

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Mémoire de Master

Présenté par

MEFTAH Nilda

ZEGGAOUI Lynda

Filière : Génie des procédés chimiques et pharmaceutiques

Option : Technologie de la pétrochimie

ETUDE DES PERFORMANCES DU FOUR DE STEAM- REFORMING F201 DE LA SECTION DE PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHÈSE AU NIVEAU DU COMPLEXE PETROCHIMIQUE CP1/Z D'ARZEW

Devant le jury :

Mr B. HAMADA	Professeur	UMBB	Président
Mr O. KADDOUR	Professeur	UMBB	Examineur
Mme A. BENHATHAT	M. Assistante	UMBB	Examineur
Mme K.BEDDA	M. Assistante	UMBB	Encadreur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère, ma raison de vivre, celle qui m'a soutenue jusqu' à la fin, avec son grand amour et son aide inestimable.

A mon cher et meilleur papa du monde qui a consacré tous les moyens pour y arriver, il sera inchallah heureux et fière de ce modeste travail.

« Que dieu vous Protège »

A la mémoire de ma grand-mère, que le bon dieu l'accueil dans son vaste paradis.

A mon grand père

A ma sœur Taous, son marie Karim et leurs fils Micipsa

A mes chers sœurs Sonia et Manissa que j'aime beaucoup.

A mon binôme Nilda et toute sa famille

A toute ma famille, cet ensemble de personnes qui forment comme une forteresse au fond de nous et où l'on peut se réfugier à tout moment.

A tous les amis que j'ai eu la chance d'avoir.

A tous le groupe MAPC 12

A ceux qui me sont chers et à tous ceux qui m'aiment.

Lynda

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère, ma raison de vivre, celle qui m'a soutenue jusqu' à la fin, avec son grand amour et son aide inestimable.

A mon père

« Que dieu vous Protège »

A la mémoire de ma grande mère, que le bon dieu l'accueil dans son vaste paradis

A mon grand père

A ma sœur sarah

A mes chers frères Aissa et Méckaèl que j'aime beaucoup

A la plus chère personne Hamid et toute sa famille

A toute ma famille, cet ensemble de personnes qui forment comme une forteresse au fond de nous et où l'on peut se réfugier à tout moment.

A mon binôme Lynda et toute sa famille

A tous mes amis et a tous le groupe MAPC 12

Et à ceux qui me sont chers et à tous ceux qui m'aiment.

Nilda



Remerciements

Avant toute chose nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir aidés et éclairés le chemin pour la réalisation de ce modeste travail.

*Nous exprimons nos plus sincères remerciements à notre promotrice **Mme BEDDA.K***

*Nous tenons aussi à exprimer également toutes nos gratitudees à tous les enseignants
Qui nos fait profiter de leur savoir tout
Long de nos études,*

Enfin nous remercions tous ceux qui ont aidés De près ou de loin tout le long de notre travail.

Résumé :

Ce travail porte sur la vérification des performances du four de steam reforming de l'unité méthanol au niveau du complexe CP1Z. En établissant un calcul de vérification du rendement actuel du four, il sera montré que le rendement thermique actuel du four est inférieur au rendement du design défini par le constructeur Humphreys & Glasgow. Cette chute du rendement est affectée en partie par le dépôt de coke qui est localisé au niveau de la zone de radiation contenant le catalyseur à base de nickel. La formation de coke est prépondérante pour des intervalles de températures situées entre 340°C et 450°C ce qui s'accorde avec les conditions opératoires à l'entrée de la zone réactionnelle du four. Le travail portera également sur l'amélioration de la préchauffe de la charge, composée essentiellement de vapeur d'eau et de gaz naturel, jusqu'à une température de 460°C afin d'éviter au mieux la formation des dépôts de coke et ainsi prolonger la durée de vie du catalyseur qui est actuellement renouvelé après trois années d'exploitation. Cette amélioration permettra aussi de récupérer une partie de la chaleur emportée par les fumées chaudes qui sont rejetées vers l'atmosphère à travers la cheminée. L'amélioration fera intervenir un économiseur existant, au niveau de la zone de convection du four, et dont les caractéristiques sont connues, cette partie du travail portera essentiellement sur le calcul de la surface d'échange nécessaire à cette opération, et la vérification de la compatibilité de l'économiseur existant.

Mots clefs

Steam reforming du méthane, Dépôt de coke

Abstract:

This work concerns the checking of the performances of steam reforming oven in methanol unit of the CP1/Z complex, by establishing a checking calculation of the current output of the oven. It will be shown that the current thermal efficiency of the oven is lower than the output of the design which is defined by the manufacturer Humphreys and Glasgow because of coke deposit which is localized on zone of radiation containing nickel catalyst. This deposit is dominating between 340°C and 450°C what agrees with the operating conditions at the entrance of the reaction zone of the oven. The work also concern the improvement of preheat load, primarily made up of natural gas and steam to 460°C in order avoid the training of the coke deposits and thus to prolong the lifetime of the catalyst which is currently renewed after three years of exploitation. This improvement will also make it possible to recover the heat loss by hot smoke which is rejected towards the atmosphere through the chimney. The improvement will use an existing saver, on the zone of convection of the oven, and whose characteristic are known, this part of the work will primarily concern the calculation of the necessary area of exchange to this operation and to check the compatibility of the existing.

Keywords:

Methane steam reforming, Coke deposit

Tables des matières

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : présentation du complexe CP1Z

I -1- Historique	3
I-2- Situation géographique du complexe CP1/Z	3
I-4-Missions principales du complexe CP1/Z	3
I-5- Activités du complexe CP1/Z	4

Partie théorique :

Chapitre II :Procédés de production du gaz de synthèse

II-1-Le gaz naturel	6
II-2-La vapeur d'eau dans les procédés.....	8
II-3-Le gaz de synthèse.....	9
II-4-Généralités sur les procédés de production du syngaz	12
II-5-Comparaison entre les différents types de procédés de conversion du méthane.....	17
II-6- Aspects thermodynamiques.....	19
II-7- Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage.....	19
II-8-Vitesse et cinétique de la réaction de reformage.....	24
II-9-Désactivation des catalyseurs	28
II-10-Limites du procédé conventionnel de reformage.....	32

Chapitre III : Les fours de steam reforming

III-1-Introduction.....	34
III-2-Grandeurs thermiques.....	34
III-3-Modes de transfert de chaleur.....	35
III-4-Caractéristiques des fours de reformage.....	38
III-5-Les bruleurs.....	38

III-6-La combustion.....	39
III-7- Excès d'air.....	40
III-8-Rendement d'un four.....	40
III-9-Conception des reformeurs.....	40
III-10- Les différents types de fours de vaporeformage.....	42
III-11-Les tubes de reformage.....	45
III-12-Les contraintes industrielles des tubes de reformage.....	46
III-13-Observations et maintenances de l'équipement de reformage.....	49

Partie technologique :

Chapitre IV : Description de l'unité de production du méthanol

IV-1-Généralités.....	50
IV-2-Description des différentes sections de l'unité.....	52
IV-2-1- Détente et désulfuration de la charge d'alimentation (Section 100).....	52
IV-2-2 Steam reforming (Section 200).....	53
IV-2-3- Refroidissement du gaz de synthèse (Section 300).....	53
IV-2-4-Compression du gaz de synthèse (Section 400)	54
VI-2-5- La boucle de synthèse (Section 500).....	54
IV-2-6- Distillation du méthanol brut (Section 600).....	55
IV-2-7-Système de vapeur (Section 700).....	57
IV-3-Description du four de steam reforming F201.....	66
IV-4-Problématique.....	71
IV-4-1-Problème de formation de coke dans le four F201.....	71
IV-4-2-Causes du dépôt de coke.....	72
IV-4-3-Localisation du dépôt de coke.....	72
IV-4-4-Conséquences du cokage sur la production.....	73

Partie calcul :

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

V-1-Introduction.....	79
V-2-Détermination de la chaleur libérée par le four.....	79
V-2-1-Détermination de la quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz naturel Q_{GN}	80
V-2-2-Détermination de la quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz de purge.....	81
V-2-3-Détermination de la quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz de flash Q_{GF}	82
V-2-4-Détermination de la quantité de chaleur libérée par les brûleurs auxiliaires Q_{AUX}	83
V-2-5-Calcul de la quantité de chaleur totale libérée par le four.....	84
V-3-Détermination du débit des fumées sortie four.....	84
V-3-1-Composition des fumées en sortie de la zone de radiation.....	84
V-4-Détermination de la chaleur absorbée en zone de radiation.....	90
V-4-1-Détermination de la quantité de chaleur absorbée en zone de radiation.....	91
V-5-Calcul de la quantité de chaleur absorbée au niveau de la zone de convection.....	95
V-5-1 La quantité de chaleur absorbée par le F205 (chaudière à circulation naturelle).....	95
V-5-2 Quantité de chaleur absorbée par le F204 (Réchauffeur de GN).....	95
V-5-3 Quantité de chaleur consommée par le F206 (Réchauffeur d'eau vers F208).....	96
V-5-4 Quantité de chaleur absorbée par le F203 (Surchauffeur de vapeur HP).....	96
V-6 Calcul du rendement thermique actuel du four.....	97
V-7-Comparaison des résultats obtenus avec le design.....	97

Chapitre VI : Etude de l'amélioration du process par l'augmentation de la température de la charge

VI-1-Introduction.....	99
------------------------	----

VI-2- Description de la modification proposée.....	99
VI-3- Données de l'étude.....	99
VI-3-1- Données du gaz procédé.....	99
VI-3-2-Données des fumées.....	100
VI-3-3-Données de l'économiseur F207.....	100
VI-4-Calcul de la chaleur absorbée par l'économiseur.....	100
VI-5- Vérification de la surface d'échange pour l'augmentation de la préchauffe de la charge Gaz-Vapeur.....	101
VI-5-1 Calcul de DTLM.....	102
VI-5-2-Détermination du coefficient global d'échange.....	102
VI-5-3-Calcul de la surface d'échange requise.....	105

Partie sécurité :

Chapitre VII : Sécurité et environnement au niveau du complexe CP1Z

VII-1-Introduction.. ..	108
VII-2-Définition de la sécurité.....	108
VII-3-Service de sécurité.....	108
VII-4-Les règles de sécurité.....	108
VII-5-Sécurité du complexe CP1Z.....	109
VII-6-Sécurité au niveau de l'unité de la synthèse de méthanol.....	109
VII-7-Sécurité du personnel dans les unités de vaporeformage.....	110
VII-8-Les risques liés à la combustion dans les fours de steam reforming.....	112
VII-9-les polluants générés par le procédés de steam reforming.....	113
VII-10-Le steam reforming du méthane, avantages et impacts sur l'environnement.....	113

Partie économique :

Chapitre VIII : Approche économique

VIII-1- La production au niveau mondial de méthanol.....	114
--	-----

VIII-2-Les pertes financières liées au dépôt de coke sur le catalyseur de steam reforming du complexe CP1Z.....	116
VIII-3- Cout de production de l'année 2016 au niveau du Complexe CP1Z.....	116
Conclusion générale.....	118

Listes des Annexes.

Références bibliographiques.

Liste des abréviations

η : Rendement thermique du four (en %)

μ : Viscosité dynamique (centipoise)

A : Surface d'échange (m)

ATR : Autothermal reforming (reformage autotherme)

Cp : La chaleur spécifique molaire à pression constante Kcal/ Kmol°C

D : Diamètre extérieur d'un tube mm

DR: Dry reforming (reformage à sec)

DTLMcc : Différence de température logarithmique moyenne à contre-courant

GF : Gaz de flash

GN : Gaz naturel

GP : Gaz de purge

hf : Coefficient de transfert des gaz de combustion (coté fumées), Kcal/h.m².°C

hg : Coefficient de transfert coté gaz process, Kcal/h.m².°C ;

m_{air} : Débit d'aire nécessaire a la combustion (kmol/hr)

mCO₂ : Débit molaire de dioxyde de carbone dans les fumées (kmol/hr)

m_{GF} : Débit molaire du gaz de flash (kmol/hr)

m_{GN} : Débit molaire du gaz naturel (kmol/hr)

m_{GP} : Débit molaire du gaz de purge (kmol/hr)

mH₂O : Débit molaire de la vapeur d'eau dans les fumées (kmol/hr)

mN₂ : Débit molaire d'azote dans les fumées (kmol/hr)

mO₂ : Débit molaire d'oxygène dans les fumées (kmol/hr)

Mw : Masse molaire moyenne Kg/Kmol<

PCli : Pouvoir calorifique inférieur d'un composé (Kcal/Kmol)

PCI_{moy} : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (Kcal/Kmol)

POX: Partiel oxidation (oxydation partielle)

Q₁ : Quantité de chaleur des réactifs (Kcal/hr)

Q₂ : Quantité de chaleur des produits (Kcal/hr)

Q_{AUX} : Quantité de chaleur libérée par les bruleurs auxiliaires (Kcal/hr)

Q_F : Quantité de chaleur totale libérée par le four (kcal/hr)

Q_{F201} : Quantité de chaleur libérée par les bruleurs principaux (Kcal/hr)

Q_{GF} : Quantité de chaleur libérée par le gaz de flash (kcal/hr)

Q_{GN} : Quantité de chaleur libérée par le gaz naturel (kcal/hr)

Q_{GP} : Quantité de chaleur libérée par le gaz de purge (kcal/hr)

QR : La quantité de chaleur absorbée par la réaction (Kcal/hr)

QS : La quantité de chaleur sensible des produits (Kcal/hr)

QZR : La quantité de chaleur absorbée dans la zone radiation (Kcal/hr)

SMR: Steam methane reforming (vaporeformage du methane)

SR: Steam-reforming (vaporeformage)

Up : Coefficient global d'échange (kcal/h.m².°C)

Y_i : Fraction molaire du composé i

ΔH_f[°] : L'enthalpie standard de formation Kcal/Kmol

λ : Conductivité thermique (W/m. °K)

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les différentes unités au niveau du complexe CP1/Z.....	4
Tableau II-1 : Composition du gaz naturel par région.....	6
Tableau II-2: Propriétés physiques et thermiques du méthane.....	7
Tableau II-3: Compositions optimales du gaz de synthèse selon le procédé envisagé.....	17
Tableau II-4 : Comparaison des technologies de génération de syngaz à partir du gaz naturel.....	18
Tableau II-5: Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures.....	24
Tableau II-6 : Influence des paramètres opératoires sur le process du SMR.....	27
Tableau II-7 : Formation de carbone durant le procédé SMR.....	31
Tableau III-1 : Comparaison entre les fours à bruleurs en voute et latéraux.....	44
Tableau IV-1 : Evolution de la température des tubes en fonction du temps pour un intervalle de temps donné.....	74
Tableau IV-2 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps.....	76
Tableau V-1: Débit et composition de chaque combustible.....	80
Tableau V-2 : PCI_{moy} du gaz naturel.....	81
Tableau V-3 : PCI_{moy} du gaz de purge.....	82
Tableau V-4 : PCI_{moy} du gaz de flash.....	83
Tableau V-5 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel.....	85
Tableau V-6 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge.....	85
Tableau V-7 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de flash.....	86
Tableau V-8: Composition des fumées des bruleurs principaux.....	88
Tableau V-9 : Les débits des réactifs et des produits des brûleurs auxiliaires.....	89
Tableau V-10 : Composition des fumées total (bruleurs principaux +bruleurs auxiliaires).....	90
Tableau V-11 : Résultats des calculs de la chaleur des réactifs.....	92
Tableau V-12: Résultats des calculs de la chaleur des réactifs.....	92

Tableau V-13: Résultats des calculs de la chaleur des produits.....	93
Tableau V-14 : Résultats des calculs de la chaleur sensible.....	94
Tableau V-15: Récapitulatif des chaleurs échangées par le four (cas actuel et cas design).....	97
Tableau VI-1: Données du gaz process.....	100

Liste des figures

Figure I-1 : Situation géographique du complexe CP1/Z.....	3
Figure I-2 : Schéma descriptif du complexe CP1Z.....	5
Figure II-1 : Production d'autres entités chimiques à partir du gaz naturel.....	8
Figure II-2 : Cycle de transformation de l'eau.....	8
Figure II-3 : L'utilisation du syngas dans l'industrie chimique.....	11
Figure II-4 : Design du réacteur pour POX.....	13
Figure II-5 : Schéma d'un réacteur ATR.....	16
Figure II-6 : Exemple de catalyseur de reformage.....	23
Figure II-7: Première forme de catalyseur de vaporeformage.....	23
Figure II-8 : Amélioration de la température des tubes en fonction de la forme du catalyseur.....	23
Figure II-9 : Forme la plus performante du catalyseur à base de nickel.....	24
Figure II-10 : Phénomène d'adsorption sur le catalyseur du nickel.....	25
Figure II-11: Conversion du méthane à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et du rapport S/C.....	25
Figure II-12: Composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C égal 3.....	26
Figure II-13 : Conversion du méthane et sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bars et un rapport S/C égal à 3.....	27
Figure II-14: Adsorption du soufre par le nickel.....	29
Figure II-14: Formation, transformation du carbone sur le nickel (a et s font respectivement références aux états adsorbé et solide).....	33
Figure II-15 : Exemples de Four de reformage à la vapeur.....	33
Figure III-1 :Principe de transfert de chaleur par rayonnement.....	36
Figure III-2 : Principe de transfert de chaleur par convection.....	37
Figure III-3 : Principe de transfert par conduction.....	37
Figure III-4 : Exemple de conception 3D pour un reformeur du gaz naturel par la vapeur....	38
Figure III-5 : Rassemblement du mécanisme de transfert de chaleur.....	39
Figure III-6 : Les paramètres qui influent sur le design des reformeurs.....	42

Figure III-7 : Arrangement des brûleurs pour les fours à brûleurs en voute.....	42
Figure III-8 : Apparence réel des brûleurs.....	43
Figure III-9 : Arrangement des brûleurs pour les fours à brûleurs latéraux.....	43
Figure III-10 : Arrangement des brûleurs pour les fours à brûleurs en sol.....	44
Figure III-11 : Ligne des tubes de reformage dans un four de steam reforming.....	45
Figure III-12 : Tube de steam reformage et exigence d'alliage.....	45
Figure III-13 : Carburation d'un tube de reformage.....	46
Figure III-14 : Image thermique d'un tube de reformage.....	47
Figure III-15 : Contrainte liée au transfert de chaleur au niveau des tubes de reformage.....	48
Figure IV-1 : Forme géométrique de la molécule du méthanol.....	50
Figure IV-2 : Organigramme de production de l'unité Méthanol.....	51
Figure IV-3 : Schéma technologique de la section 100.....	59
Figure IV-4 : Schéma technologique de la section 200.....	60
Figure IV-5 : Schéma technologique de la section 300.....	61
Figure IV-6: Schéma technologique de la section 400.....	62
Figure IV-7 : Schéma technologique de la section 500.....	63
Figure IV-8 : Schéma technologique de la section 600.....	64
Figure VI-9 : Schéma technologique de la section 700.....	65
Figure IV-10 : Chaudière à circulation F205.....	68
Figure IV-11: Organigramme explicite de la zone de convection (révision, inspection 2007).....	69
Figure IV-12: Four de steam reforming (CP1Z).....	70
Figure IV-13: Four de steam reforming CP1Z d'Arzew.....	71
Figure IV-14: Zones des tubes du four de steam reforming touchées par le dépôt de coke.....	72
Figure IV-15 : Aspect réel de contenu d'un tube de steam reformage(CP1Z).....	73
Figure IV-16 : Evolution de la température des tubes pour deux zones distincts.....	74

Figure IV-17 : Schéma des zones mesurées par pyrométrie infrarouge en zone de radiation.....	75
Figure IV-18 : Evolution de la ΔP durant un cycle de fonctionnement du catalyseur.....	77
Figure IV-19: Echantillon de catalyseur neuf (à gauche) et de catalyseur désactivé (à droite).....	78
Figure VI-1 : Schéma de l'économiseur du four et la modification proposée.....	107
Figure VII-1 : Tenue recommandé pour la section de steam reforming.....	111
Figure VII-2 : Tenue de travail exigée pour mesurer la température des tubes.....	112
Figure VIII-1: Comparaison des coûts, ainsi que leur répartition, pour trois usines de production de méthanol.....	115
Figure VIII-2 : Bilan de produit pour l'unité de production de méthanol.....	116
Figure VIII-3 : Cout de la production du méthanol (année 2016).....	117

INTRODUCTION

Le gaz naturel est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures présents naturellement dans les roches poreuses sous forme gazeuse, il est constitué principalement de méthane, il est considéré comme une source d'énergie de premier plan partout au monde. La valorisation du gaz naturel nécessite le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de stockage.

La conversion catalytique du gaz naturel par vaporeformage permet la production d'une matière première importante pour la pétrochimie appelée gaz de synthèse ou Syngaz. Le gaz de synthèse est un mélange de plusieurs gaz, il est composé principalement par de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, il est utilisé pour la synthèse de différents composés organiques tels que le méthanol, l'ammoniac, les carburants liquides...etc.

Le procédé de vaporeformage catalytique consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures (généralement le méthane) en syngaz par réaction avec de la vapeur d'eau dans un four tubulaire. Ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène et de syngaz à grande échelle.

Cependant, Dans les fours de reformage du méthane, l'efficacité globale du procédé est considérablement affectée par les pertes thermiques et par les limitations de transfert de chaleur au sein du lit catalytique. Ces dernières empêchent l'utilisation de tout le potentiel du catalyseur. De plus, le chauffage de la charge composée de gaz naturel et de vapeur d'eau engendre des réactions indésirables qui conduisent à la formation de dépôts de carbone connus sous le nom de Coke. Ces dépôts provoquent certains problèmes d'exploitation des fours de steam, reforming, notamment :

- Une perte de charge importante et supérieure à la perte de charge tolérée ;
- Une surchauffe au niveau de la peau des tubes ;
- Une désactivation prématurée du catalyseur de steam reforming ;
- Une surconsommation de fuel gaz pour arriver au taux de conversion désiré ;
- Pertes financières ;

Durant notre mise en situation professionnel au niveau de l'unité de production du méthanol dans le complexe pétrochimique CP1/Z d'Arzew, section 200 (four de steam reforming), nous avons rencontré ce problème de dépôt de coke qui est généralement provoqué par le chauffage brusque de la charge à une température très élevée, le préchauffage de la matière première réalisé au niveau de l'unité n'étant pas suffisant pour éviter le phénomène de

cokage. De plus la température de réaction très élevée provoque l'altération des caractéristiques du catalyseur du procédé (nickel sur support réfractaire) et l'usure des tubes contenant ce dernier.

Notre travail est réparti comme suit :

Le Chapitre I comporte une brève présentation du complexe CP1Z d'Arzew.

Une partie théorique qui comporte deux chapitres, le premier concerne les procédés de production du syngaz existant et le développement du procédé de steam reforming du méthane et le deuxième sur les types de fours utilisés et les différentes contraintes industrielles rencontrés.

Une partie technologique qui comporte une description des différentes sections de production de l'unité méthanol, ainsi qu'une description détaillée du four de steam reforming. Le suivi des paramètres de marche durant un cycle d'exploitation du catalyseur et les problèmes rencontrés sont également présentés dans cette partie.

Une partie calcul qui comporte une étude des performances actuelles du four F201 et la détermination de son rendement thermique ainsi qu'une étude sur la possibilité de l'amélioration du process par l'augmentation de la température de préchauffage de la charge. À la fin on termine par une conclusion qui résume nos résultats.

Chapitre I : Présentation du complexe CP1Z

I-1- Historique

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et du développement de l'économie nationale, la société nationale Sonatrach et la société italienne SIR donnèrent naissance en 1969 à la société mixte ALMER (**Algérie Méthanol Et Résines**) dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques d'Arzew. L'objectif de ce complexe est la production du méthanol et de résines synthétiques. Le 10 septembre 1970, Almer signe un contrat avec la société Humphrey's & Glasgow pour la construction de l'unité méthanol, contrat qui rentrera en vigueur en février 1971. En novembre 1971, la société Almer fut dissoute. Sonatrach poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne Italconsult: Le premier en 1972 pour la construction des utilités, et le second contrat en 1973 pour celle des unités de production des résines.

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 président défunt Houari Boumediene.

I-2-Situation géographique du complexe CP1/Z :

Le CP1/Z occupe une superficie de 27 hectares sur le plateau de Mahgoun dominant la baie d'Arzew à 2Km de la ville situé au nord de la raffinerie.



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

I-4- Missions principales 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.

I-5 Activités du complexe CP1/Z :

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.

Il est composé de neuf (8) unités de production.

Le tableau I-1 regroupe les différentes unités au niveau du complexe CP1/Z avec leurs capacités.

Tableau I-1: Les différentes unités au niveau du complexe CP1/Z.

Unité de production	Produit	Capacité (Tonnes /an)
Formaldéhyde/Formurée	Formaldéhyde/Formurée (F36+UF80)	20.000
Résines phénoliques liquides (pour mousses et lamifié)	RPHHL et RPM	6.000
Résines phénoliques poudres a mouler.	RPHPM	2.600
Résines mélaniques.	RM	1.000
Résines uréiques liquides.	RUL	10.000
Résines uréiques atomisées.	RUA	2.600
Résines uréiques poudres a mouler	RUPM	2.500
Utilité de complexe	Air comprimé Vapeur	

Le complexe CP1/Z se compose de deux laboratoires, l'un de recherche et de développement de résines, et l'autre de contrôle.

Le schéma suivant montre la répartition des différentes unités et les lieux d'implantation des équipements :

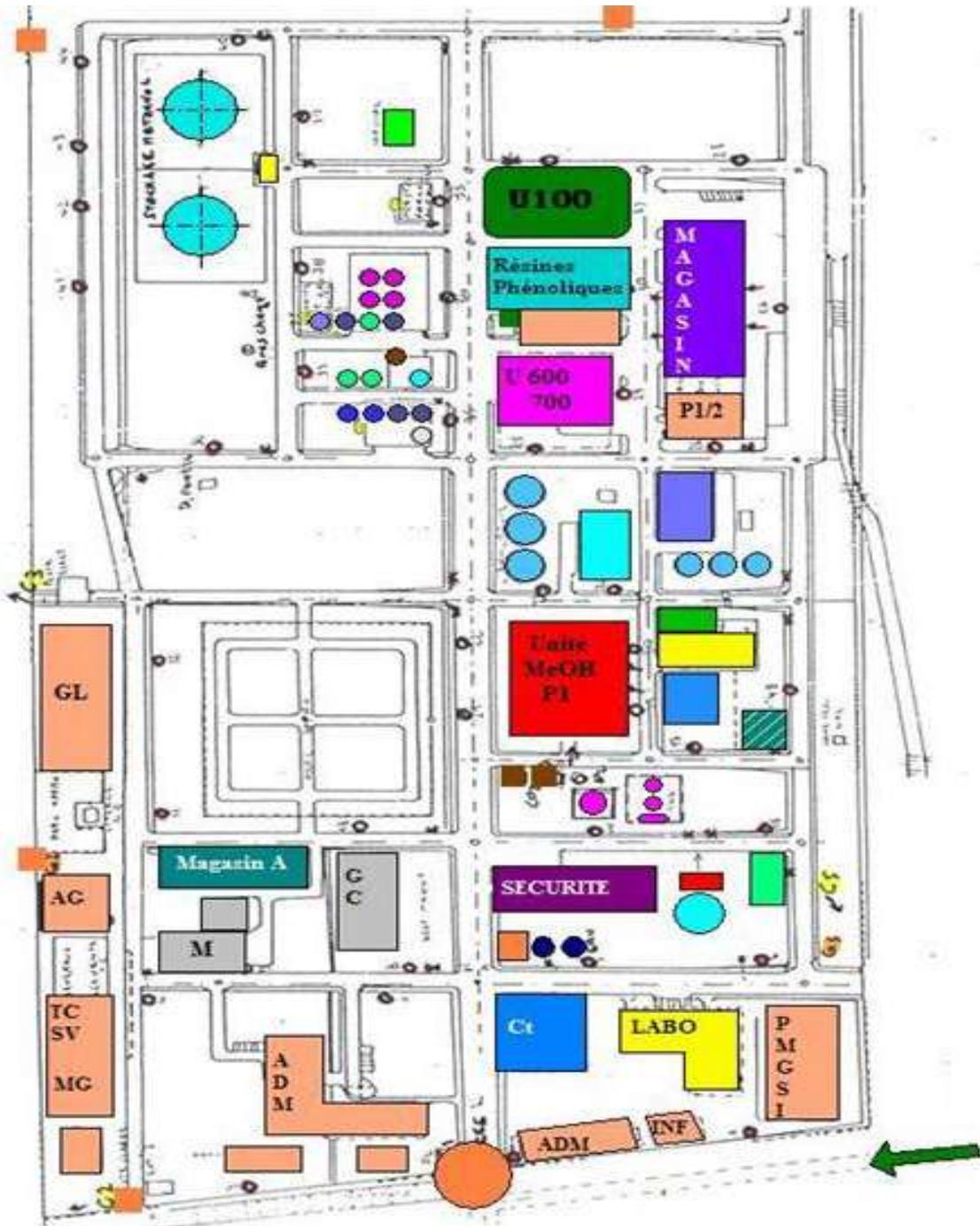


Figure I-2 :Schéma descriptif du complexe CP1Z.

Partie théorique

Chapitre II : Procédé de production du gaz de synthèse

II-1-Le gaz naturel :

Le gaz naturel est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. En 2005, sa part de la consommation énergétique mondiale était de 23%, il est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole (37% en 2005) et le charbon (24% en 2005).

L'utilisation du gaz naturel dans l'industrie, les usages domestiques et pour la production d'électricité, s'est développée rapidement à partir de 1970 et était sur le point de devancer le charbon.

Le gaz naturel est considéré comme source d'énergie très pratique, utilisable quasiment sans transformation, le gaz naturel, tout comme le pétrole, est devenu depuis quelque temps une source énergétique des plus convoitées, sa production mondiale a enregistré une importante croissance de 7,3% en 2010.^[1]

II-1-1-Composition du gaz naturel:

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures saturés dans lequel domine **le méthane**, après épuration, le gaz naturel contient entre 81 et 97% de méthane. Il contient aussi des composés oxygénés, azotés ou sulfurés en proportions variables.^[3]

Le tableau II-1 présente la composition du gaz naturel en fonction de sa provenance. La présence d'hydrocarbures comme l'éthane et le propane ainsi que celle du soufre montre qu'il est nécessaire de réaliser une désulfuration et un prétraitement pour convertir les hydrocarbures en syngaz avant leurs entrées dans le reformeur.^[2]

Tableau II-1 : Composition du gaz naturel par région.^[4]

Région	Méthane	Ethane	Propane	H ₂ S	CO ₂
Etat Unis	88,7	7,0	1,9	-	0,6
Canada/Alberta	91,0	2,0	0,9	-	-
Vénézuéla	82,0	10,0	3,7	-	0,2
N.Zélande	44,2	11,6(C ₂ -C ₅)	-	-	44,2
Irak	55,7	21,9	6,5	7,3	3,0
Lybie	62,0	14,4	11	-	1,1
G.Bretagne	92,6	3,6	0,9	-	-
Ex-URSS	85,3	5,8	5,3	-	0,4

II-1-2- Propriétés physiques et thermiques du méthane :

Dans les conditions normales de température et de pression, le méthane est un gaz. Lorsqu'il est pur, il est incolore et peu soluble dans l'eau, on ne peut dissoudre que 40cm³ de ce gaz dans l'eau. Des mesures ont permis de déterminer la longueur des liaisons C - H qui est de 1,09 .10⁻¹⁰m. Lors de la combustion, l'énergie dégagée peut être exprimée par unités de quantité de combustible. Ainsi, la combustion de 1Kg de combustible solide ou liquide, tel

que 1m^3 de gaz (1atm, 25°C) fournit une quantité de chaleur appelée « pouvoir calorifique » noté « PC ». Dans le cas du méthane son pouvoir calorifique est de l'ordre de 35,87-39,89 MJ/ m^3 . On distingue le PCS (supérieur) et le PCI (inférieur), selon que l'eau formée est à l'état liquide ou à l'état vapeur.^[3]

Tableau II-2: Propriétés physiques et thermiques du méthane. ^[3]

Symbole	CH ₄
Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	16,043
Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,715 (273 K, 1atm)
Température critique ($^\circ\text{C}$)	-85,5
Volume critique ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	99,03
Pression critique (atm)	45,8
Enthalpie de formation ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-17,889 (25°C)
Température de liquéfaction ($^\circ\text{C}$)	-161,4 (1atm)
Température de solidification ($^\circ\text{C}$)	-182,5 (1atm)
Viscosité cinématique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$1,013\cdot 10^{-5}$ ($^\circ\text{C}$)
Energie de liaison C-H	420 KJ /mol
Conductivité thermique ($\text{w}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$219,63\cdot 10^{-4}$ ($^\circ\text{C}$)
Capacité calorifique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-6}$)	34,45 ($^\circ\text{C}$)

II-1-3-Caractéristiques du gaz naturel :

Le gaz est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. Il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. ^[1]

II-1-4-Les différentes voies de valorisation du gaz naturel :

Il est important de développer des sources d'énergies permettant à la fois de répondre à la demande et de remplacer les ressources déclinantes. De plus, les avancées significatives dans le domaine de la recherche sont nécessaires pour développer une gamme d'options énergétiques. Les recherches menées pour la valorisation du gaz naturel font parties intégrantes de ces objectifs. Ainsi, parler de « **valorisation du gaz naturel** » revient souvent à parler de « **valorisation du méthane** ».

