



UNIVERSITE
ABDELHAMID IBN BADIS
DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M.../2011

Mémoire

Présenté pour obtenir le

DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : TRAITEMENT DU PETROLE ET DU GAZ

Par

Mr LOUCIF Mohamed

Bilan Massique et Thermique Sur une Réaction Catalytique de l'Unité de Méthanol

Soutenu le.../...../2011, devant le jury suivant :

Président :	M. Abdelkader BENEDDRA	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Examineur :	M. Ahmed BELHAKEM	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Examineur :	M. M'Hamed DJENNAD	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M. Ahmed FEDDAG	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2010-2011

REMERCIEMENTS

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toute ces années.

Je remercie mon encadreur Monsieur **A. FEDDAG** d'avoir accepté d'être mon conseil, mon soutien et de me guider durant la période de mon stage. Sa sincérité, sa passion du travail et sa gentillesse m'ont permis d'aboutir à ce modeste travail.

J'adresse avec tout mon respect mes remerciements au responsable d'option **M^RBENEDDRA ABDELKADER** pour sa contribution à cette formation

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques constructifs pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions d'améliorer davantage ce travail.

Enfin, je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin, ma famille et mes amis. Finalement je remercie tous les professeurs de chimie.

LOUCIF Mohamed

Dédicaces



M. LOUCIF M o h a m e d

Avant tout c'est grâce à Dieu que je suis arrivé là.

Je dédie ce modeste travail à :

- La mémoire de mon très cher papa ; Puisse Dieu, le tout-puissant, lui accorder sa Sainte Miséricorde et accorder sa Sainte Miséricorde et l'accorde l'accueillir en son Vaste Paradis ;
- Ma très chère maman qui m'a donné la puissance pour continuer mes études depuis mon enfance, et qui ma assurer le soutien moral afin de les poursuivre en bonne quiétude ;
- Ma tante à celle que je cède tous mes sentiments respectueux ;
- Toute la famille LOUCIF sans exception ;
- Toute la famille YACINE sans exception ;
- Mes très chers frères et sœurs ;
- Mes chers amis ;
- Tout les adurants de l'AREN ;
- Tous ceux qui connaissent Lahcen de près ou de loin sans exception ;
- Tous les étudiants de Ma promotion
- Tous mes professeurs de Génie des Procédés.

A tous merci.

Introduction

Ces dernières années, nous avons assisté à un grand développement rapide de l'industrie pétrochimique, ceci nous montre 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, la distribution.

Le gaz naturel est une énergie fossile comme la houille, le charbon ou le lignite. C'est un mélange dont le constituant principal, de 75 % à 95 %, est le méthane (CH_4). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et de carbone, d'où son nom d'hydrocarbure. [1]

il est possible de transformer le méthane en un produit liquide aux conditions ambiantes, ce produit est généralement un carburant (Essence, kérosène ou gasoil), et facile à transporter et à utiliser.

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.

A partir de ce mélange et après ajustement de la composition, il existe deux possibilités :

La synthèse directe d'hydrocarbures liquides par la réaction de Fischer et Tropch ;

La synthèse de méthanol ou d'un mélange de méthanol et d'alcools supérieurs qui peuvent être soit incorporée directement dans les carburants, soit convertis dans une deuxième étape en hydrocarbures liquides ou encore en éther.

Dès à présent, la voie indirecte permet de produire, en passant par le gaz de synthèse, de grands intermédiaires pétrochimiques : méthanol et d'alcools supérieurs, ammoniacs, urée, etc. Dans la plupart des installations l'apporte de l'énergie thermique requise par le procédé se fait par l'intermédiaire de fours à chauffage direct dans lesquels l'énergie produite par la combustion et transmise directement au fluide à réchauffer qui circule dans un serpent tubulaire ou un faisceau de tubes.

Selon l'effet de l'apport de chaleur au fluide de procédé, on peut distinguer :

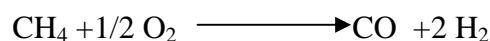
-Des fours des unités de reforming catalytique dans les quels la charge à l'état gazeux (déjà vaporisée à l'entrée du four) est portée à la température nécessaire au déroulement des réactions chimiques sur les lits catalytiques.

- Des surchauffeurs de vapeurs indépendants des fours de vapocraquage quand la vapeur produite dans les échangeurs de ligne de transfert n'est surchauffée dans la zone de convection.

-Le faisceau tubulaire du four peut alors être assimilé à un véritable réacteur chimique. On rencontre ce type de four dans les unités de craquage thermique : craquage thermique de distillats, de vapocraquage (fabrication d'éthylène) mais aussi dans certains procédés catalytiques comme le reformage à la vapeur (fabrication d'hydrogène). Dans ces dernier cas un catalyseur est déposé à l'intérieur mime des tubes du faisceau. [15]

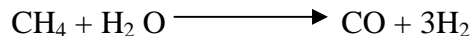
Le gaz de synthèse, mélange d'oxydes de carbone et d'hydrogène est produit par la mise en œuvre de deux procédés de base.

- L'oxydation partielle du méthane selon la réaction exothermique simplifiée



La technique d'oxydation partielle utilise des brûleurs.

- Le reforming à la vapeur selon la réaction exothermique :



La réaction est opérée à haute température : 950 à 1250 °C

La principale réaction parasite est la décomposition du méthane, conduisant à la production du noir de carbone.

Le reforming à la vapeur est mené en présence d'un catalyseur, le plus souvent constitué de nickel supporté dispersé sur support en oxyde d'alumine. Un tel catalyseur opère à une température comprise entre **850** et **940°C** en sortant de la zone de réaction, sous une pression de l'ordre de **3MPa**. La réaction est effectuée dans des fours tubulaires.

Nous avons suivi le plan suivant :

- ❖ **Chapitre I** : Généralités sur le gaz naturel.
- ❖ **Chapitre II** : théorie des transferts de la chaleur.
- ❖ **Chapitre III** : les fours dans l'industrie pétrolier.
- ❖ **Chapitre IV** : reformage des hydrocarbures.
- ❖ **Chapitre IV** : Partie calcule.

Sommaire :

Introduction.....	1
I. Le gaz naturel	
1. Généralités sur le gaz naturel	3
1.1. Introduction.....	3
1.2. Qu'est –ce que le gaz naturel ?.....	3
1.3. Comment le gaz naturel se forme –t-il?.....	4
1.4. Ou trouve –t-on le gaz naturel?.....	4
1.5. Comment produit-on le gaz naturel?.....	4
1.6. En quoi consiste le traitement du gaz naturel?.....	4
1.7. Qu'est-ce que les hydrate de gaz naturel ?.....	5
1.8. Comment le gaz naturel est-il transporté?.....	5
2. Contrôle de la qualité du gaz naturel.....	6
3. Gaz naturel dans le monde	7
3.1. Réserves de gaz.....	7
3.2. Durée de vie des réserves gazières.....	7
3.3. Production mondiale du gaz naturel	8
3.4. Demande mondiale en gaz naturel.....	10
4. Le gaz naturel en Algérie.....	13
4.1. Richesse Algérienne en gaz naturel.....	13
4.2. Les réserves gazières en Algérie	14
5. Caractéristiques du gaz naturel	15
6. Traitement du gaz naturel.....	17
6.1. Les procédés de traitement de gaz	19
6.2. Techniques de réinjections de gaz	21

7. Produits finis de traitement de gaz naturel.....	21
7.1. Gaz sec	21
7.2. Gaz pétrole liquéfié GPL.....	22
7.3. Le condensât	22
8. Utilisation du gaz naturel, l'importance de ses dérivés.....	23
8.1. Conversion chimique du gaz naturel	23
8.2. Production du gaz de synthèse	24
8.3. Production du méthanol	24
8.4. La production de l'essence à partir du méthanol	25
 II. Théorie du transfert de chaleur	
1. Définition.....	26
2. Différents modes de transfert de chaleur	26
2.1. Transfert par Conduction (ou Conductibilité)	26
2.2. Transfert par Convection	26
2.3. Transfert par Rayonnement thermique (ou radiation)	27
3. Lois Fondamentales de transfert de chaleur	27
3.1. Loi générale	27
3.2. La loi de FOURIER	28
4. Classification des appareils de transfert de chaleur	30
 III. Les fours dans l'industrie pétrolière	
1. types des fours dans l'industrie pétrolière	32
1.1. Les fours de réchauffage de liquide avec vaporisation partielle	32
1.2. Les fours de réchauffage de fluide avec réaction chimique	32
2. Description d'un four classique	33
3. principaux types des fours	35
3.1. Fours cylindriques à tubes verticaux	36
3.2. Fours cabines à bruleur sur la sole	38
3.3. Fours cabines à brûleur sur les parois	38
4. Critères de choix d'un four	40

5. Rendement des fours	40
5.1. Bilan thermique	40
5.2. Définition	41
5.3. Paramètres dont dépend le rendement d'un four	42
6. La combustion dans le four.....	43
6.1. Généralités	43
6.2. Définition de la chaleur de combustion	43
6.3. Réaction de combustion	43
6.4. Composition théorique des fumées	44
6.5. Teneur théorique en produits agressifs	45
6.6. Pouvoir calorifique supérieur et inférieur	45
6.7. Enthalpie des fumées	46
6.8. Excès d'air	46
6.9. Température théorique de combustion (de la fumée)	47
7. Transfert de chaleur dans les fours	47
7.1. Introduction.....	47
7.2. Calculs thermiques	48
7.2.1. Radiation	48
7.2.2. Convection	54
7.3. Perte de charge	54

IV. Reformage des hydrocarbures

1. Historique.....	58
2. Thermodynamique et cinétique de la réaction.....	58
2.1. Principales réactions observées.....	58
2.2. Problème du dépôt de carbone.....	60
2.3. Constantes d'équilibre	60
2.4. Cinétique de la réaction.....	61
3. Catalyseurs de reformage	62
3.1. Différents types de catalyseurs	62
3.2. Poisons des catalyseurs.....	63

4. Définition des équipements de reformage.....	64
4.1. Mise en œuvre industrielle et exploitation.....	64
4.2. Définition des conditions opératoires du four de reformage.....	65
4.3. Conduite industrielle de la réaction.....	66
4.4. Conditions de mise en service du catalyseur.....	66
4.5. Technologie.....	67
4.5.1. Tubes de reformage.....	67
4.5.2. Liaisons.....	68
4.5.3. Brûleurs.....	68
4.5.4. Zone de convection.....	69
4.6. Reformage secondaire.....	70
5. Conceptions des fours de reformage.....	71
5.1. Fours à brûleurs en voûte	71
5.2. Fours à brûleurs latéraux.....	71
5.3. Fours à brûleurs en sole.....	72
6. Préreformage et reformeur-échangeur.....	72
6.1. Préreformage.....	72
6.2. Reformeur-échangeur.....	73
7. Conversion de CO par la vapeur d'eau.....	75
7.1. Présentation générale.....	75
7.2. Mise en œuvre et exploitation industrielles.....	75
7.3. Critères de définition des conversions.....	76
7.4. Technologie des réacteurs.....	78
7.5. Mode opératoire des conversions.....	79
Partie calcul	
I. Données de calcul.....	81
I.1-Les équilibres de steam reforming.....	81
I.2.Réactions principales de steam reforming	81
I.3. Calcule de l'équilibre sortie four de steam reforming	88
I.4. Etude de la conversion.....	92

II.Cas pratique	106
II.1.Calcul de la composition du mélange sortant du four (T=810°C).....	108
II .2.Calcul de la composition du gaz sec (sans eau)	109
II. 3.Calcul de la composition réelle du gaz humide sortie du four.....	110
III. Calcul de l'approche à l'équilibre du catalyseur de team Reforming.....	112
III.1.Conditions opératoires de Reforming (actuelles)	115
III.2.Calcul des constants d'équilibres.....	124
Conclusion.....	146
Conclusion.....	147

Références bibliographiques

Liste des tableaux

Liste des figures

Annexes

خلاصة:

إنتاج الميثانول يتم انطلاقاً من تفاعل غاز اوكسيد الكربون وغاز الهيدروجين اللذين يشكلان الغاز المركب هذا الأخير ينتج من معالجة الغاز الطبيعي ببخار الماء.

التفاعل الوسيط بين الغاز الطبيعي وبخار الماء يتم داخل فرن درجة حرارته حوالي 1000 درجة مئوية داخل أنابيب تحتوي على وسيط تفاعل.

الهدف من هذا العمل هو التأكد من التمكين الحراري لفرن إعادة التشكيل وحساب نسبة تحول التفاعل وترتكز هذه الدراسة على تثبيت نسبة الحرارة الضائعة للفرن و في الأخير إعطاء بعد الإرشادات.

كلمات البحث: الغاز الطبيعي، إعادة تشكيل الغاز الطبيعي، وسيط التفاعل، الميثانول

Résumé :

La production de méthanol se fait à partir du monoxyde de carbone et d'hydrogène .les deux éléments constituent le gaz de synthèse .ce dernier est produit à partir du gaz naturel et de la vapeur d'eau. La réaction catalytique entre le gaz naturel et la vapeur, se fait dans un four à environ 1000°C dans des tubes contenant le catalyseur.

Le but de ce travail est de vérifier l'étanchéité thermique du four de reforming et d'en calculer le taux de conversion d'après cette étude on sera fixé sur le taux de perte de chaleur du four et d'en proposer des recommandations.

Mot clé : Reforming, gaz de synthèse, méthanol, catalyse.

Abstract:

The production of methanol is performed through the reaction of carbon monoxide and hydrogen these two component constitute the synthesis gas this latter is obtained by the reaction between the natural gas and water vapor.

The catalytic reaction between natural gas and vapor, takes place in a furnace at approximately 1000°C in tubes containing catalyst.

The goal of this work is to check the thermal sealing of the furnace of reforming and to calculate the conversion rate after this study we shall be fixed on the rate of loss of heat of the furnace and to propose recommendations.

Key word: gas of synthesis, methanol, catalyst, reforming of gas

I. Le gaz naturel :

1. Généralités sur le gaz naturel :

1.1. Introduction :

Le gaz naturel est une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde, propre et de plus en plus utilisée. 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, la distribution.

Le gaz naturel est une énergie fossile comme la houille, le charbon ou le lignite. C'est un mélange dont le constituant principal, de 75 % à 95 %, est le méthane (CH_4). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et de carbone, d'où son nom d'hydrocarbure. [1]

1.2. Qu'est-ce que le gaz naturel ?

Le gaz naturel est un hydrocarbure formant une classe de composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène. Le pétrole brut naturel et le charbon en font partie.

A l'état brut (avant traitement), le gaz naturel se compose principalement de méthane ; il peut contenir également, en quantités variables, de l'éthane, du propane, du butane et du pentane (souvent désignés collectivement sous le nom de (liquides du gaz naturel "LGN"). On y trouve parfois des constituants non énergétiques comme l'azote, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène et l'eau. Le gaz naturel est débarrassé de la plupart des LGN et de tous les constituants non énergétiques, dans des usines de traitement, avant d'être mis sur le marché.

Le "méthane houiller" (MH) est une forme presque pure du gaz naturel (méthane) qui se trouve dans de gisement houiller souterrain. Le méthane extraite de filon de charbon, alors que le gaz naturel classique provient d'autres formations géologiques, principalement des grès et des roches carbonatées. Contrairement au gaz naturel brut emprisonné dans des réservoirs souterrains classiques, le MH est généralement un "gaz naturel pauvre et non corrosif", ce qui signifie qu'il contient très peu de LGN ou de constituants non énergétiques. [1,2]

1.3. Comment le gaz naturel se forme –t-il?

Le gaz naturel est combustible fossile formé des millions d'années par la décomposition de matière végétale et animale enfouie dans des roches sédimentaires. Sous l'effet de la chaleur et de la pression, cette matière se transforme en hydrocarbures solides, liquides ou gazeux. [1]

1.4. Ou trouve –t-on le gaz naturel?

Le gaz naturel remplit les pores et les fractures de roches sédimentaires par les profondeurs de la terre et des fonds marins. La partie d'une formation sédimentaire qui renferme le gaz naturel est souvent désignée sous les noms de "réservoir", "champ" ou "gisement".

Le gaz naturel existe partout dans le monde, seul ou associé à du pétrole brut. IL peut être piégé dans différents types de roches sédimentaires, notamment des grès, des carbonates, des filons couches de charbon et des lits de schistes argileux ou "shales".[2]

1.5. Comment produit-on le gaz naturel?

Lorsqu'un puits débouche sur une accumulation de gaz naturel, on y introduit un cuvelage (conduit en acier), autour duquel on injecte du ciment pour sceller les formations et les isoler les unes des autres. Le cuvelage est ensuite perforé à la hauteur de la zone de production. On y insère un tube de production en acier relié à des vannes et à des canalisations situées en surface. On peut ensuite produire le gaz naturel par le tube dans le puits. Puisque le gaz naturel dans les réservoirs est sous haute pression, sa pression diminuant, le gaz naturel souterrain prend de l'expansion, s'introduit dans les perforations du cuvelage et remonte à la surface par le tube de production, sans l'aide de compresseurs ou de pompes. Une fois à la surface, il faut le traiter pour le débarrasser de l'eau et des impuretés.

1.6. En quoi consiste le traitement du gaz naturel?

Le gaz naturel brut se compose principalement de méthane, mais il peut également contenir des LGN et des impuretés. Les LGN sont séparés du gaz naturel soit dans des installations de traitement construites à proximité du gisement, soit dans des usines dites "de chevauchement" situées le long d'un réseau pipe linier. Ces sous –produits, une fois enlevés, sont employés à un certain nombre d'usages. Par exemple, le propane peut servir à la cuisson sur le grill.

1.7. Qu'est-ce que les hydrate de gaz naturel ?

A des concentrations suffisantes et dans des conditions de basse température et de haute pression, le méthane peut se combiner à l'eau pour former une matière qui ressemble à de la glace mais qui contient en fait molécules de gaz naturel encapsulées dans un réseau de molécules cristallisées. [2]

1.8. Comment le gaz naturel est-il transporté?

Le gaz naturel est transporté principalement au moyen d'un vaste réseau de canalisations en acier sous haute pression. Une fois extrait du sous-sol, le gaz naturel est transporté par des pipelines de collecte jusqu'à l'usine de traitement. Après le traitement, on l'introduit dans des gazoducs en acier de grand diamètre, qui l'acheminent sous haute pression aux grands consommateurs industriels ou aux entreprises de distribution locales. Celles-ci décompressent le gaz, y ajoutent un agent odorants pour faciliter la détection des fuites, puis le livrent dans les maisons et les entreprises par des canalisations basse pression de plus faible diamètre. [1]

Le gaz naturel peut aussi être expédié outre mer à l'état liquide. Il se liquéfie à une température de -160°C (-256°F) à la pression atmosphérique. Le gaz naturel liquéfié, ou GNL, est simplement du gaz naturel à l'état liquide. Comme il occupe un volume 600 fois plus petit, il est possible d'en transporter de grandes quantités sur de longues distances dans des navires spécialement conçus à cet effet: les méthaniers. Une fois parvenu à destination (c'est-à-dire au terminal de réception ou d'importation), le GNL est regazéifié par chauffage, puis expédié par pipeline aux utilisateurs.

2. Contrôle de la qualité du gaz naturel : [3]

Le gaz naturel doit correspondre à des exigences de qualité pour être transporté, distribué et utilisé dans les meilleures conditions de sécurité des personnes et des ouvrages, la continuité des services et d'optimisation des performances chez l'utilisateur.

2.1. Critères de qualité :**2.1.1. Concernant le transport et la distribution du gaz****a. Le point de rosée « eau » :**

Le point de rosée « eau » est la température à laquelle se produit le début du changement de phases pour une température donnée. C'est une fonction croissante de la pression et de la teneur en eau dans le gaz. Cette variable est utilisée pour apprécier les risques associés à la présence d'eau. Cette dernière peut se condenser ou former de la glace ou des hydrates.

b- La teneur en H₂S et CO₂

Ces impuretés provoquent une corrosion acide de l'acier et du cuivre, en cas de condensation aqueuse, H₂S et CO₂ existants naturellement dans certains gaz. On limite leur concentration dans le gaz pour rendre la corrosion négligeable.

2.1.2. Concernant l'utilisation**a- Les teneurs en produits odorants**

Les risques liés aux fuites de gaz exigent que celles-ci soient détectables, certains gaz naturels contiennent des Mercaptans « R-SH » qui sont des odorants naturels. Les gaz naturels dont le niveau d'odeur naturel est nul ou insuffisant doivent subir une odorisation complémentaire, et on utilise généralement le « TETRAHYDROTHIOPHENE »THT. Ces derniers sont nécessaires pour la sécurité de l'utilisateur.

b- La teneur en Oxyde de Carbone

La présence du « CO » peut entraîner des effets physiologiques très graves, mais aussi la formation de métaux carbonyles en présence de métaux tels que le fer, nickel présent dans les réservoirs souterrains.

c- La teneur en Soufre total

Elle doit être limitée pour minimiser les émissions d'oxydes de soufre dans l'atmosphère et pour éviter les condensations acides des produits de combustion.

3. Gaz naturel dans le monde :

3.1. Réserves de gaz :

La comparaison des taux d'épuisement des ressources d'hydrocarbures constate que le gaz naturel est une ressource énergétique relativement peu exploitée par rapport au pétrole brute.

En **janvier 2004** les réserves totales de gaz dans le monde sont estimées à **202.404 Gm³** plus de **2,2%** par rapport à l'année de **2000** dont **146.800 Gm³** de réserves récupérables prouvées. Les réserves prouvées de gaz représentent, en équivalent énergétique, plus de **95 %** des réserves prouvées de pétrole brut. [6]

La plus forte part (**40%**) des réserves totales se trouve en Europe de l'Est, Asie du Nord. En ce qui concerne les réserves prouvées, elles se situent pour **38%** en Europe de l'Est, Asie du Nord et **31%** au Proche-Orient, les parts des autres régions étant toutes inférieures à **10%**.

Par comparaison avec le pétrole brut, dont les deux tiers des réserves prouvées se trouvent au Proche-Orient, le gaz naturel représente une diversification géographique des sources d'énergie dans le monde.

Après trois années de production, les réserves estimées ont encore augmenté de **4%** rapport à celles du **janvier 1999**. L'augmentation est particulièrement importante dans les régions d'Europe de l'Est, Asie du Nord et d'Amérique du Nord.

Cette augmentation suit et confirme celle de **22%** constatée en **1996** et **1999** et tient en grande partie à l'impact des nouvelles technologies sur le niveau de récupération des réserves avec des prix des énergies quasiment stables : l'essentiel de l'évolution est dû à de nouvelles estimations des ressources des champs de gaz déjà connus. [6]

3.2. Durée de vie des réserves gazières :

La durée de vie (rapport des réserves à la production d'une année donnée) des réserves totales mondiales de gaz est actuellement de **187 ans**. Elle est de **68 ans** sur la base des seules réserves prouvées, chiffre sensiblement supérieur à celui de **45 ans** pour le pétrole. Selon le scénario, la durée de vie des réserves totales connues sera comprise entre **99** et **124 ans** en **2010** après déduction des quantités consommées d'ici là. [7]

Les réserves mondiales de gaz sont donc abondantes; leur accroissement a couvert deux fois la production intervenue ces trois dernières années. Elles permettront de fournir les quantités de gaz nécessaires durant le siècle prochain et au-delà.

3.3. Production mondiale du gaz naturel :

La concentration de la production de gaz naturel dans deux pays CEI (commutons des états indépendants) et les Etats Unis qui contribuent pour plus de **50%** à la production annuelle est très frappante. Le classement des pays producteurs illustre surtout les problèmes liés au coût élevé du transport du gaz naturel hors CEI et USA. Les principaux producteurs sont proches des grandes marches consommateurs : Canada (USA) Pays- Bas, Royaume-Uni et Algérie.

L'offre mondiale croît rapidement pour se situer dans l'intervalle **2520-2890 Gm³/an** en **2000**, puis dans l'intervalle **2960-3640 Gm³/an** en **2010**. Cette croissance se ralentit ensuite dans les deux scénarios, le niveau d'offre potentielle en **2030** étant compris entre **3110** et **4130 Gm³/an**. [6,7]

La répartition géographique de l'offre potentielle est présentée dans les tableaux.I.1 et I.2 [7]

Tableau.I.1. Offre potentielle de gaz - Scénario haut (en.Gm³) [7]

Unité : Gm ³ (10 ⁹ m ³)	Réalisé	Potentiel			
	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	82	136	199	229	230
Asie Centrale & de l'Est	77	142	187	224	255
Asie du Sud Est & Océanie	125	180	219	269	305
Europe de l'Est - Asie du Nord	698	984	1289	1397	1400
Proche-Orient	143	242	373	476	552
Amérique du Nord	714	746	880	943	1026
Amérique du Sud	75	117	163	181	199
Europe Centrale & Occidentale	250	344	330	269	166
Monde	2,164	2,891	3,640	3,988	4,133

Tableau.I.2. Offre potentielle de gaz - Scénario de référence (en Gm³) [7]

Unité : Gm ³ (10 ⁹ m ³)	Réalisé	Potentiel			
		1995	2000	2010	2020
Afrique	82	134	168	189	192
Asie Centrale & de l'Est	77	116	142	155	165
Asie du Sud Est & Océanie	125	171	200	204	210
Europe de l'Est - Asie du Nord	698	714	893	947	950
Proche-Orient	143	232	331	408	464
Amérique du Nord	714	734	801	833	854
Amérique du Sud	75	101	131	149	155
Europe Centrale & Occidentale	250	318	290	203	117
Monde	2,164	2,520	2,956	3,088	3,107

L'offre potentielle augmente régulièrement en toutes régions, sauf en Europe Centrale & Occidentale où elle commence à décliner lentement après l'an **2000**. Cette baisse n'est significative qu'après **2010** ce qui est une évolution favorable par rapport au précédent rapport où la chute entre **2000** et **2010** fût assez rapide. On notera en outre que des réserves importantes se trouvent à des distances de transport moyennes dans les régions environnant l'Europe Centrale & Occidentale. Les prévisions relatives à l'offre enregistrent des variations mineures comparées à celles des études précédentes. [7]

3.4. Demande mondiale en gaz naturel :

3.4.1. Demande actuelle de gaz :

Entre **1985** et **1995**, la demande mondiale d'énergie a augmenté à un rythme moyen de **1,6 %** par an pour atteindre **338 EJ**. Durant la même période, la croissance a été de **2,2%** par an pour le gaz naturel dont la consommation a atteint **2120 Gm³ (78 EJ)** en **1996**, soit presque **23 %** de la demande d'énergie. Cette croissance de la demande de gaz est proche des prévisions à court terme des études réalisées au triennat précédent. Elle est observée en toutes régions, sauf toutefois en Europe de l'Est et l'Asie du Nord où une diminution importante a été enregistrée durant le dernier triennat. [7]

3.4.2. Demande potentielle d'énergie et de gaz :

La consommation mondiale d'énergie continuera de croître pour atteindre **475 EJ** en **2010** et **680 EJ** vers **2030**, soit plus de deux fois le niveau actuel. La croissance sera modérée dans les pays développés qui continueront à investir pour améliorer l'efficacité des usages de l'énergie. Au contraire, une forte augmentation est attendue dans les nouveaux pays industrialisés et les pays en voie de développement, en particulier en Asie et en Afrique, en raison de la croissance de la population et de l'implantation d'activités grosses consommatrices d'énergie aujourd'hui localisées dans les pays développés.

Le scénario de référence pour la demande potentielle de gaz se place dans ce contexte. Selon ce scénario, la demande mondiale atteindra **2550 Gm³ (93 EJ)** en **2000**, **3200 Gm³ (117 EJ)** en **2010** et **4100 Gm³ (150 EJ)** en **2030**. [6,7]

La part du gaz dans la demande mondiale d'énergie dépassera **24 %** en **2010**.

Les estimations sont très proches des prévisions de l'étude précédente pour l'an **2000**. Elles sont par contre plus optimistes pour le long terme (supérieures à **10%** en **2030**).

L'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie du Nord resteront les principaux marchés gaziers, mais la demande de gaz croîtra plus modérément dans ces régions que dans d'autres.

Le gaz sera néanmoins l'énergie ayant la plus forte croissance dans ces régions avec de nouvelles perspectives notamment dans les domaines de la production d'électricité et du transport (**GNV**). Dans tous les secteurs de consommation, le gaz naturel contribuera à l'amélioration de l'environnement.

C'est dans les autres régions du monde, et en particulier dans les régions Afrique, Asie Centrale & de l'Est et Proche-Orient que les taux de croissance les plus élevés seront observés.

Ces régions verront leur part dans la demande mondiale de gaz passer de **16 %** aujourd'hui à **26 %** en **2030**. Ces prévisions sont en évolution par rapport à celles de **1994**.

La croissance attendue en Europe Centrale & Occidentale est légèrement plus modérée alors qu'elle est au contraire revue nettement à la hausse au Proche-Orient, en Asie Centrale & de l'Est. [7]

Tableau.I.3. Demande mondiale de gaz par région (Cas de base). [7]

Unité : Gm ³ (10 ⁹ m ³)	Réalisé	Potentiel				
	1994	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	43	49	68	105	145	177
Asie Centrale & de l'Est	139	145	233	342	441	526
Asie du Sud Est & Océanie	68	74	103	132	157	185
Europe de l'Est - Asie du Nord	548	522	614	740	812	883
Proche-Orient	128	144	203	278	337	388
Amérique du Nord	698	727	760	899	980	1,082
Amérique du Sud	68	75	99	134	164	197
Europe Centrale & Occidentale	356	384	467	560	614	650
Monde	2,048	2,120	2,547	3,190	3,650	4,088

Tableau.I.4. Demande mondiale de gaz par région (Scénario Alternatif). [7]

Unité : Gm ³ (10 ⁹ m ³)	Réalisé	Potentiel/TD>				
Année	1994	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	43	49	64	98	138	168
Asie Centrale & de l'Est	139	145	201	265	322	373
Asie du Sud Est & Océanie	68	74	89	103	115	131
Europe de l'Est - Asie du Nord	548	522	570	652	685	720
Proche-Orient	128	144	191	247	283	313
Amérique du Nord	698	727	730	755	773	784
Amérique du Sud	68	75	96	121	141	163
Europe Centrale & Occidentale	356	384	437	494	524	543
Monde	2,048	2,120	2,378	2,735	2,981	3,195

La sensibilité de ces prévisions au jeu d'hypothèses est importante.

En Amérique du Nord notamment, l'hypothèse d'une croissance économique réduite pèse fortement sur la demande d'énergie; dans ce cas, la consommation de gaz croît très lentement au-dessus du niveau actuel. En Europe de l'Est Asie du Nord, le potentiel du marché gazier est réduit de presque **20%** si l'on suppose que l'évolution économique générale conduira à une stagnation de la production industrielle.

4. Le gaz naturel en Algérie :

L'Algérie a une importante industrie du gaz naturel, et un important producteur de gaz au niveau mondial

A la fin de **1953**, plusieurs campagnes de sismiques aboutirent à la mise en évidence d'une zone haute pouvant constituer un anticlinal, notamment dans la région de Hassi R'Mel, un premier forage (HR1) a été réalisé en **1956**. Huit puits sont alors réalisés, délimitant ainsi une structure anticlinale constituant un grand réservoir de gaz.

Ce premier développement du champ permet de préciser les vicissitudes des niveaux géologiques et d'approfondir les connaissances sur le réservoir et son effluent.

Quatre puits sont reliés à un centre de traitement permettant l'exploitation commerciale du champ, dès février **1961** deux unités livrent du gaz à GL4-Z à travers un gazoduc reliant Hassi- R'Mel à Arzew, le condensât était évacué à Haoudh El Hamra via l'oléoduc «N°8 ».

