

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

Mlle BENAMARA Khadidja

et

Mlle BENDAS Sarra

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des procédés -Technologie de la pétrochimie

Etude de la récupération de CO₂ contenu dans les fumées dégagées par le four de Steam-Reforming

Devant le jury :

Prof	UMBB	Président	Mr BENTAHAR.N
Prof	UMBB	Examineur	Mr KADDOUR.O
MCA	UMBB	Examineur	Mr BOUCENA.A
MCA	UMBB	Encadreur	Mme KHETTAB.N

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements

Nous remercions le bon Dieu de nous avoir accordé santé, énergie et volonté pour effectuer ce travail dans de très bonnes conditions.

Notre respectueuse gratitude va d'abord à notre promotrice Mme N. KHATAB, à qui nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance pour son aide, sa disponibilité, ses conseils précieux.

Nous tenons à remercier Mr O.KADDOUR pour le temps qu'il a consacré à nous apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche et pour ces judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous adressons nos sincères remerciements à Mr HAMADA et Mr MIMOUN pour leur aide, leur patience de répondre à nos innombrables questions.

Nous remercions aussi l'ensemble de membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'accepter juger notre travail.

Merci à tous les employés d'unité méthanol qui nous ont accueillis avec beaucoup de gentillesse sans oublier de remercier l'ensemble des personnes de complexe pétrochimie CPIZ pour leur encouragement.

Un grand merci également à Mr DAHMAN et Mr TAKOUK, grâce à eux nous avons avoir une base de travail solide.

Nous remercions nos chers parents pour leur amour, leur soutien, leur patience, leurs sacrifices et leur valeurs nobles.

Pour terminer, Nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail

A mes chers parents, pour les remercier pour leurs tous sacrifices.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments à leur sujet. Merci de m'avoir inculqué des vraies valeurs et de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui.

*A mon cher frère **Hamza**, ma jolie sœur **Bohra** et mon petit prince **Nadir**, pour leur Affection et leur grande patience.*

*A mes chères cousines : **Nassira**, **Zahra**, **Rachida** pour leur soutien moral et leurs encouragements.*

*A mon cher cousin **Ahmed** pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse.*

A tous mes amis qui ont toujours été à mes côtés dans les bons et mauvais moments.

*Surtout : **Chifaa**, **Nour el Houda** et **Manal***

*A mon binome **Sarra***

À ceux qui ont toujours cru en moi

Et aux personnes qui m'ont toujours encouragé

Khadidja

Dédicace

*A mon héros, l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et Source de joie, celui qui toujours sacrifie pour me voir réussir, que dieu tégarde pour moi, à toi **mon papa Yazid**.*

*A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, ma source de tendresse, la plus belle et forte femme au monde **maman Mounia**.*

*A mon adorable frère **Yasser** et ma jolie sœur **Sahar** pour leur encouragement Permanent, leur soutien moral et leur amour.*

*A ma grand-mère **Hanifa** pour sa tendresse, son amour et ses prières.*

*A ma chère tante **Yamina**, ma plus belle tante **Dounia** et ses filles **Meriem** et **Sadjida***

*A mon grand-père **Lakhder** et mes oncles **Hossin**, **Mohcen** et **Younes**. A l'âme de mon grand-père **Mohammed** et toute la famille **Bendas**.*

*A mon cher oncle **Toufik Mezhoud** pour son soutien et ses conseils.*

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et toujours à mes côtés, et qui m'ont Accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amies :

Amira, Chaima, Wafa, Ferial, Ikram, Youssra, Yakout et mon binome

Khadidja.

SARRA

Résumé

Les installations de complexe (**CP1/Z**) notamment les fours de **steam reforming** qui produisent le **gaz de synthèse** à partir de la réaction des charges légères de gaz naturel (Méthane) avec la vapeur d'eau, émettent une quantité importante des fumés qui renferment une quantité considérable de **CO₂**.

L'objectif de notre travail est de récupérer le **CO₂** d'une part pour la réduction des émissions toxiques. D'autre part pour l'injecter dans le réacteur de synthèse du Méthanol (**CP1/Z**) pour savoir son influence sur le rendement et le valoriser. Plusieurs méthodes sont utilisées pour le captage de **CO₂** qui considère comme une solution envisagée pour la réduction des émissions, l'absorption est l'une des plus importantes méthodes.

Une unité d'absorption par **MEA** a été simulée par le logiciel « **ASPEN HYSYS** », pour déterminer la quantité et la qualité du **CO₂** récupéré dans le cas design et le cas réel.

Mots Clés :

CP1/Z, Steam reforming, Gaz de synthèse, CO₂, synthèse de méthanol, ASPEN HYSYS, MEA.

Abstract :

The installations of complex (**CP1/Z**) in particular the furnaces of **steam reforming** which produce the **gas of synthesis** starting from the reaction of natural gas (Methane) with the water vapor, emit an important quantity of fume which contains a considerable quantity of **CO₂**.

The objective of our work is to recover the **CO₂** on the one hand for the reduction of toxic emissions. On the other hand, to inject it into the **methanol synthesis** reactor (CP1/Z) to know its influence and to valorize it. Several methods are used for the capture of **CO₂** which is considered as a solution for the reduction of emissions, absorption is one of the most important method.

An absorption unit by **MEA** was simulated by the software "**ASPEN HYSYS**", to determine the quantity and quality of **CO₂** recovered in the design case and the real case.

Keywords:

CP1/Z, Steam reforming, Syngas, CO₂, methanol synthesis, ASPEN HYSYS, MEA.

ملخص :

في المركب تعمل الأفران على إنتاج الغاز التخليقي من تفاعل الغاز الطبيعي (الميثان) مع بخار الماء، حيث تنبعث منها كمية كبيرة من الأبخرة التي تحتوي على كمية معتبرة من ثاني أكسيد الكربون

الهدف من الموضوع الذي نحن بصدد دراسته هو استعادة كمية معتبرة من ثنائي أكسيد الكربون للتقليل من الانبعاثات الغازية السامة من ناحية ومن ناحية أخرى، يتم حقنها في مفاعل تصنيع الميثانول لمعرفة تأثيرها على المحصول وتثمينه. يتم استخدام العديد من الطرق لاستعادة ثنائي أكسيد الكربون والتي تعتبر حل ناجع للتقليل من الانبعاثات من أهمها عملية الامتصاص لتحديد كمية ونوعية ثنائي أكسيد الكربون "Aspen hysis" بواسطة برنامج MEA يتم محاكاة عملية الامتصاص باستخدام المستعاد خلال التصميم وفي حالته الحقيقية

الكلمات المفتاحية

المركب، الغاز التخليقي، ثنائي أكسيد الكربون، تصنيع الميثانول، برنامج المحاكاة

Liste des abréviations

MeOH : Méthanol.

F36 : Formaldéhyde.

UFC80 : Formurée.

RUL : Résine uréique liquide.

MP : Moyenne pression.

BP : Basse pression.

HP : Haute pression.

F201: Four de steam reforming.

F205 : Chaudière.

F203 : Surchauffeur de vapeur.

F204 : Réchauffeur de gaz naturel.

F207 : Surchauffeur de vapeur importée.

F206 : Préchauffeur d'eau déminéralisé.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

GN : Gaz naturel.

GP: Gaz de purge.

GF: Gaz de flash.

MEA : Monoéthanolamine.

DEA : Diéthanolamine.

MDEA : 3,4-méthylènedioxy-N-éthylamphétamine.

Cao: chaux vive .

Q, m : Débit.

Y_i : Fraction molaire des gaz.

HR: Humidité relative.

P: Pression.

M: Masse molaire.

Sommaire

Remercîment

Dédicace

Résumé

Listes des abréviations

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des annexes

Introduction générale1-3

Chapitre I : Présentation du complexe CP1/Z

I .1 Le complexe de méthanol et résines synthétiques	5
I .1.1 Historique	5
I .1.2 Situation géographique du complexe CP1/Z	5
I .1.3 Activités du complexe CP1/Z	6
I .1.4 Organigramme de l'entreprise.....	7
I .2 Unité Méthanol	8
I .2.1 Généralités sur le méthanol	8
I .2.1.1 Définition du méthanol	8
I .2.2 Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol	9
I .2.2.1 Propriétés physiques et thermodynamiques	9
I .2.2.2Autres propriétés chimiques	10
I .2.3 Utilisation du méthanol.....	11
I .2.4 Procédés de synthèse de méthanol	12
I .2 .4.1 Procédé ICI (basse pression)	13
I .2.4.2 Procédé de Lurgi (basse pression)	14

Sommaire

I .2.4.3 Procédé MGC (basse pression)	15
I .2.5 Les matières premières de synthèse du méthanol.....	15
I .2.5.1 Synthèse du méthanol à partir de dioxyde de carbone.....	16
I .2.5.2 Synthèse du méthanol à partir de la biomasse	16
I .2.5.3 Synthèse du méthanol à partir de charbon	16
I .2.5.4 Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel	17
I .2.6 Le gaz de synthèse	17
I .2.6.1 Définition.....	18
I .2.6.2 Sources d'obtention du gaz de synthèse	19
I .2.6.3 Procédés de production du gaz de synthèse.....	20
I .2.6.4 Utilisation du gaz de synthèse.....	21
I .2.7 Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné.....	22
I .2.7.1 LA SECTION 100 :(distribution du gaz naturel)	23
I .2.7.2 LA SECTION 200: (Steam Reforming)	24
I .2.7.3 LA SECTION 300:(Refroidissement du gaz de synthèse et Elimination del'eau)25	
I .2.7.4 LA SECTION 400 :(La compression du gaz synthèse)	26
I .2.7.5 LA SECTION 500 :(Synthèse du méthanol brut)	27
I .2.7.6 LA SECTION 600 :(Distillation du méthanol brut)	28
I .2.7.7 LA SECTION 700 (Système de vapeur)	30
I .3 Unité de résines.....	31
I .3.1 Unité formaldéhyde et formurée	31
I .3 .1.1 Formaldéhyde.....	31
I .3 .1.2 L'urée	35
I .3.2 Unité Résines	37
I .3.2.1 Généralités sur les résines	37

Sommaire

I .3.2.2 Résines Urée-Formaldéhyde (UFC)	39
I .3.2.3 Les résines uréiques :(Colle liquide L 10)	40
I .4 Conclusion.....	41

Chapitre II : Partie théorique

II.1. Les réacteurs.....	43
II.1.1. Introduction.....	43
II.1.2. Les types de réacteur.....	44
II.1.2.1. Réacteurs monophasiques.....	44
II.1.2.2. Réacteurs à deux phases.....	48
II.1.2.3. Bioréacteurs.....	51
II.1.3. Classification de réacteur	51
II.1.4. Réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew.....	53
II.2. Les fours	54
II.2.1 Introduction.....	54
II.2.1.1. Fours à brûleurs en voûte.....	55
II.2.1.2 Fours à brûleurs en sole.....	55
II.2.1.3 Les fours à brûleurs multiples latéraux	55
II.2.2. Caractéristiques des fours de reformage	56
II.2.2.1. Description du four de steam reforming de CP1Z.....	58
II.2.2.2. Système de combustion.....	60
II.2.2.3. Systèmes de fumées.....	60
II.2.2.4. Zone de Convection	60
II.2.3. Procédé de steam reforming du GN	62
II.2.3.1. Introduction	62
II.2.3.2. Steam reforming du methane	63
II.2.3.3. Réactions mises en jeu	63
II.2.3.4. Les catalyseurs utilisés dans le steam reforming.....	63

Sommaire

II.3. Dioxyde de carbone CO ₂	64
II.3.1. Introduction.....	64
II.3.2. Les propriétés physico-chimiques de CO ₂	64
II.3.3. Sources de CO ₂ dans l'industrie pétrolière et pétrochimique	65
II.3.4. Production et transformation des combustibles fossiles	66
II.3.5. Impact de CO ₂ sur environnement	66
II.3.6. Valorisation de CO ₂	68
II.3.7. Utilisations de CO ₂	69
II.4. L'absorption.....	69
II.4.1. Définition	70
II.4.2. Principe de l'absorption.....	70
II.4.3. Les méthodes d'absorption	70
II.4.4. Les types d'absorption	71
II.4.4.1. L'absorption physique	71
II.4.4.2. L'absorption chimique	71
II.4.5. Description d'une unité d'absorption avec régénération du solvant.....	71
II.4.6. Critères de sélection d'un absorbant	72
II.4.7. La désorption (Stripping).....	73
II.4.8. Couplage absorption et stripping	73
II.5. Conclusion	74
Chapitre III : Récupération de CO₂	
III.1. Introduction	77
III.2. Détermination du débit des fumées sortie four dans le cas design	77
III.2.1. Combustion au niveau des bruleurs principaux	78
III.2.1.1 Combustion du gaz naturel	78
III.2.1.2. Combustion du gaz de purge d'unité de méthanol.....	79

Sommaire

III.2.1.3. Combustion du gaz de flash d'unité de méthanol	80
III.2.2. Combustion au niveau des bruleurs auxiliaires	81
III.2.3. La composition des fumées totale	82
III.3. Détermination du débit des fumées sortie four dans le cas réel	83
III.3.1. Combustion au niveau des bruleurs principaux	83
III.3.1.1. Combustion du gaz naturel	83
III.3.1.2. Combustion du gaz de purge d'unité de méthanol	84
III.3.1.3. Combustion du gaz de flash d'unité de méthanol	85
III.3.2. Combustion au niveau des bruleurs auxiliaires	85
III.3.3. La composition des fumées totale	87
III.3.4. Interprétation des résultats.....	87
III.4. Récupération de CO ₂	88
III.4.1. Absorption	88
III.4.1.1. Procédés d'absorption chimique aux amines.....	88
III.4.1.2. Procédé d'absorption chimique par solutions aqueuses inorganiques	89
III.4.1.3. Procédé d'absorption chimique par absorbants solides.....	89
III.4.1.4. Procédés d'absorption par solvants physiques	90
III.4.2. Séparation membranaire	92
III.4.3. Adsorption	93
III.4.4. Séparation Cryogénique.....	94
III.4.5 Procédés d'absorption du CO ₂ par MEA.....	94
III.5. Conclusion	96
Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA	
IV.1. La simulation	99
IV.1.1. Introduction.....	99
IV.1.2. Rôle des simulateurs	99
IV.1.3. Type de simulation.....	100

Sommaire

IV.1.3.1. Les simulateurs statiques (Steady state mode)	100
IV.1.3.2 Les simulateurs dynamiques (Dynamics mode)	100
IV.1.4 Modèle et simulation	101
IV.1.5. Utilisations de simulation	101
IV.1.6. Environnement de simulation	102
IV.2. Le logiciel HYSIS	102
IV.2.1. Définition	102
IV.2.2. Concepts de base du simulateur HYSYS	103
IV.2.3. Les caractéristiques de HYSIS	103
IV.2.4 Utilisation de HYSIS	104
IV.2.5. Réalisation de HYSIS	105
IV.3. Simulation d'une unité de récupération du CO ₂	105
IV.3.1. Méthodologie	105
IV.3.2. Le cas design	105
IV.3.2.1. Détermination de la quantité de MEA nécessaire pour l'absorption de CO ₂	106
IV.3.2.2 Les spécifications d'entrées pour la récupération du	107
IV.3.2.3 Simulation de l'unité de récupération du	107
IV.3.2.4 Résultats de la simulation	// 109
IV.3.3. Le cas réel	110
IV.3.3.1. Détermination de la quantité de MEA nécessaire pour l'absorption de CO ₂	111
IV.3.3.2. Les spécifications d'entrées pour la récupération du CO ₂	112
IV.3.3.3 Simulation de l'unité de récupération du CO ₂	112
IV.3.3.4. Résultats de la simulation	114
IV.3.4. Interprétation finale des résultats	115
IV.4. Conclusion	116
Conclusion générale	118

Bibliographie

Annexes

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
I .1	Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthane	9
I .2	Propriétés physico-chimiques du formaldéhyde	32
II.1	Classification de réacteurs	52
II.2	Les applications industrielles de CO₂	69
III.1	Débit désigne des combustibles.	78
III.2	Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz nature	79
III.3	Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge	80
III.4	Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de flash	80
III.5	Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel	81
III.6	Composition des fumées totale	82
III.7	Débits réels des combustibles	83
III.8	Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz nature	84
III.9	Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge	85
III.10	Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de flash	85

Liste des tableaux

III.11	Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel	86
III.12	Composition des fumées totale	87
IV.1	Les spécifications d'entrées pour récupérer de CO₂ dans le cas design	107
IV .2	Résultats de simulation	110
IV.3	Les paramètres de simulation	110
IV.4	Les spécifications d'entrées pour récupérer de CO₂ dans le cas réel	112
IV.5	Résultats de simulation dans le cas réel	115
IV.6	Comparaison des resultats entre cas design et réel	115

Liste des figures

Liste des figures

N°	Figure	Page
I .1	Situation géographique du complexe CP1/Z.	5
I .2	Organigramme de l'entreprise	7
I .3	Schéma du complexe CP-1Z	8
I .4	Forme géométrique de lamolécule du méthanol.	9
I .5	Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.	11
I .6	Schéma de procédé ICI (basse pression).	13
I .7	Schéma de procédé ICI (basse pression).	14
I .8	Schéma de procédé MGC (Basse pression)	15
I .9	Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse	19
I.10	Schéma synoptique du processus méthanol	22
I .11	Organigramme général de processus méthanol	23
I .12	Schéma de la section 100	24
I .13	Schéma de lasection 200	25
I .14	Schéma de lasection 300	26
I .15	Schéma de la section 400	27
I .16	Schéma de la section 500	28
I .17	Schéma de la section 600	30
I .18	Schéma de la section 700	31
I .19	Structure du formaldéhyde	32
I .20	Schéma de la Colonne d'absorption	37
II.1	Principe d'un réacteur chimique	44

Liste des figures

II.2	Réacteur à lit fixe	49
II.3	Arrangement des brûleurs selon le type de fours de vaporéformage	56
II.4	Exemple de conception 3D pour un four de steam reforming	57
II.5	Four de steam reforming de CP1Z	59
II.6	Four de reformage	62
II.7	Émissions de CO₂ (en kilogramme) par tonne de produit	66
II.8	Phénomène de l'effet de serre	67
II.9	Concentration du CO₂ en fonction du temps	68
II.10	Schéma d'une unité industrielle d'absorption avec régénération du solvant	72
II.11	Schéma Absorber-stripper	74
III.1	Schéma simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO₂.	91
III.2	Schéma simplifié d'un procédé membranaire pour la capture du CO₂.	92
III.3	Schéma de principe du traitement des fumées du four de steam-reforming	96
IV.1	Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation.	101
IV.2	Simulation de l'unité d'absorption par HYSYS	108
IV.3	Paramètres du CO₂ récupérer	109
IV.4	Composition du CO₂ récupérer	109

Liste des figures

IV.5	Simulation de l'unité d'absorption par HYSYS	113
IV.6	Paramètres du CO₂ récupérer	114
IV.7	Composition du CO₂ récupérer	114

Liste des annexes

Liste des annexes

N°	Annexe
A	Analyses des Gaz
B	Composition du gaz naturel combustible
C	Composition du gaz de purge combustible
D	Schéma de section 200, 300 et 400
E	Schéma d'unité de méthanol
F	Calcul de l'humidité relative
G	Feuille de calcul Excel du CO₂
H	Feuille de calcul Excel du N₂
I	Feuille de calcul Excel du O₂
J	Feuille de calcul Excel du HO₂
K	Feuille de calcul Excel des fumées dans le cas réel
L	Feuille de calcul Excel des fumées dans le cas design

Introduction générale

La diversification des sources d'énergies (bois charbon, pétrole, gaz...) est une caractéristique fondamentale de l'évolution du système énergétique depuis la révolution industrielle. Les combustibles ont fourni et fourniront encore une contribution essentielle au développement économique et au bien-être de l'humanité. Cependant ils sont actuellement perçus comme une source finie dont l'usage a une influence importante sur l'environnement par l'émission de composés polluants contribuant pour certains à l'effet de serre. Dans un contexte actuel de développement durable, la production du gaz de synthèse pourrait devenir dans quelques années un des vecteurs majeurs d'énergie tout en minimisant la formation de composés polluants et de gaz à effet de serre.

Le gaz de synthèse est perçu comme un vecteur énergétique actuellement prometteur mais contrairement aux sources primaires d'énergie, il doit être fabriqué avant d'être utilisé. De manière générale, le gaz de synthèse est un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Selon son utilisation, le rapport de ces trois constituants peut varier en fonction du procédé de conversion utilisé.

La production du gaz de synthèse peut être effectuée à partir de différentes sources, telles que la biomasse, le charbon, les huiles lourdes ou résidus lourds ainsi que le gaz naturel (le méthane). Dans la suite, l'attention sera essentiellement portée sur le méthane. Le paragraphe précédent montre bien que le gaz de synthèse est le pivot pour la synthèse de composés chimiques intéressants.

Compte tenu de l'importance de ce réactif dans l'industrie pétrochimique, de multiples voies de production de gaz de synthèse à partir du méthane en grande quantité ont été développées, parmi lesquelles, on trouve le procédé reformage autothermique, l'oxydation partielle et le procédé de vaporeformage. Ce dernier consiste à transformer les charges légères du gaz naturel (généralement le méthane) en syngaz par réaction avec la vapeur d'eau. Il est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la transformation du méthane en gaz de synthèse ainsi que la production du méthanol à grande échelle. En revanche, certains inconvénients rendent cette technologie assez limitée comme la formation importante du dioxyde de carbone trouvé dans les fumées dégagés qui provoque l'augmentation de la concentration atmosphérique des gaz à effet de serre.

Les besoins actuels et futurs en énergie, combinés au dérèglement climatique, conduisent les chercheurs à proposer de nouvelles solutions pour utiliser le principal gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone (CO_2), dans la synthèse des produits chimiques de l'énergie. Parmi ces derniers, le méthanol (CH_3OH) qui occupe une place de choix, car il peut être facilement stocké et utilisé à la demande comme carburant de piles à combustibles, pour des applications telles que le transport ou la production d'électricité sur site isolé. Cette utilisation du CO_2 comme élément de base pour la production du méthanol, en l'extrayant de fumées ou directement lors de sa production, représente une solution prometteuse tant d'un point de vue économique que d'un point de vue environnemental afin de lutter contre le réchauffement planétaire.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Pour atteindre nos objectifs, une présentation du complexe de production du méthanol et résines synthétiques « CP1Z » est menée au cours de laquelle nous expliquerons le procédé de fabrication du méthanol dans ces six sections ainsi que nous allons faire une étude générale sur l'utilisation du gaz de synthèse et les différentes technologies de synthèse de méthanol.

Le second chapitre est consacré à une revue centrée sur les réacteurs et les fours de reformage, leurs rôles, leurs types et décrit les catalyseurs utilisés dans ces équipements. Dans ce chapitre on donnera aussi une présentation et une description détaillée du four de reforming F201 de l'unité Méthanol ainsi que nous allons définir le dioxyde de carbone dans les industries pétrochimiques, ses sources d'obtention, et sans impact environnementale.

Le chapitre III traitera la partie calcul de débit et les compositions des fumées du four de steam-reforming dans le cas design et réel. Il présentera aussi les différentes technologies de récupération de CO_2 des fumées.

La description de la modélisation et simulation des procédés avec le simulateur Aspen Tech HYSYS®, feront l'objet du chapitre quatre en ajoutant qu'il comprend la simulation d'une unité d'absorption pour récupérer du CO_2 des fumées chaudes.

Enfin une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et les recommandations à poursuivre pour compléter l'étude.

Problématique

Le contrôle et la commande des dépenses énergétiques et l'amélioration des rendements de production et l'exploitation dans toute industrie notamment l'industrie pétrolière c'est l'objectif de toute société industrielle, pour cela Sonatrach depuis sa création et l'installation de ces unités de raffinage et pétrochimies, elle s'intéresse beaucoup à maîtriser et d'optimiser ces dépenses et maximiser le plus possible les rendements en production particulièrement dans ces dernières années.

A cet égard nous avons orienté notre étude sur la conversion du méthane en gaz de synthèse par vaporéformage. Ce procédé est le moins coûteux et le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il consiste à transformer les charges légères du gaz naturel (méthane) en syngaz suivant une réaction avec la vapeur d'eau. Parmi les inconvénients de cette technologie on trouve la formation importante du dioxyde de carbone dégagé dans les fumées. Cela provoque l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre. Une solution pour ce problème peut être la récupération du dioxyde de carbone dégagé dans les fumées chaudes en utilisant le procédé d'absorption par MEA afin de valoriser la production.

L'objectif de notre travail consiste à évaluer la quantité de CO_2 contenu dans les fumées dégagés du four vaporéformage lors de la production du syngaz et la récupération de CO_2 afin d'optimiser la production du méthanol.

Chapitre I :
Présentation du complexe
CP1/Z

I .1 Le complexe de méthanol et résines synthétiques

I .1.1 Historique

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays, et du développement de Sociéténationale SONATRACH et la Société italienne SLR donnant naissance en 1969 à la sociétémixte ALMER, dont le premier projet sera le complexe Méthanol et Résines Synthétiques.

Le 10 septembre 1970, ALMER signe un contrat avec la société HUMPHREYS et GLASEGOW pour la construction de l'unité Méthanol, contrat qui entrera en vigueur enfévrier 1971.

En novembres 1971, la société ALMER est dissoute .la SONATRACH Poursuit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT, celle des unités de production de résine.

Le démarrage des utilités a eu lieu en 1975, celui du méthanol en 1976 et des Résines synthétiques en 1977. Le 24 février 1978, eut lieu l'inauguration du complexe par le présidentdéfunt Houari Boumediene.

I .1.2 Situation géographique du complexe CP1/Z

Le complexe CP1Z situé sur la côte ouest à 2 km d'Arzew et 40km d'Oran. Il occupe unesuperficie de 27 hectares sur le plateau de Mahgoune. L'objectif de ce complexe était la production de méthanol et de Résines.



Figure I .1 : Situation géographique du complexe CP1/Z.

I .1.3 Activités du complexe CP1/Z

Le complexe a pour mission la prise en charge de toutes les opérations de transformation chimiques des hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi que de leurs dérivés pour la production de produits pétrochimiques de base et des produits finis destinés au marché national et à l'exportation, notamment les matières premières pour l'industrie chimique et pharmaceutique telles que :

- Les matières thermoplastiques/thermodurcissables.
- Les élastomères.
- Les fibres synthétiques.

Le CP1/Z est constitué d'un ensemble d'unités destinées à la fabrication des produits thermodurcissables à base d'urée, formol, de phénol, et de méthanol.

Avant l'arrêt de la production de quelques unités suite aux problèmes de commercialisation et obsolescence des produits, le complexe produisait la gamme des produits suivants : [1]

- Une unité de production de méthanol grade A avec une capacité de 100 000 T/an.
- Une unité de production de formaldéhyde 36% et de formurée 80 (UFC80) d'une capacité de 20 000 T/an.
- Une unité de production de résines phénoliques liquides d'une capacité de 3 400 T/an. (En arrêt).
- Une unité de production de résines phénoliques en poudre à mouler dont la capacité est de 2 500 T/an. (En arrêt).
- Une unité de production de résines uriques liquide L10 ayant une capacité de 6 000 T/an.
- Une unité de production de résines uriques atomisées dont la capacité est de 3 000 T/an. (En arrêt).

Chapitre I : Présentation du complexe CP1/Z et de l'unité méthanol

- Une unité de production de résines uriques en poudre à mouler d'une capacité de 2 500T/an. (En arrêt).
- Une unité de production de résines mélaniques liquides d'une capacité de 500 T/an. (En arrêt).
- Une unité de production des utilités nécessaire au fonctionnement des unités de production en fournissant l'eau de chaudière, l'eau de refroidissement, et en assurant la génération de vapeur, d'électricité de secours, de l'air comprimé. Ainsi que le complexe CP1/Z se compose de deux laboratoires, l'un de recherche et de développement de Résines, et l'autre de contrôle.

I .1.4 Organigramme de l'entreprise

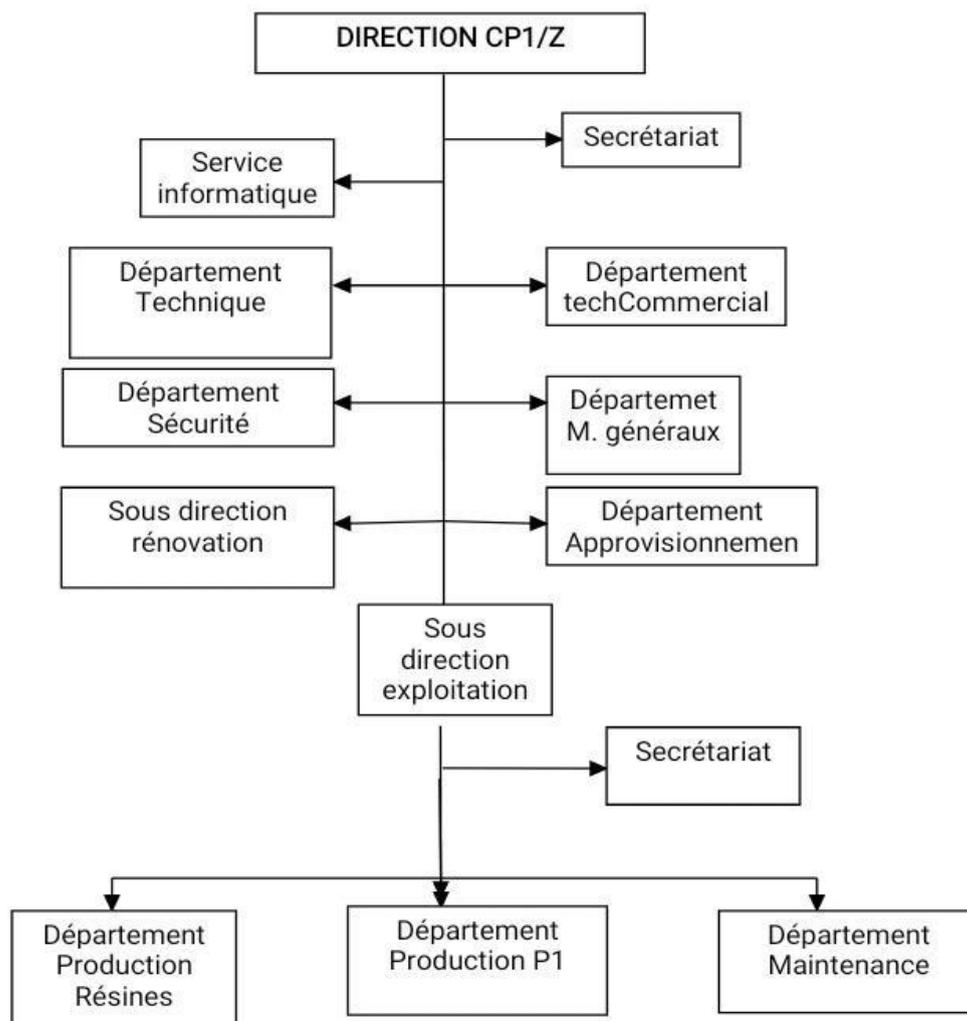


Figure I .2 : organigramme de l'entreprise

La répartition des différentes unités et les lieux d'implantation des équipements sont présentés dans le schéma suivant :

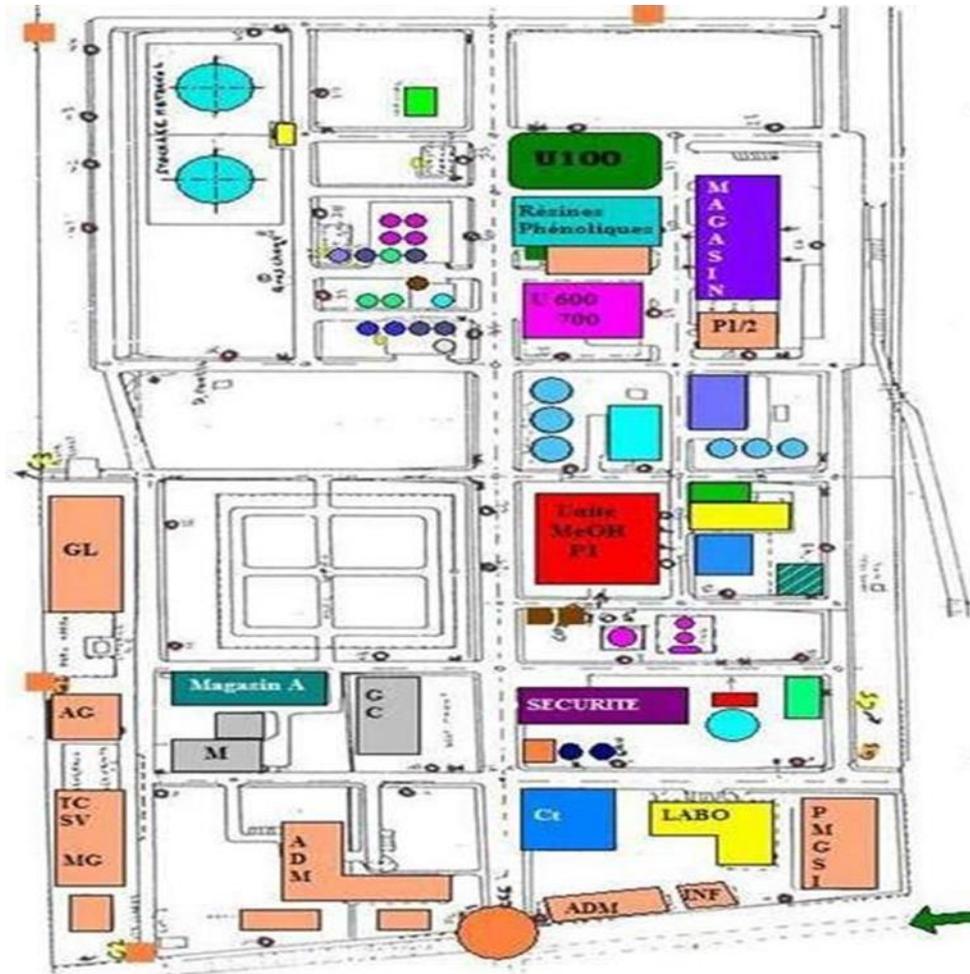


Figure I . 3: Schéma du complexe CP-1Z

I .2 Unité Méthanol

I .2.1 Généralités sur le methanol

I .2.1.1 Définition du méthanol

Le méthanol (ou alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois) est un composé chimique de formule : CH_3OH (souvent abrégé en MeOH). Il est à température ambiante un liquide clair, incolore, avec une faible odeur, [2]. Il bout à 65°C . Le méthanol est produit principalement à partir du gaz de synthèse dont plus de 90% des unités de production utilisent le gaz naturel comme matière

première parce qu'il est moins cher.

