ce chapitre n'est pas de détailler ces notions, mais, de s'inspirer de la même logique pour l'appliquer à un cas de génie des procédés (schéma de procédé de la **Figure 6.1**).

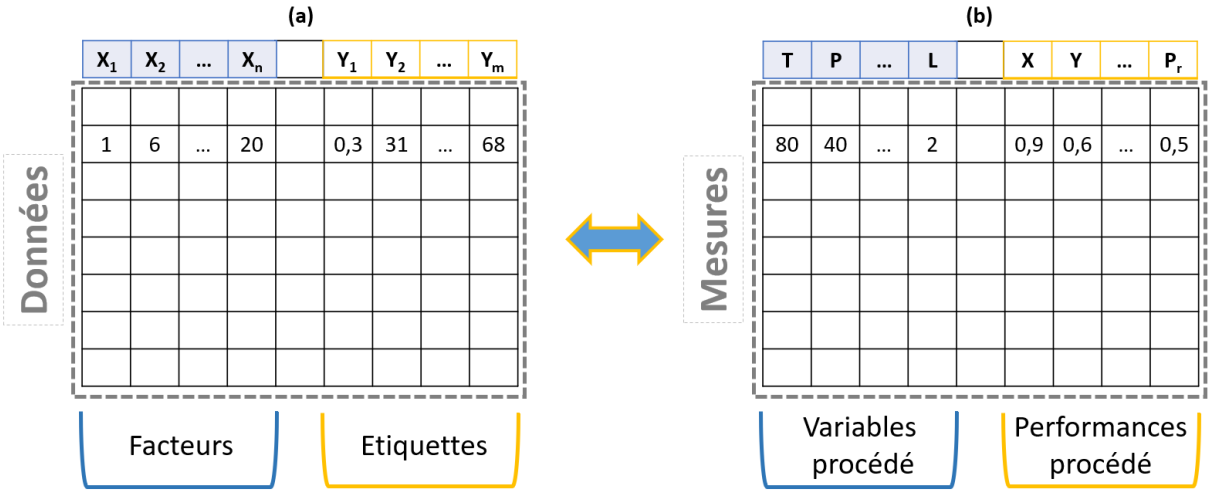


Figure 6.5 : Mise en correspondance : a) exemple de données d'un problème de Big data ; b) exemple de données d'un problème de génie des procédés.

La première étape à réaliser consiste en la génération (création) d'une base de données. Cette base de données sera obtenue par des études de sensibilité de l'influence des variables de décision sur des sorties données. En faisant l'analogie avec le paragraphe précédent, et comme représenté sur la **Figure 6.5**, on s'aperçoit que ces données pourraient correspondre à un ensemble de mesures sur un procédé de synthèse chimique où les variables pourraient être des variables opératoires ou des variables de design, par exemple, la température (T), la pression (P), la longueur du réacteur (L), etc. et les étiquettes pourraient être des performances de procédé, par exemple, la conversion d'un réactif (X), le rendement (Y), une productivité (P_r), etc. Dans notre cas, les cases de la base de données récoltées contiennent des réels ou des entiers. Chaque ligne de cette base correspond donc à une donnée (une simulation), et l'ensemble des données constitue un tableau.

En résumé, pour construire cette base de données, il faut choisir dans un premier temps les variables de décision et les sorties désirées. Il est recommandé d'extraire le maximum possible d'informations du schéma de procédé étudié pour chaque simulation. Une fois que cette base est disponible, une représentation particulière est appliquée afin d'identifier des informations valorisables à savoir des corrélations, des comportements particuliers, des ressemblances, des variables redondantes, des extrémums, des descripteurs (extraction de nouvelles informations), etc. Par exemple, selon l'information récupérée, il serait possible de travailler parfois dans un sous-espace de dimension plus faible plutôt que dans l'espace complet : réduction de dimension. Cette réduction de dimensionnalité est l'une des caractéristiques utiles en Big Data pour faciliter l'exploitation des données.

Afin d'illustrer cette approche, quatre variables de décision ont été choisies dans ce chapitre. On peut les répartir selon un schéma présenté sous forme d'arbre comme le montre la **Figure 6.6**. Ces variables sont principalement : la température du fluide caloporteur (T-calo), le nombre de tubes (N-tubes) dans le réacteur, le taux de purge et la température de séparation (T-sep). Il est à noter que la séparation flash est effectuée à la température de sortie de l'échangeur E-2 du bloc de séparation (température de séparation égale à la température de sortie de l'échangeur E-2).

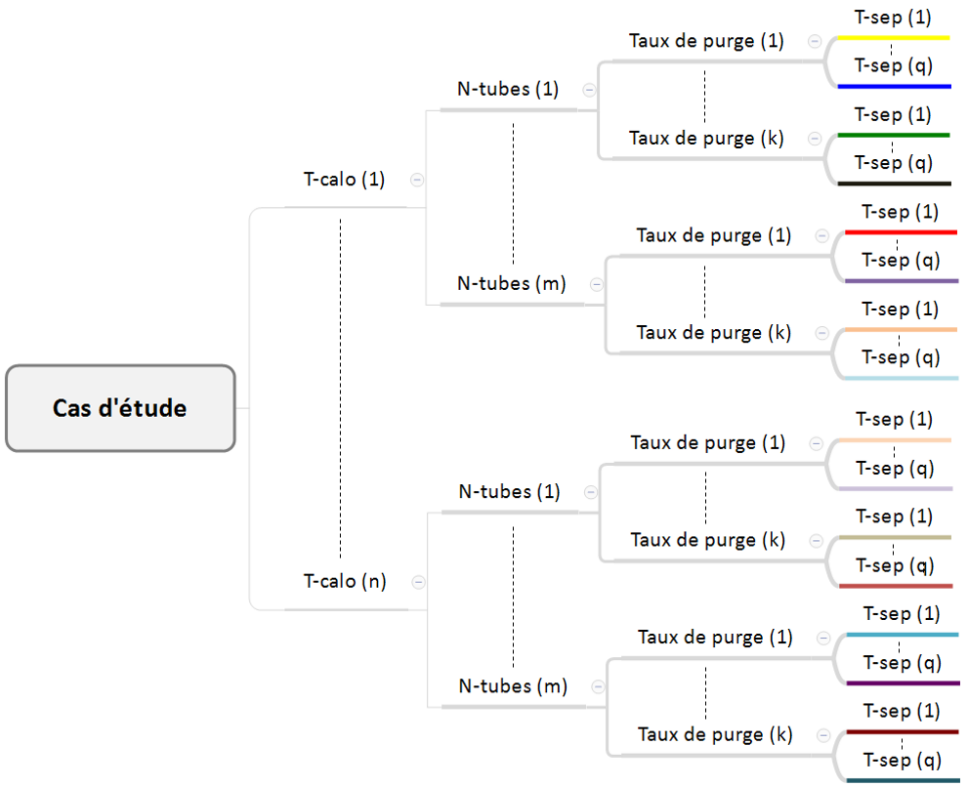


Figure 6.6 : Représentation des simulations effectuées pour la création de la base de données en fonction des variables de décision retenues.

La taille de la base de données récoltées dépend du nombre de modalités considéré pour chaque variable. Dans ce cas d'étude, le nombre de lignes de cette base est donné par le produit $n * m * k * q$. Par exemple, dans notre cas, quatre températures du fluide caloporteur (n=4), six configurations de réacteur multitubulaire (m=6), quatre taux de purge (k=4) et six températures de séparation (q=6) ont été considérés : un tableau de 576 lignes est obtenu où chaque ligne est représentée par une couleur sur la **Figure 6.6**. Les valeurs considérées pour chaque variable de décision dans ce chapitre sont les suivantes :

- Température du fluide caloporteur (°C) : 235, 250, 260 et 270 °C ;
- Nombre de tubes (-) : 1, 5, 7, 10, 30 et 50 tubes ;
- Taux de purge (%) : 1, 2, 5 et 10% ;
- Température de séparation (°C) : -20, 0, 20, 40, 60 et 80 °C.

D'autres valeurs de ces paramètres ont été testées, par exemple, des températures de séparation de 100 °C et de 120 °C. Néanmoins, comme leur intérêt sur le rendement global en DME, par exemple, était faible, elles n'ont pas été retenues dans cette base pour ne pas la surcharger et permettre une bonne visualisation de données lors de la représentation graphique des résultats. De même, comme nos principaux réactifs sont non condensables et que le produit désiré (DME) nécessite des températures relativement basses pour sa récupération en phase liquide (à haute pression), la meilleure séparation se produit à des pressions plus élevées et à des températures plus basses.

En ce qui concerne les sorties considérées, parmi celles récupérées, certaines ne sont pas forcément indispensables, mais elles peuvent servir comme source d'information pour comprendre le sens physique des résultats et les phénomènes observés. Elles peuvent aussi servir pour d'autres objectifs, par exemple, les capacités calorifiques et les débits massiques serviront dans le cas d'une étude

d'intégration thermique de procédé. Dans ce qui suit, on se restreint à présenter quelques sorties qui sont les suivantes :

Conversion globale de CO_2 ; Conversion globale d'H_2 ; Rendement global en DME ; Rendement global en oxygénés (DME + méthanol) ; Conversion par passe de CO_2 ; Conversion par passe d'H_2 ; Rendement par passe en DME ; Rapport F_2/F_1 ; Rapport $F_{10}/(F_5+F_7)$; Perte de charge au sein du réacteur ; Puissance dissipée au sein du réacteur ; Puissance mécanique de compression (compresseur 'C-1' du bloc de recyclage) ; Quantité de chaleur échangée au sein du réacteur ; Température du point chaud au sein du réacteur ; Rapport H_2/CO_2 à l'entrée du réacteur ; Taux de purge (diviseur D-1) ; Rapport F_5/F_4 ; Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (bloc de séparation) ; Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-3 (bloc de recyclage) ; Fraction molaire du CO_2 dans le courant liquide ; Fraction molaire du méthanol dans le courant liquide ; Fraction molaire d'H_2O dans le courant liquide ; Fraction molaire du DME dans le courant liquide.

Les expressions permettant de calculer les performances globales et les performances par passe sont résumées dans le **Tableau 6.3**. L'exposant indique le numéro du courant indiqué sur le schéma de procédé (**Figure 6.1**). Par exemple, la conversion globale de CO_2 représente le rapport entre la quantité de CO_2 transformée, quantifiée par la différence du flux molaire du CO_2 dans le courant d'alimentation du procédé ($F^1_{CO_2}$) et la somme des flux molaires du CO_2 quittant la boucle ($F^7_{CO_2} + F^5_{CO_2}$), et la quantité de CO_2 fournie en alimentation du procédé.

Tableau 6.3 : Expressions de calcul des performances.

Critère	Expression
Conversion globale de CO_2	$X^{glob}_{CO_2} = 100 * \left(\frac{F^1_{CO_2} - \left(F^7_{CO_2} + F^5_{CO_2}\right)}{F^1_{CO_2}}\right)$
Conversion globale d'H_2	$X^{glob}_{H_2} = 100 * \left(\frac{F^1_{H_2} - \left(F^7_{H_2} + F^5_{H_2}\right)}{F^1_{H_2}}\right)$
Rendement global en DME	$Y_{DME} = 100 * \left(\frac{2 * F^5_{DME}}{F^1_{CO_2} + F^1_{CO}}\right)$
Rendement global en DME et méthanol	$Y_{oxy} = 100 * \left(\frac{2 * F^5_{DME} + F^5_{CH_3OH}}{F^1_{CO_2} + F^1_{CO}}\right)$
Conversion par passe de CO_2	$X^{Pass}_{CO_2} = 100 * \left(\frac{F^2_{CO_2} - F^3_{CO_2}}{F^2_{CO_2}}\right)$
Conversion par passe d'H_2	$X^{Pass}_{H_2} = 100 * \left(\frac{F^2_{H_2} - F^3_{H_2}}{F^2_{H_2}}\right)$
Rendement par passe en DME	$Y^{Pass}_{DME} = 100 * \left(\frac{2 * F^3_{DME}}{F^2_{CO_2} + F^2_{CO}}\right)$

En plus des critères indiqués dans le **Tableau 6.3**, qui font partie des critères utiles dans un procédé, d'autres critères peuvent aussi être importants. Par exemple, les critères énergétiques sont aussi indispensables, surtout pour répondre aux nouveaux enjeux de la gestion optimale de l'énergie au sein du procédé. De même, le rapport F_2/F_1 renseigne sur l'adaptation du diamètre du réacteur, ou sur l'adaptation de la longueur du réacteur si un temps de passage constant (ou une GHSV) a été désiré toujours au sein du réacteur après son intégration dans une boucle de recyclage. Autrement, ce

rapport renseigne aussi sur le nombre de tubes : par exemple, le nombre de tubes sera multiplié par trois lorsque leur longueur est divisée par trois, pour une masse de catalyseur donnée.

La température du point chaud renseigne sur les simulations conduisant à des températures maximales au sein du réacteur supérieures à la limite de température tolérée, par exemple, pour la désactivation du catalyseur, un emballement du réacteur ou la formation de produits indésirables. En outre, la température du point chaud est capitale dans ce cas d'étude car elle nous permet de se positionner par rapport à la contrainte de température considérée dans les chapitres précédents.

En ce qui concerne les fractions molaires, elles ont été retenues pour des raisons thermodynamiques en relation avec la solubilité du CO_2 dans ce type de mélange liquide. En effet, la solubilité du CO_2 dans ce type de mélange dépend de la température et de la pression. Il faut noter aussi que la quantité de CO_2 dissoute dans le mélange liquide dépend du modèle thermodynamique et des calculs des équilibres thermodynamiques. En outre, la solubilité du CO_2 dans un mélange (eau + méthanol) augmente avec l'augmentation de la fraction du méthanol (Urukova et al., 2006). Dans ce contexte, la solubilité du CO_2 dans le méthanol est 3,5 fois plus grande que dans l'eau sous les mêmes conditions (Nowrouzi et al., 2020). Par conséquent, en raison de la solubilité du CO_2 dans ce type de mélange liquide (eau, méthanol et DME), une étape de dégazage en post traitement est requise pour éliminer le CO_2. Ce point de solubilité ne sera pas détaillé davantage dans ce chapitre. Le lecteur intéressé est invité à consulter ces références (Schüler et al., 2012; Urukova et al., 2006; Xia et al., 2004; Kristóf et al., 2002).

6.3.1 Résultats de l'étude de sensibilité

Une fois l'étude de sensibilité effectuée, tous les résultats sont récupérés dans un fichier Excel. Le classement des différentes grandeurs renvoyées par l'étude de sensibilité sous ProSim est présenté dans le **Tableau 6.4**.

Tableau 6.4 : Grandeurs récupérées de l'étude de sensibilité sous ProSim.

Numéro	Grandeurs (Variables de décision / Critères / Autres)	Unité
1	Température de séparation	$°C$
2	Fraction de CO_2 dans le courant liquide '5'	–
3	Fraction de méthanol dans le courant liquide '5'	–
4	Fraction d'eau dans le courant liquide '5'	–
5	Fraction de DME dans le courant liquide '5'	–
6	Conversion globale de CO_2	%
7	Conversion globale d'H_2	%
8	Rendement global en DME	%
9	Rendement global en DME et méthanol	%
10	Conversion par passe de CO_2	%
11	Conversion par passe d'H_2	%
12	Rendement par passe en DME	%
13	Rapport (F_2/F_1)	–
14	Rapport ($F_{10}/(F_5+F_7)$)	–
15	Perte de charge au sein du réacteur	atm
16	Quantité de chaleur échangée au sein du réacteur	W
17	Rapport (F_5/F_4)	–
18	Taux de purge	–
19	Rapport (H_2/CO_2) à l'entrée du réacteur	–
20	Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation)	W

21	Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-3 (recyclage)	W
22	Température du point chaud	$°C$
23	Puissance mécanique de compression	kW
24	Nombre de tubes	$-$
25	Température du fluide caloporteur	$°C$

Le fichier Excel est transféré à Matlab pour le traitement des résultats. Comme décrit précédemment, ces résultats sont d'abord exploités pour tirer des informations valorisables : corrélations, ressemblances, redondances, comportements, extrémums, etc. Pour ce faire, une matrice de projection est tracée. Pour le **Tableau 6.4**, cette matrice de projection a une dimension de 25 lignes par 25 colonnes où chaque grandeur du **Tableau 6.4** peut être exprimée en fonction d'une autre grandeur du tableau. La **Figure E.1** présentée en Annexe E donne un aperçu de cette matrice de projection par rapport à la classe des températures du fluide caloporteur. Quelques résultats de sensibilité seront discutés avant de présenter les prochaines étapes de l'approche adoptée, où des projections illustratives et plus lisibles seront tracées et discutées.

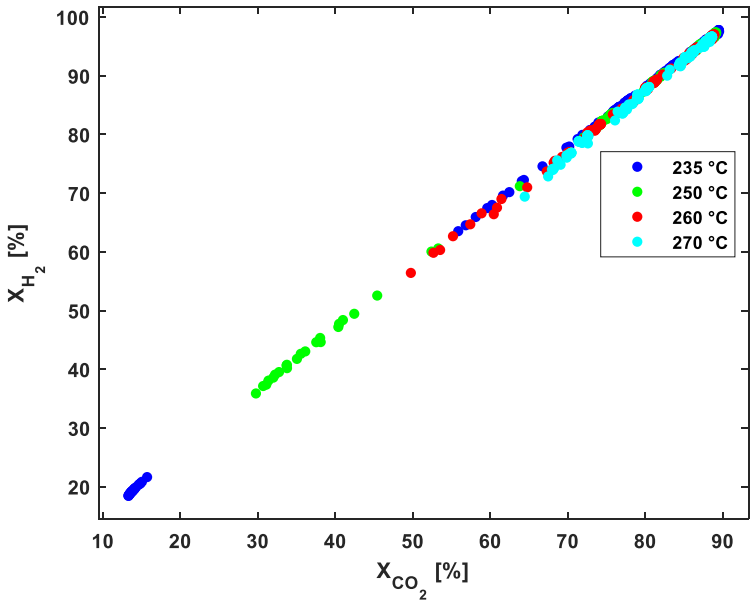


Figure 6.7 : Représentation d'un cas particulier de la grande matrice de projection entre la conversion globale de l'H_2 (7) et la conversion globale de CO_2 (6) ; (La légende est en fonction des températures du fluide caloporteur et les valeurs (7) et (6) font références aux numéros des grandeurs indiqués dans le **Tableau 6.4**).

La **Figure 6.7** présente la conversion globale de l'H_2 en fonction de la conversion globale de CO_2. La figure montre clairement qu'il existe une corrélation parfaite entre ces deux grandeurs. Cela veut dire qu'un seul paramètre parmi les deux peut être suffisant pour obtenir une information valorisable. Cela peut être constaté aussi, par exemple, entre le rapport F_2/F_1 (13) et le rapport $F_{10}/(F_5+F_7)$ (14), etc. (**Figure E.1** de l'Annexe E). Par conséquent, on pourra réduire de cette manière la dimension du tableau principal et travailler dans un sous-espace de dimension plus faible plutôt que dans l'espace complet pour une meilleure exploitation de données.

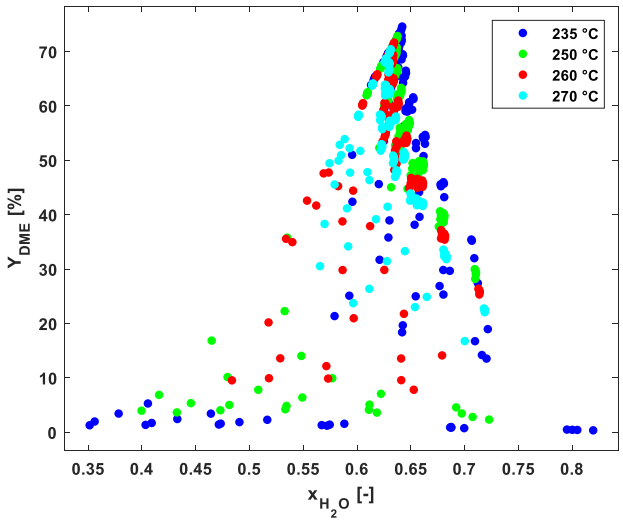


Figure 6.8 : Représentation d'un cas particulier de la grande matrice de projection entre le rendement global en DME (8) et la fraction molaire d'eau dans le courant liquide (4) issu du flash.

La **Figure 6.8** présente le rendement global en DME en fonction de la fraction molaire d'eau dans le courant liquide '5' issu du flash. Cette figure démontre qu'en utilisant cette représentation, des extrémums peuvent être détectés et qui peuvent servir pour un objectif donné.

Afin de montrer l'influence des variables de décision sur certaines grandeurs retenues, des figures illustratives par rapport à quelques variables sont présentées ci-dessous.

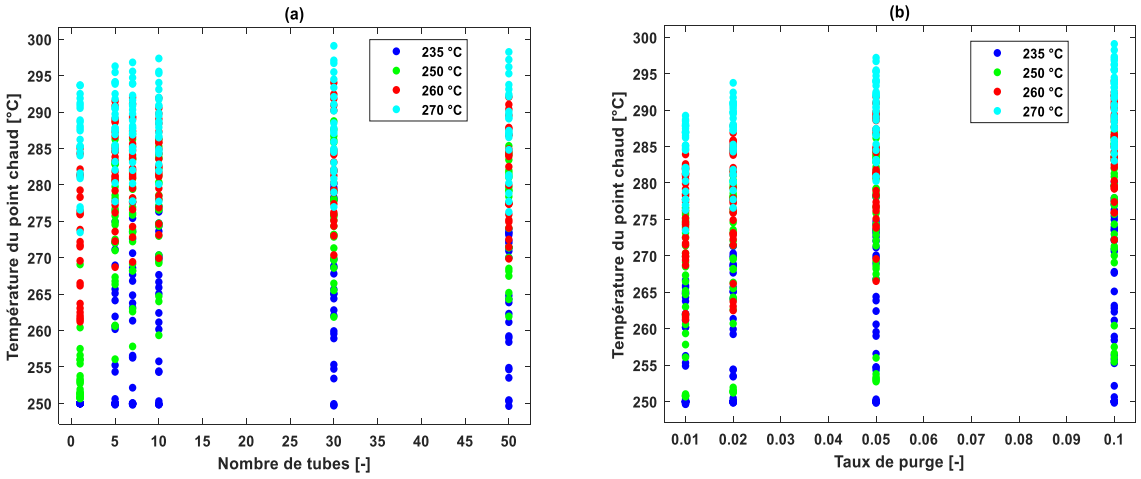


Figure 6.9 : a) Influence du nombre de tubes sur la température du point chaud au sein du réacteur ; b) Influence du taux de purge sur la température du point chaud au sein du réacteur.

La **Figure 6.9**a présente l'influence du nombre de tubes sur la température de point chaud au sein du réacteur pour différentes températures du fluide caloporteur. Les résultats montrent que le nombre de tubes influence le point chaud au sein du réacteur : la quantité de chaleur échangée par unité de volume ainsi que la surface d'échange thermique sont influencées par le nombre de tubes, d'où l'influence sur la température du point chaud. Les plus grandes températures des points chauds sont obtenues pour des températures du fluide caloporteur plus élevées : dégradation de la force motrice (gradient de température).

La **Figure 6.9**b présente l'influence du taux de purge sur la température du point chaud au sein du réacteur. Le taux de purge influence aussi le point chaud au sein du réacteur. Les grandes valeurs des températures des points chauds sont obtenues lorsque le taux de purge et la température du fluide caloporteur sont grands. D'une part, une température élevée du fluide caloporteur réduit la force motrice du transfert de chaleur (gradient de température). D'autre part, un grand taux purge induit un débit massique plus faible à l'entrée du réacteur, d'où une moindre quantité de chaleur échangée avec le caloporteur, d'où une température plus élevée du point chaud.

Globalement, les résultats présentés sur la **Figure 6.9** démontrent que, si une limite par rapport au point chaud doit être prise en compte, la base de données peut être réduite. Ce point sera traité ultérieurement. Par ailleurs, dans ce type de représentation (p.e. **Figure 6.9**), soulignons qu'il ne faut pas perdre de vue l'impact de l'influence des autres variables de décision pour pouvoir au mieux expliquer l'influence de chaque variable indépendamment. Pour ce faire, les résultats peuvent être représentés en multi-classes.

Pour illustrer cela, la **Figure 6.10** représente la conversion globale de CO_2 en fonction de la température du point chaud au sein du réacteur pour différentes valeurs du nombre de tubes et températures du fluide caloporteur. Sur la **Figure 6.10**, chaque couleur représente une température du fluide caloporteur, et chaque symbole représente un nombre de tubes. Par exemple, la couleur rouge indique une température de caloporteur de 260 °C et le symbole étoile indique un réacteur multitubulaire avec 7 tubes.

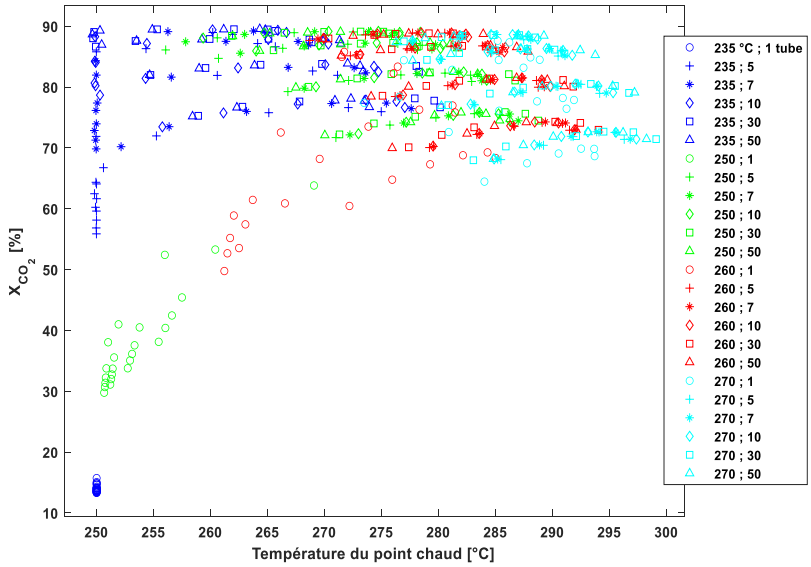


Figure 6.10 : Représentation de la conversion globale de CO_2 en fonction de la température du point chaud pour différentes températures du fluide caloporteur et nombres de tubes.

La **Figure 6.10** montre que, dans le cas du réacteur monotube (symboles ronds), l'augmentation de la température du fluide caloporteur a un effet significatif sur l'amélioration de la conversion globale de CO_2, mais que le point chaud est d'autant plus grand que cette température du caloporteur est élevée. Dans le cas d'un réacteur multitubulaire, cette relation n'est pas observée : une température du fluide caloporteur plus basse est globalement satisfaisante en termes de conversion globale de CO_2 et d'intensité du point chaud. En effet, dans le cas d'un réacteur monotube, une température du fluide caloporteur plus élevée était nécessaire pour minimiser l'écart de température pour favoriser la cinétique, par conséquent, la conversion de CO_2. Une plus grande température du fluide caloporteur

est synonyme d'un échange de chaleur moins efficace avec le fluide caloporteur conduisant ainsi à l'augmentation de la température du point chaud au sein du réacteur.

Sur la **Figure 6.10**, pour interpréter les résultats, nous divisons le domaine des températures du fluide caloporteur en deux classes : des températures du fluide caloporteur inférieures ou égales à la température d'entrée du réacteur ($T_{in} = 250\,°C$), et des températures du fluide caloporteur strictement supérieures à la température T_{in}. Cette figure indique que l'augmentation excessive du nombre de tubes n'est pas nécessaire pour atteindre une conversion globale de CO_2 élevée et une température du point chaud relativement basse. Dans ce cas, et par rapport à ces deux variables de décision uniquement (température du fluide caloporteur et nombre de tubes), 10 tubes apparaissent suffisants. Or, on constate que si la température du fluide caloporteur est supérieure à celle de la température d'entrée du réacteur, un réacteur monotube peut présenter une conversion globale de CO_2 proche de celle d'un réacteur multitubulaire avec 10 tubes : apparition des symboles ronds (rouges et bleus ciel) à des conversions élevées. Par contre, ce phénomène n'est pas observé si la température du fluide caloporteur est inférieure ou égale à celle de la température d'entrée : absence des symboles ronds (verts et bleus) aux conversions élevées.

En résumé, pour un réacteur monotube, l'augmentation de la température du fluide caloporteur est un bon degré de liberté pour l'amélioration de la conversion globale de CO_2. La limite de cette augmentation dépend de la limite de température du point chaud. Or, dans le cas d'un réacteur multitubulaire, une température du fluide caloporteur plus basse est recommandée pour atteindre une conversion globale de CO_2 élevée tout en assurant une température du point chaud plus basse. En outre, il a été démontré que la forte augmentation du nombre de tubes n'est pas nécessaire pour l'amélioration de la conversion globale de CO_2. Ce résultat est important d'un point de vue design et d'un point de vue économique. Comme indiqué précédemment, les points représentés sur la **Figure 6.10** dépendent aussi du taux de purge et de la température de séparation (les autres variables de décision qui ne sont pas marquées dans ces représentations).

La **Figure 6.11** présente le rendement global en DME en fonction de la température du point chaud au sein du réacteur pour différentes valeurs du nombre de tubes et températures du fluide caloporteur.

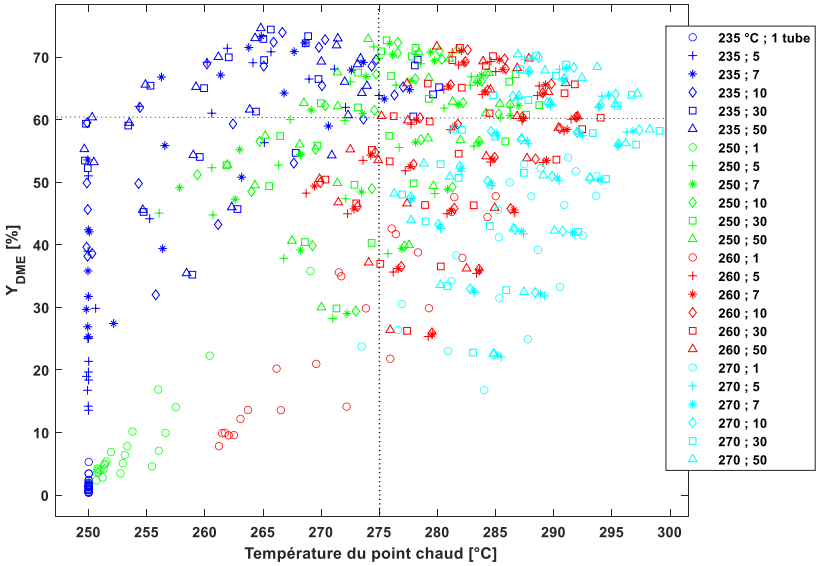


Figure 6.11 : Représentation du rendement global en DME en fonction de la température du point chaud pour différentes températures du fluide caloporteur et nombres de tubes.

La **Figure 6.11** montre que le rendement global en DME s'est amélioré significativement avec l'augmentation du nombre de tubes, quelle que soit la température du fluide caloporteur. Les résultats indiquent que le rendement global en DME pour un réacteur monotube est très faible à basse température du caloporteur. Par contre, un réacteur multitubulaire favorise fortement le rendement global en DME d'autant plus que la température du fluide caloporteur est basse. Cette figure montre que certaines températures du fluide caloporteur permettent d'assurer une température du point chaud relativement basse pour des rendements élevés, quelles que soient les valeurs des autres variables de décision. Par exemple, les points représentés par une température du fluide caloporteur de 235 °C présentent majoritairement des températures des points chauds inférieures à 275 °C. Enfin, sur ce type de représentation, on constate que pour un rendement donné (ligne horizontale en pointillé), plusieurs configurations peuvent exister avec des points chauds différents au sein du réacteur. Inversement, différents niveaux de rendement global en DME peuvent être obtenus pour un point chaud identique au sein du réacteur (ligne verticale en pointillé). Ce résultat met en évidence l'intérêt d'une étude de sensibilité pour la compréhension du comportement du réacteur au sein du procédé.

Etant donnée l'importance du débit de recyclage dans les schémas de procédés intégrant des boucles de recyclage, une dernière figure illustrant le rapport F_2/F_1 en fonction de la température du point chaud est présentée (**Figure 6.12**). Les résultats présentés sur la **Figure 6.12** indiquent que l'augmentation de la température du fluide caloporteur pour un réacteur monotube permet de réduire le rapport F_2/F_1 (symboles ronds). Ces valeurs dépendent aussi des autres variables de décision : le taux de purge et la température de séparation. Soulignons que les plus grandes valeurs de ce rapport (F_2/F_1) sont obtenues à des températures de séparation élevées et un taux de purge minimal, ce qui est cohérent. Dans ce contexte, les résultats de la **Figure 6.12** démontrent que l'augmentation du nombre de tubes a aussi un effet significatif sur la diminution du rapport F_2/F_1. La minimisation de ce rapport avec une température basse du point chaud est obtenue à la température du caloporteur la plus basse avec un réacteur multitubulaire. Une température du caloporteur plus basse et un nombre de tubes plus grand améliorent la conversion par passe conduisant ainsi à la diminution du rapport (F_2/F_1).

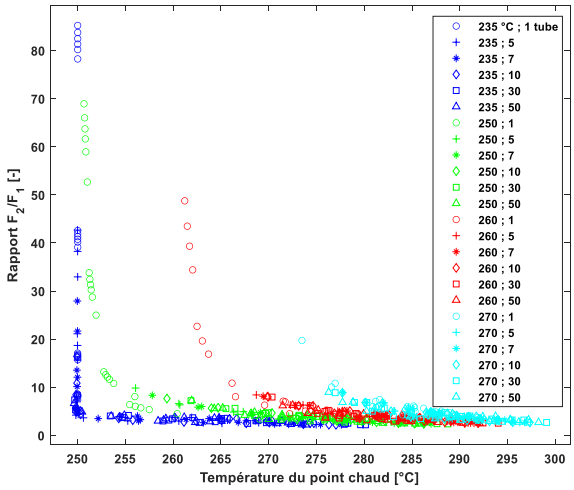


Figure 6.12 : Représentation du rapport F_2/F_1 en fonction du point chaud par rapport aux classes de températures de caloporteur et nombre de tubes.

En résumé, les résultats présentés jusqu'à présent ont montré l'importance du choix des variables de décision considérées dans ce chapitre. Ces variables de décision font donc partie des stratégies d'intensification à l'échelle du procédé. Plus de détails seront fournis un peu plus bas.

6.3.2 Développement de la démarche

Dans le but de proposer une démarche structurée visant à définir et choisir les variables appropriées satisfaisant les meilleurs critères possibles, le développement de l'approche proposée sera décrit (poursuivi) dans cette partie. Cette partie sera divisée en plusieurs sous parties, où chaque sous partie sera proprement discutée.

6.3.2.1 Traitement, organisation et filtrage de données

6.3.2.1.1 Traitement et organisation de données

Comme discuté précédemment, la première étape consistait en la génération de la base de données qui contient tous les résultats issus des différentes études de sensibilité. Sur la base de la première analyse des résultats, la base de données sera réduite grâce à la réduction de dimension qu'on peut réaliser par l'analyse des corrélations entre les variables.

La nouvelle base de données est réorganisée de manière particulière pour une meilleure exploitation des résultats. Avant l'organisation de la base, une définition des grandeurs, qui vont être les principaux critères ainsi que les variables de décision, les contraintes, et les autres grandeurs qui peuvent servir pour un objectif donné, est requise. Une fois que ces derniers sont fixés, la base de données peut être organisée, principalement, en quatre catégories de la manière suivante :

- Variables de décision ;
- Critères ;
- Contraintes ;
- Autres grandeurs.

Cette organisation permet d'obtenir des matrices de projection dont la diagonale est remplie des blocs de ces quatre catégories : variables de décision en fonction des variables de décision, critères en fonction des critères, etc., comme l'illustre la **Figure 6.13**. Sur les parties supérieures et inférieures des blocs de diagonale, on retrouve chaque catégorie en fonction d'une autre. Cette organisation permet une meilleure lecture des résultats par rapport aux besoins. Par exemple, on peut facilement récupérer une information sur l'influence d'une variable de décision sur un critère donné (le bloc **B** = f(**A**) ou **A** = f(**B**)) tout en observant aussi l'emplacement de cette donnée dans le bloc de contraintes correspondant pour se renseigner sur la violation d'une contrainte.

Variables de décision (A)	$A = f(B)$	$A = f(C)$	$A = f(D)$
$B = f(A)$	**Critères (B)**	$B = f(C)$	$B = f(D)$
$C = f(A)$	$C = f(B)$	**Contraintes (C)**	$C = f(D)$
$D = f(A)$	$D = f(B)$	$D = f(C)$	**Autres propriétés (D)**

Figure 6.13 : Visualisation de la matrice de projection après la réorganisation de la base.

Dans notre cas, on retrouve :

- **4 variables de décision** : température de séparation (-20, 0, 20, 40, 60 et 80 °C), taux de purge (1, 2, 5 et 10%), nombre de tubes (1, 5, 7, 10, 30 et 50 tubes) et température du fluide caloporteur (235, 250, 260 et 270 °C) ;
- **8 critères** : conversion globale de CO_2, rendement global en DME, rendement global en DME et méthanol, rapport $F_2/F1$, quantité de chaleur échangée au sein du réacteur, quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation), puissance mécanique de compression et puissance dissipée au sein du réacteur ;
- **2 contraintes** : point chaud et perte de charge au sein du réacteur ;
- **9 autres grandeurs** : conversion de CO_2 par passe, rendement en DME par passe, rapport H_2/CO_2 à l'entrée du réacteur, quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-3 (recyclage), rapport F_5/F_4, et fractions molaires (CO_2, méthanol, H_2O et DME) dans le courant liquide.

Le **Tableau 6.5** regroupe tous ces éléments et les classe selon l'ordre recommandé.

Tableau 6.5 : Tableau organisé des grandeurs retenues.

	Numéro	Grandeurs	Unité	Légende
Variables de décision	**1**	Température de séparation	$°C$	T_{sep}
	2	Taux de purge (F_7/F_6)	$-$	t_{pur}
	3	Nombre de tubes	$-$	N_{tub}
	4	Température du fluide caloporteur	$°C$	T_{calo}
Critères	**5**	Conversion globale de CO_2	%	X_{CO_2}
	6	Rendement global en DME	%	Y_{DME}
	7	Rendement global en DME et méthanol	%	Y_{oxy}
	8	Rapport (F_2/F_1)	$-$	F_2/F_1
	9	Quantité de chaleur échangée au sein du réacteur	W	Q_{RE-1}
	10	Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation)	W	Q_{E-2}
	11	Puissance mécanique de compression (compresseur C-1)	kW	P_{comp}
	12	Puissance dissipée au sein du réacteur	W	P_{diss}
Contraintes	**13**	Température du point chaud	$°C$	T_{hot}
	14	Perte de charge au sein du réacteur	atm	Δp
Autres grandeurs	**15**	Conversion de CO_2 par passe	%	$X_{CO_2}^{pa}$
	16	Rendement en DME par passe	%	Y_{DME}^{pa}
	17	Rapport (H_2/CO_2) à l'entrée du réacteur	$-$	F_{H_2}/F_{CO_2}
	18	Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-3 (recyclage)	W	Q_{E-3}
	19	Rapport F_5/F_4	$-$	F_5/F_4
	20	Fraction de CO_2 dans le courant liquide '5'	$-$	$x_{CO_2}^5$
	21	Fraction de méthanol dans le courant liquide '5'	$-$	$x_{CH_3OH}^5$
	22	Fraction de l'eau dans le courant liquide '5'	$-$	$x_{H_2O}^5$
	23	Fraction de DME dans le courant liquide '5'	$-$	x_{DME}^5

6.3.2.1.2 Filtrage de données

Lorsque la base de données est proprement traitée et organisée, un filtrage de données est appliqué. Ce filtrage peut être appliqué par rapport à un critère de performance, une contrainte opérationnelle, etc. Le filtrage appliqué dans notre cas d'étude est le suivant :

- Des rendements globaux en DME supérieurs à 24,53% : $Y_{DME} \geq 24{,}53$;
- Des températures de points chauds inférieures à 548,15 K (275 °C) : $T(z) \leq 548{,}15$;
- Des pertes de charge au sein du réacteur inférieures à 0,002 atm : $\Delta p \leq 0{,}002$

Le premier point (critère de performance) vise une valeur de rendement global en DME supérieure à la valeur du rendement obtenue dans le cas en simple passe en absence de recyclage. Une valeur inférieure à cette dernière est contradictoire avec le principal objectif de recyclage des courants riches en réactifs pour l'amélioration des performances du procédé.

Le deuxième point (contrainte opérationnelle) vise une température au sein du réacteur inférieure à 275 °C afin d'éviter la désactivation du catalyseur, pour les raisons évoquées dans les chapitres précédents. Cette contrainte permet aussi de comparer cette architecture de procédé avec les études d'optimisation, sous contraintes, réalisées dans les deux chapitres précédents.

Au sein d'une boucle de synthèse, la densité du fluide circulant au sein du réacteur subit des variations en raison du changement au niveau de la composition du mélange, conduisant ainsi à des variations des pertes de charge. Par conséquent, comme certains résultats de l'étude de sensibilité présentaient des pertes de charge allant jusqu'à 11 atm, le dernier point du filtrage indique une perte de charge inférieure à 0,002 atm afin de minimiser la puissance dissipée au sein du réacteur et la puissance de compression (compresseur C-1). Cette valeur a été choisie après avoir analysé l'effet d'autres valeurs supérieures sur l'ensemble des résultats de la base filtrée. En outre, en présence des deux premiers points du filtrage, une valeur aussi basse pour la perte de charge était nécessaire pour éviter certains effets d'échelle. De plus, un filtrage avec une perte de charge aussi basse est bénéfique.

Dans le présent travail, l'application de ce filtrage réduit la base de données de 576 à 146 simulations : 430 simulations, qui ne satisfont pas simultanément les trois exigences imposées, ont été retirées. Globalement, la contrainte sur le point chaud possède la plus grande influence. Le lecteur peut visualiser l'effet de l'application de cette contrainte sur les figures présentées précédemment (**Figure 6.9**, **Figure 6.10** et **Figure 6.11**). En effet, 74 simulations ont été retirées après filtrage par rapport au critère de performance. 323 simulations supplémentaires ont ensuite été retirées après filtrage par rapport à la contrainte du point chaud, et 30 simulations après filtrage par rapport à perte de charge.

Lorsque la base filtrée est disponible, plusieurs sous matrices de projection peuvent être représentées pour obtenir des informations valorisables, à savoir, la matrice des variables de décision, la matrice des critères, etc. ou des matrices hybrides, par exemple, les variables de décision en fonction des critères. Quelques matrices de projection sont présentées et discutées ci-dessous.

6.3.2.2 Discussion des résultats

Les matrices présentées ci-dessous sont tracées pour différentes valeurs de températures du fluide caloporteur et taux de purge. Chaque couleur indique une température du fluide caloporteur et chaque symbole indique un taux de purge. Par exemple, un rond bleu (235 ; 0.01) indique une température du fluide caloporteur de 235 °C avec un taux de purge de 0,01 (1%). Sur la dernière ligne de la **Figure 6.14** présentée ci-dessous, les rectangles en pointillé indiquent certaines zones qui seront commentées plus en détails.

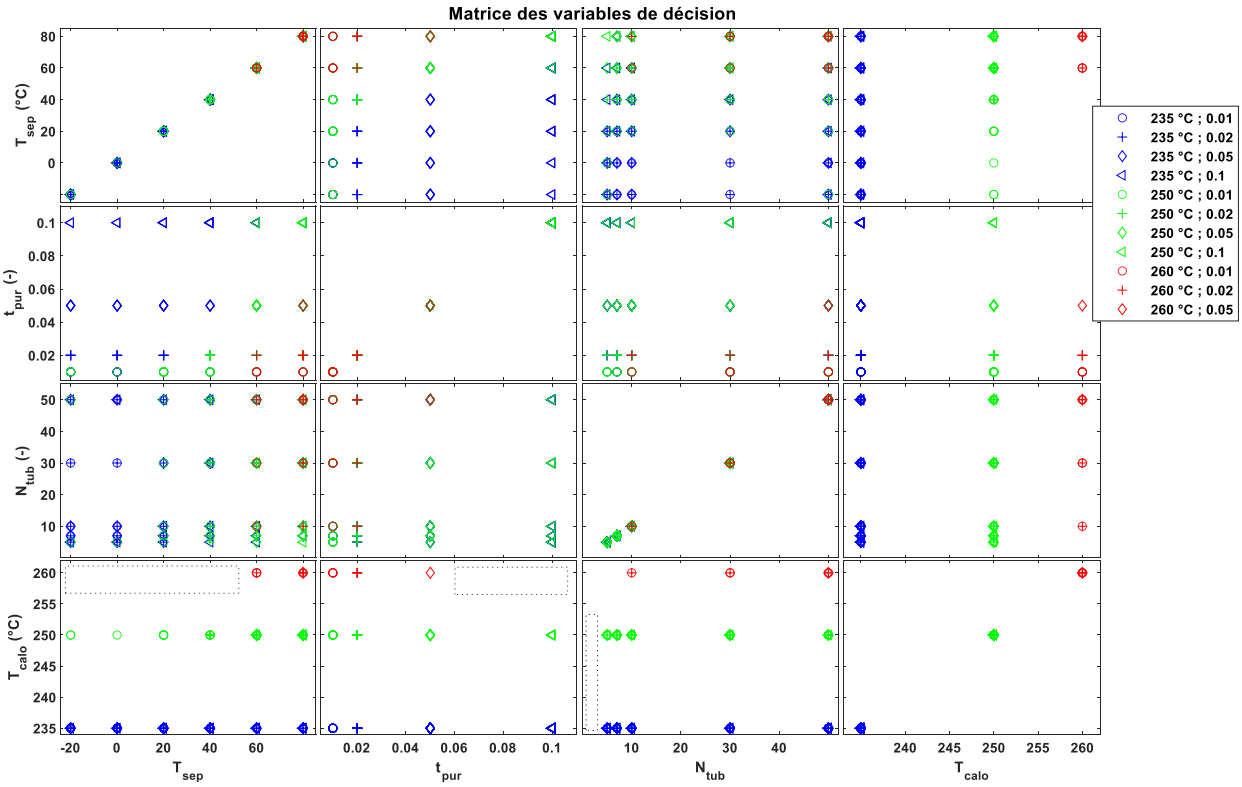


Figure 6.14 : Matrice des variables de décision après filtrage de données.

La **Figure 6.14** présente la matrice de projection par rapport aux variables de décision. Les principales informations retenues de cette matrice et du filtrage de données sont les suivantes :

- En observant d'abord la légende de la **Figure 6.14**, on constate que la température du fluide caloporteur de 270 °C disparaît après l'application du filtrage. Le filtrage par rapport à la contrainte du point chaud est principalement responsable de l'élimination de cette température du fluide caloporteur. Cela peut être observé sur la **Figure 6.11** présentée précédemment. En effet, selon la valeur fixée des autres variables de décision, une température du fluide caloporteur plus grande induit une dégradation de la force motrice de transfert de chaleur au sein du réacteur, d'où la possibilité d'une température du point chaud plus élevée qui ne satisfait pas la contrainte imposée.

- En observant la dernière ligne de la matrice $\left(T_{calo} = f\left(T_{sep}, t_{pur}, N_{tub}\right)\right)$, l'intervalle de température de séparation est réduit lorsque la température du fluide caloporteur est élevée. Dans ce cas, une température de séparation minimale de 60 °C est requise pour répondre aux exigences imposées lorsqu'une température du fluide caloporteur de 260 °C est considérée. Le couple $\left(T_{sep}; T_{calo}\right)$ = $(60\ °C; 260\ °C)$ ne s'avère pas un bon candidat pour un meilleur rendement global en DME vu les conditions de récupération du DME. Ce point peut être confirmé lors de la présentation de la matrice des variables de décision en fonction des critères.

➢ Les températures du fluide caloporteur inférieures ou égales à la température d'entrée dans le réacteur (T_{in} = 250 °C) couvrent toute la gamme de températures de séparation considérée. Ce résultat est important d'un point de vue énergétique, car le choix approprié de la

température du fluide caloporteur offre plus de liberté pour fixer la température de séparation et respecter les exigences imposées.

- Les grands taux de purge ne sont pas acceptables à des hautes températures du fluide caloporteur. En effet, pour des valeurs fixées des autres variables de décision, une grande température du fluide caloporteur réduit le gradient thermique de transfert de chaleur. En plus, des grands taux de purge sont synonymes d'un débit de recyclage plus faible. Les températures du fluide caloporteur inférieures ou égales à la température d'entrée dans le réacteur (T_{in} = 250 °C) couvrent toute la gamme des taux de purge. Ce résultat est important à l'échelle du procédé, car le choix approprié de la température du fluide caloporteur offre plus de liberté pour fixer le taux de purge et respecter les exigences imposées. De même, ce qui est important par rapport à l'analyse de cette figure $\left(T_{calo} = f\left(t_{pur}\right)\right)$ est l'information fournie qui indique la possibilité de travailler dans une large gamme de températures du fluide caloporteur à des taux de purge minimaux : toutes les températures du fluide caloporteur, entre 235 °C et 260 °C, sont autorisées à des taux de purge inférieurs à 5%.

- Le filtrage de données a montré qu'un réacteur monotube ne permet pas de satisfaire les exigences imposées, d'où sa disparition.

- Le nombre de tubes nécessaires est d'autant plus grand que la température du fluide caloporteur est élevée, ce qui est cohérent. Par exemple, un nombre de tubes supérieur ou égal à 10 est nécessaire pour l'utilisation d'une température du fluide caloporteur de 260 °C sous les exigences imposées.

Les résultats présentés jusqu'à présent ont montré la qualité des informations qu'on peut extraire en suivant la démarche proposée. Deux autres matrices sont présentées ci-dessous : une matrice des critères et une matrice des critères en fonction des variables de décision. Sur la matrice des critères, les relations qui existent entre les critères peuvent être observées. Par ailleurs, sur la matrice des critères en fonction des variables de décision, on peut analyser l'influence de chaque variable de décision sur chaque critère pour toutes les simulations répondant aux exigences imposées.

La **Figure 6.15**, présente la matrice de projection des critères. Si nous nous intéressons au rendement global en DME, la deuxième ligne de cette matrice, les principales informations retenues sont :

- Pour un taux de purge minimal (symboles : ronds), une température plus basse du fluide caloporteur (couleur : bleue), inférieure ou égale à la température d'entrée dans le réacteur (T_{in} = 250 °C), est un bon candidat pour maximiser le rendement global en DME. Or, les autres variables de décision doivent être considérées simultanément (température de séparation et nombre de tubes) ;

A) Par rapport aux classes considérées dans la légende, une bonne séparation des données par rapport au taux de purge est constatée, comme illustré par les droites en pointillé dans la zone B de la figure ;

B) Le meilleur rendement global en DME est obtenu à la température du fluide de caloporteur la plus basse (235 °C). Bien qu'une température élevée du fluide caloporteur (260 °C), représentée par les points rouges, permet d'assurer une bonne conversion globale de CO_2 (2ème ligne, 1ère colonne), elle est moins favorable par rapport aux résultats obtenus à des températures du caloporteur plus basses en termes de rendement global en DME ;

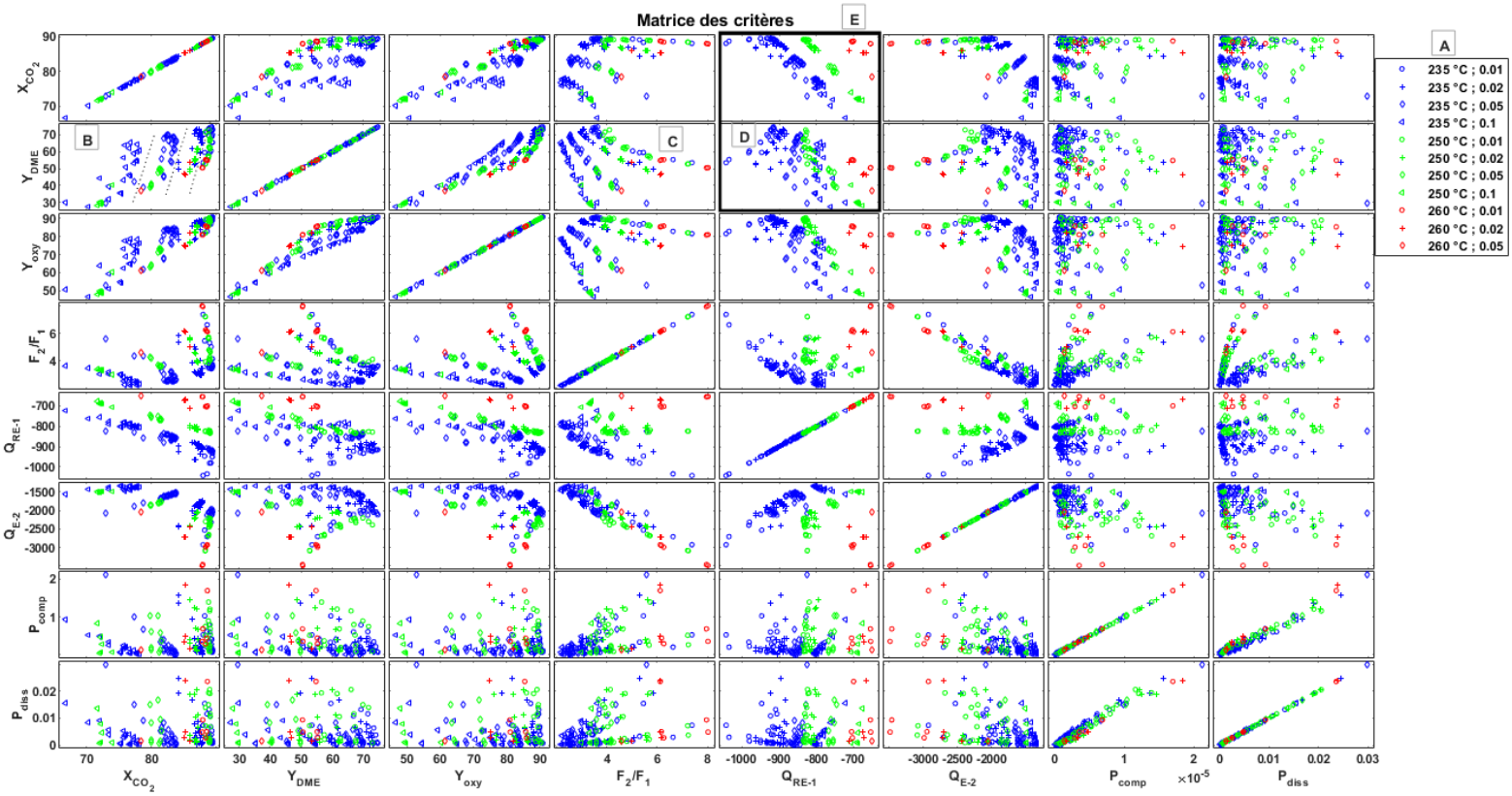


Figure 6.15 : Matrice des critères après filtrage de données.

C) Un meilleur rendement global en DME est obtenu pour un faible rapport F_2/F_1. Soulignons que ce rapport F_2/F_1 est d'autant plus faible que le taux de purge est grand (symboles triangulaires), or, le rendement global en DME est favorisé par les faibles taux de purge (symboles ronds) : un faible taux de purge évite la perte des principaux réactifs recyclés responsables de la production du DME au sein du réacteur ;

D) Le rendement global en DME présente un maximum en fonction de la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur. L'ordre de grandeur de cette quantité de chaleur appropriée peut être obtenu à différents taux de purge. Or, sous certaines conditions, bien que cette quantité de chaleur requise soit atteinte, le rendement global en DME reste relativement faible par rapport aux meilleurs résultats. Ce résultat met en évidence l'importance des autres variables de décision (nombre de tubes et température de séparation) qui ne sont pas référencées sur cette figure. De même, ce résultat montre qu'une faible quantité de chaleur échangée au sein du réacteur n'est pas favorable pour le rendement en DME. Cela peut s'expliquer par un phénomène de transfert de chaleur relativement lent devant la cinétique réactionnelle : le processus peut être limité par le transfert de chaleur. Inversement, pour une grande quantité de chaleur échangée au sein du réacteur, le phénomène de transfert de chaleur est plus rapide que le cas précédent et n'est pas optimal pour le maintien d'une température appropriée au sein du réacteur sous les conditions opératoires de l'étude.

E) Le rendement en DME est plus sensible à la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur que la conversion globale de CO_2 (1ère ligne, 5ème colonne) : avec des quantités de chaleur échangée importantes ou faibles, une conversion globale de CO_2 de l'ordre des 80% peut être

atteinte dans certaines simulations. Ce résultat indique aussi la sensibilité du rendement global en DME par rapport aux autres variables de décision.

Comme indiqué précédemment, la matrice des critères en fonction des variables de décision s'avère importante pour comprendre l'influence de toutes les variables de décision sur les principaux critères. Pour bénéficier d'une meilleure lecture de cette matrice, uniquement quelques critères (6 sur 8) ont été retenus pour cette illustration. La présentation de cette matrice est donnée sur la **Figure 6.16**.

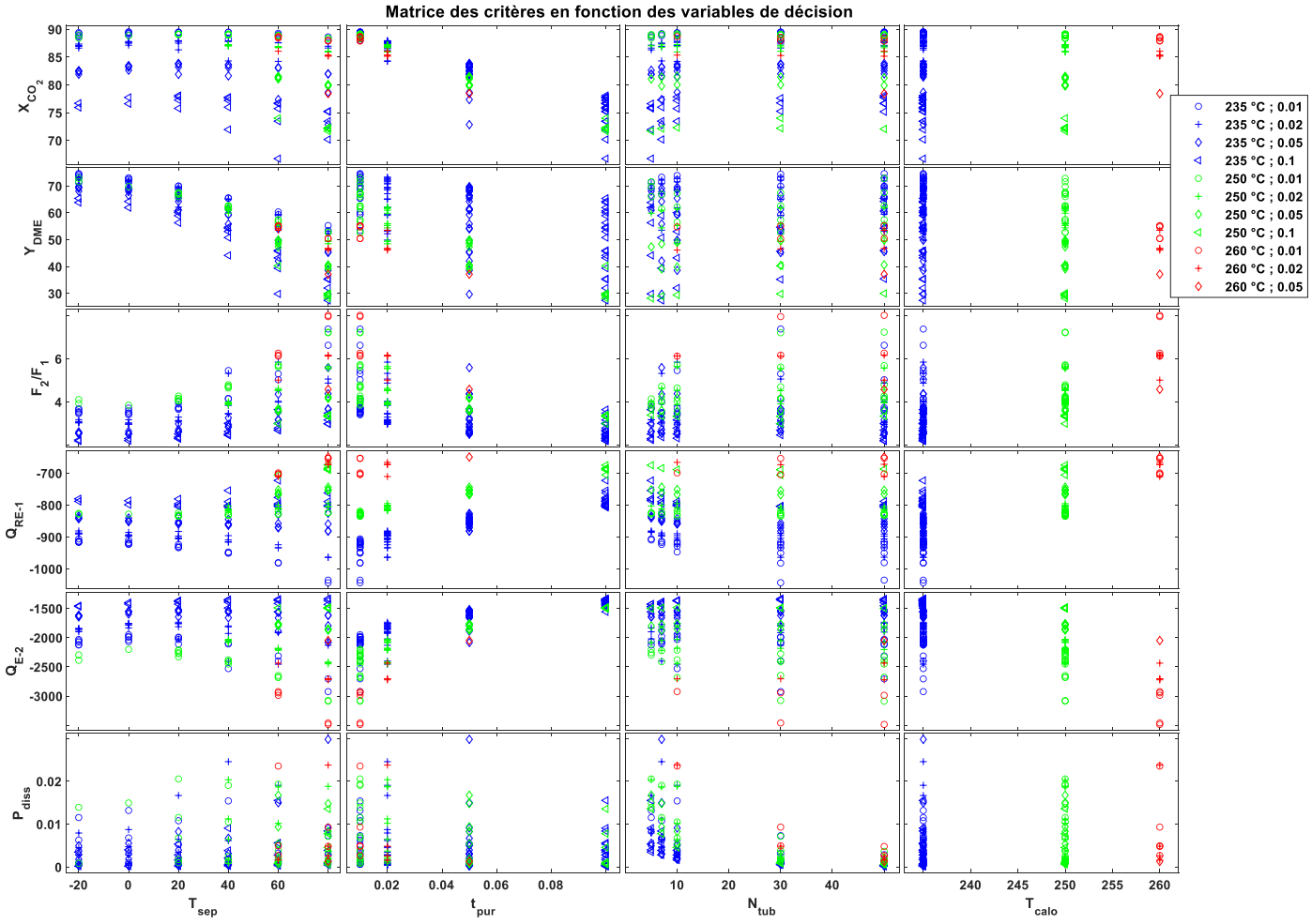


Figure 6.16 : Matrice des critères en fonction des variables de décision après filtrage de données.

La **Figure 6.16** présente l'influence des variables de décision sur quelques critères. En termes de conversion globale de CO_2 (1ère ligne), les meilleures conversions sont toujours obtenues pour des faibles taux de purge et cela quelle que soit la température de séparation. De même, la conversion globale de CO_2 passe par un maximum pour une température de séparation donnée. En outre, quel que soit le taux de purge ou la température de séparation, la température du fluide caloporteur la plus basse est toujours la plus favorable pour une haute conversion globale de CO_2. Par rapport au nombre de tubes, il offre plus de liberté pour les températures du fluide caloporteur élevées : présence des points rouges à partir d'un certain nombre de tubes. Clairement, ces températures élevées du fluide caloporteur interviennent à des niveaux de conversions élevées, ce qui n'est pas le cas pour le rendement global en DME (2ème ligne).

Pour le rendement global en DME (2ème ligne), il est plus élevé lorsque les températures de séparation et du fluide caloporteur sont basses. Par rapport au nombre de tubes, le rendement global en DME

s'améliore avec l'augmentation de ce nombre. Or, à partir d'un certain nombre de tubes, cette amélioration devient très secondaire. De même, une température du caloporteur de 250 °C (égale à la température d'entrée dans le réacteur) permet d'atteindre des résultats proches de ceux obtenus pour une température du caloporteur de 235 °C. En d'autres termes, selon les valeurs des autres variables de décision, une température du fluide caloporteur de 250 °C peut fournir des rendements élevés atteignables aussi pour une température du caloporteur de 235 °C.