Le développement des procédés de transformation du gaz naturel en matières premières de l'industrie pétrochimique on fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années. Sauf que les résultats obtenus sont encore insuffisants pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% ^[5,6] et pour la transformation directe du méthane en méthanol ^[7,8] et formaldéhyde, les résultats sont encore très insuffisants.

Aujourd'hui la seule voie intéressante et économique pour la valorisation du méthane est la production du gaz de synthèse (H_2+CO) selon les différents procédés existants.^[9]

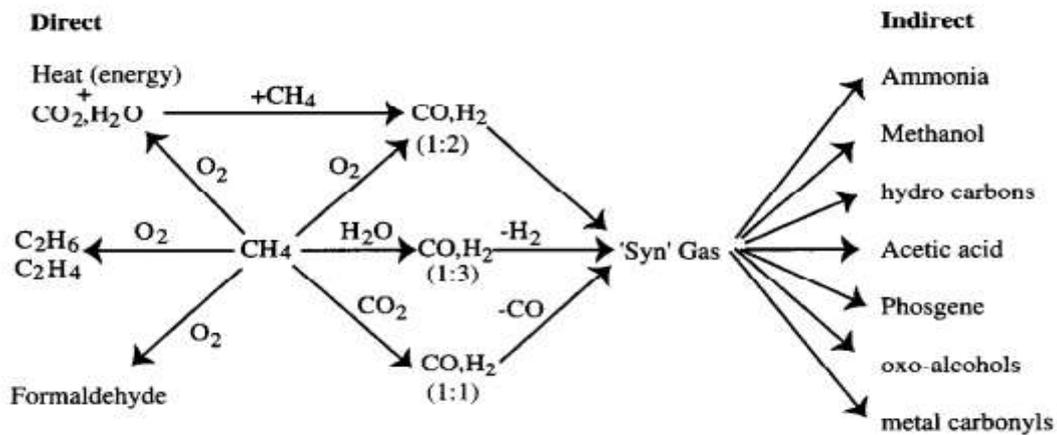


Figure II-1 : Production d'autres entités chimiques à partir du gaz naturel.^[10]

II-2-La vapeur d'eau dans les procédés industriels :

II-2-1- Importance de la vapeur :

Dans les procédés industriels, la vapeur d'eau est un fluide énergétique très utilisé dès qu'il s'agit de chauffer, de faire marcher ou utiliser comme réactif. On la retrouve dans les activités tel que :

- La pétrochimie,
- La chimie,
- L'agro-alimentaire,
- Les industries de transformation,
- Le chauffage urbain, etc.



Figure II-2 : Cycle de transformation de l'eau.

Si tant d'industriels ont choisi et continuent de choisir la vapeur d'eau, c'est par ce que ce fluide a des propriétés physiques particulièrement adaptées au transfert de chaleur. Par exemple, sa chaleur latente élevée permet d'obtenir un bon rendement thermique dans les échangeurs de chaleur ou encore la relation précise entre sa pression et sa température à l'état saturé autorise un bon contrôle de l'état du fluide.^[11]

II-2-2-propriétés thermique de l'eau :

Chaque changement d'état nécessite un transfert d'énergie qui modifie les forces de liaison entre les molécules. La quantité d'énergie nécessaire à un changement d'état s'appelle chaleur latente de changement d'état, que l'on différencie de la chaleur sensible qui ne provoque qu'une variation de température du corps sans en changer l'état physique.

Les propriétés physiques de la vapeur sont caractérisées par des grandeurs (pression, température, chaleur, volume massique ou encore masse volumique).

II-2-3-L'utilisations de la vapeur :

On utilise de la vapeur surchauffée dans les applications suivantes :

Turbines	<p>Toutes les gouttelettes d'eau injectées dans une turbine créent des érosions donc, en étant à une température nettement supérieure à celle de liquéfaction, on limite au maximum le risque d'apparition de ces gouttelettes. De plus, la détente, se produisant à l'intérieur des turbines, fournit un travail et absorbe de la chaleur. La surchauffe garantit donc l'absence d'eau et augmente le rendement de la turbine.</p>
Transport de vapeur	<p>Puisque le coefficient de transfert de chaleur est médiocre, on réduira les pertes calorifiques du réseau de distribution avec l'air ambiant, ce qui abaissera le taux de condensation et le nombre de purgeurs en ligne.</p>
Procédés industriels	<p>La vapeur de « dispersion » ou de « fluidisation » doit presque toujours être parfaitement sèche et ne pas se condenser.</p> <p>Si, dans un cycle couramment utilisé, la vapeur après détente dans une turbine, alimente un échangeur de chaleur, on désurchauffera la vapeur en injectant de l'eau qui pour les vaporiser empruntera l'enthalpie de surchauffe. Cette injection se fera à l'aide d'un désurchauffeur dont le débit d'eau sera fonction de la température de la vapeur partiellement désurchauffée.</p>

II-3-Le gaz de synthèse :

Le terme gaz de synthèse, souvent dénommé « Syngaz » est utilisé pour désigner des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de différents composés organiques. On trouve dans le gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combiné ou

non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. L'oxygène est toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou de dioxyde de carbone. Le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac et de fibre textiles. Sa transformation en carburant liquide est conduite par Fischer-Tropsch, du nom des deux chimistes allemands ayant obtenu du carburant à partir de charbon en 1923^[12]. Il est important de noter que le syngaz présente un pouvoir calorifique non nul. Il s'agit donc bien ici de procédés de conversion de combustible hydrocarbure, dont ne font pas partie les procédés de combustion, ou le produit formé a un pouvoir calorifique nul.^[13]

II-3-1-Le gaz de synthèse et ses matières premières :

Le terme gaz de synthèse désigne le produit issu des procédés de gazéification. Sa composition varie sensiblement suivant le type de matière première utilisée et le procédé de gazéification choisi. Le gaz de synthèse peut être produit 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.^[14]

II-3-2-L'utilisation du gaz de synthèse :

Aperçu général des applications de la gazéification

Depuis son apparition à l'échelle industrielle au début du XIXe siècle, le champ d'applications de la gazéification s'est considérablement élargi. Ces applications peuvent être regroupées en trois grandes catégories :

- **L'industrie chimique** est actuellement la plus grande consommatrice de syngas, et la tendance devrait se poursuivre dans les années à venir, Plusieurs produits chimiques dont la synthèse dépend du syngas. Cette filière d'utilisation du syngas est souvent appelée CTC (Coal to Chemicals) ou GTC (Gas to Chemicals), suivant l'origine du gaz de synthèse. Cinq produits sont identifiés par Higman et van der Burgt^[15] comme étant particulièrement représentatifs de l'industrie chimique : le méthanol, l'ammoniac, l'hydrogène, le CO, les oxo-alcools. La composition du gaz de synthèse utilisé pour chacune de ces applications peut fortement varier, et les procédés de gazéification sont généralement dépendants du produit que l'on veut produire à partir du syngas.

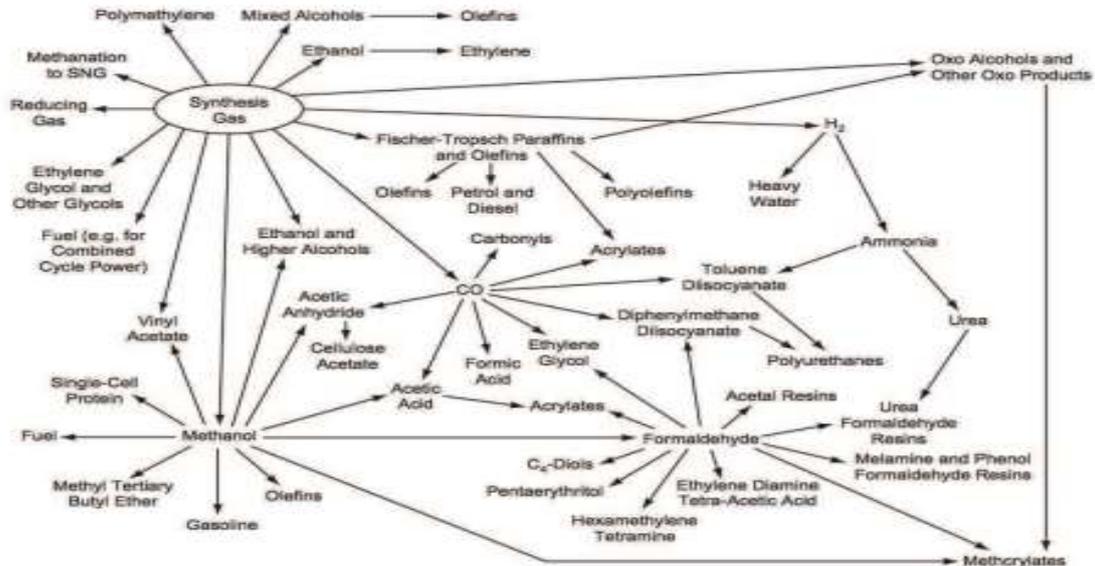


Figure II-3 :L'utilisation du syngas dans l'industrie chimique.^[14]

Pour la production de méthanol, nous nous intéressons à la production de syngas riche en CO. Le méthanol est un intermédiaire très important de l'industrie chimique, qui est utilisé pour la production d'un grand nombre de composés, tels que le formaldéhyde (34% de l'utilisation du méthanol, d'après Higman et van der Burgt ^[15] ou le méthyl tert-butyl éther (MTBE, 28%).

Le méthanol peut également permettre la production à grande échelle de diméthylether (DME), un composé chimique utilisé par exemple comme gaz propulseur dans les aérosols, qui pourrait devenir un substitut efficace au gasoil comme carburant des moteurs diesels, en raison de ses performances supérieures et de ses propriétés particulièrement attractives pour la protection de l'environnement.^[16]

- **Production d'électricité:** La production d'énergie électrique doit faire face à de nombreux défis, à la fois économiques, techniques et environnementaux. Les centrales à cycle combiné fonctionnant au gaz ou au fuel sont particulièrement attractives en raison de leurs bonnes performances énergétiques et de leurs faibles impacts sur l'environnement.^[17]

II-4-Généralités sur les procédés de production du syngaz:

II-4 -1- Généralités et historique sur les procédés de conversion des hydrocarbures :

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début du XX^{ème} siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr F.Bergius, puis il est développé en Allemagne à l'IG Farben pour la fabrication des carburants de synthèse. En 1930, la Standart Oil company de New Jersey réalisa les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures. D'autres réalisations suivirent rapidement, en Angleterre et en Allemagne principalement. A partir de 1970, le gaz naturel, de plus en plus abondant et moins onéreux, remplaça progressivement le naphta comme source d'alimentation. La principale raison de cette évolution est le cout de la matière première, la simplification du reformage et les meilleures performances énergétiques. Alors la taille de la section de reformage est l'élément limitant l'augmentation des capacités unitaires.

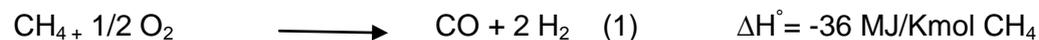
Le choix d'un procédé de production de « syngaz » est fonction du rapport H₂/CO souhaité en sortie de réacteur, de la pureté des produits, de la capacité de l'installation, de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, les procédés thermo-catalytiques de production de l'hydrogène principal constituant de syngaz sont les plus répandus.^[18,19]

Diverses voies de production de gaz de synthèse sont industriellement utilisées dont:^[20 ,21]

- L'oxydation partielle (PO_x)
- Le reformage à sec (DR)
- Le steam reforming(SMR)
- Le reformage autotherme (ATR)

II-4-2-L'oxydation partielle (PO_x) :

C'est une autre méthode valable commercialement pour extraire l'hydrogène des hydrocarbures. Ici, le méthane (ou d'autres charges d'hydrocarbures) est oxydé pour produire le monoxyde de carbone et l'hydrogène selon la réaction.



La réaction est exothermique, nécessite pas d'échange de chaleur et catalyseur à cause de la température élevée ^[22] et elle n'utilise pas la vapeur d'eau surchauffé, il est réalisé dans un réacteur plus petit, ce qui engendre un moindre cout en équipement, la réaction étant environ deux fois plus rapide que celle de vaporeformage.

Cependant, le rendement en hydrogène par atome de carbone, est inférieur. Cette réaction est réalisée en présence ou non de catalyseur, mais a quelque tendance à être limitée par un transfert de masse à cause des températures élevées ^[21, 22, 23]. La présence d'un catalyseur abaisse la température de la réaction, et promeut la sélectivité en CO et H₂, alors que les réactions de phase gaz conduisent plutôt au CO₂ et H₂O ^[24].

On conclut que l'oxydation partielle consiste à transformer une partie des hydrocarbures en oxyde de carbone qui est utilisé ultérieurement pour la décomposition de l'eau. Elle se distingue essentiellement du steam reforming par le fait qu'elle constitue une solution élégante d'apport de calorie.

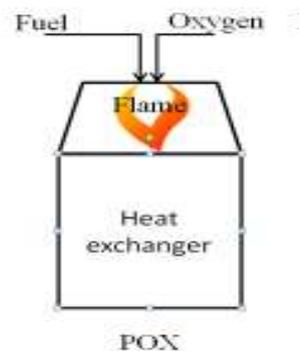


Figure II-4 : Design du réacteur pour POX. ^[25]

II-4-3- Reformage à sec (Dry Reforming, DR) :

Le reformage à sec (DR) consiste en une réaction entre l'hydrocarbure et le CO₂ pour former le gaz de synthèse : l'H₂ et CO (3). Cette réaction, très endothermique, présente un intérêt industriel, en particulier quand le méthane est utilisé comme hydrocarbure, pour la synthèse de méthanol, dans les procédés de carbonylation, Fischer-Tropsch, etc ^[26]. La réaction de DR est influencée par la réaction inverse de water gas shift qui peut avoir lieu simultanément ce qui conduit à un rapport global H₂/CO plus petit.



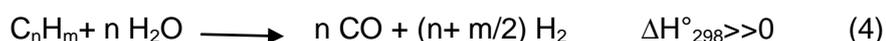
Une étude réalisée par Ross ^[26], sur le DR du CH₄, Montre que thermodynamiquement il est possible de réaliser cette réaction à basse température (<400°C), en dépit de la faible conversion du méthane pour des rapports CO₂/CH₄ bas. Le reformage à sec est favorisé à hautes températures et à basses pressions, en présentant la particularité d'être plus endothermique et de favoriser le dépôt de carbone ^[27]. La réaction de reformage sec du méthane (DRM) se présente comme une alternative, du fait qu'elles utilisent deux gaz à effets indésirables (réchauffement climatiques). D'autres parts, le reformage sec est capable

de produire l'hydrogène avec un faible rapport H₂/CO sous certaines conditions. Par conséquent, le procédé du reformage sec aura une signification importante de point de vue industriel et environnemental, particulièrement sur les catalyseurs à base de nickel du au faible cout et à la disponibilité des réactifs.

II-4-4-Vaporeformage (steam reforming, SR):

Le vaporeformage est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène et de syngaz. Le premier brevet faisant référence à la réaction, en présence d'un catalyseur à base de nickel, date de 1912 et la première unité industrielle a été mise en place au début des années 1930 à Baton Rouge en Louisiane(USA). La production d'hydrogène par vaporeformage est probablement la méthode la plus répandue dans les procédés chimiques industriels. [2]

Le vaporeformage d'un hydrocarbure s'écrit sous la forme :

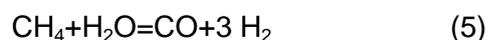


Ce type de procédé, qui opère en présence de catalyseur, permet de traiter des charges allant du méthane jusqu'à des coupes de point final 200°C, ces derniers étant actuellement peu utilisées. Elle fait réagir des hydrocarbures et de l'eau à température élevée et pression modérée à fin de rompre les liaisons C-C et C-H des réactifs et de produire un gaz de synthèse riche en hydrogène.

II-4-5-Steam reforming du méthane:

Au cours du vaporeformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau (comme principale agent d'oxydation), avec un temps de contact de plusieurs secondes, sur un catalyseur, suivant la réaction (5), 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 syngaz.

La réaction est très endothermique, le procédé est donc énergivore. A fin d'abaisser la température à laquelle la réaction se produit, des catalyseurs à base de nickel (Ni) sont couramment utilisés. Au cours de la réaction le méthane réagit avec l'eau comme principal agent d'oxydation [28], elle peut alors avoir lieu à partir de 600°, sous 25-30 atm.



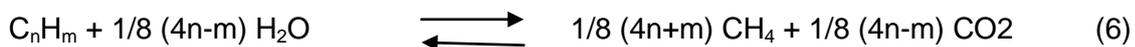
Le gaz naturel étant une matière première qui contient des éléments soufrés, du méthane et d'autres hydrocarbures gazeux (éthane, propane, butane) en faibles quantités. Le soufre est

un poison pour les catalyseurs utilisés, le GN est tout d'abord admis dans une unité de désulfuration.

Les catalyseurs utilisés pour la désulfuration sont majoritairement à base d'oxyde de zinc ZnO. Le soufre est piégé par réaction avec l'oxyde de zinc pour former un sulfure de zinc (ZnS). La réaction se fait dans un réacteur à haute température entre 840° et 950°C et à pression élevée (entre 20 et 40 bar). Malgré la loi de Le Chatelier qui nous indique qu'une haute pression est défavorable à la production de dihydrogène, celle-ci est nécessaire pour faire passer de gros débits de gaz à travers les canalisations.

Les réactions principales :

Le **SR** repose essentiellement sur l'oxydation ménagée du méthane ou d'autres hydrocarbures :^[28]



Les réactions de SMR:



Les réactions secondaires:

La formation de coke (cokéfaction) peut endommager les réacteurs en se déposant et en bouchant les tubes, selon les réactions :



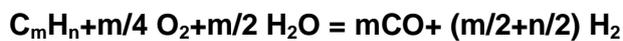
Les conditions de température et de pression sont donc choisies de façon à minimiser la formation de carbone solide compte tenu de ses différentes réactions. C'est pour cela qu'on choisit un rapport molaire entre la vapeur et le méthane (S/C) compris entre 1,5 et 3. L'eau en excès permet d'éviter la formation de carbone et de consommer ce qui s'est formé selon la 3^{ème} réaction. Trop d'eau en excès serait trop coûteux.

II-4-6-Reformage autotherme :

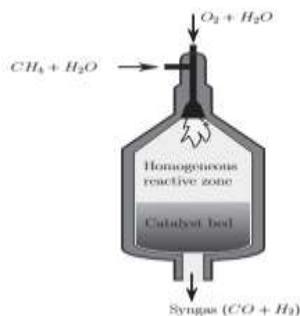
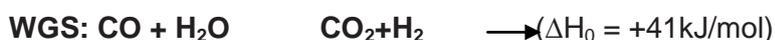
Le reformage autotherme du méthane est une combinaison des deux procédures : vaporeformage SMR et l'oxydation partielle POX. Ainsi, dans le vaporeformage il ya un contact entre un gaz riche en oxygène qui est la vapeur en présence d'un catalyseur.

Ici, ce procédé catalytique de reformage du méthane fait intervenir trois réactifs (CH₄, H₂O et O₂).Le reformage autotherme est conçu pour conserver de l'énergie, par ce que l'énergie requise est générer par l'oxydation du méthane. Puisque le procédé consomme l'énergie thermique produite, il est appelé autothermique.

Comme les procédés déjà citer son but est de produire le gaz de synthèse. La valeur de rapport H₂/CO du syngaz obtenu est en fonction des fractions de gaz réagit introduit dans le réacteur, donc sa valeur est de 2 à 1.^[29]



La figure II-5présente le schéma d'un réacteur ATR. Le gaz naturel et le dioxygène sont préchauffés et mélangés à la vapeur d'eau. Les deux flux gazeux résultants (CH₄+H₂O et O₂+H₂O) sont injectés de manière séparée par le haut de la chambre et parviennent dans la zone supérieure du réacteur où le méthane réagit majoritairement avec O₂ via des réactions d'oxydation partielle. Lorsque tout le dioxygène a été consommé les réactions de reformage du méthane en présence d'eau deviennent majoritaires. La réaction de water-gas shift (WGS)a lieu également, ainsi que des réactions de pyrolyse mettant en jeu des hydrocarbonés plus lourds. Dans la partie inférieure du réacteur, ces réactions sont favorisées par la présence d'un lit catalytique au nickel, afin d'obtenir en sortie de réacteur des propriétés proches de l'équilibre thermodynamique. La partie supérieure du lit catalytique étant soumise à des températures de gaz très élevées, comprises entre 1400 K et 1700 K.^[30]



FigureII-5 : Schéma d'un réacteur ATR.

II-5-Comparaison entre les différents types de procédés de conversion du méthane :

Globalement, nonobstant les différents types de procédés, le reformage du méthane est une opération très importante dans la matrice mondiale d'énergie. D'après les types de reforming vu auparavant, il s'est avéré que le procédé principal est celui de steam reforming, par ce qu'il possède la meilleure valeur de rapport H_2/CO , le gaz obtenu est l'idéal pour le développement de plusieurs procédés catalytiques. Mais ce procédé est considéré comme étant couteux, les autres types sont conçu alors comme des alternatives pour réaliser le reformage du méthane et ils ont été développé pour conserver l'énergie thermique, le choix doit donc tenir compte de la viabilité économiques et l'application de syngaz produit^[31].

Tableau II-3: Compositions optimales du gaz de synthèse selon le procédé envisagé.^[31]

Procédé	Composé optimale	Co-réactif
Ammoniac	$H_2/N_2=3$	
Méthanol	$(H_2-CO_2) / (CO+CO_2)=2$	
DME (Di-Méthyl-Ether)	$(H_2- CO_2)/ (CO+CO_2)=2$	
Fischer – Tropsh (haute T)	$(H_2- CO_2)/ (CO+CO_2)=2$	
Fischer – Tropsh (basse T)	$H_2/CO \approx 2$	
Acide acétique	CO	Méthanol
Alcools	$H_2/CO=1$	Oléfines
Hydrogène industriel	99,99 H_2	
Hydrogène pour piles à combustibles type PEMFC	<50ppm CO	
Gaz réducteur (ex : minerai de fer)	$(H_2O+CO_2)/(H_2+CO+CO_2+H_2O)<0,05$	

Mais pourquoi le steam reforming est la technologie la prédominante ?

- Haute production d'hydrogène ;
- Hautement mature et éprouvé ;
- Fiable ;
- Facile à opérer ;
- flexibilité liée au choix de la matière première et dans l'intégration de la chaleur ;
- améliore la fiabilité du streaming ;
- Adaptation de l'exportation de la vapeur suivant la demande précise ;

- Stable, rapide et une capacité efficace qui varie selon la demande et l'utilisation du syngaz ;^[31]

Tableau II-4 : Comparaison des technologies de génération de syngaz à partir du gaz naturel.^[32]

La technologie	Avantages	Désavantages
SMR	<ul style="list-style-type: none"> -Expérience industrielle étendu. -Sans apport d'oxygène. -La température de process est moindre. -Nécessite le meilleur rapport CO/H₂ selon l'utilisation de ce dernier. 	<ul style="list-style-type: none"> -Le rapport CO/H₂ généralement supérieur à CO/H₂ nécessaire quand le CO est nécessaire dans l'utilisation. -Plus grande émission d'air.
ATR	<ul style="list-style-type: none"> -Un rapport CO/H₂ favorable. -Une température de process inférieur à celle de POX. -Ecoulement faible du méthane. -La composition du syngaz en gaz naturel peut être optimisée par l'ajustement de la température de sortie de reformeur. 	<ul style="list-style-type: none"> -Une expérience commerciale limitée. -Nécessite l'apport d'oxygène.
POX	<ul style="list-style-type: none"> -Ne nécessite pas une désulfuration de la charge. -Absence de catalyseur qui permet la formation de carbone et, donc, opération sans vapeur, qui diminue significativement le contenu en CO₂ dans le syngaz. -Ecoulement faible en méthane. -Un rapport H₂/CO bas qui est considéré comme un avantages pour les applications qui nécessite un rapport<2.0. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite l'apport d'oxygène. -Le bas rapport de CO/H₂ est un désavantages pour les applications qui nécessitent un rapport>2.0. -Haute température de process.

II-6-Aspects thermodynamiques :

La réaction de vaporeformage est une réaction très endothermique. Elle nécessite des conditions de températures assez élevées ($T > 800^{\circ}\text{C}$) afin d'ajuster H_2 , par rapport à CO et CO_2 . Des pressions de travail assez fortes (10-40 bar) sont également employées industriellement. L'utilisation d'un catalyseur approprié pourra en particulier réduire la température de fonctionnement du procédé. Ce dernier contrôlera les mécanismes réactionnels et jouera donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions de vaporeformage. Mais un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction, son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique de celle-ci.

Quel que soit l'hydrocarbure considéré, une augmentation de la température s'accompagne d'une diminution de ΔG (énergie libre de Gibbs) de réaction. L'équilibre thermodynamique est donc de plus en plus déplacé vers les produits.^[1]

II-7- Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage :

Dans la problématique des réactions catalysées, et en particulier dans celles 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 ne fait partie ni des produits, ni des réactifs, et n'apparaît donc pas dans son équation-bilan. Dans le vaporeformage du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction, et ainsi d'éviter le domaine de température favorable à des réactions parasites. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour cette réaction, le support doit présenter une surface spécifique permettant de bien disperser les particules de la phase active pour réagir avec le méthane. Le choix de la combinaison catalyseur – support dans la catalyse joue également un rôle extrêmement important dans la nature des produits carbonés obtenus en fin de réaction.^[2]

Les catalyseurs utilisés pour le reformage du méthane sont fabriqués à partir d'une surface métallique pour adsorber et dissocier l'hydrocarbure ou le méthane et d'un support à base d'oxyde pour l'adsorption et la dissociation de l'eau. L'oxyde constituant le support de la phase métallique dispersée, le métal et un promoteur éventuel sont choisis en fonction de la charge pour résister aux conditions hydrothermales sévères auxquelles s'effectue le procédé de reformage et pour limiter la formation de coke, qui est un des soucis permanents du catalyseur. Le promoteur est ajouté dans la formulation pour améliorer la gazéification du carbone par la vapeur d'eau.

Bien que la plupart des métaux du **groupe VIII B(Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...)** soient actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir le nickel, dopé avec d'autres métaux ou oxydes. En effet, malgré le fait que les métaux nobles soient en général plus résistants à la formation de carbone, le nickel, d'un point de vue économique, représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels.

Des travaux de Trimm et Onsan^[33] et de Rezaei et coll.^[34] ont permis de classer les métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en vaporeformage du méthane.

Ils se trouvent alors par ordre d'activité décroissante.

Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pt \approx Pd >> Co \approx Fe

II-7-1-Différents types de catalyseurs de vaporeformage :

L'élément essentiel des catalyseurs de la réaction de reformage est le nickel, que ce soit pour le reformage du méthane ou celui des hydrocarbures lourds. La nature du support varie selon ces deux types de reformage. Les catalyseurs de reformage de méthane ou de gaz naturel sont constitués d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires, qui sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calcium, soit des aluminates de calcium, soit des oxydes de magnésium et(ou) d'aluminium. L'évolution des conditions du reformage sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires dits catalyseurs céramiques, très résistants, qui présentent des durées de vie importantes (de 8 à 10 ans). Cependant, leur surface de catalyse est relativement faible.

Différents types de catalyseurs sont actuellement disponibles sur le marché :

- Les catalyseurs pour le reformage de gaz naturel, ayant des teneurs en nickel de 10 à 16% en masse, avec support réfractaire à base d'alumine ou d'aluminate de calcium et parfois de magnésie ;
- Les catalyseurs résistants aux hautes températures pour le reformage de méthane et particulièrement le reformage secondaire contenant 3 à 6 % de nickel sur des supports très réfractaires à base d'alumine ;
- Les catalyseurs de reformage des produits plus lourds (naphta), contenant de fortes teneurs en nickel (20 à 25 %) sur support à base d'alumine et de magnésie, qui sont utilisés aussi en usage mixte gaz/naphta ;^[2]

Les principaux fabricants de catalyseurs de reformage sont : Haldor Topsoe (HTas R-67-7H), Süd-Chemie (SC : 11-9, G-91) et Johnson Matthey (JM, katalco25-4Q &23-4).

II-7-2-Apport catalytique du nickel :

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel (ex : catalyseur de nickel supporté par alumine) est disponible sur le marché grâce à leurs activités et leurs applications dans l'industrie pétrochimique (reformage du naphtha). Ils sont également efficaces pour la gazéification de la biomasse et indiqués non seulement pour l'élimination des goudrons mais aussi pour la diminution du méthane et la conversion du gaz à l'eau permettant de modifier le rapport H_2/CO . Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène. Il a été l'objet de différentes études catalytiques, en particulier le reformage catalytique du méthane ^[35] ^[32].

II-7-3-Propriétés du support influençant l'activité du catalyseur :

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. L'acidité du support est aussi un facteur important à prendre en compte. En effet, les supports acides favorisent la décomposition du méthane, mais ils augmentent le craquage du méthane et la polymérisation menant à une formation de carbone par cokage. Les supports basiques améliorent l'activation de la vapeur mais diminuent l'activité catalytique. Les températures élevées et la haute pression partielle en vapeur d'eau limitent le choix du matériau pouvant servir comme support pour le catalyseur. Un support avec une surface spécifique élevée comme l'alumine ou l'oxyde de chrome souffre du frittage important et d'un affaiblissement pour des températures supérieures à 500°C. Les supports stabilisés avec un ciment peuvent souffrir d'un rétrécissement et d'une diminution de la résistance mécanique après exposition à des températures élevées. En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents. Ainsi, Trimm ^[36] a reporté les classements suivants de supports oxydes :

(i) par ordre décroissant d'acidité : $SiO_2-Al_2O_3 > SiO_2-MgO > SiO_2 >> \alpha-Al_2O_3 > TiO_2 > ZrO_2 > CeO_2-ZrO_2 > CeO_2 > CaO, MgO$.

(ii) par ordre de stabilité thermique décroissante : $ThO_2 > ZrO_2 > CrO_2 > CaO, MgO > Al_2O_3 > CeO_2$.

Généralement, les solides denses avec un point de fusion élevé ont une résistance mécanique supérieure à celles des solides poreux avec un point de fusion bas. Dans certains cas, les oxydes de métaux alcalino-terreux sont utilisés pour augmenter la basicité du catalyseur.

D'autres supports ont été étudiés par Cai et coll. [37] Il s'agit d' Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. C'est le support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui présente les meilleurs résultats avec une conversion du méthane de 85% à 750°C et une très grande stabilité du catalyseur, contrairement aux autres supports. Il ressort de ces études que le support doit être basique ou faiblement acide Kus et coll [38], et qu'une forte interaction entre particules de métal et support doit exister Barbero et coll. [39]

II-7-4-Rôle du support catalytique :

Le support est une partie intégrante du catalyseur et ne peut pas être considéré séparément. Son rôle est d'obtenir une surface active élevée et stable. Les supports catalytiques fréquemment utilisés pour le reformage du méthane (Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , SiO_2 , ZrO_2 et TiO_2) présentent une porosité importante permettant d'avoir un long temps de contact entre les réactifs et le catalyseur. Le maintien d'une grande surface active est aussi important ; en effet, le support affecte la migration et la coalescence des particules (c'est-à-dire le frittage). Généralement, une forte interaction entre le métal et le support rend le catalyseur plus résistant au frittage et à la formation de carbone et permet par conséquent d'avoir un temps long de stabilité du catalyseur Wang. [40]

Les autres propriétés du support telles que la porosité et la capacité de réduction influencent aussi sur l'activité des catalyseurs. Par exemple, les catalyseurs poreux conduisent à un meilleur temps de contact entre les réactifs et le catalyseur. Le support doit être conçu avec une porosité permettant au gaz d'accéder à toute la surface de nickel disponible et doit être stable et inerte dans les conditions opératoires. L'inertie du support signifie que son activité pour les réactions indésirables est négligeable et il ne pourrait pas réagir avec un composé présent dans le procédé.

II-7-5-Forme et dimension des catalyseurs de reformage :

Les catalyseurs de reformage peuvent être produits sous différentes formes et différentes tailles. Leurs dimensions doivent permettre un remplissage facile du catalyseur dans les tubes, d'avoir un lit catalytique avec un ratio surface-sur-volume élevé et une faible perte de charge. Ils doivent aussi être assez robustes pour résister à l'abrasion et à la rupture lors de leurs traitements ou pendant les cycles thermiques. Les catalyseurs de reformage sont généralement sous forme d'anneaux cylindriques (types anneaux Raschig ou anneaux pleins cannelés) de 17 mm de diamètre et d'une hauteur de 17, 10 ou 6 mm. [2]

La diminution de la taille des catalyseurs pour un volume de lit équivalent permet d'augmenter l'activité catalytique cependant, elle augmente les pertes de charges. La figure II-6 présente un exemple de catalyseur de reformage. Dans la conception de la forme du

Le catalyseur, un certain nombre de facteurs doivent être pris en compte : le remplissage, la perte de charge, la surface spécifique, les propriétés de transfert de chaleur et la robustesse.



Figure II-6 : Exemple de catalyseur de reformage.

Actuellement, de nouvelles formes d'anneaux cylindriques cloisonnés offrant une plus grande surface spécifique et une perte de charge plus faible ont été développées. L'objectif est de limiter les pertes de charge, de minimiser les limitations diffusionnelles et d'augmenter la conductivité thermique du matériau. Ils sont généralement fournis à l'état oxydé. Pour diminuer la durée des premières mises en service des installations, il existe actuellement des catalyseurs pré-réduits.