Le méthanol est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique. Plusieurs produits chimiques peuvent être obtenus à partir du méthanol grâce à sa réactivité élevée. Il trouve une large utilisation en qualité de solvant, de semi produit pour la fabrication de matière indispensable à la synthèse organique, il est utilisé principalement pour la production du formaldéhyde par oxydation où la consommation en méthanol atteint jusqu'à 50% de la production totale. Il est également utilisé avec plusieurs acides organiques pour produire les esters méthyliques comme le méthyle acrylate. [3]



Figure I .4 : Forme géométrique de la molécule du méthanol.

I .2.2 Propriétés physiques, chimiques et thermodynamique de méthanol

I .2.2.1 Propriétés physiques et thermodynamiques

Deux ensembles de valeurs, l'une en système international SI et l'autre en des unités optionnelles, sont donnés pour la commodité de l'utilisateur [4].

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

Propriétés	Valeur en SI	Valeur Alternative
Poids moléculaire	32,042 kg /kmol	32,042 g/mol
Densité de liquide (25°c, 1 atm)	786,4 kg/m ³	0,7864 g/ml
Densité solide (110°c)	980 kg/m ³	0,980 g/ml en
Point de fusion (MP)	175,47k	97,68°C

Chapitre I : Présentation du complexe CP1/Z et de l'unité méthanol

Chaleur de fusion à MP	3.205 kJ /mol	23,91cal/g
Température du point triple	175,6 k	97,6°C
Pression de point Triple	0,108 Pa	8,08 ×104torr
Point d'ébullition (BP, 1 atm)	337,85 k	64,70°C
Chaleur de vaporisation	25°c 37.43 kJ /mol	0,2792 kcal/g
Température critique	512,6 k	239,4°c
Pression critique	8,10 MPa	79,9 atm
Volume critique	0,118 m3 /kmol	118 ml /mol
Densité critique	272 kg/m3	0,272 g /ml
Enthalpie de formation (25°c, 1 atm) vapeur	201.1 kJ /mol	48,06 kcal /mol
Enthalpie de formation (25°c, 1 atm) liquide	239,0 kJ /mol	57.13 Kcal /mol
Énergie libre de formation(25°c, 1 atm) vapeur	162.4 kJ /mol	38,82 kcal /mol
Enthalpie de formation (25°c, 1 atm) liquide	239,0 kJ /mol	57.13 Kcal /mol
Énergie libre de formation(25°c, 1 atm) vapeur	162.4 kJ /mol	38,82 kcal /mol

I .2.2.2Autres propriétés chimiques

- Il est miscible à l'eau à toutes proportions ; il forme des mélanges azéotropiques avec de nombreux liquides (chloroforme, acétone, benzène, etc.)
- . Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable.
- Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification).

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

I .2.3 Utilisation du méthanol

Le méthanol représente un des plus importants intermédiaires chimiques et un grand nombre de produits peut être dérivé du méthanol tel que le formaldéhyde, l'acide acétique et le méthyltert-butyl éther (MTBE) [5]. En se basant sur des données de production mondiale pour l'année 2013 de différents produits à partir du méthanol, des données fournies par la base CIEC [6] sont synthétisées sur la Figure 1.4 en vue d'identifier les principales voies d'utilisation de méthanol.

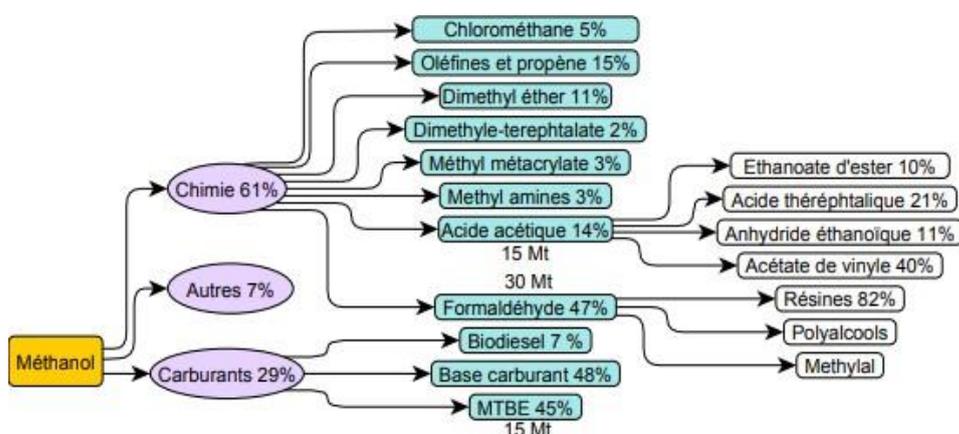


Figure I .5: Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.

L'organigramme de la Figure 1.4 montre que le méthanol est majoritairement utilisé

comme intermédiaire chimique ou comme carburant. En tant qu'intermédiaire chimique, il est principalement utilisé pour produire du formaldéhyde qui sert à son tour à synthétiser d'autres produits tels que des résines et des polyalcools. En tant que carburant, le méthanol est soit utilisé directement comme dans le cas du carburant M100, soit mélangé à d'autres bases carburant issues d'énergies fossiles. Par ailleurs, le MTBE utilisé comme additif pour carburants en vue d'améliorer leur indice d'octane représente une portion non négligeable d'utilisation de méthanol. En plus d'usages dans la chimie, le diméthyle éther (DME) pourrait être utilisé comme carburant dans les moteurs diesel [7].

Le méthanol est utilisé également dans les applications suivantes :

- Cristallisation, précipitation et nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins ;
- Précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène ;
- Nettoyage et séchage des fractions de charbon pulvérisé ;
- Décapage des peintures ;
- Nettoyage des résines échangeuses d'ions et en surface des métaux
- Suppression de l'humidité et des résines du bois
- Agent d'extraction dans les industries pétrolières, chimiques et agro-alimentaires ;
- Combustible pour réchauds à fondue, de camping et chalumeaux à gaz ;
- Dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles
- Antigél pour la déshydratation des pipelines.

I .2.4 Procédés de synthèse de méthanol

À l'échelle mondiale, trois technologies sont utilisées pour la synthèse de méthanol. La différence entre les trois procédés réside dans les conditions opératoires et la matière du catalyseur :

- Le procédé de haute pression (300 bars) abandonné à cause des coûts de compression qui sont importants.
- Le procédé de moyenne pression (100 bars). Le catalyseur est à base de cuivre, zinc et alumine.
- Le procédé à basse pression (50 bars) est le procédé le plus utilisé. Le catalyseur est à base de cuivre, zinc et alumine.

Les procédés dits "basse pression" tel que la technologie I C I (grande Bretagne) est

à elle seule utilisée pour produire 61 % du méthanol mondial, puis vient derrière la technologie de Lurgi (Allemagne) avec 27 % et celle de Mitsubishi Gas Chemical MGC (Japon) avec 8 % [8] sont les plus utilisés. Ces trois procédés utilisent des catalyseurs à base de cuivre. La différence qui existe entre eux se situe dans la composition du catalyseur, soit dans la conception du réacteur, dans tous les cas, le réacteur est refroidi en raison de l'exothermicité

Des réactions soient par injection directe de gaz frais dans les lits catalytiques soit par une circulation d'eau.

I .2 .4.1 Procédé ICI (basse pression)

Ce procédé utilise un réacteur adiabatique à lit simple de catalyseur. La chaleur de réaction est évacuée par l'injection des réactifs froide en différents endroits.

Tout d'abord le gaz de synthèse frais qui est comprimée et mélangé avec le gaz recyclé est chauffée par échange thermique avec l'effluent du réacteur.

Puis, environ 60% du flux est envoyé vers le réacteur après avoir subi un préchauffage supplémentaire également par l'effluent du réacteur. Le reste est utilisé comme gaz d'extinction pour diminuer la chaleur de la réaction. Les produits issus du réacteur sont refroidis par échange thermique avec le gaz d'alimentation du réacteur et de l'eau pour la génération de vapeur à haute pression. Il est encore refroidi par un échangeur de chaleur air- frais dans lequel le méthanol et l'eau sont condensés.

La séparation des gaz / liquide tient place dans un ballon de flash sous pression.

Le gaz est recyclé après la purge d'une petite partie pour maintenir le niveau des inerts dans la boucle dans les limites. [9]

La purification du méthanol se fait en deux colonnes différentes telles que la première colonne élimine les gaz et d'autres impuretés légères, la seconde sépare le méthanol des autres alcools lourds.

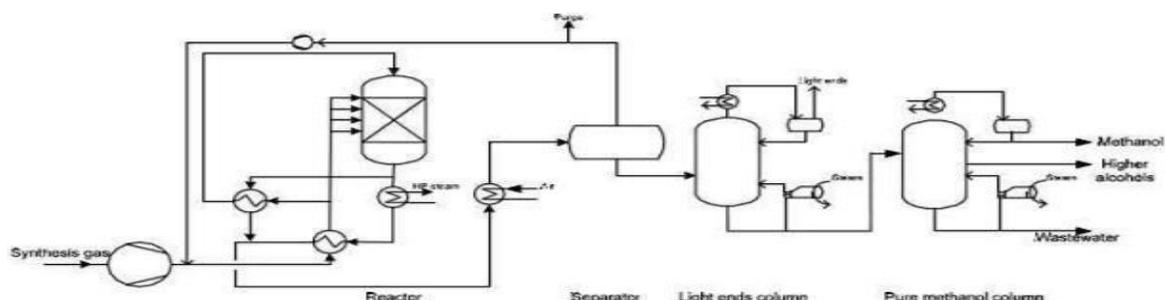


Figure I .6 : schéma de procédé ICI (basse pression).

I .2.4.2 Procédé de Lurgi (basse pression)

Le procédé développé par la société Lurgi pour la synthèse de méthanol, composé d'un réacteur isotherme tubulaire fonctionnant à une température de 250 - 260 ° C et une pression de 50 - 60bar.

Le réacteur est un type calandre - tube avec un catalyseur remplis dans les tubes. La chaleur évacuée par la réaction exothermique est éliminée par circulation d'eau froide du côté calandre, ceci produit de la vapeur à haute pression pour d'autres utilisation.

La matière première utilisée pour la production de gaz de synthèse comprend des hydrocarbures gazeux tels que le méthane ainsi que les hydrocarbures liquides, comme du naphta. Le gaz de synthèse peut être produit par deux voies, reformage à la vapeur et oxydation partielle

Reformage à la vapeur est effectué à des températures de 850 à 860 ° C. Le naphta désulfuré est entré en contact avec la vapeur à cette température pour produire l'hydrogène et l'oxydes de carbone.

Le gaz de synthèse produit est comprimé à 50 - 80bar avant qu'il soit introduit dans le réacteur de méthanol.

Pour la deuxième voie, des résidus lourds sont introduits dans un four avec de l'oxygène et la vapeur à 1400 - 1450°C et la pression de fonctionnement est à 55 - 60bar, cela ne nécessite aucune compression supplémentaire. [10]

Voici le schéma d'écoulement pour le processus :

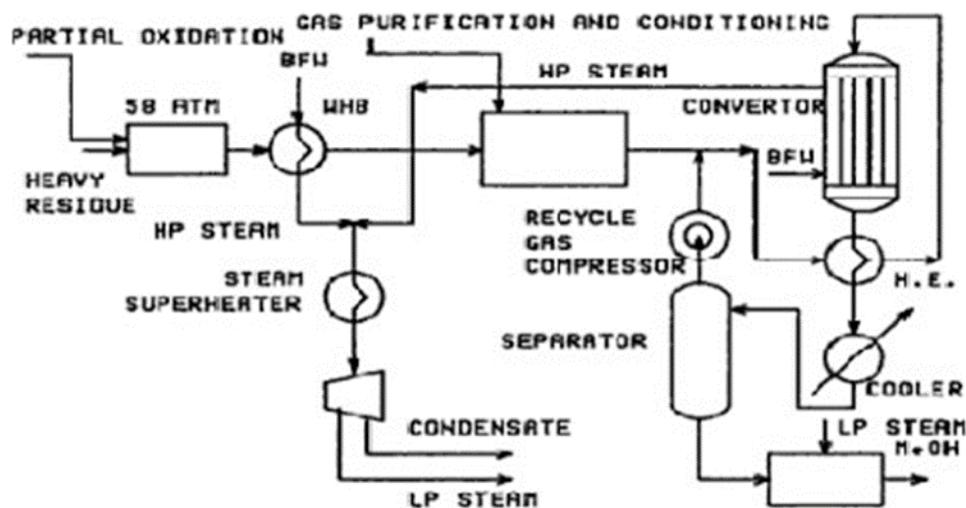


Figure I .7 : schéma de procédé de Lurgi (basse pression)

I .2.4.3 Procédé MGC (basse pression)

Le schéma ci-dessous montre le procédé développé par Mitsubishi Gas Chemical Company. Il emploie le catalyseur à base de cuivre-pour la synthèse de méthanol. Il fonctionne à des températures allant de 200 à 280 ° C sur une gamme de pression de 50 - 150 atm.

La température du lit de catalyseur est contrôlée par l'utilisation la conception de quench type de convertisseur, et également une partie de la chaleur de réaction est récupérée dans une chaudière d'étape intermédiaire.

Ce procédé utilise des hydrocarbures comme matières premières.

La matière première est désulfurée puis introduite dans un reformeur à vapeur à 500 ° C.

Le flux de sortie du reformeur contient de l'hydrogène, le monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone à 800 à 850 ° C.

Les gaz sont comprimés dans un compresseur centrifuge et mélangé avec le flux recyclé avant d'être introduits dans le convertisseur.

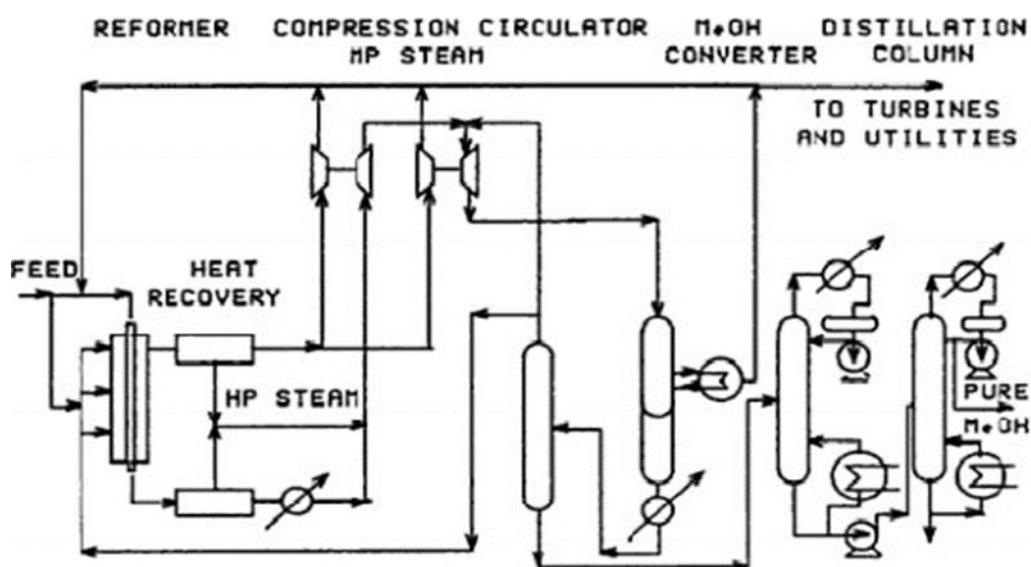


Figure I .8 : schéma de procédé MGC (basse pression)

I .2.5 Les matières premières de synthèse du méthanol

À l'échelle mondiale, la production de méthanol, qui est l'un des produits les plus utilisés dans l'industrie chimique, s'est élevée à 36 millions de tonnes en 2006 [11]. Le méthanol peut être synthétisé à partir d'hydrogène et de mono- ou dioxyde de carbone.

Les oxydes de carbones sont obtenus par transformation du méthane issu de sources

riches en carbone comme le gaz naturel, le charbon ou la biomasse. Le dioxyde de carbone issu des effluents gazeux rejetés par les activités industrielles (cimenteries ou centrales électriques utilisant les énergies fossiles) peut également être utilisé comme réactif.

I .2.5.1 Synthèse du méthanol à partir de dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique, le méthanol peut être synthétisé par une réaction catalytique d'hydrogénation du dioxyde de carbone rejeté par les activités utilisant les énergies fossiles comme les centrales électriques ou les cimenteries.

Les catalyseurs couramment étudiés pour cette réaction sont à base de cuivre et de zinc [12-13]. La mise en œuvre de cette réaction nécessite l'introduction d'hydrogène dans le réacteur.

Si cette méthode paraît intéressante du point de vue de l'environnement, ce procédé est deux à trois fois plus onéreux que ceux utilisant le gaz naturel ou le charbon comme réactifs de départ.

I .2.5.2 Synthèse du méthanol à partir de la biomasse

Depuis le début des années 2000, la hausse du prix des produits d'origine fossile, la volonté de lutter contre le réchauffement climatique (protocole de Kyoto) et l'augmentation de la consommation énergétique ont conduit aux tentatives de valorisation des produits issus de la biomasse [14]. Ainsi, la synthèse de méthanol (biométhanol) à partir de gaz de synthèse issu de la biomasse (biogaz de synthèse) a été étudiée [15, 16]. La composition du biogaz de synthèse n'est souvent pas appropriée à la synthèse du méthanol. En effet, la synthèse de méthanol nécessite un gaz de synthèse de rapport H_2/CO égal à 2 or le biogaz de synthèse est trop riche en dioxyde de carbone et déficient en hydrogène. Même s'il est possible d'ajuster la composition du biogaz de synthèse, en ajoutant de l'hydrogène par exemple, le coût engendré par ce procédé le rend non viable industriellement.

I .2.5.3 Synthèse du méthanol à partir de charbon

La production de méthanol à partir du charbon fait intervenir les mêmes réactions que celles synthés à partir du gaz naturel en employant les mêmes réacteurs. Le gaz de synthèse issu du charbon est cependant moins riche en hydrogène.

I .2.5.4 Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel

De nos jours, 75 % du méthanol est synthétisé via le méthane, composant principal du gaz naturel [17]. Le méthane est utilisé pour produire le gaz de synthèse (mélange CO/CO₂/H₂) par une méthode appelée vaporéformage « steam méthane reforming ». Le gaz de synthèse est ensuite employé pour la synthèse du méthanol.

Les réactions qui interviennent sont les suivantes :



Le vaporéformage du méthane (Equation 1) se déroule à haute température (800-1000 °C) et moyennes pressions (20-30 bars) en présence d'un catalyseur à base de nickel et aboutit à la formation d'hydrogène et de monoxyde de carbone avec un rapport H₂/CO égal à 3.

La deuxième réaction, dite de « water gas shift », correspond à la conversion de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en hydrogène. Elle permet d'ajuster le rapport H₂/CO du gaz de synthèse pour obtenir la stœchiométrie appropriée à la synthèse du méthanol qui nécessite un rapport H₂/CO égal à 2 (Equation 3).

Afin d'éliminer l'excès d'hydrogène, du dioxyde de carbone peut être injecté dans le réacteur de synthèse du méthanol. Le dioxyde de carbone réagit alors avec l'hydrogène pour former le méthanol selon l'équation 4. Cette méthode permet d'atteindre des sélectivités en méthanol supérieures à 99% [18]

Pour convertir le gaz de synthèse en méthanol, plusieurs industriels ont développé des procédés qui diffèrent les uns des autres principalement par le type de réacteur utilisé [17].

Le processus est généralement effectué à des températures comprises entre 200 et 350 °C et des pressions situées entre 50 et 250 bars en employant des catalyseurs à base d'oxydes de cuivre, d'oxydes de zinc, d'oxydes de chromes et d'alumine [19, 20].

Le vaporéformage du méthane est une réaction endothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = 206 \text{ kJ/mol}$)

[21] et requiert un apport d'énergie important.

Un autre désavantage est que ce procédé se déroule en deux étapes : Préparation du gaz de synthèse à partir du méthane puis synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse. Afin de réduire les coûts de production, une synthèse en une seule étape par oxydation directe du méthane est envisageable.



Remarque :

Lors de la conception d'une usine de méthanol, l'utilisation de l'un de ces quatre technologies de synthèse peuvent être considérées indépendamment tel que les frais financiers et l'efficacité de l'usine sont les critères normaux utilisés dans le choix d'une technologie particulière. [22]

La synthèse de méthanol en utilisant le dioxyde de carbone présente des coûts considérables et exige d'importants investissements dans de nouvelles infrastructures, d'autres vecteurs d'énergie sont donc à envisager.

Le charbon est un candidat potentiel pour être un vecteur d'énergie qui permet de synthétiser le méthanol mais l'infrastructure actuelle ne suffit pas pour appliquer cette technologie dans le site industriel car le gaz de synthèse issu de cette méthode est moins riche en hydrogène.

Plusieurs études ont comparé la différence entre l'utilisation de ces quatre méthodes et ils sont arrivés à la conclusion qu'une installation basée sur la synthèse à partir du gaz naturel est plus intéressante qu'une société basée sur les autres technologies de synthèse. De ce point de là, on peut prévoir que le méthanol issu du gaz naturel présente un avantage majeur sur la qualité de production, les frais financiers et l'efficacité de l'usine.

I .2.6 Le gaz de synthèse

I .2.6.1 Définition

Le gaz de synthèse ou autrefois nommé « le gaz manufacturé » est un mélange gazeux combustible produit par pyrolyse. C'est un gaz pauvre (deux fois moins énergétique que le gaz naturel), sale, toxique, acide corrosif s'il n'a pas été soigneusement épuré. Il est

issu d'une réaction chimique complexe, cette réaction est caractérisée par une première - étape de gazéification par pyrolyse d'une matière organique (bois ou charbon), en présence d'un agent oxydant volontairement introduit en quantité insuffisante, assez pour qu'il y ait combustion, mais trop peu pour qu'elle soit complète. Cette réaction produit un gaz formé d'un mélange de gaz condensables et incondensables, sorte de charbon du bois résiduel ; le gaz de synthèse commercialisé est produit par une seconde phase de décomposition thermique. [23]

I .2.6.2 Sources d'obtention du gaz de synthèse

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

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

Le gaz naturel est préféré aux hydrocarbures pour des raisons économiques

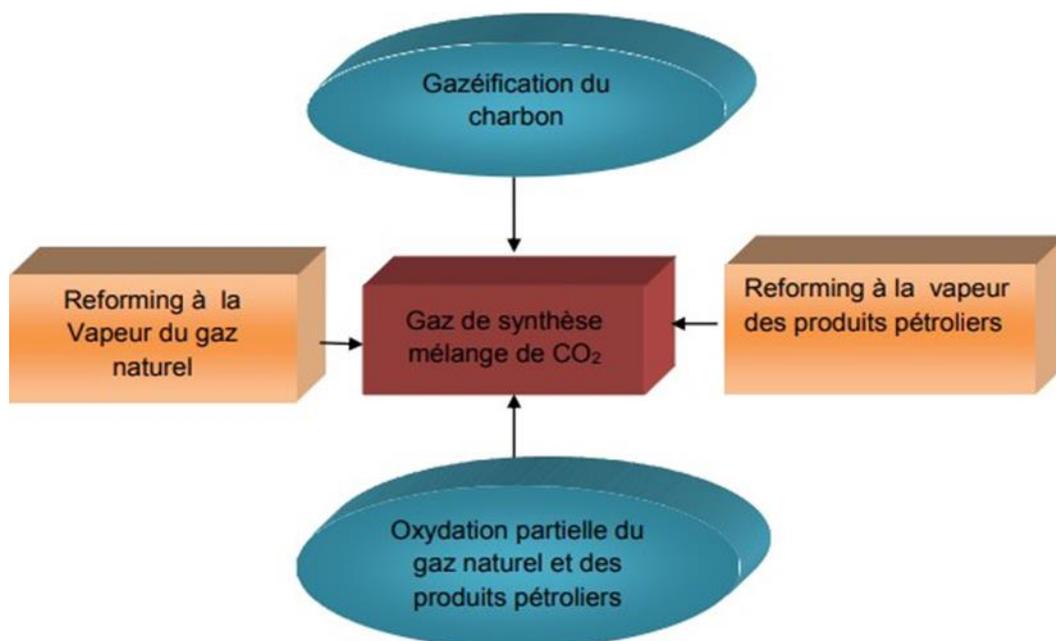


Figure I .9 : Différentes sources d'obtention du gaz de synthèse [6].

I .2.6.3 Procédés de production du gaz de synthèse

A l'échelle industriel ; il existe plusieurs procédés qui consistent à la production du gaz de synthèse parmi lesquels nous pouvons citer : l'oxydation partielle, la gazéification et le reformage autotherme (ATR). Ces procédés utilisent comme charges les résidus pétroliers, le charbon ou la biomasse.

Le choix d'un procédé de production du « syngas » est fonction du rapport H₂/CO souhaité à la sortie du réacteur, de la pureté des produits, de la capacité de l'installation, de la disponibilité de la ressource et du coût.

Le reformage à la vapeur ou vaporéformage des hydrocarbures (spécialement le méthane) est actuellement le procédé le plus utilisé pour la production du « syngas ». Il est basé sur une conversion catalytique utilisant la vapeur d'eau comme oxydant pour convertir le gaz naturel mais aussi les gaz combustibles de raffinerie, les gaz de pétrole liquéfiés (propane, butane) ou le naphta léger. Dans ce procédé, le méthane réagit avec la vapeur d'eau pour produire un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

Pour obtenir une vitesse de réaction acceptable, un catalyseur est nécessaire pour accélérer la réaction. Le catalyseur doit être assez stable sous les conditions dans lesquelles une conversion élevée du méthane peut être atteinte c'est-à-dire une température élevée et une forte probabilité de réactions secondaires indésirables pouvant mener à un dépôt de carbone. Le procédé de reformage à la vapeur du méthane est avantageux puisqu'il ne nécessite pas d'oxygène, permet d'avoir un rapport H₂/CO élevé aujourd'hui il est bien maîtrisé.[24]

Les principaux inconvénients de ce procédé sont :

- La nécessité d'éliminer le soufre contenu dans le gaz alimentant le réacteur pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs.
- L'importante émission de gaz polluants comme les NO_x.
- La possibilité de formation de carbone sur le catalyseur qui entraîne une baisse de la productivité et la dégradation des performances du réacteur.

Dans la transition vers les énergies renouvelables, l'hydrogène jouera un rôle clé comme « vecteur d'énergie ». Actuellement, il est plus économique de le produire à partir de combustible fossile comme le gaz naturel en utilisant le procédé de vaporeformage.

I .2.6.4 Utilisation du gaz de synthèse

La totalité du gaz de synthèse produit dans le monde est purifié et/ou converti au sein même de l'unité de production pour obtenir le produit fini (hydrogène, ammoniac, méthanol, alcool oxo...). Il n'existe donc pas de marché du gaz de synthèse. Parmi les dérivés du gaz de synthèse, l'hydrogène représente un cas particulier. Cet hydrogène peut être produit au sein du complexe (typiquement à la raffinerie) au sein duquel il est consommé. Il peut être également produit et vendu par une tierce société au consommateur final.

Les consommateurs principaux d'hydrogène sont les raffineries avec près de 50 % du marché, suivies par les unités de production d'ammoniac (près de 40 %), les unités de production de méthanol (dans ces derniers cas le chiffre prend en compte la fraction d'hydrogène contenue dans le gaz de synthèse), la chimie et la métallurgie.

L'ammoniac sert essentiellement de base à la production d'urée et d'engrais. À noter qu'une part importante des besoins en hydrogène des raffineries est assurée par le coproduit des unités de reformage catalytique d'essence. Ce type d'unités augmente l'indice d'octane des essences en transformant catalytiquement les naphthènes ou cycloparaffines en composés aromatiques de même nombre d'atomes de carbone avec rejet simultané de 3 moles d'hydrogène. Quant à la production d'ammoniac, sa croissance devrait être plus faible notamment en raison des modérations dans l'usage d'engrais azotés posant des problèmes de pollution par les nitrates. En intégrant les coûts d'utilités (positifs et négatifs en raison de la coproduction de vapeur), le prix de revient de l'hydrogène est d'environ 1700 €/t avec comme hypothèses : 12 % de retour sur investissement et une durée d'amortissement de 15 ans. Dans ces coûts ne sont pas inclus les coûts de captage du CO₂ émis, sachant qu'environ 7 à 10 kg de CO₂/kg H₂ sont produits.

Exemple

À titre d'illustration, une unité de production d'hydrogène à partir du gaz naturel

type d'une capacité de 100000 Nm³ /h avec purification de l'hydrogène par PSA (pureté 99,9 % en volume, taux de récupération d'environ 90 %) représente un investissement d'environ 120 M€. Si la charge est du GPL ou du naphta, l'investissement est accru de + 5% et + 7% respectivement.[24]

I .2.7 Description du procédé de fabrication du méthanol raffiné

La fabrication du méthanol s'effectue dans un premier temps par le reformage catalytique du gaz naturel en présence de la vapeur d'eau pour la production d'un mélange gazeux constitué principalement du monoxyde de carbone CO. Le dioxyde de carbone CO₂ et l'hydrogène H₂ connus sous le nom de gaz de synthèse. Ensuite ce dernier est suivi d'une synthèse en présence d'un catalyseur et sous pression dans un réacteur de synthèse du méthanol.

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

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

Ces étapes sont présentées sur le schéma synoptique (figure I.7) suivant :

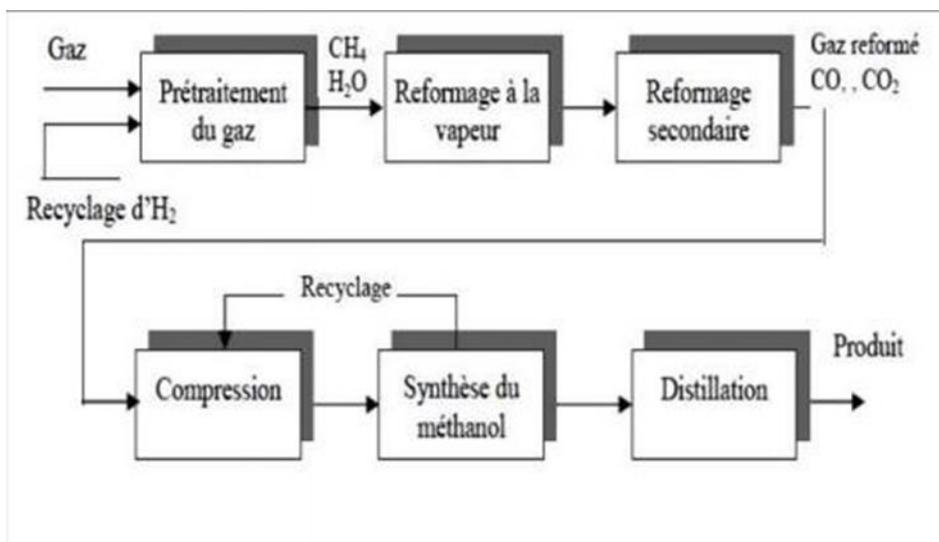


Figure I.10 : Schéma synoptique du processus de production de méthanol.

Chapitre I : Présentation du complexe CP1/Z et de l'unité méthanol

L'unité méthanol a une capacité de production de 300 T/J avec apport de CO_2 340 T/J. On peut faire de synthèse du méthanol en passant par sept sections successives : [25].

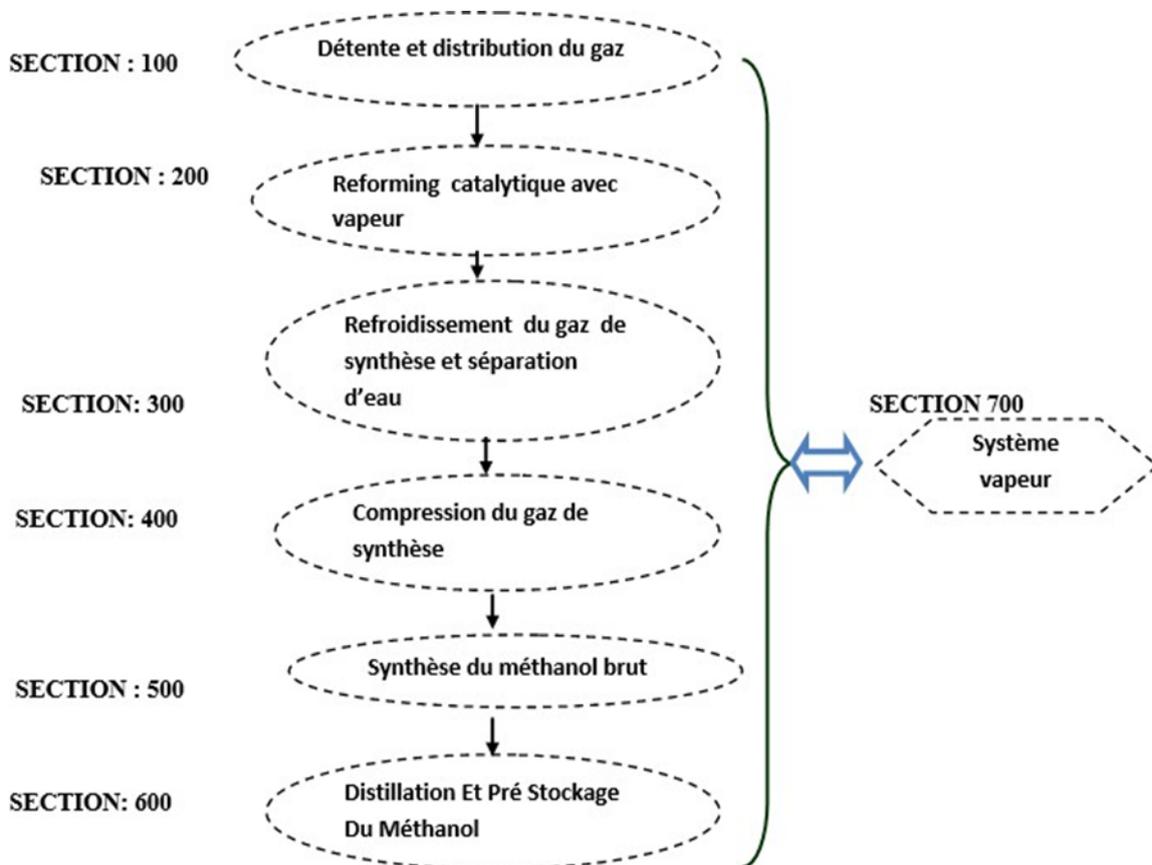


Figure I .11 : Organigramme général de processus méthanol.

