

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

## Mémoire de Master

Présenté par

**BOUCHAMA Safa**

et

**AOUIR Fairouz**

Filière : Génie des Procédés

Option : La technologie de la pétrochimie

---

### **Etude de l'installation dans le but d'une augmentation de la charge de 20 % au niveau du complex CP1/Z**

---

Devant le jury :

	Prof	UMBB	Président
	Prof	USTHB	Examineur
	MCB	UMBB	Examineur
KADDOUR.Omar	Prof	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022

## Remerciement

La louange est à Allah, le Tout Puissant, le Tout Miséricordieux et le Très Miséricordieux de nous avoir donné la santé et le courage pour mener à bien ce modeste travail, et pour nous avoir fait voir ce jour si important. Qu'Allah guide nos pas toujours vers le droit chemin.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promoteur Mr KADDOUR Omar, à qui nous adressons nos sincères remerciements pour sa grande disponibilité d'écouter et de discuter, ses encouragements, son œil critique et l'aide compétente qu'il nous a apportés. On a eu le plaisir de travailler avec une personne d'une qualité tant scientifique qu'humaine.

Nous tenons à remercier particulièrement les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail et de prendre part du jury.

Nos vifs remerciements s'adressent à nos enseignants du département génie des procédés chimiques et pharmaceutiques de la Faculté Des Hydrocarbures et de la Chimie pour leur soutien, et pour la qualité de formation qu'ils nous ont offert durant toutes ces années d'études.

Nous sommes également reconnaissants envers l'ensemble du personnel du complexe CP1Z à Arzew, pour l'accueil qu'ils nous ont réservé et le temps qu'ils nous ont consacré, en particulier, Mr BLAIDI, Mr AZIZ, Mr DAHMEN et Mr Bachir.

On voudra exprimer notre reconnaissance envers nos très chers amis et collègues qui nous ont apportées leur soutien moral et intellectuel tout au long de notre parcours.

Enfin, nous remercions infiniment toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail. Que vous trouverez tous ici le témoignage de notre profonde gratitude pour le temps, la sympathie, la gentillesse et l'aide que vous nous avez apportés.

## **Dédicace**

A mes très chers parents ; aucune *dédicace* ne saurait suffire pour exprimer mon amour pour vous et ma considération pour tout le sacrifice, l'encouragement, Le soutien et la confiance que vous avez en moi. Je vous aime énormément et je vous serai toujours reconnaissante

A mes chères sœurs ; les êtres les plus aimés à mon cœur qui n'ont pas cessé de m'encourager tout au long de mes études. Que Dieux vous protège et vous garde toujours auprès de moi.

A mon cher frère, ABD TAOUAB, pour leur appui et leur encouragement,

A mon petit ange neveu, ABD EL OUADOUD, que le dieu protège,

A toute ma famille paternelle qu'elle soit ou maternelle.

A mon cher binôme Fairouz, pour sa compagnie et sa compréhension tout au long de ce travail.

A tous mes amis surtout : Marwa, Loubna, Amira, merci d'avoir fait tout ce chemin ensemble.

A tous mes camarades de la promotion H17, et A mon groupes MAPC17”.

A tous ceux qui me sens chers et qui j'ai omis de citer.

***Safa***

## **Dédicace**

C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude à la lumière de mes yeux, ma chère mère et mon cher papa, qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux. J'espère qu'un jour, je puisse leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie.

Je dédie aussi ce travail à mon frère Hamza ainsi qu'à toute ma famille (mes grand pères, tantes et cousins...) Et à tous ceux que j'aime.

***Fairouz***

## **Résumé**

Dans ce travail, nous présentons une Etude de performances du four réacteur avec une augmentation de la charge de 120% au niveau du complexe CP1Z dont l'objectif est de maximiser le taux de production.

La réalisation de cette optimisation a été menée à l'aide du logiciel de simulation HYSYS en utilisant le model thermodynamique Peng-Robinson qui est un modèle adéquat pour l'étude du comportement des gaz.

Notre procédure de simulation a été validée en augmentant la charge et prenant en compte la conformité des spécifications d'équipement.

## **Abstract**

In this work, we present a performance study of the reactor furnace with a 120% increase in load at the CP1Z complex with the objective of maximizing the production rate.

This optimization was carried out with HYSYS simulation software using the Peng-Robinson thermodynamic model, which is a suitable model for studying the behavior of gases.

Our simulation procedure was validated by increasing the load and taking into account the compliance of the equipment specifications.

## Table des matières

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

### **CHAPITRE I : Description du complexe CP1Z**

I.1 Historique	2
I.2 Unité de méthanol	3
I.2.1 Section 100 (désulfuration et distribution du gaz naturel)	4
I.2.2 Section 200 (Reforming catalytique).	5
I.2.3 Section 300 (Refroidissement GS et récupération du condensat)	6
I.2.4 Section 400 (Compression du gaz de synthèse)	6
I.2.5 Section 500 (Synthèse du méthanol brut)	7
I.2.6 Section 600 (Distillation)	7
I.2.7 Section 700 (section de vapeur)	8
I.3. Conclusion	8

### **Chapitre II : Les différentes matières premières pour l'obtention du gaz de synthèse**

II.1. Introduction	9
II.2. Les différentes matières premières pour l'obtention du gaz de synthèse	10
II.2.1 Le charbon	10
II.2.2 Le gaz naturel	11
II.2.3 Biomasse	12
II.3. Conclusion	13

### **Chapitre III. Les différents procédés d'obtention du gaz de synthèse**

III.1. Introduction	15
III.2. Reformage à la vapeur (Steam-reforming)	15
III.2.1. Historique	15
III.2.2. Définition	16
III.2.3. Données thermodynamiques	16
III.2.4. Influence des paramètres opératoires	17
III.2.5. Cinétique et mécanisme réactionnel	19
III.2.6. Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage	21
a. Désactivation du catalyseur	23
b. Frittage	23
c. Empoisonnement	24
d. Formation de carbone	24
III.2.7. Mise en œuvre industrielle et exploitation	26
III.2.8. Les conditions opératoires du four de reformage	26
III.2.9. Conceptions des fours de reformage	27
III.3. Oxydation partielle des produits lourds	28
III.3.1. Oxydation catalytique	28
III.3.2. Oxydation non catalytique	28

III.3.2.1 Exemple : Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell	29
III.4. Reformage à sec du méthane (Reformage à sec du biogaz-RSB)	34
III.4.1. Définition du procédé	34
III.4.2. Les réactions secondaires	35
III.4.3. La thermodynamique du procédé	36
III.4.4. Cinétique et mécanisme réactionnel du Reformage à sec du méthane (Reformage à sec du biogaz-RSB)	37
III.4.5. Les catalyseurs utilisés	40
III.5. Tri-reformage du méthane (solution alternative)	41
III.5.1. Description du procédé	41
III.5.2. Cinétique et mécanisme réactionnel du Tri-reformage du méthane	42
III.6. Etude comparative des différents procédés Avantages et inconvénient	43
III.7. Conclusion	45
<b>Chapitre IV. Utilisation du gaz de synthèse comme semi produit dans la pétrochimie</b>	
IV.1. Introduction	46
IV.2. Synthèse de méthanol	47
IV.2.1. Méthanol	47
IV.2.2. Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol	47
IV.2.3. Etapes de production du méthanol	48
IV.2.3.1. Réactions impliquées dans la synthèse de méthanol	49
IV.2.4. Procédés de synthèse du méthanol à l'échelle industriel	50
IV.2.4.1. Procédé à haute pression	50
IV.2.4.2. Procédé à basse pression	50
IV.2.5. Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol	51
IV.2.5.1. Catalyseurs employés à haute pression	51
IV.2.5.2. Catalyseurs employés à basse pression	51
IV.3. Fischer-Tropsch et synthèses connexes	52
IV.3.1. Le procédé de Fischer-Tropsch	52
IV.3.1.1. Catalyseurs	52
IV.3.1.2. Réacteurs	53
IV.3.1.3. Sélectivité des produits	53
IV.3.2. Les synthèses connexes	54
IV.3.2.1. Du méthanol à l'essence (MTG)	54
IV.3.2.2. Homologation du méthanol	55
IV.4. Ammoniaque et produits connexes	55
IV.4.1. La fabrication d'ammoniac	55
IV.4.2. La fabrication des produits connexes	57
IV.4.2.1. Urée	57
IV.4.2.2. Urée-formaldéhyde (UF) résines	57
<b>Chapitre V : Bilan matière</b>	
V.1 Introduction	58
V.2 Cas réel	58
V.2.1 Section 100 (distribution du gaz naturel)	58
V.2.2 Section 200 (Four de steam reforming)	59

V.3 Cas design (Sans injection de CO2	62
V.3.1 Section 100	62
V.3.2 Section 200	62
V.4 Comparaison entre le cas réel et design	63
V.4.1 Section 100	63
V.4.2 Section 200	63
<b>Chapitre VI. Bilan énergétique</b>	
VI.1. Introduction	65
VI.2. Détermination du rendement du four Steam reforming	65
VI.2.1. Détermination de la chaleur libérée par le four	69
VI.2.2. Détermination du débit des fumées sortie four	72
VI.2.2.1. Combustion du gaz naturel	75
VI.2.2.2. Combustion du gaz de purge	76
VI.2.3. Détermination de la chaleur absorbée en zone de radiation	76
VI.2.4. Détermination de la chaleur absorbée en zone de convection	79
VI.2.5. Commentaire	81
<b>Chapitre VII : partie simulation</b>	
VII.1. PROBLEMATIQUE	82
VII.2. Généralités sur la simulation	83
VII.2.1. Logiciels de simulation des procédés	83
VII.2.2. Présentation du logiciel « HYSYS »	83
VII.2.3. Intérêt de la simulation	83
VII.3. La simulation du procédé de reformage à la vapeur du méthane	84
VII.3.1. Description du procédé sur Aspen HYSYS	84
VII.3.1.1. Introduction des composés du procédé	84
VII.3.1.2. Choix du modèle thermodynamique « Fluid Package »	84
VII.3.1.3. Définition des réactions	85
VII.3.1.4. Introduction des courants de matières « Streams »	86
VII.3.1.5. Installation des « Set Operations »	87
VII.3.1.6. Installation de réacteur	87
VII.4. Calcul du four-réacteur avec une charge de 100 %	87
VII.4.1. Charge d'alimentation	87
VII.4.2. Vérification du cas design	89
VII.4.3. Vérification du cas actuel	89
VII.5. Calcul du four-réacteur avec un taux de charge de 120%	90
VII.5.1. Dimensionnement du réacteur en tenant compte l'augmentation de la charge	91
VII.5.2. Etude de La vitesse spatiale	92
Conclusion et argumentations	94
Références bibliographiques	
Annexe	

## Liste des abréviations

- ATR : Auto thermal reforming (Reformage Autotherme de méthane).
- BT : Basse Température.
- CRR : Mécanisme de réaction de de combustion et de reformage.
- CTL : Coal to liquids.
- DPO : Mécanisme d'oxydation partielle directe.
- HT : Higher température. (Haute température).
- MDR: Methane dry reforming. (Reformage à sec du methane).
- MTBE: methyl tert-butyl éther.
- MTG: Methanol to Gasoline. (Du méthanol à l'essence)
- OPM : Oxydation partielle du méthane.
- OCPM : Oxydation catalytique partielle du méthane.
- POX : Partiel oxydation. (Oxydation partielle)
- RWGS : Reverse Water-Gas-Shift (la réaction inverse de gaz à l'eau).
- SMR: Steam methane reforming (Vaporeformage de méthane).
- UF : Urea-FormaldehydeResins
- WGSR : Water Gas Shift Réaction (la réaction de gaz à l'eau)
- GN : Gaz naturel.
- GP : Gaz de purge.
- GS : Gaz de synthèse.
- QGN : Quantité de chaleur libérée par le gaz naturel (Kcal/h).
- QGP : Quantité de chaleur libérée par le gaz de purge (Kcal/h).
- PCI<sub>moy</sub> : pouvoir calorifique inférieur moyen (Kcal/Kmole).
- PCI<sub>i</sub> : pouvoir calorifique inférieur d'un composé (Kcal/Kmole).
- D<sub>GN</sub>: Débit molaire du gaz naturel (kmole/h).
- D<sub>GP</sub> : débit molaire du gaz de purge (Kmole/h).
- D<sub>GN (Aux)</sub> : Débit molaire du gaz naturel vers les brûleurs auxiliaires (kmole/h).
- Q<sub>ZR</sub> : La quantité de chaleur absorbée dans la zone de radiation.
- Q<sub>1</sub> : La quantité de chaleur des réactifs (kcal/h).
- Q<sub>2</sub> : La quantité de chaleur des produits (kcal/h).
- Q<sub>Four</sub> : la quantité de chaleur totale libérée par le four
- Q<sub>GN (AUX)</sub> : Quantité de chaleur libérée par les bruleurs auxiliaires (Kcal/h).
- C<sub>p</sub> réactifs : la chaleur spécifique molaire à pression constante des constituants Kcal/Kmole °C.
- ΔH<sub>réactifs</sub> : enthalpie des réactifs Kcal/Kmole.
- ΔH<sub>Produits</sub> : enthalpie des produits Kcal/Kmole.
- ΔH<sub>f</sub>° : l'enthalpie standard de formation des réactifs Kcal/Kmole.
- η : Rendement thermique du four (%).
- V106 : ballon de distribution.
- FS101 : indicateur sur terrain du débit du gaz naturel total à l'entrée de la section 100.
- FRC406 : vanne qui indique le débit du gaz d'H2 venant de la section 400.
- FRC101 : vanne qui indique le débit du gaz de process total (GN + G d'H2).

FRC103 : vanne qui indique le débit du gaz naturel combustible dirigé vers les brûleurs principaux (zone de radiation).

Fi101 : vanne qui indique le débit du gaz naturel combustible destiné aux brûleurs auxiliaires (Zone de convection).

FR501 : vanne qui indique le débit du mélange de gaz venu de séparateur V502 (METOH/GAZ).

FR502 : vanne qui indique le débit du gaz venu du ballon flash V503.

Fi504 : vanne qui indique le débit du gaz d'étanchéité.

V501 : réacteur de synthèse.

V502 : ballon séparateur MeOH/Gaz.

V503 : ballon flash.

F 203 : Surchauffeur de vapeur à turbine.

F 204 : Le réchauffeur de gaz naturel qui préchauffe le gaz process.

F 205 : Chaudière à circulation naturelle.

F 206 : Préchauffeur d'eau déminéralisée.

F 207 : Surchauffeur de vapeur importée qui chauffe la vapeur MP.

PR : Peng-Robinson

## Liste des tableaux

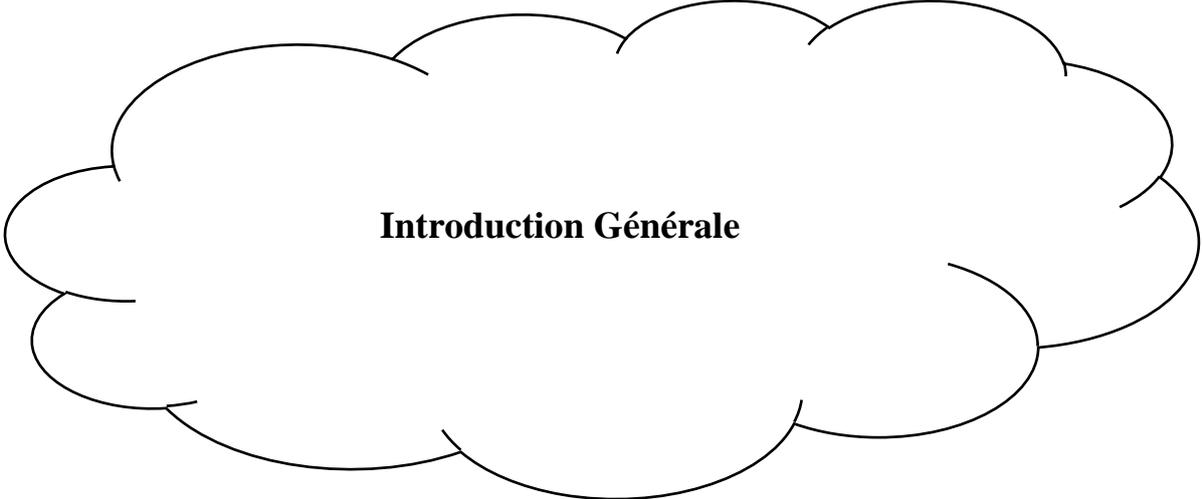
Tableau I.1: Unité méthanol.	2
Tableau II. 1 : Les procédés de production de gaz de synthèse et de l'hydrogène.	12
Tableau III. 1 : les principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel	17
Tableau III. 2 : Influence des paramètres opératoires sur le processus de vaporeformage	19
Tableau III. 3 : Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures	20
Tableau III. 4 : Différents types de catalyseurs actuellement disponibles sur le marché	22
Tableau III. 5 : Formation de carbone durant le procédé SMR (Beurden,2004).	25
Tableau III. 6 : Composition des gaz obtenus par gazéification de différentes charges d'hydrocarbures, pour la production de 1000 Nm <sup>3</sup> de CO+H <sub>2</sub>	32
Tableau III. 7 : réactions en phase gazeuse dans le reformage au CO <sub>2</sub> du méthane	36
Tableau III. 8 : Energie d'activation et ordre de réaction pour le tri-reformage du méthane sur différents catalyseurs (Song et Pan 2004)	42
Tableau III. 9 : Mécanisme du tri-reformage proposé par Song et Pan	45
Tableau III. 10 : Avantages et inconvénients des procédés de reformage	44
Tableau V.1 : Bilan de matière de la section 200	64
Tableau VI .1 : Débit et composition de chaque combustible.	69
Tableau VI .2 : PCI <sub>moy</sub> du gaz naturel.	70
Tableau VI .3 : PCI <sub>moy</sub> du gaz de purge.	71
Tableau VI .4 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel.	73
Tableau VI .5 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge.	74
Tableau VI.6 : Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge.	75
Tableau VI .7 : Récapitulatif de la chaleur des réactifs.	77
Tableau VI .8 : Résultats des calculs de la chaleur des produits.	78
Tableau VI.9 : les quantités de chaleur absorbées cas design et actuel	81
Tableau VII 1 : Spécifications des réactions de conversion (Rxn1)	86

Tableau VII 2 : Spécifications des réactions de conversion (Rxn2)	86
Tableau VII 3 : les paramètres opératoires du design	86
Tableau VII 4 : Spécification de l'opération « SET-1 »	87
Tableau VII 5 : Spécification du réacteur de vaporeformage « Reformer »	87
Tableau VII 6 : La composition de la charge actuelle et design	88
Tableau VII 7 : Paramètres opératoires design et actuelles	88
Tableau VII.8 : La composition du gaz de contact actuel et actuel simulé	89
Tableau VII 9 : La composition du gaz de contact actuel et actuel simulé	89
Tableau VII 10 : La composition du gaz de contact actuel et avec une charge de 120%	90
Tableau VII 11 : Les différents débits du gaz de synthèse	91
Tableau VII 12 : La variation du volume de réacteur en fonction de l'augmentation de la charge	91
Tableau VII 13 : La variation de la vitesse spatiale en fonction de l'augmentation de la charge	93

## Liste des figures

Figure I. 1 : Organigramme du Complexe CP1/Z	3
Figure I. 2 Section 100 : Distribution de gaz	4
Figure I. 3 : Section Reforming catalytique	5
Figure I. 4 : Section 300 : Refroidissement et Séparation	6
Figure I. 5 : section 400 la compression du gaz de synthèse	6
Figure I. 6 : section 500 la synthèse de méthanol	7
Figure I. 7 : section 600 la distillation	8
Figure II. 1 : Différentes voies de conversion de méthane	11
Figure II. 2 : Répartition par matière première de la capacité mondiale de production de syngas en 2010, et prévision de son évolution.	14
Figure III. 1 : composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température a 20 bar et rapport S/C égale à 3.	18
Figure III. 2 : composition en gaz sec à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température a 20 bar et rapport S/C égal à 3	18
Figure III. 3 : Conversion du méthane et sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C égal à 3	18
Figure III. 4 : Schéma de la formation de CO et CO <sub>2</sub> et disparition de CH <sub>4</sub> dans le vaporeformage selon Xu et Froment	21
Figure III. 5 : Exemple de catalyseur de reformage (source Air Liquide).	23
Figure III. 6 : un schéma simplifié du procédé SGP.	34
Figure III. 7 : Etapes de reformage du méthane en gaz de synthèse.	3
Figure IV.1 : quelques applications de méthanol.	50
Figure IV.2 : Schéma générique du procédé de synthèse de méthanol.	51
Figure V. 1 : Schéma de la section 100 (distribution du gaz naturel).	58
Figure V. 2 : Schéma simplifié du four Steam reforming F201 (zone de radiation).	60
Figure V. 3 : Schéma descriptif du circuit du gaz de purge.	61
Figure VI 1 : Schéma de la section 200 (Four Steam reforming).	66

Figure VI 2 : Schéma simplifié du four Steam reforming F201 (zone de radiation).	66
Figure VI 3 : Organigramme de la zone de convection (révision, inspection 2007).	68
Figure VII 1 : le modèle de simulation de vaporeformage	84



**Introduction Générale**

## Introduction Générale

---

Ces dernières années, l'industrie pétrochimique a connu un développement important, ce qui prouve que le pétrole et le gaz de simple produit combustible sont des matières premières de choix qui peuvent donner d'énormes produits synthétiques.

Le gaz naturel est une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde, propre et de plus en plus utilisée. Il dispose de nombreuses qualités : abondance relative, souplesse d'utilisation, qualités écologiques, prix compétitifs. La mise en œuvre de cette énergie repose sur la maîtrise technique de l'ensemble de la chaîne gazière, qui va de l'extraction aux utilisateurs, en passant par le stockage, le transport et la distribution.

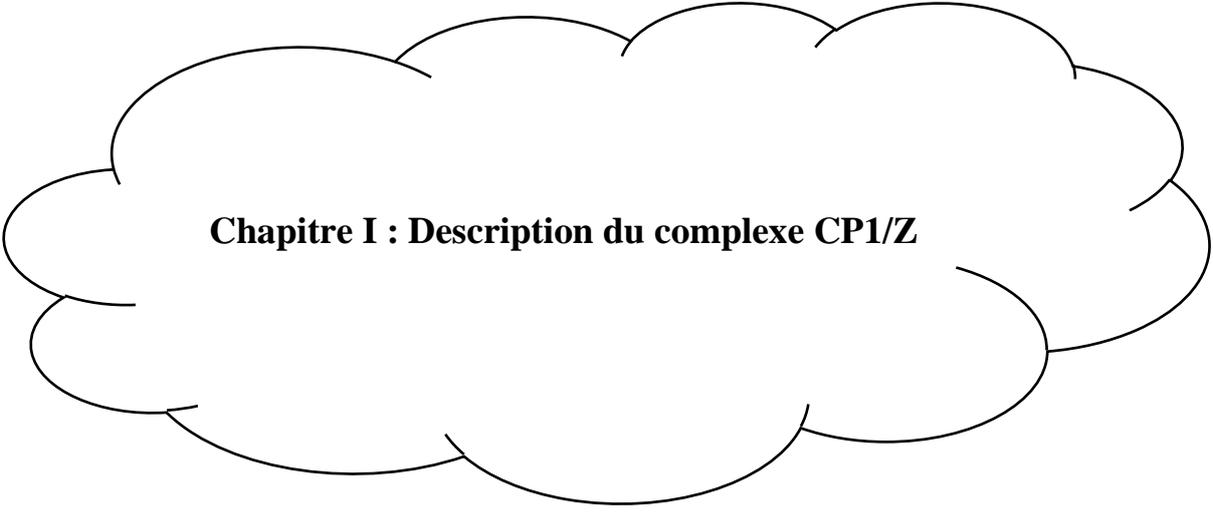
Il est possible de transformer le méthane en méthanol. A l'heure actuelle, la seule voie pratiquée industriellement est la voie dite indirecte qui passe par la production d'un gaz de synthèse, (mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène). Pour l'obtention des produits pétrochimiques intermédiaires tel que : le méthanol et d'alcools supérieurs, ammoniacs, urée, etc.

Face à la demande croissante du méthanol sur les marchés nationaux et internationaux, chaque pays développe ses propres moyens de mettre en œuvre des plans de développement pour augmenter la production de masse. Dans ce cas, SONATRACH dispose déjà d'importantes installations de production, de transport et de purification, permettant sa valorisation et sa commercialisation sur les marchés locaux et internationaux. Mais, Il serait toujours indispensable d'opter pour une exploitation maximale de cette capacité installée, à des limites tolérables, ce qui sera bénéfique sur le plan économique (coût /revenu) et sur la gestion de la production (flexibilité et entretien). Ceci nous a amené à effectuer une étude dans ce contexte.

L'objectif de nos travaux en étroite collaboration avec le service technique du complexe CP1Z est d'étudier les performances du four-réacteur pour une augmentation de la charge à 120% afin de valoriser la capacité de production nominale du gaz de synthèse et répondre aux spécifications du design.

Notre plan de travail se compose en trois parties :

- La première partie comporte une brève description du complexe CP1Z, puis les matières premières et les procédés d'obtention du gaz de synthèse en procédant à l'explication du mécanisme et du catalyseur utilisé, et enfin un aperçu de l'utilisation du gaz de synthèse dans la pétrochimie a été donné.
- La deuxième partie, nous établirons un bilan matière, ainsi qu'un bilan énergétique qui nous permettra de comparer entre le cas design et actuel et contrôler le fonctionnement du four.
- La dernière partie est consacrée à la recherche pratique basée sur différentes simulations de cas, comparaison et interprétation des résultats. Enfin, nous concluons notre travail par un résumé des résultats, suivis de quelques recommandations [1].



**Chapitre I : Description du complexe CP1/Z**

### I.1. Historique :

Le complexe méthanol et résines synthétique d'Arzew se situe à 40 km d'Oran, a été le premier projet de la société Algero-Italienne ALMER (60% SONATRACH et 40% SIR) et dans le but était de créer une industrie pétrochimique pour satisfaire aux besoins.

Ce complexe comporte plusieurs unités et s'étend sur 27 ha.

Tableau I.1: Unité méthanol.

Unité	Procédé	Capacité (T / An)
<b>Méthanol</b>	ICI basse pression (50 bars) société	100 000 TM/An (1976-2002). 113 000 TM/An (2002) avec apport CO <sub>2</sub> .
<b>Formaldéhyde –formurée</b>	Montédison Italie	55 T/J formaldéhyde 37 % 34 T/J UFC-80
<b>Résine Uréique Liquide (Colle Liquide)</b>	Montédison	10 000
<b>Résine Uréique Atomisée (Colle en poudre)</b>	Montédison	2 600
<b>Unités de Résines Phénoliques</b>	Montédison	7 600
<b>Unité de Résine Mélaminique</b>	Montédison	1 000

Les Phases de Réalisation et de Mise en Exploitation.

- **1968** : Elaboration d'une convention entre la SONATRACH et la société italienne SIR qui donne naissance à la société mixte ALMER (Algérie Méthanol et Résine).
- **1969** : Naissance de la société ALMER (60% SH, 40% SIR).
- **1970** : ALMER confie la construction de l'unité méthanol à HUMPHREYS & GLASGOW ce contrat n'entrera en vigueur qu'en février 1971.
- **1971** : La SONATRACH prend en charge entièrement la poursuite de la Réalisation du projet.
- **1972** : Signature du contrat avec ITALCONSULT pour la réalisation des Utilités. Entrée en vigueur Octobre.
- **1973** : Signature d'un contrat avec le même constructeur pour la réalisation des unités résines.
- **1975** : Mise en service des utilités.

- **1976** : Entrée en exploitation de l'unité Méthanol.
- **1978** : Entrée en exploitation des unités résines.

### I.2. Unité de méthanol :

L'unité méthanol occupe une superficie de 2700m<sup>2</sup> (45 x 60m). L'engineering et la fourniture des équipements ont été faits par la société anglaise de Humphrey & Glasgow, utilisant le procédé : I.C.I ; le montage de l'usine a été réalisé par la société italienne S.I.R, sa capacité de production : 100.000t/an. Cette unité utilise le gaz naturel de Hassi-Rmel plus de la vapeur d'eau comme matière première.

### L'organigramme du complexe :

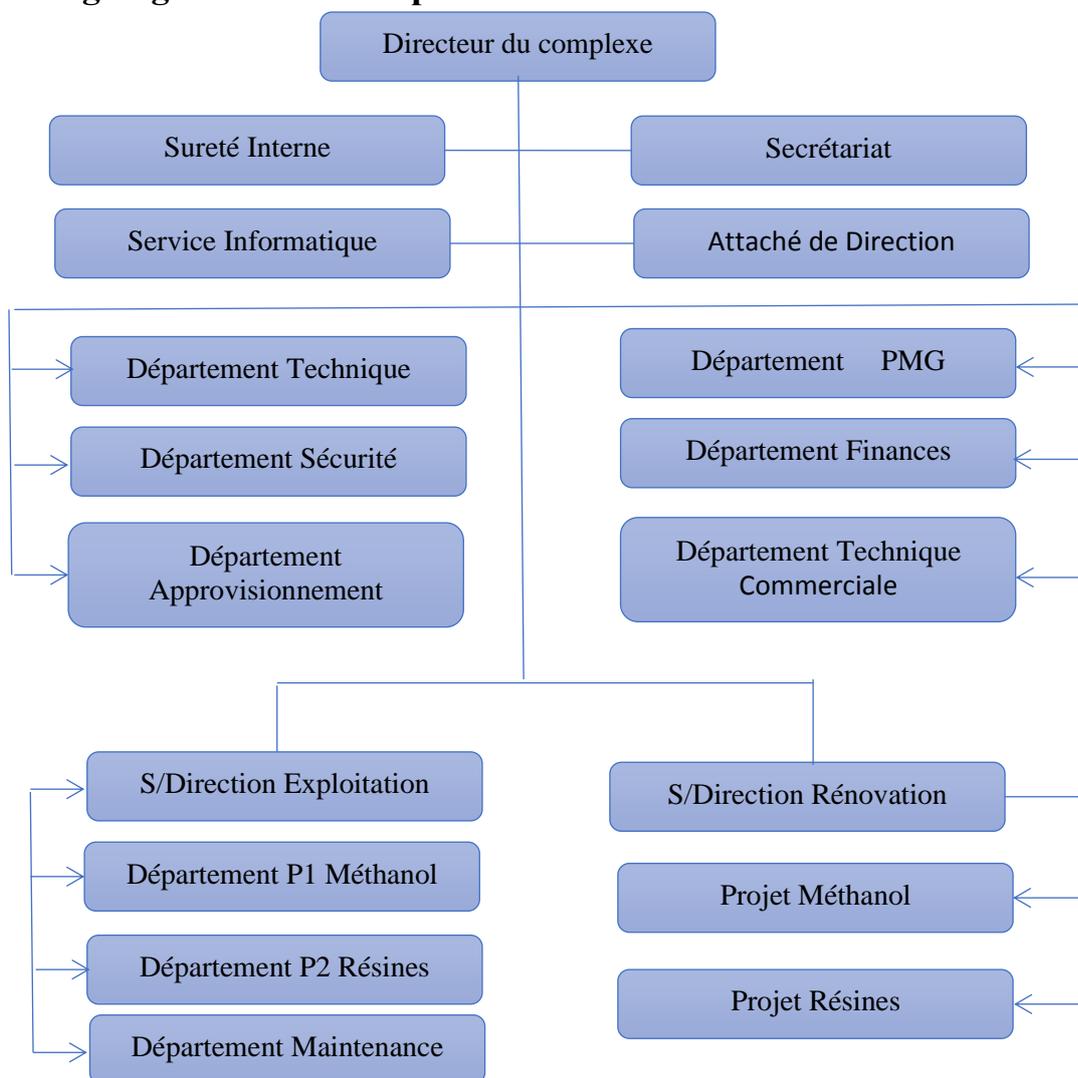


Figure I. 1 : Organigramme du Complexe CP1/Z

## Chapitre I : Description du complexe CP1/Z

Pour obtenir du méthanol raffiné on doit passer par six phases de transformation :

1. Section 100 : section de la détente, distribution et désulfuration du gaz naturel.
2. Section 200 : Reforming catalytique vapeur.
3. Section 300 : Refroidissement du gaz de synthèse et récupération du condensat.
4. Section 400 : Compression du gaz de synthèse.
5. Section 500 : Synthèse du méthanol brut.
6. Section 600 : Distillation et pré stockage de méthanol.
7. Section 700 vapeur.