Pour le rapport F_2/F_1 (3ème ligne), il est d'autant plus faible que les températures de séparation et du fluide caloporteur sont basses. Les grandes valeurs de ce rapport sont obtenues à des faibles taux de purge, quelle que soit la température du fluide caloporteur. Cela met en évidence l'existence d'un compromis entre les variables de décision pour la réduction de ce rapport tout en évitant les grands taux de purge.

Pour la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur (4ème ligne), on constate qu'elle est quasiment indépendante de la température de séparation si celle-ci est inférieure à 40 °C. Par contre, elle est plus sensible aux températures de séparation élevées. Inversement, la quantité de chaleur échangée avec le caloporteur est d'autant plus importante que la température du fluide caloporteur est basse en raison d'un écart de température plus grand.

Pour la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 du bloc de séparation (5ème ligne), elle est plus faible à des températures de séparation plus basses, des taux de purge plus grands, et un nombre de tubes plus élevé. En effet, à un taux de purge donné, une température de séparation plus basse induit un débit vapeur plus petit qui pourra justifier une moindre quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 lorsqu'il est traversé par un débit plus faible. En plus du choix des autres variables de décision, il convient d'indiquer que le débit n'est pas la seule grandeur influençant la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur : on parle d'un transfert d'enthalpie d'un fluide à un autre sous l'effet d'un écart de température.

Concernant la puissance dissipée au sein du réacteur (6ème ligne), l'augmentation du nombre de tubes permet une réduction significative de ce critère (effet de parallélisation). Généralement, la gestion de la perte de charge implique, dans certaines conditions, l'utilisation de plusieurs tubes courts au lieu d'un seul.

Il convient d'indiquer que l'augmentation du nombre de tubes a une influence sur les températures de séparation les plus élevées, d'autant plus que la température du caloporteur est basse (résultat non visible sur ces figures). Cela permet d'améliorer les conversions et le rendement en DME à des températures de séparation plus élevées. Si la température du fluide caloporteur est supérieure à la température d'entrée dans le réacteur, l'influence de l'augmentation du nombre de tubes à des températures de séparation plus élevées devient moins significative. Par exemple, dans le cas d'une température du fluide caloporteur de 235 °C, l'augmentation de 10 à 50 tubes améliore le rendement global en DME à des températures de séparation plus élevées. En revanche, à T_{calo} = 260 °C, un nombre de tubes supérieur à 10 n'améliore pas le rendement en DME à des températures de séparation plus élevées.

Cette analyse démontre qu'un compromis entre toutes ces variables de décision, ainsi qu'un compromis entre les critères, s'avère nécessaire pour atteindre les meilleures performances possibles. De même, les résultats de la **Figure 6.16** ont montré comment une variable de décision peut influencer indirectement un critère qui n'est pas nécessairement dépendant directement de cette variable. Pour identifier les meilleures configurations du procédé sous les conditions opératoires considérées, la prochaine étape de la démarche consiste à appliquer le concept de non-dominance d'une solution par rapport à une autre dans la base filtrée (concept d'optimalité multi-critère ou de Pareto).

6.3.2.3 Concept de Pareto

Dans cette partie, le concept de non-dominance sera appliqué à toutes les simulations de la base filtrée. Comme il a été décrit dans le chapitre 4, dans le cas d'une optimisation multi-critère, la solution simultanément optimale pour tous les critères n'existe pas en raison de la nature potentiellement conflictuelle de ces derniers. Une solution est considérée optimale si aucun point de l'espace de recherche ne la domine sur l'ensemble des critères.

Dans le but d'obtenir un ensemble de solutions optimales au sens multi-critère, l'approche appliquée dans cette partie permet de sélectionner les solutions non-dominées, en tenant compte simultanément des objectifs suivants :

- **Maximiser** le rendement global en DME, la conversion globale de CO_2 et le rendement global en DME et méthanol ;
- **Minimiser** le rapport F_2/F_1 ;
- **Minimiser** la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur ;
- **Minimiser** la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation) ;
- **Minimiser** la puissance mécanique de compression ;
- **Minimiser** la puissance dissipée au sein du réacteur ;
- **Minimiser** le nombre de tubes.

En effet, la minimisation du rapport F_2/F_1 permet la minimisation des coûts opérationnels des opérations unitaires présentes dans la boucle de synthèse de DME. La réduction du rapport F_2/F_1 permet aussi la diminution de la taille des équipements (compresseurs, séparateurs, etc.). Un faible rapport F_2/F_1 évite la perte des réactifs à travers la purge, comme il évite l'augmentation de la part des inertes (s'ils existent) dans le débit molaire total à traiter dans le réacteur. En résumé, le rapport F_2/F_1 influence le CAPEX et l'OPEX, et sa minimisation est recommandée tout en cherchant à maximiser le rendement global du produit désiré et la conversion globale des principaux réactifs (H_2 et CO_2).

La minimisation de l'énergie au sein des échangeurs de chaleur, tout en assurant de hautes conversions globales et un rendement global élevé, réduit les coûts de refroidissement. La minimisation de la puissance mécanique de compression réduit les coûts opérationnels des compresseurs. La minimisation de la puissance dissipée au sein du réacteur, ou la minimisation de la perte de charge, permet une meilleure conversion par passe et une réduction de la puissance fournie par le compresseur. Dans ce contexte, la réduction de la puissance fournie par le compresseur offre la possibilité de la réduction de la taille du compresseur. Cette minimisation permet donc la réduction des coûts opérationnels et d'investissement.

Le nombre de tubes est un facteur clé dans la conception du réacteur. Sa minimisation permet la réduction de la part attendue du réacteur dans le CAPEX. En outre, la minimisation du nombre de tubes au sein du réacteur réduit le volume du réacteur et la complexité de sa construction.

L'application de ce concept a démontré l'existence de quinze solutions dominées dans la base filtrée. Par conséquent, l'ensemble final de solutions optimales au sens multicritère contient 131 solutions non-dominées. La matrice la plus importante dans ce cas est, sans doute, la matrice des critères. Or, cette matrice décrit des projections 2D, alors que le nombre de critères considérés dans ce cas est beaucoup plus grand que deux critères. Dans ce type de projection 2D, les différents points présents dans l'espace 2D sont tous des solutions non-dominées. En d'autres termes, même si un point de cet espace ne parait pas optimal par rapport aux deux critères sélectionnés sur les axes de cette projection 2D, il reste une solution optimale par rapport à un autre critère. Par ailleurs, certains fronts de Pareto devraient apparaître et cela dépend aussi des critères choisis sur les axes : si les deux critères sélectionnés ne sont pas antagonistes, il n'existe pas de front dans ce cas, comme le cas de la conversion globale de CO_2 et le rendement global en oxygénés (DME + méthanol), par exemple. Afin d'illustrer les résultats de cette étape, quelques projections en 2D sont présentées sur la **Figure 6.17**. La grande matrice des critères est disponible en Annexe E (**Figure E.2**).

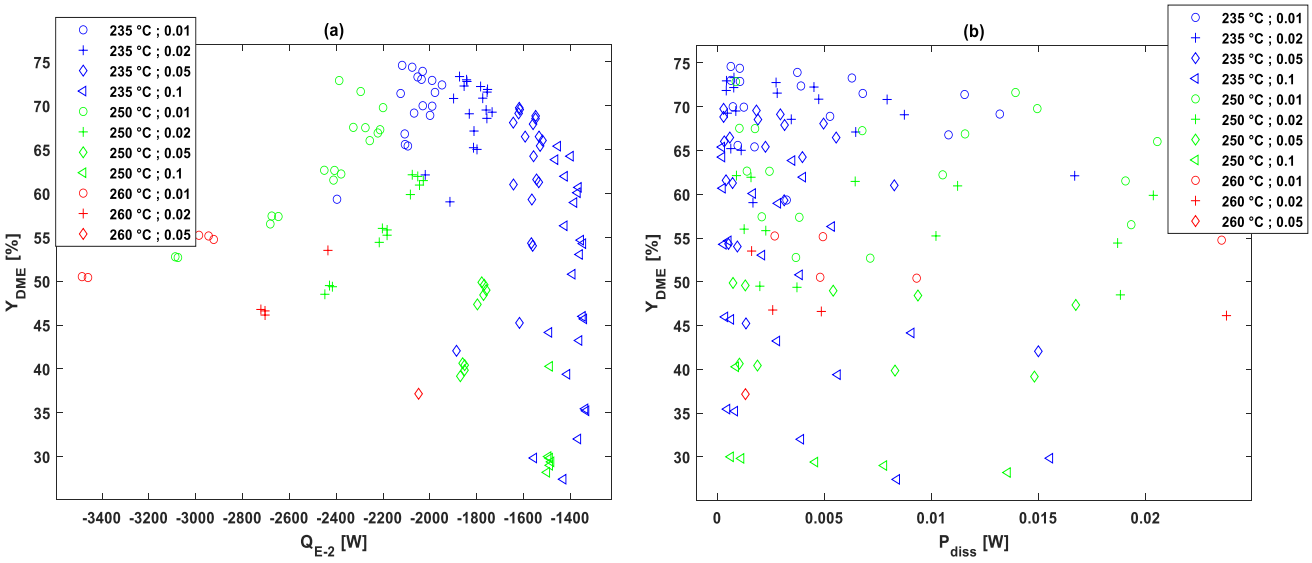


Figure 6.17 : Projection des solutions non-dominées en 2D par rapport à deux critères différents. Le rendement global en DME en fonction de : a) la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation) ; b) la puissance dissipée au sein du réacteur.

La **Figure 6.17**a présente la projection des solutions non-dominées en 2D par rapport au rendement global en DME et à la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation). Elle montre qu'il existe un front de Pareto entre ces deux critères, gouverné principalement par la température du fluide caloporteur de 235 °C. Il s'agit bien de l'ensemble des points les plus proches du point idéal par rapport aux deux critères sélectionnés. En effet, sur ce front Pareto, l'amélioration d'un critère entraine la dégradation de l'autre. Par exemple, pour obtenir le meilleur rendement, la quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 et au sein du réacteur n'est pas minimale. Cela est cohérent car la synthèse du DME au sein du réacteur nécessite une évacuation de chaleur du milieu réactionnel pour offrir une température appropriée à la synthèse du DME.

La **Figure 6.17**b présente la projection des solutions non dominées en 2D par rapport au rendement global en DME et à la puissance dissipée au sein du réacteur. Les résultats de cette projection ne sont pas aussi visibles que ceux de la **Figure 6.17**a. En effet, au voisinage du point idéal, certaines valeurs élevées du rendement global en DME peuvent être obtenues avec une faible puissance dissipée au sein du réacteur. En plus des variables de décision référencées sur la légende de la figure, le nombre de tubes joue un rôle important par rapport à ces deux critères, et plus particulièrement sur la puissance dissipée au sein du réacteur comme déjà démontré précédemment.

Concernant les aspects énergétiques, la **Figure 6.18** présente les quantités de chaleur nettes produites et fournies au sein du procédé. Cette figure montre que les besoins en refroidissement sont toujours plus grands que ceux du chauffage : le résultat était prévisible en raison de la nature exothermique des réactions constituant le système réactionnel de la synthèse directe du DME. En outre, on constate que les points s'alignent grossièrement selon une droite de pente proche de -1 signifiant que toutes les solutions permettent de récupérer presque la même quantité de chaleur. Ces résultats renseignent sur la possibilité d'une intégration thermique qui sera donc traitée dans la deuxième partie du chapitre.

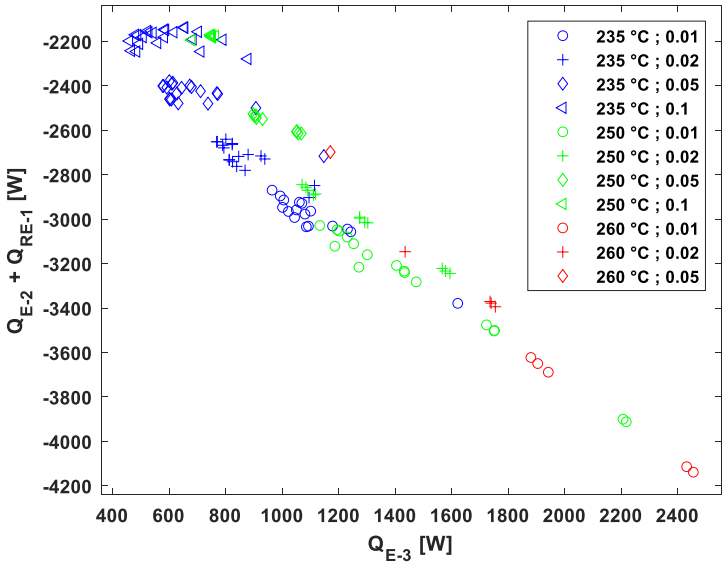


Figure 6.18 : Quantité de chaleur produite ($Q_{E-2} + Q_{RE-1}$) en fonction de la quantité de chaleur fournie (Q_{E-3}).

En résumé, les précédentes parties ont discuté les principales étapes à suivre pour parvenir à un ensemble final de solutions optimales au sens multicritère, tout en partant d'une base de données brutes issues d'une étude de sensibilité de quelques variables de décision sur différentes sorties. Comme pour la matrice des critères, la matrice des critères en fonction des variables de décision est présentée en Annexe E (**Figure E.3**). Cette représentation démontre aussi la grande diversité des solutions non-dominées, d'où l'intérêt de cette analyse de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère. Dans ce travail, l'ensemble final de solutions multicritères contient plus d'une centaine de solutions non-dominées, où l'amélioration d'un critère induit la dégradation d'au moins un ou plusieurs critères. Par conséquent, il s'avère très difficile d'affirmer qu'une solution est meilleure qu'une autre. L'objectif de la prochaine étape de la démarche est d'essayer de répondre à cette problématique.

6.3.2.4 Traitement avancé des solutions non-dominées

La première étape de cette partie consiste en l'extraction de l'optimum monocritère de la base des solutions non-dominées, ainsi que les valeurs des variables de décision correspondantes. Les résultats de cette étape sont présentés dans le **Tableau 6.6**. Rappelons que l'analyse de sensibilité sur un problème multi-critère ne fournit pas forcément les optimums monocritères. Les valeurs indiquées ne sont que les valeurs maximales disponibles dans la base de solutions non-dominées pour chaque critère.

Tableau 6.6 : Résultats optimaux pour chaque sous-problème monocritère.

Critère	Notation	Objectif	Valeur	Variables de décision $(T_{sep}, t_{pur}, N_{tub}, T_{calo})$	Conversion d'H_2 (X_{H_2}) %
Conversion globale de CO_2 (%)	X_{CO_2}	Maximiser	**89,53**	0 °C, 1%, 50 tubes, 235 °C	97,53
Rendement global en DME (%)	Y_{DME}	Maximiser	**74,61**	-20 °C, 1%, 50 tubes, 235 °C	97,10
Rendement global en (DME+méthanol) (%)	Y_{oxy}	Maximiser	**90,89**	0 °C, 1%, 50 tubes, 235 °C	97,53
Rapport F_2/F_1	F_2/F_1	Minimiser	**2,19**	-20 °C, 10%, 50 tubes, 235 °C	84,63
Quantité de chaleur échangée au sein du réacteur (W)	Q^{RE}	Minimiser	**|-649,46|**	80 °C, 5%, 50 tubes, 260 °C	85,79
Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (W)	Q^{E-2}	Minimiser	**|-1332,5|**	80 °C, 10%, 30 tubes, 235 °C	83,08
Puissance de compression (W)	P_{comp}	Minimiser	**$8{,}69*10^{-5}$**	0 °C, 10%, 50 tubes, 235 °C	85,76
Puissance dissipée au sein du réacteur (W)	P_{diss}	Minimiser	**$2{,}15*10^{-4}$**	-20 °C, 10%, 50 tubes, 235 °C	84,63

Comme le nombre de tubes est à la fois une variable de décision et un critère car on veut minimiser ce nombre de tubes (CAPEX de réacteur), il ne sera pas pris en compte exceptionnellement dans la colonne des critères du **Tableau 6.6**. Il convient de mentionner que le plus petit nombre de tubes dans la base filtrée de solutions non-dominées est de cinq tubes. Une stratégie particulière qui prendra en compte ce point sera abordée après la discussion du **Tableau 6.6**.

Le **Tableau 6.6** présente les valeurs maximales ou minimales obtenues pour chaque sous-problème monocritère, ainsi que les valeurs des variables de décision correspondantes. Comme le coût de la matière première, principalement de l'hydrogène issu de sources renouvelables, peut induire une limitation économique par rapport à son utilisation dans ce type de procédé, sa perte doit être minimisée. C'est la raison pour laquelle une colonne dédiée aux valeurs de la conversion d'hydrogène, obtenues pour chaque valeur d'un optimum monocritère, a été ajoutée.

La stratégie présentée dans le **Tableau 6.6** montre d'ores et déjà que la température du fluide caloporteur de 235 °C est la meilleure pour tous les critères, à l'exception du critère de la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur qui nécessite la plus haute température du fluide caloporteur possible, ce qui est logique. De même, une température de séparation basse (-20 °C ou 0 °C) est recommandée pour tous les critères à l'exception des critères énergétiques liés aux échanges de chaleur, où la plus haute température de séparation est recommandée. Ceci est aussi cohérent car les

besoins en refroidissement au sein de l'échangeur E-2 sont d'autant plus importants que la température de séparation est basse.

En ce qui concerne le taux de purge, à l'inverse des critères à maximiser, tous les critères à minimiser sont meilleurs pour des taux de purge élevés : 4 sur 5 de ces critères sont optimaux pour des taux de purge de 10%. Ces cas engendrent des pertes d'hydrogène qui peuvent atteindre jusqu'à 17%, comme l'indique la colonne de la conversion d'hydrogène du **Tableau 6.6**. Ce point aura potentiellement une très grande influence sur l'OPEX, car la part d'hydrogène représente la plus grande part de ces coûts (matières premières, électricité et maintenance). Par conséquent, une perte aussi importante n'est pas viable.

En ce qui concerne le nombre de tubes, on constate que le plus grand nombre de tubes est quasiment le meilleur pour tous les critères, ce qui aura une grande influence sur le CAPEX. Comme la part du réacteur dans le CAPEX est importante dans ce type de procédés, il faut minimiser autant que possible le nombre de tubes.

En résumé, cette étape a permis de faire ressortir des informations utiles. Par exemple, comme la température du fluide caloporteur de 235 °C était quasiment la meilleure pour tous les critères, on s'attend à pouvoir réduire davantage la base de solutions non-dominées en éliminant d'autres températures du fluide caloporteur. Il convient d'indiquer que, bien que les solutions monocritères sont favorables à une valeur donnée d'une certaine variable de décision, la solution multi-critère n'est pas forcément optimale à la même valeur de la variable de décision.

Avant de faire une telle réduction de la base discutée dans le paragraphe précédent, une autre étape consiste à analyser les valeurs que prennent les autres critères pour chaque solution monocritère. Toutes les valeurs sont regroupées dans le **Tableau 6.7**. Certains critères du **Tableau 6.6** n'ont pas été repris dans le **Tableau 6.7** car certains critères sont optimaux pour les mêmes valeurs de variables de décision et pour le même objectif (maximisation ou minimisation). Par exemple, la conversion globale de CO_2 et le rendement global en DME et méthanol (1ère et 3ème lignes du **Tableau 6.6**).

Tableau 6.7 : Valeurs des autres critères pour chaque solution monocritère.

	Variable de décision				Critère = f(Critère)						
Critère	T_{Sep} (°C)	t_{pur} (%)	N_{tub} (-)	T_{calo} (°C)	X_{CO_2} (%)	Y_{DME} (%)	F_2/F_1 (-)	Q^{RE} (W)	Q^{E-2} (W)	P_{comp} (W)	X_{H_2} (%)
X_{CO_2}	**0**	**1**	**50**	**235**	**89,53**	73,01	3,58	-922,38	-2035,9	1,08*10^{-3}	97,53
Y_{DME}	**-20**	**1**	**50**	**235**	89,39	**74,61**	3,64	-915,59	-2118,7	6,73*10^{-4}	97,10
F_2/F_1	**-20**	**10**	**50**	**235**	76,70	65,39	**2,19**	-788,23	-1453,6	6,91*10^{-4}	84,63
Q^{RE}	**80**	**5**	**50**	**260**	78,43	37,16	4,59	**-649,46**	-2048,4	1,41*10^{-3}	85,78
Q^{E-2}	**80**	**10**	**30**	**235**	75,26	35,22	2,99	-803,93	**-1332,5**	7,87*10^{-4}	83,08
P_{comp}	**0**	**10**	**50**	**235**	77,74	64,25	2,21	-798,82	-1339,0	**8,69*10^{-5}**	85,76

Le **Tableau 6.7** regroupe les solutions monocritères et les valeurs que prennent alors les autres critères. Les valeurs de la diagonale du bloc 'Critère = f(Critère)', représentées par la couleur verte, correspondent aux optimums monocritères. Leurs variables de décision correspondantes sont regroupées dans le bloc 'Variable de décision' du **Tableau 6.7**.

Ce **Tableau 6.7** est un outil important car il offre un aperçu global des critères et des variables de décision. Comme indiqué précédemment, la perte d'hydrogène constatée sur les 3ème, 4ème, 5ème et 6ème lignes, de F_2/F_1 à P_{comp} (critères à minimiser), est beaucoup plus importante que celle constatée sur les deux premières lignes (critères à maximiser). Pour le critère de la puissance mécanique de compression (6ème ligne), les valeurs restent très faibles par rapport à tous les critères. Ceci est directement lié au filtrage considéré par rapport à la perte de charge. Par conséquent, le poids de ce critère sur la décision finale est relativement faible.

Si nous nous intéressons aux critères énergétiques, et plus particulièrement au critère de quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation), une quantité de chaleur minimale induit à la fois les plus faibles valeurs des conversions globales de CO_2, d'H_2 et de rendement global en DME (séparation non-efficace). Par conséquent, une plus grande quantité de chaleur échangée par rapport à cette valeur minimale monocritère doit être acceptée pour améliorer les performances du procédé en termes de conversions et de rendement. Le même comportement est observé pour le critère de quantité de chaleur échangée au sein du réacteur : les performances sont améliorées en échangeant plus de chaleur au sein du réacteur en raison du caractère exothermique des réactions mises en œuvre, et en échangeant cette chaleur avant la séparation en raison des conditions de récupération du DME. Néanmoins, on constate que l'écart entre les valeurs de la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur, par rapport aux autres critères, est faible (273 W entre le minimum et le maximum de la colonne) par rapport à celui observé entre les valeurs de quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (786 W entre le minimum et le maximum de la colonne). Ceci démontre que l'étape de séparation est l'étape limitante pour les besoins en refroidissement. La majorité des besoins énergétiques concernent les étapes de séparation et de recyclage où l'étape de séparation représente la plus grande proportion des besoins en refroidissement, et l'étape de recyclage représente la plus grande proportion des besoins en chauffage. Globalement, le procédé présente un besoin d'utilité froide, ce qui sera confirmé ultérieurement par l'analyse du pincement.

En résumé, il serait judicieux de trouver un bon compromis entre tous les critères en travaillant dans les gammes de variables de décision retenues pour les deux premiers critères à maximiser (conversion globale de CO_2 et rendement global en DME), tout en essayant de maintenir un nombre de tubes le plus faible possible. Dans ce contexte, on constate que le taux de purge de 2%, et un nombre de tubes de 5, de 7 ou de 10 n'apparaissent pas dans les tableaux présentés. Cependant, il se peut qu'un de ces cas de simulation puisse présenter des résultats prometteurs en termes de rendement et de conversions avec des valeurs proches ou acceptables des autres critères. Ce point fera l'objectif de la prochaine et dernière étape des principales étapes de cette analyse.

6.3.2.5 Traitement final multi-critère des solutions non-dominées

Le principal objectif de cette étape est la recherche d'un compromis entre les variables de décision pour atteindre les meilleures conversions et le meilleur rendement possibles, avec des critères énergétiques et un nombre de tubes minimaux. Pour cela, un nouveau filtrage est effectué sur la base des solutions non-dominées. Par la suite, une comparaison de ces solutions non-dominées avec les cas optimaux monocritères sera établie. Le filtrage appliqué dans cette partie est le suivant :

- Nombre de tubes inférieur ou égal à 10 : $N_{tub} \leq 10$
- Taux de purge inférieur ou égal à 2% : $t_{pur} \leq 2$
- Température de séparation inférieure ou égale à 0 °C : $T_{sep} \leq 0$
- Température du fluide caloporteur inférieure ou égale à 250 °C : $T_{calo} \leq 250$

Le premier point est considéré afin de minimiser la part attendue du réacteur dans le CAPEX : le CAPEX sera divisé par environ cinq si une configuration avec 10 tubes peut être compétitive. Ce gain sera d'autant plus important si une solution avec un plus petit nombre de tubes est possible. Le deuxième point est considéré afin de minimiser la perte des réactifs, et plus particulièrement l'hydrogène qui aura un impact sur l'OPEX. Par rapport aux deux derniers points, les valeurs de températures ont été choisies par rapport aux résultats précédents, où les basses températures étaient généralement les meilleures.

Ce nouveau filtrage engendre une forte réduction de la base des solutions non-dominées à 14 solutions uniquement : 117 solutions non-dominées ont été retirées, car elles ne permettent pas de répondre aux nouvelles contraintes imposées. Les résultats de ce nouveau filtrage sont résumés dans le **Tableau 6.8**.

Tableau 6.8 : Résultats du filtrage avancé des solutions multi-critères non-dominées.

	Variable de décision				Critères						
	T_{calo} (°C)	T_{Sep} (°C)	N_{tub} (-)	t_{pur} (%)	X_{CO_2} (%)	Y_{DME} (%)	F_2/F_1 (-)	Q^{RE} (W)	Q^{E-2} (W)	P_{comp} (W)	X_{H_2} (%)
Optimums monocritères	/	/	**50**	/	**89,53**	**74,61**	**2,19**	**-649,46**	**-1332,50**	**$8,69*10^{-5}$**	[83 - 97%]
	235	-20	5	1	88,63	71,39	3,69	-906,03	-2125,17	$6,10*10^{-3}$	96,91
	235	-20	5	2	86,62	70,82	3,18	-881,16	-1898,97	$4,17*10^{-3}$	94,88
	235	-20	7	1	88,85	73,28	3,51	-912,73	-2052,46	$3,41*10^{-3}$	97,12
	235	-20	7	2	86,92	72,25	3,06	-887,35	-1853,98	$2,50*10^{-3}$	95,15
	235	-20	10	1	88,96	73,92	3,45	-915,51	-2031,32	$2,16*10^{-3}$	97,19
	235	-20	10	2	87,05	72,76	3,03	-889,67	-1842,05	$1,67*10^{-3}$	95,24
	235	0	5	1	88,95	69,16	3,71	-909,33	-2067,62	$7,88*10^{-3}$	97,24
	235	**0**	**5**	**2**	**87,14**	**69,08**	**3,17**	**-885,54**	**-1831,96**	**$4,26*10^{-3}$**	**95,39**
	235	0	7	1	89,20	71,51	3,48	-917,12	-1978,43	$4,32*10^{-3}$	97,48
	235	**0**	**7**	**2**	**87,48**	**70,86**	**3,02**	**-892,77**	**-1774,55**	**$3,27*10^{-3}$**	**95,73**
	235	0	10	1	89,31	72,37	3,40	-920,71	-1948,50	$2,78*10^{-3}$	97,58
	235	**0**	**10**	**2**	**87,62**	**71,55**	**2,96**	**-895,83**	**-1755,94**	**$2,28*10^{-3}$**	**95,85**
	250	-20	5	1	88,39	71,62	3,93	-825,92	-2295,72	$7,48*10^{-3}$	96,64
	250	0	5	1	88,85	69,78	3,85	-828,17	-2200,14	$8,97*10^{-3}$	97,10

Le **Tableau 6.8** présente les solutions multi-critères non-dominées qui répondent aux nouvelles contraintes imposées dans ce nouveau filtrage. Ce tableau montre que tous ces points permettent d'assurer une conversion élevée d'hydrogène de l'ordre de 95% et plus. De même, en analysant les colonnes de ce tableau, on constate que toutes les solutions présentées présentent les mêmes ordres de grandeur par rapport à tous les critères : malgré la diversité de leurs variables de décision, ces solutions fournissent des performances similaires.

La majorité des solutions présentent une température du fluide caloporteur de 235 °C. Ce point démontre encore une fois l'importance de cette température du fluide caloporteur par rapport aux critères retenus. Bien que les résultats proposés pour la température du fluide caloporteur de 250 °C sont encourageants pour la majorité des critères, ils nécessitent des plus grands besoins en refroidissement dans le bloc de séparation en raison d'une plus grande quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 et des plus grands rapports F_2/F_1. En outre, un taux de purge de 2% permet d'assurer des résultats quasiment identiques en termes de conversions et de rendement, avec des quantités de chaleurs échangées et des rapports F_2/F_1 plus petits. Le **Tableau 6.8** indique aussi que le passage de 5 à 10 tubes (CAPEX réacteur), permet seulement une amélioration secondaire des critères. Par conséquent, 5 ou 7 tubes s'avèrent très suffisants.

En résumé, les trois lignes sélectionnées en rouge dans le **Tableau 6.8** s'avèrent de bons compromis par rapport à tous les critères, tout en restant très proches des points optimaux monocritère, avec une forte réduction du nombre de tubes.

Dans le but de rechercher d'autres solutions avec des températures de séparation plus élevées, assurant de bons rendements et une amélioration du critère de quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2, d'autres simulations non-dominées ont été ajoutées au **Tableau 6.8**. Ces simulations ont été réalisées pour un nombre de tubes de 5 et de 7, un taux de purge de 1 et 2% et une température du fluide caloporteur de 235 °C, à des températures de séparation de 3, 5, 8 et 10 °C. Le **Tableau 6.8** et ces nouvelles solutions sont rassemblés dans le **Tableau 6.9**. Les solutions ajoutées

sont données par les lignes bleues, sauf une en magenta qui possède la plus petite quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 parmi les solutions ajoutées. Quelques résultats à des températures de séparation plus élevées, qui sont proches des résultats des lignes rouges du **Tableau 6.8**, ont été marqués en caractère gras.

Tableau 6.9 : Regroupement du **Tableau 6.8** avec de nouvelles solutions non-dominées à des températures de séparation supérieures à 0 °C.

	Variable de décision				Critères						
	T_{calo} (°C)	T_{Sep} (°C)	N_{tub} (-)	t_{pur} (%)	X_{CO_2} (%)	Y_{DME} (%)	F_2/F_1 (-)	Q^{RE} (W)	Q^{E-2} (W)	P_{comp} (W)	X_{H_2} (%)
Optimums monocritères	/	/	**50**	/	**89,53**	**74,61**	**2,19**	**-649,46**	**-1332,50**	**$8,69*10^{-5}$**	[83 - 97%]
	235	-20	5	1	88,63	71,39	3,69	-906,03	-2125,17	$6,10*10^{-3}$	96,97
	235	-20	5	2	86,62	70,82	3,18	-881,16	-1898,97	$4,16*10^{-3}$	94,88
	235	-20	7	1	88,85	73,28	3,51	-912,73	-2052,46	$3,41*10^{-3}$	97,12
	235	-20	7	2	86,92	72,25	3,06	-887,35	-1853,98	$2,50*10^{-3}$	95,15
	235	-20	10	1	88,96	73,92	3,45	-915,51	-2031,32	$2,16*10^{-3}$	97,19
	235	-20	10	2	87,05	72,76	3,03	-889,67	-1842,05	$1,67*10^{-3}$	95,24
	235	0	5	1	88,95	69,16	3,71	-909,33	-2067,62	$7,88*10^{-3}$	97,24
	235	**0**	**5**	**2**	**87,14**	**69,08**	**3,17**	**-885,54**	**-1831,96**	**$4,26*10^{-3}$**	**95,39**
	235	3	5	1	88,95	68,51	3,76	-909,82	-2079,68	$8,50*10^{-3}$	97,24
	235	**3**	**5**	**2**	**87,16**	**68,58**	**3,20**	**-885,95**	**-1834,32**	**$4,50*10^{-3}$**	**95,41**
	235	0	7	1	89,20	71,51	3,48	-917,12	-1978,43	$4,32*10^{-3}$	97,48
	235	**0**	**7**	**2**	**87,48**	**70,86**	**3,02**	**-892,77**	**-1774,55**	**$3,27*10^{-3}$**	**95,73**
	235	**3**	**7**	**1**	**89,23**	**71,07**	**3,50**	**-917,92**	**-1979,77**	**$4,56*10^{-3}$**	**97,51**
	235	**5**	**7**	**1**	**89,24**	**70,75**	**3,53**	**-918,52**	**-1983,25**	**$4,74*10^{-3}$**	**97,52**
	235	**8**	**7**	**1**	**89,25**	**70,19**	**3,58**	**-919,39**	**-1992,31**	**$5,06*10^{-3}$**	**97,53**
	235	**3**	**7**	**2**	**87,52**	**70,49**	**3,03**	**-893,52**	**-1770,88**	**$2,34*10^{-3}$**	**95,78**
	235	**5**	**7**	**2**	**87,55**	**70,22**	**3,04**	**-894,02**	**-1769,92**	**$2,41*10^{-3}$**	**95,80**
	235	8	7	2	87,57	69,76	3,07	-894,79	-1770,96	$2,52*10^{-3}$	95,82
	235	10	7	2	87,58	69,42	3,10	-895,27	-1773,25	$2,62*10^{-3}$	95,83
	235	0	10	1	89,31	72,37	3,40	-920,71	-1948,50	$2,78*10^{-3}$	97,58
	235	**0**	**10**	**2**	**87,62**	**71,55**	**2,96**	**-895,83**	**-1755,94**	**$2,28*10^{-3}$**	**95,85**
	250	-20	5	1	88,39	71,62	3,93	-825,92	-2295,72	$7,48*10^{-3}$	96,64
	250	0	5	1	88,85	69,78	3,85	-828,17	-2200,14	$8,96*10^{-3}$	97,10

En premier lieu, les températures de séparation ajoutées (3, 5, 8 et 10 °C) pour 5 tubes ne répondent pas à l'objectif de cette étape, notamment pour un taux de purge de 1% à cause de rendements inférieurs à 70%, et de grandes quantités de chaleur échangée. Le **Tableau 6.9** indique qu'une plus grande quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 est obtenue à la température de séparation de 3 °C qu'à la température de séparation de 0 °C. Cela reste vrai pour le cas de 7 tubes à ce taux de purge minimal, y compris pour des températures de séparation de 5 et 8 °C. Par conséquent, un taux de purge minimal (1%) ne s'avère pas très approprié par rapport au critère énergétique en raison des plus grands débits recyclés. Ce tableau de résultats est cohérent par rapport à ce qui a été mentionné précédemment à propos de l'influence de l'augmentation du nombre de tubes sur l'amélioration de quelques performances à des hautes températures de séparation (les autres variables étant fixées).

Par ailleurs, parmi les solutions intéressantes, on constate que le cas (235 °C, 5 °C, 7 tubes et 2%) est un bon compromis et il permet d'assurer de bonnes valeurs par rapport aux lignes rouges avec une température de séparation de 0 °C. Globalement, la majorité des solutions présentées dans le **Tableau 6.9** présentent des ordres de grandeurs très similaires. Ce point montre la robustesse du design développé dans ce chapitre. Ces résultats démontrent la grande diversité des solutions non-dominées pour différentes variables de décision, d'où l'intérêt de cette analyse de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère. A cette étape, l'ensemble de solutions proposées devra être évalué plus en détail économiquement, et le choix final doit être effectué en fonction de l'objectif recherché par l'industriel. Cette étude technico-économique ne sera pas traitée dans ce chapitre, mais quelques

informations nécessaires pour la réalisation de cette étude technico-économique sous ProSim sont données en Annexe E (**Figure E.4**).

En résumé, les principales étapes de la démarche suivie pour aboutir aux résultats peuvent être résumées dans l'ensemble de points présentés ci-dessous et par le schéma de la **Figure 6.19** :

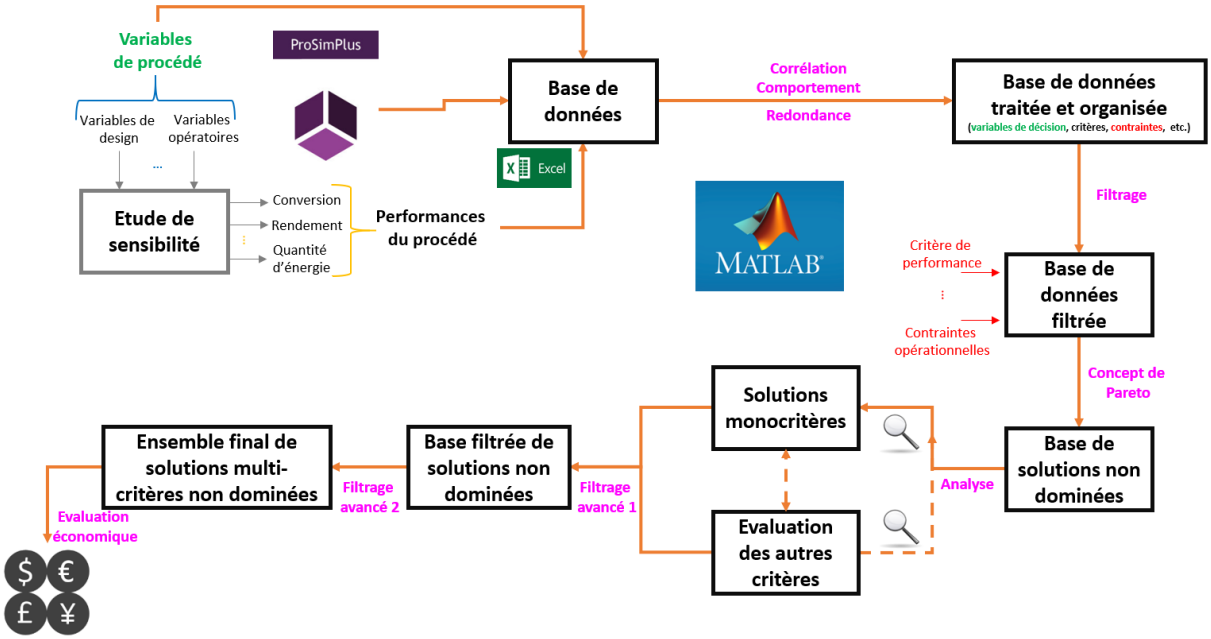


Figure 6.19 : Schéma global résumant les principales étapes de la démarche suivie (étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère).

- Choisir les données d'entrée (variables de décision) et les grandeurs de sortie ;
- Etudier l'influence des variables de décision sur les grandeurs de sortie ;
- Analyser les données, puis récupérer des informations valorisables (corrélations, ressemblances, etc.) ;
- Traiter à nouveau la base de données en se basant sur les informations valorisables récupérées de l'étape précédente ;
- Organiser la nouvelle base de données par catégories (variables de décisions, critères, contraintes et autres grandeurs) ;
- Filtrer la base de données organisée selon les contraintes imposées ;
- Appliquer le concept de Pareto pour extraire l'ensemble de solutions optimales au sens multi-critère ;
- Récupérer les optimums monocritères et les valeurs des autres critères pour chaque solution monocritère, puis les comparer ;
- Filtrer la base de solutions non-dominées selon les informations recueillies à l'étape précédente ;
- Récupérer le plus petit ensemble de solutions multi-critères non-dominées qui possèdent le même ordre de grandeur par rapport à tous les critères avec des résultats proches des optimums monocritères. Cette dernière étape de sélection dépend de l'objectif visé.

Dans le but d'améliorer encore les performances du procédé pour un design du réacteur donné, si cela est possible, quelques pistes seront discutées dans la prochaine section. Cette section consiste à évaluer d'autres leviers qui peuvent améliorer les performances globales du procédé. Les pistes

envisagées restent des propositions qui doivent être étudiées de manière plus rigoureuse dans les perspectives des travaux de thèse.

6.4 Étude de possibilités d'amélioration des performances du procédé

Après avoir présenté un ensemble de solutions multi-critères non-dominées dans les précédents paragraphes, un seul design du réacteur a été retenu pour étudier les possibilités d'amélioration des performances, principalement le rendement global en DME. Les variables de procédé retenues pour cette étude sont les suivantes :

- Température du fluide caloporteur : 235 °C ;
- Température de séparation 0 °C / 5 °C ;
- Nombre de tubes : 7 tubes ;
- Taux de purge : 2%.

6.4.1 Étude du rapport H_2/CO_2

La première stratégie proposée consiste en la modification du rapport H_2/CO_2 en alimentation du procédé. Une comparaison quantitative pour deux rapports H_2/CO_2 de l'alimentation de procédé est présentée. Il s'agit bien d'un rapport H_2/CO_2 = 3 qui a été utilisé jusqu'à présent, et un nouveau rapport H_2/CO_2 = 3,1. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 6.10**.

Tableau 6.10 : Comparaison des résultats pour différents rapports H_2/CO_2.

Variable de décision					Critères						
T_{calo} (°C)	N_{tub} (-)	t_{pur} (%)	T_{Sep} (°C)	H_2/CO_2	X_{CO_2} (%)	Y_{DME} (%)	F_2/F_1 (-)	Q^{RE} (W)	Q^{E-2} (W)	P_{comp} (W)	X_{H_2} (%)
235	7	2	0	3	87,49	**70,87**	3,02	-892,77	-1774,55	$3,27*10^{-3}$	95,73
235	7	2	5	3	**87,55**	70,22	3,04	-894,02	-1769,92	$2,41*10^{-3}$	95,80
235	7	2	0	3,1	91,83	**73,52**	3,27	-900,16	-1839,52	$3,45*10^{-3}$	94,93
235	7	2	5	3,1	**91,96**	72,96	3,26	-901,41	-1865,31	$3,66*10^{-3}$	95,05

Les résultats montrent qu'une légère augmentation du rapport H_2/CO_2 en alimentation de procédé fournit un résultat favorable en termes de rendement global en DME et de conversion globale de CO_2 d'une part, et d'autre part, un résultat défavorable en termes de Q^{E-2}. De plus, l'augmentation progressive de ce rapport induit des pertes d'hydrogène dans la purge. C'est la raison pour laquelle ce rapport ne doit pas être augmenté de manière excessive. Par ailleurs, les faibles valeurs de H_2/CO_2 induisent un défaut d'hydrogène et une recirculation plus importante de CO_2 et de matière dans la boucle, d'où de faibles conversions de CO_2 et de rendement en DME. Ce cas engendre une grande puissance dissipée au sein du réacteur, réduisant donc les performances du réacteur. En d'autres termes, le manque d'hydrogène dans le système pour assurer une conversion appropriée conduit à des taux de recyclage importants qui induisent des faibles temps de passage au sein du réacteur, et par conséquent une réduction des performances.

En résumé, ce résultat comparatif a montré qu'une légère augmentation, par rapport à un rapport H_2/CO_2 =3, est généralement bénéfique ($X_{CO_2} \simeq$ 92 %, $Y_{DME} \simeq$ 73% et $X_{H_2} \simeq$ 95%), et que ce rapport H_2/CO_2 est une bonne stratégie pour améliorer le rendement global en DME.

6.4.2 Étude de recyclages supplémentaires

Au sein du procédé de synthèse directe de DME, les principales espèces récupérées en aval du procédé sont : DME, méthanol, H_2O et CO_2. Dans cette partie, l'effet de recyclage des courants en aval de chaque étape de séparation sera étudié. Ces cas d'études renseignent sur l'effet de recyclage de ces

courants sur les principaux critères retenus du schéma de procédé classique (**Figure 6.1**), donc, sur la robustesse du design proposé dans les paragraphes précédents.

Comme le principal objectif de cette section n'est pas le dimensionnement des colonnes de distillation, les courants de sorties issus des colonnes de distillation sont considérés disponibles en utilisant des séparateurs idéaux sous ProSim, avec un taux de récupération de 98%. De même, comme les colonnes de distillation ne sont pas dimensionnées, l'estimation des meilleurs critères énergétiques ne sera pas possible, mais ce n'est pas le principal objectif de cette évaluation. Pour répondre à l'objectif principal de cette partie, les courants recyclés seront manipulés pour fournir les conditions appropriées (chauffage, compression, etc.) et assurer la cohérence globale du procédé. Dans ce cas, le schéma de procédé peut être illustré comme sur la **Figure 6.20**.

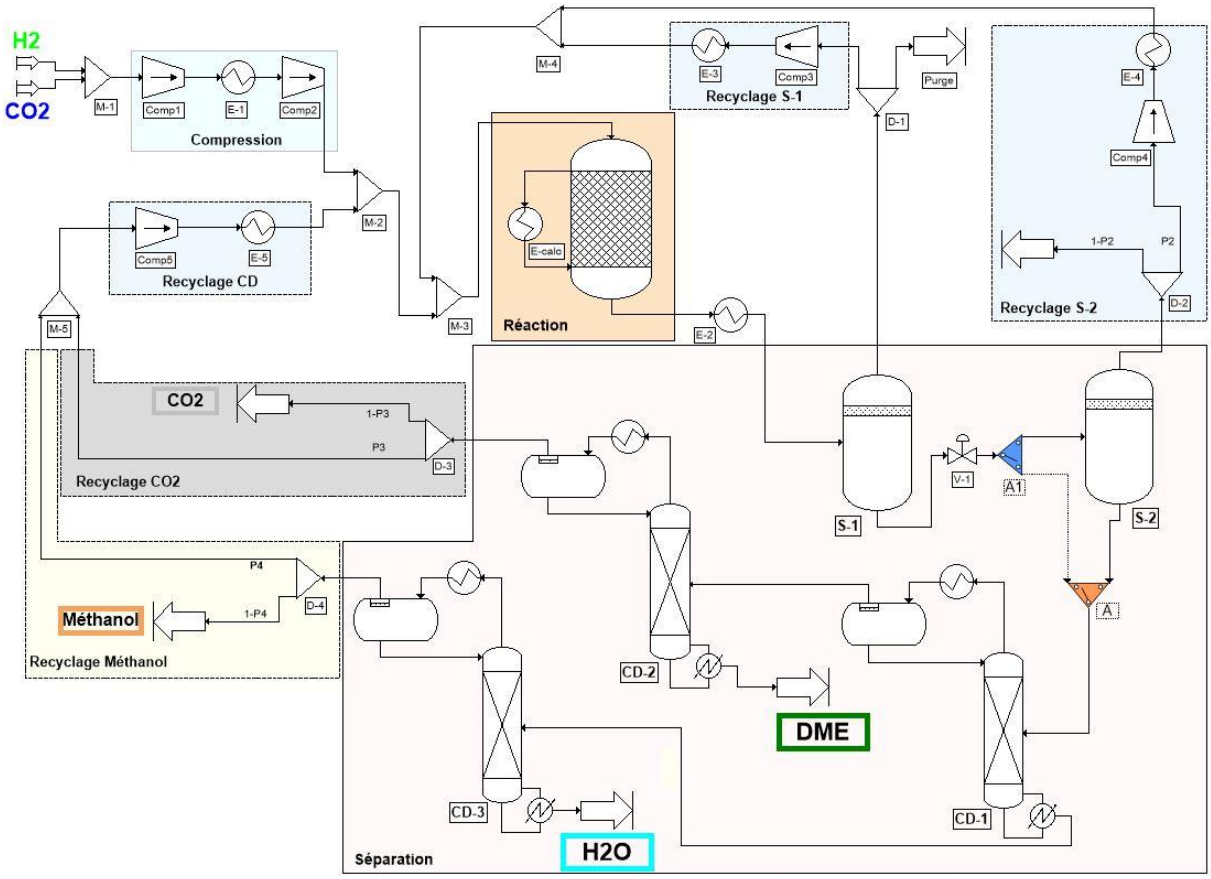


Figure 6.20 : Aperçu du schéma global du procédé avec colonnes de purification et recyclages secondaires.

Ce schéma de procédé n'est qu'un support pour la compréhension des cas d'étude traités séparément dans cette partie. Chaque cas d'étude sera décrit par un schéma de procédé spécifique. Le schéma présenté sur la **Figure 6.20** regroupe l'ensemble des idées de schémas de procédés traités. Le cœur du procédé est toujours fixe (**Figure 6.1**), les principales différences résident dans les blocs situés dans la partie inférieure de ce schéma. Par exemple, on peut avoir un schéma de procédé qui recycle uniquement une proportion 'P_3' de CO_2 récupéré en tête de colonne (CD-2) sans l'utilisation du deuxième séparateur (S-2).

Il est important de noter sur ce schéma la présence du switch (A1-A) qui permet d'inclure ou d'exclure la présence du flash (S-2) par l'utilisation d'une variable logique. Cette notion d'évaluation de plusieurs chemins possibles est la principale caractéristique d'une superstructure. Dans le cas d'une superstructure, des unités supplémentaires sont ajoutées au schéma de procédé (A1 et A) pour agir

comme des switches (splitters tout-ou-rien) qui détournent le courant entrant vers une section spécifique. La principale différence avec les diviseurs (ou mélangeurs) de courant réside dans le type de la variable associé à ces unités : i) variable discontinue dans le cas des switchs (A1 et A) ; ii) variable continue dans le cas des diviseurs. La résolution de ce type de superstructure nécessite l'utilisation des algorithmes MINLP (Mixed-Integer Non-Linear Programming). Sous l'environnement de simulation ProSim, le solveur MIDACO peut être utilisé pour la résolution du système. Cette méthode de résolution n'a pas été utilisée dans cette partie, car les cas traités ont été simulés séparément.

L'ajout du deuxième flash (S-2) peut être justifié de la manière suivante : en raison de la haute pression dans le premier séparateur (S-1), le courant liquide du (S-1) peut contenir une quantité de constituants légers, et leur recyclage pourra avoir une influence sur l'amélioration des conversions globales. De même, ce séparateur (S-2) peut avoir une influence sur le fonctionnement des colonnes de distillation : dans le cas où le courant liquide issu du premier séparateur (S-1) est riche en constituant inerte léger, envoyer ce courant directement dans une colonne de distillation peut causer des blocages au niveau du condenseur en raison de l'accumulation d'inertes. De plus basses températures ou de plus hautes pressions seraient nécessaires au condenseur, menant à la nécessité d'un système de réfrigération onéreux.

Le principal objectif du deuxième séparateur flash (S-2) consiste à étudier l'influence de son courant vapeur sortant sur les conversions globales et sur le rendement global en DME, pour le design du réacteur choisi. Dans le cas où ce deuxième séparateur est pris en compte, le calcul du rendement en DME est actualisé par rapport aux courants du séparateur (S-2) (idem pour les autres performances).

Au cours de cette partie, cinq cas d'étude seront présentés qui sont résumés dans le **Tableau 6.11**.

Tableau 6.11 : Cas d'étude traités (recyclage des courants).

Cas d'étude	Action	Proportion de recyclage	T_{sep} (°C)
Cas 1	Recyclage du méthanol sortant en tête de colonne (CD-3)	0%, 50% et 100%	0 et 5
Cas 2	Recyclage du CO_2 sortant en tête de colonne (CD-2)	0%, 50% et 100%	0 et 5
Cas 3	Recyclage simultané du méthanol et CO_2 sortant en tête des colonnes (CD-3) et (CD-2)	0%, 50%, 100% et (100/40 %)	0 et 5
Cas 4	Recyclage du courant vapeur du deuxième séparateur flash (S-2)	0%, 50% et 100%	0 et 5
Cas 5	Couplage des Cas 1 et 4 (recyclage simultané du méthanol sortant en tête de colonne (CD-3) et du courant vapeur du séparateur flash (S-2))	0%, 50%, 100% et (100/80 %)	0 et 5

Dans chaque cas d'étude du **Tableau 6.11**, la proportion de recyclage de 0% fait référence au schéma de procédé traité dans les précédents paragraphes : aucun recyclage des courants récupérés en aval de procédé global n'est considéré (**Figure 6.1**). Pour les Cas 1, Cas 2 et Cas 3, ils traitent la possibilité de recyclage des courants issus des têtes de colonnes de distillation. Ces cas permettent d'étudier l'influence du recyclage du méthanol seul (Cas 1), du CO_2 seul (Cas 2) et de leur recyclage simultané (Cas 3) sur les performances globales visées. Le Cas 4 permet l'étude de l'influence du recyclage du courant vapeur issu de deuxième séparateur flash (S-2). En ce qui concerne le Cas 5, c'est un couplage entre le Cas 4 et le Cas 1.

Dans tous les cas d'étude du **Tableau 6.11**, la signification des proportions de recyclage 0, 50 et 100% est la suivante :

- 0% : aucun recyclage n'est pris en compte (résultats issus du schéma classique). Ce cas sera le cas de référence dans cette étude ;
- 50% : recyclage de 50% de chaque courant. Par exemple, 50% du Cas 3 signifie un recyclage de 50% du méthanol et de 50% du CO_2 ;
- 100% : recyclage total de chaque courant récupéré. Par exemple, 100% du Cas 5 signifie un recyclage de 100% du méthanol récupéré et de 100% du courant vapeur issu du deuxième séparateur.

Des proportions particulières ont été ajoutées principalement dans le Cas 3 et dans le Cas 5. La proportion (100/40) dans le Cas 3 indique un recyclage de 100% du courant de méthanol récupéré en tête de la colonne CD-2, et de 40% uniquement du courant de CO_2 récupéré en tête de la colonne CD-1. Ce cas sera référencé dans la légende des figures de résultats par la légende '3, 140'. La proportion (100/80) dans le Cas 5 indique un recyclage de 100% du courant du méthanol récupéré et de 80% du courant vapeur issu du deuxième séparateur flash. Ce cas sera référencé par la légende '5, 180'.

Il convient de mentionner que l'objectif de cette partie ne consiste pas en la recherche de proportions optimales pour optimiser un ou plusieurs critères, mais plutôt d'étudier les éventuelles possibilités d'amélioration de performances globales du procédé, principalement le rendement global en DME. La recherche des proportions optimales peut être réalisée par des études de sensibilité ou une étude d'optimisation sous ProSim. Cette étape a été envisagée car les rares articles qui ont traité un schéma de procédé pour la synthèse directe de DME à partir d'une alimentation riche en CO_2 (p.e. De Falco et al., 2017), n'ont pas donné d'importance à ces courants sortants. Le **Tableau 6.12**, résume les principales variables de décision et les principaux critères retenus lors de cette étude. En plus du critère de conversion globale d'hydrogène, les autres critères retenus sont les mêmes critères considérés dans les précédents paragraphes du schéma classique afin d'analyser l'influence de ces courants de recyclage sur la robustesse du cœur de design proposé.

Tableau 6.12 : Grandeurs retenues pour l'analyse de l'influence des courants de recyclage.

	Numéro	Grandeurs	Unité	Notation
Variables de décision	1	Température de séparation	$°C$	T_{sep}
	2	Cas d'étude (structure)	-	–
	3	Proportion de recyclage	%	–
Critères	4	Conversion globale de CO_2	%	X_{CO_2}
	5	Conversion globale de H_2	%	X_{H_2}
	6	Rendement global en DME	%	Y_{DME}
	7	Rapport (F_2/F_1)	–	F_2/F_1
	8	Perte de charge au sein du réacteur	atm	Δp
	9	Quantité de chaleur échangée au sein du réacteur	W	Q_{RE-1}
	10	Quantité de chaleur échangée au sein de l'échangeur E-2 (séparation)	W	Q_{E-2}
	11	Puissance mécanique de compression (C-1)	kW	P_{comp}
	12	Puissance dissipée au sein du réacteur	W	P_{diss}

En adoptant la démarche décrite précédemment, de la même manière, une base de données est générée après une étude de sensibilité par rapport aux cas indiqués dans le **Tableau 6.11**. L'objectif de cette analyse est la recherche des stratégies capables d'améliorer principalement le rendement global en DME du procédé, tout en maintenant des changements acceptables par rapport aux autres critères. Pour répondre au principal objectif, un filtrage de la base issue des études de sensibilité par rapport au rendement global en DME est effectué. Les simulations retenues sont celles qui possèdent un rendement global en DME supérieur ou égal à 72,96% (minimum obtenu pour le cas 235 °C, 7 tubes,

2% à T_{sep} = 5 °C, H_2/CO_2 = 3,1). Une valeur inférieure à cette dernière est contradictoire avec le principal objectif de cette étude. Une fois le filtrage effectué, les autres critères sont analysés.

Discussion des résultats

Après le filtrage de données, les principaux résultats sont présentés sur les **Figure 6.21** et **Figure 6.22**. Pour une meilleure exploitation des résultats de ces cas d'étude, les résultats ont été présentés par classes de cas d'étude (structure) et de proportion de recyclage comme indiqué dans le **Tableau 6.11**.

La **Figure 6.21** présente l'influence des cas étudiés sur la conversion globale de CO_2 et sur le rendement global en DME. Par exemple, sur cette figure, on constate que tous les symboles ronds sont superposés les uns au-dessus des autres (aucun recyclage). Deux symboles de même type sont donnés pour chaque cas d'étude, où chacun représente une simulation à une température de séparation (uniquement deux températures de séparation considérées, 0 °C et 5 °C). Certains cas peuvent avoir un seul symbole, car la simulation avec une des deux températures de séparation considérées ne permet pas de répondre à la contrainte imposée lors du filtrage.

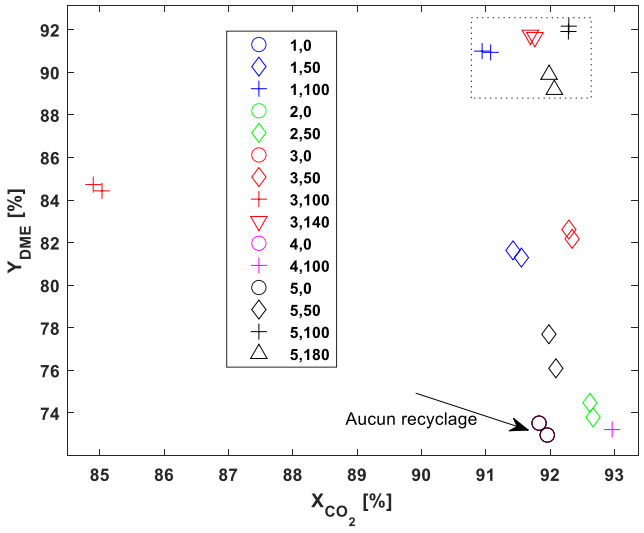


Figure 6.21 : Résultats des cas d'étude de recyclage après filtrage : rendement global en DME en fonction de la conversion globale de CO_2.

De manière générale, et malgré l'écart constaté entre les points, cette figure montre une séparation de données par rapport au cas classique (aucun recyclage). Les classes observées sur cette figure sont réparties de la manière suivante :

- Des structures permettant d'améliorer uniquement le rendement global en DME ;
- Des structures permettant d'améliorer uniquement la conversion globale de CO_2 ;
- Des structures permettant d'améliorer à la fois la conversion globale de CO_2 et le rendement global en DME.

Les résultats de la **Figure 6.21** démontrent que les stratégies ciblées dans ces cas d'étude sont importantes pour l'amélioration du rendement global en DME par rapport au cas classique, le principal objectif de cette partie. En outre, ces résultats montrent que ces cas d'étude ont peu d'influence sur la conversion globale de CO_2. Cela prouve encore une fois la robustesse du cœur de design considéré. Les résultats indiquent aussi que le recyclage du méthanol est le plus important pour l'amélioration du rendement global en DME : dans les cas où le recyclage du méthanol n'a pas été pris en compte (Cas

2 et Cas 4), le rendement global en DME reste quasiment similaire à celui du cas classique (aucun recyclage).

Les résultats de la **Figure 6.21** montrent que le Cas 2 n'est pas très intéressant dans la mesure où il ne permet pas d'améliorer significativement le rendement global en DME par rapport au cas classique. Cela veut dire que le recyclage seul du CO_2 sortant en tête de colonne CD-2 ('P_3'=50%) n'est pas très utile, pour le design considéré (interaction insuffisante avec l'hydrogène). De même, combiner ce flux de recyclage avec celui du méthanol (Cas 3), pour les mêmes proportions de recyclage proposées de chaque courant, s'avère inutile aussi dans la mesure où il va uniquement complexifier la structure du procédé et augmenter le débit de recyclage. Enfin, il permet de réduire l'importance du recyclage du méthanol seul pour l'amélioration du rendement global en DME, comme on peut le constater entre les symboles '+' bleus et les symboles '+' rouges.

Dans le Cas 4, le recyclage du courant vapeur du deuxième séparateur flash (S-2) a principalement un effet sur la conversion globale de CO_2. Cela revient principalement à des pertes supplémentaires du DME dans le courant vapeur du deuxième séparateur. Ce résultat montre que dans le cas où l'utilisation de ce deuxième séparateur est indispensable pour un design du réacteur donné, la minimisation de la perte du DME dans le courant vapeur doit être prise en compte, dans le cas où cette perte est importante. Par contre, le couplage du Cas 4 avec le Cas 1, qui a donné le Cas 5, donnera le meilleur rendement global en DME et la meilleure conversion globale de CO_2.

Par rapport à la **Figure 6.21**, les résultats les plus importants sont ceux qui permettent d'assurer toujours une conversion globale de CO_2 élevée, et un rendement global en DME plus important que celui du cas classique. Les cas permettant de répondre à cet objectif sont regroupés dans le rectangle en pointillé dans cette figure (8 solutions). Le meilleur cas est sans doute le recyclage total du méthanol récupéré en tête de la colonne (CD-3) et le recyclage total du courant vapeur issu du deuxième séparateur flash (S-2). Or, le Cas 3 supplémentaire consistant à recycler la totalité du méthanol et une proportion de CO_2 (40%), récupérés en tête des colonnes (CD-2 et CD-3), en aval du procédé offre quasiment les mêmes résultats par rapport à ces deux critères. Ce résultat permet de réduire significativement les CAPEX en éliminant à la fois un séparateur, un (des) compresseur(s) et un (des) échangeur(s) de chaleur, pour quasiment la même conversion globale de CO_2 et le même rendement global en DME.