I .2.7.1 LA SECTION 100 :(distribution du gaz naturel) [25].

D'abord, le gaz naturel qui provient de RTO avec une pression 30 bars s'écoule vers le séparateur V106 à une pression 28 bar pour que toutes les traces des hydrocarbures liquides seront éliminées.

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

- gaz combustible dans le four de reforming.
- gaz combustible pour les brûleurs auxiliaires.
- gaz combustible vers cantine.
- gaz de processus.
- gaz de blinkting.

Chapitre I : Présentation du complexe CP1/Z et de l'unité méthanol

Le gaz du processus doit passer par un désulfureur, pour éviter l'empoisonnement du catalyseur du four de reforming. Le catalyseur dans désulfureur est à base de zinc, la réaction de la désulfuration est la suivante :



La figure suivante représente le schéma de la section 100

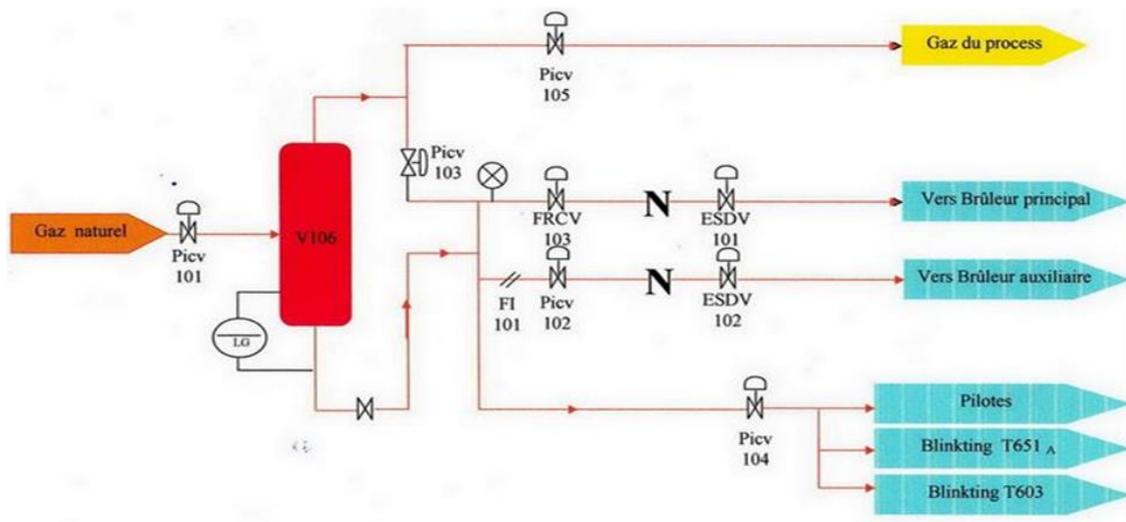


Figure I .12 : Schéma de la section 100

I .2.7.2 LA SECTION 200 : (Steam Reforming) [25].

Le gaz naturel désulfuré qui sort du désulfureur(V105) est mélangé avec la vapeur Surchauffée qui vient de la ligne de vapeur à une pression de 27 bars.

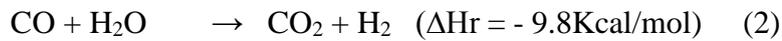
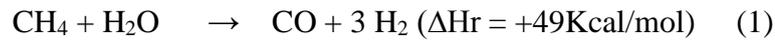
Le rapport vapeur/gaz a une valeur normale de 3/1 (03 moles de vapeur par l'atome de carbone).

Le four de reforming est alimenté par le mélange gaz /vapeur à 360°C ce dernier passe à l'intérieur des 168 tubes verticaux où la réaction est faite au-dessus d'un catalyseur à base de l'oxyde de nickel NiO. Ce catalyseur existe dans les168 tubes.

A la sortie du four de reforming à 800°C et 19bar on obtient un produit qui est un gaz de synthèse composé principalement de l'hydrogène (H₂), le monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), du méthane et de la vapeur d'eau.

Les réactions qui ont lieu dans le four de reforming sont :

Chapitre I : Présentation du complexe CP1/Z et de l'unité méthanol



La figure suivante représente le schéma de la section 200 :

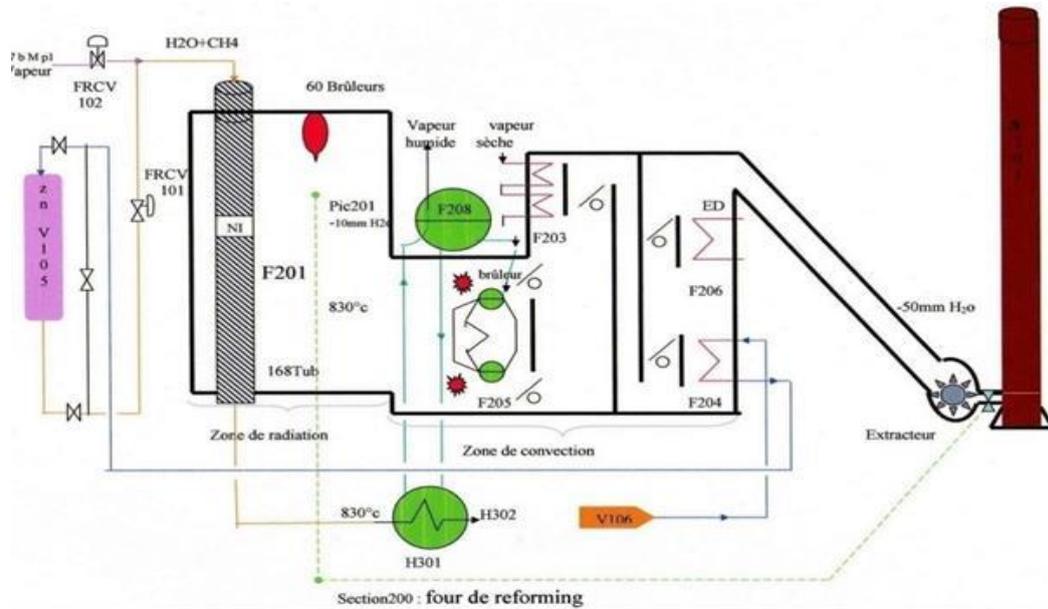


Figure I .13 : Schéma de la section 200

I .2.7.3 LA SECTION 300:(Refroidissement du gaz de synthèse et Elimination de l'eau) [25].

C'est la section de refroidissement et séparation de l'eau ; le gaz de synthèse fabriqué passe par trois échangeurs pour se refroidir jusqu'à 40 °C, puis il passe par trois séparateurs pour éliminer l'eau condensée.

Le gaz de synthèse sort de cette section s'écoule vers la section 400 avec une pression de 17 bars et une température de 35°

Le schéma de la section 300 est représenté dans la figure suivante :

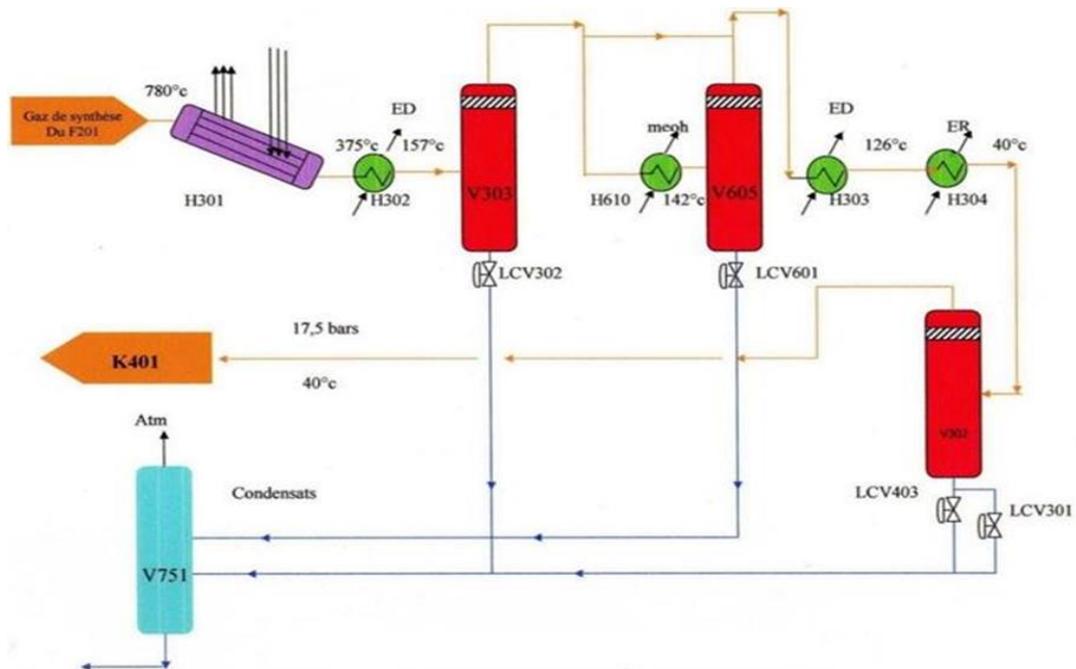


Figure I .14 : Schéma de lasection 300

I .2.7.4 LA SECTION 400 :(La compression du gaz synthèse) [25].

Le gaz de synthèse sortant du (V302) s'écoule vers le compresseur K401 à pression 17,5bar et à température 40 °C, sera comprimé à 50 bar à deux corps BP et HP .Ce compresseur est entraîné directement par une turbine Q401 à vapeur HP = 80 bar.

Le gaz sortant de compresseur (K401) est mélangé avec le gaz de purge. Sortant du séparateur (V502) de méthanol brut, à une température T=40°C.

Le mélange passe dans une recirculation (K402) où il est comprimé à une Pression de 52 bar et une température T=77 °c.

La figure suivante représente le schéma de la section 400 :

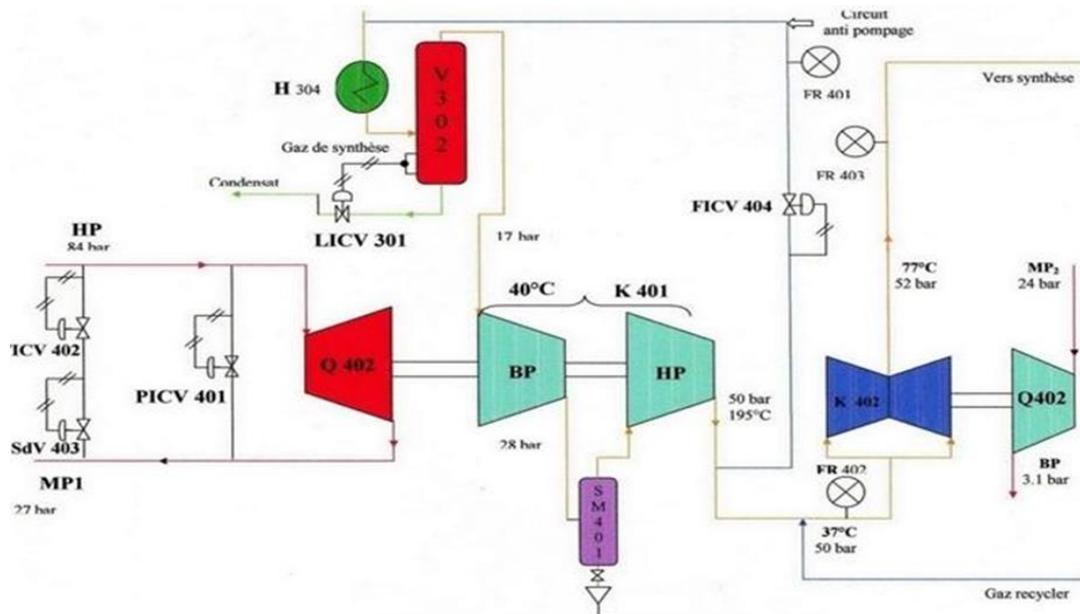
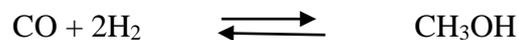


Figure I .15 : Schéma de la section 400

I .2.7.5 LA SECTION 500 :(Synthèse du méthanol brut)

Le gaz sortant du (K402) passe dans l'échangeur (H 501) où il est réchauffé à 208°C par le gaz sortant du réacteur (V 501) à 270°C. Ce dernier sera refroidi à 140° C. le gaz de processus passe ensuite dans le réchauffeur (H503) où il sort avec une température de T=245 °C, après le gaz de 53,7 bar pénètre dans un réacteur adiabatique (V501) qui contient 4 lits de catalyseur à based'oxyde de cuivre et à 220°C d'où les réactions de formation du méthanol :



On obtient un taux de réaction suffisant pour donner approximativement 3% du méthanol gaz qui s'écoule vers le condenseur (H 502), où il est refroidi à 40° C, une plus grande partie duméthanol gaz est condensée en liquide.

Le mélange (gaz/méthanol brut) passe dans le séparateur (V 502) où le gaz est séparé, ce dernier sera recyclé pour se joindre au gaz de synthèse dans le compresseur de recirculation (K402).

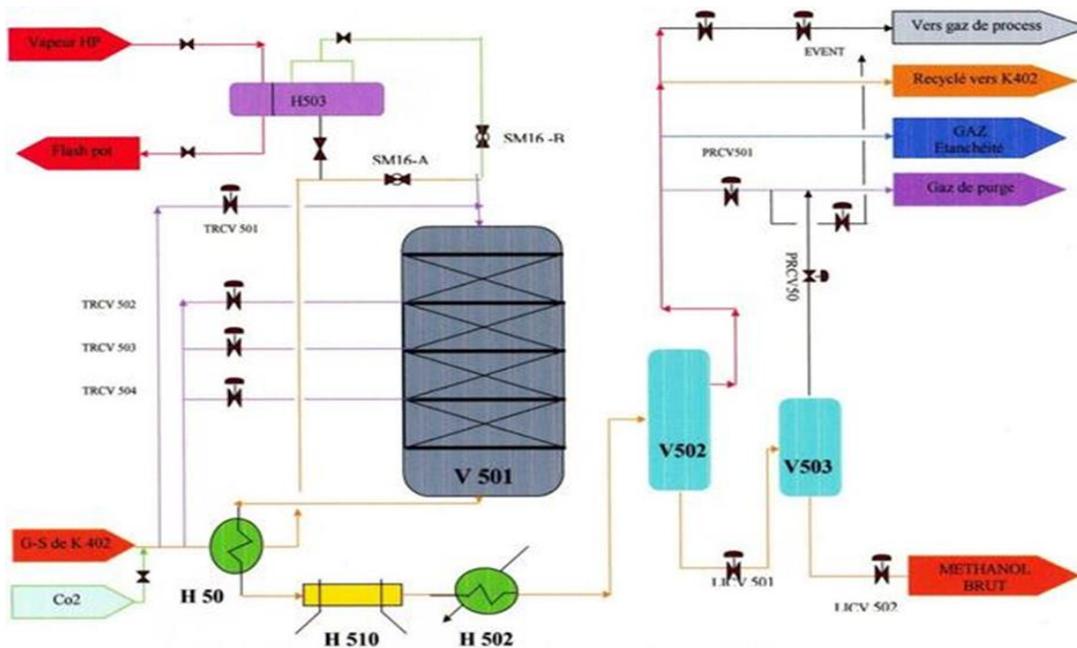


Figure I .16 :Schéma de la section 500

I .2.7.6 LA SECTION 600 :(Distillation du méthanol brut) [26].

La distillation permet de séparer les constituants ayant des compositions différentes dans un mélange vaporisable. On peut effectuer la distillation en réduisant la pression à température constante. Sinon distillé en général à pression constante et en augmentant la température de haut en bas.

La plupart des colonnes de distillation utilisées dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques fonctionnent en continu. Elles sont alimentées en permanence par une charge dont la composition, le débit et la température sont constants.

Elles produisent en tête un distillat et au fond un résidu dont la composition, le débit et la température sont également constants. Cette propriété est valable en tout point de l'appareillage; seule la pression varie légèrement entre le sommet et le fond, par suite

des pertes de charge dans les étages (plateaux) de contact.

Pour le procédé de fabrication du méthanol, il y a deux colonnes de distillation : la première destinée à éliminer les produits légers et la deuxième à éliminer les produits lourds.

1. Elimination des produits légers

Le méthanol brut est pompé du réservoir de méthanol brut par la pompe P651 au sommet de la colonne de séparation des produits légers V601 ; cette tour contient quarante-huit plateaux du type tamis avec des points de prélèvement et des puits thermométriques placés à intervalles réguliers. Le courant d'alimentation est contrôlé et il est préchauffé de 53 à 78 dans l'échangeur produit d'alimentation / produit de tête H601 par condensation d'une partie de la vapeur des produits de tête de la tour V601.

La vapeur de tête ne contient qu'une proportion d'eau relativement peu élevée.

Par conséquent, la température de la vapeur correspond pratiquement à la température d'équilibre du méthanol à la pression au sommet de V601 (1,6 bars) soit 74 °C. La majeure partie de la vapeur est condensée successivement dans l'échangeur H601 et dans l'aérocondenseur H602.

Les condensats produits dans chacune des unités sont purgés séparément dans le ballon de reflux V603 ; la vapeur non condensée est sous-refroidie à environ 36 °C dans l'aérocondenseur final H603 refroidi à l'eau et enfin purgée dans le ballon de reflux V603.

2. Elimination des produits lourds

Les produits lourds sont soutirés de la tour de séparation des produits légers et sont admis dans la tour de séparation des produits lourds (V602) par la pompe alimentaire de la tour de séparation des produits lourds (P604). Les pressions du sommet et du fond de la tour doivent être respectivement de 1,53 et 1,95 bars durant le fonctionnement.

La vapeur de méthanol est soutirée du sommet de la tour à environ 75 °C, condensée dans le condenseur de tête H605, refroidi à l'air d'où le condensat formé est récupéré dans le ballon de reflux V604 le méthanol final est soutiré de la tour, et refroidi jusqu'à 50 °C environ dans un réfrigérant de méthanol final H607, puis par de l'eau, avant d'être envoyé vers le réservoir de méthanol raffiné T625 A et B ayant chacun une capacité de stockage d'environ 12 heures ; les alcools lourds ont tendance à se concentrer au fond de la tour de séparation des produits lourds. L'eau est récupérée au fond de la colonne tandis

que le méthanol produit (purifié) est obtenu avec une pureté au minimum de 99,85% est soutiré en tête de colonne. Les alcools lourds sont soutirés au voisinage du fond de colonne.

La figure suivante représente le schéma de la section 600 :

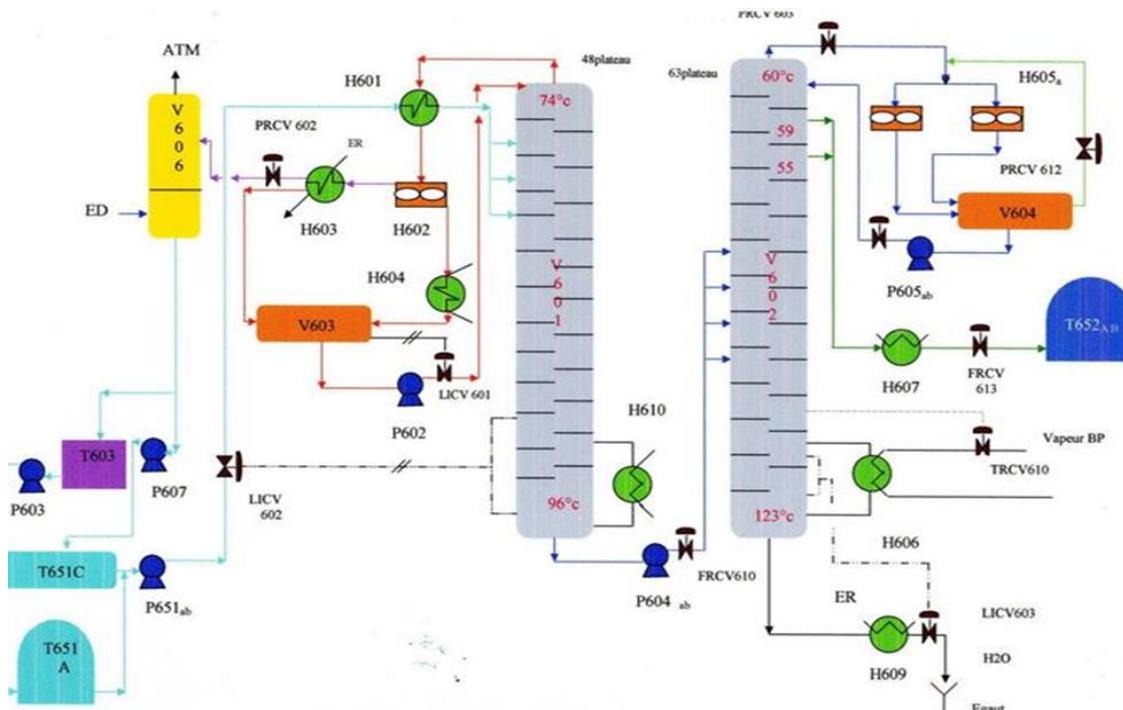


Figure I .17 : Schéma de la section 600

I .2.7.7 LA SECTION 700 (Système de vapeur)

Le système vapeur est un système qui fournit la force motrice de l'unité en passant par les turbines économisant l'énergie électrique du compresseur, recycleur, extracteur, turbopompe, alimentation F 208, turbopompes de lubrification de compresseur et son étanchéité et surtout pour fournir la vapeur de reforming.

L'unité est conçue de façon que la plupart de la chaleur soit récupéré en un système économique d'énergie.

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

- La vapeur HP 80 bars est produite dans le (F208).
- La vapeur MP 27 bar est fournie pour le four de reforming.

- La vapeur BP 3.5 bar est fournie pour les rebouilleurs de l'unité de distillation.

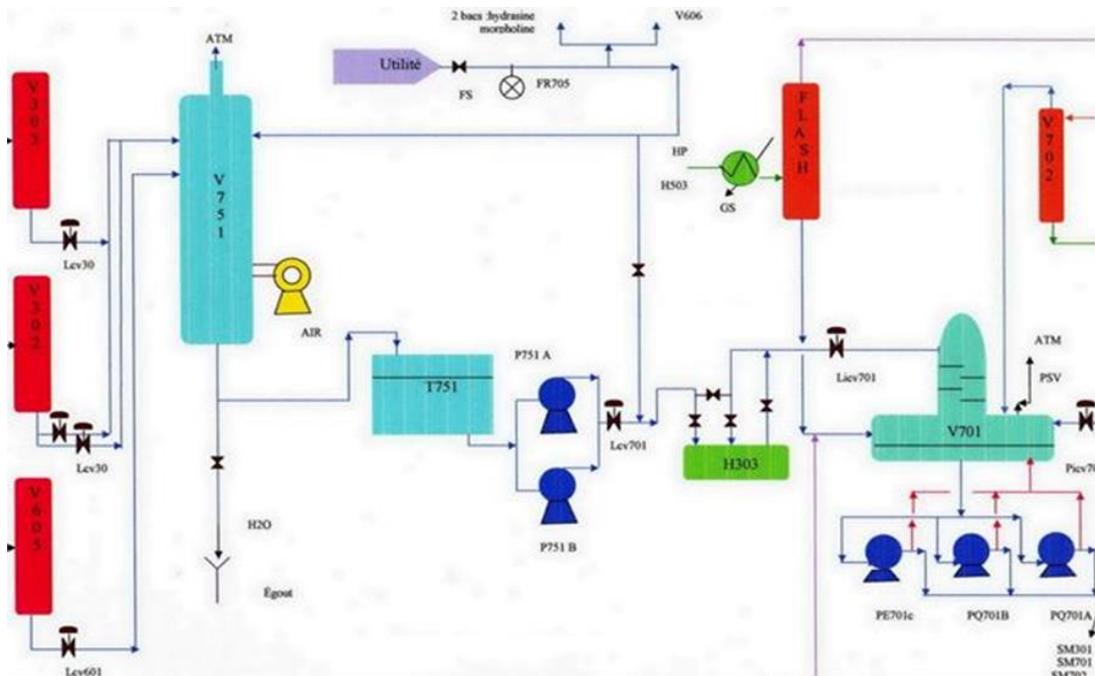


Figure I .18 : Schéma de la section 700

I .3 Unité de résines

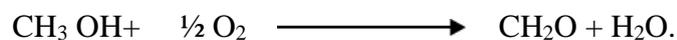
I .3.1 Unité formaldéhyde et formurée

I .3 .1.1 Formaldéhyde

A. Définition

L'aldéhyde formique est produit de la grande industrie chimique qu'on prépare par oxydation ménagée de l'alcool méthylique, il est plus souvent employé à 36% connue sous lenom formol.

Le formaldéhyde est un gaz soluble dans l'eau et les solvants organiques usuels mais insoluble dans l'éther de pétrole c'est un gaz incolore inflammable, d'odeur très irritante. [27]



La formule moléculaire du formaldéhyde est présentée dans la figure suivante :

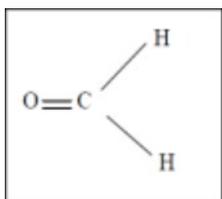


Figure I .19 : Structure du formaldéhyde

B. Propriétés physico-chimiques

Il existe plusieurs propriétés du formaldéhyde sont importantes à retenir d'après le tableau suivant :

Tableau I .2 : Propriétés physico-chimiques du formaldéhyde

Formule brute :	CH ₂ O
Masse atomique relative :	30.03g
Masse volumique :	0,8153 g/cm ³ (liquide à -20°C)
Densité de gaz :	1,04
Point d'ébullition :	-19,2°C (substance pure)
Point de fusion :	-92,0 -118,0°C
Point d'éclair :	32-61°C (solution aqueuse)
Température d'ignition :	300-430°C (solution aqueuse)
Limites d'explosivité :	7-73 vol.%
Solubilité :	Dans l'eau : entièrement soluble aisément soluble dans l'éther, les alcools et autres solvants polaires.
Facteurs de conversion :	1 mg/m ³ = 0,80 ppm 1 ppm = 1,25 mg/m ³

C. Production du gaz de formaldéhyde

Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus simple. On peut le préparer par une oxydation ménagée de l'alcool méthylique au-dessus d'un catalyseur à base de fer de molybdate ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$). Cette réaction est exothermique qui nécessite une température environ de 295°C .

L'agent d'oxydation est l'oxygène contenu dans l'air, elle est représentée par la réaction suivante :



Le gaz total est composé de 75% de gaz recyclé (contrôlé par la vanne MC101) et de 25% d'air frais est aspiré par le ventilateur FP 101 à une température ambiante, puis il est chauffé jusqu'à une température d'environ 170°C dans l'échangeur E102/1 coté calandre (partie inférieure), l'échange thermique est assuré par le gaz de formaldéhyde sortant des deux réacteurs (R101, R102) qui passe à travers les tubes de cet échangeur.

L'air chaud entre dans l'évaporateur E101 rempli des anneaux ou il est mélangé avec le méthanol contrôlé par la vanne XV101 en respectant le rapport méthanol (Méthanol + Air total) de l'ordre de 6,5, ce rapport est très important car le mélange méthanol-air étant explosif à la concentration comprise entre 7,5% et 36% qui représentent respectivement la limite d'explosivité inférieure et supérieure du méthanol.[28]

Une injection automatique de la vapeur BP contrôlée par la vanne XV103, est prévue pour chasser le méthanol de l'évaporateur dans le cas où le ventilateur FP101 s'arrête est l'évacuation est assurée par la vanne XV 102.

Le gaz chaud (air + méthanol) qui sort de l'évaporateur E101 à une température d'environ 80°C et entre dans l'échangeur E102/2 (partie supérieure) pour être chauffé jusqu'à la température 170°C .

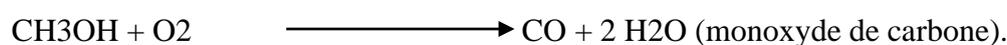
Le gaz total pénètre dans les deux réacteurs (R101, R102) pour produire du formaldéhyde à l'état gazeux, la chaleur cédée par cette réaction est récupérée par l'huile diathermique qui s'écoule dans un circuit spécifique.

Le formaldéhyde sort des deux réacteurs à une température d'environ 295°C pour être refroidi jusqu'à 140°C dans l'échangeur E101 coté tube par les deux fluides l'air total et gaz total, il entre ensuite dans la colonne d'absorption (d'abattage) au niveau du

fond de la colonne.

Le formaldéhyde stocké à des températures inférieures à 20°C. On stabilise le méthanol en para formol.

Si l'oxydation atteint un stade supérieur de la normal, ou Dans le cas où la température de la réaction est élevée que les normes et si aussi l'efficacité du catalyseur diminue, on peut avoir des réactions secondaires qui diminuent le rendement de la production par la production des produits indésirables telle que (HCOOH, CO, CO₂, CH₃OCH₃) :



D. Utilisations de formaldéhyde

Les usages du formaldéhyde sont variés nous pouvons citer que : [27]

- En tant que monomère, il entre dans la fabrication de résines (urée-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde, etc.) et des polyacétals.
- C'est un intermédiaire de synthèse de nombreuses substances chimiques tel que éthylène-glycol, 1,4-butanediol, 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane (MDI), hexaméthylènetétramine, acide nitriloacétique (NTA), acide éthylène- diaminetétraacétique (EDTA), etc.
- Le formaldéhyde est également utilisé en tant que biocide, c'est-à-dire en tant qu'agent chimique destiné à combattre des micro-organismes (bactéries, virus...)nuisibles.
- C'est un produit chimique réactif qui peut même provoquer des brûlures chimiques à des concentrations élevées. Il agit comme conservateur et est utilisé comme agent antimicrobien dans les produits de soin de la peau.

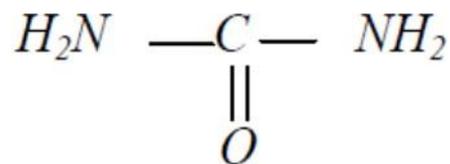
I.3.1.2 L'urée

A. Définition

C'est une substance utilisée dans l'industrie et l'agriculture (engrais), sous forme d'un composé solide, sans odeur et incolore qui fond à 132,7°C et qui se dissout facilement dans l'eau, c'est un intermédiaire entre les composés inorganiques et organiques.

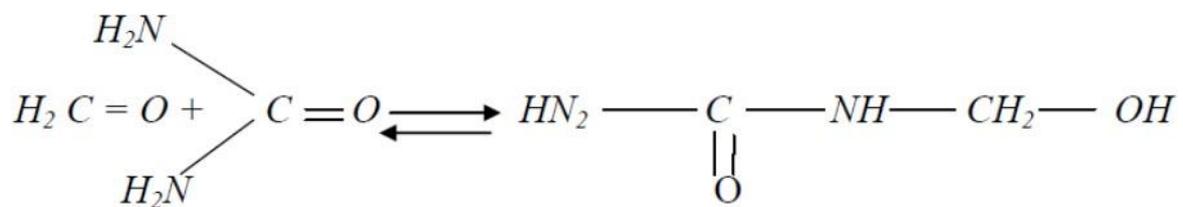
L'urée est produite à haute température et pression à partir du gaz carbonique et de l'ammoniac (NH₃).

La formule moléculaire de L'urée :



B. Production de formurée 80

Dans la colonne d'absorption, Le gaz formaldéhyde est absorbé par solution d'urée, on obtient La formurée 80 selon la réaction suivante :



Au niveau de du 07ème plateau, on injecte l'urée pour l'absorption du formaldéhyde tel que la recirculation du liquide dans la colonne est assurée par :

- Le tronçon TC1 : grâce à la pompe G107 de la cuve de la colonne (C101) le liquide est aspiré à une température de 65°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E103, puis il entre dans le déversoir du TC1 à une température de 60°C,

cette opération s'appelle la mise en circulation du TC1.

- Le tronçon TC2 : on utilise la pompe G108 pour sous tiré le liquide de la cuve de TC2 à une température de 54°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E104, puis il entre dans le déversoir du TC2 à une température de 48°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC2.
- Le tronçon TC3 : Le liquide est sous tiré de la cuve de TC3 par la pompe G109 à une température de 34°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E105, puis il entre dans le déversoir du TC3 à la température de 28°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC3. [27]

Remarque :

Le but de travailler dans un milieu alcalin est d'éviter la solidification de la formurée donc il est nécessaire d'injecter 10% de concentration de la soude périodiquement en fonction des analyses de pH au niveau de la colonne C101.

Cette injection se fait par la pompe à doser (à piston) G106 à partir du ballon D110 dans les tronçons TC1 et TC2. Ce ballon est alimenté par la pompe G110 qui aspire la soude du ballon de stockage D109.

Les analyses périodiques (au niveau de laboratoire de l'unité 100) de pH, densité et viscosité de notre produit sont obligées pour éviter la solidification de ce dernier et assurer un bon déroulement de la fabrication de formurée.