### I.1.1. Section 100 (désulfuration et distribution du gaz naturel) :

Cette section consiste en la distribution et l'alimentation en gaz naturel provenant de la RTO « Région de Transport Ouest ». Selon le besoin des différentes sections, le GN sert à :

- La production du gaz de synthèse.
- Comme carburant au niveau des fours.
- Stabiliser le méthanol dans les bacs de stockage à toit fixe.

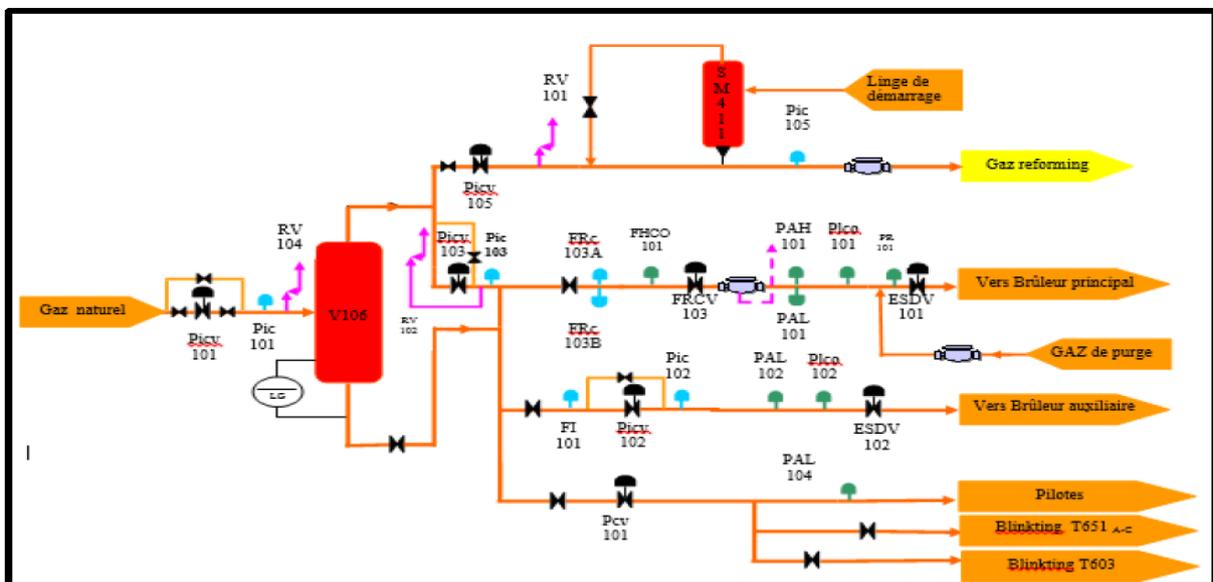


Figure I. 2 Section 100 : Distribution de gaz

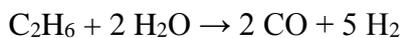
### I.1.2. Section 200 Reforming catalytique :

Le gaz naturel désulfuré est mélangé à la vapeur surchauffée pour alimenter à 360°C le four de reforming et passe à l'intérieur des tubes où la réaction a lieu au-dessus d'un catalyseur à base 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 (H<sub>2</sub>), d'oxyde de carbone (CO), d'anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>), de méthane et de vapeur d'eau.

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



En effet dans le four on a deux zones très importantes :

#### 1. Zone de radiation :

C'est la zone où on fait transformer le gaz naturel en un gaz qu'on va appeler Gaz de Synthèse.

#### 2. Zone de convection :

Elle contient plusieurs zones qui ont pour rôles :

- Préchauffage du gaz.
- Chauffage de la vapeur.
- Surchauffage de la vapeur.
- L'extracteur de fumés.

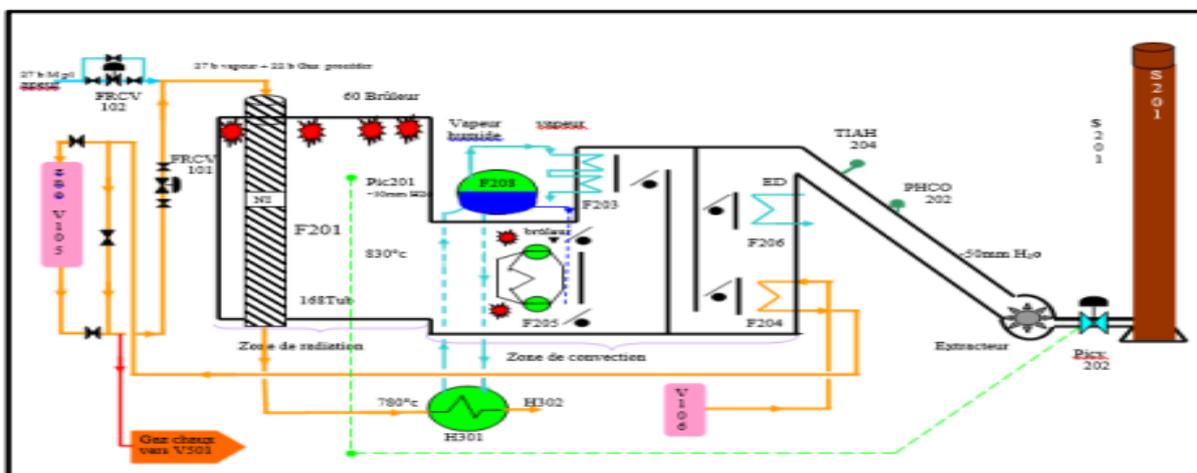


Figure I. 3 : Section Reforming catalytique

**I.1.3. Section 300 :**

En quittant le four (section 200) le gaz de synthèse aborde la section 300 par l'échangeur H301 afin d'être refroidi et récupérer les condensats - gaz de synthèse + des gaz indésirables comme l'azote, le méthane et la vapeur d'eau se refroidissant simultanément en H301 et H302 pour entrer dans le V303 séparateur puis au H303 et H304 pour atteindre le V302 à 40°C destination le compresseur.

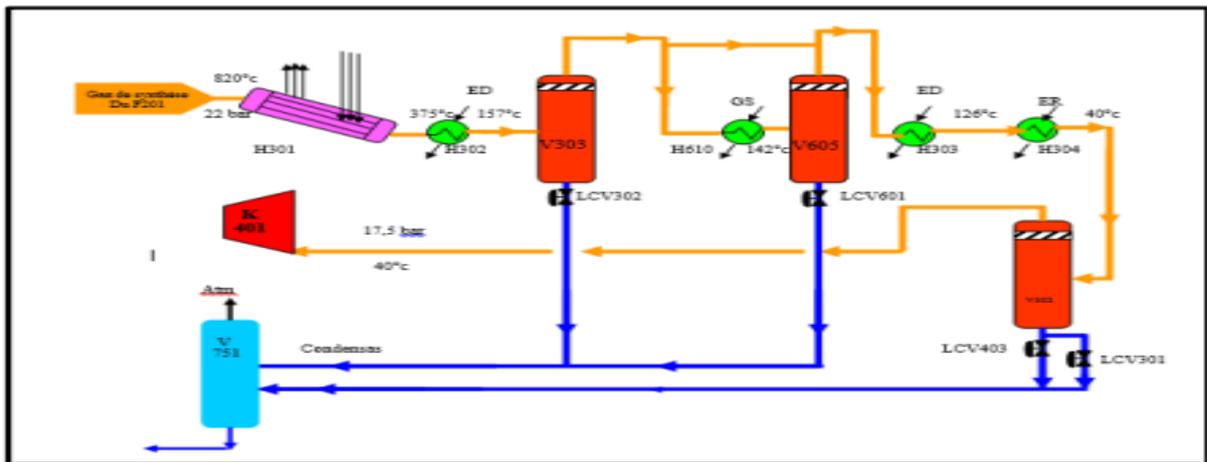


Figure I. 4 : Section 300 : Refroidissement et Séparation

**I.1.4. Section 400 :**

Le gaz de synthèse final est comprimé à partir d'une pression de 17.5 atm à la pression de la boucle 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 sortant du séparateur de méthanol V502 à une température égale à 40°C.

Le mélange 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.

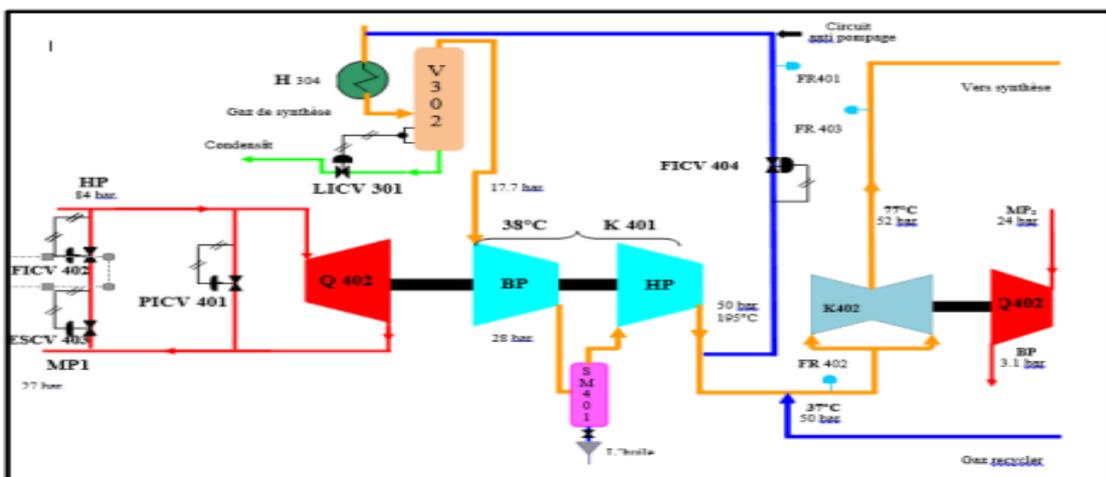
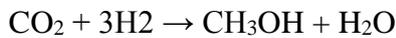
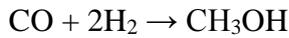


Figure I. 5 : section 400 la compression du gaz de synthèse

### I.1.5. Section 500 :

Cette section est le cœur du procédé parce que c'est là où la formation du méthanol s'effectue avec les réactions suivantes :



Ces deux réactions de synthèse s'effectuent dans un réacteur adiabatique à quatre lits ; ce sont deux réactions exothermiques favorisées par une basse température et une haute pression.

Les conditions sont :

Pression = 50 bar

Température=230°C

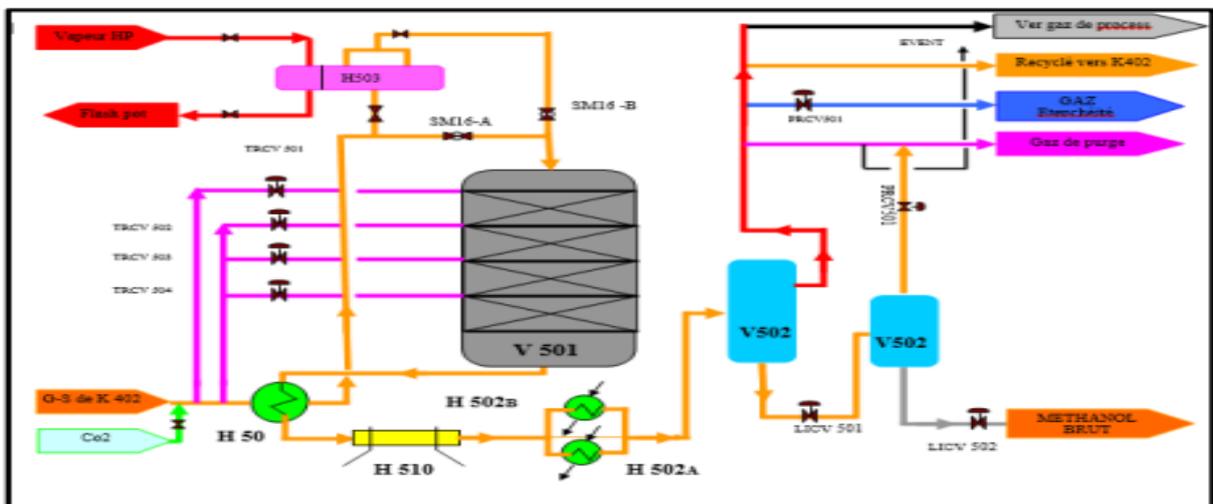


Figure I. 6 : section 500 la synthèse de méthanol

### I.1.6. Section 600 :

Le méthanol brut est distillé à travers 02 colonnes V601 et V602.

Les gaz résiduaire (gaz permanents, éther méthylique, acétone, hydrocarbures paraffiniques inférieurs, aldéhydes sont extrait au niveau de la 1ère colonne la V601.

La partie supérieure de la colonne par où entre le produit d'alimentation, sont éliminés l'eau, les produits résiduaire organiques (alcools : tel que l'iso butanol appelé fuel-oil. Le mélange fuel-oil / eau est chassé à l'aide de purge au niveau du plateau fond de colonne sous forme d'eau résiduaire. Le méthanol raffiné à 99,85% est obtenu après passage dans la 2ème colonne V602.

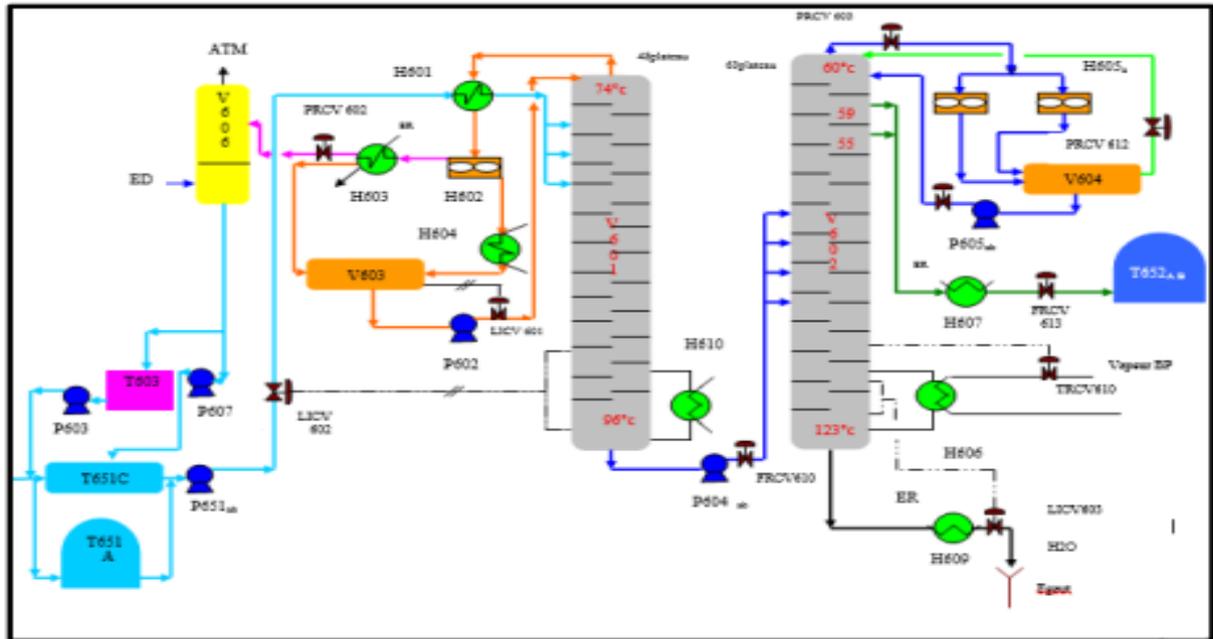


Figure I. 7 : section 600 la distillation

### I.1.7. Section 700 vapeur :

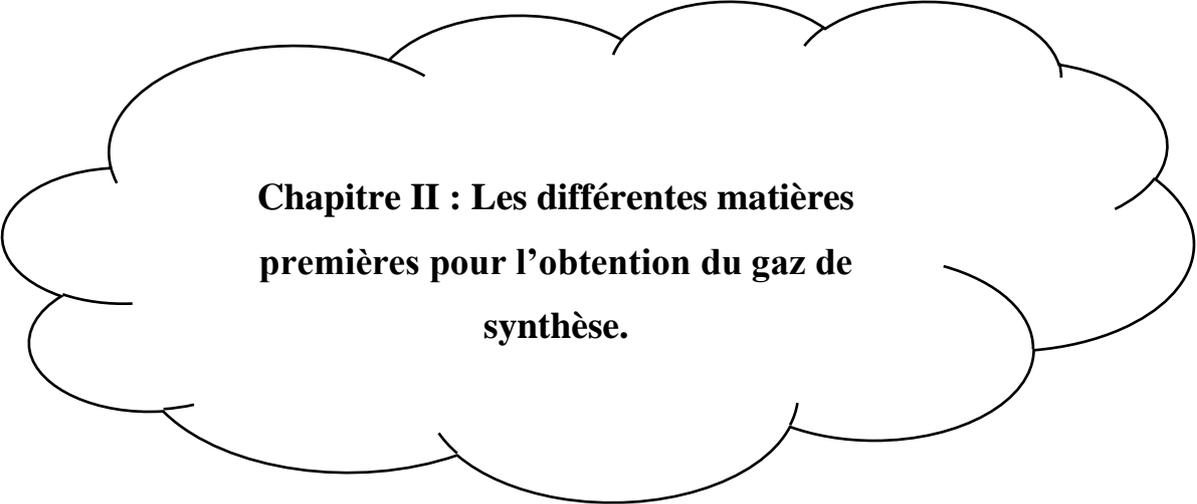
Cette unité produit de la vapeur utilisée pour tourner les turbines à vapeur et sert comme fluide caloporteur dans les échangeurs de chaleur.

Trois niveaux de pression de vapeur sont utilisés et sont :

- La haute pression HP qui est de 84 bars.
- La moyenne pression MP qui est de 27 bars.
- La moyenne pression MP qui est de 24 bars
- Et la basse pression BP qui est de 3,4 bars.

### I.3. Conclusion :

Le méthanol est en effet devenu un symbole, un espoir dans la masse des potentiels énergétiques de demain, il figure dans tous les exposés et tous les projets des énergéticiens depuis quelques années. C'est une base énergétique des plus populaires dans les congrès, Il n'est pas de constructeur ou d'utilisateur de moteurs d'automobile, de diesels ou de turbines à gaz qui ne conçoive la possibilité de sa mise en œuvre.



**Chapitre II : Les différentes matières  
premières pour l'obtention du gaz de  
synthèse.**

## **II.1. Introduction :**

Le gaz de synthèse composé principalement de monoxyde de carbone et d'hydrogène peut être utilisé comme élément principale de la production des produits chimiques et de carburants ; (Des alcools, des hydrocarbures supérieurs et d'autres produits organiques...). Le gaz naturel, les liquides de pétrole, la biomasse et le charbon peuvent tous être facilement reformés ou partiellement oxydés pour produire un gaz de synthèse approprié pour un traitement ultérieur. La plupart des gaz de synthèses produits aujourd'hui proviennent du gaz naturel par reformage catalytique vapeur mais la production commerciale de gaz de synthèse par oxydation partielle de liquides lourdes est également largement pratiquée. Seule une faible quantité de gaz de synthèse est produite aujourd'hui par gazéification de combustible solide [2].

## **II.2. Les différentes matières premières pour l'obtention du gaz de synthèse :**

La composition de gaz de synthèse varie sensiblement suivant le type de matière première utilisée et le procédé de gazéification choisi, ce choix se faisant principalement en fonction de l'utilisation industrielle future à laquelle le syngas est destiné. Le syngas est généralement constitué en majorité de CO et de H<sub>2</sub>, mais peut également contenir du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, du méthane CH<sub>4</sub> ou encore de la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O.

Les matières premières utilisées sont également très diverses. Elles vont du gaz naturel, principalement composé de méthane CH<sub>4</sub>, au charbon, en passant par les hydrocarbures plus ou moins lourds comme le pétrole. Certains résidus des raffineries pétrolières, tels que le coke de pétrole, peuvent également être utilisés pour produire du syngas.

S'y ajoutent également un grand nombre de déchets organiques et de biomasse (bois, végétaux, plumes animales...). Un examen très approfondi des différentes matières premières de la gazéification est présenté par Higman et van der Burgt [3].

### **II.2.1. Le charbon :**

Le charbon est le combustible fossile le plus anciennement utilisé. À l'heure actuelle, il est encore la deuxième source d'énergie primaire dans le monde, derrière le pétrole mais devant le gaz naturel. L'Agence internationale de l'Énergie estime que sa consommation devrait croître de près de 2 % par an d'ici 2030 où il devrait répondre à 29 % des besoins mondiaux contre 27 % aujourd'hui. Une telle poussée du charbon sur la scène énergétique mondiale s'explique d'abord par son utilisation massive dans les pays en plein essor économique, qui représente 97 % de cet accroissement. Un paradoxe dans le contexte actuel de réduction des émissions de gaz à effet de serre quand on sait que la combustion du charbon émet 1,3 fois plus de CO<sub>2</sub> que le pétrole et 1,7 fois plus que le gaz. La solution passe par le développement de technologies permettant de capter le CO<sub>2</sub> lors de la combustion du charbon puis de le transporter et de l'injecter dans un site de stockage. Un effort de recherche considérable est actuellement consenti dans ces domaines, notamment en Europe.

La gazéification in situ, c'est-à-dire souterraine du charbon. Elle consiste à provoquer une combustion partielle du charbon en place, essentiellement du CO et de l'H<sub>2</sub> utilisables comme sources d'énergie ou comme bases pour la fabrication de carburants. Un de ses atouts réside dans le fait qu'elle permettrait d'exploiter des veines de charbon actuellement inaccessibles techniquement ou économiquement. L'idée remonte au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle avec une mise en application dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, mais une seule unité industrielle fonctionne encore actuellement, en Ouzbékistan. Toutefois, depuis une vingtaine d'années, l'intérêt pour cette technique se manifeste à nouveau clairement [4].

### II.2.2. Le gaz naturel :

Les ressources en gaz naturel (méthane) représentent plus des trois quarts des stocks connus en hydrocarbures. L'utilisation de ce gaz a longtemps été considérée comme étant une richesse mineure par rapport au pétrole. Ce désavantage est dû à son coût élevé et l'insécurité engendré lors de son transport. Malgré ces inconvénients, le gaz naturel constitue un substitut possible du pétrole et s'avère globalement moins polluant. Il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluie acide. Même si le méthane constitue le premier agent d'effet de serre, son utilisation n'entraîne pas de pollution des sols ni des océans, contrairement aux hydrocarbures liquides. Grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique, il 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.

Plusieurs voies ont été explorées et développées pour la conversion du gaz naturel (ou méthane, étant que le gaz est constitué de 90% de méthane) en composants plus valorisables ou en carburant. Ces voies se classent en deux catégories décrites comme procédés indirects et directs.

- **La conversion directe du méthane :**

La conversion directe (Figure II. 1) regroupe plusieurs techniques de transformation du méthane, dont les principales sont les suivantes :

- ✓ La pyrolyse pour former de l'éthylène et de l'acétylène,
- ✓ Le couplage oxydant pour la synthèse d'éthylène et d'éthane.
- ✓ L'oxydation directe en méthanol et formaldéhyde.
- ✓ La synthèse de dérivés chlorés ou bromés.
- ✓ L'alkylation d'oléfines ou d'acétyléniques par le méthane.

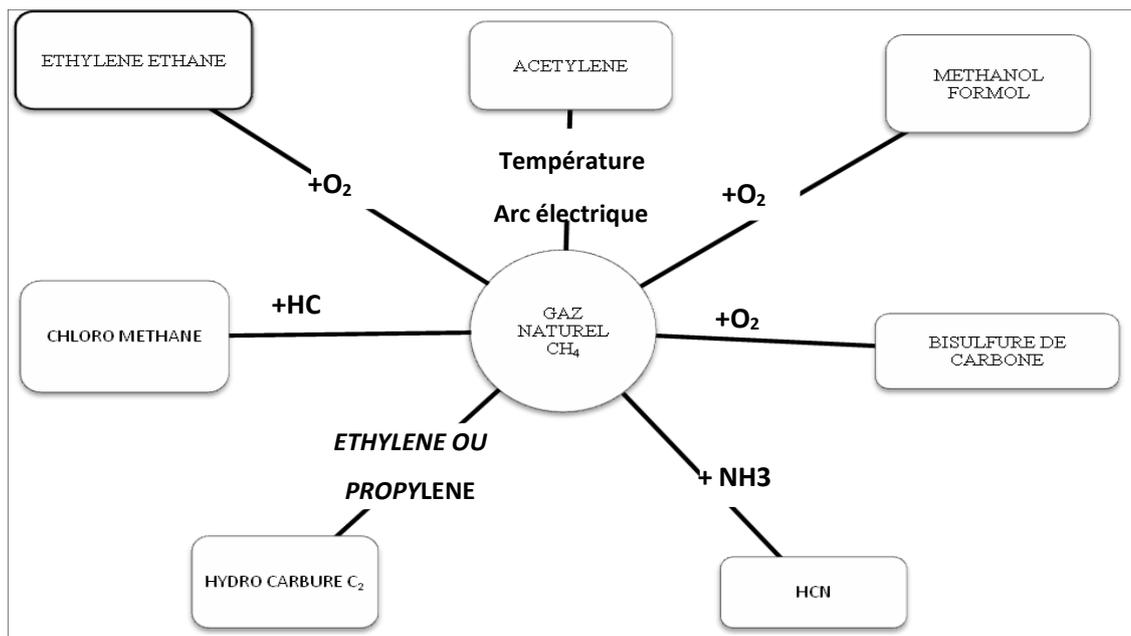


Figure II. 1 : Différentes voies de conversion de méthane.

• **La conversion indirecte du méthane :**

La transformation indirecte du méthane, considérée comme une voie plus, économique sur le plan industriel, passe en première étape par sa conversion en gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>) via des procédés de reformage catalytique du méthane. Les différents processus de production de gaz de synthèse et d'hydrogène sont regroupés dans le **tableau II.1.**

Tableau II. 1. Les procédés de production de gaz de synthèse et de l'hydrogène.[6]

Procédés	Reactions	$\Delta H_{25^{\circ}C}$ (kJ/mol)	Applications Industrielles
Vaporeformage du méthane	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206	Production de H <sub>2</sub> ou de gaz de synthèse.
Reformage sec du méthane	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	247	Production de H <sub>2</sub> ou de gaz de synthèse.
Oxy-reformage du méthane	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36	Production de H <sub>2</sub> ou de gaz de synthèse.

**II.2.3. Biomasse :**

La biomasse est l'ensemble des produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques. De manière générale les végétaux convertissent dans leurs cellules de l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique (liaisons chimiques carbone - hydrogène notamment) grâce à la photosynthèse.

Le terme de biomasse recouvre un champ très large : bois, déchets des industries de transformation du bois, déchets agricoles (pailles, lisiers, etc...), fraction fermentescible des déchets ménagers et des industries agro-alimentaires, biogaz de décharge ou produits de méthanisation (boues d'épuration, décharges, etc...).

Les principaux composants de la biomasse sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans des proportions proches de C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub> en fonction du degré hygrométrique.

La nature de la biomasse va privilégier certaines filières de valorisation énergétique :

- La biomasse lignocellulosique (bois, paille, bagasse de canne à sucre, fourrage, etc...) est riche en substances de structure et peu hydrolysable. Sa valorisation privilégiera les procédés "par voie sèche" dits thermo-chimiques.
- La biomasse riche en substances glucidiques est déjà largement utilisée à des fins alimentaires (céréales, betteraves sucrières, cannes à sucre, etc...), facilement

hydrolysable. Elle se prête mieux à des procédés de valorisation par voie fermentaire ou par distillation. Elle rentre toutefois en compétition avec l'utilisation à fin d'alimentation de ces ressources, ce qui explique partiellement l'augmentation récente du prix de vente de certains produits alimentaires de base.

- La biomasse oléagineuse riche en lipides, aussi largement utilisée à des fins alimentaires (colza, palmier à huile, etc.) et dont les huiles ou dérivés d'huile (ester) peuvent être utilisés comme carburants dans les moteurs diesel.

**•La valorisation de biomasse par voie thermochimique ou voie sèche :**

La filière BTL (Biomass to liquids) permet la production de biocarburants par transformation thermochimique à partir de tous types de biomasse y compris lignocellulosique comme le bois. Le procédé consiste à gazéifier la biomasse en présence d'un agent gazéifiant (air, oxygène ou vapeur d'eau). Le produit de la gazéification est le gaz de synthèse, mélange de CO et H<sub>2</sub>. Les procédés de synthèse en aval permettent d'envisager tout type de carburant.

Avec le mélange de gaz de synthèse obtenu, il est possible de :

- Le brûler dans une turbine (cogénération électricité + chaleur),
- Fabriquer du carburant de synthèse (bio carburant),
- D'alimenter une pile à combustible de type haute température,
- Compléter la réaction avec un excès de vapeur d'eau pour favoriser la production
- D'hydrogène par la réaction de gaz à l'eau :



### **II.3. Conclusion:**

Historiquement, le charbon a été la principale matière première utilisée pour la gazéification.

La figure II.2 révèle que cette situation a légèrement évolué. Elle représente la répartition par matière première de la production mondiale actuelle de syngas, ainsi que de son évolution programmée, d'après une étude du département américain de l'énergie. Si le charbon reste en 2010 la matière première majoritairement utilisée pour la production de syngas, avec plus de 36 000 MW thermiques, le pétrole et le gaz naturel ont néanmoins pris une place importante, avec respectivement 18 000 MW th et 15 000 MW th. Les projets futurs de développement de la filière basée sur la gazéification du charbon devraient toutefois accroître cet écart par un doublement de la capacité actuelle de production de syngas à partir de charbon. Le coke de pétrole, dont la contribution en tant que matière première reste actuellement négligeable, devrait à terme prendre également une part plus importante. La gazéification de la biomasse, si elle suscite une activité intense de recherche, occupe néanmoins une place relativement mineure dans le panel des matières premières [3].

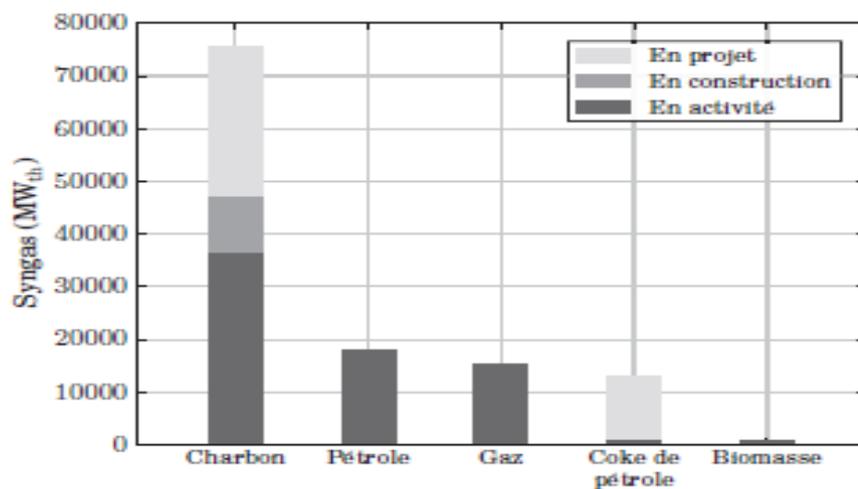
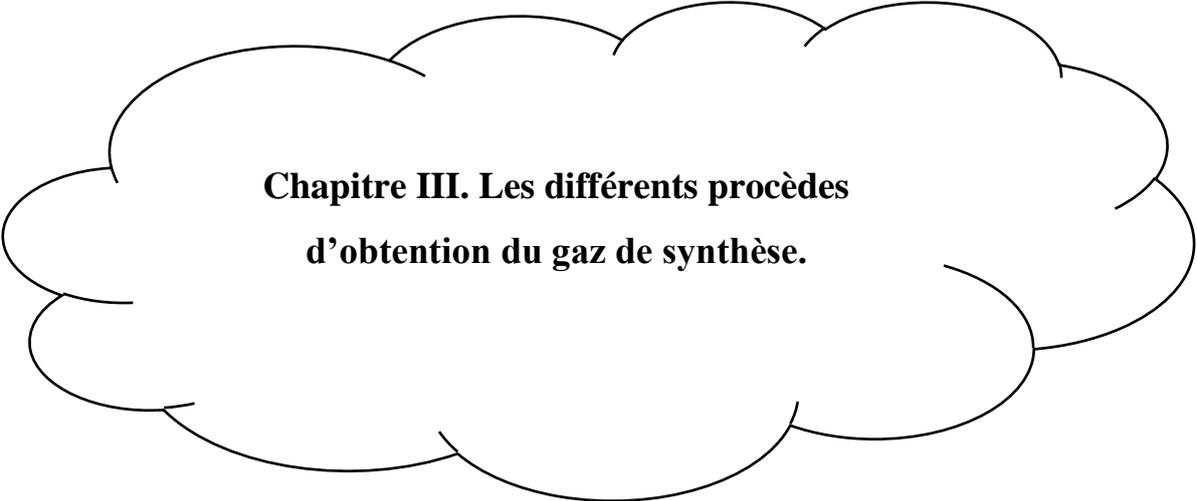


Figure II. 2. Répartition par matière première de la capacité mondiale de production de syngas en 2010, et prévision de son évolution.