Depuis la mise en exploitation, plusieurs étapes ont été marquées avant d'atteindre la phase actuelle de développement. De **1961** à **1971**, la production annuelle de gaz brut passe de 0,8 à 3,2 milliards de m³ et celle du condensât passe de **126 000** à **623 000 tonnes**. De **1971** à **1974** : des études des réservoirs permettent de définir le mode d'exploitation du champ. En **1974**, parallèlement à ces études, une extension du centre de traitement était réalisée par l'adjonction de six nouvelles unités d'une capacité totale de **300.10⁶ m³/j**. Un programme de forage complémentaire était porté sur 23 nouveaux puits réalisés entre **1971** et **1974**. [7]

Depuis **1980**, l'Algérie est devenue l'un des grands exportateurs mondiaux de gaz naturel. Une particularité à souligner est que l'Algérie a pu réaliser diverses installations de liquéfaction de gaz naturel qui lui permettent de le commercialiser sous forme liquide et le transporter dans des méthaniers vers le marché extérieur (Etats-Unis, Europe.. etc.). Parallèlement à ce mode de transport l'Algérie a pu transporter son gaz par des gazoducs reliant directement Hassi R'mel à l'Europe, c'est ainsi qu'elle exploite actuellement le fameux gazoduc trans-méditerranéen qui relie l'Algérie à l'Italie et la Slovénie via la Tunisie. [2]

4.1. Richesse Algérienne en gaz naturel :

L'Algérie possède des réserves immenses en gaz naturel à savoir le champ de Hassi R'mel, qui est le plus grand à l'échelle mondiale et celui de Ain- Salah qui sera exploité en l'an **2002**. L'Algérie est placée au quatrième rang, en possédant **10%** environ des réserves mondiales.

L'exploitation de gaz naturel en provenance de l'Algérie atteindra **80 milliards m³** de production (voir figure-1). Autrement dit l'Algérie deviendra le premier exportateur dans ce secteur.

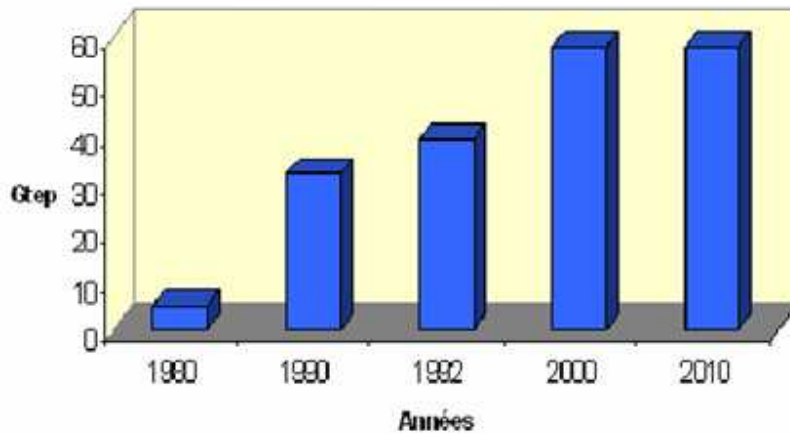


Figure.I.1. production du gaz naturel en Algérie. [7]

4.2. Les réserves gazières en Algérie :

En **janvier 2003** les réserves prouvées de gaz naturel sont estimées à **4,077.10⁹m³**. Au cours des dix dernières années les bassins de Berkine et d'Illizi ont enregistré les taux de réussite les plus élevées dans l'exploration, avec respectivement **51%** et **50%**. Parmi les autres bassins de Berkine qui se classent comme les plus fructueux figure le bassin de Oued Mya ou ils ont effectué une autre découverte de gaz et de pétrole en **2002**, ainsi que les bassins de Timimoun et Hassi Messaoud (voir figure-2)

Il est estimé actuellement que des investissements de l'ordre de **7Milliards** de \$ devront être débloqués les prochaines années afin de développer toutes les découvertes réalisées. [7]

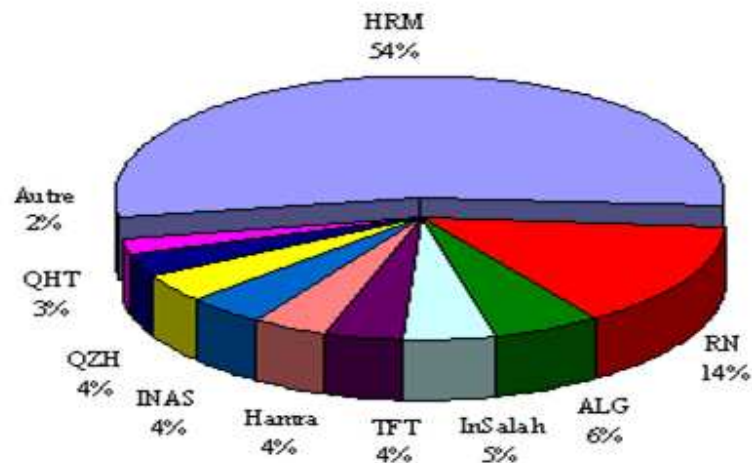


figure I.2. la répartition des réserves gazières en Algérie. [7]

5. Caractéristiques du gaz naturel :

Au stade final de son exploitation le gaz naturel peut être caractérisé par les propriétés suivantes :

5.a. Densité :

Elle est définie pour un gaz comme étant le rapport de sa masse volumique à celle de l'air dans les conditions déterminées de température et de pression. Comme elle peut être obtenue à partir de sa masse moléculaire que l'on peut définir au moyen de sa composition chimique en utilisant la relation : [1]

$$DENSITE\ DU\ GAZ = \frac{MASSE\ MOLECULAIRE}{28.966}$$

5.b. Pouvoir calorifique :

C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une unité de volume du gaz, mesurée dans les conditions de référence. Le pouvoir calorifique pour le gaz naturel s'exprime en joules par mètre cube.

Il existe deux valeurs de pouvoir calorifique : [1,2]

- **Pouvoir calorifique supérieur :**

Il correspond à la chaleur dégagée lorsque tous les produits de combustions sont ramenés à la température ambiante, l'eau formée étant à l'état liquide.

- **Pouvoir calorifique inférieur :**

Il correspond à la combustion, dans laquelle l'eau resterait à l'état vapeur. Le PCI diffère du PCS d'une quantité de chaleur qui est égale à la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

5.c. Composition chimique : [3]

Elle indique la nature des composés hydrocarbures et d'autres constituants du gaz et leur importance relative dans le mélange par l'intermédiaire de leur fraction volumique ou moléculaire.

La composition chimique d'un gaz est utilisée pour l'étude de vaporisation. Elle sert aussi à calculer certaines de ces propriétés en fonction de la pression et de la température (compressibilité, densité) et à définir les conditions de son traitement lors de l'exploration (extraction des produits liquides).

5.d. Compositions du gaz naturel : [5]

Les différentes compositions du gaz naturel sont dues à la diversité de ses origines, d'ailleurs on peut avoir :

- **Un gaz bactérien :**

Le mode bactérien est dû à l'action de bactéries sur les débris organiques qui s'accumulent dans les sédiments. Le gaz formé est appelé gaz bactérien ou gaz biochimique.

- **Un gaz thermique :**

Au cours de l'évolution des bassins sédimentaires, les sédiments sont portés à des températures et pressions croissantes, vont subir une dégradation thermique qui va donner à côté des hydrocarbures une large gamme de composés non hydrocarbonés.

- **Un gaz inorganique :**

Le mode inorganique de formation des gaz hydrocarbures reste très secondaire. Les gaz volcaniques ou les sources hydrothermales contiennent parfois du méthane et les inclusions fluides des minéraux des roches métamorphiques ou magmatiques renferment souvent des hydrocarbures légers, principalement du méthane.

5.e. Types de gaz naturel : [4,5]

L'apparition d'une phase liquide dépend des conditions de température et de pression dans le réservoir et en surface.

Ceci conduit à distinguer les cas suivants :

- **Gaz sec** : Ne formant pas de phase liquide dans les conditions de production, le gaz est concentré en méthane et contient très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.
- **Gaz humide** : Formant une phase liquide en cours de production dans les conditions de surface, il est moins concentré en méthane.
- **Gaz à condensat** : Formant une phase liquide dans le réservoir en cours de production, la phase condensée est riche en constituants lourds.

Gaz associé : Coexistant dans le réservoir avec une phase " huile" (gisement de pétrole). Le gaz associé comprend le gaz de couverture (phase gazeuse présente dans le réservoir) et le gaz dissous.

6. Traitement du gaz naturel: [2,4]

Le traitement du gaz naturel consiste à séparer les constituants présents à la sortie du puits tel que l'eau, le gaz acide, et les hydrocarbures lourds pour amener le gaz à des spécifications de transport ou des spécifications commerciales.

La répartition de ces traitements entre les lieux de production et de livraison résulte des considérations économiques. Il est généralement préférable de ne réaliser sur le site de production que les traitements qui rendent le gaz transportable.

Les principaux traitements qui sont effectués sont :

- Une première étape permet de réaliser la séparation de fractions liquides éventuellement contenues dans l'effluent du puits : fractions liquides d'hydrocarbures (gaz associé ou à condensat d'eau libre), et l'étape de traitement qui suit dépend du mode de transport adopté
- Le gaz naturel ainsi que ses différentes fractions peuvent être transportées sous forme :
 - Gaz naturel comprimé (transport par gazoduc).
 - Gaz du pétrole liquéfier (GPL).
 - Gaz naturel liquéfier (GNL).
 - Produits chimiques divers (méthanol, ammoniac, urée ...etc.).

Certains composants du gaz naturel doivent être extraits soit pour des raisons imposées par les étapes ultérieures de traitement ou de transport, soit pour se conformer à des spécifications commerciales ou réglementaires.

Il peut être ainsi nécessaire d'éliminer au moins partiellement :

- L'hydrogène sulfuré H_2S : toxique et corrosif.
- Le dioxyde de carbone CO_2 : corrosif et de valeur thermique nulle.
- Le mercure : corrosif dans certain cas.
- L'eau conduisant à la formation d'hydrates.
- Les hydrocarbures qui se condensent dans les réseaux de transport.
- L'azote : de valeur thermique nulle.

Les spécifications à respecter pour le gaz traité sont liées aux conditions de transport par gazoduc, ces spécifications de transport visent à éviter la formation d'une phase liquide (hydrocarbure ou eau), le blocage de la conduite par des hydrates et une corrosion trop importante. On impose dans ce cas une valeur maximale aux points de rosée (eau et hydrocarbures).

La valeur du point de rosée hydrocarbures dépend des conditions de transport et peut être par exemple fixée à $0^{\circ}C$ pour éviter tout risque de formation de phase liquide par condensation rétrogradée.

Dans le cas d'un gaz commercial, les spécifications sont plus sévères et comprennent également une fourchette dans laquelle doit se situer le pouvoir calorifique.

Des spécifications typiques pour un gaz commercial sont présentées sur le tableau suivant :

Tableau.I.5. spécifications typiques pour un gaz commercial [4]

PCS	39100 à 39500 (KJ/m³)
Point de Rosée HC	Inférieur à $-6^{\circ}C$.
Teneur en eau	Inférieur à 150ppm Vol.
Teneur en C^+_5	Inférieur à 0,5% mol.

Compte tenu la différences entre les spécifications de transport et les spécifications commerciales un traitement complémentaire peut être requis avant que le gaz ne soit envoyé dans le réseau de distribution.

Le traitement réalisé pour obtenir les spécifications de transport peut être accompagné d'un fractionnement dans le but d'obtenir une fraction liquide comprenant les GPL (propane et butane) et éventuellement l'éthane.

Lorsqu'il apparaît avantageux de valoriser cette fraction liquide séparément, dans certains cas particuliers une séparation d'azote peut être nécessaire et une récupération d'hélium est envisageable, si le gaz naturel en contient. [2]

6.1. Les procédés de traitement de gaz :

Les procédés de traitement de gaz sont multiples et le choix de type de traitement se base sur les critères suivants :

- La Quantité de l'effluent brut.
- Taux de récupération d'hydrocarbures liquides visé.
- Spécification des produits finis.
- Coût global des investissements.

6.1.1. Procède PRICHARD :

Il est basé sur le refroidissement du gaz par échange thermique et par Détente avec utilisation d'une boucle de propane comme système réfrigèrent, pour atteindre en fin du cycle des températures voisines de -23°C . [2,3]

6.1.2. Procédé HUDSON :

Il est basé sur le refroidissement du gaz par échange thermique et par une série de détentes complétées d'une détente à travers une machine appelée **Turbo-Expander**, qui permet d'atteindre un niveau de température de moins de 40°C . [2,3]

Le procédé Hudson est plus performant, il permet une meilleure récupération des hydrocarbures liquides.

6.1.3. Procèdes mixtes :

Ils sont les plus performants, car ils utilisent le **Turbo-Expander**, la **vanne Joule Thomson** et la **Boucle de propane**, ou on atteint les (-66°C) . [2,3]

Les procédés mixtes sont plus performants, car ils permettent une meilleure récupération des hydrocarbures liquides. Le gaz en provenance des puits producteurs est un mélange (gaz et hydrocarbures liquides) contenant une faible proportion d'eau du gisement.

Il se présente à une pression de **140 bars** et une température de **65°C**.

Tous Les procédés de traitement de gaz basent sur quatre étapes essentielles:

1- Elimination de l'eau :

L'eau libre contenue dans la charge est éliminée par décantation au niveau du premier ballon de séparation et ce après un refroidissement à travers des aéroréfrigérants L'eau de saturation des hydrocarbures est éliminée par absorption au glycol. [2,3]

Le glycol hydraté ayant absorbé l'eau contenue dans les hydrocarbures est régénère par distillations dans des unités appropriées puis recyclé de nouveau dans le circuit. Le glycol évite également la formation des hydrates dans les sections à basses températures

2- Extraction des hydrocarbures liquides :

Elle se fait par un abaissement progressif de la température du gaz brut, suivant les procédés cités, obtenant ainsi un gaz très sec répondant aux spécifications commerciales.

3- La stabilisation et le fractionnement :

Cette section de la chaîne permet le traitement des hydrocarbures liquides extraits de l'effluent, en deux phases et par distillation.

• La stabilisation :

Elle permet d'éliminer tous les gaz légers tel que le méthane et l'éthane entraînés par les hydrocarbures liquides lors des différentes séparations dans les ballons.

• Le fractionnement :

Il consiste à séparer les hydrocarbures liquides stabilisés en condensât et GPL.

4-Recompression des gaz moyenne pression :

Les gaz des séparateurs à moyenne pression ont les mêmes qualités que le gaz sec produit, pour cela ils sont récupérés puis recomprimés avant d'être mélangés au gaz sec. Leur récupération permet d'éviter le torchage du gaz.

6.2. Techniques de réinjections de gaz :

6.2.1. Objectif de la réinjections :

La récupération des hydrocarbures liquides. Elle est limitée par suite de la condensation au niveau des réservoirs et permet de :

- Réduire cette condensation par le maintien de pression.
- Maximiser l'extraction des hydrocarbures liquides en balayant les gaz humides.
- Produire un potentiel optimal en condensât et GPL sans avoir recours au torchage des gaz excédentaires, d'où une meilleure flexibilité d'exploitation des unités de traitement de gaz.

6.2.2. Principe de réinjections :

Pour pouvoir réinjecter le gaz sec dans le gisement, il faut le porter à une pression suffisante qui puisse vaincre la pression naturelle de gisement. Ceci revient à fournir une certaine énergie au gaz à réinjecter en le comprimant à **350 bars**. Ce transfert d'énergie est réalisé par des compresseurs centrifuges tournants à une vitesse de **10000 trs/mn**, et entraînés par des turbines à gaz d'une puissance unitaire de **33500 CV**. [5]

Cette compression est réalisée en deux étapes :

- Compression du gaz sec à **150 bars**, par des compresseurs à basses pressions avec refroidissement à travers des aéroréfrigérants et séparation dans des ballons pour éventuelle récupération des liquides.
- Compression du gaz à **350 bars** par des compresseurs de hautes pressions avec refroidissement final à travers des aéroréfrigérants avant son acheminement vers les puits injecteurs. [3]

7. Produits finis de traitement de gaz naturel:

7.1. Gaz sec :

Un gaz sec ne forme pas de phase liquide, dans les conditions de production, c'est-à-dire que les points représentant la condition dans le réservoir et en surface se trouvent tous deux en dehors du domaine biphasique. [4,5]

Au cours de la production d'un tel gaz, il ne se forme jamais de phase liquide, ceci reste applicable lorsque la pression décroît dans le réservoir avec le temps. Pendant l'exploitation du gisement, cette

situation implique un domaine biphasique relativement étroit, le gaz doit être concentré en méthane et contenir très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.

Caractéristiques de gaz sec :

- Pouvoir calorifique supérieur PCS : 9350 à 9450 Kcal / m³.
- Teneur en C₅⁺ : ≤ 0.5 % molaire.
- Teneur en eau : ≤ 50ppm.
- Point de rosée : -5 °C à une pression de 75 Kg / cm².
- Densité : 0.66

7.2. Gaz pétrole liquéfié GPL :

Le gaz du pétrole liquéfié est un mélange gazeux composé essentiellement du butane et du propane à la température ambiante et à la pression atmosphérique, mais il peut demeurer à l'état liquide sous des pressions relativement basses, ceci présente l'intérêt de stocker une importante quantité d'énergie dans un volume réduit, ce qui permet de le transporter plus facilement que les gaz non condensables (méthane, éthane) qui exigent des pressions très élevées. [6]

Le GPL est facile à commercialiser dans des bouteilles en aciers, et se gazifie au moment de son utilisation.

La composition chimique du GPL est variable selon les normes et ses utilisations dans différents pays, il peut contenir le propylène, butène, une faible quantité de méthane, éthylène, pentane et exceptionnellement les hydrocarbures butadiène, et acétylène.

- GPL de pourcentage (50% propane, et 50% butane) selon la norme EN58.
- Selon les besoins des pays (50%, et 50% en France, et 95%, 5% aux états unies d'Amérique).

Le GPL est également utilisé comme carburant efficace pour les véhicules et dans différents domaines tels que, la production électrique et la climatisation...etc.

7.3. Le condensât :

7.3.1. Définition :

Le condensât est constitué d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, de l'iso pentane jusqu'au dodécane et plus généralement extrait des gisements de gaz à condensât, il est sous forme liquide dans les conditions normales de pression et température.

7.3.2 Caractéristiques : [3,6]

Les principales caractéristiques physiques du condensât sont comme suit :

- ◇ **Aspect** : C'est un liquide incolore, avec une odeur d'essence.
- ◇ **Poids spécifique** : Le poids spécifique du condensât est compris entre 0.7 et 0.8
- ◇ **Point d'éclair** : Son point d'éclair est inférieur à - 40°C.
- ◇ **Limites d'inflammabilités** :

Il est très inflammable, car il a un point d'éclair < 0.

Ses limites d'inflammabilités sont approximativement : 1.4 à 7 % vol (dans l'air).

- ◇ **Densité de vapeur** :

Les vapeurs du condensât sont plus lourdes que l'air, la densité des vapeurs est de 3 à 4 (dans l'air)

8. Utilisation du gaz naturel, l'importance de ses dérivés :**8.1. Conversion chimique du gaz naturel : [2,5]**

Par conversion chimique, il est possible de transformer le méthane en un produit liquide aux conditions ambiantes, ce produit est généralement un carburant (Essence, kérosène ou gasoil), et facile à transporter et à utiliser.

Pour réaliser une telle opération, il existe plusieurs filières :

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. A partir de ce mélange et après ajustement de la composition, il existe deux possibilités :

La synthèse directe d'hydrocarbures liquides par la réaction de Fischer et Tropch ;

La synthèse de méthanol ou d'un mélange de méthanol et d'alcools supérieurs qui peuvent être soit incorporée directement dans les carburants, soit convertis dans une deuxième étape en hydrocarbures liquides ou encore en éther.

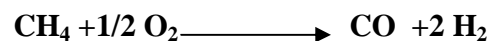
Dès à présent, la voie indirecte permet de produire, en passant par le gaz de synthèse, de grands intermédiaires pétrochimiques : méthanol et d'alcools supérieurs, ammoniacs, urée, etc.

L'utilisation accrue d'éthers, utilisés comme dopés d'octane ou encore de mélanges méthanol, alcools supérieurs dans les carburants pourrait stimuler considérablement ce marché.

8.2. Production du gaz de synthèse : [2,3]

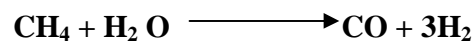
Le gaz de synthèse, mélange d'oxydes de carbone et d'hydrogène est produit par la mise en œuvre de deux procédés de base.

- L'oxydation partielle du méthane selon la réaction exothermique simplifiée



La technique d'oxydation partielle utilise des brûleurs.

- Le reforming à la vapeur selon la réaction exothermique :



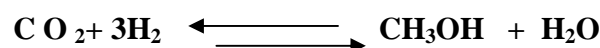
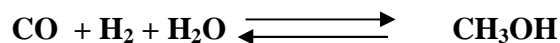
La réaction est opérée à haute température : **950 à 1250 °C**

La principale réaction parasite est la décomposition du méthane, conduisant à la production du noir de carbone.

Le reforming à la vapeur est mené en présence d'un catalyseur, le plus souvent constitué de nickel supporté dispersé sur support en oxyde d'alumine. Un tel catalyseur opère à une température comprise entre **850 et 940°C** en sortant de la zone de réaction, sous une pression de l'ordre de **3MPa**. La réaction est effectuée dans des fours tubulaires.

8.3. Production du méthanol : [2,14]

Le méthanol est obtenu à partir de gaz de synthèse constitué par un mélange H₂, CO, CO₂ par les deux réactions suivantes :



La production du méthanol est favorisée par :

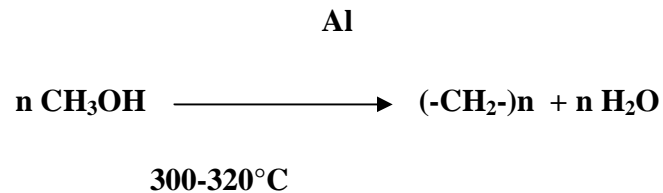
L'augmentation de pression ;

La diminution de température ;

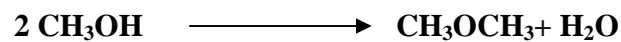
L'accroissement du rapport CO/CO₂ dans le gaz de synthèse.

8.4. La production de l'essence à partir du méthanol : [3 ;15]

La réaction globale s'écrit :



Il se produit une réaction équilibrée de déshydratation du méthanol :



Conduisant à un éther diméthylique et d'eau.

II. Théorie du transfert de chaleur :**1. Définition :**

La chaleur est une forme particulière de l'énergie au niveau des molécules constituant un corps, elle se traduit par un état d'agitation plus ou moins intense selon que le corps se trouve à une température plus ou moins élevée.

Les mécanismes de transfert de chaleur sont complexes, on se contentera de donner ici quelques idées simples à propos des trois modes de transmission habituellement différenciés bien qu'ils soient très imbriqués dans la plupart des cas. [8]

2. Différents modes de transfert de chaleur :

La théorie des échanges thermiques a pour objet l'étude de la propagation de la chaleur. Cette propagation se présente sous trois formes fondamentales :

- La convection.
- La conduction.
- Le rayonnement.

2.1. Transfert par Conduction (ou Conductibilité) :

La conduction thermique c'est le transfert moléculaire de la chaleur dans un milieu continu statut (dans un corps ou dans plusieurs corps voisins et non réfléchissants). Ce processus apparaît dans un milieu à distribution irrégulière de la température. La chaleur est alors transmise par contact immédiat des particules voisines de différentes températures, ce qui définit l'échange entre les molécules, les atomes et les électrons libres.

Ce mode de transmission caractérise essentiellement les transferts de chaleur dans les solides où entre corps solides contigus.

Le transfert de chaleur par conduction caractérise tous les transferts de chaleur qui s'effectuent dans les parois séparant deux corps à des températures différentes. [9]

2.2. Transfert par Convection :

La convection caractérise la propagation et le transport de la chaleur par des molécules en mouvement qui viennent se réchauffer au contact d'un chaud et véhiculent cette énergie calorifique pour la céder à un corps froid.

Ce mode de transfert implique un mouvement ne concerne que les fluides.

Deux types de convection sont généralement distingués :

- La convection naturelle dans laquelle le mouvement résulte de la variation de la masse volumique du fluide avec la température ; cette variation crée un champ de forces gravitationnelles qui conditionne les déplacements des particules du fluide.
- La convection forcée dans laquelle le mouvement est provoquée par un procédé mécanique indépendant des phénomènes thermiques; c'est donc un gradient de pression extérieur qui provoque les déplacements des particules du fluide.

L'étude de la transmission de chaleur par convection est donc étroitement liée à celle de l'écoulement des fluides. [10]

2.3. Transfert par Rayonnement thermique (ou radiation) :

Dans la transmission de chaleur par rayonnement, le transfert thermique s'effectue par des vibrations électromagnétiques qui se propagent en ligne droite sans aucun support de matière. Tout corps même placé dans le vide émet de l'énergie qui se transmet sous forme d'onde et toute corps placé sur son trajet absorbe toute ou une partie de cette énergie.

Les trois formes de transfert sont généralement présentes simultanément, et très souvent la convection précède la conduction

Dans les divers appareils et matériaux le régime de propagation de la chaleur peut être stationnaire ou non stationnaire. En industrie, les lois de la transmission de chaleur sont largement utilisées dans le calcul des quantités de chaleur échangées et dans le dimensionnement des appareils fonctionnant suivant ce principe. C'est le cas par exemple des condenseurs, des aéroréfrigérants, des échangeurs et des fours. [10,11]

3. Lois Fondamentales de transfert de chaleur :

On considère seulement le transfert en régime permanent pour lequel les paramètres sont constants dans le temps :

3.1. Loi générale :

La loi générale des transferts se traduit par :

Flux = potentiel / résistance.

La loi de transfert s'écrit :

$$\Phi = Q / F = \Delta\theta / R \dots\dots\dots(\text{VI-3-1}).$$

Avec :

- Φ : Taux de transmission (**Kcal/h.m²**).
- Q : Débit de chaleur (**Kcal/h**).
- F : Surface d'échange (**m²**).
- $\Delta\theta$: Potentiel de température (**°C**).
- R : Résistance au transfert (**h.m².°C/Kcal**).

Le reflux de chaleur étant le débit de chaleur par unité de surface d'échange est inversement proportionnel à la résistance au transfert qui reste à définir selon le mode de transfert et les caractéristiques du système considéré. [11,12]

3.2. La loi de FOURIER :

La loi de Fourier traduit la relation existant, en chaque point d'un corps, entre le flux thermique et le gradient de température. Cette expression, dans la mesure où la position d'un point peut être caractérisée par une seule dimension (paroi plane, cylindrique ou sphérique par exemple), s'écrit pour chaque mode de transfert comme suite : [9,13]

3.2.1. Conduction :

$$dQ = -\lambda . (dt / dx) . dF . d\tau \dots\dots\dots(VI-3-2-1).$$

Avec :

- dQ : Quantité de chaleur transmise (**J/h**).
- λ : Conductivité thermique (**J/m.h.°C**).
- (dt/dx) : Gradient de température.
- dF : Temps (**h**).
- $d\tau$: Surface (**m²**).

3.2.2. Convection :

La quantité de chaleur transmise par convection « Q » est déterminée par l'équation de Newton-Richon : [15]

$$Q = \alpha . \Delta t . F . \dots\dots\dots(VI-3-2-2).$$

Avec :

- **Q** : Quantité de chaleur transmise par convection (**W**).
- **α** : Coefficient d'échange de chaleur (**W/m².°C**).
- **Δt** : différence de température entre le fluide et la paroi (**°C**).
- **F** : Surface d'échange (**m²**).

Préalablement, on détermine le régime d'écoulement à l'aide du Reynolds, ensuite, on calcule le Nusselt après avoir calculé le Grashoff et le Prandtl.

Re < 2300 le régime est laminaire.

2300 < Re < 5000 le régime est transitoire.

Re > 5000 le régime est turbulent.

3.2.3. Rayonnement :

La transmission dépend des propriétés optiques, la température et la longueur d'onde

L'énergie rayonnante en contact avec un corps quelconque, se divise en trois parties ; la première se réfléchit, la seconde s'absorbe et la dernière absorbe. (Voir figure.II.1.) [9,10,16]

$$Q_T = Q_A + Q_R + Q_{Tr} \dots \dots \dots (VI-3-2-3).$$

Avec :

- **Q_T** : L'énergie totale.
- **Q_A** : L'énergie absorbe.
- **Q_R** : L'énergie réfléchié.
- **Q_{Tr}** : L'énergie absorbe.

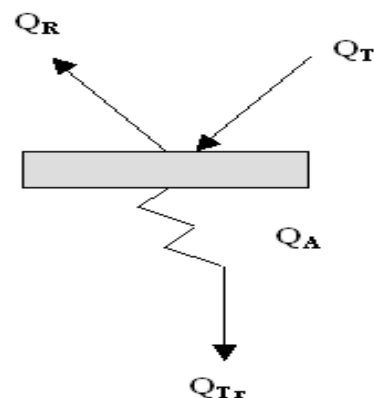


Figure.II.1. la répartition de l'énergie rayonnée.

Il existe quatre lois principales qui décrivent le transfert de chaleurs par rayonnement on peut citer l'une d'elle par exemple : loi de STEPHANE-BOLTZMAN.

3.2.4. Loi de STEPHANE-BOLTZMAN : [17]

Le pouvoir d'émission d'un corps est proportionnel à la quatrième puissance de la température :

$$Q = \alpha_N \cdot S \cdot F \cdot T^4 \dots\dots\dots(\text{VI-3-2-4})$$

$$Q = E_0 \cdot C_0 \cdot F \cdot T^4 \dots\dots\dots(\text{VI-3-2-5})$$

Avec:

- α_N : Facteur d'absorption.
- S : Constante de BOLTZMANN égale à $4,96 \cdot 10^{-8} \text{ Kcal/hm}^2\text{K}^4$.
- F : Surface (m^2).
- T : Température (K°).
- E_0 : Constante de STEPHANE-BOLTZMANN égale à $5,67 \text{ W/m}^2\text{K}^4$.
- C_0 : Pouvoir d'émission d'un corps noir absolu (W/m^2). [11]

4. Classification des appareils de transfert de chaleur :

Les procédés dans l'industrie chimique exigent que les fluides soient réchauffés au cours de diverses opérations technologiques.

Les appareils dans lesquels s'effectue l'échange de chaleur entre un fluide froid sont appelés (échangeurs de chaleurs).

D'après le contact entre les deux fluides on distingue deux types d'échangeurs de chaleur :

1- Echangeurs par mélange (contact direct).

2-Echangeurs par surface (contact indirect à travers une paroi métallique)

Dans les échangeurs par surface, l'échange de chaleur se fait à travers une paroi qui sépare les fluides à températures différentes. Or dans les échangeurs par mélange le transfert de chaleur s'effectue par le contact direct des deux fluides .Ce mode de transfert est appliqué lorsque le contact direct ne produit aucune complication (réaction chimique, décomposition etc.).

D'après la configuration de la surface d'échange on distingue :

1. Echangeurs tubulaires à tubes rectilignes ou à tube en (U).
2. Echangeurs tubulaires à tubes à ailettes.
3. Echangeurs à serpentins.
4. Echangeurs à hélices.
5. Echangeurs à plaques.

Dans l'industrie pétrolière et pétrochimique les échangeurs à surface sont les plus répandus et principalement les trois premiers types d'échangeurs. [16]

Les échangeurs tubulaires peuvent être subdivisés également en groupes suivants : [17]

- ❑ Echangeurs à double – tube
- ❑ Echangeurs à faisceau et calendrier
- ❑ Echangeurs à ruissellement.

D'après la destination on distingue trois types d'échangeurs correspondant aux fonctions très spécifiques :

- ❑ Les échangeurs et réfrigérants dans lesquels ne se produit aucun changement d'état physique des fluides.
- ❑ Les condenseurs qui permettent de condenser une vapeur soit à l'aide d'un produit froid, soit à l'aide d'un auxiliaire (eau, air, fluide, frigorigène ...etc.)
- ❑ Les rebouilleurs qui assurent une vaporisation partielle d'un liquide grâce à la circulation d'un produit chaud ou d'un fluide auxiliaire (vapeur d'eau).