Bien que tous les résultats discutés soient encourageants par rapport à ces deux critères, ils ne peuvent être validés que si ces résultats sont aussi bons par rapport à tous les autres critères considérés. Par conséquent, la représentation des résultats du rendement global en DME en fonction de tous les autres critères est importante. Les résultats du rendement en DME en fonction des autres critères sont donnés sur la **Figure 6.22** présentée ci-dessous.

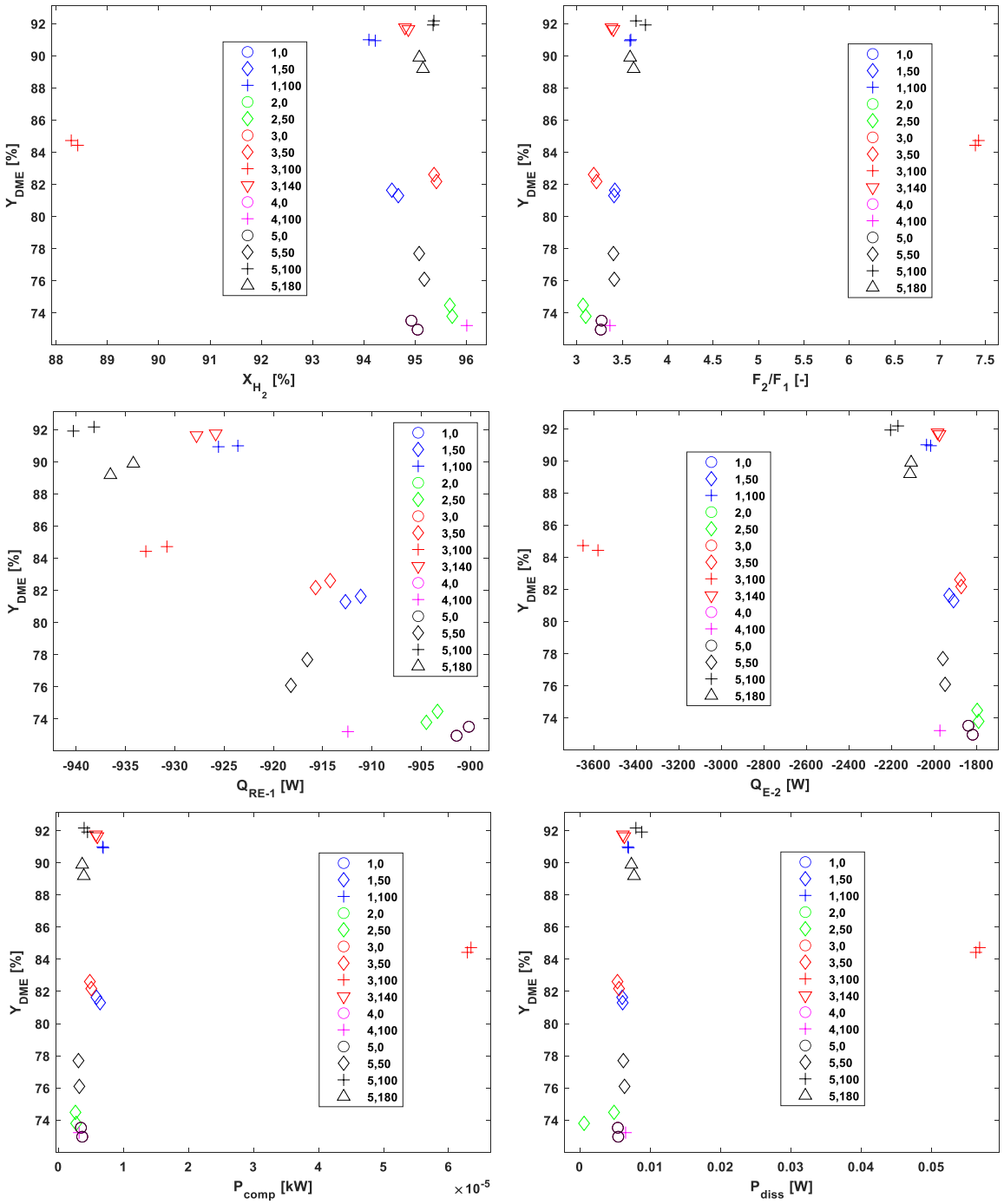


Figure 6.22 : Résultats des cas d'étude de recyclage après filtrage : rendement global en DME en fonction de tous les critères retenus.

Les résultats de la **Figure 6.22** montrent d'ores et déjà que les stratégies ciblées par ces cas d'étude n'ont pas une très grande influence sur tous les autres critères par rapport au cas classique. Cela confirme encore une fois la robustesse du cœur de design du procédé considéré. Le meilleur cas en termes du rendement constaté sur la **Figure 6.21** (Cas 5,100), n'est pas forcément le meilleur par rapport aux autres critères, par exemple, les critères énergétiques. Par ailleurs, les points rouges en symbole '+' représentent les résultats les moins appropriés par rapport à tous les autres critères, bien qu'une amélioration du rendement en DME a été obtenue. En comparant avec le cas classique (symboles ronds), un rapport proche de 2 pour les critères F_2/F_1 et la quantité de chaleur échangée au

sein de l'échangeur E-2, et un rapport de 10 à 20 pour la puissance dissipée au sein du réacteur et la puissance de compression dans le compresseur C-1 sont observés.

Par exemple, par rapport à la perte en hydrogène $\left(Y_{DME} = f\left(X_{H_2}\right)\right)$, cette perte s'explique par le haut débit recyclé (F_2/F_1) qui revient à l'entrée du réacteur. Ce dernier permettra de réduire le temps de passage au sein du réacteur conduisant ainsi à des mélanges riches en H_2 en sortie du réacteur. Ce résultat peut être expliqué aussi par les faibles conversions par passe obtenues (9,8% en conversion de CO_2, 13,6% en conversion de H_2 et 10,5% en rendement en DME). En effet, plus ce mélange sera riche en H_2, plus les pertes en hydrogène augmentent. Cette perte est d'autant plus grande que la température de séparation est élevée. Dans ce contexte, plus la température de séparation est élevée et plus le débit entrant dans le premier séparateur flash est grand, plus le courant vapeur est riche en H_2, d'où les plus grandes pertes à travers la purge. De même, par rapport à la puissance dissipée ou à la puissance de compression, la mauvaise performance découle principalement du plus grand débit traité qui induit une plus grande perte de charge et une plus grande puissance mécanique dissipée au sein du réacteur.

En résumé, en analysant ces résultats, il convient de mentionner que le Cas (3, 140) proposé est une très bonne solution pour l'amélioration du rendement global en DME du système classique, tout en maintenant des valeurs des autres critères très proches du cas classique.

Dans le but de chercher dans cette base filtrée les solutions non-dominées qui permettent à la fois de répondre aux objectifs décrits ci-dessus, une application du concept de Pareto (non dominance des solutions) a été envisagée comme recommandé par la démarche proposée dans les paragraphes précédents, les objectifs étaient alors de :

- Maximiser la conversion globale de CO_2, la conversion globale d'H_2 et le rendement global en DME ;
- Minimiser le rapport F_2/F_1, la quantité de chaleur échangée au sein du réacteur et au sein de l'échangeur en amont du premier séparateur flash, la puissance mécanique de compression du compresseur 'C-1' et la puissance dissipée au sein du réacteur.

L'application du concept de Pareto a montré l'existence de trois solutions dominées, dont 2 sur les 3 sont à une température de séparation de 5 °C. Ces points dominés peuvent être observés sur la **Figure 6.23** qui superpose le rendement global en DME en fonction de la conversion globale de CO_2 avant et après l'application du concept de Pareto.

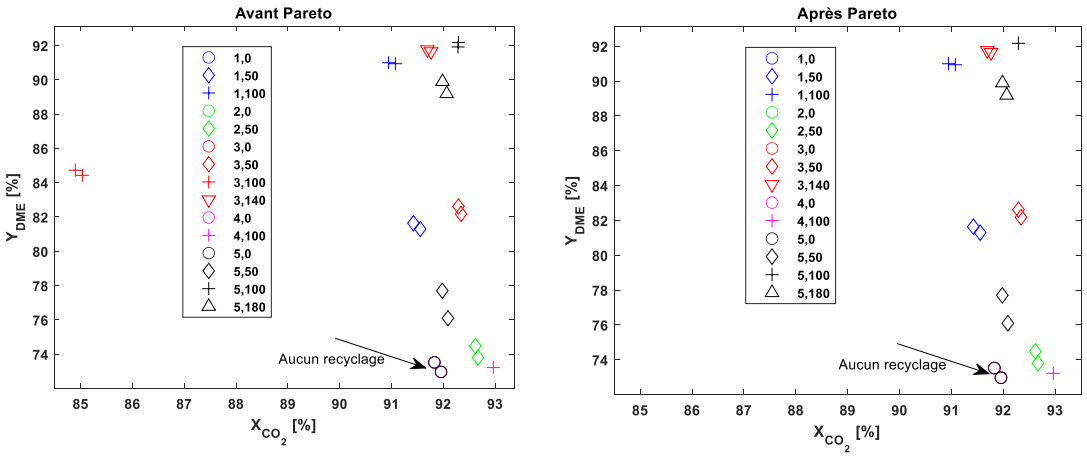


Figure 6.23 : Comparaison des résultats avant et après l'application du concept de Pareto.

La **Figure 6.23** indique clairement que les points rouges (+) inappropriés, discutés précédemment, sont des solutions dominées. Cela est cohérent par rapport à notre discussion lors du filtrage uniquement. Or, le meilleur compromis retenu précédemment lors du filtrage uniquement (les triangles rouges inférieurs) est une solution non-dominée qui peut être recommandée.

En résumé, les résultats présentés dans cette partie ont mis en évidence quelques stratégies pour l'amélioration du rendement global en DME. La solution non-dominée proposée permet d'atteindre environ 92% de conversion globale de CO_2, 95% de conversion d'H_2, et 91,5% de rendement global en DME, tout en maintenant les valeurs des autres critères très proches des valeurs obtenues dans le cas classique sans aucun recyclage.

6.4.3 Autres stratégies d'amélioration

Pour certaines des solutions proposées, ou pour d'autres cas qui présentaient des grandes pertes en hydrogène, un séparateur membranaire peut être installé juste avant la purge afin de minimiser sa perte (perméation gazeuse à faible température) : valorisation de l'H_2. Dans ces conditions, le perméat qui contient principalement de l'hydrogène sera renvoyé à l'entrée du réacteur, et le rétentat sera envoyé vers la purge. L'ajout de cet équipement membranaire à cet endroit induit d'autres étapes supplémentaires comme la compression et l'échange de chaleur. Ces étapes intermédiaires vont engendrer des coûts supplémentaires (équipement, maintenance, etc.). Avant de penser à ces étapes intermédiaires, il faut se préoccuper de la minimisation de la surface du séparateur membranaire afin de minimiser les coûts d'investissement et les coûts opérationnels en raison de la perte de charge induite par ce séparateur. De même, il faut assurer que cette étape n'affectera pas significativement les performances de la boucle classique. Par conséquent, la comparaison du gain économique de la mise en œuvre de cette étape supplémentaire par rapport au coût de la perte d'hydrogène est indispensable pour prendre une décision finale sur la mise en œuvre éventuelle de cette stratégie.

6.5 Intégration thermique du procédé : analyse par pincement

L'intégration thermique du procédé est abordée dans cette section pour identifier dans quelle mesure l'intégration thermique, en tant qu'outil d'ingénierie, peut être exploitée pour répondre aux objectifs de l'intensification des procédés. Quelques bases fondamentales de l'intégration thermique (méthode du pincement, transfert de chaleur entre les courants de procédé, etc.) sont rappelées en Annexe F (section " Bases fondamentales").

Pour éviter de surcharger le corps du manuscrit, la description détaillée de l'application de la méthode du pincement est placée en Annexe F (section "Application de la méthode du pincement"). La section ci-après présente succinctement les principaux résultats obtenus.

Comme le mélange réactionnel circulant dans la boucle est riche en hydrogène (gaz diatomique), la principale hypothèse simplificatrice considérée est la suivante :

i) Les capacités calorifiques isobares massiques des courants matières sont toutes supposées constantes : $Q = H_S - H_E = \dot{m}(\bar{H}_S - \bar{H}_E) = \dot{m}\bar{C}_P(T_S - T_E)$.

La **Figure 6.24** présente le schéma de procédé de synthèse du DME utilisé pour l'analyse de la récupération de chaleur, qui contient principalement quatre consignateurs de température. La valeur de la température d'entrée du fluide caloporteur dans la calandre du réacteur ($T_{calo_{in}}$) est un degré de liberté qui peut prendre plusieurs valeurs. Le choix de cette valeur dépend des objectifs visés. Dans notre cas, l'échangeur 'E-calo' a pour objectif de ramener le fluide sortant de la calandre à 235 °C de

l'état vapeur au point de rosée à l'état liquide au point de bulle à une température théorique de 235 °C, d'où la nécessité d'un $(\dot{m}\bar{C}_P)_{calo}$ très grand.

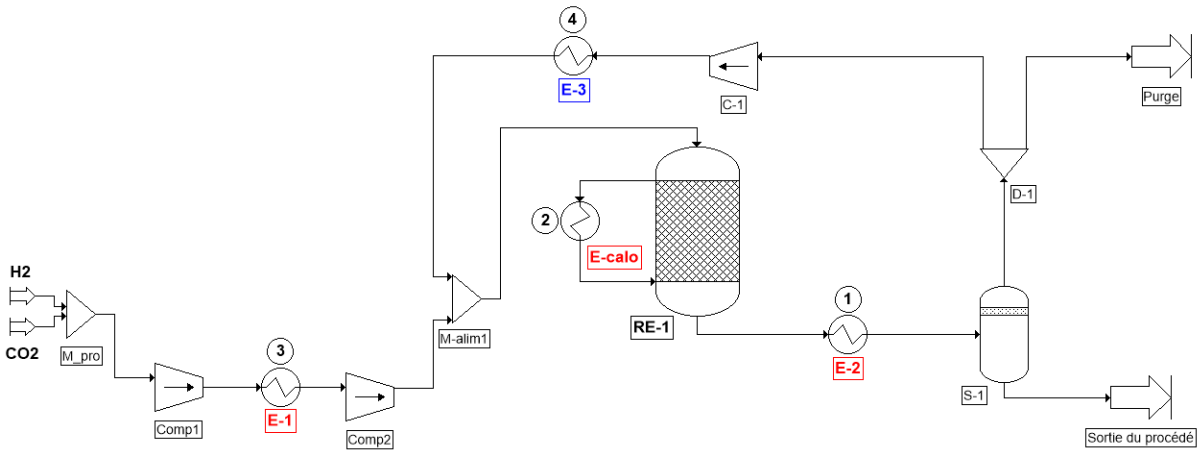


Figure 6.24 : Schéma de procédé considéré pour l'application de la méthodologie d'intégration (H_2/CO_2 =3, T_{calo} = 235 °C, N_{tub} = 7, t_{pur} = 2%, T_{sep} = 0 °C).

6.5.1.1 Courbes composites

Pour chaque procédé, on peut distinguer principalement deux courbes : i) une pour les courants chauds, nommée la courbe composite chaude (représentée en rouge), et ii) une pour les courants froids, nommée la courbe composite froide (représentée en bleu). Pour une différence de température minimale donnée, ces courbes composites renseignent sur les quantités de chaleur disponible et requise au sein d'un procédé. Cette différence de température minimale permise (ΔT_{min}) est la plus basse différence de température susceptible d'être rencontrée au niveau de tout échangeur de chaleur du réseau. Sa valeur est un paramètre de design qui peut être déterminée en choisissant un compromis entre une meilleure récupération de chaleur et le coût de fabrication de l'échangeur. Cependant, pour chaque valeur de ΔT_{min}, il est possible d'identifier la quantité de chaleur maximale récupérable entre les courants de procédé.

Pour une application numérique, des valeurs pour les paramètres du fluide caloporteur ont été affectées. Le **Tableau 6.13** présente les données utilisées dans cette partie. Les principales étapes pour la construction des courbes composites sont données en Annexe F.

Tableau 6.13 : Données disponibles pour la construction des courbes composites du schéma de procédé de la **Figure 6.24**.

Courant	$T_{entrée}(°C)$	$T_{sortie}(°C)$	$Q(W)$	$\dot{m}\bar{C}_P\ (W/°C)$
1 : Chaud	235,71	0	-1774,55	7,528
2 : Chaud	235	234,9	-892,77	8927,7
3 : Chaud	146,68	132,1	-21,25	1,458
4 : Froid	0	250	789,49	3,157

Afin d'identifier la quantité de chaleur maximale récupérable ainsi que les cibles de consommation minimale d'énergie nécessaire pour satisfaire les besoins d'un procédé, les deux courbes composites doivent être regroupées sur le même graphique (**Figure 6.25**). Elles peuvent alors être déplacées de manière horizontale (flèches jaunes). Ces deux courbes doivent être rapprochées de sorte à ce que le plus petit écart de température entre les deux courbes soit égal à ΔT_{min}.

Comme on peut le constater sur la **Figure 6.25**, le déplacement de la courbe composite froide induit une variation de la quantité de chaleur récupérable ainsi que des besoins minimaux en chauffage et

en refroidissement $(Q_{chauf_{min}}$ et $Q_{ref_{min}})$. Sur ce type de graphique, la quantité d'énergie qui peut être récupérée est décrite par la zone de recouvrement entre les deux courbes composites. Plus cette zone de recouvrement est large, plus la quantité de chaleur récupérée est grande et plus les besoins en utilités sont faibles. A partir d'un certain recouvrement, les courbes atteignent la différence de température minimale autorisée fixée dans l'étude. Au-delà de cette limite, aucun recouvrement supplémentaire n'est possible. Le point le plus proche des deux courbes est qualifié de "point de pincement". L'établissement de ce pincement délimite donc les frontières absolues de la récupération d'énergie au sein du procédé.

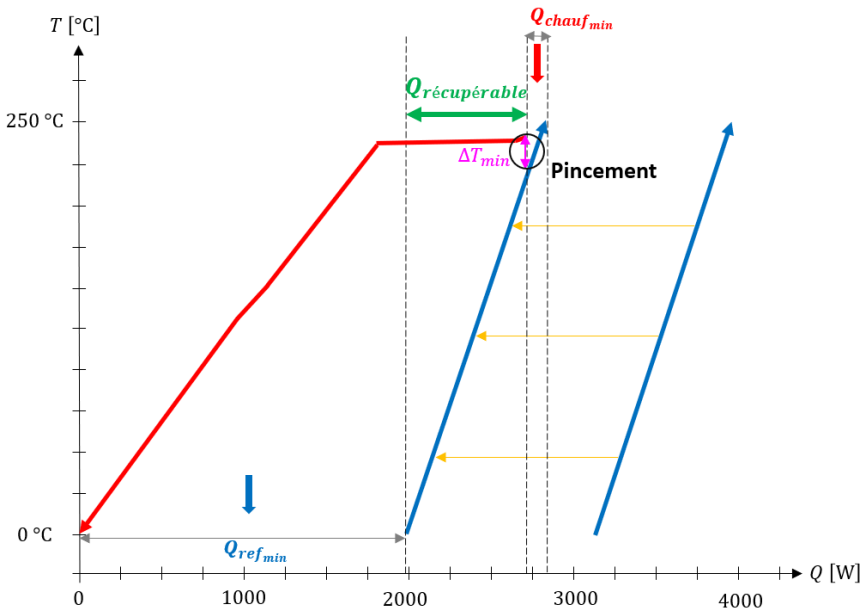


Figure 6.25 : Représentation des courbes composites sur le même graphique ($\Delta T_{min} = 10\ °C$).

Cette construction montre que cette zone de recouvrement, et donc, la quantité de chaleur récupérable, dépend de la valeur de ΔT_{min} fixée, pour le même ensemble de courants chauds et froids du procédé. C'est la raison pour laquelle le terme de ΔT_{min} a été décrit précédemment comme étant un paramètre important du design. Plus ΔT_{min} est grand, plus les possibilités de récupération d'énergie des courants chauds vers les courants froids deviennent faibles, conduisant à une augmentation des besoins en chauffage et en refroidissement. Cette quantité de chaleur récupérable est d'autant plus faible que ΔT_{min} est grand.

Comme pour tous les critères discutés dans les sections précédentes, le critère économique doit être pris en compte pour la détermination de la valeur optimale de ΔT_{min}. D'un côté, une valeur plus grande de ΔT_{min} induit de plus grands besoins en utilités. D'un autre côté, une grande valeur de ΔT_{min} est synonyme d'une plus grande différence de température entre les fluides circulant au sein de l'échangeur, permettant de réduire la surface d'échange thermique, et donc, le coût. Inversement, pour des faibles ΔT_{min}, les besoins énergétiques baissent, mais le coût d'investissement augmente. Dans ce cas de figure, un compromis entre l'économie d'énergie et les investissements en capital doit être défini. Les valeurs de ΔT_{min} sont généralement de l'ordre de 10 à 20 °C dans des échangeurs tubulaires (ProSim.net).

Dans notre cas d'étude, cette représentation met en évidence les plus grands besoins en refroidissement que ceux en chauffage. Cela était attendu en raison de l'exothermicité du procédé et des conditions de récupération du produit désiré (séparation énergivore). Pour remplir ces besoins, il faut disposer d'une utilité chaude à un niveau de température supérieur à celui du courant froid d'une

part, et d'autre part, d'une utilité froide à un niveau de température inférieur à celui du courant chaud. Par rapport aux résultats présentés dans les sections précédentes, une température de séparation supérieure à 0 °C (5 °C par exemple, comme le montre **Tableau 6.9** et les **Figure 6.21** et **Figure 6.22**) peut être utilisée afin d'éviter une source froide à une température négative. C'est à ce niveau qu'on constate aussi l'importance du choix optimal de cette température de séparation pour répondre aux enjeux énergétiques, techniques et économiques. De même, ce résultat met en évidence l'importance de l'étude de sensibilité au sens de l'optimisation multi-critère réalisée dans ce chapitre.

De même, dans ce cas d'étude, le maximum de récupération de chaleur est recommandé pour un pincement le plus haut possible. Cette construction montre aussi le rôle capital de la température du fluide caloporteur et le débit correspondant dans l'analyse du pincement. En outre, le choix de la température du fluide caloporteur de 235 °C considéré induit l'impossibilité d'exploitation de la chaleur au-dessus du pincement, par conséquent, une utilité chaude reste indispensable. Par ailleurs, ce pincement le plus haut possible offre la possibilité d'exploiter tous les courants chauds sans aucune contrainte. Par contre, une exploitation du courant chaud au-dessus du pincement deviendrait possible si la température du caloporteur était supérieure ou égale à la température d'entrée dans le réacteur (250 °C). Or, ces températures offraient des résultats moins bons par rapport à tous les autres critères à une température du caloporteur de 235 °C comme montré dans les sections précédentes.

En résumé, cette construction montre l'importance de pincer le plus haut possible pour une plus grande récupération de chaleur. Cela revient principalement à la plus grande température des courants chauds disponibles, qui était la température de sortie du réacteur. Cependant, en plus de ΔT_{min}, la température du caloporteur, ainsi que le produit $((\dot{m}\bar{C}_P)_{calo})$ et la température de séparation sont les principaux degrés de liberté dans ce cas pour une plus grande récupération de chaleur.

Après avoir introduit la méthodologie d'intégration thermique pour analyser la possibilité de récupération de chaleur, aucune configuration de réseau d'échangeurs de chaleur, utilisant les informations récupérées de cette analyse, n'est proposée jusqu'à présent. Cependant, la prochaine section sera consacrée à la conception de réseaux d'échangeurs de chaleur de la manière la plus simple possible.

6.5.1.2 Conception de réseaux d'échangeurs de chaleur

Certains détails de la méthode utilisée pour la construction des réseaux d'échangeurs de chaleur sont fournis en Annexe F (**Figure F.22**). Rappelons juste que la synthèse du réseau consiste d'abord en la division du problème au niveau du pincement à une zone en-dessous et une zone au-dessus du pincement. La méthodologie de conception du réseau d'échangeurs de chaleur est appliquée pour le schéma de procédé décrit précédemment (**Figure 6.24**).

Quatre réseaux d'échangeurs de chaleur ont été construits pour le schéma du procédé de la **Figure 6.24**. Un seul réseau (Réseau 4) est retenu dans cette section. Les autres réseaux, accompagnés de l'actualisation du schéma de procédé après l'intégration thermique, sont présentés en Annexe F pour une valeur de ΔT_{min} égale à 10 °C. Les abréviations UC et UF signifient, respectivement, Utilité Chaude et Utilité Froide.

Le Réseau 4 (**Figure 6.26**) propose le chauffage du courant froid à partir du courant chaud sortant de la calandre du réacteur et du courant chaud sortant du compresseur 'Comp1' (chaleur latente et chaleur sensible). Ce réseau présente donc deux échangeurs généralisés et deux échangeurs utilitaires (refroidisseurs) pour assurer le refroidissement des autres courants chauds, et un seul échangeur utilitaire (réchauffeur) pour assurer le chauffage du courant froid jusqu'à la température d'entrée du

réacteur. Sur ce réseau, le choix réalisé pour le chauffage du courant froid offre la possibilité de satisfaire complètement les besoins d'un courant implémenté dans cette association qui est marqué par le symbole ✓ ('tick-off' heuristic).

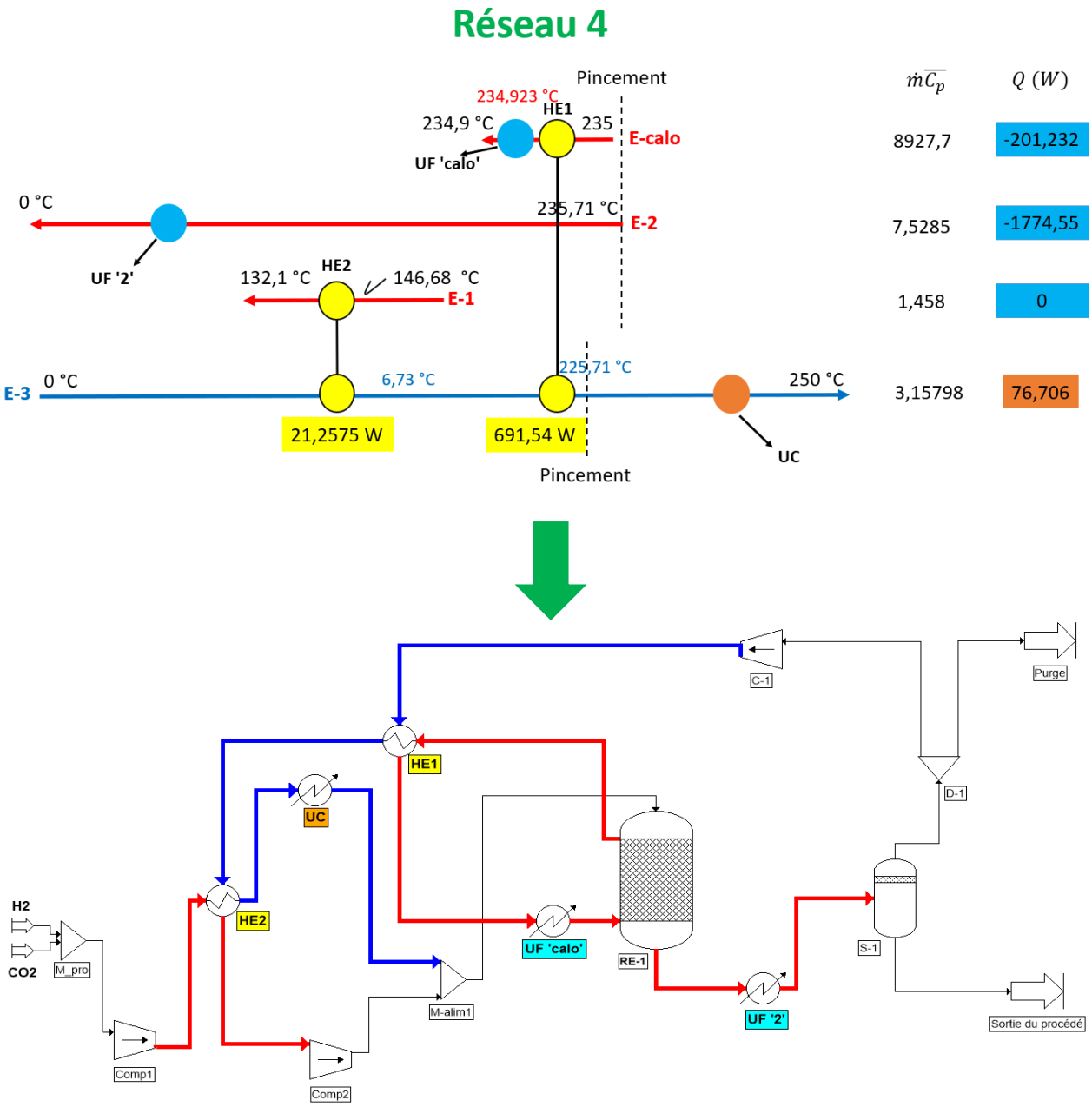


Figure 6.26 : Réseau 4 d'échangeurs de chaleur.

Par rapport à tous les réseaux développés, il convient de souligner que, quel que soit le réseau d'échangeurs de chaleur considéré, les besoins totaux en refroidissement restent identiques. Cela provient principalement de l'absence d'exploitation de la chaleur au-dessus du pincement, qui a aussi mené à la nécessité d'une utilité chaude pour assurer le chauffage de la température de sortie du réacteur à sa température d'entrée. Or, bien que le nombre d'échangeurs est le même dans tous les réseaux (cinq), les réseaux développés diffèrent principalement par le type d'échangeur mis en place : un échangeur généralisé et quatre échangeurs utilitaires (trois refroidisseurs et un réchauffeur) pour les Réseaux 1 et 3, et deux échangeurs généralisés et trois échangeurs utilitaires (deux refroidisseurs et un réchauffeur) pour les Réseaux 2 et 4. La principale différence entre ces derniers réside dans la

prise en compte des associations non fondamentales qui sont faisables. Ce point justifie parfaitement la dernière étape de la procédure qui consiste en l'évolution du réseau d'échangeurs en tenant compte, non uniquement des besoins énergétiques, mais aussi des aspects économiques. En d'autres termes, un réseau d'échangeurs de chaleur obtenu après l'application de la méthode est optimal au regard des besoins énergétiques, mais il peut être de moindre qualité au regard de l'optimalité de son coût global. Cela est une conséquence de la subdivision du problème de récupération de chaleur par rapport au pincement qui induit, dans certains cas, un nombre significatif d'unités d'échange thermique. Comme indiqué précédemment, l'optimisation finale du coût global ne sera pas traitée dans ce chapitre.

6.5.1.3 Évaluation du circuit de refroidissement

Par rapport aux résultats présentés pour les quatre réseaux d'échangeurs développés, il serait ambitieux d'étudier la possibilité de refroidissement avec un seul circuit de refroidissement. Dans cette étape, l'objectif n'est pas de fournir les valeurs exactes ou optimales du $(\dot{m}\bar{C}_P)$ du caloporteur, mais d'analyser la possibilité d'utilisation d'un seul circuit de refroidissement ainsi que son niveau de complexité. Pour ce faire, la première étape consiste à indiquer les différentes températures d'entrée et de sortie dans chaque utilité froide au sein du réseau d'échangeurs de chaleur (**Figure 6.27**). Les courants chauds sont répartis dans les échangeurs selon leur température finale de sortie : la température de sortie des courants chauds augmente de la gauche vers la droite.

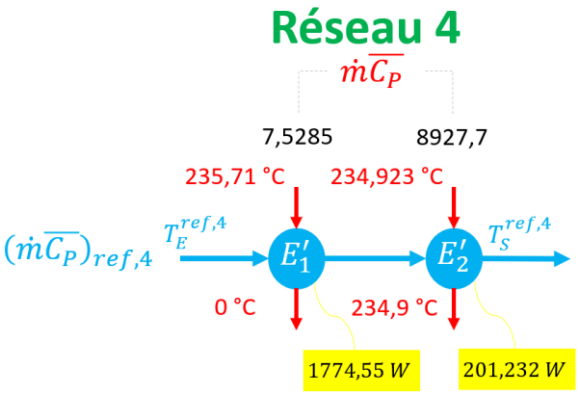


Figure 6.27 : Mise en place du problème indiquant les différentes températures d'entrée et de sortie dans chaque utilité froide au sein du Réseau 4 d'échangeurs de chaleur.

La **Figure 6.27** regroupe les différentes informations des courants chauds à refroidir par un caloporteur (eau froide, par exemple) au sein d'un échangeur utilitaire dans le Réseau 4 retenu. Le courant froid est caractérisé par le couple $\left((\dot{m}\bar{C}_P)_{ref}\right)$ et une température $\left(T_{ref}\right)$ qui doit être toujours inférieure à celle du courant chaud en amont de chaque E_k' (k = 1, 2 ,3). Les indices 'E' et 'S' indiquent qualitativement 'Entrée' et 'Sortie'. Sur cette figure, on retrouve bien les deux échangeurs utilitaires pour le Réseau 4.

Une fois le problème posé, les courants chauds et le(s) courant(s) froid(s) de refroidissement sont représentés dans le même plan (Q ; T), comme illustré ci-dessous sur la **Figure 6.28**. La **Figure 6.28** présente l'ensemble des courants sur le même graphique pour le Réseau 4. Comme expliqué précédemment, une utilité froide à un niveau de température inférieur à celui du courant chaud ($T_E^{ref} < T_S^{chaud}$) est exigée pour remplir les besoins de refroidissement. La représentation de ces courbes pour les différents réseaux renseigne sur le principal objectif recherché dans cette étude.

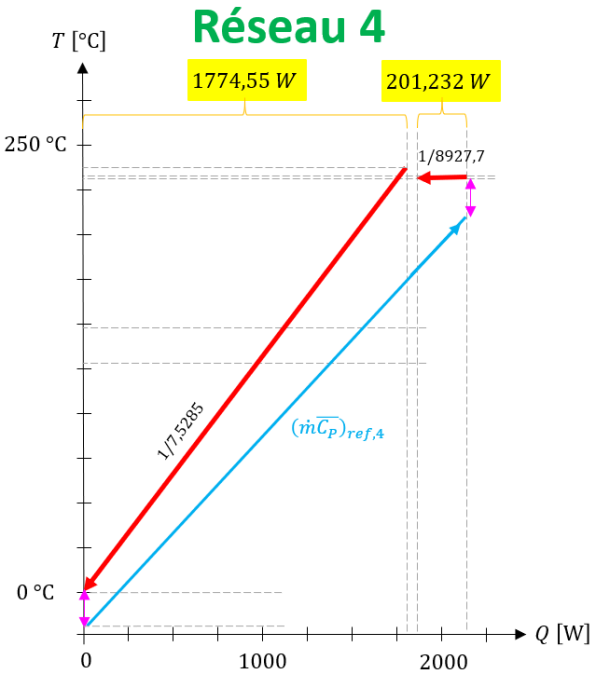


Figure 6.28 : Représentation des courants chauds entrant dans les échangeurs utilitaires ainsi que le courant de refroidissement (Réseau 4).

Les résultats de la **Figure 6.28** indiquent que le circuit de refroidissement dans le cas du Réseau 4 s'avère plus simple que le cas des autres réseaux. La différence réside principalement dans la prise en compte, au cours de l'intégration thermique, de l'association non fondamentale. Ces résultats montrent clairement que le choix du réseau final aura une influence sur la structure du circuit de refroidissement et sur le débit du caloporteur correspondant.

Par rapport aux autres réseaux, principalement les Réseaux 1 et 3, les conditions du pincement imposent le respect de la contrainte de différence minimale de température. Pour ce faire, différentes pentes $\left(1/(\dot{m}\bar{C}_P)_{ref}\right)$ sont nécessaires dans le cas où un seul circuit de refroidissement est désiré. La gestion de ces différentes pentes nécessite un diviseur et un mélangeur de courants. Afin de respecter cette contrainte, on dispose de plusieurs solutions qui permettent de remplir cette condition, mais le mieux sera toujours de chercher le débit minimal qui permet de répondre à l'objectif. Pour plus de clarification par rapport au diviseur et au mélangeur, une illustration est fournie en Annexe F (**Figure F.18**).

En résumé, ces résultats renseignent sur les différentes possibilités du circuit de refroidissement pour notre cas d'étude :

- Un circuit unique simple (pour les Réseaux 2 et 4) ;
- Un circuit unique complexe (pour les Réseaux 1 et 3) ;
- Deux circuits simples : un pour le refroidissement des courants chauds contribuant à des associations fondamentales, et un pour le refroidissement du courant chaud contribuant à une association non fondamentale.

Dans ce contexte, et comme initié en Annexe F sur la notion d'entropie créée par transfert thermique au sein d'un échangeur de chaleur, l'entropie est d'autant plus grande que l'écart entre les veines chaude et froide est important. Cependant, la notion de minimisation d'entropie créée est importante. Bien qu'une analyse particulière par rapport à cette notion d'entropie ne fasse pas partie de l'objectif de ce chapitre, il convient de mentionner que le Réseau 4 est celui qui possède l'écart de température

le plus uniforme entre les courants chauds et l'unique courant de refroidissement le long du circuit, raison pour laquelle ce réseau a été retenu dans cette section. Par conséquent, ce réseau peut être qualifié du meilleur réseau en termes de simplicité du circuit de refroidissement et d'uniformité de l'entropie créée.

6.6 Conclusions

Au cours de ce chapitre, la synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2 a été évaluée à l'échelle d'un procédé en régime permanent. Deux méthodes pratiques, facilement applicables, ont été mises en application pour la résolution de certaines problématiques rencontrées lors de la conception d'un procédé chimique donné. La première méthode ne traite pas une optimisation, mais plutôt une étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère. La deuxième méthode consiste en l'étude des possibilités de récupération de chaleur au sein du procédé et la construction de réseaux d'échangeurs de chaleur.

Pour la première approche, la démarche suivie repose sur le traitement, l'organisation, le filtrage et l'analyse d'une base de données issues d'une étude de sensibilité de l'influence de certaines variables de procédé (variables de design, variables opératoires, etc.) sur certains critères du procédé (globaux et énergétiques). Cette approche fait appel au concept de Pareto afin de récupérer uniquement les meilleures solutions. Les résultats présentés ont montré l'importance du choix des variables de décision en vue du développement des stratégies d'intensification à l'échelle du procédé. Les discussions ont démontré comment le comportement du réacteur peut être impacté, de manière directe ou indirecte, par les différentes variables au sein du procédé. C'est la raison pour laquelle la simulation complète du procédé est nécessaire pour estimer tous les effets, locaux et globaux, sur les multiples critères de performances lors de l'introduction d'une unité au sein d'un procédé.

Les résultats ont prouvé la fiabilité de la démarche dans la mesure où elle a mené à un ensemble de solutions multi-critères non-dominées. En outre, les résultats fournis ont montré la robustesse des designs proposés dans ce chapitre. La majorité des solutions multi-critères non-dominées présentent des ordres de grandeurs très similaires. La grande diversité de ces solutions met en évidence l'intérêt de cette étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère.

Une fois le cœur du procédé fixé, certains leviers ont été évalués pour étudier les possibilités d'éventuelle amélioration des performances, principalement le rendement global en DME. La première stratégie consistait à l'étude de l'influence du rapport H_2/CO_2 en alimentation du procédé sur certains critères. Les résultats montrent qu'une légère augmentation du rapport H_2/CO_2 fournit un résultat favorable en termes du rendement global en DME et de conversion globale de CO_2 d'une part, et d'autre part, un résultat défavorable en termes de critères énergiques (quantités de chaleur échangées). De même, une forte augmentation du rapport H_2/CO_2 engendre la baisse de la conversion globale d'hydrogène en raison de sa perte dans la purge. En résumé, les résultats comparatifs indiquent que le rapport H_2/CO_2 est une bonne stratégie pour améliorer le rendement global en DME.

La deuxième stratégie consiste en l'étude de recyclages supplémentaires des courants en aval de chaque étape de séparation. Les courants recyclés ont été manipulés pour fournir les conditions appropriées (chauffage, compression, etc.) et assurer la cohérence globale du procédé. L'objectif de l'étude ne consistait pas en la recherche de proportions optimales pour optimiser un ou plusieurs critères, mais plutôt d'étudier les éventuelles possibilités d'amélioration de performances globales du procédé, principalement le rendement global en DME. Les résultats ont démontré que les stratégies ciblées sont importantes pour l'amélioration du rendement global en DME par rapport au cas classique : le recyclage du méthanol possède le poids le plus important. Une structure de procédé a

été proposée offrant des réductions significatives des CAPEX, en éliminant à la fois plusieurs équipements (séparateur, un (des) compresseur(s) et un (des) échangeur(s) de chaleur), et en améliorant le rendement global en DME tout en maintenant les autres critères très proches les uns des autres.

Après ces premières étapes de conception, la méthodologie du pincement a été mise en application pour l'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé ainsi que la conception de réseaux d'échangeurs de chaleur. La méthodologie du pincement a été abordée pour identifier dans quelle mesure l'intégration thermique, en tant qu'outil d'ingénierie, peut être exploitée pour répondre aux objectifs de l'intensification des procédés.

L'application de la méthodologie a montré les possibilités de récupération de chaleur au sein du procédé. Les résultats ont montré les grands besoins en refroidissement par rapport à ceux en chauffage. La construction des courbes composites a démontré l'importance du choix approprié de la température de séparation pour répondre aux enjeux énergétiques, techniques et économiques, dans la mesure de la nécessité de disposer d'une source froide à une température plus basse que celle de la séparation des produits. Cette construction a montré l'importance d'un pincement le plus haut possible pour une meilleure récupération de chaleur, et le rôle capital de la température du fluide caloporteur ainsi que son débit. Une température du caloporteur supérieure ou égale à la température d'entrée du réacteur était un meilleur choix pour cette problématique de récupération de chaleur, mais elle était moins favorable par rapport aux autres critères.

Par la suite, la démarche abordée pour la conception des réseaux d'échangeurs de chaleur repose sur des principes très simples. Les résultats ont montré la multitude de réseaux d'échangeurs obtenus qui assurent tous une optimalité au regard des besoins énergétiques. Certains réseaux se réduisent à un unique circuit de refroidissement avec un petit écart de température, quasiment uniforme, entre les courants chauds et le courant de refroidissement le long du circuit, permettant donc la minimisation de l'entropie créée par transfert thermique.

Enfin, les résultats présentés dans cette partie ont mis en évidence quelques stratégies pour l'amélioration du procédé de synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. La solution non dominée proposée permet d'obtenir environ 92% de conversion globale de CO_2, 95% de conversion d'H_2, et 91,5% de rendement global en DME, tout en maintenant les valeurs des autres critères très proches les uns des autres. En outre, le Réseau 4 d'échangeurs de chaleur peut être qualifié du meilleur réseau en termes de la simplicité du circuit de refroidissement qui propose et de l'entropie uniforme qu'il offre.

Synthèse finale : comparaison des technologies de réacteurs et de procédés

Dans cette section, une comparaison entre les différents designs de réacteurs et de procédés étudiés dans le manuscrit est présentée. Les configurations comparées dans cette section sont :

- Réacteur-échangeur de chaleur ;
- Cascade de réacteurs hybrides (réacteur-échangeur de chaleur et réacteur adiabatique) ;
- Réacteur multifonctionnel (réacteur-échangeur de chaleur-séparateur membranaire) couplant les trois fonctions élémentaires dans un seul équipement ;
- Procédés hybrides, sans recyclage, constitués de briques élémentaires de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs intermédiaires ;
- Procédé conventionnel : réacteur refroidi dans un environnement de procédé classique (recyclages, séparateurs flashs, etc.).

Les conditions à l'entrée du réacteur ou du procédé sont identiques pour toutes les configurations. Au sein des configurations, une longueur identique, de l'ordre de 1,2 m, est attribuée à tous les réacteurs. Dans le cas d'une cascade de réacteurs en série, les réacteurs constituant la cascade sont des réacteurs plus petits de sorte que la longueur totale soit égale à celle des réacteurs des autres configurations. De même, un diamètre identique, de l'ordre de 3 cm, est attribué à chaque tube de réacteur. Tous les réacteurs sont des réacteurs à lit fixe de particules. En plus de ce qui a été présenté dans le Chapitre 1, quelques informations supplémentaires sont fournies. Un réacteur à lit fixe offre : un bon retour d'expérience, simple chargement et remplacement du catalyseur, facilité et faible coût de construction et grande résistance mécanique. Ce type de réacteur présente aussi quelques inconvénients, parmi lesquels nous retrouvons : températures élevées des points chauds, perte de charge importante pour des petits temps de passage et diamètres des particules catalytiques. Ces inconvénients peuvent induire des problématiques de sécurité et une consommation importante d'énergie. La gestion de la chaleur au sein du réacteur catalytique et la minimisation de la consommation d'énergie au niveau des compresseurs, assurant la compensation de la perte de charge, sont capitales. Rappelons que la séparation post-réactionnelle dans le procédé de synthèse directe du DME à partir d'une alimentation riche en CO_2 et H_2, implique la présence de trois colonnes de distillation.

Dans toutes les configurations étudiées, une contrainte sur la température maximale du point chaud au sein du réacteur a été appliquée pour l'obtention des résultats. De même, les solutions retenues dans le cas d'un procédé conventionnel sont toutes des solutions qui présentent de très faibles pertes de charge. Par conséquent, le poids de ces critères s'avère secondaire dans la comparaison effectuée dans cette section. Les principaux critères de comparaison retenus dans cette étude sont : critères de performances (rendement global en DME et conversion globale de CO_2), critère du nombre d'équipements utilisés, type d'équipement, critère de réalisation et le critère de maturité d'une technologie (TRL : Technology Readiness Level). En effet, le critère du nombre d'équipements est synonyme d'un critère économique. Un coût du procédé (CAPEX, OPEX (maintenance, énergies, etc.)) est d'autant plus grand que le nombre d'équipements est important. Notons qu'un échangeur de chaleur est comptabilisé comme un équipement pour la récupération de la chaleur du fluide caloporteur sortant de la calandre d'un réacteur refroidi en interne.

Comparaison entre les technologies proposées en absence de séparation

Le **Tableau S.1** regroupe l'ensemble des informations permettant la comparaison entre les différentes configurations sans séparation.

Tableau S.1 : Comparaison entre les technologies proposées en absence de séparation.

Critères/ Configurations	Réacteur-Echangeur de chaleur	Cascade hybride de réacteurs, d'échangeurs de chaleur
Rendement global en DME (%)	33,9	32,9
Conversion globale de CO_2 (%)	34,1	33,4
Nombre d'équipements	2	10
Type d'équipement	1 Réacteur-Echangeur 1 Echangeur de chaleur	1 Réacteur-Echangeur 4 Réacteurs adiabatiques 5 Echangeurs de chaleur
Complexité de réalisation	Faible à moyenne	Faible
TRL	Élevé	Élevé

Le **Tableau S.1** montre que les deux technologies proposées présentent quasiment le même ordre de grandeur par rapport à tous les critères, à l'exception du nombre d'équipements. Le nombre d'équipements est cinq fois plus petit dans la technologie du Réacteur-Echangeur de chaleur. La configuration « Réacteur-Echangeur de chaleur » implique la mise en place d'un réacteur-échangeur et d'un échangeur de chaleur pour le refroidissement du fluide caloporteur sortant de la calandre en vue d'une récupération de chaleur. Ces deux équipements sont aussi présents dans la cascade (réacteur-échangeur plus petit). En plus de ces équipements, la cascade présente quatre petits réacteurs adiabatiques et quatre échangeurs de chaleur utilitaires pour assurer le refroidissement intermédiaire entre les réacteurs. Bien que cette cascade soit constituée de petits réacteurs, le nombre d'échangeurs de chaleur peut induire un poids significatif dans les coûts du procédé. Soulignons qu'un échangeur de chaleur utilitaire exige la présence d'un fluide de refroidissement, à une température plus basse que celle du fluide réactionnel, qui induit des coûts supplémentaires pour amener le fluide de refroidissement aux conditions de température et de pression appropriées. En outre, d'autres problématiques peuvent aussi apparaitre par rapport au circuit de refroidissement, comme déjà démontré dans le chapitre 6.

Comparaison entre les technologies proposées en présence de séparation interne ou externe

Le **Tableau S.2** regroupe l'ensemble des informations permettant la comparaison entre les différentes configurations étudiées en présence d'une séparation interne ou externe. La **Figure S.1** présente les résultats sous forme de graphique de comparaison. Les différentes configurations mentionnées sur le **Tableau S.2** sont :

- Réacteur multifonctionnel : un seul équipement couplant la réaction, l'échange de chaleur et la séparation membranaire (séparation interne) ;
- Procédé hybride de briques élémentaires 1 : procédé constitué de réacteurs-échangeurs de chaleur, d'échangeurs et de séparateurs intermédiaires externes ;
- Procédé hybride de briques élémentaires 2 : procédé constitué des réacteurs-échangeurs de chaleur, de réacteurs adiabatiques simples, d'échangeurs et de séparateurs intermédiaires externes ;
- Procédé conventionnel : présence d'un réacteur multitubulaire refroidi dans un environnement de procédé classique (présence de recyclages, de séparations flash, etc.).

Il convient de mentionner que le nombre d'équipements indiqué dans le **Tableau S.2** est le nombre d'équipements nécessaires pour l'obtention des valeurs du rendement en DME et de la conversion de CO_2 renseignées dans les deux premières lignes du tableau. Par exemple, la valeur du rendement indiquée dans le cas du procédé conventionnel (dernière colonne du **Tableau S.2**) n'est obtenue que par la prise en compte des recyclages supplémentaires issus des colonnes de distillation, considérées principalement comme des séparateurs idéaux. Par ailleurs, un échangeur de chaleur est pris en compte pour le refroidissement de chaque fluide caloporteur sortant de la calandre d'un réacteur refroidi en vue d'une récupération de chaleur. Par rapport au **Tableau S.1,** le nombre de recyclages est ajouté comme un critère supplémentaire.

Tableau S.2 : Comparaison entre les technologies proposées en présence de séparation.

Critères/ Configurations	Réacteur multifonctionnel	Procédé hybride de briques élémentaires 1	Procédé hybride de briques élémentaires 2	Procédé conventionnel
Rendement global en DME (%)	94,8	93,1	91,1	91,5
Conversion globale de CO_2 (%)	97,9	97,7	96,8	92
Nombre d'équipements	2	22	19	15
Type d'équipements	1 Réacteur-Echangeur-Séparateur 1 Echangeur de chaleur	6 Réacteurs-Echangeurs 11 Echangeurs de chaleur 5 Séparateurs (membranes, flash)	3 Réacteurs-Echangeurs 3 Réacteurs adiabatiques 8 Echangeurs de chaleur 5 Séparateurs (membranes, flash)	1 Réacteur multitubulaire refroidi (7 tubes) 5 Echangeurs de chaleur 2 Séparateurs flash 3 Compresseurs 3 Colonnes de distillation
Nombre de recyclages	0	0	0	4
Complexité de réalisation	Moyenne à élevée	Faible à moyenne	Faible à moyenne	Faible
TRL	Faible	Moyen à élevé	Moyen à élevé	Élevé

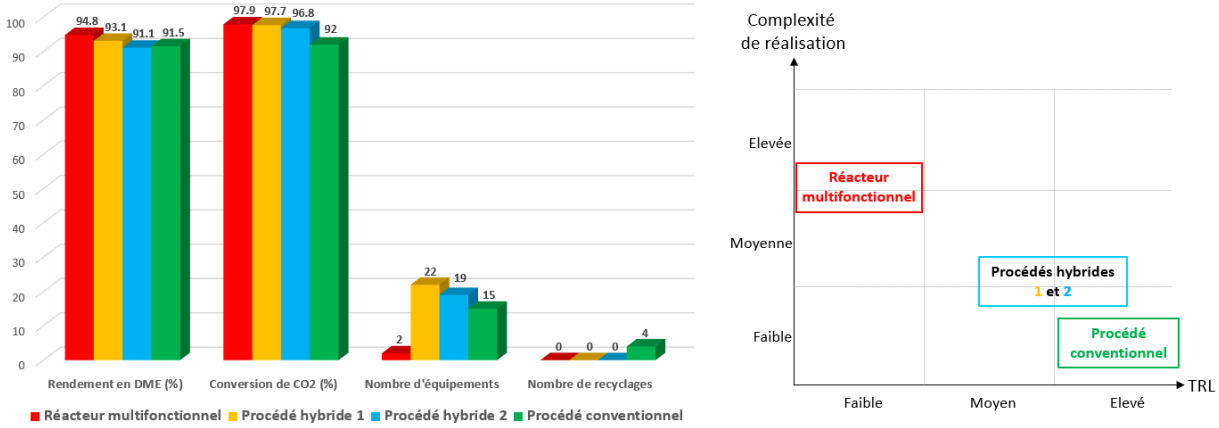


Figure S.1 : Représentation des résultats de comparaison entre les technologies sous forme graphique.

Il est important de noter que deux colonnes de distillation sont requises en post-traitement dans les cas d'un réacteur multifonctionnel et d'un procédé hybride de briques élémentaires : une colonne de distillation est éliminée par rapport au procédé conventionnel en raison d'un mélange sec en sortie de la partie réactionnelle. Ces deux colonnes de distillation n'ont pas été prises en compte dans le nombre d'équipements du **Tableau S.2** et la **Figure S.1**, car elles ne contribuent pas à l'obtention des valeurs de rendement en DME et de la conversion de CO_2. A contrario, les colonnes de distillation dans le procédé conventionnel contribuent aux valeurs obtenues de rendement en DME et de conversion de CO_2. Dans ce contexte, en raison de la nature du mélange réactionnel, la consommation énergétique dans les colonnes de distillation est attendue pour être plus élevée dans le procédé conventionnel.

En guise de comparaison avec le **Tableau S.1** (résultats sans séparation), le **Tableau S.2** indique que la présence de séparation interne ou externe, ou la séparation avec des recyclages permet d'obtenir des valeurs de rendement en DME et de conversion de CO_2 plus grandes de l'ordre d'un facteur 3.

Les résultats du **Tableau S.2** et de la **Figure S.1** montrent que le réacteur multifonctionnel offre les meilleurs résultats, bien que le niveau de maturité de cette technologie est faible et sa réalisation s'avère complexe. Le nombre d'équipements dans le cas d'un réacteur multifonctionnel démontre nettement l'écart important obtenu par rapport aux autres technologies : au minimum, une réduction d'un facteur 8 est constatée. Cette réduction peut être amplifiée à un facteur 11 par rapport à un procédé hybride de briques élémentaires.

En comparant les procédés hybrides de briques élémentaires, le procédé 2 permet une réduction de trois échangeurs de chaleur et une substitution de trois réacteurs-échangeurs par des réacteurs adiabatiques simples. Cette modification engendre une légère baisse du rendement en DME et de la conversion de CO_2. En effet, une substitution des réacteurs-échangeurs par des réacteurs adiabatiques offre une fabrication et une mise en place plus simple des réacteurs. De même, la quantité de métal nécessaire à la fabrication du réacteur est réduite. Cette substitution induit donc une réduction de coûts. De manière globale, avec la substitution du type de réacteur et le retrait de trois échangeurs de chaleur, le procédé hybride 2 devrait s'avérer moins coûteux que le procédé hybride 1.

En ce qui concerne le procédé conventionnel, trois compresseurs au minimum doivent être comptabilisés. Les compresseurs sont des équipements énergivores qui engendrent des coûts économiques importants. De même, le procédé conventionnel implique la présence de 4 recyclages. La présence de recyclages engendre des coûts supplémentaires, liés à la liaison des différents blocs, comme elle induit des procédés volumineux et complexes. En d'autres termes, la présence de recyclages rend le procédé plus compliqué à opérer et à réguler.

En résumé, le **Tableau S.2** montre que des ordres de grandeur quasiment similaires peuvent être obtenus par rapport au rendement en DME et à la conversion de CO_2. Or, la construction d'un équipement multifonctionnel permettra d'éviter l'emplacement d'au moins :

- Un ensemble de 5 petits réacteurs-échangeurs en série ou un gros réacteur multitubulaire refroidi ;
- 10 échangeurs de chaleur (cas du procédé hybride) ou 4 échangeurs de chaleur au minimum (cas du procédé conventionnel) ;
- 5 séparateurs (cas du procédé hybride) ou 2 séparateurs flash (cas du procédé conventionnel) ;
- 3 compresseurs ;
- 4 recyclages ;
- 1 colonne de distillation en post-traitement.

Pour tous les points susmentionnés, en plus du coût de chaque équipement, les coûts de maintenance augmentent avec le nombre d'équipements et son rythme d'utilisation. De plus, dans le cas des échangeurs de chaleur, une source froide à une température plus basse que celle du fluide chaud à refroidir est requise. Des équipements et d'autres coûts supplémentaires seront nécessaires pour amener le fluide de refroidissement aux conditions opératoires nécessaires. Bien qu'un réacteur multifonctionnel soit coûteux à fabriquer, on peut se demander si le gain économique obtenu à travers l'élimination de tous ces équipements est inférieur au prix de fabrication d'un seul équipement multifonctionnel ? La grande difficulté jusqu'à présent est qu'on ne sait pas estimer le coût d'un tel équipement. Par conséquent, une estimation économique, sur la base de données réelles, est capitale pour répondre à cette question dans le futur. Par ailleurs, un faible retour d'expérience sur un tel équipement intensif peut engendrer l'apparition d'autres limitations lors de la construction de l'équipement. En ce qui concerne un procédé hybride et un procédé conventionnel, une étude économique approfondie est aussi capitale pour la discrimination entre les deux procédés.

En conclusion, le choix d'une meilleure technologie devra être effectué rigoureusement dans les perspectives de ce travail de thèse. Cependant, des outils d'aide à la décision multicritère peuvent être utilisés pour une meilleure structuration du problème. Le choix final dépendra de plusieurs critères, à la fois techniques, économiques et environnementaux (rendement global du produit désiré, robustesse du design, coûts d'investissement et opérationnels, etc.) selon la pondération des critères retenus selon un cahier des charges bien défini.

Conclusion générale et perspectives

Le génie des procédés est une discipline raffinée et techniquement avancée. Les exigences en matière de formation de futurs ingénieurs ont considérablement évolué. A titre d'exemple, la modélisation des systèmes et la simulation numérique sont devenues de plus en plus préconisées. L'émergence des concepts de l'intensification des procédés appliqués à la transition énergétique a remis en question un certain nombre de choix technologiques. De nouvelles approches sont nécessaires pour la compréhension fine des processus et l'amélioration des procédés.

La notion de réacteurs multifonctionnels, couplant plusieurs fonctions élémentaires, a connu un réel succès d'estime lorsque des démonstrateurs historiques ont vu le jour (procédé Eastman-Kodak, etc.), mais leur implémentation ne s'est pas généralisée, par manque de méthodologie de conception pratique. L'essor des outils de simulation numérique a permis leur développement au cas par cas, au détriment de méthodes d'ingénierie généralistes basées sur les propriétés caractéristiques des systèmes considérés.

Le présent manuscrit de thèse a porté sur l'application de certaines méthodologies d'intensification pour la compréhension et l'amélioration des performances d'un procédé mettant en œuvre des réactions exothermiques équilibrées en phase gaz (de manière générique). La synthèse directe du diméthyl éther (DME) à partir de CO_2 récupéré par captage (effluents industriels, air, etc.), et d'hydrogène issu de l'électrolyse de l'eau a été retenue comme cas d'étude. Le travail réalisé ne s'est pas réduit à l'étude des équipements intensifs multifonctionnels (échelle de l'équipement), mais également à l'étude d'autres designs de procédés (échelle du procédé). Différentes voies exploratoires de développement du procédé de synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2 ont été étudiées en s'appuyant sur la modélisation et la simulation. Le réacteur-échangeur de chaleur, le réacteur multifonctionnel (réacteur-échangeur de chaleur-séparateur membranaire), les procédés hybrides de briques élémentaires sans recyclage et un procédé plaçant le réacteur refroidi dans un environnement de procédé classique en présence d'autres opérations unitaires et des recyclages sont étudiés sous différents angles.

En vue de la compréhension des phénomènes fondamentaux au sein d'un réacteur-échangeur, la simulation de réacteurs sous différents régimes thermiques (isotherme, adiabatique et isopéribolique), en recourant aux différents modèles cinétiques les plus utilisés pour la simulation de la synthèse directe du DME, a été effectuée. Les résultats ont montré que le choix du modèle cinétique est crucial pour la conception et l'optimisation du réacteur de synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. Une analyse exploratoire et préliminaire en temps caractéristiques a été envisagée pour l'analyse des phénomènes fondamentaux au sein d'un réacteur catalytique. L'analyse prévoit que la synthèse directe du DME peut être limitée par un transfert de matière interne. Dans cette optique, un modèle de réacteur hétérogène a été développé. Le modèle hétérogène a permis une meilleure compréhension des différents phénomènes au sein du réacteur et du catalyseur. Suite à une comparaison avec un modèle pseudo-homogène, les résultats ont confirmé que la synthèse directe du DME peut être limitée par le transfert de matière interne dans le cas des diamètres importants des particules de catalyseur (ordre de 3,5 à 6 mm). Ces limitations favorisent la synthèse du DME à de faibles conversions. Dans le cas d'un réacteur hétérogène, le point chaud apparaît un peu plus loin dans le réacteur avec une moindre intensité. Le gradient de température au sein de la particule de catalyseur peut être négligé, et la complexité du couplage entre les phénomènes de transfert et de réaction induit un facteur d'efficacité localement supérieur à l'unité. Compte tenu de la nature des

réactions mises en œuvre (exothermiques et équilibrées), et des premiers résultats obtenus, le développement et l'étude d'un équipement multifonctionnel semblaient pertinent.