**Chapitre III. Les différents procédés  
d'obtention du gaz de synthèse.**

### III.1. Introduction :

Le choix d'un procédé de production du « **syngas** » est fonction du rapport  $H_2/CO$  souhaité à la sortie du réacteur, de la pureté des produits, de la capacité de l'installation, de la disponibilité de la ressource et du coût. Le vaporeformage des hydrocarbures (spécialement le méthane) est basé sur une conversion catalytique utilisant la vapeur d'eau comme oxydant pour convertir le gaz naturel mais aussi les gaz combustibles de raffinerie, les gaz de pétrole liquéfiés (propane, butane) ou le naphta léger. Dans ce procédé, le méthane réagit avec la vapeur d'eau pour produire un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Pour obtenir une vitesse de réaction acceptable, un catalyseur est nécessaire pour accélérer la réaction. Le catalyseur doit être assez stable sous les conditions dans lesquelles une conversion élevée du méthane peut être atteinte c'est-à-dire une température élevée et une forte probabilité de réactions secondaires indésirables pouvant mener à un dépôt de carbone. Le procédé de reformage à la vapeur du méthane est avantageux puisqu'il ne nécessite pas d'oxygène, permet d'avoir un rapport  $H_2/CO$  élevé et est aujourd'hui bien maîtrisé.[2]

Diverses voies de production de gaz de synthèse sont industriellement utilisées ; leur classement par ordre d'importance décroissante est le suivant :

- Reformage de gaz naturel ;
- Oxydation partielle de fuel lourd ;
- Reformage de naphta ;
- Gazéification du charbon ;
- Oxydation partielle de gaz naturel ;

### III.2. Reformage à la vapeur (Steam-reforming) :

#### III.2.1. Historique :

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début de ce siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr F. Bergius, puis développées en Allemagne à l'IG Farben pour la fabrication de carburants de synthèse.

Les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures à la vapeur furent réalisées dès 1930 aux États-Unis par la Standard Oil Company of New Jersey. D'autres réalisations suivirent rapidement en Angleterre et en Allemagne principalement. Seulement après la guerre furent installés les premiers fours de reformage à l'ONIA à Toulouse (1946-1949).

Jusque vers les années 50, seuls les hydrocarbures légers étaient traités et ce, à basse pression.

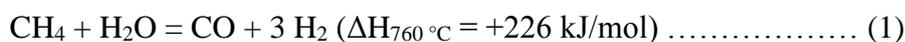
La décennie 50 vit apparaître le reformage de gaz sous pression. Au cours de la décennie 60 se développèrent les installations de reformage des hydrocarbures supérieurs, notamment les hydrocarbures liquides : ce fut la grande période des unités géantes de production d'ammoniac (1 000 t/j) utilisant les naphas ou les essences légères comme matières premières.

Les années 70 virent le déclin du reformage du naphta remplacé progressivement par le gaz naturel de plus en plus abondant et moins onéreux.

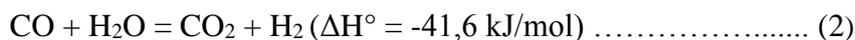
La quasi-totalité des ateliers d'ammoniac utilisant le reformage est construits dans le monde depuis 1976 sont alimentés en gaz naturel. Bien entendu, la raison majeure de cette évolution est le coût de la matière première, phénomène accentué surtout par l'apparition de nouveaux producteurs d'ammoniac bénéficiant de sources de gaz à très bon marché, tels que les pays producteurs de pétrole. [7]

### III.2.2. Définition :

Le reformage du gaz naturel peut se définir globalement par les réactions du méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone, suivant la réaction (1), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone. La réaction conduite dans les conditions stœchiométriques à un rapport H<sub>2</sub>/CO égale à 3.



Le vaporeformage est suivi d'une deuxième étape dite de Water-Gas-Shift (WGS) afin de transformer le CO en CO<sub>2</sub> avec une production supplémentaire d'hydrogène, selon la réaction (2).



### III.2.3. Données thermodynamiques :

La réaction 1 est endothermique et thermodynamiquement équilibrée donc incomplète ; le nombre de mole formées par la réaction est supérieur à celui des réactifs. En conséquence, la réaction dans le sens direct est favorisée par un fonctionnement à faible pression parce que le reformage s'accompagne d'une expansion du volume et une forte température [8].

Elle se caractérise par un rapport H<sub>2</sub>/CO généralement compris entre 3et 5 en fonction de la qualité de la charge, des conditions de température et de pression retenues pour le dimensionnement du réacteur, et de rapport vapeur/ carbone à l'entrée du réacteur [9].

La réaction 2 de conversion de monoxyde de carbone par la vapeur d'eau est, quant à elle, exothermique, équilibrée et équimolaire. Cela conduit à rechercher un fonctionnement à basse température pour favoriser la production d'hydrogène.

Si la vapeur d'eau est introduite en excès, la réaction de water gas shift a lieu et augmente le rapport H<sub>2</sub>/CO a 5.

Les réactions présidente 1 et 2 sont favorisées par un fort excès de vapeur d'eau mais cela pénalise le cout de fonctionnement de l'unité (besoins plus importants de génération puis de condensation de vapeur d'eau).

Industriellement, la valeur minimale de ce rapport est choisie de manière à éviter les réactions parasites de formation de carbone et dépôt sur le catalyseur [9].

### Chapitre III. Les différents procédés d'obtention du gaz de synthèse

On note que ces réactions sont gouvernées par l'équilibre thermodynamique ce qui signifie que même si on laisse tous le temps nécessaire à la réaction chimique pour s'effectuer, une partie de la charge ne réagit pas et reste mélangée aux produits. Dans le cas du vaporeformage, ceci se traduit par une fraction significative de méthane (CH<sub>4</sub>) et de monoxyde de carbone (CO) en sortie de l'unité [9].

Tableau III. 1 : les principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel

Équation chimique	Enthalpie de réaction à 760 °C $\Delta H(\text{kJ/mol})$
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	+ 190
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	+ 226
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2 \text{H}_2$	+ 260
$\text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2 = 3 \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 295
$\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 = 4 \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 329
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-34,3
$\text{CH}_4 = \text{C} (\text{graphite}) + 2 \text{H}_2$	+ 90
$2 \text{CO} = \text{C} (\text{graphite}) + \text{CO}_2$	-170
$\text{H}_2 + \text{CO} = \text{C} (\text{graphite}) + \text{H}_2\text{O}$	- 136

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 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<sup>ème</sup> réaction. Trop d'eau en excès serait trop coûteux.

#### III.2.4. Influence des paramètres opératoires :

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 H<sub>2</sub>/CO désiré.

En effet, pour le même rapport S/C, l'augmentation de la pression défavorise la réaction de reformage et augmente le rapport CO/H<sub>2</sub>O.

Les Figures III.1 et III.2 montrent l'évolution de la composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar 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 III.3. Comme nous l'avons précédemment signalé, une augmentation de la température améliore la conversion du méthane et diminue celle de la réaction de shift. D'où l'augmentation de la sélectivité en CO lorsque la température augmente.

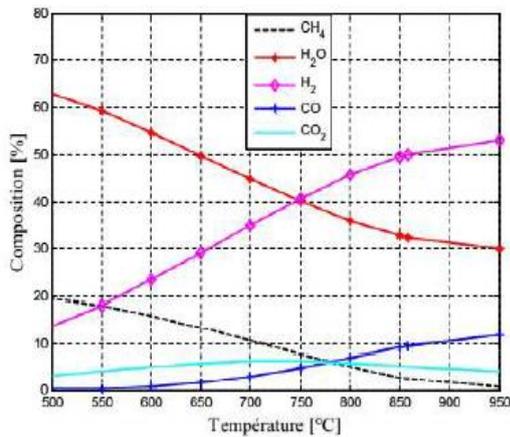


Figure III. 1 : composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et rapport S/C égale à 3.

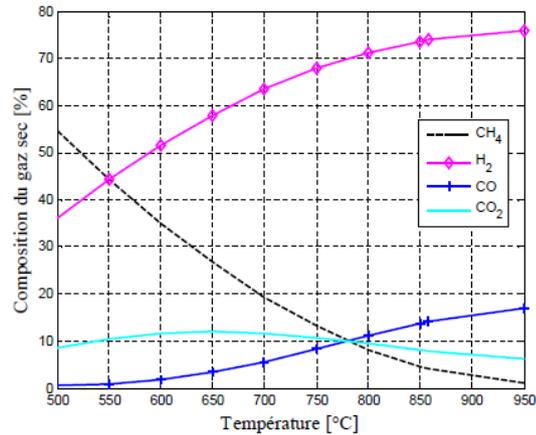


Figure III. 2 : composition en gaz sec à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et rapport S/C égal à 3.

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 d'hydrogène sont généralement dimensionnées pour un rapport S/C inférieur ou égal 3. 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.

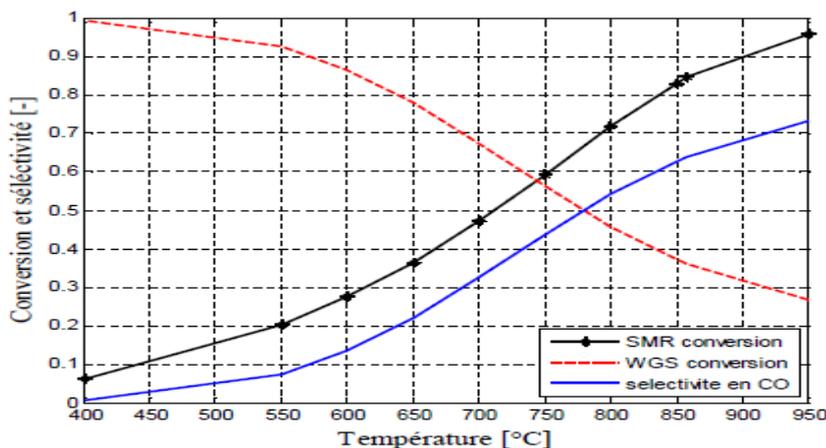


Figure III. 3 : Conversion du méthane et sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C égal à 3.

Tableau III. 2 : Influence des paramètres opératoires sur le processus de vaporeformage [10]

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.

#### III.2.5. Cinétique et mécanisme réactionnel :

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 par les 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) qui ont montré que la vitesse de réaction du méthane sur un catalyseur conventionnel Ni/alumine

dépend seulement de la pression partielle en  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  et en  $\text{CO}$ . Le Tableau III.3 présente les principaux modèles cinétiques proposés pour réaction SMR.

Tableau III. 3 : Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures.

Référence cinétique	Forme de la loi
Bodrov et al., (1964)	Langmuir-Hinshelwood
Kohmenko et al., (1971)	Temkin Identity
Rostrup-Nielsen, (1975)	Two-step kinetics, power law
Toettrup, (1982)	Pellet kinetics, power law
Xu et Froment, (1989)	Langmuir-Hinshelwood
Aparaicio, (1997)	Microkinetic Analysis

Le modèle cinétique proposé par Xu et Froment (étude cinétique du procédé de vaporeformage utilisant le catalyseur  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ ) est souvent considéré comme le modèle le plus approprié. Dans ce modèle, de nombreuses réactions chimiques ont été considérées afin d'expliquer la formation des produits tels que  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , et le carbone solide  $\text{C}_s$ . Brièvement, Xu et Froment ont considéré les hypothèses suivantes dans leur modèle :

- L'eau réagit avec les atomes de nickel en surface, produisant de l'oxygène adsorbé et de l'hydrogène gazeux.
- Le méthane est adsorbé sur les atomes de nickel en surface. Le méthane adsorbé réagit avec l'oxygène adsorbé ou est dissocié pour former différents types de radicaux carbonés chimisorbés.
- Les concentrations de radicaux carbonés sont bien inférieures à la concentration totale des sites actifs.
- L'oxygène adsorbé et les radicaux carbonés réagissent pour former des radicaux oxygénés.
- L'hydrogène formé est directement libéré dans la phase gazeuse et/ou l'hydrogène gazeux est en équilibre avec l'hydrogène atomique ou moléculaire adsorbé.
- Tous les schémas réactionnels comportent une étape cinétiquement déterminante parmi les réactions suivantes : vaporeformage, WGS et formation directe de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  à partir de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Xu et Froment ont ensuite proposé un schéma triangulaire reliant les 3 molécules clés dans le vaporeformage comme montré dans la Figure ci-dessous. La vitesse de disparition de  $\text{CH}_4$  a ensuite été déterminée comme la somme des deux réactions (I) et (II) dans le schéma de la Figure III.4.

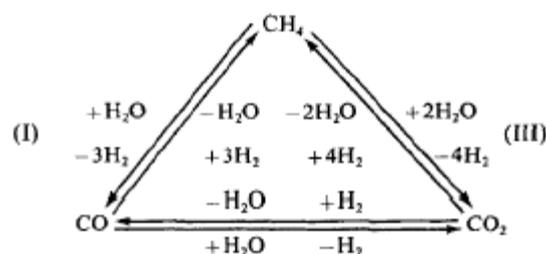


Figure III. 4 : Schéma de la formation de CO et  $\text{CO}_2$  et disparition de  $\text{CH}_4$  dans le vaporeformage selon Xu et Froment.

Comme conclusion partielle, le vaporeformage du méthane est un procédé complexe du point de vue cinétique et mécanistique. Le procédé est influencé par plusieurs facteurs comme le type de catalyseur, les conditions expérimentales, la composition des réactifs etc. Il n'y a donc pas un seul modèle cinétique général valable pour ce procédé, mais celui de Xu et Froment est souvent utilisé et adapté. [11]

### III.2.6. 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.

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.

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 et de Rezaei et coll. ont permis

### Chapitre III. Les différents procédés d'obtention du gaz de synthèse

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.



Le nickel n'est pas le métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage, mais il présente un rapport activité catalytique/coût très compétitif. Il est en moyenne 3000 fois moins cher que le rhodium, métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage. [13]

La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur, il est important de mentionner que le choix du support est essentiel. La gamme de température employée fait que ce dernier doit être thermiquement stable mais également de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur. En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents. Ainsi, Trimm a reporté les classements suivants de supports oxydes : (i) par ordre décroissant d'acidité :  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-MgO} > \text{SiO}_2 >> \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 >> \text{CeO}_2\text{-ZrO} > \text{CeO}_2 > \text{CaO, MgO}$ .

(ii) par ordre de stabilité thermique décroissante :  $\text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_2 > \text{CaO, MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$

Il s'avère que MgO, CaO et CeO<sub>2</sub> se classent parmi les meilleurs supports pour éviter la formation de carbone et MgO, CaO parmi les plus souvent combinés à l'alumine pour former des aluminates.

C'est le support ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 et qu'une forte interaction entre particules de métal et support doit exister [14].

Tableau III. 4 : Différents types de catalyseurs sont actuellement disponibles sur le marché.

	<b>Support</b>	<b>% Massique en nickel</b>
Gaz naturel	Réfractaire à base d'alumine, d'aluminate de calcium ou de magnésium	10-18
Reformage secondaire	Très réfractaires à bas d'alumine	3-6
Produits lourds (naphta)	A base d'alumine et de magnésie	8 -35

Les catalyseurs de reformage sont généralement présentés sous forme d'anneaux cylindriques (types anneaux Raschig ou anneaux pleins cannelés) de 16 mm de diamètre et 16 mm de hauteur environ. De nouvelles formes d'anneaux cylindriques cloisonnés ont été développées, offrant une plus grande surface spécifique et une perte de charge plus faible.

Ils sont généralement fournis à l'état oxydé. Cependant, on trouve aussi des catalyseurs pré-réduits, dont l'utilisation permet de diminuer la durée des premières mises en service des installations.



Figure III. 5 : Exemple de catalyseur de reformage (source Air Liquide).

### a. Désactivation du catalyseur :

La désactivation d'un catalyseur correspond à une baisse de son activité et/ou de sa sélectivité durant son utilisation. Le temps caractéristique de ce phénomène peut s'étaler de quelques secondes à plusieurs mois. Généralement, il existe trois catégories principales de désactivation : l'empoisonnement, la formation de coke et le frittage thermique.

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. Connaître les différents mécanismes de désactivation permet de développer des stratégies afin d'augmenter la durée de vie du catalyseur et d'éviter les conséquences associées.

### b. 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 sites 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 de métal.

Le frittage est généralement attendu à une température égale à la moitié de celle de fusion de métal. Pour le nickel, le point de fusion est égal à 1455 °C. Les températures élevées et la présence d'eau augmentent considérablement le frittage. La présence d'alcalin (K) et/ou de sulfure peut également augmenter le frittage. Les autres facteurs qui peuvent influencer sont : la taille initiale des cristallites et leurs distributions. 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.

#### c. **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. [10]

Le nickel en surface des catalyseurs peut être empoisonné par le soufre présent dans le gaz naturel. Le catalyseur empoisonné est rendu inutilisable et doit être changé. C'est pourquoi le gaz naturel est purifié avant son entrée dans le reformeur principal [13]

Le soufre réagit directement avec le nickel selon la réaction totale



#### d. **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 de 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.

A basse température (< 500°C), les hydrocarbures adsorbés peuvent s'accumuler à la surface du catalyseur et lentement se transformer 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 (Rostrup-Nielsen, 1984). La vitesse de formation du carbone est moins importante sur les métaux nobles que sur le nickel (Rostrup-Nielsen, 1993b). 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 (Twigg, 1989 ; Rostrup-Nielsen, 2002). Cette dernière est égale 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 III.5, 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.

Tableau III. 5 : Formation de carbone durant le procédé SMR (Beurden,2004).

Type de Carbone	Réactions	Phénomènes impliqués	Paramètres critiques
Gum	$C_nH_m = (CH_2)_n = \text{gum}$	Blocage de la surface par la Polymérisation des radicaux $C_nH_m$ adsorbés à la surface : désactivation progressive	Faible ratio S/C, absence d' $H_2$ , $T < 500^\circ C$ , présence de composés aromatiques.
Whisker Carbon	$CH_4 = C + 2H_2$ $2CO = C + CO_2$ $CO + H_2 = C + H_2O$ $C_nH_m = nC + m/2H_2$	Brisure des particules Catalytiques, (whisker Carbon : Pas de désactivation de la surface	Faible ratio S/C, $T > 450^\circ C$ , présence d'oléfines ou d'aromatiques
Pyrolytic Coke	$C_nH_m = \text{oléfine} = \text{coke}$	Encapsulation de grains de catalyseur (désactivation), dépôts sur la paroi du tube	$T > 600^\circ C$ , Long temps de séjour, présence d'oléfines, Empoisonnement au soufre

La désactivation par la formation de carbone est réversible. Le catalyseur peut être complètement régénéré par un traitement oxydant.[10]

Il y a plusieurs façons de réduire le risque de formation de coke dans la réaction 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 ;

### III.2.7. Mise en œuvre industrielle et exploitation :

La réaction catalytique de reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau s'effectue sous pression sur le catalyseur contenu dans des tubes chauffés extérieurement par radiation, autrement dit dans des fours tubulaires.

Les tubes porte-catalyseur sont disposés verticalement, la circulation du fluide réactionnel s'effectue du haut vers le bas.

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

Dans la zone de convection du four s'effectue le préchauffage de la charge d'hydrocarbure, puis celui de divers fluides tels que l'air de procédé (destiné à apporter l'azote) dans le cas des ateliers d'ammoniac, la génération et la surchauffe de vapeur d'eau, le préchauffage de l'air de combustion ou d'eau de chaudière [15,16].

### III.2.8. Les conditions opératoires du four de reformage :

Pour définir les tubes d'un four de reformage, de nombreux paramètres interviennent. Les conditions opératoires désirées étant fixées (à savoir : pression, teneur en méthane ou température du gaz reformé souhaitées, rapport molaire  $H_2O/C$ , débit de gaz, température du mélange réactionnel), on définit, par le calcul des lois thermodynamiques et en fonction d'une température d'approche à l'équilibre, la composition ou la température du gaz reformé ainsi que la quantité d'énergie thermique échangée.

À titre d'exemple, dans le four de reformage d'un atelier produisant 1000 t/j d'ammoniac, pour une charge de gaz naturel et un rapport  $H_2O/C = 3$ , ces éléments seront les suivants [15] :

- Puissance thermique totale échangée (tubes)..... 61,4 MW
- Température d'entrée de la charge ..... 520 °C
- Température de sortie du gaz reformé..... 786 °C
- Teneur en  $CH_4$  du gaz reformé (en volume sur gaz sec) ... 10,9 %
- Volume de catalyseur ..... 21 m<sup>3</sup>
- Nombre de tubes ..... 168
- Longueur de tube ..... 11,2 m
- Diamètre intérieur de tube.....113 mm
- Densité de flux thermique moyen (ramenée à la surface intérieure tubes) ... 82 kW/m<sup>2</sup>
- Pression entrée-sortie des tubes ..... 3,4 à 3,2 Mpa

Parmi les paramètres principaux régissant le reformage des hydrocarbures (rapport H<sub>2</sub>O/C, température et pression), ces deux derniers, directement liés au rendement de la réaction, auront une influence considérable sur la nature des matériaux utilisés. La pression, quoique défavorable à la réaction de reformage, est nécessaire dans la plupart des installations de production de gaz de synthèse d'ammoniac ou de production d'hydrogène à un degré moindre, cela pour des considérations de consommation d'énergie et d'investissement. La contrepartie sera l'élévation des températures avec une influence directe sur la nature des matériaux des tubes et leur durée de vie. Un compromis doit être atteint en ce qui concerne ces trois facteurs : température, pression et qualité des matériaux [16].

### III.2.9. Conceptions des fours de reformage :

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.

Parmi les technologies de fours les plus répandues, on trouve deux grandes familles [15,14] :

- ✚ **Les fours à brûleurs en voûte ;**
- ✚ **Les fours à brûleurs multiples latéraux,**
- ✚ **Les fours à brûleurs en sole sont moins utilisés.**

- **Fours à brûleurs en voûte :**

À l'origine, il y eut les fours de conception ICI (Imperial Chemical Industries). 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. 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 [15,14].

- **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 m<sup>2</sup> de surface plate, chauffe la paroi réfractaire qui irradie les tubes. On trouve, selon cette conception, les fours Topse (Danemark) et Selas (États-Unis) [15].

- **Fours à brûleurs en sole :**

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.

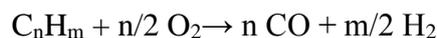
Parmi les fours de petite taille, plus anciens, on trouvait les fours de conception C and I Girdler, Chemico aux États-Unis, puis, sont apparus les grands fours conçus par CDF Chimie/APC en France.

Issus du principe de chauffage par la sole, le four terrasse de la firme américaine Foster Wheeler présente une disposition originale. Il est constitué d'une rangée de tubes placée entre deux rangées de murs inclinés et étagés. Les brûleurs sont répartis en deux ou trois niveaux, également espacés sur la hauteur du four [15].

### III.3. Oxydation partielle des produits lourds :

L'oxydation ménagée ou partielle n'est utilisée que sur les hydrocarbures tels que les naphtas ou les produits plus lourds. Dans le cas des naphtas qui peuvent être désulfurés, l'oxydation est catalytique et s'effectue à des températures moyennes de 800 à 950°C. dans le cas des produits plus lourds elle se fait thermiquement, sans purification préalable à des températures de l'ordre de 1350°C ; l'obtention ultérieure d'hydrogène pur en est un peu compliquée [18].

La réaction de base est l'oxydation qui, pour un hydrocarbure peut s'écrire :



Il est probable que le contrôle de cette réaction est difficile donc on forme inévitablement de l'eau et on se trouve en présence de Steam-reforming. En fait, on est amené à injecter de l'eau ; ceci explique qu'on a les réactions suivantes :



#### III.3.1. Oxydation catalytique:

L'oxydation partielle catalytique est une alternative au reformage à la vapeur mais, en fait, elle ne représente qu'une façon astucieuse d'apporter les calories nécessaires pour réaliser le reformage à vapeur. Elle se fait d'ailleurs sur des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine ou sur magnésie. On utilise des charges désulfurées et autant que possible exemptes d'oléfines [18].

Une composition type de gaz de sortie en % molaire est présentée ci-dessous [16] :

<b>H2</b>	<b>CO</b>	<b>CO2</b>	<b>CH4</b>
60	15	20	5

#### III.3.2. Oxydation non catalytique :

L'oxydation non catalytique se fait à pression et à température plus élevées ; on opère entre 1350 et 1400°C en température de sortie et aux alentours de 70kg/cm<sup>2</sup> [19].

On peut utiliser des produits très lourds. La composition des gaz de synthèse dépend de la nature de la charge. Ils contiennent majoritairement CO et H<sub>2</sub> et des petites quantités de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S [19].

### III.3.2.1 Exemple : Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell :

Le procédé SGP (Shell Gasification Process) est un procédé d'oxydation partielle non catalytique qui permet de convertir une charge d'hydrocarbures en gaz de synthèse avec production de vapeur haute pression.

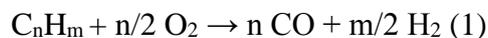
Une de ses caractéristiques est qu'il peut traiter une grande variété de charges allant du gaz naturel aux résidus pétroliers contenant des teneurs élevées en soufre et en métaux.

La grande flexibilité des conditions opératoires du procédé SGP permet son utilisation dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans la production d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'ammoniac, de méthanol et de divers produits chimiques, ainsi que la production de gaz combustibles et d'électricité.

Dans le contexte d'une augmentation croissante des contraintes sur les rejets, entraînant une limitation de l'utilisation des fuels lourds, le procédé SGP constitue une solution attractive pour la conversion des résidus pétroliers. Associé à un cycle combiné, il peut assurer la production non polluante d'hydrogène et d'électricité à partir de résidus. Du point de vue protection de l'environnement, il est caractérisé par des niveaux bas d'émissions de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et de particules.

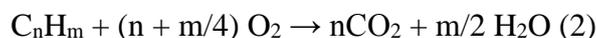
#### ➤ Réactions chimiques :

Le procédé Shell de gazéification (SGP) est un procédé qui consiste à convertir une charge d'hydrocarbures en gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>), suivant le schéma général suivant :



Cette transformation résulte de la mise en œuvre d'un grand nombre de réactions, dont les principales sont décrites ci-après.

■ La combustion complète d'une partie de la charge d'hydrocarbures conduit à la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O :



Cette réaction est très exothermique, ex entropique et complète. Elle permet d'atteindre la température nécessaire à l'opération qui, exception faite d'un préchauffage à faible niveau thermique, se déroule adiabatiquement.

■ Les molécules de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O formées réagissent avec les molécules d'hydrocarbures :





Ces réactions endothermiques absorbent une partie de la chaleur dégagée par la réaction de combustion et permettent d'abaisser la température des gaz vers 1 300-1 500 °C.

■ La présence d'eau formée lors de la combustion, ou apportée par injection de vapeur, provoque la réaction d'équilibre du « gaz à l'eau » :



Avec  $\Delta H^\circ_{298} = -41,18 \text{ kJ/mol}$

D'un point de vue thermodynamique, l'obtention d'une teneur élevée en  $H_2$  dans le gaz de synthèse brut est favorisée à basse température, condition incompatible avec l'opération d'oxydation du fait de la forte exothermicité de celle-ci.

En pratique, l'injection de vapeur d'eau permet de corriger cet effet en limitant la température de flamme et de déplacer l'équilibre vers la formation d'hydrogène.

■ Ces différentes transformations s'accompagnent de réactions secondaires de craquage qui conduisent à la formation de méthane, d'hydrogène et de produits craqués. Ceux-ci réagissent alors avec  $CO_2$  et  $H_2O$  selon les réactions (3) et (4).

La décomposition du méthane, favorisée à haute température, produit des particules solides de carbone (suies), selon la réaction :



Avec  $\Delta H^\circ_{298} = 74,87 \text{ kJ/mol}$

La présence d'eau et de  $CO_2$  permet de limiter la formation de carbone par les équilibres suivants :



Équilibre de Boudouard

Avec  $\Delta H^\circ_{298^\circ C} = 172,53 \text{ kJ/mol}$



Avec  $\Delta H^\circ_{298^\circ C} = 131,35 \text{ kJ/mol}$

■ Le soufre contenu dans la charge est converti dans la flamme en H<sub>2</sub>S et COS. Le sulfure de carbone est obtenu par les réactions suivantes :



La quantité de sulfure de carbone dépend très peu de la pression et de la température. En pratique, des rapports molaires H<sub>2</sub>S/COS de l'ordre de 25 sont mesurés.

H<sub>2</sub>S et COS peuvent être facilement séparés du gaz par des procédés tels que les procédés Sulfinol ou Rectisol (cf. article [J 5 480] Production des gaz de synthèse, dans ce traité).

■ Les composés azotés de la charge, généralement des dérivés de la pyridine, se décomposent en produisant de l'ammoniac, dont la majeure partie se décompose en N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> suivant :



Avec  $\Delta H^\circ_{298^\circ\text{C}} = 92 \text{ kJ/mol}$

L'ammoniac résiduel, très soluble dans l'eau, se concentre dans l'eau utilisée pour l'élimination des suies. Le pH de cette solution est de l'ordre de 9, ce qui permet d'éviter la corrosion de l'équipement par le dioxyde de carbone en solution.

#### ➤ Variables opératoires :

Les principales variables opératoires qui déterminent le procédé de gazéification sont :

- la nature de la charge d'hydrocarbures ;
- les rapports oxygène /charge et vapeur d'eau/charge ;
- la pression ;
- l'utilisation de gaz modérateurs de température de flamme,

Autres que la vapeur d'eau, par exemple l'azote (gazéification d'air) ou le dioxyde de carbone.

#### • Nature de la charge d'hydrocarbures :

Une des caractéristiques du procédé Shell est qu'il peut traiter une grande variété de charges : gaz naturel, naphta, fuel lourd, résidu de distillation sous vide (RSV), résidu de viscoréduction (craquage thermique de RSV) ou l'asphalte obtenu par extraction au solvant (propane, butane ou pentane) de charges lourdes.

### Chapitre III. Les différents procédés d'obtention du gaz de synthèse

Le tableau III.6 donne la composition des gaz de gazéification obtenus à partir de différentes coupes d'hydrocarbures. La composition des gaz de synthèse dépend de la nature de la charge.

Ils contiennent majoritairement CO et H<sub>2</sub> et des petites quantités de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S.

De plus, les gaz contiennent des particules de carbone. Dans le cas d'un traitement de résidus pétroliers lourds, la teneur peut atteindre 2 % en masse. À l'inverse, dans le cas d'un traitement de gaz naturel, le gaz de synthèse est exempt de particules de carbone.

Tableau III. 6 : Composition des gaz obtenus par gazéification de différentes charges d'hydrocarbures, pour la production de 1000 Nm<sup>3</sup> de CO+H<sub>2</sub>

Charge	Gaz naturel	Naphte léger	Fuel lourd	Résidu sous vide	Asphalte
Densité à 15°C	-	0,67	0,97	1,04	1,09
Rapport massique H/C	0,3	0,19	0,13	0,12	0,10
Soufre (% masse)	-	0,03	3,50	4,25	4,92
Cendres (%masse)	-	-	0,07	0,15	0,10
Température de préchauffage de la charge (°C)	400	27	260	260	300
Rapport O <sub>2</sub> /charge	1,1	1,24	1,05	1,01	0,98
Rapport valeur d'eau/charge	0,20	0,40	0,45	0,50	0,50
<b>Produits de gazéification (40°C, 56 bars)</b>					
<b>Composition (% vol. sec):</b>					
H <sub>2</sub>	59,79	52,27	46,94	44,94	44,10
CO	35,48	42,51	47,41	48,92	49,86
CO <sub>2</sub>	3,83	4,78	4,31	4,63	4,31
CH <sub>4</sub>	0,50	0,30	0,30	0,30	0,30
N <sub>2</sub> + Ar	0,40	0,13	0,23	0,20	0,25
H <sub>2</sub> S	-	0,01	0,78	0,97	1,13
Sulfure de carbonyle	-	-	0,03	0,04	0,05
<b>Rapport molaire H<sub>2</sub>/CO</b>	1,69	1,23	0,99	0,92	0,88

- Rapports O<sub>2</sub>/charge et H<sub>2</sub>O/charge :

Ces variables opératoires dépendent, dans une large mesure, de la charge d'hydrocarbures utilisée et déterminent la température de réaction (1 300 à 1 500 °C). Comme indiqué dans le tableau 1, les besoins en oxygène par unité de masse de charge augmentent avec

la teneur en hydrogène de celle-ci. Cependant, ramenée à l'unité de volume de gaz produit ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), la consommation en oxygène varie peu avec la nature de la charge et est de l'ordre de 0,27 à 0,28  $\text{Nm}^3$  de  $\text{O}_2$  par  $\text{Nm}^3$  de ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

Nota :  $\text{Nm}^3$  (normo mètre cube) mesuré dans les conditions normales de pression ( $1,013 \times 10^5$  Pa) et de température ( $0^\circ\text{C}$ ).