Suivant le sens d'écoulement des fluides chaud et froid, les échangeurs de chaleur peuvent fonctionner : [18]

- ❑ A courants parallèles (fluides circulent dans le même sens).
- ❑ A contre courants (les fluides circulent en sens contraire)
- ❑ A courant mixtes (alternativement à courants)

III. Les fours dans l'industrie pétrolière :

1. types des fours dans l'industrie pétrolière :

Dans la plupart des installations l'apport de l'énergie thermique requise par le procédé se fait par l'intermédiaire de fours à chauffage direct dans lesquels l'énergie produite par la combustion est transmise directement au fluide à réchauffer qui circule dans un serpentin tubulaire ou un faisceau de tubes.

Selon l'effet de l'apport de chaleur au fluide de procédé, on peut distinguer :

- ◆ Les fours de réchauffage de fluide sans changement de phase dans les quels la charge liquide ou vapeur ne reçoit que la chaleur sensible.

C'est le cas par exemple : [11]

- Des fours des unités de reforming catalytique dans les quels la charge à l'état gazeux (déjà vaporisée à l'entrée du four) est portée à la température nécessaire au déroulement des réactions chimiques sur les lits catalytiques.
- Des fours « à l'huile chaude » utilisés comme fluide caloporteur.
- Des surchauffeurs de vapeurs indépendants des fours de vapocraquage quand la vapeur produite dans les échangeurs de ligne de transfert n'est surchauffée dans la zone de convection.

1.1. Les fours de réchauffage de liquide avec vaporisation partielle :

Que l'on rencontre en particulier dans les unités de distillation : four de distillation atmosphérique ou sous vide, four de rebouillage.

Dans ces fours, la charge reçoit de la chaleur latente pour atteindre le degré de vaporisation requise. [15]

1.2. Les fours de réchauffage de fluide avec réaction chimique :

Le faisceau tubulaire du four peut alors être assimilé à un véritable réacteur chimique. On rencontre ce type de four dans les unités de craquage thermique : craquage thermique de distillats, de vapocraquage (fabrication d'éthylène) mais aussi dans certains procédés catalytiques comme le reformage à la vapeur (fabrication d'hydrogène). Dans ces dernier cas un catalyseur est déposé à l'intérieur même des tubes du faisceau. [15]

2. Description d'un four classique :

Un four classique comprend : [16]

- un faisceau tubulaire en zone de radiation et éventuellement en zone de convection.
- Une zone de rayonnement formant la chambre de combustion garnie intérieurement de matériau réfractaire isolant
- Une zone de convection éventuellement garnie également
- Un équipement de chauffe comprenant des brûleurs situés à la base ou sur les côtés de la chambre de combustion, avec son appareillage
- Une cheminée ou un carneau pouvant être garnis avec registre
- Les accessoires divers tels que : souffleurs de suie éventuels, portes d'accès, portes d'explosion, regards, pollution, analyseur d'oxygène, déprimomètre et connexion diverses pour la bonne conduite du four.

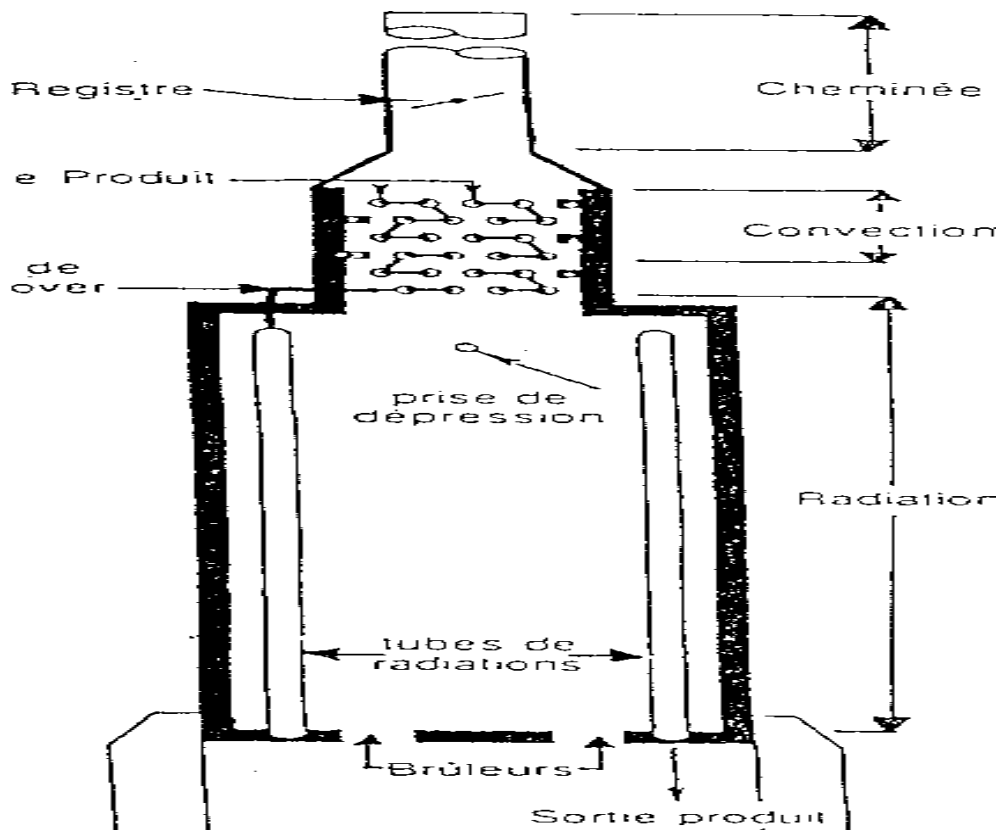


Figure.III.1. four classique [16]

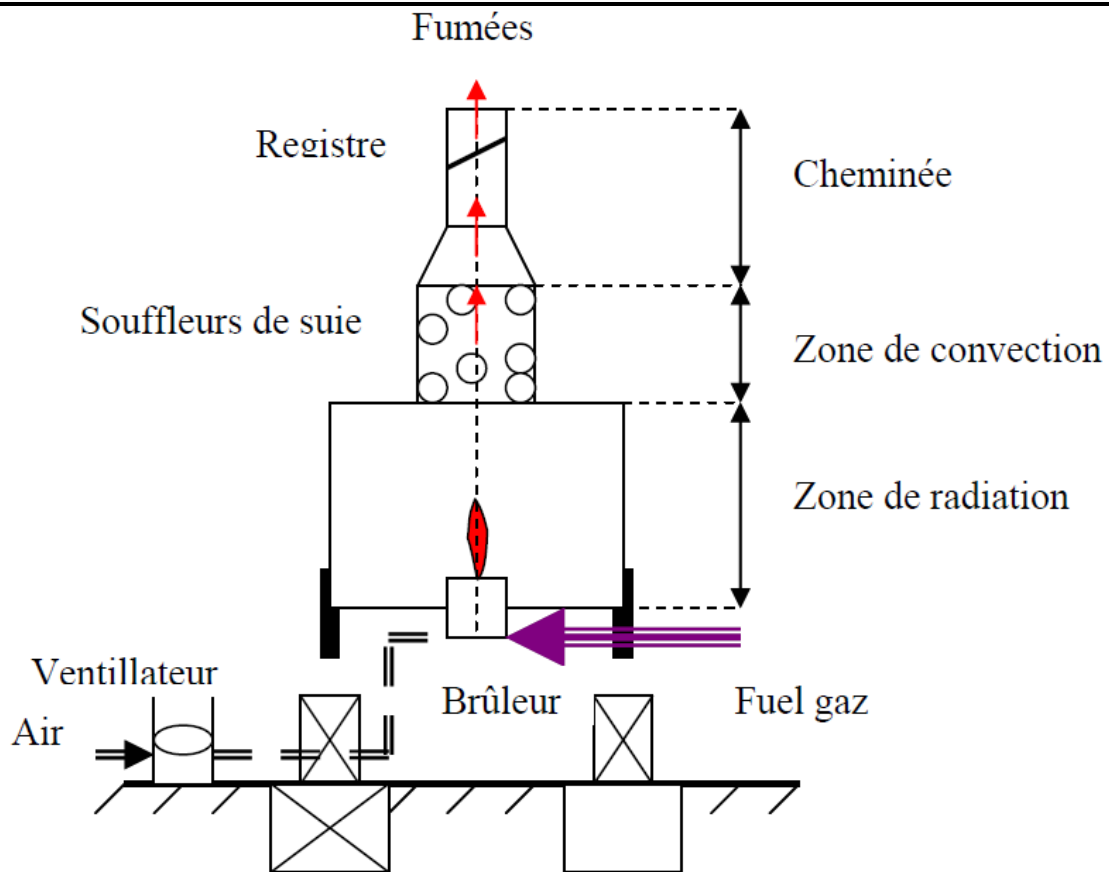


Schéma simplifié d'un four classique

Figure.III.2. Schéma simplifié d'un four classique [16,17]

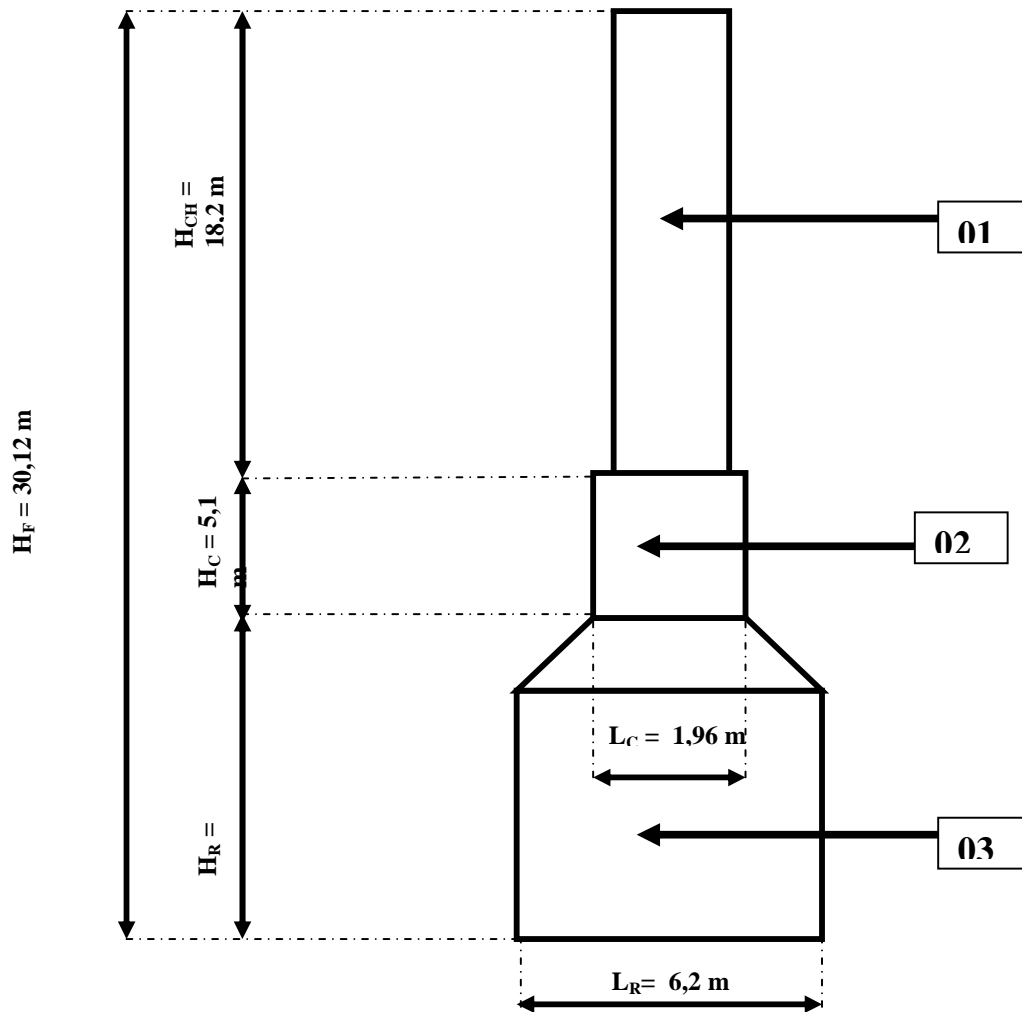


figure.III.3. Dimensions du four classique [17]

3. principaux types des fours :

Il existe une grande variété de fours tubulaires qui diffèrent notamment par leur géométrie. [18]

- Fours cylindriques :

- Fours cylindriques à tubes verticaux
- Fours avec deux zones de radiation cylindriques et une convection commune
- Fours à faisceaux hélicoïdaux

Fours cabines :

- Fours à tubes horizontaux

Fours Box :

- Fours à tube verticaux

- Fours à tube horizontaux

Fours Double Box :

- Fours avec tubes horizontaux ou verticaux

Fours spéciaux :

- Fours de reforming catalytiques
- Fours de reforming à la vapeur
- Fours à brûleurs en voûte
- Fours à brûleurs en murs

3.1. Fours cylindriques à tubes verticaux : [19]

Les brûleurs situés sur la sole du four réalisent le mélange air-combustible et la combustion. Les flammes se développent dans la zone de radiation dans laquelle les tubes sont chauffés par rayonnement. Au sommet de la zone de radiation, la température des gaz de combustion est de l'ordre de 700 à 800 °C et de ce fait le rayonnement est plus faible.

La récupération de chaleur sur les fumées est poursuivie dans la zone de convection fonctionnant comme un échangeur tubulaire. Les fumées refroidies sont rejetées à l'atmosphère par l'intermédiaire de la cheminée.

Au cours de son trajet dans le faisceau tubulaire, le fluide de procédé parcourt successivement les zones de convection et de radiation.

La charpente métallique et l'enveloppe métallique du four (le casing) sont protégées de la chaleur par une isolation interne réalisée en briques ou béton réfractaires ou encore en fibres céramiques.

Les fours cylindriques verticaux sont caractérisés d'un point de vue géométrique par un axe de symétrie vertical. Pour un four équipé d'un seul brûleur, celui-ci est situé dans l'axe du four. Si pour obtenir une puissance thermique élevée plusieurs brûleurs sont nécessaires, ceux-ci sont disposés sur un cercle centré sur l'axe du four.

Selon la puissance thermique du four les dimensions des zones de radiation varient entre 1,5m et 13m de diamètre avec des hauteurs allant de 2,5 m à 25 m.

Les puissances thermiques les plus élevées de ces fours sont de l'ordre de 70 000 th/h ce qui correspond à la combustion d'environ 7 t/h de combustible.

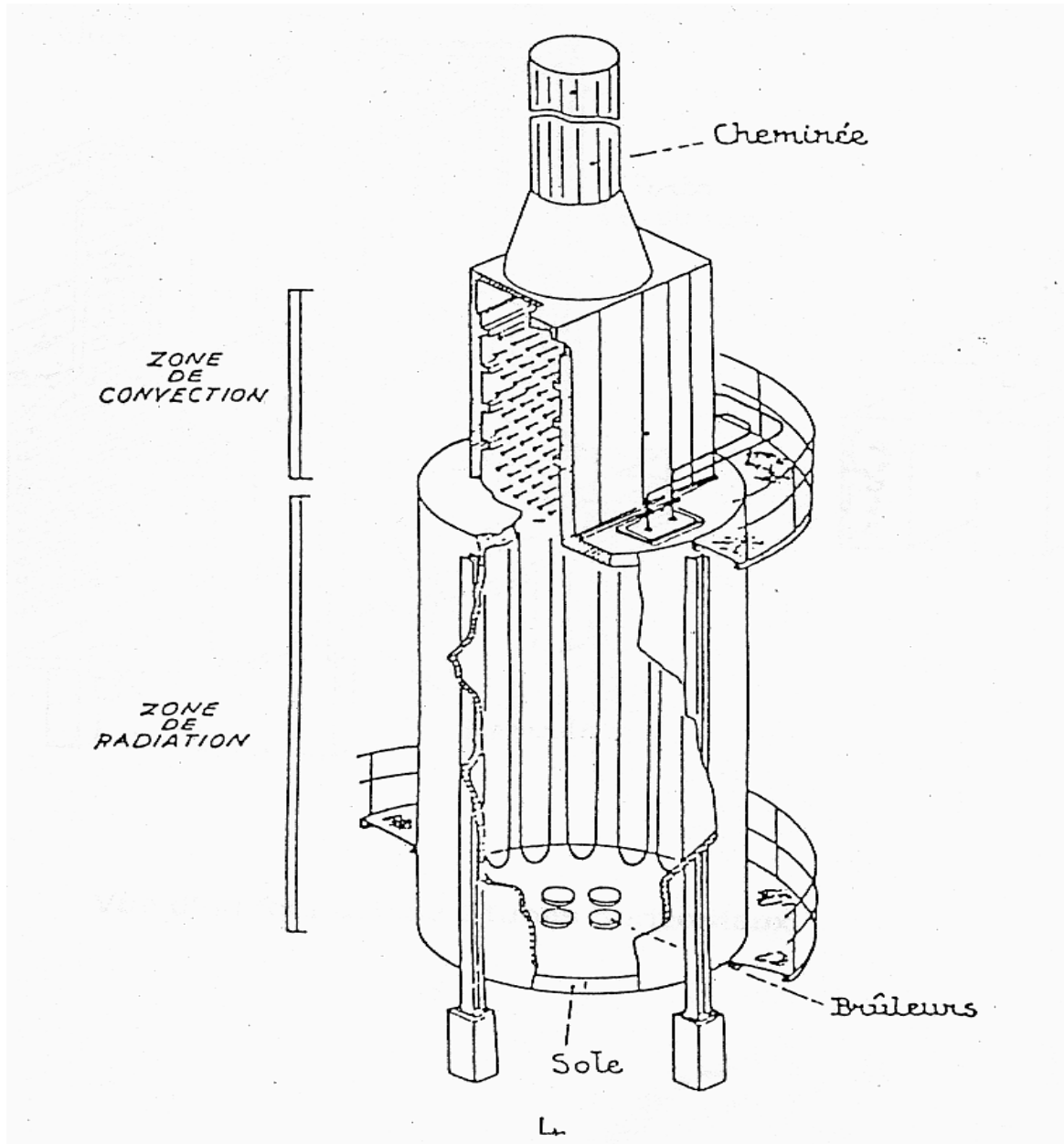


Figure.III.4. Fours cylindriques à tubes verticaux [19]

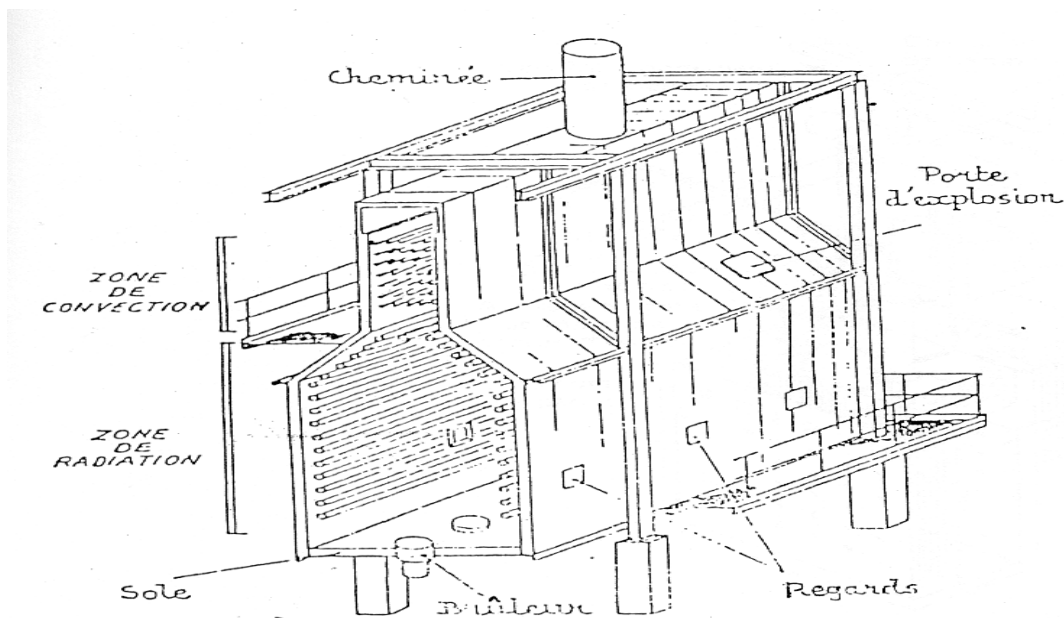
3.2. Fours cabines à bruleur sur la sole :

La figure ci-dessous présente une cuve d'un four cabine à tubes horizontaux.

Il se distingue essentiellement du four cylindrique par l'existence d'un plan de symétrie ce qui conduit à disposer un grand nombre de brûleurs sur la sole pour réaliser un rideau de flammes dans le plan médian de la zone de radiation.

Ce type de four dans lequel on peut installer des tubes horizontaux d'une très grande longueur (jusqu'à 40m) peut atteindre des puissances thermiques très élevées dépassant 200 000 t/h. La largeur de la zone de radiation est d'environ 6 m et la hauteur de 10 m à 15 m. [16,19]

Dans certains cas pour limiter la longueur du four, on découpe la zone de radiation en deux cellules disposées parallèlement et surmontées d'une zone de convection commune (schéma ci-dessous)



Vue d'un four cabine à tubes horizontaux

5

Figure.III.5. une cuve d'un four cabine à tubes horizontaux [19]

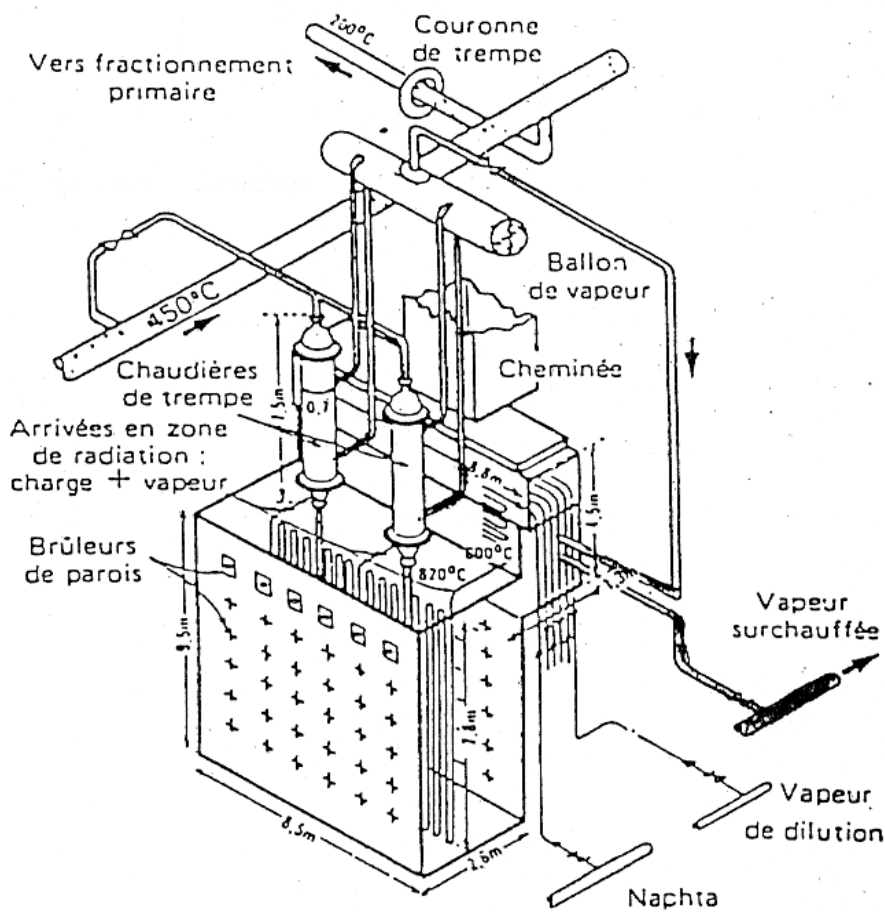
3.3. Fours cabines à brûleur sur les parois :

Il est utilisé procédés comme le vapocraquage exigent un apport de chaleur intense au faisceau tubulaire et un niveau de température élevée. Pour atteindre cet objectif il est nécessaire de répartir l'apport de

chaleur sur toute la hauteur du four ce qui conduit à disposer des brûleurs sur toute la surface de la paroi. Le faisceau tubulaire est alors situé dans le plan médian du four. [19, 20]

La zone de convection est utilisée pour préchauffer la charge et la vapeur de dilution et éventuellement surchauffer la vapeur produite dans les chaudières de trempe.

L'inconvénient du four cabine est d'occuper une place au sol bien supérieure à celle nécessitée par un four cylindrique.



Vue d'un four cabine à brûleurs sur les parois

6

Figure.III.6. une cuve d'un four cabines à brûleur sur les parois [19]

4. Critères de choix d'un four :

Les principaux critères de choix d'un four sont : [21]

- Caractéristiques chimiques de fluide
- Conditions de service (température, pression, pertes de charges admissibles, taux de vaporisation)
- Flexibilité imposée
- Type d'écoulement lié au fluide
- Emplacement disponible dans l'unité
- Technologie particulière à certains procédés
- Coût de l'investissement
- Coût type de combustible
- Expérience dans des domaines similaires.

5. Rendement des fours :

Le rendement des fours de raffinage et de pétrochimie tient une place capitale dans les paramètres de choix des équipements.

5.1. Bilan thermique :

La notion du rendement d'un four apparaît par le fait que le débit de chaleur libérée aux brûleurs par la combustion n'est pas intégralement transmis au fluide procédé. On constate en effet des pertes thermiques qui ont essentiellement deux origines

Les pertes par les parois du four (Q_{parois}) sont dues aux imperfections de l'isolation thermique par les matériaux réfractaires. Dans le cas de fours récents de grandes puissances, elles représentent 1 à 2% de la chaleur libérée aux brûleurs ($Q_{\text{entrée}}$).

Elles peuvent être beaucoup plus importantes dans le cas de fours anciens dont le réfractaire est défectueux.

Les pertes par les fumées ($Q_{\text{fumée}}$) qui évacuent à l'atmosphère un débit de chaleur relativement important représentant entre 5 et 20% de celui qui est libéré aux brûleurs.

Le bilan thermique du four s'exprime : [21]

$$Q_{\text{entrée}} = Q_{\text{absorbée}} + Q_{\text{fumée}} + Q_{\text{parois}}$$

Le diagramme ci-dessous montre les différents flux énergétiques d'un four et permet de mettre en évidence la définition du rendement.

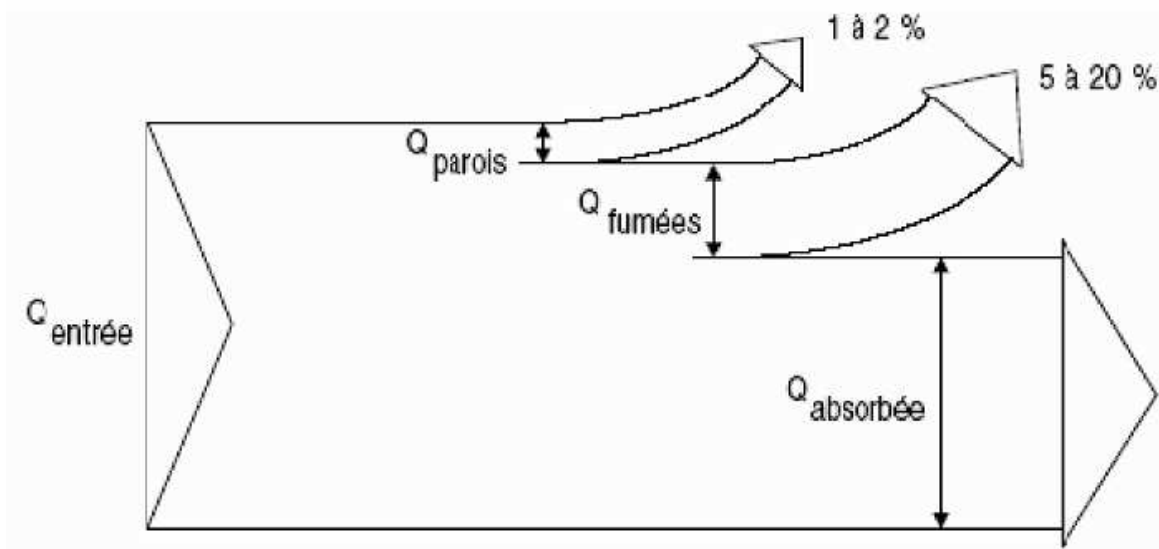


Figure.III.7. Bilan thermique d'un four [22]

5.2. Définition :

Le rendement d'un four η est défini comme étant le rapport du débit de chaleur absorbé ($Q_{\text{absorbée}}$) par le fluide procédé au débit de chaleur fourni ($Q_{\text{entrée}}$) au four par la combustion : [18]

$$\text{Rendement (\%)} = \eta = (Q_{\text{absorbée}} / Q_{\text{entrée}}) \times 100$$

Le calcul d'un rendement de four nécessite de connaître :

$Q_{\text{entrée}}$ ce qui est possible en mesurant les débits et caractéristiques des combustibles.

$Q_{\text{absorbée}}$ ce qui est souvent très difficile surtout quand il y a vaporisation ou réaction chimique dans le faisceau tubulaire.

En utilisant le bilan thermique du four, le débit de chaleur absorbé peut encore s'exprimer :

$$Q_{\text{absorbée}} = Q_{\text{entrée}} - Q_{\text{fumée}} - Q_{\text{parois}}$$

L'expression du rendement devient :

$$\text{Rendement (\%)} = \eta = [(Q_{\text{entrée}} - Q_{\text{fumée}} - Q_{\text{parois}}) / (Q_{\text{entrée}})] \times 100$$

Ou

$$\text{Rendement (\%)} = 100\% - \% \text{ pertes fumées} - \% \text{ pertes parois}$$

Il reste alors à :

Estimer Q_{pertes} par les parois car ce poste est très difficilement mesurable. On peut être aidé en cela par l'expérience du constructeur.

Déterminer $Q_{\text{fumées}}$ qui dépendent à la fois du débit, de la composition et surtout de la température des fumées.

La détermination du rendement de four est particulièrement importante car il conditionne la consommation de combustible. Il explique à lui seul une grande partie de l'évolution des fours dont la conception est largement influencée par le prix du combustible. Cette évolution se caractérise principalement par :

L'installation de dispositifs permettant de mieux refroidir les fumées en convection, réchauffage d'autre fluide, chaudière de récupération, échangeur air- fumées,.... [19]

L'amélioration des équipements de chauffe utilisés dans l'industrie pétrolière, brûleurs performants, meilleurs contrôle de la chauffe.

Tout cela conduit à faire des fours pétroliers des équipements plus complexes mais avec le bénéfice d'une économie importante. Les fours modernes avec pré chauffeur d'aire, ventilateurs de soufflage d'aire et extraction des fumées (rendement 90%) illustrent cette évolution.

5.3. Paramètres dont dépend le rendement d'un four : [16,19,21]

Le pourcentage de pertes par les fumées dépend de deux paramètres :

L'excès d'aire de combustion qui accroît le débit de fumée et diminue le rendement du four. En effet, le débit d'air excédentaire consomme de l'énergie libérée aux brûleurs pour s'échauffer de la température ambiante à celle de rejet des fumées.

La combustion en excès d'air se traduit par la présence d'oxygène dans les fumées en teneur d'autant plus élevée que l'excès d'air est grand. Ainsi, le pourcentage de pertes aux fumées du à l'excès d'air peut être estimé par la relation approchée :

$$\% \text{ de pertes aux fumées} = (\text{teneur en O}_2 \text{ des fumées } \%) / 2$$

La température de rejet des fumées qui est d'autant plus élevée que la récupération d'énergie est moins bonne et donc le rendement du four est faible.

Le pourcentage de pertes aux fumées du à leur température de rejet s'obtient approximativement par :

$$\% \text{ de pertes aux fumées} = (\text{Température des fumées } ^\circ\text{C}) / 20$$

Remarque :

Les pertes par les parois quant à elles peuvent être estimées à 2%.

Application :

Appliquées aux conditions de fonctionnement du four présentées ci-dessous, ces règles d'estimation permettent d'évaluer son rendement.