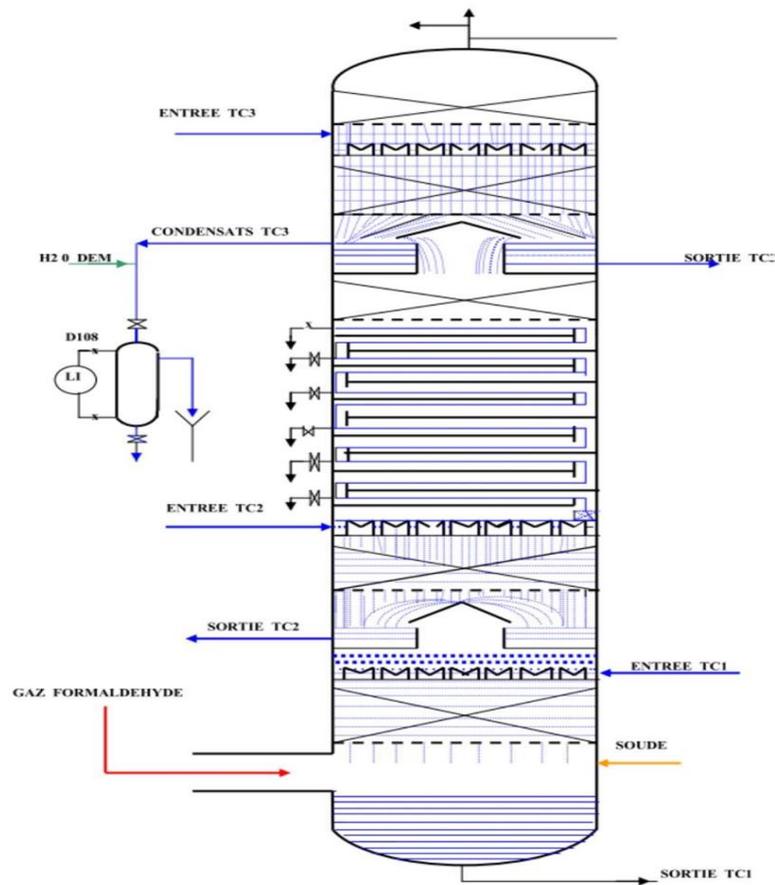


Figure I .20. : Schéma de la Colonne d'absorption

C. Utilisations de l'urée

Dans le milieu agricole l'urée est aujourd'hui très utilisée où elle sert d'engrais azoté. On la retrouve également dans les domaines de l'alimentation animale pour ruminants, du plastique pour la fabrication de matériaux thermodurcissables et d'adhésifs, de la cosmétique (notamment dans les crèmes pour les mains et les pieds parce qu'elle est un assouplissant de la peau), du traitement des eaux, en biochimie et plus récemment, comme additif pour éliminer les oxydes d'azote NOx dans les gaz d'échappement de moteurs.

I .3.2 Unité Résines

I .3.2.1 Généralités sur les résines

Le mot résine dérivé du latin "résina " et du grec " rhétina", son origine est l'exsudation naturelle des végétaux, les anciens égyptiens ont l'utilisée pour préserver leurs moines.

La résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, utilisé dans les industries des matières plastiques, des peintures, des adhésifs. Produit de sécrétion végétale, solide ou semi-fluide à basse température, insoluble dans l'eau et difficile à cristalliser.

Dans l'objectif d'améliorer la qualité et d'augmenter la quantité de production certaines réactions chimiques sont mis en œuvre ; parmi lesquelles on peut citer :

- La polymérisation :

Est une réaction de synthèse des macromolécules organiques ou inorganiques, sous forme des chaînes de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes.

Selon le critère de formation ou non d'un coproduit de faible masse moléculaire lors de la polymérisation nous pouvons distinguer qu'il existe deux types de réaction :

- a) La polycondensation :

La polycondensation est la réaction entre corps à plusieurs fonctions tendant à former des macromolécules avec élimination d'un sous-produit, l'eau en général. La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. [29]

- b) La polyaddition :

Elles sont obtenues par enchaînements successifs et répétés d'unités monomères, nécessite la présence de centres actifs, ci peuvent être créés soit sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçant R^* possédant un centre actif.

Elle est différente aux réactions de Polycondensation par l'absence de formation d'une petite molécule qu'il faut éliminer. D'excellents polymères thermodurcissables réticulés peuvent être obtenus par polyaddition tels que les résines "époxy". [29]

Les techniques de réalisation de polymérisation se diffèrent selon le système utilisé ; il existe :

-Polymérisation en masse : pour ce procédé on utilise généralement et uniquement les monomères purs et des fois en présence des initiateurs, le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiation ou d'un amorceur, on l'utilise beaucoup à l'échelle industrielle pour les procédés thermiques.

- Polymérisation en solution : elle s'effectue dans un réacteur où les polymères et les monomères sont solubles, dans ce cas on obtient un monomère un peu pur par rapport au polymère qu'on obtient par polymérisation en masse. Cette polymérisation se fait en présence d'un solvant ou d'un diluant, réaction exothermique.
- Polymérisation en milieu dispersé, dans lesquels le milieu de réaction est compartimenté l'émulsion, la suspension et la dispersion.

- Condensation urée-formol :

Les aldéhydes et en particulier le formol se combine bien avec l'urée pour donner des produits de condensation qui peuvent être polymérisés. Cette combinaison est exothermique et avec la présence des ions H^+ ou OH^- elle peut être orientée ; la nature du produit obtenu dépend également du rapport moléculaire ; aldéhyde formique/urée. La réaction de condensation urée-formol implique l'élimination d'éléments formant de l'eau, des hydracides ou d'autres molécules similaires.

Les molécules doivent conduire à des termes intermédiaires qui disposent au moins de deux fonctions chimiques réactives, pour donner lieu à une polycondensation mais lorsque le terme intermédiaire dispos de plus de deux fonctions réactives, l'une d'elles peut amener l'accroissement de la molécule par ramification de la chaîne et création de réseaux moléculaires à deux ou trois dimensions. Avec rayon X les résines montrent une structure amorphe. [30]

I .3.2.2 Résines Urée-Formaldéhyde (UFC)

Ils sont les adhésifs les plus utilisés dans l'industrie du bois, son développement a conduit à des applications très différentes : imprégnation de feuilles décoratives ou production de supports pour circuits imprimés. Les résines UF présentent des caractéristiques intéressantes : la gamme étendue de températures lors de la fabrication (généralement de 90 à 200°C), leur vitesse de prise (de quelques secondes à quelques minutes), leur couleur blanche, leur prix relativement peu élevé, et enfin leur possibilité d'utilisation pour chaque essence de bois. [31]

Le dégagement de formaldéhyde limite l'emploi des résines UF le faible dans le milieu humide.

Quand on utilise l'eau bouillante, les panneaux de contre-plaqué fabriqués avec des résines UF ne résistent que quelques minutes et donc ne sont pas capables de résister aux intempéries.

Cette détérioration est due à l'hydrolyse des liaisons chimiques qui sont responsables de la réticulation de la résine, c'est-à-dire les ponts méthylène-éther ($-CH_2-O-CH_2-$) et les ponts méthylène ($-CH_2-$).

L'émission de formaldéhyde provenant des panneaux à base de bois collés avec des résines uréiques, il faut noter que le taux de formaldéhyde, et donc le rapport U : F, est directement lié au degré de polymérisation de la résine UF. [32]

Une augmentation du taux de formaldéhyde (rapport U : F) implique une augmentation du formaldéhyde libre : une résine UF synthétisée avec un rapport urée / formaldéhyde très élevé aura donc beaucoup de groupes méthylol, un degré de polymérisation inférieur, par rapport à une résine de rapport molaire plus bas, et également une résistance mécanique et un taux de formaldéhyde libre plus important que la même résine ayant un rapport urée / formaldéhyde plus faible.

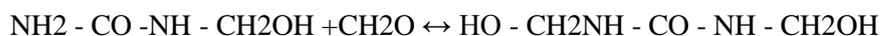
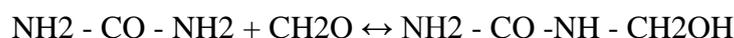
Aujourd'hui, toutes les résines UF employées dans les entreprises de fabrication de panneaux de contre-plaqué ont un rapport molaire U : F de 1 : 1,2, mais leur résistance mécanique serait bien sûr meilleure avec un rapport U : F plus élevé.

I .3.2.3 Les résines uréiques :(Colle liquide L 10)

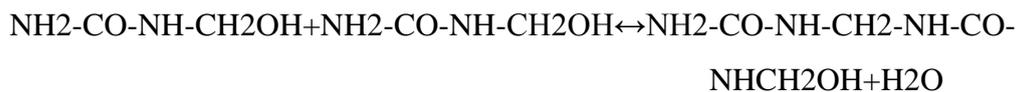
La polycondensation d'urée-formaldéhyde en autoclave à 90-95 °C en milieu acide et en présence de sels tampon donne la naissance de la résine uréique. Les deux réactives urées formaldéhyde sont introduites suivant le rapport molaire 1:2 .

Les principales réactions qui ont lieu sont les suivantes :

- Réaction d'addition avec production de mono-méthylol-urée et di-méthylol-urée :



- Réaction de polycondensation entre les produits ci-dessus obtenus avec formation d'eau :



Pont oxyméthylénique

Le processus de polycondensation est interrompu au point voulu, qui est déterminé par la mesure de la viscosité, en déplaçant le pH vers une valeur légèrement alcaline moyennant l'ajout de NaOH.

Le produit obtenu est versé dans les réservoirs de finissage où l'on procède à des additions ultérieures de solution d'urée, de façon à porter le rapport molaire urée-formaldéhyde à la valeur de 1:1,55 et à la mise au point du pH final en ajoutant du NaOH à 30%. [33]

I .4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le complexe de Méthanol et Résines Synthétiques d'Arzew. Et nous avons décrit les différentes technologies de synthèse du méthanol.

Ainsi que nous avons décrit brièvement le procédé de production du méthanol à partir de la conversion du méthane en gaz de synthèse qui reste, pour l'instant, le procédé le moins coûteux et s'avère une option séduisante puisqu'elle évite le rejet de gaz dans l'atmosphère.

Chapitre II : **Partie théorique**

II.1. Les réacteurs

II.1.1. Introduction

Les réacteurs chimiques occupent une place importante dans les entreprises du secteur de la chimie et des sciences de la vie. Ils sont des appareils permettent de réaliser une réaction chimique ou biologique. En présence de réactifs dans des conditions adaptées, ils permettent de transformer par réaction(s) chimique(s) les matières premières en produits utiles. Leur rôle prépondérant est à la hauteur des besoins énergétiques nécessaires pour permettre aux réactions d'avoir effectivement lieu et ce, de manière efficace. Les importantes consommations d'électricité, de chaleur et de froid qui en découlent, représentent naturellement un poids important sur la facture énergétique et l'impact environnemental de chaque entreprise du secteur. Dès lors, il s'avère utile pour chacune d'entre elles de s'interroger sur les optimisations énergétiques éventuelles qui pourraient être mises en place au niveau de leurs réacteurs chimiques [34].

Dans l'industrie chimique et pétrochimique, les réacteurs catalytiques jouent un rôle clé et occupent toujours une partie essentielle de la production. Pour cela le réacteur doit être conçu de façon que l'installation fonctionne de manière optimale en tant qu'une unité de production.

Le réacteur est le cœur du procédé de synthèse du méthanol. Sa tâche principale est de contrôler la température, donc la réaction de synthèse est fortement exothermique.

Les réacteurs chimiques utilisés dans l'industrie sont d'une très grande variété, en fonction :

- des conditions de fonctionnement : température, pression, etc.
- des propriétés des produits mis en œuvre : liquides, gaz corrosifs.
- des propriétés physiques et chimiques à obtenir.
- de la réaction elle-même : exothermique ou endothermique.
- de la présence ou l'absence de catalyseurs et de la nature de ceux-ci.
- des énergies mises en jeu : chauffage, refroidissement, réfrigération.

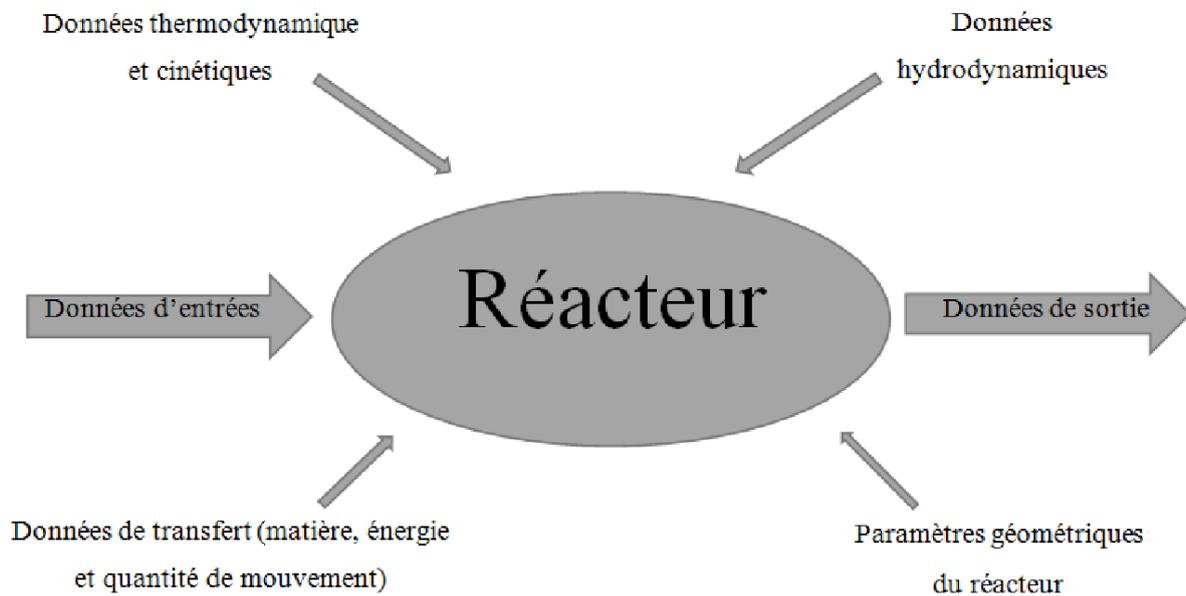


Figure II.1 : Principe d'un réacteur chimique [35].

II.1.2. Les types de réacteur

II.1.2.1. Réacteurs monophasiques

A) Réacteurs discontinus [36].

Ce sont les réacteurs les plus simple pour réaliser une transformation chimique. Ils composent un récipient dans lequel les réactifs sont introduit au début de l'opération ; la réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré après la mise en conditions de température et de pression. On peut donc citer les éléments essentiels du réacteur :

- ✚ Un récipient contient un volume V de fluide réactionnel.
- ✚ Une surface importante utilisée pour l'échange thermique, cette surface peut être disposée à l'intérieur du réacteur (serpentins, plaques), ou à l'extérieur (où le dispositif d'échange thermique est un échangeur classique pour le liquide ou un condenseur pour la phase vapeur). Elle peut être encore la paroi du réacteur (double enveloppe). Ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément.

- ✚ Un système d'agitation, il est nécessaire pour mélanger les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique avec la surface d'échange.
- ✚ Diverses tubulures d'un côté pour l'alimentation et le soutirage de produit et de l'autre côté pour contrôler de la réaction.

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu (en anglais "batch") sont les suivantes :

- Mélange homogène au niveau moléculaire.
- Température homogène du milieu.
- Volume constant (débit d'entrée = débit de sortie = 0) [7].

Avantages [37]

- La flexibilité.
- La facilité de transposition à partir d'essais de laboratoire relativement simple.
- La polyvalence de l'appareil et sa facilité d'adaptation.

Désavantages [38]

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

B) Réacteurs autoclaves [39]

Les Autoclaves sont des cuves en acier munies d'un couvercle et d'un dispositif de fermeture étanche, prévues pour travailler sous une pression forte.

Ce couvercle particulier donne une bonne observation de ce qui se passe dans le réacteur grâce à des regards, il compose un certain nombre de dispositifs permettent passer la tige d'un agitateur, un thermocouple, une soupape de sécurités, un manomètre et un tuyau d'alimentation et de soutirage des produites.

Le chauffage est généralement obtenu par la vapeur qui circule dans une double enveloppe, mais on peut aussi utiliser des résistances électriques, de l'eau chaude, des gaz chauds.

Pour réaliser une réaction en phase liquide, ces appareils conviennent à la fabrication de faible tonnage, aux installations Passepourtout qui travaille par compagne pour élaborer différents produits aux réactions complexes mettant en œuvre des produits chers ou corrosifs à une température élevée. Temps de séjour supérieur à une heure.

C) Réacteur semi-fermé [40]

Le réacteur semi-fermé est le réacteur qui fait l'échange de la matière avec l'extérieur au cours de l'opération, situé entre le réacteur fermé et le réacteur ouvert.

Au cours de l'opération. La composition à l'intérieur du réacteur varie avec le temps. Le réacteur.

Le réacteur est encore dit 'à fonctionnement semi continu'. Par exemple la cocotte-minute est un réacteur semi fermé.

Avantages [38]

- Permet un contrôle de la concentration (meilleure sécurité).
- Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la concentration des réactifs).
- Meilleure conversion en cas d'inhibition par le substrat.
- Permet d'atteindre de très hautes densités cellulaires en biotechnologie.

Désavantages [37]

- Nécessite un excellent contrôle du flux d'entrée (danger d'accumulation des réactifs).
- Nécessite un temps mort entre chaque opération (vidange, nettoyage, remplissage) qui nuit à la performance.

D) Réacteurs parfaitement agités [39]

Dans l'industrie, les réacteurs parfaitement agités sont des simples récipients cylindriques munis dans dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures.

Ces réacteurs se distinguent par leur système d'agitation et par leur système de chauffage ou de refroidissement.

Concernant l'agitation, on utilise des dispositifs rotatifs ; les ailettes, fixées en bout de l'axe pour brasser le liquide, gaz ou solide. Ils ont des tailles et des formes très variables.

E) Réacteurs tubulaires [39]

Font une partie des réacteurs à fonctionnement continu, très répandus à l'échelle industrielle, ces réacteurs sont exploités pour les réactions en phase gazeuse homogène nécessitant une température élevée, des conditions d'écoulement piston (temps de séjour compris entre une demi-seconde et une heure) et un important débit d'échange thermique. Il s'agit de simples tubes de diamètre varie entre 80 et 150 mm et la longueur entre 70 et 90 m. en fonction de la température de la réaction, on distingue : les réacteurs à tubes concentriques (température inférieure à 500 °C)

Dans ces réacteurs le fluide caloporteur (eau chaude, vapeur, sel fondu) circule entre les deux tubes ; par exemple, on peut citer la polymérisation de l'éthylène .

Les réacteurs disposés dans un four sont chauffés à des températures supérieures à 500 °C au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel. Le tube sous forme d'épingles avec des longueurs droites comprises généralement entre 6 et 12 m. Par exemple, des réacteurs de cracking thermique et de Steam cracking des hydrocarbures.

Lorsque le réacteur tubulaire traite deux phases de fluides, il correspond alors aux colonnes à contre-courant qui sont utilisées pour absorber un gaz par un liquide ou pour l'extraction liquide- liquide. Pour favoriser les contacts entre les phases, on utilise des colonnes à de plateaux ou de à garnissage.

Avantages de réacteur continu [37]

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

Désavantages de réacteur continu [38]

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

II.1.2.2. Réacteurs à deux phases [39]

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

A) Réacteurs à deux phases fluides [39]

Ce sont des réacteurs qui présentent soit une phase gazeuse avec une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

La condition la plus importante pour obtenir une réaction efficace est le transfert rapide de masse. Les critères importants pour évaluer un tel réacteur sont :

- ✚ L'aire interfaciale.
- ✚ Le rapport du débit masse (ou volume) de gaz au débit de liquide.
- ✚ L'énergie nécessaire pour mélanger les phases.

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

B) Réacteurs catalytiques [39]

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique) ; la nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération du catalyseur.

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

B.1) Réacteurs à lit fixe [39]

Le réacteur à lit fixe est un type de réacteur à écoulement piston. Il est principalement utilisé pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse : la réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide, les réactifs et les produits étant des gaz. Le catalyseur est déposé à la surface de supports inertes (grilles métalliques ou éléments en silice) qui forment une structure fixe (lit fixe) placé dans le réacteur. Les réactifs circulent dans le réacteur autour des éléments du lit et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur.

Le réacteur le plus simple, au demeurant le plus utilisé industriellement, est le Réacteur adiabatique à écoulement axial continu ; constitué d'un seul ou plusieurs lits de catalyseur reposant sur des grilles support.

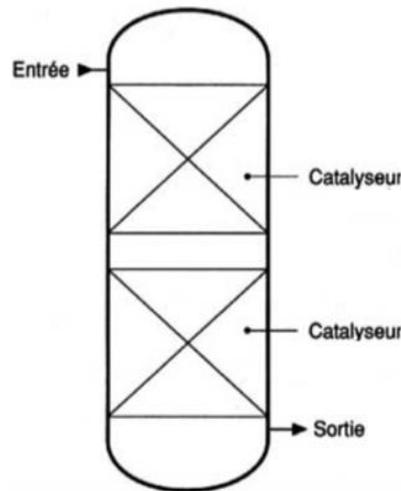


Figure II.2 : réacteur à lit fixe

La répartition des gaz dans le plan horizontal s'effectue naturellement dans la couche supérieure du catalyseur. Éventuellement, des dispositifs statiques sont prévus à l'entrée du gaz pour favoriser cette répartition en évitant les passages préférentiels.

Plusieurs lits superposés sont disposés dans le même réacteur, par exemple lorsque l'on cherche à minimiser les efforts exercés sur les supports de grille, efforts qui peuvent devenir importants lorsque la résistance opposée par la couche catalytique au passage du gaz augmente (augmentation des pertes de charge).

À l'intérieur d'un lit catalytique adiabatique, la température T évolue, en effet, en même temps que l'avancement de la réaction.

Pour maintenir la température du catalyseur dans des limites fixées par la cinétique et/ou la thermodynamique, on est amené à fractionner le lit catalytique en plusieurs portions, avec un réajustement de la température du fluide entre les sections catalytiques, soit par échange thermique soit en injectant un fluide plus froid.

Si la réaction est exothermique, dans un tel cas, la transformation chimique pourrait être limitée par l'équilibre thermodynamique ; aussi le contrôle thermique vise à ramener les températures des diverses sections du lit catalytique dans une zone où la vitesse de réaction n'est pas trop freinée par la thermodynamique.

L'injection de fluide froid peut mettre en œuvre soit un gaz, soit un liquide ; on choisit de préférence un des réactifs participant à la réaction.

Le catalyseur solide a pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et, de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées. Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

- Son activité.
- Sa sélectivité.
- Sa stabilité.

En ce qui concerne l'intérieur des grains, il faut faciliter autant que possible l'accès des réactifs aux sites actifs, répartis sur la surface des pores de la particule catalytique.

Les moyens les plus efficaces pour tendre vers cet objectif sont une diminution du diamètre des grains de catalyseur et une augmentation de leur porosité

B.2) Réacteurs à lit mobile [39]

Les réacteurs à lit mobile ont un lit de catalyseur en mouvement ; c'est-à-dire que le catalyseur s'écoule de haut en bas par gravité, tandis que la phase fluide peut s'écouler à co-courant, à contre-courant ou horizontalement. Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseur par frottement).

L'un des avantages du réacteur à lit mobile est de permettre un soutirage en continu du catalyseur [41].

Trois modes opératoires peuvent alors être envisagés :

-  Le remplacement en continu du catalyseur sans régénération : le réacteur est alimenté en catalyseur neuf, à débit égale à celui du soutirage. Le système fonctionne en régime stationnaire.
-  La régénération en continu du catalyseur avec remplacement périodique : Le catalyseur est entièrement ré-introduit dans le réacteur, après régénération. Bien entendu, l'activité moyenne du catalyseur baisse lentement en fonction du temps, de

fait même de l'usure et, au bout d'un certain temps, il sera nécessaire de remplacer toute la charge mobile de catalyseur.

- ✚ La régénération et le remplacement continus : on combine les deux modes opératoires précédents. L'avantage est pour obtenir un régime stationnaire, il suffit d'injecter un débit très faible de catalyseur, celui correspondant au seul phénomène d'usure.
- ✚ Le problème est d'optimiser le débit de catalyseur soit recycle, soit renouvelé [41].

B.3) Réacteurs à lit fluidisé [39]

La technique du lit fluidisé, dit que le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entrainement avec les réactifs, présente des avantages dans les deux cas suivants :

- Lorsque l'appareil requiert une élimination ou un apport important de chaleur
- Lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur.

Parmi les applications, on peut citer le craquage catalytique.

II.1.2.3. Bioréacteurs [39]

C'est un modèle carré unique peut nous aider à améliorer notre bioprocessus. Facile à utiliser. En termes plus simples c'est un récipient dans lequel se produisent des procédés biologiques. Il est équipé soit d'une commande manuelle simple, soit d'une commande, entièrement automatique par automate.

Les bioréacteurs doivent également assurer une bonne évacuation de la chaleur pour que le milieu réactionnel reste le plus près possible de l'intervalle compris entre 20 et 40°C favorable à la plupart des réactions biologiques.

II.1.3. Classification de réacteur

Le tableau rassemble des éléments de classification des réacteurs chimiques. La Combinaison des divers régimes, des modes de mise au contact des phases en présence, ainsi que l'association de zones à régime d'écoulement défini permettent de classer la plupart des réacteurs industriels :

Chapitre II : Partie théorique

Tableau II.1. : classification de réacteurs

Critère	Type de réacteur	Exemples industriels
Circulation du mélange Réactionnel	Réacteur fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)	Polymérisations en discontinu, chimie fine
	Réacteur semi-fermé (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération.	Chlorations organiques de produits en faible tonnage Chimie de spécialité. Formulations
	Réacteur ouvert (la charge circule dans le réacteur.	Synthèses et traitements des Intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage.
Évolution dans le temps	Fonctionnement en régime transitoire.	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs Continus
	Fonctionnement en régime permanent.	Marche continue des réacteurs ouverts
Degré de mélange des substances en réaction (cas Extrêmes)	Réacteur parfaitement agité (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations
	Réacteur en écoulement piston (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
Mise au contact des phases	à cocourant	Hydrodésulfuration Catalytique
	à contre-courant	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur Ruissellement. Dépollution
	à courants croisés	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse.

II.1.4. Réacteur de synthèse de méthanol d'Arzew

Le réacteur le plus utilisé dans la synthèse du méthanol c'est le réacteur adiabatique multi-étages.

C'est un récipient cylindrique vertical contenant quatre lits de catalyseurs, le catalyseur est physiquement un lit continu, la division en lits individuels étant effectuée par les losanges d'injection de gaz de quench se trouvant à trois niveaux équidistants dans le récipient. Il y a 10 losanges formant une couche à chaque niveau.

Les losanges sont conçus de manière à fournir une bonne distribution du gaz de quench à chaque niveau d'injection, chaque losange est une poutrelle horizontale en section transversale en losange, fabriqué en métal déployé et contenant un tube d'aspersion de gaz, les losanges sont disposés en parallèle à 3 pouces les uns des autres.

Le catalyseur remplit tout l'espace au-dessus, en dessous et entre les losanges, mais ne passe pas à travers les trous de métal déployé.

D'autre part, le gaz s'écoule vers le bas dans le récipient, à travers les lits, dans et hors des losanges donnant un bon mélange du gaz froid émanant des tubes d'aspersion.

Cela signifie qu'une certaine quantité de catalyseur déposée entre les losanges est morte et ne contribue pas à la réaction de la synthèse de méthanol.

La partie supérieure du catalyseur est couverte d'une mince couche de matériau inerte (quartz) et la grille de fixation est couverte d'un treillis en acier au carbone.

Cette grille n'est pas fixée à la paroi du récipient de manière à ce qu'elle puisse se déplacer verticalement à mesure que le volume du catalyseur change. Afin d'utiliser le plus favorablement possible le volume du catalyseur installé.

Il est important de maintenir la réaction aussi proche de l'isotherme que possible. Si la température de réaction s'élève au-dessus du point optimal, bien que la vitesse de réaction augmente, l'équilibre du méthanol dans le gaz diminue.

Parallèlement, si la température tombe trop bas, la vitesse de réaction peut être réduite à tel point que la réaction ne puisse pas se maintenir. Par conséquent, il est très important que la

température de sortie de chaque lit est réglée automatiquement, et que la distribution de température dans le catalyseur est étroitement surveillée.

La régulation automatique de la température de sortie de chaque lit est effectuée en faisant varier le débit du gaz de quench à l'entrée de ce lit particulier.

Remarque :

Le développement des procédés de transformation directe du méthane en gaz de synthèse de l'industrie pétrochimique on fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années. Ces études ont confirmé que la seule voie intéressante et économique pour l'amélioration de la production est l'obtention du gaz de synthèse selon le procédé de vaporéformage en utilisant un four spécifique qui joue le rôle du réacteur car il possède des transformations chimiques qui nécessitent l'emploi d'un catalyseur afin d'accélérer les réactions.

II.2. Les fours

II.2.1 Introduction

Le four de reformage est un équipement très important et complexe, accomplissant le rôle d'échangeur de chaleur et il peut être classé parmi les types des réacteurs d'après ses conditions opératoires. Il est utilisé dans plusieurs procédés chimiques, tel que le procédé d'ammoniac et du méthanol.

Il existe de nombreuses conceptions des fours de reformage, quant aux dispositions des tubes, des brûleurs, des collecteurs, des zones de convection. On ne peut pas dire qu'il y ait une disposition prépondérante ; les résultats d'exploitation, les coûts d'entretien dans l'une ou l'autre des technologies mises en œuvre sont très semblables.

Le choix d'un type de four dépend principalement des facteurs suivants : Nature du produit chauffé et conditions de service (débit, température, pression) ; Drainabilité des faisceaux tubulaires ; présence ou non de catalyseur dans les tubes et combustible ; en ajoutant que la facilité de construction ou de transport sera toujours le critère essentiel du choix ; mais le coût pour une application donnée est aussi un facteur déterminant.

On trouve les fours dans un très grand nombre d'activités industrielles, ce qui rend une approche globale assez délicate. On s'efforce d'y dégager des caractéristiques communes à l'ensemble des fours.

On peut, toutefois, distinguer les différentes catégories suivantes :

- Les fours à brûleurs en voûte.
- Les fours à brûleurs en sole sont moins utilisés.
- Les fours à brûleurs multiples latéraux.

II.2.1.1. Fours à brûleurs en voûte [42]

Les fours verticaux avec brûleurs en voûte ont plusieurs rangées de tubes et des brûleurs disposés entre ces rangées ou entre les rangées d'extrémité et les murs réfractaires. A l'origine il y avait les fours de conception ICI. De nombreuses sociétés ont conçu des fours originaux à partir de cette conception de base comme par exemple, la société Kellogg Davy – Power Gas, Humphrey and Glasgow et Uhde.

II.2.1.2 Fours à brûleurs en sole [42]

Ces fours comportent des rangées de tubes disposées perpendiculairement à l'axe du four, les rangées de brûleurs étant situées de part et d'autre des rangées de tubes.

II.2.1.3 Les fours à brûleurs multiples latéraux

Ces fours sont constitués d'une rangée de tubes ou de deux rangées de tubes disposés en quinconce entre deux murs, habituellement en 5 ou 6 rangées ; chacun de ces brûleurs, couvrant environ 1 m² de surface plate, chauffe la paroi réfractaire qui irradie les tubes. On trouve selon cette conception les fours TOPSOE.

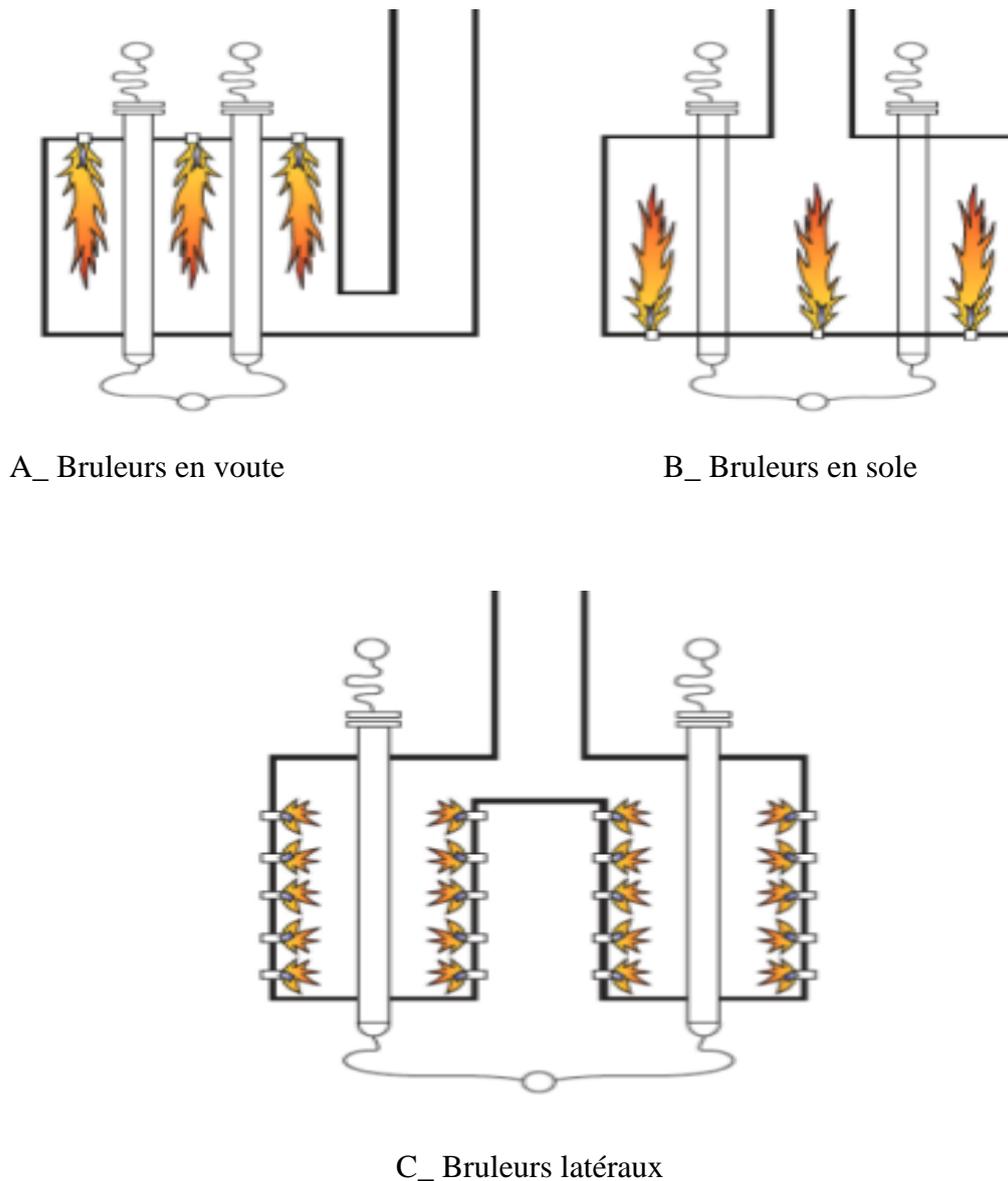


Figure II.3 : Arrangement des brûleurs selon le type de fours de vaporéformage

II.2.2. Caractéristiques des fours de reformage

Un four de reformage est constitué d'une zone de radiation (qui est effectivement la chambre de combustion contenant les tubes portant le catalyseur) et d'une zone de convection (qui est la partie du four où s'effectue la récupération de la chaleur des fumées produites dans la chambre de combustion).