L'augmentation du rapport  $\text{O}_2$  /charge permet d'éviter la formation de suies et ainsi d'obtenir dans le gaz final un rendement élevé en ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) et une faible teneur en méthane.

La gazéification peut se faire avec l'air ou de l'air enrichi en oxygène. Un rapport  $\text{O}_2$  /charge plus élevé est alors nécessaire pour atteindre la température voulue.

L'addition de vapeur d'eau permet d'abaisser la température de la flamme par son effet direct de modération et par la mise en jeu de réactions endothermiques entre les hydrocarbures et la vapeur d'eau.

- Pression :

La gazéification à l'oxygène se fait sous des pressions généralement de 2 à 6 MPa (soit 20 à 60 bar), suivant l'utilisation du mélange ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) obtenu. Au cours du temps, on s'est orienté vers des pressions plus élevées (et des temps de séjour plus longs) qui conduisent à un rendement plus faible en carbone, mais à un rendement en méthane globalement plus élevé. Cependant, la pression a un effet limité sur la composition du gaz obtenu.

Modérateurs de température de flamme :

Dans la plupart des cas, la vapeur d'eau est utilisée comme gaz modérateur mais également le dioxyde de carbone pour les applications qui nécessitent un ratio  $\text{CO}/\text{H}_2$  élevé.

- Mise en œuvre industrielle :

- Description du procédé :

Un schéma simplifié du procédé SGP est présenté sur la figure III.6, dont les principales étapes sont les suivantes :

- Gazéification de la charge en gaz de synthèse ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) en présence d'oxygène (ou d'air) et d'un modérateur (vapeur,  $\text{CO}_2$ ).
- Récupération de la chaleur sensible des gaz de combustion sous forme de vapeur haute pression.
- Lavage des gaz pour l'élimination des suies, des cendres, et des sels.
- Récupération du carbone pour le recycler vers le réacteur.
- Traitement des eaux recyclées et soutirées.
- Traitement du gaz de synthèse.[19]

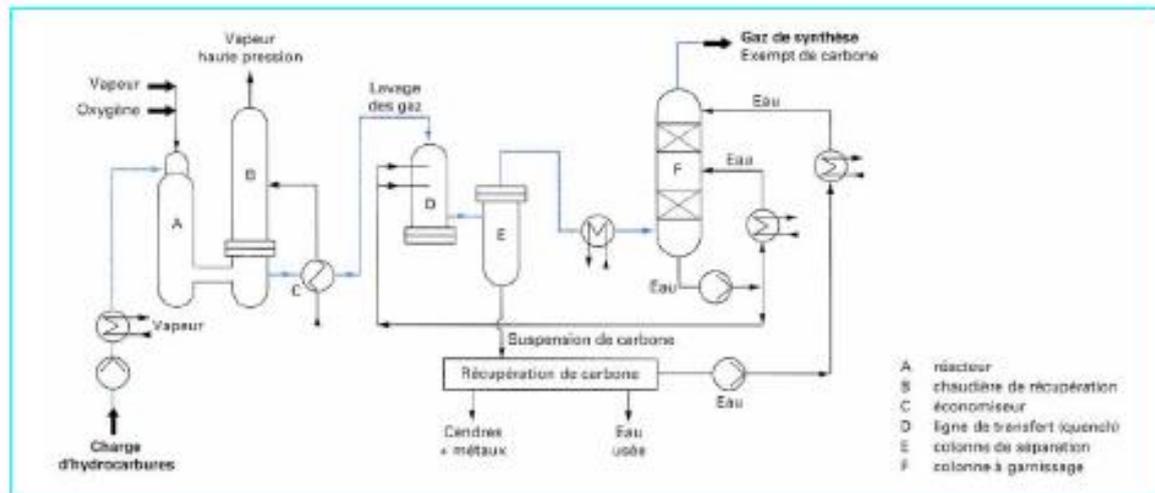
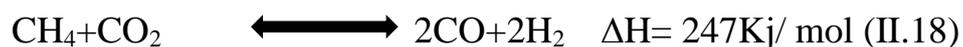


Figure III. 6 : un schéma simplifié du procédé SGP.

### III.4. Reformage à sec du méthane (Reformage à sec du biogaz-RSB) :

#### III.4.1. Définition du procédé :

Le reformage sec du méthane (CO<sub>2</sub> reforming) est un procédé qui convertit deux molécules stables " CH et CO<sub>2</sub>" en gaz de synthèse. Cette méthode a été découverte dans les années 1920 et a attiré beaucoup d'attention par la suite.



Cette réaction est fortement endothermique ; de faibles pressions ou de températures élevées favorisent cette réaction.

Le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus 640°C (700-900 °C) à l'aide de catalyseurs. La plupart des études sont

Effectuées à 1 pression atmosphérique ou moins.

L'intérêt majeur de cette réaction réside dans la valeur du rapport H<sub>2</sub> / CO proche de l'unité. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac, la production d'oléfines selon la synthèse de Fischer-Tropsch et d'autres applications industrielles. [21]

### III.4.2. Les réactions secondaires :

Le reformage à sec peut également être accompagné de plusieurs réactions secondaires, en particulier le craquage du CH<sub>4</sub>, la réaction de Boudouard et la réaction de la conversion inverse de gaz à l'eau :

1. Réaction de boudouard	$2\text{CO}$	$\longleftrightarrow$	$\text{C} + \text{CO}_2$ (II.19)
2. Réaction syngaz	$\text{CO} + \text{H}_2$	$\longleftrightarrow$	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (I.20)
3. Réduction du CO <sub>2</sub> par H <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\longleftrightarrow$	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ (II.21)
4. Craquage du CH <sub>4</sub> .	$\text{CH}_4$	$\longleftrightarrow$	$\text{C} + 2\text{H}_2$ (II.22)
5. Reverse WGS	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\longleftrightarrow$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (1.23)
6. methanation	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$\longleftrightarrow$	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (.24)
7. methanation	$\text{CO} + 3\text{H}_2$	$\longleftrightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1.25)

❖ Le craquage du méthane :

Le craquage du CH<sub>4</sub> se produit à des températures élevées de 600-800 °C. Ce processus contribue à la formation de carbone qui se dépose à la surface des catalyseurs et réduit ainsi son activité.

❖ Réaction de Boudouard :

La réaction de Boudouard produit également des dépôts de carbone. Différent du craquage du méthane, la réaction de Boudouard est exothermique, se déroule à une température beaucoup plus basse de 250 à 350 °C et ne se déroule pas à une température supérieure à 700 °C.

La combinaison du craquage du méthane et de la réaction de Boudouard rend difficile d'éviter la formation et le dépôt de carbone dans la réaction de reformage à sec. L'utilisation d'un excès de CO<sub>2</sub> dans l'alimentation peut éviter la formation de carbone à des températures plus basses.

• Réaction de la conversion inverse de gaz à l'eau :

Cette réaction est endothermique, elle est préférée dans les environnements riches en CO<sub>2</sub>

Cette réaction secondaire produit du H<sub>2</sub>O et diminue le rapport H<sub>2</sub>/CO à une valeur inférieure à 400-800°C.

A des températures supérieures à 900°C, le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> peuvent être presque entièrement convertis en gaz de synthèse avec un rapport H<sub>2</sub>/CO d'environ 1. Pour des températures supérieures à 450 °C, la méthanation deviendra impossible (réactions II.23 et II.24). [22]

### III.4.3. La thermodynamique du procédé :

Les interactions entre le dioxyde de carbone et le méthane sont bien sur une priorité, cependant, l'un des aspects les plus limitants de la réaction de reformage à sec est la formation de carbone et ce dernier doit également être pris en compte.

Récemment, Nikoo et Amin (2011) ont examiné la thermodynamique des différentes réactions qui pourraient être impliquées dans la DRM (voir le tableau III.7 ci-dessous).

Toutes les réactions présentées dans le tableau 3 dépendent de la température et des molécules plus complexes, comme l'éther di-méthylque, devraient être moins favorisées à haute température.

Par conséquent, les équations (1.29), (1.30) et (11.31) conduisant au méthanol ou à l'éther di méthylque, bien qu'ils soient exothermiques, ne seraient pas favorisés aux températures auxquelles le reformage à sec est habituellement effectué (dans la plage de 650 à 100°C)

Par conséquent, à des températures élevées, la réaction comme les réactions II.32 et II.33 (Tableau 3) serait plus encline à se produire. Il en va de même pour les réactions conduisant à l'éthane ou à l'éthylène [réactions I.25 et I.26] malgré le fait que les alcanes et les alcènes ont souvent été signalés comme produits secondaires des réactions de reformage à sec.

Tableau III. 7 : réactions en phase gazeuse dans le reformage au CO<sub>2</sub> du méthane

Réactions	AH <sub>298</sub> (KJ/mol)
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> = CO+H <sub>2</sub> O (II.25)	41
2CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + CO+ H <sub>2</sub> O(II.26)	106
2CH <sub>4</sub> +2CO <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +2CO +2H <sub>2</sub> O(1.27)	284
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> (II.28)	136
CO +2H <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O (II.29)	-90.6
CO <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> OH+ H <sub>2</sub> O (II.30)	-49.1
2CH <sub>3</sub> OH=CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O (II.31)	-37
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> =3CO+ 3H <sub>2</sub> (II.32)	258.4
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O =2CO +4H <sub>2</sub> (II.33)	204.8
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> +3 H <sub>2</sub> O =2CO <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> (II.34)	136
CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> =CH <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> (II.35)	-165
CO+3H <sub>2</sub> =CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (II.36)	-206.2

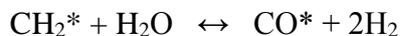
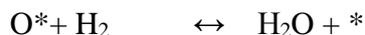
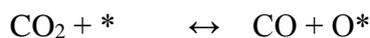
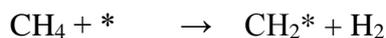
A haute température, les réactions qui pourraient être observées dans des conditions de reformage à sec seraient très probablement liées aux réactions avec hydrogène comme l'équation de conversion inverse de gaz à l'eau (II.25) et les équations des réactions de méthanation (II.35) et (II.36).

Nikoo et Amin ont montré que la conversion du méthane devrait être presque complet pour les rapports d'oxydation ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , de 2 et 3 respectivement) commençant autour de 800 °C tandis que des conversions élevées ne peuvent pas être obtenues en dessous de 1000°C lors de l'utilisation de quantités stœchiométriques ou inférieures.

Enfin, NiKoo et ses collègues ont déterminé que la pression entraîne une diminution de la conversion du méthane et du dioxyde de carbone à toutes les températures étudiées tout en entraînant une augmentation de la formation de carbone.

### III.4.4. Cinétique et mécanisme réactionnel du Reformage à sec du méthane (Reformage à sec du biogaz-RSB) :

Plusieurs chercheurs se sont intéressés au mécanisme de conversion du méthane en gaz de synthèse ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ). Bodrov et al ont donné en 1967 la première proposition qui s'apparente à celle de la réaction de vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel. Ils l'ont décrit comme suit :



Ou \* est un site d'adsorption

- La première étape correspond à l'adsorption déshydrogénante de  $\text{CH}_4$  sur des sites actifs avec la formation de  $\text{CH}_2$  et  $\text{H}_2$  gazeux celle-ci constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction elle conditionne en partie l'activité du catalyseur.
- La deuxième et la troisième étape conduisent à la formation de  $\text{H}_2\text{O}$  suivant la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (WGS-inverse) ou une espèce oxygène issue de l'adsorption dissociative de  $\text{CO}_2$  se combine à  $\text{H}_2$  gazeux pour donner une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Les deux dernières autres étapes correspondent à la réaction de surface des espèces  $\text{CH}_2$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  et à la des produits.

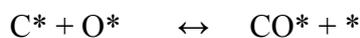
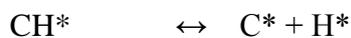
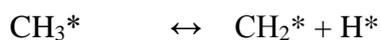
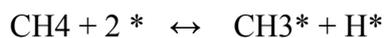
Pour les catalyseurs à base de nickel supporté sur  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans la réaction du reformage sec du méthane, X.E. Verykios et al ont proposé le mécanisme suivant :

1.  $\text{CH}_4 + \text{S} \leftrightarrow \text{S-CH}_4$
2.  $\text{S-CH}_4 \rightarrow \text{S-C} + 2\text{H}_2$
3.  $\text{CO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
4.  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C-S} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} + \text{S}$
5.  $\text{H}_2 + 2\text{S} \leftrightarrow 2\text{S-H}$
6.  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{H-S} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{S-OH}$
7.  $\text{S-OH-} + \text{C-S} \leftrightarrow \text{S-CO} + \text{S-H (S)}$
8.  $\text{S-O H} + \text{S-H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$
9.  $\text{S-CO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{S}$
10.  $\text{CO}_2 + \text{S} \leftrightarrow \text{S-CO}_2$
11.  $\text{S-CO}_2 + \text{H-S} \leftrightarrow \text{S-CO} + \text{OH-S}$
12.  $\text{OH-S} + \text{H-S} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$

S: surface de nickel

Les réactions 3 et 11 sont les étapes déterminantes du mécanisme.

A l'issue de leur étude, Sheng-Guang Wong et al. Proposent le mécanisme suivant :



Où \* = site actif

La dernière étape consiste en la désorption de CO et H<sub>2</sub> à travers Ni (111) pour donner le gaz de synthèse (CO+H<sub>2</sub>). L'étape déterminante du mécanisme est la dissociation de CH<sub>4</sub> active et l'intermédiaire réactionnel CHO adsorbé [21]

Wei et al ont récapitulé le mécanisme de reformage de méthane par CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La séquence réactionnelle est illustrée par la figure suivante :

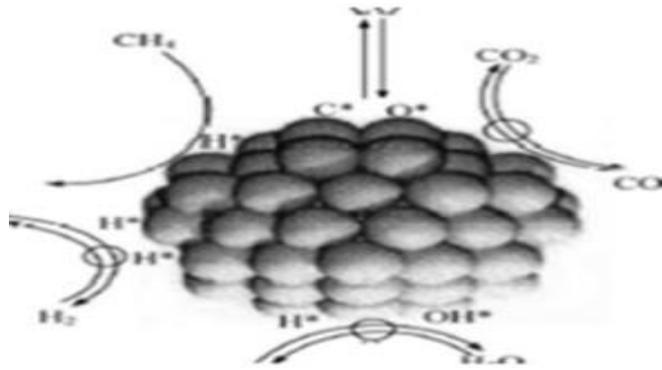


Figure III. 7 : Etapes de reformage du méthane en gaz de synthèse.

Les modèles cinétiques typiques généralement mis en œuvre dans la réaction RSB sont les modèles de loi de puissance, Eley Rideal (ER) et Langmuir Hinshelwood-Hougen Watson (LHHW). Parmi ces principaux modèles cinétiques, le modèle de loi de puissance empirique est considéré comme le plus simple, qui est capable de générer des valeurs acceptables des paramètres cinétiques de réaction associés dans des conditions définies. Le modèle de loi de puissance empirique pour la réaction RSB est donné par l'équation suivante :

$$-r = k P_{CH_4}^\alpha P_{CO_2}^\beta$$

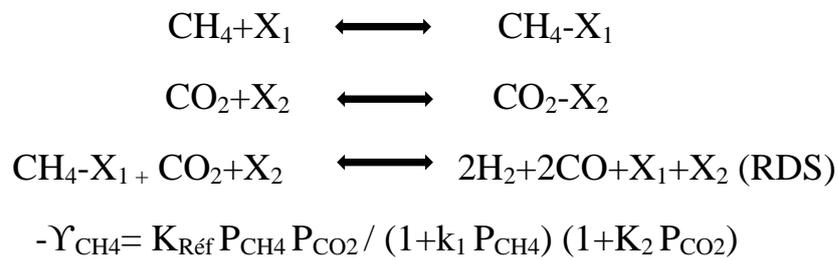
Où :  $P_i$  est la pression partielle du composant  $i$  ( $i$  :  $CH_4$  ou  $CO_2$ ) et  $k$  est la constante cinétique apparente.  $\alpha$  et  $\beta$  sont les ordres partiels de la réaction qui sont variés avec chaque type du catalyseur alors que  $r_{CH_4}$  est la vitesse de la réaction.

Cette loi de puissance a été appliquée dans les travaux de Özkara - Aydınoglu et Aksoylu sur le RSB utilisant le catalyseur Pt-Ni/ $Al_2O_3$ . [20]

Bien que le modèle de loi de puissance ait été utilisé dans de nombreuses études pour calculer approximativement les paramètres cinétiques en raison de sa simplicité et du fait qu'il n'est pas nécessaire de comprendre les voies de réaction mécanistiques, ce modèle n'est pas applicable et n'est pas assez précis pour une large gamme de pressions partielles de réactifs. Les modèles de loi de puissance ne reflètent pas les étapes de réaction RSB intrinsèques émergeant à la surface du catalyseur. Afin de bien comprendre des mécanismes complexes du RSB, on utilise normalement les modèles de cinétiques de ER et LHHW ainsi que des critères statistiques et une cohérence thermodynamique pour évaluer l'adéquation de l'ajustement des données expérimentales aux mécanismes.

La cinétique du RSB sur le catalyseur de Co/ $La_2O_3$  a été étudiée par Ayodele et al. Six modèles différents de LHHW dérivés du mécanisme d'un site unique (adsorption de réactifs  $CH_4$  et  $CO_2$  sur le même site actif) et de double sites ( $CH_4$  et  $CO_2$  adsorbés favorablement sur deux sites actifs non identiques du métal ou du support) ont été explorés. Ils ont découvert que les données expérimentales sur le taux de conversion de  $CH_4$  à différentes pressions partielles de 5 à 50 kPa et à différentes températures de réactions de 923 K à 1023 K sont bien décrites par le modèle LHHW à double sites. La réaction entre les espèces de  $CH_4$  et de  $CO_2$  adsorbés

est l'étape déterminante RDS. Ce modèle satisfait aux critères statistiques et thermodynamiques avec un coefficient de corrélation élevé ( $> 0,95$ ). Le mécanisme correspondant à ce modèle a été montré comme suit :



Malgré les nombreuses études reportées dans la littérature, il existe encore des débats sur le mécanisme précis et l'étape cinétiquement déterminant (RDS) du modèle de LHHW. Néanmoins, la dissociation du méthane sur la surface du site métallique a été principalement prise en compte. La différence entre les mécanismes suggérés pourrait venir de la nature des catalyseurs et des conditions de réaction dans les différentes études.[20]

#### III.4.5. Les catalyseurs utilisés :

Les catalyseurs sont couramment utilisés dans le reformage à sec pour réduire la demande d'énergie pour activer la réaction. Les catalyseurs idéaux présenteraient à la fois une activité et une stabilité élevées dans les conditions de réaction et pourraient également inhiber la formation de carbone.

La performance globale du catalyseur dépend du type de métal utilisé, nature du support, surface du support, granulométrie du métal et interaction entre le métal et le support.

De nombreuses études se sont concentrées sur l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles et non nobles tels que le nickel (Ni). Les métaux nobles tels que Rh, Ru, Pt, Pd, Ir sont généralement très actifs pour la réaction de reformage à sec, plus résistants à la formation de carbone que les autres métaux, mais ils sont coûteux.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont moins sensibles au dépôt de carbone que les catalyseurs à base de Ni, probablement en raison de leur faible solubilité dans le carbone. Les catalyseurs métalliques non nobles tels que Ni sont attractifs en raison de leur faible coût par rapport aux catalyseurs à métaux noble, mais ils sont moins efficaces car ils favorisent également les réactions de Boudouard et / ou le craquage de méthane.[22]

Cependant, compte tenu des aspects du coût élevé et de la disponibilité limitée des métaux nobles, il est plus souhaitable, du point de vue industriel, de développer des catalyseurs à base de nickel résistants aux dépôts de carbone et présentant un fonctionnement stable pendant de longues périodes.

Arakawa et al. ont utilisé un catalyseur Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour obtenir un gaz de synthèse à partir d'un mélange de méthane, de dioxyde de carbone et d'eau. Ils ont constaté que le catalyseur se

désactive rapidement par la formation de carbone à la surface, mais l'addition de vanadium (5a 10% en poids) peut diminuer, dans une certaine mesure, la formation de coke.

Gadalla et ses collègues ont étudié en détail le reformage par le dioxyde de carbone au méthane sur Ni supporté sur différents supports. Ils ont constaté qu'aucun dépôt de carbone n'était obtenu lorsque des températures de réaction supérieures à 940 °C et des rapports CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> supérieurs à 2 étaient appliqués. Cependant, en raison de la température élevée, la structure de support a changé et l'activité devrait diminuer avec le temps sur le flux en raison de la réduction de la surface.

Récemment, Yamazaki et al ont obtenu un fonctionnement sans carbone du reformage du dioxyde de carbone du méthane à 850 °C par addition de CaO au catalyseur Ni / MgO. Des études cinétiques ont montré que le catalyseur favorisé par le CaO a une entité plus élevée pour la chimisorption du CO<sub>2</sub>. Il a été avancé que la chimisorption améliorée du CO<sub>2</sub> peut favoriser la réaction avec les précurseurs de coke du méthane, empêchant ainsi l'accumulation de coke. Cependant, une réduction significative de l'activité du catalyseur Ni/ MgO a été observée par addition du composant CaO fortement basique.

Swann et al ont étudié la désactivation des catalyseurs Ni supportés lors du reformage du méthane avec du dioxyde de carbone. Ils ont constaté que Ni/ ZrO<sub>2</sub> ; Ni / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni / SiO<sub>2</sub> et Ni-K/SiO<sub>2</sub> présentent une désactivation modérée avec une cinétique d'ordre zéro. Il a été démontré que la désactivation était due au dépôt de carbone sur le Ni résultant de la disproportionation du CO [24].

### **III.5. Tri-reformage du méthane (solution alternative) :**

#### **III.5.1. Description du procédé :**

Le procédé de tri-reformage est une combinaison simultanée de reformage à sec de vaporeformage et d'oxydation partielle du méthane dans un seul réacteur pour la production efficace de syngas. Ce procédé utilise les trois agents d'oxydation, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, pour convertir le méthane en syngas. La présence de vapeur d'eau peut promouvoir les réactions de vaporeformage et WGS, et réduire le risque de dépôt de carbone, qui est souvent observée lors du reformage à sec, alors que l'O<sub>2</sub> peut compenser les réactions endothermiques du SRM et du RSB, et par conséquent, réduit la consommation d'énergie totale du procédé. En outre, ce procédé contribue non seulement à la réduction d'émission de CO<sub>2</sub>, mais il produit aussi un rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO de 1,5-2 qui est favorable pour des applications en aval telles que la synthèse de Fischer-Tropsch, la synthèse de méthanol ou la synthèse d'ammoniac.

Zhao et al. Ont proposé un procédé qui combine le tri-reformage et la synthèse Fischer-Tropsch pour convertir un gaz d'enfouissement en biocarburants tels que l'essence, le diesel et le kérosène. En termes d'application, le tri-reformage est adapté pour transformer le gaz d'enfouissement, ayant une composition typique de 35-45% CH<sub>4</sub>, 5-50% CO<sub>2</sub>, 5-40%N<sub>2</sub>, 0-5%O<sub>2</sub>, en syngas. Ce procédé peut également être envisagé pour valoriser les fumées de combustion et le gaz naturel (ou une autre source de méthane) en syngas [En fait, les fumées de combustion contiennent principalement du CO<sub>2</sub> (environ 9%), H<sub>2</sub>O (environ 19%), O<sub>2</sub> (environ

2,5%) et N<sub>2</sub>. La plus grande difficulté de la valorisation de ces fumées concerne la teneur élevée en N<sub>2</sub> qui devrait être séparé du syngas. [25].

#### III.5.2. Cinétique et mécanisme réactionnel du Tri-reformage du méthane :

Le tri-reformage a été effectué avec différentes sources de carbone telles que le gaz naturel, le gaz de combustion dans les centrales au charbon, le gaz de combustion du gaz naturel ou du biogaz. Par conséquent, la cinétique de tri-reformage dépend de la composition du gaz et le catalyseur utilisé. Sur la base des résultats obtenus avec les catalyseurs à base de nickel supporté sur différents oxydes métalliques, Song et Pan ont proposé un modèle cinétique basé sur la loi de puissance afin de déterminer la vitesse de réaction de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. Dans cette étude, afin de simplifier le modèle de loi de puissance, la pression partielle de CH<sub>4</sub> et d'O<sub>2</sub> sont maintenue constantes.

$$r_i = A \cdot \exp(-E_{app, i} / RT) (P_{CO_2})^{\alpha, i} (P_{H_2O})^{\beta, i}$$

Où : i est CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>

i : est la vitesse de réaction de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub>

A est le facteur pré-exponentiel,

E<sub>app</sub> est l'énergie d'activation apparente de la conversion de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub>.

α, i et β, i sont les ordres de réaction partiels de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, respectivement,

P<sub>CO<sub>2</sub></sub> et P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> sont les pressions partielles de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, respectivement.

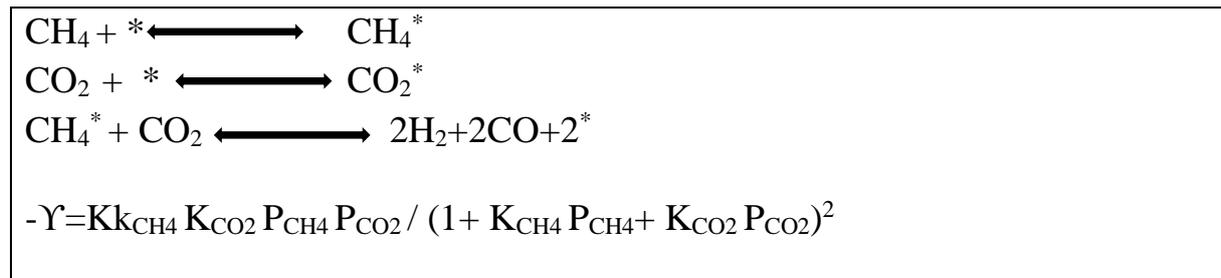
Dans ce modèle cinétique, Song et Pan ont observé une compétition entre CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O pour convertir le méthane en syngas. Si la pression partielle de l'eau augmente, l'eau pourrait devenir l'oxydant prédominant et par conséquent, la conversion de CO<sub>2</sub> baisse. Par ailleurs, la réaction de WGS peut partiellement contribuer à la baisse de la conversion de CO<sub>2</sub> lorsque la pression partielle de l'eau augmente.

Tableau III. 8 : Energie d'activation et ordre de réaction pour le tri-reformage du méthane sur différents catalyseurs (Song et Pan 2004)

		Energie d'activation apparente, E <sub>app</sub> (kJ/mol)		Ordre de la réaction	
				CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Catalyseur	Température (K)	α	β	α	β
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1123	0,79	-0,06	1,90	-1,57
Ni/MgO	1123	-0,87	-0,64	0,53	-2,59
Ni/MgO/CeZrO	1123	0,00	0,03	0,98	-1,08

Cependant, les résultats dans le Tableau III.8 montrent que les ordres partiels en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> varient avec les catalyseurs utilisés. En plus, la loi de puissance ne permet pas d'exprimer les voies réactionnelles du procédé, bien qu'elle soit largement utilisée pour calculer l'énergie d'activation apparente et l'ordre de réaction. Le mécanisme du tri-reformage a été expliqué par le modèle simplifié de Song et Pan (Tableau III.9).

Tableau III. 9 : Mécanisme du tri-reformage proposé par Song et Pan



\*est un site actif disponible sur la surface du catalyseur et k est la constante de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante RDS.

Sur la base de ce modèle, ils ont insisté sur le fait que la constante d'équilibre d'adsorption de CO<sub>2</sub>,  $K_{\text{CO}_2}$  dépend fortement de l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et la surface du catalyseur. Dans le cas où le CO<sub>2</sub> interagit fortement avec la surface du catalyseur, les sites actifs sont occupés par des espèces de CO<sub>2</sub> adsorbées ce qui limite ainsi la disponibilité de la surface pour l'adsorption de CH<sub>4</sub>. Par conséquent, l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> entraîne la diminution du taux de conversion de CH<sub>4</sub> et l'ordre de réaction CO<sub>2</sub> devient négatif. Le résultat est logiquement inversé dans le cas où l'interaction entre CO<sub>2</sub> et la surface du catalyseur est faible.[26]

#### III.6. Etude comparative des différents procédés Avantages et inconvénient :

Les avantages et les inconvénients des trois procédés de vaporeformage, RSB et tri-reformage sont regroupés dans le Tableau III.10. Il est particulièrement important de noter que le vaporeformage a été industrialisé depuis longtemps pour reformer le gaz naturel et les hydrocarbures lourds issus de l'industrie pétrochimique. Au contraire, le RSB et le **tri-reformage** sont encore à l'échelle de recherche et développement.

Tableau III. 10 : Avantages et inconvénients des procédés de reformage

	Vaporeformage	RSB	Tri-reformage
Avantage	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Le procédé ne nécessite pas d'oxygène.</li> <li>-Conversion du méthane élevée ;</li> <li>-Limite de la formation de coke sous l'effet de la vapeur d'eau ;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Consommation simultanée de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, deux gaz à effet de serre principaux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Consommation simultanée de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, deux gaz à effet de serre principaux, et de l'oxygène ;</li> <li>-Limite de la formation de coke sous l'effet de l'oxygène et de la vapeur d'eau ;</li> <li>-Moins énergivore ;</li> <li>-Possibilité de varier le rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO ;</li> <li>-Possibilité de conversion de CH<sub>4</sub> élevé</li> </ul>
Inconvénient	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé endothermique ;</li> <li>-Rapport S/C élevé donc procédé énergivore</li> <li>-La nécessité d'éliminer le soufre contenu dans le gaz alimentant le réacteur pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs.</li> <li>- L'importante émission de gaz polluants comme les NO<sub>x</sub>.</li> <li>- La possibilité de formation de carbone sur le catalyseur qui entraîne une baisse de la productivité et la dégradation des performances du réacteur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé très endothermique ;</li> <li>-Favorable à la formation de coke conduisant à la désactivation catalytique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé endothermique ;</li> <li>-Besoin de contrôler la composition du mélange des réactifs</li> </ul>
Rapport molaire théorique de H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CO = 3, ce qui est favorable pour la production d'hydrogène	H <sub>2</sub> /CO = 1, ce qui est le moins favorable pour la production	H <sub>2</sub> /CO = 1,5-2, ce qui est favorable pour la production d'hydrogène et la

### Chapitre III. Les différents procédés d'obtention du gaz de synthèse

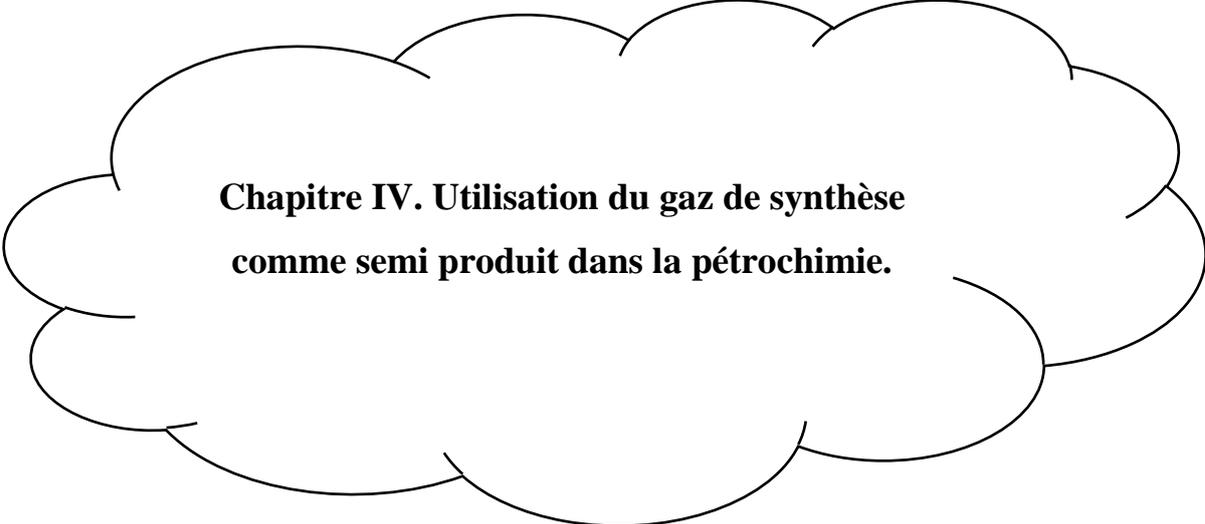
		d'hydrogène parmi les 3 procédés considérés	synthèse de Fischer-Tropsch
Niveau de commercialisation	Déjà commercialisé à l'échelle industrielle pour le gaz naturel	Pas encore commercialisé	Pas encore commercialisé

#### 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 [26].

#### III.7. Conclusion :

La composition chimique de gaz de synthèse varie en fonction des matières première et des procédés, la première méthode de production de gaz de synthèse a été la gazéification de la houille réalisée dès les années 1930 en Angleterre pour produire des gaz combustibles : hydrogéné, méthane, monoxyde de carbone. Ce procédé a été largement utilisé dans des nombreux pays jusqu'au milieu des années cinquante du XXe siècle, avant d'être remplacé par des méthodes basées sur l'utilisation du gaz naturel et de pétrole. Cependant, avec le déclin des ressources pétrolières, l'importance du processus a de nouveau augmenté, On peut parler sur Le reformage à sec et le tri-reformage sont les solutions alternatives au vaporeformage. Le premier consiste à reformer le méthane par le dioxyde de carbone, alors que le deuxième utilise simultanément la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène pour reformer le méthane. Ces deux voies sont encore étudiées à l'échelle laboratoire.