6. La combustion dans le four :

6.1. Généralités :

La combustion dans les fours pétroliers et pétrochimiques se fait dans une chambre appelée également zone de rayonnement. le faisceau absorbant en radiation étant disposé le long des murs réfractaires est donc soumis à au rayonnement direct de flamme qui se développe très souvent entièrement dans la chambre.

La combustion s'effectue à l'aide des brûleurs à pulvérisation de vapeur capables de brûler des combustibles liquide ou gazeux aux caractéristiques variables et très différentes.

La combustion se fait suivant les équations de réactions classiques avec des excès d'air variant de 10% à 40% selon les équipements de chauffe. [21,22]

6.2. Définition de la chaleur de combustion :

On appelle (chaleur de combustion) à pression constante d'un corps simple ou d'un composé chimique défini le grand nombre de calories dégagées par la combustion avec l'oxygène d'une partie de combustible égale à une unité de masse. la combustion a lieu à la pression normale de 760mm de Hg avec le combustible, l'oxygène, les fumées pris à la température initiale 0°C, et l'eau produite par la combustion est totalement condensée. [11,17,18]

6.3. Réaction de combustion :

Connaissant la composition des combustibles, l'excès d'air imposé et le taux de la vapeur de pulvérisation des brûleurs, nous résoudrons l'équation de réaction afin déterminer la composition des gaz provenant de la combustion. En effet, il sera utile de connaître cette composition pour :

- Dimensionner le four
- Dimensionner les carneaux et la cheminée
- Evaluer la quantité des produits agressifs libérés.

Les principales réactions des combustions neutres sont données dans le tableau, avec une température de référence de 0°C.

Ces réactions permettent de déterminer la quantité d'air nécessaire aux brûleurs ainsi que la composition et la quantité des fumées sèches et humides produites à partir d'un combustible. [19,23]

Combustible	Réaction de combustion	Eau vapeur Kcal	Eau liquide Kcal
C	$C + O_2 + 4N_2 = CO_2 + 4N_2$	97,6	
C	$C + \frac{1}{2} O_2 + 2N_2 = CO + 2N_2$	29,4	
S ₂	$S_2 + 2O_2 + 8N_2 = 2SO_2 + 8N_2$	138,6	
S ₂	$S_2 + 3O_2 + 12 N_2 = 2SO_3 + 12N_2$	183,6	
H ₂	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2 N_2 = H_2O + 2 N_2$	58,2	69,1
CO	$CO + \frac{1}{2} O_2 + 2 N_2 = CO_2 + 2N_2$	68.2	
CH ₄	$CH_4 + 3O_2 = CO_2 + 2H_2 O + 8N_2$	192,5	214.3
C ₂ H ₄	$C_2 H_4 + 3O_2 + 12N_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 12N_2$	319.7	341.5
C ₂ H ₂	$C_2 H_2 + 5/2O_2 + 10 N_2 = 2 CO_2 + 2H_2O + 10N_2$	304.8	315.7
C ₆ H ₆ gaz	$C_6 H_6 + 15/2O_2 + 30N_2 = 6CO_2 + 3H_2 O + 30N_2$	751.5	748.2
C ₄ H ₁₀	$C_4 H_{10} + 13/2O_2 + 26N_2 = 4CO_2 + 5H_2 O + 26N_2$	625.7	680.2
C ₃ H ₈	$C_3H_8 + 5O_2 + 20N_2 = 3CO_2 + 4H_2O + 20N_2$	485.1	528.7
C ₂ H ₆	$C_2 H_6 + 7/2O_2 + 14N_2 = 3CO_2 + 3H_2 O + 14N_2$	340.9	373.6

Tableau.III.1. Les réactions de combustible dans le four [23]

6.4. Composition théorique des fumées :

La Composition théorique des fumées s'exprime en pourcentage volumique ou Massique.

On obtient ces valeur à partir du nombre de molécules des constituants que i'on détermine à l'aide des équations de réactions.

Soit pour les principaux constituants de fumées humides provenant de la combustion de 1kg de combustible. [19]

produit	p.m	Nombre de moles	% volumique	Poids kg/kg	Volume (Nm ³ /kg)
Agressifs					
CO ₂	44	n ₁	n ₁ /N	44n ₁ x10 ⁻³	0.0224n ₁
SO ₂	64	n ₂	n ₂ /N	64n ₂ x10 ⁻³	0.0224n ₂
N ₂	28	n ₃	n ₃ / N	28n ₃ x10 ⁻³	0.0224n ₃
O ₂	32	n ₄	n ₄ /N	32n ₄ x10 ⁻³	0.0224n ₄
H ₂ O	18	n ₅	n ₅ /N	18n ₅ x10 ⁻³	0.0224n ₅
Total	N	100	∑PM _i n _i 10 ⁻³	∑0.0224n _i

Tableau.III.2. les principaux constituants de fumées humides provenant de la combustion de 1kg de combustible [19]

Il vient : [19]

$$\text{Poids spécifique des fumées} = \frac{\sum PM_i n_i x 10^{-3}}{\sum 0.0224 n_i} \quad (\text{kg/Nm}^3)$$

Volume spécifique des fumées = 1/poids spécifique des fumées

6.5. Teneur théorique en produits agressifs :

La connaissance de la teneur en produit

Agressifs s'impose aujourd'hui du fait de réglementation sur la pollution atmosphérique.

Le principal produit agressif contenu dans les fumées produites par les combustibles utilisés est le CO₂, le SO₂ et le NO. [18,20]

6.6. Pouvoir calorifique supérieur et inférieur :

On appelle pouvoir calorifique supérieur (PCS) la quantité de chaleur, exprimée en kcal, dégagée par la combustion à pression constante de 760mm de Hg de 1Nm³ d'un combustible à la température de 0°C , les produits de la combustion. Etant ramenés à la température de référence (0°C). [20]

On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) la quantité de chaleur dégagée dans les mêmes conditions que le PSC, mais en admettant que la vapeur provenant de la réaction de combustion n'est pas condensée.

Les deux valeurs sont liées pour les gaz et les liquides par les relations respectives suivantes en négligent la contraction du mélange combustible carburant : [19,20]

$$\begin{aligned} PCI &= PCS - 10,9n & n &= \text{nombre de moles de H}_2\text{O} \\ PCI &= PCS - 53H & H &= \% \text{ poids de l'hydrogène du combustible.} \end{aligned}$$

6.7. Enthalpie des fumées :

L'enthalpie des fumées est fonction de la température et de la chaleur spécifique de ces fumées.

La chaleur spécifique moléculaire des gaz constituant les fumées varie en fonction de la température suivant les formules ci-après, les quelles peuvent et utilisées sans grande risques d'erreurs pour les niveaux de température consécutions exprimés en degrés Celsius . [21]

$$\begin{aligned} \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{CO} & \text{ il vient : } C_p = 6,8 + 12 \times 10^{-4}t \\ \text{H}_2\text{O} & \text{ il vient : } C_p = 8,1 + 58 \times 10^{-4}t \\ \text{CO}_2 & \text{ il vient : } C_p = 8,5 + 74 \times 10^{-4}t \end{aligned}$$

D'où la notion de chaleur d'échauffement d'un gaz de t_0 à t_1 le nombre totale des calories qu'il faut cédera en se refroidissant, d'où les types suivants :

La chaleur d'échauffement moléculaire à pression constante de 0°C à $t^\circ\text{C}$ en kcal.

La chaleur d'échauffement à pression constante de 0°C à $t^\circ\text{C}$ en kcal, rapportée à 1Nm^3 de gaz (0°C et 760mm de Hg).

6.8. Excès d'air :

Pour avoir un combustion complète c'est-à-dire sans présence d'oxyde de carbone dans les fumées surtout dans les fours une quantité d'air supérieure à celle strictement nécessaire à la combustion , cette quantité est l'excès d'air que l'on exprime en pourcentage de la quantité d'air théorique .

Cette notion d'excès d'air est extrêmement importante. En effet, air en excès qui est inutile à la combustion est réchauffé au cours de son passage dans le four à la température des fumées, ce qui constitue une perte supplémentaire. [18]

Il y donc intérêt a réduite d'excès d'air au minimum, sans toutefois descendre au- dessous d'un limitée raisonnable, car l'apparition de CO dans les fumées réduit considérablement la quantité de chaleur dégagé par la combustion et peut fort bien rendre nécessaire dégagement plus élevé permettant une combustion complète.

Les fours moderne, lorsque 'ils sont équipés de brûleurs bien adaptés au combustible utilisé, peuvent être conduits avec un excès d'aire de 20 à 30 % si l'on y brûle du gaz, et 30 à 40% si l'on y brûle du fuel avec une pulvérisation correcte. [22]

6.9. Température théorique de combustion (de la fumée) :

C'est la température idéale à laquelle s'élèveraient les produits de la combustion dans le cas d'une combustion instantanée dans une enceinte parfaitement athermique. Les températures atteintes dans le four sont toujours inférieures à cette température théorique parce que la combustion n'est jamais instantanée et que les gaz commencent à rayonner dès que leur température est supérieure à celle des tubes du four.

On peut facilement calculer cette température théorique quand on trace de l'enthalpie des gaz de combustion en fonction de température.

Elle correspond au point où l'enthalpie des fumées est égale à la chaleur libérée par la combustion (pouvoir calorifique inférieur du combustible + chaleur sensible du combustible de l'air de combustion).
[23,24]

7. Transfert de chaleur dans les fours :**7.1. Introduction :**

L'expérience montre que deux corps isolés de l'ambiance et à température différente de l'énergie sous forme de chaleur jusqu'à disparition complète de leur différence de température. Ce change peut se faire de trois façons différentes :

Par conduction, s'il y a contact physique entre les molécules des corps contiguës et immobiles. Le transfert de chaleur correspond alors à la transmission d'une énergie cinétique due aux chocs élastiques des molécules fluides, aux oscillations longitudinales des molécules de solides non conducteurs de l'électricité ou au mouvement des électrons dans les autres cas. Les lois fondamentales de transferts de chaleur par conduction sont en complète analogie avec celles de la conduction électrique.

Par convection, s'il s'agit de fluide en mouvement et que la transmission de chaleur accompagne le déplacement des filets d'un seul fluide ou s'opère par mélange de deux fluides. Ce mode de transfert est donc essentiellement régi par les lois des écoulements des fluides ainsi que par celles de la conduction.

Par rayonnement, tout corps porté à une température supérieure à zéro absolu (0°K) rayonne, dans toutes les directions, une énergie sous forme d'ondes électromagnétique. Inversement, tout corps susceptible d'absorber toute ou une partie de l'énergie électromagnétique analogue à celle qu'il serait susceptible d'émettre. Cette forme de transfert de chaleur ne nécessite donc, entre les corps considérés, aucun support matériel et s'identifie pratiquement à la propagation de la lumière c'est-à-dire l'optique.

En réalité, tout échange thermique s'effectue simultanément sous les formes précédentes mais généralement l'une d'elles est prédominante et les autres peuvent être négligées. Cependant, lorsque les

trois modes de transfert de chaleur sont concurremment, il est nécessaire d'écrire que l'échange est la somme des trois effets, comme ce serait le cas pour le refroidissement à l'air d'une plaque métallique à très haute température. [18,24]

En fin il y a lieu de distinguer, comme en mécanique des fluides, les régimes établie (ou permanent) d'écoulement de la chaleur, caractérisé par la constance des températures locales, et le régime non établi ou transitoire ou les températures locales varient en fonction du temps de sorte que les équations de transfert comporteront le terme différentiel dit relatif au temps.

7.2.Calculs thermiques :

7.2.1. Radiation :

7.2.1. a. Evaluation de la quantité de chaleur transmise en radiation :

Le nombre et la disposition des tubes d'une zone de radiation, ainsi que les caractéristiques dimensionnelles étant fixée, on peut déterminer quelle partie de la chaleur dégagée sera transmise par radiation au fluide circulant les tubes et également la température de sortie de fumes de cette zone.

La convection étant négligée dans la chambre de combustion. Cette quantité de chaleur est influencée par celle libérer, la température, la composition du gaz de combustion, la surface de faisceau tubulaire ainsi que la disposition celui-ci par rapport au surface réfractaire non recouverte de tubes.

Les premiers facteurs dépendent de la quantité, de la nature du combustible et conditions de la combustion comme l'excès d'air et la température de préchauffage de l'air .les suivants sont des facteurs géométrique ou facteurs de forme, liés uniquement à l'architecture du four. [24]

Afin d'effectuer les calculs, il est nécessaire de poser quelques hypothèses de simplification .ainsi, la surface froide des tubes et celle des produits de combustion (surface émettrice) sont suppose planes et largement plus grandes que les distances respectives .la suppose également que les températures de chacune des surfaces sont uniformes. En supposant également que les températures des gaz de combustion sont constantes, on suppose en même temps que la combustion est lente. Pour les brûleurs à prémélange, la température décroît le long du projet du gaz jusqu'à atteindre la température des fumées à la sortie du four. Il est donc nécessaire d'effectuer les calculs par tranche. On admet également que les réfractaires sont parfaitement isolants0 la supposition faite, on arrive à l'équation décrit par les lois du rayonnement : [22,24]

$$Q_A = \sigma.F.A(T_g^4 - T_A^4).$$

Q_A : quantité de chaleur absorbée (kcal).

A : c'est la surface de corps noir ou surface d'absorption des tubes (m^2).

T_g : températures des gaz de combustions dans la zone de radiation (K).

T_A : la température de la surface des tubes (K).

σ : Constant de STEFAN BOLTZMAN est égale a : $4,96.10^{-8}$ kcal/h.m².K⁴.

F : coefficient d'échange.

7.2.1.b. Bilan thermique de la zone de radiation : [25]

La chaleur dégage par la combustion est égale à la chaleur absorbée par les tubes.

$$Q_A = \sigma \cdot F \cdot A \left(T_g^4 - T_A^4 \right)$$

Q_A : quantité absorbe par m² de surface effectif d'absorption.

Soit :

T_f : la température de la flamme en combustion adiabatique.

M : massa de gaz de combustion produits par m² de surface absorbant effectif.

C_p : la chaleur spécifique moyenne [273 K÷T_f].

La quantité de chaleur dégage par combustion est :

$$Q_L = M C_p (T_f - 273)$$

La quantité restant dans les gaz et quittant la chambre est :

$$Q_2 = M \cdot C_p (T_g - 273)$$

$Q_L = Q_1 + Q_2 \Rightarrow Q_L - Q_2 = Q_1$; C'est-à-dire :

$$Q_1 = M C_p (T_f - T_g) = \sigma (T_g^4 - T_A^4)$$

Connaissant T_f et T_A , peut déterminer T_g .

7.2.1.c. Calcul du coefficient global d'échange : [18,20,24]

Puisqu'il nous est possible de trouver « T_g », il faut à présent de déterminer « F » puisque la surface des tubes est supposée plane et celle des gaz parallèle, on sait que si les deux surface étaient noires . le coefficient d'échange serait :

$$F = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_A} + \frac{1}{\epsilon_F} - 1}$$

Sont à déterminer donc : ϵ_A , traduisant l'équivalence entre la surface réelle d'absorption des tubes et une surface noire plane A ; ϵ_F facteur d'émission nette des gaz , fonction du facteur d'émission brute ϵ_F DE

CES DERNIERS AINSI que des facteurs de forme , l'enceinte du four étant constituée de surfaces réfractaires réfléchissantes A_R et de la surfaces absorbantes A_{RT}

Rayonnement direct :

Chaque élément de tube reçoit la radiation à un taux différent et les tubes n'interceptent pas la totalité du rayonnement incident. L'intégration, le long de la circonférence du tube . de l'intensité du rayonnement en chaque point permet de déterminer la fraction de l'énergie calorifique incidente absorbée par le tube . elle ne dépend que de l'entraxe des tubes,

Facteur d'émission des gaz de combustion

Parmi les gaz produits par la combustion, seuls les hetéropolaires(CO_2 ,VE, SO_2) sont susceptibles de rayonner, mais n'émettent de rayonnement que dans certains intervalles de longueurs d'ondes et absorbent les rayonnement dans ce même intervalles. Les autres, tels que l' O_2 et l' N_2 sont des molécules symétriques transparentes et n'émettent aucun rayonnement. [25]

Kirchhoff précise que le facteur d'émission et le facteur d'absorption à une même température sont égaux.

$Q = \sigma(\epsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_A^4)$ échange net de chaleur entre gaz rayonnant à T_g , l'enceinte qui le contient supposée à T_A

ϵ_g : facteur d'émission à T_g , α_g : facteur d'absorption à T_A on peut donc écrire : $Q = \sigma \epsilon_f (T_g^4 - T_A^4)$

$$\epsilon_f = \frac{\epsilon_g - \alpha_g \left(\frac{T_A}{T_g}\right)^4}{1 - \left(\frac{T_A}{T_g}\right)^4}$$

ϵ_f :facteur d'émission net des gaz vers les parois de l'enceinte

on appelle « épaisseur utile » , l'épaisseur correspondant au rayon d'un sphère de gaz qui aurait le même pouvoir émissif que le volume de gaz contenu dans le four .elle dépende de la forme du four .

le tableau suivant donne les valeurs de l'épaisseur utile en fonction des dimensions du four .

Forme et dimensions du four	Epaisseur 'L'
Fours classiques 1x1x1x1 à 1x1x3 1x2x1x à 1x2x4 1x1x4 à 1x1x	$\sqrt[3]{volume}$ Plus petite dimension.
Four a cabines 1x2x4 1x2x5 à 1x2x8	$\frac{2}{3} \sqrt[3]{volume}$ 1/3 x la plus petite dimension
Fours cylindriques D x d Dx2d à dx	2/3 diamètres 1xdiametre.

Tableau.III.3. les valeurs de l'épaisseur utile en fonction des dimensions du four [25]

7.2.1.d. Rayonnement des réfractaires nus : [19,20,26]

En supposant que la totalité des paros réfractaires soit recouvertes des tubes et donc que transmission entière de la chaleur entre les gaz de combustion et les tubes se fasse par radiation directe. Sachant également qu'il est admis que la surface emmettent des gaz et la surface réceptrice équivalente aux tube étant parallèle et de grandes dimensions par rapport à leur distance, on a : [19,26]

$$F = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_A} + \frac{1}{\epsilon_f} - 1}$$

La quantité de chaleur transmise par les gaz aux réfractaires est :

$$Q_{G.R} = \sigma A_R F_{G.R} (T_g^4 - T_R^4)$$

A_R : surface des réfractaires nus ; $F_{G.R}$: fraction de rayonnement qu'ils reçoivent la quantité transmise des réfractaire à la surface absorbante est :

$$Q_{R.A} = \sigma A_R F_{G.R} (T_R^4 - T_A^4)$$

par hypothèse :

$$Q_{RA} = Q_{GR} \Rightarrow T_R^4 = \frac{A_R \cdot F_R \cdot T_g^4 + A \cdot F_{RA} \cdot T_A^4}{A_R \cdot F_{GR} + A \cdot F_{RA}}$$

$$\Rightarrow Q_{RA} = \sigma \cdot A \frac{F_{RA} \cdot F_{GR}}{F_{GR} + \frac{A}{A_R} \cdot F_{RA}} (T_g^4 - T_A^4)$$

Le terme $\frac{F_{RA} \cdot F_{GR}}{F_{GR} + \frac{A}{A_R} \cdot F_{RA}}$ représente la fraction de rayonnement transmise des gaz

chauds vers la surface froide par l'intermédiaire des réfractaires

$F_{RA} = (1 - \epsilon_f) \cdot Q$ Q : facteur de forme

On aura donc, après recombinaison de l'expression précédente :

$$\epsilon_F = \epsilon_f \left[1 + \frac{\frac{A_R}{A}}{1 + \frac{1}{1 - \epsilon_f} \cdot \frac{1}{\varphi}} \right]$$

Calcul définitif du coefficient global d'échange :

Définitivement on a : $F = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_A} + \frac{1}{\epsilon_f} - 1}$, qui s'applique à la surface équivalente du plan contenant

quand Q peut être mise sous la forme $\frac{A + A_R}{A}$, FD sera sous forme simplifiée

$$F \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_A} + \frac{A}{A + A_R} \left(\frac{1}{\epsilon_f} - 1 \right)}$$

Détermination pratique

La fraction de chaleur absorbée par radiation est :

$$R = \frac{1}{1 + \frac{\sigma^* \sqrt{\frac{Q}{A_{RT}} \cdot \epsilon_A}}{6940}} \quad (1)$$

σ^* : rapport de poids d'air au poids de combustible

Q : chaleur libérée (kg/h) compte tenu du préchauffage de l'air.

A_{RT} : Air des parois réfractaire devant les quelles sont montés les tubes.

ϵ_A : facteur d'absorption des rangées de tubes.

Soit : n : nombre de rangées et N : nombre de tubes par rangée.

C : entr'axe , D : diamètre L : longueur du tube.

$$A_{RT} = L.N.C$$

$$A_t = N.n.\pi L = \pi.n.A_{RT} \cdot \frac{D}{C}$$

La quantité de chaleur libérée est : $\varphi = A_t \cdot \frac{q}{R} = \frac{q}{R} + \frac{D}{C} n \pi A_{RT} \quad (2)$

q : taux d'absorption par m³ de surface des tubes .

Effectuons le rapport $\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow R = \frac{1}{1 + \frac{G^{\mu} \cdot \frac{q}{R} \cdot \frac{D}{C} \cdot \frac{n \pi}{\epsilon_A}}{6940}} c$

7.2.1. e. Méthode DE LOBO-EVANS : [20,27]

Démarche à suivre : -déterminer la surface effectif : $A = \epsilon_A.A_{RT}$ (---- ϵ_A : par la courbes)

Déterminer la épaisseur utile « L »des gaz de combustion d'après la nature de combustion et de l'excès d'air puis calcule P.L.

En fonction de la température du fluide et du taux de transfert «q » désiré, calcule la température de peau des tubes « T_A ».

Estimer une température des gaz « t_g ».d 'prie la courbe d'enthalpie des fumée et l'enthalpie de combustion « H_f », en déduit la fraction de la chaleur totale libérée dans le four et absorbée par le tube.

$$R = \frac{H_f - H_{tg}}{H_f} \qquad Q = \frac{q}{R} \cdot \frac{D}{C} \pi.n.L.N.C$$

Facteur d'émission de la flamme ϵ_f en fonction de P.L, T_g et T_A

Surface des réfractaires nus. par calcul direct ou graphiquement ; calcul du facteur d'échange globale « F » en déduire F_A ET Q/F_A .

A partir de la température estimée, calculer la température de pseudo flamme par calcul .

Détermination de manière graphique T_g , valeur devant être égale à T_g estimée à 25° près ; si non on reprend les opération du point (5)

7.2.2. Convection : [26,28]

Ce sont les tubes placés sur le trajet des fumées sortant de la zone de radiation pour le calcul des zones de convection, monrad nous donne les formules suivantes pour les faisceaux de tube lisses :

Coefficient de convection : $h_c = 0.018 C_p \frac{(G_{\max})^{2/3} - T^{0.3}}{D^{1/3}} \quad [KCal / h.m^2.k]$

C_p : chaleur massique des fumée à la section minimale de passage $[kcal.h^{-1}.m^{-2}]$

T : température moyenne des fumées ; D : diamètre extérieure des tubes

Coefficient de radiation de gaz : $h_{rg} = (2,2.10^{-2}.t)-2 \quad [kcal / h.m^2.c]$

t : température moyenne des fumées (C°)

Effet de radiation des murs : $E \% = 100 \frac{h_m . A_m}{(h_c + h_{rg} + h_m) A_t}$

A_m : surface des murs de zone de convection, m^2

A_t : surface extérieure des tubes ; $h_m = 0,165 . \epsilon . \left(\frac{T}{100}\right)^3 [kcal.h^{-1}.m^{-2}.k^{-1}]$

L'effet des murs peut atteindee 15% du coefficient global

Coefficient global du film (coté fumées) :

$h_0 = \frac{100 + E}{100} (h_c + h_{rg})$

7.3. Perte de charge : [19,20,28]

Les pertes de charge dues aux frottements sont donnés par :

$$dp = -\frac{f \cdot \rho \cdot U^2}{D} dL = -\frac{16f \cdot V \cdot M^2}{\pi^2 \cdot D^5} dL = -\frac{f \cdot V \cdot G^2}{D} dL \quad (1)$$

dp : perte de charge dans élément de longueur dL ;

V : volume massique ;

$$U : \text{vitesse du fluide ; } \frac{4M}{\pi \cdot \rho \cdot D^2} = \frac{G}{\rho} = G \cdot V ;$$

M : débit massique de fluide ;

G : vitesse massique ;

D : diamètre intérieur des tubes.

F : coefficient de frottements ; fonction de $Re = 4 \cdot \tau / \rho U^2$

$$Re = \frac{D \cdot U \cdot \rho}{\mu} = \frac{4 \cdot M}{\pi \cdot D \cdot \mu} = \frac{D \cdot G}{\mu}$$

μ : Viscosité dynamique.

$$\text{- Pression dynamique : } P_d = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot U^2 = \frac{8M^2 \cdot V}{\pi \cdot D^4} = \frac{1}{2} G^2 \cdot V$$

A- Cas d'un liquide réchauffé sans changement d'état : [20,27]

$$P_e - P_s = \frac{G^2}{D} \cdot f \cdot V \cdot L$$

P_e, P_s : Pression, respectivement, d'entrée et de sortie.

L : longueur équivalente du faisceau.

B- cas d'un gaz :

$$P dp = -\frac{G^2}{D} f \cdot p \cdot V \cdot dL$$

Supposons que la quantité de chaleur transmise par mètre de longueur des tubes est constante, de même que pour la chaleur massique du gaz.

La température T est alors fonction linéaire de L, et comme PV ne dépend que de T alors :

$$P_e^2 - P_s^2 = \frac{G}{D} (P V_e + P V_s) \cdot f \cdot L.$$

On peut alors calculer $(PV)_e$ et donc les pertes:

C. cas d'un liquide avec changement d'état (vaporisation) : [27]

Le pourcentage vaporisé en un point du faisceau dépend de la pression et de la température du fluide en ce point. Dès que la vaporisation se produit, le volume massique et par conséquent les pertes de charge augmentent considérablement. Il en résulte que la vaporisation ne se produit que dans les derniers mètres du faisceau, où la pression chute très vite. Pour déterminer les pertes de charge dans ce cas, on procède par approximation successive, par la méthode de LUDWING ou encore par intégration graphique.

D. Cas où la pression dynamique n'est pas négligée : [26,27]

A l'entrée : $P_t = P_{\text{statique}} + P_{\text{dynamique}}$

$$P_t = P + \frac{1}{2} G^2 \cdot V.$$

A la sortie : $P_t = P + dP + \frac{1}{2} G^2 \cdot (V + dV) + G^2 \cdot V \cdot F \cdot dL$

$$dp + \frac{1}{2} G^2 \cdot dv + \frac{G^2 \cdot V}{D} F \cdot dL = 0.$$

$$dp + \frac{1}{2} G^2 \cdot dv + \frac{1}{4} \frac{G^3 \cdot V}{q} F \cdot dH = 0. \text{ ----- (1)}$$

$$dP^* = Dp + \frac{1}{2} G^2 \cdot dV \quad \text{avec} \quad p^* = P_{\text{stati}} + p_{\text{dyna}} \quad P^* = P + \frac{1}{2} G^2 \cdot V \quad \text{-- (2)}$$

$$(1) \Rightarrow dP^* + \frac{1}{4} \cdot \frac{G^2 \cdot V}{q} \cdot F \cdot dH = 0 \Rightarrow \frac{dP^*}{dH} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{G^2 \cdot V}{q} \cdot F.$$

Sur le diagramme $P = F(H)$ à volume constant, sur une courbe $V = C^{te}$, $P^* - P$ est elle-même constant d'après (2). On peut donc en déduire les courbes V^* et procéder à l'intégration graphique.

On peut également faire intervenir les pertes de charge locale dues aux boîtes de retour. $dP = nP_d$.

La vitesse et la pression dynamique à l'intérieur de la boîte étant inconnues,

(Intégration par approximations successives) on peut procéder à la détermination de la façon suivante :

Soit P_A^* et V_A^* les valeurs de P^* et V^* à la sortie de la boîte. Au point B, en amont de la boîte, on aura :

$$P_B^* = P_A^* + n \cdot P_d = P_A^* + \frac{1}{2} \cdot n \cdot h^2 \cdot V_B^*$$

C'est une droite sur le graphe $P^* = f(V^*)$.

Si on trace sur ce graphe la courbe $H = C^{te}$ correspondant à l'enthalpie du fluide passant dans la boîte, elle coupe la droite au point (P_B^*, V_B^*) .

La courbe $P = F(H)$ le long du faisceau subit une translation vers le haut égale à nP_d en chaque point correspondant à l'extrémité d'un tube.

Pour les valeurs peu élevés de P_{dyna} , on obtient une approximation suffisante, en ajoutant à la P_{stat} , la moitié de la P_{dyna} à la sortie, au point où commence la vaporisation.

Pour des pertes de charge déterminées très grande, on peut soit recalculer le four et les pertes avec des diamètres de tubes plus grande soit modifier la disposition des derniers tubes (où commence la vaporisation) en les plaçant en parallèle.

E. Pertes de charge dans les circuits de fumées : [28]

Zone de convection :
$$\Delta P = F \cdot \left(\frac{D_V}{S_T} \right)^{0,4} \cdot \frac{L}{D_V} \cdot P_d.$$

P_d : pression dynamique pour un débit massique maximum.

L : hauteur du faisceau ; D_V : diamètre hydraulique.

S_T : espace entre les tubes sur un même plan horizontal.

B. dans la cheminée :

S'expriment en fonction de la pression dynamique des fumées :
$$P_{df} = \varpi \cdot \frac{V^2}{2g}.$$

IV. Reformage des hydrocarbures :

1. Historique :

Le procédé de reformage des hydrocarbures est *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. [29,30]

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 naphthas ou les essences légères comme matières premières.

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

La quasi-totalité des ateliers d'ammoniac utilisant le reformage et 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. [30]

2. Thermodynamique et cinétique de la réaction :

2.1. Principales réactions observées :

Le reformage du gaz naturel peut se définir globalement par les réactions du méthane avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone (tableau.IV.1).

Ce sont tout d'abord les deux réactions endothermiques (1) et (2) de conversion du méthane par la vapeur d'eau, complétées par les réactions secondaires endothermiques du méthane sur le dioxyde de carbone (3), (4) et (5), puis par la réaction exo-

thermique (6) de conversion de l'oxyde de carbone en hydrogène par la vapeur d'eau. [30]

D'autres réactions moins favorables, en ce qui concerne la production de gaz de synthèse, conduisent à la formation de noir de carbone (graphite) par décomposition du méthane et des oxydes de carbone : ce sont les réactions (7), (8), (9) et (10) du tableau.IV.1.

Les réactions (1), (2), (3), (4), (5) et (6) suffisent à définir complètement le système méthane-vapeur à l'équilibre, si les conditions opératoires de température, de pression et de teneur en vapeur d'eau évitent le dépôt de carbone. [30,31]

Tableau.IV.1. Principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel : [30]

Équation chimique		Enthalpie de réaction à 760 °C ΔH (kJ/mol)
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	(1)	+ 190
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	(2)	+ 226
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	(3)	+ 260
$\text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3 \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(4)	+ 295
$\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(5)	+ 329
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(6)	- 34,3
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C (graphite)} + 2 \text{H}_2$	(7)	+ 90
$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C (graphite)} + \text{CO}_2$	(8)	- 170
$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{C (graphite)} + \text{H}_2\text{O}$	(9)	- 136
$2 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C (graphite)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(10)	- 102
$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$	(11)	- 110

À un degré moindre, l'azote contenu dans le gaz naturel ou ajouté dans le reformeur secondaire réagira avec l'hydrogène selon la réaction exothermique (11). À la sortie du reformeur secondaire, on retrouvera de faibles quantités d'ammoniac à des concentrations très faibles, de l'ordre de grandeur des valeurs à l'équilibre de cette dernière réaction.