La première forme de catalyseur de reforming est représentée dans la figure ci-dessous :

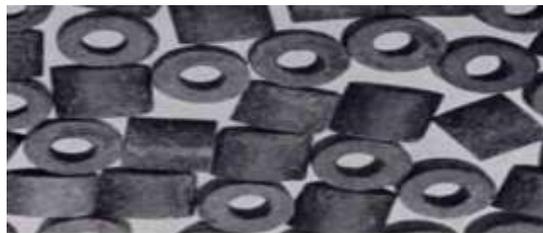


Figure II-7: Première forme de catalyseur de vaporeformage.^[41]

Exemple de l'amélioration de la température des tubes de reformage pour des formes différentes de catalyseurs du concepteur KATALCO_{JM}.^[41]

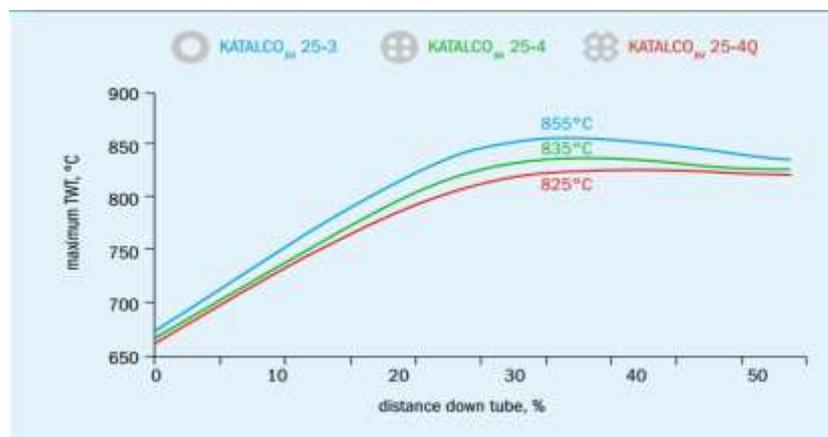


Figure II-8 : Amélioration de la température des tubes en fonction de la forme du catalyseur.

Récente forme pour le catalyseur de vaporeformage est représentée ci-dessous :



Figure II-9 : Forme la plus performante du catalyseur à base de nickel.

II-8-Vitesse et cinétique de la réaction de reformage :

La cinétique de la réaction de reformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel est largement étudiée dans la littérature. La majorité des auteurs s'accorde que la réaction est de premier ordre et directement proportionnelle à la pression partielle de méthane mais les énergies d'activation estimées varient considérablement (20 à 160 kJ/mol). Ces différences pourraient être expliquées par les limitations des transferts de chaleur et/ou de matière au sein du catalyseur. L'effet des limitations diffusionnelles a été étudié par (Bodrov et al, 1964 et 1967)^[42] qui ont montré que la vitesse de réaction du méthane sur un catalyseur conventionnel Ni/alumine dépend seulement de la pression partielle en CH₄, alors que sur une feuille en nickel (où on a moins de restriction par la diffusion), la vitesse de réaction dépend de la pression partielle en H₂O, H₂ et en CO. Le tableau II-5 présente les principaux modèles cinétiques proposés pour réaction SMR.

Tableau II-5: Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures.^[2]

Référence	Forme de la loi cinétique
Bodrov et al, (1964) ^[42]	Langmuir-Hinshelwood
Kohmenko et al, (1971) ^[43]	Temkin Identity
Rostrup-Nielsen, (1975) ^[44]	Two-step kinetics, power law
Toettrup, (1982) ^[45]	Pellet kinetics, power law
Xu et Froment, (1989) ^[46]	Langmuir-Hinshelwood
Aparaicio, (1997) ^[48]	Microkinetic Analysis

II-8-1-Mécanisme de la réaction :

Il n'existe pas d'accord général sur le mécanisme de la réaction de reformage. Les étapes les plus importantes sont : (1) la décomposition du méthane à la surface du métal en fragments d'hydrocarbure et en atomes de carbone, (2) l'adsorption dissociative de H₂O en

H et OH, (3) OH ou O se combine avec le C pour former du CO. La cinétique de la réaction SMR a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et publications dans la littérature.

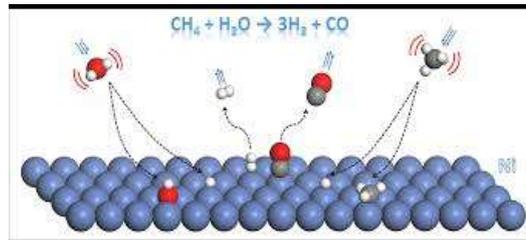


Figure II-10: Phénomène d'adsorption sur le catalyseur du nickel.

Les études cinétiques du reformage du méthane montrent l'impact considérable des conditions opératoires (température de réduction du catalyseur, composition et forme du catalyseur, ratio S/C utilisé...) sur la loi cinétique et des effets de limitations par les transferts de chaleur ou de matière. Le vrai mécanisme de la réaction SMR n'est toujours pas connu. Actuellement, le modèle cinétique de Xu et Froment est le plus utilisé pour simuler les reformeurs industriels.

II-8-2-Influence des paramètres opératoires sur la réaction de vaporeformage :

La conversion du méthane augmente lorsqu'on augmente la température quelle que soit la pression ou le rapport S/C. Elle augmente également lorsqu'on augmente le rapport S/C ou lorsqu'on diminue la pression. Les exigences sur la composition du « syngas » varient en fonction de son utilisation. Le changement de deux paramètres opératoires (la température et le rapport S/C) permet d'obtenir le ratio H₂/CO désiré.^[2]

En effet, pour le même rapport S/C, l'augmentation de la pression défavorise la réaction de reformage et augmente le rapport CO/H₂O comme le montre la (figure II-11)

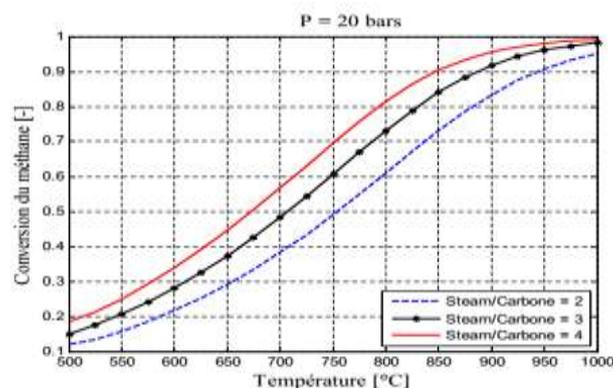


Figure II-11: Conversion du méthane à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et du rapport S/C.

Les figures II-12 et II-13 montrent l'évolution de la composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bars et pour un rapport S/C de 3.

La conversion du méthane et la sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température sont présentées sur la Figure II-11. Comme nous l'avons précédemment signalé, une augmentation de la température améliore la conversion du méthane. D'où l'augmentation de la sélectivité en CO lorsque la température augmente.

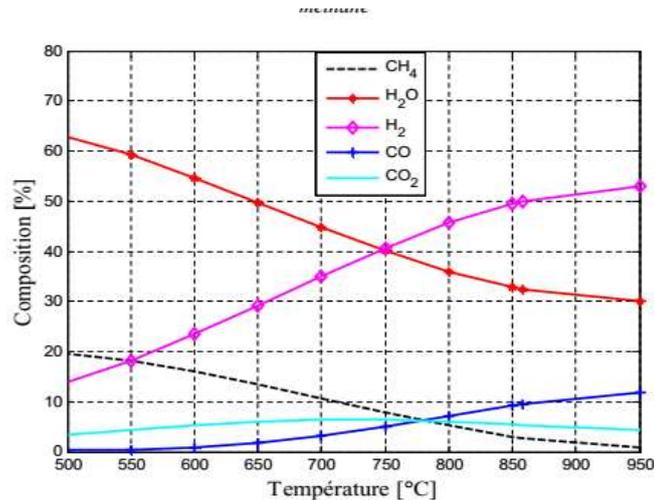


Figure II-12:Composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C égal à 3.

Globalement, le reformage à la vapeur du gaz naturel est fortement endothermique, la réaction entraîne une augmentation du nombre de moles. Dans ces conditions, l'équilibre thermodynamique favorise une conversion en méthane élevée à haute température et à basse pression ou un rapport S/C élevé.

Les usines modernes de production sont généralement dimensionnées pour un rapport S/C inférieur ou égal 3^[48]. En effet, un rapport S/C de 3 ou 2,5 réduit le débit massique et la taille de l'équipement. Il conduit d'autre part à une meilleure efficacité énergétique et permet de réduire les coûts opératoires de l'installation.

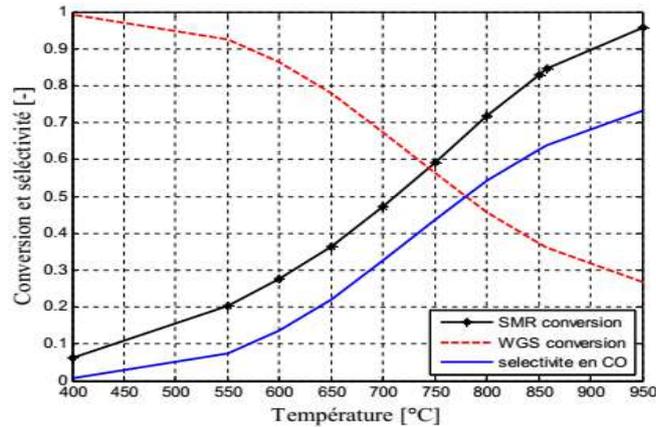


Figure II-13: Conversion du méthane et sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bars et un rapport S/C égal à 3.

Tableau II-6 : Influence des paramètres opératoires sur le process du SMR.

Paramètre	Plus/moins	Influence sur le process SMR
Rapport vapeur/carbone	Moindre (diminution)	-Meilleure efficacité énergétique. -Consommation moindre de combustible. -Augmentation de la charge consommée. -Augmentation de l'exportation de la vapeur.
Température de sortie de reformeur	Grande (augmentation)	-Meilleure efficacité énergétique. -Consommation élevée en combustible. -Consommation moindre de la charge -Augmentation de l'exportation de la vapeur. SR plus coûteux
Température d'introduction de la charge	Grande (augmentation)	-Consommation moindre en combustible. -Exportation moindre en vapeur. SR moins coûteux.
La température de Préchauffage	Grande (augmentation)	-Meilleure efficacité énergétique. -Consommation moindre en combustible. -Exportation moindre de vapeur.

Les conditions d'exploitation du four de vaporeformage sont :

- Le ratio S/C, le rapport molaire entre la vapeur et le carbone (méthane) ;
- La température de préchauffage, elle est de 350°C à 540°C ;
- La température de sortie du gaz de reforming est entre 750°C et 830°C;
- La pression ;
- Pas de dépôt de carbone dans les premières fractions du lit catalytique ;

Tel que : Une haute température résulte moins de méthane et plus de monoxyde de carbone, la haute pression fait augmenter le contant en méthane.

II-9-Désactivation des catalyseurs :

La désactivation d'un catalyseur correspond à une baisse de son activité et/ou de sa sélectivité durant son utilisation.^[49] Le temps caractéristique de ce phénomène peut s'étaler de quelques secondes à plusieurs mois. Les trois principaux mécanismes menant à la désactivation sont : le frittage, la formation de carbone et l'empoisonnement.^[50]

Il y a une distinction entre l'empoisonnement et la désactivation thermique. Pour l'empoisonnement, l'activité décroît plus rapidement que la surface spécifique alors que pour la désactivation thermique, la surface spécifique et l'activité décroissent en même temps. La désactivation dépend fortement des conditions opératoires et aussi de la nature des phases actives. La connaissance des mécanismes menant à la désactivation est nécessaire pour réduire les coûts liés au remplacement des catalyseurs et aux traitements post-réaction sur le catalyseur utilisé.

II-9-1-Frittage :

Le frittage est une perte de la phase active par la formation de particules de taille plus importante entraînant une diminution du nombre de site actifs. La désactivation par frittage, généralement irréversible, provient souvent d'une faible interaction entre le support et le métal. La température à partir de laquelle elle apparaît est fonction du point de fusion métal. Le frittage est généralement attendu à une température égale à la moitié de celle de fusion du métal. Pour le nickel, le point de fusion est égal à 1455 °C. Les facteurs qui influencent plus le frittage sont la température et la composition chimique de l'atmosphère autour du catalyseur ^[48]. Les températures élevées et la présence de l'eau augmentent considérablement le frittage. La présence d'alcalin (K) et/ou de sulfure peut également augmenter le frittage. Les autres facteurs pouvant l'influencer sont : la taille initiale des cristallites et leurs distributions. La structure des pores, la morphologie et la transition de phase du support déterminent la taille finale des particules de métal. La désactivation par le

frittage peut être limitée en travaillant à des températures plus basses de 0,3 à 0,5 fois celle du point de fusion du métal, en augmentant la dispersion et la surface active et en minimisant la présence de vapeur d'eau.

II-9-2 Empoisonnement :

La désactivation par empoisonnement des sites actifs est due à une forte chimisorption d'une impureté présente dans le mélange à traiter sur les sites catalytiques. Les poisons les plus redoutés pour les catalyseurs de reformage sont le soufre, le chlore, l'arsénite et les métaux lourds. La désactivation par empoisonnement est généralement irréversible. Elle peut être réduite en ajoutant un autre métal dans la phase active ou en modifiant la réactivité de la phase active. Elle peut être compensée par une augmentation progressive de la température de réaction. ^[2]

Le Nickel est un très bon adsorbant du soufre, une petite quantité de soufre peut causer des problèmes. Le Soufre peut totalement désactiver le catalyseur. ^[51]

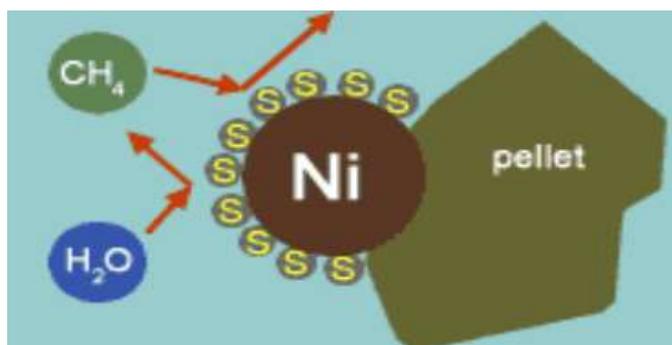


Figure II-14: Adsorption du soufre par le nickel.

II-9-3-Oxydation:

L'oxydation de la phase active métallique est l'un des facteurs pouvant causer la désactivation des catalyseurs de reformage. Elle se produit pour un rapport S/C élevé et une faible activité catalytique. Les métaux nobles ne sont en général pas très sensibles à l'oxydation. L'oxydation préférentielle des catalyseurs à base de nickel se produit pour des températures inférieures à 500°C. Dans les conditions normales de fonctionnement, l'hydrogène présent dans le procédé est suffisant pour réduire la surface de nickel et la maintenir active.

II-9-4-Formation de carbone :

Dans les conditions opératoires du reformage, certains réactifs peuvent complètement se décomposer et se déposer sous forme d'une fine couche de carbone à la surface du

catalyseur. Particulièrement pour les catalyseurs à base de nickel, le reformage du méthane implique la formation de carbone qui peut causer des problèmes opérationnels et la désactivation du catalyseur. En règle générale, les hydrocarbures lourds sont plus enclins à la formation de carbone que le méthane. Ceci est lié au fait que les intermédiaires initiaux de carbone de surface se forment plus facilement avec les hydrocarbures lourds. Les principales voies de formation de carbone à la surface du nickel sont résumées dans le tableau II-7. ^[48]

A basse température (< 500°C), les hydrocarbures adsorbés peuvent s'accumuler à la surface du catalyseur et lentement se transforme en un film non-réactif de polymère appelé « Gum » qui bloque et désactive le catalyseur. Ce phénomène peut être retardé par la présence de l'hydrogène. Notons qu'à cause de l'endothermicité de la réaction de reformage du méthane, l'utilisation d'un catalyseur à haute activité entraîne une baisse considérable de température sur les sites réactionnels et accentue le risque de former ce type de carbone.

Le « whisker carbon » est le second type de carbone susceptible de se former à la surface du nickel par diffusion d'atomes de carbone à travers les particules de métal. La vitesse de formation du carbone est moins importante sur les métaux nobles que sur le nickel ^[38]. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les métaux nobles ne dissolvent pas le carbone. Le carbone formé à la surface des métaux nobles est d'une structure difficile à distinguer de la structure du catalyseur.

Pour une alimentation en hydrocarbure et des conditions opératoires données (température et pression), la formation de carbone a lieu en dessous d'une valeur critique du rapport vapeur/carbone ^[48]. Ce dernier est égal à 1,2. En pratique, la formation de carbone se produit généralement avant que la limite thermodynamique ne soit atteinte. Par la promotion du catalyseur, il est possible de repousser la limite de la formation de carbone à la limite thermodynamique. Il est également possible de repousser la limite de formation du carbone même au-delà de la limite thermodynamique en utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles.

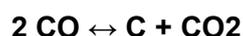
Comme indiqué dans le Tableau II-7, la formation de carbone n'entraîne pas forcément une désactivation du catalyseur. C'est la nature du carbone formé qui détermine dans quelle mesure l'activité catalytique sera affectée. ^[40]

Tableau II-7 : Formation de carbone durant le procédé SMR.

Type de carbone	Réaction	Phénomènes impliqués	Paramètres critiques
Gum	$C_nH_m = (CH_2)_n = \text{Gum}$	Blocage de la surface par la polymérisation des radicaux C_nH_m adsorbée à la surface : Désactivation progressive	Faible ratio S /C, absence d' H_2 , $T < 500^\circ\text{C}$, présence de composés aromatiques
Wisker carbon	$CH_4 = C + 2H_2$ $2CO = C + CO_2$ $CO + H_2 = C + H_2O$ $C_nH_m = n C + m/2H_2$	Brisure des particules catalytiques, (Wisker carbon: pas de désactivation de la surface)	Faible ratio : S/C, $T > 450^\circ\text{C}$, présence d'oléfines ou d'aromatiques
Pyrolytic carbon	$C_nH_m = \text{oléfine} = \text{coke}$	Encapsulation des grains de catalyseur (désactivation), dépôt sur la paroi du tube	$T > 600^\circ\text{C}$, long temps de séjours, présences d'oléfines empoisonnement au soufre

II-9-4-1-Les différentes formes de carbone et du coke :

Les définitions de carbone et coke sont quelque peu arbitraires et reliées par rapport à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la réaction de Boudouard,



Alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés et le carbone graphite. Les formes du coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et vieilli ^[52].

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur des catalyseurs métalliques (à base de nickel) à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures sont illustrés en figures II-14.

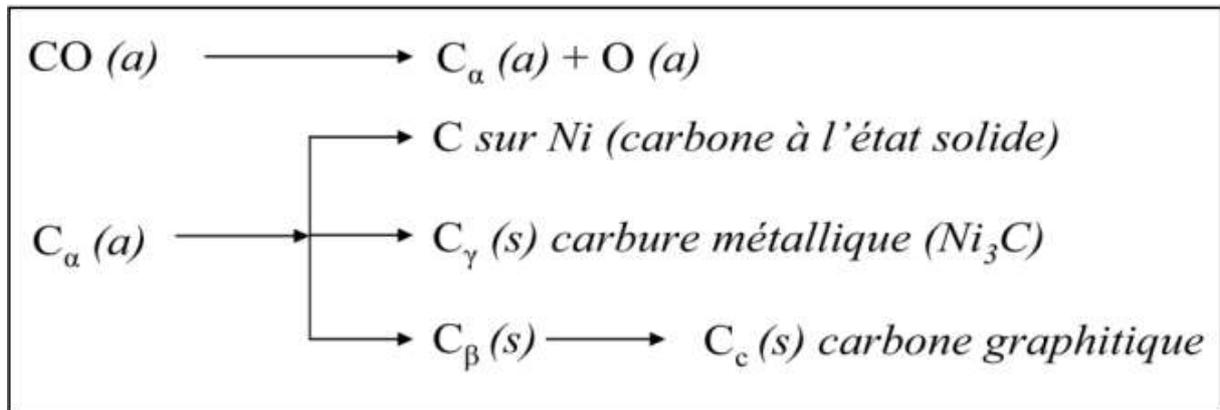


Figure II-14: Formation, transformation du carbone sur le nickel (a et s font respectivement références aux états adsorbé et solide)

II-9-4-2-Réduction du dépôt de coke :

Il y a plusieurs façons de réduire le risque de formation de coke dans les réactions de reformage à la vapeur. Certaines de ces approches incluent :

L'utilisation de la vapeur en excès de stœchiométrie nécessaire,

- L'utilisation d'un catalyseur avec des tailles de cristaux plus petits ;
- Addition de promoteurs au catalyseur à base Nickel ;
- L'utilisation de métaux nobles au lieu de Ni ou d'autres métaux de base ;
- Alliage de Ni avec d'autres métaux de base ou de métal noble ;
- Passivation de certaines des surfaces de Ni qui favorise la formation de carbone par du soufre ;
- L'utilisation d'un pré-reformeur, et la réalisation de la réaction dans des conditions oxydantes ;

II-10-Limites du procédé conventionnel de reformage :

La production du gaz de synthèse par vaporeformage nécessite une installation de taille considérable (Longueur : 30 m, largeur : 30 m et hauteur : 30 m) et un temps de contact supérieur à la seconde ^[48].

Un four de reformage actuel se compose d'une enceinte (ou casing) de taille variable selon la capacité de production. A titre d'exemple, un four de reformage d'une unité SMR pouvant produire jusqu'à 130000Nm³/h d'hydrogène mesure environ 17 m de haut, 20 m de long et 10 m de large. Dans l'enceinte du four, on trouve plusieurs rangées de tubes métalliques d'une hauteur d'environ 15 m et d'un diamètre externe d'environ 15 cm. Ces tubes sont remplis de catalyseur dans toutes leurs longueurs et c'est à l'intérieur de ces derniers qu'on fait circuler le mélange réactif vapeur d'eau / gaz naturel. Pour que la réaction de

vaporeformage du méthane puisse se faire, on chauffe l'ensemble par l'intermédiaire de brûleurs disposés régulièrement sur les murs internes de l'enceinte ou, selon la technologie choisie pour le four.



Figure II-15 : Exemples de Four de reformage à la vapeur.^[2]

Le procédé de reformage catalytique à la vapeur du gaz naturel en utilisant un réacteur à lit fixe est aujourd'hui bien connu et bien maîtrisé pour la production d'hydrogène à grande échelle. Cependant, son efficacité globale est considérablement affectée par les pertes thermiques. A cela s'ajoutent les risques de corrosion par « métal dusting » qui diminue la durée de vie de l'installation et les limitations par les transferts de chaleur et/ou matière qui empêchent d'utiliser totalement tout le potentiel des catalyseurs (facteur d'efficacité du catalyseur généralement égale à 0,1) ^[51].

Il n'est pas non plus adapté à la production d'hydrogène à petite échelle ou à des applications portables où la compacité, un démarrage facile et un bon contrôle de la température sont cruciaux.

Chapitre III : Les fours de steam-reforming

III-1-Introduction :

Un four est un outil utilisé pour élever la température d'un produit. Il peut être soit :

- Un équipement destiné uniquement au chauffage (exemple : réchauffage de l'acier avant déformation plastique, réchauffage de pétrole brut avant distillation) ;
- Un véritable réacteur dans lequel on élabore les produits (exemple : four de fusion de verre, four de vapocraquage de la pétrochimie). Il s'intègre généralement dans une ligne de production complexe dont il est un des éléments.

On trouve des 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. La spécificité des fours dépend de l'industrie appropriée : ^[52]

Les fours de l'industrie sidérurgique ;

Les fours de traitement thermique des métaux ;

Les fours de raffinage et de l'industrie chimique ;

Les fours de cimenterie ; Les fours de l'industrie verrière ;

Les fours des industries céramiques et des produits réfractaires ;

III-2-Grandeurs thermiques :

Il a fallu un temps incroyablement long dans l'histoire de la science pour établir une distinction entre les concepts de chaleur et de température, mais une fois cette distinction faite, des progrès rapides ont été réalisés. ^[53]

III-2-1-La température :

La **température** est la traduction à l'échelle macroscopique d'un état énergétique de la matière à l'échelle microscopique, à savoir :

- pour les **solides** : c'est l'état de vibration des atomes à l'intérieur d'un réseau cristallin ou de mouvement d'électrons pour les matériaux qui ont la faculté d'échanger des électrons (les métaux par exemple) ;
- Pour les **fluides** : c'est l'état d'agitation des molécules. La température s'exprime en degrés Kelvin (K) ou Celsius (°C) ;

III-2-2-Bases thermodynamiques :

La thermique est une branche de la thermodynamique, science qui décrit les échanges d'énergie entre différents constituants d'un système. La thermodynamique repose sur deux propositions fondamentales. L'une, appelée premier principe, exprime une propriété de conservation de l'énergie, considérée sous toute ses formes, au cours de la transformation d'un système isolé. Le premier principe peut être formulé de la façon suivante : lors d'une transformation, la somme des énergies mécaniques et calorifiques est égale à la variation d'énergie interne du système.

III-2-3-Chaleur sensible :

Lorsqu'un corps reçoit ou cède de la chaleur, s'échauffe ou se refroidit sans changer d'état, on parle alors de chaleur sensible. La variation de température T que va subir un corps de masse m est reliée à la quantité de chaleur Q par le coefficient de proportionnalité C_p (chaleur spécifique, ou capacité calorifique). La quantité de chaleur reçue par un corps de masse m de capacité calorifique C_p lorsqu'il passe d'un état initial à la température T_1 à un état final à la température T_2 s'exprime par : $Q_{1 \rightarrow 2} = m \cdot C_p (T_2 - T_1)$.

III-2-4-Chaleur latente :

On parle de chaleur latente lorsque le corps qui reçoit ou cède de la chaleur l'utilise pour changer d'état, sans que sa température ne varie. La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un matériau de masse m pour que, à température constante, celui-ci change d'état (solide \rightarrow liquide; liquide \rightarrow gaz) est donnée par : $Q = m \cdot L$ où L est le coefficient de chaleur Latente.

III-3-Modes de transfert de chaleur :

III-3-1-Transfert de chaleur dans les fours :

La finalité d'un four est de transférer de l'énergie à une charge (produits) pour élever la température. Ce transfert se fera par les trois modes de transfert de chaleur (rayonnement, convection, conduction), la plupart du temps simultanément, mais dans des proportions très variables.^[52,53]

L'énergie correspond à un transfert ou échange par interaction d'un système avec son environnement. Ce système subit alors une transformation. On distingue habituellement deux types d'énergie : i) le travail noté W qui peut prendre diverses formes selon l'origine physique du transfert en jeu (électrique, magnétique, mécanique.....), ii) la chaleur notée Q .

La thermodynamique classique ne s'intéresse généralement qu'aux états d'équilibre et aux variations entre ces états, grâce à l'utilisation de fonctions d'état, qui sur un plan mathématique sont des différentielles totales exactes. On pourrait d'ailleurs plus logiquement appeler cette discipline la thermostatique.

Le formalisme généralement utilisé nécessite ainsi seulement la connaissance des états initiaux et finaux sans pour autant examiner le processus de transfert d'énergie, ni les modes d'interaction ^[54,55] Les problèmes de transfert de chaleur sont nombreux, et on peut essayer de les différencier par les buts poursuivis dont les principaux sont :

- l'augmentation de l'énergie transmise ou absorbée par une surface ;
- l'obtention du meilleur rendement d'une source de chaleur ;
- la réduction ou l'augmentation du passage d'un débit de chaleur d'un milieu à un autre ;

III-3-2-Transfert de chaleur par rayonnement :

Principal mode de transfert pour les fours à haute température ^[55] , Le rayonnement thermique peut être considéré comme un cas particulier du rayonnement électromagnétique. L'exemple le plus simple est celui du rayonnement solaire. Le rayonnement thermique est le mode de transmission par lequel la chaleur passe d'un corps à haute température à un autre plus froid sans nécessité de support matériel. C'est donc le seul mode de transfert de chaleur qui peut se propager dans le vide. Le rayonnement thermique ne diffère des autres ondes électromagnétiques, comme les ondes hertziennes par exemple, que par son origine : la température. En effet tout corps rayonne tant que sa température est différente de 0K (supérieur).

Le rayonnement thermique est un phénomène de surface.

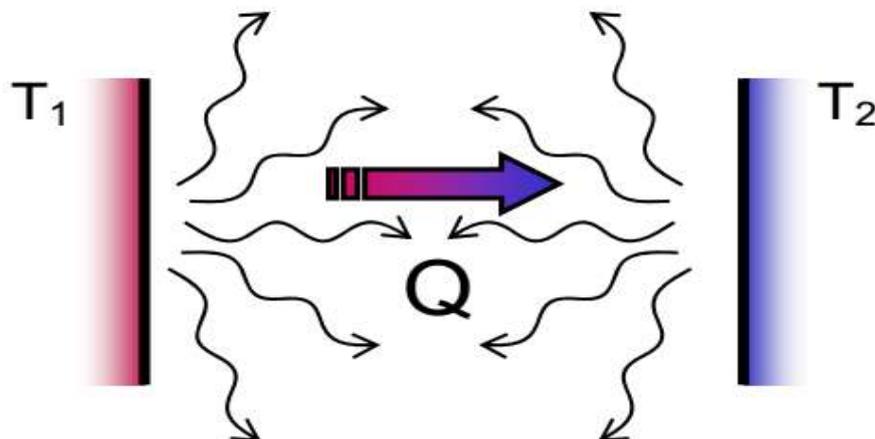


Figure III-1 : Principe de transfert de chaleur par rayonnement.

III-3-3-Transfert de chaleur par convection :

La convection est le mode de transmission qui implique le déplacement d'un fluide gazeux ou liquide (écoulement) et échange avec une surface qui est à une température différente. On distinguera la convection forcée (due à l'action d'une pompe, ventilateur...) de la convection naturelle dans laquelle le mouvement du fluide est créé par des différences de densité, elles mêmes provoquées par des différences de température.

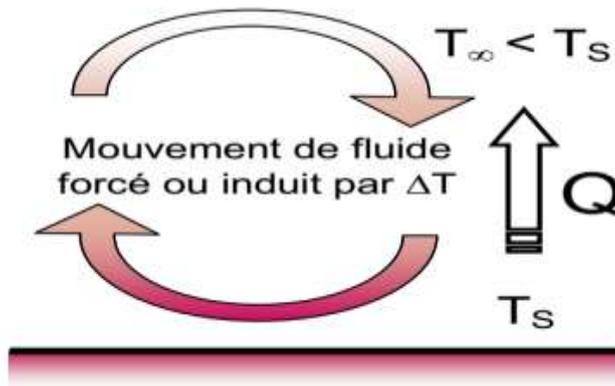


Figure III-2 : Principe de transfert de chaleur par convection.

III-3-4-Transfert de chaleur par conduction :

La conduction nécessite un support matériel et que son origine est microscopique, liée aux atomes et aux molécules du milieu où se produit la conduction. La conduction peut être vue comme le transfert d'énergie de particules les plus énergétiques vers les particules les moins énergétiques, à cause des interactions entre particules.

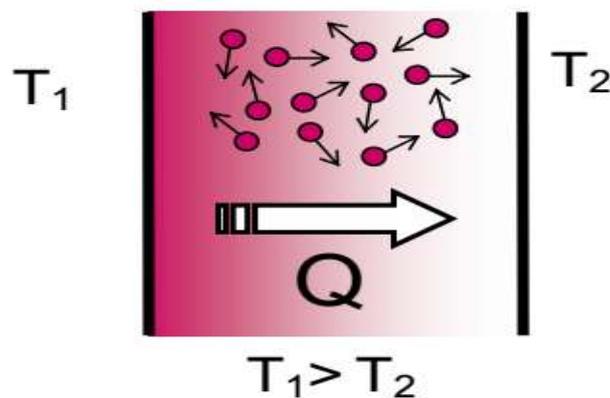


Figure III-3 : Principe de transfert par conduction.

III-4-Caractéristiques des fours de reformage :

Un four est conçu et calculé pour permettre de transférer au fluide une quantité de chaleur donnée, 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 en combustible 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 intégré 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.^[56]

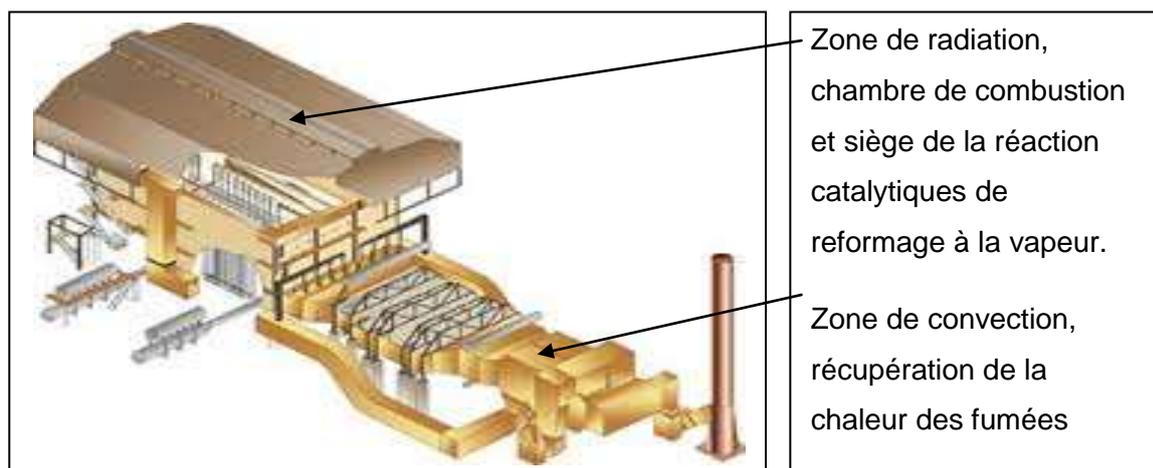


Figure III-4 : Exemple de conception 3D pour un reformeur du gaz naturel par la vapeur.