Soulignons que l'intensification du procédé requiert une vision holistique du procédé et un dégoulottage méthodique. Cela peut être réalisé après l'identification et la suppression des principales limitations au transfert qui réduisent les performances globales du procédé. Dans ce contexte, une première méthodologie générale basée sur l'analyse en temps caractéristiques et les nombres adimensionnels de Damköhler a été présentée pour évaluer la synergie entre la réaction catalytique, l'échange de chaleur et la séparation membranaire dans un seul équipement. L'utilisation de cette approche permet de rassembler les différents phénomènes affectant les performances du réacteur sur une seule échelle : l'échelle du temps. Les nombres adimensionnels qui en découlent permettent de caractériser les différents phénomènes de transport et leurs compétitions au sein du réacteur. Cette approche offre donc une meilleure compréhension du système étudié et permet de décrire les stratégies nécessaires pour lever sélectivement les limitations qui réduisent les performances du réacteur.

Les résultats de cette approche ont démontré l'intérêt de la synergie entre les trois fonctions élémentaires de transformation. Un compromis entre les différents facteurs affectant les performances d'un réacteur membranaire (rapport de pression, rapport de débit de gaz de balayage par rapport à l'alimentation, etc.) est recommandé pour maintenir une force motrice transmembranaire importante entre les deux zones sans consommer une énergie excessive. Les performances du réacteur membranaire ne sont pas seulement influencées par ces facteurs, mais aussi par le couplage à un échange de chaleur. Les résultats ont montré comment un échange de chaleur efficace assure le bon fonctionnement de la membrane, et comment le couplage à la membrane permet d'améliorer la configuration d'un réacteur à échange de chaleur. En effet, l'application de l'analyse en temps caractéristiques présentée ne s'arrête pas à un formalisme méthodologique : elle offre un caractère intuitif et permet de comprendre et de discuter le sens physique des phénomènes impliqués et de leur couplage. Les expressions explicites des temps caractéristiques liés aux phénomènes impliqués mettent en lumière un certain nombre de grandeurs, qui peuvent être qualifiées comme des leviers d'action pour définir de nouvelles stratégies d'amélioration sélective des phénomènes.

Dans le but d'améliorer les performances globales et de proposer des configurations innovantes, les méthodes d'optimisation ont été sollicitées. Une deuxième méthodologie générale, qui peut être utilisée comme un guide pour proposer ou évaluer des stratégies technologiques innovantes, a été proposée et mise en application. L'optimisation des profils (de matière et d'énergie) représente le cœur de la méthodologie. L'objectif consistait à évaluer les potentialités d'amélioration des performances (recherche du maximum atteignable) du procédé de synthèse directe du DME offertes par l'exploitation optimale de la synergie entre les trois fonctions élémentaires (réaction, échange de chaleur et séparation). Différentes stratégies d'optimisation qui visent, pour chacune d'entre elles, à concevoir un équipement compact intensifié ont été proposées pour différents équipements intensifs : i) Réacteur-Echangeur de chaleur (RE) ; ii) Réacteur-Echangeur de chaleur-séparateur Membranaire (R-E-M). En outre, l'approche utilisée fournit un aperçu sur la conception optimale de cette configuration.

Dans le cas de la configuration R-E (Réacteur-Echangeur de chaleur), les résultats des différentes optimisations ont montré des performances quasiment identiques en sortie du réacteur. Malgré la difficulté de réalisation technique de certaines stratégies, d'autres sont faisables et réalisables, comme l'échange à co-courant avec un fluide caloporteur, ou une distribution optimale du catalyseur le long du réacteur.

Pour la configuration R-E-M, différentes optimisations (mono et multi-objectifs) ont été étudiées. Les résultats démontrent les potentialités d'amélioration offertes par l'exploitation optimale de la synergie entre les fonctions élémentaires. L'optimisation théorique de la densité de flux molaire d'eau permet de surmonter le problème de l'inhibition cinétique. L'optimisation simultanée de la densité de flux de chaleur et de la densité de flux molaire d'eau permet non seulement d'atteindre les objectifs ciblés, mais aussi d'obtenir un mélange sec en sortie du réacteur, ce qui pourrait permettre de réduire l'effort de séparation et de purification en aval (élimination de la séparation post-réactionnelle (eau/méthanol)), permettant ainsi un gain économique. Parmi les résultats d'optimisation multi-objectif, une relation quasi linéaire entre l'élimination de l'eau et le rendement en DME a été constatée sur le front de Pareto.

Sur la base des lois physiques (prise en compte des forces motrices), les effets des résistances de transfert de chaleur à travers la membrane sur les performances du réacteur ont été étudiés et comparés à une configuration où ces résistances n'étaient pas prises en compte. Les résultats ont démontré que ces résistances affectent fortement le profil de température dans les premiers segments de la longueur du réacteur, et donc la cinétique de la réaction. Bien que le rendement obtenu en sortie du réacteur soit identique, le comportement à l'intérieur du réacteur est différent ce qui affecte fortement les caractéristiques optimales de la conception du réacteur. De plus, la prise en compte de ces résistances a montré l'apparition d'un point chaud, à l'entrée du réacteur, plus élevé d'environ 20 °C que le point chaud obtenu lors de leur non-prise en compte, d'où une influence significative sur l'activité catalytique et la stabilité de la membrane. De même, les résultats ont montré que le flux de chaleur transporté par le transfert de matière à travers la membrane est négligeable par rapport aux flux de chaleur échangés avec le fluide caloporteur et le perméat. En outre, dans le cas de la prise en compte de ces résistances, les résultats accordent la priorité à l'optimisation du flux de chaleur avant l'optimisation du flux de matière pour respecter la contrainte de température. Un rendement en DME d'environ 95% et une conversion de CO_2 d'environ 98% par passe ont été obtenus dans un seul équipement multifonctionnel optimisé. Les résultats mettent en évidence le développement de méthodologies innovantes pour démontrer le potentiel des réacteurs multifonctionnels.

Dans le but d'étudier d'autres designs de procédés et permettre une comparaison avec un équipement multifonctionnel unique par rapport au maximum atteignable obtenu, une optimisation d'un procédé hybride constitué de briques élémentaires (sans recyclage) de réacteurs, d'échangeurs de chaleur et de séparateurs intermédiaires a été réalisée. Différents cas d'optimisation ont été traités qui diffèrent par les variables de décision. Les résultats ont démontré la forte sensibilité du rendement à la séparation de l'eau, exactement comme dans le cas d'une configuration à couplage interne. De même, la séparation de l'eau à la sortie de chaque réacteur influence indirectement la réaction d'hydrogénation du CO, conduisant ainsi à des fluctuations dans le profil du débit de CO d'un réacteur à un autre. Les résultats d'optimisation ont indiqué la possibilité de combiner différents réacteurs-échangeurs dans un seul équipement avec une plus grande calandre. Le régime isopéribolique était le design le plus favorable pour le fonctionnement de tous les réacteurs de la série. Certains résultats ont montré que l'utilisation de réacteurs isopériboliques dans toute la série améliore légèrement les performances finales (rendement en DME et conversion de CO_2) en sortie du procédé. Par conséquent, une cascade de réacteurs hybrides (isopériboliques et adiabatiques) peut être recommandée afin de réduire les coûts de fabrication et de maintenance des réacteurs refroidis. Quasiment 93% de rendement en DME et 98% de conversion de CO_2 en simple passe sont obtenus avec un procédé hybride. Ces résultats sont proches de ceux du cas de l'optimisation théorique d'une configuration couplant simultanément les trois fonctionnalités (Réaction-Echange de chaleur et séparation membranaire) dans le même équipement.

A l'échelle du procédé, la modification d'une ou plusieurs variables peut impacter l'ensemble du système. Cependant, le comportement du réacteur a été étudié en présence d'un ensemble d'opérations unitaires et de recyclages. Dans un premier temps, une étude de sensibilité qui permet l'analyse de l'effet de certaines variables sur différents critères (globaux et énergétiques) du procédé a été effectuée. Par la suite, une approche méthodique, qui fait appel au concept de Pareto, a été proposée pour identifier les paramètres appropriés satisfaisant les meilleures solutions : étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère. Les résultats présentés ont montré l'importance du choix des variables de décision en vue du développement des stratégies d'intensification à l'échelle du procédé. Les résultats obtenus ont démontré comment le comportement du réacteur peut être impacté, de manière directe ou indirecte, par les différentes variables au sein du procédé. Les résultats ont prouvé la fiabilité de la démarche dans la mesure où elle conduit à un ensemble de solutions multi-critères non-dominées. En outre, les résultats fournis ont montré la robustesse des designs proposés. La majorité des solutions multi-critères non-dominées présentent des ordres de grandeurs très similaires. La grande diversité des solutions, met en évidence l'intérêt de l'étude de sensibilité au sens d'une optimisation multi-critère.

Certains leviers ont été évalués pour étudier les possibilités d'éventuelles améliorations des performances du procédé conventionnel, principalement le rendement global en DME. Les stratégies proposées consistaient en l'étude de l'influence du rapport H_2/CO_2 en alimentation du procédé et des recyclages supplémentaires des courants en aval de chaque étape de séparation. Les résultats ont démontré que les stratégies ciblées sont importantes pour l'amélioration du rendement global en DME. Dans ce contexte, une structure de procédé a été proposée offrant des réductions significatives des CAPEX, en éliminant à la fois plusieurs équipements (séparateur, un (des) compresseur(s) et un (des) échangeur(s) de chaleur), et en améliorant le rendement global en DME.

En second lieu, la méthodologie du pincement pour l'intégration thermique a été appliquée. L'intégration thermique était abordée pour identifier dans quelle mesure cette intégration, en tant qu'outil d'ingénierie, peut être exploitée pour répondre aux objectifs de l'intensification des procédés. L'application de la méthodologie a montré les possibilités de récupération de chaleur au sein du procédé. La construction des courbes composites a démontré l'importance du choix approprié de la température de séparation pour répondre aux enjeux énergétiques, techniques et économiques, dans la mesure de la nécessité de disposer d'une source froide à une température plus basse que celle de la séparation des produits. Cette construction a aussi mis en évidence l'importance d'un pincement le plus haut possible pour une meilleure récupération de chaleur, et le rôle capital de la température du fluide caloporteur au sein du réacteur ainsi que son débit. Une température du caloporteur supérieure ou égale à la température d'entrée du réacteur était un meilleur choix pour la problématique de récupération de chaleur, mais elle était moins favorable par rapport aux autres critères.

Par la suite, une autre démarche a été abordée pour la conception des réseaux d'échangeurs de chaleur. Les résultats ont révélé la multitude de réseaux d'échangeurs obtenus qui assurent tous une optimalité au regard des besoins énergétiques. Certains réseaux se réduisent à un unique circuit de refroidissement avec un petit écart de température, quasiment uniforme, entre les courants chauds et le courant de refroidissement le long du circuit, permettant donc la minimisation de l'entropie créée par transfert thermique. Enfin, les résultats présentés à l'échelle du procédé ont mis en évidence quelques stratégies pour l'amélioration du procédé de synthèse directe du DME à partir de CO_2 et d'H_2. La solution non-dominée proposée permettra d'obtenir environ 92% de conversion globale de CO_2, 95% de conversion globale d'H_2, et 91,5% de rendement global en DME, tout en maintenant les valeurs des autres critères très proches les uns des autres. En outre, un réseau d'échangeurs de chaleur peut

être qualifié de meilleur réseau en termes de la simplicité du circuit de refroidissement qu'il propose et de l'entropie uniforme qu'il offre.

Dans une synthèse globale, tous les designs proposés ont été comparés. Les résultats ont montré que le réacteur multifonctionnel offre les meilleurs résultats, bien que le niveau de maturité de cette technologie soit faible et que sa réalisation s'avère complexe. Le nombre d'équipements dans le cas d'un réacteur multifonctionnel démontre nettement l'écart important obtenu par rapport aux autres technologies permettant donc la simplification du procédé : au minimum, une réduction d'un facteur 8 est constatée. La réduction peut être amplifiée d'un facteur 11 par rapport à un procédé hybride de briques élémentaires. Par ailleurs, les résultats de toutes les configurations ont montré que des ordres de grandeur proches peuvent être obtenus en termes de rendement global en DME et de conversion globale de CO_2. L'ensemble des systèmes proposés permet une production de DME évolutive et durable via une valorisation accrue du CO_2.

En résumé, les différentes méthodologies appliquées dans la thèse ont permis de démontrer leur pertinence en termes de solutions obtenues et d'ouverture vers l'innovation des procédés. Au stade exploratoire de cette thèse et en l'état de disponibilité d'informations actuelles sur le procédé de synthèse directe de DME à partir de CO_2 et d'H_2, une conclusion discriminante finale sur le choix d'une technologie ne peut être fournie.

Perspectives

Les premiers résultats ont montré l'importance du modèle cinétique. Le modèle cinétique utilisé était développé pour des mélanges en alimentation de procédés riches en CO et H_2. Par conséquent, le développement d'un modèle cinétique dédié à la synthèse du DME à partir de CO_2 et d'H_2 est recommandé. Dans ce contexte, le développement d'un catalyseur approprié à la synthèse étudiée est aussi nécessaire pour une meilleure représentation du comportement au sein du réacteur. De même, un catalyseur bifonctionnel, de masse volumique du même ordre de grandeur que celui utilisé dans la littérature, a été considéré dans cette thèse. Il serait bien, dans le futur, de tester un catalyseur hybride en étudiant l'influence de la part de chacune des fonctions catalytiques (métallique et acide) sur la production du DME à partir de CO_2. Toutes ces propositions peuvent constituer un sujet de recherche orienté catalyse.

Il a été constaté lors de l'étude de sensibilité qu'une quantité de CO_2 est dissoute dans le mélange liquide (eau, méthanol, DME). La perte de CO_2 dans le courant liquide aura une influence sur les résultats de la boucle et sur la séparation. De manière générale, ce point devrait être étudié plus en détails. Par exemple, l'influence du modèle thermodynamique sur les résultats du procédé, et plus particulièrement sur la solubilité du CO_2 dans un mélange ternaire (eau-méthanol-DME) est un point sensible qu'il conviendrait de considérer.

L'ensemble des configurations de réacteurs membranaires ont été simulées avec un mode à co-courant du gaz de balayage. Bien que l'ensemble des travaux réalisés dans la littérature ont été abordés avec une configuration à co-courant, le mode à contre-courant pourrait être traité comme une perspective et comparé au mode à co-courant pour une meilleure compréhension d'un tel système.

De même, une étude plus poussée d'un système physique en prenant en considération la perméation du méthanol à travers la membrane (si de réelles données expérimentales peuvent être fournies sur les gammes de conditions opératoires) est recommandée.

En outre, l'étude du réacteur multifonctionnel peut être considérée comme une étude de pré-conception : le dimensionnement actuel doit être poursuivi à l'échelle pilote pour estimer la pertinence et la faisabilité du procédé complet, avant de planifier sa construction. De même, bien que certains critères aient été utilisés pour estimer les gradients thermiques radiaux, la fiabilité de ces critères dans un réacteur multifonctionnel peut être remise en question. Ce point devrait être étudié plus en détails et expérimentalement.

Bien que les valeurs des paramètres géométriques utilisées dans le manuscrit de thèse aient été obtenues à partir des études réalisées au cours de la thèse (non présentées dans ce manuscrit) et qui sont du même ordre de grandeur que celles utilisées dans la littérature, une étude de l'influence des paramètres géométriques sur les résultats optimaux obtenus est recommandée. Soulignons que lors de l'évaluation économique des différents designs, les aspects géométriques doivent être pris en considération.

Bien que l'estimation du coût d'un équipement multifonctionnel s'avère difficile en raison de sa non disponibilité et du manque de retour d'expérience, l'ensemble des résultats présentés nécessite une étude technico-économique sur la base de données réelles. De manière générale, des outils d'aide à la décision multicritère peuvent être utilisés pour une meilleure structuration du problème pour le choix d'une meilleure technologie. Sur la base de données précises, le choix final dépendra de plusieurs critères, à la fois techniques, économiques et environnementaux.

Bien que la méthodologie basée sur l'optimisation des flux, inspirée des travaux de Sundmacher et de Kaiser, a donné des résultats très intéressants, certaines difficultés apparaissent lors de son application que les auteurs n'ont pas soulignés. Ces difficultés ont été rapportées dans le manuscrit. Par conséquent, la recherche d'une autre méthode numérique de résolution pour éviter les ajustements manuels et l'ajout de certaines contraintes pour imposer la cohérence physique, même au cours de l'intégration des équations différentielles, est recommandée.

Les méthodologies présentées nécessitent, peut-être, certaines adaptations afin d'élargir leur domaine d'application à d'autres réactions exothermiques et équilibrées (méthanation, méthanol, ammoniac, oléfines, etc.). Une vue globale sur les stratégies d'intensification à l'échelle du procédé pourrait être approfondie. Les connaissances actuelles sur les méthodes d'intensification devront encore progresser afin de proposer une méthode unificatrice bien développée. Dans ce contexte, le domaine de l'intensification des procédés et le domaine du PSE (Process System Engineering) devront être de plus en plus connectés pour atteindre des gains communs. Avec le développement croissant des moyens numériques qui facilitent les capacités de création, d'évaluation et d'optimisation des procédés (méthodes d'optimisation mixte, approches multi-échelle, etc.), de nouvelles structures méthodologiques devront apparaitre. Ces nouvelles structures peuvent même conduire à des changements fondamentaux pour arriver à unifier la complexité inhérente au Génie des procédés.

L'étude de sensibilité multicritère a permis la compréhension du comportement du réacteur dans une boucle de synthèse classique. Sur la base des résultats obtenus, une optimisation complète du procédé est recommandée.

En dernier lieu, l'introduction efficace d'une unité intensifiée au sein d'un procédé requiert d'estimer tous ses effets, locaux et globaux, sur les multiples critères de performances (coût, énergie, sécurité, etc.) : la simulation complète du procédé, avec les outils standards de CPAO (Conception de Procédés Assistée par Ordinateur), doit donc inclure les modèles fins de ces nouvelles unités. Cette insertion de modèles fins dans une simulation globale peut devenir limitante dès lors qu'une optimisation est visée, par le temps que représente chaque simulation et le nombre de simulations nécessaires pour explorer convenablement l'espace des variables de design. Le remplacement de ces modèles fins par des

modèles de substitution (rapides mais moins précis) entrainés selon des méthodes d'apprentissage automatique est donc une piste intéressante pour réussir ce changement technologique. Le développement efficace de modèles de substitution peut se baser sur différents types de méthodes d'apprentissage (réseaux de neurones, krigeage, SVR, etc.), mais révèle de nombreuses exigences pour assurer la représentativité physique et la capacité de généralisation du modèle. Le modèle doit être valide sur une large gamme de conditions opératoires et de variables de design pour rester compatible avec d'éventuelles modifications importantes de la structure du procédé (p.e. ajout de recyclages), et permettre l'exploration et la convergence des méthodes d'optimisation et de résolution numérique. Bien que basé sur des données (résultats de simulations du modèle fin rassemblés dans une base), le modèle doit garantir le sens physique de ses prédictions et donc intégrer certaines contraintes (positivité de certaines grandeurs, somme unitaire des fractions molaires dans un mélange, etc.) : les méthodes d'apprentissage doivent donc être personnalisées au cas par cas (pénalisation des fonctions de coût, fonctions d'activation particulières, topologies spécifiques de réseaux, etc.). Le nombre de données générées pour l'entraînement doit aussi faire l'objet d'une réflexion parcimonieuse pour que le temps de génération de la base ne compense pas le gain de temps visé lors de l'optimisation. Toutes ces exigences relatives à l'utilisation des méthodes d'apprentissage automatique ont déjà été testées (résultats non présentés dans ce manuscrit) par le cas pratique de la synthèse directe de diméthyl-éther à partir de CO_2 et d'H_2 dans un réacteur-échangeur, et dans un réacteur-échangeur-séparateur.

Un travail exploratoire a déjà été initié dans cette thèse sur ces aspects. L'objectif de cette étude était d'implémenter, ultérieurement, sous l'environnement de simulation ProSim, un métamodèle de ce réacteur multifonctionnel, qui n'est pas disponible dans la banque d'opérations unitaires du logiciel, pour la production de DME, via la méthode des réseaux de neurones par entraînement supervisé. Les résultats obtenus ont déjà été comparés aux résultats du modèle physique développé sous Matlab en termes de précision et de vitesse de calcul. Les résultats sont très encourageants et le travail mérite d'être poursuivi.

Bibliographie

Abashar, M. E. E., Dimethyl ether synthesis in a multi-stage fluidized bed reactor, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 122 (2017) 172-180.

Abdel-Karim, A., Leaper, S., Skuse, C., Zaragoza, G., Gryta, M., Gorgojo, P., Membrane cleaning and pretreatments in membrane distillation - a review, Chem. Eng. J. 422 (2021) 129696.

Abdulrahman, I., Máša, V., Teng, S. Y., Process intensification in the oil and gas industry: A technological framework, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 159 (2021) 108208.

Afokin, M. I., Magomedova, M. V., Process Solutions for Recovery of Dimethyl Ether Produced Through One-Step Synthesis and Their Assessment, Pet. Chem., 61 (2021) 115-122.

Aguayo, A. T., Ereña, J., Mier, D., Arandes, J. M., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 5522-5530

Aguayo, A. T., Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Bilbao, J., Deactivation and Regeneration of Hybrid Catalysts in the Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas and CO_2. Catal. Today, 106 (2005) 265-270.

Aktij, S. A., Taghipour, A., Rahimpour, A., Mollahosseini, A., Tiraferri, A., A critical review on ultrasonic-assisted fouling control and cleaning of fouled membranes, Ultrasonics 108 (2020) 106228.

Alam, M., Fujita, O., Ito, K., Performance of NO_X Reduction Catalysts with Simulated Dimethyl Ether Diesel Engine Exhaust Gas. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: J. Power and Energy, 218 (2004) 89-95.

align-ccus.eu : http://alignccus.eu/news/making-fuels-co2-rwe-unveils-new-synthesis-pilot-plant-germany (Consulté en Août 2022).

Amy, G., Ghaffour, N., Li, Z., Francis, L., Linares, R. V., Missimer, T., Lattemann, S., Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects, 401 (2017) 16-21.

An, X., Zuo, Y.-Z., Zhang, Q., Wang, D., Wang, J.-F., Dimethyl Ether Synthesis from CO_2 Hydrogenation on a CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/HZSM-5 Bifunctional Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008) 6547-6554.

Andersson, J., Grönkvist, S., Large-scale storage of hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy, 44 (2019) 11901-11919.

Anggarani, R., Wibowo, C. S., Rulianto, D., Application of Dimethyl Ether as LPG Substitution for Household Stove, Energy Procedia, 47 (2014) 227-234.

Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., Kinoshita, E., The Potential of Di-Methyl Ether (DME) as an Alternative Fuel for Compression-Ignition Engines: A Review, Fuel, 87 (2008) 1014-1030.

Arya, P. K., Tupkari, S., Satish., K., Thakre, G. D., Shukla, B. M., DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: A review, Renew. Sust. Energy Reviews, 53 (2016) 1591-1601.

Ateka, A., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T., Kinetic Modeling of the Direct Synthesis of Dimethyl Ether over a CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 Catalyst and Assessment of the CO_2 Conversion. Fuel Process. Technol., 181 (2018) 233-243.

Ateka, A., Rodriguez-Vega, P., Ereña, J., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Kinetic modeling and reactor design of the direct synthesis of dimethyl ether for CO_2 valorization. A review, Fuel, 327 (2022) 125148.

Ateka, A., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T., Performance of CuO-ZnO-ZrO_2 and CuO-ZnO-MnO as Metallic Functions and SAPO-18 as Acid Function of the Catalyst for the Synthesis of DME Co-Feeding CO_2. Fuel Process. Technol., 152 (2016) 34-45.

Awad, M., Khanna R., Multiobjective Optimization, in: Efficient Learning Machines, Apress Berkeley, CA, (2015) 185-208.

Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M. R., Dimethyl Ether: A Review of Technologies and Production Challenges, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 82 (2014) 150-172.

Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M., Espatolero, S., Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO_2, Renewable Sustainable Energy Rev., 69 (2017) 292-312.

Baker, R. W., Low, B. T., Gas Separation Membrane Materials: A Perspective, Macromolecules, 47 (2014) 6999-7013.

Bakhtyari, A., Haghbakhsh, R., Rahimpour, M. R., Investigation of thermally double coupled double membrane heat exchanger reactor to produce dimethyl ether and methyl formate, J. Nat. Gas Sci. Eng., 32 (2016) 185-197.

Bakhtyari, A., Rahimpour, M. R., Chapter 10 - Methanol to Dimethyl Ether, in Methanol, A. Basile et F. Dalena, Éd. Elsevier, (2018) 281-311.

Bakker, R. A., Process Intensification in industrial practice: methodology and application. In Re-engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification, Stankiewicz, A., Moulijn, J. A., Eds., Marcel Dekker: New York, (2004) 447.

Baldea, M., From process integration to process intensification, Comput. Chem. Eng., 81 (2015) 104-114.

Bayat, M., Asil, A. G., Efficient In-Situ Water Adsorption for Direct DME Synthesis: Robust Computational Modeling and Multi-Objective Optimization, J. Nat. Gas. Sci. Eng., 83 (2020) 103587.

Behloul, C. R., Commenge, J.-M., Castel, C., Influence of the synergy between reaction, heat exchange and membrane separation on the process intensification of the dimethyl ether direct synthesis from carbon dioxide and hydrogen, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 167 (2021) 108513.

Behloul, C. R., Commenge, J.-M., Castel, C., Simulation of Reactors under Different Thermal Regimes and Study of the Internal Diffusional Limitation in a Fixed-Bed Reactor for the Direct Synthesis of Dimethyl Ether from a CO_2-Rich Input Mixture and H_2, Ind. Eng. Chem. Res., 60 (2021) 1602-1623.

Behloul, C. R., Smahi, A., Commenge, J.-M., Castel, C., Influence of heat-transfer resistances in an optimized multifunctional reactor, Chem. Eng. Sci., 260 (2022) 117850.

Bernal, M. P., Piera, E., Coronas, J., Menéndez, M., Santamaría, J., Mordenite and ZSM-5 Hydrophilic Tubular Membranes for the Separation of Gas Phase Mixtures, Catal. Today, 56 (2000) 221-227.

Bernardo, P., Drioli, E., Golemme, G., Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (2009) 4638-4663.

Berstad, D., Anantharaman, R., Blom, R., Jordal, K., Arstad, B., NGCC post-combustion CO_2 capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit performance and process configuration, Int. J. Greenhouse Gas Cont., 24 (2014) 43-53.

Bîldea, C. S., Győrgy, R., Brunchi, C. C., Kiss, A. A., Optimal Design of Intensified Processes for DME Synthesis, Comp. Chem. Eng., 105 (2017) 142-151.

Bio-based & Synthetic Dimethyl Ether (DME) Market 2019-2025 https://www.gminsights.com/industry-analysis/dimethyl-ether-dme-market (Consulté le 04-Février 2021).

Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapica, A., Spadaro, L., Arena, F., Frusteri, F., Catalytic Behaviour of a Bifunctional System for the One Step Synthesis of DME by CO_2 Hydrogenation. Catal. Today, 228 (2014) 51-57.

Bowen, T. C., Noble, R. D., Falconer, J. L., Fundamentals and Applications of Pervaporation through Zeolite Membranes, J. Memb. Sci., 245 (2004) 1-33.

Bussche, K. M. V., Froment, G. F., A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst. J. Catal., 161 (1996) 1-10.

Cai, M., Palčić, A., Subramanian, V., Moldovan, S., Ersen, O., Valtchev, V., Ordomsky, V. V., Khodakov, A. Y., Direct Dimethyl Ether Synthesis from Syngas on Copper–Zeolite Hybrid Catalysts with a Wide Range of Zeolite Particle Sizes. J. Catal., 338 (2016) 227-238.

Cai, M., Xiang, D., Cheng, Q., Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas Over Hybrid Catalyst with Hierarchical ZSM-5 as the Methanol Dehydration Catalyst. J. Nanosci. Nanotechnol., 20 (2020) 1245-1252.

Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., Schäfer, R., Zeolite Membranes - State of Their Development and Perspective, Micr. Meso. Mat., 38 (2000) 3-24.

Catizzone, E., Bonura, G., Migliori, M., Frusteri, F., Giordano, G., CO_2 Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives, Molecules, 23 (2017) 31.

Chatel, G., Sonochemistry in nanocatalysis: The use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction, Curr. Opin. Green Sustain. Chem., 15 (2019) 1-6.

Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y., Progress in electrical energy storage system: A critical review, Prog. Nat. Sci., 19 (2009) 291.

Chi, J., Yu, H., Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, Chin. J. Catal., 39 (2018) 390-394.

Cho, W., Song, T., Mitsos, A., McKinnon, J. T., Ko, G. H., Tolsma, J. E., Denholm, D., Park, T., Optimal Design and Operation of a Natural Gas Tri-Reforming Reactor for DME Synthesis, Catal. Today, 139 (2009) 261-267.

Choi, S.-W., Jones, C. W., Nair, S., Sholl, D. S., Moore, J. S., Liu, Y., Dixit, R. S., Pendergast, J. G., Material Properties and Operating Configurations of Membrane Reactors for Propane Dehydrogenation, AIChE J., 61 (2015) 922-935.

Chulhai, D. V., Jensen, L., Determining Molecular Orientation With Surface-Enhanced Raman Scattering Using Inhomogenous Electric Fields, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 19622-19631.

Clausen, L. R., Elmegaard, B., Houbak, N., Technoeconomic analysis of a low CO_2 emission dimethyl ether (DME) plant based on gasification of torrefied biomass, Energy, 35 (2010) 4831-4842.

Commenge, J.-M., Falk, L., Corriou, J.-P., Matlosz, M., Intensification des procédés par microstructuration, Comptes Rendus Physique, 5 (2004) 597-608.

Commenge, J.-M., Falk, L., Methodological framework for choice of intensified equipment and development of innovative technologies, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 84 (2014) 109-127.

Connolly, D., Mathiesen, B.V., Ridjan, I., A comparison between renewable transport fuels that can supplement or replace biofuels in a 100% renewable energy system, 73 (2014) 110-125.

Coronas, J., Falconer, J. L., Noble, R. D., Characterization and Permeation Properties of ZSM-5 Tubular Membranes, AIChE J., 43 (1997) 1797-1812.

Cussler, E. L., Dutta, B. K., On separation efficiency, AIChE J., 58 (2012) 3825-3831.

Darre, N. C., Toor, G. S., Desalination of Water: a Review, Curr. Pollution Rep., 4 (2018) 104-111.

Dautzenberg, F. M., Mukherjee, M., Process intensification using multifunctional reactors, Chem. Eng. Sci., 56 (2001) 251-267.

De Falco, M., Capocelli, M., Basile, A., Selective Membrane Application for the Industrial One-Step DME Production Process Fed by CO_2 Rich Streams: Modeling and Simulation, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 6771-6786.

De Falco, M., Capocelli, M., Giannattasio, A., Membrane Reactor for One-Step DME Synthesis Process: Industrial Plant Simulation and Optimization, J. CO_2 Util., 22 (2017) 33-43.

de Wasch, A. P., Froment, G. F., Heat transfer in packed beds, Chem. Eng. Sci., 27 (1972) 567-576.

Deb, K., Multi-objective Optimisation Using Evolutionary Algorithms: An Introduction. In: Wang, L., Ng, A., Deb, K. (eds) Multi-objective Evolutionary Optimisation for Product Design and Manufacturing. Springer, London (2011) 3-34.

Delgado Otalvaro, N., Kaiser, M., Delgado, K. H., Wild, S., Sauer, J., Freund, H., Optimization of the direct synthesis of dimethyl ether from CO_2 rich synthesis gas: closing the loop between experimental investigations and model-based reactor design, React. Chem. Eng., 5 (2020) 949-960.

Delgado, J. M. P. Q., A critical review of dispersion in packed beds, Heat Mass Transfer, 42 (2006) 279-310.

Demirel, S. E., Li, J., Hasan, M. M. F., Systematic process intensification using building blocks, Comput. Chem. Eng., 105 (2017) 2-38.

Dey, D., Tiwari, A. K., Controlling Chemical Reactions with Laser Pulses, ACS Omega, 5 (2020) 17857-17867.

Diban, N., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Urtiaga, A., Ortiz, I., Membrane Reactors for in Situ Water Removal: A Review of Applications, Ind. Eng. Chem. Res., 52 (2013) 10342-10354.

Diban, N., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T., Influence of the Membrane Properties on the Catalytic Production of Dimethyl Ether with in Situ Water Removal for the Successful Capture of CO_2, Chem. Eng. J., 234 (2013) 140-148.

Diban, N., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T., Improved Performance of a PBM Reactor for Simultaneous CO_2 Capture and DME Synthesis, Ind. Eng. Chem. Res., 53 (2014) 19479-19487.

Diep, B. T., Wainwright, M. S., Thermodynamic Equilibrium Constants for the Methanol-Dimethyl Ether-Water System. J. Chem. Eng. Data, 32 (1987) 330-333.

Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spliethoff, H., Fendt, S., Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review, Energy. Env. Sci., 13 (2020) 3207-3252.

dimethyl-ether-dme-market : https://www.gminsights.com/industry-analysis/dimethyl-ether-dme-market%20 (Consulté le 09 Septembre 2022)

dimethyl-ether-market : https://www.transparencymarketresearch.com/dimethyl-ether-market.html (Consulté le 09 Septembre 2022)

Ding, Y., Perspective on Gas Separation Membrane Materials from Process Economics Point of View, Ind. Eng. Chem. Res., 59 (2020) 556-568.

Dixon, A. G., Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem, Canad. J. Chem. Eng., 90 (2012) 507-527.

Drioli, E., Stankiewicz, A. I., Macedonio, F., Membrane engineering in process intensification-An overview, J. Mem. Sci., 380 (2011) 1-8.

Dzuryk, S., Rezaei, E., Intensification of the Reverse Water Gas Shift Reaction by Water-Permeable Packed-Bed Membrane Reactors, 59 (2020) 18907-18920.

ENGIE Cofely, "Hydrogène renouvelable", partenaire des territoires et des industriels. https://www.engie-cofely.fr/solutions-innovantes-engie-cofely/nouvelles-energies/hydrogene-renouvelable (Consulté le 14 Octobre 2020).

Engineering-airliquide : https://www.engineering-airliquide.com/fr/smr-x-production-hydrogene-zero-vapeur (Consulté le 09 Septembre 2022).

Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J. M., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Direct Synthesis of Dimethyl Ether From (H_2+CO) and (H_2+CO_2) Feeds. Effect of Feed Composition, Int. J. Chem. React. Eng., 3 (2005) A44.

Ereña, J., Sierra, I., Aguayo, A. T., Ateka, A., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic Modelling of Dimethyl Ether Synthesis from (H_2+CO_2) by Considering Catalyst Deactivation, Chem. Eng. J., 174 (2011) 660-667.

Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Deactivation of a CuO−ZnO−Al_2O_3/γ-Al_2O_3 Catalyst in the Synthesis of Dimethyl Ether, Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008) 2238-2247.

Espinoza, R. L., du Toit, E., Santamaria, J., Menendez, M., Coronas, J., Irusta, S., Use of Membranes in Fischer-Tropsch Reactors, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 389-394.

Etchells, J. C., Process intensification: safety pros and cons, Process Saf. Environ. Prot., 83 (2005) 85-89.

European Roadmap for Process Intensification. (2007): https://efce.info/efce_media/-p-531.pdf. (Consulté 01 Juillet 2022).

Farniaei, M., Abbasi, M., Rasoolzadeh, A., Rahimpour, M. R., Performance enhancement of thermally coupling of methanol synthesis, DME synthesis and cyclohexane dehydrogenation processes: Employment of water and hydrogen perm-selective membranes via different recycle streams, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 85 (2014) 24-37.

Fasihi, M., Efimova, O., Breyer, C., Techno-economic assessment of CO_2 direct air capture plants, J. Clean. Prod., 224 (2019) 957-980.

Fernandez Rivas, D., Boffito, D. C., Faria-Albanese, J., Glassey, J., Afraz, N., Akse, H., Boodhoo, K. V. K., Bos, R., Cantin, J., Chiang, Y. W. (Emily), Commenge, J.-M., Dubois, J.-L., Galli, F., Gueneau de Mussy, J. P., Harmsen, J., Kalra, S., Keil, F. J., Morales-Menendez, R., Navarro-Brull, F. J., Noël, T., Ogden, K., Patience, G. S., Reay, D., Santos, R. M., Smith-Schoettker, A., Stankiewicz, A. I., van den Berg, H., van Gerven, T., van Gestel, J., van der Stelt, M., van de Ven, M., Weber, R.S., Process intensification education contributes to sustainable development goals. Part 1, Educ. Chem. Eng., 32 (2020) 1-14.

Fernandez Rivas, D., Boffito, D. C., Faria-Albanese, J., Glassey, J., Cantin, J., Afraz, N., Akse, H., Boodhoo, K. V. K., Bos, R., Chiang, Y. W., Commenge, J.-M., Dubois, J.-L., Galli, F., Harmsen, J., Kalra, S., Keil, F. J., Morales-Menendez, R., Navarro-Brull, F. J., Noël, T., Ogden, K., Patience, G. S., Reay, D., Santos, R. M.,

Smith-Schoettker, A., Stankiewicz, A. I., van den Berg, H., van Gerven, T., van Gestel, J., Weber, R.S., Process intensification education contributes to sustainable development goals. Part 2, Educ. Chem. Eng, 32 (2020) 15-24.

Fernandez, E., Helmi, A., Medrano, J.A., Coenen, K., Arratibel, A., Melendez, J., de Nooijer, N.C.A., Spallina, V., Viviente, J.L., Zuniga, J., van Sint Annaland, M., Pacheco Tanaka, D.A., Gallucci, F., Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 13763-13776.

Fleisch, T. H., Basu, A., Sills, R. A., Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond, J. Nat. Gas Sci. Eng., 9 (2012) 94-107.

Freund, H., Maußner, J., Kaiser, M., Xie, M., Process intensification by model-based design of tailor-made reactors, Curr. Opin. Chem. Eng., 2 (2019) 46-57.

Freund, H., Peschel, A., Sundmacher, K., Modellgestützter Reaktorentwurf auf Basis der optimalen Reaktionsführung, Chem. Ing. Tech., 83 (2011) 420-426.

Freund, H., Sundmacher, K., Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 47 (2008) 2051-2060.

Freund, H., Sundmacher, K., Process Intensification, 4. Plant level, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weiheim, 2011d.

Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., State-of-the-art of reverse osmosis desalination, Desalination, 216 (2007) 1-76.

Gallucci, F., Basile, A., A Theoretical Analysis of Methanol Synthesis from CO_2 and H_2 in a Ceramic Membrane Reactor, Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 5050-5058.

Gallucci, F., Basile, A., Hai, F. I., Introduction - A Review of Membrane Reactors. In Membranes for Membrane Reactors; Basile, A., Gallucci, F., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, (2011) 1-61.

Gallucci, F., Paturzo, L., Basile, A., An Experimental Study of CO_2 Hydrogenation into Methanol Involving a Zeolite Membrane Reactor, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 43 (2004) 1029-1036.

Ge, Q., Huang, Y., Qiu, F., Li, S., Bifunctional Catalysts for Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether. Appl. Catal., A, 167 (1998) 23-30.

Gençer, E., Al-musleh, E., Mallapragada, D. S., et Agrawal, R., Uninterrupted renewable power through chemical storage cycles, Curr. Opin. Chem. Eng., 5 (2014) 29-36.

Ghaib, K., Ben-Fares, F.-Z., Power-to-Methane: A state-of-the-art review, Renew. Sust. Energy Reviews, 81 (2018) 433-446.

Ghosh, A., Dehuri, S., Evolutionary Algorithms for Multi-Criterion Optimization: A Survey, Information Sciences, 2 (2004) 20.

Giacinti Baschetti, M., De Angelis, M. G., Vapour permeation modelling, Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation, Woodhead Publishing Series, Energy (2015) 203-246.

Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J.-P., Prakash, G. K. S., Olah, G. A., Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop, Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 7995-8048.

Gonzo, E. E., Estimating Correlations for the Effective Thermal Conductivity of Granular Materials. Chem. Eng. J., 90 (2002) 299-302.

Gorbe, J., Lasobras, J., Francés, E., Herguido, J., Menéndez, M., Kumakiri, I., Kita, H., Preliminary Study on the Feasibility of Using a Zeolite A Membrane in a Membrane Reactor for Methanol Production, Sep. Purif. Technol., 200 (2018) 164-168.

Graaf, G. H., Scholtens, H., Stamhuis, E. J., Beenackers, A. A. C. M., Intra-Particle Diffusion Limitations in Low-Pressure Methanol Synthesis. Chem. Eng. Sci., 45 (1990) 773-783.

Graaf, G. H., Sijtsema, P. J. J. M., Stamhuis, E. J., et Joosten, G. E. H., Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. Chem. Eng. Sci., 41 (1986) 2883-2890.

Graaf, G. H., Stamhuis, E. J., Beenackers, A. A. C. M., Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis. Chem. Eng. Sci., 43 (1988) 3185-3195.

Gunn, D. J., Axial and Radial Dispersion in Fixed Beds, Chem. Eng. Sci., 42 (1987) 363-373.

Haase, S., Tolvanen, P., Russo, V., Process Intensification in Chemical Reaction Engineering, Processes, 10 (2022) 99.

Habib, M. A., Harale, A., Paglieri, S., Alrashed, F. S., Al-Sayoud, A., Rao, M. V., Nemitallah, M. A., Hossain, S., Hussien, M., Ali, A., Haque, M. A., Abuelyamen, A., Shakeel, M. R., Mokheimer, E. M. A., Ben-Mansour, R., Palladium-Alloy Membrane Reactors for Fuel Reforming and Hydrogen Production: A Review, Energy Fuels, 35 (2021) 5558-5593.

Hafeez, S., Safdar, T., Pallari, E., Manos, G., Aristodemou, E., Zhang, Z., Al-Salem, S. M., Constantinou, A., CO_2 capture using membrane contactors: a systematic literature review, Front. Chem. Sci. Eng., 15 (2021) 720-754.

Hamidi, M., Samimi, F., Rahimpour, M. R., Dimethyl Ether Synthesis in a Gas–Solid–Solid Trickle Flow Reactor with Continuous Adsorbent Regeneration, J. Taiwan Inst. Chem. Engineers, 47 (2015) 105-112.

Harmsen, G. J., Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 46 (2007) 774-780.

Harmsen, J., Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 49 (2010) 70-73.

Hayer, F., Bakhtiary-Davijany, H., Myrstad, R., Holmen, A., Pfeifer, P., Venvik, H. J., Characteristics of integrated micro packed bed reactor-heat exchanger configurations in the direct synthesis of dimethyl ether, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 70 (2013) 77-85.

Henry, C., Thermal Conductivity and Viscosity of Gas Mixtures. Ph.D. Dissertation, University of California, California, (1958).

Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., Power-to-methane, coupling CO_2 capture with fuel production: An overview, Ren. Sust. Energy Reviews, 132 (2020) 110057.

HORIZEO-CNDP : https://www.debatpublic.fr/sites/default/files/2021-08/HORIZEO-DMO-FT-Le-fonctionnement-d-un-electrolyseur.pdf. (Consulté 01 Juillet 2022).

Hsieh, H. P., Inorganic Membranes for Separation and Reaction; Elsevier Science: New York, (1996).

Huang, M. H., Lee, H. M., Liang, K. C., Tzeng, C. C., Chen, W. H., An Experimental Study on Single-Step Dimethyl Ether (DME) Synthesis from Hydrogen and Carbon Monoxide under Various Catalysts. Int. J. Hydrogen Energy, 40 (2015) 13583-13593.

Huisman, G. H., Van Rens, G. L. M. A., De Lathouder, H., Cornelissen, R. L., Cost estimation of biomass-to-fuel plants producing methanol, dimethylether or hydrogen, Biomass and Bioenergy, 35 (2011) S155-S166.

ifpenenergiesnouvelles.fr : https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/article/captage-du-co2-mieux-comprendre-chemical-looping-combustion-clc (Consulté le 09 Septembre 2022).

Iglesias González, M., Eilers, H., Schaub, G., Flexible Operation of Fixed-Bed Reactors for a Catalytic Fuel Synthesis-CO_2 Hydrogenation as Example Reaction, Energy Technology, 4 (2016) 90-103.

Iliuta, I., Iliuta, M. C., Larachi, F., Sorption-Enhanced Dimethyl Ether Synthesis-Multiscale Reactor Modeling, Chem. Eng. Sci., 66 (2011) 2241-2251.

Iliuta, I., Larachi, F., Fongarland, P., Dimethyl Ether Synthesis with in Situ H_2O Removal in Fixed-Bed Membrane Reactor: Model and Simulations, Ind. Eng. Chem. Res., 49 (2010) 6870-6877.

Iranshahi, D., Saeedi, R., Azizi, K., Maximization of dimethyl ether production from synthesis gas by obtaining optimum temperature profile and water removal, Fuel, 190 (2017) 386-395.

Iulianelli, A., Drioli, E., Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications, Fuel Process. Technol., 206 (2020) 106464.

Jachuck, R., Process intensification for responsive processing, Trans. IChemE, 80 (2002) 233-238.

Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M., Joshi, J. B., Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol: A Review of Recent Studies. Chem. Eng. Res. Des., 92 (2014) 2557-2567.

Jamaly, S., Darwish, N. N., Ahmed, I., Hasan, S. W., A short review on reverse osmosis pretreatment technologies, Desalination 354 (2014) 30-38.

Jia, G., Tan, Y., Han, Y., A Comparative Study on the Thermodynamics of Dimethyl Ether Synthesis from CO Hydrogenation and CO_2 Hydrogenation, Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 1152-1159.

Ju, F., Chen, H., Ding, X., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Dai, Z., Process simulation of single-step dimethyl ether production via biomass gasification, Biotechnol. Adv., 27 (2009) 599-605.

Kaiser, N. M., Flassig, R. J., Sundmacher, K, Reactor-network synthesis via flux profile analysis, Chem. Eng. J., 335 (2018) 1018-1030.

Kaiser, N. M., Flassig, R. J., Sundmacher, K., Probabilistic Reactor Design in the Framework of Elementary Process Functions, Comp. Chem. Eng., 94 (2016) 45-59.

Kajitani, S., Chen, Z., Fundamental Research on Next Generation Fuel (Dimethyl Ether) Engines, J. Sci. ind. Res., 62 (2003) 133-144.

Keil, F. J., Process Intensification, Rev. Chem. Eng., 34 (2018) 135-200.

Keil, F. J., editor. Modeling of process intensification. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, (2007).

Khademi, M. H., Farsi, M., Rahimpour, M. R., Jahanmiri, A., DME Synthesis and Cyclohexane Dehydrogenation Reaction in an Optimized Thermally Coupled Reactor, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 50 (2011) 113-123.

Khademi, M. H., Jahanmiri, A., Rahimpour, M. R., A novel configuration for hydrogen production from coupling of methanol and benzene synthesis in a hydrogen-permselective membrane reactor, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 5091-5107.

Khajavi, S., Jansen, J. C., Kapteijn, F., Application of a Sodalite Membrane Reactor in Esterification-Coupling Reaction and Separation, Catal. Today 156 (2010) 132-139.

Khassin, A. A., Membrane Reactors for the Fischer-Tropsch Synthesis. In Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities; Derouane, E. G., Parmon, V.,

Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F., Eds.; NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry; Springer Netherlands: Dordrecht, (2005) 249-271.

Kim, H., Lee, K. S., Energy analysis of an absorption-based CO_2 capture process, Int. J. Greenhouse Gas Cont., 56 (2017) 250-260.

Kim, H.-J., Jung, H., Lee, K.-Y., Effect of Water on Liquid Phase DME Synthesis from Syngas over Hybrid Catalysts Composed of Cu/ZnO/Al_2O_3 and γ-Al_2O_3, Korean J. Chem. Eng., 18 (2001) 838-841.

Kim, Y., Park, L. K., Yiacoumi, S., Tsouris, C., Modular Chemical Process Intensification: A Review, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 8 (2017) 359-380.

Kiss, A. A., Bildea, C. S., A control perspective on process intensification in dividing-wall columns, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 50 (2011) 281-292.

Kiss, A. A., Suszwalak, D. J.-P. C., Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column, Comput. Chem. Eng., 38 (2012) 74-81.

Klemeš, J.J., Varbanov, P.S., Alwi, S.R.W.W., Manan, Z.A., Process Integration and Intensification: Saving Energy, Water and Resources, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, (2014).

Koohi-Fayegh, S., Rosen, M. A., A review of energy storage types, applications and recent developments, J. Energy Storage, 27 (2020) 101047.

Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F., Hensen, E. J. M., Recent developments in zeolite membranes for gas separation, J. Mem. Sci., 499 (2016) 65-79.

Kristóf, T., Vorholz, J., Maurer, G., Molecular Simulation of the High-Pressure Phase Equilibrium of the System Carbon Dioxide-Methanol-Water, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 7547-7553.

Kumar, M., Srivastava, V. C., Simulation of a Fluidized-Bed Reactor for Dimethyl Ether Synthesis, Chem. Eng. Technol., 33 (2010) 1967-1978.

Kumar, R., Kaushik, S. C., Kumar, R., Hans, R., Multi-Objective Thermodynamic Optimization of an Irreversible Regenerative Brayton Cycle Using Evolutionary Algorithm and Decision Making, A. Sha. Eng. J., 7 (2016) 741-753.

Kumar, S., Shankar, Shah, P. R., Shankar, S., Kumar, S., A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor, Int. J. Chem. Rea. Eng., 4 (2006) A5.

Kunii, D., Smith, J. M., Heat transfer characteristics of porous rocks, AIChE J., 6 (1960) 71-78.

L. Meng, Y.-Y. Duan, X.-D. Wang, Binary Interaction Parameter k_{ij} for Calculating the Second Cross-Virial Coefficients of Mixtures. Fluid Phase Equi., 260 (2007) 354-358.

L'Agence Internationale des Energies Renouvelables (IRENA) : https://www.irena.org/newsroom/articles/2022/Jul/Competitiveness-of-Renewables-Continued-Amid-Fossil-Fuel-Crisis (Consulté 20 Juillet 2022)

Larson, E. D., Yang, H. Dimethyl Ether (DME) from Coal as a Household Cooking Fuel in China, Energy for Sustainable Develop., 8 (2004) 115-126.

Lee, M. C., Seo, S. B., Chung, J. H., Joo, Y. J., Ahn, D. H., Industrial gas turbine combustion performance test of DME to use as an alternative fuel for power generation, Fuel, 88 (2009) 657-662.

Lee, S. B., Cho, W., Park, D. K., Yoon, E. S. Simulation of Fixed Bed Reactor for Dimethyl Ether Synthesis. Korean J. Chem. Eng., 23 (2006), 522-530

Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999.

Li, Q., Wu, G., Johnston, C. M., Zelenay, P., Direct Dimethyl Ether Fuel Cell with Much Improved Performance, Electrocatalysis, 5 (2014) 310-317.

Li, Y., Zhang, L., Li, W., Xing, W., Optimization of Dual-Functional Membrane and Application for Esterification Enhancement, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 139 (2019) 103-112.

Li, Z., Deng, Y., Dewangan, N., Hu, J., Wang, Z., Tan, X., Liu, S., Kawi, S., High Temperature Water Permeable Membrane Reactors for CO_2 Utilization, Chem. Eng. J., 420 (2021) 129834.

Lu, W.-Z., Teng, L.-H., Xiao, W.-D., Simulation and Experiment Study of Dimethyl Ether Synthesis from Syngas in a Fluidized-Bed Reactor. Chem. Eng. Sci., 59 (2004) 5455-5464.

Lutze, P., Babi, D. K., Woodley, J. M., Gani, R., Phenomena Based Methodology for Process Synthesis Incorporating Process Intensification, Ind. Eng. Chem. Res., 52 (2013) 7127-7144.

Lutze, P., Gani, R., Woodley, J. M., Process intensification: A perspective on process synthesis, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 49 (2010) 547-558.

Marchionna, M., Patrini, R., Sanfilippo, D., Migliavacca, G. Fundamental Investigations on Di-Methyl Ether (DME) as LPG Substitute or Make-up for Domestic Uses, Fuel Process. Technol., 89 (2008) 1255-1261.

Mardanpour, M. M., Sadeghi, R., Ehsani, M. R., Nasr Esfahany, M. Enhancement of Dimethyl Ether Production with Application of Hydrogen-Permselective Pd-Based Membrane in Fluidized Bed Reactor, J. Ind. Eng. Chem., 18 (2012) 1157-1165.

Matzen, M., Demirel, Y., Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment, J. Clean. Prod., 139 (2016) 1068-1077.

Meng, L., Duan, Y.-Y., Prediction of the Second Cross Virial Coefficients of Nonpolar Binary Mixtures. Fluid Phase Equi., 238 (2005) 229-238.

Michailos, S., McCord, S., Sick, V., Stokes, G., Styring, P., Dimethyl ether synthesis via captured CO_2 hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment, Energy Conv. Manag., 184 (2019) 262-276.

Mikkola, J.-P., Salmi, T., In-situ ultrasonic catalyst rejuvenation in three-phase hydrogenation of xylose, Chem. Eng. Sci., 54 (1999) 1583-1588.

Mohagheghi, M., Bakeri, G., Saeedizad, M., Study of the Effects of External and Internal Diffusion on the Propane Dehydrogenation Reaction over Pt-Sn/Al_2O_3 Catalyst, Chem. Eng. Technol., 30 (2007) 1721-1725.

Mohammad, A. W., Ng, C. Y., Lim, Y. P., Ng, G. H., Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control, Food Biopro. Technol., 5 (2012) 1143-1156.

Mondal, U., Yadav, G. D., Perspective of dimethyl ether as fuel: Part II- analysis of reactor systems and industrial processes, J. CO_2 Util., 32 (2019) 321-338.

Mondal, U., Yadav, G. D., Perspective of Dimethyl Ether as Fuel: Part I. Catalysis. J. CO_2 Util., 32 (2019) 299-320.

Moon, W. S., Park, S. B., Design Guide of a Membrane for a Membrane Reactor in Terms of Permeability and Selectivity, J. Memb. Sci. 170 (2000) 43-51.

Moradi, F., Kazemeini, M., Fattahi, M., A Three-Dimensional CFD Simulation and Optimization of Direct DME Synthesis in a Fixed Bed Reactor. Pet. Sci., 11 (2014) 323-330.

Moradi, G. R., Ahmadpour, J., Yaripour, F., Wang, J., Equilibrium Calculations for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas. Can. J. Chem. Eng., 89 (2011) 108-115.

Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Stahl, K., Kuhr, C., Schroer, K., Schemme, S., Heberle, A., Kakihira, H., Arai, H., Peters, R., Weiske, S., Zapp, P., Troy, S., Lehrheuer, B., Neumann, M., Honecker, C., Glück, S., Pieterse, J.-P., Goetheer, E., Production of dimethyl ether from CO_2 and its use as an energy carrirer-Results from the CCU demonstration plant, 15th Int. Conf. ghgt-16, (2020).

Moulijn, J. A., Stankiewicz, A., Grievink, J., Górak, A., Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis, Comput. Chem. Eng., 32 (2008) 3-11.

Nasser, G., Kurniawan, T., Miyake, K.; Galadima, A., Hirota, Y., Nishiyama, N., Muraza, O. Dimethyl Ether to Olefins over Dealuminated Mordenite (MOR) Zeolites Derived from Natural Minerals, J. Nat. Gas. Sci. Eng., 28 (2016) 566-571.

Ng, K. L., Chadwick, D., Toseland, B. A., Kinetics and Modelling of Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas. Chem. Eng. Sci., 54 (1999), 3587-3592.

Nie, Z., Fang, D., The Global kinetics of direct synthesis of dimethyl ether from syngas containing N_2 over bifunctional mixed catalyst. J. East. China. Uni. Sci. Technol., 30 (2004) 370-5.

Nie, Z., Liu, H., Liu, D., Ying, W., Fang, D., Intrinsic Kinetics of Dimethyl Ether Synthesis from Syngas. J. Nat. Gas. Chem., 14 (2005) 22-8.

Nieva, M. A., Villaverde, M. M., Monzón, A., Garetto, T. F., Marchi, A. J., Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts, Chem. Eng. J., 235 (2014) 158-166.

Nowrouzi, I., Mohammadi, A. H., Manshad, A. K., Utilization of methanol and acetone as mutual solvents to reduce interfacial tension (IFT) in enhanced oil recovery process by carbonated smart water injection, J. Mol. Liq., 304 (2020) 112733.

Olah, G. A., Goeppert, A., Prakash, G. K. S., Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. J. Org. Chem., 74 (2009) 487-498.

Omata, K., Ozaki, T., Umegaki, T., Watanabe, Y., Nukui, N., Yamada, M., Optimization of the Temperature Profile of a Temperature Gradient Reactor for DME Synthesis Using a Simple Genetic Algorithm Assisted by a Neural Network, Energy Fuels, 17 (2003) 836-841

Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Ishiguro, G., et Yamada, M., Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor, Fuel, 81 (2002) 1605-1609.

Opera-energie : https://opera-energie.com/turpe/ (Consulté 09 Septembre 2022).

Pahija, E., Golshan, S., Blais, B., Boffito, D. C., Perspectives on the process intensification of CO_2 capture and utilization, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 176 (2022) 108958.

Pakhare, D., Spivey, J., A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts, Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 7813-7837.

Papari, S., Kazemeini, M., Fattahi M., Modelling-Based, Optimisation of the Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in a Commercial Slurry Reactor, Chinese J. Chem. Eng., 21 (2013) 611-621.

Papari, S., Kazemeini, M., Fattahi, M., Fatahi, M., Dme Direct Synthesis from Syngas in a Large-Scale Three-Phase Slurry Bubble Column Reactor: Transient Modeling, Chem. Eng. Comm., 201 (2014) 612-634.

Park, N., Park, M.-J., Lee, Y.-J., Ha, K.-S., Jun, K.-W., Kinetic Modeling of Methanol Synthesis over Commercial Catalysts Based on Three-Site Adsorption, Fuel Process. Technol., 125 (2014) 139-147.

Parvasi, P., Khosravanipour Mostafazadeh, A., Rahimpour, M. R., Dynamic Modeling and Optimization of a Novel Methanol Synthesis Loop with Hydrogen-Permselective Membrane Reactor, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 3717-3733.

Perry, R. H., Green, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed., McGraw-Hill, Inc.: New York, (1997).

Pervez, N., Mishu, M. R., Stylios, G. K., Hasan, S. W., Zhao, Y., Cai, Y., Zarra, T., Belgiorno, V., Naddeo, V., Sustainable Treatment of Food Industry Wastewater Using Membrane Technology: A Short Review, Water, 13 (2021) 3450.

Peschel, A., Freund, H., Sundmacher, K., Methodology for the Design of Optimal Chemical Reactors Based on the Concept of Elementary Process Functions, Ind. Eng. Chem. Res., 49 (2010) 10535-10548.

Peschel, A., Jörke, A., Sundmacher, K., Freund, H., Optimal Reaction Concept and Plant Wide Optimization of the Ethylene Oxide Process, Chem. Eng. J., 207-208 (2012) 656-674.

Piera, E., Salomón, M. A., Coronas, J., Menéndez, M., Santamaría, J., Synthesis, Characterization and Separation Properties of a Composite Mordenite/ZSM-5/Chabazite Hydrophilic Membrane, J. Memb. Sci., 149 (1998) 99-114.

Planovsky, A.N., Orochko, D.I., Zinovieva, A.P., Principles of improving flow reactor efficiency in petrochemical processes, World Pet. Congr. Proc., (1959) 235-254.

Portha, J.-F., Falk, L., Commenge, J.-M., Local and global process intensification, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 84 (2014) 1-13.

Poto, S., Gallucci, F., M. Fernanda Neira d'Angelo, Direct Conversion of CO_2 to Dimethyl Ether in a Fixed Bed Membrane Reactor: Influence of Membrane Properties and Process Conditions, Fuel, 302 (2021) 121080.

Projet HyPSTER : https://www.storengy.com/fr/medias/actualites/le-projet-hypster-se-prepare-la-phase-de construction (Consulté le 08 Septembre 2022).

ProSim : https://www.prosim.net/en/ (Consulté le 29 Juin 2022).

Rafiee, A., Rajab Khalilpour, K., Milani, D., Panahi, M., Trends in CO_2 Conversion and Utilization: A Review from Process Systems Perspective, J. Env. Chem. Eng., 6 (2018) 5771-5794.

Raganati, F., Miccio, F., Ammendola, P., Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review, Energy Fuels, 35 (2021) 12845-12868.

Rangnekar, N., Mittal, N., Elyassi, B., Caro, J., Tsapatsis, M., Zeolite membranes - a review and comparison with MOFs, Chem. Soc. Rev., 44 (2015) 7128-7154.

Ranz, W.E., Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds, Chem. Eng. Prog., 48 (1952) 247-253.

Raoof, F., Taghizadeh, M., Eliassi, A., Yaripour, F., Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ-alumina, Fuel, 87 (2008) 2967-2971.

Rapport « LE PRIX DU CARBONE » : https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/prix-carbone_4p_DEF_Fr.pdf (Consulté le 09 Septembre 2022).

Ray, Y.-C., Jiang, T.-S., et Wen, C. Y., Particle attrition phenomena in a fluidized bed, Powder Technol., 49 (1987) 193-206.

Ren, S., Fan, X., Shang, Z., Shoemaker, W. R., Ma, L., Wu, T., Li, S., Klinghoffer, N. B., Yu, M., Liang, X., Enhanced Catalytic Performance of Zr Modified $CuO/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst for Methanol and DME Synthesis via CO_2 Hydrogenation, J. CO_2 Util., 36 (2020) 82-95.

Revankar, S. T., Chemical Energy Storage, in Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Techno-Economic Integration of Renewable and Nuclear Energy, Elsevier, (2019) 177-227.

Rezai, S. A. S., Lindmark, J., Andersson, C., Jareman, F., Möller, K., Hedlund, J., Water/Hydrogen/Hexane Multicomponent Selectivity of Thin MFI Membranes with Different Si/Al Ratios, Micr. Meso. Mat., 108 (2008) 136-142.

Roetzel, W., Spang, B. C_3 Typical Values of Overall Heat Transfer Coefficients. In: VDI Heat Atlas; Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, (2010) 75-78.

Rohde, M. P., Schaub, G., Khajavi, S., Jansen, J. C., Kapteijn, F., Fischer-Tropsch Synthesis with in Situ H_2O Removal - Directions of Membrane Development, Micropor. Mesopor. Mater., 115 (2008) 123-136.