2.2. Problème du dépôt de carbone :

Dans la pratique, on cherchera à éviter ce dépôt de carbone produit par craquage de méthane et de CO suivant les réactions (7) et (8). La vapeur d'eau joue un rôle favorable par les réactions (9) et (10) qui expriment le potentiel de gazéification par la vapeur d'eau du carbone déposé sur le catalyseur.

En principe, les conditions d'entrée de la charge dans le four de reformage impliqueraient sur le plan thermodynamique la formation inévitable de carbone. Pour des raisons d'ordre cinétique, ce dépôt n'est pas observé dans la réalité. [32]

En effet, dans les conditions usuelles d'exploitation des fours de reformage : [31,33]

- rapport molaire H_2O / C supérieur à 2 ;
- pression de 20 à 40 bar (2 à 4 MPa) ;
- température de préchauffage des réactants de 350 à 540 °C ;
- température de sortie du gaz reformé de 750 à 830 °C ;

on n'observe pas de dépôt de carbone dans les premières fractions du lit catalytique.

2.3. Constantes d'équilibre :

La présence d'hydrocarbures supérieurs (éthane, propane) conduit à des réactions intermédiaires de craquage de ces produits, mais globalement, pour définir les conditions de fonctionnement d'un four de reformage, on s'appuie sur les constantes d'équilibre des réactions (2) de reformage du méthane (K_1) et (6) de conversion de CO (K_2) : [29,34,35]

$$K_1 = \frac{(p_{H_2})^3 (p_{CO})}{(p_{CH_4}) (p_{H_2O})} = \frac{(x_{H_2})^3 (x_{CO})}{(x_{CH_4})(x_{H_2O})} P^2$$

$$K_2 = \frac{(p_{H_2}) (p_{CO_2})}{(p_{CO}) (p_{H_2O})} = \frac{(x_{H_2}) (x_{CO_2})}{(x_{CO})(x_{H_2O})}$$

Avec

P (Pa) pression totale,

P (Pa) pression partielle du constituant considéré,

X la fraction molaire de celui-ci dans le mélange gazeux.

Dans le mélange gazeux. De ces équations, il ressort que l'excès de vapeur d'eau est favorable au reformage du méthane et à la conversion de CO, que l'augmentation de pression est défavorable au reformage du méthane et que l'augmentation de température est favorable au reformage du méthane et défavorable à la conversion de CO. [36]

Le tableau.IV.2 donne quelques valeurs caractéristiques des constantes d'équilibre K_1 et K_2 . [34]

t (°C)	650	700	720	740	760
K_1 (10^{10} Pa ²)	2,852	13,352	22,615	38,79	65,17
K_2	1,946	1,532	1,410	1,322	1,253
t (°C)	780	800	820	840	
K_1 (10^{10} Pa ²)	107,33	173,49	275,55	430,96	
K_2	1,192	1,135	1,078	1,004	

Tableau.IV.2. Reformage du méthane par la vapeur d'eau : valeurs des constantes d'équilibre K_1 et K_2 des réactions (2) de reformage de CH₄ et (6) de conversion de CO respectivement en fonction de la température t

2.4. Cinétique de la réaction:

Les études cinétiques du reformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel ont toutes conduit à démontrer que la vitesse de réaction était du premier ordre et directement proportionnelle à la pression partielle de méthane.

Comme dans les vapocraqueurs destinés essentiellement à la production d'oléfines légères, les naphthas ont longtemps constitué la charge habituelle des reformages, étant ainsi une source importante de gaz de synthèse. [35,36]

Que ce soit dans le cas du reformage de gaz naturel ou dans celui du naphtha, la composition des gaz sortant des tubes de reformage correspond pratiquement à l'équilibre des réactions de reformage du méthane et de la conversion du CO aux température et pression considérées. Un naphtha est habituellement un mélange de fractions d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques de C₆ à C₉ qui subissent d'abord des craquages thermique et catalytique, ensuite les produits formés réagissent catalytiquement avec la vapeur d'eau. Après la température et la pression, la variable la plus importante qui affecte la composition du gaz est le rapport molaire

vapeur d'eau / carbone. L'équilibre des réactions se produisant entre les différents constituants impose une valeur minimale théorique de ce rapport H_2O/C permettant d'éviter la réaction de formation de carbone : cette valeur se situe toujours entre 1,2 et 1,3. Les reformages de naphta sont toujours conduits avec un rapport H_2O/C de 3 à 5, réduisant ainsi les risques de dépôt de carbone et abaissant le taux de méthane dans le gaz produit. [37,38;39]

En ce qui concerne la cinétique du reformage d'un naphta, la vitesse de conversion des hydrocarbures aliphatiques est déterminée par la réaction de craquage, alors que la vitesse de conversion des hydrocarbures aromatiques est contrôlée par la réaction de reformage catalytique. En conséquence, ces derniers réagissent plus lentement que les premiers et peuvent même être présents dans les gaz produits. [39]

3. Catalyseurs de reformage :

3.1. Différents types de catalyseurs :

L'élément essentiel des catalyseurs de la réaction de reformage est le nickel, que ce soit pour le reformage du méthane ou celui des hydrocarbures lourds. La nature du support varie selon ces deux types de reformage.

Les catalyseurs de reformage de méthane ou de gaz naturel sont constitués d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires, qui sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calcium, soit des aluminates de calcium, soit des oxydes de magnésium et (ou) d'aluminium. [32,34]

L'évolution des conditions du reformage sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires dits catalyseurs céramiques, très résistants, qui présentent des durées de vie importantes (de 8 à 10 ans). Cependant, leur surface de catalyse est relativement faible. Ils sont, par exemple, utilisés dans les réacteurs autothermiques de reformage secondaire, où l'on rencontre des températures très élevées (jusqu'à 1 000 °C).

De nombreux adjuvants ont été utilisés pour améliorer la structure du support du catalyseur, tels que les oxydes d'uranium, de titane et de zirconium. [38,39]

Les catalyseurs utilisés pour le reformage des hydrocarbures plus lourds présentent des critères particuliers. En effet, les oxydes à caractère acide sont catalyseurs des réactions de craquage des hydrocarbures (avec dépôt de carbone) ; afin

d'éviter ces réactions, il convient d'incorporer au catalyseur des substances alcalines par différents moyens.

L'adjonction d'oxyde de magnésium à l'alumine confère au support du catalyseur un caractère légèrement basique.

L'adjonction de métaux alcalins tels que le potassium et le sodium a longtemps été utilisée. Cependant, la volatilité de ces produits provoque leur perte continue et leur migration dans l'unité est particulièrement préjudiciable pour les chaudières de récupération situées en aval des fours de reformage. De ce fait, ils ne sont plus guère utilisés. [32,35]

Différents types de catalyseurs sont actuellement disponibles sur le marché : [36,38]

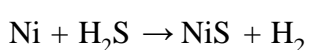
- les catalyseurs pour le reformage de gaz naturel, ayant des teneurs en nickel de 10 à 16 % en masse, avec support réfractaire à base d'alumine ou d'aluminate de calcium et parfois de magnésie ;
- les catalyseurs résistants aux hautes températures pour le reformage de méthane et particulièrement le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

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 préréduits, dont l'utilisation permet de diminuer la durée des premières mises en service des installations. [38,40]

3.2. Poisons des catalyseurs :

Le poison principal des catalyseurs de reformage est le soufre qui réagit directement avec le nickel selon la réaction totale : [39]



Moins d'un atome de soufre pour 1 000 atomes de nickel est suffisant pour empoisonner sérieusement le catalyseur, ce qui se traduira par un changement du profil des températures dans le sens de l'accroissement des températures, particulièrement dans la partie du lit catalytique au contact du gaz entrant, qui est la plus exposée à l'empoisonnement. Une autre conséquence directe sera l'augmentation sensible de la teneur en méthane non converti. Comme déjà vu, il est donc absolument nécessaire de désulfurer soigneusement la charge d'hydrocarbure alimentant le four de reformage. [40]

D'autres éléments sont aussi des poisons du catalyseur. Les uns, volatils, créent un empoisonnement temporaire : ce sont par exemple le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau (problème de la pureté de l'eau de chaudière) et le brome (additif de certains hydrocarbures). Ces poisons peuvent, après un certain temps de fonctionnement, être désorbés et migrer dans l'installation où ils seront alors très nuisibles pour d'autres catalyseurs [(tels que ceux de conversion BT)] et pour les matériaux (aciers inoxydables).

Les autres, non volatils, constituent des poisons permanents conduisant à la détérioration définitive du catalyseur : ce sont des composés tels que l'arsenic pouvant provenir d'installation de décarbonatation, le plomb et le vanadium provenant d'additifs des hydrocarbures. [41]

Enfin, un poison temporaire mais fréquent est le dépôt de carbone qui résulte du craquage des hydrocarbures et obstrue la surface du catalyseur. Pour restaurer l'activité du catalyseur, il faut brûler ce carbone par un traitement à la vapeur d'eau et à l'air. Une surveillance particulière de la température (qui ne doit pas dépasser 950 °C) est nécessaire pendant cette opération pour ne pas détériorer le catalyseur. [40]

4. Définition des équipements de reformage :

4.1. 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). [42,43]

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 pré-chauffage de l'air de combustion ou d'eau de chaudière.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.

4.2. Définition des 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.

Des programmes informatiques permettent d'effectuer les calculs détaillés pas-à-pas, associant, pour chaque fraction de longueur du tube, le calcul thermodynamique complet de la réaction, le calcul du flux thermique à travers les parois du tube nécessaire à l'évolution de la réaction, le calcul du temps de séjour du gaz sur la masse catalytique en liaison avec la cinétique de la réaction et le calcul de la perte de charge à travers le lit de catalyseur correspondant. [44]

Seront donc calculés : [45]

- l'énergie thermique totale échangée au cours de la réaction ;
- la température et la composition du gaz reformé ;
- le nombre de tubes, leur longueur et leur diamètre ;
- le volume de catalyseur ;
- la perte de charge du lit catalytique ;
- le flux thermique à travers les tubes.

Cependant, parmi les paramètres principaux régissant le reformage des hydrocarbures (rapport H_2O/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. [45,46]

Actuellement (1996), quelle que soit l'utilisation de l'hydrogène et des gaz de synthèse (ammoniac, méthanol, hydrosulfure, etc.), les pressions de fonctionnement des fours de reformage à la vapeur dépassent 20 bar (2 MPa) et atteignent 40 bar (4 MPa) ; les températures des gaz reformés varient entre 850 et 1 000 °C.

Ces conditions opératoires nécessitent des matériaux spéciaux de haute qualité, dont la nature et la résistance sont directement liées au rendement du procédé.

4.3. Conduite industrielle de la réaction :

Les paramètres opératoires à surveiller attentivement pour la bonne marche d'un four de reformage sont tout d'abord le rapport H_2O/C , puis le taux de méthane et la température du gaz reformé.

Un rapport H_2O/C trop faible conduit à la formation de carbone et donc à la détérioration de la surface active du catalyseur ; l'élévation des températures et du taux de méthane sont des signes de perte d'activité du catalyseur. De même, l'augmentation de la perte de charge dans le lit catalytique est le signe d'une détérioration du catalyseur.

Les opérateurs des fours de reformage surveillent régulièrement les tubes du four, leur couleur, leur dilatation, leur cintrage. Un tube plus brillant (rose très clair) que tous les autres est le signe d'une température trop élevée, donc d'un mauvais fonctionnement de ce tube, qui conduira à sa rupture à brève échéance. [38,47]

4.4. Conditions de mise en service du catalyseur :

Le catalyseur est soigneusement réparti tout au long des tubes. Certains types de catalyseurs pour reformage de gaz sont chargés dans les tubes préalablement remplis d'eau. Un soin tout particulier est apporté à l'équilibrage des pertes de charge dans chaque tube, de façon à ce que la distribution du gaz dans tous les tubes soit correcte. [39,40,42]

Le catalyseur étant à l'état oxydé, la mise en service comprendra une phase de réduction du catalyseur, réalisée tout d'abord par chauffage avec circulation d'azote à basse pression jusqu'à environ 300 à 350 °C, puis par chauffage à la vapeur d'eau jusqu'à environ 700 °C, l'agent réducteur introduit dans la vapeur d'eau pouvant être de l'hydrogène, mais aussi de l'ammoniac ou du méthanol qui, étant craqués sur le catalyseur, fournissent l'hydrogène nécessaire à sa réduction.

Cette phase de réduction est immédiatement suivie de l'introduction de l'hydrocarbure ; la montée en régime s'effectue en réglant le chauffage de façon à obtenir le taux de méthane et les températures désirées dans les gaz reformés.

4.5. Technologie :**4.5.1. Tubes de reformage :**

Les tubes utilisés sont toujours des tubes centrifugés en acier allié. Les diamètres intérieurs communément utilisés vont de 80 à 115 mm, les épaisseurs de 10 à 20 mm et les longueurs de 10 à 12 m.

Les matériaux des tubes doivent présenter la meilleure résistance possible au fluage à haute température. Le tube doit donc d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais il sert également de milieu de transmission de chaleur. À l'intérieur, le tube contient un mélange de vapeurs (CH_4 , CO , CO_2 et H_2) et à l'extérieur, il est exposé aux produits de combustion oxydants.

On ne peut guère augmenter l'épaisseur des tubes, cela risquerait de diminuer le transfert de chaleur et d'augmenter les contraintes thermiques.

Les joints sont incompatibles avec les cycles très sévères de températures et d'efforts mécaniques ; il faut donc que les matériaux utilisés soient soudables pour assurer l'étanchéité parfaite sous température élevée et haute pression. Du fait de la présence de catalyseur à l'intérieur des tubes, ces derniers doivent être de diamètre interne constant. [49]

Les matériaux des tubes sont des alliages austénitiques mis en œuvre par centrifugation. La nuance ASTM d'acier type A 698 HK 40 classiquement utilisée dans les fours de reformage a été remplacée ces dix dernières années par des alliages présentant une plus forte résistance aux hautes températures du fait de teneurs en Ni et Cr plus élevées et d'addition de niobium. Citons l'alliage Manaurite 36 x des Aciéries du Manoir : un tel alliage permet de diminuer l'épaisseur des tubes, d'admettre un flux thermique plus élevé et de réduire ainsi la surface totale d'échange. [50]

À titre d'exemple, les compositions des alliages de type A 698 HK 40 et Manaurite 36 x sont données dans le tableau 3.

— Les collecteurs d'entrée sont généralement en acier inoxydable austénitique du type 316, y compris les lyres de dilatation.

— Les collecteurs et les liaisons de sortie sont en alliage à forte teneur Cr-Ni du type Incoloy 800.

— Les collecteurs de grand diamètre, communément appelés lignes de transfert, sont en acier briqueté intérieurement. Ce briquetage réfractaire est constitué de briques d'alumine (100 % Al_2O_3) exemptes de silice. L'enveloppe métallique en acier au carbone comporte parfois une double enveloppe d'eau de refroidissement ou bien est refroidie par ruissellement d'eau.

	A698 HK 40 (1)	Manaurite 36 x
Ni	19 à 22	32 à 35
Cr	23 à 27	23 à 27
Mn.....	1,5	1,5
Si.....	0,5 à 0,2	1,5
Nb.....	1,5
C.....	0,35 à 0,45	0,35 à 0,45
P.....	0,04	0,03
S.....	0,04	0,03

(1) La nuance AFNOR la plus proche est Z 40 CNS 25-21.

Tableau.IV.3. Compositions typiques (en % masse) d'aciers spéciaux pour tubes de reformage[50]

Le supportage des tubes est un élément capital de la conception du four. Sous l'action des variations de température, les tubes se dilatent ou se contractent de plusieurs centimètres. Il faut donc obligatoirement des liaisons semiflexibles en haut ou en bas, avec des contrepoids ou des ressorts de suspension pour rattraper les dilatations.

4.5.2. Liaisons :

Il s'agit des différents collecteurs de distribution du gaz de charge et du gaz reformé.

4.5.3. Brûleurs :

L'essentiel du transfert de chaleur aux tubes se fait par radiation (radiation des flammes et des parois réfractaires du four).

On distingue deux types de brûleurs : [18,19]

— les brûleurs radiants à flamme plate, disposés en nombre important (environ 500 pour un atelier d'ammoniac de 1 000 t/j) sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes (figure.IV.2.b) ;

— les brûleurs à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (40), et dont la flamme irradie directement les tubes (figure.IV.2.a, c, d).

Il existe aussi, dans certains types de fours, des brûleurs à flamme longue disposés sur les parois ; ces brûleurs sont soit à air induit, soit à air forcé.

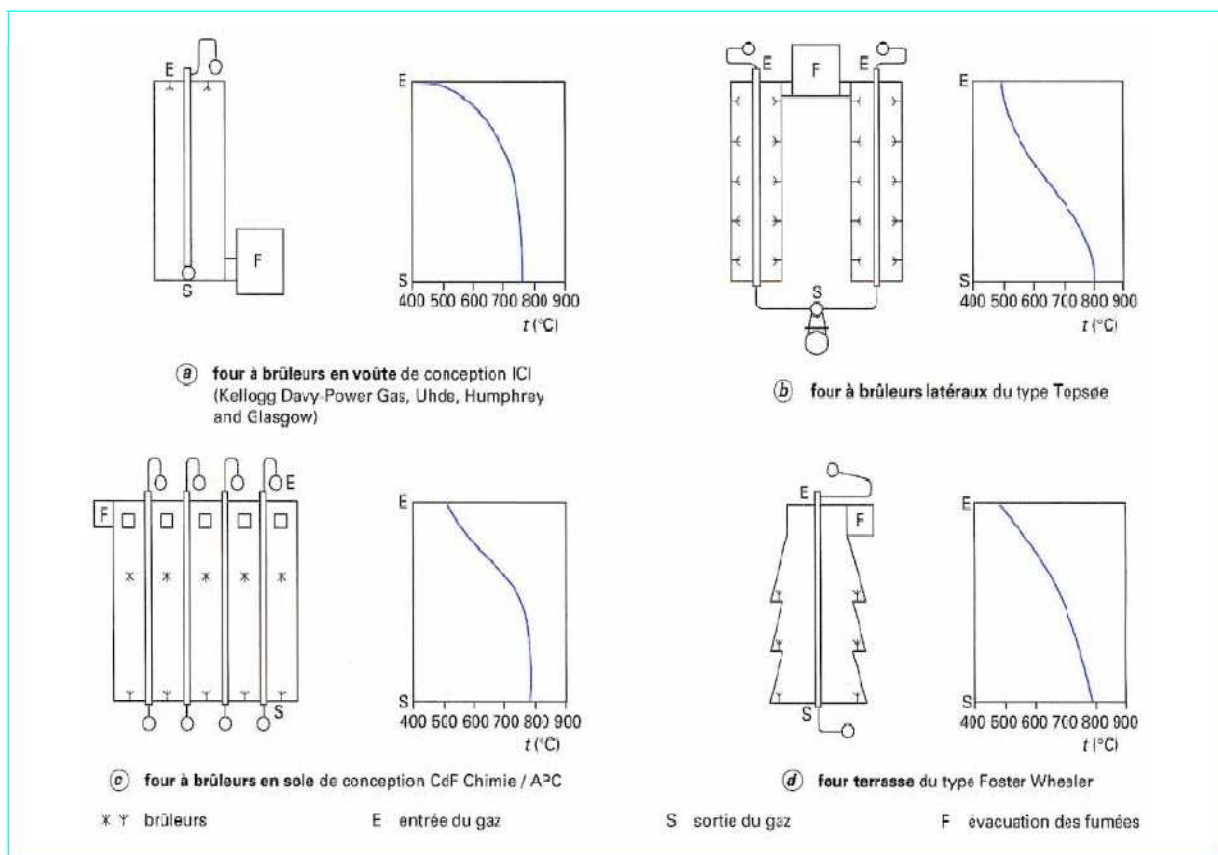


Figure.IV.1. Dispositions typiques des fours de reformage et profils de température des gaz à l'intérieur des tubes [18]

Afin d'économiser l'énergie, les brûleurs sont systématiquement alimentés en air de combustion préchauffé. Cependant, la limitation des émissions de NO_x qui se forment à haute température est un souci majeur : pour résoudre ce problème, il est nécessaire de limiter le préchauffage de l'air de combustion à 250-300 °C et installer des brûleurs spéciaux à faible émission de NO_x . [19,40]

4.5.4. Zone de convection :

La zone de convection du four contient les différents faisceaux permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées. Celles-ci sont extraites par des ventilateurs ; la dépression à l'aspiration est de l'ordre de - 250 mm H_2O (24,5 mbar ou 2 450 Pa).

La température de rejet des fumées à l'atmosphère est généralement comprise entre 150 et 200 °C ; cependant, les recherches d'économie d'énergie conduisent à installer des récupérateurs de chaleur (par exemple des réchauffeurs d'air de combustion) épuisant les fumées jusqu'à des températures plus basses (100 à 130 °C). Dans ces conditions, il est

nécessaire de faire attention au point de rosée des fumées, à leur teneur en soufre et à la température de paroi des tubes de récupérateurs de chaleur. Il est parfois même conseillé de désulfurer totalement le combustible.

Les zones de convection sont installées soit au-dessus de la chambre de radiation, soit verticalement à côté du four, soit horizontalement. Il s'agit d'une technologie classique propre à tous les grands fours industriels. [45,49,50]

4.6. Reformage secondaire :

Le terme reformage secondaire est utilisé en particulier dans les ateliers de synthèse d'ammoniac. Il désigne l'étape finale de la réaction de reformage du méthane qui permet d'abaisser la teneur en méthane du gaz reformé de 12 % (teneur moyenne à la sortie du four de reformage dit primaire) à 0,5 % en volume de gaz sec.

Le reformage secondaire s'effectue, en présence d'un catalyseur à base de nickel, dans un réacteur autothermique.

L'énergie thermique nécessaire à la réaction est apportée par la combustion d'une partie du gaz avec l'oxygène de l'air introduit dans le réacteur, la quantité d'air injecté étant limitée par le rapport hydrogène/azote (3/1) dans le gaz de synthèse de l'ammoniac. Les températures sont très élevées, de l'ordre de 1 000 à 1 200 °C. [38,39,43]

Un réacteur de reformage secondaire est généralement une enceinte cylindrique verticale, en acier ordinaire revêtu intérieurement d'un briquetage ou d'un béton réfractaire. Le catalyseur est disposée en une couche sur un support de brique réfractaire ; une couche de brique ou d'alumine concassée est disposée sur la partie supérieure du catalyseur et a pour objet de le protéger des chocs thermiques dus à l'amorçage des réactions. [33,35,37]

Le gaz provenant du four de reformage est amené par une conduite briquetée (ligne de transfert), l'air est introduit à environ 500-550 °C par un injecteur en alliage réfractaire (Incoloy 800) situé au sommet du réacteur, latéralement ou sur le dôme, selon des dispositifs plus ou moins sophistiqués visant à réaliser l'homogénéité du mélange air/gaz.

Il existe, dans la définition de la virole métallique du réacteur, deux techniques à peu près également utilisées : [38,50]

— l'une utilise une double enveloppe avec circulation d'eau de refroidissement, qui maintient froide la paroi du réacteur ;

— l'autre utilise une paroi simple avec refroidissement par ruissellement d'eau et sur laquelle une peinture thermosensible est parfois appliquée.

Dans le premier cas, le refroidissement est homogène, mais il est impossible de se rendre compte de l'état de la paroi chaude de l'appareil.

5. 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 (figure 2). 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. [51]

Certaines techniques pourtant fiables ont disparu du marché par manque de compétitivité : coût trop élevé, vieillissement des références ; ce fut le cas de la technique ONIA-GEGI en France. [52]

Parmi les technologies de fours les plus répandues, on trouve deux grandes familles :

- les fours à brûleurs en voûte ;
- les fours à brûleurs multiples latéraux.

Les fours à brûleurs en sole sont moins utilisés.

5.1. Fours à brûleurs en voûte :

À l'origine, il y eut les fours de conception ICI (Imperial Chemical Industries) (figure 2a).

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, Uhde.

Les fours verticaux avec brûleurs en voûte ont deux ou plusieurs rangées de tubes et des brûleurs disposés entre ces rangées ou entre les rangées d'extrémité et les murs réfractaires. [18,20,51]

5.2. Fours à brûleurs latéraux :

Ces fours sont constitués d'une rangée de tubes ou de deux rangées de tubes disposés en quinconce entre deux murs réfractaires.

De petits brûleurs radiants horizontaux sont répartis sur deux murs, habituellement en 5 ou 6 rangées ; chacun de ces brûleurs, couvrant environ 1 m^2 de surface plate, chauffe la paroi réfractaire qui irradie les tubes.

On trouve, selon cette conception, les fours Topsøe (Danemark) et Selas (États-Unis). La figure 2b montre la disposition typique d'un four Topsøe avec le profil des températures correspondant. [17,18,52]

5.3. 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.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.

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 (figure.IV.2.c). [18,22,53]

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 (figure..IV.2.d).

6. Préreformage et reformeur-échangeur :

Parmi les nouveautés signalées et parfois mises en œuvre ces dernières années, citons le préreformage et le reformeur-échangeur, tous deux permettant de réduire la taille des fours, de diminuer la consommation de combustible et donc les émissions polluantes.

6.1. Préreformage :

Son principe est celui des anciennes unités de production de gaz de ville à partir de naphta, appliqué maintenant au gaz naturel : il s'agit de faire réagir un mélange de gaz naturel et de vapeur d'eau dans les proportions du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0,3$ sur une masse catalytique à environ $530 \text{ }^\circ\text{C}$, juste en amont de l'entrée dans les tubes catalytiques du four de reformage. Ainsi, une partie du gaz naturel est déjà transformée en H_2 , CO , CO_2 avant d'atteindre la zone réactionnelle du four de reformage, qui peut donc être réduite.

La chaleur nécessaire au chauffage du mélange réactionnel à 530 °C peut être fournie par différentes sources : fumées du four de reformage, gaz effluent d'un reformeur secondaire dans le cas de production de gaz de synthèse d'ammoniac, ou gaz d'échappement d'une turbine à gaz. [54,55]

Le mérite de cette disposition est principalement de réduire la taille du four de reformage, donc son prix ; le réacteur de préreformage, constitué d'un récipient cylindrique vertical contenant un lit fixe de catalyseur, est relativement peu coûteux.

6.2. Reformeur-échangeur :

Le principe du reformeur-échangeur s'applique presque essentiellement aux unités de production de gaz de synthèse d'ammoniac disposant d'un reformage secondaire.

Il s'agit d'utiliser les gaz chauds sortant du réacteur de reformage secondaire à environ 1000 °C pour l'apport de chaleur nécessaire à la réaction de reformage dans un réacteur-échangeur (figure.IV.3).

Ces dispositions ont été étudiées par les grandes sociétés développant des procédés de production d'ammoniac et d'hydrogène : [56]

— M.W. Kellogg (États-Unis) avec son système KRES (Kellogg

Reforming Exchanger System) ;

— Brown & Root / GIAP (Institut Russe de l'azote) et son système

Tandem Reformer ;

— Topsøe (Danemark) et son concept Hermes (Heat Exchanger

Reforming of Methanol Synthesis) ;

— Chiyoda (Japon) ;

— ICI (Grande-Bretagne) et son système GHR (Gas Heated

Reformer) ;

— Uhde (Allemagne) qui, avec son système CAR ou HYCAR (Hydrogen Combined Autothermic Reformer), réunit, dans le même appareil, la partie reformage secondaire et le reformeur-échangeur.

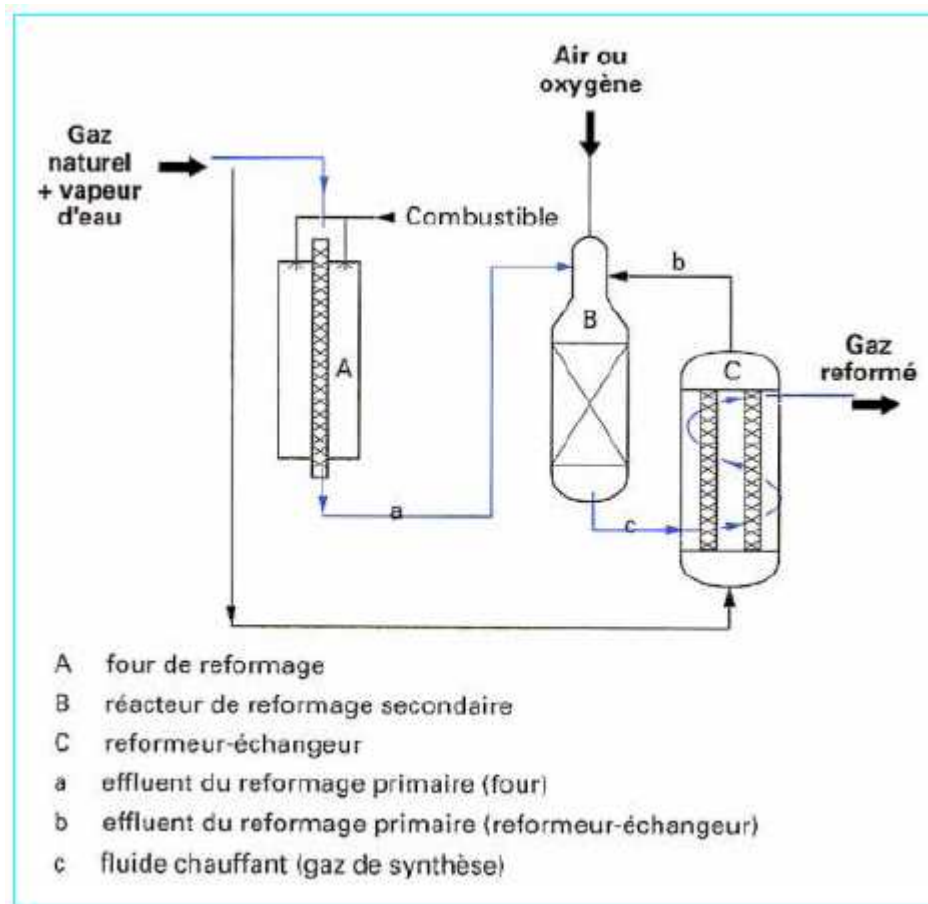


Figure.IV.2. Principe de fonctionnement d'un reformeur-échangeur[56]

Ces arrangements présentent l'avantage d'utiliser au mieux le niveau thermique de la chaleur récupérée sur les gaz reformés, de réduire la taille du four de reformage et de diminuer sensiblement la consommation de combustible. Ils ont dépassé le stade du développement et l'on trouve en service, depuis plusieurs années, des ateliers de démonstration et de production, tels que : [57]

— l'unité de Tandem Reformer à Grodno en Biélorussie, réalisée en 1989 ;

— l'unité KRES pour Ocelot Ammonia Co. à British Columbia (Canada), démarrée fin 1994 ;

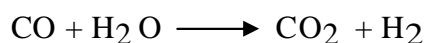
— l'unité CAR de Uhde en Tchécoslovaquie, démarrée en 1989.

7. Conversion de CO par la vapeur d'eau :**7.1. Présentation générale :**

La conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau constitue une source importante d'hydrogène et, de ce fait, trouve tout naturellement sa place dans la ligne de fabrication de gaz de synthèse.

Dans les unités classiques de production d'ammoniac par reformage de gaz naturel, cette réaction contribue pour environ 20 % à la production totale d'hydrogène, ce qui situe l'importance de cette étape.

La réaction de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau est connue et mise en œuvre depuis fort longtemps. De nombreuses raisons ont fait considérer cette réaction du gaz à l'eau : [38,58]



Comme très classique, tout d'abord sa simplicité, puis l'absence de réactions secondaires.

Longuement étudiée au laboratoire, cette réaction voit son application industrielle croître sans cesse et se perfectionner, grâce à l'élaboration de nouveaux catalyseurs qui permettent des conditions opératoires plus sévères, telles que présence de soufre, faible teneur en vapeur d'eau du mélange réactif, températures basses, etc.

7.2. Mise en œuvre et exploitation industrielles :

Le schéma le plus classique est celui que l'on rencontre dans les ateliers de production de gaz de synthèse d'ammoniac par reformage à la vapeur de gaz naturel ou de naphta : il consiste en un premier réacteur catalytique de conversion à haute température (HT) suivi d'un refroidissement des gaz et d'un réacteur catalytique de conversion à basse température (BT).