**Chapitre IV. Utilisation du gaz de synthèse  
comme semi produit dans la pétrochimie.**

### IV.1. Introduction :

Le gaz de synthèse est l'un des éléments constitutifs les plus importants des industries pétrochimiques. Les efforts de recherche exceptionnels qui ont été consacrés à la conversion du gaz de synthèse en intermédiaires chimiques utiles ont remporté d'énormes succès.

On ne peut pas comparer l'importance du gaz de synthèse comme élément de base pétrochimique avec le méthanol ou l'éthylène parce que le gaz de synthèse lui-même est le principal précurseur du méthanol et sera probablement bientôt aussi la principale source d'éthylène. Il n'y a pas de fin à la liste des produits chimiques et intermédiaires, d'importance industrielle, qui peuvent ou seront réalisables à partir de gaz de synthèse.

Les principaux produits qui représentent aujourd'hui sa consommation sont :

**(1) L'ammoniac**, qui représente environ 80% de la consommation de gaz naturel comme matière première pétrochimique. Le gaz de synthèse est utilisé dans la fabrication de l'ammoniac comme source d'hydrogène.

**(2) Le méthanol** est le deuxième grand utilisateur de gaz de synthèse, où ce dernier fournit à la fois de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

**(3) Oxo produits chimiques** qui sont principalement produits par la réaction de carbonylation des oléfines pour donner des aldéhydes qui sont ensuite hydrogénés en alcools. Le gaz de synthèse agit ici comme source de monoxyde de carbone. Il convient de mentionner ici qu'une réaction spéciale de carbonylation d'une importance capitale dans l'industrie pétrochimique est la carbonylation du méthanol pour donner de l'acide acétique. Cela devient le processus le plus important pour la fabrication d'acide acétique.

**(4) Produits chimiques et carburants Fischer-Tropsch.** Il s'agit d'un utilisateur important de gaz de synthèse. Cependant, en raison de son développement historique et de son association avec la gazéification du charbon et du pétrole lourd, la source de gaz de synthèse dans ces réactions est principalement le charbon ou les résidus de pétrole lourd.

**(5) Produits d'hydrogénation des procédés pétrochimiques et de raffinage.** Le gaz de synthèse est utilisé comme source d'hydrogène dans les réactions d'hydrogénation pour l'obtention des produits pétrochimiques.

Dans les sections suivantes, nous allons discuter de trois utilisations principales du gaz de synthèse : la synthèse de méthanol, Fischer-Tropsch et les synthèses associées et la synthèse de l'ammoniac et la production d'urée associée.[27]

### IV.2. Synthèse de méthanol :

#### IV.2.1. Méthanol :

Le méthanol est produit principalement à partir du gaz de synthèse dont plus de 90% des unités de production utilisent le gaz naturel comme matière première parce qu'il est moins cher. Le méthanol est un composé chimique de formule :  $\text{CH}_3\text{OH}$  (souvent abrégé en MeOH).

C'est le plus simple des alcools et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu dégoutante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. [28]

#### IV.2.2. Les voies d'utilisation et de valorisation du méthanol :

Le méthanol représente un des plus importants intermédiaires chimiques et un grand nombre de produits peut être dérivé du méthanol tel que **le formaldéhyde, l'acide acétique et le méthyl tert-butyl éther (MTBE)**. En se basant sur des données de production mondiale pour l'année 2013 de différents produits à partir du méthanol, des données fournies par la base CIEC, sont synthétisées sur la Figure IV.1 en vue d'identifier les principales voies d'utilisation de méthanol.

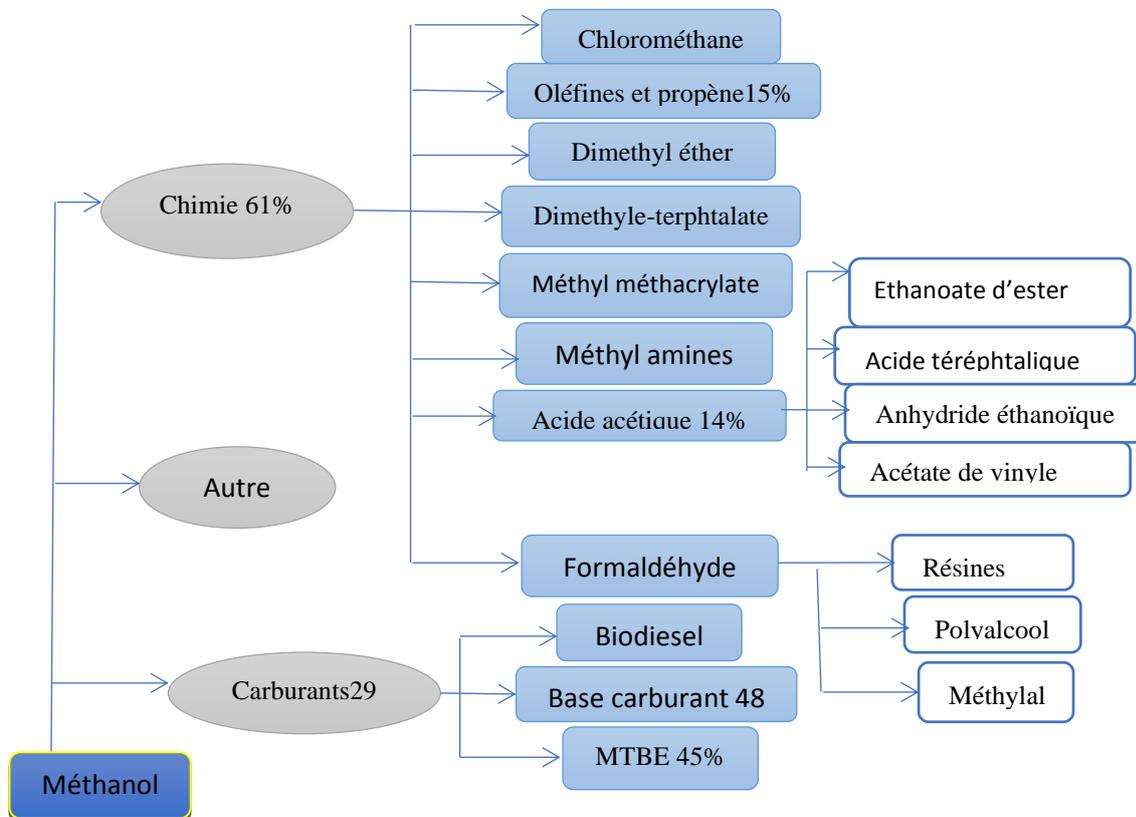


Figure IV.1 : quelques applications de méthanol.

L'organigramme de la Figure IV.1 montre que le méthanol est majoritairement utilisé comme intermédiaire chimique ou comme carburant. En tant qu'intermédiaire chimique, il est principalement utilisé pour produire du formaldéhyde qui sert à son tour à synthétiser d'autres produits tels que des résines et des polyalcools. En tant que carburant, le méthanol est soit utilisé directement comme dans le cas du carburant M100, soit mélangé à d'autres bases carburant issues d'énergies fossiles. Par ailleurs, le MTBE utilisé comme additif pour carburants en vue d'améliorer leur indice d'octane représente une portion non négligeable d'utilisation de méthanol. En plus d'usages dans la chimie, le diméthyle éther (DME) pourrait être utilisé comme carburant dans les moteurs diesel [29].

### IV.2.3. Etapes de production du méthanol :

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

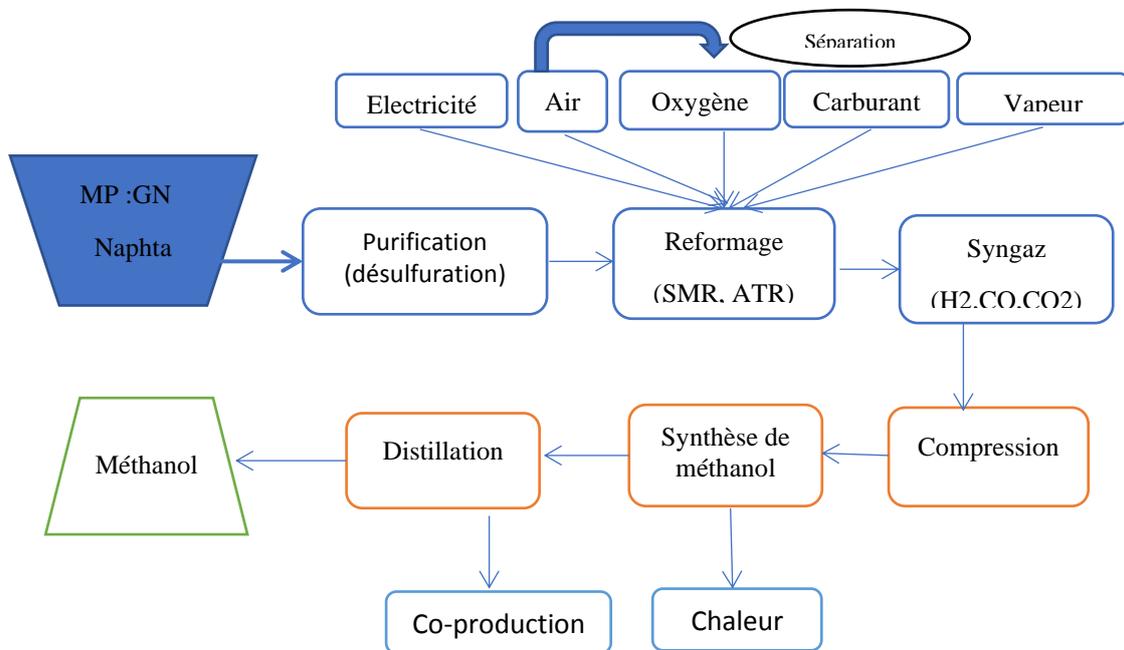


Figure IV.2 : Schéma générique du procédé de synthèse de méthanol.

La Figure IV.2 montre que le procédé de synthèse de méthanol peut être divisé en quatre étapes principales :

- Purification et préparation : l'alimentation est comprimée puis traitée par hydrodésulfuration pour éliminer le soufre. Une quantité de vapeur d'eau est ajoutée au niveau du saturateur pour ajuster le ratio eau/carbone.
- Génération de syngas : les gaz de synthèse sont obtenus par reformage de l'alimentation en utilisant différentes technologies (SMR, ATR, POX). Après le reformage, les gaz de synthèse sont comprimés et refroidis jusqu'aux conditions de synthèse de méthanol.

- Synthèse de méthanol : elle est réalisée dans une boucle à des pressions élevées (50-150bar). Les gaz incondensables sont séparés du mélange produit composé principalement d'eau et de méthanol puis sont recyclés dans la boucle de méthanol.

Un système de récupération d'hydrogène est installé sur les gaz de purge avant qu'ils ne soient utilisés comme combustible.

- Distillation : la section de distillation permet d'obtenir du méthanol répondant aux spécifications requises en termes de concentration en eau. Des spécifications plus précises sont régulièrement mises à jour à l'association internationale des producteurs et consommateurs de méthanol IMPCA (2014) [29].

### IV.2.3.1. Réactions impliquées dans la synthèse de méthanol :

La synthèse de méthanol peut être effectuée à partir de CO<sub>2</sub> (IV.1) ou de CO (IV.2).

L'état de l'art est sa synthèse à partir d'un gaz de synthèse qui est un mélange de CO, CO<sub>2</sub> et

H<sub>2</sub>. Selon la stœchiométrie des réactions, l'hydrogénation de CO est plus économe en atomes, car elle ne donne que le méthanol comme produit. Lors de l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> une molécule d'eau est inévitablement coproduite.



#### Réaction inverse du gaz à l'eau :

La réaction de synthèse de méthanol est accompagnée d'une réaction parallèle, la réaction du gaz à l'eau (IV.3). En fonction du rapport CO/CO<sub>2</sub> dans l'alimentation, la réaction se fait dans le sens direct ou inverse.

#### Autres réactions :



D'autres réactions peuvent avoir lieu, comme la formation de diméthyléther (IV.4), d'éthanol (IV.5) ou de méthane (IV.6). Elles peuvent cependant être minimisées par le choix du catalyseur et des conditions opératoires. [30]

### IV.2.4. Procédés de synthèse du méthanol à l'échelle industriel :

Dans l'industrie, il existe deux procédés de fabrication du méthanol.

- Procédé à haute pression
- Procédé à basse pression

Ils diffèrent par le type de catalyseur utilisé et les conditions de déroulement du procédé.

L'existence de deux générations de catalyseurs à l'échelle industrielle a corrélativement contribué au développement de deux principaux types de procédés :

#### IV.2.4.1. Procédé à haute pression :

Jusqu'à 1965 on n'utilisait que le procédé à haute pression avec des catalyseurs constitués principalement d'un mélange homogène d'oxyde de Chrome et de zinc  $ZnO/Cr_2O_3$ , il a été ensuite remplacé par un catalyseur à base de Cuivre  $CuO$ . La raison essentielle de ce changement est liée à sa faible activité relative qui nécessite d'opérer avec des températures entre 350 - 400 °C et une pression de 300- 350 bars pour atteindre un taux de conversion raisonnable [31], ces anciens procédés opèrent dans des réacteurs qui sont :

Soit, isothermes, c'est-à-dire à tube de catalyseurs, refroidies extérieurement par une circulation de gaz ou, plus généralement, de fluide caloporteur.

Soit adiabatiques, c'est-à-dire à lits catalytiques superposés, avec refroidissement intermédiaire par injection d'un fluide de trempé.

Il s'agit notamment des technologies industrialisées par Chemical Construction (Chemico), Commercial Solvents, Foster Wheeler-Casale, Girdler, I.C.I, Badger, B.A.S.F. Haldor-Topsee, Hoechst-Uhde, Hydrocarbone Research, Kellogg, Power Gas, S.I.R., Stone et WEBSTER...etc. [32]

#### IV.2.4.2. Procédé à basse pression :

La synthèse du méthanol a subi plusieurs changements depuis la fin des années 60, par l'introduction d'un catalyseur à base de Cuivre. Au moment où on ignore sa haute activité pour la synthèse du méthanol. Ce type de catalyseur a été décrit par Natta. En effet, les catalyseurs à base de cuivre étaient employés industriellement au Japon depuis les années 40 pour leurs performances dans la synthèse du méthanol. Cependant, ces catalyseurs sont très sensibles à certains poisons, particulièrement aux dérivés soufrés et halogénés. Ceci a empêché leurs industrialisations jusqu'à l'amélioration de leurs résistances ainsi la production d'un gaz de synthèse exempté d'impuretés.

Le procédé à basse pression se déroule avec des températures de 240-270°C. Sous seulement 50 - 100 bar et une durée de vie supérieure à 03 ans et dans des réacteurs verticaux dont la conception varie selon la société. Cette amélioration décisive s'est réalisée depuis 1970 par l'initiative d'ICI. Ce procédé est très répandu, de plus il assure plus que la moitié de la

capacité de production mondiale du méthanol. Actuellement 80 % de la production mondiale du méthanol est obtenue sur des installations fonctionnant à basses pressions.

Plus de la moitié du méthanol est actuellement synthétisé par le procédé ICI à partir du gaz naturel. Un second procédé, représentant plus de 20 % du marché, le procédé LURGI repose sur les mêmes réactions chimiques. [31] on trouve aussi : Ammonia-asaie, Topsøe, Mitsubishi.... etc.

### **IV.2.5. Catalyseurs utilisés dans la synthèse de méthanol :**

#### **IV.2.5.1. Catalyseurs employés à haute pression :**

Depuis le début de la synthèse du méthanol industriel dans les années vingt, le méthanol a été produit à partir de gaz de synthèse en opérant à 250-350 bars et 300-450°C en utilisant un système catalytique plus actif constitué d'oxyde de zinc stabilisé par l'oxyde de chrome à base de cuivre ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ) qui était déjà connu à l'époque. La raison en est que ce catalyseur était beaucoup plus stable par le soufre et le chlore présent dans le gaz de synthèse. Dans les années cinquante, l'injection du gaz de synthèse a une pureté d'un taux plus élevé dans de nouvelles générations de catalyseurs à base de cuivre mis en place ont permis, une activité plus élevée, une meilleure sélectivité et donc amélioration de la production.

#### **IV.2.5.2. Catalyseurs employés à basse pression :**

Les catalyseurs à basse pression pour la production industrielle de méthanol à partir du gaz de synthèse ont été frayés un chemin par ((C) aujourd'hui Johnson Matthey en 1966, qui a découvert un procédé de préparation des catalyseurs suffisamment stables. Ce catalyseur à base d'oxyde de Cuivre et d'oxyde de zinc a été stabilisé thermiquement par de l'alumine. Pour l'application de ce catalyseur, le gaz de synthèse doit être essentiellement exempt de composés de soufre et de chlore ( $\text{H}_2\text{S}/0,1$  ppm). Outre la performance et les avantages ainsi commerciaux au nouveau système de catalyseur, la percée de l'utilisation de ce système de catalyseur a été induite par les nouveaux systèmes de purification et les nouvelles technologies de reformage qui ont été développés en même temps et remplir la pureté d'alimentation nécessaire. La synthèse du méthanol en utilisant ce système de catalyseur très actif peut être réalisée à 220 à 230 °C et 50 bars, ce qui évite le vieillissement provoqué par le frittage du cuivre à des températures de réaction élevées. La grande sélectivité du nouveau catalyseur fournit une pureté de méthanol [99,5%]. En outre, en raison de la faible température de fonctionnement du nouveau procédé, la formation de sous-produits (par exemple l'éther de diméthyle, des alcools supérieurs, des composés carbonylés et de méthane) a été significativement réduite.

La quantité du catalyseur Cu / ZnO/Al est déterminée par la composition optimale des composants de métal, la température de précipitation, le pH utilisé pour la précipitation, le temps de vieillissement et de la séquence d'additions des sels métalliques. Le catalyseur à base d'oxyde de Zinc est très sélectif, il résiste à haute température. Le catalyseur à base de cuivre est très actif, peu sélectif, très sensible aux impuretés et peu résistant à haute température [33].

### IV.3. Fischer-Tropsch et synthèses connexes :

#### IV.3.1. Le procédé de Fischer-Tropsch :

Le procédé était initialement destiné à la production de combustibles liquides synthétiques. Cependant, il peut très bien être appliqué à la fabrication des produits chimiques synthétiques soit par distillation des carburants synthétiques suivie par le craquage des fractions appropriées en oléfines ; ou par conversion directe du gaz de synthèse en oléfines inférieures en appliquant les conditions de réaction appropriées (catalyseur, température, pression, rapport CO/H<sub>2</sub>, conception du réacteur, etc.).

Le processus a été développé sur plusieurs décennies et de nombreuses améliorations ont été introduites dans les différents composants du système.

Par manipulation des conditions de réaction, le procédé peut être conçu pour produire des hydrocarbures saturés plus lourds ou des oléfines intérieures ou des hydrocarbures oxygénés.

##### IV.3.1.1. Catalyseurs :

Les métaux qui ont une activité importante pour la synthèse de Fischer-Tropsch comprennent le fer, le cobalt, le nickel et le ruthénium. Le fer s'est jusqu'à présent révélé être le meilleur. Il est supérieur au cobalt en ce qui concerne le taux de conversion, la sélectivité et la flexibilité. Le nickel a l'inconvénient de produire des quantités appréciables de méthane, Le ruthénium améliore la formation d'alcane de haut poids moléculaire et catalyse la polymérisation en polyméthylène. Les autres métaux du groupe VIII sont de faible activité. Le cuivre ne catalyse pas la synthèse de Fischer-Tropsch.

Le catalyseur est généralement préparé par fusion ou précipitation sur un support de silice et d'alumine. De petites quantités de promoteurs tels que des sels de métaux alcalins ou de cuivre sont incluses dans le mélange catalytique. On pense que le cuivre facilite la réduction du catalyseur, les sels de métaux alcalins, en particulier le K<sub>2</sub>O, améliorent l'activité et la sélectivité des oléfines. Le support augmente la surface spécifique du catalyseur. Certains supports, par exemple Le TiO<sub>2</sub> peut interagir fortement avec le métal catalyseur, augmentant ainsi considérablement sa dispersion.

Les composés soufrés empoisonnent généralement le catalyseur et doivent être éliminés du flux d'alimentation en gaz de synthèse. Cependant, un empoisonnement partiel au soufre peut avoir des effets favorables. Ainsi, il a été constaté qu'une légère intoxication délibérée au soufre du catalyseur fer / manganèse améliore la sélectivité vis-à-vis des oléfines à chaîne courte.

### IV.3.1.2. Réacteurs :

Trois principaux types de réacteurs sont actuellement utilisés dans les procédés Fischer - Tropsch : réacteurs à lit fixe, à lit fluidisé et à lit de suspension.

- Les réacteurs à lit fixe sont généralement tubulaires, chaque tube ayant un diamètre intérieur de 50 mm et une longueur de 12 m. Un seul réacteur peut contenir jusqu'à 2000 de ces tubes.
- Les réacteurs à lit fluidisé permettent un meilleur transfert de chaleur et une régénération continue du catalyseur. Le catalyseur utilisé dans les réacteurs à lit fluidisé doit avoir une stabilité physique élevée,
- Dans les réacteurs à lit de suspension, le gaz d'alimentation fait barboter à travers une suspension de particules de catalyseur finement divisées. Il présente l'avantage d'un bon contrôle de la température, offrant ainsi une plus grande flexibilité des conditions de réaction.

Chaque type de réacteur est mieux adapté à certaines compositions de produits.

### IV.3.1.3. Sélectivité des produits :

Les exigences de sélectivité des réactions de Fischer-Tropsch ne cessent de croître.

Au début du processus, le souci était d'améliorer la sélectivité vis-à-vis de meilleurs produits chimiques de qualité essence et/ ou diesel.

Avec la réalisation de conditions et de configurations de réaction qui peuvent faire du processus une voie industriellement réalisable de conversion du gaz de synthèse en intermédiaires Industriels, des conditions plus strictes sont imposées aux paramètres de réaction pour rendre le processus plus sélectif.

Une amélioration de la sélectivité est recherchée en ce qui concerne les propriétés du produit telles que la longueur de chaîne, la ramification de chaîne, la teneur en oléfine, la teneur en alcool et la teneur en méthane.

Des conditions de réaction qui éliminent ou minimisent particulièrement les dépôts de carbone sont souhaitables. Afin d'atteindre et d'améliorer la sélectivité du Produit, l'optimisation des paramètres de réaction suivants a été étudiée : température et pression de réaction, rapport  $H_2/CO$ , conversion, vitesse spatiale, quantité et type de promoteurs, nature du catalyseur, taille des particules de catalyseur et mode de dépôt, type de support et type de catalyseur

La Sélectivité vis-à-vis des oléfines peut être améliorée par l'addition de promoteurs tels que  $K_2O$ , Ti, Mn ou V. Une sélectivité supérieure à 70% aux oléfines C2-C4 à un taux de conversion élevé a été obtenue.

La recherche de sélectivité pour abaisser les oléfines en contrôlant la croissance de la chaîne et en inhibant l'hydrogénation a été suivie dans trois directions :

- L'utilisation de catalyseurs hautement dispersés soit en améliorant la méthode de dépôt, soit en utilisant des supports de dispersion spéciaux.
- L'utilisation de catalyseurs bimétalliques, par exemple avec un rapport Mn/ Fe de 9 : 1 à 330 °C jusqu'à 90% de sélectivité en oléfine a été obtenue. Cependant, l'activité du catalyseur et sa durée de vie sont faibles.
- L'utilisation de catalyseurs sélectifs de forme.

Etant donné que le procédé Fischer-Tropsch était initialement destiné à la production d'hydrocarbures, peu d'attention a été accordée dans les premières phases de l'application du procédé aux produits oxygénés obtenus en tant que coproduits.

Avec la recherche de sources plus économiques d'hydrocarbures oxygénés, la possibilité de régler le procédé Fischer-Tropsch pour la production de ces oxygénés a été étudiée. Il a été constaté qu'avec un catalyseur au fer nitruré, la sélectivité pour les alcools peut dépasser 80%. Un système de catalyseur Rh/ Hg/SiO<sub>2</sub> a donné une sélectivité de 75% par rapport à l'éthanol. Les principaux produits secondaires sont les oléfines.

### IV.3.2. Les synthèses connexes :

#### IV.3.2.1. Du méthanol à l'essence (MTG) :

L'un des développements les plus importants dans les processus pétrochimiques catalytiques liés à la synthèse de Fischer-Tropsch est le processus de conversion du méthanol en essence découvert par les enquêteurs de Mobil au milieu des années 70.

Son importance réside dans la synthèse et l'utilisation de catalyseurs à base de zéolite sélectifs en forme. Ces catalyseurs peuvent être synthétisés (par exemple ZSM-5) qui ont des pores de la bonne taille pour exclure les molécules avec des dimensions critiques supérieures aux aromatiques en C10, qui est le point final de l'essence conventionnelle.

L'utilisation de ce catalyseur à 370 °C et 15 bars convertit le méthanol en un mélange d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans la plage d'ébullition de l'essence (C5- C10), avec un indice d'octane de recherche sans plomb de 90-95.

Le processus MTG se déroule généralement en deux étapes consécutives. Dans la première étape, le méthanol est déshydraté en diméthyléther. Ce dernier est ensuite conduit au

réacteur contenant la zéolithe ZSM-5 pour être converti en un mélange d'hydrocarbures qui sont craqués dans les conditions de réaction en composants essence (aromatiques et alcanes).

### IV.3.2.2. Homologation du méthanol :

Un autre processus de synthèse lie à la synthèse de Fischer-Tropsch, en ce qu'il convertit les composés C1 en hydrocarbures supérieurs, est l'homologation des alcools, en particulier du méthanol. Le processus consiste à la réaction du méthanol avec le gaz de synthèse en utilisant du  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$  Comme catalyseur homogène à 185 °C et 270 bars.

La réaction à une sélectivité de 39% et une conversion de 70%.



Des recherches plus récentes ont montré que la réaction peut être favorisée par l'iode et sa sélectivité peut être améliorée par la triphénylphosphine. Un système composé de carbonyle de cobalt, de support idoine et de triphénylphosphine a donné une sélectivité de 90% à 200°C et 200 bars.

L'importance de l'homologation du méthanol est que lorsqu'elle est intégrée à une installation de synthèse de méthanol (à partir de gaz d de synthèse), elle fournira une source d'éthanol essentiellement à partir de gaz de synthèse. L'éthanol à son tour pourrait facilement être converti en plusieurs produits chimiques en vrac tels que l'acétaldéhyde, le butadiène, etc.

## IV.4. Ammoniaque et produits connexes :

### IV.4.1. La fabrication d'ammoniac :

Actuellement, la fabrication d'ammoniac représente environ 80% de la consommation de gaz naturel comme matière première pétrochimique. Viennent de loin le méthanol (19%) et les alcools OXO (1%).

La fabrication de tout l'ammoniac synthétique est réalisée en faisant passer une combinaison d'azote et d'hydrogène sur un catalyseur à base d'oxyde de fer promu avec de l'oxyde d'aluminium ou de potassium, à environ 450 °C (430-480 °C) et environ 250 bar.



L'azote est généralement obtenu en injectant de l'air dans le système, mais les sources d'hydrogène sont nombreuses et varient considérablement pour chaque Plante.

L'ensemble de l'usine d'ammoniac se compose généralement de plusieurs parties principales : reformage à la vapeur de gaz naturel ou de naphta, transfert de monoxyde de carbone, élimination du dioxyde de carbone, génération d'azote, compression et conversion d'ammoniac.

Plusieurs entreprises ont développé ce procédé, qui est continu et non catalytique dans des conditions de fonctionnement très contrôlées. Très souvent, une installation de séparation d'air sur site est utilisée pour fournir l'oxygène ainsi que l'azote.

## Chapitre IV. Utilisation du gaz de synthèse comme semi produit dans la pétrochimie.

---

La conversion de gaz à l'eau est utilisée pour éliminer le CO et récupérer plus d'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac. Le monoxyde de carbone empoisonne le catalyseur d'ammoniac et toute source d'hydrogène contenant du monoxyde de carbone doit être traitée. Ces objectifs sont atteints dans une « conversion de quart » en deux étapes.

- La première étape convertit la majeure partie du CO avec de la vapeur à 400-480°C CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sur un catalyseur au fer favorisé par le chrome.

La deuxième étape, à des températures plus basses de 140-170 °C, réduit encore le CO à moins de 0,5% par rapport au catalyseur oxyde de cuivre-zinc-chrome.

L'hydrogène ainsi produit est également utilisé pour ajuster le rapport N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

L'élimination du dioxyde de carbone produit par la conversion de gaz à l'eau est obtenue en traitant les effluents gazeux avec des solvants ou des solutions aqueuses de carbonate de potassium (avec et sans activateurs) ou de mono éthanolamine (MEA). Le CO<sub>2</sub> et le CO résiduels encore présents à l'état de traces sont éliminés par « méthanisation ».

L'économie de la production d'ammoniac peut être considérablement améliorée si elle est intégrée à l'utilisation de gaz de synthèse de reformat pour d'autres industries telles que la synthèse de méthanol. De nombreux fabricants utilisent les deux composants du gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) dans des industries intégrées dans un complexe industriel.

L'utilisation en aval de l'ammoniac améliorera encore l'économie de sa production. Outre la production d'acide sulfurique, l'urée est produite en plus grand volume que tout autre produit chimique.

La principale utilisation finale de l'ammoniac est les applications d'engrais qui représentent près des trois quarts de la consommation totale. Dans les applications d'engrais, la tendance a été à l'application directe d'ammoniac anhydre au sol.

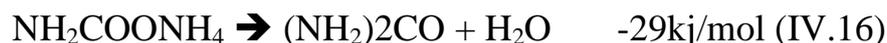
Le nitrate d'ammonium consomme directement et indirectement de l'ammoniac comme précurseur de l'acide nitrique nécessaire à la fabrication du nitrate. L'urée est de plus en plus acceptée comme engrais solide contenant de l'azote à action lente.

Dans les utilisations chimiques, le principal consommateur d'ammoniac est l'acrylonitrile, suivi par l'urée et la mélamine, l'acide adipique et l'hexaméthylènediamine.

### IV.4.2. La fabrication des produits connexes :

#### IV.4.2.1. Urée :

La production technique d'urée est basée sur la réaction de l'ammoniac avec le dioxyde de carbone :



L'intermédiaire, le carbamate d'ammonium, est formé directement à partir des gaz. Les conditions de réaction sont généralement de 100 bars à 150-200 °C. dans La réaction (IV.15) recule au-dessus de 60 °C à la pression atmosphérique. A une pression élevée, de l'urée se forme et l'eau se condense. Le principal problème de cette réaction est d'augmenter le rendement, en recyclant les réactifs n'ayant pas réagi. Cela peut être réalisé par de nombreuses méthodes différentes.

Jusqu'en 1955, les réacteurs devaient être revêtus d'argent, de plomb ou de métal Monel pour réduire la corrosion par les impuretés soufrées du dioxyde de carbone.