Les conceptions de four varient en fonction leur application, de leur charge de chauffage, du type de combustible utilisé et de la méthode d'introduction d'air de combustion

Chapitre II : Partie théorique

appliquée en ajoutant que le débit et la température d'entrée et de sortie étant fixé par le design.

Donc il doit être agencé en vue de la combustion d'une quantité suffisante de combustible. Il devra comporter les brûleurs nécessaires ; ceux-ci devront pouvoir être alimenté incombustible et en air. La température des produits de la combustion est toujours très élevée.

On peut, d'ailleurs, la récupérer pour préchauffer les matières premières et /ou la génération de la vapeur par une zone de convection.

Les échanges thermiques à l'intérieur des reformeurs se fait principalement par le mécanisme de la radiation, de la convection et celui de la conduction. Les pertes calorifiques à travers les murs de four se font par conduction.

Le réchauffage de la charge sans changement de phase est le cas des reformeurs installé dans les unités de production de très important intermédiaires pétrochimiques, ou il s'agit de porter la charge à la température nécessaire pour obtenir une réaction chimique qui se produit dans une capacité intégrée dans ce dernier en présence d'un catalyseur et pour remonter la température du produit à un niveau convenable lorsque l'endothermicité de la réaction est importante [43].

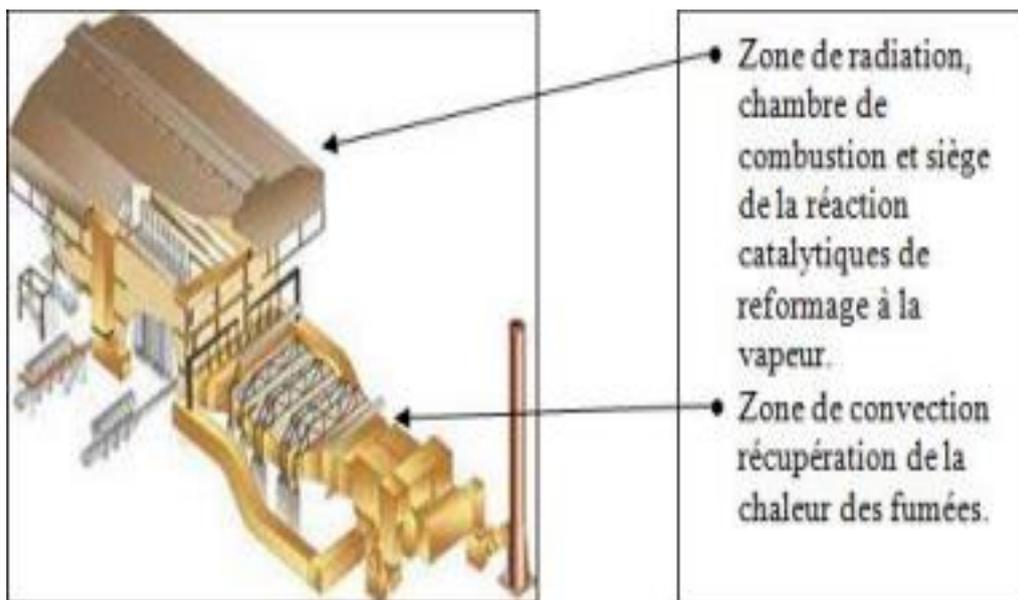


Figure II.4 : Exemple de conception 3D pour un four de steam reforming.

II.2.2.1. Description du four de steam reforming de CP1Z [44]

Dans le four de reforming, le gaz de procédé s'écoule au-dessus d'un catalyseur de reforming, et il réagit pour former de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride de carbone.

Le catalyseur est constitué d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires qui se trouvent dans le four, Les catalyseurs doivent être très actifs, stable, dures mécaniquement et thermiquement et assez perméables pour ne pas créer une grande pression différentielle ce qui permet que le gaz absorbe la chaleur nécessaire à la réaction par les parois des tubes. Le gaz de synthèse sort des tubes à 17bar et à une température 850°C.

Le four consiste en une structure du type boîte rectangulaire à revêtement réfractaire qui contient 168 tubes verticaux en acier allié, disposés en 4 rangées de 42 tubes chacune. La longueur chauffée normale de chaque tube est de 10,67 m et le diamètre intérieur est de 101,6 mm .

Les tubes de four sont métalliques. La chaleur passe dans les parois à tube par conduction. Les extrémités des tubes doivent être reliées pour permettre un écoulement continu le long des tubes parmi les moyens de relier les extrémités des tubes est d'utiliser un collecteur cylindré. Ces collecteurs se fixent au tube par extension des extrémités du tube contre les ouvertures du collecteur.

Le mélange gaz est alimenté aux tubes individuels par un système de deux collecteurs principaux, quatre collecteurs transversaux et seize sous-collecteurs. Les sous-collecteurs sont reliés aux tubes de reforming par des tubes relativement flexibles, à petits alésages que l'on appelle queues de cochon, et dont l'une des fonctions est d'absorber une partie de l'expansion thermique considérable qui est produit entre l'état chaud et l'état froid.

Le gaz chaud sortant par le bas des tubes de reforming s'écoule vers l'un de huit sous collecteurs par les queues de cochon de qui sont similaires aux queues de cochon d'entrée. Le gaz est ensuite alimenté à un collecteur transversal via quatre sous-collecteurs, et de là vers un tuyau de sortie simple situé derrière le four.

Chapitre II : Partie théorique

Les sous-collecteurs et queues de cochon de sortie sont en alliage de nickel élevé, Incoloy 807, et les autres collecteurs et tuyaux de sortie sont en acier au carbone à revêtement réfractaire.

Les températures de sortie sont contrôlées par seize thermocouples répartis régulièrement parmi les tubes (TI 203 à TI 218), ainsi que par un enregistreur de températures (TR 201), des alarmes pour températures excessives ou insuffisantes (TIAL/H 201) et un rupteur de température élevée (THC0 201) monté sur le tuyau de sortie unique situé en dessous du four.

Le four est chauffé par des brûleurs au nombre de soixante, situés en haut de la boîte. Les flammes étant dirigées vers le bas, le gaz de fumées descend dans la boîte du four, parallèlement aux tubes, et il est pris dans cinq tunnels horizontaux en briques parcourant toute la longueur du four. De là, il passe dans la zone de convection.



Figure II.5 : four de steam reforming de CP1Z

II.2.2.2. Système de combustion [44]

L'unité de méthanol produit un certain nombre de produits résiduels qui sont utilisés de façon très économique comme combustibles dans le four de reforming. Ces produits sont le gaz de purge et le gaz de flash provenant de la boucle de méthanol, et les alcools résiduels provenant de l'unité de distillation.

Dans des conditions normales de fonctionnement (design), ces combustibles représentent 12 à 26% de la chaleur totale nécessaire au four, et le reste de la chaleur est fournie par le chauffage de gaz naturel supplémentaire.

Les brûleurs sont du type à tirage induit montés dans la voute du four et chauffant vers le bas dans la boîte où la pression est contrôlée à (- 10 mm) d'eau par rapport à la pression atmosphérique.

Les brûleurs sont étudiés pour recevoir la vaste gamme de mélanges de gaz prévus, Chaque brûleur possède une veilleuse alimentée par du gaz naturel provenant d'un contrôleur de pression indépendant (PIC 101).

II.2.2.3. Systèmes de fumées [44]

L'air de combustion est tiré vers les brûleurs par la différence de pression qui existe entre l'intérieur de la boîte de four et la pression atmosphérique. Cette différence de pression est maintenue par un ventilateur de fumées (K 201) qui tire les fumées de la boîte de four en passant par la zone de convection et les refoule dans la cheminée (S 201).

Le débit de l'air vers chaque brûleur est en fonction de la différence de pression sur l'ensemble des brûleurs (entre atmosphère et boîte de four) et du réglage de l'amortisseur manuel. Les positions de l'amortisseur sont près réglées pour donner les caractéristiques de combustion correctes à une pression particulière de la boîte de four.

La pression est contrôlée automatiquement par PIC 201 qui déclenche les aubages d'entrée vers le ventilateur K201.

II.2.2.4. Zone de Convection

La zone de convection de notre four contient des différents échangeurs de chaleur permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées dans laquelle les fumées

échangent de la chaleur avec des fluides de procédé divers tour à tour, avant d'être finalement refoulées dans l'atmosphère.

Lorsque les fumées quittent la boîte à feu par les tunnels situés au bas de ce dernier, ils entrent généralement dans une section de convection à une température de 987°C (après avoir tenu compte de l'entrée d'air) au sein de laquelle la majeure partie de la chaleur est récupérée après d'être refroidies dans une série de cinq échangeurs de chaleur à une température de 335°C. Ces échangeurs sont munis d'amortisseurs et de by-pass à commande manuelle du côté fumées pour contrôler la quantité de chaleur transférée dans chaque serpentin.

Les fumées s'écoulent au-dessus des économiseurs dans l'ordre suivant :

F 205 : chaudière à circulation naturelle située sous un ballon vapeur F 208. L'eau qui se trouve dans les tubes est généralement en ébullition à 301°C à une pression de 85 bars.

F 203 : surchauffeur de vapeur à turbine qui chauffe toute la vapeur produite dans les chaudières à une température définitive de 500°C à une pression de 85 bars. Le serpentin est divisé en deux sections F 203 A et B pour recevoir un désurchauffeur SM 301.

F 204 : le réchauffeur de gaz naturel qui préchauffe le gaz process froid jusqu'à une température de 450°C à une pression de 24 bars. Ce gaz est ensuite dirigé vers le désulfureur.

F 207 : surchauffeur de vapeurs importée qui chauffe la vapeur MP importée à une température de 380°C.

F 206 : préchauffeur d'eau déminéralisée qui chauffe l'eau coulant vers le ballon vapeur F208 de 215 à 285° C à une pression de 85 bars.

Elle a l'avantage de pouvoir sous sa forme catalytique s'appliquer au naphta et sous sa forme thermique, de permettre de partir de résidus très lourds non désulfurés, d'utiliser des asphaltes ou même du charbon.



B. Steam reforming [45]

Le vaporeformage est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de nickel, permet de traiter des charges allant du méthane jusqu'à des coupes de point final 200° C ce qui fait essentiellement intervenir la réaction de l'eau avec le méthane (ou un autre hydrocarbure) ; la réaction est très endothermique et il faut apporter la chaleur de l'extérieur. En ajoutant que dans le cas du méthane, les produits primaires seraient le carbone et l'hydrogène, les oxydes de carbone étant formés successivement.

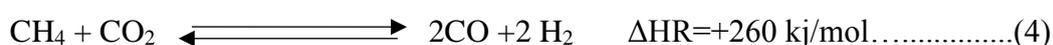
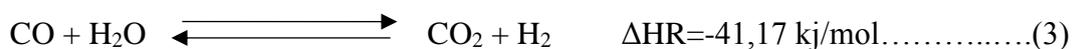
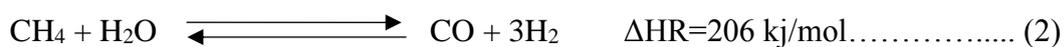
II.2.3.2. Steam reforming du methane [45]

Au cours du vaporéformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau (comme principale agent d'oxydation) selon une réaction très endothermique, le procédé est donc énergivore. Cette réaction s'effectue avec un temps de contact de plusieurs secondes, sur un catalyseur, à base de nickel (Ni) suivant la réaction (2), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone. La réaction conduite dans les conditions stœchiométriques à un rapport H₂ /CO égale à 3. La technologie SMR est la plus utilisée pour la production de gaz de synthèse.

II.2.3.3. Réactions mises en jeu [45]

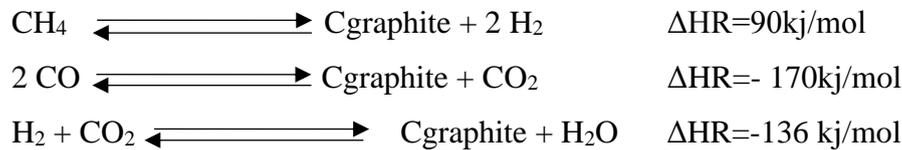
Le steam reforming repose essentiellement sur l'oxydation ménagée par l'eau du méthane ou plus généralement des hydrocarbures.

Steam reforming du methane:



La première transformation, exothermique, est pratiquement complète entre 400 et 600° C, températures auxquelles la seconde, endothermique, donc favorisée par les faibles pressions.

Les réactions secondaires sont :



II.2.3.4. Les catalyseurs utilisés dans le steam reforming [46]

Dans la problématique des réactions catalysées, et en particulier dans celle(s) concernant le reformage du méthane, un choix judicieux de la nature du catalyseur et de son support est primordial. Le catalyseur est, par définition, une entité qui permet d'accélérer une réaction ; il participe à celle-ci, mais n'apparaît pas dans son équation-bilan.

Les catalyseurs utilisés pour le reformage du méthane permettent de diminuer la température de la réaction, et d'éviter le domaine de température favorable à des réactions parasites en tenant compte que le support doit présenter une surface spécifique permettant de bien disperser les particules de la phase active pour réagir avec le méthane.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir le nickel qui représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels, dopé avec d'autres métaux ou oxydes.

L'activité d'un catalyseur ne dépend pas seulement du métal actif utilisé, elle dépend aussi de la nature du support et spécialement des interactions entre le métal et le support qui régissent la coalescence et la migration des particules de métal. Le support doit être suffisamment poreux pour permettre au gaz réactif d'accéder facilement aux sites actifs. Ainsi que l'acidité du support est aussi un facteur important à prendre en compte.

En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents.

II.3. Dioxyde de carbone CO₂

II.3.1. Introduction

Constituant naturel de l'atmosphère terrestre (0,027 % à 0,036 %), le dioxyde de carbone (CO₂) provient des combustions, des émanations volcaniques et des processus de

fermentation/putréfaction. [47]

C'est un produit terminal du métabolisme cellulaire aérobie dans la plupart des espèces animales dont l'homme. La toxicité intrinsèque du dioxyde de carbone est très inférieure à celle du monoxyde de carbone, auquel il est associé dans toutes les fumées de combustion. Sans danger à faible concentration, le CO₂ s'avère redoutable lorsqu'il s'accumule dans un espace confiné. Conjugué aux effets de l'anoxie souvent concomitante, il est alors responsable d'intoxications sévères dont la mortalité est élevée.

Le travail en cuverie en période de fermentation des moûts et la sublimation de la carboglace sont les deux situations le plus à risque. Le CO₂ est en revanche dépourvu d'effet sanitaire à long terme. Sur le plan environnemental, l'augmentation des émissions liées aux activités humaines est responsable d'un accroissement de l'effet de serre, dont l'impact sur le climat apparaît maintenant avéré.

La maîtrise des émissions dans les pays industrialisés, mais aussi dans les pays émergents est un des défis des prochaines décennies.

II.3.2. Les propriétés physico-chimiques de CO₂

Le dioxyde de carbone (CO₂) est un gaz incolore et inodore, chimiquement stable, ininflammable, plus lourd que l'air (densité : 1,5). Comprimé sous une pression de 58 bars, il peut être stocké sous forme liquéfiée. De la « neige carbonique » se forme lors de la détente du liquide, phénomène extrêmement endothermique. La carboglace (dry ice) (Fig. 1) est obtenue par compression de la neige carbonique : elle se sublime, repassant directement à l'état gazeux, à partir de - 78,5 °C [48].

Au-dessus de 111 °C et de 73 bars, le CO₂ passe à l'état de fluide supercritique, capable de mettre en solution de nombreuses molécules organiques. Au-delà de 900 °C, il se décompose en générant du monoxyde de carbone (CO). Hydrosoluble, le CO₂ réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique, un acide faible qui se dissocie partiellement en protons et ions bicarbonates.

II.3.3. Sources de CO₂ dans l'industrie pétrolière et pétrochimique

Dans l'industrie pétrolière et pétrochimique on a des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) qui produisent l'énergie en émettant du CO₂, le charbon émet 4 tonnes de CO₂ par tep (tonne équivalent pétrole) d'énergie consommée [49], le pétrole 3 tonnes par tep d'énergie produite et le gaz naturel produit 2,4 tonnes de CO₂ par l'énergie consommée.

La décarbonatation du gaz naturel, la production de l'ammoniac et la production de l'hydrogène produisent une quantité importante de CO₂ qu'est émise dans l'atmosphère.

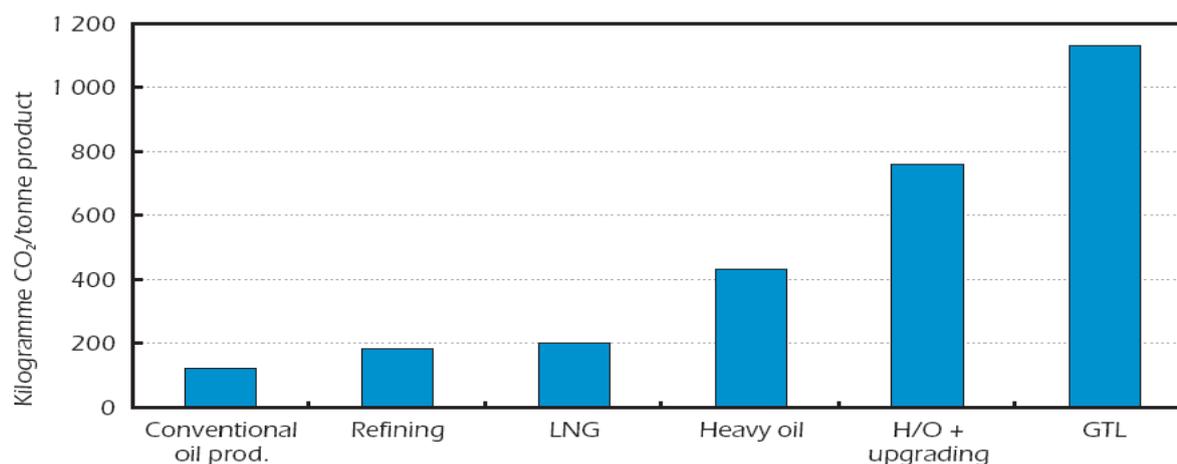
II.3.4. Production et transformation des combustibles fossiles

La combustion des produits issus de matières premières d'origine fossile (charbon, gaz naturel, pétrole) fournit du dioxyde de carbone CO₂. En 2019, les émissions mondiales de gaz à effet de serre étaient d'environ 59 milliards de tonnes équivalent CO₂. Environ 65 % proviennent de la combustion d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz dit « naturel »), le reste correspondant à des émissions de CO₂ à certains procédés industriels (fabrication du ciment par exemple)

La production de combustible synthétique (par exemple par la synthèse de Fischer-Tropsch (FT) est considérablement la plus grande consommatrice d'énergie que le raffinage conventionnel.

Dans l'avenir les combustibles synthétiques comme l'hydrogène, le méthanol, l'étherdiméthyle, l'essence et le diesel synthétiques gagnent une part croissante du marché.

La figure II.7 montre les émissions liées à des divers procédés de pétrole et de gaz comprenant le pétrole conventionnel, le pétrole lourd et le GTL (GasTo Liquids) [41].



Sources: IEA, 2005a; Klovning, 2007.

Figure II.7 : Émissions de CO₂ (en kilogramme) par tonne de produit

II.3.5. Impact de CO₂ sur environnement

L'augmentation de la concentration atmosphérique des gaz à effet de serre émis par l'activité humaine, parmi lesquels le plus important est le CO₂, provoque un réchauffement du climat, déjà perceptible actuellement. La stabilisation de la teneur en CO₂ de l'atmosphère est une

nécessité. Celle-ci requiert une réduction importante des émissions. Pour atteindre cet objectif, les méthodes disponibles font appel à l'utilisation rationnelle de l'énergie, au développement des énergies moins fortement émettrices (gaz naturel) ou qui fonctionnent sans émission de CO₂, telles que les énergies renouvelables ou l'énergie nucléaire, à la stimulation des puits naturels de carbone (forêts, sols, etc.).

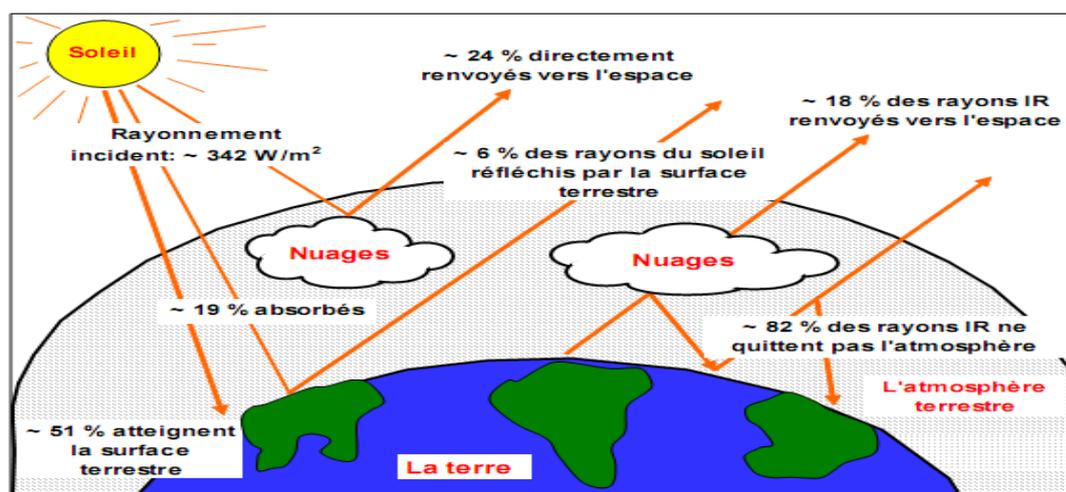


Figure II.8 : Phénomène de l'effet de serre

La capture et le stockage du CO₂ émis par les grandes installations constituent également une option qui retient l'attention des industriels. Les objectifs de cet article sont d'en décrire le principe et d'en discuter le potentiel, le coût et l'impact environnemental.

La capture du CO₂ des émissions d'origine industrielle et son stockage dans différents types de réservoirs géologiques souterrains apparaissent actuellement comme la solution la plus compatible avec les exigences de sûreté à long terme de l'entreposage et la préservation de l'environnement. Les technologies existantes sont nécessaires pour améliorer les procédés et réduire les coûts. Applicable aux industries émettrices de CO₂ (centrales thermiques, chaufferies, cimenteries, hauts-fourneaux, etc.), représentant plus de 30 % du total des émissions anthropiques, ces méthodologies sont un atout majeur dans la lutte contre l'effet de serre.

Les estimations, pour la fin du siècle, de la hausse de température oscillent entre 1,4 et 5,9 °C en produisant alors une diminution des glaces aux pôles, une élévation du niveau des mers, due à la diminution des glaciers et des surfaces glacées continentales, ainsi qu'une modification profonde des zones climatiques actuelles.

On peut s'attendre alors à des effets significatifs sur l'homme (dans ses activités

domestiques, agricoles et industrielles), les animaux et les végétaux (répartitions différentes des espèces suivant les zones géographiques) [50].

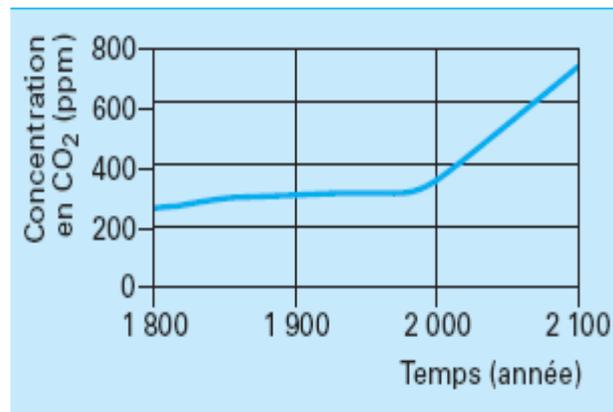


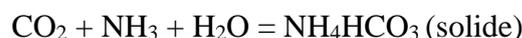
Figure II.9. : Concentration du CO₂ en fonction du temps

II.3.6. Valorisation de CO₂

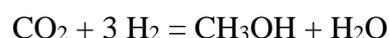
Du fait des flux massiques importants de CO₂ émis dans les fumées, on ne peut espérer, à l'heure actuelle, en valoriser qu'une faible quantité.

Il est possible de citer par exemple :

- La carbonatation minérale par la chaux vive (CaO) ou l'oxyde de magnésium (MgO), avec production de carbonate de calcium ou de magnésium [49].
- Dans l'industrie pétrolière et gazière par réinjection du gaz carbonique dans les puits pour en augmenter la pression et ainsi prolonger l'exploitation [49].
- Dans l'industrie des engrais par production durée ((NH₂)₂CO) ou de bicarbonate d'ammonium (NH₄HCO₃) obtenu par la réaction suivante, réalisée sur les lieux mêmes de la production de CO₂ [51] :



- Dans l'industrie pétrochimique par la production de méthanol, où le CO₂ réagit avec l'excès d'hydrogène de gaz de synthèse par la réaction suivante [49] :



Le tableau montre les applications industrielles de CO₂ et les quantités consommées par secteurs [52].

Tableau II.2 : Les applications industrielles de CO₂

Application Industrielle	Production Mt / an	Mt de CO₂ utilisé par Mt de produit	Source de CO₂
Urée	90	65	Industrielle
Méthanol (Additif au CO)	24	< 8	Industrielle
Carbonate minérale	8	3	Industrielle, Naturelle*
Carbonate organique	2,6	0,2	Industrielle, Naturelle*
Polyuréthane	10	< 10	Industrielle, Naturelle*
Technologique	10	10	Industrielle, Naturelle*
Alimentation	8	8	Industrielle, Naturelle*

*Sources géologiques et biologique (fermentation).

II.3.7. Utilisations de CO₂

L'une des applications industrielles les plus faisables pour l'usage du CO₂ est la synthèse du méthanol [49, 50]. Le gaz de synthèse obtenu à partir de Steam-reforming du méthane est donc trop riche en hydrogène, soit déficitaire en carbone. On peut y remédier en pratiquant :

- Soit une purge, qui se traduit par une baisse de production en méthanol.
- Soit une addition de CO₂, provenant d'une unité de décarbonatation associée à une unité de production d'ammoniac,

Ou encore récupéré sur les fumées du four de reformage. Cette addition peut s'effectuer en amont ou en aval du traitement à la vapeur :

- Soit une purge, qui se traduit par une baisse de production en méthanol.
- Soit une addition de CO₂, provenant d'une unité de décarbonatation associée à une unité de production d'ammoniac,

II.4. L'absorption

Dans l'industrie chimique et pétrochimique un procédé de fabrication est basé généralement sur des opérations qui constituent plusieurs étapes essentielles. Le réacteur est le cœur d'un procédé chimique dans lequel se déroulent les réactions chimiques, et les opérations de séparations qui sont destinées à séparer et purifier les constituants d'un mélange.

La séparation des constituants d'un mélange gazeux peut être réalisée par différentes méthodes telles que l'absorption, l'adsorption, la condensation précédée d'une compression ou encore la perméation sur membrane, l'absorption est l'une des méthodes les plus employées.

II.4.1. Définition

L'absorption est l'opération d'après laquelle un mélange de gaz (ou de vapeur) est mis en contact avec un liquide afin de séparer, par dissolution dans celui-ci, un ou plusieurs constituants du mélange gazeux. Le lavage du gaz se réalise à contre-courant par un solvant qui donne une forte affinité pour l'eau, et cela n'est possible que si la pression partielle du soluté dans le gaz soit supérieure à sa pression partielle dans l'absorbant.

Si la pression partielle du soluté de la phase liquide devient plus forte que celle de la phase gazeuse on a une désorption [53].

II.4.2. Principe de l'absorption

L'absorption sert à laver le gaz par une solution liquide, souvent aqueuse. Cette méthode permet de transférer les polluants de la phase gazeuse vers la phase liquide.

L'absorption repose sur l'équilibre physique si on met un contact entre la phase gazeuse qui contient une substance donnée et une phase liquide qui contient substance soluble.

La quantité de matière transférée de la phase gazeuse vers la phase liquide, décide le choix du liquide de lavage.

Si le composé transféré ne subit aucune modification, le processus sera une simple absorption physique basée sur la solubilité du composé dans la phase liquide. L'équilibre peut être totalement déplacé si on ajoute un liquide contient des réactifs chimiques qui fixent ou détruisent le polluant.

Pour augmenter le rendement de l'opération, il sera possible d'agir sur les paramètres qui régissent la diffusion comme la température, la surface de contact gaz /liquide ou le temps de contact.

Dans le cas d'un lavage avec réaction chimique, plus la réaction chimique est rapide, plus le transfert sera accéléré. [54]

II.4.3. Les méthodes d'absorption

Les principales opérations peuvent être classées d'après le sens du déplacement des fluides, gaz et liquide, en deux catégories :

- L'absorption à co-courant.
- L'absorption à contre-courant.

II.4.4. Les types d'absorption

II.4.4.1. L'absorption physique

C'est une dissolution physico-chimique faisant appel aux phénomènes de solubilité gaz-liquide sans qu'il y ait aucune transformation chimique des constituants. Le processus d'absorption physique est préféré quand :

- le mélange de gaz d'alimentation et le constituant à absorber sont présents en grande quantité, à pression élevée.
- la fraction de gaz non absorbée doit présenter une très grande pureté.
- un ou plusieurs constituants absorbés sélectivement doivent être obtenus soit sous forme enrichie, soit sous forme pure.
- le soluté doit faire l'objet d'une opération de synthèse ultérieure.

II.4.4.2. L'absorption chimique

Elle correspond à la dissolution d'un soluté dans un liquide avec formation d'un composé chimique plus ou moins stable. L'absorption présente certaines analogies, en ce qui concerne la nature des processus et de l'appareillage utilisé, avec d'autres opérations de transfert de matière telles que les extractions et la distillation. L'absorption par réaction chimique est adoptée si :

- la récupération du solvant n'exige pas une grande quantité d'énergie.
- les constituants devant être séparés sont fortement acides et subissent une réaction thermique réversible avec le solvant.
- les constituants à séparer à partir du mélange d'alimentation sont présents en faible concentration sous une basse pression.

II.4.5. Description d'une unité d'absorption avec régénération du solvant

Le schéma simplifié d'une unité industrielle d'absorption est représenté sur la Figure. Le mélange gazeux à séparer est introduit en bas de la colonne d'absorption (C_1), le solvant pauvre provenant du réservoir de stockage (V) est introduit en haut de cette colonne. Le solvant riche en soluté quitte le bas de l'absorbeur (C_1) pour être strippé dans la colonne (C_2) à l'aide d'une vapeur surchauffée (généralement de la vapeur d'eau). Le soluté récupéré en tête du strippeur (C_2) est séparé de la vapeur par condensation, il pourra être utilisé ultérieurement. Le solvant régénéré quitte le bas de la colonne (C_2), il sera refroidi dans un échangeur de chaleur avant

d'alimenter le réservoir (V) dans lequel du solvant frais sera ajouté.

Dans certaines installations la régénération du solvant s'effectue par distillation, dans ce cas la colonne de désorption (C_2) est remplacée par une colonne de rectification. [55]

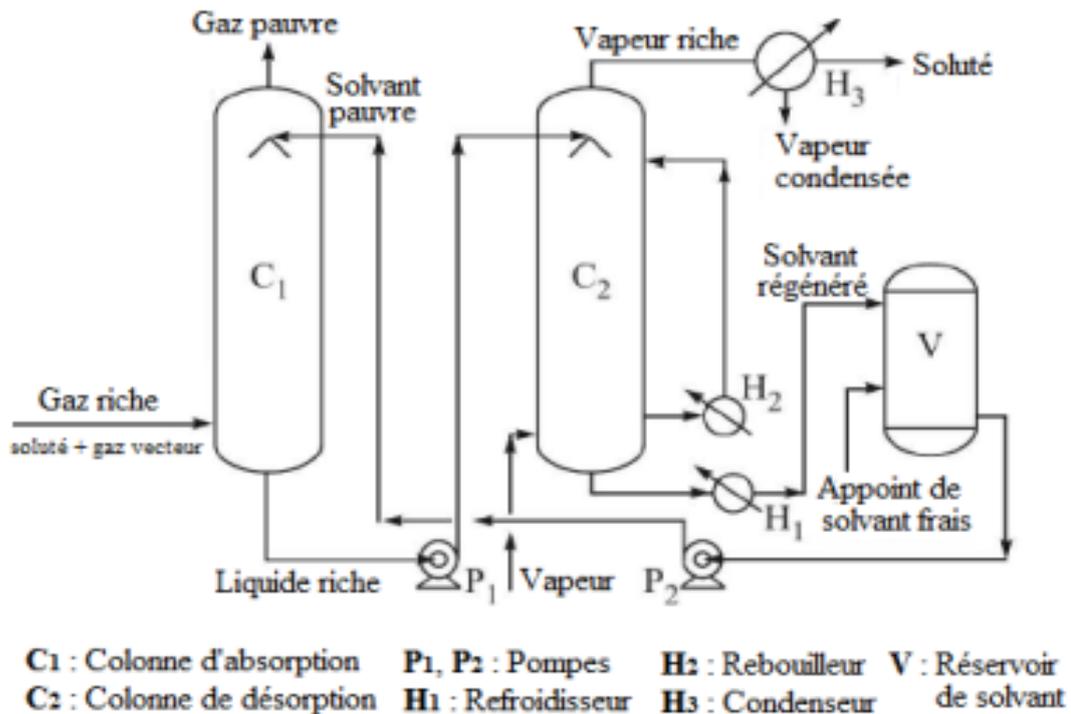


Figure II.10: Schéma d'une unité industrielle d'absorption avec régénération du solvant

II.4.6. Critères de sélection d'un absorbant

Les caractéristiques principales à prendre en considération pour le choix d'un absorbant industriel sont les suivantes :

1- La solubilité et la sélectivité : Un bon solvant est celui dans lequel le ou les éléments à absorber sont très solubles, mais il ne doit pas dissoudre le gaz inerte. La capacité d'absorption d'un solvant augmente considérablement dans le cas d'une réaction chimique entre le soluté et le solvant. Cette réaction doit être réversible pour permettre la régénération du solvant et la récupération du soluté par stripping.