On trouve des schémas différents dans le cas de production de gaz de synthèse par oxydation partielle des fuels lourds ou par gazéification de charbon, à cause de la présence de soufre et de la faible teneur en vapeur d'eau dans les gaz issus des réacteurs de gazéification. Il n'y a habituellement pas de conversion BT. Deux types de schémas se présentent : [49,59]

— l'un, classique, fait précéder la conversion HT d'une désulfuration du gaz, le réacteur de conversion pouvant être constitué de plusieurs lits avec adjonction de vapeur d'eau et refroidissement intermédiaire ;

— l'autre, plus moderne, utilise des catalyseurs résistant au soufre, la conversion HT recevant directement les gaz acides venant des réacteurs de gazéification, la désulfuration et la décarbonatation se faisant en aval de la conversion.

On trouvera dans le tableau 4 les compositions typiques, à l'entrée des réacteurs de conversion HT, des gaz provenant d'un reformage, d'une oxydation partielle de fuels lourds et d'une gazéification de charbon (dans ce dernier cas, la composition et notamment le rapport molaire H_2/CO dépendent largement du procédé de gazéification).

7.3. Critères de définition des conversions :

Selon les installations, les critères de sélection des conditions opératoires des conversions sont différentes : par exemple, dans le cas d'une unité de production de gaz de synthèse d'ammoniac par oxydation partielle de fuel lourd, la présence d'une conversion à basse température n'est habituellement pas nécessaire, car ce type d'unité possède toujours un lavage final du gaz à l'azote liquide, qui permet d'éliminer du gaz de synthèse les quantités résiduelles de CO réutilisées pour le chauffage. Au prix d'une petite perte en rendement, on fait l'économie d'une installation et d'un catalyseur fragile. [60]

De même, l'utilisation de catalyseurs résistant au soufre dans de telles unités conduit à diminuer l'investissement de l'installation de désulfuration et de décarbonatation du gaz de synthèse en rassemblant ces deux unités en une seule en aval de la conversion, alors que, dans les installations plus anciennes (cas le plus fréquent), elles encadraient la conversion avec nécessité de réchauffer les gaz préalablement refroidis pour la désulfuration puis de les refroidir à nouveau en aval.

Composition du gaz à l'entrée (1)	Reformage	Oxydation partielle de fuels lourds		Gazéification du charbon (5)
		gaz désulfuré	gaz non désulfuré	gaz non désulfuré
H ₂	56,1	46,8	34,0	40,3
CO.....	12,9	46,9	37,0	32,0
CO ₂	8,0	4,7	3,4	21,7
N ₂ + Ar (2)	22,7	1,3	24,2	0,8
CH ₄	0,3	0,3	0,7	4,9
H ₂ S.....	absence	traces (4)	0,7	0,3
H ₂ O (3)	0,57	0,434	0,78	0,64

(1) La composition des gaz est donnée en pour-cent en volume de gaz sec.
 (2) Argon ou gaz rares de l'air.
 (3) La teneur en eau est exprimée en volume d'eau rapporté au volume de gaz sec.
 (4) De l'ordre de 1 ppm soit 10⁻⁶ en masse.
 (5) Il s'agit là d'un exemple, la composition dépendant largement du procédé de gazéification.

Tableau.IV. 3. Analyse des gaz entrant dans les réacteurs de conversion HT, en fonction de leur provenance[61,62]

Dans le cas de la production de gaz de synthèse d'ammoniac par reformage de gaz naturel (cas le plus fréquent), on trouve pratiquement toujours une conversion à haute température, suivie d'une conversion à basse température qui élimine le monoxyde de carbone jusqu'à une teneur acceptable pour les réacteurs de méthanisation habituellement prévus dans ces unités, à savoir de 0,2 à 0,4 % en volume de gaz sec.

Il faut sélectionner un taux de conversion de CO dans la conversion HT tel que les volumes de catalyseurs mis en œuvre dans les réacteurs de conversion HT et BT conduisent à un optimum économique. [62]

Exemple : cas d'une unité de production de gaz de synthèse d'ammoniac de 1 000 t/j.

Le gaz provenant du reformage contient 13,3 % (vol.) de CO sur gaz sec avec un rapport vapeur/gaz sec de 0,6 ; la température d'entrée de la conversion HT est de 360 °C, celle de la conversion BT est fixée à 220 °C.

La teneur en CO du gaz sec à la sortie du réacteur de conversion HT est de 2,8 % (vol.), conduisant à une température de sortie des gaz de 425 °C et une approche à l'équilibre de 25 °C.

La teneur en CO du gaz sec à la sortie du réacteur de conversion BT est de 0,4 % (vol.), correspondant à une température de 240 °C et une approche à l'équilibre de 27 °C.

Dans ces conditions, le volume de catalyseur de la conversion HT est de 70 m³ et celui de la conversion BT de 50 m³. [63]

Dans cet exemple, la conversion du CO a été réalisée dans le réacteur à haute température, conduisant à un volume de catalyseur élevé, mais diminuant nettement le volume du catalyseur de conversion BT. En effet, des conditions opératoires différentes pour le réacteur de conversion HT, conduisant à une teneur en CO de 3,2 % à la sortie, auraient nécessité un volume de catalyseur plus faible (soit environ 55 m³) ; en revanche, pour la même épuration finale, le volume de catalyseur de conversion BT aurait été porté à 70 m³. Or, dans ces conditions, la durée de vie attendue du catalyseur de conversion HT est supérieure à 4 ans, celle du catalyseur de conversion BT de l'ordre de 2 ans. Le coût du catalyseur de conversion BT est généralement le double de celui du catalyseur de conversion HT.

Le choix de la répartition des taux de conversion de CO entre les conversions HT et BT est donc lié à l'investissement initial (taille des réacteurs, volume du catalyseur) ainsi qu'au coût d'exploitation (fréquence de remplacement des charges de catalyseur de conversion BT). Il est certain que la recherche d'une conversion de CO plus poussée visant à minimiser la consommation de gaz conduit inévitablement à une augmentation du volume de catalyseur de conversion BT. Ainsi, passer d'une épuration en CO résiduel de 0,4 à 0,3 % (vol.) conduit à ajouter environ 25 à 30 % de catalyseur. [64]

7.4. Technologie des réacteurs :

Dans les unités modernes de production d'ammoniac, les réacteurs de conversion sont simples : ce sont des enceintes de forme cylindrique, installées verticalement. Le catalyseur est habituellement réparti en deux lits par réacteur, pour obtenir une meilleure distribution du gaz à travers chaque lit et aussi pour faciliter la manutention. Dans les lignes de production de gaz de synthèse par reformage, le refroidissement des gaz est pratiquement toujours extérieur au réacteur.

Le lit catalytique est constitué d'une grille support en acier au carbone sur laquelle est disposée une toile métallique en acier inoxydable, puis une couche de billes d'alumine sur environ 100 mm d'épaisseur, puis le catalyseur. Au sommet du lit de catalyseur est disposée une autre couche de billes d'alumine et une grille de retenue.

Le rôle des billes d'alumine est d'assurer la répartition du gaz et surtout d'atténuer les chocs thermiques sur le catalyseur. [62,64,5]

Les réacteurs de conversion HT sont habituellement calculés pour des températures de 480 à 500 °C ; compte tenu des conditions de températures et de pressions partielles d'hydrogène, les matériaux sont des aciers alliés à 1 % Cr, 0,5 Mo. Les réacteurs de conversion BT sont en acier au carbone.

7.5. Mode opératoire des conversions :

Les catalyseurs de conversion sont fournis sous leur forme oxydée et une des premières opérations pour leur mise en service est leur réduction. Cette opération s'effectue par action directe du gaz reformé sur le catalyseur : la réduction commence à environ 150 °C et est pratiquement complète à 300 °C. Pendant cette période et même pendant plusieurs jours de fonctionnement de la conversion HT, la conversion BT est isolée, car le catalyseur HT génère des composés soufrés provenant de la réduction des sulfates qu'il contient.

La réduction du catalyseur BT s'effectue très progressivement en élevant lentement la température jusqu'à 180 °C, en faisant passer de l'azote et en introduisant des quantités mesurées d'hydrogène (0,5 à 2 % vol.), ce qui se traduit par des élévations de températures qu'il faut rigoureusement surveiller. Quand l'addition d'hydrogène ne produit plus d'élévation de température, le catalyseur est réduit. Il est alors apte à recevoir le gaz de synthèse pour la conversion de CO. [66,67]

À l'entrée de chaque réacteur, une régulation automatique de température maintient la température désirée d'attaque des masses catalytiques. Cette régulation se fait par bipasse partiel des réfrigérants de gaz, situés en amont de chaque réacteur.

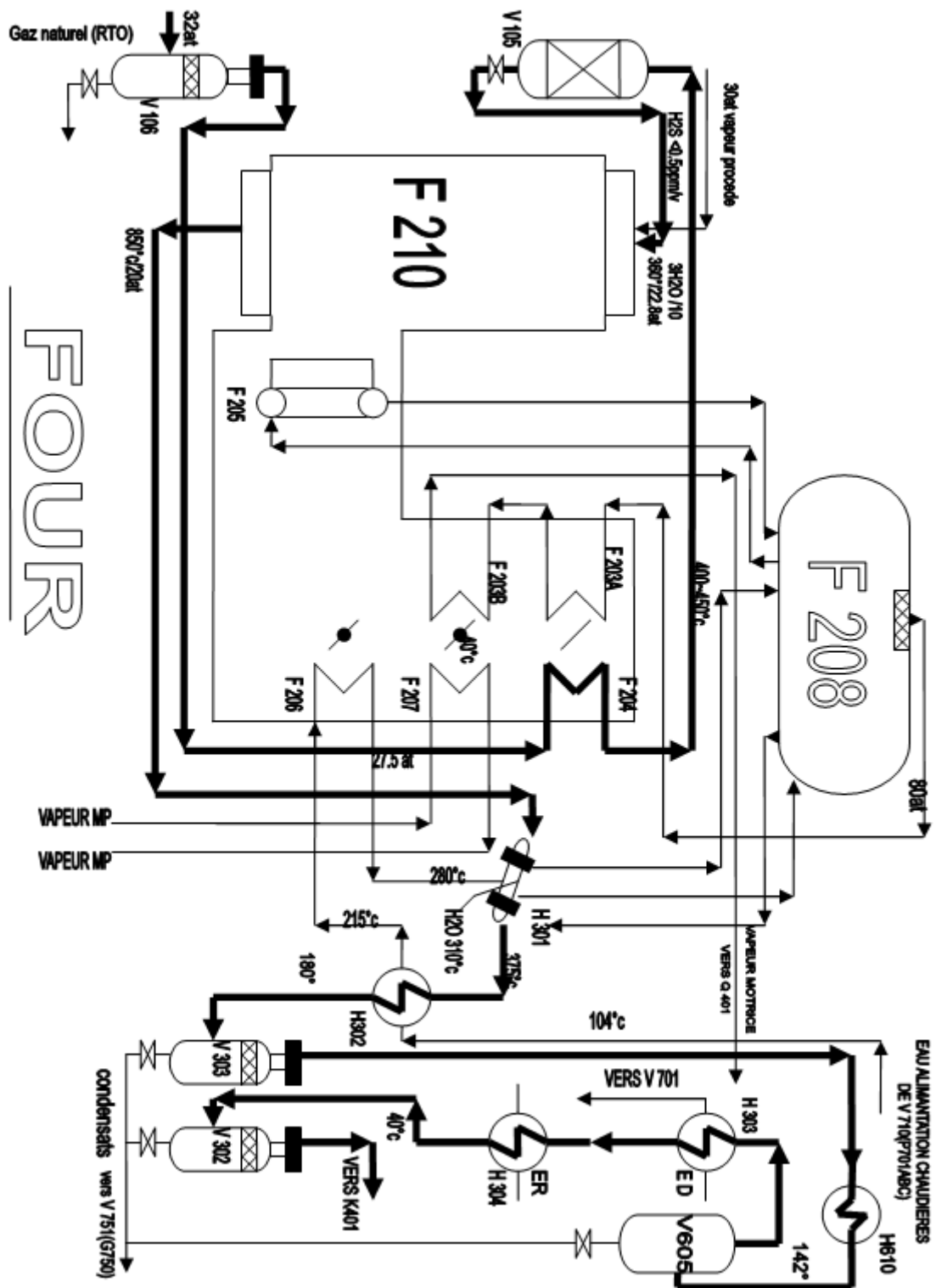
Le vieillissement des catalyseurs implique la nécessité d'augmenter les températures d'attaque des masses catalytiques : en début d'opération avec un catalyseur HT neuf, on règle la température d'attaque entre 330 et 350 °C, mais en fin de cycle de fonctionnement, après 4 ou 5 ans par exemple, il sera nécessaire de travailler entre 380 et 400 °C.

Dans le cas particulier des catalyseurs de conversion résistant au soufre, il faut activer ceux-ci par des composés sulfurés (H_2S ou COS) lors de la phase de réduction, ces catalyseurs nécessitant la présence de soufre pour conserver leur activité. [61,66]

L'exploitation des catalyseurs de conversion HT ne pose généralement pas de problèmes particuliers, car ce sont des catalyseurs très résistants chimiquement et physiquement. Il sera nécessaire de surveiller l'évolution de la perte de charge à travers les lits catalytiques, dont l'augmentation pourrait être l'indice d'un encrassement ou d'une détérioration du catalyseur. De même, le suivi du taux de conversion donnera l'image du vieillissement du catalyseur.

Les catalyseurs de conversion BT sont plus délicats. Il faut surveiller la qualité du gaz entrant dans le réacteur, notamment éviter l'envoi de condensats lors des phases de mise en service de l'installation. De même, à cause de la sensibilité du catalyseur aux halogènes et au soufre, des précautions devront être prises pour éviter les entrées de tels produits, notamment par une surveillance étroite des qualités d'eau de chaudière. La pratique habituelle de l'exploitation des catalyseurs de conversion consiste à ajouter une quantité supplémentaire de catalyseur qui, placée en tête du lit, assure la fonction de garde contre les poisons et est remplacée régulièrement, une fois par an par exemple. [67]

Section de reforming du gaz naturel



FOUR

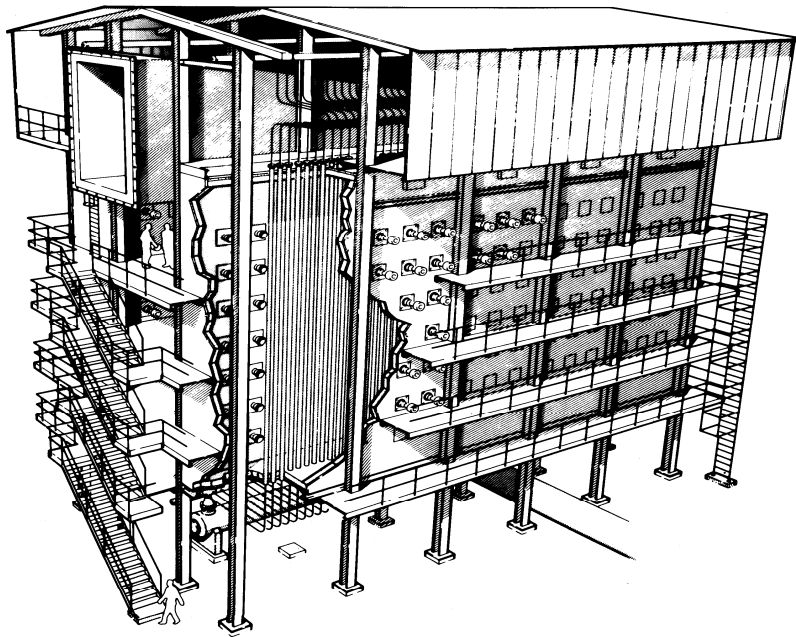


Figure 9. Reformer furnace. Tube and burner arrangement. Topsøe design. In the non-fixed end of the tubes thermal expansions of the tubes are absorbed by hairpins. The pre-heated gas (673–773 K) is distributed to the inlet hairpins (low alloy steel or stainless steel), and the exit gas (973–1173 K) passes *via* high alloy hairpins (incoloy etc.) to a bricklined collector system

Références Bibliographie

- [1] A.ROJEY ; « Le gaz naturel : production, traitement et transport »,2004.
- [2] Gaz conditioning fact book, Dow chemicals USA 2008.
- [3] Engineers data book, gas process suppliers association (GPSA), third revision, USA 2003.
- [4] ALEXANDRE ROJEY, Le gaz naturel, Edition technip 2000.
- [5] Engineers Data Book, gas process suppliers association (GPSA), third revision, USA 2006.
- [6] WILLIAMC. LYONS.,- Standard Hand Book of Petroleum and Natural Gas Engineering, Volume1, Texas,2006.
- [7] I E A S T A T I S T I C S ; NATURAL GAS INFORMATION, I N T E R N A T I O N A L E N E R G Y AGENCY 2007.
- [8] JEAN-FRANÇOIS SCADURA ; « Initiation aux transfert de chaleur »,Lavoisier 2002.
- [9] D^r ALAIN BESSON et D^r WERNER BAUER ; « Les traitements thermiques », 2000/2001
- [10] A.BONTEMPS ,A.GREIGUE ,CH.GOUBIER,J.HUETZ ,CH.MARVILLET et R.VIDIL ; « Description des échangeurs de chaleur »,technique de l'ingénieur [B2 341].
- [11] P.WUITHIER ; « Pétrole : Raffinage et génie chimique »,Tome II.Ed technip, Paris 1972.
- [12] R.VIDIL ; « Les échangeurs à plaques et joints, description, éléments de dimensionnement », Lavoisier février 2003.
- [13] GORAN LARDNER ; « ALFA LAVAL séparation AB, SE-147 80 »,TUMBA SVERIGE 2003.
- [14] PERMIATCHKINN ; « Appareils d'échange de chaleur ».
- [15] ANGLARET-KAZMEIRCZAK ; « Technologie génie chimique »,Tome I.1997.
- [16] A.BONTEMPS ,A.GERIGUE, CH.GOUBIER, J.HUTEZ et R.VIDIL ; « Problèmes de fonctionnement », Technique de l'ingénieur ,2002.
- [17] CHRISTOPHE MARVILLET ; « Fluides caloporteurs », technique de l'ingénieur [BE 9571].
- [18] FRANCK KRETTTH ; « Transmission de chaleur et thermodynamique »,2001.
- [19] JAQUE PADEF ; « Echangeur thermique, méthodes de calculs »,2000.
- [20] C.DUFFAU, J-M.GRILLOT, J-M.NAVARRO et R.VIDIL ; «Echangeur de chaleur, l'encrassement dans les échangeurs,description, prévention ,remèdes », avril 1985.

- [21] A.BONTEMPS, A.GREIGUE, CH.GOUBIER, J.HUTEZ, CH.MARVILLET et R.VIDIL ; « Dimensionnement thermique », technique de l'ingénieur, 2004.
- [22] M.S.BOULAHLIB ; « Calcul et technologique des échangeurs de chaleur TEC323 », juin 2001.
- [23] Nicholas P. Cheremisinoff, Ph.D. ; Handbook of Chemical Processing Equipment. Boston, 2000
- [24] Professor Lewis Hatch.; Chemistry of PETROCHEMICAL PROCESSES; 2nd Edition, Texas, 2000.
- [25] Dr Wai Lin Litzke.; Dr James Wegrzyn.- LANDFILL GAS CONVERSION TO LNG and LCO₂, PHASE II FINAL REIPORT, New York, 2004.
- [26] J. F. RICHARDSON.; J. H. HARKER.; J. R. BACKHURST.,- CHEMICAL ENGINEERING VOLUME 2, Particle Technology and Separation Processes, FIFTH EDITION, BOSTON, 2002.
- [27] Carl R. Branan.;- Rules of Thumb for Chemical Engineers, Third Edition, New York, 2002
- [28] J.Edward pope. ; -Rules of Thumb For Mechanical Engineers, Third Edition, Houston, Texas, 2004
- [29] Malcolm, J. “The Grissik Gas Plant”, Hydrocarbon Asia, April, 36 (2001).
- [30] Mitariten, M.; Dolan, W. “Nitrogen Removal from Natural Gas with Molecular Gate Technology”
- [31] Mitariten, M.; Dolan, W.; Maglio, A. “Innovative Molecular Gate® Systems for Nitrogen Rejection & Carbon Dioxide removal and NGL recovery” GPA Annual Conference USA (2002).
- [32] Mitariten, M. “Adsorption Advances” World Coal, September (2002).
- [33] Mitariten, M.; Dolan, W.; Wills, J.; Shemaria, M. “The Molecular Gate_ CO₂ Removal Process –Operating Experience at Tidelands Oil Production Facility” Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK (2003).
- [34] Dr. Ulrich Daiminger.; Dr. Waldemar Lind., Adsorption Processes for Natural Gas Treatment A Technology Update, 2004.
- [35] Arthur J. Kidnay. William R. Parrish.; -Fundamentals of Natural Gas Processing, Ohio; 2006.
- [36] I. Parrish, William.; Gas industry. Mechanical engineering series, Boston, 2000.
- [37] Saeid Mokhatab.; William A. Poe.; James G. Speight.- HANDBOOK OF NATURAL GAS TRANSMISSION AND PROCESSING, NEW YORK, 2006
- [38] Dr. Boyun Guo.; Dr. Ali Ghalambor.- Natural Gas Engineering Hand book, HOUSTON, 2005.
- [39] Pierre trambouze. –le raffinage du pétrole : matériels et équipements. Edition Technip, Paris, 1999.
- [40] SLACK (A.V.) et RUSSELL JAMES (G.). –Ammonia. 4 Parties en 3 vol., 1 000 p., Marcel Dekker (2000).
- [41] KOHL (A.) et REISENFELD (F.). – Gas purification. 750 p., 2e éd., Gulf Publ. Co (2001).

- [42] WUITHIER (P.). –Raffinage et Génie chimique.2 vol.,Technip (1972).
- [43] APPL (M.). –Modern Ammonia Technology : where we have to go to, where are we going ? Nitrogen n° 199, sept.-oct. 2001, n°200, nov.-déc. 1992,n°202, mars-avril 2004
- [44] Refining reforming technology.Nitrogen n°214,mars-avril 2006.
- [45] FARINA (B.L.) et SUPP (E.). –Produce syngas for methanol. Hydrocarbon processing,mars 2007.
- [46] Méthanol.Informations Chimie.N°338, mai 2002.
- [47] Y. H. Chin, and D. Resasco, « Catalysis-Specialists Periodical Reports », Royal Society of Chemistry, Cambridge, 14, 1 (1999)
- [48] J. M. Beer, Progress in Energy and Combustion Science 26, 301-327 (2000)
- [49] J. R. Rostrup-Nielsen, in : J. R. Anderson, M. Boudart (Eds), Catalysis, Science and Technology, Springer, Berlin, 5 (1999), 1 (1999)
- [50] V.I. Anikeev et al., '*Catalytic Thermochemical Reactor / Receiver for Solar Reforming of Natural Gaz : Design and Performance*', S.E., Vol. 63, N°2, pp. 97-104, 1998.
- [51] M. Epstein et al., '*Solar Experiments with a Tubular Reformer*', Proceedings of 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technology, Germany, 6-11 October, Vol. 3, pp. 1209-1229, 1997.
- [52] M. Epstein et al., '*Review of the Technology for Solar Gasification of Carbonaceous Materials*', ASME/JSME/JSES I.S.E.C. on Solar Engineering, San Francisco, CA, 27-30 March, pp. 79-91, 1994.
- [53] M. B Hmer et al., '*Solar Steam Reforming of Methane*', Proceedings of 6th International Symposium on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. II, pp. 987-994, 1993.
- [54] U. Langnickel et al., '*Evaluation of Solar Chemical Reactions Exemplified by Means of the Solar Steam Reforming of Methane*', Proceeding of 6th International Symposium on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. 2, pp. 968-985, 1993.
- [55] R. Buck et al., '*Carbon Dioxide Reforming of Methane in a Solar Volumetric Receiver / Reactor*', The CAESAR Projet, Solar Energy and Materials, 24, pp. 449-463, 2005.
- [56] Q. Zhang, D. He, Q. Zhu, J. Nat. Gas Chem., 12 (2), 2003, 81.
- [57] S. Lee, Methanol Synthesis Technology, CRC Press, 2003.
- [58] Aasberg-Petersen, K.; Bak Hansen, J.-H.; Christensen, T. S.; Dybkjaer, I.; Christensen, P. Seier; Stub Nielsen, C.; Winter Madsen, S. E. L.; Rostrup-Nielsen, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis, A: General*, **2001**, 221(1-2), 379-387.
- [59] Alzamora, L E., J R H Ross, E C Kruissink and L L van Reijen. Coprecipated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2. Variation of total and metallic areas as a

function of sample composition and method of pretreatment, *J Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **2004**, 77, 665-681.

[60] Basini, L.; D'Amore, M.; Fornasari, G.; Matteuzzi, D.; Sanfilippo, D. ; Trifirò, F. ; Vaccari, A. Syngas production by partial oxidation of methane: dependence of reactivity on catalyst properties and contact time. *Stu. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion IV*, **1997**, 107, 429-434.

[61] Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Franck, P.; Hayman, G.D.; Just, Th; Kerr, J.A.; Murrells, T.P.; Pilling, M.J.; Troë, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J. Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1. *Comb. Flame*, **1994**, 98, 59-79.

[62] Benson, S.W. Conversion of Methane, *U.S. Patent 4*, **2000**, 199, 533.

[63] Borowiecki, T. Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons: phase composition and resistance to coking. *Appl. Catal.*, **2002**, 10(3), 273-89.

[64] Kiennemann, A.; Courty, P. Conversion chimique du gaz naturel. L'état de l'art. *l'actualité chimique*, mai-juin **2002**, 5-6, 31-37.

[65] Oil & Gas Journal, Vol. 102, n°47, Worldwide Report, 20/12/2004.

[66] Pleins gaz pour les carburants synthétiques, L'usine nouvelle, 01/11/2001.

[67] Wilhelm, D. J., Simbeck, D. R., Karp, A. D. and Dickenson, R. L., Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, *Fuel Process. Technol.*, 2001, 71, 1-3, 139-148.

Liste des figures :

Figure.I.1. production du gaz naturel en Algérie.....	14
figureI.2. la repartition des reserves gazierrss en Algérie.....	15
Figure.II.1. la répartition de l 'énergie rayonnée.....	29
Figure.III.1. four classique	33
Figure.III.2. Schéma simplifié d'un four classique	34
figure.III.3. Dimensions du four classique	35
Figure.III.4. Fours cylindriques à tubes verticaux	37
Figure.III.5. une cuve d'un four cabine à tubes horizontaux	38
Figure.III.6. une cuve d'un four cabines à brûleur sur les parois.....	39
Figure.III.7. Bilan thermique d'un four	41
Figure.IV.1. Dispositions typiques des fours de reformage et profils de température des gaz à l'intérieur des tubes	70
Figure.IV.2. Principe de fonctionnement d'un reformeur-échangeur.....	76
Tableau.IV. 3. Analyse des gaz entrant dans les réacteurs de conversion HT, en fonction de leur provenance.....	79

Liste des tableaux :

Tableau.I.1. Offre potentielle de gaz - Scénario haut (en.Gm ³)	8
Tableau. I.2. Offre potentielle de gaz - Scénario de référence (en Gm ³)	9
Tableau.I.3. Demande mondiale de gaz par région (Cas de base)	11
Tableau.I.4. Demande mondiale de gaz par région (Scénario Alternatif)	12
Tableau.I.5. spécifications typiques pour un gaz commercial	18
Tableau.III.1. Les réactions de combustible dans le four.....	44
Tableau.III.2. les principaux constituants de fumées humides provenant de la combustion de 1kg de combustible.....	45
Tableau.III.3. les valeurs de l'épaisseur utile en fonction des dimensions du four.....	51
Tableau.IV.1. Principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel	59
Tableau.IV.2. Reformage du méthane par la vapeur d'eau : valeurs des constantes d'équilibre K_1 et K_2 des réactions (2) de reformage de CH ₄ et (6) de conversion de CO respectivement en fonction de la température t	60
Tableau.IV.3. Compositions typiques (en % masse) d'aciers spéciaux pour tubes de reformage.	69
Tableau.IV.3. Compositions typiques (en % masse) d'aciers spéciaux pour tubes de reformage	
Tableau V.I .1 : Données Thermodynamiques.....	82
Tableau .V.I.2 : variation de constant d'équilibre K_{p1} en fonction de Température.....	84
Tableau .V.I.3 : variation de constante d'équilibre K_{p2} en fonction de temperature.....	86
Tableau .V.I.4 : variation des constantes K_{p1} et K_{p2} en fonction de température.....	93
Tableau .V.I.5 : variation des conversions en fonction de la pression.....	98

Tableau .V.I.6: variation de rapport molaire vapeur / carbone (ρ).....	102
Tableau .V.II.1 : nombre de mole du constituant à l'équilibre.....	107
Tableau. V.II.2: Composition du mélange gazeux a reformés :.....	108
Tableau. V.II.3 : Composition du gaz de synthèse sortie four	109
Tableau. V.II.4 : Comparaison entre Le nombre de moles des constituants du gaz sec et celle donnée par l'analyse de laboratoire	110
Tableau. V.II.5 : Comparaison entre Les données réelles et les données calculées	111
Tableau. V.III.1 : nombre de mole des constituants	115
Tableau .III.2 : les pourcentages molaires des constituants pour cas réel et cas de design :	117
Tableau. V.III.3 : Données thermodynamique. [17].....	120
Tableau .V.III.4 : variation de constante d'équilibre $K_{F_i}^*$ en fonction de temperature.....	121
Tableau .V.III.5 : variation de constante d'équilibre $K_{F_i}^*$ et G en fonction de temperature.....	123
Tableau .V.III.6 : composition de gaz.....	125
Tableau .V.III.7 : La composition du mélange gazeux à reformer dans le four.....	136

I. Données de calcul:

- La performance du steam reforming (conversion des gaz naturel en gaz de synthèse par de la vapeur) en fonction des paramètres de marche :
 - Taux d'injection de vapeur.
 - Pression.
 - Température.
 - Approche à l'équilibre du catalyseur de steam reforming.
 - Equilibres de formation de cabrons (cokage du catalyseur).

I.1-Les équilibres de steam reforming :

Conditions de steam reforming :

a).Cas design :

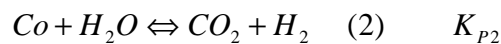
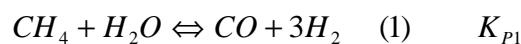
Pression : 22,7 atm Abs.

Température : 850°C

b).Cas réel (Actuel) :

Température : 810°C.

Catalyseur : Nickel/ Métallique sur support d'alumine.

I .2.Réactions principales de steam reforming : [20]

K_{P1} et K_{P2} sont les constantes thermodynamiques des deux équilibres (1) et (2). [1]

$$K_{P1} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}, \quad K_{P2} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

On a : [28]

$$\Delta G_O^T + RT \ln K_P = 0 \Rightarrow \Delta G_O^T = -RT \ln K_P = K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G_O^T}{RT}\right)$$

ΔG_O^T : Enthalpie libre du

$$\Delta G_O^T = \Delta \left(DH_O^T \right) - T \left(\Delta S_O^T \right)$$

$$\Delta \left(\Delta H_O^T \right) = \Delta \left(\Delta H_O^{298} \right) + \int_{298}^T \Delta C_P \, dT$$

$$\left(\Delta S_O^T \right) = \left(\Delta S_O^{298} \right) + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

-On considère Une fonction de Cp de 3eme degré en fonction de température.

$$Cp = a + bT + cT^2 + dT^3$$

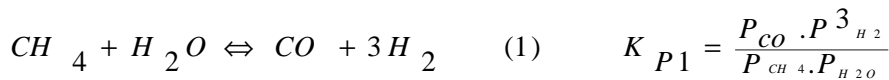
$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

En tenant compte des coefficients stœchiométriques des deux (2) réactions (1) et (2).