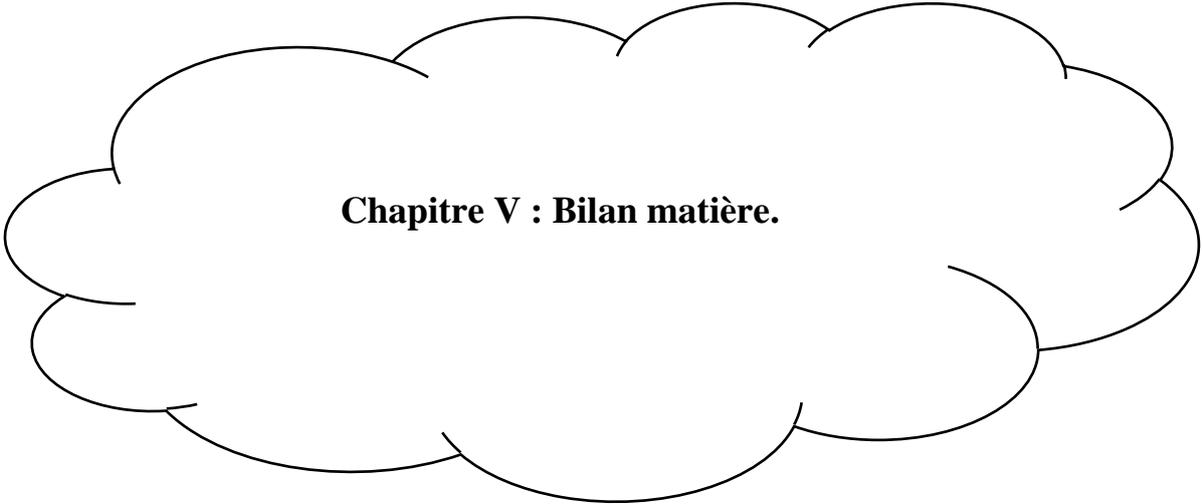
Aujourd'hui, les aciers spéciaux au Cr-Ni ont pratiquement résolu le problème. Ces aciers peuvent tolérer le soufre en présence d'oxygène. Ce dernier forme un oxyde de surface résistant à la corrosion. Aujourd'hui, les principales améliorations du procédé visent la récupération de chaleur et le rendement.

#### IV.4.2.2. Urée-formaldéhyde (UF) résines :

La chimie basique des résines UF consiste en une addition progressive d'urée et de formaldéhyde à une résine de poids moléculaire modeste. Le mode d'interaction est déterminé par les groupes fonctionnels. L'urée réagit comme une amine, le formaldéhyde comme un glycol. Lors de la formation des produits de réaction initiaux, de l'eau est libérée.

Le chemin de réaction dépend du pH, de la concentration, du rapport molaire, de la température, du temps de réaction et de la séquence des réactions. De toute évidence, ces paramètres permettent un grand nombre de permutations et constituent un système complexe, en dépit du fait que seuls deux réactifs avec des groupes fonctionnels simples sont présents.

Actuellement, un nouvel intérêt a attiré l'attention sur les réactions UF. Ceci est dû aux progrès des méthodes analytiques instrumentales avancées qui permettent de déterminer la composition des résines lors de la fabrication. [27]



**Chapitre V : Bilan matière.**

## V.1 Introduction :

Les bilans matières sont à la base de la conception des processus, un bilan matière repris sur l'ensemble du processus déterminé les quantités de matière première nécessaires et les produits fabriqués, l'équilibre sur le processus individuel jusqu'à ce que les flux et la composition du flux de processus soient définis, l'équation générale de conversion de tout processus peut être écrite comme suit :

$$\text{Sortie} = \text{Entrée} + \text{Accumulation}$$

Pour un processus en régime permanent, le terme d'accumulation est nul, Si une équation chimique a lieu, une espèce chimique particulière peut se former ou être consommée. Mais s'il n'y a pas réaction chimique, l'équilibre, l'équilibre en régime permanent se réduit à :

$$\text{Sortie} = \text{entrée}$$

Une équation d'équilibre peut être écrite pour chaque espèce identifiable séparément présente, élément, composés et pour le matériel total

## V.2 Cas réel :

### V.2.1 Section 100 (distribution du gaz naturel) :

On doit faire un bilan de matière sur le gaz naturel dans la section 100, afin de déterminer le débit total à l'entrée de cette section.

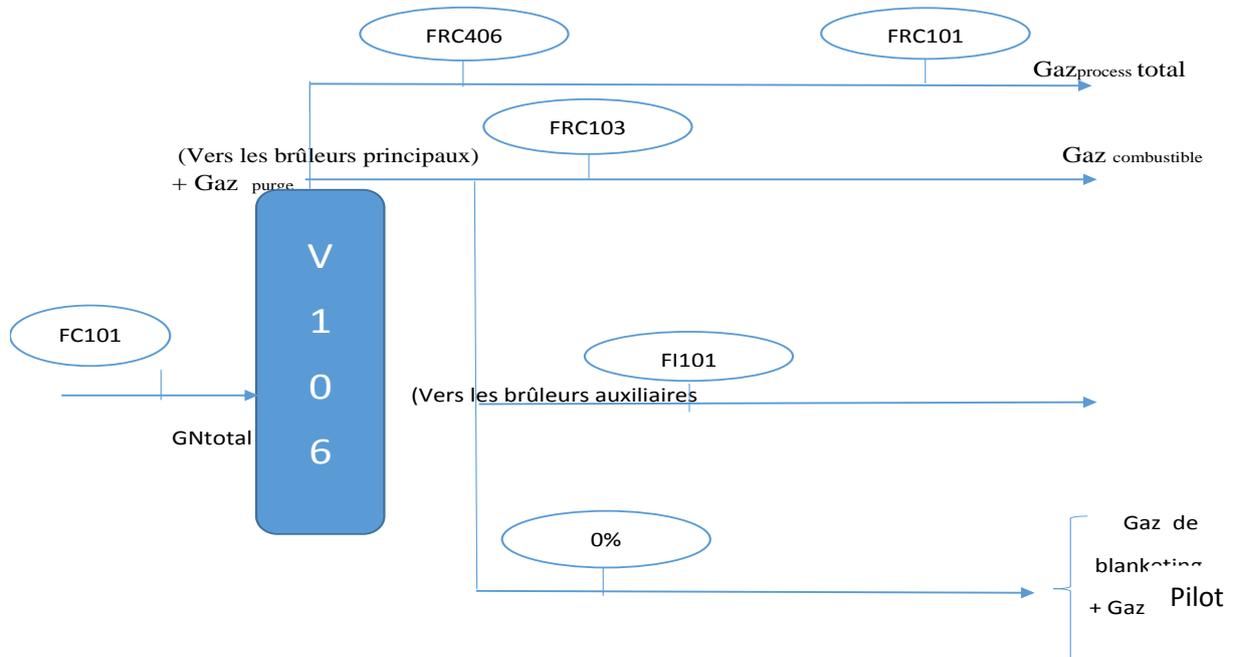


Figure V. 1:Schéma de la section 100 (distribution du gaz naturel).

### Avec :

- **V106** : ballon de distribution ;
  - **FS101** : indicateur sur terrain du débit du gaz naturel total à l'entrée de la section 100 ;
  - **FRC406** : vanne qui indique le débit du gaz d'H<sub>2</sub> venant de la section 400 (section de compression) injecté au niveau de la section 100, exactement dans la ligne du gaz de process vers la zone de radiation ;
  - **FRC101** : vanne qui indique le débit du gaz de process total (GN + G d'H<sub>2</sub>) ;
  - **FRC103** : vanne qui indique le débit du gaz naturel combustible dirigé vers les brûleurs principaux (zone de radiation)
  - **Fi101** : vanne qui indique le débit du gaz naturel combustible destiné aux brûleurs auxiliaires (zone de convection).
  - D'après le schéma donné ci-dessus, on établit le bilan suivant :
- 
- Débit total du gaz naturel à l'entrée de la section 100 :

$$\mathbf{FS101 = FRC\ 101+ Fi101 + FRC103 - FRC406}$$

(Tous les débits sont pris de la salle de contrôle DCS dans le cas réel)

### Avec :

$$\mathbf{FRC101 = 11236\ Nm3/h,}$$

$$\mathbf{Fi101 = 900.8\ Nm3/h,}$$

$$\mathbf{FRC103= 2427.3\ Nm3/h,}$$

$$\mathbf{FRC\ 406= 422\ Nm3/h,}$$

### Donc :

Le débit total à l'entrée de la section 100 est :

$$\mathbf{FS101= 11236 + 900.8 + 2427.3 + 422 = 14142.1\ Nm3/h,}$$

$$\mathbf{FS101= 14142.1\ Nm3/h}$$

### **V.2.2 Section 200 (Four de steam reforming):**

La section 200 est la section principale qui consomme le plus du gaz naturel, c'est là où se passe la réaction de steam reforming, donc on doit chercher les débits suivants : Gaz combustible total : Gaz naturel combustible Gaz purge (vers les brûleurs principaux) ;

Gaz processus total : Gaz naturel + Gaz d'H<sub>2</sub> donné par la vanne FRC101 (vers la zone de radiation) ;

Gaz synthèse : Gaz de synthèse donné par un indicateur sur terrain.

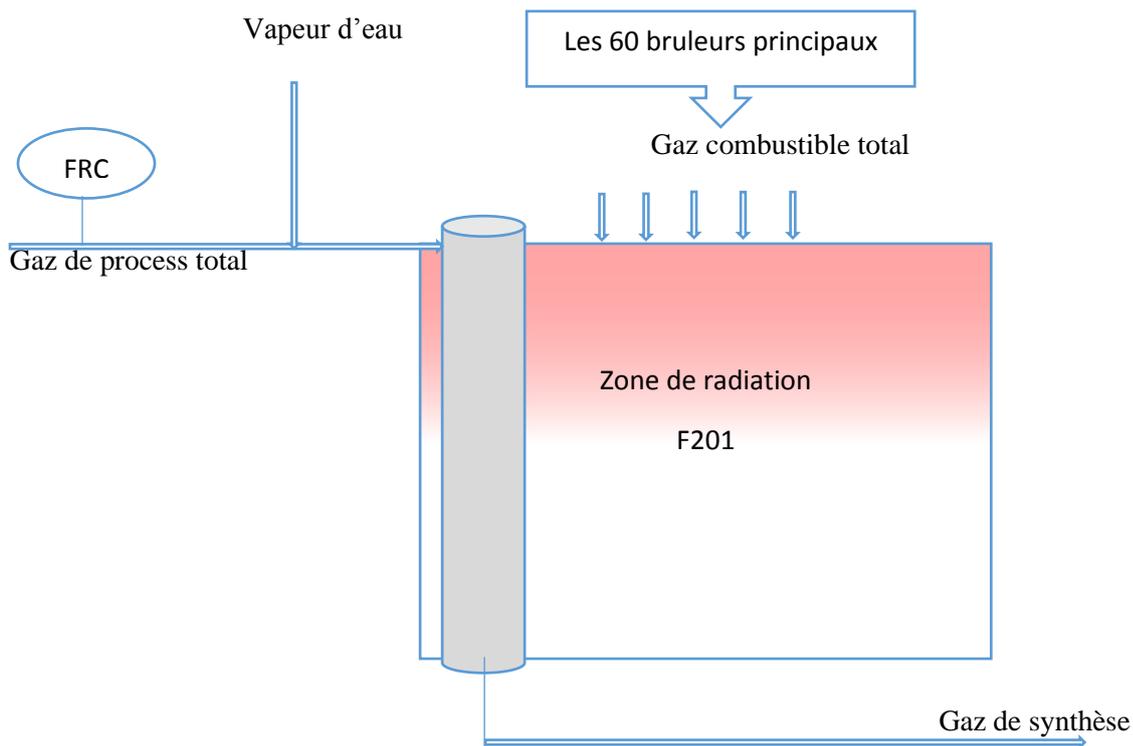


Figure V. 2 Schéma simplifié du four Steam reforming F201 (zone de radiation).

$$\text{Gaz combustible total} = \text{Gaz naturel combustible} + \text{Gaz purge}$$

**Le gaz de purge** : c'est le gaz venu de la section 500 (synthèse de méthanol), il est calculé par un bilan suivant le schéma donné ci-dessous :

**Avec :**

- **FR501** : vanne qui indique le débit du mélange de gaz venu de séparateur V502 (METOH/GAZ) ;
- **FR502** : vanne qui indique le débit du gaz venu du ballon flash V503 ;
- **Fi504** : vanne qui indique le débit du gaz d'étanchéité ;
- **V501** : réacteur de synthèse ;
- **V502** : ballon séparateur MeOH/Gaz ;
- **V503** : ballon flash. MeOH brut

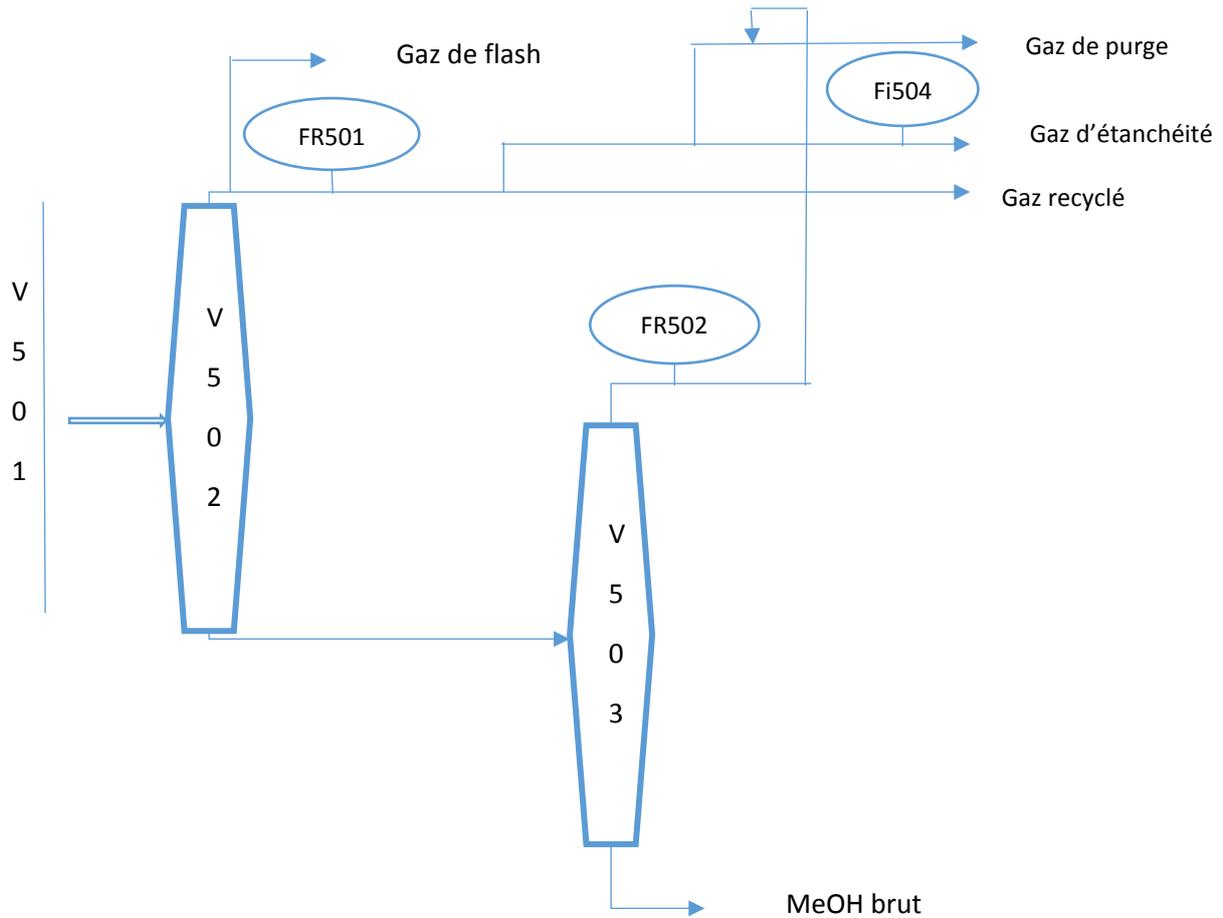


Figure V. 3:Schéma descriptif du circuit du gaz de purge.

**Avec :**

**FR501**= 12115.5 Nm<sup>3</sup>/h,

**FR502** = 87.5 Nm<sup>3</sup>/h,

**FI504**= 763.0 Nm<sup>3</sup>/h,

**FI405** = 814.2 Nm<sup>3</sup>/h,

$$D_{\text{purge}} = \text{FR501} + \text{FR502} - \text{FI504} + \text{FI405}$$

**Donc :**

$$D_{\text{purge}} = 12115.5 + 87.5 - 763 + 814.2 = 12254.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$D \text{ purge} = 12254.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

On a : **Débit de Gaz combustible total** = Gaz purge + Gaz naturel combustible

$$\text{Débit de Gaz combustible total} = 12154.2 + 2427.3$$

$$\mathbf{D \text{ Gaz combustible total} = 1468.5 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

**Débit de Gaz processus total** = 11236 Nm<sup>3</sup>/h.

**Débit Gaz synthèse** = 69201.97 Nm<sup>3</sup>/h (d'après un indicateur sur terrain).

### V.3 Cas design (Sans injection de CO<sub>2</sub>) :

#### V.3.1 Section 100 :

- Le débit total à l'entrée de la section 100 est : 11560 Nm<sup>3</sup>/h

#### V.3.2 Section 200 :

- Débit du gaz de process total (FRC101) :

$$\mathbf{D \text{ Gaz process total} = 12708 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

- Débit du gaz de purge :

$$D \text{ purge} = FR501 + FR502 - FI504 + FI405$$

$$D \text{ purge} = 21806 + 141 - 780 + 66.5 = 21233.5$$

$$\mathbf{D \text{ purge} = 21233.5 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

- Débit du Gaz combustible total :

$$D \text{ Gaz combustible total} = \text{FRC103} + D \text{ purge}$$

$$= 1071 + 21233.5$$

$$= 22304.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$\mathbf{D \text{ Gaz combustible total} = 22304.5 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

- Débit du gaz de synthèse :

$$Fi402 = 69201.97 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (dans les conditions normales).}$$

$$\mathbf{T \text{ réel} = 1168.15 \text{ K} \text{ et } \mathbf{P \text{ réel} = 23.69 \text{ atm}}$$

**Conversion de débit vers m<sup>3</sup>/h :**

$$\frac{PV}{P'V'} = \frac{nRT}{nRT'} \quad \rightarrow \quad V' = \frac{T'}{T} \times \frac{p}{p'} \times V$$
$$= \frac{1168.15 \text{ (K)} \times 1(\text{atm}) \times 69201.97 \text{ (Nm}^3/\text{h)}}{273.15(\text{k}) \times 23.69(\text{atm})}$$
$$= 12500 \text{ m}^3/\text{h}$$

Débit du gaz de synthèse est de : **12500 m<sup>3</sup>/h**

**D gaz de synthèse= 12500 m<sup>3</sup>/h**

### V.4 Comparaison entre le cas réel et design :

#### V.4.1 Section 100 :

- Débit total du gaz naturel à l'entrée de la section 100 (distribution de gaz naturel) :

**D Gaz naturel réel= 14142.1 Nm<sup>3</sup>/h**

**D Gaz naturel design = 11560 Nm<sup>3</sup>/h**

**Ecart = 22.33%**

- ❖ La consommation a augmenté de : 22.33% par rapport au design.

#### V.4.2 Section 200 :

- Débit du gaz de process total (FRC101) :

**D Gaz process réel =11236 Nm<sup>3</sup>/h**

**D Gaz process design =12708 Nm<sup>3</sup>/h**

**Ecart = 11.58 %**

Le gaz de process a diminué de 11.58 % par rapport au design.

- Débit de gaz de purge au niveau de la section 500 :

**D Gaz purge réel = 12254.2 Nm<sup>3</sup>/h**

**D Gaz purge design = 19110.15 Nm<sup>3</sup>/h**

**Ecart = 35,87%**

## Chapitre V : Bilan matière

---

Le débit de gaz de purge a diminué de 36,412% par rapport au design. Ce gaz vient de la section 500 (synthèse du MeOH). Sa diminution montre le bon fonctionnement du réacteur, mais cela influe sur le débit du gaz combustible total.

- Débit de gaz combustible sans l'ajout du gaz purge :

**D Gaz combustible réel = 2427.3 Nm<sup>3</sup>/h**

**D Gaz combustible design = 963.9 Nm<sup>3</sup>/h**

**Ecart = 60.28%**

Le gaz combustible a augmenté de **60.28%** par rapport au design, et cela est dû à l'augmentation de la valeur du rapport Vapeur/ Carbone qui est égale à **3.7** au lieu de **3.3** moles de H<sub>2</sub>O pour une mole de Carbone), sans oublier la diminution du gaz de purge.

- Débit de gaz de synthèse :

**D Gaz synthèse réel = 12500 m<sup>3</sup>/h**

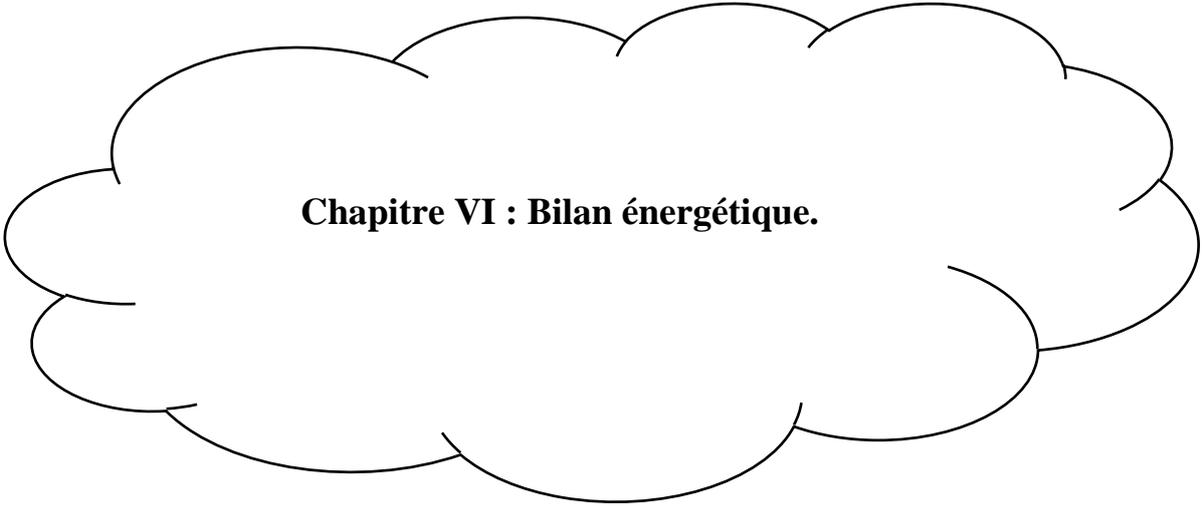
**D Gaz synthèse design = 14353.02 m<sup>3</sup>/h**

**Ecart = 14.82%**

Tableau V.1 : Bilan matière de la section 200.

	Cas réel	Cas design	Ecart (%)
<b>D Gaz naturel</b>	<b>14142.1</b>	<b>11560</b>	<b>22.33</b>
<b>D Gaz process</b>	<b>11236</b>	<b>12708</b>	<b>11.58</b>
<b>D Gaz purge</b>	<b>12254.2</b>	<b>19110.15</b>	<b>35,87</b>
<b>D Gaz combustible</b>	<b>2427.3</b>	<b>963.9</b>	<b>60.28</b>
<b>D Gaz synthèse</b>	<b>12500</b>	<b>14353.02</b>	<b>14.82</b>

Le débit de gaz de synthèse a diminué de malgré l'augmentation de la charge GN principalement au niveau de la section 200, qui traduit un mauvais fonctionnement du four. C'est pour cela qu'on doit faire un bilan énergétique sur le four de Steam reforming (section 200), afin de connaître les causes de ce problème.



**Chapitre VI : Bilan énergétique.**

### **VI.1. Introduction :**

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 étant le rapport entre la quantité de chaleur absorbée par la charge réchauffée par les réactions dans le cas d'un four- réacteur comme le reformeur et celle absorbée par la zone de convection. Dans le cas de préchauffage de la matière première, et dans le cas de 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 lors de dissipation des fumées à température encore assez élevée.

### **VI.2. Détermination du rendement du four Steam reforming :**

L'unité est conçue de telle façon que la plus grande partie de la chaleur dégagée est récupérée dans l'équipement de production de vapeur, qui se trouve dans la section de convection du four de reforming et dans la section de refroidissement du gaz de synthèse. Cette production de vapeur permet de faire tourner les machines les plus importantes, telles que les turbines à vapeur et par conséquent d'économiser de l'énergie électrique. La quantité de chaleur dégagée par la combustion du gaz naturel sert :

- A élever la température de la charge du four ;
- Produire de la vapeur HP au niveau de la section F205 ;
- Surchauffer la vapeur HP pour la turbine du compresseur ;
- Réchauffer l'eau déminéralisée au niveau de la section F206.

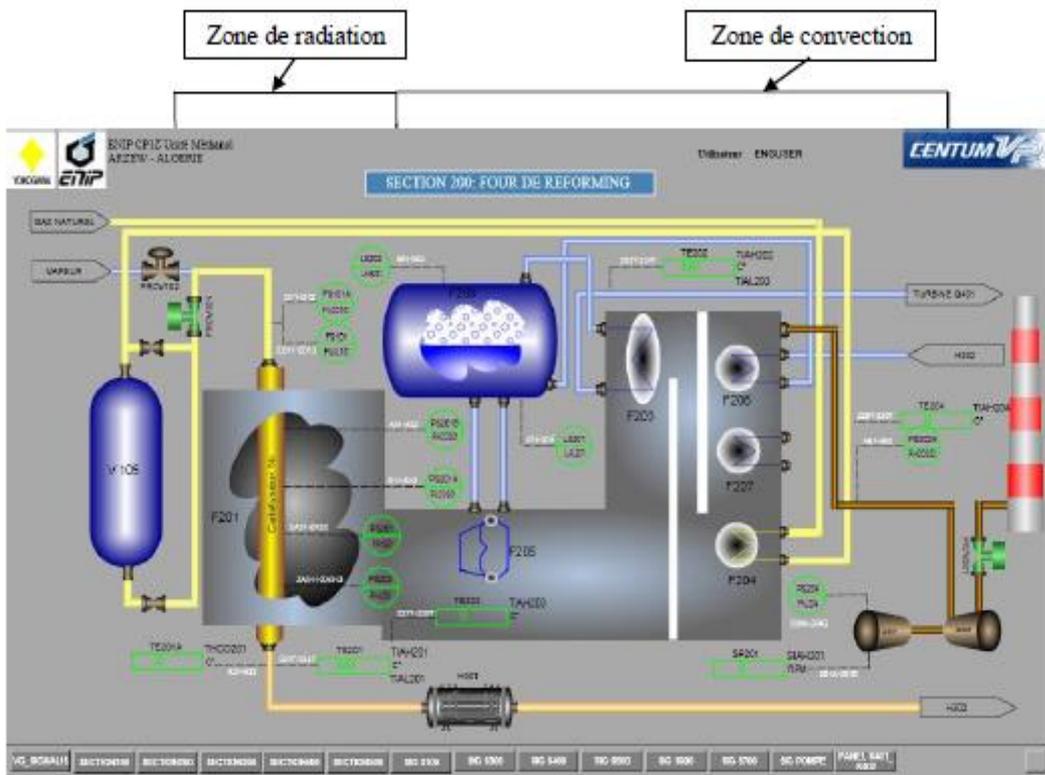


Figure VI 1. Schéma de la section 200 (Four steam reforming).

A l'entrée de four on a :

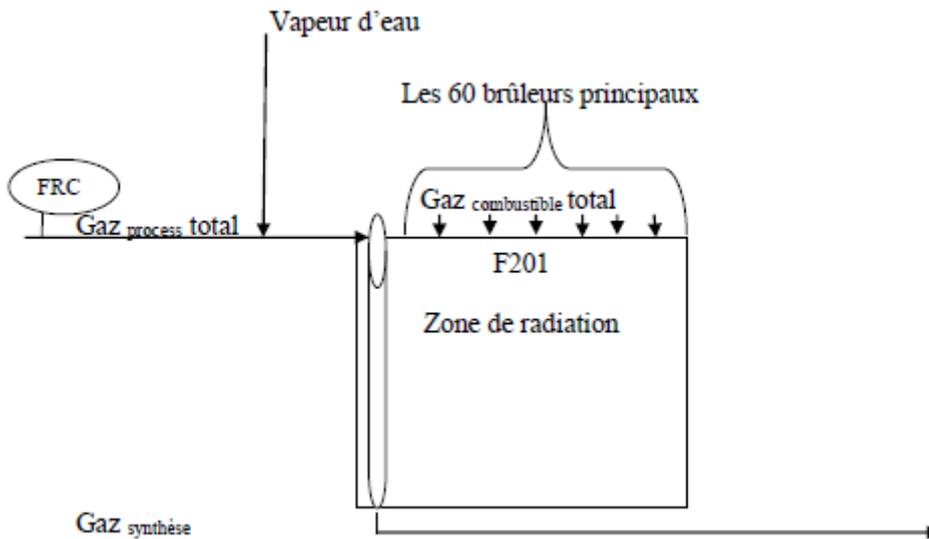


Figure VI 2. Schéma simplifié du four Steam reforming F201 (zone de radiation).

## Chapitre VI. Bilan énergétique

---

### a) Zone de radiation : (section reforming)

Le gaz process ainsi que la vapeur qui sont dirigés vers le collecteur principal alimentent la zone de radiation à  $T_{\text{Mélange}} = 364^{\circ}\text{C}$  et  $P = 29\text{bars}$ .

Le gaz naturel désulfuré mélangé à la vapeur d'eau surchauffée alimente donc le four de reforming à  $360^{\circ}\text{C}$  et passe à l'intérieur des tubes où la réaction a lieu en présence 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  $895.5^{\circ}\text{C}$  et  $23\text{atm}$  est un gaz de synthèse composé principalement d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), de monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), d'anhydride carbonique ( $\text{CO}_2$ ), de méthane et de vapeur d'eau.

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



### b) 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  $987^{\circ}\text{C}$  (après avoir tenu compte de l'entrée d'air), et sont refroidies dans une série de cinq échangeurs de chaleur jusqu'à une température de  $335^{\circ}\text{C}$ . Ces échangeurs sont munis d'amortisseurs et de by-pass à commande manuelle du côté fumées pour contrôler la quantité de chaleur transférée dans chaque serpentin.

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

**F 205** : Chaudière à circulation naturelle située sous un ballon vapeur F 208. L'eau qui se trouve dans les tubes est généralement en ébullition à  $301^{\circ}\text{C}$  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  $301^{\circ}\text{C}$ .

**F 203** : Surchauffeur de vapeur à turbine qui chauffe toute la vapeur produite dans les chaudières à une température définitive de  $500^{\circ}\text{C}$  à une pression de 85 bars. Le serpentin est divisé en deux sections F 203 A et B pour recevoir un désurchauffeur SM301 (d'après le diagramme T-S de la vapeur d'eau, elle est de type surchauffé).

**F 204** : Le réchauffeur de gaz naturel qui préchauffe le gaz process froid jusqu'à une température de  $450^{\circ}\text{C}$  à une pression de 24 bars. Ce gaz est ensuite dirigé vers le désulfureur.

**F 207** : Surchauffeur de vapeur importée qui chauffe la vapeur MP importée à une température de  $380^{\circ}\text{C}$ .

## Chapitre VI. Bilan énergétique

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

La zone de convection est munie de 4 brûleurs auxiliaires situés en amont de la chaudière F205. Ceux-ci ne sont pas normalement utilisés mais on les met en marche chaque fois que l'on a besoin de plus de vapeur 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 FI101.