III-5-Les brûleurs :

Le transfert de chaleur aux tubes se fait essentiellement par rayonnement (radiation des flammes et des parois réfractaires du four). Il existe deux types de brûleurs

- les brûleurs radiants à flamme plate, disposés en nombre important sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes (brûleur latéraux) ;
- les brûleurs à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (10 fois moins), et dont la flamme irradie directement les tubes (brûleurs en terrasse, en voûte ou en sole) ;

Les brûleurs sont généralement alimentés en air de combustion préchauffé pour économiser l'énergie. Cependant, pour limiter les émissions de polluants comme les NOx qui se forment à haute température, il est nécessaire de limiter le préchauffage de l'air de combustion à 250-300°C et d'installer des brûleurs spéciaux à faible émission de NOx.

A la sortie de la zone de radiation, la température des fumées est généralement supérieure à 900°C et l'énergie peut être récupérée dans la zone aval dite de convection. Cette zone du four contient des faisceaux permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées qui sont extraites par des ventilateurs et rejetées à l'atmosphère à une température comprise entre 150 et 200°C. [2]

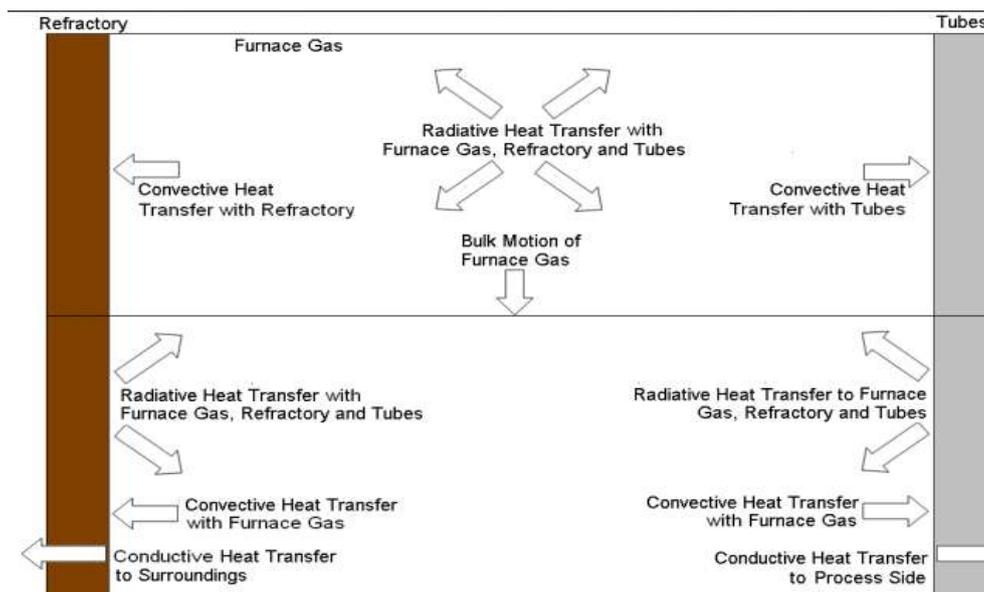


Figure III-5 : Rassemblement du mécanisme de transfert de chaleur. [67]

III-6-La combustion :

Les combustibles utilisés dans les fours de raffinage ou de pétrochimie sont des gaz, gaz naturel ou gaz de recyclage provenant du système de production ou encor des liquides, fuel oil commerciaux ou résidus.

Les réactions de combustion mettent en valeur les composés hydrocarbonés avec l'oxygène de l'air, ces réactions permettent de déterminer la quantité d'oxygène et donc l'air nécessaire à la combustion.

III-7- Excès d'air :

Pour avoir une combustion complète, c'est-à-dire sans présence de carbone dans les fumées sortante du four, il est nécessaire d'introduire dans le four une quantité d'air supérieur à celle strictement nécessaires à la combustion. Cette quantité est l'excès d'air qu'on exprime en pour-cent de la quantité d'air théorique.

Cette notion d'excès d'air est extrêmement importante. En effet, l'air inutile à la combustion est réchauffé au cours de son passage dans le four à la température des fumées, ce qui constitue une perte supplémentaire. Il ya donc intérêt à réduire l'excès d'air au minimum, sans toutefois descendre au-dessous d'une limite raisonnable, car l'apparition de CO dans les fumées réduit considérablement la quantité de chaleur dégagée par la combustion et peut fort bien rendre nécessaire d'augmenter la quantité de combustible, donc en définitive, diminuer le rendement plus que ne le fait un excès d'air légèrement plus élevé permettant une combustion complète. Les fours modernes, lorsqu'ils sont équipés de bruleurs bien adaptés aux combustibles utilisés, peuvent être conduits avec un excès d'air de 20% à 30%.

III-8-Rendement d'un four :

L'économie d'exploitation est un facteur prépondérant dans l'étude d'un four ; aussi la notion de rendement est importante.

On définit le rendement d'un four comme le rapport entre la quantité de chaleur absorbée par la charge réchauffé, par les réactions dans le cas d'un four- réacteur comme le reformeur et celle absorbée par la zone de convection soit pour le préchauffage de la matière première, soit pour la génération de la vapeur, une partie en général très faible de la chaleur non absorbée est perdue par conduction à travers les parois du four et en cas de dissipation des fumées à température encore assez élevée.

III-9-Conception des reformeurs :

La finalité d'un four en pétrochimie est de transférer de l'énergie à une charge (produits) pour en élever la température. Ce transfert se fera par les trois modes de transfert de chaleur .Il est aussi le siège des réactions catalytiques, l'élévation de la température d'une matière première se fait pour atteindre la température de réaction appropriée. ^[52]

Ces fours travaillent généralement à haute température et le principal mode de transfert spécifiquement dans la zone de radiation (catalytique) est le rayonnement.

Les fours de steam reforming font parti des fours de pétrochimie les plus importants.

Le four de steam reforming ou « reformer » en anglais est un équipement très important et complexe qui a pour but de produire le gaz de synthèse à partir d'un mélange d'une charge d'hydrocarbure et de vapeur d'eau, accomplissant le rôle d'un échangeur de chaleur et d'un réacteur. Il est utilisé dans plusieurs procédés chimiques, tel que le procédé de production du méthanol.

Dans les steam reformeurs du méthane moderne plusieurs composants font partis à cause de la très grande charge thermique requise, les reformeurs utilisent des tubes parallèles rempli de catalyseur dans une très grande zone de four tout comme l'énergie requise ^[59]. 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 rapport qualité-prix sera toujours le critère essentiel du choix, mais le nombre des références industrielles est aussi un facteur déterminant. Certaines techniques pourtant fiables ont disparu du marché par manque de compétitivité : coût trop élevé, vieillissement des références ; ce fut le cas de la technique ONIA-GEGI en France.

Le design d'un reformeur est régi par le flux de chaleur maximal imposable à la surface des tubes. Ce dernier détermine la surface globale d'échange de chaleur nécessaire et par conséquent le volume de catalyseur associé qui impose la géométrie du tube. Pour un flux de chaleur imposé, le volume de catalyseur varie linéairement avec le diamètre du tube qui est choisi selon des critères mécaniques ^[58].

Le design d'un reformeur doit aussi tenir compte des risques de corrosion par « métal dusting ».

Ce phénomène se produit en général lorsque le gaz provenant du reformeur secondaire est refroidi en dessous de la température d'équilibre de la réaction de Boudouard ^[61]. Les principales exigences pour un reformeur sont : une conversion totale, c'est-à-dire proche de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique à la sortie du reformeur, une faible température des tubes pour augmenter leur durée de vie, une perte de charge constante afin d'avoir le même débit dans tous les tubes, une bonne conception du reformeur et un catalyseur de très bonne qualité.

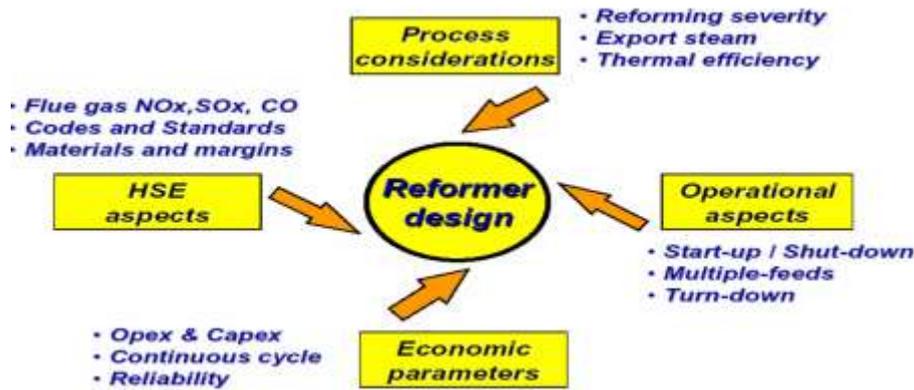


Figure III-6 : Les paramètres qui influent sur le design des reformeurs. [60]

III-10- Les différents types de fours de vaporeformage :

Parmi les technologies des fours les plus répandues, on trouve les divers types suivants :

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

III-10-1-Fours à brûleurs en voûte :

À l'origine, il y eut les fours de conception ICI (Imperial Chemicals Industries).

Ensuite de nombreuses sociétés ont conçu des fours originaux à partir de cette conception de base ; parmi les plus connues, citons : Kellogg, Davy – Power Gas, **Humphrey and Glasgow** et Uhde. Les fours verticaux avec brûleurs en voûte ont deux ou plusieurs rangées de tubes et des brûleurs disposés entre ces rangées ou entre les rangées d'extrémité et les murs réfractaires. [61]

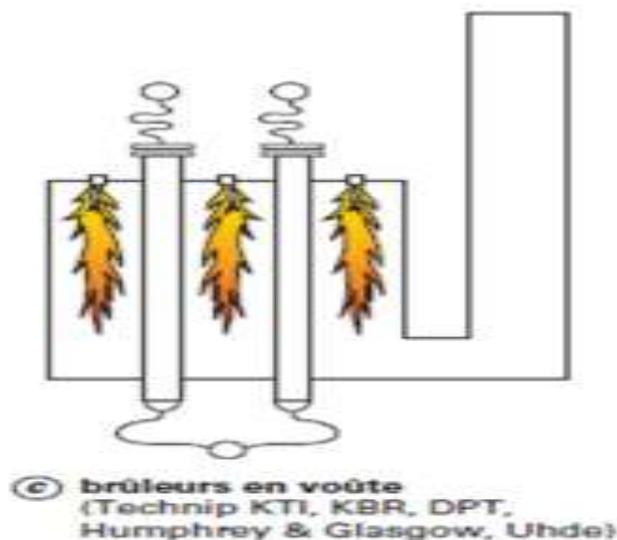


Figure III-7 : Arrangement des brûleurs pour les fours à brûleurs en voûte. [62]

Caractéristiques des brûleurs en voute :

- Foyer de combustion compact ;
- Nombre de brûleurs relatifs aux nombres de tubes ;
- Le même niveau d'entrée pour tous les brûleurs ;
- Flux de chaleur supérieur dans la zone d'introduction de la charge à cause de l'endothermicité de la réaction ;
- Le contrôle de la température extérieure des tubes ;^[61]

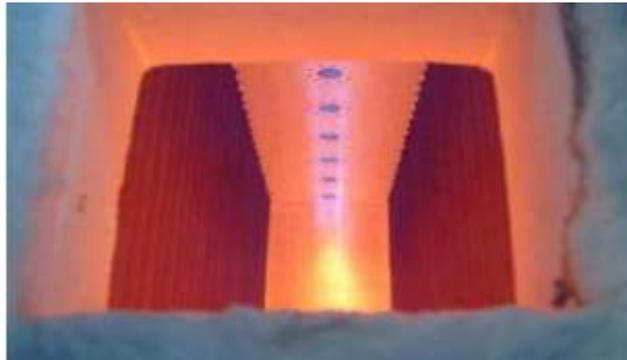


Figure III-8 : Apparence réel des brûleurs.^[60]

III-10-2-Fours à brûleurs latéraux:

Ces fours sont constitués d'une rangée de tubes ou de deux rangées de tubes disposés en quinconce entre deux murs réfractaires. De petits brûleurs radiants horizontaux sont répartis sur 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. La figure III-9 montre la disposition typique d'un Fours à brûleurs latéraux.^[61]

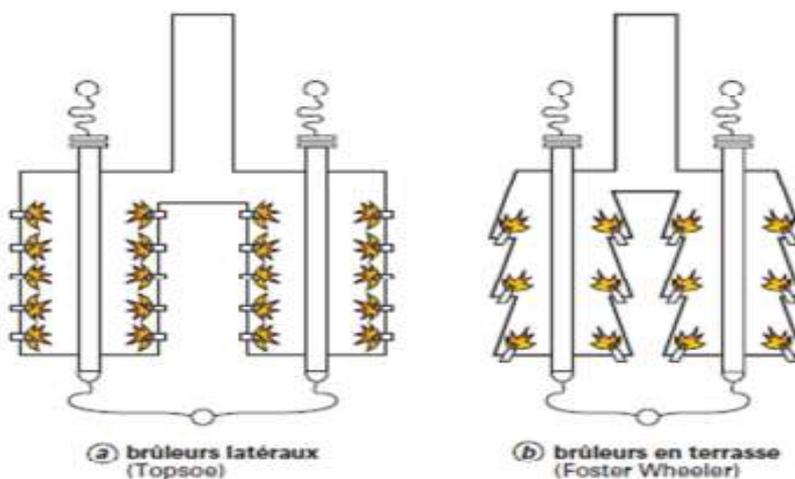


Figure III-9 : Arrangement des brûleurs pour les fours à brûleurs latéraux.^[61]

III-10-3-Fours à brûleurs en sol :

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. ^[61]

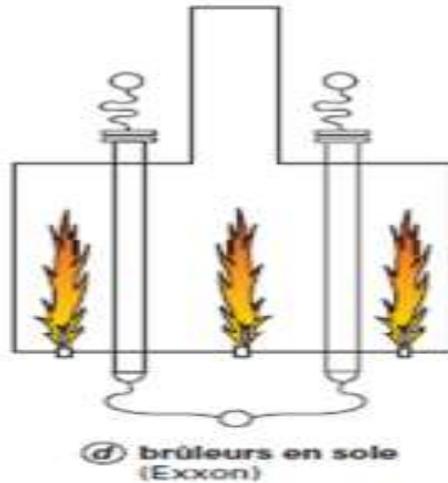


Figure III-10 : Arrangement des brûleurs pour les fours à brûleurs en sol. ^[62]

III-10-4-Comparaison entre les fours à brûleurs en voute et latéraux :

Tableau III-1 : Comparaison entre les fours à brûleurs en voute et latéraux: ^[60]

Paramètres	Fours à brûleurs en voute	Fours à brûleurs latéraux
Configuration de l'appareillage	Cellule unique	Multi cellule
Surface réfractaire/perte de chaleur	Base	> 1,5times
Nombre de brûleurs	Base	3-4 times
Température de surface des tubes	uniforme	Augmente
Utilisation de matériel des tubes	Presque complète	Partiel
Efficacités de la radiation	Grande	2-4% base
Maintenance	Non fréquente	Fréquente
Investissement	Base	Plus grand de 1,2 fois

III-11-Les tubes de reformage :

Les tubes utilisés sont généralement en acier fortement allié à base de nickel de longueurs comprises entre 10 et 15 m. Leurs diamètres intérieurs varient entre 80 et 130 mm et leurs épaisseurs de 10 à 25 mm. Les matériaux des tubes doivent présenter une très bonne résistance au fluage à haute température. Les tubes de reformage sont conçus pour une durée de vie moyenne de 100 000 heures ^[63]. Ils sont soumis à des très grandes contraintes puisqu'ils opèrent à hautes températures avec un fort gradient (450-900°C). Leurs résistances mécaniques dépendent fortement de la température maximale de la paroi (c'est-à-dire du flux de chaleur imposé). Une légère augmentation de la température maximale de paroi du tube peut entraîner une réduction importante de sa durée de vie.

Les tubes doivent d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais ils servent également de milieu de transfert de chaleur. Ils contiennent un mélange de vapeurs (CH_4 , CO , CO_2 et H_2) et à l'extérieur, ils sont exposés aux produits de combustion oxydants. L'augmentation de l'épaisseur des tubes risque de diminuer le transfert de chaleur et d'augmenter les contraintes thermiques. Les matériaux des tubes sont des alliages caractérisés par une forte résistance à haute température du fait de leurs teneurs en Ni et Cr élevées. La résistance mécanique des tubes est un élément capital de la conception du four. Sous l'action des variations de température, les tubes se dilatent ou se contractent de plusieurs centimètres. Des liaisons semi-flexibles en haut et/ou en bas, avec des contrepois ou des ressorts de suspension sont utilisées pour compenser les dilatations.



Figure III-11 : Ligne des tubes de reformage dans un four de steam reforming. ^[64]

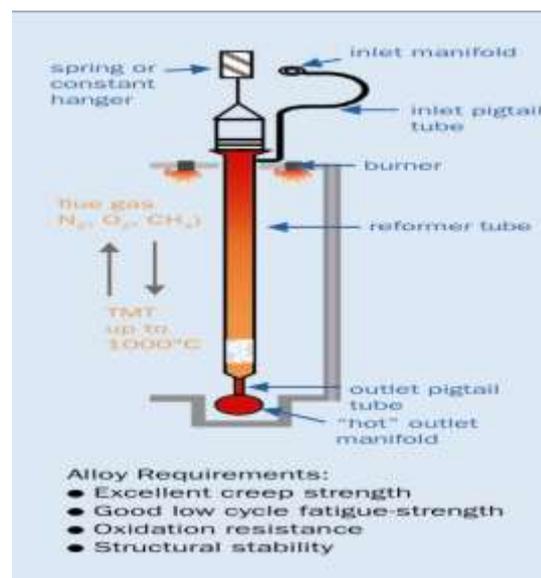


Figure III-12 : Tube de steam reformage et exigence d'alliage ^[65]

III-12-Les contraintes industrielles des tubes de reformage :

III-12-1-Corrosion et « métal dusting » :

L'endothermicité exige une température supérieure à 620°C pour que la réaction SMR atteigne une activité significative. D'autre part, à 20 bars, pour limiter les pertes en méthane non converti, la température de sortie des gaz réactifs doit être supérieure ou égale 900°C. Il faut par conséquent augmenter la quantité de chaleur fournie au réacteur. Les températures élevées que nécessitent le procédé et la présence d'espèces comme CO, CH₄ ou d'autres hydrocarbures accentuent les risques de carburation des matériaux du four et des tubes de reformage (Figure III-13). Ces derniers sont choisis pour leurs résistances à la corrosion en faisant un compromis entre les aspects économiques (recherche du moindre coût) et techniques (tenue mécanique, dureté, déformabilité, usinabilité, soudabilité, masse...). Les deux principaux mécanismes de corrosion carburante liée au transfert de carbone dans les matériaux sont : la carburation et la carburation pulvérulente ou catastrophique, communément appelée « métal dusting ». ^[66]

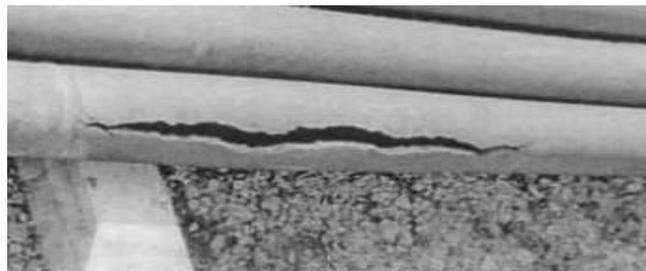


Figure III-13 : Carburation d'un tube de reformage. ^[67]

III-12-1-1 : Carburation :

La carburation consiste en la formation de carbures dans le matériau pour des températures principalement supérieures à 900°C; elle se produit dans des atmosphères ayant une activité en carbone inférieure à 1. Elle nuit à la ductilité et à la ténacité des matériaux, notamment à température ambiante, en raison des contraintes supplémentaires créées du fait de l'augmentation de volume liée aux carbures. Elle réduit aussi la résistance à l'oxydation et à la corrosion. ^[2]

III-12-1-2 : Le « métal dusting » :

Le « metal dusting » est une forme catastrophique de carburation qui se caractérise par la désintégration du matériau en poussière de graphite et en particules de métal. Ce mode de dégradation est généralement localisé, avec formation de piqûres et de crevasses qui peuvent conduire à des perforations. Il se rencontre dans des atmosphères très carburantes,

riches en H₂, CO ou hydrocarbures, pour des températures comprises entre 400 et 850°C (centrées sur 650-730°C suivant les matériaux). Le « metal dusting » est évité en réalisant un refroidissement brusque du « syngas » à la sortie du reformeur à l'aide d'un échangeur tubulaire « Waste Heat Boiler ».

III-12-2-point chaud et /ou bande chaude :

Une zone inactive remplie de carbone n'est plus le siège de la réaction endothermique de reformage, pour absorber le flux de chaleur de four de steam reforming, donc l'énergie thermique n'est pas transporter tout le long de tube vers les autres réactions, à ce niveau il ya alors développement d'un point chaud dans le tube de reformage.

Lorsque cela arrive approximativement à la même distance au dessous de la longueur du tube de reformage, ce phénomène est appelé une bande chaude.

Ils peuvent être facilement identifiés à travers un appareil d'imagerie thermique comme bande de région à très haute température, qui peut aussi déterminé la distribution des zones anormal de température sur la surface des tubes, la figure III-14 les montres avec la nomenclature selon la similitude.^[68]

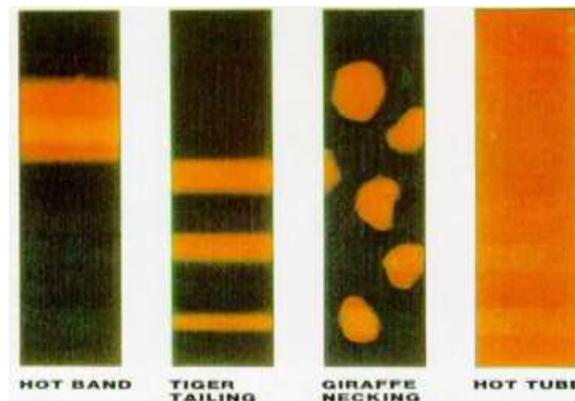


Figure III-14 : Image thermique d'un tube de reformage.^[69]

Pour réduire et/ou éliminer le dépôt de carbone et la formation des bandes chaudes ou point chaud, le catalyseur de reforming doit être suffisamment actif au dessous de 650°C pour que le système produise de l'hydrogène pour maintenir l'équilibre.

III-12-3-La durée de vie des tubes de reformage :

En usage, le tube de reformage n'est pas isotherme, il régit des gradients de température d'un à l'autre. Le changement de gradient de température entre l'augmentation la diminution tout le long du tube au cours de temps, puisque le catalyseur de réaction s'entassent en vieillissant.

Une chaleur non uniforme à l'entrée et une activité de catalyseur non homogène causé par l'entassement du catalyseur lors de la dilatation des tubes sous l'effet de la température et l'empoisonnement du catalyseur conduit à des points chauds.

Ce type de point chaud cause un taux de rupture dans une section relativement basse et augmente le risque de rupture dans le point considéré. Le design normal de la durée de vie des tubes est visé à 10 ans, basés sur l'expérience, test sur les fissurations et la métallurgie, mais les points et les bandes chaudes réduisent considérablement la durée de vie des tubes. ^[68] Transférer suffisamment de chaleur pour la réaction est essentiel.

Si on regarde à la trajectoire de la chaleur à partir des brûleurs jusqu'au site de réaction catalytique, on va rencontrer des régions distincts où le transfert est difficile. Ces régions sont les films minces qui recouvrent le tube et le catalyseur, ainsi que le mur du tube. Dans un effort d'amélioration de transfert de chaleur, les concepteurs modernes essaient de réduire l'épaisseur des murs. ^[70]

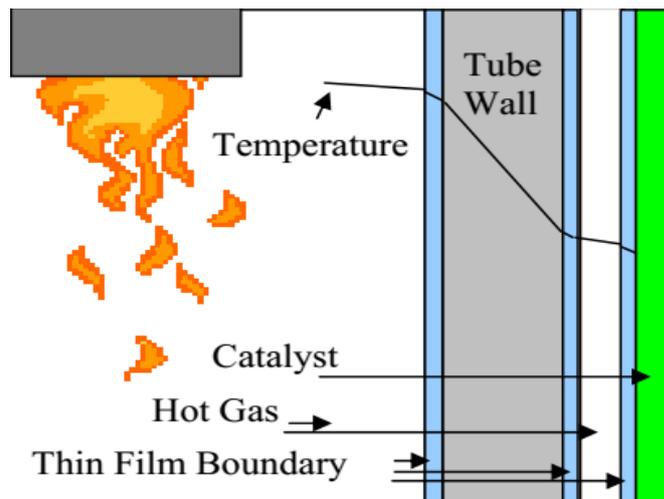


Figure III-15 : Contrainte liée au transfert de chaleur au niveau des tubes de reformage ^[70]

III-12-4-Distribution de débit de gaz :

Dans une large échelle, les reformeurs avec une centaine de tubes connectés en parallèle, il est important d'assurer que le débit de gaz désiré est uniforme à travers chaque tube. Si le débit de gaz à travers les tubes n'est pas uniforme, alors le profil de température varie tout au long des tubes et d'un à l'autre, l'efficacité thermique sera perdue ^[68]. Les caractéristiques du design influent la distribution de gaz et qui incluent le design de l'alimentation en gaz, l'empaquement uniforme du catalyseur dans tous les tubes. Plus vaste le paramètre important est l'empaquement du catalyseur ^[71]. S'il n'est pas uniforme d'un tube à l'autre, la pression

diminue et sera irrégulière, pour le débit de gaz, alors la conversion dans un tube à un autre sera différente. ^[68]

L'énergie thermique reprise de flux de chaleur de four avant l'évacué à l'atmosphère est une énergie significative à économiser dans le steam reforming du méthane. Les fours modernes ont un système d'échange de chaleur intégré, cette énergie est utilisé pour préchauffé la charge de reformage, générer et exporter de la vapeur.

III-13-Observations et maintenances de l'équipement de reformage :

III-13-1- Observation visuel :

- Tubes ;
- Bruleurs/flamme ;
- Le point chauds et la ligne réfractaire ;

III-13-2-Observation et mesure sur le terrain :

- La température de la peau des tubes ;
- Lecture thermo-graphique de la ligne réfractaire

III-13-3 Apparence des tubes :

Différentiation de couleur entre les tubes.

Déformation physique.

- Localisation de désactivation ou la formation de carbone ; cassure physique de catalyseur ;
- Sédimentation du catalyseur ; ^[60]

Partie Technologiques

Chapitre IV : Description de
l'unité de production du
méthanol (complexe
pétrochimique d'arzew
CP1Z)

En ce qui suit nous allons développer le système de production au niveau du complexe pétrochimique d'Arzew CP1/Z, unité de production de méthanol, section d'affectation « Section 200, four de steam reforming pour la production de gaz de synthèse ».

IV-1-Généralités :

Le méthanol de formule CH_3OH , est un liquide clair, incolore, possédant une odeur caractéristique température d'ébullition $T=64.5^\circ\text{C}$, température de fusion $T=-97.8^\circ\text{C}$, densité=0.7924 à 20°C . Chaleur de vaporisation est de 263Kcal /Kg. Il est explosif avec l'air comme, il représente une perte énergétique d'environ 50% par rapport au CO_2 .



Figure IV-1 : Forme géométrique de la molécule du méthanol.

Le méthanol trouve une large utilisation en qualité de solvant, de semi-produit pour la fabrication de matière indispensable à la synthèse organique (formaldéhyde, diméthyle téréphtalate, méthyl amine, méthacrylate de méthyle, CH_3COOH ,... etc.). Environ 35% du méthanol est converti en formaldéhyde, 13% en méthyl tertio-butyl-éther « MTBE », 10% en acide acétique. On fait la synthèse du méthanol par réaction d'hydrogène sur l'oxyde de carbone (CO) et l'acide carbonique. Ces gaz appelé également « gaz de synthèse » peut être obtenu par le Reforming à la vapeur du gaz naturel.

Le procédé de steam reforming consiste à mélanger le gaz naturel d'alimentation désulfuré et chaud avec de la vapeur d'eau, puis à faire réagir le mélange au-dessus d'un catalyseur approprié dans le four de reforming pour produire de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique. Le gaz, connu sous le nom de gaz de synthèse, est refroidi et comprimé jusqu'à la pression requise pour la synthèse du méthanol, avant de le faire réagir au-dessus du catalyseur chaud de synthèse et enfin de condenser le méthanol brut ainsi produit.

Le méthanol brut est purifié par distillation afin d'enlever l'eau et les impuretés (produits légers) qui se forment comme sous-produits de synthèse. La production du méthanol à partir du gaz de synthèse passe par plusieurs étapes successives :

- La désulfuration de la charge d'alimentation (gaz naturel) ;
- Le steam reforming du gaz naturel avec production de H_2 et CO ;
- Le refroidissement du gaz de synthèse ;

- La compression du gaz de synthèse ;
- La boucle de synthèse ;
- La détente et stockage du méthanol brut ;
- La distillation du méthanol brut ;
- Production de la vapeur d'eau par récupération d'énergie ;

La synthèse du méthanol au niveau du complexe CP1Z passe par sept sections successives : 100, 200, 300, 400, 500, 600 et 700.

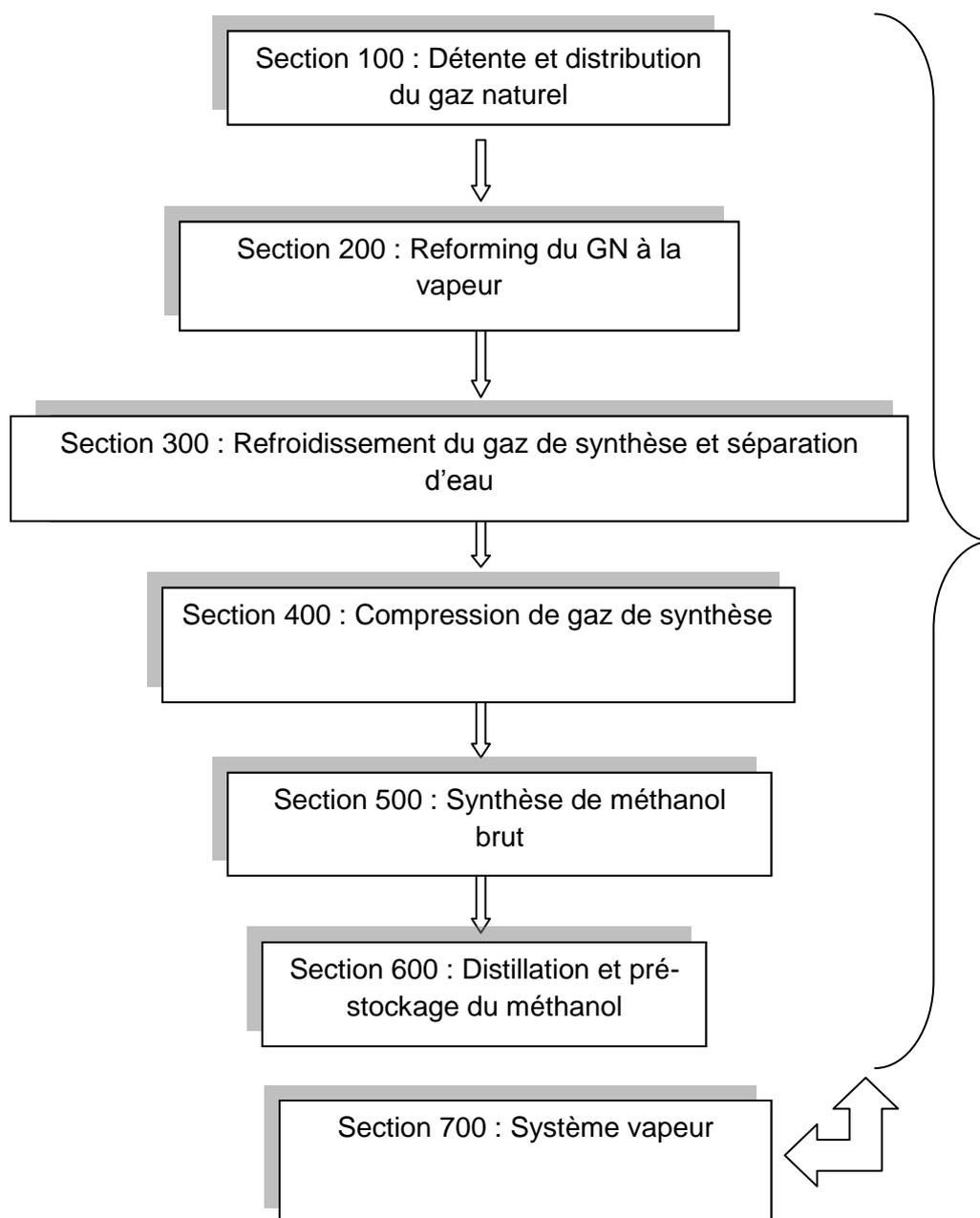


Figure IV-2 : Organigramme de production de l'unité Méthanol.