Rohde, M. P., Schaub, G., Vente, J. F., van Veen, H. M., Fischer-Tropsch Synthesis with In-Situ H_20 Removal by a New Hydrophilic Membrane - An Experimental and Modelling Study, DGMK Tagungsber, 4 (2006) 215.

Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P., Cho, Y. I., Éd., Handbook of heat transfer, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, (1998).

Rosman, N., Salleh, W. N. W., Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Harun, Z., Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue, J. Coll. Interf. Sci., 532 (2018) 236-260.

Roudenko, O., Application des algorithmes évolutionnaires aux problèmes d'optimisation multi-objectif avec contraintes, Research report, Ecole Polytechnique (2004).

Salomón, M. A., Coronas, J., Menéndez, M., Santamaría, J., Synthesis of MTBE in Zeolite Membrane Reactors, Appl. Catal. A: General, 200 (2000) 201-210.

Samimi, F., Bayat, M., Karimipourfard, D., Rahimpour, M. R., Keshavarz, P., A novel axial-flow spherical packed-bed membrane reactor for dimethyl ether synthesis: Simulation and optimization, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 13 (2013) 42-51.

Samimi, F., Bayat, M., Rahimpour, M. R., Keshavarz, P., Mathematical Modeling and Optimization of DME Synthesis in Two Spherical Reactors Connected in Series, J. Nat. Gas. Sci. Eng., 17 (2014) 33-41.

Schemme, S., Breuer, J. L., Koller, M., Meschede, S., Walman, F., Can Samsun, R., Peters, R., Stolten, D., H_2-based synthetic fuels: A techno-economic comparison of alcohol, ether and hydrocarbon production, Int. J. Hydrogen Energy, 45 (2020) 5395-5414.

Schemme, S., Samsun, R. C., Peters, R., Stolten, D., Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems - An analysis of diesel fuels produced from CO_2 and renewable electricity, Fuel, 205 (2017) 198-221.

Schmidt, L. D., Millisecond chemical reactions and reactors, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 61-81.

Scholes, C. A., Stevens, G. W., Kentish, S. E., Membrane gas separation applications in natural gas processing, Fuel, 96 (2012) 15-28.

Schüler, N., Hecht, K., Kraut, M., Dittmeyer, R., On the Solubility of Carbon Dioxide in Binary Water-Methanol Mixtures, J. Chem. Eng. Data, 57 (2012) 2304-2308.

Schweich, D. Génie de la réaction chimique ; Tec & Doc Lavoisier ed.: Paris, 2001.

Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R., Widagdo, S., Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation, John Wiley & Sons, Inc., 2016.

Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L., Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel, J. Power Sources, 156 (2006) 497-511.

Sharma, M., Mahajani, S., Industrial applications of reactive distillation, in: Sundmacher, K., Kienle, A., (Eds.), Reactive Distillation: Status and Future Directions, Wiley-VCH, (2003)1-29.

She, Q., Wang, R., Fane, A. G., Tang, C. Y., Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review, J. Mem. Sci., 499 (2016) 201-233.

Shen, M., Tong, L., Yin, S., Liu, C., Wang, L., Feng, W., Ding, Y., Cryogenic technology progress for CO_2 capture under carbon neutrality goals: A review, Sep. Purif. Technol., 299 (2022) 121734.

Shim, H. M., Lee, S. J., Yoo, Y. D., Yun, Y. S., Kim, H. T., Simulation of DME Synthesis from Coal Syngas by Kinetics Model, Korean J. Chem. Eng., 26 (2009) 641-648.

Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., et Bilbao, J., Regeneration of CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 Catalyst in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether, Appl. Catal. B Environ., 94 (2010) 108-116.

Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Olazar, M., Bilbao, J., Co-Feeding Water to Attenuate Deactivation of the Catalyst Metallic Function (CuO-ZnO-Al_2O_3) by Coke in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether, Appl. Catal. B Environ., 106 (2011) 167-173.

Sitter, S., Chen, Q., Grossmann, I. E., An overview of process intensification methods, Curr. Opin. Chem. Eng., 25 (2019) 87-94.

Skrzypek, J., Lachowska, M., Grzesik, M., Słoczyński, J., Nowak, P., Thermodynamics and Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis. Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J., 58 (1995) 101-108.

Smets, I. Y., Dochain, D., Impe, J. F. V., Optimal Temperature Control of a Steady-State Exothermic Plug-Flow Reactor, AIChE J., 48 (2002) 279-286.

Smith, J. M., Chemical Engineering Kinetics, 2nd ed., Clark, B.J., Stuart A. Kenter., Eds.; McGraw-Hill, Inc.: United States of America, (1970).

Song, D., Cho, W., Lee, G., Park, D. K., Yoon, E. S., Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether (DME) Synthesis, Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008) 4553-4559.

Song, J., Huang, Z., Qiao, X., Wang, W., Performance of a Controllable Premixed Combustion Engine Fueled with Dimethyl Ether, Energy Conv. Man., 45 (2004) 2223-2232.

Spigarelli, B. P., Komar Kawatra, S., Opportunities and challenges in carbon dioxide capture, J. CO_2 Util, 1 (2013) 69-87.

Spivey, J., Review: Dehydration Catalysts for the Methanol/Dimethyl Ether Reaction. Chem. Eng. Commun., 110 (1991) 123-142.

Stankiewicz, A. I., Moulijn, J. A., Process Intensification: Transforming Chemical Engineering, (2000) 13.

Stankiewicz, A., Gerven, T. V., Stefanidis, G., The Fundamentals of Process Intensification, John Wiley & Sons, (2019).

Struis, R. P. W. J., Stucki, S., Verification of the Membrane Reactor Concept for the Methanol Synthesis, Appl. Catal. A: General, 216 (2001) 117-129.

Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis. ACS Catal., 4 (2014) 3346-3356.

Sundmacher, K., Kienle, A., Reactive distillation: Status and future directions. Weinheim: Wiley-VCH, Eds. (2003).

Tarakad, R. R., Danner, R. P., An improved corresponding states method for polar fluids: Correlation of second virial coefficients, AIChE J., (1977) 685-695.

Tavan, Y., Hosseini, S. H., Ghavipour, M., Khosravi Nikou, M. R., Shariati, A., From Laboratory Experiments to Simulation Studies of Methanol Dehydration to Produce Dimethyl Ether-Part I: Reaction Kinetic Study. Chem. Eng. Process., 73 (2013) 144-150.

Taylor, R., Krishna, R., Multicomponent Mass Transfer, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1993.

Tian, Y., Demirel, S. E., Hasan, M. M. F., Pistikopoulos, E. N., An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 133 (2018) 160-210.

Tong, F., Xu, W., Al-Haidar, M., Kitagawa, D., Al-Kaysi, R. O., Bardeen, C. J., Photomechanically Induced Magnetic Field Response by Controlling Molecular Orientation in 9-Methylanthracene Microcrystals, Angew. Chem. Int. Ed., 57 (2018) 7080-7084.

Tremel, A., Wasserscheid, P., Baldauf, M., Hammer, T., Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, 40 (2015) 11457-11464.

Trogadas, P., Nigra, M. M., Coppens, M-O., Nature-inspired optimization of hierarchical porous media for catalytic and separation processes, New J. Chem., 40 (2016) 4016.

Urukova, I., Vorholz, J., Maurer, G., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Methanol. Predictions by Molecular Simulation and Comparison with Experimental Data, J. Phys. Chem. B, 110 (2006)14943-14949.

Vakili, R., Eslamloueyan, R., Design and Optimization of a Fixed Bed Reactor for Direct Dimethyl Ether Production from Syngas Using Differential Evolution Algorithm. Int. J. Chem. React. Eng., 11 (2013) 147-158.

Vakili, R., Eslamloueyan, R., Optimal Design of an Industrial Scale Dual-Type Reactor for Direct Dimethyl Ether (DME) Production from Syngas, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 62 (2012) 78-88.

Vakili, R., Setoodeh, P., Pourazadi, E., Iranshahi, D., Rahimpour, M. R., Utilizing Differential Evolution (DE) Technique to Optimize Operating Conditions of an Integrated Thermally Coupled Direct DME Synthesis Reactor, Chem. Eng. J., 168 (2011) 321-332.

Van Gerven, T., Stankiewicz, A., Structure, Energy, Synergy, Time-The Fundamentals of Process Intensification, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (2009) 2465-2474.

van Kampen, J., Boon, J., van Berkel, F., Vente, J., van Sint Annaland, M., Steam separation enhanced reactions: Review and outlook, Chem. Eng. J., 374 (2019) 1286-1303.

Villermaux, J., Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs ; Tec & doc, DL 1993: Paris etc., France, (1993).

von Wedel, W., Ledakowicz, S., Deckwer, W. D., Kinetics of Methanol Synthesis in the Slurry Phase. Chem. Eng. Sci., 43 (1988) 2169-2174.

Warsinger, D. M., Chakraborty, S., Tow, E. W., Plumlee, M. H., Bellona, C., Loutatidou, S., Karimi, L., Mikelonis, A. M., Achilli, A., Ghassemi, A., Padhye, L. P., Snyder, S. A., Curcio, S., Vecitis, C. D., Arafat, H. A., Lienhard V, J. H., A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, Prog. Poly. Sci., 81 (2018) 209-237.

Winterberg, M., Tsotsas, E., Modelling of heat transport in beds packed with spherical particles for various bed geometries and/or thermal boundary conditions, Int. J. Therm. Sci., 39 (2000) 556-570.

Witoon, T., Permsirivanich, T., Kanjanasoontorn, N., Akkaraphataworn, C., Seubsai, A., Faungnawakij, K., Warakulwit, C., Chareonpanich, M., Limtrakul, J., Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO_2 Hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO_2/SO_4^{2-}-ZrO_2 Hybrid Catalysts: Effects of Sulfur-to-Zirconia Ratios. Catal. Sci. Technol., 5 (2015) 2347-2357.

Wu, J., Saito, M., Takeuchi, M., Watanabe, T., The Stability of Cu/ZnO-Based Catalysts in Methanol Synthesis from a CO_2-Rich Feed and from a CO-Rich Feed, Appl. Catal. A: General, 218 (2001) 235-240.

Xia, J., Jödecke, M., Pérez-Salado Kamps, Á., Maurer, G., Solubility of CO_2 in (CH_3OH + H_2O), J. Chem. Eng. Data, 49 (2004) 1756-1759.

Yadav, V. G., Yadav, G. D., Patankar, S. C., The production of fuels and chemicals in the new world: critical analysis of the choice between crude oil and biomass vis-à-vis sustainability and the environment, Clean Techn. Environ. Policy, 22 (2020) 1757-1774.

Yasari, E., Panahi, M., Rafiee, A., Multi-Objective Optimization and Techno-Economic Analysis of CO_2 Utilization through Direct Synthesis of Di-Methyl Ether Plant, Int. J. Energy Res., 45 (2021) 18103-18120.

Ying, W., Longbao, Z., W. Hewu, Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels, Atm. Env., 40 (2006) 2313-2320.

Yoo, J.-H., Choi, H.-G., Chung, C.-H., Cho, S. M. Fuel Cells Using Dimethyl Ether, J. Power Sources 163 (2006) 103-106.

Yousefi, A., Eslamloueyan, R., Kazerooni, N. M., Optimal Conditions in Direct Dimethyl Ether Synthesis from Syngas Utilizing a Dual-Type Fluidized Bed Reactor, Energy, 125 (2017) 275-286.

Yu, C., Yao, X., Huang, K., Zhang, L., Wang, S., Chen, H., A reactive distillation column with double reactive sections for the separations of two-stage consecutive reversible reactions, Chem. Eng. Process.: Process Intensification, 79 (2014) 56-68.

Zhang, Q., Chen, Y., Fan, T., Yuan, M., Liu, Z., Huang, P., Qian, X., Flame dynamics and flammability limit of DME (30%)/LPG blended clean fuel in elongated closed pipeline under multi-factors, Fuel, 254 (2019) 115731.

Zheng, Y., Wang, J., Yu, B., Zhang, W., Chen, J., Qiao, J., Zhang, J., A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology, Chem. Soc. Rev., 46 (2017)1427-1463.

Zhu, W., Gora, L., van den Berg, A. W. C., Kapteijn, F., Jansen, J. C., Moulijn, J. A., Water Vapour Separation from Permanent Gases by a Zeolite-4A Membrane, J. Memb. Sci., 253 (2005) 57-66.

Zhu, Y., Tjokro Rahardjo, S., Valkenburg, C., Snowden-Swan, L., Jones, S., Machinal, M., Techno-economic Analysis for the Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels, Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, (2011).

Zhu, Y., Wang, S., Ge, X., Liu, Q., Luo, Z., Cen, K., Experimental Study of Improved Two Step Synthesis for DME Production. Fuel Process. Technol., 91 (2010) 424-429.

Annexes

Annexe A

Description des procédés conventionnels de production d'hydrogène

Procédé SMR

Le reformage à la vapeur de méthane, appelé aussi vaporeformage de méthane, est le procédé de référence pour la production d'hydrogène. Ce procédé fait réagir des hydrocarbures légers (le méthane) avec de la vapeur par des réactions endothermiques pour produire principalement H_2 et CO en présence d'un catalyseur, majoritairement à base de Nickel (Nieva et al., 2014). Il convient de signaler que la haute teneur en soufre et les impuretés, conduisant à la désactivation du catalyseur, sont des facteurs entravant l'utilisation des hydrocarbures lourds comme alimentation du procédé SMR.

Les réactions intervenant dans le procédé SMR sont les suivantes :

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + \mathbf{3\ H_2} \quad ; \Delta H_{298K} = +206\ kJ.mol^{-1}$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2\ CO + 2\ \mathbf{H_2} \; ; \Delta H_{298K} = +247\ kJ.mol^{-1}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + \mathbf{H_2} \quad ; \Delta H_{298K} = -41\ kJ.mol^{-1}$$

Ce procédé offre généralement un gaz de synthèse avec un rapport élevé de H_2/CO (≃3). Différents types de réacteurs ont été utilisés pour la mise en œuvre des réactions SMR à savoir des reformeurs adiabatiques, tubulaires et à échangeur de chaleur (Rafiee et al., 2018). Les gaz produits quittant le réacteur sont disponibles à des températures de l'ordre de 800 à 900 °C. Les principaux constructeurs et développeurs de la technologie SMR sont Lurgi et Haldor Topsoe (Mondal et Yadav, 2019).

Certains groupes développent de nouvelles méthodes afin d'améliorer le procédé SMR. On peut citer le procédé SMR-X™ développé par Air Liquide permettant de produire H_2 sans la co-production de vapeur excédentaire (engineering-airliquide.com). Par comparaison avec les procédés conventionnels, des réductions de coûts sont liées à un design amélioré de l'unité et à la récupération interne d'une partie de la chaleur. Ce procédé assure une conversion totale de l'alimentation et des émissions de CO_2 plus faibles.

Procédé DMR

Comme indiqué dans le cas précédent, le CO_2 peut réagir avec le méthane en absence de vapeur pour produire un gaz de synthèse. Les réactions globales ne diffèrent pas de celles décrites dans le cas du SMR, par contre, la vitesse de synthèse est généralement plus élevée (Mondal et Yadav, 2019). Ce procédé offre un gaz de synthèse avec un faible rapport H_2/CO (≃1). Que ce soit pour le DMR ou le SMR, en plus des catalyseurs à base de nickel, des catalyseurs à métaux nobles (iridium, ruthénium, rhodium) peuvent être utilisés (Pakhare et Spivey, 2014).

Procédé POX

Le procédé POX fait réagir de l'oxygène avec du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures par des réactions exothermiques à haute pression pour la production d'H_2 et de CO. Ce procédé peut se passer de l'utilisation d'un catalyseur. Néanmoins, des technologies catalytiques de POX existent et

nécessitent moins de volume et une moindre consommation de O_2 (Mondal et Yadav, 2019). Les principales réactions sont les suivantes :

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \leftrightarrow CO + 2\ \boldsymbol{H_2}\ ;\ \Delta H_{298K} = -36\ kJ.mol^{-1}$$

$$CH_4 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2\ \boldsymbol{H_2}\ ;\ \Delta H_{298K} = -319\ kJ.mol^{-1}$$

$$CH_4 + 2\ O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2\ H_2O\ ;\ \Delta H_{298K} = -802\ kJ.mol^{-1}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + \boldsymbol{H_2}\ ;\ \Delta H_{298K} = -41\ kJ.mol^{-1}$$

Le réacteur utilisé est un réacteur sous pression à revêtement réfractaire (engineering-airliquide.com). Les gaz produits quittant le réacteur sont disponibles à des températures de l'ordre de 1200 à 1300 °C. Les principaux constructeurs et développeurs de la technologie POX sont Shell et Toxaco (Mondal et Yadav, 2019). L'énergie calorifique développée par les réactions peut être cédée aux réactions de reformage nécessitant l'apport de l'énergie. Le gaz obtenu subit une étape de refroidissement où la chaleur récupérée peut être exploitée pour la génération de vapeur sous haute pression, et le CO_2 est retiré au sein d'une unité de lavage à l'amine.

Procédé ATR

Le procédé de reformage autotherme ne nécessite pas un apport d'énergie pour la mise en œuvre des réactions endothermiques. Tout comme le procédé POX, l'ATR nécessite une alimentation en O_2. Le principe global de ce procédé est similaire à celui du procédé POX (Rafiee et al., 2018). Ce procédé nécessite la présence d'un catalyseur pour la production de l'hydrogène.

$$CH_4 + 3/2\ O_2 \leftrightarrow CO + 2\ H_2O\ ;\Delta H_{298K} = -520\ kJ.mol^{-1}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + \boldsymbol{H_2}\ ;\ \Delta H_{298K} = -41\ kJ.mol^{-1}$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + \boldsymbol{3\ H_2}\ ;\ \Delta H_{298K} = +206\ kJ.mol^{-1}$$

Ce procédé délivre un gaz de synthèse avec un rapport moyen H_2/CO (≃2) (Mondal et Yadav, 2019). Que ce soit pour l'ATR ou le POX, la nécessité de la présence d'O_2 en alimentation induit la présence d'une unité de séparation supplémentaire, généralement coûteuse, ce qui engendre des coûts supplémentaires.

Comparaison des technologies d'électrolyse de l'eau

Le **Tableau A.1** regroupe quelques informations supplémentaires qui pourront servir comme moyen de comparaison entre les différentes technologies de l'électrolyse.

Tableau A.1 : Comparaison des différentes technologies de l'électrolyse.

	AEL	PEM	SOE
Température (°C)	20-90 [a, b, c, d]	20-200 [a, b, c, d]	600-1000 [a, b, c, d]
Pression (bar)	< 30 [a, c, d]	< 200 [a, c, d]	< 25 [a, d]
Pureté (%)	> 99,5	99,99	99,99
Efficacité (%)	59-82 [b, c]	65-82 [b, c]	Jusqu'à 100 [b]
Flexibilité de la charge (% de la charge nominale)	20-100 [d]	0-100 [d]	-100/+100 [d]
Tension (V)	1,8-2,4 [c]	1,8-2,2 [c]	0,95-1,3 [c]
Densité du courant (A/cm^2)	0,2-0,5 [c, d]	1-2 [c, d]	<1 [c, d]

Temps de démarrage à froid (min)	15-120 [c, d]	5-10 [c, d]	> 60 [c, d]
Temps de démarrage à chaud (s)	60-300 [d]	< 10 [d]	900 [d]
Temps de dégradation (mV/h)	< 3 [c]	< 14 [c]	
Durée de vie (kh)	55-120 [c, d]	60-100 [c, d]	8-20 [d]
Rendement nominal de la cellule (LHV) %	63-71 [d]	60-68 [d]	100 [d]
Rendement nominal du système (LHV) %	51-60 [d]	46-60 [d]	76-81 [d]
Puissance nominale maximale par cellule (MW)	6 [d]	2 [d]	< 0,01 [d]
Production de H_2	< 760 ($m^3_{H_2}/h$) [a] 1400 ($Nm^3_{H_2}/h$) [d]	< 40 ($m^3_{H_2}/h$) [a] 400 ($Nm^3_{H_2}/h$) [d]	< 40 ($m^3_{H_2}/h$) [a] < 10 ($Nm^3_{H_2}/h$) [d]
Maturité	Mature	Commerciale	Démonstration
Coût d'investissement ($€/kW_{el}$)	800-1500 [a, d]	1400-2320 [a, d]	> 2000 [a, d]
Coûts de maintenance (% des coûts d'investissement par an)	2-3 [d]	3-5 [d]	-
Electrolyte	KOH (solution aqueuse)	Membrane polymère (solide : céramique)	YSZ (Zircone stabilisée à l'yttrium)
Cathode	Ni, alliages Ni-Mo	Pt, Pt–Pd	Ni/YSZ
Anode	Ni, alliages Ni-Co	RuO_2, IrO_2	LSMb/YSZ

[a] Hidalgo et Martín-Marroquín (2020) ; [b] Chi et Yu (2019) ; [c] Ghaib et Ben-Fares (2018) ; [d] Dieterich et al. (2020).

Annexe B

La présente Annexe regroupe les différents points suivants :

- Figures complémentaires indiquées dans le chapitre 2 ;
- Corrélations pour l'évaluation de la dispersion axiale ;
- Corrélations pour l'évaluation du coefficient global d'échange de chaleur ;
- Estimation des paramètres de l'analyse en temps caractéristiques (chapitre 2) ;
- Calcul des propriétés du mélange (viscosité, conductivité, etc.) et autres (facteur de compressibilité, coefficient de fugacité, etc.) ;
- Développement du bilan de matière à l'intérieur de la particule de catalyseur.

Figures complémentaires indiquées dans le chapitre 2

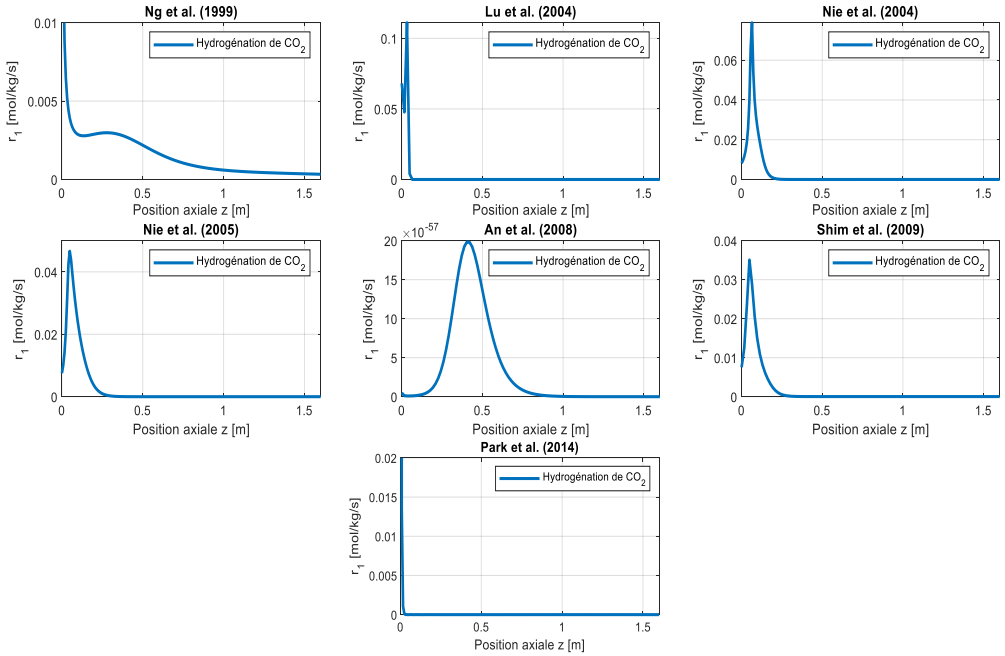


Figure B.1 : Vitesse d'hydrogénation du CO_2 pour différents modèles en mode adiabatique ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

La **Figure B.1** présente la vitesse d'hydrogénation du CO_2 correspondant à tous les modèles évoqués dans le chapitre 2 (section 2). Les résultats présentés sur la **Figure B.1** montrent que la vitesse de la réaction d'hydrogénation du CO_2 obtenue à l'aide du modèle cinétique d'An et al. (2008) est extrêmement faible et diffère considérablement des ordres de grandeur des vitesses obtenues par les autres modèles cinétiques.

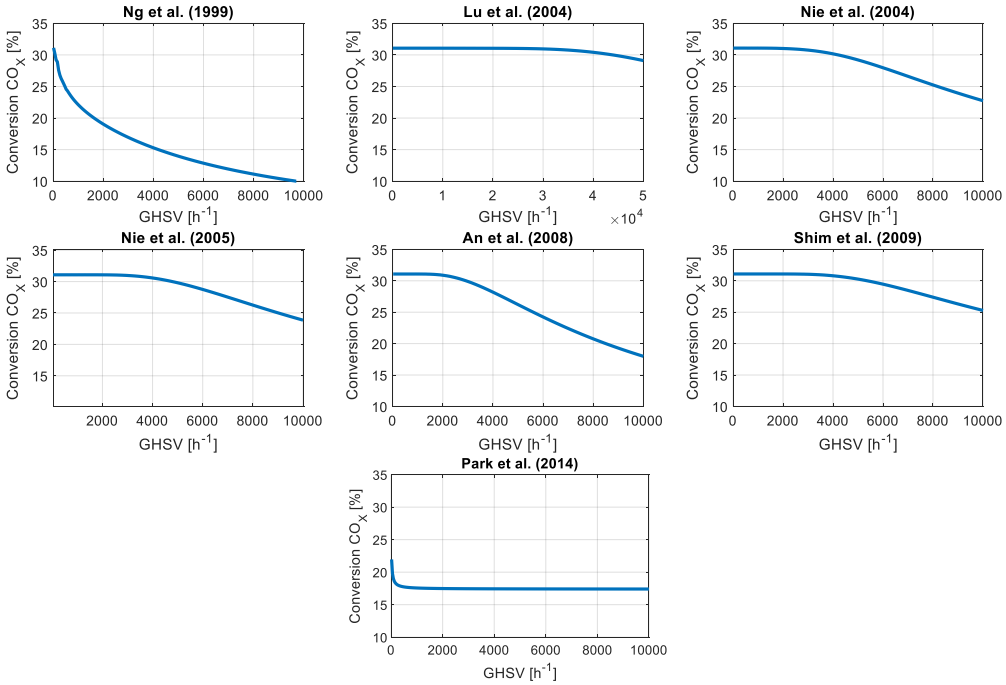


Figure B.2 : Influence de la GHSV sur la conversion des CO_X ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa$).

Conformément à la **Figure B.2**, la majorité des modèles cinétiques prédisent que la conversion des CO_X augmente lorsque la GHSV diminue jusqu'à atteindre un plateau. A partir d'une certaine valeur de GHSV, la conversion des CO_X n'augmente plus avec la réduction de GHSV indiquant que le mélange en sortie du réacteur est parvenu à l'équilibre thermodynamique. Le modèle de Ng et al. (1999) tend très lentement à atteindre l'équilibre alors que le modèle de Park et al. (2014) n'atteint pas l'équilibre même pour un temps de séjour très élevé (faible GHSV) : ceci est probablement lié à la cinétique de déshydratation du méthanol utilisée dans ces modèles, qui est lente par rapport aux autres réactions dans ces conditions opératoires. Ce modèle cinétique a été développé dans des conditions de température élevées, supérieures à 300 °C, qui ne sont pas favorables à la synthèse directe du DME, risquant la désactivation irréversible du catalyseur et/ou des problèmes d'emballement du réacteur.

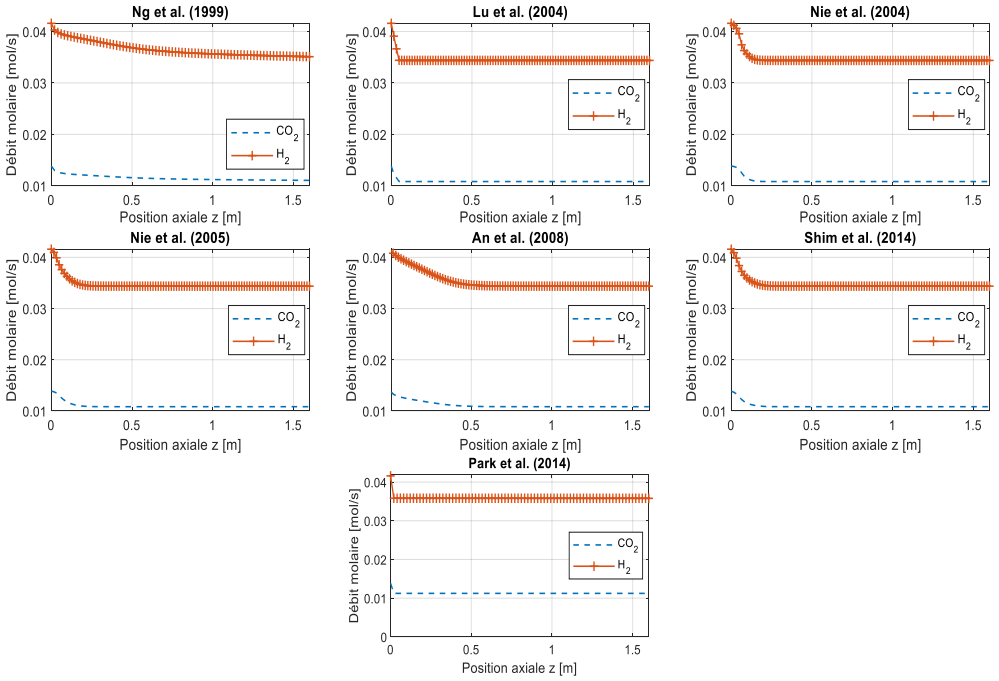


Figure B.3 : Évolution des flux molaires (CO_2 et H_2) le long du réacteur adiabatique ($T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, GHSV = 4500\ h^{-1}$).

La **Figure B.3** montre que les débits molaires des principaux réactifs (CO_2 et H_2) subissent de faibles variations par rapport à l'entrée et leur conversion reste limitée dans le réacteur adiabatique.

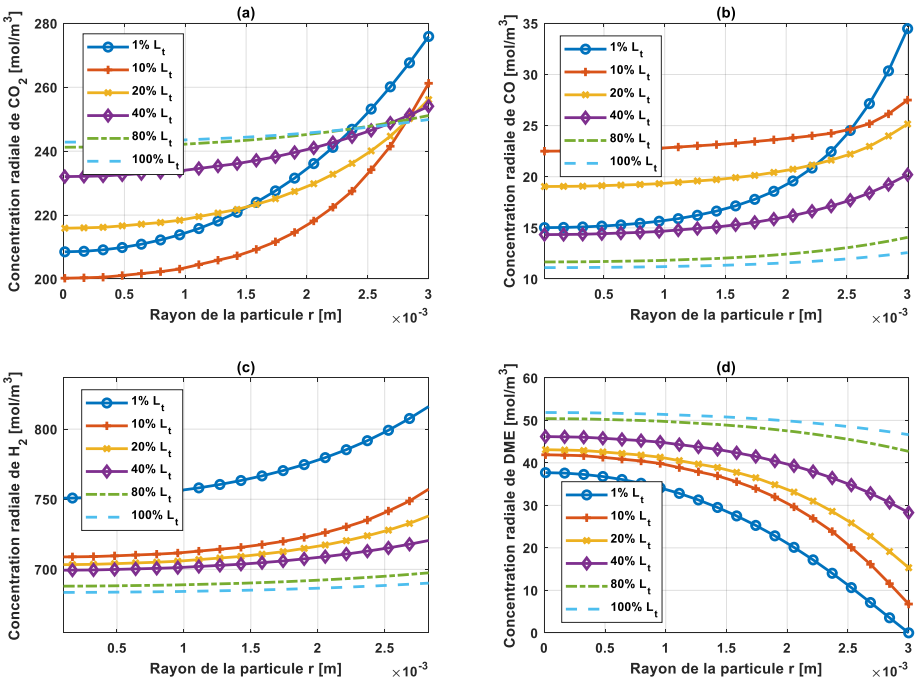


Figure B.4 : Évolution des profils de concentrations dans les particules de catalyseur (réacteur isopéribolique, $T_{in} = 250\ °C, P_{in} = 5\ MPa, d_p = 6\ mm, GHSV = 4500\ h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Au sein d'un réacteur isopéribolique, la **Figure B.4** démontre aussi la chute de la concentration des réactifs à l'intérieur de la particule de catalyseur.

Le rendement en DME (Y_{DME}) et la sélectivité du DME (S_{DME}) sont estimés à l'aide des expressions suivantes :

$$Y_{DME} = \frac{(2F_{DME})_{out}}{(F_{CO_2}+F_{CO})_{in}}$$

$$S_{DME} = \frac{(2F_{DME})_{out}}{(2F_{DME})_{out}+(F_{CH_3OH})_{out}}$$

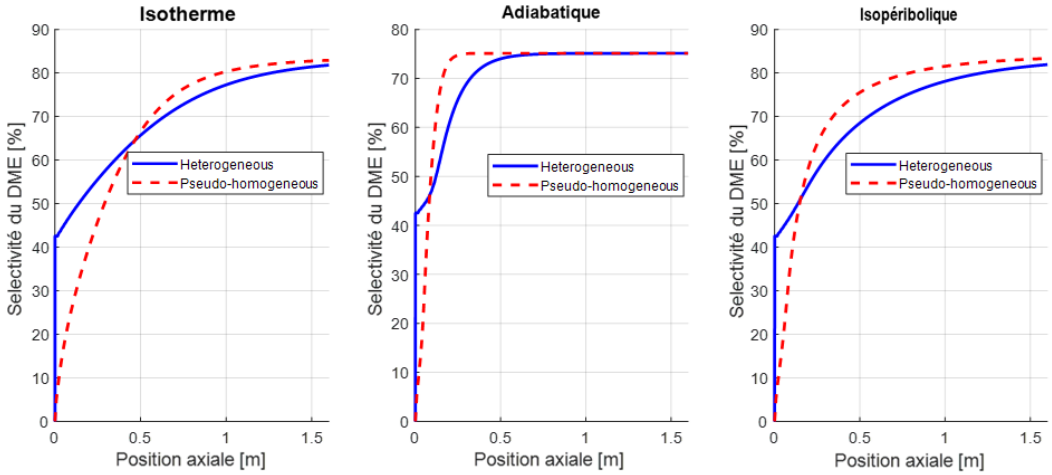


Figure B.5 : Évolution de la sélectivité du DME le long du réacteur simulé sous différents régimes thermiques ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, T_c = 240\,°C, d_p = 6\,mm, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

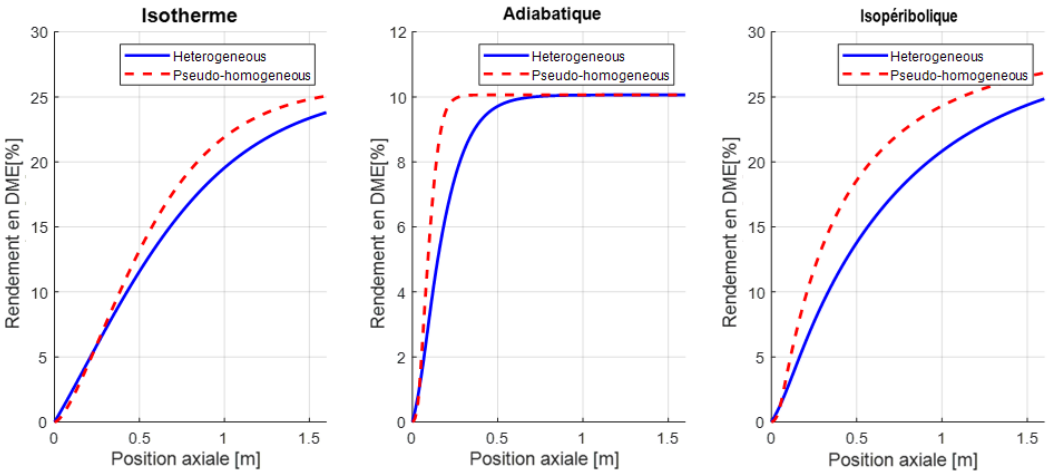


Figure B.6 : Évolution du rendement en DME le long du réacteur simulé sous différents régimes thermiques ($T_{in} = 250\,°C, P_{in} = 5\,MPa, T_c = 240\,°C, d_p = 6\,mm, GHSV = 4500\,h^{-1}, H_2/CO_2 = 3, CO_2/CO = 8$).

Il faut mentionner que la sélectivité et le rendement en DME ne sont pas favorisés par les hautes températures comme on peut le déduire des valeurs obtenues dans le mode adiabatique : une limitation thermodynamique sévère se produit à haute température.

Corrélations pour l'évaluation de la dispersion axiale

Les équations (B.1-B.5) sont impliquées dans l'évaluation de la dispersion axiale dans un réacteur catalytique à lit fixe (Delgado, 2006; Gunn, 1987).

$$\frac{1}{Pe_L} = \frac{D_L}{u\, d_p} \tag{B.1}$$

$$\frac{1}{Pe_L} = \frac{\varepsilon Pe_m}{4\,\alpha_1^2(1-\varepsilon)}(1-p)^2 + \left[\frac{\varepsilon Pe_m}{4\,\alpha_1^2(1-\varepsilon)}\right]^2 p\,(1-p)^3\left\{exp\left[\frac{4(1-\varepsilon)\alpha_1^2}{p(1-p)\varepsilon Pe_m}\right]-1\right\} + \frac{1}{\tau Pe_m} \tag{B.2}$$

$$p = 0{,}17 + 0{,}33\; exp(-\frac{24}{Re}) \tag{B.3}$$

$$Pe_m = \frac{u\, d}{D_m} \tag{B.4}$$

$$Re = \frac{d_p u_m \rho_f}{\mu_f} \tag{B.5}$$

Où D_L est le coefficient de dispersion longitudinale, u est la vitesse interstitielle moyenne du fluide, u_m est la vitesse superficielle du fluide, ε est la fraction de vide, $\tau = \sqrt{2}$ est le facteur de tortuosité pour la diffusion (particules sphériques), D_m est le coefficient de diffusion moléculaire, d_p est le diamètre des particules, α_1 est la première racine de l'équation $J_0(u_m) = 0$, où $J_{n'}(x = u_m)$ (et $Y_{n'}(x)$) représente (ent) la (les) fonction (s) de Bessel du premier type d'ordre zéro définie comme la (les) solution (s) de l'équation différentielle ordinaire linéaire du second ordre de Bessel donnée comme suit :

$$x^2\frac{d^2y}{dx^2} + x\frac{dy}{dx} + \left(x^2 - n'^2\right)y = 0; n' = [0;5]$$

Pour un cas particulier de $n = 0$, la solution est donnée sous forme d'une série :

$$J_0(x) = \sum_{k'=0}^{\infty}(-1)^{k'}\frac{\left(\frac{1}{4}x^2\right)^{k'}}{(k'!)^2}$$

Corrélations pour l'évaluation du coefficient global d'échange de chaleur

Les équations (B.6-B.10) sont impliquées dans l'évaluation du coefficient global d'échange de chaleur dans un réacteur catalytique à lit fixe.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{D_r \ln\left(\frac{D_o}{D_r}\right)}{2\,K_w} + \frac{D_r}{8\,\lambda_r^{eff}} + \frac{D_r}{D_o}\frac{1}{h_{out}} \tag{B.6}$$

$$Nu = \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = \left(1{,}3 + \frac{5}{\frac{D_r}{d_p}}\right)\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} + 0{,}19\; Re^{0{,}75}\; Pr^{0{,}33} \tag{B.7}$$

$$\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} = 1 - \sqrt{1-\varepsilon_{bed}} + \sqrt{1-\varepsilon_{bed}}\;\frac{2}{1-\frac{B_{bed}}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}}\left(\frac{B_{bed}}{1-\frac{B_{bed}}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}^2}\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}-1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}\ln\left(\frac{k_p}{B_{bed}}\right) - \frac{B_{bed}+1}{2} - \frac{B_{bed}-1}{1-\frac{B_{bed}}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}}\right) \tag{B.8}$$

$$B_{bed} = 1{,}25\left(\frac{1-\varepsilon_{bed}}{\varepsilon_{bed}}\right)^{10/9} \tag{B.9}$$

$$\frac{\lambda_r^{eff}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} + \frac{u\,\rho_f\,Cp_m d_p}{8\,\lambda_f} \quad \text{(B.10)}$$

Estimation des paramètres de l'analyse en temps caractéristiques

Bien que certaines corrélations soient déjà décrites dans le manuscrit de thèse ou en Annexe B, elles seront rappelées dans cette section pour que le lecteur intéressé par l'analyse en temps caractéristiques, effectuée dans le chapitre 2, puisse trouver l'ensemble des corrélations utilisées et quelques informations supplémentaires.

Coefficient de transfert de matière entre le fluide et le solide $K_{d,i}$

Dans le cas de la circulation d'un fluide à travers un lit fixe de particules, le coefficient de transfert de matière externe entre le fluide en écoulement et la surface externe du solide $K_{d,i}^0$ est estimé par la corrélation de Ranz (1952) (Levenspiel, 1999).

$$Sh_i = \frac{K_{d,i}^0 d_{pa}}{D_{m,i}} = 2 + 1{,}8\, Re_p^{1/2} Sc_i^{1/3}$$

$$Re_p = \frac{\rho_f u_m d_{pa}}{\mu}$$

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho_f D_{m,i}}$$

Sh_i : Nombre de Sherwood

Sc_i : Nombre de Schmidt

Re_p : Nombre de Reynolds ramené à la particule.

$$dp_a = 6\frac{V_p}{S_p}$$

$$\rho_f = \frac{M_{mix} P}{RT}$$

$$M_{mix} = \sum_{i=1}^{n} y_i M_i$$

Dans ces équations, d_{pa} représente le diamètre de la particule sphérique de même surface spécifique, $D_{m,i}$ le coefficient de diffusion moléculaire dans le gaz, u_m la vitesse superficielle, M_{mix} la masse molaire du mélange, y_i la fraction molaire de l'espèce i, ainsi ρ_f et μ représentent respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide.

Etant donné que le transfert entre phases est assuré par la diffusion et éventuellement la convection à travers la couche limite, pour une épaisseur constante de film (interface indéformable), le coefficient global $K_{d,i}$ peut être différent de $K_{d,i}^0$ estimé par les corrélations (Schweich, 2001).

$$K_{d,i} = \frac{K_{d,i}^0}{x_{f_i}}$$

$$f_i = \frac{\left(x_{i,s} - x_{i,ex}\right)\ \Delta\vartheta/\vartheta_i}{Log_e\left[\frac{\Delta\vartheta\ x_{i,ex}/\vartheta_i - 1}{\Delta\vartheta\ x_{i,s}/\vartheta_i - 1}\right]}$$

Où x_{f_i} est le facteur de film. Dans le cas d'un $\Delta\vartheta < 0$, la contraction chimique crée un pompage convectif qui supporte la diffusion. Dans le cas contraire $(\Delta\vartheta > 0)$, la dilatation chimique crée un refoulement convectif qui nuirait à la diffusion.

Coefficient de diffusion moléculaire $D_{m,i}$

Pour un débit de matière traversant l'interface d'échange et alimentant la phase réactive, la diffusivité moyenne de l'espèce i est représentée par l'expression ci-dessous.

$$D_{m,i}^{-1} = \frac{\sum_k D_{i,k}^{-1}(x_k - x_i\ \vartheta_k/\vartheta_i)}{1 - x_i\ \Delta\vartheta/\vartheta_i}$$

Dans le cas de la présente étude, vue la richesse du mélange gazeux en hydrogène, les coefficients de diffusion moléculaire dans le mélange gazeux $D_{m,i}$ seront pris égaux à ceux de la diffusion binaire $D_{i,k}$ entre chaque espèce i et l'hydrogène. $D_{i,k}$ est estimé par la corrélation de Fuller-Schettler-Giddings (Taylor et Krishna, 1993).

$$D_{i,k} = 1{,}013 * 10^{-2}\ T^{1.75}\ \frac{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k}\right)^{0.5}}{P\left(\sqrt[3]{(\sum v)_i} + \sqrt[3]{(\sum v)_k}\right)^2}$$

où $D_{i,k}$ représente le coefficient de diffusion de i dans k, $(\sum v)_i$ le volume de diffusion moléculaire de l'espèce i calculé à partir des contributions atomiques pour les molécules complexes. Le **Tableau B.1** présente les valeurs des volumes de diffusion de molécules organiques simples et plus complexes.

Tableau B.1 : Volume de diffusion des molécules (Taylor et Krishna, 1993).

Molécule	$\left(\sum \upsilon\right)_i$
CO_2	26,7
CO	18,0
H_2	6,12
H_2O	13,1
Méthanol (CH_3OH)	31,25
DME (CH_3OCH_3)	51,77

Coefficient de diffusion effectif $D_{eff,i}$

La fraction de la section droite à travers laquelle le transport de matière peut se faire correspond à la fraction de vide (théorème de Dupuis). En tenant compte de la supposition qui stipule que la diffusion et la convection éventuelle peuvent être représentées par une diffusivité globale, le coefficient de diffusion à l'intérieur de la particule de catalyseur $D_{eff,i}$ doit être corrigé par la porosité intragranulaire du solide (ε_{int}), la tortuosité des pores (τ_p) et par un facteur de constriction (σ_c) qui tient compte de l'hétérogénéité de la taille des pores.

$$D_{eff_i} = \frac{D_{c_i}\varepsilon_{int}\sigma_c}{\tau_p}$$

Où D_{c_i} représente le coefficient de diffusion combiné qui tient compte de la diffusion moléculaire $D_{m,i}$ et de la diffusion de Knudsen $D_{K,i}$.

$$D_{c,i} = \left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)^{-1}$$

$$D_{K,i} = \frac{2\, d_{pore}}{3} \left(\frac{2R}{\pi} \right)^{0.5} \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

Coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et le solide h_{fs}

Une corrélation permet d'estimer le coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et le solide à partir du critère de Nusselt (Levenspiel, 1999).

$$Nu = \frac{h_{fs} d_h}{\lambda_f} = 2 + 1{,}8\, Re_p^{1/2} Pr^{1/3}$$

$$Re_p = \frac{\rho_f u_m d_{pa}}{\mu}$$

$$Pr = \frac{C_{pm}^f \mu}{\lambda_f}$$

$$C_{pm}^f = \frac{\sum_i y_i\, C_{p,i}}{M_{mix}}$$

Nu est le nombre de Nusselt, Pr est le nombre de Prandtl, Re est le nombre de Reynolds, d_h est le diamètre hydraulique ou la dimension caractéristique du volume fluide à traverser, λ_f et C_{pm}^f représentent la conductivité thermique et la capacité calorifique massique du fluide, respectivement.

Conductivité effective radiale d'un lit de particules λ_r^{eff}

En vue d'estimer la conductivité effective radiale d'un lit de particules λ_r^{eff}, la conductivité statique du lit λ_{bed} est corrigée par l'addition d'un terme lié à l'hydrodynamique qui quantifie la contribution dynamique due à l'écoulement du fluide dans le lit catalytique. Différentes corrélations ont été dédiées tant à l'estimation de la conductivité statique λ_{bed} que la conductivité effective radiale d'un lit λ_r^{eff} (Dixon, 2012), (de Wasch and Froment, 1972), (Kunii and Smith, 1960), (Tsotsas, 2006), (Zehner et Schlünder, 1970), (Rohsenow et al., 1998).

$$\lambda_r^{eff} = \lambda_{bed} + \lambda_f \frac{Pe}{8}$$

$$Pe = \frac{u_m \rho_f C_{pm}^f d_p}{\lambda_f}$$

$$\lambda_{bed} = \lambda_f \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_{bed}} + \sqrt{1 - \varepsilon_{bed}}\, k_{cs} \right)$$

$$k_{cs} = \frac{2}{1 - \frac{\lambda_f}{\lambda_s} B} \left(\frac{B}{\left(1 - \frac{\lambda_f}{\lambda_s} B\right)^2} \frac{\frac{\lambda_s}{\lambda_f} - 1}{\frac{\lambda_s}{\lambda_f}} \ln\left(\frac{\frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{1 - \frac{\lambda_f}{\lambda_s} B} \right)$$

$$B = 1{,}25\left(\frac{1-\varepsilon_{bed}}{\varepsilon_{bed}}\right)^{10/9}$$

Coefficient de convection de chaleur entre le tube et le lit catalytique h_w

$$Nu = \frac{h_w d_p}{\lambda_f} = \left(1{,}3 + \frac{5}{\frac{D_r}{d_p}}\right)\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} + 0{,}19\, Re^{0{,}75}\, Pr^{0{,}33}$$

Calcul des propriétés des mélanges et autres

Le **Tableau B.2** regroupe les équations et les corrélations permettant de calculer certains paramètres utilisés dans la simulation des modèles de réacteurs.

Tableau B.2 : Corrélations utilisées pour l'estimation des paramètres de simulation (Moradi et al., 2011; Perry, 1997; Henry, 1958; Smith, 1970; Behloul et al., 2022).

Paramètre	Estimation
Capacité calorifique	$Cp_i(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$
Capacité calorifique du mélange	$Cp_{mix}(T) = \sum_{i=1}^{n} y_i Cp_i(T)$
Enthalpie de la réaction j	$\Delta H_j\,(T) = \Delta H^0_{j,298,15K} + \int_{298,15}^{T}\left(\sum_{i=1}^{n}\vartheta_{i,j}Cp_i\right)dT$
Masse molaire moyenne du mélange	$M_{mix} = \sum_{i=1}^{n} y_i M_i$
Masse volumique du fluide	$\rho_f = \frac{M_{mix}P}{ZRT}$
Viscosité du mélange	$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^{n}\frac{\mu_i}{\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\left[1+\sqrt{\mu_i/\mu_k}+(M_k/M_i)^{1/4}\right]^2}{\sqrt{[8(1+M_i/M_k)]}}\right)\left(\frac{y_k}{y_i}\right)}$
Conductivité thermique du mélange	$\lambda_{mix} = \sum_{i=1}^{n}\frac{\lambda_i}{\sum_{k=1}^{n}\left(0{,}25\left(\frac{T+S_{i,j}}{T+S_i}\right)\left(1+\left[\mu_i/\mu_k(M_k/M_i)^{\frac{3}{4}}\frac{T+S_i}{T+S_j}\right]^{0{,}5}\right)^2\right)\left(\frac{y_k}{y_i}\right)}$

Cp_i est la capacité calorifique à pression constante de l'espèce i, ΔH_j est l'enthalpie de réaction j à la température T, μ_i est la viscosité dynamique de l'espèce i, λ_i est la conductivité thermique du constituant pur, M_i est la masse molaire de l'espèce i, $S_i = 3\,T_{b_i}/2$ est la constante de Sutherland du gaz pur, T_{b_i} est la température d'ébullition de l'espèce i (**Tableau B.3**), $S_{i,j} = F_s\left(S_i S_j\right)^{0{,}5}$: F_s est un facteur correctif qui prend la valeur de 0,735 si une des deux espèces est polaire, sinon il prend la valeur de 1, Cp_{mix}, M_{mix}, μ_{mix} et λ_{mix} sont respectivement la capacité calorifique molaire, la masse molaire moyenne, la viscosité dynamique et la conductivité thermique du mélange.

Tableau B.3 : Températures d'ébullition normales des constituants purs et leur masse molaire.

Espèce	Température (°C)	Masse molaire (g/mol)
CO_2	$-78{,}46$	44,01
CH_3OH	64,7	32,04
CO	$-191{,}5$	28,01
H_2	$-252{,}9$	2,016
H_2O	100	18,01
$CH_3OCH_3\ (DME)$	-24	46,07
CH_4	$-161{,}6$	16,04
N_2	$-195{,}8$	28,01

Corrélations pour le calcul des capacités calorifiques

Les équations permettant le calcul des capacités calorifiques (J.mol^{-1}.K^{-1}) pour chaque constituant en fonction de la température (K) sont décrites par les équations (B.11-B.18).

$$Cp_{CO_2} = 19{,}795 + 7{,}34 * 10^{-2}\ (T) - 5{,}60 * 10^{-5}(T^2) + 1{,}72 * 10^{-8}(T^3) \quad \text{(B.11)}$$

$$Cp_{CH_3OH} = 21{,}152 + 7{,}09 * 10^{-2}\ (T) + 2{,}59 * 10^{-5}(T^2) - 2{,}85 * 10^{-8}(T^3) \quad \text{(B.12)}$$

$$Cp_{CO} = 30{,}869 - 1{,}29 * 10^{-2}\ (T) + 2{,}79 * 10^{-5}(T^2) - 1{,}27 * 10^{-8}(T^3) \quad \text{(B.13)}$$

$$Cp_{H_2} = 27{,}143 + 9{,}27 * 10^{-3}\ (T) - 1{,}38 * 10^{-5}(T^2) + 7{,}65 * 10^{-9}(T^3) \quad \text{(B.14)}$$

$$Cp_{H_2O} = 32{,}243 + 1{,}92 * 10^{-3}\ (T) + 1{,}06 * 10^{-5}(T^2) - 3{,}60 * 10^{-9}(T^3) \quad \text{(B.15)}$$

$$Cp_{DME} = 17{,}000 + 1{,}79 * 10^{-1}\ (T) - 5{,}23 * 10^{-5}(T^2) + 1{,}92 * 10^{-9}(T^3) \quad \text{(B.16)}$$

$$Cp_{CH_4} = 19{,}251 + 5{,}21 * 10^{-2}\ (T) + 1{,}20 * 10^{-5}(T^2) - 1{,}13 * 10^{-8}(T^3) \quad \text{(B.17)}$$

$$Cp_{N_2} = 31{,}150 - 1{,}36 * 10^{-2}\ (T) + 2{,}68 * 10^{-5}(T^2) - 1{,}17 * 10^{-8}(T^3) \quad \text{(B.18)}$$

Corrélations pour le calcul des viscosités des constituants

Les équations permettant le calcul de la viscosité (Pa.S) des corps purs en fonction de la température (K) sont données par les équations (B.19-B.24).

$$\mu_{CO_2} = 10^{-3}(0{,}0013799 + 4{,}8847 * 10^{-5}(T - 273{,}15) - 1{,}7863 * 10^{-8}(T - 273{,}15)^2 + 3{,}4755 * 10^{-12}(T - 273{,}15)^3) \quad \text{(B.19)}$$

$$\mu_{CH_3OH} = 3{,}0663 * 10^{-7}(T^{0{,}69655})/(1 + 205/T) \quad \text{(B.20)}$$

$$\mu_{CO} = 10^{-3}(0{,}016456 + 5{,}0435 * 10^{-5}(T - 273{,}15) - 3{,}4705 * 10^{-8}(T - 273{,}15)^2 + 1{,}7166 * 10^{-11}(T - 273{,}15)^3) \quad \text{(B.21)}$$

$$\mu_{H_2} = 10^{-3}(0{,}0083337 + 2{,}22 * 10^{-5}(T - 273{,}15) - 1{,}1216 * 10^{-8}(T - 273{,}15)^2 + 5{,}1704 * 10^{-12}(T - 273{,}15)^3) \quad \text{(B.22)}$$

$$\mu_{H_2O} = 10^{-3}(0{,}008115 + 3{,}9343 * 10^{-5}(T - 273{,}15) - 7{,}1973 * 10^{-9}(T - 273{,}15)^2 + 7{,}2056 * 10^{-12}(T - 273{,}15)^3) \quad \text{(B.23)}$$

$$\mu_{DME} = 2{,}68 * 10^{-7}(T^{0{,}3975})/(1 + 534/T) \quad \text{(B.24)}$$

Corrélations pour le calcul des conductivités thermiques des constituants

Les équations permettant le calcul de la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) des corps purs en fonction de la température (K) sont données par les équations (B.25-B.30).

$$\lambda_{CO_2} = 3{,}69\,(T^{-0{,}3838})/(1+\frac{964}{T}+\frac{1{,}86*10^6}{T^2}) \quad \text{(B.25)}$$

$$\lambda_{CH_3OH} = 5{,}7992*10^{-7}(T^{1{,}7862}) \quad \text{(B.26)}$$

$$\lambda_{CO} = 5{,}9882*10^{-4}\,(T^{0{,}6863})/(1+\frac{57{,}13}{T}+\frac{501{,}92}{T^2}) \quad \text{(B.27)}$$

$$\lambda_{H_2} = 2{,}653*10^{-3}\,(T^{0{,}7452})/(1+12/T) \quad \text{(B.28)}$$

$$\lambda_{H_2O} = 6{,}204*10^{-6}(T^{1{,}3973}) \quad \text{(B.29)}$$

$$\lambda_{DME} = 5{,}9975*10^{-2}\,(T^{0{,}2667})/(1+\frac{1018{,}6}{T}+\frac{1{,}0988*10^6}{T^2}) \quad \text{(B.30)}$$

Calcul du facteur de compressibilité par équation d'état

L'équation d'état de Peng-Robinson est utilisée pour le calcul du facteur de compressibilité Z afin de quantifier l'écart par rapport au gaz idéal. Les équations (B.31-B.40) interviennent dans le calcul du facteur de compressibilité Z.

$$Z^3-(1-B)Z^2+(1-2B-3B^2)Z-(AB-B^2-B^3)=0 \quad \text{(B.31)}$$

$$A = Pa/R^2T^2 \quad \text{(B.32)}$$

$$B = Pb/RT \quad \text{(B.33)}$$

$$a = \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} y_i y_k \sqrt{a_i a_k \alpha_i \alpha_k}\,(1-\beta_{i,k}) \quad \text{(B.34)}$$

$$b = \sum_{i=1}^{n} y_i b_i \quad \text{(B.35)}$$

$$\alpha_i = \left[1+\left(m_i\left(1-\frac{T}{T_{c_i}}\right)^{0{,}5}\right)\right]^2 \quad \text{(B.36)}$$

$$a_i = 0{,}45724\frac{T_{c_i}^2}{P_{c_i}}R^2 \quad \text{(B.37)}$$

$$b_i = 0{,}0778\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}R \quad \text{(B.38)}$$

$$w_i \le 0{,}49 : m_i = 0{,}37464 + 1{,}54226\,w_i - 0{,}26992\,w_i^2 \quad \text{(B.39)}$$

$$w_i > 0{,}49 : m_i = 0{,}379642 + 1{,}485030\,w_i - 0{,}164423\,w_i^2 + 0{,}016666\,w_i^3 \quad \text{(B.40)}$$

Où Z désigne le facteur de compressibilité, T est la température, P est la pression, R est la constante universelle des gaz parfaits, $\beta_{i,k}$ est le coefficient d'interaction binaire pour les espèces i et k déterminé soit à partir d'Aspen Plus V10 ou de ProSim, soit à partir de la littérature (Meng et al. 2005, Meng et al. 2007). T_{c_i} est la température critique de l'espèce i, P_{c_i} est la pression critique de l'espèce i et w_i est le facteur acentrique de l'espèce i.

Le **Tableau B.4** présente la pression critique, la température critique et le facteur acentrique pour chaque espèce considérée. Le **Tableau B.5** donne une estimation des coefficients d'interaction binaires (Tarakad et Danner, 1977; Poto et al., 2021).

Tableau B.4 : Pression critique, température critique et facteur acentrique des espèces.

Espèce	$P_{c_i}\ (MPa)$	$T_{c_i}\ (K)$	w_i
CO_2	7,383	304,21	0,2236
CH_3OH	8,1	512,5	0,5658
CO	3,5	132,92	0,0482
H_2	1,313	33,19	−0,216
H_2O	22,06	647,096	0,3449
DME	5,37	400	0,2002
CH_4	4,596	190,45	0,012
N_2	3,2	126,2	0,038

Tableau B.5 : Estimation des coefficients d'interactions binaires.

$B_{i,k}$	CO_2	CH_3OH	CO	H_2	H_2O	DME
CO_2	0	0,14	0,05	0,05	0,35	0,1
CH_3OH	0,14	0	0,14	0,14	0,35	0,14
CO	0,05	0,14	0	0,0057	0,35	0,1
H_2	0,05	0,14	0,0057	0	0,35	0,1
H_2O	0,35	0,35	0,35	0,35	0	0,35
DME	0,1	0,14	0,1	0,1	0,35	0

Le calcul du coefficient Z à l'aide des équations d'état contribuera dans le calcul du coefficient de fugacité (ϕ_i) dans un mélange qui permettra de calculer les fugacités en prenant en compte les règles de mélange de van der Waals (Otalvaro et al., 2020).

$$f_i = \phi_i y_i P \tag{B.41}$$

$$\phi_i = \exp\left[\frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A\sqrt{2}}{4B}\ln\left(\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right)\left(\frac{2\sum_i y_i\sqrt{a_i a_k \alpha_i \alpha_k}\,(1-\beta_{i,k})}{a} - \frac{b_i}{b}\right)\right] \tag{B.42}$$

En outres, les termes de fugacités apparus dans le modèle cinétique de Nie et al. (2005) pour la synthèse de DME peuvent être reliés aux fugacités des constituants purs au moyen de la loi de Lewis donnée par l'expression ci-dessous (Ozturk et Avsi, 2019) :

$$f_i = y_i f_i^{pur} = \exp\left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) * \frac{P}{RT} + \ln(P)\right] \tag{B.43}$$

Les coefficients de van der Waals nécessaires pour évaluer la sensibilité à la température des termes de fugacité sont donnés dans le **Tableau B.6**.

Tableau B.6 : Les coefficients de van der Waals utilisés dans l'équation (B.43).

Espèce	$a_i(bar.(m^3)^2/mol^2)$	$b_i(m^3/mol)$
CO_2	$3{,}658 * 10^{-1}$	$0{,}04286 * 10^{-3}$
CH_3OH	$9{,}472 * 10^{-1}$	$0{,}06584 * 10^{-3}$
CO	$1{,}472 * 10^{-1}$	$0{,}03948 * 10^{-3}$
H_2	$0{,}2453 * 10^{-1}$	$0{,}02651 * 10^{-3}$
H_2O	$5{,}537 * 10^{-1}$	$0{,}03049 * 10^{-3}$
DME	$8{,}69 * 10^{-1}$	$0{,}07742 * 10^{-3}$
CH_4	$2{,}3 * 10^{-1}$	$0{,}04301 * 10^{-3}$

Développement du bilan de matière à l'intérieur de la particule de catalyseur

Supposant que la loi différentielle de Fick est applicable, il est possible d'écrire la densité de flux de matière d'une espèce i à l'intérieur du solide poreux comme : $N_i = -D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}$. Dans cette présente section, la géométrie du pore dans lequel la réaction se produit est considérée comme étant sphérique (**Figure B.7**).