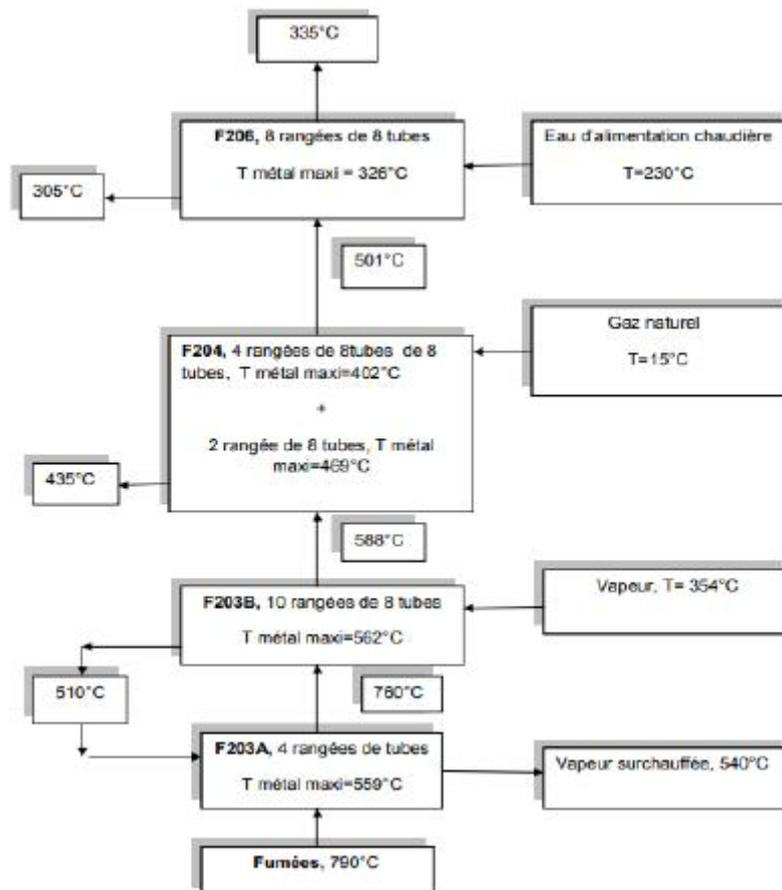


Figure VI 3. Organigramme de la zone de convection (révision, inspection 2007).

Pour calculer le rendement du four de Steam reforming, on détermine :

1. La quantité de la chaleur libérée par le four ;
2. Le débit et la composition des fumées produites ;
3. La quantité de chaleur absorbée en zone de radiation ;
4. La quantité de chaleur absorbée en zone de convection.

## Chapitre VI. Bilan énergétique

### VI.2.1. 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).

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

- Débit et composition de chaque combustible :

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

Tableau VI 1. Débit et composition de chaque combustible.

Composition	Zone de radiation		Zone de convection
	Yi du gaz naturel	Yi du gaz de purge	Yi du gaz naturel
CH <sub>4</sub>	0.835	0.11	0.835
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.077	-	0.077
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.019	-	0.019
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0028	-	0.0028
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0042	-	0.0042
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0009	-	0.0009
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0004	-	0.0004
N <sub>2</sub>	0.056	0.043	0.056
CO <sub>2</sub>	0.0021	0.032	0.0021
H <sub>2</sub>	-	0.782	-
CO	-	0.026	-
	<b>Débit = 2427.3 Nm<sup>3</sup>/h</b>	<b>D=1254.2 Nm<sup>3</sup>/h</b>	<b>D=900.8 Nm<sup>3</sup>/h</b>

Détermination de la quantité de chaleur libérée par la combustion du gaz naturel Q<sub>GN</sub> (brûleurs principaux) :

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

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

Avec :

**PCI<sub>moy</sub>** : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (en kcal/mole) ;

**PCI<sub>i</sub>** : Pouvoir calorifique inférieur d'un composé ;

**D<sub>GN</sub>** : Débit molaire du gaz naturel (en kmole/h).

## Chapitre VI. Bilan énergétique

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

Tableau VI 2.  $PCI_{moy}$  du gaz naturel.

Composé	$Y_i$	$PCI_i$ (Kcal/mole)	$y_i \times PCI_i$ (kcal/mole)
CH <sub>4</sub>	0.835	191.760	160.119
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.077	341.261	26.277
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.019	488.527	9.282
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0028	633.744	1.774
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0042	635.384	2.669
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0009	780.120	0.702
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0009	782.040	0.704
nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.0004	928.930	0.371
N <sub>2</sub>	0.056	0	0
CO <sub>2</sub>	0.0021	0	0
<b>Total</b>	1		202.44

$PCI_{moy}$  du gaz naturel = **202.44 kcal/mole**

Débit du gaz naturel est de :

$$D_{GN} = 2427,3 (\text{Nm}^3/\text{h}) * \frac{1}{v_m} (\text{kmole}/\text{m}^3) = 2427,3/22,4$$

$$D_{GN} = \mathbf{108.361 \text{ Kmole/h}}$$

La quantité de la chaleur libérée lors de la combustion du gaz naturel (zone de radiation) est de :

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

$$Q_{GN} = (202,44 * 10^3) * 108,361$$

$$Q_{GN} = \mathbf{21936.601 * 10^3 \text{ Kcal/h}}$$

➤ 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 :

$$Q_{GPurge} = D_{GPurge} \times PCI_{moy}$$

Où :

$PCI_{moy}$  : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz de purge (en kcal/mole) ;

## Chapitre VI. Bilan énergétique

$D_{G\text{Purge}}$  : Débit molaire de gaz de purge (en Kmole/h).

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

Tableau VI .3.  $PCI_{\text{moy}}$  du gaz de purge.

Composé	$Y_i$	$PCI_i$ (Kcal/mole)	$Y_i \times PCI_i$ (Kcal /mole)
CO	0.026	67.588	1.757
CO <sub>2</sub>	0.039	0	0
CH <sub>4</sub>	0.11	191.759	21.093
N <sub>2</sub>	0.043	0	0
H <sub>2</sub>	0.782	57.798	45.198
<b>Total</b>	<b>1,00</b>		<b>68 ,048</b>

$PCI_{\text{moy}}$  du gaz de purge = **68,048 kcal/mole.**

Le débit du gaz de purge :

$$D_{G\text{Purge}} = 12254,2 (\text{Nm}^3/\text{h}) * \frac{1}{v_m} (\text{kmole}/\text{m}^3) = 12254,2 * 1/22.4$$

$$D_{G\text{Purge}} = \mathbf{547,0625 \text{ kmole/h}}$$

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

$$Q_{G\text{Purge}} = D_{G\text{Purge}} \times PCI_{\text{moy}}$$

$$Q_{G\text{Purge}} = 547,0625 * (68.048 * 10^3)$$

$$Q_{G\text{Purge}} = \mathbf{37226.47 * 10^3 \text{ Kcal /h}}$$

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

$$Q_{F201} = Q_{GN} + Q_{G\text{Purge}}$$

$$Q_{F201} = (21936.601 + 37226.47) * 10^3$$

Donc :

$$Q_{F201} = \mathbf{59163,076 * 10^3 \text{ Kcal/h}}$$

➤ Détermination de la quantité de chaleur libérée par les brûleurs auxiliaires  $Q_{GN(AUX)}$ :

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

$$Q_{GN(AUX)} = D_{GN(AUX)} \times PCI_{\text{moy}}$$

Où :

## Chapitre VI. Bilan énergétique

---

$PCI_{moy}$  : Pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (en kcal/kmole) ;

$D_{GN (Aux)}$  : Débit molaire du gaz naturel vers les brûleurs auxiliaires (en kmole/h) ;

$PCI_{moy}$  du gaz naturel est : **202,44kcal/mole.**

Le débit du gaz naturel brûlé :

$$D_{GN (AUX)}=900,8 \text{ (Nm}^3\text{/h)} * \frac{1}{v_m} \text{ (kmole/m}^3\text{)} = 900,8 / 22.4$$

$$D_{GN (AUX)}= \mathbf{40,214 \text{ kmole/h}}$$

La quantité de la chaleur libérée par les brûleurs auxiliaires est :

$$Q_{GN (Aux)} = D_{GN (Aux)} \times PCI_{moy}$$

$$Q_{GN (Aux)} = \mathbf{40,214 * 202,44 * 10^3}$$

$$Q_{GN (Aux)} = \mathbf{8140,922 * 10^3 \text{ Kcal /h}}$$

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

$$Q_{Four} = Q_{F201} + Q_{GN (Aux)}$$

$$Q_{Four} = (59163,076 + 8140,922) * 10^3$$

Donc :

$$Q_{Four} = \mathbf{67303,998 * 10^3 \text{ kcal/h}}$$

### VI.2.2. Détermination du débit des fumées sortie four :

- 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 brûleurs principaux et au niveau des brûleurs auxiliaires afin qu'on puisse supposer que la combustion est complète.

#### VI.2.2.1. Combustion du gaz naturel :

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



## Chapitre VI. Bilan énergétique



Pour un débit du gaz naturel brûlé  $D_{GN} = 108,361 \text{ kmole/h}$ .

Les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau VI .4. Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel.

Composition	$y_i$	Débit réactif (kmole/h)	Débit O <sub>2</sub> (Kmole/h)	Débit CO <sub>2</sub> (Kmole/h)	Débit H <sub>2</sub> O (Kmole/h)	Débit N <sub>2</sub> (Kmole/h)
N <sub>2</sub>	0.056	6.068	-	-	-	6.068
CH <sub>4</sub>	0.835	90.481	180.962	90.481	180.962	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.077	8.344	29.204	16.688	25.032	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.019	2.059	10.295	6.177	8.236	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.007	0.759	4.934	3.036	3.795	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0009	0.098	0.784	0.49	0.588	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.0004	0.043	0.409	0.258	0.301	-
CO <sub>2</sub>	0.0021	0.228	-	-	-	-
<b>Total</b>	<b>1</b>	<b>108.08</b>	<b>226.588</b>	<b>117.13</b>	<b>218.914</b>	<b>6.068</b>

### VI.2.2.2. Combustion du gaz de purge :



Pour un débit du gaz de purge  $D_{G \text{ Purge}} = 547,0625 \text{ kmole/h}$ .

Les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau suivant :

## Chapitre VI. Bilan énergétique

Tableau VI .5. Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge.

Composition	$y_i$	Débit réactif (kmole/h)	Débit O <sub>2</sub> (kmole/h)	Débit CO <sub>2</sub> (kmole/h)	Debit H <sub>2</sub> O (kmole/h)	Débit N <sub>2</sub> (kmole/h)
CO	0.026	14.224	28.448	14.224	28.448	-
CO <sub>2</sub>	0.039	21.335	-	21.335	-	-
CH <sub>4</sub>	0.11	60.177	120.354	60.177	120.35	-
N <sub>2</sub>	0.043	23.524	-	-	-	23.524
H <sub>2</sub>	0.782	427.803	213.902	-	427.803	-
Total	1	547.063	362.704	95.736	576.605	23.524

Selon les deux tableaux :

a- Le débit d'oxygène total :

$$D_{O_2\text{Total}} = D_{O_2}(\text{GN}) + D_{O_2}(\text{GP})$$

$$D_{O_2\text{Total}} = 226.588 + 362.704$$

$$D_{O_2\text{Total}} = \mathbf{589, 292\text{kmole/h}}$$

b- Le débit de CO<sub>2</sub> total :

$$D_{CO_2\text{Total}} = D_{CO_2\text{Total}}(\text{GN}) + D_{CO_2\text{Total}}(\text{GP})$$

$$D_{CO_2\text{Total}} = 117.,13 + 95,736$$

$$D_{CO_2\text{Total}} = \mathbf{212,866\text{ kmole/h}}$$

c- Le débit de vapeur d'eau total :

$$D_{H_2O\text{Total}} = D_{H_2O\text{Total}}(\text{GN}) + D_{H_2O\text{Total}}(\text{GP})$$

$$D_{H_2O\text{Total}} = 218,914 + 576,605$$

$$D_{H_2O\text{Total}} = \mathbf{795, 519\text{ kmole/h}}$$

d- Le débit d'azote inerte total :

$$D_{N_2\text{Total}} = D_{N_2\text{Total}}(\text{GN}) + D_{N_2\text{Total}}(\text{GP})$$

$$D_{N_2\text{Total}} = 6,068 + 23,524$$

$$D_{N_2\text{Total}} = \mathbf{29, 592\text{ kmole/h}}$$

Le débit d'oxygène nécessaire à la combustion est de **589,292 kmole/h**, donc le débit d'air sera :

La composition de l'air est de 20,9% en oxygène et 79,1% en azote.

## Chapitre VI. Bilan énergétique

---

Le débit d'air ( $D_{\text{air}}$ ) égal à :

$$D_{\text{air}} = 100\% * (DO_2/20, 9\%) = 4, 78 * DO_2$$

$$D_{\text{air}} = 2819, 579 \text{ kmole/h}$$

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

$$D_{\text{air}} = 2819, 579 * (0.20+1)$$

$$D_{\text{air}} = 3383, 495 \text{ Kmole /h}$$

Le débit d'oxygène  $DO_2$  sera:  $DO_2 = \frac{1}{4.7847} * D_{\text{air}}$

$$DO_2 (20.9\%) = 707, 150 \text{ kmole/h}$$

Le débit d'azote  $DN_2$  sera :  $DN_2 = \frac{79.1}{100} * D_{\text{air}}$

$$DN_2 = 79.1 * D_{\text{air}}$$

$$DN_2 (79.1\%) = 2676, 345 \text{ kmole/h}$$

Le débit d'oxygène en excès :

$$DO_2 \text{ en excès} = 707,150 * 0.2$$

$$DO_2 \text{ en excès} = 141, 43 \text{ kmole/h}$$

Le débit d'azote en excès :

$$DN_2 \text{ en excès} = DN_2 (79,1\%) + DN_2 (\text{total})$$

$$DN_2 \text{ en excès} = 2676,345 + 29,592$$

$$DN_2 \text{ en excès} = 2705,937 \text{ kmole/h}$$

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

Composition des fumées des brûleurs principaux.

Tableau VI.6. Débit des réactifs et des produits de combustion du gaz de purge.

Composition	Débit (K mole/h)	Composition %
<b>O<sub>2</sub></b>	141.78	3.68
<b>N<sub>2</sub></b>	2705.937	70.17
<b>CO<sub>2</sub></b>	212.866	5.52
<b>H<sub>2</sub>O</b>	795.519	20.63
<b>Total</b>	3856.102	100

### VI.2.3. 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 ;
  - b. Calcul de la quantité de chaleur des produits de réaction ;
2. Détermination de la quantité de chaleur de la réaction :

➤ Détermination de la quantité de chaleur absorbée en zone de radiation :

$Q_{ZR}$  : La quantité de chaleur absorbée dans la zone de radiation.

La quantité de chaleur absorbée en zone de radiation :

$$Q_{ZR} = Q_2 - Q_1$$

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

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

➤ Détermination de la quantité de chaleur des réactifs  $Q_1$  :

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

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

Où :

$D_{(GN+ vapeur)}$  : Débit total de la charge composée de gaz process et de la vapeur d'eau (kmole/h) ;

$\Delta H_{réactifs}$  : enthalpie des réactifs Kcal/Kmole (annexe II).

Tel que :

$$\Delta H_{Réactifs} = \sum (\Delta H_f^\circ + \int_{298}^{637.15} C_p \text{ réactifs } dt + \int_{637.15}^{1168.65} C_p \text{ réactifs } dt) i$$

$C_p \text{ réactifs}$  : la chaleur spécifique molaire à pression constante des constituants (annexe I) ;

$$C_p = a + b T + c T^2$$

$\Delta H_f^\circ$  : l'enthalpie standard de formation des réactifs Kcal/Kmole ;

$i$  : composé.

## Chapitre VI. Bilan énergétique

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dt \quad \text{et} \quad \Delta H = [aT + b/2T^2 + c/3 T^3]_{T_1}^{T_2}$$

Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau VI .7. Récapitulatif de la chaleur des réactifs.

Composition	Yi	$\Delta H^\circ$ formation	$\Delta H$ (637,15k)	$\Delta H$ (1168.65k)	$\Delta H$ (298k)
CH <sub>4</sub>	0.1989	-17889	-5723.46	-15357.58	-1975.36
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0183	-20236	-8101.76	-21947.56	-2187.27
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0045	-24820	-10919.01	-28587.6	-2612.38
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0006	-31452	-14225.28	-36401.25	-3363.75
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.001	-29812	-14834.09	-38386.02	-3834.59
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0002	-36920	-17673.049	-44504.707	-4217.72
n C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.000095	-35000	-18429.44	-47444.59	-4826.61
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.013	-39360	-21928.85	-55600.713	-5746.77
H <sub>2</sub> O	0.7617	-57798	-4781.95	-7971.13	-2292.76
CO <sub>2</sub>	0.0005	-94052	-5565.70	-11518.62	-2144.69
N <sub>2</sub>	0.0133	0	-4488.48	-8837.73	-2057.45

$\Delta H \left[ \frac{637.15}{298} \right]$	$\Delta H \left[ \frac{1168.65}{637.15} \right]$	$\Delta H(xi) = \Delta H^* y_i$
-3748.1	-9634.12	-6219.85
-5914.49	-13845.89	-731.93
-8306.63	-17668.59	-228.58
-10861.53	-22175.97	-38.69
-10999.16	-23551.93	-64.36
-13455.33	-26831.658	-15.44
-13602.83	-29015.156	-7.373
-16182.08	-33671.86	-1159.78
-2489.19	-3189.18	-48349.95
-3421.01	-5952.92	-4.73
-2431.03	-4349.25	-90.18

D'après les résultats des deux tableaux la chaleur des réactifs :

$$\Delta H_{\text{Réactifs}} = \sum \Delta H (xi) * \Delta H^* y_i$$

$$\Delta H_{\text{Réactifs}} = - 56910,863 \text{ kcal/ kmole}$$

**Débit (GN+ VAPEUR) :**

$$D_{\text{vapeur}} = 35883.9 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * \frac{\text{K mole}}{\text{Kg}} \left( \frac{1}{18} \right) = 1993,55 \text{ K mole/h}$$

$$D_{\text{GN}} = 11236 \text{ Nm}^3/\text{h} * \frac{1}{V_m} = 501,607 \text{ K mole/h}$$

$$\text{Débit}_{\text{Tot}} = 501.607 + 1993.55$$

$$\text{Débit}_{\text{Tot}} = 2496,457 \text{ K mole/h}$$

## Chapitre VI. Bilan énergétique

$$Q_1 = 2496,457 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} * (-56910,863 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}})$$

$$Q_1 = -142,08 * 10^6 \text{ Kcal/Kmole}$$

➤ Détermination de la quantité de chaleur des produits  $Q_2$  :

$$Q_2 = DG_S * \Delta H_{\text{produit}}$$

$$DG_S = 12500 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Tableau VI .8. Résultats des calculs de la chaleur des produits.

Composant	$y_i$	$\Delta H^\circ$	298	1168.65	$y_i * \Delta H$ $\int_{298}^{1168.65}$	$y_i * \Delta H^\circ$
N <sub>2</sub>	0.01	0	-2054.438	-10185.661	-62.6219	0
CO <sub>2</sub>	0,064	-94052	-1876.721	-11518.62	-9378.95	-6019.33
CO	0,089	-26416	-2017.005	-8816.1	-112.85	-2351.024
CH <sub>4</sub>	0,032	-17889	-1690.821	-15357.18	-433.41	-572.448
H <sub>2</sub>	0,478	0	-1957.068	-8359.84	-2992.67	0
H <sub>2</sub> O	0,327	-57798	-2297.386	-7971.13	-1873.67	18899.94
<b>Total</b>	1				-8517.88	-27842.72

$$\Delta H_{\text{produits}} = -36360,64 \text{ Kcal/Kmole.}$$

$$V_n \left\{ \begin{array}{l} 273,15 \text{ k} \\ 1 \text{ atm} \end{array} \right. V_n \left\{ \begin{array}{l} 1168,65 \text{ k} \\ 24 \text{ bars} \end{array} \right. p = \frac{1168,65 \text{ k}}{1,01325 \text{ bars}}$$

$$P = 23,686 \text{ atm.}$$

$$\frac{p'v'}{pv} = \frac{nRT'}{nRT}$$

$$V'm = \frac{T'}{T} * V_m * \frac{P}{P'} = \frac{1168,65}{273,15} * 22,4 * \frac{1 \text{ atm}}{23,686}$$

$$V'm = 4,046 \text{ m}^3/\text{mole.}$$

$$DG_S = 12500 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * \frac{1}{4,046} \left( \frac{\text{Kmole}}{\text{m}^3} \right)$$

$$DG_S = 3089,47 \text{ Kmole/h}$$

$$Q_2 = -36360,64 * 3089,47$$

$$Q_2 = -112,33 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$Q_{ZR} = Q_2 - Q_1$$

$$Q_{ZR} = (-112,335 + 142,02) * 10^6$$

$$Q_{ZR} = 29,745 * 10^6 \text{ Kcal/h}$$

## Chapitre VI. Bilan énergétique

---

### VI.2.4. Détermination de la chaleur absorbée en zone de convection :

Quantité de chaleur absorbée par le **F205** (chaudière au niveau de la zone de convection) :

$$Q_{F205} = -D_{\text{fumées}} \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ fumée } dt$$

$$C_p \text{ fumées} = 6,931 + 8,76 \cdot 10^{-4} \cdot T + 12,59 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$T_1 = 1223 \text{ K} \rightarrow T_2 = 1063 \text{ K}$$

$$\Delta H = 6,93 T + 8,76 \cdot 10^{-4} \cdot T^2/2 + 12,59 \cdot 10^{-7} \cdot T^3/3$$

$$\Delta H_1 = -8366,665 \text{ Kcal/Kmole} \quad \Delta H_2 = -9899,429 \text{ Kcal/kmole}$$

$$\Delta H = -1532,764$$

$$Q_{F205} = -D_{\text{fumées}} \cdot \Delta H$$

$$Q_{F205} = -4434,38 \cdot (-1532,764)$$

$$Q_{F205} = 6,79 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

➤ Quantité de chaleur absorbée par le **F204** (réchauffeur de gaz naturel) :

$$Q_{F204} = -D_{GN} \int_{T_1}^{T_2} C_p GN \cdot dt$$

$$D_{GN} = 11236 \text{ Nm}^3/\text{h} \cdot 1/V_m (1/22,4)$$

$$D_{GN} = 501,607 \text{ Kcal/h}$$

$$C_p GN = 4,487 + 1,554 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,023 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$T_1 = 303 \text{ K} \rightarrow 2075,049 \text{ Kcal/Kmole}$$

$$T_2 = 693 \text{ K} \rightarrow 6866,541 \text{ Kcal/Kmole}$$

$$\Delta H = aT + b/2 T^2 + c/3 T^3$$

$$\Delta H = -4791,491 \text{ Kcal/Kmole}$$

$$Q_{F204} = -501,607 \cdot -4791,491$$

$$Q_{F204} = 2,403 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

• Quantité de chaleur absorbée par le **F206** (préchauffeur d'eau déminéralisée) :

## Chapitre VI. Bilan énergétique

---

$$F_{206} = -D_{\text{eau}} \int_{T_1}^{T_2} c_{p\text{eau}} \cdot dt$$

$$D_{\text{eau}} = 66400 \text{ Kg/h} = 3688,89 \text{ Kmole/h.}$$

$$T_1 = 376 \text{ K}$$

$$T_2 = 569 \text{ K}$$

$$Q_{F206} = 6.03 \cdot 10^6 \text{ Kcal/h}$$

- Quantité de chaleur absorbée par le F203 (surchauffeur de vapeur) :

$$Q_{F203} = -D_{\text{vapeur}} \int_{T_1}^{T_2} c_{p\text{eau}} \cdot dt$$

$$D_{\text{eau}} = 35883.9 \text{ Kg/h} = 1993,55 \text{ Kmole/h.}$$

$$T_1 = 569^\circ\text{K} \quad c_{p\text{eau}} = 7,7 + 4,594 \cdot 10^{-4}T + 25,209 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$T_2 = 753^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_1 = -4610.468 \text{ Kcal/Kmole} \quad \Delta H_2 = -6287.115 \text{ Kcal/Kmole}$$

$$\Delta H = -1676.647 \text{ Kcal/Kmole}$$

$$Q_{F203} = 3.34 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{convections}} = \Sigma Q_f = (6,907 + 2,403 + 6.03 + 3,34) \cdot 10^6$$

$$Q_{\text{convection}} = 18,68 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$\eta = \frac{Q_{\text{radiation}} + Q_{\text{con}}}{Q_f} = \frac{29.745 \cdot 10^6 + 18.68 \cdot 10^6}{67,3039 \cdot 10^6} \cdot 100$$

D'où :  $\eta = 71,94\%$

## Chapitre VI. Bilan énergétique

---

Tableau VI.9.les quantités de chaleur absorbé cas design et actuel

	Cas actuel (Kcal/h)	Cas désigne (Kcal/h)
$Q_f$	$67,3039*10^6$	$71,8*10^6$
$Q_{abs}$	$29.745*10^6$	$33,8*10^6$
$Q_{f205}$	$6.79*10^6$	$7,27*10^6$
$Q_{f203}$	$3.34*10^6$	$8,97*10^6$
$Q_{f204}$	$2.403*10^6$	$2,66*10^6$
$Q_{f206}$	$6.03*10^6$	$6.42*10^6$
$Q_{f207}$	Hors service	$0,31*10^6$

Donc :

$$\eta_{actuel} = 71,94\% \quad \eta_{design} = 80,63\%$$

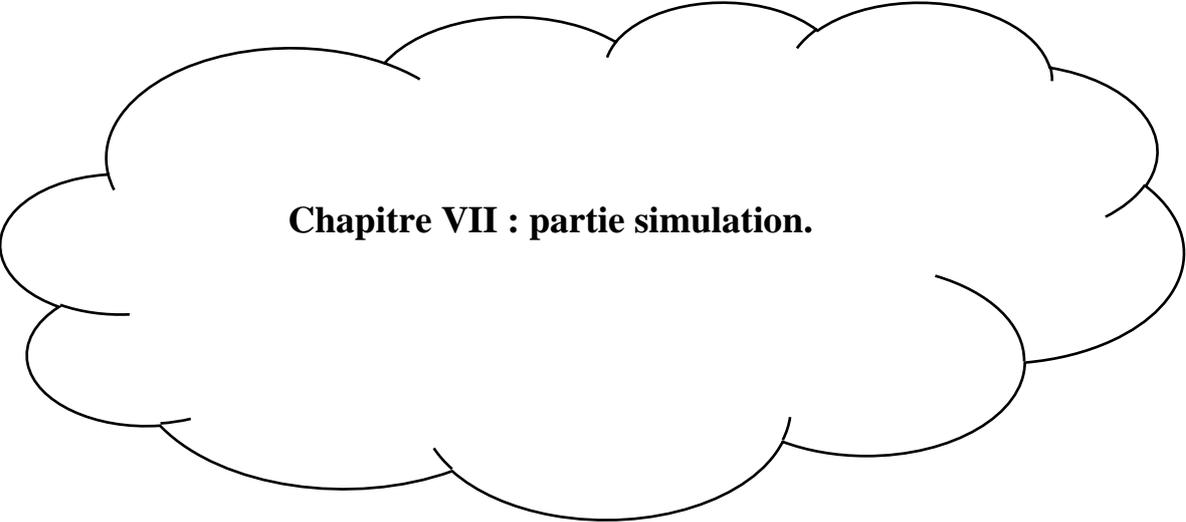
### VI.2.5. Commentaire :

On enregistre une baisse notable du rendement de 80.63% à 71.94% équivalente à 8,69 % de diminution et cela malgré une augmentation de la charge en gaz naturel qui est de l'ordre de 11,45%.

Les raisons pour cela sont multiples :

- Cette variation de rendement est dû à la maintenance du four, vu qu'avec le temps y a la possibilité d'avoir un dépôt de coke qui est localisé au niveau de la zone de radiation contenant le catalyseur à base de nickel, Ce dépôt va diminuer le transfert de chaleur.
- Les réglages des registres d'air ne sont pas respectés au niveau du four, donc :
  - ✓ Soit un excès d'air important donnant des pertes très importantes à partir des fumées,
  - ✓ Soit un excès d'air insuffisant donnant des pertes pour imbrûlés.

Pour mieux contrôler cette combustion, il faut absolument analyser les fumées à la sortie de la cheminée.



**Chapitre VII : partie simulation.**

### VII.1.Problématique :

Vu la croissance de la demande de gaz de synthèse, l'unité nous a proposé d'augmenter la capacité de l'installation allons jusqu'à 120% par rapport à la quantité actuelle, ce qui nous permet d'aller vers la capacité de design, tout on contrôle les paramètres opératoires,

Dans ce cadre, le département technique nous a proposé cette étude, dont le but est d'améliorer la production d'aller vers le design

Afin de bien mener notre étude, nous avons jugé utile de procéder comme suit :

- ✓ Une simulation du procédé avec des paramètres design et la comparaison des résultats du simulateur avec ceux calculés par le designer pour vérifier l'exactitude de la simulation, en utilisant le modèle thermodynamique PR.
- ✓ Une simulation avec les paramètres de design et actuels de fonctionnement et la comparaison des résultats de la production du flux sortant
- ✓ L'augmentation graduelle de la charge d'alimentation jusqu'à arriver aux 120%, en respectant si les installations résistent à cette augmentation ainsi que l'habilité de chaque élément de cette section.
- ✓ Conclusion et argumentation

### VII.2. Généralités sur la simulation :

De manière générale, la simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche. Il peut analyser le comportement du système avant l'installation et optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et conditions de fonctionnement. Il est basé sur le développement d'un modèle de système, permettant de réaliser des scénarios en inférant le comportement du système physique analysé.

Le modèle ne constitue pas une représentation précise de la réalité physique, mais il ne peut que restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé.

Les simulateurs de procédés chimiques couramment utilisés dans les industries chimiques ou quasi-chimiques peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution des équations du bilan massique et énergétique et du bilan thermodynamique et peuvent fournir des informations de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés afin de les optimiser et évaluer les changements à effectuer sur les conditions opératoires. [35]

#### VII.2.1. Logiciels de simulation des procédés :

Il existe un très grand nombre de logiciels de simulation des procédés chimiques sur le marché. Les simulateurs industriels les plus connus et utilisées mondialement sont :

- **Statiques** : Aspen Plus (Aspen Technologies), Design II (de WinSim). HYSYS (Hyprotech), PRO/II (Simulation Sciences), Prosim, Chemcad.
- **Dynamiques** : HYSYS, Aspen Dynamics (Aspen Technologies), Design II (de WinSim). Dymosym (Simulation Sciences Inc).

#### VII.2.2. Présentation du logiciel « HYSYS » :

Le logiciel « HYSYS » a été développé par la société canadienne HYPROTECH. Il a l'avantage d'être convivial et facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris.

Le logiciel HYSYS est un outil de dimensionnement utilisé pour s'assurer que les conceptions optimales sont identifiées. Il est aussi utilisé pour modéliser les unités existantes et s'assurer que les équipements sont conformes aux spécifications prescrites, ainsi d'évaluer et d'améliorer les procédés existants. [35]

#### VII.2.3. Intérêt de la simulation :

HYSYS a été conçu afin de permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant de la séparation simple jusqu'à la distillation et la transformation chimique. Ce qui nous simplifie de plus en plus la tâche et réduit les coûts de l'engineering par :

- Des calculs rapides de différents designs en utilisant des modèles efficaces et des techniques optimales.

- Création de modèles qui peuvent être appliqués durant le fonctionnement de l'unité à partir du design de conception jusqu'aux détails : Estimation, formation et optimisation.

### VII.3. la simulation du procédé de reformage à la vapeur du méthane :

Lors de l'élaboration de notre travail, nous nous sommes référés à des paramètres de design prescrits par le constructeur, ainsi que ceux utilisés actuellement par l'exploitant afin d'arriver à des résultats de simulations plus convaincants par l'étude de plusieurs cas de charge d'alimentation de la section 200 à différents débits.

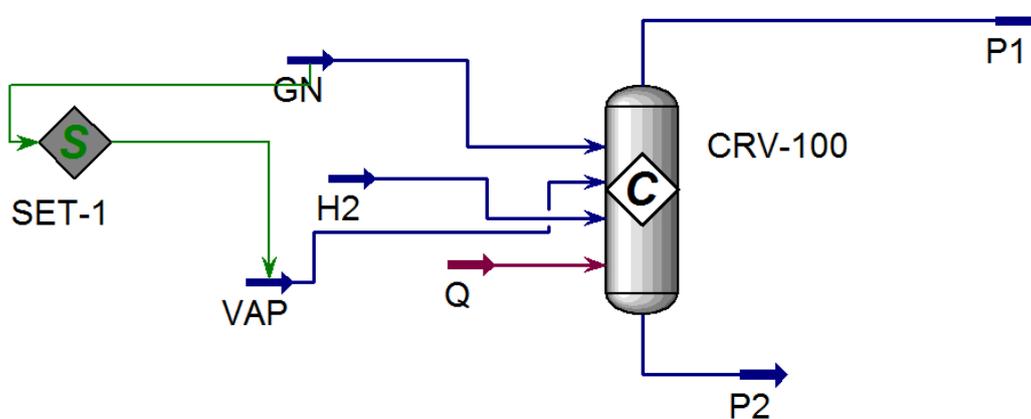


Figure VII 1: le modèle de simulation de vaporoformage

#### VII.3.1. Description du procédé sur Aspen HYSYS :

Pour décrire et exécuter la simulation du procédé de reformage à la vapeur du méthane par le simulateur HYSYS V10 il faut respecter les étapes suivantes:

##### VII.3.1.1. Introduction des composés du procédé :

À chaque début de simulation il est nécessaire d'ajouter la liste des composés chimiques de la charge participants à la simulation.