IV-2-Description des différentes sections de l'unité :^[72]

IV-2-1- Détente et désulfuration de la charge d'alimentation (Section 100) :

Le gaz, provenant du gazoduc, s'écoule vers le séparateur V106 à une pression de 32 bars où tous les hydrocarbures liquides seront éliminés. Le gaz naturel quittant le séparateur V106 est utilisé comme:

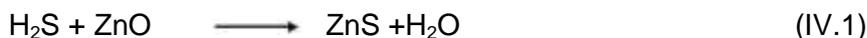
- Gaz combustible dans le four de reforming ;
- Gaz d'alimentation du procédé de vaporeformage ;

Le gaz de combustion est détendu à une pression de 8 bars par la vanne PICV103. Le gaz, alimentant le procédé, est détendu à une pression de 27atm par la vanne PICV105, puis il passe dans le réchauffeur de gaz naturel F204 situé dans la zone convection du four de reforming où il atteint une température de 400°C.

Dans le cas où le gaz naturel contient des traces de soufre qui constitue un poison pour le catalyseur du four de reforming ; de ce fait, la désulfuration du gaz naturel sera impérative pour diminuer la teneur de ce dernier qui ne doit pas dépasser 0,5 ppm en volume. Pour cela, un passage du gaz naturel au-dessus d'un adsorbant à base d'oxyde de zinc (ZnO) à environ 400°C sera nécessaire. (Actuellement au niveau du complexe CP1/Z d'Arzew l'adsorbant est isolé car le gaz naturel ne contient pratiquement pas de soufre.)

L'oxyde de zinc adsorbe le soufre présent dans le gaz naturel pour former le sulfure de zinc, garantissant ainsi la limite admissible du soufre dans le gaz naturel d'alimentation.

La réaction dans le désulfureur V105 s'écrit comme suit



Notons que dans le cas d'une présence de H₂S au niveau du four de reforming on assistera alors à la réaction d'empoisonnement du catalyseur à base de nickel par H₂S dans le four de reforming selon la réaction :



La figure IV-3 représente le schéma technologique de la section 100.

IV-2-2 Steam reforming (Section 200):

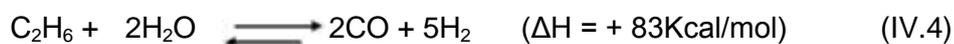
IV-2-2-1 Mélange vapeur d'eau / gaz naturel :

A la sortie du désulfureur, le gaz naturel désulfuré est mélangé à la vapeur d'eau de procédé surchauffée venant de la canalisation de vapeur à 28 bars. Le débit de gaz naturel est contrôlé par le régulateur de débit FRC101, et le débit de vapeur est contrôlé indépendamment par le FRC102. Le rapport molaire normal **vapeur / carbone** est de **3/1**. Compte tenu du risque de voir ce rapport trop baisser, ces deux débits sont surveillés étroitement. Un système de drainage approprié est prévu dans la zone des vannes de vapeur afin d'éliminer toute présence de condensat qui pourra se former durant l'arrêt de l'unité. Le mélange de vapeur et de gaz naturel s'écoule ensuite vers le collecteur d'entrée du four de reforming à une température d'environ 360°C et une pression d'environ 22,8 bars.

IV-2-2-2 Four de reforming :

Le gaz naturel désulfuré mélangé à la vapeur d'eau surchauffée alimente donc le four de reforming à 360°C et passe à l'intérieur des tubes où la réaction a lieu au-dessus d'un catalyseur à base de nickel. Le catalyseur de reforming est tassé dans 168 tubes verticaux et la chaleur nécessaire à la réaction (endothermique) est absorbée par le gaz par l'intermédiaire des parois des tubes. Le produit obtenu à la sortie du four de reforming à 850°C et 20 atm est un gaz de synthèse composé principalement d'hydrogène (H₂), de monoxyde de carbone (CO), d'anhydride carbonique (CO₂), de méthane et de la vapeur d'eau.

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



La figure IV-4 représente le schéma technologique de la section 200.

IV-2-3- Refroidissement du gaz de synthèse (Section 300) :

Le gaz de synthèse chaud sortant du four de reforming à une température de 850°C et à une pression de 20 atm est d'abord refroidi dans une chaudière de récupération H301 à une température d'environ 375°C par échange de chaleur avec de l'eau bouillante portée à une

température de 301°C. Le gaz de synthèse sortant de H301 est ensuite refroidi à environ 157°C dans un réchauffeur d'eau d'alimentation chaudière H302; le gaz sortant de cette dernière avec de l'eau condensée entre dans le séparateur V303 où l'eau est envoyée vers l'unité de récupération des condensats de procédé. Le gaz saturé s'écoule vers le rebouilleur H610 de l'unité de distillation de méthanol V601 où le gaz est refroidi à environ 142°C avec condensation de l'eau. Le gaz de synthèse sortant du rebouilleur H610, contient encore de l'eau qui est séparée du gaz dans un deuxième séparateur V605 et renvoyé vers l'unité de récupération des condensats; le gaz s'écoule ensuite vers un réchauffeur d'eau d'alimentation H303 où il est refroidi à environ 126°C.

Le réchauffeur H303 est monté au-dessus du réfrigérant final H304, le gaz de synthèse s'écoule vers le bas du réfrigérant H304 où la chaleur est échangée avec de l'eau de refroidissement, réduisant la température du gaz à environ 40°C. Le gaz de synthèse refroidi sort de l'échangeur H304 avec de l'eau condensée et pénètre dans un troisième séparateur V302 où l'eau est éliminée et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats.

La figure IV-5 représente le schéma technologique de la section 300.

IV-2-4-Compression du gaz de synthèse (Section 400) :

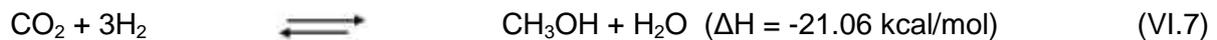
Le gaz de synthèse est comprimé d'une pression de 17,5 atm à la pression de la boucle de synthèse qui est de l'ordre de 51,8 atm dans un compresseur de synthèse centrifuge K401 à deux étages. Le gaz sortant de K401 est mélangé avec du gaz sortant du séparateur de méthanol V502 à une température égale à 40°C. Le mélange gazeux passe ensuite dans un compresseur K402 où il est comprimé à une pression égale à 53,7 atm et une température égale à 70°C.

La figure IV-6 représente le schéma technologique de la section 400.

VI-2-5- La boucle de synthèse (Section 500) :

La boucle de synthèse est la section de l'unité où une partie du gaz de synthèse est convertie en méthanol. Le gaz sortant du compresseur K402 s'écoule vers l'échangeur H501 où il est réchauffé jusqu'à 245°C par le gaz sortant du convertisseur V501 à une température de 270°C. Celui-ci est refroidi alors jusqu'à une température de 146°C. Le gaz préchauffé pénètre dans le convertisseur V501 à une pression de 52,7 atm.

Le V501 est un récipient cylindrique vertical contenant 4 lits de catalyseur à base de cuivre où se passent les réactions de synthèse du méthanol:



La température du catalyseur dans toutes les parties du convertisseur est supérieure à 210°C. Le gaz chaud sortant de la base de ce convertisseur V501 s'écoule ensuite vers le côté tubes de l'échangeur H501 où il préchauffe l'alimentation du convertisseur tout en étant lui-même refroidi à une température d'environ 146°C. Le gaz s'écoule ensuite vers H510 et il refroidi jusque 62°C, le gaz s'écoule ensuite vers le condenseur de méthanol H502 où il est refroidi à environ 40°C par échange de chaleur avec de l'eau de refroidissement. A ce niveau, la plus grande partie du méthanol est condensée sous forme liquide. Le mélange constitué de gaz et du méthanol liquide s'écoule ensuite vers le séparateur de méthanol V502 où le liquide est séparé du gaz. Le gaz recyclé sec s'écoule pour se joindre au gaz de synthèse produit pénétrant dans la boucle complétant ainsi le circuit.

La figure IV-7 représente le schéma technologique de la section 500.

IV-2-5-1- Détente et stockage du méthanol brut :

La pression du méthanol brut condensé à 40°C dans le séparateur de méthanol V502 est réduite à 4,5 atm. Dans le ballon de flash du méthanol V503 la plupart du gaz dissous se sépare du liquide et il est éliminé à la partie supérieure du ballon puis renvoyé au collecteur du gaz combustible pour être brûlé dans le four de reforming; le méthanol brut est stocké dans le réservoir T651.

IV-2-6- Distillation du méthanol brut (Section 600) :

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.

IV-2-6-1-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°C 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.

IV-2-6-2-Gaz de stripping :

Durant la plus grande partie de la vie utile du catalyseur de gaz de synthèse du méthanol, la concentration des produits légers dans le méthanol brut est faible, et les gaz permanents dissous dans le liquide sont suffisants pour purger les produits légers du système. Vers la fin de la vie utile du catalyseur, une quantité plus élevée de produits légers est produite, et du gaz de stripping supplémentaire pourrait être nécessaire pour l'élimination efficace des produits légers.

IV-2-6-3-L'élimination 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 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 IV-8 représente le schéma technologique de la section 600.

IV-2-7-Système de vapeur (Section 700) :

La production de la vapeur passe par les étapes suivantes :

- L'eau condensée récupérée des trois séparateurs (V303, V302, V605 s'écoule vers le dégazeur (V751) pour éliminer les gaz sous l'effet de l'air à travers une pompe.
- L'eau obtenue entre dans un réservoir d'eau puis sera pompée par (P751_{A-B}) et se mélange avec l'eau déminéralisé (utilité). Le mélange s'écoule vers l'échangeur (H303) puis vers le dégazeur pour éliminer les gaz par l'hydrazine.

Ce dégazeur contient quatre plateaux, évent (PSV). Il reçoit la vapeur BP provenant de la pompe Q701, la vapeur BP du séparateur V701 (CBD), une quantité d'eau condensée du flash pot et due l'échangeur H606.

- L'eau pompée par (PQ701_A, PQ701_B à vapeur et PE701_C électrique) chemine vers échangeur H302 puis vers le four (zone de convection) F206 qui chauffe l'eau (eau est à l'état liquide). Ce dernier s'écoule vers F208 qui a la relation avec H301 et F205 pour fabriquer la vapeur comme une chaudière (c'est l'étape vapeur humide). La vapeur humide HP=82 bar chemine vers F203 (la zone de convection) pour être sécher.
- La vapeur sèche HP=82 bar va vers la turbine (Q401) de compresseur pour son fonctionnement et cette vapeur sort avec MP₁=27 bar qui ira vers four (F201) où elle se mélange avec le gaz et vers la turbine de la pompe (PQ701_{A-B})
La turbine marche sous l'action de cette vapeur- pour sortir avec BP=3,4 bar. La vapeur BP va vers le circuit vapeur BP. La vapeur MP₁ est régulée par la vanne

Prcv701. La vapeur $MP_2=24$ bar est régulée par la vanne Prcv703 et elle va vers les turbaux pompes (Q402, Q421, Q422, Q431, Q432, Q201) et sort avec la vapeur BP régulée par la vanne Prcv702. La vapeur BP obtenue va vers l'utilité pour se condenser.

La vapeur permet de faire fonctionner les machines les plus importantes au moyen de turbines à vapeur et par conséquent d'économiser l'énergie électrique.

***HP** : haute pression= 88 kg/cm^2 .

***MP_{1et2}** : moyenne pression. **MP₁**= 30 kg/cm^2 , **MP₂**= 24 kg/cm^2 .

***BP** : basse pression= $4,2 \text{ kg/cm}^2$.

La figure IV-9 représente le schéma technologique de la section 700.

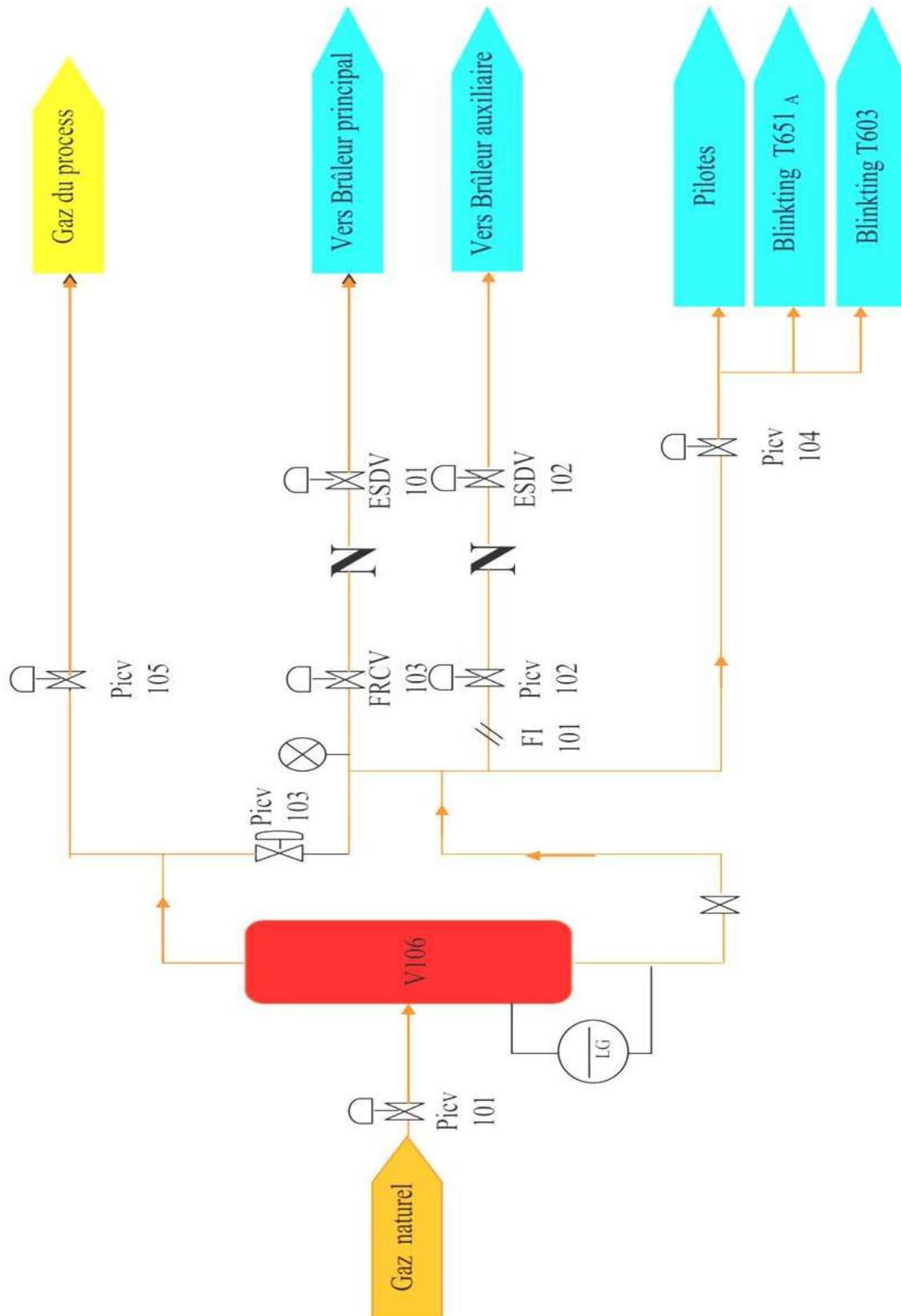


Figure IV-3 : Schéma technologique de la section 100.

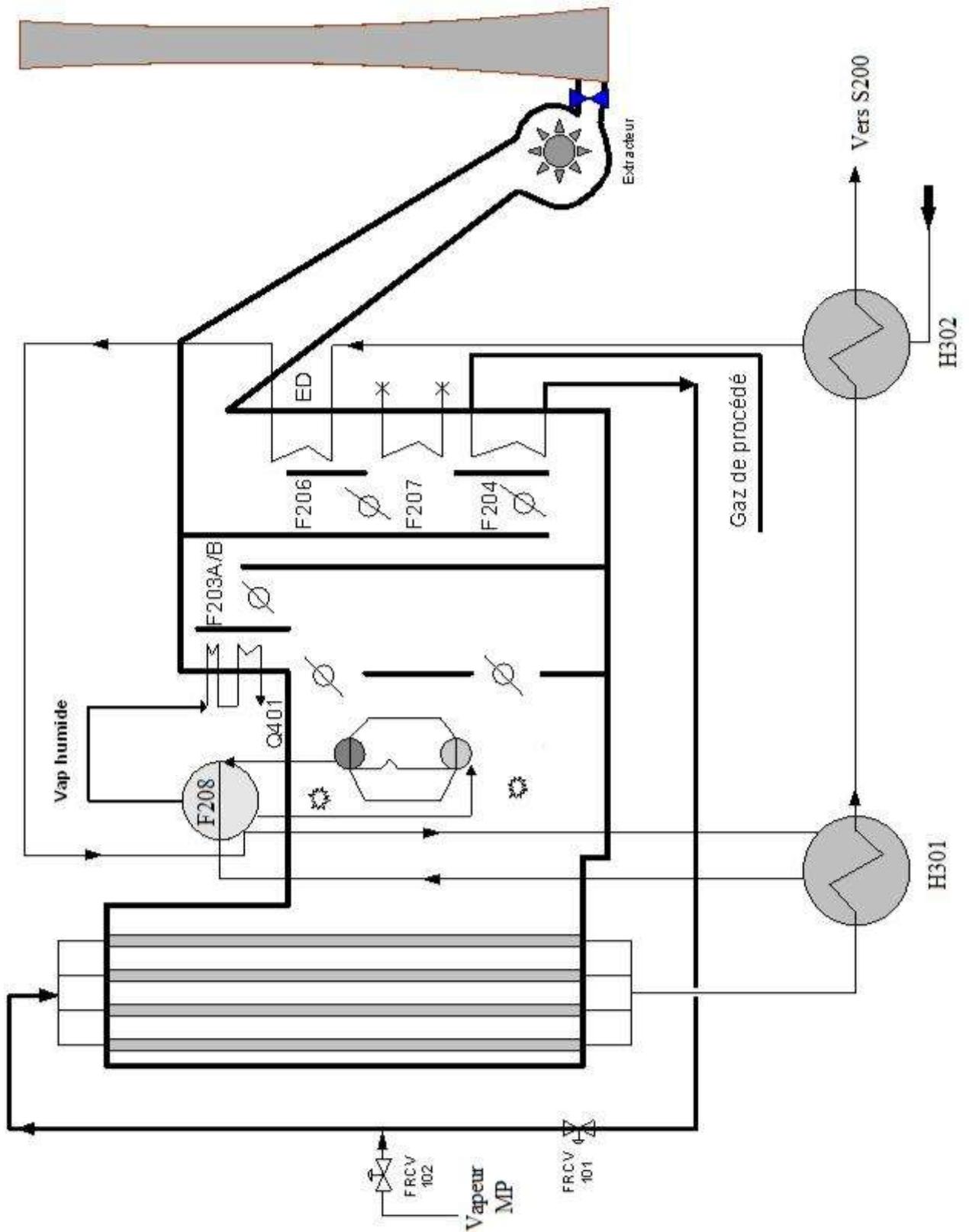


Figure IV-4 : Schéma technologique de la section 200.

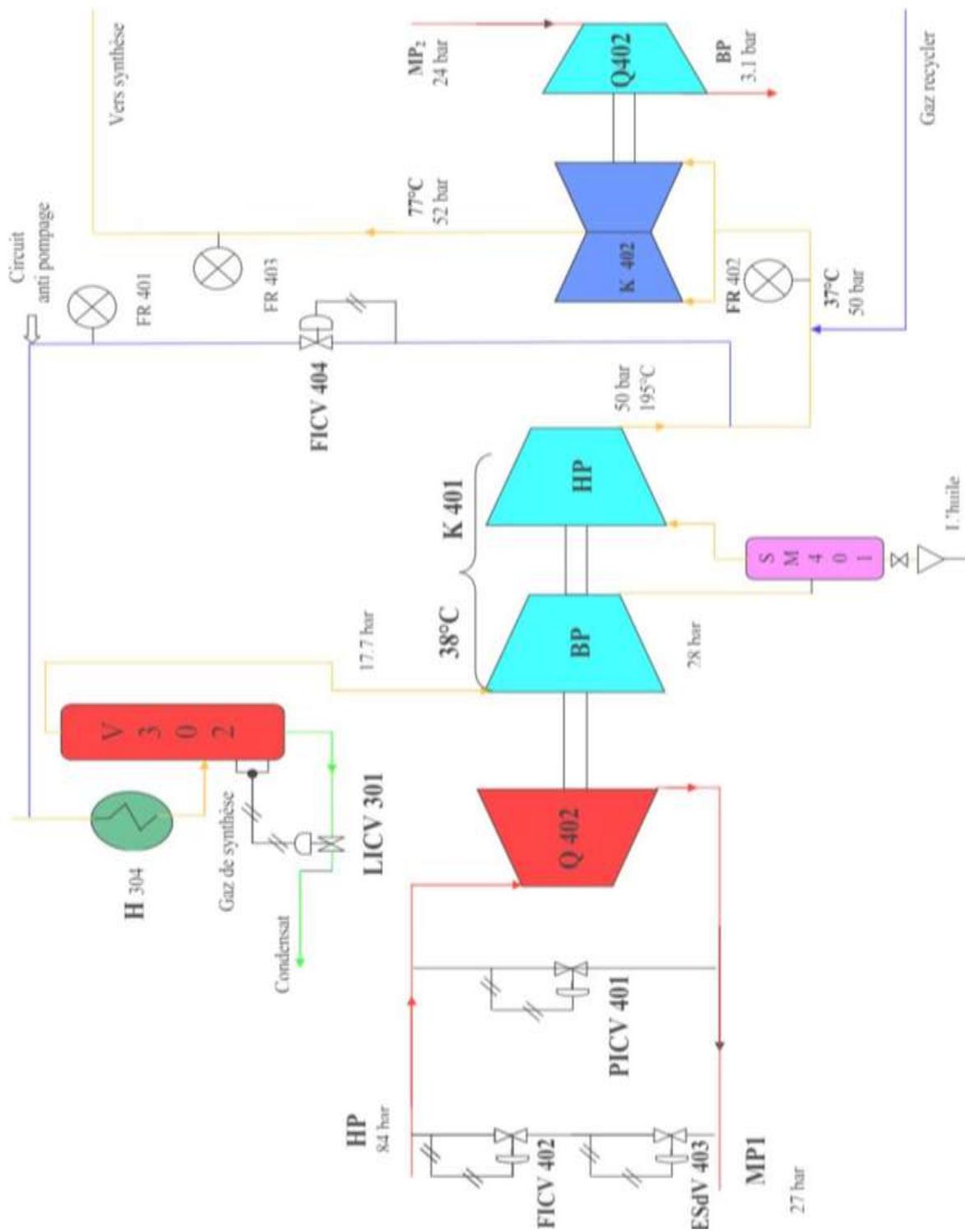


Figure IV-6: Schéma technologique de la section 400.

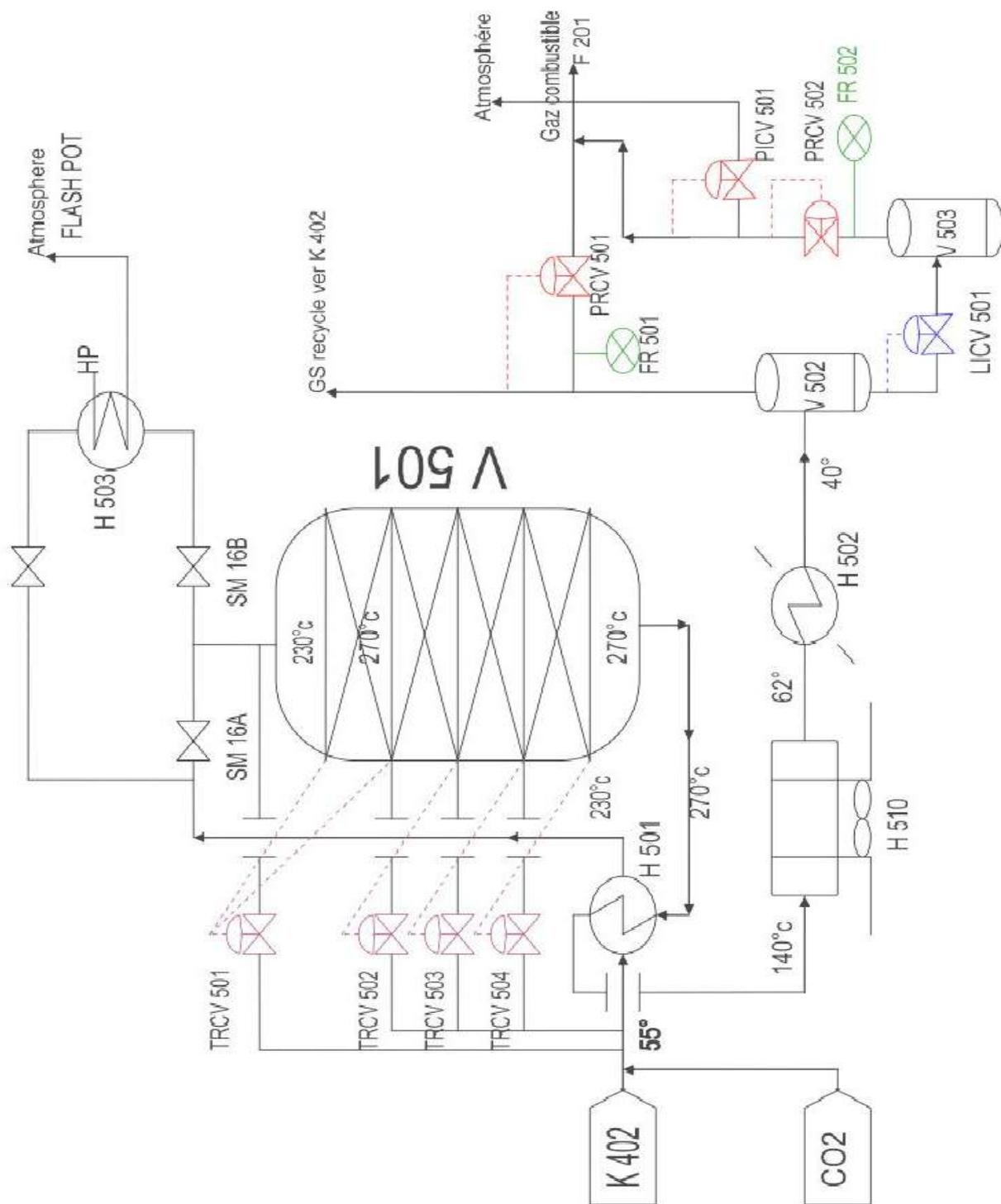


Figure IV-7 : Schéma technologique de la section 500.

IV-3-Description du four de steam reforming F201 : ^[73]

Dans le four de reforming, le gaz de procédé s'écoule au-dessus d'un catalyseur de reforming ou il réagit pour former de l'hydrogène, de monoxyde de carbone, de l'anhydride de carbone, du méthane et de la vapeur d'eau. Le catalyseur est entassé dans des tubes verticaux supportés qui se trouvent dans le four, le gaz absorbe la chaleur nécessaire à la réaction par les parois des tubes. Le gaz de synthèse sort des tubes à **20 atm** et à une température **850°C, selon l'état d'usure du catalyseur**. 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 sont fixes à leur extrémité inférieure, et ils sont suspendus, par leur extrémité supérieure, à un système de contrepoids conçu pour offrir un support presque permanent aux tubes, à toutes les températures. 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 (pig tail), 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. 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.

IV-3-1-Système de combustion:

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 section de distillation. Dans les 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 (PC 101).

IV-3-2-Systèmes de fumées :

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 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 préréglées pour donner les caractéristiques de combustion correctes à une pression particulière de la boîte de four. La valeur de calcul de cette pression est de - 10 mm d'eau (relative à la pression atmosphérique) et elle est contrôlée automatiquement par PIC 201 qui déclenche les aubages d'entrée vers le ventilateur K201.

VI-3-3-Zone de Convection :

La zone de convection est la partie du four de reforming 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. Les fumées sortent de la boîte de four par les tunnels situés au bas de ce dernier, à une température de 987°C (après avoir tenu compte de l'entrée d'air), et sont refroidies à dans une série de cinq échangeurs de chaleur pour refroidir 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 serpentín.

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. La chaudière possède aussi une capacité de réserve suffisante (en conjonction avec les

brûleurs auxiliaires) pour produire les 20% supplémentaires de vapeur nécessaires à la marge de calcul du système de vapeur. L'eau qui se trouve dans les tubes est généralement en ébullition à 301°C.



Figure IV-10 : Chaudière à circulation F205.

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.

La zone de convection est munie de 4 brûleurs auxiliaires situés en amont de la chaudière **F 205**. Ceux-ci ne sont pas normalement utilisés mais on les met en marche chaque fois que l'on a besoin de plus des vapeurs que celle produite en refroidissant les fumées seulement.

Lorsqu'ils ne sont pas allumés, ils sont fermés pour empêcher l'entrée d'air froid de l'atmosphère. Il s'agit encore de brûleurs à tirage induit similaires à ceux du four de reforming, sauf qu'ils ne brûlent normalement que du gaz naturel.

Le gaz combustible provient du collecteur de gaz naturel et va à une pression contrôlée (PIC 102) au collecteur de brûleurs. Le débit de gaz naturel est indiqué par FI 101.

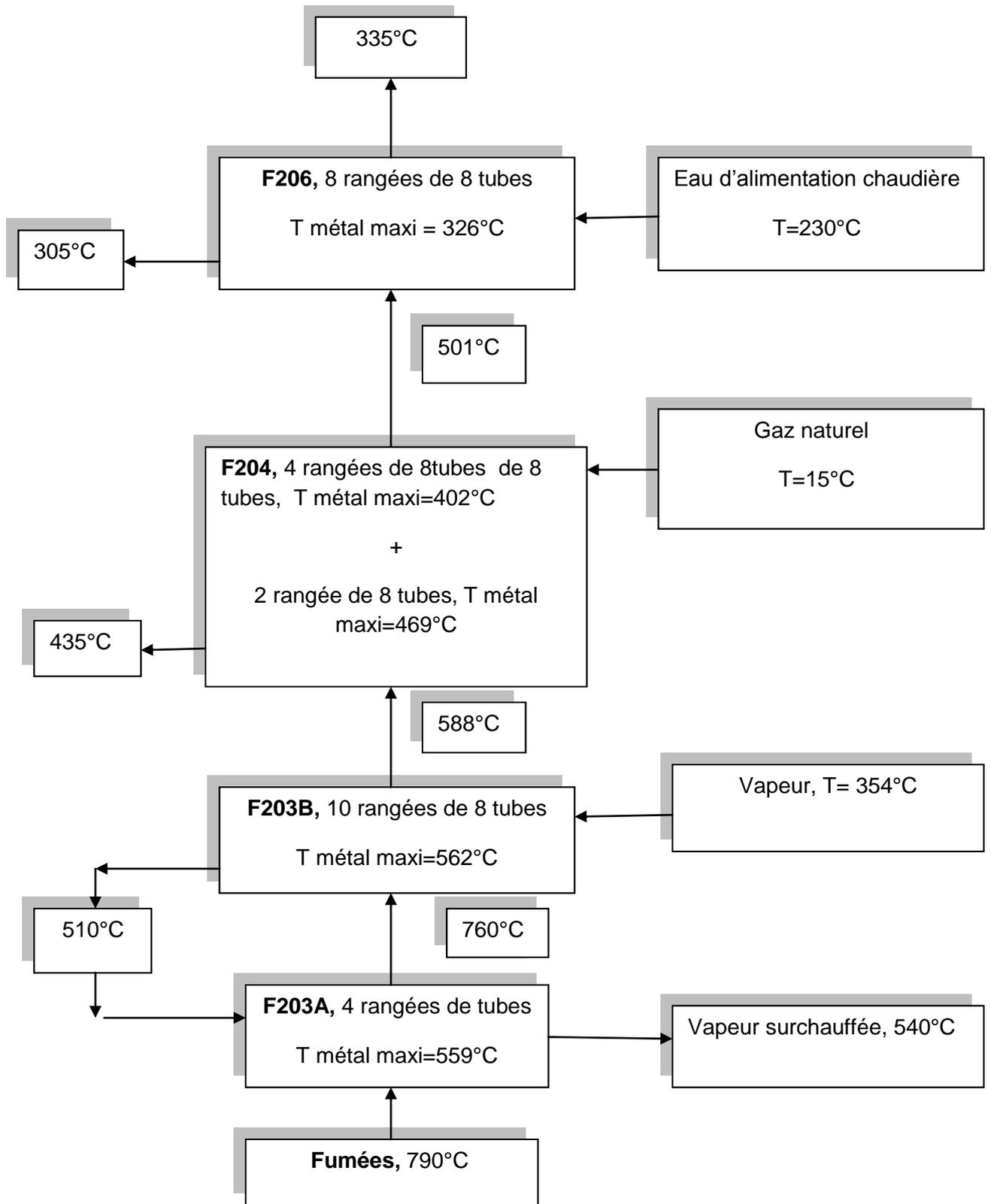
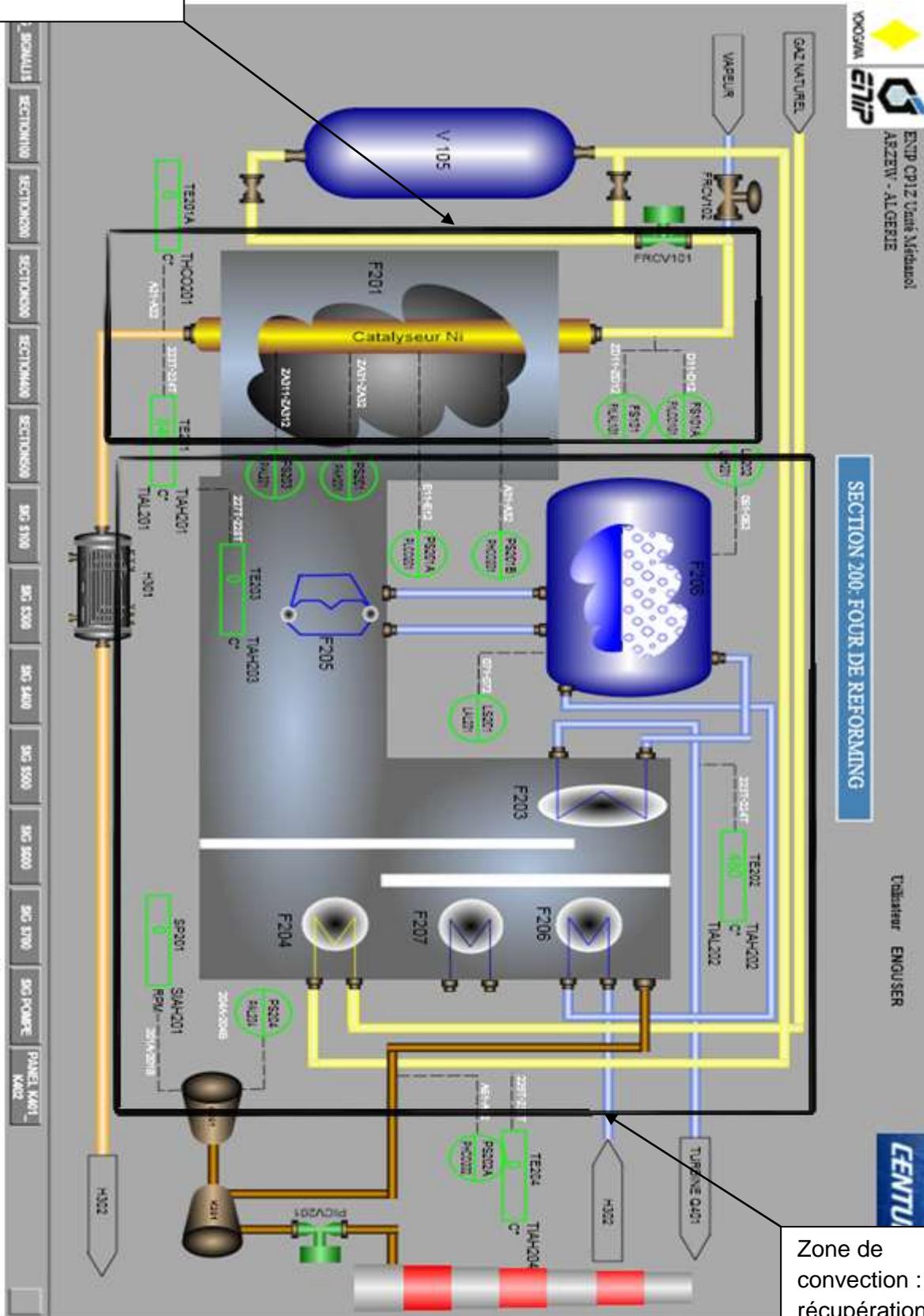


Figure IV-11: Organigramme explicite de la zone de convection (révision, inspection 2007).