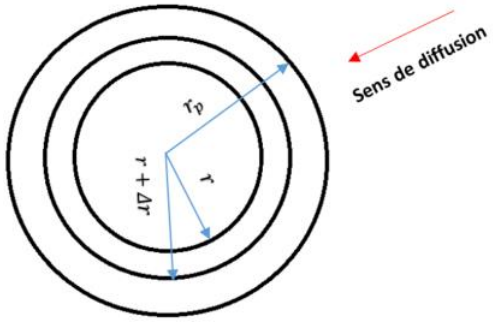


Figure B.7 : Schéma représentatif d'un grain sphérique.

Sur un élément Δr, Le bilan de matière s'écrit de la manière suivante :

$$-4\pi r^2\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)\Big|_r + 4\pi r^2\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)\Big|_{r+\Delta r} - 4\pi r^2\Delta r\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j\rho_s = 0$$

Où $r \in [0\,, r_p]$, r_p est le rayon externe de la particule de catalyseur, r_j est la vitesse de réaction j $(mol/kg/s)$, ρ_s est la masse volumique du solide (kg/m^3_{solide}), i est l'indice des espèces, j est l'indice des réactions et m le nombre de réactions prises en compte.

En divisant par $4\pi\Delta r$, on aura :

$$\frac{-r^2\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)\Big|_r + r^2\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)\Big|_{r+\Delta r}}{\Delta r} - r^2\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j\rho_s = 0$$

Pour un Δr très petit, on applique la limite pour un $\Delta r \to 0$:

$$\lim_{\Delta r\to 0}\frac{-r^2\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)\Big|_r + r^2\left(-D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right)\Big|_{r+\Delta r}}{\Delta r} - r^2\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j\rho_s = 0$$

Selon la définition de la limite, on aura donc :

$$\frac{d}{dr}\left(-r^2 D_{eff_i}\frac{dC_i}{dr}\right) - r^2\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j\rho_s = 0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dC_i}{dr}\right)dr + \frac{\rho_s}{D_{eff_i}}\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j = 0$$

$$\frac{1}{r^2}\left(2r\frac{dC_i}{dr} + r^2\frac{d^2C_i}{d^2r}\right) + \frac{\rho_s}{D_{eff_i}}\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j = 0$$

$$\frac{d^2C_i}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_i}{dr} + \frac{\rho_s}{D_{eff_i}}\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j = 0$$

$$\frac{d^2C_i}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_i}{dr} = -\frac{\rho_s}{D_{eff_i}}\sum_{j=1}^{m}\vartheta_{i,j}r_j$$

Annexe C

Généralités sur l'optimisation

Direction de recherche d_K et longueur de pas α_K

Comme indiqué au début du chapitre 4, le paramètre α_K est généralement déterminé par une approche appropriée (line search method) de manière à obtenir une diminution suffisante de la fonction objectif. En outre, l'approche utilisée pour le calcul du paramètre d_K diffère d'une méthode numérique de gradient à une autre. Cependant, un algorithme spécifique est utilisé pour résoudre le sous-problème posé à chaque itération en fonction de la méthode choisie. Par exemple, la méthode de programmation quadratique séquentielle (SQP) permet le calcul du paramètre de direction de recherche en résolvant à chaque itération le sous-problème présenté ci-dessous, en utilisant un algorithme QP (Quadratic Programming) donné :

$$Min_{\boldsymbol{d}\in\mathbb{R}^n}\ \frac{1}{2}\,\boldsymbol{d}^T\boldsymbol{H_K}\,\boldsymbol{d}+\nabla\boldsymbol{J}(\boldsymbol{u_K})^T\,\boldsymbol{d}$$

$$\nabla\boldsymbol{h}(\boldsymbol{u_K})^T\,\boldsymbol{d}+\boldsymbol{h}(\boldsymbol{u_K})=\boldsymbol{0}$$

$$\boldsymbol{\nabla g}(\boldsymbol{u_K})^T\,\boldsymbol{d}+\ \boldsymbol{g}(\boldsymbol{u_K})\leq\boldsymbol{0}$$

Où H_K représente la matrice hessienne du Lagrangien approximée par l'une des méthodes de Quasi-Newton comme la méthode BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno), la méthode SR1 (Symmetric Rank 1), la méthode DFP (Davidon Fletcher Powell), etc.

Notions sur les conditions KKT

Les méthodes actuelles d'optimisation se concentrent sur la résolution des équations de **Karush-Kuhn-Tucker (KKT)**. Dans le cas d'un problème impliquant des contraintes d'égalité et d'inégalité, le Lagrangien du problème ($\mathcal{L}$) s'exprime de la manière suivante :

$$Min_{\boldsymbol{x}}\,\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})$$

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x})\leq 0$$

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{x})=0$$

(Lagrangien du problème) : $\mathcal{L}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\lambda},\boldsymbol{\mu})=f(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{\mu}^T\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x})+\boldsymbol{\lambda}^T\boldsymbol{h}(\boldsymbol{x})$

Où $\boldsymbol{\mu}$ **et** $\boldsymbol{\lambda}$ sont les multiplicateurs de Lagrange associés à chaque contrainte. Ces multiplicateurs peuvent indiquer les sensibilités de la fonction objectif par rapport aux contraintes. Par exemple, λ_q peut être donné par l'expression suivante :

$$\lambda_q=\frac{d\mathcal{L}}{dh_q}(\boldsymbol{x}^*)$$

Où λ_q est un multiplicateur associé à la contrainte $h_q=0$. Dans le cas où $\boldsymbol{x}$ est un point régulier (qualification des contraintes), les conditions nécessaires d'optimalité (KKT) sont les suivantes :

Conditions d'optimalité : $\nabla\mathcal{L}(\boldsymbol{x}^*)=\nabla f(\boldsymbol{x}^*)+\sum_p\mu_p\,\nabla g_p(\boldsymbol{x}^*)+\sum_q\lambda_q\nabla h_q(\boldsymbol{x}^*)=0$

Conditions de faisabilité : $\begin{cases}g_p\leq 0\,;p=1\ldots P\\h_q=0\,;q=1\ldots Q\end{cases}$

Conditions de non-négativité : $\mu_p\ \geq 0$

Conditions complémentaires : $\mu_p \, g_p = 0$

La première équation (conditions d'optimalité) décrit une annulation des gradients entre la fonction objectif et les contraintes actives (i.e nulles) au point final. Pour que les gradients soient annulés, les multiplicateurs de Lagrange sont nécessaires pour équilibrer les écarts de grandeur de la fonction objectif et les gradients des contraintes. Comme seules les contraintes actives sont incluses dans cette opération d'annulation, les contraintes qui ne sont pas actives ne doivent pas être prises en compte dans cette opération et reçoivent donc des multiplicateurs de Lagrange égaux à 0. Ceci est indiqué implicitement dans les deux dernières équations de Kuhn-Tucker.

Un point qui satisfait ces conditions **KKT** est un point optimum. Pour qu'il soit un minimum local strict, le hessien du Lagrangien, défini par l'équation (C.1), en ce point doit être défini positif dans un sous-espace $\mathcal{R}^n$ des directions de recherche permises défini par la condition exprimée par l'équation (C.2).

$$\nabla^2 \mathcal{L}(\boldsymbol{x}^*) = \nabla^2 f(\boldsymbol{x}^*) + \sum_p \mu_p \, \nabla^2 g_p(\boldsymbol{x}^*) + \sum_q \lambda_q \nabla^2 h_q(\boldsymbol{x}^*) \quad \text{(C.1)}$$

$$\boldsymbol{d}^T \nabla^2 \mathcal{L}(\boldsymbol{x}^*) \, \boldsymbol{d} \geq 0 \quad \text{(C.2)}$$

Méthodes de prise de décision

Comme indiqué dans la première partie du chapitre 4, il est très difficile, voire impossible, d'affirmer qu'une solution est meilleure qu'une autre dans un front de Pareto. Dans ce contexte, il existe certaines méthodes de prise de décision permettant de distinguer certains résultats par rapport au point idéal et au point non-idéal qui ne correspondent pas à une solution de l'espace faisable. Le point idéal est un point qui optimise chaque objectif séparément des autres, tandis que le point non-idéal est le point correspondant aux limites supérieures de chaque objectif sur le front de Pareto. Ces méthodes ont été mentionnées dans quelques travaux de la littérature (Kumar et al., 2016), à savoir LINMAP, TOPSIS, Fuzzy Bellman-Zadeh, l'entropie de Shannon, pour lesquelles un indice de déviation sera calculé. Cette notion d'indice de déviation mesure l'adaptabilité d'une approche décisionnelle par rapport au problème d'optimisation étudié : une faible valeur de cet indice indique une bonne adéquation de l'approche pour résoudre le problème étudié. Une autre méthode, la méthode de la somme pondérée (Roudenko, 2004), est une méthode classique qui consiste à combiner linéairement les différentes fonctions objectifs en une seule fonction via un ensemble de poids $\lambda_{n'}$. Grâce à cette transformation, les problèmes d'optimisation multi-objectif peuvent être transformés en problèmes mono-objectifs. Or, il faut noter que la variété des poids offre plusieurs solutions, et que le choix de ces poids est lié à l'importance relative de chaque objectif pour une application donnée. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas de trouver des solutions dans les zones concaves du front, quels que soient les poids considérés (solutions non-supportées).

Expressions d'évaluation des performances

Les équations permettant le calcul de la conversion de CO_2 (X_{CO_2}), la conversion des CO_X (X_{CO_X}), la sélectivité du DME (S_{DME}) et la productivité du DME ($Prod_{DME}$) sont données par les expressions suivantes :

$$X_{CO_2} = 100 * \left(1 - \frac{\left(F_{CO_2}\right)_{out}}{\left(F_{CO_2}\right)_{in}}\right)$$

$$X_{CO_X} = 100 * \left(1 - \frac{\left(F_{CO_2} + F_{CO}\right)_{out}}{\left(F_{CO_2} + F_{CO}\right)_{in}}\right)$$

$$S_{DME} = 100 * \left(\frac{(2F_{DME})_{out}}{(2F_{DME})_{out} + \left(F_{CH_3OH}\right)_{out}} \right)$$

$$Prod_{DME} = \frac{F_{DME} M_{DME}}{\rho_{app_{lit}} V_R}$$

Figures complémentaires aux optimisations effectuées dans le chapitre 4

La **Figure C.1** présente les profils de vitesses de réaction des deux cas d'optimisation (Cas A et Cas B) de l'optimisation de la densité de flux de chaleur dans le cas du R-E-M 2 (Cas A). Les résultats montrent comment la température d'entrée du gaz de balayage peut influencer les vitesses de réaction.

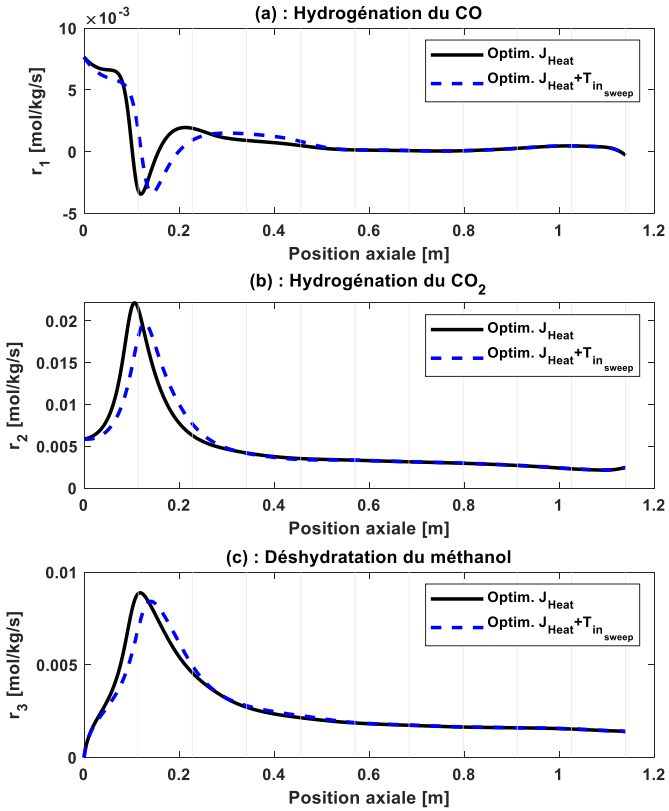


Figure C.1 : Évolution des vitesses de réactions le long du réacteur dans l'optimisation du Cas A dans la configuration R-E-M 2.

La **Figure C.2**, présentée ci-dessous, présente les profils de vitesses de réaction obtenus dans le cas d'optimisation simultanée de la densité de flux de chaleur et de la densité de flux de matière de l'eau dans le cas du R-E-M 2 (Cas C). La **Figure C.3**, présentée ci-dessous, présente l'évolution du débit molaire d'eau le long des réacteurs dans les cas R-E-M 2 et R-E-M 1. Les résultats montrent que l'optimisation simultanée aboutit à un débit molaire d'eau nul en sortie du réacteur des deux configurations.

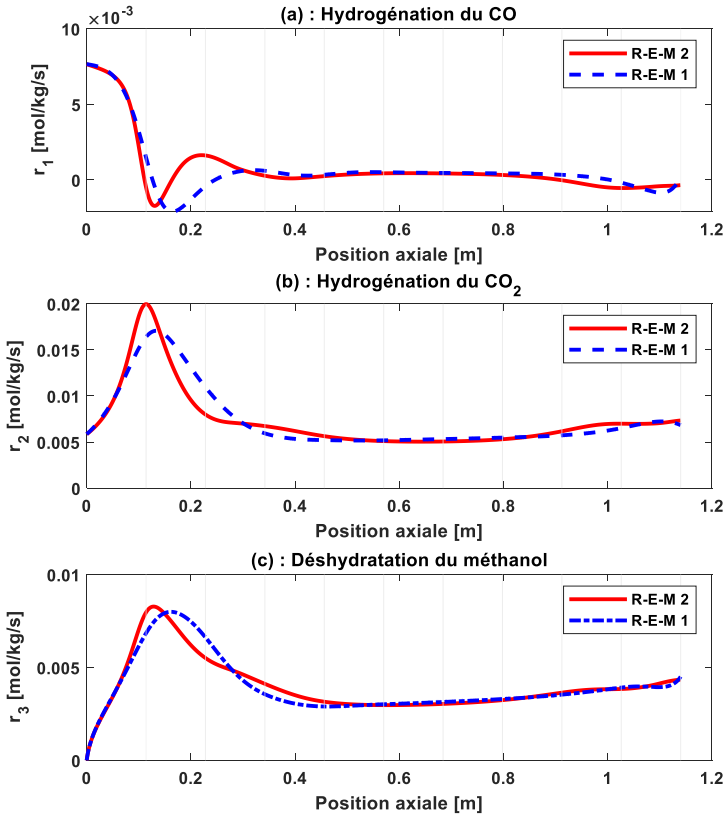


Figure C.2 : Évolution des vitesses de réactions le long du réacteur dans l'optimisation du Cas C dans la configuration R-E-M 2.

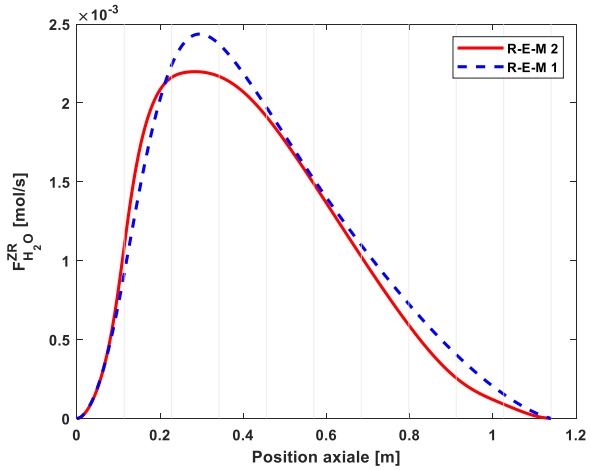


Figure C.3 : Profils du débit molaire de l'eau dans la zone de réaction (ZR) des deux configurations R-E-M 2 et R-E-M 1.

Corrélations supplémentaires pour l'estimation des paramètres dans le cas du R-E-M 2

Coefficient d'échange thermique global (zone de réaction – zone de refroidissement)

$$\frac{1}{U_c} = \frac{1}{h_{t_i}} + \frac{D_{r3}\, ln\left(\frac{D_{r3} + 2e_w}{D_{r3}}\right)}{2\,\lambda_w} + \frac{D_{r3}}{D_{r4}}\frac{1}{h_{t_o}} + \frac{D_{r_3}}{8\,\lambda_r^{eff}}$$

$$Nu = \frac{h_{t_i} d_p}{\lambda_f} = \left(1{,}3 + \frac{5}{\frac{D_r}{d_p}}\right)\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} + 0{,}19\, Re^{0{,}75}\, Pr^{0{,}33}$$

$$\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_{bed}}$$

$$+ \sqrt{1 - \varepsilon_{bed}}\ \frac{2}{1 - \frac{B_{bed}}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}}\left(\frac{B_{bed}}{1 - \frac{B_{bed}}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}^2}\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_f} - 1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}\ln\left(\frac{k_p}{B_{bed}}\right) - \frac{B_{bed} + 1}{2} - \frac{B_{bed} - 1}{1 - \frac{B_{bed}}{\frac{\lambda_p}{\lambda_f}}}\right)$$

$$B_{bed} = 1{,}25\left(\frac{1 - \varepsilon_{bed}}{\varepsilon_{bed}}\right)^{10/9}$$

$$\frac{\lambda_r^{eff}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} + \frac{u_m\, \rho_f\, Cp_m d_p}{8\,\lambda_f}$$

Coefficient d'échange thermique global (zone de réaction – zone de perméation)

$$\frac{1}{U_m} = \frac{1}{h_{m_i}} + \frac{D_{r_1}\, ln\left(\frac{D_{r_1} + 2e_m}{D_{r_1}}\right)}{2\lambda_m} + \frac{D_{r_1}}{D_{r_2}}\frac{1}{h_{m_o}}$$

$$h_{m_o} = \left(\frac{2{,}19}{Re_f^{\,0{,}667}} + \frac{0.78}{Re_f^{\,0{,}381}}\right)\frac{C_p u_m\, \rho_f}{Pr_f^{\,0{,}667}}$$

$$N_u' = \frac{h_{mi}(D_{r_2} - D_{r_1})}{\lambda_{sweep}} = 0.023\, Re_{sweep}^{0{,}8}\, Pr_{sweep}^{0{,}4}\left(\frac{D_{r_2}}{D_{r_1}}\right)^{0{,}45}$$

$$Re_f = \frac{d_p u_m\, \rho_f}{\mu\,(1 - \varepsilon_{bed})}$$

$$Re_{sweep} = \frac{(D_{r_2} - D_{r_1})\, u_{m_s}\, \rho_{f_s}}{\mu_s}$$

$$Pr_f = \frac{C_p\, \mu}{\lambda_f}$$

$$Pr_{sweep} = \frac{C_{p_s}\, \mu_s}{\lambda_{sweep}}$$

Annexe D

Résultats complémentaires et supplémentaires pour les cas présentés dans le chapitre 5

Cas 1

L'évolution des profils des fractions molaires pour le Cas 1 du **Tableau 5.2** du chapitre 5 (séparations eau et DME) est présentée sur la **Figure D.1**.

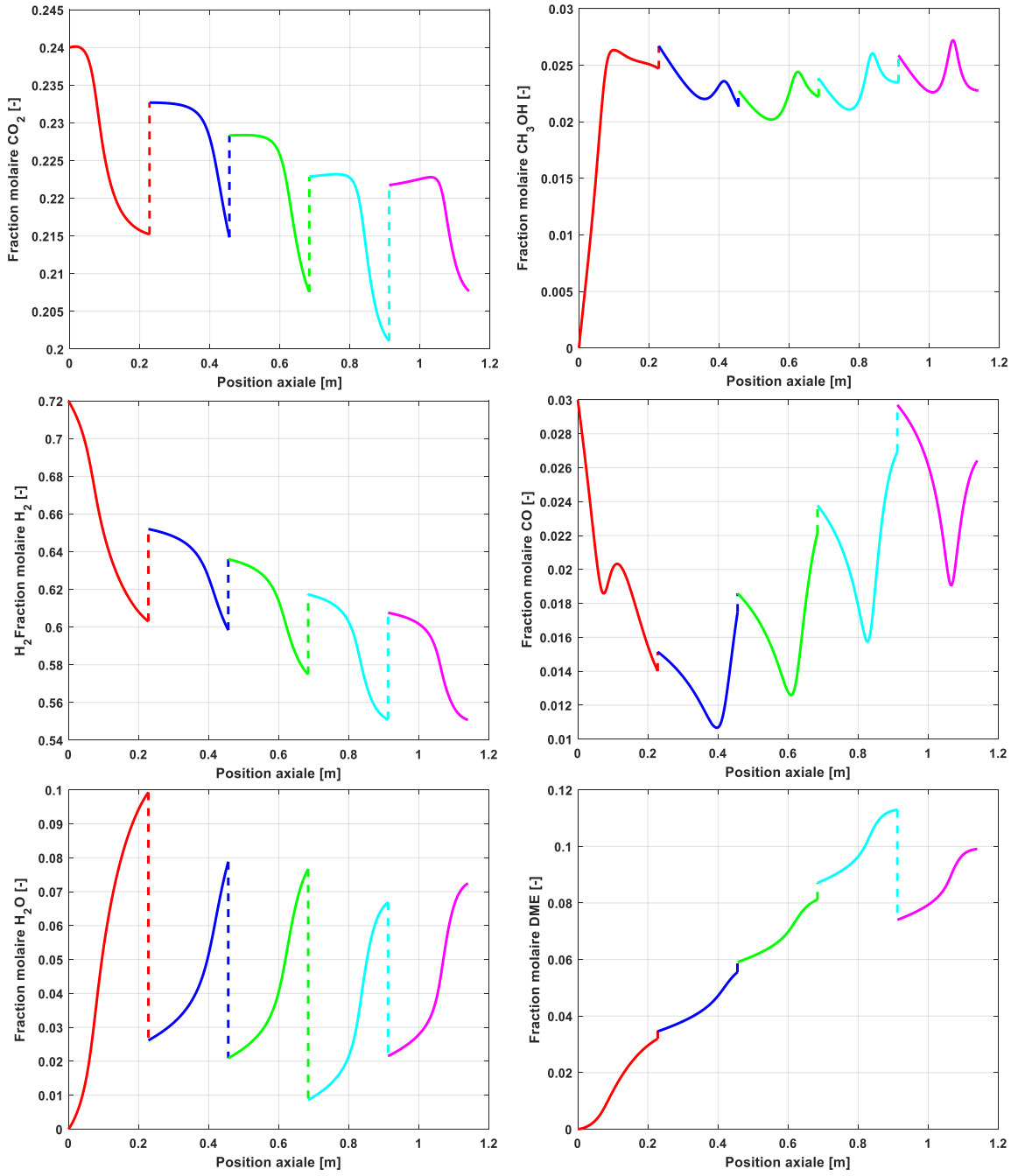


Figure D.1 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 1.

Cas 1'

Les résultats du Cas 1', qui considère uniquement la séparation de l'eau, sont présentés sur la **Figure D.2** et dans le **Tableau D.1**.

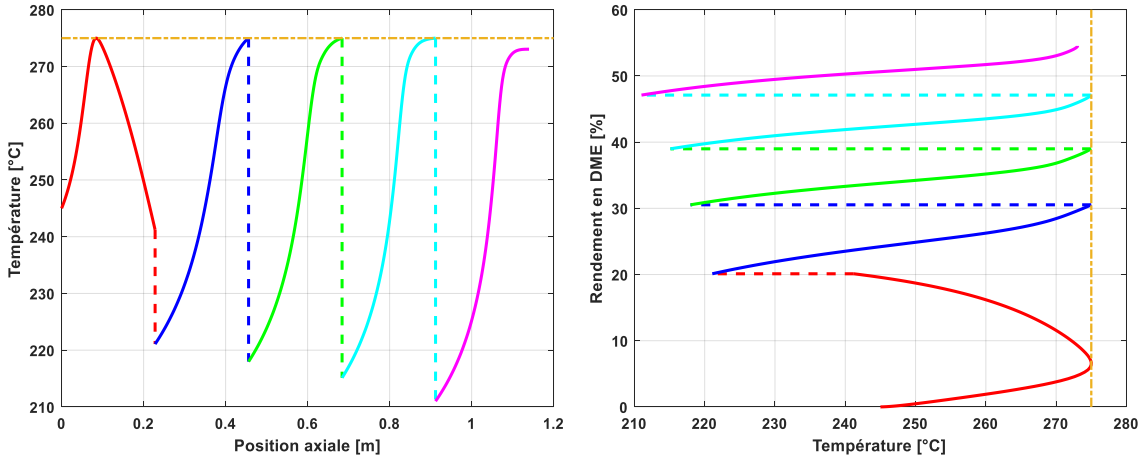


Figure D.2 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 1'.

Tableau D.1 : Résultats du Cas 1' en présence d'une séparation intermédiaire (eau uniquement).

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5
Régime thermique	Isopéribolique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique
Température d'entrée [°C]	245	221,07	217,9822	215,1281	211,0053
Température du fluide caloporteur [°C]	195,92	–	–	–	–
Taux de séparation du DME	0	0	0	0	–
Taux de séparation de l'eau	0,6785	0,7355	0,8835	1	–
Rendement en DME [%]	54,54				

Cas 2

Contrairement au Cas 1, le régime thermique des réacteurs n'est pas imposé dans le Cas 2. Les modes adiabatique ($R_T = 1$) et isopéribolique ($R_T = 2$) sont pris en compte dans ce cas. Les **Figure D.3** et **Figure D.4**, présentées ci-dessous, présentent l'évolution des profils des débits et des fractions molaires pour le Cas 2, respectivement.

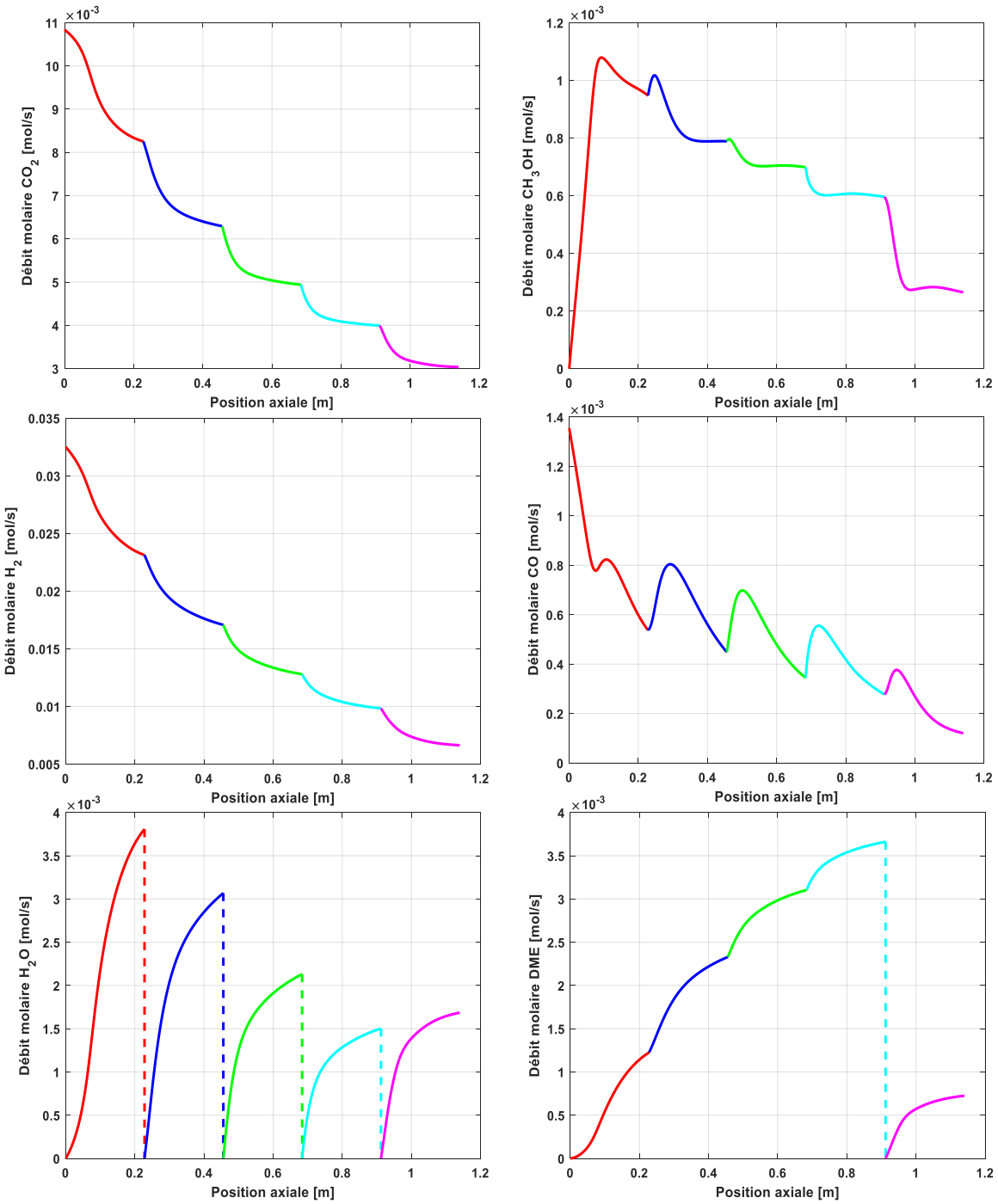


Figure D.3 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 2.

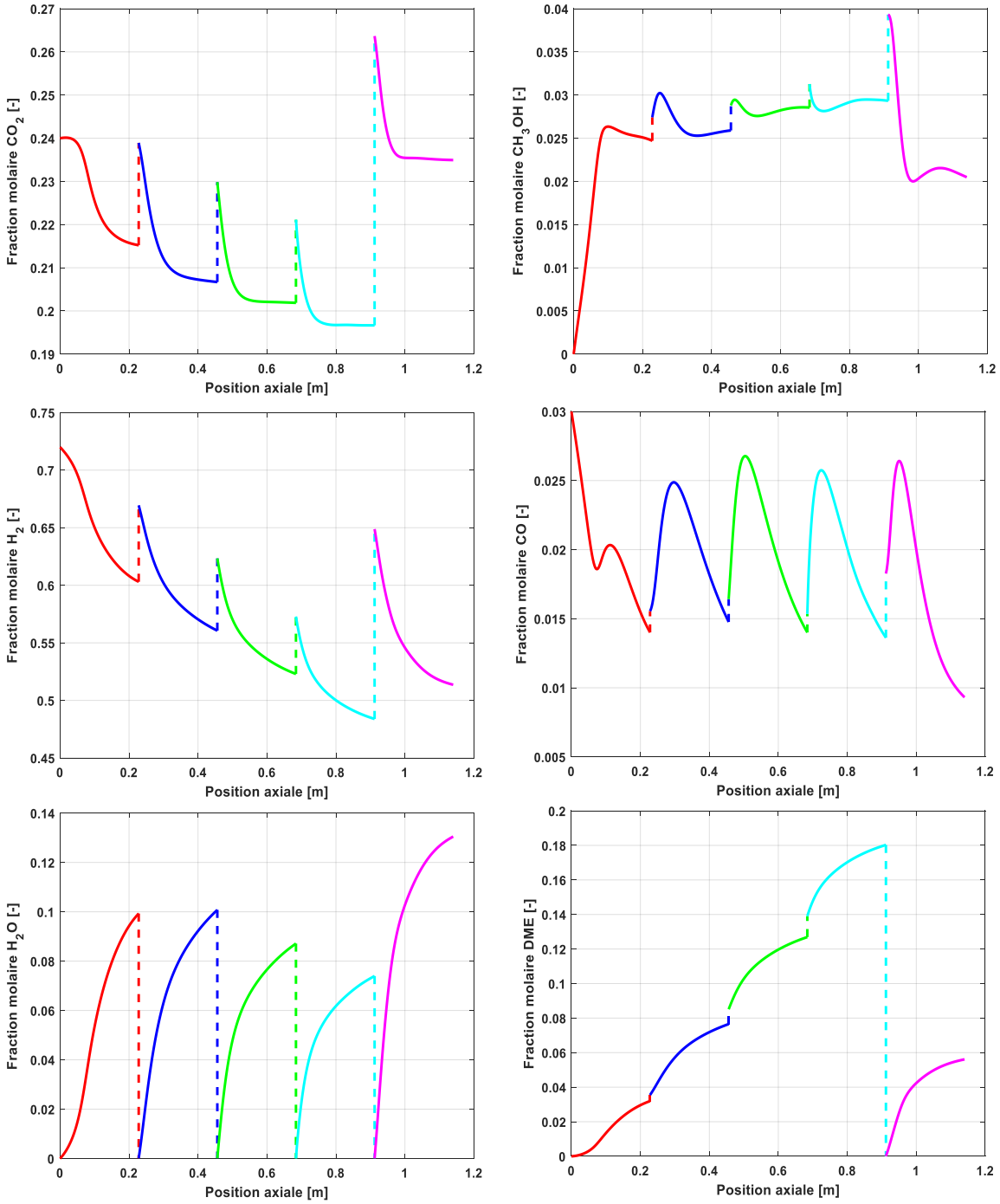


Figure D.4 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 2.

Cas 3''

Le problème d'optimisation du Cas 3'' est similaire à celui du Cas 3' traité dans le chapitre 5 avec 6 réacteurs dans la série. Les résultats du Cas 3'', qui considère la séparation de l'eau et l'apport/séparation de l'hydrogène, sont présentés sur la **Figure D.5** et dans le **Tableau D.2**.

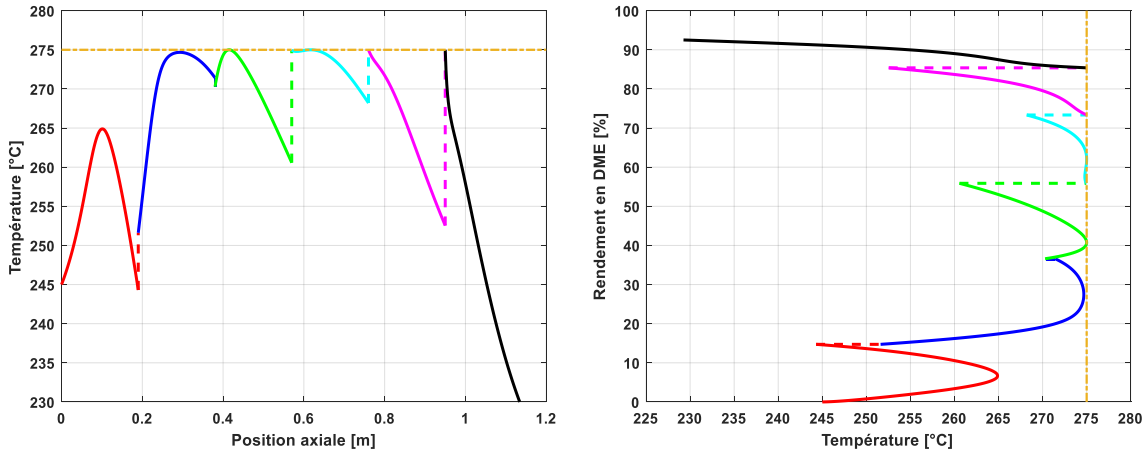


Figure D.5 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas 3''.

Tableau D.2 : Résultats du Cas 3'' en présence d'une séparation intermédiaire (H_2O et H_2) et la possibilité d'apport de H_2 : cascade de 6 réacteurs isopériboliques. (App : Apport ; Sép : Séparation)

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Régime thermique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique	Isopéribolique
Température d'entrée [°C]	245,00	257,27	270,28	274,94	274,99	275
Température du fluide caloporteur [°C]	192	233,14	220,78	241,59	228,50	212,77
App/Sép H_2	-1	-1	$-0{,}03$	0,24	0,44	–
Taux de séparation de l'eau	1	1	1	1	0,9999	–
Rendement en DME [%]	92,52					
Conversion de CO_2 [%]	97,35					

Concernant l'apport de l'hydrogène, un apport total (deux fois le flux d'hydrogène déjà disponible) est requis à l'entrée du deuxième et du troisième réacteur de la série. Par rapport au réacteur du milieu de la série, le flux d'hydrogène sortant du 3ème est suffisant pour l'alimentation optimale en hydrogène du réacteur suivant. Au-delà du milieu de la série, l'apport de l'hydrogène n'est plus nécessaire : l'extraction graduelle de l'hydrogène est requise. Quasiment le quart puis la moitié du flux d'hydrogène est à extraire.

Les **Figure D.6** et **Figure D.7**, présentées ci-dessous, présentent l'évolution des profils des débits et des fractions molaires pour le Cas 3'', respectivement.

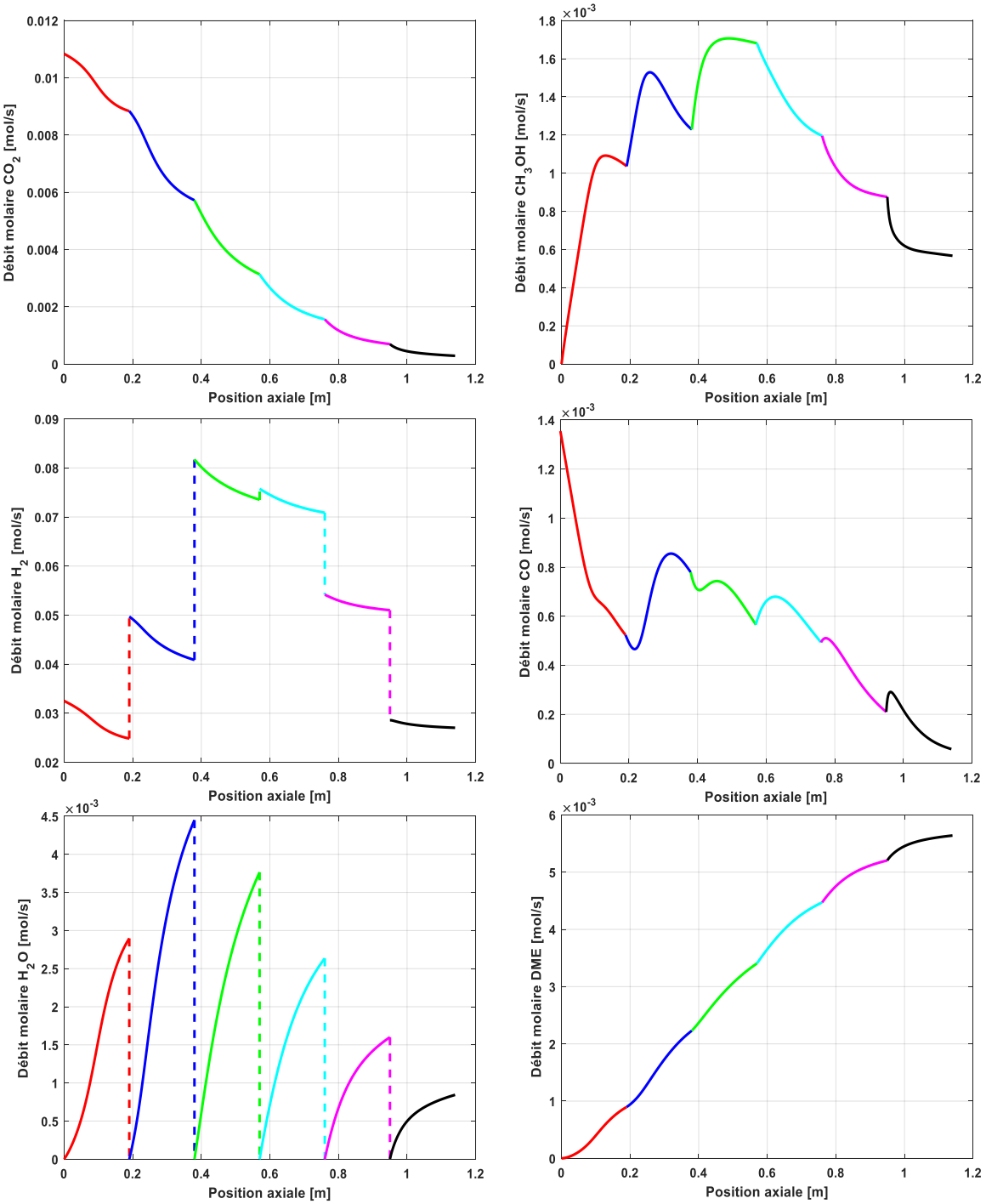


Figure D.6 : Évolution des profils des débits molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3''.

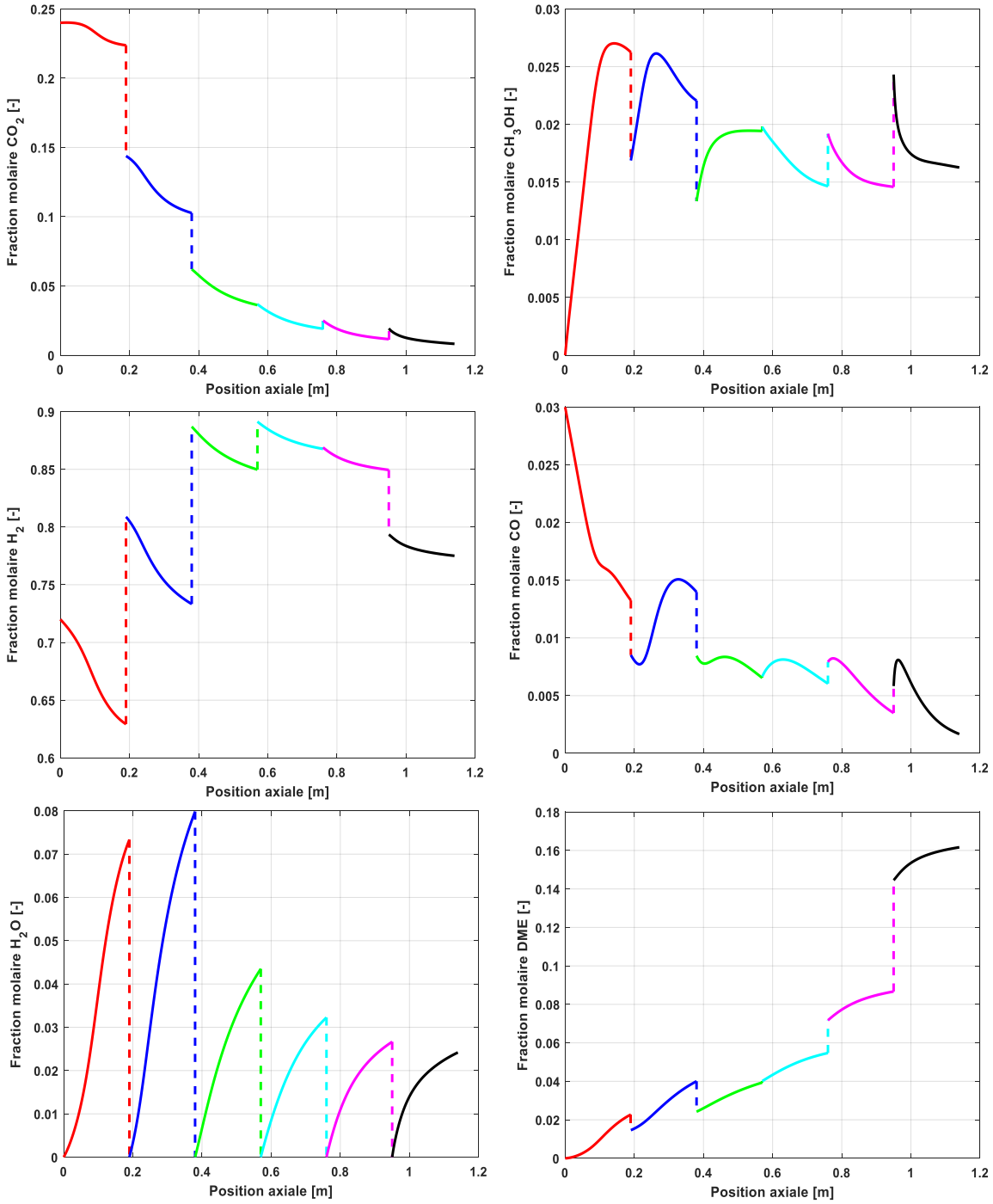


Figure D.7 : Évolution des profils des fractions molaires au sein des réacteurs de la cascade pour le Cas 3''.

Cas supplémentaires non présentés dans le chapitre 5

Le **Tableau D.3** résume certains cas supplémentaires qui n'ont pas été présentés dans le cœur du chapitre 5.

Tableau D.3 : Quelques cas d'optimisation supplémentaires.

Optimisation	Variables de décision	Remarques/Résultat descriptif
Cas A5	$T_{interstage}, S_R^{H_2O}, S_R^{DME}, z_w$	N_R = 5 Tous les réacteurs sont adiabatiques de longueur différente
Cas A7	$T_{interstage}, R_T, T_c, S_R^{H_2O}, S_R^{méthanol}, S_R^{H_2O}$ $, S_R^{DME}$	La séparation du méthanol n'a pas été favorisée. Ce cas revient, donc, aux mêmes résultats du Cas 2 traité dans le Chapitre 4.

Avec :

N_R : le nombre de réacteurs dans la série ;

$T_{interstage}$: Température à l'entrée de chaque réacteur ;

T_c : Température du fluide caloporteur ;

S_R^i : Taux de séparation intermédiaire de l'espèce i ;

R_T : Régime thermique ;

z_w : Longueur de chaque réacteur.

Cas A5

Dans le cas d'étude où tous les réacteurs adiabatiques ont été considérés de même longueur, aucun résultat n'a pu satisfaire la contrainte de température imposée. Cependant, le même nombre de réacteurs a été conservé avec une optimisation de la longueur de chacun ($[z_w\ ;\ z_{w+1}]$). Cette optimisation de longueur non-équidistante est codée sous Matlab en agissant sur les points extrêmes de chaque morceau en maintenant les points aux limites $z = 0$ et $z = L_{tot}$.

Le problème d'optimisation pour ce Cas A5 est formulé de la manière suivante :

$$Min_{\begin{pmatrix} T_{interstage} \\ T_c \\ S_R^{H_2O} \\ S_R^{DME} \\ z_w\{0\leq w\leq 5\} \end{pmatrix}} \left\{ OF = -Y_{DME} + P_p \sum_{i'=1}^{N'} G_{i'}^2 \right\}$$

s.a.

$$190\ °C \leq T_{interstage,w'} \leq 275\ °C; 1 \leq w' \leq N_R$$

$$190\ °C \leq T_c \leq\ 245\ °C$$

$$0 \leq S_R^{H_2O} \leq 1$$

$$0 \leq S_R^{DME} \leq 1$$

$$0 \leq z_w \leq L_{tot}\ ; w \in [0{,}5]$$

$$G_1' = max\{0, (T(z) - 548)\}$$

Dans ce cas, des contraintes d'inégalités et d'égalité sont ajoutées aussi pour contrôler le problème d'optimisation. Ces dernières peuvent s'exprimer ainsi :

$$z_w < z_{w+1}\ ; w \in [0{,}5]$$

$$z_w = 0\ ; w = 0$$

$$z_w = L_{tot}\ ; w = 5$$

Les résultats d'optimisation pour ce cas sont donnés sur la **Figure D.8** et dans le **Tableau D.4**.

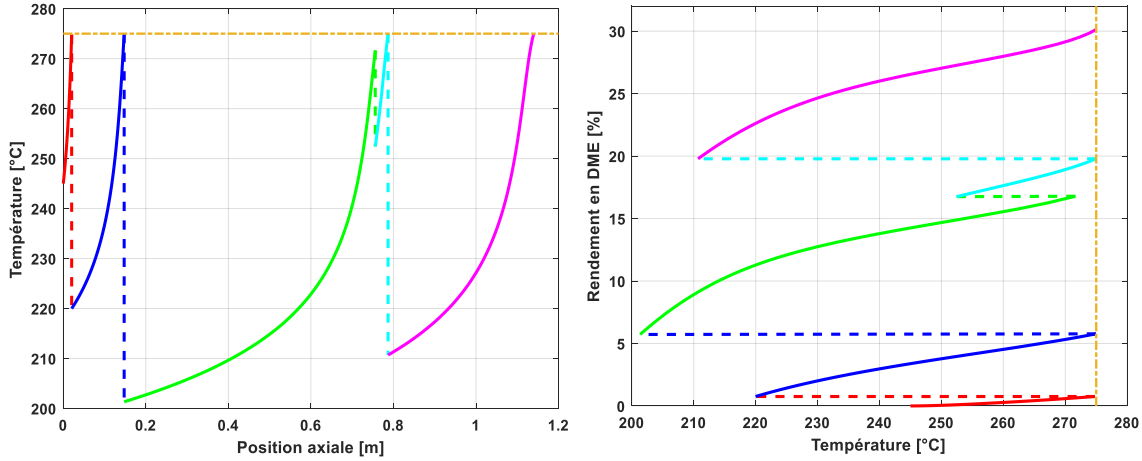


Figure D.8 : Évolution de la température au sein des réacteurs de la cascade (gauche) et évolution du rendement en DME en fonction de la température locale au sein des réacteurs (droite) pour le Cas A5.

Tableau D.4 : Résultats du Cas A5 en présence d'une séparation intermédiaire (eau et DME).

Réacteur	R1	R2	R3	R4	R5
Régime thermique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique	Adiabatique
Température d'entrée [°C]	245	219,98	201,33	252,43	210,68
Taux de séparation du DME	0,0670	0,0056	0	0	–
Taux de séparation de l'eau	0,4765	0,6538	0,6916	0,9911	–
Longueur optimale	0,2280 **/0,0203**	0,4560 **/0,1475**	0,6840 **/0,7559**	0,912 **/0,7870**	1,14 $= Ltot$
Rendement en DME [%]	30,14				

Les résultats du Cas A5 montrent que l'ajout du degré de liberté (optimisation de la longueur des réacteurs) offre la possibilité d'une série de réacteurs totalement adiabatiques tout en respectant la contrainte de température imposée. Les longueurs optimales sont indiquées en caractère gras dans le **Tableau D.4**, comparées aux longueurs identiques. Ces résultats montrent des réacteurs généralement plus petits à l'entrée, suivis d'un réacteur plus long, puis à nouveau des petits réacteurs. Ce cas n'est pas vraiment utile d'un point de vue économique, car des rendements de l'ordre de 34% ont été obtenus dans des configurations réacteur-échangeur sans avoir aucune séparation intermédiaire. Ce résultat montre l'importance d'un réacteur-échangeur intensifié dans cette configuration.

Annexe E

Résultats complémentaires indiquées dans le chapitre 6

La **Figure E.1** présente la matrice de projection associée au **Tableau 6.4** présenté dans le chapitre 6. Cette matrice de projection possède une dimension de 25 lignes par 25 colonnes où chaque grandeur du **Tableau 6.4** peut être visualisée en fonction d'une autre grandeur du **Tableau 6.4**. La diagonale de cette matrice de projection représente un axe de symétrie (miroir) par rapport aux résultats donnés au-dessus et en-dessous de cette diagonale.

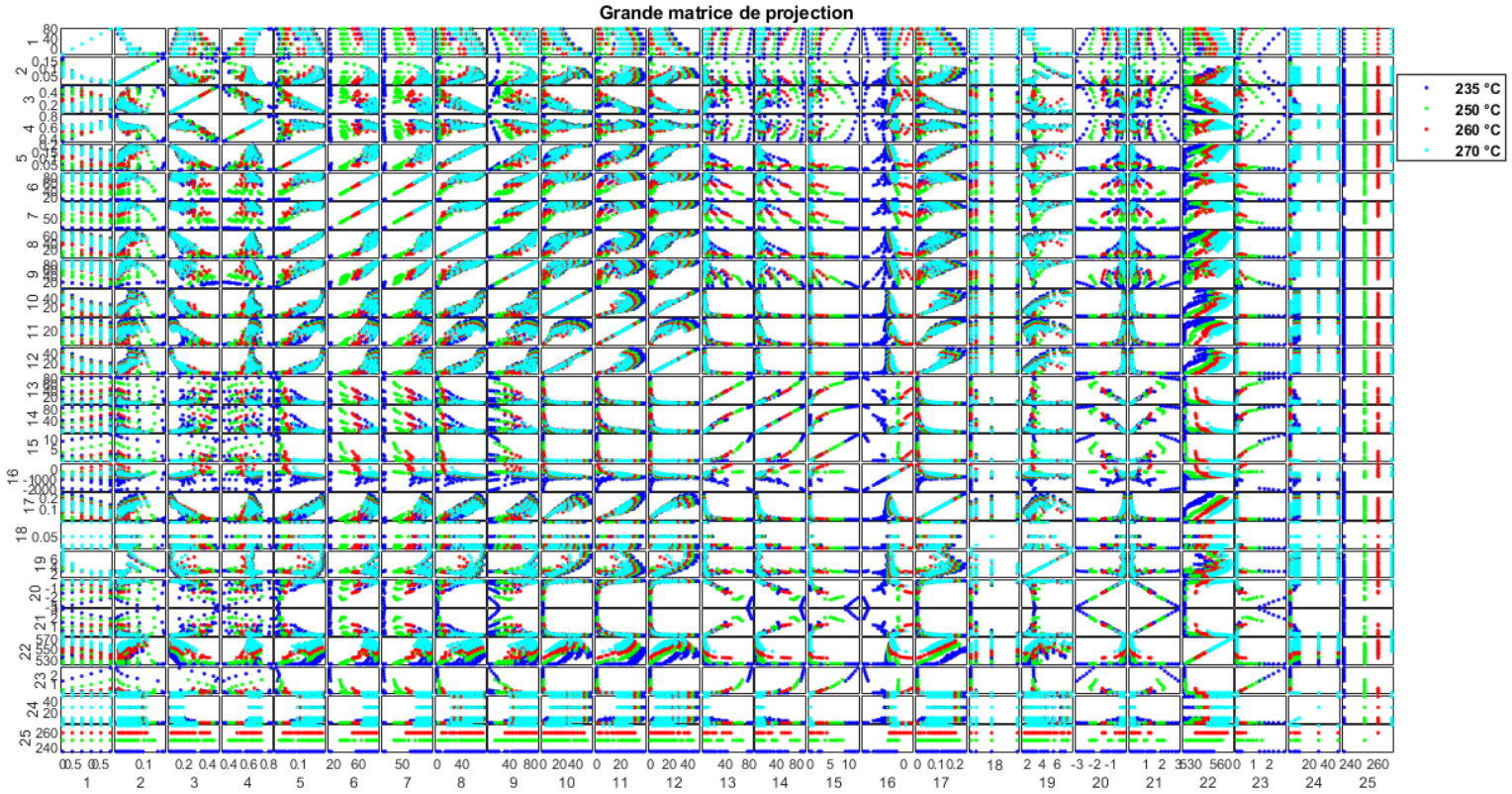


Figure E.1: Représentation de la matrice de projection associée au **Tableau 6.4** du chapitre 6 (légende en fonction de la température du fluide caloporteur).

La **Figure E.2** présente la matrice des critères des solutions multicritères non-dominées après l'application du concept de Pareto. La **Figure E.3** présente la matrice des critères en fonction des variables de décision pour les solutions multi-critères non-dominées. Comme déjà expliqué dans le chapitre 6, les **Figure E.2** et **Figure E.3** mettent en évidence la grande diversité des solutions multi-critères non-dominées.

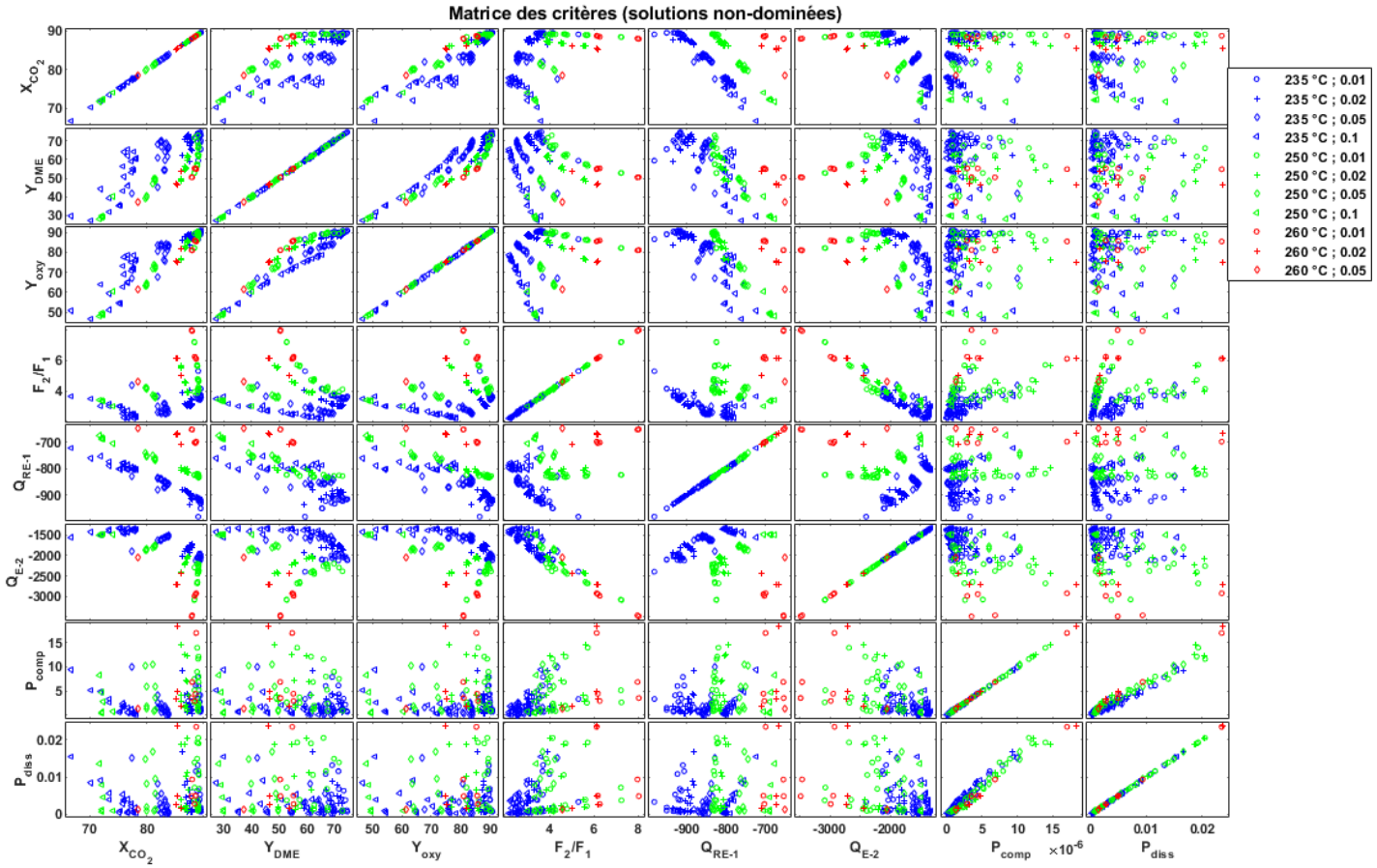


Figure E.2 : Matrice des critères pour les solutions multi-critères non dominées.

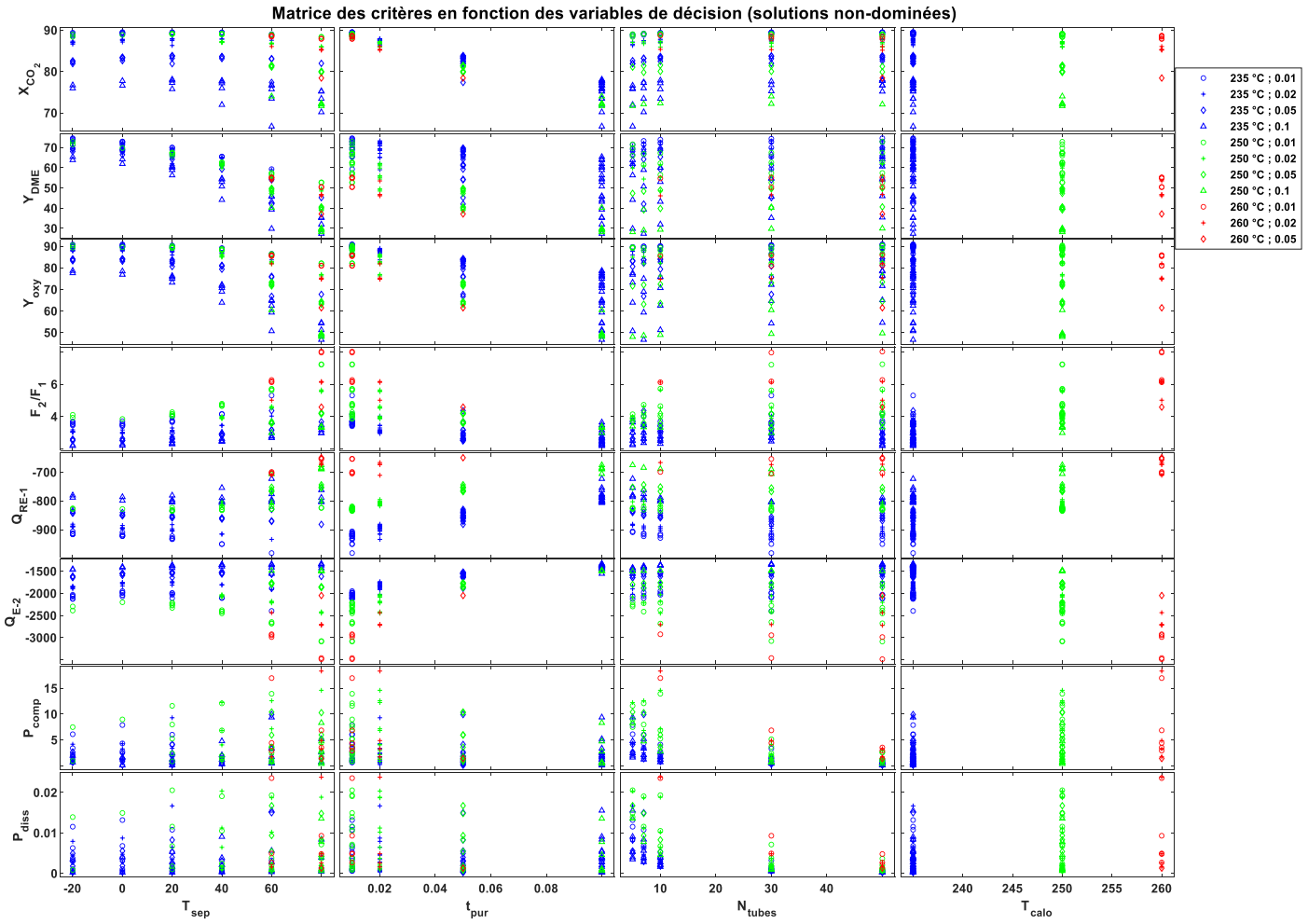


Figure E.3 : Matrice des critères en fonction des variables de décision pour les solutions multi-critères non-dominées.