##### VII.3.1.2. Choix du modèle thermodynamique « Fluid Package » :

Pour l'étude des propriétés des gaz réels ou des mélanges les plus complexes, il existe des équations d'état qui relient les paramètres d'équilibre du système particulièrement dans le domaine des hydrocarbures.

La loi qui soutient le modèle des gaz idéaux est définie par l'équation ci-dessous.

$$PV = nRT$$

## Chapitre VII : partie simulation

---

Cette dernière n'est pas valable pour les gaz réels pour cela on utilise le plus souvent un diagramme thermodynamique, un tableau de propriétés thermodynamiques, ou un jeu d'équations d'état couvrant les diverses zones de pression et température nécessaires. De nombreuses équations d'état ont été proposées et continuent d'être mises au point. Parmi ces équations on cite : l'équation de **Peng Robinson**, l'équation de **Redlich Kwong**, et celle de **Lee Kesler Plocker**.

L'équation d'état généralement utilisée dans le cas des hydrocarbures est celle de Peng Robinson qui s'écrira comme suit :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Avec :

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - Tr^{0.5})]^2$$

Où : P : pression du système

P<sub>c</sub>: Pression critique

T<sub>c</sub>: Température critique

T : température

V : volume molaire du gaz

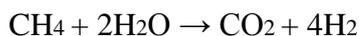
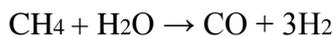
R : la constante universelle des gaz parfaits: R=8.3144621 J/Kmol.

Les équations de **Peng-Robinson** (PR) et de **Soave-Redlich-Kwong** (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie des hydrocarbures et particulièrement pour le raffinage et le traitement de gaz. Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales, un temps de simulation relativement court et surtout qu'elles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés. [36]

### VII.3.1.3. Définition des réactions :

Dans cette simulation on a besoin de deux réactions de conversion :

Les réactions de reformage sont comme suivies :



Ces réactions sont introduites selon les spécifications suivantes :

## Chapitre VII : partie simulation

Tableau VII 1. Spécifications des réactions de conversion (Rxn1)

Réaction [Rxn-1]			
Stœchiométrie	Composants (stœch coeff)	Méthane	-1
		H2O	-1
		CO	1
		Hydrogène	3
Basis	composant de base	Méthane	
	phase de Rxn	Phase vapeur	
	Conversion	80%	

Tableau VII 2. Spécifications des réactions de conversion (Rxn2)

Réaction [Rxn-2]			
Stœchiométrie	Composants (stœch coeff)	CO	-1
		H2O	-1
		CO2	1
		Hydrogène	1
Basis	composant de base	CO	
	phase de Rxn	Phase vapeur	
	Conversion	10%	

Après On introduit le « Set Rxn » qui est l'ensemble de réactions présentes dans le réacteur. Il faut ensuite les attacher au « **Fluid packages** » en appuyant sur le bouton « **Add to FP** » du tab « **Reaction Set** », on répète cette action pour chaque « **Set Rxn** ». Les « **Set Rxns** » qu'on doit définir sont :

Global Rxn Set: Rxn-1, Rxn-2

### VII.3.1.4. Introduction des courants de matières « Streams » :

On définit les courants de matière selon les données suivante : (cas design)

Tableau VII 3.les paramètres opératoires du design

Courant	Gaz naturel	Vapeur de reformage
Température (C°)	360	400
Pression (bar)	22.7	22.7
Débit molaire (kmole/h)	567	1859

**Remarque** : On introduit tous ses paramètres Avec une indication de composition de chaque flux.

## Chapitre VII : partie simulation

### VII.3.1.5. Installation des « Set Operations » :

On installe les «Set Operations» pour spécifier le rapport entre les pressions des courants et les autres paramètres en commun, pour que le réacteur soit calculé.

**Set-1:** contrôle la pression du courant «vap» entrant dans le réacteur de vaporeformage qui ne doit pas être différente à celle du courant «GN».

Tableau VII 4.. Spécification de l'opération «SET-1»

SET [Set-1]		
Connections	Traget objet	Vap
	Traget variable	Pressure
	Source objet	GN
Parameters	Multiplieur	1
	Offset	0

### VII.3.1.6. Installation de réacteur :

Le réacteur de vaporeformage « Reformer » est un réacteur de conversion « C » dans lequel la majorité du méthane se réagit avec la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Les spécifications de ce réacteur sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau VII 5. Spécification du réacteur de vaporeformage « Reformer »

Conversion reactor «Reformer»		
Design [Connections]	Feeds	GN
		VAP
		H <sub>2</sub>
	Vapour outlet	P1
	Liquid outlet	P2
	Energy	Q
Design [parameters]	Optimal heat transfer	Heating
Worksheet [conditions]	Combustor feed température	900C°
Reactions [details]	Reaction set	Global reaction set
Dynamics	Vessel diametre	1.31m
	Height	10.67 m
Comments	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	

## VII.4. Calcul du four-réacteur avec une charge de 100 % :

### VII.4.1.Charge d'alimentation :

Les tableaux ci-dessous représentent les compositions de gaz naturel et les paramètres fixés par le designer et de fonctionnement actuels.

## Chapitre VII : partie simulation

On définit les courants de matière selon les compositions et les paramètres suivantes :

Tableau : paramètres opératoires design et actuelles

Tableau VII 6. La composition de la charge actuelle et design

Constituants	Composition molaire charge design	Composition molaire charge actuelle
CH <sub>4</sub>	0.8450	0,8360
H <sub>2</sub> O	0.0000	0.0000
H <sub>2</sub>	0.0000	0.0000
CO	0.0000	0.0000
CO <sub>2</sub>	0.0022	0,0020
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0813	0,0760
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0082	0,0194
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0021	0,0028
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0037	0,0042
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0006	0,0009
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0007	0,0009
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.0007	0,0004
N <sub>2</sub>	0.0554	0,0561
Total	1.0000	1.0000

Tableau VII 7. Paramètres opératoires design et actuelles

Paramètres	Design	Actuel
Débit d'alimentation (kmole/h)	567	501.6
Débit d'H <sub>2</sub> (kmole/h)	28.45	18.83
Débit de la vapeur (K mole/h)	1859.44	1983.83
Température d'entrée (C°)	360	364.15
Température de la sortie (C°)	900	895.65
Pression d'entrée (bar)	22.7	19

## Chapitre VII : partie simulation

Pression de la sortie (bar)	20	17
Débit de gaz de synthèse produit (kmole/h)	3549,467	3089

### VII.4.2. Vérification du cas design :

Le tableau ci-dessous représente la conversion de la charge de sorties du four-réacteur calculés par le constructeur et ceux obtenus par HYSYS.

Tableau VII.8. La composition du gaz de contact actuel et actuel simulé

Constituants	La composition de la sortie design	La composition de la sortie design simulée	Erreur %
CH <sub>4</sub>	0.028	0.0290	3.57
H <sub>2</sub> O	0.329	0.3310	0.60
H <sub>2</sub>	0.482	0.4880	1.24
CO	0.094	0.0830	11.7
CO <sub>2</sub>	0.057	0.0602	5.61
N <sub>2</sub>	0.010	0.0098	2.00
<b>Total</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>_____</b>

### VII.4.3. Vérification du cas actuel :

Pour ce cas d'étude nous avons pris les données réelles de fonctionnement et simulé ce cas avec les mêmes conditions opératoires.

A noter que pour des raisons technico-économiques, quelques paramètres ont subi des modifications par rapport au design. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant

Tableau VII 9. La composition du gaz de contact actuel et actuel simulé

Constituants	La composition de la sortie actuelle	La composition de la sortie simulée	Erreur %
CH <sub>4</sub>	0.0320	0,033	03.12
H <sub>2</sub> O	0.327	0,337	3.05
H <sub>2</sub>	0.478	0,473	1.04
CO	0.089	0,074	16.85
CO <sub>2</sub>	0.064	0,072	12.5
N <sub>2</sub>	0.010	0,011	10.0

## Chapitre VII : partie simulation

Total	1.0000	1.0000	_____
-------	--------	--------	-------

Suivant les résultats obtenus on remarque que l'erreur d'écart est acceptable, Pour le CO la quantité simulé est inférieur à celle de design, cette variation peut être expliqué par la transformation chimique de CO en CO<sub>2</sub> ce qui confirme l'augmentation du la quantité de CO<sub>2</sub>

En comparant toute la composition, la simple variation des valeurs du design et design simulé est dû qu'on a simulé qu'avec les réactions principales et on n'a pas teneur compte de toutes les réactions parallèle

### VII.5.Calcul du four-réacteur avec une charge de 120% :

Après avoir confirmé la validité de notre simulation, nous avons procédé aux calculs de conversion de charges de 120 %, en gardant les mêmes paramètres opératoires actuels :

Tableau VII 10. La composition du gaz de contact actuel et avec une charge de 120%

Constituants	Composition de la sortie cas actuel	Composition de la sortie Par simulation (120%)
CH <sub>4</sub>	0.0320	0,0361
H <sub>2</sub> O	0.3270	0,3376
H <sub>2</sub>	0.4780	0,4742
CO	0.0890	0,0741
CO <sub>2</sub>	0.0640	0,0680
N <sub>2</sub>	0.0100	0,0100
Total	1.0000	1.0000

Nous remarquons que les résultats du simulateur après l'augmentation se rapprochent du cas réel pour la conversion en H<sub>2</sub>, mais un peu étroite pour le CH<sub>4</sub> non converti et H<sub>2</sub>O, cela est dû aux la variation de la vitesse spatiale ainsi que le temps de contact de la réaction

Après l'introduction des paramètres et de la composition correspondante à chaque charge, les débits de gaz de synthèse de sortie obtenus sont représentés ci-dessous :

## Chapitre VII : partie simulation

Tableau VII 11. Les débits du gaz de synthèse des différents cas

Cas d'étude	Design	Actuel	Actuel simulé	Avec une charge de 120% simulé
Débit de gaz de synthèse (kmole/h)	3549,467	3089	3070,623	3680,936

A partir des valeurs rédigées dans le tableau ci-dessus, on remarque que la valeur du débit de gaz de contact après la simulation d'une augmentation de la charge de 120 % a compensé celle du Design et l'a dépassée d'un faible pourcentage dont l'influence sur le cycle de production est minime.

### VII.5.1. Dimensionnement du réacteur en tenant compte l'augmentation de la charge :

Afin d'améliorer la production, une augmentation du débit a été imposée jusqu'à atteindre 120% tout en s'assurant que le réacteur supporte cette charge (dans le cadre des normes de sécurité), les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau VII 12. La variation du volume de réacteur en fonction de l'augmentation de la charge

	Débit molaire (kmole/h)	Volume de réacteur (m <sup>3</sup> )
Case 1	501.6	14.64
Case 2	511.6	14.64
Case 3	521.6	14.64
Case 4	531.6	14.64
Case 5	541.6	14.64
Case 6	551.6	14.64
Case 7	561.6	14.64
Case 8	571.6	14.64
Case 9	581.6	14.64
Case 10	591.6	14.64
Case 11	601.6	14.64

D'après les résultats obtenus par le simulateur, on déduit que malgré l'augmentation de la charge qui a été soumise au four-réacteur, son fonctionnement n'a pas été influencé tant que ses limites de sécurité n'ont pas été atteintes engendrant une anomalie au niveau du simulateur (un message s'affiche : « not solved »)

### VII.5.2. Etude de la vitesse spatiale :

Dans cette partie, on va essayer d'identifier l'influence des paramètres à optimiser après avoir conclu à partir de l'étude précédente que :

- La quantité de CH<sub>4</sub> non converti légèrement augmenté
- Le four réacteur supporte cette augmentation
- La quantité de catalyseur reste constante
- Les paramètres opératoires actuels restent inchangés

Donc cette augmentation influence sur le temps de contact ainsi que la vitesse spatiale qui est calculé par la méthode suivante :

$$V = \frac{\text{le debit volumique } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)}{\text{volume de catalyseur } (\text{m}^3)}$$

Le volume de catalyseur est de :  $V_{\text{cat}} = 14.64 \text{ m}^3$  (annexe cat)

La vitesse spatiale de design :  $V_{\text{design}} = 359.90 \text{ H}^{-1}$

#### Exemple de calcul :

La vitesse spatiale pour la charge actuelle :

Le débit du gaz naturel process actuel est de :  $11236 \text{ Nm}^3/\text{h} = 501.6 \text{ kmole/h} = 1394.44 \text{ m}^3/\text{h}$

Le débit du vapeur d'eau actuel est de :  $22471.68 \text{ Nm}^3/\text{h} = 1003.2 \text{ kmole/h} = 2788.88 \text{ m}^3/\text{h}$

#### Méthode de calcul :

$$\frac{PV}{P'V'} = \frac{nRT}{nRT'} \quad \rightarrow \quad V' = \frac{T'}{T} \times \frac{p}{p'} \times V = \frac{637.3 \text{ (K)} \times 1 \text{ (atm)} \times 11236 \left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}\right)}{273.15 \text{ (k)} \times 18.75 \text{ (atm)}} = 1394.44 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{Donc : } V_{\text{actuel}} = \frac{1394.44 + 2788.88}{14.64}$$

$$V_{\text{actuel}} = 285.7 \text{ H}^{-1}$$

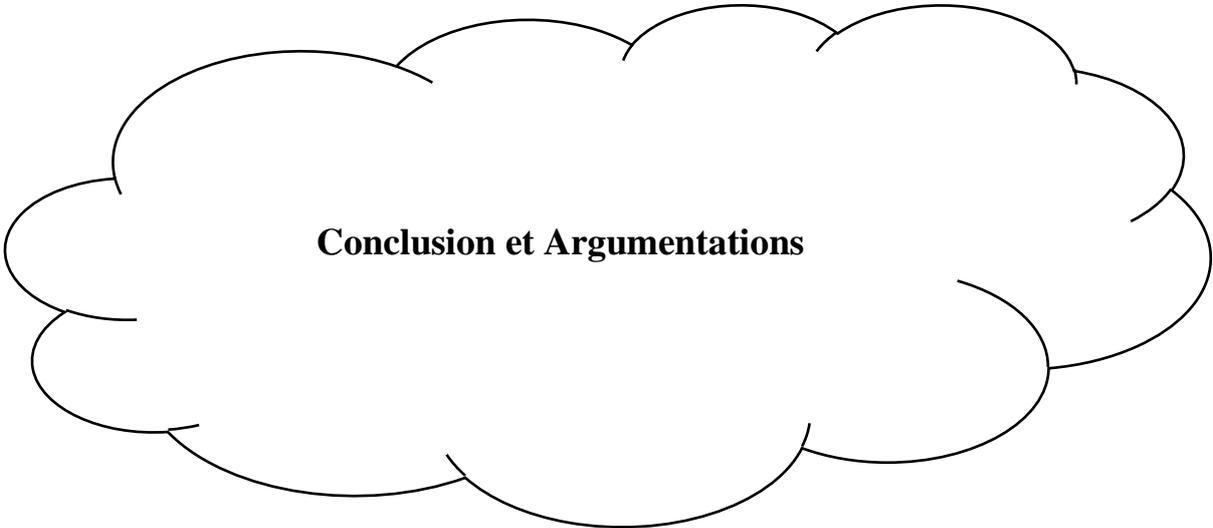
## Chapitre VII : partie simulation

---

Tableau VII 13. La variation de la vitesse spatiale en fonction de l'augmentation de la charge

La Charge	Design	Actuel	110%	120%
La vitesse spatiale (H <sup>-1</sup> )	359.90	285.7	313.32	342.89

A partir des valeurs rédigées dans le tableau ci-dessus, on remarque que les valeurs de la vitesse spatiale augmentent en fonction de l'augmentation de la charge, car le volume et la quantité du catalyseur sont constants



**Conclusion et Argumentations**

## Conclusion et Argumentation

---

Ce travail est inscrit dans le cadre d'une étude technique pour une amélioration de la production actuelle du gaz de synthèse, au niveau du complexe CP1Z. L'objectif principal étant l'étude des performances du four-réacteur de vaporeformage, pour une augmentation de charge jusqu'à 120% par rapport à l'actuelle

Nous nous sommes basés dans cette étude sur la simulation du procédé pour déterminer la variation des débits sortants du four-réacteur en fonction de l'augmentation de la charge, afin de valoriser la capacité de production nominale et répondre aux spécifications du design

Après avoir vérifié la conformité de notre simulation en utilisant le modèle thermodynamique le plus proche PR, nous avons procédé à une augmentation de la charge jusqu'à 120%, en prenant en compte la conformité des paramètres opératoires et la capacité de l'équipement. En fonction des résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- La composition du gaz de contact reste presque constante ce qui veut dire que toutes les transformations chimiques dans le réacteur ont été maintenu dans les conditions actuelles
- Le réacteur a été simulé avec variation de la charge, la quantité du catalyseur reste inchangé ce qui veut dire que le réacteur peut supporter cette augmentation, vu que la quantité du catalyseur n'a pas dépassé celle de design (14.64 m<sup>3</sup>)
- Au point de vue cinétique du procédé et pour la confirmation des résultats on a calculé la vitesse spatiale qui est en relation avec le temps de contact, les résultats obtenus de la vitesse spatiale avec l'augmentation de la charge est inférieur à celle de la vitesse spatiale de design
- La valeur du débit de gaz de contact après la simulation d'une augmentation de la charge de 120 % (3680.936 Kmole/h) a compensé celle du Design (3549,467 Kmole/h).

On peut donc envisager sans crainte le fonctionnement du four-réacteur avec une augmentation de charge de 120% sans avoir problème d'instabilité, ou bien de diminution de la conversion des produits désiré.

Cette étude ne présente qu'une partie d'une étude globale sur toutes les installations et les équipements du train. A savoir, la production, la purification du méthanol, ainsi que le stockage des produits finis.

Vu la courte durée de notre stage au niveau du complexe, nous recommandons, en cas d'éventuelles prochaines études, de prendre en considération les points suivants :

- Une étude similaire sur les colonnes de distillation et de purification de méthanol
- Une étude similaire sur chaque section du train.

## **Conclusion et Argumentation**

---

- Une étude sur l'augmentation de la charge du gaz naturel dans les zones de combustion pour convertir l'énergie nécessaire pour l'augmentation de la charge de vaporeformage
- Une étude de danger qui consiste à identifier et évaluer les risques liés à cette augmentation de charge.
- Une étude technico-économique qui englobe toutes les sections du train afin de déterminer l'intérêt économique à la suite de cette augmentation.

## Références bibliographiques :

- [1] -Gagesco, L.L.C DESIGN. ENGINEERING, SALES SYNGAZ, Furnace tube skin temperature measurement.
- [2]-catalytic Conversions of synthesis Gas and Alcohols to Chemicals. Edited by: Richard G. Herman (Lehigh University Bethlehem, Pennsylvania). Plenum Press. New York and London
- [3] -caudal J (2013) simulation numérique de reformage autotherme du méthane
- [4] -Geneviève Bessereau et Alain-Yves Huc l'énergie a découverte 5-Filière charbon : estimation des ressources et valorisation p. 94-95 charbon
- [5] – Thèse production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issue de la pyrolyse de biomasses.
- [6] -Source: (oil and Gas Journal, Janvier 2010) [www.ufip.fr](http://www.ufip.fr)
- [8] - Pierre LE CLOIREC, « CO<sub>2</sub> (dioxyde de carbone) », technique de l'ingénieur G 1815, édition T.I, 10/01/2008.
- [9] -Jean-Paul MAZAUD., « Production des gaz de synthèse », technique de l'ingénieur J 5480, édition T.I.,
- [10] -Mboudji, D. (2013). Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructures pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane (doctoral dissertation, University de Lorraine)]
- [11] J. Xu et G. F. Froment, « Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics », *AIChE J.*, vol. 35, no 1, p. 88-96, janv. 1989, doi: 10.1002/aic.690350109.
- [12] –Fiche 3.1.1 Révision : novembre 2019 Source : IFP-AFHYPAC T. Alleau -P. Malburnot -J. saint-Just
- [13] -Goudalle, S. (20). Intensification du procédé de vaporeformage à travers la réalisation d'un « échangeur -réacteur céramique a architecture 3D complexe fonctionnalisés à l'aide de catalyseurs spécifique optimisés (Doctoral dissertation, Limoges)
- [14] - Abdelmadjid Rakib. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Autre université de littoral coté d'opale, 2012.Français. <NNT :2012Dunk0314>. < tel 00828240>
- [15] Jean-Paul MAZAUD., « Production des gaz de synthèse », technique de l'ingénieur J 5480, édition T.I.,
- [16] Ke Liu., Chunshan Song., Velu Subramani., « Hydrogène and Syngas Production and Purification Technologies » A John Wiley & Sons Inc., Publication 2010.
- [18] A. chauvel, G. Lefebre, L. castex, « Procédés de Pétrochimie » tome 1, édition TECHNIP, 1985.

- [19] Roby MARSEU., « Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell », technique de l'ingénieur J 5440, édition T.I. 10/03/1997.
- [20] Ş. Özkara-Aydinoğlu et A. Erhan Aksoylu, « A comparative study on the kinetics of carbon dioxide reforming of methane over Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of Pt/Ni Ratio », *Chem. Eng. J.*, vol. 215-216, p. 542-549, janv. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.034.
- [21] -CHAMOUMI, M. (2017) NOUVELLE GENERATION DE CATALYSEUR SUPORTES PAR VALORISATION D'UN RESIDU D'ENRECHISSEMENT (PROCEDES UGC à D'UNE
- [22] -Yang, L, GE, X. (2016). Biogas and syngas upgrading. In *Advances in Bioenergy* (Vol.1, pp.125-188). Elsevier
- [24] -verykios, X.E. (2003). catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* ,28(10),1045-1063.
- [25] - L. Pino, A. Vita, F. Cipiti, M. Laganà, et V. Recupero, « Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni–ceria catalysts: Effect of La-doping », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no 1-2, p. 64-73, avr. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.02.027.
- [26]- C. Song et W. Pan, « Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios », *Catal. Today*, vol. 98, no 4, p. 463-484, déc. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.09.054.
- [27]-Matar,M,J, &Tayim,H,A(Eds).(2012).catalysis in petrochemical processes.Spring Science & Business Media.
- [28] - Alain chauvel, Gilles Lefebvre et L.Gastex "Procédé de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques" Tome1, 1066
- [29] -Aarab, S. (2014). Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (Doctoral dissertation).
- [30] -Kobl, K. (2015). Aspects mécanistiques et cinétiques de la production catalytique de méthanol à partir de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (Doctoral dissertation, Strasbourg)
- [31] - R.Dumont, J.C.Guibet, J.Y.Portas: "Le méthanol, Réalités et perspective" 1987.
- [32] -Leprince, P., Alain Chauvel, 1., Catry, J. P., Castex, L., &Chauvel, A. (1971). Procédés de pétrochimie : caractéristiques techniques et économiques, éd. Technip
- [33] - T.W. BELABBAS ABOUBAKAR, BENYAHIA.ABDERRAHMANE, Projet fin d'études "Dimensionnement d'un nouveau réacteur isotherme pour la production du méthanol ", Oran 2013.
- [34] - Hymphreys and Glasgow, Manuel d'exploitation Vol 1 : « unité de méthanol » Octobre 1971.
- [35] – Support technique HYSYS
- [36] – KEICHE Sarra, Etude de la substitution du solvant meq par l'amDEA dans la section de décarbonatation du complexe GL1/z, Université de Mostaganem -Algérie, 2017

## ANNEXE I :

Les enthalpies des hydrocarbures et de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (vapeur) :

$$\Delta H_{\text{Réactifs}} = \Sigma (\Delta H^{\circ f} + \int_{298}^{637.15} C_p \text{ réactifs dt} + \int_{637.15}^{1168.65} C_p \text{ réactifs dt})$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dt \quad \text{et} \quad \Delta H = [aT + b/2 T^2 + c/3 T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{\text{CH}_4} = [4.75 T + 0.6 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.101 \cdot 10^{-5} T^3] \text{ (entre } T_1 \text{ et } T_2)$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = [1.648 T + 2.062 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.51 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8} = [-0.966 T + 3.639 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.252 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{iC}_4\text{H}_{10}} = [-1.89 T + 4.968 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.832 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{nC}_4\text{H}_{10}} = [0.945 T + 4.436 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.460 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{iC}_5\text{H}_{12}} = [-2.273 T + 6.217 \cdot 10^{-2} T^2 - 2.365 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{nC}_5\text{H}_{12}} = [1.618 T + 5.425 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.788 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = [1.657 T + 6.595 \cdot 10^{-2} T^2 - 2.281 \cdot 10^{-5} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{N}_2} = [6.903 T - 1.876 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.433 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{H}_2} = [6.952 T - 2.288 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.187 \cdot 10^{-7} T^3]$$

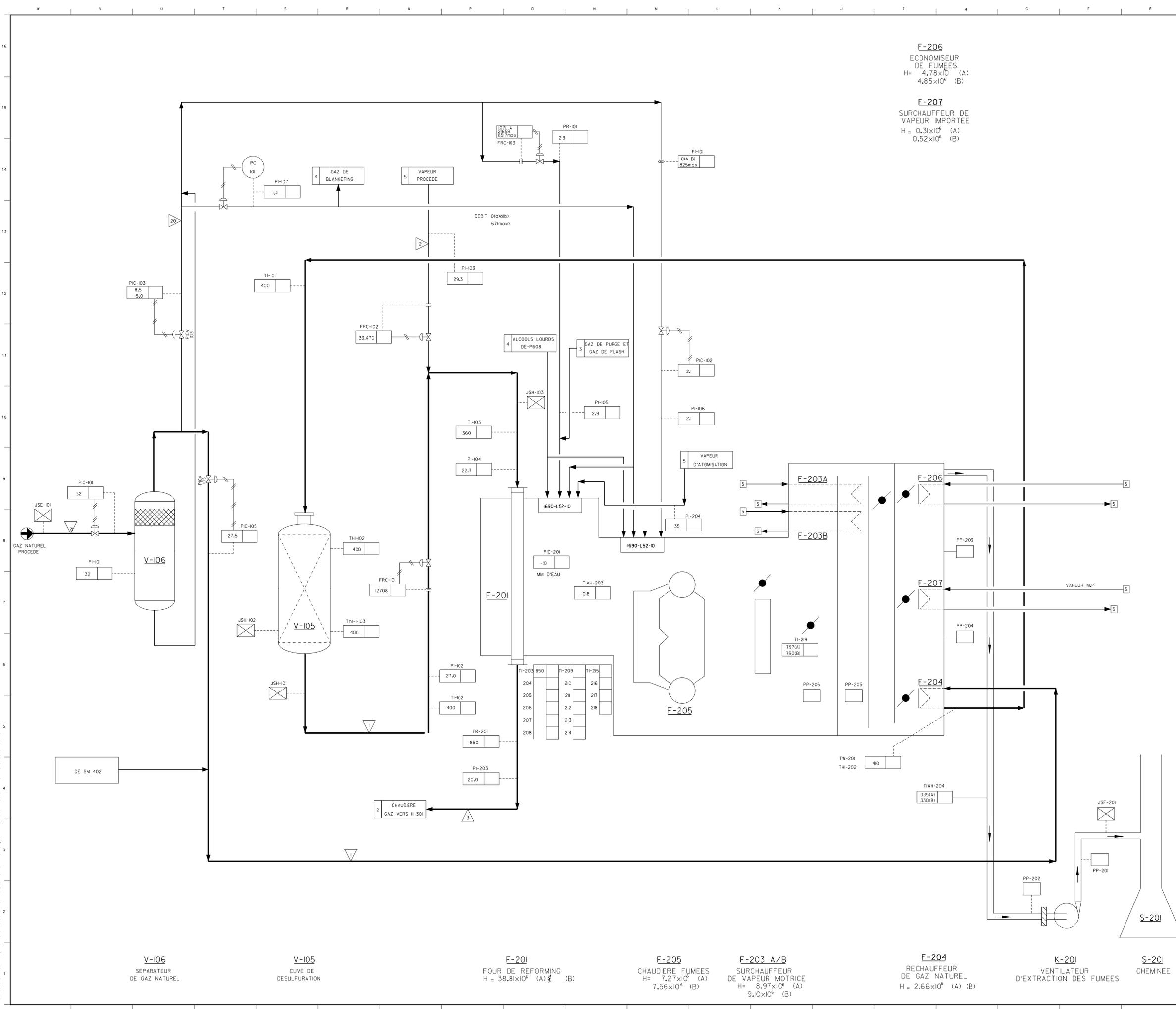
$$\Delta H_{\text{CO}} = [6.726 T + 2.001 \cdot 10^{-4} T^2 + 4.276 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = [5.316 T + 71.425 \cdot 10^{-4} T^2 - 27.873 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = [7.700 T + 2.297 \cdot 10^{-4} T^2 - 8.403 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{O}_2} = [6.085 T + 18.155 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.697 \cdot 10^{-7} T^3]$$

$$\Delta H_{\text{air}} = [6.713 T + 2.349 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.823 \cdot 10^{-7} T^3]$$



**F-206**  
 ECONOMISEUR DE FUMÉES  
 H = 4.78x10<sup>6</sup> (A)  
 4.85x10<sup>6</sup> (B)

**F-207**  
 SURCHAUFFEUR DE VAPEUR IMPORTÉE  
 H = 0.31x10<sup>6</sup> (A)  
 0.52x10<sup>6</sup> (B)

**NOTE:**  
 PRESSION EN KG/CM<sup>2</sup> A=(ATA) (SAUF SI NOTE)  
 TEMPERATURE EN °C  
 DEBIT DE GAZ EN NM<sup>3</sup>/h (SAUF VAPEUR D'EAU)  
 DEBIT DE LIQUIDE EN KG/h  
 CHARGE CALORIFIQUES H EN Kcal/h  
 QUANTITES ENTRE PARENTHÈSE ( ) NE SONT PAS MESUREES SUR L'UNITE, MAIS SONT INCLUSES POUR INFORMATION SEULEMENT  
 ▲ VOIR FICHE D'INSPECTION SAFIR

**REMARQUE:**  
 (A) : SANS INJECTION CO2  
 (B) : AVEC INJECTION CO2

Ce document est la propriété de SONATRACH ne peut être ni divulgué ni reproduit sans son entière autorisation

20381-2

VISA	VISA	VISA	VISA	VISA
MHA/AML	GUETTAI	TZT		
INSPECTE	DESS.	VERIFIE	CHEF PROJET	CLIENT

**PLAN AS-BUILT** 31180

	SOCIÉTÉ ALGÉRIENNE-FRANÇAISE D'INGÉNÉRIERIE ET DE RÉALISATION 12, RUE BACHIRI BELKACEM BELLAÏR ORAN ALGERIE Tél: (041) 88.44.07/08 Fax: (041) 88.44.04	
	Activité AVAL Division Petrochimie Complexe Methanol CPI/Z	

20-07-2010	2	AS-BUILT	GTI	MHA
27-10-1971	1	REVISION FINALE PROJET	--	
DATE	REV.	REVISIONS	DR'N	PROCESS

PLANT: 340 TONNES/DAY METHANOL PLANT  
 UNITE DE METHANOL 340 TONNES/JOUR

CLIENT: CP1/Z  
 LOCATION: ARZEW, ALGERIE

DR'N TITLE: P.F.D (SECTION 200)  
 DESULPHURISATION ET REFORMING

**PIPING FLOW DIAGRAM**

DR'N		DRG No. 1690-X52-101
TR'D		
CH'D		
APP.		

**V-106** SEPARATEUR DE GAZ NATUREL

**V-105** CUVE DE DESULFURATION

**F-201** FOUR DE REFORMING  
 H = 38.81x10<sup>6</sup> (A) (B)

**F-205** CHAUDIERE FUMÉES  
 H = 7.27x10<sup>6</sup> (A)  
 7.56x10<sup>6</sup> (B)

**F-203 A/B** SURCHAUFFEUR DE VAPEUR MOTRICE  
 H = 8.97x10<sup>6</sup> (A)  
 9.10x10<sup>6</sup> (B)

**F-204** RECHAUFFEUR DE GAZ NATUREL  
 H = 2.66x10<sup>6</sup> (A) (B)

**K-201** VENTILATEUR D'EXTRACTION DES FUMÉES

**S-201** CHEMINÉE