2- La volatilité : Un bon solvant doit avoir une faible volatilité afin d'éviter les pertes en solvant par entraînement avec le gaz vecteur ou par vaporisation lors de l'étape de régénération. En plus

des pertes financières, les pertes en solvant peuvent provoquer la pollution de l'air au voisinage des unités de traitement.

3- La viscosité : Un solvant doit avoir une faible viscosité pour pouvoir circuler facilement dans l'installation.

4- La corrosion : L'utilisation d'un solvant non corrosif ou peu corrosif permet de réduire le prix des équipements et le coût de leur maintenance.

5- Le prix : Un solvant doit avoir un prix abordable pour minimiser le coût des pertes en solvant.

6- La sécurité et la toxicité : Un solvant ne doit pas être dangereux ou toxique pendant son utilisation. Il est préférable qu'il soit non-inflammable. [55]

II.4.7. La désorption (Stripping)

L'inverse de l'absorption est la désorption ou le *stripping* (transfert des substances du liquide vers le gaz). Cette opération est un processus endothermique, Contrairement à l'absorption, elle est favorisée par une augmentation de la température et un abaissement de la pression. Elle est aussi importante que l'absorption, elle permet la régénération du solvant et la récupération des gaz dissous dans le liquide.

II.4.8. Couplage absorption et stripping

Dans l'industrie, l'absorption est jumelée à l'opération de désorption, laquelle est destinée à la récupération du soluté dissous dans le solvant et à la régénération de celui-ci afin de le faire entrer à nouveau en service.

L'absorption est la méthode contraire de la désorption (stripping). Elle sert à éliminer les gaz (ou vapeurs) absorbés dans le liquide, c-à-d. qu'elle permet le transfert des gaz du liquide dans un autre gaz (ou vapeur). Elle est effectuée, soit encore par chauffage en présence ou non de vapeur d'eau, lorsqu'on a affaire à une combinaison chimique du soluté avec l'absorbant soit par mise en contact du liquide avec un gaz ou une vapeur qui sert d'agent de désorption. [56]

L'opération de désorption suit celle d'absorption, dans le cas où il y a une récupération d'absorbât. Le désorbeur constitué par une colonne à plateaux ou à garnissage circule la désorption qui est réalisée par un chauffage de la solution ou par l'injection de la vapeur. Dans le cas de chauffage les courants de gaz et de liquide cheminent à contre-courant ; en tête du désorbeur, arrive la solution riche et sort le soluté gazeux tandis que l'on chauffe, à la base, pour éliminer l'absorbât

de la solution. Le solvant est renvoyé dans l'absorbeur, après refroidissement, d'abord par échange thermique avec la solution à traiter, puis par un dispositif ordinaire de réfrigération. [57]

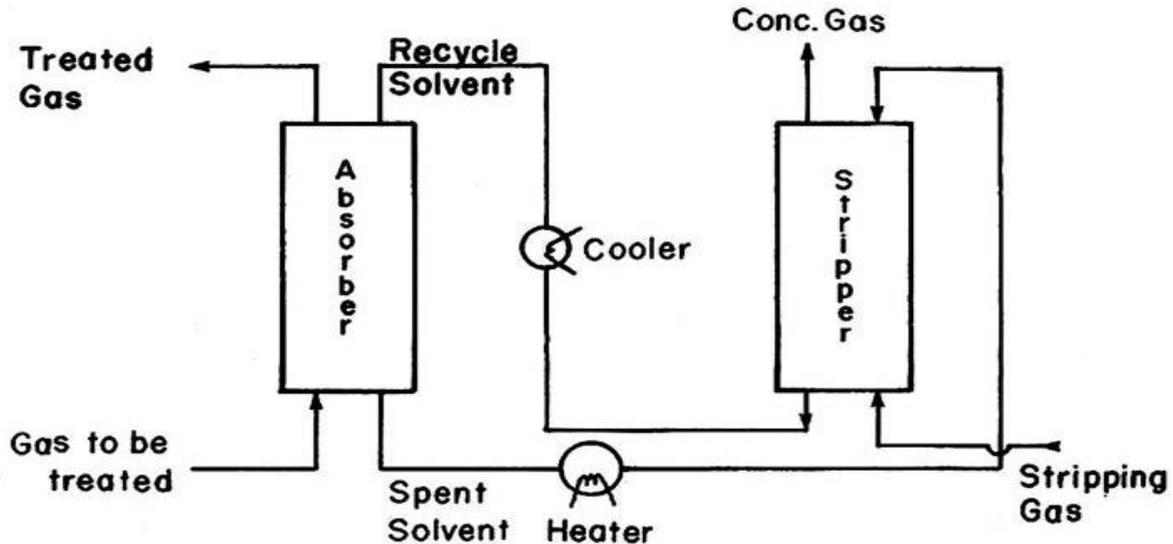


Figure II.11 : schéma Absorber-stripper

Dans l'opération d'absorption et de stripping, le liquide et la vapeur sont en contact avec l'un l'autre, ils sont opérés comme des opérations de phase d'équilibre. Similaire à la distillation, sauf que, les colonnes d'absorption et de stripping sont plus simples que les Colonnes de distillation. Les condenseurs et réchauffeurs ne sont pas nécessaires. Un exemple, des utilisations de l'absorption et de stripping est illustrée à la figure ci-dessus.

Il faut éliminer les composés (par exemple, CO_2 ou H_2S) donnés par le mélange de gaz traité et passé à travers un absorbeur, dans lequel un solvant en phase liquide (par exemple, MEA ou solvant amine dans l'eau) est passé pour absorber le composant gazeux (CO_2 ou H_2S).

Le réchauffeur chauffe le solvant résultant pour être saturé. On le passe dans une colonne de stripping, dans lequel le composant gazeux dans le solvant saturé est enlevé par un gaz d'extraction (par exemple, vapeur). [57]

II.5. Conclusion

Dans cette partie on a évoqué la classification des différents types de réacteurs chimiques selon des critères appropriés, ceci a permis ainsi de définir une catégorie de four de reformage qui peut être classé parmi les réacteurs d'après ses conditions de fonctionnement.

Chapitre II : Partie théorique

Par ailleurs, nous avons affirmé que le CO₂ est la source du carbone pour la production de méthanol. Cette démarche va nous aider pour déterminer la possibilité et la méthode la plus intéressante de récupération de CO₂ de fumées résultantes du four.

Chapitre III : Récupération de CO₂

III.1. Introduction

Les complexes les plus importants de la zone industrielle d'Arzew qui produisent des quantités importantes de CO2 sont les complexes pétrochimiques et les complexes de liquéfaction de gaz naturel.

Le four dégage une quantité importante de fumées dans l'atmosphère ; parmi ces compositions on a le CO2. Pour limiter les émissions de dioxyde de Carbon on peut le récupérer, stocker et valoriser.

Dans ce chapitre, on va calculer la quantité de fumées du four de steam reforming, connaître les différentes stations de traitement de CO2 et présenter la meilleure méthode pour son captage.

III.2. Détermination du débit des fumées sortie four dans le cas design

Pour déterminer la composition des fumées, il faudra calculer le débit d'air avec un excès de 20% qui est nécessaire à la combustion du gaz au niveau des bruleurs principaux et au niveau des bruleurs auxiliaires à fin qu'on puisse supposer que la combustion est complète ; les fumées sortent à une température de 338°C et une pression de 1.8 bar.

❖ La conversion des unités :

$$\text{Kmol /h} = \frac{m^3/\text{NM}^3}{22.4}$$

$$\text{Kg/h} = \text{Kmol/h} \times \text{la masse molaire du mélange gazeux}$$

❖ La relation utilisée pour calculer les débits des gaz :

$$m_f = m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2} + m_{O_2}$$

$$y' = \frac{m_{CO_2}}{m_f}$$

$$y' = \frac{m_{H_2O}}{m_f}$$

m_f : Débit totale de fumés

$$y' = \frac{m_{N_2}}{m_f}$$

$$y' = \frac{m_{O_2}}{m_f}$$

y' : La fraction molaire de gaz

Chapitre III : Récupération de CO2

Les débits design des combustibles sont présentés dans le tableau suivant :

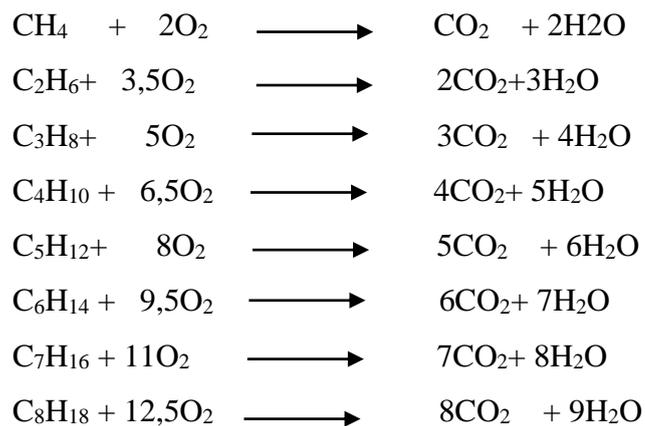
Tableau III.1 : Débit désigne des combustibles.

	<i>M</i>	<i>En Nm³/hr</i>	<i>En Kmol/hr</i>	<i>En Kg/hr</i>
GN (bruleurs principaux)	18.11	1071	47.81	865.83
Gaz de purge	8.02	21806	973.48	7887.5
Gaz de flash	18.08	141	6.29	113.72
GN (bruleurs auxiliaires)	18.11	825	36.83	666.99

III.2.1. Combustion au niveau des bruleurs principaux

III.2.1.1 Combustion du gaz naturel

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Pour un débit du gaz naturel brulé $m_{\text{GN}} = 47.81$ Kmol/hr, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau III.2:

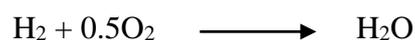
Chapitre III : Récupération de CO₂

Tableau III.2 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz nature

<i>Composition</i>	<i>Y_i</i>	<i>Débits O₂ consommé (Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂ (Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O (Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂ (Kmol/hr)</i>
N₂	0.06	-	-	-	2.86
CH₄	0.835	79.8	39.9	79.8	-
C₂H₆	0.07	11.71	6.69	10.03	-
C₃H₈	0.021	5.02	3.01	4.01	-
C₄H₁₀	0.008	2.48	1.55	1.91	-
C₅H₁₂	0.002	0.76	0.48	0.58	-
C₆H₁₄	0.001	0.45	0.24	0.33	-
C₇H₁₆/ C₈H₁₈	0.001	0.56	0.36	0.41	-
CO₂	0.002	-	0.10	-	-
Total	1	100.785	52.345	97.072	2.86

III.2.1.2. Combustion du gaz de purge d'unité de méthanol

La combustion du gaz de purge conduit à des réactions suivantes :



Pour un débit du gaz de purge $m_{\text{GP}} = 973.48$ Kmol/hr, les débits des produits de combustion sont récapitulés dans le tableau III .3 :

Chapitre III : Récupération de CO₂

Tableau III.3 : débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge

<i>Composition</i>	<i>y_i</i>	<i>Débits O₂ consommé (Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂ (Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O (Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂ (Kmol/hr)</i>
CH₄	0.116	225.71	112.85	225.70	-
CO	0.071	34.54	69.07	-	-
CO₂	0.077	-	74.91	-	-
N₂	0.041	-	-	-	39.88
H₂	0.688	334.67	-	669.33	-
CH₃OH	0.006	8.76	5.84	11.67	-
Total	1	605.41	262.67	906.71	39.88

III.2.1.3. Combustion du gaz de flash d'unité de méthanol

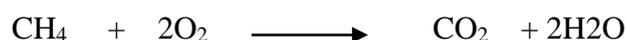
La combustion du gaz de flash conduit à des réactions semblables à celles du gaz de purge. Pour un débit du gaz de flash $m_{GF} = 6.29$ Kmol/hr, les débits des produits de combustion sont récapitulés dans le tableau III. 4 :

Tableau III.4 : débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de flash

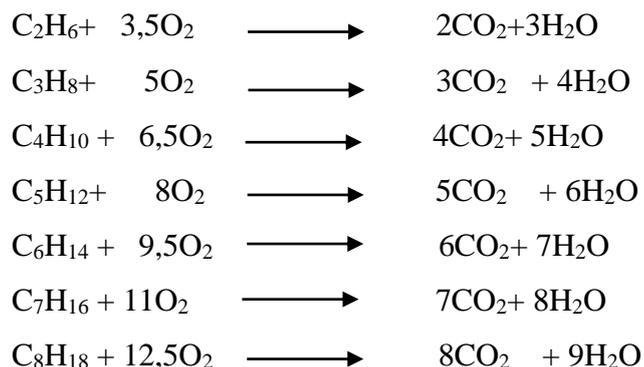
<i>Composition</i>	<i>y_i</i>	<i>Débits O₂ consommé (Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂ (Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O (Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂ (Kmol/hr)</i>
CH₄	0.11	1.38	0.69	1.38	-
CO	0.049	0.15	0.31	-	-
CO₂	0.28	-	1.76	-	-
N₂	0.012	-	-	-	0.075
H₂	0.47	1.5	-	2.99	-
Total	1	5.86	2.76	4.37	0.075

III.2.2. Combustion au niveau des bruleurs auxiliaires

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Chapitre III : Récupération de CO₂



Pour un débit de gaz naturel brûlé de $m_{\text{GN}} = 36.83 \text{ Kmol/hr}$, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel

<i>Composition</i>	<i>Y_i</i>	<i>Débits O₂</i> <i>(Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂</i> <i>(Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O</i> <i>(Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂</i> <i>(Kmol/hr)</i>
N₂	0.06	-	-	-	2.21
CH₄	0.835	61.47	30.73	61.47	-
C₂H₆	0.07	9.02	5.15	7.73	-
C₃H₈	0.021	3.86	2.32	3.09	-
C₄H₁₀	0.008	1.92	1.18	1.47	-
C₅H₁₂	0.002	0.58	0.36	0.44	-
C₆H₁₄	0.001	0.35	0.22	0.26	-
C₇H₁₆ / C₈H₁₈	0.001	0.43	0.26	0.31	-
CO₂	0.002	-	0.08	-	-
Total	1	77.63	40.30	74.77	2.21

Selon les quatre tableaux [III.2 , III.3, III .4, III.5] :

Le débit de CO₂ m_{CO_2} total est : $m_{\text{CO}_2(\text{GN})} + m_{\text{CO}_2(\text{GP})} + m_{\text{CO}_2(\text{GF})} + m_{\text{CO}_2(\text{GNaux})}$

$$m_{\text{CO}_2 (\text{total})} = 358.1 \text{ kmol/ hr}$$

Le débit d'oxygène nécessaire à la combustion est de 786.87kmol/hr, pour un excès

Chapitre III : Récupération de CO2

d'oxygène de 20% on obtient : m_{O_2} avec excès = 944.25 kmol/hr

Le débit d'oxygène m_{O_2} dans les fumées est :

$$m_{O_2 \text{ (total)}} = 157.4 \text{ kmol/hr}$$

Le débit d'azote inerte total est : $m_{N_2(GN)} + m_{N_2(GP)} + m_{N_2(GF)} + m_{N_2(GNaux)} + m_{N_2(Air)}$

Avec $m_{N_2(Air)} = m_{O_2(\text{avec excès})} \times \frac{0.79}{0.21} = 2806.22 \text{ kmol/hr}$

$$m_{N_2 \text{ (total)}} = 2851.3 \text{ kmol/hr}$$

La quantité d'eau dans l'air est :

$$m'_{H_2O} = HR \times m_{air} \times \frac{P(H_2O)}{P - P(H_2O)}$$

$$m'_{H_2O} = 38.24\% \times 3133 \times \frac{72.385}{760 - 72.385}$$

$$m'_{H_2O} = 126.12 \text{ kmol/hr}$$

Le débit de vapeur d'eau m_{H_2O} total est:

$$m_{H_2O \text{ (total)}} = m_{H_2O(GN)} + m_{H_2O(GP)} + m_{H_2O(GF)} + m_{H_2O(GNaux)} + m'_{H_2O}$$

$$m_{H_2O \text{ (total)}} = 1209.1 \text{ kmol/hr}$$

III.2.3. La composition des fumées totale

Tableau III.6 : Composition des fumées totale

<i>Composition</i>	<i>Débits (Kmol/hr)</i>	<i>Composition %</i>
O₂	157.4	03.44
N₂	2851.3	62.31
CO₂	358.1	07.83
H₂O	1209.1	26.42
Total	4575.8	100.0

III.3. Détermination du débit des fumées sortie four dans le cas réel

Pour déterminer la composition des fumées, il faudra calculer le débit d'air avec un excès de 20% qui est nécessaire à la combustion du gaz au niveau des bruleurs principaux et au niveau des bruleurs auxiliaires à fin qu'on puisse supposer que la combustion est complète ; les fumées sortent à une température de 410 °C et une pression de 1.7 bar.

Les débits réels des combustibles sont présentés dans le tableau suivant

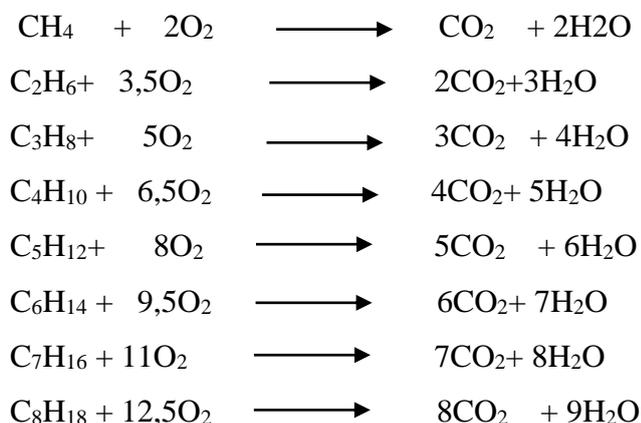
Tableau III.7: Débit réels des combustibles

	<i>M</i>	<i>En Nm³/hr</i>	<i>En Kmol/hr</i>	<i>En Kg/hr</i>
GN (bruleurs principaux)	18.11	2420	108.03	1956.4
Gaz de purge	8.02	12300.4	549.1	4403.9
Gaz de flash	18.08	182	8.12	146.9
GN (bruleurs auxiliaires)	18.11	879	39.24	710.63

III.3.1. Combustion au niveau des bruleurs principaux

III.3.1.1. Combustion du gaz naturel

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



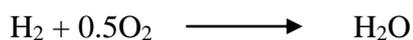
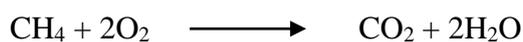
Pour un débit du gaz naturel brûlé $m_{\text{GN}} = 108.03 \text{ Kmol/hr}$, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau III.8:

Tableau III.8: Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz nature

<i>Composition</i>	<i>Y_i</i>	<i>Débits O₂ consommé (Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂ (Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O (Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂ (Kmol/hr)</i>
N ₂	0.06	-	-	-	6.47
CH ₄	0.835	180.31	90.15	180.31	-
C ₂ H ₆	0.07	26.45	15.12	22.67	-
C ₃ H ₈	0.021	11.34	6.8	9.07	-
C ₄ H ₁₀	0.008	5.62	3.46	4.32	-
C ₅ H ₁₂	0.002	1.72	1.08	0.42	-
C ₆ H ₁₄	0.001	1.03	0.65	0.76	-
C ₇ H ₁₆ / C ₈ H ₁₈	0.001	1.27	0.81	0.92	-
CO ₂	0.002	-	0.22	-	-
Total	1	227.73	118.27	219.34	6.47

III.3.1.2. Combustion du gaz de purge d'unité de méthanol

La combustion du gaz de purge conduit à des réactions suivantes :



Pour un débit du gaz de purge $m_{\text{GP}} = 549.1$ Kmol/hr, les débits des produits de combustion sont récapitulés dans le tableau III.9:

Chapitre III : Récupération de CO₂

Tableau III.9: débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge

<i>Composition</i>	<i>y_i</i>	<i>Débits O₂ consommé (Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂ (Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O (Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂ (Kmol/hr)</i>
CH₄	0.11	120.73	60.37	120.73	-
CO	0.025	7.00	13.99	-	-
CO₂	0.04	-	21.95	-	-
N₂	0.042	-	-	-	23.15
H₂	0.77	211.28	-	422.56	-
CH₃OH	0.006	4.94	3.29	6.58	-
Total	1	343.91	99.60	549.87	23.15

III.3.1.3. Combustion du gaz de flash d'unité de méthanol

La combustion du gaz de flash conduit à des réactions semblables à celles du gaz de purge. Pour un débit du gaz de flash $m_{GF} = 8.12$ Kmol/hr, les débits des produits de combustion sont récapitulés dans le tableau III.10

Tableau III.10: débits des réactifs et des produits de combustion du gaz de flash

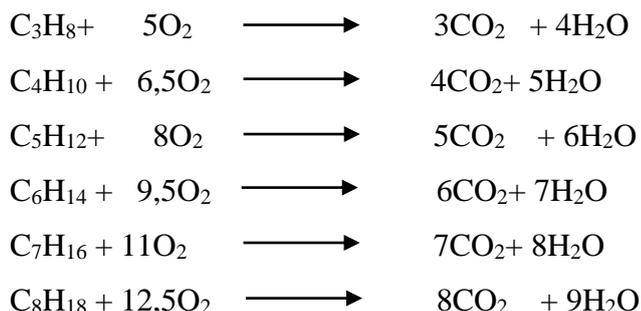
<i>Composition</i>	<i>y_i</i>	<i>Débits O₂ consommé (Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂ (Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O (Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂ (Kmol/hr)</i>
CH₄	0.22	3.57	1.84	3.57	-
CO	0.0285	0.12	0.23	-	-
CO₂	0.22	-	1.78	-	-
N₂	0.035	-	-	-	0.284
H₂	0.49	1.99	-	3.97	-
Total	1	5.68	3.85	7.55	0.284

III.3.2. Combustion au niveau des brûleurs auxiliaires

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Chapitre III : Récupération de CO₂



Pour un débit de gaz naturel brûlé de $m_{GN} = 39.24 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau :

Tableau III.11 : Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel

<i>Composition</i>	<i>Y_i</i>	<i>Débits O₂</i> <i>(Kmol/hr)</i>	<i>Débits CO₂</i> <i>(Kmol/hr)</i>	<i>Débits H₂O</i> <i>(Kmol/hr)</i>	<i>Débits N₂</i> <i>(Kmol/hr)</i>
N₂	0.06	-	-	-	2.35
CH₄	0.835	65.49	32.75	65.49	-
C₂H₆	0.07	9.61	5.49	8.24	-
C₃H₈	0.021	4.12	2.47	3.29	-
C₄H₁₀	0.008	2.03	1.25	1.57	-
C₅H₁₂	0.002	0.62	0.40	0.48	-
C₆H₁₄	0.001	0.37	0.24	0.27	-
C₇H₁₆ / C₈H₁₈	0.001	0.46	0.27	0.33	-
CO₂	0.002	-	0.08	-	-
Total	1	82.71	46.41	79.66	2.35

Selon les quatre tableaux [III.8, III.9, III.10 ,III.11] :

Le débit de CO₂ m_{CO_2} total est : $m_{\text{CO}_2(\text{GN})} + m_{\text{CO}_2(\text{GP})} + m_{\text{CO}_2(\text{GF})} + m_{\text{CO}_2(\text{GNaux})}$

$$m_{\text{CO}_2(\text{total})} = 264.7 \text{ kmol/hr}$$

Le débit d'oxygène nécessaire à la combustion est de 660.07 kmol/hr, pour un excès d'oxygène de 20% on obtient : m_{O_2} avec excès = 792.09 kmol/hr

Le débit d'oxygène m_{O_2} dans les fumées est :

$$m_{\text{O}_2(\text{total})} = 132 \text{ kmol/hr}$$

Chapitre III : Récupération de CO2

Le débit d'azote inerte total est : $m_{N_2(GN)} + m_{N_2(GP)} + m_{N_2(GF)} + m_{N_2(GNaux)} + m_{N_2(Air)}$

Avec $m_{N_2(Air)} = m_{O_2} \text{ (avec excès)} \times \frac{0.79}{0.21} = 2475.05 \text{ kmol/hr}$

$$m_{N_2 \text{ (total)}} = 2507.3 \text{ kmol/hr}$$

La quantité d'eau dans l'air est :

$$m'_{H_2O} = HR \times m_{air} \times \frac{P(H_2O)}{P - P(H_2O)}$$

$$m'_{H_2O} = 38.24\% \times 3133 \times \frac{72.385}{760 - 72.385}$$

$$m'_{H_2O} = 126.12 \text{ kmol/hr}$$

Le débit de vapeur d'eau m_{H_2O} total est:

$$m_{H_2O \text{ (total)}} = m_{H_2O(GN)} + m_{H_2O(GP)} + m_{H_2O(GF)} + m_{H_2O(GNaux)} + m'_{H_2O}$$

$$m_{H_2O \text{ (total)}} = 982.56 \text{ kmol/hr}$$

III.3.3. La composition des fumées totale

Tableau III.12: Composition des fumées totale

<i>Composition</i>	<i>Débits (Kmol/hr)</i>	<i>Composition %</i>
O₂	132	03.40
N₂	2507.3	64.51
CO₂	264.7	06.83
H₂O	982.6	25.30
Total	3886.6	100.0

III.3.4. Interprétation des résultats

Dans cette partie on a calculé le débit des fumées de sortie du four dans les deux cas design et réel.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés sous forme de tableaux, en considérant les débits des combustibles et les principes de fonctionnement (conditions opératoires, la qualité et l'efficacité des équipements) dans chaque cas, nous pouvons dire que les résultats sont acceptables et proches à celle utilisés par le complexe.

III.4. Récupération de CO₂

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre dont les émissions d'origine anthropique contribuent au réchauffement climatique. L'une des solutions envisagées afin de limiter les émissions de CO₂ est de le capter dans le four steam reforming où il est produit en grandes quantités et/ou fortes concentrations puis de le stocker sous pression afin de l'injecter dans le réacteur.

Un certain nombre de techniques de séparation utilisées dans l'industrie peuvent être appliquées au captage du CO₂ dans des fumées de postcombustion :

- Absorption par solvants chimiques ou physiques.
- Adsorption.
- Membranes.
- Cryogénie.

III.4.1. Absorption

Cette 1^{ère} méthode sert à absorber le CO₂ contenu dans un flux gazeux à l'aide d'un solvant liquide dans lequel celui-ci est soluble. Il existe plusieurs procédés pour l'absorption du CO₂ se caractérisent tous par deux étapes très importantes : la phase d'absorption du CO₂ par le solvant, puis la phase de régénération permettant de récupérer le CO₂ d'une part et le solvant d'autre part.

L'utilisation de solvants réactifs constitue pour l'heure la solution la plus efficace pour des faibles teneurs en CO₂. L'absorption (suivie de la régénération) par solvants représente l'option la plus avancée pour le captage du CO₂ en postcombustion et fait l'objet de nombreux développements.

III.4.1.1. Procédés d'absorption chimique aux amines [58 ;59 ;60 ;61]

L'utilisation d'amines primaires caractérisant par une faible pression partielle en CO₂. Son utilisation est favorable à des flux de gaz à traiter. La monoéthanolamine (MEA) est l'amine de référence la plus étudiée pour l'absorption de CO₂ et le premier résidant dans la forte pénalité énergétique liée à la régénération du solvant.

Un certain nombre d'autres amines sont trouvés. La diéthanolamine (DEA) et la triéthanolamine (TEA) sont testées mais ne sont pas encore commercialisées, leur capacité d'absorption du CO₂ est plus faible que celle de la MEA.

D'autres amines telles que les amines tertiaires ont été étudiées (MDEA – Méthyldiéthanolamine) ou encore des amines stériquement encombrées (liées à des groupes fonctionnels) qui se dégradent moins vite et forment des sels moins stables avec le CO₂, ce qui permet de réduire les coûts de régénération. Certains solvants sont également élaborés à partir de mélanges d'amines (exemples : MEA - pipérazine, MEA - MDEA, MEA- AMP).

La diglycolamine (DGA) présente une forte capacité d'absorption et présente ainsi un potentiel intéressant au niveau des consommations d'énergie.

D'autres projets de recherche portent sur l'utilisation de sels d'acides aminés afin de diminuer radicalement la pénalité énergétique.

III.4.1.2. Procédé d'absorption chimique par solutions aqueuses inorganiques

Les solvants inorganiques qui peuvent être employés pour l'absorption chimique du CO₂ sont le carbonate de potassium, le carbonate de sodium ou l'ammoniac aqueux [60].

Le carbonate de potassium est dominant sur le marché et peut être utilisé dans des configurations diverses. Les avantages de ce solvant est qu'il se caractérise par une faible enthalpie de réaction, se dégrade et se volatilise peu [60]. Néanmoins, l'absorption du CO₂ doit s'effectuer sous haute pression (environ 15 atm car faible capacité d'absorption à 1 bar) (51), ainsi cette technologie est intéressante pour des procédés de combustion sous pression ou de gazéification (exemples : IGCC : Integrated)

L'ammoniac a été envisagée plus récemment en tant que solution saline basique pour l'absorption du CO₂. Ses avantages sont nombreux [62] : coûts réduits, capacité d'absorption plus élevée, peu corrosive, peu dégradable thermiquement etc. Le principal obstacle à la mise en oeuvre industrielle de la technologie est la grande volatilité de l'ammoniac engendrant des pertes et étant un gaz toxique.

III.4.1.3. Procédé d'absorption chimique par absorbants solides [62]

Pour le captage du CO₂ en postcombustion on utilise des absorbants solides à hautes températures. La mise en oeuvre de ces hautes températures lors de l'étape de séparation du CO₂ permet de réduire la pénalité énergétique par rapport à des systèmes d'absorption humides.

Parmi les absorbants solides de captage de CO₂ en postcombustion : les oxydes de sodium et de potassium et les carbonates, le plus souvent supportés par un substrat solide. De même, les absorbants à base de lithium et d'oxyde de calcium (CaO, appelée aussi chaux vive) sont envisagés pour des fonctionnements à haute température.

L'oxyde de calcium étant identifié comme le meilleur candidat pour le captage de CO₂ à haute température (coût attractif, forte disponibilité).

Les fumées issues de la combustion contactent l'absorbant solide dans un réacteur favorisant le contact gaz-solide. Le solide va être séparé du flux de gaz et envoyé dans un autre réacteur pour être régénéré. Au lieu de faire déplacer le solide, il est possible d'utiliser un seul réacteur batch pouvant fonctionner à la fois en mode absorption et régénération (cycles).

Pour avoir un bon captage il faut trouver un absorbant solide ayant une bonne capacité d'absorption du CO₂ et une bonne stabilité mécanique et chimique lui permettant de supporter de longues périodes d'opération sur des cycles successifs.

III.4.1.4. Procédés d'absorption par solvants physiques [63]

L'absorption du CO₂ par des solvants dits « physiques » consiste à le séparer par dissolution sans réaction chimique.

Les solvants physiques présentent les avantages suivants :

- Peu dégradables,
- Peu sujets à des réactions secondaires,
- Régénérables par simple abaissement de pression (éventuellement régénération thermique en complément) et de façon très économique.

Les performances d'absorption dépendent de la température de mise en contact et de la pression partielle en CO₂ dans les fumées. Une température basse et une pression partielle élevée favorisent l'absorption dans la phase liquide.

Les caractéristiques des fumées de postcombustion ne sont pas favorables à l'utilisation de solvants physiques : température trop élevée, teneur en CO₂ dans les fumées et pression des fumées faibles, or le gaz doit être sous pression et les coûts de compression seraient rédhibitoires

Un solvant chimique ou physique ayant des affinités pour le CO₂ est utilisé.

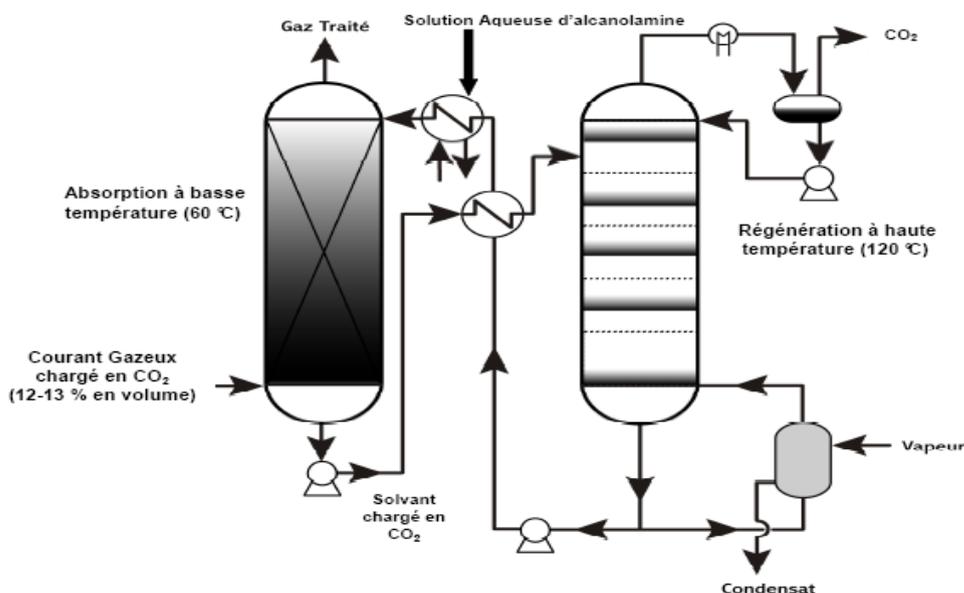


Figure III.1: Schéma simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de CO₂.