Notions sur l'évaluation économique sous ProSim

Une évaluation économique repose sur le calcul des coûts engendrés par un projet donné. Une estimation économique peut être réalisée sous ProSim grâce à la disponibilité d'un module d'Evaluation économique qui sera déposé dans le flowsheet avec un mode de calcul adapté selon le besoin de l'utilisateur.

Les principales méthodes d'évaluation économique utilisées sont décrites dans le livre de référence de Chauvel et al. (2001). Il s'agit de la Méthode des Modules Fonctionnels (MMF) et la Méthode Pré-Estime (MPE). Ces méthodes sont incorporées sous ProSim, et la plupart des informations nécessaires à la l'utilisation de ces méthodes sont déjà préremplies avec des valeurs par défaut, ce qui rend pratique l'utilisation de ce module. Ces deux méthodes sont différentes dans l'évaluation du coût d'investissement. La différence entre les deux méthodes réside principalement dans la nécessité de données de dimensionnement pour les équipements : la MMF ne nécessite pas de données de dimensionnement à l'inverse de la MPE.

Ces deux méthodes permettent de calculer les prix de base des équipements, les prix réels non montés des équipements, les prix réels montés et les prix des catégories d'équipements qui indiquent la somme des prix réels montés des équipements appartenant à une catégorie donnée.

Par exemple, pour un cas ressemblant à notre procédé, les équipements qui seront pris en compte pour les calculs économiques sont principalement les compresseurs, le réacteur et le séparateur flash. Les corrélations permettant le calcul du prix de base sont dépendantes des paramètres de l'équipement et des conditions de fonctionnement. On retrouve pour le réacteur le débit total, la pression du courant d'entrée, le temps de passage et un paramètre lié à la conversion monétaire d'une devise à une autre. Une fois le prix de base déterminé, le prix réel non monté est calculé en utilisant des facteurs de corrections qui dépendent de différents paramètres d'un équipement à un autre. Le facteur de correction dans le cas du réacteur dépend uniquement du matériau. Par la suite, le prix réel monté est calculé en prenant en compte d'autres facteurs : le facteur d'assemblage qui est généralement fixe pour chaque équipement, les facteurs de dimensionnement qui sont calculés à partir des corrélations dépendantes de la catégorie de chaque équipement et de la somme des prix réels non montés de chaque équipement d'une catégorie identique.

Le lecteur peut trouver toutes ces informations dans le manuel d'évaluation économique des procédés de Chauvel et al. (2001) et dans l'aide en ligne de ProSimPlus. Certaines données doivent être sélectionnées par l'utilisateur (données relatives au dimensionnement des équipements, type de matériau, etc.). Afin de répondre au principal objectif de cette annexe, des informations à préparer sont nécessaires avant la réalisation de cette évaluation économique sous ProSim. Les éléments à préparer sont les suivants :

- Le prix de l'électricité d'origine renouvelable en euro par unité d'énergie (x €/MWh) ;
- Le prix de l'hydrogène obtenu à partir de l'électrolyse de l'eau (électrolyseur alimenté par une électricité d'origine renouvelable) : prix en euro par unité de masse d'hydrogène ;
- Le prix du CO_2, qui dépend de la quantité d'énergie consommée pour sa récupération ;
- La durée de vie du catalyseur ;
- Le prix du catalyseur utilisé (en euro par unité de masse de catalyseur) ;
- La durée de vie de chaque équipement ;
- Les coûts de maintenance de chaque équipement (fixe, pourcentage du coût d'investissement du prix réel de l'équipement, etc.) ;
- La durée de vie du projet ;
- La durée de fonctionnement annuelle de l'usine ;
- Le taux d'actualisation.

En plus de ces points, un module sous forme d'un Windows Script (WS), dédié spécialement au catalyseur, doit être ajouté. Ce Windows Script sera connecté avec le module d'évaluation économique par un courant d'information sortant du Windows Script comme illustré ci-dessous sur la **Figure E.4**, pour imposer une certaine séquence de calcul.

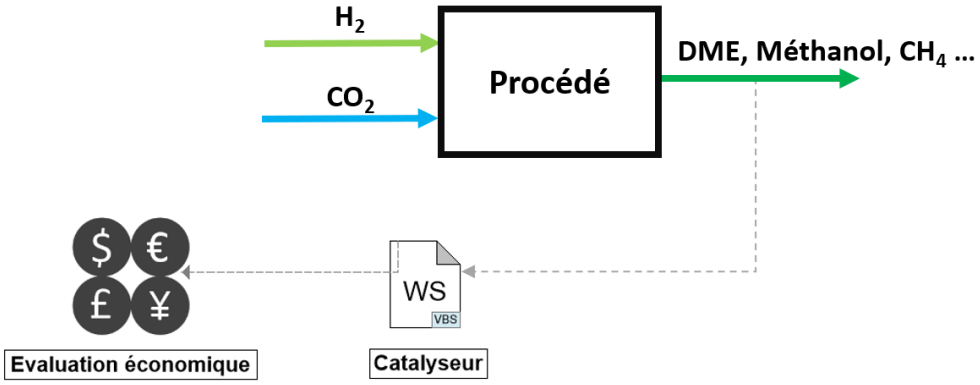


Figure E.4 : Utilisation d'un module utilisateur connecté au module d'évaluation économique sous ProSim.

Cette étape doit être réalisée afin de retrouver ce module ajouté, dédié au catalyseur, dans le module d'évaluation économique pour prendre en considération le prix du catalyseur dans la part des CAPEX. Une fois que le module apparaît dans l'onglet des opérations unitaires du module d'évaluation économique, la formule permettant l'estimation du prix final du catalyseur doit être renseignée. La fonction permettant le calcul du prix de base du catalyseur présentera comme arguments le prix du catalyseur en euro par unité de masse de catalyseur, le volume du réacteur considéré et la densité du lit catalytique.

D'une manière générale, un certain nombre d'informations par rapport au contexte dans lequel l'étude de l'évaluation économique va s'effectuer doit être disponible, avant la réalisation des calculs qui sont dépendant du type d'équipement, du prix de la matière première, etc. Cependant, ces résultats de l'évaluation risquent d'être influencés par les caractéristiques d'emplacement des sites industriels et celles du marché énergétique, c'est la raison pour laquelle il faut disposer d'un certain nombre de connaissances fiables comme indiqué ci-dessus.

Annexe F

Application de la méthode du pincement

Efficacité et stockage de l'énergie

Dans les types de procédés mettant en œuvre des réactions exothermiques équilibrées (DME, méthanol, etc.), des grandes quantités d'énergie thermique (chauffage et refroidissement) et mécanique (compression et détente) sont requises. Une efficacité (η) dans ce type de procédé, représenté par la boîte noire illustrée sur la **Figure F.1**, peut être quantifiée par l'équation (F.1).

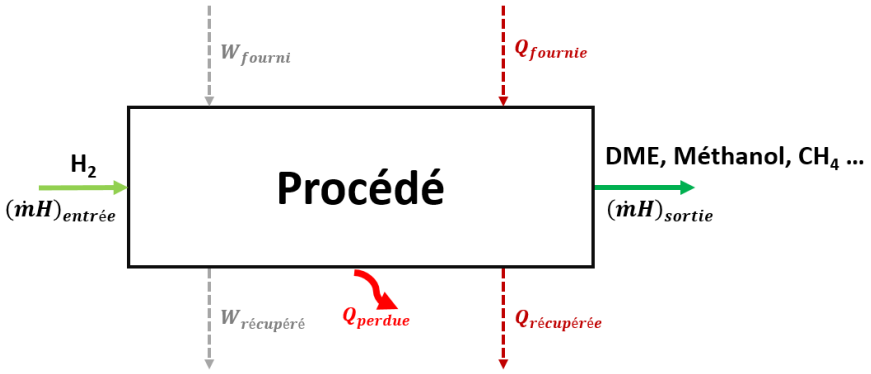


Figure F.1 : Schéma représentatif d'un procédé indiquant les principales frontières intervenant dans un bilan énergétique.

Le bilan énergétique associé à cette boîte noire est défini en considérant tout flux de matière ou d'énergie traversant ses frontières. Cette efficacité est calculée principalement sur la base des LHV et des débits massiques $\dot{m}$ du produit désiré et d'hydrogène fourni en alimentation du procédé, ainsi que de la chaleur et du travail fournis et rejetés au/du système. Sur le schéma de la **Figure F.1**, les principaux flux de matière, liés à leur contenu énergétique, sont ceux de l'hydrogène (combustible initial) et du principal produit final désiré, par exemple, DME, méthanol, etc. (combustible final).

$$\eta = \frac{\dot{m}_{produit} LHV_{produit} + \delta Q^{récupérée} + \delta W^{récupéré}}{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2} + \delta Q^{fournie} + \delta W^{fourni}} \quad \text{(F.1)}$$

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{n_c} Q_{chaud} - \sum_{i'=1}^{n_f} Q_{froid} \rightarrow \begin{cases} \delta Q > 0 \leftrightarrow \delta Q^{fournie} = \delta Q \; et \; \delta Q^{récupérée} = 0 \\ \delta Q < 0 \leftrightarrow \delta Q^{récupérée} = \delta Q \; et \; \delta Q^{fournie} = 0 \end{cases}$$

$$\delta W = \sum_{j=1}^{n_{comp}} W_{compression} - \sum_{j'=1}^{n_{turb}} W_{turbine} \rightarrow \begin{cases} \delta W > 0 \leftrightarrow \delta W^{fourni} = \delta W \; et \; \delta W^{récupéré} = 0 \\ \delta W < 0 \leftrightarrow \delta W^{récupéré} = \delta W \; et \; \delta W^{fourni} = 0 \end{cases}$$

Où $\dot{m}_{produit}$ désigne le débit massique du produit désiré (DME, méthanol, etc.), LHV indique la teneur énergétique donnée par le pouvoir calorifique inférieur, $\delta Q^{récupérée}$ et $\delta Q^{fournie}$ représentent, respectivement, la quantité d'énergie thermique récupérée et celle apportée du/au système, $\delta W^{récupéré}$ et δW^{fourni} représentent, respectivement, le travail mécanique récupéré et celui fourni du/au système. Dans le cas où la chaleur rejetée par le système n'est pas valorisée, la quantité de chaleur perdue peut être exprimée par la relation suivante :

$$Q_{perdue} = -\delta Q^{récupérée}$$

Par exemple, dans le cas de notre système classique de synthèse directe du DME, le travail mécanique est représenté uniquement par celui fourni aux compresseurs (aucune turbine dans le procédé). De même, la **Figure 6.18** avait montré que les besoins en refroidissement sont toujours supérieurs aux besoins en chauffage, d'où le calcul de l'efficacité peut être simplifié de la manière suivante :

$$\begin{cases} \delta W^{récupéré} = 0 \\ \delta Q^{fournie} = 0 \\ Q_{perdue} = -\delta Q^{récupérée} \end{cases} \rightarrow \eta = \frac{\dot{m}_{produit} LHV_{produit} - Q_{perdue}}{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2} + \sum_{j=1}^{n_{comp}} W_{compression}}$$

Une efficacité de l'ordre de 30% est obtenue pour ce type de systèmes. Or, l'efficacité de ces procédés reste relativement faible en raison des grandes pertes d'énergie dans le système. Par conséquent, l'efficacité peut être améliorée s'il y avait une bonne exploitation de l'énergie, d'où l'intérêt d'une intégration thermique du procédé.

Ce point de l'intégration thermique de procédé sera abordé dans la section suivante. Cette intégration thermique ne sera pas étudiée pour répondre à la notion d'efficacité discutée précédemment, mais pour identifier dans quelle mesure l'intégration thermique, en tant qu'outil d'ingénierie, peut être exploitée pour répondre aux objectifs de l'intensification des procédés.

Intégration et intensification des procédés

L'intégration de procédés, essentiellement commencée par l'intégration de chaleur (utilisant la méthode du pincement), fait partie des méthodologies permettant de réunir plusieurs parties de procédés afin de limiter la consommation de ressources. La notion d'intégration thermique peut se résumer comme étant le couplage thermique de courants de procédé afin de parvenir à une récupération de chaleur. En d'autres termes, l'intégration de procédés étudie le potentiel d'amélioration d'échange de chaleur entre les sources et les puits de chaleur (courants chauds et froids), dans le but de réduire les besoins utilitaires en chauffage et en refroidissement, ainsi que leurs coûts associés.

En résumé, l'intégration de la chaleur offre un potentiel intéressant pour réduire les besoins énergétiques globaux, ce qui conduit donc à un système plus efficace et plus rentable. La chaleur récupérée peut être utilisée pour assurer le chauffage ou le refroidissement du procédé de manière à substituer les utilités chaudes ou froides.

Au cours de cette section, la méthodologie du pincement sera appliquée pour une analyse des possibilités de récupération de chaleur au sein du procédé. Cette section présente également un aperçu d'amélioration du procédé en interne en se basant sur la réduction des besoins énergétiques utilitaires. Certaines simplifications seront prises en compte lors de l'application de la méthode pour le schéma classique du procédé de synthèse directe du DME. Cependant, d'autres détails peuvent être nécessaires lors de la résolution de problèmes industriels réels. Les bases fondamentales de l'intégration thermique sont rappelées dans la deuxième partie de cette Annexe F (section "Bases fondamentales"). Ce travail discute principalement l'évaluation des objectifs de récupération de chaleur et les bases de conception de réseaux d'échangeurs de chaleur associés à cette récupération.

Récupération de chaleur : procédé de synthèse de DME

De la même manière que dans les précédents paragraphes, les données nécessaires pour l'étude de la récupération de chaleur doivent être recensées et présentées de manière méthodique. La récupération de données peut se faire en suivant quelques étapes qui peuvent être résumées de la manière suivante :

- Examiner le schéma de procédé qui contient éventuellement des échangeurs de chaleur (généralisés) ;
- Tous les échangeurs de chaleur présents dans le procédé doivent être remplacés par des échangeurs de chaleur fictifs ;
- Le schéma de procédé doit être réorganisé en regroupant tous les équipements de refroidissement et de chauffage de la même catégorie ;
- Les besoins en refroidissement et en chauffage des courants essentiels du schéma de procédé sont répertoriés et présentés dans un tableau global de données.

Les échangeurs fictifs décrits dans la deuxième étape, appelés consignateurs de température sous l'environnement ProSim, ont été déjà identifiés dans le chapitre 6 en vue d'une intégration thermique dans cette partie. Les consignateurs de température utilisés pour satisfaire la tâche de chauffage ou de refroidissement reflètent les besoins nets de chauffage et de refroidissement des courants du schéma de procédé.

Comme cette partie doit servir à la maîtrise initiale de la méthodologie du pincement, et comme le mélange réactionnel circulant dans la boucle est riche en hydrogène (gaz diatomique), la principale hypothèse simplificatrice considérée est la suivante :

ii) Les capacités calorifiques isobares massiques des courants matières sont toutes supposées constantes : $Q = H_S - H_E = \dot{m}(\bar{H}_S - \bar{H}_E) = \dot{m}\bar{C}_P(T_S - T_E)$.

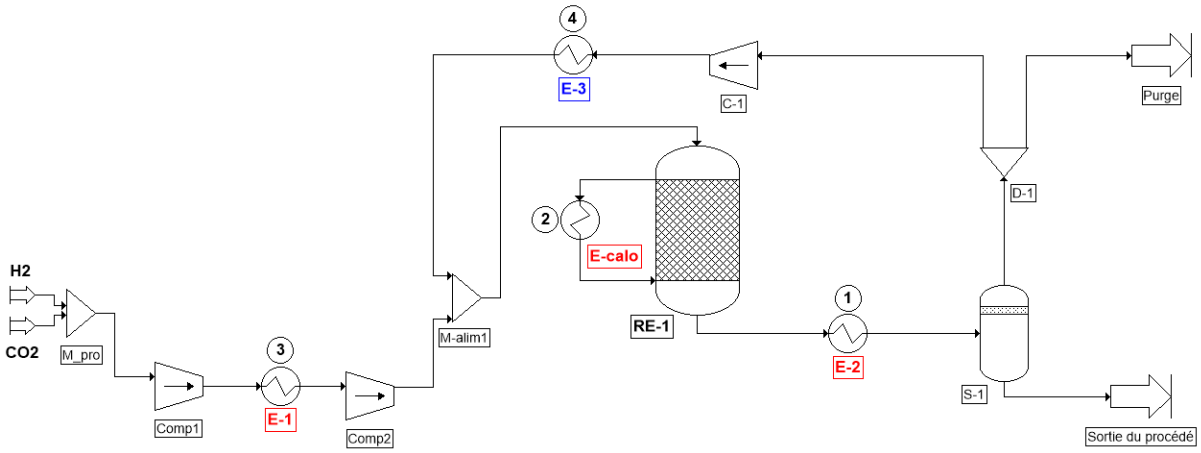


Figure F.2 : Schéma de procédé considéré pour l'application de la méthodologie d'intégration (H_2/CO_2 =3, Tcalo = 235 °C, Ntub = 7, tpur = 2%, Tsep = 0 °C).

La **Figure F.2** présente le schéma de procédé de synthèse du DME utilisé pour l'analyse de la récupération de chaleur, qui contient principalement quatre consignateurs de température. Pour la génération de la table de données, l'application de la dernière étape, décrite précédemment, sur le schéma de procédé de la **Figure F.2**, fournie le **Tableau F.1**. Dans cette méthode, les courants chauds sont représentés en rouge et les courants froids sont représentés en bleu.

Tableau F.1 : Données disponibles pour l'intégration thermique.

Consignateur	Courant	$T_{entrée}(°C)$	$T_{sortie}(°C)$	$Q(W)$	$\dot{m}\bar{C}_P\ (W/°C)$
E-2	1 : Chaud	235,71	0	-1774,55	7,528
E-calo	2 : Chaud	235	$T_{calo\,in}$	-892,77	$(\dot{m}\bar{C}_P)_{calo}$
E-1	3 : Chaud	146,68	132,1	-21,25	1,458
E-3	4 : Froid	0	250	789,49	3,157

La valeur de la température d'entrée du fluide caloporteur dans la calandre du réacteur ($T_{calo_{in}}$) est un degré de liberté qui peut prendre plusieurs valeurs. Le choix de cette valeur dépend des objectifs visés. Dans notre cas, l'échangeur 'E-calo' a pour objectif de ramener le fluide sortant de la calandre à 235 °C de l'état vapeur au point de rosée à l'état liquide au point de bulle à une température théorique de 235 °C, d'où la nécessité d'un $(\dot{m}\bar{C}_P)_{calo}$ très grand.

Dans le but de l'évaluation des possibilités de positionnement des échangeurs de chaleur, la première phase consiste à construire un schéma à quadrillage croisé, avec un sens spécifique des courants chauds et des courants froids : de droite à gauche pour les courants chauds (distribution horizontale) et de gauche à droite pour les courants froids (distribution verticale). Le schéma général et le schéma appliqué sur le procédé de synthèse de DME (**Figure F.2**) sont donnés sur la **Figure F.3**. Le schéma général présente 'N' courants chauds et 'M-N' (avec M>N+1) courants froids. Cette structure quadrillée présente les points de croisement des courants chauds et des courants froids.

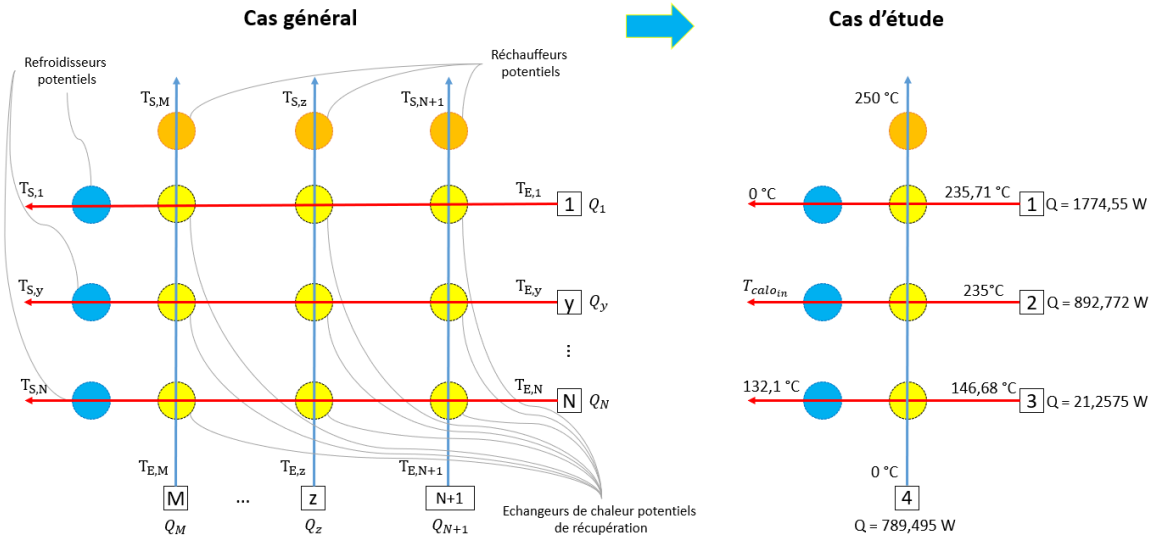


Figure F.3 : Schéma initial à quadrillage croisé.

L'étape suivante consiste à étudier les besoins globaux de chauffage et de refroidissement du procédé. Plusieurs possibilités de positionnement des échangeurs de chaleur de récupération sont disponibles. Par exemple, dans le procédé étudié, trois possibilités peuvent être évaluées (si on admet uniquement un échangeur de chaleur) : a) le refroidissement du courant chaud (1) par couplage avec le courant froid (4) ; b) le refroidissement du courant chaud (2) par couplage avec le courant froid (4) ; et c) le refroidissement du courant chaud (3) par couplage avec le courant froid (4). Tous ces cas peuvent être évalués comme illustré sur la **Figure F.4**.

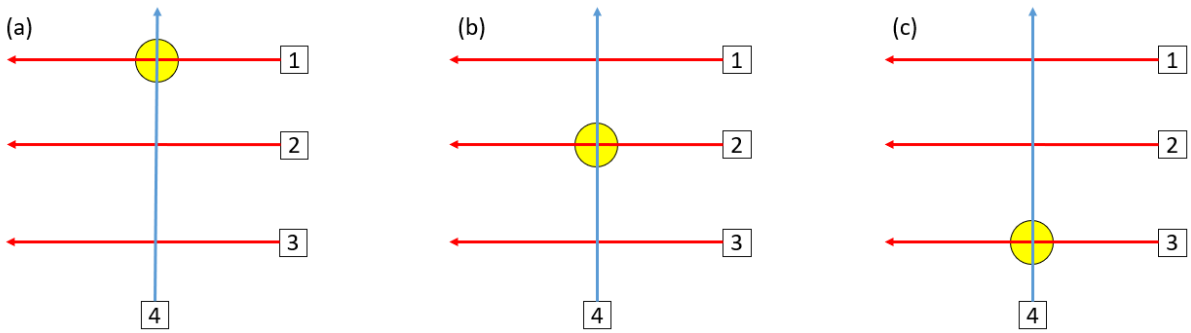


Figure F.4 : Evaluation des possibilités de placement des échangeurs de chaleur pour le cas d'étude.

Pour un $\Delta T_{min} = 10\ °C$ (différence de température minimale permise), prenons le dernier cas comme exemple (cas (c)) pour étudier la possibilité de mise en place des échangeurs de chaleur. Plus d'explications et de détails seront donnés ultérieurement pour cette différence de température minimale. Dans le cas (c), un exemple d'étude de la possibilité de refroidissement du courant chaud (3) par couplage avec le courant froid (4) peut être représenté comme sur la **Figure F.5**.

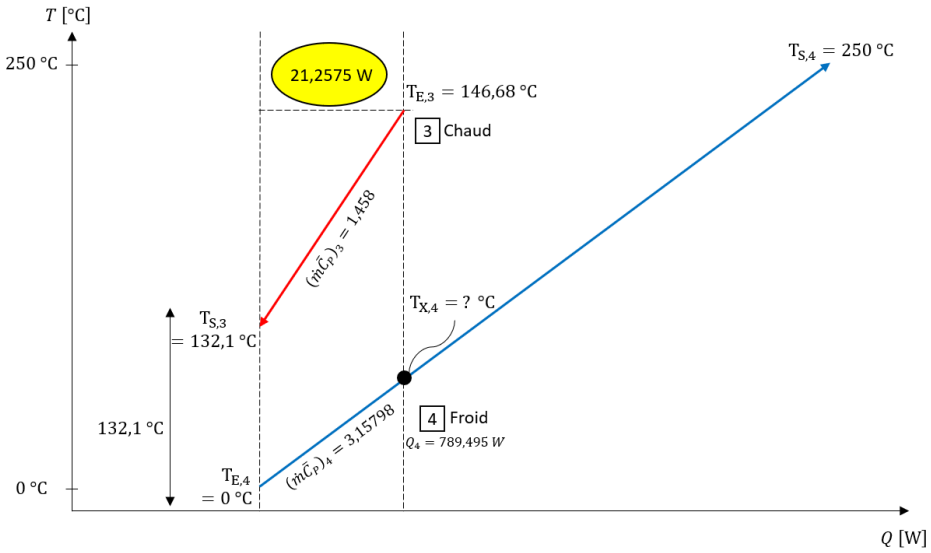


Figure F.5 : Couplage possible du courant (3) avec le courant (4).

De manière générale, cette figure indique que la plus petite différence de température pour cet éventuel couplage se trouve à l'extrémité froide et qu'elle est de 132,1 °C. Cette représentation montre aussi que les deux courbes divergent dans le sens de l'augmentation de température, donc, un tel couplage est possible. En choisissant cette option, le besoin en refroidissement du courant (3) sera entièrement satisfait et sa température finale de 132,1 °C sera atteinte. Or, le besoin en chauffage du courant (4) sera partiellement satisfait en atteignant une température ($T_{X,4}$) plus petite que la température de sortie ($T_{S,4}$) requise. Dans ce cas, le besoin restant en chauffage sera satisfait par une utilité chaude. La température ($T_{X,4}$) peut être calculée de la manière suivante :

$$T_{X,4} = \frac{Q_4}{(\dot{m}\bar{C}_P)_4} + T_{E,4}$$

En procédant de la même manière, toutes les possibilités pour un cas d'étude peuvent être analysées. Lors de l'évaluation de ces possibilités, on peut constater que certains cas ne sont pas faisables. Par exemple, citons un cas d'un courant chaud (y) possédant un $(\dot{m}\bar{C}_P)$ plus faible que celui du courant froid (z) (**Figure F.6**).

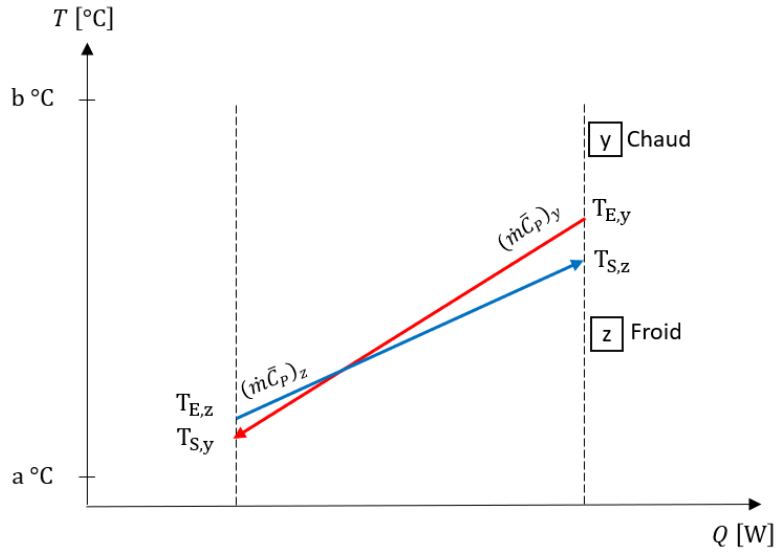


Figure F.6 : Couplage non réalisable entre un courant chaud (y) et un courant froid (z).

En suivant les courbes des deux courants de droite à gauche, une convergence entre ces deux derniers peut être observée. Cela signifie qu'à partir d'une certaine différence de température de départ donnée ($T_{E,y} - T_{S,z}$), la différence de température à l'intérieur de l'échangeur de chaleur diminuerait progressivement, franchissant à un moment donné la contrainte minimale de température (ΔT_{min}) et finissant par être nulle (**Figure F.6**). Il s'agit d'une condition impossible qui permet de rejeter cette possibilité de couplage.

A la fin de ces évaluations, on peut se forger une idée à propos des échangeurs de chaleur pour la récupération de chaleur, et estimer les besoins restants en chauffage et en refroidissement par des utilités externes. Par ailleurs, les possibilités des réseaux offerts par cette analyse ne sont pas forcément toutes les solutions possibles. Par exemple, d'autres réseaux peuvent contenir plus d'échangeurs de chaleur de récupération pour des besoins plus faibles en utilités externes. De même, des utilités externes en chauffage ou en refroidissement peuvent être retirées en adaptant la valeur de la différence minimale de température autorisée.

Courbes composites

Pour chaque procédé, on peut distinguer principalement deux courbes : i) une pour les courants chauds, nommée la courbe composite chaude (représentée en rouge), et ii) une pour les courants froids, nommée la courbe composite froide (représentée en bleu). Pour une différence de température minimale donnée, ces courbes composites renseignent sur les quantités de chaleur disponible et requise au sein d'un procédé. Cette différence de température minimale permise (ΔT_{min}) est la plus basse différence de température susceptible d'être rencontrée au niveau de tout échangeur de chaleur du réseau. Sa valeur est un paramètre de design qui peut être déterminée en choisissant un compromis entre une meilleure récupération de chaleur et le coût de fabrication de l'échangeur. Cependant, pour chaque valeur de ΔT_{min}, il est possible d'identifier la quantité de chaleur maximale récupérable entre courants de procédé.

Pour une application numérique, des valeurs pour les paramètres du fluide caloporteur ont été affectées. Le **Tableau F.2** présente les données utilisées dans cette partie.

Tableau F.2 : Données disponibles pour la construction des courbes composites du schéma de procédé de la **Figure F.2**.

Courant	$T_{entrée}(°C)$	$T_{sortie}(°C)$	$Q(W)$	$\dot{m}\bar{C}_P\ (W/°C)$
1 : Chaud	235,71	0	-1774,55	7,528
2 : Chaud	235	234,9	-892,77	8927,7
3 : Chaud	146,68	132,1	-21,25	1,458
4 : Froid	0	250	789,49	3,157

Les principales étapes pour la construction des courbes composites sont données dans la deuxième partie de cette Annexe F. Certaines étapes sont illustrées sur la **Figure F.7**. La **Figure F.7**a présente les différents courants chauds séparément. La **Figure F.7**b présente la courbe composite chaude. Les étapes intermédiaires entre les deux représentations de la **Figure F.7** sont résumées sur la **Figure F.20**. La courbe composite froide s'obtient de la même manière, et elle présentée sur la **Figure F.8**.

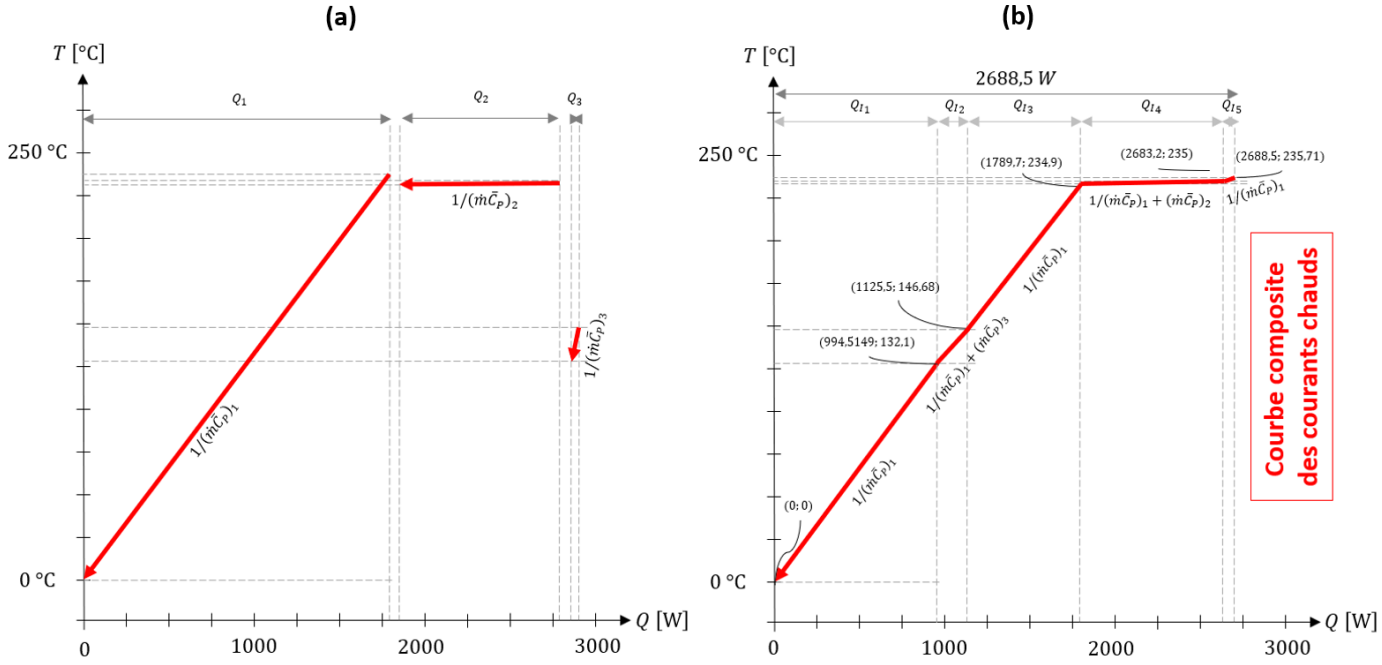


Figure F.7 : a) Représentation des courants chauds séparément ; b) Représentation de la courbe composite chaude.

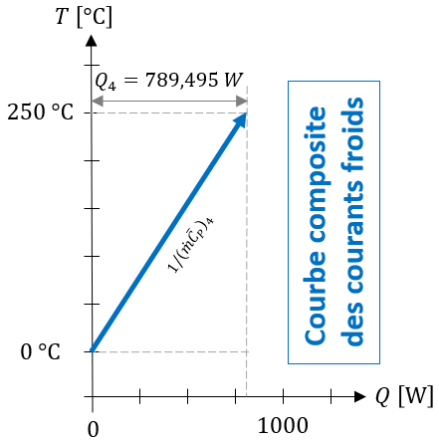


Figure F.8 : Représentation de la courbe composite froide.

Afin d'identifier la quantité de chaleur maximale récupérable ainsi que les cibles de consommation minimale d'énergie nécessaire pour satisfaire les besoins d'un procédé, les deux courbes composites doivent être regroupées sur le même graphique (**Figure F.9**). Elles peuvent alors être déplacées de manière horizontale (flèches jaunes). Ces deux courbes doivent être rapprochées de sorte à ce que le plus petit écart de température entre les deux courbes soit égal à ΔT_{min}.

Comme on peut le constater sur la **Figure F.9**, le déplacement de la courbe composite froide induit une variation de la quantité de chaleur récupérable ainsi que des besoins minimaux en chauffage et en refroidissement ($Q_{chauf_{min}}$ et $Q_{ref_{min}}$). Sur ce type de graphique, la quantité d'énergie qui peut être récupérée est décrite par la zone de recouvrement entre les deux courbes composites. Plus cette zone de recouvrement est large, plus la quantité de chaleur récupérée est grande et plus les besoins en utilités sont faibles. A partir d'un certain recouvrement, les courbes atteignent la différence de température minimale autorisée fixée dans l'étude. Au-delà de cette limite, aucun recouvrement supplémentaire n'est possible. Le point le plus proche des deux courbes est qualifié de "point de pincement". L'établissement de ce pincement délimite donc les frontières absolues de la récupération d'énergie au sein du procédé.

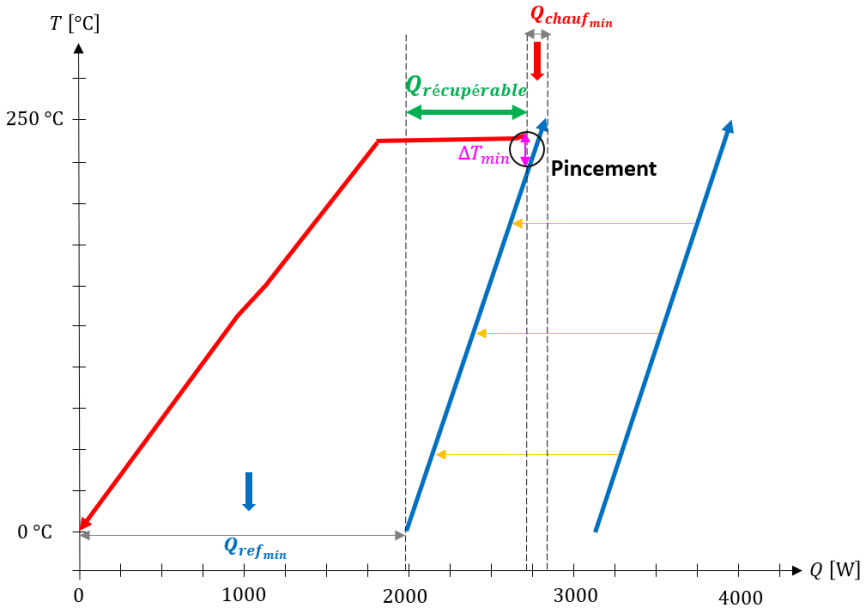


Figure F.9 : Représentation des courbes composites sur le même graphique ($\Delta T_{min} = 10\ °C$).

Cette construction montre que cette zone de recouvrement, et donc, la quantité de chaleur récupérable, dépend de la valeur de ΔT_{min} fixée, pour le même ensemble de courants chauds et froids de procédé. C'est la raison pour laquelle le terme de ΔT_{min} a été décrit précédemment comme étant un paramètre important du design. Plus ΔT_{min} est grand, plus les possibilités de récupération d'énergie des courants chauds vers les courants froids deviennent faibles, conduisant à une augmentation des besoins en chauffage et en refroidissement. Cette quantité de chaleur récupérable est d'autant plus faible que ΔT_{min} est grand.

Comme pour tous les critères discutés dans les précédentes sections, le critère économique doit être pris en compte pour la détermination de la valeur optimale de ΔT_{min}. D'un côté, une valeur plus grande de ΔT_{min} induit de plus grands besoins en utilités. D'un autre côté, une grande valeur de ΔT_{min} est synonyme d'une plus grande différence de température entre les fluides circulant au sein de l'échangeur, permettant de réduire la surface d'échange thermique, et donc, le coût. Inversement, pour des faibles ΔT_{min}, les besoins énergétiques baissent, mais le coût d'investissement augmente.

Dans ce cas de figure, un compromis entre l'économie d'énergie et les investissements en capital doit être défini. Les valeurs de ΔT_{min} sont généralement de l'ordre de 10 à 20 °C dans des échangeurs tubulaires (ProSim.net).

Dans notre cas d'étude, cette représentation met en évidence les plus grands besoins en refroidissement que ceux en chauffage. Cela était attendu en raison de l'exothermicité du procédé et des conditions de récupération du produit désiré (séparation énergivore). Pour remplir ces besoins, il faut disposer d'une utilité chaude à un niveau de température supérieur à celui du courant froid d'une part, et d'autre part, d'une utilité froide à un niveau de température inférieur à celui du courant chaud. Par rapport aux résultats présentés dans les sections précédentes, une température de séparation supérieure à 0 °C (5 °C par exemple, comme le montre **Tableau 6.9** et les **Figure 6.21** et **Figure 6.22**) peut être utilisée afin d'éviter une source froide à une température négative. C'est à ce niveau qu'on constate aussi l'importance du choix optimal de cette température de séparation pour répondre aux enjeux énergétiques, techniques et économiques. De même, ce résultat met en évidence l'importance de l'étude de sensibilité au sens de l'optimisation multi-critère réalisée dans ce chapitre.

De même, dans ce cas d'étude, le maximum de récupération de chaleur est recommandé pour un pincement le plus haut possible. Cette construction montre aussi le rôle capital de la température du fluide caloporteur et le débit correspondant dans l'analyse du pincement. Une quantité de chaleur récupérée d'autant plus grande que la pente $(1/(\dot{m}\bar{C}_P)_{calo})$ est faible. En outre, le choix de la température du fluide caloporteur de 235 °C considéré induit l'impossibilité d'exploitation de la chaleur au-dessus du pincement, par conséquent, une utilité chaude reste indispensable. Par ailleurs, ce pincement le plus haut possible offre la possibilité d'exploiter tous les courants chauds sans aucune contrainte. Par contre, une exploitation du courant chaud au-dessus du pincement deviendrait possible si la température du caloporteur était supérieure ou égale à la température d'entrée dans le réacteur (250 °C). Or, ces températures offraient des résultats moins bons par rapport à tous les autres critères à une température du caloporteur de 235 °C comme montré dans les sections précédentes.

En résumé, cette construction montre l'importance de pincer le plus haut possible pour une plus grande récupération de chaleur. Cela revient principalement à la plus grande température des courants chauds disponibles, qui était la température de sortie du réacteur. Cependant, en plus de ΔT_{min}, la température du caloporteur, ainsi que le produit $((\dot{m}\bar{C}_P)_{calo})$ et la température de séparation sont les principaux degrés de liberté dans ce cas pour une plus grande récupération de chaleur.

Afin de pouvoir discuter quelques informations supplémentaires importantes fournies par la méthode, d'autres informations sont présentées en Annexe E pour un cas général de courbes composites (**Figure F.21**).

Après avoir introduit la méthodologie d'intégration thermique pour analyser la possibilité de récupération de chaleur, aucune configuration de réseau d'échangeurs de chaleur, utilisant les informations récupérées de cette analyse, n'est proposée jusqu'à présent. Cependant, la prochaine section sera consacrée à la conception du réseau d'échangeurs de chaleur de la manière la plus simple possible.

Conception de réseaux d'échangeurs de chaleur

L'analyse de la partie précédente fait partie des étapes nécessaires de la conception des systèmes de récupération de chaleur utilisant des échangeurs de chaleur / des réseaux d'échangeurs de chaleur. De même, la décomposition du problème de récupération de chaleur, discutée précédemment, offre un ensemble de règles pour le positionnement des couplages d'échange de chaleur au niveau du

pincement et l'évaluation ultérieure du design. Dans ce cadre, deux réseaux d'échangeurs de chaleur doivent être établis pour l'ensemble des courbes composites situées au-dessus et en-dessous du pincement. Afin de faciliter la compréhension, de permettre une application facile de l'approche utilisée et de bénéficier des conclusions qui en découlent, la démarche abordée pour la conception des réseaux d'échangeurs de chaleur par pincement repose sur des principes très simples.

Certains détails de la méthode utilisée pour la construction des réseaux d'échangeurs de chaleur sont fournis dans la deuxième partie de l'Annexe F (**Figure F.22**). Rappelons juste que la synthèse du réseau consiste d'abord en la division du problème au niveau du pincement à une zone en-dessous et une zone au-dessus du pincement.

Dans le but de concevoir un réseau qui minimise l'utilisation des sources énergétiques supplémentaires, les principales contraintes à respecter peuvent être résumées comme suit :

- Aucun échangeur de chaleur ne doit présenter une différence de température inférieure à ΔT_{min} ;
- Aucun transfert de chaleur à travers le pincement n'est toléré ;
- Aucune utilisation non justifiée des utilités n'est autorisée.

La méthodologie de conception du réseau d'échangeurs de chaleur est appliquée pour le schéma de procédé, rappelé sur la **Figure F.10**.

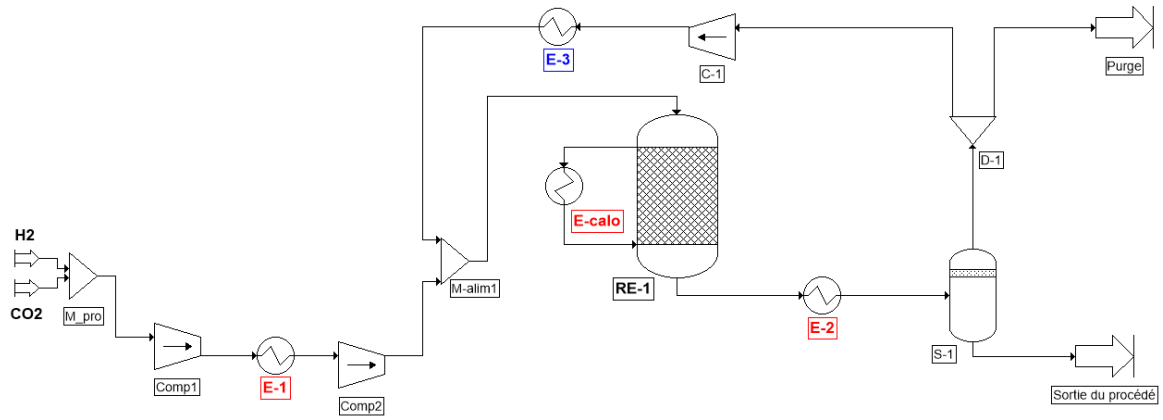


Figure F.10 : Rappel du schéma de procédé traité comme cas d'étude.

La **Figure F.11** présente les valeurs de $(\dot{m}\bar{C}_P)$ des courants chauds et froids du procédé (**Figure F.10**). Comme expliqué précédemment, une utilité chaude est indispensable au-dessus du pincement en raison de la non disponibilité de courants chauds dans cette zone. Cela explique l'absence des valeurs de $(\dot{m}\bar{C}_P)_{chaud}$ dans le tableau de droite de la **Figure F.11**. Par contre, en-dessous du pincement, on retrouve plusieurs possibilités de chauffage du courant froid à partir des courants chauds. Le tableau de gauche de la **Figure F.11** montre que, principalement, l'association des deux premiers courants avec le courant froid est une association fondamentale dans la mesure où ces deux courants chauds possèdent des valeurs de $(\dot{m}\bar{C}_P)$ supérieures à celle du courant froid. A contrario, l'association du dernier courant chaud avec le courant froid ne respecte pas formellement la règle du pincement discutée. Comme le tracé précédent de ces deux courants sur la **Figure F.6** avait montré la possibilité d'association de ces deux courants, il faut donc intégrer thermiquement ces deux courants même si la valeur de $(\dot{m}\bar{C}_P)_{chaud}$ n'est pas supérieure à celle de $(\dot{m}\bar{C}_P)_{froid}$.

Au-dessous du pincement	
$(\dot{m}\overline{C_P})_{chauds}$ ≥	$(\dot{m}\overline{C_P})_{froids}$
8927,7	3,15798
7,5285	
1,458	

Au-dessus du pincement	
$(\dot{m}\overline{C_P})_{chauds}$ ≤	$(\dot{m}\overline{C_P})_{froids}$
	3,15798

Figure F.11 : Tableaux des valeurs des ($\dot{m}\bar{C}_P$) du cas d'étude.

Quatre réseaux d'échangeurs de chaleur peuvent être construits pour le schéma du procédé (**Figure F.10**). Ces quatre réseaux, accompagnés de l'actualisation du schéma de procédé après l'intégration thermique, sont donnés ci-dessous pour une valeur de ΔT_{min} égale à 10 °C. Les abréviations UC et UF signifient, respectivement, Utilité Chaude et Utilité Froide.

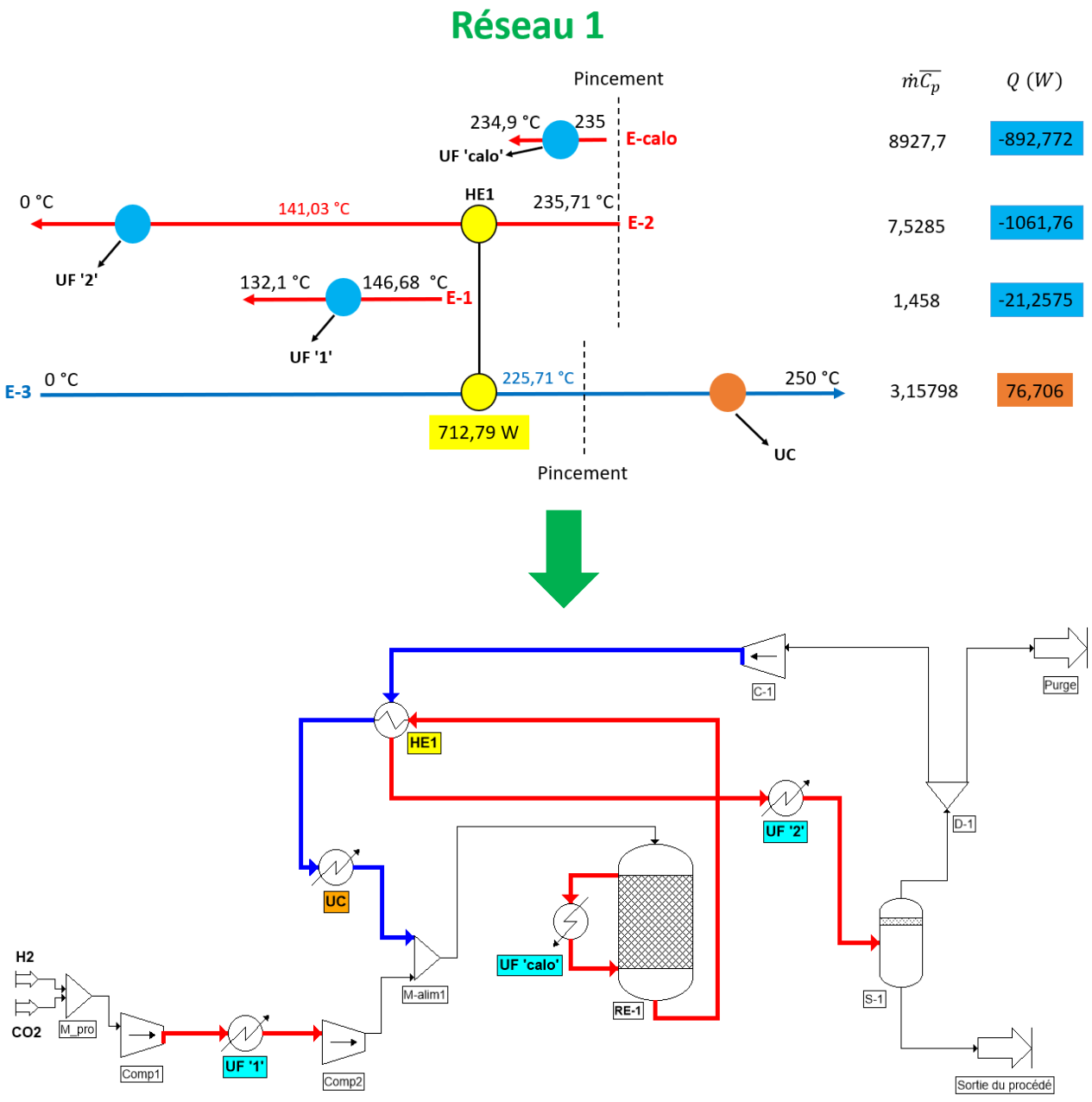


Figure F.12 : Réseau 1 d'échangeurs de chaleur.

Le Réseau 1 (**Figure F.12**) propose le chauffage du courant froid à partir du courant chaud sortant du réacteur (chaleur sensible). Ce réseau présente donc un seul échangeur généralisé et trois échangeurs utilitaires (refroidisseurs) pour assurer le refroidissement des autres courants chauds, et un seul échangeur utilitaire (réchauffeur) pour assurer le chauffage du courant froid jusqu'à la température d'entrée du réacteur. Comme expliqué précédemment, cette utilité chaude sera présente dans tous les autres réseaux proposés.

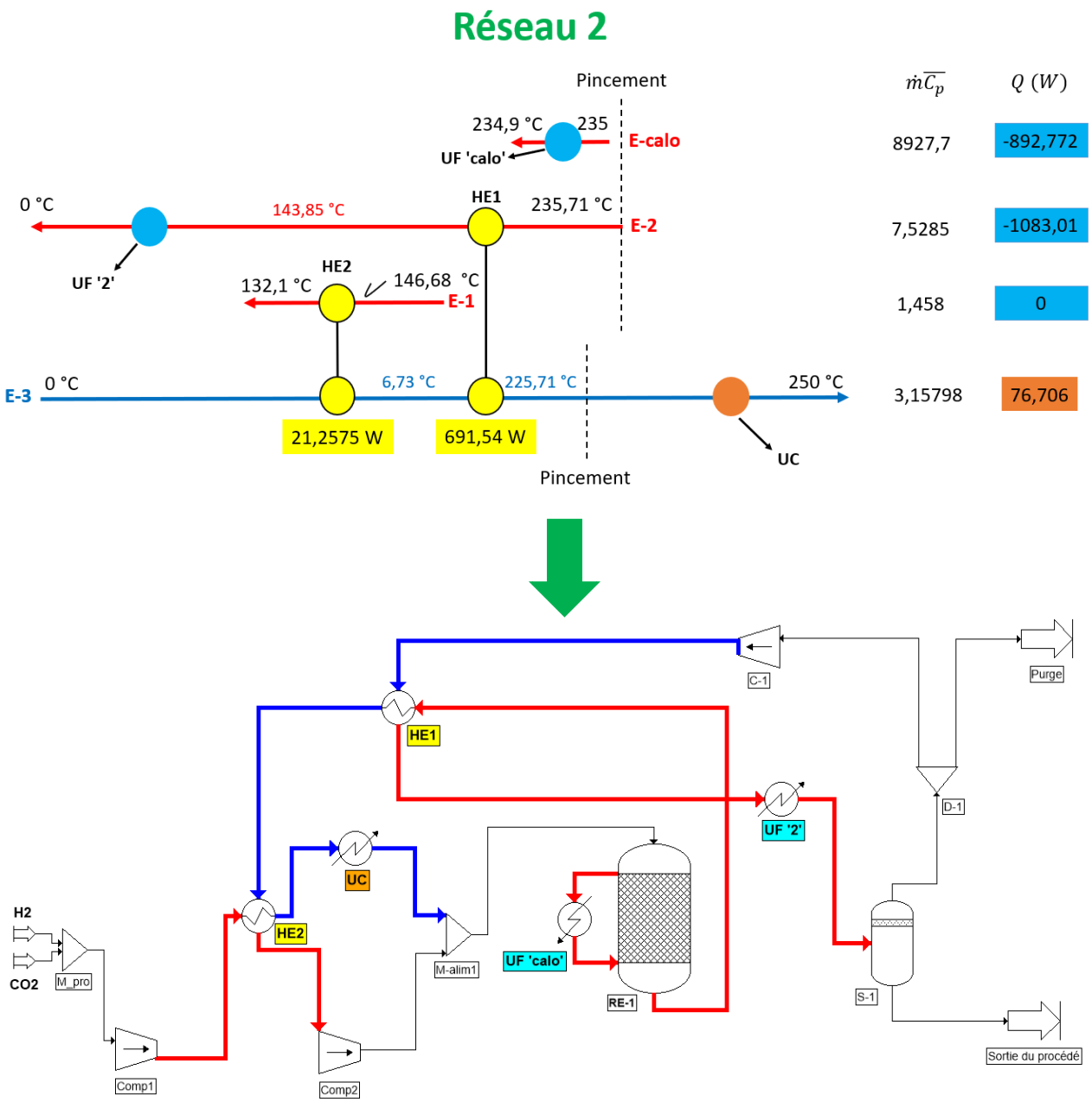


Figure F.13 : Réseau 2 d'échangeurs de chaleur.

Le Réseau 2 (**Figure F.13**) propose le chauffage du courant froid à partir du courant chaud sortant du réacteur et du courant chaud sortant du compresseur 'Comp1' (chaleurs sensibles). Ce réseau présente donc deux échangeurs généralisés et deux échangeurs utilitaires (refroidisseurs) pour assurer le refroidissement des autres courants chauds. Sur ce réseau, on retrouve la possibilité d'association du courant chaud, sortant du compresseur, avec le courant froid bien que le couple $(\dot{m}\bar{C}_P)_{chaud}$ est inférieur à $(\dot{m}\bar{C}_P)_{froid}$. Sur ce réseau, le choix réalisé pour le chauffage du courant froid offre la

possibilité de satisfaire complètement les besoins d'un courant implémenté dans cette association qui est marqué par le symbole ✓ ('tick-off' heuristic).

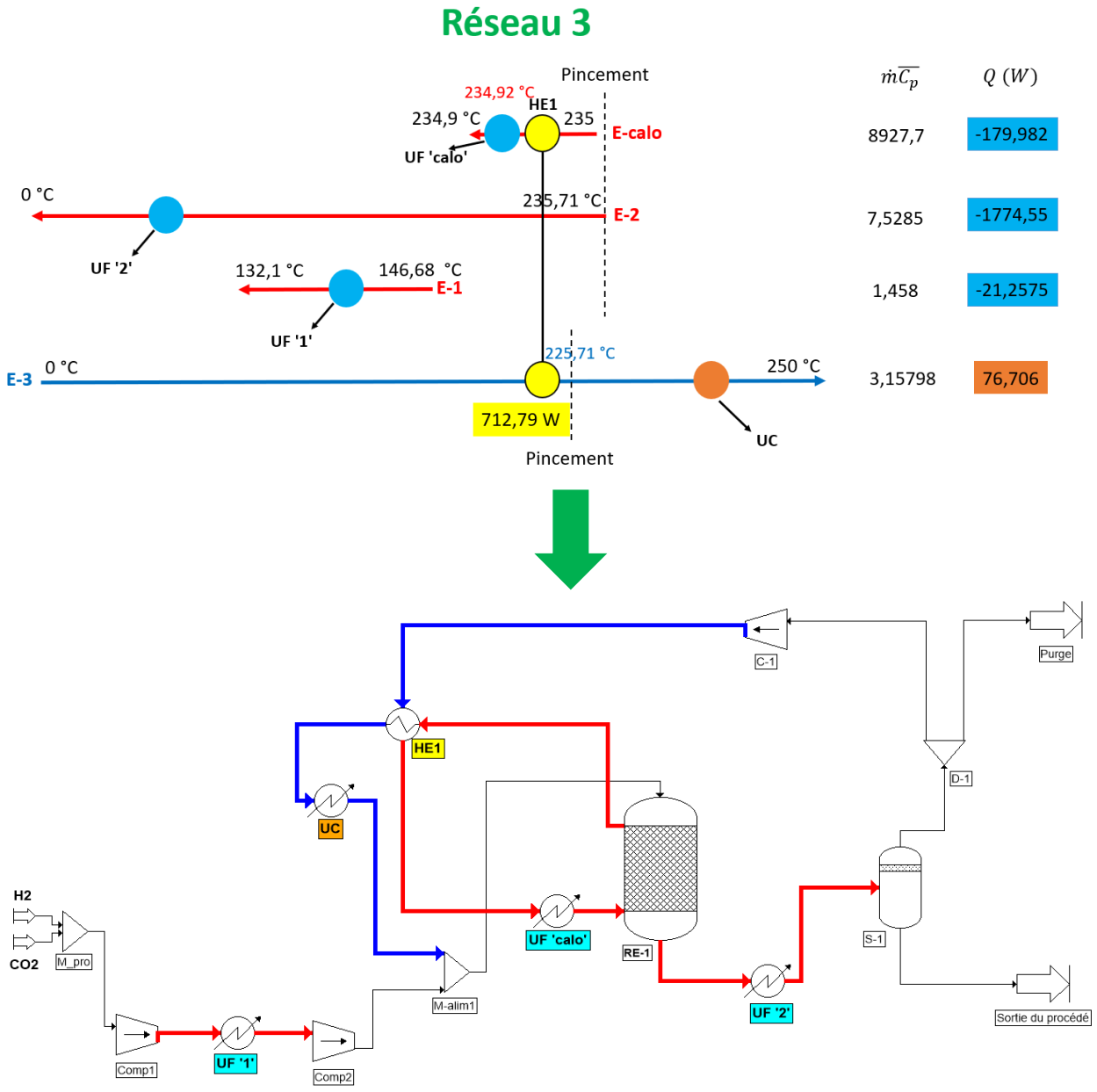


Figure F.14 : Réseau 3 d'échangeurs de chaleur.

Le Réseau 3 (**Figure F.14**) propose le chauffage du courant froid à partir du courant chaud sortant de la calandre du réacteur (chaleur latente). Ce réseau présente donc un seul échangeur généralisé et trois échangeurs utilitaires (refroidisseurs) pour assurer le refroidissement des autres courants chauds. Il diffère principalement du Réseau 1 par le courant chaud (fondamental) utilisé pour le chauffage du courant froid.

Le Réseau 4 (**Figure F.15**) propose le chauffage du courant froid à partir du courant chaud sortant de la calandre du réacteur et du courant chaud sortant du compresseur 'Comp1' (chaleur latente et chaleur sensible). Ce réseau présente donc deux échangeurs généralisés et deux échangeurs utilitaires (refroidisseurs) pour assurer le refroidissement des autres courants chauds. Il diffère du Réseau 2 par le courant chaud (fondamental) utilisé pour le chauffage du courant froid.