Zone de radiation



Zone de convection : récupération de la chaleur des fumées

Figure IV-12: Four de steam reforming (CP1/Z).



Figure IV-13: Four de steam reforming CP1/Z d'Arzew.

IV-4-Problématique :

Le dépôt de coke est un problème majeur dans les fours des procédés pétrochimiques et particulièrement les fours de steam reforming. Dans cette partie on s'intéresse à étudier les causes de ce phénomène, son développement, ses conséquences sur la production et les prévisions à faire pour minimiser ces dépôts indésirables.

IV-4-1-Problème de formation de coke dans le four F201 :

La formation du carbone dit « coke » est un problème majeur dans les fours de reforming. Le coke peut être formé par craquage non-désiré (conditions opératoires sévères) d'hydrocarbures ou disproportion du monoxyde du carbone. A l'état actuel, le gaz naturel (gaz process) est admis au niveau de la section préchauffe (zone de convection F204) du four et chauffé à une température de sortie $T = 400^{\circ}\text{C}$ et 25 bar. Il est ensuite mélangé à de la vapeur d'eau qui est à 350°C et 25 bar (mélange direct). Le mélange gaz naturel + vapeur d'eau est admis dans la section de steam reforming (F201) à une température actuelle de 360°C .

Dans cette même section, la charge doit d'abord être surchauffée pour atteindre la température de réaction (850°C) pour ensuite réagir en présence du catalyseur et donner du gaz de synthèse. Les conditions d'entrée de la charge dans le four de vaporeformage impliqueraient sur le plan thermodynamique la formation inévitable du carbone.

Ainsi la montée de température de 360°C jusqu'à 850°C dans la zone de radiation de four en présence du catalyseur provoque des chocs thermiques considérables.

La montée en température (de $T = 340^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 450°C) en présence du catalyseur provoque le phénomène de dépôt de carbone (cokage) qui est localisée au niveau de la section supérieure de tubes verticaux selon la réaction suivante : $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$

IV-4-2-Causes du dépôt de coke :

La réaction de cokage est provoquée par la présence du gaz naturel à des températures situées entre 340 et 450°C (en présence du catalyseur) ^[74], les moyens de lutte actuels sont l'injection d'hydrogène H_2 afin d'augmenter la pression partielle de ce dernier pour pousser la réaction dans le sens inverse de la réaction de cokage.

On note aussi une basse activité du catalyseur soit par empoisonnement ou fin de durée de vie ou encore un mauvais transfert de chaleur.

IV-4-3-Localisation du dépôt de coke :

La partie la plus touchée par ce problème de dépôts est principalement la partie supérieure des tubes de reforming ainsi que la partie du milieu à moindre mesure, la figure IV-14 donne une vue d'ensemble de la zone touchée par ces dépôts.

Alors au niveau de four du steam reforming, le dépôt du carbone touche généralement 30% de la longueur du tube, ce dépôt est prépondérant à des intervalles de températures situées entre 340°C et 450°C ce qui s'accorde avec les conditions opératoires à l'entrée de la zone réactionnelle du four F201.

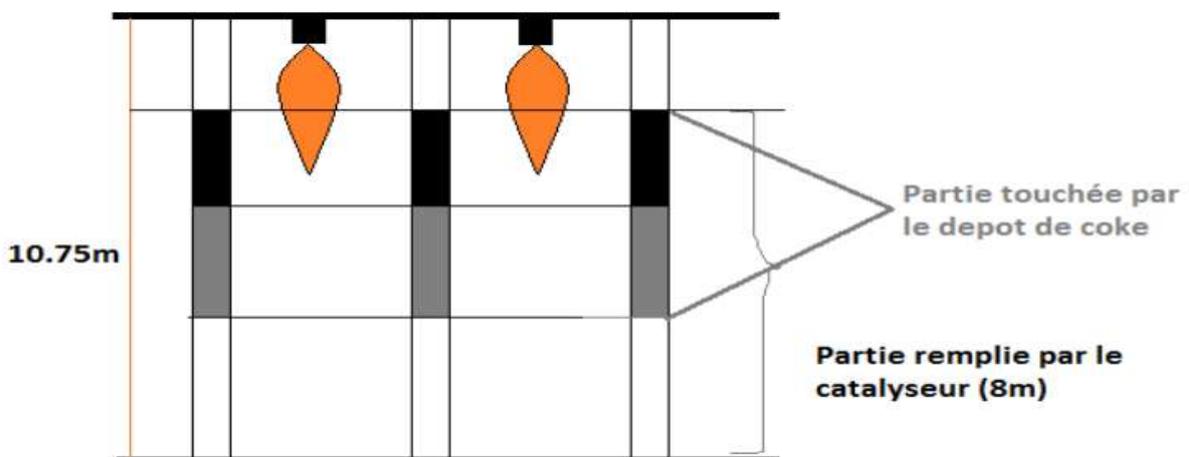


Figure IV-14: Zones des tubes du four de steam reforming touchées par le dépôt de coke.

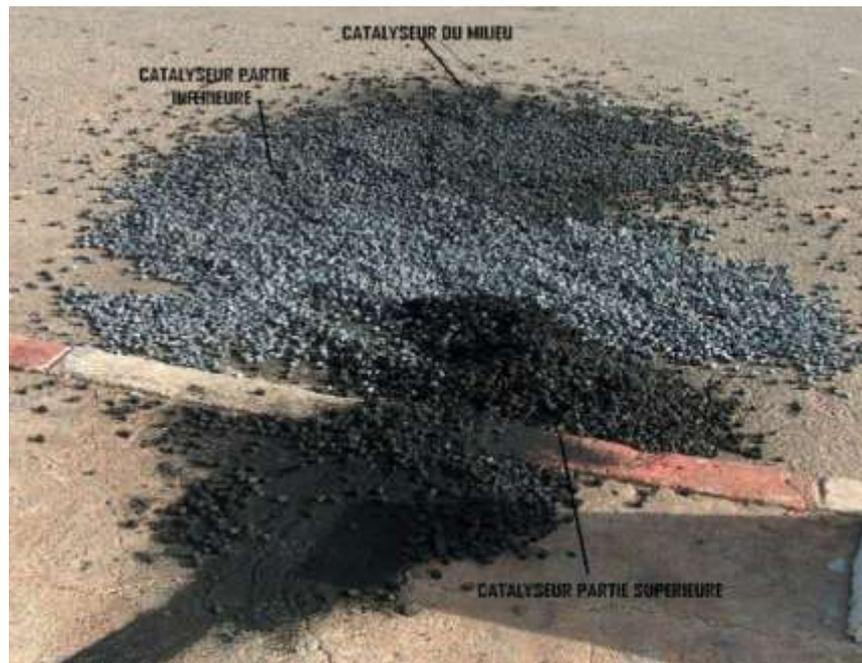


Figure IV-15 : Aspect réel de contenu d'un tube de steam reforming (CP1/Z).

IV-4-4-Conséquences du cokage sur la production :

L'accumulation du dépôt de coke au niveau du catalyseur n'est pas sans conséquence, en effet plusieurs anomalies dans les paramètres de production ont été recensés ; notamment :

- L'augmentation de la perte de charge (ΔP) entre l'entrée et la sortie des tubes du four F201 ;
- L'augmentation de la température de peau des tubes ;
- La désactivation prématurée du catalyseur ;
- La résistance à l'écoulement à l'intérieur des tubes ;

VI-4-4-1-Augmentation de la température de peau des tubes :

Le dépôt de coke, connu pour sa grande résistance au transfert de chaleur, provoque une surchauffe au niveau des peaux des tubes de la zone de radiation.

Le relevé des températures des tubes sur un cycle de vie de catalyseur, à l'aide d'un pyromètre infrarouge ; dont le fonctionnement est basé sur la mesure des radiations de l'objet dans le domaine de l'infrarouge ; a donné les résultats suivants (Tableau IV-1) :

Chapitre IV: Description de l'unité de production du méthanol (complexe pétrochimique d'Arzew CP1/Z)

Tableau IV-1 : Evolution de la température des tubes en fonction du temps pour un intervalle de temps donné.

Date (moins)	Zone I	Zone II
Janvier 2010	847	849
Avril 2010	853	858
Aout 2010	856	861
Novembre 2010	844	837
Janvier 2011	856	868
Avril 2011	864	892
Aout 2011	863	900
Novembre 2011	867	897
Janvier 2012	867	897
Avril 2012	870	902
Aout 2012	868	894
Septembre 2012	882	914
Janvier 2013	871	917
Février 2013	878	922
Septembre 2013	889	900

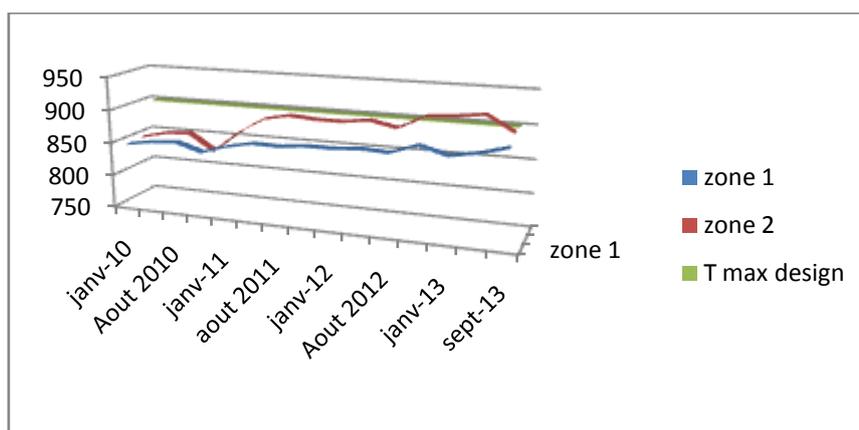


Figure IV-16 : Evolution de la température des tubes pour deux zones distincts.

Evolution de la température de peau durant un cycle de fonctionnement du catalyseur :

Les zones 1 et 2 représentent chacune la température moyenne entre 10 tubes côte à côte, la figure suivante représente la situation des zones 1 et 2 sur la figure IV-16.

IV-4-4-2-Augmentation de la perte de charge entre l'entrée et la sortie des tubes du four :

Sur les trois années de production, qui correspondent à un cycle d'utilisation du catalyseur ; une augmentation de la perte de charge au niveau des tubes du four a été remarquée. Il est à noter que la ΔP du design est de 2,0 bar la tolérance est de 20%.

Tableau IV-2 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps.

Date (mois)	Pression d'entrée (bars)	Pression de sortie (bars)	ΔP
Mars 2007	18,6	16,6	2,0
Mai 2007	20,0	18,0	2,0
Juillet 2007	19,8	17,7	2,1
Septembre 2007	19,8	17,7	2,1
Novembre 2007	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Janvier 2008	19,3	17,3	2,0
Mars 2008	19,1	17,1	2,0
Mai 2008	19,5	17,3	2,2
Juillet 2008	19,2	17	2,2
Septembre 2008	19,8	17,6	2,2
Novembre 2008	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Janvier 2009	20,3	18,3	2,0
Février 2009	19,6	17,6	2,0
Mars 2009	19,2	17	2,2
Avril 2009	19,4	17,2	2,2
Mai 2009	19,9	17,9	2,0
Juin 2009	19,7	17,6	2,1
Juillet 2009	19,4	17,3	2,1
Aout 2009	19,5	17,1	2,4
Septembre 2009	18,9	16,3	2,6
Octobre 2009	19,1	16,8	2,3
Novembre 2009	19,5	17,1	2,4
Décembre 2009	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Janvier 2010	19,8	17,3	2,5
Février 2010	19,4	17	2,4

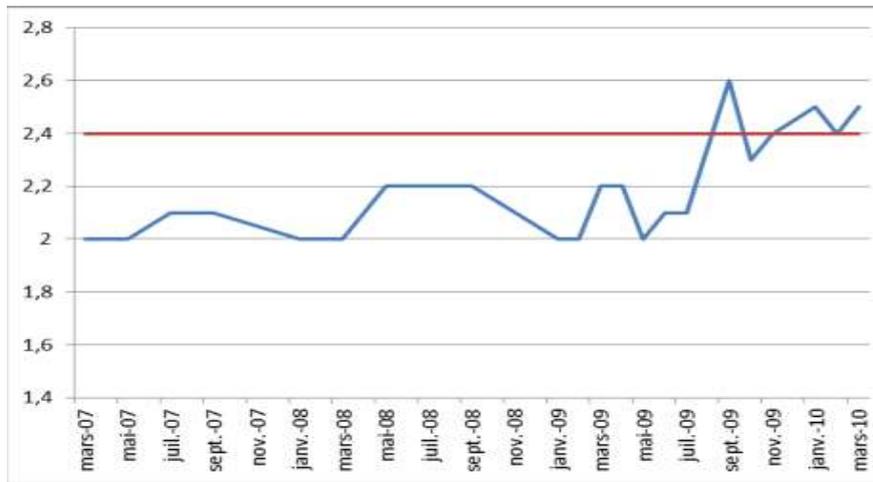


Figure IV-18 : Evolution de la ΔP durant un cycle de fonctionnement du catalyseur.

IV-4-4-3-Résistance à l'écoulement à l'intérieur des tubes :

Il y aura moins d'écoulement au niveau d'un tube affecté ce qui implique une augmentation de la perte de charge, les autres tubes vont subir un écoulement additionnel ce qui minimise leurs efficacité.

IV-4-4-4-Désactivation prématurée du catalyseur :

Le catalyseur à base d'oxyde de nickel déposé sur de la céramique réfractaire est conçu pour durer cinq années dans les conditions normales. Actuellement un remplacement prématuré s'impose. En effet, son remplacement se fait tous les trois ans.

Le catalyseur a été changé en 2007, son remplacement programmé en 2012 a été prématurément effectué en 2010, le dernier remplacement était en (avril 2014).

Le remplacement prématuré du catalyseur est du à :

- Une perte de charge supérieure de 20% à la ΔP tolérée ;
- Une augmentation de la température de peau des tubes de la zone d radiation qui dépasse la température maximale préconisée par le constructeur (900°C) ;
- Une augmentation du CH_4 non converti qui dépasse les 4% dans le gaz de synthèse ;

La figure suivante représente un échantillon de catalyseur de vaporeformage du GN désactivé par le dépôt de coke :



Figure IV-19: Echantillon de catalyseur neuf (à gauche) et de catalyseur désactivé (à droite).

IV-4-4-5-Surconsommation en gaz combustible en fin de cycle du catalyseur :

Le dépôt de coke au niveau de la surface du catalyseur et de la surface intérieure des tubes en zone de radiation, engendre une grande résistance au transfert thermique et diminue la quantité de chaleur absorbée, ce qui fait chuter le rendement de la réaction de steam reforming.

Afin de maintenir la teneur du méthane inférieure à 4% dans le gaz de synthèse, la quantité de chaleur libérée par le four doit être augmentée afin d'assurer un bon rendement ce qui a pour effet de surconsommer le gaz combustible.

Partie calcul

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam-reforming

V-1-Introduction :

- ❖ La section 200 est conçue de telle façon que la chaleur émise par les fumées de la combustion soit récupérée pour générer de la vapeur dans la zone de convection du four de reforming constitué d'une chaudière, des économiseurs et de quatre brûleurs auxiliaires. Ainsi elle est récupérée aussi dans la section de refroidissement du gaz de synthèse.

Cette production de vapeur permet de faire tourner les machines les plus importantes telles que les turbines à vapeur et par conséquent d'économiser l'énergie électrique

La quantité de la chaleur dégagée par la combustion du gaz naturel sert à :

- Elever la température de la charge du four.
 - Produire de la vapeur HP.
 - Surchauffer la vapeur HP au niveau de la section F205.
 - Réchauffer l'eau déminéralisée au niveau de la section F206
-
- ❖ Pour calculer le rendement du four de steam reforming, on détermine :
 - La quantité de la chaleur libérée par le four.
 - Le débit et la composition des fumées produites.
 - La quantité de chaleur absorbée en zone de radiation.
 - La quantité de chaleur absorbée en zone de convection.

V-2-Détermination de la chaleur libérée par le four :

Le four de steam reforming est constitué de 60 brûleurs dans la zone de radiation (brûleurs principaux) dont les combustibles sont :

- Le gaz naturel (GN)
- Le gaz de purge (GP)
- Le gaz de flash (GF)

Dans la zone de convection le four a quatre brûleurs (brûleurs auxiliaires) qui sont uniquement alimentés par le gaz naturel (GN).

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Le tableau suivant regroupe le débit et la composition de chaque combustible :

Tableau V-1: Débit et composition de chaque combustible

Combustibles de bruleurs principales				Combustible bruleurs auxiliaires			
Gaz naturel		Gaz de purge		Gaz de flash		Gaz naturel	
Composé	yi	Composé	yi	Composé	yi	Composé	yi
CH ₄	0,837	CO	0,033	CO	0,031	CH ₄	0,837
C ₂ H ₆	0,037	CO ₂	0,054	CO ₂	0,296	C ₂ H ₆	0,037
C ₃ H ₈	0,02	CH ₄	0,097	CH ₄	0,153	C ₃ H ₈	0,02
iC ₄ H ₁₀	0,003	N ₂	0,04	N ₂	0,031	iC ₄ H ₁₀	0,003
nC ₄ H ₁₀	0,004	H ₂	0,776	H ₂	0,489	nC ₄ H ₁₀	0,004
iC ₅ H ₁₂	0,001	C ₂ H ₆	-	C ₂ H ₆	-	iC ₅ H ₁₂	0,001
nC ₅ H ₁₂	0,001	C ₃ H ₈	-	C ₃ H ₈	-	nC ₅ H ₁₂	0,001
nC ₆ H ₁₄	0,001	iC ₄ H ₁₀	-	iC ₄ H ₁₀	-	nC ₆ H ₁₄	0,001
N ₂	0,058	nC ₄ H ₁₀	-	nC ₄ H ₁₀	-	N ₂	0,058
CO ₂	0,002	iC ₅ H ₁₂	-	iC ₅ H ₁₂	-	CO ₂	0,002
Débit(Nm ³ /hr)	2470	12090		4,13		Débit(Nm ³ /hr)	825

V-2-1-Détermination de la quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz naturel

Q_{GN} :

La chaleur libérée par la combustion du gaz naturel est calculé par la formule suivante :

$$Q_{GN} = m_{GN} \times PCI_{moy}$$

$$\text{Avec : } PCI_{moy} = \sum y_i \times PCI_i$$

Ou :

PCI_{moy} : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (en kcal/kmol).

PCI_i : Pouvoir calorifique inférieur d'un composé

m_{GN} : Débit molaire du gaz naturel (en kmol/hr).

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Le PCI_{moy} du gaz naturel est déterminé à partir de tableau suivant :

Tableau V-2 : PCI_{moy} du gaz naturel

Composé	y _i	PCI _i (kcal/kmol)	y _i × PCI _i (kcal /kmol)
CH ₄	0,837	191,760	160,502
C ₂ H ₆	0,037	341,261	24,912
C ₃ H ₈	0,02	488,527	9,771
iC ₄ H ₁₀	0,003	633,744	1,901
nC ₄ H ₁₀	0,004	635,384	2,542
iC ₅ H ₁₂	0,001	780,120	0,780
nC ₅ H ₁₂	0,001	782,040	0,782
nC ₆ H ₁₄	0,001	928,930	0,929
N ₂	0,058	0	0
CO ₂	0,002	0	0
Total	1,00		202,12

PCI_{moy} du gaz naturel: 202,12 kcal/kmol

Débit du gaz naturel est de :

$$m_{GN} = 2470 \text{ Nm}^3/\text{hr} = 110,3 \text{ kmol/hr}$$

D'où la quantité de la chaleur libérée lors de la combustion du gaz naturel est de :

$$Q_{GN} = 22,9 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

VI-2-2-Détermination de la quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz de purge :

La quantité de la chaleur libérée par la combustion du gaz de purge est calculée par la formule suivante :

$$Q_{GP} = m_{GP} \times \text{PCI}_{\text{moy}}$$

$$\text{avec : } \text{PCI}_{\text{moy}} = \sum \text{PCI}_i \times y_i$$

Ou :

PCI_{moy} : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz de purge (en kcal/kmol).

PCI_i : Pouvoir calorifique inférieur d'un composé

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

m_{GN} : Débit molaire de gaz de purge (en kmol/hr).

Le PCI_{moy} du gaz de purge est déterminé à partir de tableau suivant :

Tableau V-3 : PCI_{moy} du gaz de purge

Composé	y_i	PCI_i (kcal/kmol)	$y_i \times PCI_i$ (kcal /kmol)
CO	0,033	67,588	2,230
CO ₂	0,054	0	0
CH ₄	0,097	191,759	18,601
N ₂	0,040	0	0
H ₂	0,776	57,798	44,851
Total	1,00		65,682

PCI_{moy} du gaz de purge : 65,682 kcal/kmol

Le débit du gaz de purge est :

$$m_{GP} = 12090 \text{ Nm}^3/\text{hr} = 539,73 \text{ kmol/hr}$$

D'où la quantité de la chaleur libérée par la combustion du gaz de purge est de :

$$Q_{GP} = 35,45 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-2-3-Détermination de la quantité de chaleur libérée par le gaz de flash Q_{GF} :

La quantité de la chaleur libérée par le gaz de flash Q_{GF} est calculée à partir de la formule suivante :

$$Q_{GF} = m_{GF} \times PCI_{moy}$$

$$\text{Avec : } PCI_{moy} = \sum y_i \times PCI_i$$

Ou :

PCI_{moy} : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz de flash (en kcal/kmol).

PCI_i : Pouvoir calorifique inférieur d'un composé

m_{GF} : Débit molaire du gaz de flash (en kmol/hr).

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Le PCI_{moy} du gaz de flash est déterminé à partir de tableau suivant :

Tableau VI-4 : PCI_{moy} du gaz de flash

Composé	y_i	PCI_i (kcal/kmol)	$y_i \times PCI_i$ (kcal /kmol)
CO	0,031	67,588	2,095
CO ₂	0,296	0	0
CH ₄	0,153	191,759	29,339
N ₂	0,031	0	0
H ₂	0,489	57,798	28,263
Total	1,00		59,697

PCI_{moy} du gaz de flash : 59,697 kcal/kmol

Le débit du gaz de flash est :

$$m_{GF} = 92,5 \text{ Nm}^3/\text{hr} = 4,13 \text{ kmol/hr}$$

D'où la quantité de chaleur libérée par le gaz de flash :

$$Q_{GF} = 0,25 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

La quantité de chaleur libérée par les trois combustibles est donnée par la formule suivante :

$$Q_{F201} = Q_{GN} + Q_{GP} + Q_{GF}$$

D'où :

$$Q_{F201} = 57,99 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-2-4-Détermination de la quantité de chaleur libérée par les bruleurs auxiliaires Q_{AUX} :

La quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz naturel Q_{GN} est donnée par la formule suivante :

$$Q_{AUX} = m_{AUX} \times PCI_{moy}$$

$$\text{Avec : } PCI_{moy} = \sum y_i \times PCI_i$$

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Ou :

PCI_{moy} : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (en kcal/kmol).

PCI_i : Pouvoir calorifique inférieur d'un composé.

m_{GP} : Débit molaire du gaz naturel vers les bruleurs auxiliaires (en kmol/hr).

PCI_{moy} du gaz naturel est : **202,12 kcal/kmol**

Le débit du gaz naturel brûlé est:

$$m_{\text{AUX}} = 825 \text{ Nm}^3/\text{hr} = 36,83 \text{ kmol/hr}$$

D'où la quantité de la chaleur libérée par les bruleurs auxiliaires est :

$Q_{\text{AUX}} = 7,44 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$

V-2-5-Calcul de la quantité de chaleur totale libérée par le four :

$$Q_{\text{F}} = Q_{\text{F201}} + Q_{\text{AUX}}$$

$$Q_{\text{F}} = (57,99 + 7,44) \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

$Q_{\text{F}} = 65,43 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$
--

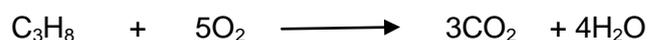
V-3-Détermination du débit des fumées sortie four :

V-3-1-Composition des fumées en sortie de la zone de radiation :

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.

V-3-1-1-Combustion du gaz naturel :

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

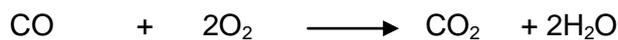


Pour un débit du gaz naturel brûlé $m_{\text{GN}} = 110,3$ kmol/hr, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau V-5 :

Tableau V-5 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel

Composition	y_i	Débit réactifs (kmol/hr)	Débit O_2 (kmol/hr)	Débit CO_2 (kmol/hr)	Débit H_2O (kmol/hr)	Débit N_2 (kmol/hr)
N_2	0,058	6,397	-	-	-	6,397
CH_4	0,837	92,321	184,642	92,321	184,642	-
C_2H_6	0,073	8,052	28,182	16,104	24,156	-
C_3H_8	0,02	2,206	11,03	6,618	8,824	-
C_4H_{10}	0,007	0,772	5,018	3,088	3,86	-
C_5H_{12}	0,002	0,221	1,768	1,105	1,326	-
C_6H_{14}	0,001	0,110	1,045	0,55	0,66	-
CO_2	0,002	0,221	-	0,221	-	-
Total	1	110,3	231,955	120,007		6,397

V-3-1-2-Combustion du gaz de purge:



Pour un débit du gaz de purge $m_{\text{GP}} = 539,73$ kmol/hr, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau V-6 :

Tableau V-6 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge

Composition	y_i	Débit réactifs (kmol/hr)	Débit O_2 (kmol/hr)	Débit CO_2 (kmol/hr)	Débit H_2O (kmol/hr)	Débit N_2 (kmol/hr)
CO	0,033	17,811	35,622	17,811	35,622	-
CO_2	0,054	29,145	-	29,145	-	-
CH_4	0,097	52,353	104,706	52,353	104,706	-
N_2	0,04	21,589	-	-	-	21,589
H_2	0,776	418,830	209,415	-	418,830	-
Total	1	539,73	349,743	99,309	559,158	21,589

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

V-3-1-3-Combustion du gaz de flash :

La combustion du gaz de flash conduit à des réactions semblables à celles du gaz de purge. Pour un débit du gaz de flash $m_{GF} = 4,13$ kmol/hr, les débits des produits de combustion sont récapitulés dans le tableau V-7 :

Tableau V-7 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de flash

Composition	y_i	Débit réactifs (kmol/hr)	Débit O ₂ (kmol/hr)	Débit CO ₂ (kmol/hr)	Débit H ₂ O (kmol/hr)	Débit N ₂ (kmol/hr)
CO	0,031	0,128	0,256	17,811	35,622	-
CO ₂	0,296	1,222	-	29,145	-	-
CH ₄	0,153	0,632	1,264	52,353	104,706	-
N ₂	0,031	0,128	-	-	-	21,589
H ₂	0,489	2,019	1,009	-	418,830	-
Total	1	4,13	2,529	99,309	559,158	21,589

Selon les trois tableaux:

Le débit d'oxygène total m_{O_2Total} est : $m_{O_2}(GN) + m_{O_2}(GP) + m_{O_2}(GF)$

$$m_{O_2Total} = 584,227 \text{ kmol/hr}$$

Le débit de CO₂ total m_{CO_2Total} est : $m_{CO_2Total}(GN) + m_{CO_2Total}(GP) + m_{CO_2Total}(GF)$

$$m_{CO_2Total} = 221,298 \text{ kmol/hr}$$

Le débit de vapeur d'eau total est : $m_{H_2OTotal}(GN) + m_{H_2OTotal}(GP) + m_{H_2OTotal}(GF)$

$$m_{H_2OTotal} = 786,165 \text{ kmol/hr}$$

Le débit d'azote inerte total m_{N_2Total} est : $m_{N_2Total}(GN) + m_{N_2Total}(GP) + m_{N_2Total}(GF)$

$$m_{N_2Total} = 28,114 \text{ kmol/hr}$$

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Le débit d'oxygène nécessaire à la combustion est **584,227 kmol/hr**, donc le débit d'air sera :

La composition de l'air est de 20% en oxygène et 80% en azote.

$$m_{\text{air}} = 5 \times m_{\text{O}_2\text{Total}}$$

$$m_{\text{air}} = 2921,135 \text{ kmol/hr}$$

Pour un excès d'air de 20% ; le débit d'air sera :

$$m_{\text{air}} = (0,2+1) \times 2921,135$$

$$m_{\text{air}} = 3505,362 \text{ kmol/hr}$$

Le débit d'oxygène m_{O_2} sera : $m_{\text{O}_2} = 1/5 m_{\text{air}}$

$$m_{\text{O}_2} (20\%) = 701,072 \text{ kmol/hr}$$

Le débit d'azote m_{N_2} sera : $m_{\text{N}_2} = 4/5 m_{\text{air}}$

$$m_{\text{N}_2} = 2804,2896 \text{ kmol/hr}$$

- **Oxygène en excès**

$$\begin{aligned} m_{\text{O}_2} \text{ en excès} &= m_{\text{O}_2} (20\%) - m_{\text{O}_2\text{Total}} \\ &= 701,072 - 584,227 \end{aligned}$$

$$m_{\text{O}_2} \text{ en excès} = 116,845 \text{ kmol/hr}$$

- **Azote en excès**

$$\begin{aligned} m_{\text{N}_2} \text{ en excès} &= m_{\text{N}_2} (20\%) + m_{\text{N}_2\text{total}} \\ &= 2804,2896 + 28,114 \end{aligned}$$

$$m_{\text{N}_2} \text{ en excès} = 2832,404 \text{ kmol/hr}$$

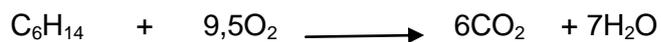
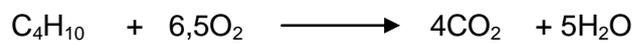
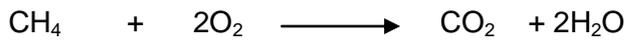
La composition totale des fumées est donnée par le tableau VI-8 :

Tableau V-8: Composition des fumées des bruleurs principaux

Composition	Débit (kmol/hr)	Composition %
O ₂	116,845	2,95
N ₂	2832,404	71,58
CO ₂	221,298	5,6
H ₂ O	786,165	19,87
Total	3956,712	1

V-3-1-4-La composition des fumées des bruleurs auxiliaires :

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Pour un débit du gaz naturel brûlé $m_{\text{GN}} = 36,83$ kmol/hr, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau V-9 :

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Tableau V-9 : Les débits des réactifs et des produits des brûleurs auxiliaires

Composition	y_i	Débit réactifs (kmol/hr)	Débit O ₂ (kmol/hr)	Débit CO ₂ (kmol/hr)	Débit H ₂ O (kmol/hr)	Débit N ₂ (kmol/hr)
N ₂	0,058	2,136	-	-	-	2,136
CH ₄	0,837	30,827	61,654	30,817	61,654	-
C ₂ H ₆	0,073	2,688	9,408	5,376	8,064	-
C ₃ H ₈	0,02	0,736	3,680	2,208	2,944	-
C ₄ H ₁₀	0,007	0,259	1,683	1,036	1,295	-
C ₅ H ₁₂	0,002	0,074	0,592	0,370	0,444	-
C ₆ H ₁₄	0,001	0,037	0,351	0,222	0,259	-
CO ₂	0,002	0,074	-	0,074	-	-
Total	1	36,83	77,368	40,103	74,660	2,136

Le débit du gaz brûlé : 36,83 kmol/hr

Le débit d'oxygène brûlé m_{O_2} : 77,368 kmol/hr

Le débit d'air sera : $m_{air} = 5 \times m_{O_2}$

$$m_{air} = 386,840 \text{ kmol/hr}$$

Le débit des fumées pour un excès d'air de 20% sera :

$$m_{air} = (0,2+1) \times 386,840$$

$$m_{air} = 464,208 \text{ kmol/hr}$$

La composition de l'air sera :

$$m_{O_2}(20\%) = 1/5 m_{air} = 92,842 \text{ kmol/hr}$$

$$m_{N_2}(20\%) = 4/5 m_{air} = 371,366 \text{ kmol/hr}$$

$$m_{O_2}(\text{en excès}) = m_{O_2}(20\%) - m_{O_2} = 15,474 \text{ kmol/hr}$$

$$m_{N_2} \text{ en excès} = m_{N_2}(20\%) + m_{N_2}$$

$$m_{N_2} \text{ en excès} = 371,366 + 2,136 = 373,502 \text{ kmol/hr}$$

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

V-3-1-5-La composition des fumées total (bruleurs principaux +bruleurs auxiliaires) :

La composition des fumées totales sont récapitulés dans le tableau V-10 :

Tableau V-10 : Composition des fumées total (bruleurs principaux +bruleurs auxiliaires)

Composition	Débit (Kmol/hr)	Composition %
O₂	132,319	3
N₂	3205,906	71,9
CO₂	261,401	5,8
H₂O	860,825	19,3
Total	4460,451	100

V-4-Détermination de la chaleur absorbée en zone de radiation :

Une partie de la chaleur absorbée en zone de radiation sert au chauffage de la charge jusqu'à la température de réaction, l'autre partie sera absorbée par les réactions chimiques de steam reforming qui sont endothermiques, pour effectuer un bilan de la zone de radiation nous allons procéder comme suit :

1. Détermination de la quantité de chaleur absorbée par la charge :

- a. Calcul de la quantité de chaleur des réactifs Q₁
- b. Calcul de la quantité de chaleur des produits de réaction Q₂
- c. Calcul de la quantité de chaleur sensible Q_S

2. Détermination de la quantité de chaleur de la réaction

V-4-1-Détermination de la quantité de chaleur absorbée en zone de radiation :

La quantité de chaleur absorbée dans la zone de radiation est donnée par la formule suivante :^[75] :

$$Q_{ZR} = Q_R + Q_S$$

Ou:

Q_{ZR} : La quantité de chaleur absorbée dans la zone radiation (kcal/hr).