Le procédé comporte deux colonnes. La première, dite colonne d'absorption ou absorbeur, fonctionne en mode absorption et assure le traitement de la fumée alors que la deuxième fonctionne en mode régénération.

Le gaz de postcombustion est refroidi entre 40 et 60 °C avant son introduction dans la colonne d'absorption. Ensuite, il est introduit en bas de la colonne, à contre-courant avec le solvant. Ainsi, le dioxyde de carbone est dissout dans le cas d'un solvant physique (Diméthyléther de Polyéthylène Glycol (Selexol), N-Méthyl Pyrrolidone (Purisol), Méthanol (Rectisol)...) ou absorbé dans le cas d'un solvant chimique (Alcanolamines : MEA, DEA, MDEA...). [64,65]

Avant de quitter la colonne d'absorption, le gaz appauvri en CO₂ passe dans une section de lavage à l'eau se trouvant en tête de l'absorbeur pour enlever les vapeurs de solvant qu'il est susceptible de contenir.

Le solvant riche en gaz carbonique est récupéré en bas de l'absorbeur. Un système de pompes permet de le faire passer dans la colonne de régénération.

Avant son introduction dans la colonne de régénération, le solvant est préchauffé. La régénération a lieu à une température comprise entre 100 et 140 °C et une pression qui avoisine la pression atmosphérique. [66]

L'un des principaux inconvénients du procédé d'absorption est le coût énergétique élevé du préchauffage du solvant à l'entrée de la colonne de régénération et de production de la vapeur d'eau nécessaire pour le stripping.

Le retentât appauvri en gaz carbonique passe dans un détenteur avant d'être renvoyé vers l'atmosphère.

La pureté du dioxyde de carbone dans le perméat dépend de la sélectivité de la membrane utilisée. Suivant la pureté souhaitée, il peut être nécessaire d'ajouter un deuxième module de séparation en série avec le premier. En sortie du deuxième séparateur, le dioxyde de carbone est récupéré dans le perméat.

Le retenta riche en N₂ est soit renvoyé vers l'atmosphère soit mélangé à la fumée à traiter, à l'entrée du premier séparateur. L'efficacité du procédé membranaire dépend de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane.

Les membranes les mieux adaptées à la récupération du dioxyde de carbone dans les fumées sont de type organique (Polysulphones, Polyamides, Dérivées de cellulose...) ou inorganique (métalliques, céramiques...).

Pour que le procédé membranaire soit en compétition avec les autres procédés de capture de dioxyde de carbone, il est nécessaire de fabriquer des membranes plus perméables et plus sélectives. La sélectivité CO₂/N₂ souvent mentionnée se situe entre 100 et 200 [68].

III.4.3. Adsorption

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

Dans le domaine du traitement des liquides, ces procédés sont utilisés pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique.

Dans le domaine des gaz, les applications sont nombreuses : désulfuration du gaz naturel, production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, purification d'hydrogène de procédés, désodorisation, élimination de gaz toxiques (masques à gaz), récupération et/ou concentration de Composés Organiques Volatils (COV)...

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide par élévation de la pression et/ou diminution de la température. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température (Temperature Swing Adsorption, TSA), par diminution de la pression (Pressure Swing Adsorption, PSA) ou par passage d'une vapeur ne contenant pas les gaz adsorbés (Wash). Dans le procédé PTSA (Pressure and Température

Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression et la désorption par baisse de pression et/ou augmentation de température.

Les supports utilisés pour l'adsorption sont très variés et fonction du gaz à traiter. Ils sont fortement poreux et fournis sous forme granulaire afin de procurer une importante surface spécifique. Pour le captage de CO₂, les charbons actifs et les zéolithes présentent les capacités d'adsorption les plus élevées [69].

III.4.4. Séparation Cryogénique

Il s'agit de séparer le dioxyde de carbone du reste de la fumée par simple changement de phase dû à une diminution de la température et une augmentation de la pression.

Considérons une fumée en sortie d'une centrale électrique classique. Elle est à 1 bar et 120 °C et contient environ 15 % en volume de CO₂.

Pour transformer le dioxyde de carbone qu'elle contient en liquide, le point le plus bas du diagramme de phase à atteindre est le point critique, soit une température d'environ - 57 °C.

Pour récupérer 90 % du CO₂ contenu dans la fumée il faut comprimer cette dernière jusqu'à environ 350 bars. Cette pression est de 700 bars si on veut récupérer 95 % du CO₂.

Dans le cas d'une centrale IGCC, la fumée est à environ 24 bars et contient près de 40% de dioxyde de carbone en volume.

Pour récupérer 90 % du CO₂ qu'elle contient, il faut la comprimer jusqu'à 131,5 bars.

La séparation du CO₂ des fumées par distillation à très basses températures est très coûteuse. Actuellement, cette technique n'est pas en compétition avec les autres techniques de récupération du CO₂ en postcombustion [69].

III.4.5 Procédés d'absorption du CO₂ par MEA

Dans notre cas, le four de steam-reforming génère une quantité importante de fumées qui est de l'ordre de 3886.6 Kmol/h à une température de 410 °C et à une pression de 1,7 bar dans le cas réel, et 4575.8 Kmol/h à une température de 338 °C et à une pression de 1,8 bar dans le cas design.

Les fumées sont aspirées du bas de la cheminée à l'aide d'un extracteur et sont refoulé vers un échangeur de chaleur, on les refroidies par le solvant du pied de stripper qui assure le rebouillage (premier échangeur) puis par l'eau dans le deuxième échangeur afin de baisser la température jusqu'à 40 °C.

L'absorption de CO₂ par des amines est une technologie prouvée qui est commercialement disponibles et elle est en service aujourd'hui.

D'après les dernières études l'absorption par solvants chimiques est parmi les technologies

de captage de CO₂ les plus applicables au niveau de secteur de traitement des fumées.

Concernant le type d'amine à utiliser, le MEA est le solvant le plus utilisé dans le procédé de capture de CO₂ en postcombustion, parce qu'il est disponible, bon marché, non toxique et fortement efficace en raison de sa capacité élevée pour la capture de CO₂ et de sa cinétique rapide.

En plus L'absorption chimique de CO₂ par l'éthanolamine ou la monoéthanolamine (MEA) est une technologie bien connue et commercialisée. Elle est compatible avec un flux de gaz à traiter contenant une faible teneur en CO₂ et est efficace à basse pression.

Les concentrations volumiques de CO₂ sont comprises généralement entre 3 et 5 % pour les centrales à gaz, 13 et 15 % pour les centrales à charbon. Pour des fumées issues de la combustion des déchets, la concentration en CO₂ se situe entre ces deux fourchettes (5 à 13 %).

MEA : avantages/inconvénients :

- La MEA est bien connue, utilisée traditionnellement, efficace et économique. Néanmoins, le procédé d'absorption à la MEA présente un certain nombre d'inconvénients.
- La MEA peut se dégrader rapidement si la température dans le désorbeur excède de 130°C, c'est pourquoi la température y est maintenue à environ 120 °C.
- Par ailleurs, un certain nombre de composés contenus dans les fumées tels que l'oxygène, les NO_x (notamment NO₂ [70]) et les SO_x peuvent réagir avec la MEA et former des « sels stables en température ».

Les NO_x et SO_x doivent être extraits au maximum des fumées avant que celles-ci ne soient introduites dans l'absorbeur. Il est recommandé de ne pas dépasser des teneurs respectives de 20 ppmv et 10 ppmv (NO₂).

- Bien que la MEA elle-même soit relativement peu corrosive, certains produits issus de sa dégradation peuvent par contre se révéler très corrosifs, ce qui peut détériorer les équipements. Il est recommandé d'utiliser des solvants contenant moins de 20 % de MEA, cependant il est possible de travailler avec des teneurs en amine atteignant 30-32 % grâce à l'ajout d'un inhibiteur de corrosion (EDTA par exemple).
- La chaleur de réaction du CO₂ avec la MEA est élevée, ce qui doit être compensé dans l'étape de stripping par des apports de chaleur importants.

Chapitre III : Récupération de CO₂

- L'énergie consommée pour le captage du CO₂ par la MEA est estimée entre 4 et 6 GJ/tCO₂ capté.
- Capacité d'absorption du CO₂ plus élevée que pour les solvants aux autres amines.
- Facilement accessible sur le marché
- Peu coûteux par rapport aux autres technologies.

L'utilisation d'une solution aqueuse de 40%(massique) de MEA dans une unité pilote a démontré la bonne exploitation, la flexibilité, la stabilité et la fiabilité du procédé pendant la longue durée du test (plus de 500h), ce pilote faisait l'objet d'une étude dans le projet européen Castor, il se trouve dans la centrale électrique Dong (Esbjerg Danemark) et traite les fumées provenant directement d'une centrale électrique avec une capacité de capture de CO₂ de 1t/h.

En basant sur ces études, notre premier choix du procédé de capture du CO₂ des fumées de four du steam-reforming s'est porté sur le procédé d'absorption avec l'utilisation d'une solution aqueuse de 40% de MEA comme solvant.

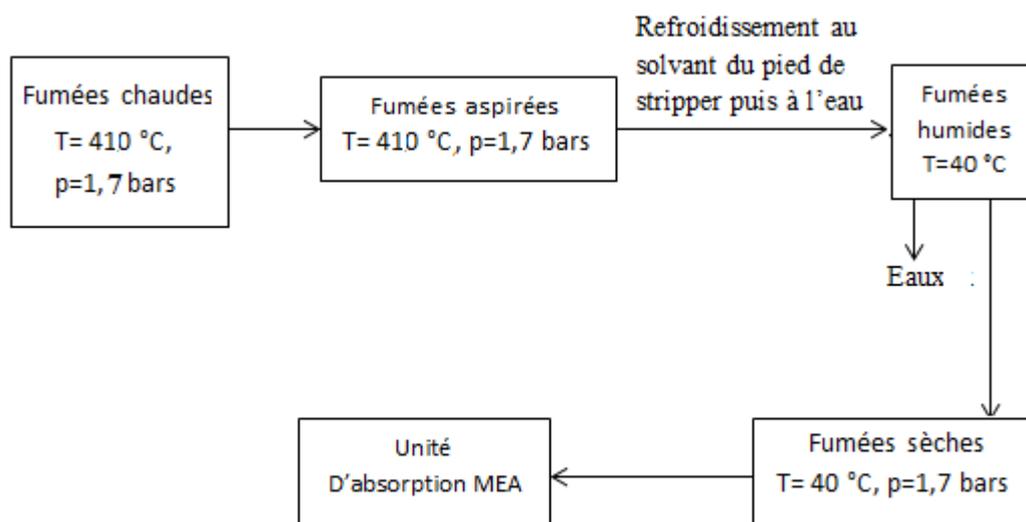


Figure III.3: Schéma de principe du traitement des fumées du four de steam-reforming

III.5. Conclusion

L'objectif assigné à ce chapitre consiste à effectuer des calculs afin de déterminer les débits de fumées de sortie de four dans le cas design et réel.

D'après les résultats obtenus à l'aide du bilan matière, on constate que le débit des fumées de sortie de four dans le cas réel est proche à celui du cas design en considérant les principes de fonctionnement dans chaque cas. Ces résultats nous a permis de diagnostiquer le

Chapitre III : Récupération de CO₂

comportement du dioxyde de carbone dégagé dans les fumées chaudes afin de le récupérer.

Pour faire ce diagnostic, nous avons présenté les différentes technologies de récupération du dioxyde de carbone et nous avons détaillé l'utilisation de l'absorption par MEA pour le recyclage de CO₂.

Ce modèle affirme que le CO₂ est la source du carbone pour la production de méthanol ce qui a été prouvé par plusieurs industries productrices de méthanol. De plus, c'est le procédé le moins coûteux et le plus utilisé à l'échelle industrielle grâce à son efficacité et sa capacité de traitement du CO₂.

Chapitre IV :
Simulation de l'unité
d'absorption de CO₂ par
MEA

IV.1. La simulation

IV.1.1. Introduction

Les simulations et les modèles de toutes sortes sont des outils pour faire face à la réalité. On a besoin de simulation car elle est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Les humains ont toujours utilisé des modèles mentaux pour mieux comprendre le monde qui les entoure : pour faire des projets, envisager différentes possibilités, partager des idées avec d'autres, tester des changements et déterminer si le développement d'une idée est faisable ou non.

L'avantage de cette méthode est que l'ordinateur peut suivre la multitude d'implications et de conséquences dans des relations complexes beaucoup plus rapidement et de manière fiable que l'esprit humain.

IV.1.2. Rôle des simulateurs

Les différents simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ... et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires. Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut faire des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

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

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.

- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Process Flow Diagram).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

Dans ce type de logiciel, à partir de la donnée des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, les ingénieurs peuvent développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, qui puisse aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab,

IV.1.3. Type de simulation

Il y a deux types de fonctionnement d'un simulateur :

IV.1.3.1. Les simulateurs statiques (Steady state mode)

Parmi ces simulateurs on peut citer : Aspen HYSYS (Hyprotech), ASPEN PLUS (Aspen Technologies), Design II de (WinSim), PRO/II (Simulation Sciences), PROSIM. Ces simulateurs traduisent le fonctionnement en régime permanent par la solution des équations statiques c'est-à-dire à l'équilibre (débit, température, fraction vaporisée...) ainsi que les bilans de matière et d'énergie en régime stabilisé.

IV.1.3.2 Les simulateurs dynamiques (Dynamics mode)

Les simulateurs dynamiques permettent de déterminer le changement des variables dans le temps à partir de la régulation de système d'équations différentielles pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable. Par exemple : Aspen HYSYS (Hyprotech), ASPEN DYNAMICS (Aspen Technologies), Design II de (WinSim), DYMSYM (Simulation Sciences Inc).

IV.1.4 Modèle et simulation

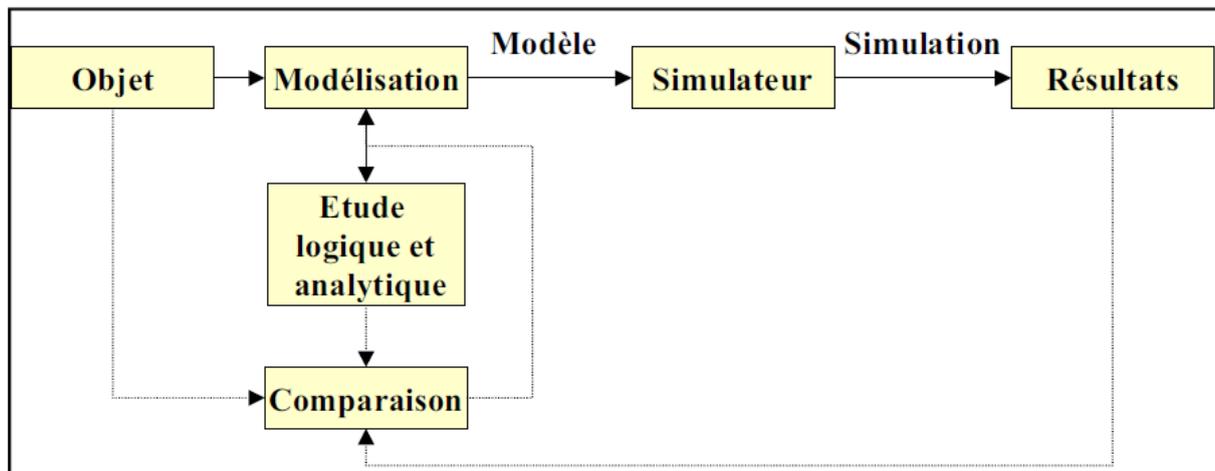


Figure IV.1 : Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation.

Pour limiter le nombre des paramètres d'un processus, il faut travailler avec un modèle pour simplifier la complexité du système.

Les trois étapes essentielles de l'étude du comportement dynamique des systèmes complexes sont l'analyse du système, la modélisation et la simulation :

- **L'analyse du système** : sert à préciser les limites du système à modéliser, à distinguer les éléments importants et les types de liaison et d'interaction entre ces éléments.
- **La modélisation** : consiste à utiliser un ou des modèles mathématiques donnant la forme la plus simple pour présenter un objet réel. On a besoin de trois types de données :
 - Les paramètres de transfert (matière, énergie, quantité de mouvement).
 - Les paramètres chimiques (réactions, produits formés, cinétiques et mécanismes).
 - L'hydrodynamique caractérisant les équipements.
- **La simulation** : elle présente le comportement d'un système et elle autorise l'étude de différents changements en faisant varier un ou plusieurs facteurs et comparer les valeurs calculées aux valeurs observées.

IV.1.5. Utilisations de simulation

Les différentes utilisations d'un simulateur de procédé devraient effectuer :

- ❖ Dans la conception (engineering) :
 - Le dimensionnement des équipements.
 - L'évaluation économique du procédé.

- La résolution des bilans de matières et d'énergie.
- L'optimisation du procédé.
- ❖ Dans le suivi des procédés :
 - Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
 - Détermination de la performance des équipements.

IV.1.6. Environnement de simulation

Pour mettre l'information dans le simulateur, il existe 5 environnements de manipulation :

✚ Environnement « *Basis Manager* » :

Cet environnement aide de créer et modifier le « Fluid Package ».

✚ Environnement « *Oil Characterization* » :

Il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.

✚ Environnement « *Main Flowsheet* » :

Il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation et placer les différents courants, opérations unitaires et « Sub-Flowsheets » qui constituent le procédé simulé.

✚ Environnement « *Sub-Flowsheet* » :

Il définit la topologie d'un sous-ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres Sub- Flowsheets).

✚ Environnement « *Column* » :

Il sert à définir la topologie de l'opération unitaire de la colonne à distiller. Il possède ses propres « Flowsheet », « FluidPackage », « PFD » et « Workbook ».

IV.2. Le logiciel HYSIS

Dans la simulation des procédés chimiques, il existe plusieurs types de logiciels. On ajoute une liste non-exhaustive des logiciels les plus utilisés au niveau mondial tel que :

Aspen, Chemcad, DesignII, Hysys, Ideas, Indiss, Prosim, ProII, Sim42

IV.2.1. Définition

Dans ce chapitre on va utiliser le logiciel HYSIS de la société Hyprotech qui est une filiale du groupe Aspentech. Il existe deux versions du logiciel : HYSYS. Process (simulation à l'état stationnaire) et HYSYS. Plant (simulation dynamique).

En tant que première solution de simulation de processus de l'industrie pour les opérations

pétrolières et gazières, Aspen HYSYS est un outil de modélisation de processus de simulation en régime permanent, la conception performance, le suivi, l'optimisation et la planification des activités pour les produits chimique, les produits chimiques de spécialité, la pétrochimie et les industries et la métallurgie. il a récemment été reconnue par Hydrocarbon Processing dans la catégorie « Meilleure technologie de modélisation ». Le magazine a cité des avancées récentes telles que l'alignement de la planification sur les opérations, des flux de travail plus rationalisés et l'utilisation de données en temps réel pour améliorer la formation des opérateurs.

IV.2.2. Concepts de base du simulateur HYSYS

On présente les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS :

- « Flowsheet » : c'est un ensemble d'objets « Flowsheet Elements » (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique « Fluid Package ». Il possède un certain nombre d'entités particulières : un « ProcessFlow Diagram » (PFD), un « Workbook ».
- « Fluid Package » : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte, les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.
- « Process Flow Diagram » : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- « Workbook » : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- « Desktop » : c'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- « Property view » : il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant)
- « Simulation Case » (fichier de simulation) : c'est l'ensemble des Fluid Packages , Flowsheets et Flowsheet Elements qui constituent le modèle.

IV.2.3. Les caractéristiques de HYSIS [71]

HYSYS n'est pas le logiciel de simulation le plus flexible, ni le plus utilisé dans l'industrie,

Les principales caractéristiques d'ASPEN sont :

- Caractérisation des fractions pétrolières
- Grand ensemble d'opérations unitaires
- Nombreux modèles de calcul des propriétés physiques systèmes de régression de données et de génération de tables de propriétés physiques
- Méthodes de contributions de groupes permettant de suppléer au manque de données expérimentales pour l'estimation des propriétés physiques
- Système intégré de traitement des électrolytes
- Capacité à traiter les solides
- Possibilité de définir des spécifications de design
- Possibilité d'optimisation paramétrique
- Possibilité d'inclure des modèles de l'utilisateur (de propriétés physiques et d'opérations unitaires)
- Séquencement et convergence automatique des schémas de procédé (ASPEN est bâti sur l'architecture séquentielle-modulaire)
- Choix entre plusieurs algorithmes de convergence pour les recyclages, les spécifications de design et l'optimisation
- Évaluation des coûts et de la rentabilité (ce qui inclut des calculs de dimensionnement des appareils.
- Interface graphique assez simple d'emploi.

IV.2.4 Utilisation de HYSIS

ASPEN peut être utilisé pour modéliser des procédés de :

- ✚ Pétrochimie
- ✚ Chimie organique et minérale, de la grande synthèse à la chimie fine
- ✚ Liquéfaction du charbon
- ✚ Gazéification du charbon
- ✚ Traitement des roches bitumineuses
- ✚ Pulpes et papiers
- ✚ Agro-alimentaire
- ✚ Traitement des minéraux
- ✚ Biotechnologie

IV.2.5. Réalisation de HYSIS

Pour réaliser une simulation en HYSIS, on suit les étapes suivantes :

- Choix des composés.
- Sélection d'un modèle thermodynamique.
- Spécification des courants et des unités.
- Exécution du programme de simulation.
- Interprétation des résultats.

IV.3. Simulation d'une unité de récupération du CO₂

IV.3.1. Méthodologie

Dans cette simulation, on veut récupérer le maximum de CO₂ avec une pureté de 99 %. La simulation de l'unité d'absorption est réalisée par le logiciel "Aspen-HYSYS V-10", on choisit pour le calcul des propriétés thermodynamiques le modèle "Acid gas-chemical solvents" qui est adéquat pour les solvants amines, ce package décrit l'équilibre de CO₂ dans le gaz et dans le liquide.

L'unité de récupération du CO₂ comprend les équipements suivants :

- Colonne à garnissage structurée qui sert à absorber le CO₂ par le solvant MEA.
- Colonne à plateaux ayant pour rôle la désorption du CO₂ par chauffage.
- Rebouilleur qui utilise les calories des fumées chaudes pour maintenir la température du fond de la colonne de désorption.
- Echangeur de chaleur : Pour chauffer le solvant riche en CO₂ par le solvant pauvre chaud.
- Echangeur de chaleur : refroidir le solvant régénéré à 35 °C.
- Pompe : pour vaincre la perte de charges.

Le choix de ces équipements notamment une colonne à garnissage structurée pour absorber le CO₂, et la colonne à plateaux pour le stripper est basée sur les unités pilotes de la capture de CO₂ des fumées [72].

IV.3.2. Le cas design

Les paramètres de simulation sont les suivants :

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

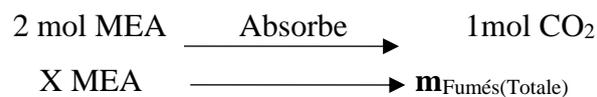
- La pression d'absorption est spécifiée à 1,8 bar, elle est choisie de telle façon à réduire le coût de compression des fumées et d'avoir la pression de 1,45 à l'entrée du stripper.
- La pression du rebouilleur est de 1,5 bar pour éviter la dégradation du MEA qui aura lieu à une température au-delà de 120°C [73], et avoir un taux de chargement du solvant régénéré (moles de CO₂/moles de MEA) faible.
- On suppose que la perte de charge est de 0,2 bars dans les deux colonnes d'absorption et désorption, 0,25 bars dans les échangeurs et nulle dans le rebouilleur.

IV.3.2.1. Détermination de la quantité de MEA nécessaire pour l'absorption de CO₂

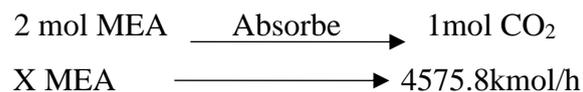
L'absorption de CO₂ par MEA s'effectue selon la réaction suivante :



D'après la réaction, on suppose que le taux d'absorption est à 100% c'est-à-dire :



Selon le tableau des fumés () on a le débit de fumés est 4575.8 kmol/h on détermine la quantité de MEA nécessaire pour absorber le CO₂ :



$$\text{X MEA} = 9151.6 \text{ kmol/h}$$

Industriellement le taux d'absorption de CO₂ par MEA est 80% donc

$$\text{X MEA (80\%)} = 9151.6 * 0.8$$

$$\text{X MEA (80\%)} = 7321.28 \text{ kmol/h}$$

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

Le débit de MEA sous forme de solution (40%) :

$$X \text{ MEA}_{(\text{Solution})} = 7321.28 * 0.4$$

$$X \text{ MEA}_{(\text{Solution})} = 2928.51 \text{ kmol/h}$$

Le débit de MEA nécessaire pour l'absorption de CO₂ est de 2928.51 kmol/h, pour un excès de 20% on obtient :

$$X \text{ MEA}_{(\text{avec excès})} = 2928.51 * 0.20 + 2928.51$$

$$X \text{ MEA}_{(\text{avec excès})} = 3514.2 \text{ kmol/h}$$

IV.3.2.2 Les spécifications d'entrées pour la récupération du CO₂

Les caractéristiques des fumées et du solvant (MEA) et les conditions opératoires pour le calcul sont présentées sur les tableaux :

Tableau IV.1: les spécifications d'entrées pour récupérer de CO₂ dans le cas design :

<i>Paramétré</i>	<i>Température d'entrée (°C)</i>	<i>Pression d'entrée (bar)</i>	<i>% molaire de CO₂</i>	<i>% massique de MEA</i>	<i>Débit (Kmole/h)</i>	<i>Débit (Tonne/hr)</i>
Fumées	40	1,8	7.83	0	4575.8	123
Solvant (MEA 40%)	35	1,5	0	40	3514.2	94.46

IV.3.2.3 Simulation de l'unité de récupération du CO₂

La simulation de l'unité de séparation du CO₂ par HYSYS est présentée sur la figure.

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

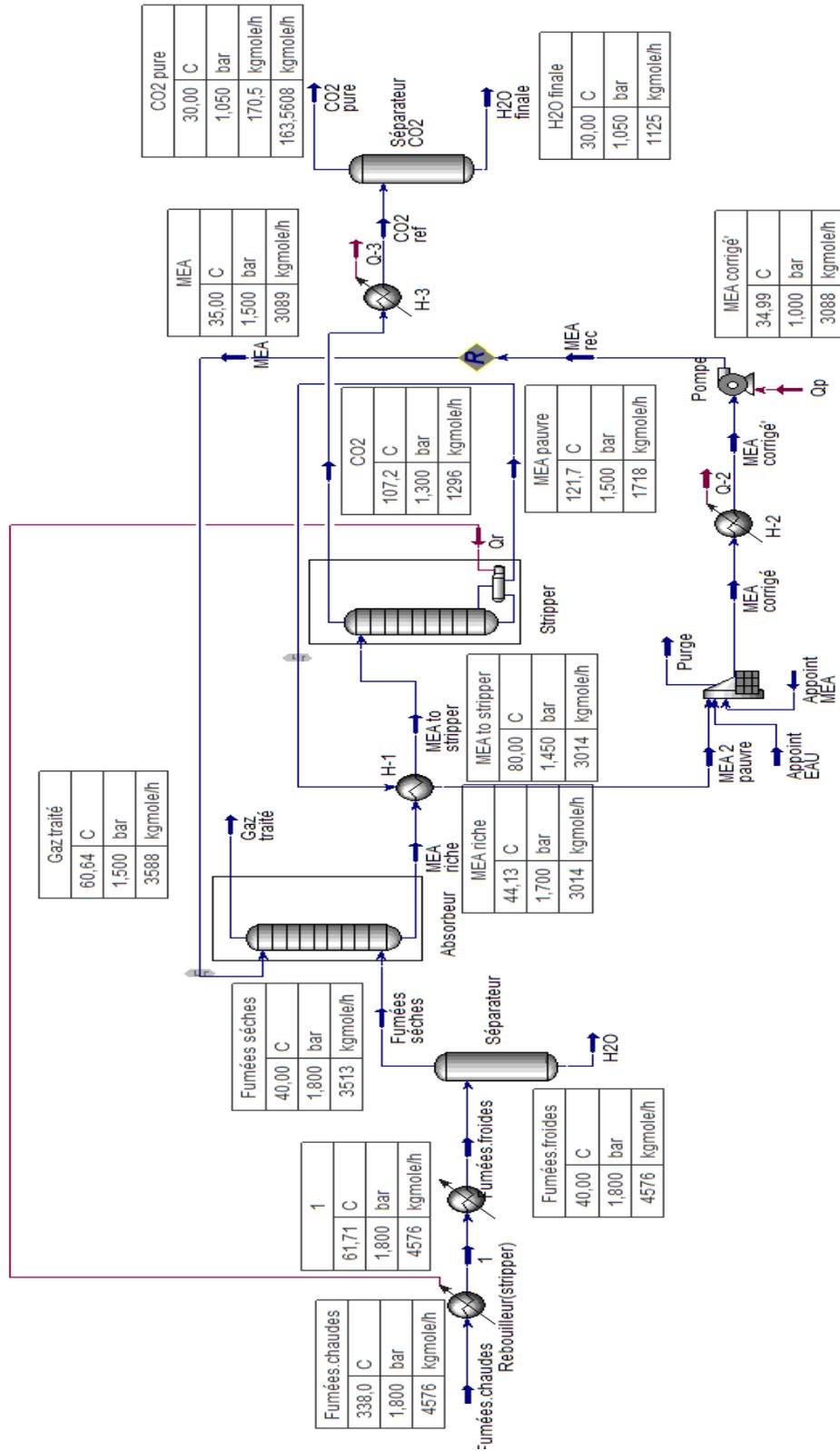


Figure IV.2 : Simulation de l'unité d'absorption par HYSYS

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

IV.3.2.4 Résultats de la simulation

Material Stream: CO2 pure		FR Français (France)		
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet	Stream Name	CO2 pure	Vapour Phase	Aqueous Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000	0,0000
Properties	Temperature [C]	30,00	30,00	30,00
Composition	Pressure [bar]	1,050	1,050	1,050
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	170,5	170,5	0,0000
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	7324	7324	0,0000
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	8,887	8,887	0,0000
Electrolytes	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3,871e+005	-3,871e+005	-2,858e+005
User Variables	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	2,615	2,615	-162,2
Notes	Heat Flow [kJ/h]	-6,602e+007	-6,602e+007	0,0000
Cost Parameters	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	8,894	8,894	0,0000
Normalized Yields	Fluid Package	Basis-2		
Acid Gas	Utility Type			

Figure IV.3 : Paramètres du CO₂ récupérer.

Material Stream: CO2 pure		FR Français (France)		
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Molar Flows	Vapour Phase	Aqueous Phase
Conditions	CO2	163,5608	163,5608	0,0000
Properties	Oxygen	0,0035	0,0035	0,0000
Composition	H2O	6,9470	6,9470	0,0000
Oil & Gas Feed	Nitrogen	0,0341	0,0341	0,0000
Petroleum Assay	H2S	0,0000	0,0000	0,0000
K Value	MEAmine	0,0000	0,0000	0,0000
Electrolytes				
User Variables				
Notes				
Cost Parameters				
Normalized Yields				
Acid Gas				

Figure IV.4 : Composition du CO₂ récupérer

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

Les résultats de la simulation sont transcrits dans le tableau suivant :

Tableau IV .2: Résultats de simulation

Paramètre	Colonne d'absorption	Colonne de désorption
Pression du rebouilleur (bar)	–	1,5
Température du rebouilleur (°C)	–	122
Nombre de plateaux	18	17
Diamètre (m)	2	2
Hauteur (m)	11	10.4
Quantité de CO ₂ récupérée (kmole/h)	-	170.5
Quantité de MEA à l'entrée (kmole/h)	523	–
Quantité de MEA régénérée (kmole/h)	–	524

IV.3.3. Le cas réel

Les paramètres de simulation dans le cas réel sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Les paramètres de simulation

Pression d'absorption	Pression à l'entrée du stripper	Pression du rebouilleur	Perte de charge (Colonnes)	Perte de charge (Échangeurs)
1.7	1.45	1.5	0.2	0.25

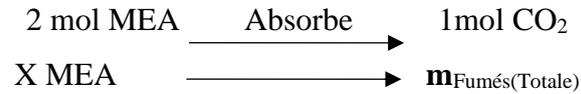
IV.3.3.1. Détermination de la quantité de MEA nécessaire pour l'absorption de CO₂

L'absorption de CO₂ par MEA s'effectue selon la réaction suivante :

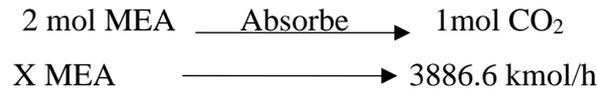


Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

D'après la réaction, on suppose que le taux d'absorption est à 100% c'est-à-dire :



D'après les calculs précédents, on a le débit de fumés est 3886.6 kmol/h donc on détermine la quantité de MEA nécessaire pour absorber le CO₂ :



$$X \text{ MEA} = 7773.2 \text{ kmol/h}$$

Industriellement le taux d'absorption de CO₂ par MEA est 80% donc :

$$X \text{ MEA (80\%)} = 7773.2 * 0.8$$

$$X \text{ MEA (80\%)} = 6218.5 \text{ kmol/h}$$

Le débit de MEA sous forme de solution (40%) :

$$X \text{ MEA}_{\text{(Solution)}} = 6218.5 * 0.4$$

$$X \text{ MEA}_{\text{(Solution)}} = 2487.42 \text{ kmol/h}$$

Le débit de MEA nécessaire pour l'absorption de CO₂ est de 2487.42 kmol/h, pour un excès de 20% on obtient :

$$X \text{ MEA}_{\text{(avec excès)}} = 2487.42 * 0.20 + 2487.42$$

$$X \text{ MEA}_{\text{(avec excès)}} = 2928.51 \text{ kmol/h}$$

IV.3.3.2. Les spécifications d'entrées pour la récupération du CO₂

Les caractéristiques des fumées et du solvant (MEA) et les conditions opératoires pour le calcul sont présentées sur les tableaux :

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

Tableau IV.4: les spécifications d'entrées pour récupérer de CO₂ dans le cas réel

<i>Paramétré</i>	<i>Température d'entrée (°C)</i>	<i>Pression d'entrée (bar)</i>	<i>%molaire de CO₂</i>	<i>%massique de MEA</i>	<i>Débit (K mole/h)</i>	<i>Débit (Tonne/hr)</i>
Fumées	40	1,7	6.83	0	3886.6	104,47
Solvant (MEA 40%)	35	1,5	0	40	2928.5	79

IV.3.3.3 Simulation de l'unité de récupération du CO₂

La simulation de l'unité de séparation du CO₂ par HYSYS est présentée sur la figure.