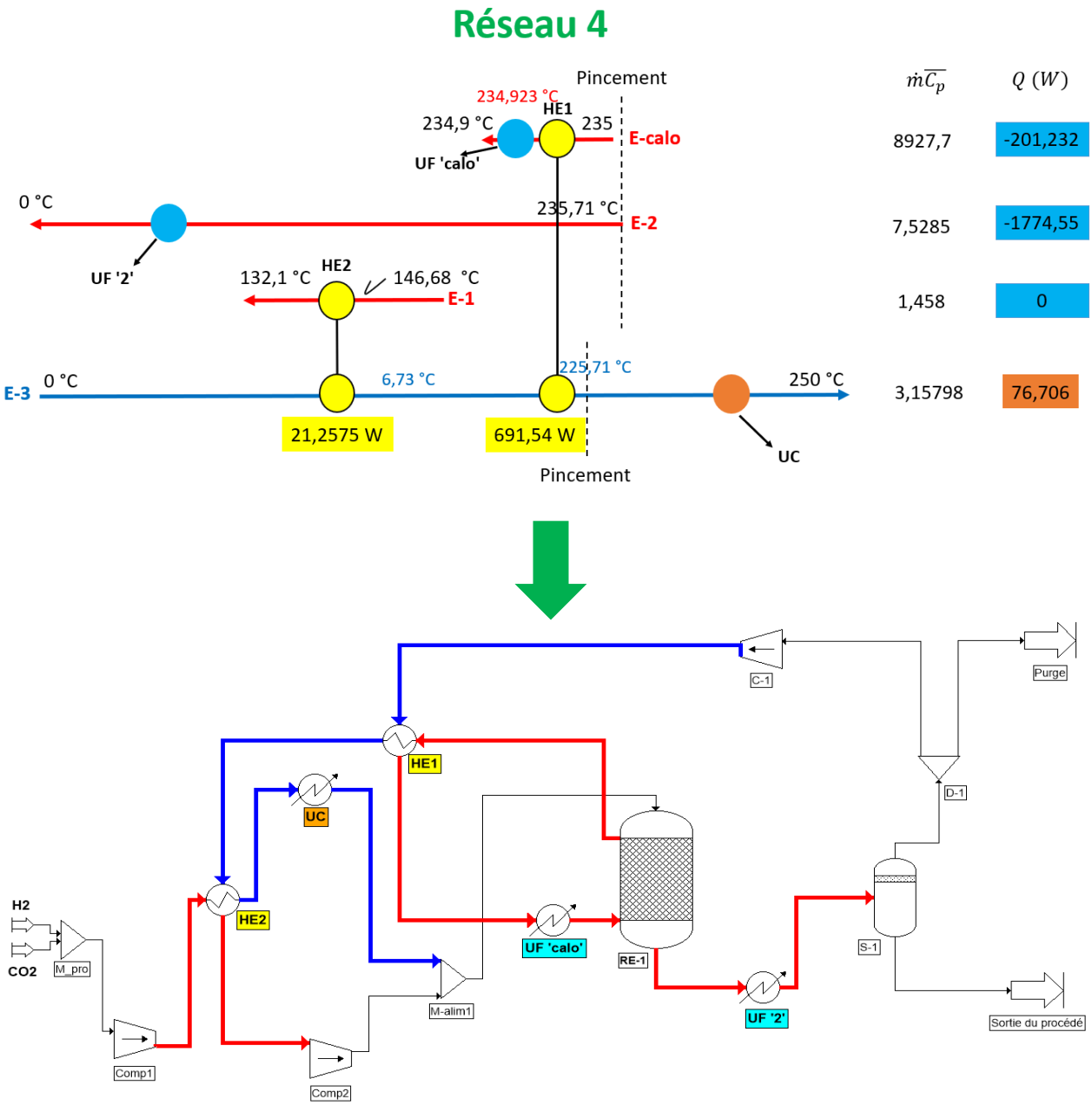


Figure F.15 : Réseau 4 d'échangeurs de chaleur.

Par rapport à tous les réseaux présentés, il convient de souligner que, quel que soit le réseau d'échangeurs de chaleur considéré, les besoins totaux en refroidissement restent identiques. Cela provient principalement de l'absence d'exploitation de la chaleur au-dessus du pincement, qui a aussi mené à la nécessité d'une utilité chaude pour assurer le chauffage de la température de sortie du réacteur à sa température d'entrée. Or, bien que le nombre d'échangeurs est le même dans tous les réseaux (cinq), ces quatre réseaux diffèrent principalement par le type d'échangeur mis en place : un échangeur généralisé et quatre échangeurs utilitaires (trois refroidisseurs et un réchauffeur) pour les Réseaux 1 et 3, et deux échangeurs généralisés et trois échangeurs utilitaires (deux refroidisseurs et un réchauffeur) pour les Réseaux 2 et 4. La principale différence entre ces derniers réside dans la prise en compte des associations non fondamentales qui sont faisables. Ce point justifie parfaitement la dernière étape de la procédure qui consiste en l'évolution du réseau d'échangeurs en tenant compte, non uniquement des besoins énergétiques, mais aussi des aspects économiques. En d'autres termes, un réseau d'échangeurs de chaleur obtenu après l'application de la méthode est optimal au regard des

besoins énergétiques, mais il peut être de moindre qualité au regard de l'optimalité de son coût global. Cela est une conséquence de la subdivision du problème de récupération de chaleur par rapport au pincement qui induit, dans certains cas, un nombre significatif d'unités d'échange thermique. Comme indiqué précédemment, l'optimisation finale du coût global ne sera pas traitée dans ce chapitre. Des informations relatives à l'étape d'évolution de la topologie du réseau sont fournies en Annexe E.

Évaluation du circuit de refroidissement des différents réseaux d'échangeurs développés

Par rapport aux résultats présentés pour les quatre réseaux d'échangeurs développés, il serait ambitieux d'étudier la possibilité de refroidissement avec un seul circuit de refroidissement. Dans cette étape, l'objectif n'est pas de fournir les valeurs exactes ou optimales du $(\dot{m}\bar{C}_P)$ du caloporteur, mais d'analyser la possibilité d'utilisation d'un seul circuit de refroidissement ainsi que son niveau de complexité. Pour ce faire, la première étape consiste à indiquer les différentes températures d'entrée et de sortie dans chaque utilité froide au sein de chaque réseau (**Figure F.16**). Les courants chauds sont répartis dans les échangeurs selon leur température finale de sortie : la température de sortie des courants chauds augmente de la gauche vers la droite.

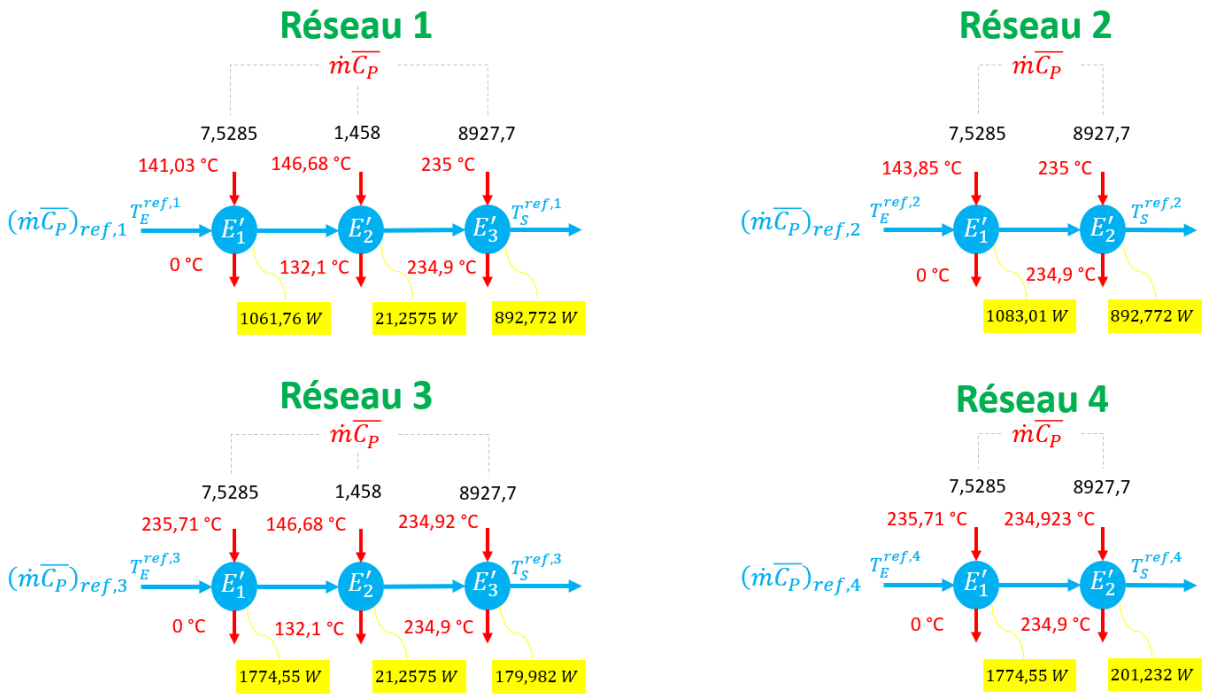


Figure F.16 : Mise en place du problème indiquant les différentes températures d'entrée et de sortie dans chaque utilité froide au sein de chaque réseau d'échangeurs de chaleur.

La **Figure F.16** regroupe les différentes informations des courants chauds à refroidir par un caloporteur (eau froide, par exemple) au sein d'un échangeur utilitaire dans chacun des réseaux proposés. Le courant froid est caractérisé par le couple $\left((\dot{m}\bar{C}_P)_{ref}\right)$ et une température (T_{ref}) qui doit être toujours inférieure à celle du courant chaud en amont de chaque E'_k (k = 1, 2 ,3). Les indices 'E' et 'S' indiquent qualitativement 'Entrée' et 'Sortie'. Sur cette figure, on retrouve bien les trois échangeurs utilitaires pour les Réseaux 1 et 3, et les deux échangeurs utilitaires pour les Réseaux 2 et 4. On peut toujours s'assurer dans ce cas que le besoin global en refroidissement est identique dans tous les réseaux en additionnant les quantités d'énergie disponibles en dessous de chaque échangeur E'_k.

Une fois le problème posé, les courants chauds et le(s) courant(s) froid(s) de refroidissement sont tracés dans le même plan (Q ; T), comme illustré ci-dessous sur la **Figure F.17**. La **Figure F.17** présente

l'ensemble des courants sur le même graphique pour chaque réseau proposé. Comme expliqué précédemment, une utilité froide à un niveau de température inférieur à celui du courant chaud ($T_E^{ref} < T_S^{chaud}$) est exigée pour remplir les besoins de refroidissement. La représentation de ces courbes pour les différents réseaux renseigne sur le principal objectif recherché dans cette étude.

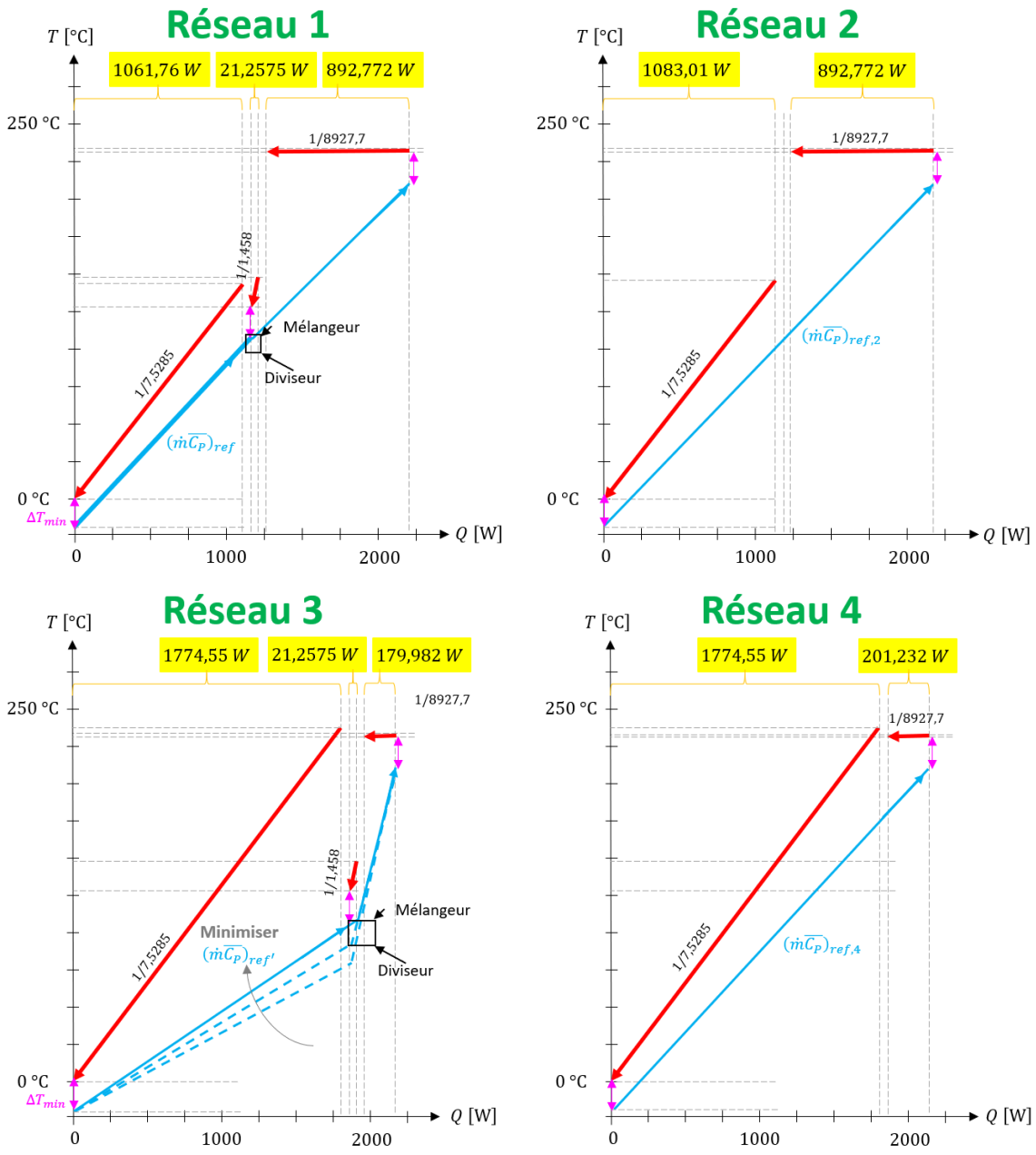


Figure F.17 : Représentation des courants chauds entrant dans les échangeurs utilitaires ainsi que le courant de refroidissement.

Les résultats de la **Figure F.17** indiquent que le circuit de refroidissement dans le cas des Réseaux 2 et 4 s'avère plus simple que le cas des Réseaux 1 et 3. La différence réside principalement dans la prise en compte, au cours de l'intégration thermique, de l'association non fondamentale. Ces résultats montrent clairement que le choix du réseau final aura une influence sur la structure du circuit de refroidissement et sur le débit du caloporteur correspondant.

Par rapport aux Réseaux 1 et 3, les conditions du pincement imposent le respect de la contrainte de différence minimale de température. Pour ce faire, différentes pentes $\left(1/(\dot{m}\bar{C}_P)_{ref}\right)$ sont nécessaires

dans le cas où un seul circuit de refroidissement est désiré. La gestion de ces différentes pentes nécessite un diviseur et un mélangeur de courants. Cette difficulté est plus visible dans le cas du Réseau 3. Afin de respecter cette contrainte, on dispose de plusieurs solutions qui permettent de remplir cette condition, mais le mieux sera toujours de chercher le débit minimal qui permet de répondre à l'objectif. Pour plus de clarification par rapport au diviseur et au mélangeur, la **Figure F.18** présente un aperçu (un zoom) du rectangle observé sur les graphiques correspondants aux Réseaux 1 et 3 de la **Figure F.18**.

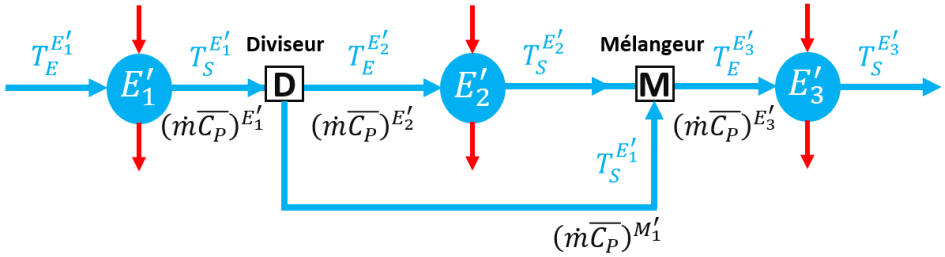


Figure F.18 : Aperçu de la structure du circuit de refroidissement pour les Réseaux 1 et 3.

Le schéma représenté sur la **Figure F.18** montre la complexité du circuit de refroidissement dans le cas où un seul circuit est désiré si le Réseau 3 était sélectionné, par exemple. A la sortie du premier échangeur E'_1, le courant du froid passera à travers un diviseur de courants 'D' pour offrir en amont du deuxième échangeur E'_2 le $(\dot{m}\bar{C}_P)_{E'_2}$ requis pour satisfaire le besoin du refroidissement sans violation d'aucune contrainte. Le deuxième courant issu du diviseur $\left((\dot{m}\bar{C}_P)_{M'_1}\right)$ sera mélangé avec celui de l'échangeur E'_2 dans le mélangeur 'M' pour avoir un $(\dot{m}\bar{C}_P)_{E'_3}$ en amont du troisième échangeur E'_3. A ce niveau, une attention particulière doit être prêtée à la température obtenue après le mélange, car elle doit toujours satisfaire la condition d'une température du caloporteur, en amont de l'échangeur, inférieure à celle du courant chaud $\left(T_E^{ref} < T_S^{chaud}\right)$. Si la condition n'est pas remplie, une proportion optimale à envoyer dans le mélangeur, afin de satisfaire cette condition à l'entrée du prochain échangeur, doit être fournie (design moins robuste).

En résumé, ces résultats renseignent sur les différentes possibilités du circuit de refroidissement pour notre cas d'étude :

- Un circuit unique simple (pour les Réseaux 2 et 4) ;
- Un circuit unique complexe (pour les Réseaux 1 et 3) ;
- Deux circuits simples : un pour le refroidissement des courants chauds contribuant à des associations fondamentales, et un pour le refroidissement du courant chaud contribuant à une association non fondamentale.

Dans ce contexte, et comme indiqué dans cette Annexe F sur la notion d'entropie créée par transfert thermique au sein d'un échangeur de chaleur, l'entropie est d'autant plus grande que l'écart entre les veines chaude et froide est important. Cependant, la notion de minimisation d'entropie créée est importante. Bien qu'une analyse particulière par rapport à cette notion d'entropie ne fasse pas partie de l'objectif de ce chapitre, il convient de mentionner que le Réseau 4 est celui qui possède l'écart de température le plus uniforme entre les courants chauds et l'unique courant de refroidissement le long du circuit. Par conséquent, ce réseau peut être qualifié du meilleur réseau en termes de simplicité du circuit de refroidissement et d'uniformité de l'entropie créée.

Il convient de mentionner qu'un autre degré de liberté est disponible dans le cas où les règles déjà présentées ne sont pas suffisantes pour réaliser une certaine intégration thermique appropriée. Ce

degré de liberté consiste en la division de courants. Des informations supplémentaires sur le degré de liberté de division de courants sont présentées dans la deuxième partie de l'Annexe F.

Bases fondamentales

Méthode du pincement

Le domaine de la recherche portant sur l'intégration de la chaleur et la conception de réseaux d'échangeurs de chaleur a connu un progrès depuis un certain temps. La priorité était donnée aux économies d'énergie et à la réduction de leur coût associé. Cet objectif a mené à prêter une attention particulière aux flux d'énergie et à leur qualité associée à leur température. Cette réflexion a conduit au développement de la technologie du pincement qui repose principalement sur les deux premières lois de la thermodynamique. A partir de là, la synthèse du réseau d'échangeurs de chaleur (REC), qui sont principalement mis en place pour réduire les coûts énergétiques, est désormais le pivot de cette intégration dans la conception des procédés industriels (Klemeš et al., 2014).

La définition du concept de pincement pour la récupération de la chaleur a été une phase essentielle dans le développement de la synthèse des REC. Avant les principales étapes de conception, l'idée principale sur laquelle repose la formulation de la méthodologie consistait à obtenir des directives et des objectifs pour la conception des REC. Cette procédure est rendue possible grâce aux notions de la thermodynamique. Dans ce contexte, les courants chauds et froids du procédé étudié sont associés pour donner deux courbes particulières, nommées courbes composites : (i) une courbe composite chaude, indiquant globalement les sources de chaleur du procédé (les courants chauds), et (ii) une courbe composite froide, indiquant de façon analogue les puits de chaleur du procédé (les courants froids).

Pour un écart de température minimal ΔT donné, les deux courbes sont regroupées sur un seul graphique, ce qui offre une vision thermodynamique claire du problème de la récupération de chaleur. Ces courbes composites résument donc en un seul aperçu les propriétés énergétiques essentielles d'un procédé. Selon le cas de leur exploitation, ces courbes renseignent plusieurs informations utiles. Par exemple, dans le cas de la construction de réseaux d'échangeurs de chaleur, elles offrent des objectifs rigoureux pour une récupération maximale de l'énergie. De même, ces courbes définissent les bornes inférieures appropriées pour les exigences en matière d'utilité dans la synthèse de procédés basée sur la modélisation mathématique : réduction de l'espace de recherche pour l'optimisation d'une architecture du procédé. C'est la raison pour laquelle ces courbes composites remplissent un rôle important dans la conception de procédés. Une section particulière sera consacrée ultérieurement à la méthodologie appropriée pour la construction de ces courbes ainsi qu'à leur explication.

Transfert de chaleur entre les courants de procédés

Au sein d'un procédé industriel, des quantités significatives d'énergie sont exploitées pour accomplir une tache donnée de chauffage ou de refroidissement. Par exemple, pour des procédés mettant en œuvre des réactions exothermiques, une condensation en vue de la séparation, etc., un refroidissement est requis. Par ailleurs, certains procédés nécessitent un apport de chaleur comme par exemple, des réactions endothermiques, un préchauffage des courants d'alimentation d'un réacteur donné, etc. Selon les conditions de travail, l'eau liquide et l'air peuvent être cités comme des agents de refroidissement. Par ailleurs, le pouvoir calorifique élevé sous forme de chaleur latente a fait de la vapeur la méthode la plus répandue en termes de chauffage. Dans la majorité des cas industriels, les échanges de chaleur sont effectués principalement sans mélanges de courants échangeant de la chaleur. Sauf indication contraire, l'échangeur de chaleur classique, tubes-calandre, reste le plus fréquent pour assurer le transfert thermique.

A ce stade, il est évident que l'objectif est d'étudier la possibilité de l'utilisation de l'énergie récupérée par refroidissement des courants chauds (source de chaleur) pour le réchauffage du courant froid (puits de chaleur). Dans ce contexte, un courant chaud peut fournir de la chaleur à un courant froid lorsqu'il est apparié dans un ou plusieurs échangeurs de chaleur, comme on peut le constater sur la **Figure F.19**, où un simple bilan enthalpique pour chaque côté est requis en régime permanent. Dans ce contexte, la notion d'entropie créée par transfert thermique (S_c) au sein de l'échangeur de chaleur peut être aussi indiquée.

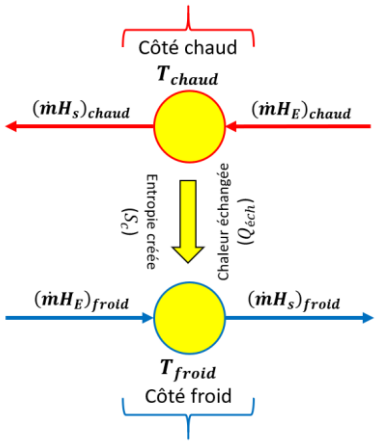


Figure F.19 : Echange thermique entre deux courants de procédé.

Avec :

$$Q_{éch} = (\dot{m}H_E)_{chaud} - (\dot{m}H_s)_{chaud} = (\dot{m}H_s)_{froid} - (\dot{m}H_E)_{froid} = U\ A\ \Delta T_{ML}$$

$$S_c = \int_{Q=0}^{Q_{éch}} -\left(\frac{1}{T_{chaud}(Q_X)} - \frac{1}{T_{froid}(Q_X)}\right) dQ_X$$

Où U est le coefficient global d'échange thermique, ΔT_{ML} est la différence de température logarithmique moyenne, A est la surface d'échange thermique, S_c est l'entropie créée par transfert thermique. L'indice X fait référence à une abscisse comprise entre les deux abscisses représentant l'entrée et la sortie de l'échangeur : ($Q = 0$) signifie aucune puissance absorbée par le fluide froid en amont de l'échangeur, $Q_{éch}$ est la puissance absorbée par le fluide en aval de l'échangeur.

En outre, envisager un seul échangeur de chaleur chargé de réaliser une transformation entre deux courants revient à vérifier deux conditions au préalable : i) en tout point de l'échangeur de chaleur, le courant chaud doit avoir une température plus élevée que celle du courant froid ; ii) l'énergie récupérée de courant chaud doit être entièrement absorbée par le courant froid.

Construction des courbes composites

La première étape consiste en la construction de la courbe composite chaude. De la même manière, la courbe composite froide sera tracée par la suite. Les principales tâches à accomplir pour la construction de la courbe composite chaude sont les suivantes :

- Tracer séparément les courants chauds ;
- Répertorier toutes les températures d'entrée et de sortie des courants chauds ;
- Trier les températures répertoriées par ordre de température décroissant ;
- Etablir les intervalles de température à partir de la liste triée ;

- Calculer les bilans enthalpiques : calcul de la quantité de chaleur disponible dans chaque intervalle ;
- Tracer la courbe composite chaude.

Les segments composites de tous les intervalles de température sont combinés pour construire la courbe composite chaude. Cette courbe composite chaude sera tracée en utilisant les bilans enthalpiques obtenus en partant du bas vers le haut du tableau recueilli après l'application des étapes mentionnées ci-dessus.

Les étapes intermédiaires entre la représentation des courants chauds séparés et la représentation de la courbe composite chaude (dernière étape de la démarche) présentées sur la **Figure F.7** sont résumées sur la **Figure F.20** en suivant la trajectoire représentée par des flèches jaunes. Le nombre d'intervalles de températures recueilli renseigne sur le nombre de morceaux ou de droites qui construisent la courbe composite chaude.

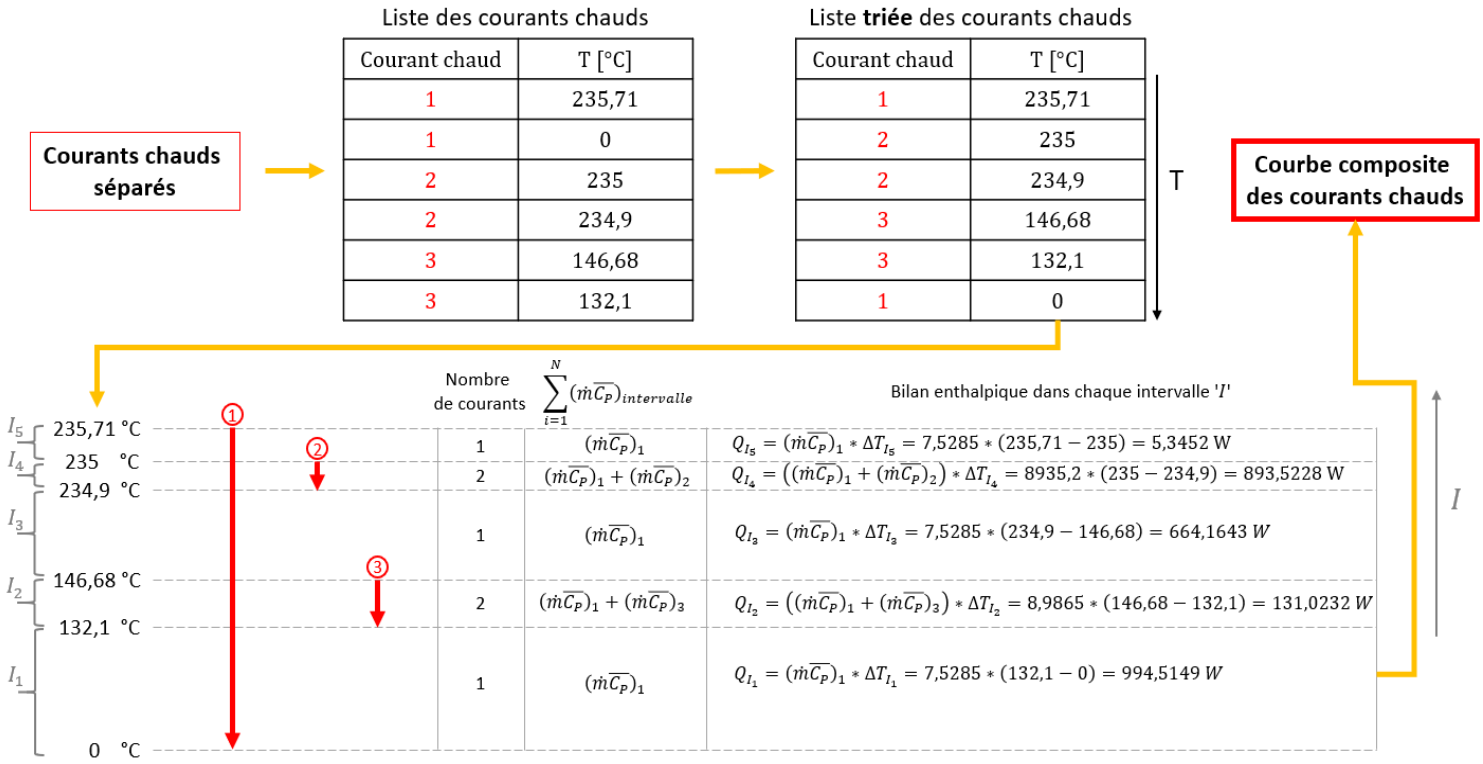


Figure F.20 : Représentation des étapes intermédiaires entre la représentation des courants chauds séparés et la courbe composite chaude de la **Figure 6.25** du chapitre 6.

Cas général des courbes composites

Pour ne pas se limiter uniquement au cas d'étude présenté dans le manuscrit, et de pouvoir discuter quelques informations supplémentaires importantes fournies par la méthode du pincement, deux autres courbes composites généralistes sont présentées sur la **Figure F.21**.

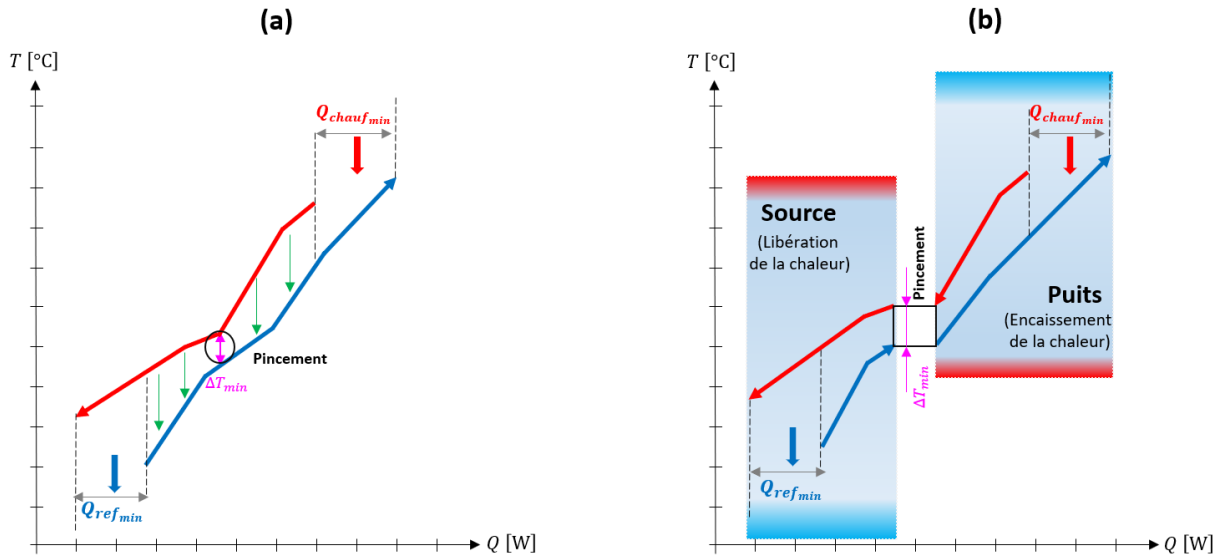


Figure F.21 : (a) courbes composites pour un ensemble de courants chauds et de courants froids d'un procédé fictif ; (b) subdivision de la problématique de la récupération de chaleur en deux parties.

Sur la **Figure F.21**a, on retrouve un rappel de la deuxième loi de la thermodynamique qui stipule que la chaleur est transférée des régions à haute température vers celles à basse température, comme indiqué par les flèches vertes. Cependant, il n'est pas conseillé de transférer de la chaleur du bas vers le haut du pincement. Il convient de souligner que la possibilité de refroidir (chauffer) tous les courants chauds (froids), quel que soit leur positionnement par rapport au pincement, par une source utilitaire froide (chaude) est thermodynamiquement autorisée. Or, bien que ces modalités soient thermodynamiquement réalisables, leur réalisation engendrerait une plus grande utilisation de l'énergie par rapport au minimum identifié par l'analyse de pincement.

De l'autre côté de la figure, la **Figure F.21**b montre que grâce au pincement, la problématique de récupération de la chaleur peut être subdivisée en deux parties en : i) source de chaleur nette en dessous du pincement ; ii) puits de chaleur net au-dessus du pincement. Comme expliqué précédemment, au niveau du pincement, les courants chauds et froids ne peuvent pas échanger de la chaleur car à ce niveau la différence de température entre ces courants est rigoureusement égale à ΔT_{min}. Cependant, cette subdivision montre que le puits de chaleur (source) est en équilibre avec l'utilité chaude (froide) minimale au-dessus (en-dessous) du pincement : aucune chaleur n'est transférée à travers le pincement. Ces deux représentations de la **Figure F.21** mettent en évidence le caractère essentiel du pincement pour la conception des systèmes de récupération de chaleur.

En résumé, afin d'atteindre des objectifs minimaux de consommation d'énergie d'un procédé et éviter une augmentation de ces besoins utilitaires, la méthodologie du pincement pour les problématiques de récupération de la chaleur exige un certain nombre de conditions à satisfaire qui sont principalement : i) aucun transfert de chaleur ne doit avoir lieu à travers le pincement ; ii) et iii) aucun refroidissement (chauffage) utilitaire ne doit avoir lieu au-dessus (en-dessous) du pincement.

Construction des réseaux d'échangeurs de chaleur

En premier lieu, la représentation graphique des réseaux d'échangeurs de chaleur doit être très claire, dans la mesure où tous les courants avec leurs températures correspondantes, et les échangeurs de chaleur, sont bien représentés. De même, en raison des conditions discutées précédemment que le pincement exige, son positionnement doit aussi être très clair. La procédure de conception d'un réseau d'échangeurs de chaleur se déroule en différentes étapes : i) définition et simplification du problème

de récupération de chaleur ; ii) identification des différents objectifs ($Q_{récupérable}$, $Q_{chauf_{min}}$ et $Q_{ref_{min}}$) ainsi que le pincement ; iii) synthèse du réseau d'échangeurs de chaleur ; iv) développement avancé de la structure du réseau. La dernière étape n'a pas été traitée dans ce manuscrit à l'exception de quelques notions informatives.

La synthèse du réseau consiste d'abord en la division du problème au niveau du pincement à une zone en-dessous et une zone au-dessus du pincement. L'aperçu du schéma général de base simplifié, pour N courants chauds et M courants froid, peut être résumé comme représenté sur la **Figure F.22**.

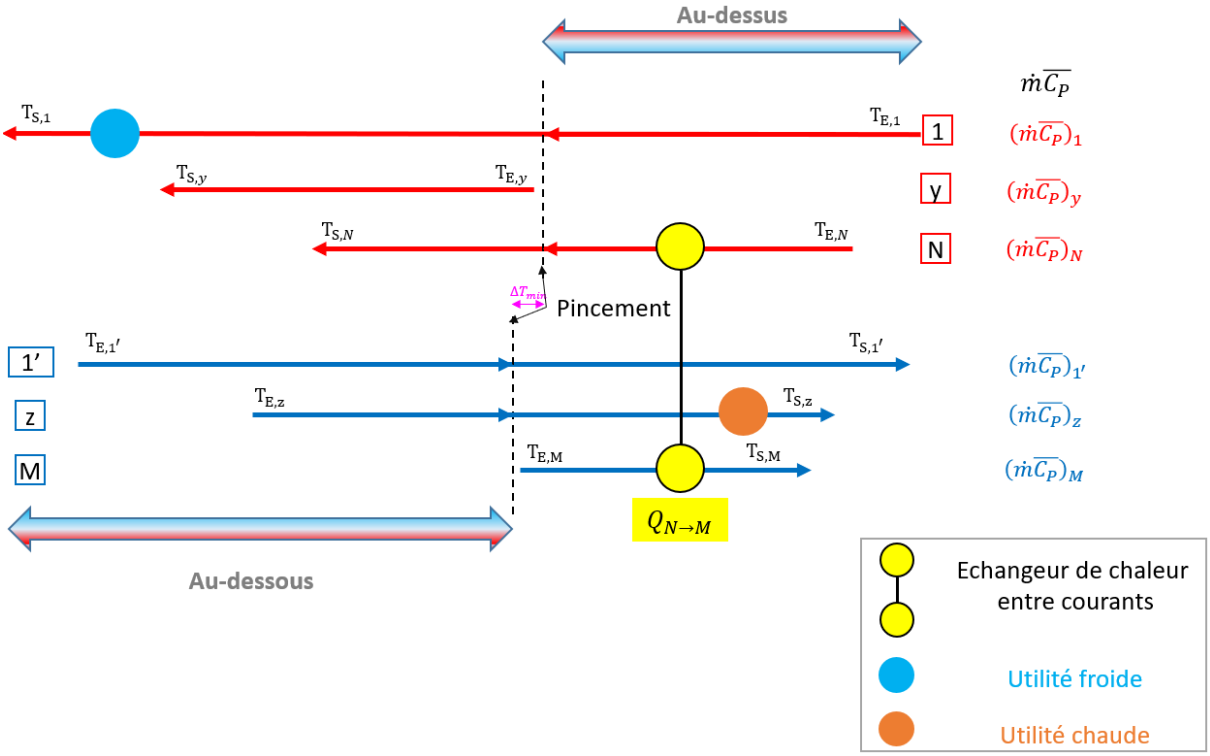


Figure F.22 : Aperçu général du cœur du schéma de construction de réseau d'échangeurs de chaleur.

Sur un tel schéma, on peut rassembler les différents courants chauds et froids du procédé qu'on peut associer avec des échangeurs de chaleur, comme le montre la **Figure F.22** par exemple entre le courant chaud 'y' et le courant froid 'M'. Les besoins en chauffage et en refroidissement peuvent être complétés par des utilités froides et chaudes. Sur cette figure, on s'aperçoit de l'existence des courants situés complètement de part et d'autre du pincement, comme on peut avoir des courants qui traversent le pincement. Selon les conditions imposées par la méthode de pincement, cette représentation offre donc un aperçu pratique et efficace sur le placement approprié des échangeurs permettant l'échange de chaleur entre un courant chaud et un courant froid.

Dans un premier temps, la méthode recommande la construction du réseau à partir du pincement en raison des différences de températures avoisinant ΔT_{min} par rapport à la partie la plus étroite du design, puis de procéder à la mise en place des échangeurs de chaleur en s'éloignant du pincement. En d'autres termes, les courants traversant le pincement sont prioritaires. De même, si l'on veut toujours que la conception du réseau parvienne à une utilisation minimale d'utilités sans violer la contrainte de ΔT_{min}, certaines associations impliquées par les règles de force motrice doivent être établies, qu'on qualifie d'associations fondamentales. Au-dessus du pincement, le refroidissement des courants chauds n'est autorisé que par transfert de chaleur vers les courants froids, et non par refroidissement utilitaire. Cela implique que tous les courants chauds entrant dans le pincement

doivent être prioritaires au moment de l'association au-dessus du pincement. En revanche, les courants froids entrant dans le pincement sont prioritaires au moment de l'association en-dessous du pincement.

A ce stade, la faisabilité d'échange de chaleur entre un courant chaud et un courant froid doit être évaluée. Comme indiqué précédemment (**Figure F.5** et **Figure F.6**), les deux courants peuvent être représentés. Par la suite, il faut analyser au niveau du pincement la différence de température entre les deux courants par rapport à ΔT_{min}, puis observer la nature convergente ou divergente des profils lorsque l'on s'éloigne du pincement. L'analyse des valeurs de $(\dot{m}\bar{C}_P)_{chaud}$ et de $(\dot{m}\bar{C}_P)_{froid}$ peut déjà fournir une idée. Globalement, dans cette méthodologie, certaines règles discutées impliquent des conséquences à respecter. Par exemple, la règle indiquant d'abord la séparation de problème en deux zones implique une certaine conséquence sur la possibilité d'échange de chaleur entre deux courants sur un même intervalle de température. Cela consiste à vérifier la condition suivante au-dessus du pincement et pour un fluide traversant le pincement si une association fondamentale réalisable doit être assurée :

$$(\dot{m}\bar{C}_P)_{chaud} \leq (\dot{m}\bar{C}_P)_{froid}$$

Comme la conception sous le pincement est parfaitement symétrique, l'équation précédente peut être généralisée dans la mesure où le $(\dot{m}\bar{C}_P)$ du courant entrant dans le pincement doit être inférieur au $(\dot{m}\bar{C}_P)$ sortant du pincement :

$$(\dot{m}\bar{C}_P)_{entrant,\ pincement} \leq (\dot{m}\bar{C}_P)_{sortant,\ pincement}$$

Afin de gérer cette étape d'une manière plus claire et pratique, un dispositif particulier est recommandé qui consiste à rassembler dans un tableau, au-dessus et en-dessous du pincement, les valeurs des $\dot{m}\bar{C}_P$ correspondantes à chaque courant, triées par ordre décroissant. Ces tableaux simplifient donc l'identification des associations essentielles (fondamentales). La **Figure F.23** donne un aperçu général de ces tableaux par rapport au schéma de procédé fictif.

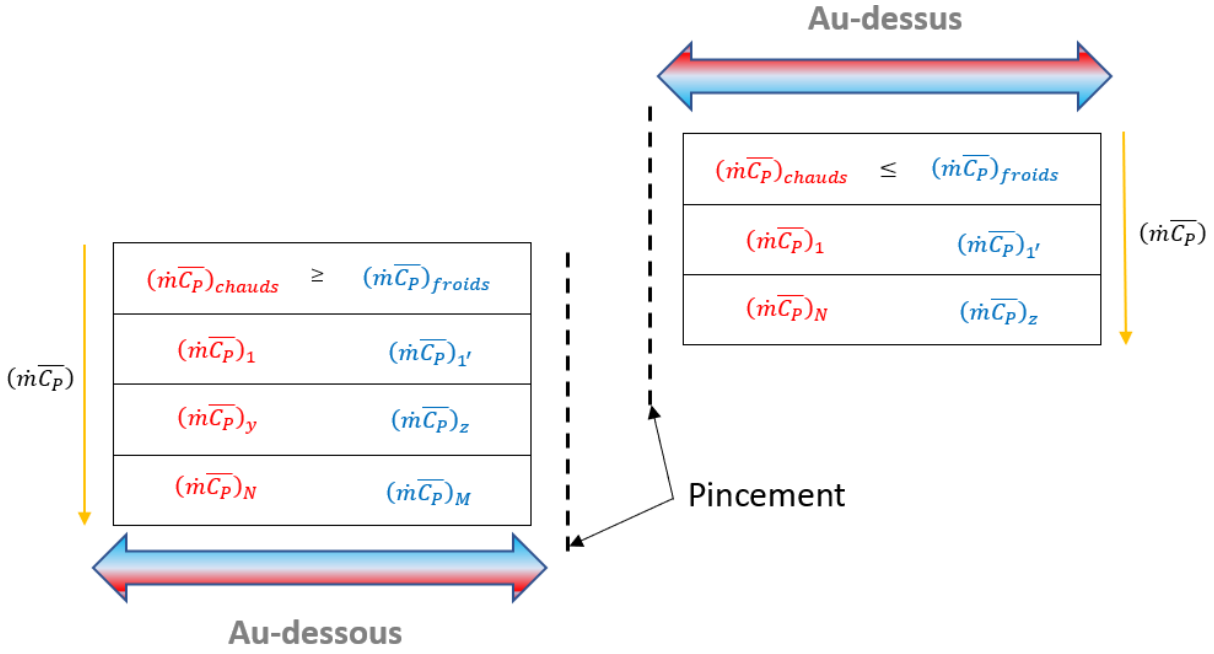


Figure F.23 : Aperçu des tableaux des valeurs de $\dot{m}\bar{C}_P$ classées par ordre décroissant.

Informations relatives à l'évolution de la topologie d'un réseau d'échangeurs de chaleur

L'étape d'évolution de la topologie du réseau implique le repérage des boucles (chemins fermés) et des chemins ouverts de transfert de chaleur. Une boucle peut être définie comme étant un chemin fermé reliant un nombre supérieur ou égal à deux échangeurs de chaleur, tandis qu'un chemin ouvert est défini comme étant une voie reliant deux utilités de même ou de diffèrent type. Un aperçu d'une boucle et d'un chemin ouvert sur ces diagrammes est donné sur la **Figure F.24** pour le cas du Réseau 2 présenté sur la **Figure F.13**.

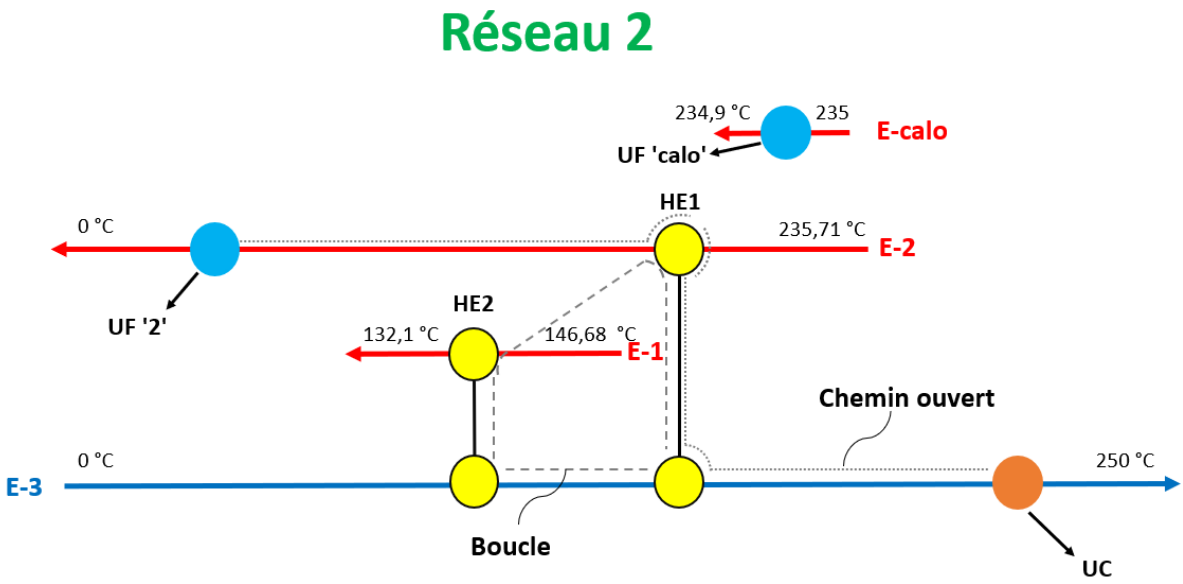


Figure F.24 : Illustration d'une boucle et d'un chemin ouvert dans le Réseau 2.

Comme indiqué dans le chapitre 6, l'optimisation finale du coût global n'a pas été traitée dans le manuscrit. Mais, de manière générale, une fois que ces chemins sont repérés, ils vont servir pour l'optimisation finale du réseau. Cette étape peut être réalisée aussi de manière manuelle en décomposant les chemins fermés et en diminuant le nombre d'échangeurs de chaleur. Les échangeurs de chaleur peuvent être retirés du réseau au détriment du déplacement des transferts de chaleur des échangeurs généralisés vers les échangeurs utilitaires. L'évolution du réseau arrive à son terme au moment où l'augmentation du coût énergétique qui en résulte devient supérieure aux économies prévues sur les coûts d'investissement, et donc au moment où le coût global est minimal.

Division de courants

Il convient de mentionner qu'un autre degré de liberté est disponible dans le cas où les règles déjà présentées ne sont pas suffisantes pour réaliser une certaine intégration thermique appropriée. Ce degré de liberté consiste en la division de courants qui apparaît nécessaire dans certains cas qui peuvent être résumés dans les points suivants :

- Le nombre de courants chauds est supérieur à celui de courants froids (au-dessus du pincement) ;
- Le nombre de courants froids est supérieur à celui de courants chauds (en-dessous du pincement) ;
- Les valeurs des $(\dot{m}\bar{C}_P)$ des courants de procédé ne permettent pas d'associations fondamentales réalisables.

Pour le premier point, l'objectif est d'essayer de transférer le maximum de chaleur possible des courants chauds vers les courants froids afin d'éviter toute utilisation d'une utilité froide dans cette zone. L'idée est de diviser les courants froids de sorte à avoir un nombre identique de courants chauds. Ce cas peut être illustré d'une manière générale sur la **Figure F.25** tout en gardant en tête les différentes conditions mentionnées précédemment.

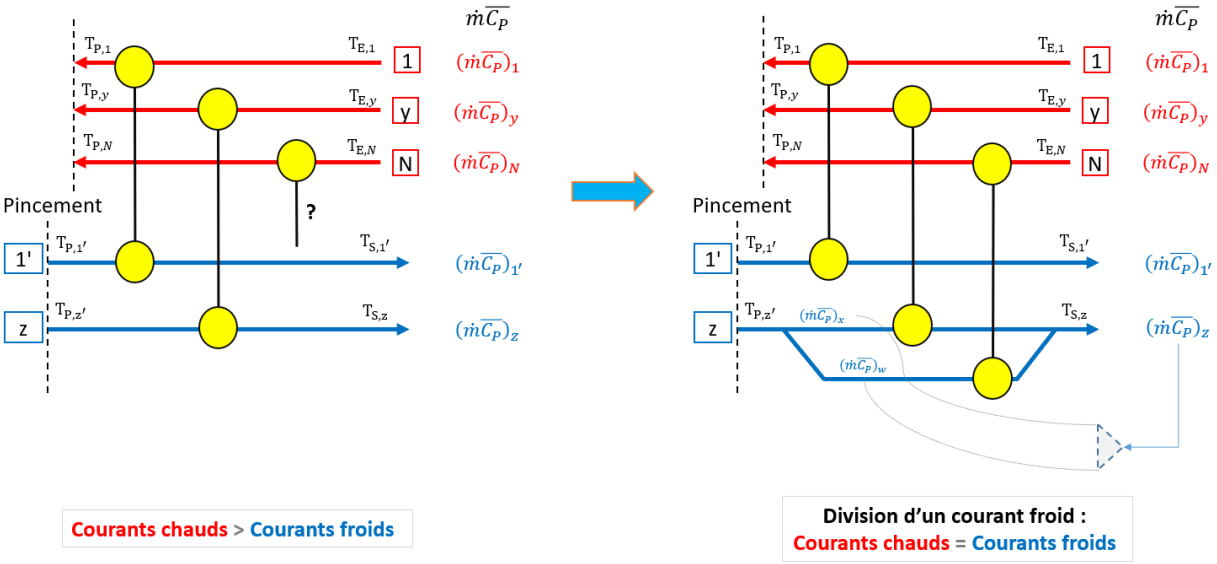


Figure F.25 : Illustration de division de courants au-dessus du pincement (point 1).

Le même raisonnement est appliqué en-dessous du pincement. Or, certains cas particuliers peuvent apparaître qui ne proposent quasiment aucune intégration sans violer les conditions exigées par le pincement, que ce soit au-dessus ou en-dessous du pincement. Ces cas rentrent dans le dernier point où la division des courants est nécessaire. Un cas d'étude qualitatif est illustré sur la **Figure F.26** en utilisant un exemple numérique par rapport aux valeurs des ($\dot{m}\bar{C}_P$).

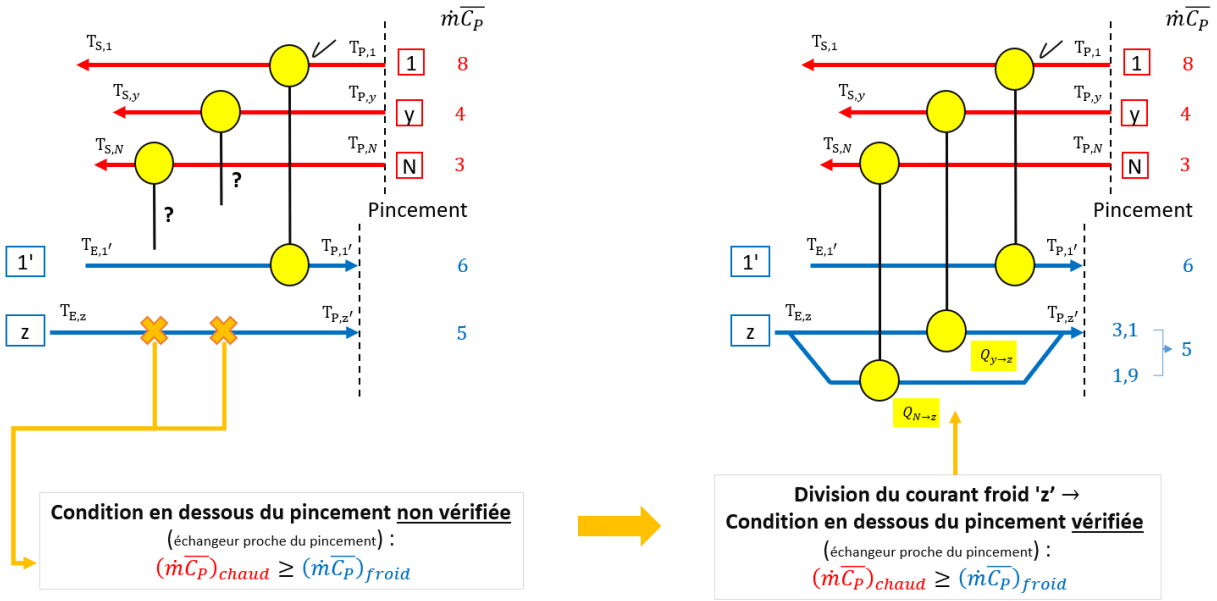


Figure F.26 : Illustration de division de courants en-dessous du pincement pour des cas particuliers (dernier point).

La **Figure F.26** présente un cas d'étude en-dessous du pincement pour un nombre de courants chauds supérieur à celui des courants froids. Les résultats présentés dans cette figure mettent en évidence l'importance de la division du courant pour la réalisation d'une intégration thermique plus appropriée. Dans un premier temps, il convient de constater que le chauffage du courant 'z' par transfert de chaleur depuis le courant chaud 'y' ou 'N' n'est pas autorisé en raison de la non vérification d'une condition imposée par le pincement pour un échangeur proche du pincement, comme le montre la partie gauche de cette figure. Par la suite, au moment où le courant froid a été divisé de sorte à vérifier la condition, la possibilité de chauffage du courant froid par les deux courants chauds est rendue possible.

Sur la **Figure F.26**, la proportion de partage a été choisie de sorte à satisfaire la condition exigée par le pincement. Or, toutes les proportions qui satisfont l'exigence sont aussi acceptables. D'une manière générale, à moins que certaines associations n'imposent des exigences rigoureuses, une infinité de proportions de partage peut exister. Par conséquent, ce degré de liberté offert par cette méthode peut être exploité pour une bonne optimisation du réseau. Le bon choix de ces proportions peut permettre de satisfaire entièrement les besoins de chauffage des ramifications de courant froid, et donc, la réduction des échangeurs utilitaires.

Résumé

L'épuisement des ressources et l'accumulation des gaz polluants dans l'atmosphère suscitent aujourd'hui des inquiétudes grandissantes. La transition énergétique en cours nécessite que certains procédés de transformation de la matière et de l'énergie soient partiellement modifiés ou profondément repensés pour s'adapter à des conditions de fonctionnement plus durables. L'électricité et l'hydrogène bas carbone peuvent se substituer aux énergies fossiles conduisant ainsi à un mix énergétique dont l'empreinte Gaz à Effet de Serre (GES) est faible. Outre l'hydrogène, la production de carburants alternatifs et des produits à forte valeur ajoutée est une autre piste pour accompagner la transition énergétique.

La recherche de procédés optimaux, durables et économiques est donc un défi majeur auquel les ingénieurs procédés sont confrontés. Le présent travail s'est ainsi focalisé sur l'intensification des procédés de transformation de la matière et de l'énergie, au travers d'unités multifonctionnelles qui exploitent les synergies entre fonctions élémentaires de transformation (réaction, transfert, séparation, etc.) au sein d'un équipement intensif. La notion de réacteurs multifonctionnels, couplant plusieurs fonctions élémentaires, a connu un réel succès d'estime lorsque des démonstrateurs historiques ont vu le jour (procédé Eastman-Kodak, etc.), mais leur implémentation ne s'est pas généralisée par manque de méthodologie de conception pratique.

Ce travail porte sur l'application de certaines méthodologies d'intensification pour la compréhension et l'amélioration des performances d'un procédé mettant œuvre des réactions exothermiques équilibrées. La synthèse directe du diméthyl éther (DME) à partir de CO_2 et d'H_2 est retenue comme cas d'étude. Différentes voies exploratoires de développement du procédé de synthèse directe du DME ont été étudiées en s'appuyant sur la modélisation et la simulation. Le réacteur-échangeur de chaleur, le réacteur multifonctionnel (réacteur-échangeur de chaleur-séparateur membranaire), les procédés hybrides de briques élémentaires et un procédé plaçant le réacteur refroidi dans un environnement de procédé classique en présence d'autres opérations unitaires et de recyclages, sont étudiées sous différents angles. Différents cas et stratégies d'optimisation ont été traités qui se distinguent par les variables de décision et la méthode de résolution. Les différentes méthodologies appliquées ont permis de démontrer leur pertinence en termes de solutions obtenues et d'ouverture vers l'innovation des procédés.

A l'échelle de l'équipement, l'optimisation des profils représente le cœur de la méthodologie. Les résultats mettent en évidence le potentiel des réacteurs multifonctionnels : une conversion de CO_2 par passe de l'ordre de 98%, un rendement en DME de l'ordre de 95% et une possibilité d'élimination d'une colonne de distillation sont obtenus. Dans le but d'évaluer les caractéristiques du maximum atteignable dans un réacteur multifonctionnel, un procédé hybride de briques élémentaires a été optimisé. A l'échelle du procédé, le comportement du réacteur a été étudié pour comprendre l'impact de l'intégration du réacteur dans une boucle de recyclage et estimer les effets locaux et globaux sur les multiples critères de performances. Sur la base de critères de rendement global en DME, de conversion globale de CO_2, de TRL, etc., la comparaison des différents designs a montré qu'une réduction du nombre d'équipements d'un facteur 11 est possible dans le cas du choix d'un réacteur multifonctionnel.

Mots clefs : Intensification des procédés ; Optimisation ; Modélisation ; Simulation ; Réacteurs multifonctionnels ; Phénomènes de transfert ; Séparation membranaire ; Design de réacteur ; Carburants alternatifs ; diméthyl éther ; Valorisation de CO_2 ; Hydrogène renouvelable.

Abstract

The depletion of resources and the accumulation of pollutant gases in the atmosphere are nowadays of growing concern. The current energy transition requires that certain material and energy transformation processes be partially modified or profoundly reconsidered to fit more sustainable operating conditions. Low-carbon electricity and hydrogen can substitute fossil fuels, leading to an energy mix with a low greenhouse gas (GHG) footprint. In addition to hydrogen, the production of alternative fuels and high value-added products is another way to support the energy transition.

Looking for optimal, sustainable and economical processes is therefore a major challenge that process engineers are facing. The present work has thus focused on the intensification of mass and energy transformation processes, through multifunctional units, which take advantage of the synergies between elementary functions of transformation (reaction, transfer, separation, etc.) within an intensive equipment. The concept of multifunctional reactors, coupling several elementary functions, has been a real success when historical demonstrators were created (Eastman-Kodak process, etc.), but their implementation has not been generalized, due to a lack of practical design methodology.

This work focuses on the implementation of some intensification methodologies to understand and improve the performance of a process involving balanced exothermic reactions. The dimethyl ether (DME) direct synthesis from CO_2 and H_2 is considered as a case study. Different exploratory ways for the DME direct synthesis process development have been investigated based on modeling and simulation. Reactor- Heat exchanger, multifunctional reactor (reactor-heat exchanger-membrane separator), hybrid elementary block processes and a process involving the cooled reactor in a conventional process environment in the presence of additional unit operations and recycle loop are studied from different angles. Different optimization cases and strategies have been addressed which differ by the decision variables and the solving method. The different methodologies applied have demonstrated the relevance of the solutions obtained and the opening towards process innovation.

At the equipment level, the profiles optimization represents the heart of the methodology. The results demonstrate the potential of multifunctional reactors: a CO_2 conversion per pass of 98%, a DME yield of 95% and the possibility to remove a distillation column are obtained. In order to assess the maximum achievable performance in a multifunctional reactor, a hybrid process of elementary blocks has been optimized. At the process scale, the reactor behavior has been studied to further understand the impact of the reactor integration in a recycle loop and to estimate the local and global effects on the multiple performance criteria. Based on various criteria (overall DME yield, overall CO_2 conversion, TRL, etc.), the comparison of the different designs revealed that a reduction of the equipment number by a factor of 11 is possible in the case of a multi-functional reactor choice.

Keywords: Process intensification; Optimization; Modeling; Simulation; Multifunctional reactors; Transfer phenomena; Membrane separation; Reactor design; Alternative fuels; dimethyl ether; CO_2 valorization; Renewable hydrogen.