Tableau V.I.1 : Données Thermodynamiques. [17]

constituant	A	b.102	c.105	d.109	$\Delta H_0^{298} \left(\frac{KCal}{mal} \right)$	$S_0^{298} \frac{Cal}{mal^\circ K}$
CH4	4.75	1.2	0.303	-2.63	-17.889	44.53
H2O	7.7	0.04594	0.2521	-0.8587	-57.798	45.106
CO	6.726	0.04001	0.1283	-0.5307	-26.416	47.301
H2	6.952	-0.04576	0.09563	-0.2079	0	31.211
CO2	5.316	1.4285	-0.8562	1.784	-94.052	51.061

2-a) .Calcul de l'équilibre (1) :



$$\left(\Delta H_O^{298} \right) = \left[3 \left(\Delta H_O^{298} \right)_{H_2} + \left(\Delta H_O^{298} \right)_{CO} \right] - \left[\left(\Delta H_O^{298} \right)_{CH_4} + \left(\Delta H_O^{298} \right)_{H_2O} \right]$$

$$\left(\Delta H_O^{298} \right) = [3 \times 0 + (-26.416)] - [(-17.889) + (-57.798)]$$

$$\left(\Delta H_O^{298} \right) = +49.271 \text{ kcal / mole}$$

$\Delta \left(\Delta H_O^{298} \right) > 0 \Rightarrow$ Cette réaction est endothermique.

$$\left(\Delta S_O^{298} \right) = \left[3 \left(S_O^{298} \right)_{H_2} + \left(S_O^{298} \right)_{CO} \right] - \left[\left(S_O^{298} \right)_{CH_4} + \left(S_O^{298} \right)_{H_2O} \right]$$

$$\left(\Delta S_O^{298} \right) = [3 \times 31.211 + 47.301] - [44.53 + 45.106]$$

$$\left(\Delta S_O^{298} \right) = 51.296 \text{ Cal/mol}^\circ K$$

$$\Delta a = [3(a)_{H_2} + (a)_{CO}] - [(a)_{CH_4} + (a)_{H_2O}]$$

$$\Delta a = [3 \times 6.952 + 6.726] - [4.75 + 7.7] \Rightarrow \Delta a = 15.132$$

$$\Delta b = [3(b)_{H_2} + (b)_{CO}] - [(b)_{CH_4} + (b)_{H_2O}]$$

$$\Delta b = [3 \times (-0.04576) + (0.04001)] - [(1.2) + (0.04594)] \cdot 10^{-2} \Rightarrow \Delta b = -1.343 \cdot 10^{-2}$$

$$Kp_1 = \text{Exp} \left[-\frac{45365.144}{RT} - \frac{46.009}{R} + \frac{15.132}{R} \ln T - \frac{0.672 \cdot 10^{-2}}{R} T - \frac{0.024 \cdot 10^{-5}}{R} T^2 + \frac{0.195 \cdot 10^{-9}}{R} T^3 \right]$$

$$\Delta c = [3(c)_{H_2} + (c)_{CO}] - [(c)_{CH_4} + (c)_{H_2O}]$$

$$\Delta c = [3x(0.09563) + (0.1283)] - [(0.303) + (0.2521)] \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta c = -0.140 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta d = [3(d)_{H_2} + (d)_{CO}] - [(d)_{CH_4} + (d)_{H_2O}]$$

$$\Delta d = [3x(-0.2079) + (-0.5307)] - [(-2.63) + (-0.8587)] \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta d = 2.334 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta b \Delta c T^2 + \Delta d T^3$$

$$\Delta Cp = 15.132 - 1.343 \cdot 10^{-2} T - 0.14 \cdot 10^{-5} T^2 + 2.334 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$\Delta Cp \text{ En cal/mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta \left(\Delta H \frac{T}{O} \right) = \Delta \left(\Delta K_0^{298} \right) + \int_{298}^T \Delta Cp dT$$

$$= 49271 + \int_{298}^T \left(15.132 - 1.343 \cdot 10^{-2} T - 0.14 \cdot 10^{-5} T^2 + 2.334 \cdot 10^{-9} T^3 \right) dT$$

$$= 49.271 + 15.132 [T - 298] - \frac{1.343 \cdot 10^{-2}}{2} [T^2 - 298^2] - \frac{0.14 \cdot 10^{-5}}{3} [T^3 - 298^3] + \frac{2.334 \cdot 10^{-9}}{4} [T^4 - 298^4]$$

$$\Delta \left(\Delta H \frac{T}{O} \right) = 45365.114 + 15.132 T - 0.671 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.046 \cdot 10^{-5} T^3 + 0.583 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$\left(\Delta S \frac{T}{O} \right) = \left(\Delta S_0^{298} \right) + \int_{298}^T \Delta Cp \frac{dT}{T}$$

$$= 51.298 + \Delta a \int_{298}^T \frac{dT}{T} + \Delta b \int_{298}^T \frac{T dT}{T} + \Delta c \int_{298}^T \frac{T^2 dT}{dT} + \Delta d \int_{298}^T \frac{T^3 dT}{T}$$

$$= 51.298 + 15.132 [L_n T - L_n 298] - 1.343 \cdot 10^{-2} [T - 298] - \frac{0.14 \cdot 10^{-5}}{2} [T^2 - 298^2] + \frac{2.334 \cdot 10^{-9}}{3} [T^3 - 298^3]$$

$$\left(\Delta S \frac{T}{O} \right) = -30.877 + 15.132 L_n T - 1.343 \cdot 10^{-2} T - 0.07 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.778 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$\left(\Delta G \frac{T}{O} \right) = \Delta \left(\Delta H \frac{T}{O} \right) - T \left(\Delta S \frac{T}{O} \right) \text{ En cal/mol}$$

$$\left(\Delta G \frac{T}{O} \right) = 45365.114 + 15.132 T - 0.671 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.046 \cdot 10^{-5} T^3 + 0.583 \cdot 10^{-9} T^4 -$$

$$T (-30.877 + 15.132 L_n T - 1.343 \cdot 10^{-2} T - 0.07 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.778 \cdot 10^{-9} T^3)$$

$$\left(\Delta G \frac{T}{O} \right) = 45365.114 + 46.009 T - 15.132 T L_n T + 0.672 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.024 \cdot 10^{-5} T^3 - 0.195 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$\left(\Delta G \frac{T}{O} \right) = -RT L_n Kp_1 \Rightarrow Kp_1 = \text{Exp} \left[-\frac{\left(\Delta G \frac{T}{O} \right)}{RT} \right]$$

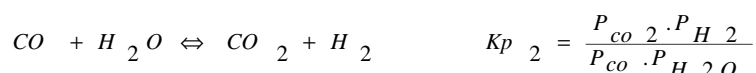
On a :

T en °K, R=2 cal/mol°K (Constantes gaz parfait).

Tableau .V.I.2 : variation de constant d'équilibre K_{p1} en fonction de Température.

T°C	T(°K)	$(\Delta G_0^T)_{cal/mol}$	K_{p1}	T(°C)	T(°K)	$(\Delta G_0^T)_{cal/mol}$	K_{p1}
700	973	-4762,702	11,558	760	1033	-8379,329	57,733
705	978	-5063,722	13,314	765	1038	-8681,108	65,474
710	983	-5364,814	15,314	770	1043	-8982,942	74,165
715	988	-5665,975	17,591	775	1048	-9284,328	83,913
720	993	-5967,205	20,179	780	1053	-9586,766	94,833
725	998	-6268,502	23,116	785	1058	-9888,755	107,053
730	1003	-6569,864	26,446	790	1063	-10190,792	120,712
735	1008	-6871,29	30,216	795	1068	-10492,877	135,965
740	1013	-7172,778	34,479	800	1073	-10795,008	152,978
745	1018	-7474,328	39,294	805	1078	-11097,185	171,935
750	1023	-7775,937	44,726	810	1083	-11399,405	193,037
755	1028	-8077,604	50,846	815	1088	-11701,669	216,503
820	1093	-12003,975	242,571	840	1113	-13213,592	378,428
825	1098	-12306,321	271,502	845	1118	-13516,091	121,898
830	1103	-12603,307	303,579	850	1123	-13818,623	469,913
835	1108	-12911,131	339,109				

2-b). Calcul de l'équilibre 2 :



$$\Delta(\Delta H_0^{298}) = \left[(\Delta H_0^{298})_{H_2} + (\Delta H_0^{298})_{CO_2} \right] - \left[(\Delta H_0^{298})_{CO} + (\Delta H_0^{298})_{H_2O} \right]$$

$$\Delta(\Delta H_0^{298}) = [0 + (-94,052)] - [(-26,416) + (-57,798)]$$

$$\Delta(\Delta H_0^{298}) = -9,838 \text{ kcal/mol} < 0 \Rightarrow \text{Réaction Exothermique}$$

$$(\Delta S_0^{298}) = \left[(\Delta S_0^{298})_{H_2} + (\Delta S_0^{298})_{CO_2} \right] - \left[(\Delta S_0^{298})_{CO} + (\Delta S_0^{298})_{H_2O} \right]$$

$$\Delta(\Delta S_0^{298}) = [31,211 + 51,061] - [47,301 + 45,106]$$

$$(\Delta S_0^{298}) = -10,135 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta a = [a_{H_2} + a_{CO_2}] - [a_{CO} + a_{H_2O}]$$

$$\Delta a = [6,952 + 5,316] - [6,726 + 7,7] \Rightarrow \Delta a = -2,158$$

$$\Delta b = [(b)_{H_2} + (b)_{CO_2}] - [(b)_{CO} + (b)_{H_2O}]$$

$$\Delta b = [(-0,04576 + 1,4285) - [0,04001 + 0,04594]]10^{-2}$$

$$\Rightarrow \Delta b = 1,2968 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta c = [(c)_{H_2} + (c)_{CO_2}] - [(c)_{CO} + (c)_{H_2O}]$$

$$\Delta c = [(0,09563 - 0,8362)] - [(0,1283 + 0,2521)]10^{-5}$$

$$\Delta c = -1,121 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta d = [(d)_{H_2} + (d)_{CO_2}] - [(d)_{CO} + (d)_{H_2O}]$$

$$\Delta d = [(-0,2079 + 1,784) - [-0,5307 - 0,8587]] \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta d = 2,965 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

$$\Delta Cp = -2,158 + 1,2968 \cdot 10^{-2}T - 1,121 \cdot 10^{-5}T^2 + 2,965 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$\Delta(\Delta H_O^T) = \Delta(\Delta H_0^{298}) + \int_{298}^T \Delta Cp dT \quad \text{En cal/mal}$$

$$= -9838 + \int_{298}^T (-2,158 + 1,2968 \cdot 10^{-2}T - 1,121 \cdot 10^{-5}T^2 + 2,965 \cdot 10^{-9}T^3) dT$$

$$= -9838 - 2,158[T - 298] + \frac{1,2968}{2}[T^2 - 298^2] - \frac{1,121 \cdot 10^{-5}}{3}[T^3 - 298^3] + \frac{2,965 \cdot 10^{-9}}{4}[T^4 - 298^4]$$

$$(\Delta H_O^T) = -9677,681 - 2,158T + 0,6484 \cdot 10^{-2}T^2 - 0,347 \cdot 10^{-5}T^3 + 0,741 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$(\Delta S_O^T) = (\Delta S_0^{298}) + \int_{298}^T \Delta Cp \frac{dT}{T}$$

$$= -10,135 + \int_{298}^T (-2,158 + 1,2968 \cdot 10^{-2}T - 1,121 \cdot 10^{-5}T^2 + 2,965 \cdot 10^{-9}T^3) \frac{dT}{T}$$

$$= -10,135 - 2,158(\ln T - \ln 298) + 1,2968 \cdot 10^{-2}[T - 298] -$$

$$\frac{1,121}{2} \cdot 10^{-5}[T^2 - 298^2] + \frac{2,965 \cdot 10^{-9}}{3}[T^3 - 298^3]$$

$$= -1,2335 - 2,158 \ln T + 1,2968 \cdot 10^{-2}T - 0,5605 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,988 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$\left(\Delta G_O^T\right) = \Delta\left(\Delta H_0^T\right) - T\left(\Delta S_O^T\right) \text{ En cal/mol}$$

$$\Delta\left(\Delta G_O^T\right) = -9677,68 - 2,158T + 0,6484 \cdot 10^{-2}T^2 - 0,374 \cdot 10^{-5}T^3 + 0,741 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$-T\left[-1,2335 - 2,158\text{Ln}T + 1,2968 \cdot 10^{-2}T - 0,5605 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,988 \cdot 10^{-9}T^3\right]$$

$$\left(\Delta G_O^T\right) = -9677,681 - 0,9245T + 2,158T\text{Ln}T - 0,6484 \cdot 10^{-2}T^2 + 0,1865 \cdot 10^{-5}T^3 - 0,247 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\left(\Delta G_O^T\right) = -RT\text{Ln}Kp_2 \Rightarrow Kp_2 = \text{Exp}\left[-\frac{\left(\Delta G_O^T\right)}{RT}\right]$$

On :

$$Kp_2 = \text{Exp}\left[\frac{9677,681}{RT} + \frac{0,9245}{R} - \frac{2,158\text{Ln}T}{R} + \frac{0,6484 \cdot 10^{-2}}{R}T + \frac{0,1865 \cdot 10^{-5}}{R}T^2 + \frac{0,247 \cdot 10^{-9}}{R}T^3\right]^2$$

T en °K R=2 cal/mol °K

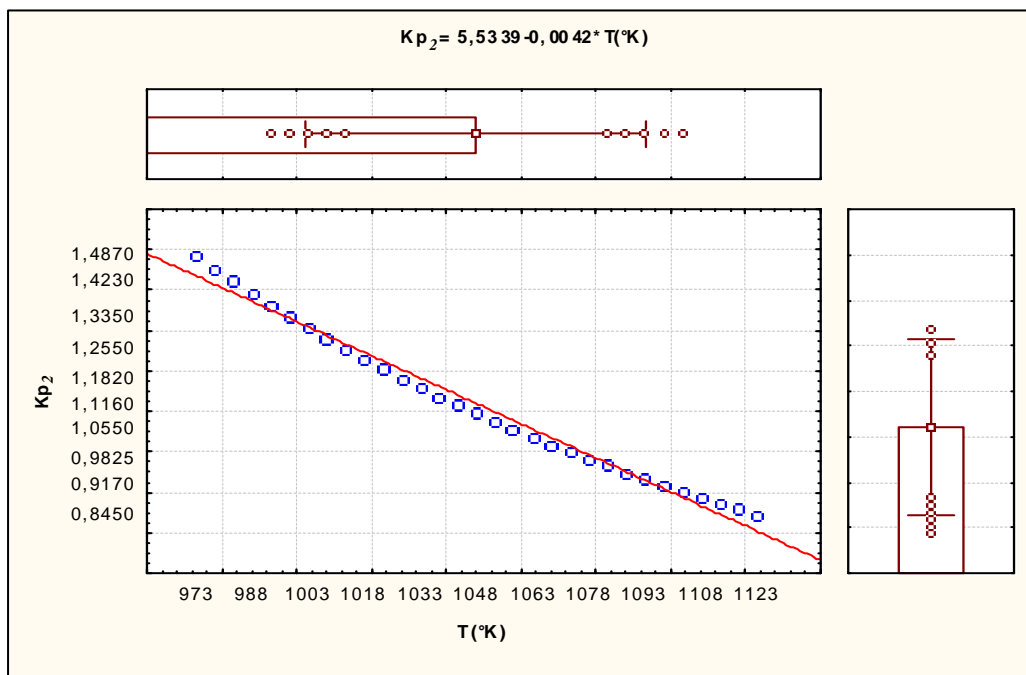
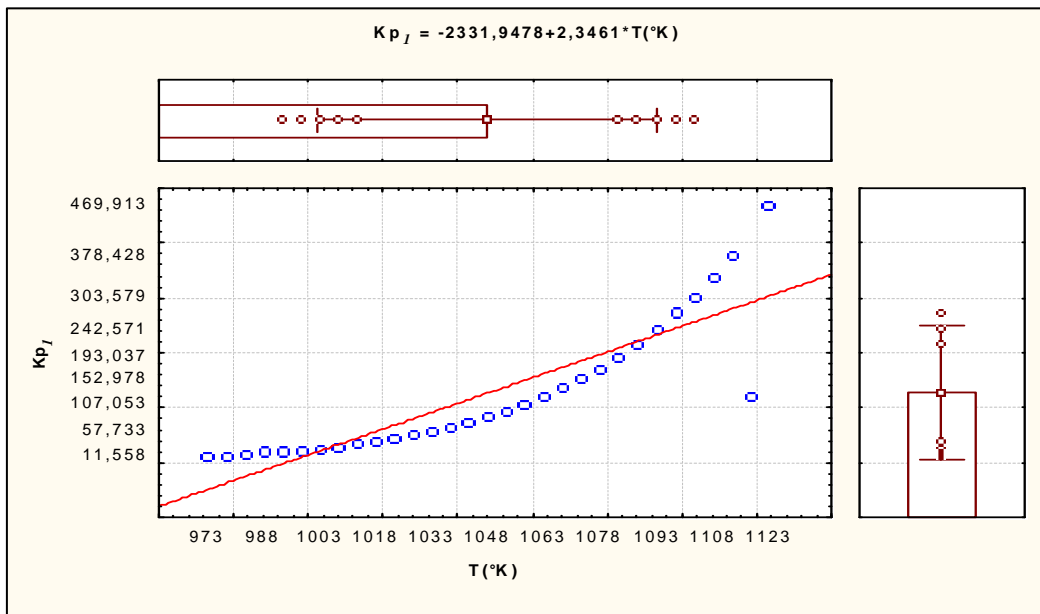
Tableau .V.I.3 : variation de constante d'équilibre Kp2 en fonction de température

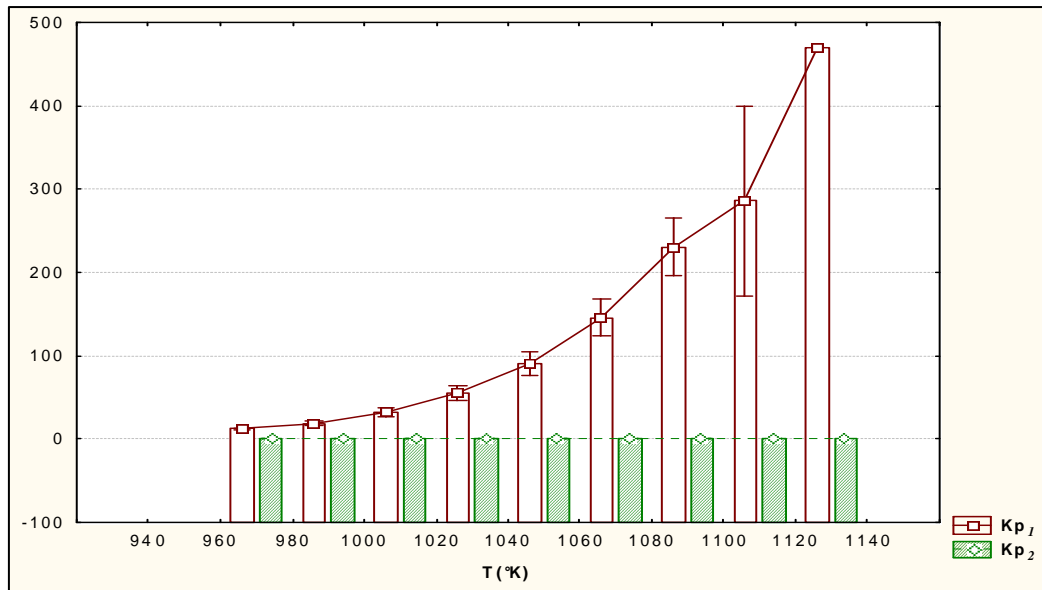
T°C	T (°K)	(ΔG ₀ ^T)Mal / mol	Kp2	T (°C)	T (°K)	(ΔG ₀ ^T)Mal / mol	Kp2
700	973	-772,242	1,487	780	1053	-152,488	1,075
705	978	-933,023	1,454	785	1058	-114,284	1,055
710	983	-693,871	1,423	790	1063	-76,140	1,036
715	988	-654,785	1,393	795	1068	-38,056	1,018
720	993	-615,764	1,363	800	1073	-0,032	1,000
725	998	-576,809	1,335	805	1078	37,933	0,9825
730	1003	-537,918	1,307	810	1083	75,839	0,9656
735	1008	-499,092	1,281	815	1088	113,688	0,9491
740	1013	-460,329	1,255	820	1093	151,478	0,933
745	1018	-421,631	1,23	825	1098	189,211	0,917
750	1023	-382,995	1,206	830	1103	226,886	0,902
755	1028	-344,422	1,182	835	1108	264,505	0,887
760	1033	-305,912	1,159	840	1113	302,067	0,873
765	1038	-267,464	1,137	845	1118	339,573	0,859
770	1043	-229,077	1,116	850	1123	377,023	0,845
775	1048	-190,752	1,095				

D'après ces tableau on tracer les courbes :

$$Kp_1 = f(T) \quad \text{et} \quad Kp_2 = f(T)$$

Statistiques Descriptives									
	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
T(°K)	31	1048,000	32488,00	973,0000	1123,000	1008,000	1088,000	2066,67	45,4606
Kp ₁	31	126,722	3928,38	11,5580	469,913	30,216	193,037	14742,79	121,4199
Kp ₂	31	1,120	34,72	0,8450	1,487	0,949	1,281	0,04	0,1928





Interprétation des deux courbes $KP=f(T)$:

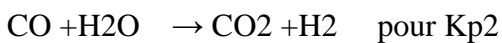
On remarque que pour $Kp1=f(T)$: quand $T \uparrow$ $Kp1 \uparrow$ par contre quand $T \uparrow$ $Kp2$, ceci est due au caractère Exo/Endothermique dans chaque équilibre (1) et (2).

En effet pour l'équilibre (1) :



Cette réaction est endothermique, donc d'après le principe de lechatelier quand $T \uparrow$ la réaction est favorisée le sens 1 $Kp1 \uparrow$

Pour l'équilibre (2) :



La réaction est exothermique, donc désavantagée par l'augmentation de la température $Kp2 \downarrow$ quand $T \uparrow$

I.3. Calcule de l'équilibre sortie four de steam reforming : [22,25,26]

La composition du mélange gazeux en équilibre portant du four steam reforming ainsi que le taux de conversion de méthane dépend

- les conditions opératoires : - Température
 - Pression
 - catalyseur.
- composition de la charge à l'entrée du four.

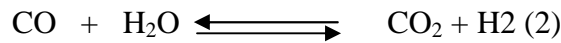
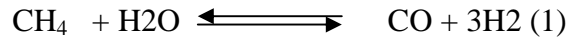
Soit x le taux de conversion de CH_4 : $x = \frac{n_0 - n}{n_0}$

tel que : n_0 : nombre de moles initiales de CH_4

n : nombre de moles actuel de CH₄

Soit ρ le rapport du nombre de moles de vapeur d'eau/ nombre de moles d'atome de carbone

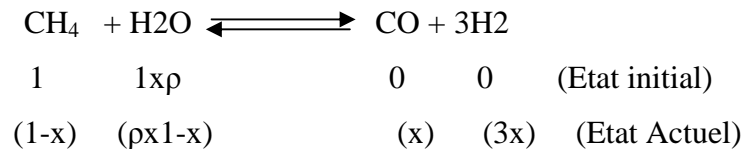
Les réactions de steam Reforming sont :



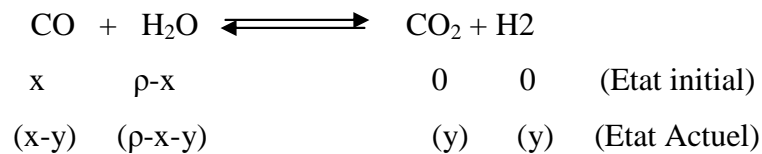
Soit y le taux de conversion de CO dans la réaction (2) :

Prenons une base de calcul de 1 mole de CH₄ (initialement) :

On aura suivant l'équilibre (1) :



Suivant l'Equilibre (2) :



Donc à l'équilibre final on aura à la sortie du four : le nombre de moles suivant :

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{CH}_4} = 1-x \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = \rho - x - y \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} n_{\text{CO}} = x - y \\ n_{\text{H}_2} = 3x + y \end{array} \right\} n_{\text{CO}_2} = y$$

Le nombre de moles total sera :

$$\sum_1^n n_i = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}_2} = (1-x) + (\rho - x - y) + (x - y) + (3x + y) + y$$

$$\sum_1^n n_i = 1 + \rho + 2x$$

$$\text{On a : } K_{p1} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{et} \quad K_{p2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

On a dépris la loi de dalton : $P_i = y_i \cdot P_t$ [27]

P_i : Pression partielle du constituant i

Y_i : fraction molaire du constituant i

P_t : pression totale du mélange

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \Rightarrow y_{\text{CH}_4} = \frac{1-x}{1+\rho+2x}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho-x-y}{1+\rho+2x}, y_{\text{H}_2} = \frac{3x+y}{1+\rho+2x}, y_{\text{CO}} = \frac{x-y}{1+\rho+2x}, y_{\text{CO}_2} = \frac{y}{1+\rho+2x}$$

$$K_{p1} = \frac{\frac{(x-y)P_t}{1+\rho+2x} \left[\frac{3x+y}{1+\rho+2x} P_t \right]^3}{\left(\frac{1-x}{1+\rho+2x} P_t \right) \left(\frac{\rho-x-y}{1+\rho+2x} P_t \right)} \Rightarrow K_{p1} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P_t^2}{(1-x)(\rho-x-y)(1+\rho+2x)^2}$$

$$K_{p2} = \frac{\frac{(y)P_t}{1+\rho+2x} \left[\frac{3x+y}{1+\rho+2x} P_t \right]}{\left(\frac{x-y}{1+\rho+2x} P_t \right) \left(\frac{\rho-x-y}{1+\rho+2x} P_t \right)} \Rightarrow K_{p2} = \frac{(y)(3x+y)}{(x-y)(\rho-x-y)}$$

On a les conditions opératoires suivantes :

$$\begin{cases} P_t = 18 \text{ atm A} \\ t = 810 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases}$$

Ayant les formules $K_{p1} = f(t)$ et $K_{p2} = f(t)$ calculées précédemment, donc on peut servir les valeurs de K_{p1} et K_{p2} pour une température donnée.

$$\begin{cases} K_{p1} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P_t^2}{(1-x)(\rho-x-y)(1+\rho+2x)^2} & \text{Eq (1)} \\ K_{p2} = \frac{(y)(3x+y)}{(x-y)(\rho-x-y)} & \text{Eq (2)} \end{cases}$$

On voit que les conversions (x) et (y) respectivement conversion de CH_4 et de CO . Sont dépendantes dans paramètres suivants :

- les constantes thermodynamiques dans deux (2) équilibres K_{p1} et K_{p2} et puisque K_{p1} et K_{p2} sont dans fonctions de température uniquement, donc les conversions (x) et (y) dépendent de la température.
- De la pression totale P_t
- Du rapport molaire vapeur/carbone.

On a étudié chaque cas séparément :

$$K_{p2} = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(\rho-x-y)} \Rightarrow k_{p2}(x-y)(\rho-x-y) - y(3x+y) = 0 \text{ Eq (1)}$$

$$k_{p1} = \frac{(3x+y)^3(x-y)P_t^2}{(1-x)(\rho+1+2x)^2(\rho-x-y)} \Rightarrow k_{p1}(1-x)(\rho+1+2x)^2(\rho-x-y) - (3x+y)^3(x-y)P_t^2 = 0 \text{ Ayant}$$

k_{p1} et k_{p2} par le biais de la température
 P_t et ρ

Le problème revient donc à résoudre le système d'équation (1) et (2).

$$\text{Eq (1)} \Rightarrow k_{p2}(\rho x - x^2 - xy - \rho y + xy + y^2) - 3xy - y^2 = 0$$

$$(k_{p2} - 1)y^2 - (\rho k_{p2} + 3x)y + k_{p2}(\rho x - x^2) = 0$$

C'est une équation paramétrique de second degré en y

De La forme : $Ay^2 + By + C = 0$

Sont : $A=(k_{p2}-1)$

$$B= -(\rho k_{p2} + 3x)$$

$$C= k_{p2} x (\rho - x)$$

Y étant la variable, et k_{p2} , ρ , x sont dans paramètres.

La résolution de cette équation est

$$\Delta = B^2 - 4AC = (k_{p2} + 3x)^2 - 4k_{p2} x(k_{p2}-1)(\rho - x)$$

Pour qu'il y ait dans racines réelles, il serait nécessaire d'avoir la condition : $\Delta \geq 0$

Les racines :

$$y_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{(\rho k_{p2} + 3x) - \sqrt{(\rho k_{p2} + 3x)^2 - 4k_{p2} x(k_{p2}-1)(\rho - x)}}{2(k_{p2}-1)}$$

$$y_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{(\rho k_{p2} + 3x) + \sqrt{(\rho k_{p2} + 3x)^2 - 4k_{p2} x(k_{p2}-1)(\rho - x)}}{2(k_{p2}-1)}$$

Seule la racine y_1 répond au critère physique de cette racine :

est $y_1 \in [0,1]$, car c'est une conversion.

Donc y_1 sera admise, cependant y_2 est rejetée car elle donne des valeurs de $y \notin [0,1]$.

$$y_1 = y = \frac{(\rho k_{p2} + 3x) - \sqrt{(\rho k_{p2} + 3x)^2 - 4k_{p2} x(k_{p2}-1)(\rho - x)}}{2(k_{p2}-1)} \text{ eq (3)}$$

En remplaçant par la formule de (y) (eq(3)) dans l'eq (2) on aura une équation polynomial en x :

En effet Eq (2) $f_2(x,y)=0$

$$\text{Eq (3) } y=f_1(x)$$

$$\text{Eq(4) } F_3(x)=0.$$

Donc l'équation (4) sera une équation à une inconnue (x) : $f_3(x) = 0$, une méthode numérique comme celle de Newton Raphson conviendra afin de résoudre cette équation. Par conséquent de trouver la valeur de (x) qu'est le racina, ensuite, on calculer la valeur de (y) en remplaçant dans l'équation (Eq (3)). Par la valeur de (x).

En fin, donc en trouvant la solution du système d'équation (Eq 1 et Eq 2) qui est le couple (x, y), on pourra calculer la composition molaire à l'équilibre du gaz de synthèse sortant du four. Car chaque fraction molaire de chaque constituant est en fonction de x et y.

I.4. Etude de la conversion:**Cas I : Etude de la conversion en fonction de la température :**

On fixe les paramètres :

- ρ : rapport molaire de vapeur/carbone.

- P_t : pression de service

On varier la température

En pratique on a : $\rho = 3$ mole vapeur / 1 mole d'atomes de carbone.

$P_t = 18$ atm A (Sortie four)

on a : K_{p1} et $K_{p2} = f(T)$.

Tableau .V.I.4 : variation des constantes K_{p1} et K_{p2} en fonction de température.