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

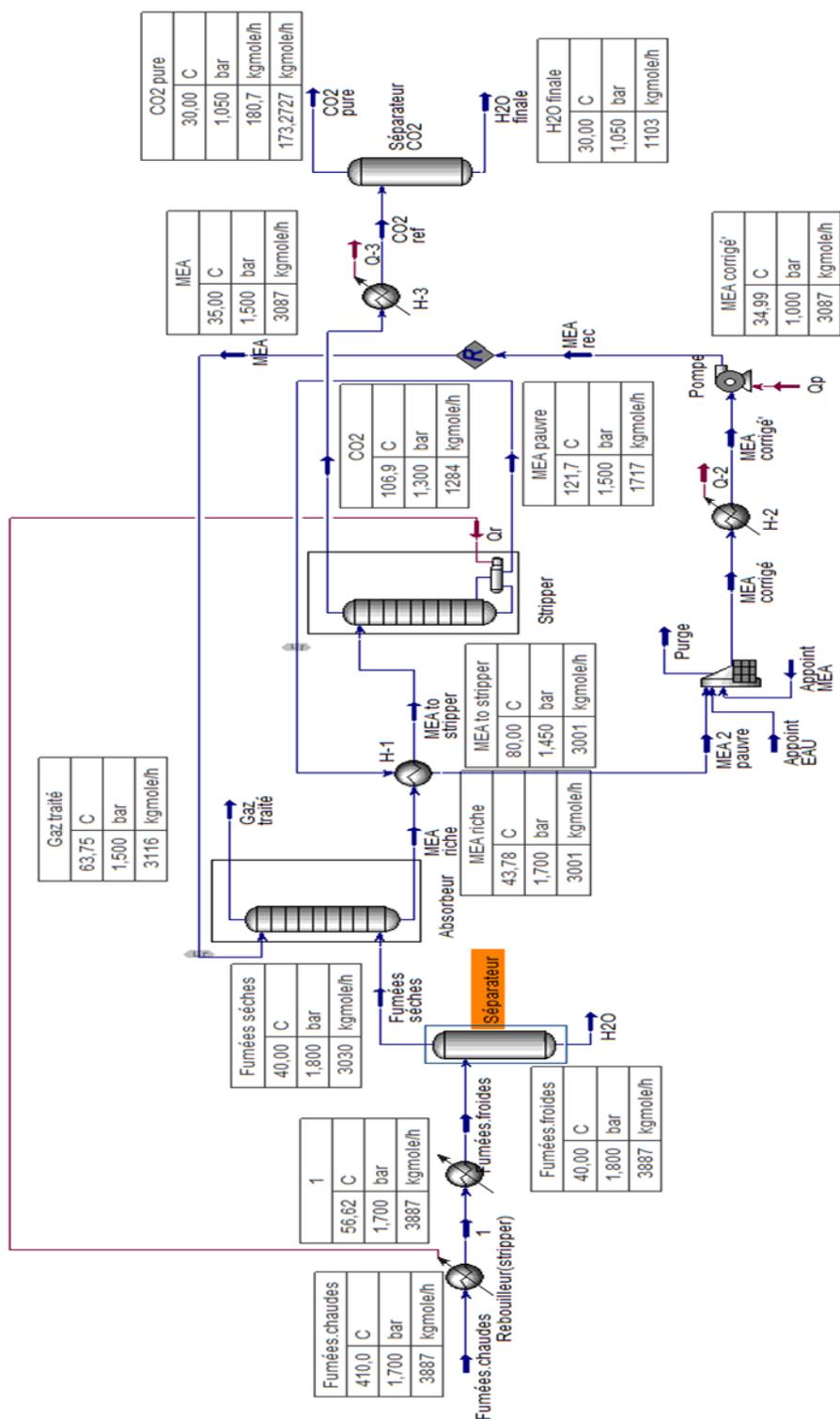


Figure IV.5 : Simulation de l'unité d'absorption par HYSYS

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

IV.3.3.4. Résultats de la simulation

Material Stream: CO2 pure		FR Français (France)		
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet	Stream Name	CO2 pure	Vapour Phase	Aqueous Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000	0,0000
Properties	Temperature [C]	30,00	30,00	30,00
Composition	Pressure [bar]	1,050	1,050	1,050
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	180,7	180,7	0,0000
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	7759	7759	0,0000
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	9,415	9,415	0,0000
Electrolytes	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3,871e+005	-3,871e+005	-2,857e+005
User Variables	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	2,614	2,614	-162,1
Notes	Heat Flow [kJ/h]	-6,994e+007	-6,994e+007	0,0000
Cost Parameters	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	9,422	9,422	0,0000
Normalized Yields	Fluid Package	Basis-2		
Acid Gas	Utility Type			

Figure IV.6 : Paramètres du CO₂ récupérer

Material Stream: CO2 pure		FR Français (France)		
Worksheet Attachments Dynamics				
Worksheet		Molar Flows	Vapour Phase	Aqueous Phase
Conditions	CO2	173,2727	173,2727	0,0000
Properties	Oxygen	0,0034	0,0034	0,0000
Composition	H2O	7,3614	7,3614	0,0000
Oil & Gas Feed	Nitrogen	0,0347	0,0347	0,0000
Petroleum Assay	H2S	0,0000	0,0000	0,0000
K Value	MEAmine	0,0000	0,0000	0,0000
Electrolytes				
User Variables				
Notes				
Cost Parameters				
Normalized Yields				
Acid Gas				
Total		180,67219 kgmole/h		

Figure IV.7: Composition du CO₂ récupérer

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'absorption de CO₂ par MEA

Les résultats de la simulation sont transcrits dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Résultats de simulation dans le cas réel

Paramètre	Colonne d'absorption	Colonne de désorption
Pression du rebouilleur (bar)	–	1,5
Température du rebouilleur (°C)	–	122
Nombre de plateaux	18	17
Diamètre (m)	2	2
Hauteur (m)	11	10.4
Quantité de CO ₂ récupérée (kmole/h)	–	181
Quantité de MEA à l'entrée (kmole/h)	522	–
Quantité de MEA régénérée (kmole/h)	–	524

IV.3.4. Interprétation finale des résultats

Tableau IV.6 : Comparaison des résultats entre cas design et réel

	T(c°)	P(bar)	Débit de fumées(kmol/h)	Débit de CO ₂ dans les fumées(kmol/h)	Débit de MEA(kmol/h)	Débit de CO ₂ simulé
Cas design	338	1.8	4575.8	358.1	3514.2	170.5
Cas réel	410	1.7	3886.6	264.7	2985	181

Les paramètres respectés sont :

- Pression d'entrée et de sortie dans chaque appareil.
- Température d'entrée et de sortie dans chaque appareil.
- Le débit d'alimentation et du recyclage.
- La composition d'alimentation et du recyclage.
- Le dimensionnement de chaque appareil tel que (longueur, surface, volume etc.).

Les résultats de simulation dans le cas réel sont comparés avec les valeurs du design pour les mêmes paramètres dans chaque point du procédé.

À partir des tableaux de résultats de simulation dans le cas réel, on voit que la quantité de récupération du dioxyde de carbone simulée est proche de celle trouvée dans le cas design en prenant en considération les paramètres utilisés dans chaque cas.

Pour cela on peut considérer que les résultats de simulation sont acceptables d'autant plus que le taux de récupération du CO₂ est de 58 % dans le cas design et 68% concernant le cas réel avec une pureté de 96 %.

IV.4. Conclusion

Dans cette partie nous avons réalisé le procédé d'absorption par MEA afin de la récupération du CO₂ des fumées chaudes.

Pour effectuer ce but nous avons utilisé le simulateur HYSYS comme modèle de calcul, en respectant dans notre calcul les paramètres du design et les valeurs réelles utilisés au niveau du complexe, les résultats de calcul sont montrés sous forme de tableaux.

D'après les résultats de simulation, on a trouvé que le taux de récupération du CO₂ est de 68 % avec une pureté de 96 %. Ce taux de récupération est dû à la limitation de la température du rebouilleur afin d'éviter la dégradation du MEA. Le taux de régénération du MEA est élevé (99.4 %), donc nécessite un appoint en MEA très faible.

Suite à une limitation du modèle utilisé, il était très difficile d'obtenir la convergence de la simulation à d'autres paramètres (pression, température et le débit de solvant).

Les dimensions de la colonne d'absorption et la colonne de désorption sont acceptables dans les normes.

Par ailleurs, il est à noter qu'on peut augmenter la récupération du CO₂ jusqu'à 90 %, mais cette augmentation demande une grande quantité en MEA qui peut atteindre 180 Tonne/hr avec une concentration en MEA de 45%.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail consistait à évaluer la quantité de CO₂ formé lors de la production du gaz de synthèse par vaporéformage et le recyclage des fumées de four de steam-reforming afin de récupérer le CO₂ contenu dans ce dernier.

Notre étude inclut dans la première partie :

- Calcul de la composition et les débits des fumées du four de steam-reforming dans le cas design et réel.
- Traitement des fumées de four de steam-reforming afin de récupérer le CO₂ contenu dans ce dernier en utilisant le procédé d'absorption par MEA ainsi que nous avons calculé la quantité d'absorbant nécessaire pour effectuer cette technologie concernant les deux cas.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons repris la démarche de modélisation et simulation de l'unité d'absorption selon les valeurs actuelles et celle du design suivi par une comparaison et discussion des résultats obtenus.

A partir des résultats obtenus, on a trouvé que le débit des fumées dans le cas réel est inférieur à celui du cas design ce qui permet de réduire la température des fumées en optimisant une gaine d'énergie qui va être économisée pour le refroidissement des fumées avant d'être absorbé.

En général nous avons récupéré le CO₂ des fumées de four puis on a comparé les résultats des deux modes de production (réel et design), ces résultats sont très satisfaisants qui témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche.

Cette présente étude nous a permis de conclure que cette modification a une grande efficacité pour améliorer le rendement de production du méthanol par la valorisation de la quantité de CO₂. Donc nous recommandons le complexe CP-1Z à faire un calcul économique sur l'investissement de cette étude et de rénover la station d'injection de CO₂ présente sur le site actuellement.

Comme il est recommandé d'augmenter la quantité du CO₂ à injecter en apportant cette dernière de d'autres complexes voisins.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Service stockage
- [2] Disponible sur site web [http:// www.methanex.com](http://www.methanex.com)
- [3] Alain Chauvel, Gilles Lefebvre et L. Gastex : "Procédé de pétrochimie, caractéristiques Techniques et économiques" Tome1, 1985.
- [4] Wu-Hsun Cheng, Harold H, Kung : " Méthanol production and use ". CRC Press, (1994
- [5]. Olah et al. 2011, p.247
- [6]. www.essentialchemicalindustry.org
- [7]. Pontzen et al. 2011.
- [8]. Olah et al. 2011, p. 213.
- [9] Jacob A. Moulijn, M. M., and Annelies Van Diepen. Chemical Process Technology, John Wiley & Sons, Ltd. (2001).
- [10] Lee, S. Méthanol Synthesis Technology, CRC Press. (1990
- [11] Société Française de Chimie, online publications, <http://www.sfc.fr/>.
- [12] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Catal.Today, 143, 2009, 80.
- [13] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zhen g, J. Nat. Gas Chem., 16 (1), 2007, 1
- [14] J. Xuan, M. K. H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni, Renew. Sust. Energ. Rev., 13, 2009, 1301.
- [15] X. Yin, D.Y.C. Leung, J. Chang, J. Wang, Y. Fu, C. Wu, Energy Fuels, 19, 2005, 305.
- [16] A. Demirbas, Energy Convers. Manage., 49, 2008, 2106.
- [17] P. Galindo Cifre, O. Badr, Energy Convers. Manage., 48, 2007, 519.
- [18] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy, Wiley-VCH, 2006.
- [19] S. Lee, Methanol Synthesis Technology, CRC Press, 1990.
- [20]. K. Weissermel, H. -J. Arpe, Chimie Organique Industrielle, De Boeck Université, 2000.
- [21] J. H. Lunsford, Catal. Today, 63, 2000, 165.
- [22] Theophilus Arthur. Trondheim, Control structure design for méthanol processus, Jaune 2010.
- [23]. Biométhane de gazéification – évaluation du potentiel de production en France aux horizons 2020 et 2050 ; GrDF (Société Anonyme au capital de 1 800 000 000 euros), rapport final – janvier 2013
- [24]. Fabrice GIROUDIÈRE, André LE GALL, « Technique d'Ingénieur », 2012
- [25]. Manuel de Description de l'unité méthanol
- [26]. Manuel opératoire du complexe CP1Z

BIBLIOGRAPHIE

- [27]. Bruze M. Contact sensitizers in resins based on phenol and formaldehyde. Acta Derm Venereol Suppl (Stockh) 1985; 119: 1–83.
- [28] Manuel de production, installation: FORMALDEHYDE - FORMUREE.
- [29] "Vieillessement chimique des plastiques." Techniques de l'ingénieur (AM 3152)
- [30] Didier BAAR et Marcel LECOMTE, formol pur, fiche technique
- [31] : DIDOUH Nasreddine et BENMOULAI Ali ; résines urée - formaldéhyde, projet de fin d'étude.
- [32] : Hamid Reza MANSOURI, "Amélioration des résines Urée-Formaldéhyde et Phénol-Formaldéhyde pour le collage des panneaux à basse de bois", thèse de doctorat, université de Nancy 1, France, 2007
- [33] Manuel de production, installation: résines uréiques en solution RUL.
- [34] M. BENSOUICI, Modélisation numérique des écoulements dans un réacteur métallurgique, mémoire de magister, université de Constantine (2007).
- [35] H. FAUDUET, Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique. Éditions TEC & Doc (2012).
- [36] Mokrane, H., Mokrane, S., Haddoud, F., & Nadjemi, B. Utilisation de deux types de réacteur (discontinu et semi-continu) pour l'élimination des composés phénolés par oxydation chimique au peroxyde d'hydrogène.
- [37] [Rapport-thA_se-RAKIB.pdf](#)
- [38] A. CHAUVEL G. LEFEBVRE L. CASTEX ; Chapitre I : l'hydrogène, Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques Tome 1 ; Editions Technip 1985
- [39] EMILIAN. KOLLER, (Aide-mémoire Génie chimique), Génie chimique 2ème édition, paris 2001, 2005.
- [40] Alexandre ROJEY et Éric TOCQUE ; Captage et stockage géologique de CO2 CSC ; technique de l'ingénieur IN 115 édition T.I. ; 10/01/2011.
- [41] International Energy Agency (IEA); CO2 capture and storage; ISBN 978-92-64-04140-0.
- [42] [mémoire-de-rahoui-et-sassi.pdf](#)
- [43] Mémoire de Master Etude de performances du four de steamreforming F201 de la section de production du syngaz aonive_1.pdf
- [44] Manuel d'exploitation ; Vol 2 : Four de reforming ; Oct 1971

BIBLIOGRAPHIE

- [45] A. CHAUVEL G. LEFEBVRE L. CASTEX ; Chapitre I : l'hydrogène, Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques Tome 1 ; Editions Technip 1985
- [46] [Rapport - thA se - RAKIB.pdf](#)
- [47] Langford NJ. Carbon dioxide poisoning. *Toxicol Rev* 2005; 24:229-35.
- [48] [2] Scott JL, Kraemer DG, Keller RJ. Occupational hazards of carbon dioxide exposure. *J Chem Health Saf* 2009; 16:18-22.
- [49] Alexandre ROJEY et Éric TOCQUE ; Captage et stockage géologique de CO₂ CSC ; technique de l'ingénieur IN 115 édition T.I. ; 10/01/2011.
- [50] Pierre LE CLOIREC ; Traitement des fumées ; technique de l'ingénieur BE8856, édition T.I ; 10/10/2006.
- [51] Pierre LE CLOIREC ; CO₂ (dioxyde de carbone), technique de l'ingénieur G 1815, édition T.I ; 10/01/2008.
- [52] IPCC; Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage; A Special Report of Working Group III, Canada, 22-24; September 2005.
<http://www.ipcc.ch/meet/session20/finalreport20.pdf>.
- [53] GHODBANE. AEK, *optimisation de la consommation du glycol au niveau de Module.1. À Hassi R'mel*, mémoire de fin d'études, Université de Boumerdes 2004.
- [54] - institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents de travail
www.ires.fr mail : inf@insr.fr
- [55] cours Dr Kahina BEDDA (FHC, Univ-Boumerdès)
- [56] Topp, G. C., & Zebchuk, W. (1979). The determination of soil-water desorption curves for soil cores. *Canadian Journal of Soil Science*, 59(1), 19-26.
- [57]http://staff.univbatna2.dz/sites/default/files/beichaabdellah/files/chapitre_i_absorption_et_stripping_-_operations_unitaires_1.pdf
- [58] Salkuyeh, Y.K., Mofarahi, M. Comparison of MEA and DGA performance for CO₂ capture under different operational conditions. *International journal of energy research*, 2012, Vol. 36, pp. 259-268.
- [59] Chakravarti, S., Gupta, A., Hunek, B. Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide. USA : Praxair, Inc., 2001.

BIBLIOGRAPHIE

- [60] Gupta, M., Coyle, I., Thambimuthu, K. CO₂ capture technologies and opportunities in Canada. 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop: s.n., 2003.
- [61] Herzog, H., Meldon, J., Hatton, A. Advanced Post-Combustion CO₂ Capture. s.l. : Clean Air Task Force, 2009
- [62] Darde, V. CO₂ capture using aqueous ammonia. Denmark: DTU Chemical Engineering, 2011.
- [63] Lecomte, F., Broutin, P., Lebas, E. Le captage du CO₂. s.l.: Editions TECHNIP - IFP Publications, 2010.
- [64] R.D. DESHMUKH, A.E. MATHER “A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions”. Chem. Eng. Sci, 36, pp 355-362 (1981)
- [65] WEILAND Ralph H., Tanmoy CHAKRAVARTY and Alan E. MATHER “Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines” Ind. Eng. Chem. Res., 32, pp 1419-1430 (1993)
- [66] ALBRECHT, J. J. Identification and Multivariable Control of an Absorption-Desorption System. PhD thesis, University of London, 1977.
- [67] AMARARENE, F. Absorption de composés soufrés par des solvants à base d’alcanolamines. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [68] Boulkenafet Farid ; Procédé de Récupération du CO₂ sur Membrane ; Mémoire Ingénieur, IAP Boumerdes
- [69] Nabil ETTLLI ; Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en postcombustion ; l'institut national polytechnique de lorraine ; 2008.
- [70] Intergovernmental Panel on Climate Change. Carbon Dioxide Capture and Storage - Chapter 3. 2005.
- [71] : N. REBAI « INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE », Ecole de Boumerdès UFR : Gas, Refining and Petrochemistry. Initiation au simulateur HYSYS.
- [72] X. Luo, D. de Montigny, J.N. Knudsen; Comparison and validation of simulation codes against sixteen sets of data from four different pilot plants; Energy Procedia 1; 2009
- [73] Lars Erik; Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant; SIMS Conference, Goteborg; October 2007.

Annexes

Annexe A : Analyses des Gaz

10/03 à 15H

ANALYSES
DES GAZ

ANALYSE GAZ (% molaire)	K401	K402	Purge	Flash
N2	1,34	3,82	4,28	3,52
CO	11,70	3,75	2,49	2,79
CH4	3,42	10,07	11,13	22,29
CO2	10,47	4,84	3,85	21,78
H2	73,02	77,40	78,12	49,58
He	0,04	0,12	0,14	0,04

OBSERVATIONS:

FRC 101=90%

10/03 à 07H

ANALYSES
DES GAZ

ANALYSE GAZ (% molaire)	K401	K402	Purge	Flash
N2	1,31	3,64	4,08	3,43
CO	11,93	3,74	2,45	2,76
CH4	3,38	10,09	11,17	22,50
CO2	10,09	4,61	3,66	21,46
H2	73,24	77,81	78,51	49,81
He	0,04	0,12	0,14	0,04

09/03 à 19H

ANALYSES
DES GAZ

ANALYSE GAZ (% molaire)	K401	K402	Purge	Flash
N2	1,41	3,74	4,25	3,54
CO	11,79	3,76	2,48	2,77
CH4	3,50	10,20	11,26	22,68
CO2	10,18	4,70	3,83	21,25
H2	73,06	77,46	78,02	49,70
He	0,04	0,12	0,14	0,04



SHOT ON POCO X3 NFC

Annexe B : Composition du gaz naturel combustible

HUMPHREYS & GLASGOW LTD.		Manuel du Four de Reforming Section 2.1
ALMER Arzew, Algérie	Unité de Méthanol de 300/340 t/j.	C. 1690 Octobre 1971

SECTION 2BASE DE CALCUL2.1 Four de reforming

Le four de reforming a été étudié pour réformer du gaz naturel d'alimentation au moyen d'un catalyseur de reforming de gaz du type ICI 57-1, à une pression de sortie de 20 kg/cm²A. La composition du gaz produit est donnée dans le schéma de Procédé à la section 12 du Manuel principal d'Exploitation de l'Unité (Vol.1)

Le four est normalement chauffé par du gaz combustible, constitué par du gaz de purge et du gaz de flash provenant tous deux de la boucle de synthèse, et du gaz naturel, ainsi que par une petite quantité de mélange d'alcools résiduels provenant de l'Unité de distillation. Lors de la mise en route, il est prévu que la combustion dans le four sera assurée uniquement par du gaz naturel.

2.2 Zone de convection

La zone de convection a été étudiée pour utiliser la chaleur perdue provenant du four de reforming avec introduction de chaleur supplémentaire provenant des brûleurs auxiliaires (que l'on n'utilise pas normalement) alimentés par du gaz naturel, afin de remplir les fonctions suivantes :

1. Produire la vapeur supplémentaire nécessaire à l'Unité en plus de celle produite dans la chaudière de gaz fabriqué.
2. Surchauffer à 500°C la vapeur produite dans les chaudières de l'Unité.
3. Chauffer le gaz naturel d'alimentation jusqu'à 410°C.
4. Chauffer la vapeur importée à 380°C.
5. Elever la température de l'eau d'alimentation des chaudières de 215° à 285°C.

2.3 Spécifications des combustibles2.3.1 Gaz naturel (d'alimentation également)

<u>Composition</u>	<u>Pourcentage de moles</u>
CO ₂	0,2
CH ₄	83,5
N ₂ (y compris He)	6,0
C ₂ H ₆	7,0
C ₃ H ₈	2,1

Annexe C : Composition du gaz de purge combustible

Manuel du Four de Reforming
Section 2.3

HUMPHREYS & GLASGOW LTD.

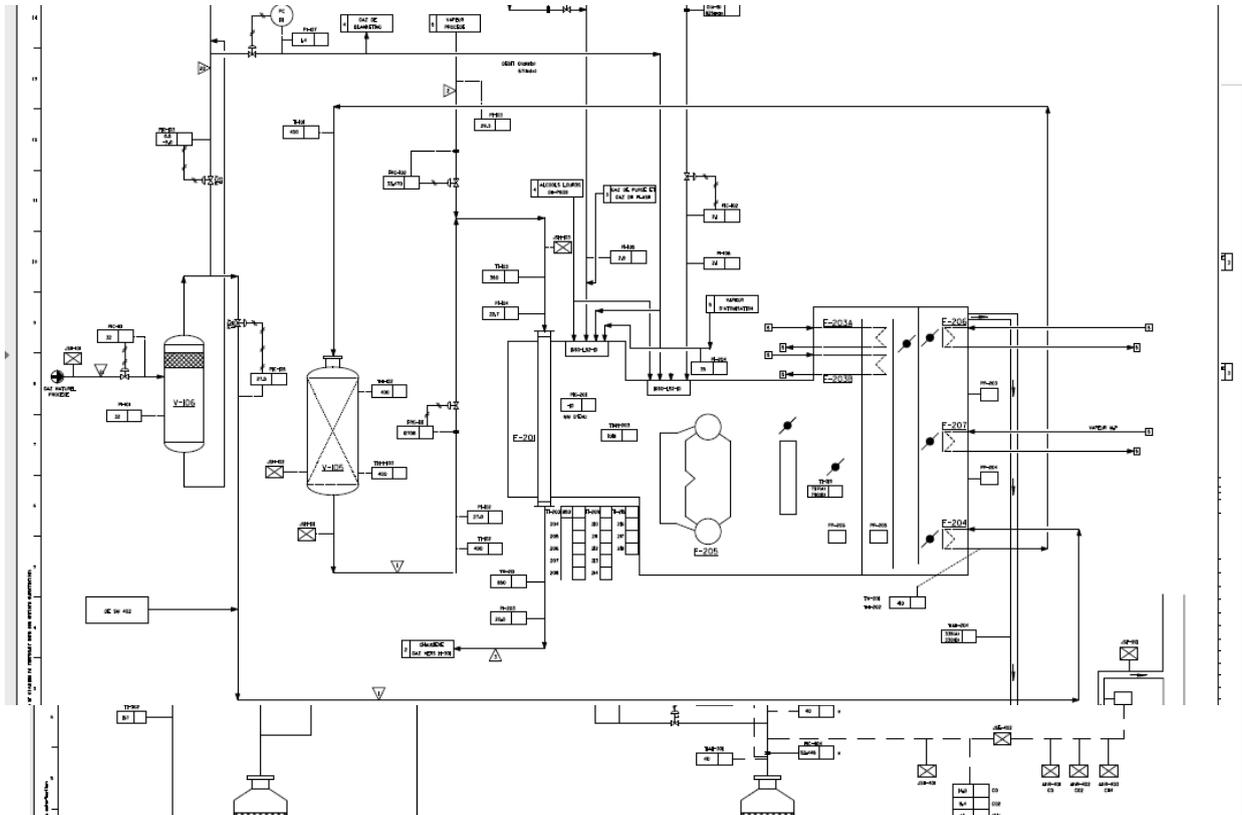
ALMER	Unité de Méthanol de 300/340 t/j.	C. 1690
Arzew, Algérie		Octobre 1971

2.3 Spécifications des combustibles (suite)

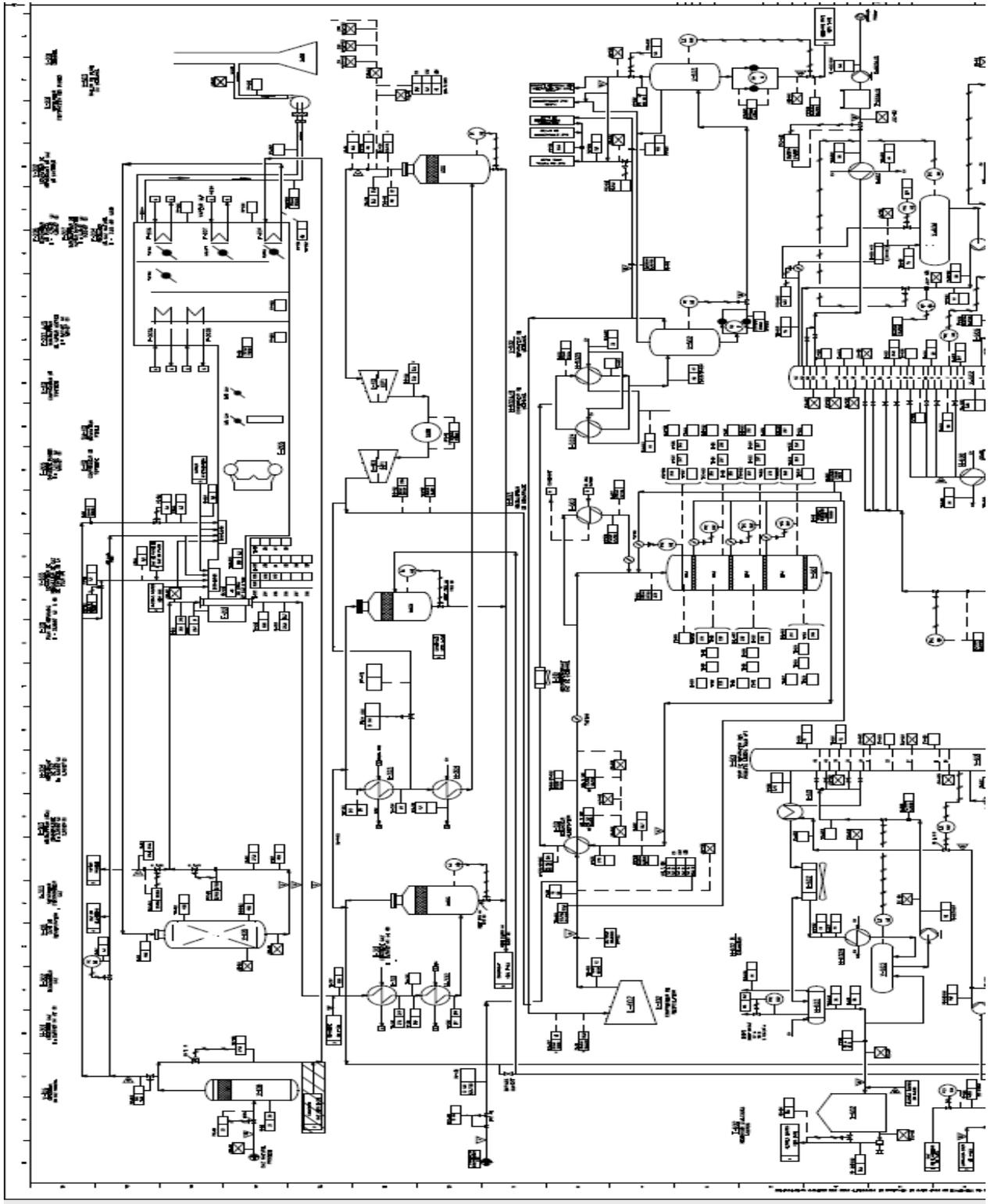
<u>Composition</u>	<u>Pourcentage de moles</u>
i - C ₄ H ₁₀	0,3
n - C ₄ H ₁₀	0,5
i - C ₅ H ₁₂	0,1
n - C ₅ H ₁₂	0,1
n - C ₆ H ₁₄	0,1
n - C ₇ H ₁₆	moins de 0,1
n - C ₈ H ₁₈	moins de 0,1
eau entraînée	38 ppm.
soufre entraîné	traces
poids moléculaire moyen	19,00
val. cal. brute	10 050 kcal/Nm ³ (gaz sec)
val. cal. nette	9 095 kcal/Nm ³ (gaz sec)

2.3.2 Gaz de purge et gaz de flash

<u>Composition</u>	<u>Cas A</u>	<u>Cas B</u>
	<u>Pourcentage de moles</u>	<u>Pourcentage de moles</u>
CO	6,3	7,1
CO ₂	5,7	7,9
H ₂	74,0	68,6
CH ₄	9,9	11,7
N ₂	3,5	4,1
Ether méthylique	moins de 0,1	moins de 0,1
Méthanol	0,6	0,6
H ₂ O	moins de 0,1	moins de 0,1
Débit total	8342 kg/h.	8385 kg/h.
Poids mol. moyen	8,5	10,1
Pression (après mélange au gaz naturel)		2,79 kg/cm ² A
Température		40°C.

Annexe D : Schéma de section 200, 300 et 400

Annexe E : Schéma d'unité de méthanol



Annexe F : Calcul de l'humidité relative



HUMIDITÉ

H 38.24 %HR

TEMPÉRATURE

T 27.70 °C

PRESSION

P 1012.80 hPa

TEMPÉRATURE MOUILLÉE

Tw 18.09 °C

DIFFÉRENCE PSYCHROMÉTRIQUE

T-Tw 9.61 °C

POINT DE ROSÉE

Dp 12.20 °C

POINT DE GEL

Fp 12.20 °C

Annexe I : Feuille de calcul Excel du O₂

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
1		GN		Dv	2420 Nm ³ /h		Gp		Dv	12300,4 Nm ³ /h		Gf		Dv	182 Nm ³ /h						
2				Dm	108,0 kmol/h				Dm	548,8 kmol/h				Dm	8,1 kmol/h						
3																					
4		0,835	2	180,31			C1	0,11	2	120,73			C1	0,22	2	3,57					
5		0,07	3,5	26,45			CO	0,0255	0,5	7,00			CO	0,0285	0,5	0,12					
6		0,021	5	11,34			H2	0,77	0,5	211,28			H2	0,49	0,5	1,99					
7		0,003	6,5	2,11			CH3OH	0,006	1,5	4,94											
8		0,005	6,5	3,51																	
9		0,001	8	0,86																	
10		0,001	8	0,86																	
11		0,001	9,5	1,03																	
12		0,001	11,75	1,27																	
13																					
14		0,00E+00		0		227,732															5,68
15																					
16																					
17		G.aux		Dv	879 Nm ³ /h																
18				Dm	39,2 kmol/h																
19																					
20		0,835	2	65,49																	
21		0,07	3,5	9,61																	
22		0,021	5	4,12																	
23		0,003	6,5	0,76																	
24		0,005	6,5	1,27																	
25		0,001	8	0,31																	
26		0,001	8	0,31																	
27		0,001	9,5	0,37																	
28		0,001	11,75	0,46																	
29																					
30		0,00E+00		0		82,71753															
31																					
32																					
33		P =	1,20E+05	Pas																	

Connexion

FR Français (France)

Fumées - Excel

Aspen Simulation Workbook

Rechercher des outils adaptés

Aide

Rechercher des outils adaptés

Rechercher des outils adaptés

Rechercher des outils adaptés

Rechercher des outils adaptés