Q_R : La quantité de chaleur absorbée par la réaction (kcal/hr).

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Q_S : La quantité de chaleur sensible des produits (kcal/hr).

V-4-1-1- Détermination de la quantité de chaleur absorbée par la réaction :

La quantité de chaleur absorbée par la réaction est calculée à partir de la formule suivante :

$$Q_R = Q_2 - Q_1$$

Q_1 : La quantité de chaleur des réactifs (kcal/hr).

Q_2 : La quantité de chaleur des produits (kcal/hr).

V-4-1-1-1 Détermination de la quantité de chaleur des réactifs Q_1 :

La quantité de la chaleur des réactifs est déterminée par la formule suivante :

$$Q_1 = m (\text{GN+vapeur}) \times \Delta H_{\text{réactifs}}$$

Ou :

$m(\text{GN+vapeur})$: Débit total de la charge composée de gaz process et de la vapeur d'eau
(kmol/hr)

$\Delta H_{\text{réactifs}}$: Enthalpie des réactifs (annexe B)

$$\Delta H_{\text{réactifs}} = \sum \left(\Delta H_f^\circ + \int_{298\text{K}}^{633\text{K}} C_{p_{\text{réactifs}}} dt + \int_{633\text{K}}^{1023\text{K}} C_{p_{\text{réactifs}}} \right)_i$$

$C_{p_{\text{réactifs}}}$: La chaleur spécifique molaire à pression constante des constituants (annexe A)

$$C_p = a + bT + cT^2$$

ΔH_f° : L'enthalpie standard de formation des réactifs

i : Composé

La composition de la charge de steam-reforming est représentée dans le tableau VI-11

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Tableau V-11 : résultats des calculs de la chaleur des réactifs

Composant	Pourcentage molaire %
Azote	N ₂ 1,51
Dioxyde de carbone	CO ₂ 0,052
Methane	CH ₄ 21,8
Ethane	C ₂ H ₆ 1,90
Propane	C ₃ H ₈ 0,52
i butane	C ₄ H ₁₀ 0,18
n butane	C ₄ H ₁₀ 0,18
i pentane	C ₅ H ₁₂ 0,052
n pentane	C ₅ H ₁₂ 0,052
Hexane	C ₆ H ₁₄ 0,026
Vapeur d'eau	H ₂ O 73,72

Tableau V-12: Résultats des calculs de la chaleur des réactifs

Composant	y _i	ΔH _f [°] (kcal/kmol)	ΔH _{633K} (kcal/kmol)	ΔH = ∫ _{633K} ^{1023K} Cp dt kcal/kmol	ΔH _{1023K} kcal/kmol	Y _i × ΔH _{1023K}
N ₂	0,015	0	2331,96	2876,77	5208,73	78,130
CO ₂	0,00052	-94052	-91368,38	3620,65	-87747,73	-45,63
CH ₄	0,218	-17889	-15285,61	4065,06	-11220,545	-2446,07
C ₂ H ₆	0,019	-20236	-16854,58	5912,50	-10942,07	-207,89
C ₃ H ₈	0,0052	-24820	-26085,57	7964,86	-18120,71	-942,27
iC ₄ H ₁₀	0,0018	-31452	-33455,77	10316,65	-23139,12	-41,650
n C ₄ H ₁₀	0,0018	-29812	-23683,38	10717,4	-12965,98	-23,34
iC ₅ H ₁₂	0,00052	-36920	-29777,39	12749,07	-17028,32	-8,85
n C ₅ H ₁₂	0,00052	-35000	-27352,04	13280,33	-14071,71	-7,32
C ₆ H ₁₄	0,00026	-39960	-30847,76	15695,17	-15152,59	-3,94
H ₂ O	0,737	-57798	-55246,31	2848,34	-52397,97	-38617,30
Total	1					-42226,13

D'après les résultats du tableau V-12, la chaleur des réactifs :

$$\Delta H_{\text{réactifs}} = -42266,13 \text{ kcal/kmole}$$

La quantité de chaleur des réactifs :

$$Q_1 = m(\text{GN+vapeur}) \times \Delta H_{\text{réactifs}}$$

tel que : $m(\text{GN+Vapeur}) = 2155,357 \text{ kmol/hr}$ et $\Delta H_{\text{réactifs}} = -42266,13 \text{ kcal/kmol}$

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

D'où la quantité de chaleur des réactifs est égale :

$$Q_1 = -91,098 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-4-1-1-2 Détermination de la quantité de chaleur des produits Q_2 :

La quantité de chaleur des produits est déterminée par la formule suivante :

$$Q_2 = m(\text{GS}) \times \Delta H_{\text{produits}}$$

Ou :

$m(\text{GS})$: Débit total du gaz de synthèse à la sortie du four (kmol/hr)

$\Delta H_{\text{produits}}$: Enthalpie des produits (annexe B)

tel que :

$$\Delta H_{\text{produits}} = \sum \left(\Delta H_f^\circ + \int_{298K}^{1023K} C_{p_{\text{produits}}} dt \right)_i$$

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V-13: Résultats des calculs de la chaleur des produits

Composant	Y_i	ΔH° (kcal/kmol)	$\int_{298K}^{1023K} C_p dt$ kcal/kmol	ΔH_{1023} (kcal/kmol)	$y_i \times \Delta H_{1023}$ (kcal/kmol)
N ₂	0,010	0	5138,83	5138,83	51,388
CO ₂	0,064	-94052	6304,265	-87747,732	-5615,854
CO	0,089	-26416	5120,996	-21295,004	-1895,25
CH ₄	0,032	-17889	6668,451	-11220,559	-359,057
H ₂	0,478	0	5041,558	5041,558	2409,864
H ₂ O	0,327	-57798	5984,956	-51813,034	-16942,862
Total	1				-22351,771

D'après les résultats du tableau V-13, la chaleur des produits :

$$\Delta H_{\text{produits}} = -22351,771 \text{ kcal/kmol}$$

Donc la quantité de chaleur des produits :

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

$$Q_2 = m(\text{GS}) \times \Delta H_{\text{produits}}$$

Tel que : $m(\text{GS}) = 3084,068 \text{ kmol/hr}$ et $\Delta H_{\text{produits}} = -22351,771 \text{ kcal/kmole}$

D'où la quantité de chaleur des réactifs est égale :

$$Q_2 = -68,934 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

Après avoir calculé Q_1 et Q_2 , on calcule la chaleur absorbée par la réaction à partir de la formule suivante :

$$Q_R = Q_2 - Q_1$$

$$Q_R = 22,164 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-4-1-2- Détermination de la quantité de chaleur sensible des produits :

La chaleur sensible des produits est donnée par la formule suivante :

$$\Delta H_s = \int_{1023K}^{1093K} C_p dt \text{ Kcal/kmol}$$

Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau V-14 :

Tableau V-14 : Résultats des calculs de la chaleur sensible

Composant	y_i	ΔH_s (Kcal/kmol)	$y_i \times \Delta H_s$ (Kcal/kmol)
N ₂	0,010	449,749	4,497
CO ₂	0,064	682,62	43,687
CO	0,089	519,156	46,204
CH ₄	0,032	856,027	27,392
H ₂	0,478	494,677	236,455
H ₂ O	0,327	490,146	160,277
Total	1		518,513

D'après les résultats du tableau V-14, la chaleur sensible :

$$\Delta H_s = 518,513 \text{ kcal/kmol}$$

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

Donc la quantité de la chaleur sensible est :

$$Q_s = m(GS) \times \Delta H_S$$

Tel que : $m(GS) = 3084,068 \text{ kmol/hr}$ et $\Delta H_S = 518,513 \text{ kcal/kmol}$

D'où la quantité de la chaleur sensible est égale à :

$$Q_s = 1,59 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

La quantité de chaleur absorbée dans la zone de radiation :

$$Q_{ZR} = Q_R + Q_s$$

$$Q_{ZR} = 23,75 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

V-5-Calcul de la quantité de chaleur absorbée au niveau de la zone de convection :

V-5-1 La quantité de chaleur absorbée par le F205 (chaudière à circulation naturelle) :

On suppose que la quantité de chaleur nécessaire à la production de la vapeur HP est égale à la chaleur absorbée en négligeant les pertes à travers les parois

$$Q_{F205} = -m_{\text{fumées}} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{fumées}}} dt$$

$$m_{\text{fumées}} = 4460,451 \text{ kmol/hr} \quad , T_2 = 1063 \text{ K}$$

$$C_{p_{\text{fumées}}} = 6,931 + 8,759 \cdot 10^{-4} T + 12,591 \cdot 10^{-7} T^2 \quad , T_1 = 1223 \text{ K}$$

$$Q_{F205} = 6,84 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-5-2 Quantité de chaleur absorbée par le F204 (Réchauffeur de GN) :

$$Q_{F204} = -m_{GN} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{GN}} dt$$

Chapitre V : Calcul de vérification du rendement du four de steam reforming

$$m_{GN} = 561,607 \text{ Kmol/hr} \quad , T_1 = 303\text{K}$$

$$C_{p_{GN}} = 4,487 + 1,554 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,023 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad , T_2 = 693\text{K}$$

$$Q_{F204} = 2,69 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-5-3 Quantité de chaleur consommée par le F206 (Réchauffeur d'eau vers F208) :

$$Q_{F206} = -m_{\text{eau}} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{eau}}} dt$$

$$m_{\text{eau}} = 66400 \text{ Kg/hr} = 2964,28 \text{ Kmol/hr} \quad , T_1 = 376^\circ\text{K}$$

$$C_{p_{\text{eau}}} = 7,7 + 4,594 \cdot 10^{-4} T + 25,209 \cdot 10^{-7} T^2 \quad , T_2 = 569^\circ\text{K}$$

$$Q_{F206} = 5,53 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-5-4 Quantité de chaleur absorbée par le F203 (Surchauffeur de vapeur HP) :

$$Q_{F203} = -m_{\text{vapeur}} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{eau}}} dt$$

$$m_{\text{eau}} = 66400 \text{ Kg/hr} = 2964,28 \text{ Kmol/hr} \quad , T_1 = 569^\circ\text{K}$$

$$C_{p_{\text{eau}}} = 7,7 + 4,594 \cdot 10^{-4} T + 25,209 \cdot 10^{-7} T^2 \quad , T_2 = 753^\circ\text{K}$$

$$Q_{F203} = 4,97 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

Donc la quantité de la chaleur consommée par la zone de convection :

$$Q_{\text{convection}} = Q_{F205} + Q_{F204} + Q_{F203} + Q_{F206}$$

$$Q_{\text{convection}} = 20,03 \times 10^6 \text{ kcal/hr}$$

V-6 Calcul du rendement thermique actuel du four :

Le rendement thermique du four est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$\eta = \frac{(Q_{\text{radiation}} + Q_{\text{convection}})}{Q_F}$$

$$Q_{\text{radiation}} = 23,75 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{convection}} = 20,03 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$Q_F = 65,43 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$\eta = 66,91\%$$

V-7-Comparaison des résultats obtenus avec le design :

Tableau V-15: Récapitulatif des chaleurs échangées par le four (cas actuel et cas design)

	Cas actuel Kcal/hr	Cas design kcal/hr
Q_F	$65,43 \times 10^6$	$71,8 \times 10^6$
Q_{abs}	$23,75 \times 10^6$	$33,81 \times 10^6$
Q_{F205}	$6,84 \times 10^6$	$7,27 \times 10^6$
Q_{F203}	$4,97 \times 10^6$	$8,79 \times 10^6$
Q_{F204}	$2,69 \times 10^6$	$2,66 \times 10^6$
Q_{F206}	$5,53 \times 10^6$	$2,52 \times 10^6$
Q_{F207}	Isolé	$0,31 \times 10^6$
Rendement	66,91	80,85

Interprétation des résultats:

En comparant les résultats trouvés avec les données du design on conclue que :

La quantité de la chaleur actuelle libérée par le four est inférieure à celle du design, dans ce cas la surconsommation du combustible n'est pas encore atteinte car le débit de ce dernier est en fonction de la charge à traiter, lorsqu'on traite des charges plus importantes on a généralement la surconsommation en combustible pour atteindre la température de la réaction et cela selon l'état d'usure de catalyseur.

La quantité de la chaleur absorbée en zone de radiation est inférieure à celle du design, a cause de la diminution de l'activité du catalyseur au cours de temps, par conséquent la température de sortie du gaz de synthèse (750°C) inférieure à celle du design qui est de 900°C.

La chaleur totale consommée par le circuit de génération de vapeur (F206, F205, F203) est inférieure à la valeur du design, cela est dû à l'isolement de l'économiseur F207 et les pertes de la chaleur non absorbée par conduction à travers les parois du four et lors passage des fumées à travers les tunnels par conséquent le circuit génère de la vapeur à 81 bars alors que dans le cas design le système est conçu pour générer de la vapeur à 92 bars.

Le rendement global du four de steam reforming est inférieur au rendement design et cela est dû au phénomène de dépôt de carbone qui réduit l'activité du catalyseur et augmente les pertes de charge.

Le flux de chauffe moyen et le design du four sont les principaux facteurs déterminant la distribution des flux et la température de surface externe des tubes. Le flux de chaleur local détermine le gradient de température radial dans le lit de catalyseur et le risque de former du carbone. Cela suggère que le catalyseur doit avoir une activité suffisante, résistant à la formation de carbone et une bonne résistance mécanique et thermique.

L'efficacité du four est influencée par la nature de la charge, le volume et la configuration de l'installation, la combustion et la quantité de combustible brûlé.

Chapitre VI : Etude de l'amélioration de process par augmentation de la température de la charge

VI-1-Introduction :

Dans ce chapitre, on recommande de faire une modification pour minimiser le dépôt de coke sur le catalyseur au niveau des tubes de reforming. Cette modification est l'intégration de d'économiseur F207 pour préchauffer la charge de reforming jusqu'à une température de 460°C avant d'être envoyée dans la zone de radiation du four de steam reforming pour réduire la formation du carbone et ainsi de prolonger la durée de vie du catalyseur.

VI-2- Description de la modification proposée :

Le gaz naturel passant initialement par l'économiseur F204 pour ensuite être mélangé avec de la vapeur d'eau pour qu'il s'écoule ensuite vers le collecteur d'entrée du four de reforming (F201) à une température d'environ 360°C sera redirigé en aval de la zone de mélange vers l'entrée de l'économiseur F207 pour subir une deuxième préchauffe jusqu'à une température de 460°C.

A la sortie de l'économiseur F207 le mélange sera directement acheminé vers le collecteur d'entrée du four de reforming (F201).

Le schéma du four avec l'intégration de l'économiseur F207 en marche est représenté dans la figure VI-1.

VI-3- Données de l'étude :

VI-3-1- Données du gaz procédé :

Les données du gaz de process sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau VI-1: Données du gaz process.

		Entrée	Sortie
T	(°C)	360	460
μ	(Cp)	$1,91 \times 10^{-2}$	$2,217 \times 10^{-2}$
ρ	(kg/m ³)	8,341	7,233
Cp	(kj/kmol. °C)	43,63	45,40
λ	(W/m.K)	$6,237 \times 10^{-2}$	$7,366 \times 10^{-2}$
Mw	(kg/kmole)	18,11	18,11
Débit	(kmol/hr)	2155,357	2155,357

VI-3-2-Données des fumées :

$$C_{p_{\text{mélange fumées}}} = 6,931 + 8,759 \cdot 10^{-4} T + 12,591 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$\text{Débit : } m_{\text{Fumées}} = 4460,451 \text{ Kmol/hr}$$

$$\text{Section de passage : } 16,25 \text{ m}^2$$

$$\text{Température d'entrée : } T_1 = 500^\circ\text{C}$$

VI-3-3-Données de l'économiseur F207 :

$$\text{Surface des tubes nus : } 139,5 \text{ m}^2$$

$$\text{Surface d'échange disponible : } 949 \text{ m}^2$$

$$\text{Nombre de tubes : } 64 \text{ tubes}$$

$$\text{Nombre de passe : } 32 \text{ passes}$$

$$\text{Dimension (L x l) : } 8077 \times 1310 \text{ (mm)}$$

$$\text{Surépaisseur de corrosion : } 1 \text{ mm}$$

$$\text{Diamètre extérieur : } 88,9 \text{ mm (3 pouces)}$$

$$\text{Epaisseur des tubes : } 7,62 \text{ mm}$$

$$\text{Pression de service : } 92 \text{ bars}$$

$$\text{Surface des murs : } 23 \text{ m}^2$$

VI-4-Calcul de la chaleur absorbée par l'économiseur F207 :

La chaleur spécifique moyenne de gaz de process est donnée par la formule suivante :

$$Q_{F207} = m_{(\text{gaz}+\text{vap})} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{moy}}} dT$$

$$m_{(\text{gaz}+\text{vap})} = 2155,357 \text{ kmol/hr} \quad , T_1 = 360^\circ\text{C} = 633 \text{ K}$$

$$C_p = 7,019 + 18,07 \times 10^{-4} T - 6,38 \times 10^{-7} T^2 \quad , T_2 = 460^\circ\text{C} = 733 \text{ K}$$

$$Q_{F207} = 1,71 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

Détermination de la température de sortie des fumées :

On suppose que la température cédée par les fumées est égale à celle absorbé par le gaz process (gaz+ vap).

$$Q_{fumées} = Q_{F207}$$

Avec :
$$-m_{fumée} \int_{T_1}^{T_2} C_{Pfumée} dT = 1,71.10^5 kcal/hr$$

$m_{fumée}$: débit des fumées = 4460,451 kmol/hr

$$C_{Pfumées} = 6,931 + 8,759.10^{-4}T + 12,591.10^{-7}T^2$$

T_1 : température d'entrée des fumées ; $T_1 = 773$ K

T_2 : température de sortie des fumées

Après calculs, on trouve une température de sortie coté fumées $T_2 = 725$ K (452°C)

VI-5- Vérification de la surface d'échange pour l'augmentation de la préchauffe de la charge Gaz-Vapeur :

Connaissant la chaleur nécessaire à l'augmentation de la température de la charge (Q_{F207}), qui est égale à :

$$Q_{F207} = A. U_p. DTLM$$

Tel que :

A : surface d'échange requise (m^2)

U_p : coefficient global d'échange ($kcal/h.m^2.°C$)

$DTLM$: différence de température logarithmique moyenne

VI-5-1 Calcul de DTLM :

Avec:
$$DTLM = \frac{\Delta T_{ch} - \Delta T_{fr}}{\ln \frac{\Delta T_{ch}}{\Delta T_{fr}}}$$

$\Delta T_{ch} = (T1 - t2)$ et $\Delta T_{fr} = (T2 - t1)$

Et :

T1	= 500°C	} Coté fumées.
T2	= 452°C	
t1	= 360°C	} Coté charge de vaporeformage.
t2	= 460°C	

$$DTLM = 62,4^{\circ}C$$

VI-5-2-Détermination du coefficient global d'échange :

Le coefficient global est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{1}{Up} = \frac{1}{hg} + \frac{1}{hf} + \frac{e}{\lambda}$$

Tel que :

h_g Coefficient de Transfert coté gaz process, Kcal/h.m².°C ;

h_f Coefficient de Transfert des gaz de combustion (coté fumées), Kcal/h.m².°C

Pour ce faire, il nous faut calculer h_g et h_f .

VI-5-2-1- Calcul du coefficient de transfert coté gaz process h_g (fluide froid) : ^[76]

$$h_g = 0,023 \frac{h}{D} Re^{0,8} Pr^{0,33}$$

a)-Calcul Nombre de Reynolds :

$$R_e = \frac{G \cdot D}{\mu} = \frac{m \cdot D}{A \cdot \mu} = \frac{4 \cdot m \cdot D}{\pi \cdot \mu \cdot D^2} = \frac{4m}{\pi \cdot \mu \cdot D}$$

G : la vitesse massique.

La viscosité moyenne : $\mu_{\text{moy}} = 2,063 \cdot 10^{-2}$ cp.

La conductivité thermique moyenne : $\lambda_{\text{moy}} = 6,801 \cdot 10^{-2}$ W/m. °K.

Le débit de gaz : Q = 38992,563 kg/h = 10,83 kg/s.

Le débit se divise par deux sections de l'économiseur F207.

$$R_e = \frac{4 \cdot 10,83}{2 \cdot \pi \cdot 2,063 \cdot 10^{-5} \cdot 73,66 \cdot 10^{-3}}$$

$$R_e = 4,53 \cdot 10^{-3}$$

b)-Calcul de Prandtl Pr :

$$P_r = \frac{c_p \times \mu}{\lambda}$$

$$P_r = \frac{2,4 \cdot 10^3 \cdot 2,063 \cdot 10^{-5}}{6,801 \cdot 10^{-2}}$$

$$P_r = 0,728$$

$$h_g = 0,023 \cdot \frac{6,801 \cdot 10^{-2}}{73,66 \cdot 10^{-3}} \cdot (4,53 \cdot 10^6)^{0,8} \cdot 0,728^{0,33}$$

$$h_g = 4040,646 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K} = 3479,97 \text{ Kcal/h.m}^2 \cdot \text{°C}$$

VI-5-2-2- Calcul du coefficient de transfert coté fumées h_f (fluide chaud) :

Le coefficient de transfert coté gaz process est calculée par la corrélation de Monrad. [76]

$$h_f = \frac{100 + E}{100} (h_c + h_{rg})$$

a) Coefficient de convection pure h_c :

$$h_c = 0,018C_p \frac{(T^{0,3})(G_{max})^{\frac{2}{3}}}{D^{\frac{1}{3}}}$$

h_f : kcal/h.m².K ;

C_p : chaleur massique moyenne des fumées, kcal/kg. °C ;

G_{max} : vitesse massique des fumées à la section minimale de passage, kg/h.m²

T : température moyenne des fumées (°K) ;

D : diamètre extérieur des tubes.

$$h_c = 0,018 \cdot 0,3064 \cdot \frac{749^{0,3} \cdot (11,86 \cdot 10^3)^{2/3}}{0,0889^{1/3}}$$

$$h_c = 46,808 \text{ Kcal/h.m}^2.k$$

b) Coefficient de radiation des gaz h_{rg} :

$$h_{rg} = (2,2 \cdot 10^{-2} \times T) - 8$$

h_{rg} :Kcal/h.m².°C

T : température moyenne des fumées (°K)

$$h_{rg} = (2,2 \cdot 10^{-2} \times 749) - 8$$

$$h_{rg} = 8,47 \text{ Kcal/h.m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

c) Effet de la radiation des murs :

$$E(\%) = 100 \frac{h_m \times A_m}{(h_c + h_{rg} + h_m)A_t}$$

A_m : surface des murs de la zone de convection, m²;

A_t : surface extérieure des tubes, m²

h_m : coefficient de radiation des murs : $0,195 \times 0,95 \times (T'/100)^3$ kcal/h.m².°K;

T' : température moyenne des tubes (°K)

$$E(\%) = 100 \cdot \frac{65,15.23}{(46,81+8,47+65,15).139,5}$$

$$E(\%) = 9,16\%$$

D'où, le coefficient de transfert coté fumées h_f :

$$h_f = 60,43 \text{ Kcal/h.m}^2 \cdot \text{K}$$

Le calcul du coefficient global d'échange :

$$\frac{1}{U_p} = \frac{1}{h_g} + \frac{1}{h_f} + \frac{e}{\lambda}$$

$$\frac{1}{U_p} = \frac{1}{3479,97} + \frac{1}{60,43} + \frac{7,62 \cdot 10^{-3}}{42}$$

$$U_p = 55,57 \text{ Kcal/h.m}^2 \cdot \text{K}$$

VI-5-3-Calcul de la surface d'échange requise:

$$A = \frac{QF207}{U_p \times DTLM}$$

$$A = \frac{1,71 \cdot 10^6}{55,57 \cdot 62,4}$$

$$A = 493,14 \text{ m}^2$$

Interprétation et recommandations :

La surface d'échange trouvée ($493,14\text{m}^2$) pour préchauffer la charge composée de gaz et de vapeur d'eau est inférieure à la surface disponible qui est de 949 m^2 . On en conclue donc, que la surface de l'économiseur F207 est suffisante pour effectuer cette opération.

Afin d'éviter une surchauffe du gaz de process qui est due à une surface excessive du serpentin de l'économiseur F207, deux solutions s'offrent à nous :

- L'ouverture partielle du registre des fumées afin de pouvoir by passer une partie de quantité des fumées qui circulent à travers l'économiseur.
- La réduction de la surface d'échange de $455,86\text{ m}^2$ au niveau du serpentin de l'économiseur afin d'éliminer toute possibilité de surchauffe du gaz process.

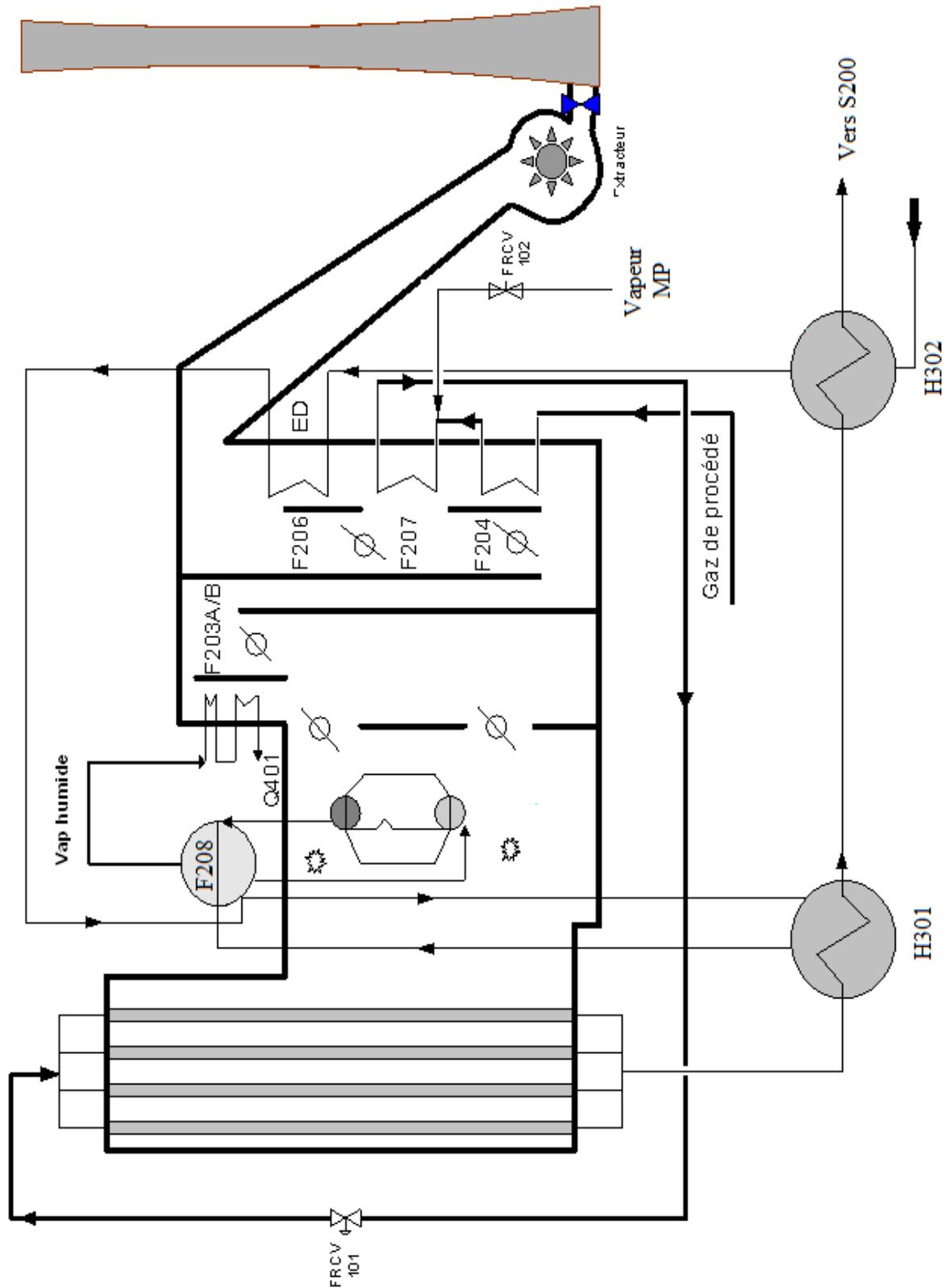


Figure VI-1 : Schéma de l'économiseur du four avec la modification proposée.

Partie sécurité

Chapitre VI : Sécurité et environnement au niveau du complexe CP1Z

VII-1-Introduction :

Depuis l'apparition de l'industrie au monde, la sécurité personnelle exploitant ainsi que les équipements de production a été l'une des précautions majeures des responsables industrielles. L'application des mesures de sécurité, surtout dans le domaine pétrolier nécessite à ce que le personnel exploitant soit très conscient du bien résultant des consignes de sécurité, des affiches et des panneaux doivent être portées dans tout les coins sur le périmètre de l'unité de production.

VII-2-Définition de la sécurité :

Elle est l'ensemble des mesures et des moyens techniques et d'hygiène dont la finalité est de créer de bonnes conditions de travail, en limitant l'influence des facteurs industriels dangereux provoquant des avaries. Elle étudie les dangers industriels, les accidents, les maladies professionnelles et met en évidence les méthodes de réduction des accidents.

VII-3-Service de sécurité :

- Service préventif : Il a comme tâche la fourniture des permis de travail après analyse de la situation de travail, ainsi d'informer les ouvriers des dangers qu'ils courent par les affiches montrant les types d'accidents pouvant survenir ;
- Service intervention : Il a pour mission d'intervenir en cas d'accidents de feu d'hydrocarbures, débordement des bacs de stockage, explosion
- Service surveillance : Il s'occupe du contrôle des entrées et sorties de personnel, engins.....

VII-4-Les règles de sécurité :

Les règles de sécurité peuvent être générales ou particulières, elles sont générales lorsqu'elles sont valables à toute personne se trouvant dans les lieux de production et particulières lorsqu'elles concernent une tâche précise. Souvent prescrites par le service de prévention.

Ces règles comportent des consignes d'hygiène, de protection industrielle. Le service de prévention procède aussi aux contrôles périodiques de toutes les installations de complexe pétrolier.

Les risques de l'industrie pétrochimique sont souvent des risques d'explosion, d'inflammation ou des risques liés à la nature et la toxicité des produits synthétisés.

VII-5-Sécurité du complexe CP1Z :

L'unité constitue une usine d'action continue qui fonctionne jours et nuits. Les installations sont munies d'appareillages de grandes dimensions situées en plein air.

Dans sa chaîne de production, celle-ci utilise des produits fortement inflammables ou il règne un danger perpétuel d'incendie et c'est pour cette raison qu'il a été mis au point des techniques spéciales et des méthodes de prévention pour réduire au maximum les risques d'incendies.

Le problème de la sécurité technique pendant le travail doit être envisagé sous trois points de vue : économique, sociale et humain.

VII-5-1-Les facteurs conduisant à des accidents :

- Manque de formation et d'information ;
- Incapacité physiologique des ouvriers ;
- Conception des appareils ;
- Implantation et disposition de poste de travail ;
- Conditions d'ambiances (éclairage, climatisation, bruit) ;
- Absence des mesures préventives ;

VII-5-2-Les actes dangereux :

- Ces actes sont dus aux facteurs humains suivants :
- Travail sans autorisation ;
- Utilisations d'un outil défectueux ou non adaptés ;
- L'imprudence ;
- L'inutilisation de l'équipement de protection individuelle ;

VII-6-Sécurité au niveau de l'unité de la synthèse de méthanol :

Dans l'unité de synthèse de méthanol, les appareils les plus importants existants sont : le four de steam-reforming pour la production de gaz de synthèse et le réacteur de synthèse de méthanol.

VII-6-1-Le réacteur :

Dans le réacteur, la transformation d'un produit en un autre se passe à grande température et pression en présence d'un catalyseur.

Au cours de cette transformation, il ya plusieurs entités dangereuse qui peuvent se former en parallèle avec le méthanol qui est à son tour très dangereux.

VII-6-2-Le four de steam reforming de méthane :

Plusieurs risques peuvent y parvenir :

Explosion de la chambre de combustion qui est due à l'introduction de la vapeur, gaz de procédés et le combustibles qui forme un volume d'air carburé explosif en présence d'une source auxiliaire à l'ignition (bruleurs principaux et auxiliaires d'allumage, briques chaudes...), un tel accidents peut subvenir à l'allumage par injection de gaz et par pulvérisation de combustible dans la chambre de combustion.

Incendie causé par une fuite dans un four, l'usure des tubes par érosion ou corrosion est le plus souvent à l'origine de cet accident, mais il peut s'agir aussi d'une cokéfaction locale dans un tube, étant donné le mauvais transfert de chaleur entre le métal et le fluide, se déforme ainsi en donnant naissance à un éclatement.

Accidents dus à une ventilation défectueuse, l'admission de l'air de combustion dans le four est obtenu par la dépression qui règne dans la chambre de combustion qui assuré par une ventilation mécanique.

L'élimination des produits de combustion se fait par extraction comme prévention, s'assurer que le tirage est en plein régime pour la cheminé.

Injection de la vapeur peut atteindre la chambre de combustion et rendre l'atmosphère incomburante.

En outre, les appareils fonctionnant sous pression sont munis de soupapes de sécurité qui permettent de les protéger contre l'explosion, chaque fois que la pression dépasse sa valeur maximale prescrite. Donc pour éviter toute fuite, l'isolation entre les différents compartiments doit être parfaite.

En ce qui concerne les incendies, la prévention demeure une préoccupation essentielle et permanente pour toute conscience professionnelle.

VII-7-Sécurité du personelle dans les unités de vaporeformage:

Cette partie décrits les dangers associés à la combustion dans les reformeurs que pourra subir le personnel ainsi que les mesures de prévention et de protection associés.^[77]

Des dangers considérables pour le personnel qui incluent l'exposition à des composés toxiques, feu ou explosion, asphyxie, brûlures et le bruit.

Alors limiter les différentes expositions et contrôler les lieux de travail est nécessaire pour assurer la sécurité de personnel.

VII-7-1-L'équipement de protection individuelle :

Ces consignes doivent être appliquées par tout le personnel de la section de steam reforming.

- Casque de sécurité ;
- Chaussures de sécurité ;
- Uniforme retardant l'inflammation ;
- Lunette de sécurité ;
- Protection sonore ;
- L'apport d'appareil portable pour la détection de monoxyde de carbone CO ;



Figure VII-1 : Tenue recommandé pour la section de steam reforming.

Cette protection additionnelle ci-dessous doit être portée lors de la mesure de la température des tubes :

- Des gants de protection thermique ;
- Une protection thermique pour le visage ;



Figure VII-2 : Tenue de travail exigée pour mesurer la température des tubes.

VII-8-Les risques liés à la combustion dans les fours de steam reforming :

VII-8-1-Les émissions toxiques :

Le combustible gazeux alimente les brûleurs et /ou les produits de la combustion peuvent contenir des molécules toxiques comme le monoxyde de carbone, en cas de fuite vers l'atmosphère, l'opérateur peut s'asphyxier.

La procédure sécuritaire doit exister pour s'adresser à la réponse et la correspondance de réduction des émissions de gaz.

VII-8-2-les émissions de gaz inflammables :

Durant la période de l'arrêt annuelle et la reprise de la production, opérations délicates, un mélange explosif peut se développer et peut conduire à un dégagement d'énergie qui peut causer des dommages considérables et des nuisances pour le matériel et le personnel.

Dans les zones où l'émission de gaz inflammables est possible, le port d'instrument mobile de mesure est nécessaire afin de détecter une fuite de gaz inflammable si le système de régulation n'est pas installé.

VII-9-les polluants générés par les procédés de steam reforming :

Les gaz valorisants du syngaz sont le monoxyde de carbone (CO), le dihydrogène H₂ et le méthane.

Les composés à éliminer sont : le chlorure d'hydrogène HCl, l'ammoniac NH₃, le sulfure d'hydrogène H₂S, les métaux lourds, la poussière, des particules polluantes (solides/carbone, liquide/pulvérisateur), les goudrons, les PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), les VOCs (les composés organiques volatils), les composés inorganiques et alcalins.

La composition en ses produits varie selon la charge de vaporeformage. ^[78]

VII-10-Le steam reforming du méthane, avantages et impacts sur l'environnement :

La production de gaz de synthèse ou l'hydrogène est très importante en industrie chimique, le choix du steam reforming du méthane vient avec un nombre d'avantages associés à l'environnement et des impacts relatifs à d'autres procédés.

Premièrement, le procédé génère peu de déchets, d'accumulation chimique, ou des effluents liquides. Nul particulièrement risqué, le steam reforming de méthane est aussi avantageux pour le rendement en produit et d'un autre point de vue de la consommation d'énergie.

Ce procédé est avantageux aussi dans le cas où on veut maximiser le rendement en hydrogène. En plus si il y a d'autres équipements de production à proximité et qui nécessitent le monoxyde de carbone pour la production au lieu de l'éjecter sous forme de dioxyde de carbone. ^[79] Ou dans le cas des unités de production de méthanol le monoxyde de carbone formé est directement utilisé.

Partie économique

Chapitre VIII : Approche économique

VIII-1- La production au niveau mondial de méthanol :

La production de gaz de synthèse est la plupart du temps intégrée au sein d'une filière de production d'un autre composé (filières GTL ou CTL pour la production de carburants liquides, filière SNG, production de méthanol, d'ammoniaque...). C'est donc dans le cadre de cette filière que l'on doit se placer pour effectuer une analyse économique du procédé de gazéification. Dans le cas de la production de méthanol, des efforts sont actuellement mis en œuvre pour augmenter la capacité des installations afin de tirer parti des économies d'échelle.

En 2005, l'analyse est faite qu'avec un baril de pétrole s'échangeant à plus de 20 \$ le procédé de conversion du méthanol en carburant (MTO, Methanol To Olefins) commençait à devenir intéressant pour un prix de méthanol entre 90 et 100 \$ la tonne. La question est donc de savoir si le méthanol peut être produit pour un prix inférieur à 100 \$ la tonne. Si les installations classiques utilisées pour la production de méthanol ne permettent pas d'obtenir ces niveaux de prix, de nouvelles technologies basées sur des économies d'échelle suscitent de telles possibilités, et rendent le méthanol de plus en plus intéressant économiquement, notamment dans les zones géographiques où le gaz naturel présente un coût plus faible. A titre d'exemple, la figure VIII-1 compare les prix de revient de trois usines de production de méthanol.

La première correspond au cas où le méthanol est produit directement sur le lieu de son utilisation ultérieure (industrialized location), alors que les deux autres usines sont implantées dans des régions isolées géographiquement (remote location). Les volumes de production sont identiques entre la première et la seconde (2 700 tonnes de méthanol par jour), tandis que la troisième est une usine de type MegaScale, avec une capacité de production de 7 500 tonnes par jour.

On peut constater qu'une économie importante, de l'ordre de 70 \$/t, peut être réalisée en utilisant le gaz naturel directement sur son lieu d'extraction (régions isolées), puisque l'on économise ainsi le coût élevé du gaz naturel, lié en particulier à son transport. Le méthanol étant liquide, l'acheminement vers son lieu d'utilisation est nettement plus économique. Par ailleurs, environ 30 \$/t supplémentaires peuvent être économisés en profitant de grands volumes de production.^[80]

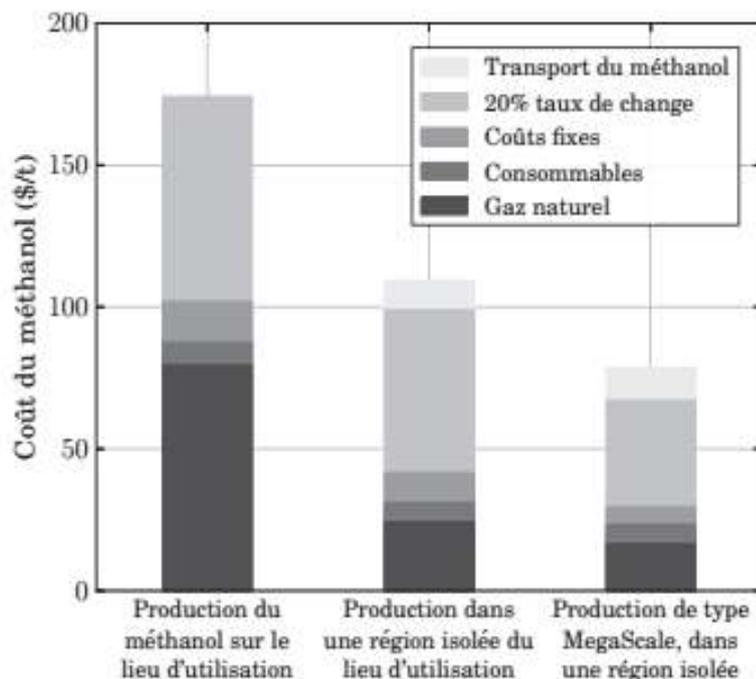


Figure VIII-1: Comparaison des coûts, ainsi que leur répartition, pour trois usines de production de méthanol : la première dans un pays industrialisé (2 700 T méthanol/jour ; gaz naturel : 2.37\$/GJ, soit environ 100 \$/TEP), et les deux suivantes dans une région isolée (2 700 T/jour ; gaz naturel : 0.75 \$/MMBtu, soit 30 \$/TEP ; 7 500 T/jour ; gaz naturel : 0.50 \$/MMBtu, soit environ 20 \$/TEP). La troisième usine révèle la réduction de coût induite par le facteur d'échelle liée à l'utilisation d'une technologie de type MegaMethanol.

La société Lurgi, filiale d'Air Liquide, a construit en 2004 à Trinidad la première usine de production de méthanol basée sur son procédé MegaMethanol R. A l'aide de cette nouvelle technologie, des volumes de production de méthanol supérieurs à 5000 tonnes par jour deviennent possibles à un prix inférieur à 100 \$/t, alors qu'ils sont longtemps restés en dessous de 2500 tonnes par jour. Des installations produisant des volumes encore supérieurs, jusqu'à 10000 tonnes par jour sont actuellement en projet. Le choix de la technique utilisée pour produire le syngas est donc crucial pour minimiser le coût total de production de méthanol. Les coûts d'investissement relatifs pour les trois procédés de référence (SMR, SMR+ATR et ATR) pour la production de syngas y sont présentés en fonction de la capacité de production de méthanol. Pour chacun des procédés, on constate tout d'abord l'effet du facteur d'échelle. Le reformage classique SMR nécessite un coût relatif d'investissement près de trois fois inférieur pour une usine générant 4000 tonnes par jour (MTPD, Metric Tons Per Day) de méthanol que pour un volume de 1000 MTPD.

VIII-2-Les pertes financières liées au dépôt de coke sur le catalyseur de steam reforming du complexe CP1Z :

Le coke engendre un manque à gagner très important dû au :

- Changement du catalyseur avant terme : le catalyseur à base de nickel (dont le cout financier est de 250 000 euros pour une charge de 18 m3) prévu pour durer cinq années, ne dure que trois ans. Ce changement prématuré engendre un coût supplémentaire de 250 000 euros tous les 10 ans d'exploitation du four (source : service achats du complexe CP1Z) ;^[81]
- Un manque à produire du aux arrêts pour le chargement d'un catalyseur neuf ;
- Des couts de maintenance pour le décockage des tubes du four et les frais de manutention ;

VIII-3- Cout de production de l'année 2016 au niveau du Complexe CP1Z :

Figure VIII-2 : Bilan de produit pour l'unité de production de méthanol.^[82]

SCE PPE		BILAN MATIERES METHANOL					U:MeOH	
Réalisation :		103 130 T		Année 2016		CC : 91 10 00		
Matière	DESIGN (340T/J) kg/T	Cons.Réelle T	Cons.Réelle Kg/T	Prix M.P DA/U	Valeur DA	Ecart Quantité kg	Ecart Valeur kg	Observation
MP								
GAZ NAT. 10^3 m^3	1021,4	108 280	1050	1430,56	154 900 548,77	81		
VAPEUR	190	46 690	453	445,11	20 782 260,57	80		
CO2	800	0	0	-	0,00	-800		
EAU DEMINEE	2290	121 870	1182	379,41	46 238 879,39	-52		
P.C								
REDOX LITRE	0,01	0	0,000		0,00	0		
SOUDE	0,01	10,028	0,097	16 300,00	163 456,40	0		
PHOSPHATE	0,01	0	0,000	70 000,00	0,00	0		
Utilités								
EAU REFROI M3	264	24 906 398,1	242	4,32	107 657 234,28			
ELECTRICITE KWH	16,6	1 811 874	17,6	4,70	8 508 410,00			
AZOTE		180 214		180,00	32 438 520,00			

COUT DE PRODUCTION & PRIX DE REVIENT METHANOL						
(IMPUTATION RATIONNELLE)						
			Cout -	Activité réel	0,94	
				Activité Normale		
CHARGES VARIABLES						
* Matières Premières		M E T H A N O L 103 130			* Charges Director	
GAZ NATUREL	154 900 548,77 DA			50 686 278,53 DA		MATIERES & FOURNITURES CONSOMMEES
INJECTION CO2	0,00 DA			100 275 207,32 DA		SERVICES EXTERIEURS ET AUTRES (frais financiers+ass)
EAU DEMINEE	46 238 879,39 DA			59 944 744,33 DA		MASSE SALARIALE
* Produits Chimiques						
PHOSPHATE	163 456,40 DA			10 022 325,84 DA		AMORTISSEMENTS
TOTAL CD	220 928 556,02 DA					
* Utilités						* Charges Indirectes
VAPEUR	20 782 260,57 DA			200 200 757,19 DA		FRAIS COMMUNS TECHNIQUES
ELECTRICITE	8 508 410,00 DA			246 697 245,57 DA		FRAIS COMMUNS ADMINISTRATIFS
EAN REFRIGERANT	107 657 234,28 DA			1 113 136 963,70 DA		FRAIS GENERAUX
AIR - COMPRISE	4 991 282,49 DA					TOTAL CI
Maintenance	34 724 414,87					##### DA
* Frais sur Achat	65 037 663,09 DA					
* Frais De stockage M	1 652 579,16					
TOTAL CV	479 587 773,80 DA				TOTAL C.D & I	
					##### DA	
CHARGES TOTALES METHANOL			COUT DE PRODUCTION	21 919,43	RESULTAT ANALYTIQUE	
CHARGES VARIABLE	479 587 773,80		PRIX DE REVIENT	22 169,82		
CHARGES	#####		PRIX DE VENTE LOCAL	30 000,00	7 830,18	
TOTAL	2 260 551 296,28		PRIX DE VENTE EXPORTATION	20 798,43	-1 371,39	

Figure VIII-3 : Cout de la production du méthanol (année 2016).

Conclusion générale

Le procédé de reformage du méthane à la vapeur d'eau est aujourd'hui bien connu et sa technologie est maîtrisée. Cependant, son efficacité globale est considérablement réduite par les pertes thermiques et la faible vitesse de transfert de chaleur au sein du four attribuée au phénomène de dépôt de carbone dont les conséquences à long terme sont la désactivation du catalyseur et la détérioration des tubes du four de reforming.

Dans notre travail nous avons établi un calcul de vérification du rendement actuel du four, ce qui nous a permis de conclure que le rendement global actuel (66,91%) est inférieur au rendement design (80,85%). De plus, 36% de la chaleur fournie au four est actuellement absorbée dans la zone de radiation, tandis que l'absorption dans le cas design est de 47%. La chaleur absorbée dans la zone de convection est de $20,03 \times 10^6$ Kcal/Kmol dans le cas actuel et $21,55 \times 10^6$ Kcal/Kmol dans le cas design. Ces écarts sont essentiellement dus à la diminution de l'énergie fournie au four, ce dernier n'a pas encore atteint le stade de la surconsommation en combustible, mais aussi aux dépôts importants de coke au niveau des tubes.

A fin d'améliorer le rendement du four et de réduire le phénomène de dépôt de coke, nous avons étudié la possibilité de réintégrer l'économiseur actuellement isolé le F207. L'économiseur permet la récupération d'une partie de la chaleur perdue avec les fumées et l'amélioration du préchauffage de la charge de steam reforming en augmentant sa température jusqu'à 460 °C. Les résultats de calcul nous indiquent que cette solution est faisable en effectuant certaines modifications à savoir la réduction de la surface d'échange installée de 48,03 %.

L'utilisation d'un pré-reformeur est fortement recommandée, sa charge en catalyseur sera sacrificielle au profit du catalyseur du four principal. Ceci peut être intégré dans le cadre du plan de revamping pour l'augmentation de la production en méthanol et va permettre d'éviter la désactivation prématurée du catalyseur en minimisant la formation de dépôts de coke.

Annexe A : Les chaleurs spécifiques molaires à pression constante des hydrocarbures et de CO₂, N₂, CO, O₂, H₂O (vapeur)

$$Cp_{CH_4} = 4.75 + 0.6 \cdot 10^{-2} T + 0.101 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{C_2H_8} = 1.648 + 2.062 \cdot 10^{-2} T - 0.51 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{C_3H_8} = -0.966 + 3.639 \cdot 10^{-2} T - 1.252 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{iC_4H_{10}} = -1.89 + 4.968 \cdot 10^{-2} T - 1.832 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{nC_4H_{10}} = 0.945 + 4.436 \cdot 10^{-2} T - 1.460 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{iC_5H_{12}} = -2.273 + 6.217 \cdot 10^{-2} T - 2.365 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{nC_5H_{12}} = 1.618 + 5.425 \cdot 10^{-2} T - 1.788 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{C_6H_{14}} = 1.657 + 6.595 \cdot 10^{-2} T - 2.281 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.903 - 1.876 \cdot 10^{-4} T + 6.433 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp_{H_2} = 6.952 - 2.288 \cdot 10^{-4} T + 3.187 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp_{CO} = 6.726 + 2.001 \cdot 10^{-4} T + 4.276 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp_{CO_2} = 5.316 + 71.425 \cdot 10^{-4} T - 27.873 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.700 + 2.297 \cdot 10^{-4} T - 8.403 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.085 + 18.155 \cdot 10^{-4} T - 5.697 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp_{air} = 6.713 + 2.349 \cdot 10^{-4} T + 3.823 \cdot 10^{-7} T^2$$

Annexe B : les enthalpies des hydrocarbures et de CO₂, N₂, CO, O₂, H₂O (vapeur)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \qquad \Delta H = \left[aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3 \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dt$$

$$\Delta H_{\text{CH}_4} = [4.75 T + 0.6 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.101 \cdot 10^{-5} T^3] \text{ (entre } T_1 \text{ et } T_2)$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_8} = [1.648 T + 2.062 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.51 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8} = [-0.966 T + 3.639 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.252 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{iC}_4\text{H}_{10}} = [-1.89 T + 4.968 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.832 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{nC}_4\text{H}_{10}} = [0.945 T + 4.436 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.460 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{iC}_5\text{H}_{12}} = [-2.273 T + 6.217 \cdot 10^{-2} T^2 - 2.365 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{nC}_5\text{H}_{12}} = [1.618 T + 5.425 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.788 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = [1.657 T + 6.595 \cdot 10^{-2} T^2 - 2.281 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{N}_2} = [6.903 T - 1.876 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.433 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{H}_2} = [6.952 T - 2.288 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.187 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{CO}} = [6.726 T + 2.001 \cdot 10^{-4} T^2 + 4.276 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = [5.316 T + 71.425 \cdot 10^{-4} T^2 - 27.873 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = [7.700 T + 2.297 \cdot 10^{-4} T^2 - 8.403 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{O}_2} = [6.085 T + 18.155 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.697 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{air}} = [6.713 T + 2.349 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.823 \cdot 10^{-7} T^3]$$

Références bibliographiques :

- [1] : Abdelmajid Rakib. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Autre université de littoral coté d'opale, 2012. Français. <NNT : 2012 Dunk 0314 >. < tel 00828240.
- [2] : Mamadou Mbodji. Conception et dimensionnement des réacteurs – échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane. Université de lorraine. Laboratoire réactions et génie des procédés, Cnrs 20 octobre 2013.
- [3] : Boukha Zouhair., préparation, caractérisation et études comparatives des propriétés catalytiques dans la combustion et le reformage du méthane, Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc, novembre 2006, <http://www.fsr.ac.ma>
- [4] : Subramani V., Sharma p. Zhang L., Liuk « hydrogen and syngaz production and purification technologies » 978-0-471-7198-75-5, (2012) chap
- [5]: J.A labinger et K.C .ott.J.phys chem, 91. 2682(1987).
- [6]: J.Hlunsford, Angew. Chem, Int. ED .Engel. 34.970(1995).
- [7]: H.D. Gesser, N.R.hunter et C.B prakach .chem.Rev., 85,235 (1985).
- [8] V.A Durante, D.W.walker, S.R sussow, J.E.lyons. US.patent n°4, 918, 249, to sun refining and marketing company, (1990).
- [9]: A.P.E.york, T.xiao et M.L.H.Green, Topics in catalysis, 22(2003).
- [10]: Speight,J.hand bookof indutrialhydrocarbure proceses, Ekevier, 2011(p.120).
- [11]: Christophe, Alleau. La vapeur d'eau. Lycée pilote innovant, téléport 586130 JAUNA-CNAN, christophe alleau @ac-poitiers .fr.
- [12] : Jean. Caudal, Simulation numérique du reformage autothermique du méthane .Autre, Ecole centrale .paris, 2013. Français < NNT : 2013tcapoo20.
- [13]: Jones, G., et al., first principales calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysis journal of catalysis, 2008.259.
- [14]: K.Otsuka, T.komatsu,K.jimo,y.wagamiet Z .morikawa, proc.9thint.congcatal,eds.M.j.philips and M.teman;chemical institute of canada, ottawa, (1988).

[15] : Higman, C., et VAN DER BURGT , M gasification. Crulf professional publishing, 2nd édition .2008 (p 3, 5, 7, 8, 9, 14, 15, 42).

[16] : Total., energies complémentaires .2012.url

[17] : GDF suez.2012 URL [http://www.gdfsuez.com/\(p9\)](http://www.gdfsuez.com/(p9)).

[18] : Giroudière F . Technique de l'ingénieur j5 480 v 2.production du gaz de synthèse par vaporeformage .

[19]: rostrup-nielsen Jr steam reforming of hydrocarbons. A historical perspective .naturel gas conversion VII.volume 147.(2004), 121-126.

[20]: J.P.Mazaud production du gaz de synthèse. Technique de l'ingénieur J5 480.

[21]: Mitchell,W, April 2, 1996 “ developpement of a partical oxidation reformer for liquids fuel” society of automotive engineers, proceedings, fuel cells for transportation TOPTec, Arlington, VA.

[22] : Cross .J., W.L.Mitchell, P.chintawar, M.hagan, C .Thompcon, and D. Swavely, 2000, “PEMfuel cell power technologie”, 2000 fuell seminar abstracts, October 30-november 2, 2000, Portland, Or, 260-263.

[23]: K.Liu , G.D .Deluga, A .BitschLarsen.L.D.Schmidt, and L.Zhang. Hydrogen and syngaz production and purification technologies: hydrocarbon processing for H₂ production (Eds, K. Liu, C .song.vsubramani, wiley, New-york(2010).

[24]: Fox, Joseph M; catalysis reviens : science and engineering, 35(1993)305-325.

[25]: Xu, Xiaoding and moiljin,J,A; Energy &fuels, 10(1996)305-325.

[26]: Ross, Julian RH,; Juutilainen, S., and Krause, A.O.I., catalysic today, 115(2006)217-221.

[27]: Laéda souto Neiva and luciana gama federal university of compina graude, paraibo, brazil, national agency of petroleum, naturel gaz and biofuels (ANP/PRH-25) www.intechopeu.com .

[28] : A.chauval .GLEFEBVRE L.CASTEX « chapitre I: l'hydrogene, procédés de pétrochimie », caractéristiques techniques et economiques tome I Editions technip 1985.

[29] : Laéda soutu Neiva and luciana gama federal university of compina graude, paraibo, brazil, national agency of petroleum, naturel gaz and biofuels (ANP/PRH-25)
www.intechopeu.com .

[30] : Wilhelm, D.J., Simbeck, D.R., KARP , et dxxenson, R.L. syngaz production for gaz to liquids applications : technologies, issues and outlook. Fuell processing technology.juin 2001.

[31] : Matthieu Fleyes conversion catalytique du méthane en gaz de sunthèse par oxydation partielle, institut national polytechnique de lorraie E.N.S.S.E Nancy 17 octobre 2006.

[32]: Zhaix., DingS.,Liuz.,Jin Y ., International journal of hydrogen energy 36 (2011) 482-489.

[33]: Trimm D.L., Onsan Z. I., catalysis Review 43(2001)31-84.

[34] : R ezaei M., sahebdehfar S ., yanz –f ., journal of naturel gaz chemistry 15 (2006) 327-334.

[35]: Hashemnejad S.M., parvari M., Chinese journal of catalysis 32(2011)273-279

[36]: Trimm D.L ., Esevier , New York, chapter 9, 1980

[37]: Cai., Doug X ., W.Lin , journal of naturel gaz chemistry 17(2008) 98-102.

[38]: Kuss ., Otremba M., Taniewski M., Fuel 82(2003)1331-1338.

[39]: barber J Pena M.M campus –martin JM ., fierro J .I .G ., Arias P.L., catalysis letters 87(2003)211-218.

[40]: Wangs .and Lu G.cl. reforming CO_2 reforming of methane on nicatilysts effect of the support phase and techniques separation; applied catalysis B16: 269-277.1998b.

[41]: A long history in steam reforming at billingtiam nitrogen syngaz 327/January-february 2014.

[42]: Bodrov I.M., Apel'baum L.O., Temkin M. Kinetics for reaction methane with steam on a nickel surface. Kinet. Catal. 5 (1964) 614-622.

[43]: Khomenko A.A., Apel'baum L.O., Shub F. S., Snagovskii Y.S., Temkin M. I. Kinetics of reaction of methane with water vapor and a reversible reaction of carbon monoxide hydrogenation on nickel. Kinet. Catal. 12 (1971) 367-373.

[44]: Rostrup-Nielsen J. R.. Steam reforming catalysts. Danish Technical Press, Copenhagen,

1975.

[45]: Toettrup P. B.. Evaluation on intrinsic steam reforming kinetic parameter from rate measurements on full particule size. Appl. Catal. 4 (1982) 377-389.

[46]: Xu J.; Froment G. F. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. AIChE J. (1989), 35, 97.

[47]: Aparicio L.M.. Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalyts. J. Catal. 165 (1997) 262-274.

[48]: Rostrup-Nielsen 2002 J.R., sehested J and Norskov J.K hydrogen and synthetisis gaz by steam and co₂ reforming advanced in catalysis 47(2002)65-139.

[49]: Debellefon.c cours Ecole thematique eugénie des procédés catalytiques frejus 2012.

[50]: benrdeu V.P on the catalytic aspects of steam methane reforming ECN2004.

[51]: Sanjay khateria inoran farems fertiliseur cooperative limited phulpur unit Iffco Steam reforming 502237 12out 2011.

[52] : Isodore Jacobowies ., « fours industriels » Technique de l'ingénieur traite génie energetique BE 8842-1., p 2-5.

[53] : Joseph Fourier ., « Theorie Analytique de la chaleur ».18 22 ., cohard 14 Master génie civil ., transfert thermique, p 5-8.

[54] : J., brau., Convection , INSA de lyon., 2006.

[55] : Nicolas ERRIEN. , la conduction. departement de physique, faculté des sciences, université de marie. Transfert thermique.

[56] : Withier « chapitre 2 : Fours tubulaires, le pétrole, raffinage et génie chimique Tome 2 » Edition technip.1972.

[57]: Dean latham., Mathematical Modelling ofan industrial STEAM METHANE REFORMER., Queens University Kingston, ortoria Canada (decembre 2008)copyright Dean Andrew thlatham 200812-13.

[58]: Rostrup –Nielsen J.R. Steam reforming of hydrocarbons, a historical perspective Naturel gaz conversion VII. Volume 147, (2004) 121-126.

[59]: Rostrup –Nielsen J.R.catalytic steam reforming , 1984, Springer-verlag, Heidelberg.

[60]: R.K Jaiswal, Sukla Roy: Hydrogen plant design and operation Aspects 8th Summer school , petrol , June 04,2013., Technip.

[61]: J.P. Mazaud « production des gaz de synthese » Technique de l'ingénieur J5480.

[62] : Girouchère F. Techniques de l'ingénieur J5 480 v2. Production des gazs de synthèses par vaporeformage , 20 125.

[63]: Rostrup –Nielsen J.R production of synthetis gaz. Catalysis today 18 (1993a) 305-324.

[64]: Ramesh Singh, Gulf Interstate engeneering honston, texas , Material selection and design, material pernance December 2009 Singh.indd 2, 10.26.09.

[65]: J.Huber, D.Jakob S chmidts., clemnts Gmbth & Co.KG, Centricast Material ftigh.temperature service . International conference of exhibition nitrogen syngaz 2011, 21-24 february 2011> Hilton dusseldorf, germany.

[66]: Antoni. L ., Galerie A. Corrosion sèche des métaux . Cas industriels : oxydation, carburation.2012.technique de l'ingénieur, traite Matériaux Métalliques M4 224.

[67] :Rosetti v, catalysts for H₂ production, Docttorato di recerca in chimica industrial-2007.

[68]: Willard Lawrence cluen., A compact and efficient steam Methane reformer hydrogen production, University of Howston copy right 2012.

[69]: J.T. Richardson, class note for chee 6388: catalytic process, University of Honston.

[70]: Gagesco, L.L.C DESIGN. ENGENEERING, SALES SYNGAZ, Furnace tube skin temperature measurement.

[71]: DE Ridler and M.V .twigg, “catalyst hand book”, 2nd , Edition, , (MV, twigg, ed) Wolfe publishing (td., London(1996).

[72] : Hymphreys and Glasgow, Manuel d'exploitation Vol 1 : « **unité de méthanol** » Octobre 1971.

[73] : Hymphreys and Glasgow, Manuel d'exploitation Vol 2 : « **Four de reforming** » Octobre 1971.

[74]:_A.V.KRAVTSON E.D.IVANCHINA L.V.KRUPENYA S.A.GALUSHIN « **Reduction of coke formation on Pt-Re gasoline reforming catalysts** ». Tomsk polytechnical university, leninskiy (Russia) 2001.

[75]:_M. KARAPETIANTZ « Chapitre XIV : Transformation d'équilibre, **THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE** » Editions MIR- Moscow 1978.

[76] : O.MEGRET, L.BEQUET, STATE OF AFFAIRS ON POLLUANTS AND SYNGAZ REMOVALTECHNIQUES STEMMING from thermal treatment of waste by gasification, CADET international 20 octobre 2011.

[77]: Combustion safety for steam reformer opération, AIGA 082113, reproduced with permission from the compressed gaz association. All right reserved.

[78]: O.MEGRET, L.BEQUET, STATE OF AFFAIRS ON POLLUANTS AND SYNGAZ REMOVALTECHNIQUES STEMMING from thermal treatment of waste by gasification, CADET international 20 octobre 2011.

[79]: Amro Farid, Jean Gallarda, Bernard Mineur, Stephen Bradely, best available techniques for hydrogen production by steam methane reforming, EIGA 2009.

[80]: Jean candal .simulation numérique du reformage autothermique du methane.autre. ecole central paris, 2013. Francais .<NNT : 2013 ECApoo20>.

[81] :Service d' achats du complexe CP1Z.

[82]: Données économiques par année du complexe CP1Z.

[83] :P.WHUITIER « Chapitre 2 : Fours tubulaires, **Le PETROLE : Raffinage et génie chimique, Tome 2** ». Editions Technip.1972.