T(°C)	805	810	815	820	825	830	835	840	845
T(°K)	1078	1083	1088	1093	1098	1103	1108	1113	1118
K_{p1}	171,9 35	193,03 7	216,5 03	242,5 72	271,5 02	303,5 79	339,1 09	378,42 8	421,89 8
K_{p2}	0,982 5	0,9656	0,949 1	0,933 0	0,917	0,902 3	0,887 5	0,873	0,8591
X	0,756 11	0,7679	0,779 5	0,790 80	0,801 9	0,812 63	0,823 11	0,8332	0,8429 3
Y	0,319 26	0,3176	0,315 8	0,313 93	0,311 9	0,309 91	0,307 8	0,3056	0,3034
CH ₄ (%))	4,42	4,19	3,970	3,75	3,53	3,33	3,13	2,94	2,76
H ₂ O(%))	34,91	34,58	34,26	33,95	33,66	33,37	33,10	32,85	32,60
H ₂ (%)	46,94	47,35	47,75	48,13	48,50	48,85	49,18	49,50	49,81
CO(%)	7,92	8,13	8,34	8,54	8,74	8,94	9,13	9,31	9,49
CO ₂ (%))	5,80	5,74	5,68	5,62	5,57	5,51	5,45	5,39	5,33
H ₂ /CO	5,92	5,82	5,72	5,63	5,55	5,46	5,39	5,32	5,25

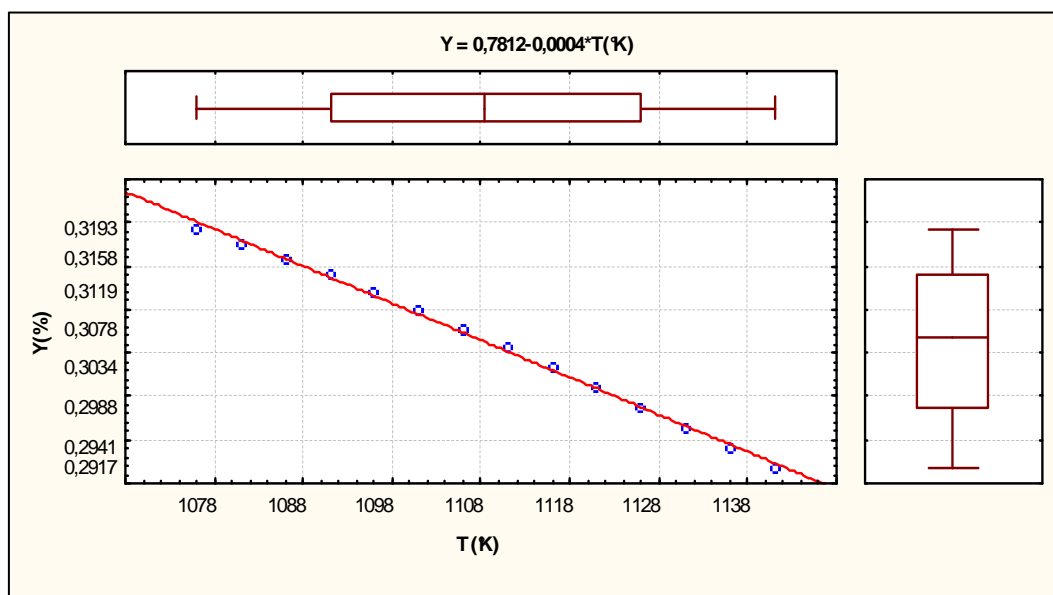
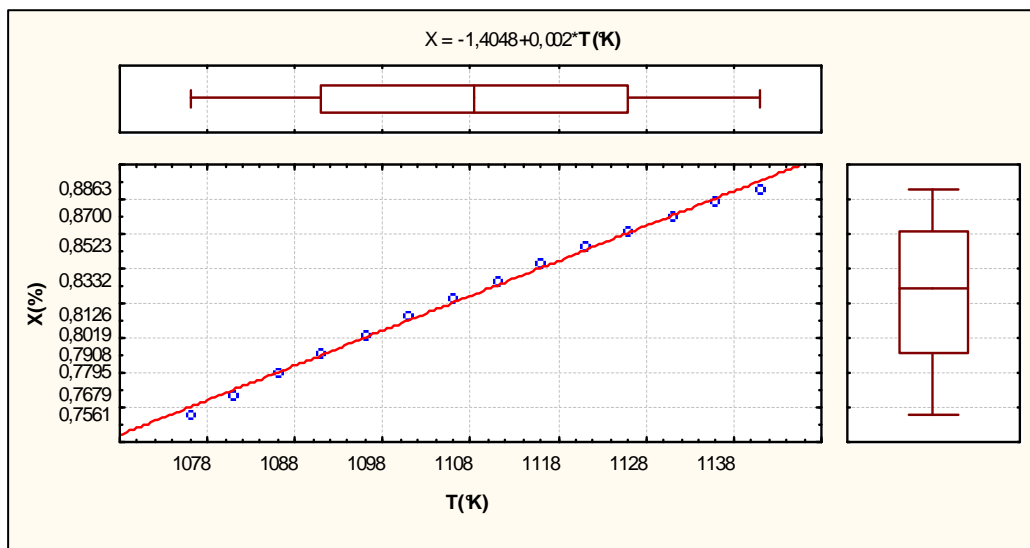
à suivre

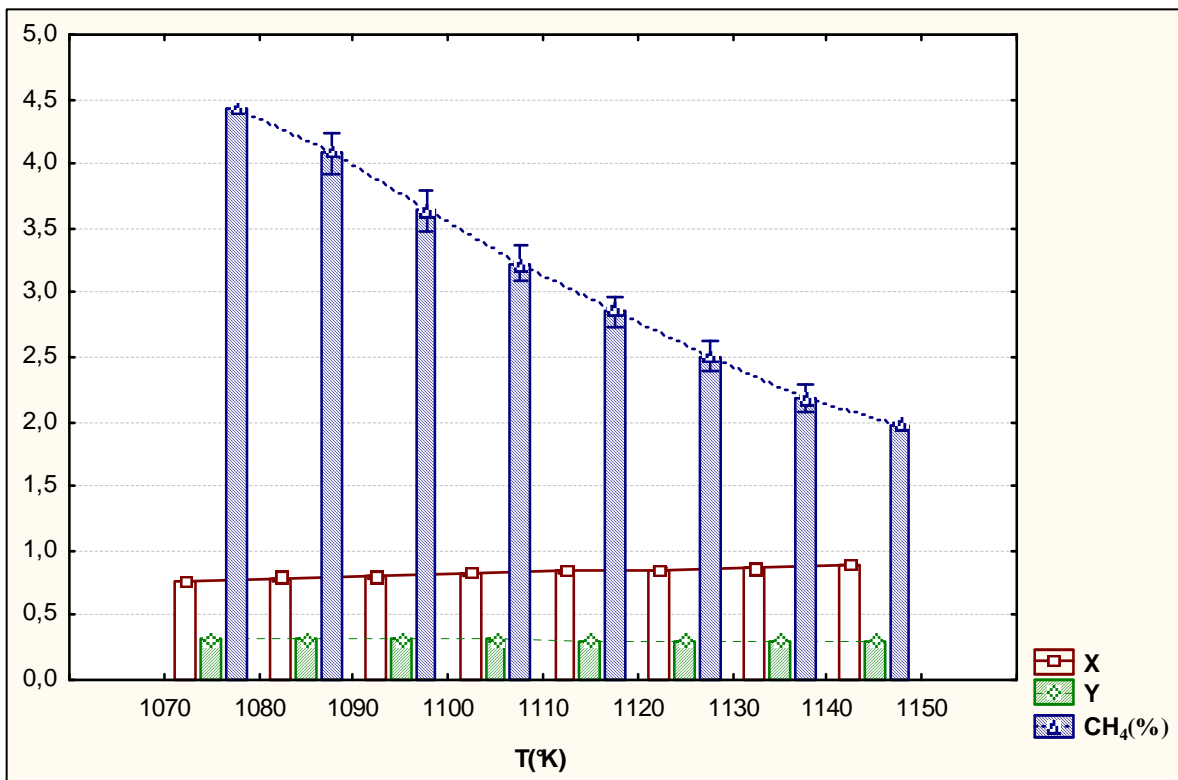
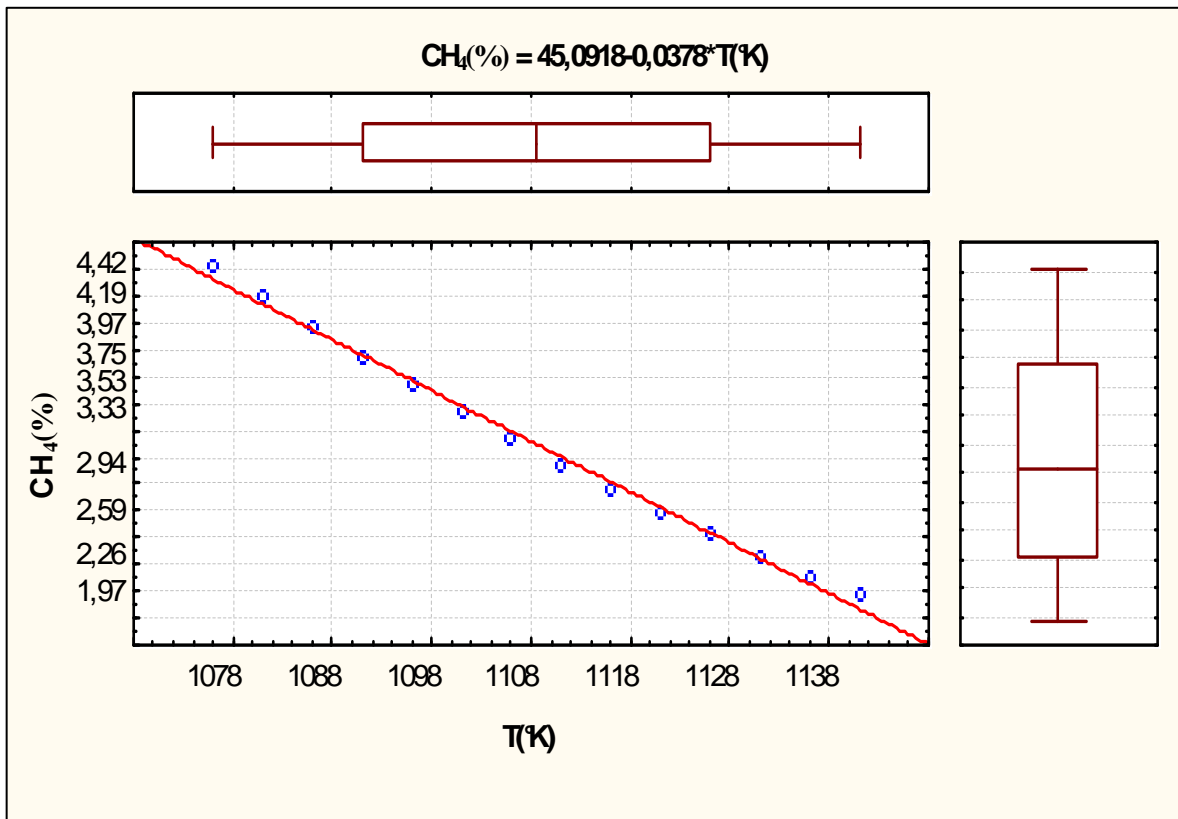
T (°C)	T (°K)	K_{p1}	K_{p2}	x	y	y_{CH_4}	y_{H_2O}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CO_2}	H_2/C O
850	1123	469,9 13	0,845 5	0,852 3	0,301 1	2,59	32,3 7	50,1 0	9,36	5,2 8	5,18
855	1128	522,9 01	0,832 2	0,861 4	0,298 8	2,42	32,1 5	50,3 8	9,83	5,2 2	5,12
860	1133	581,3 25	0,819 2	0,870 05	0,296 4	2,26	31,9 4	50,6 4	9,99	5,1 6	5,07
865	1138	645,6 83	0,806 6	0,878 3	0,294 1	2,11	31,7 5	50,8 8	10,1 5	5,1 1	5,01
870	1143	716,5 18	0,734 4	0,886 3	0,291 7	1,97 0	31,5 6	51,1 1	10,3 0	5,0 5	4,96

On trace les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = f(T) \\ Y = f(T) \\ y_{CH_4} (\%) = f(T) \end{array} \right.$$

Statistiques Descriptives									
	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
T(°K)	14	1110,500	15547,00	1078,000	1143,000	1093,000	1128,000	437,5000	20,91650
X	14	0,825	11,56	0,756	0,886	0,791	0,861	0,0018	0,04208
Y	14	0,306	4,29	0,292	0,319	0,299	0,314	0,0001	0,00896
CH ₄ (%)	14	3,098	43,37	1,970	4,420	2,420	3,750	0,6288	0,79299





Interprétation :

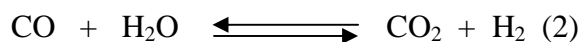
D'après ces courbes, l'augmentation de température est favorable pour les conversions du méthane (x).

$$T \uparrow \Rightarrow x \uparrow$$



La réaction (1) est endothermique, (principe de lechatelier).

Par contre on a $T \uparrow \Rightarrow y \downarrow$. y : étant la conversion de CO suivant l'équilibre (2)



On la réaction (2) est exothermique.

En pratique le choix de la température est limité par les matériaux de construction des tubes du four de steam reforming, afin de les protéger (ainsi que les catalyses) contre les chauffes excessives pouvant endommager ces derniers.

On remarque, d'autre part, que quand $T \uparrow \Rightarrow \% \text{CH}_4 \downarrow$ à la sortie du four, ceci est favorable pour l'exploitation de l'unité, en effet autant que le % de CH_4 diminue, autant que la teneur en gaz inertes dans la boucle de synthèse de méthanol diminue, est par conséquent la perte de gaz de synthèse due à la purge de la boucle puisse être réduite au minimum.

Par contre une augmentation de la teneur en CH_4 du gaz de synthèse sortant du four de reforming veut dire une augmentation de tout le produit d'alimentation pour le même taux de production de MeOH.

Cas II : Etude de la conversion en fonction de la pression : [31,34]

En fixant la température est le rapport ρ (Vap / Carbone) aux valeurs pratiques : $\rho = 3$, $T = 810^\circ\text{C}$.

On varier la pression (P_1)

$$T = 810 + 273 = 1083^\circ\text{K} \Rightarrow K_{p1} = 193,037 \text{ et } K_{p2} = 0,9656$$

Tableau .V.I.5 : variation des conversions en fonction de la pression.

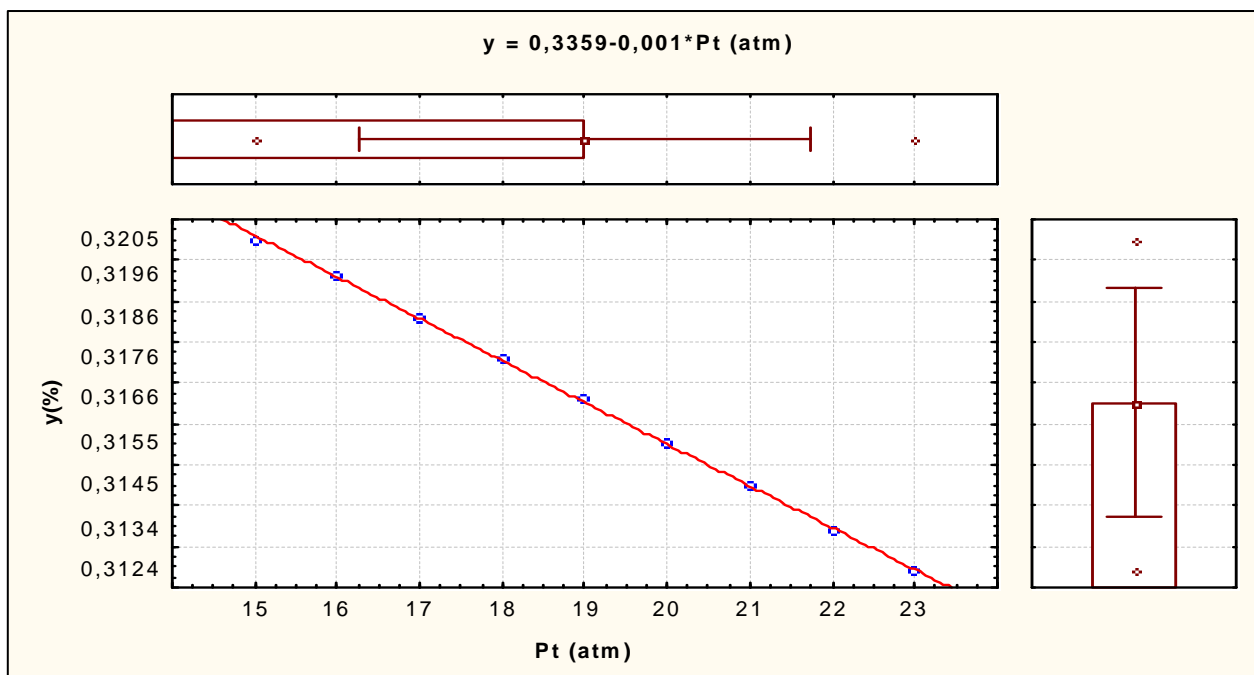
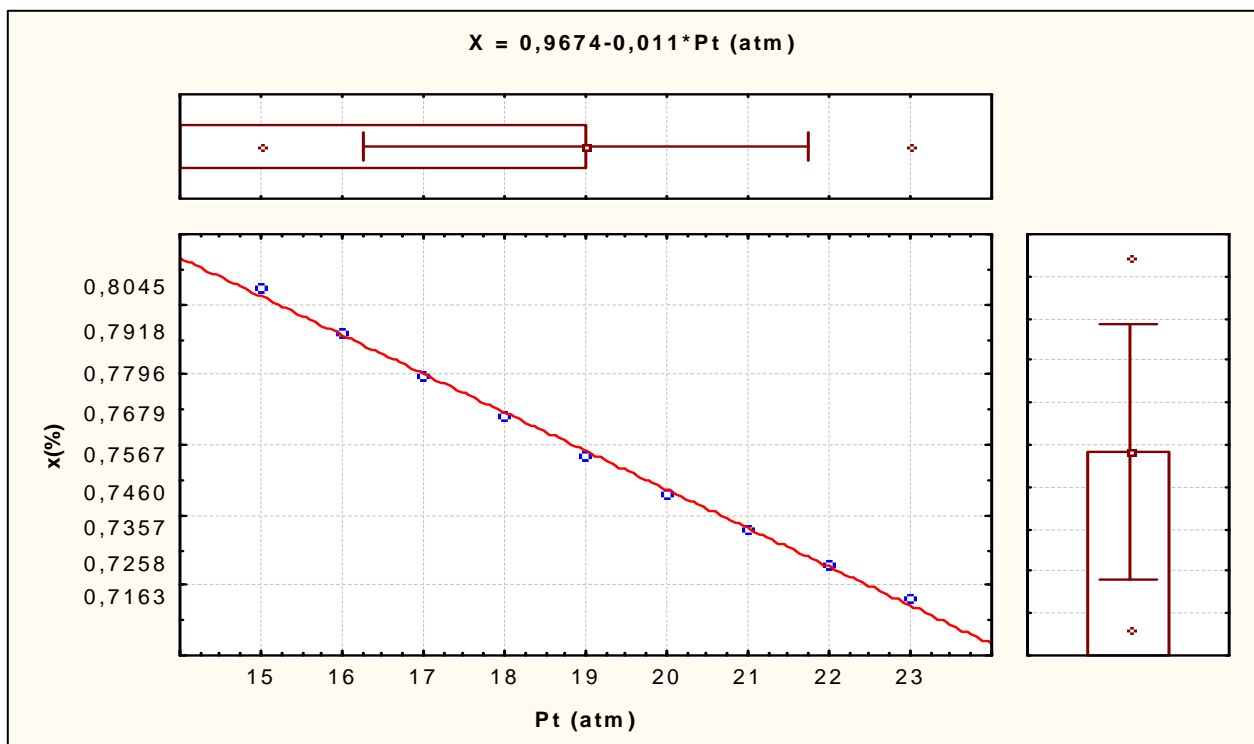
P_t (atm)	15	16	17	18	19	20	21	22	23
X	0,8045	0,7918	0,7796	0,7679	0,7567	0,7460	0,7357	0,7258	0,7163
Y	0,3205	0,3196	0,3186	0,3176	0,3166	0,3155	0,3145	0,3134	0,3124
y CH ₄ (%)	3,48	3,73	3,96	4,19	4,41	4,62	4,83	5,03	5,22
y H ₂ O(%)	33,43	33,82	34,21	34,58	34,94	35,30	35,64	35,97	36,29
y H ₂ (%)	48,74	48,27	47,80	47,35	46,92	46,49	46,09	45,69	45,31
y CO(%)	8,63	8,46	8,29	8,13	7,98	7,84	7,70	7,56	7,43
y CO ₂ (%)	5,71	5,72	5,73	5,74	5,74	5,74	5,75	5,75	5,75
H ₂ /CO	5,65	5,71	5,76	5,82	5,88	5,93	5,99	6,04	6,09

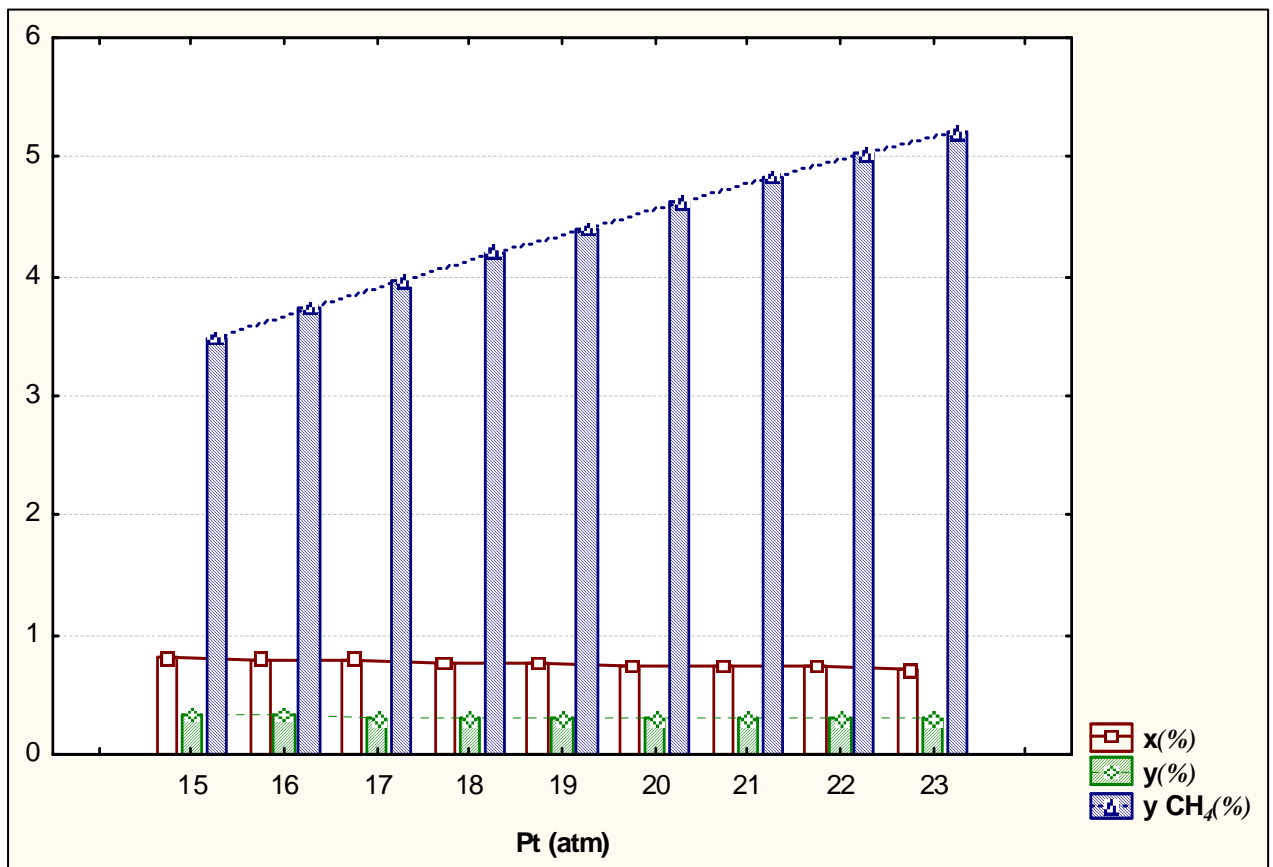
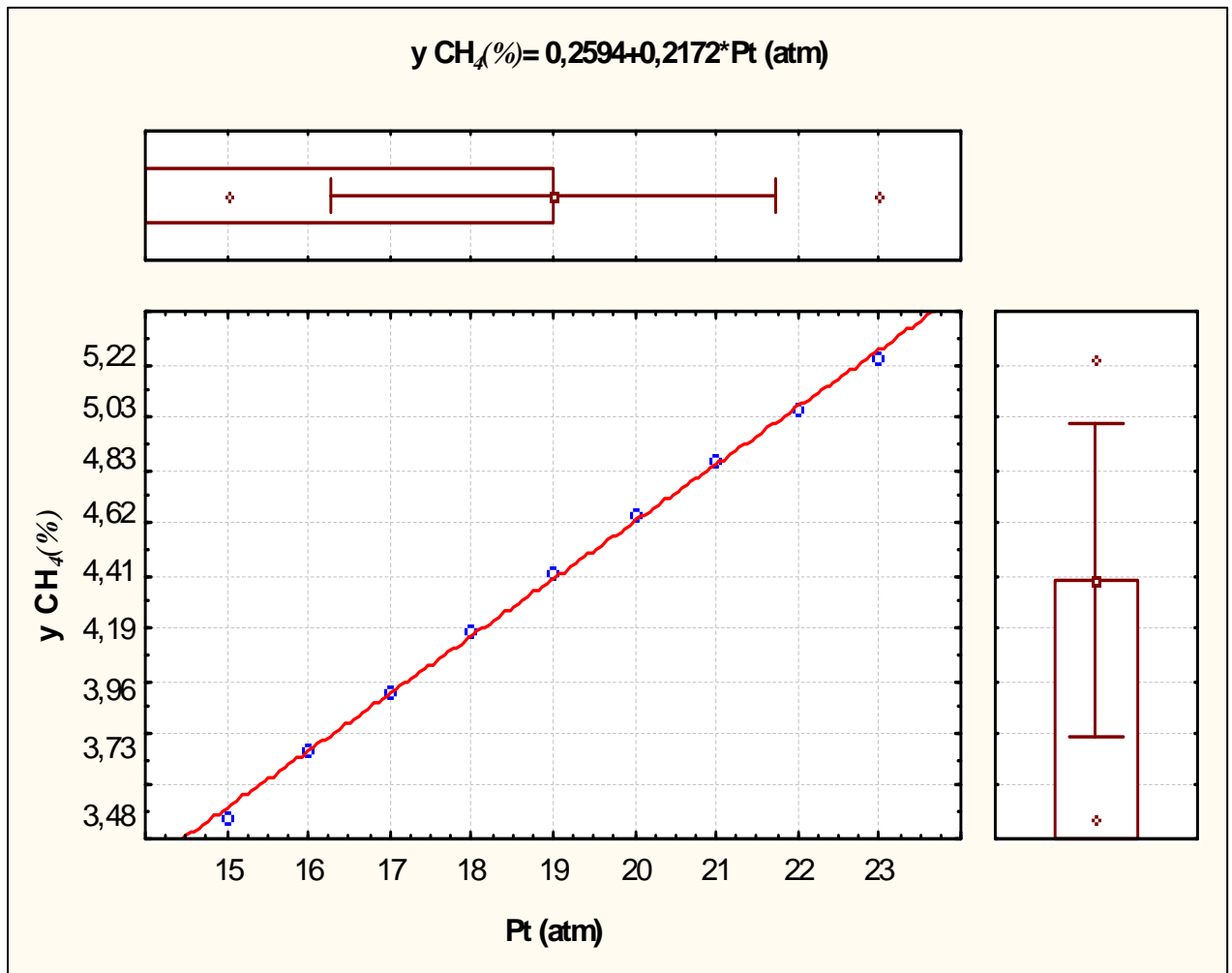
On trace les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = f(P_t) \\ y = f(P_t) \\ y_{\text{CH}_4(\%)} = f(P_t) \end{array} \right.$$

Statistiques Descriptives TAB02

	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
Pt (atm)	9	19,00000	171,0000	15,00000	23,00000	17,00000	21,00000	7,500000	2,738613
x	9	0,75826	6,8243	0,71630	0,80450	0,73570	0,779	0,000911	0,030181
y	9	0,31652	2,8487	0,31240	0,32050	0,31450	0,31860	0,000008	0,002799
y CH ₄ (%)	9	4,38556	39,4700	3,48000	5,22000	3,96000	4,83000	0,354228	0,595170





Interprétation :

On remarque que l'augmentation de la pression est défavorable pour le reforming à la vapeur,

En effet quand $P_t \uparrow \Rightarrow x \downarrow$ et $y \downarrow$.

Une pression optimale a été choisie après avoir comparée le coût de la compression du gaz de synthèse en aval du four avec le coût du produit d'alimentation supplémentaire requis, pour compenser les pertes dues à la purge de la boucle.

C'est-à-dire, si on effectue le steam reforming à une pression basse, cela implique qu'on pousse la conversion du CH_4 à fin de convertir le maximum de ce dernier, et par conséquent, on aura une teneur en inertes (CH_4 non converti) dans la boucle qui diminue, donc une purge minimal. Mais par contre à cela, on aura un coût de compression élevé, car il faudrait comprimer le gaz la synthèse d'une pression basse à la pression de la boucle qui est fixe (750 psia).

Maintenant, si on effectue le steam reforming à une pression élevée, ceci implique une conversion inférieure à la précédente et par conséquent une teneur en inertes (CH_4 non converti) dans la boucle de synthèse plus élevée \Rightarrow on purge beaucoup afin de se débarrasser de ces inertes. Il serait nécessaire de compenser cette purge par du produit de charge (alimentation du four) supplémentaire, et en parallèle à ça, on aura un coût de compression moins élevé que celui du cas précédent, car le taux de compression sera in

Car III : Etude de la conversion en fonction du rapport ρ (Vap/Carbone) :

On fixe la température et la pression aux valeurs pratiques (réelles)

$$\begin{cases} P_t = 18 \text{ atmA.} \\ T = 810^\circ\text{C.} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} K_{p1} = 193,037 \\ K_{p2} = 0,9656 \end{cases}$$

Tableau .V.I.6: variation de rapport molaire vapeur / carbone (ρ).

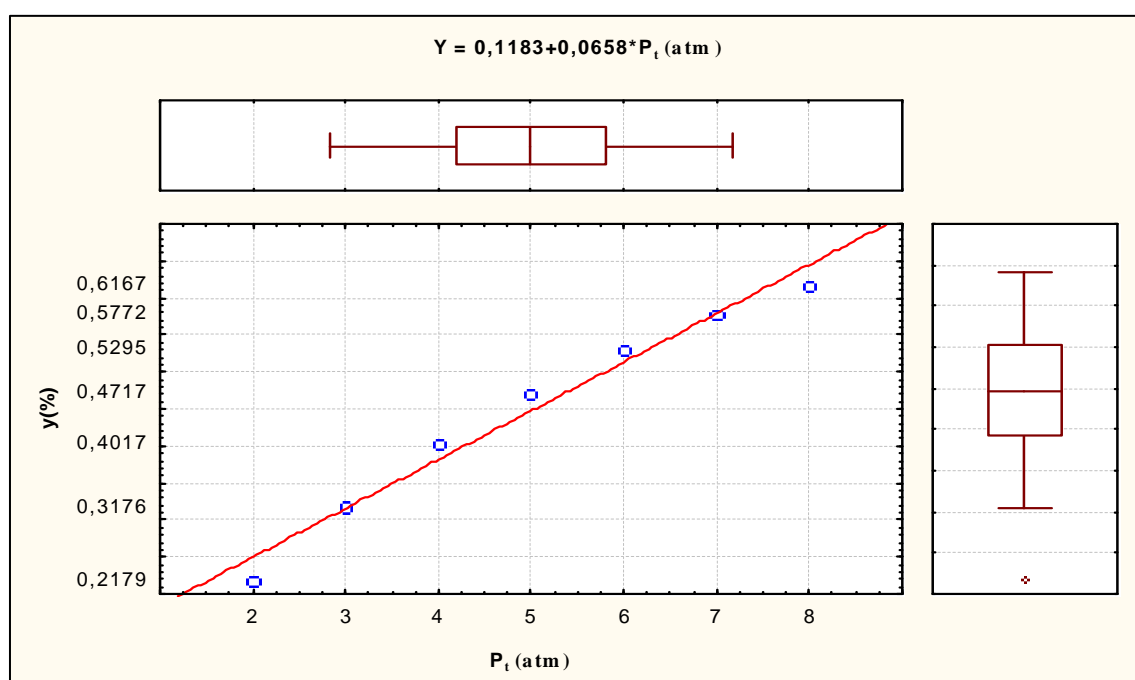
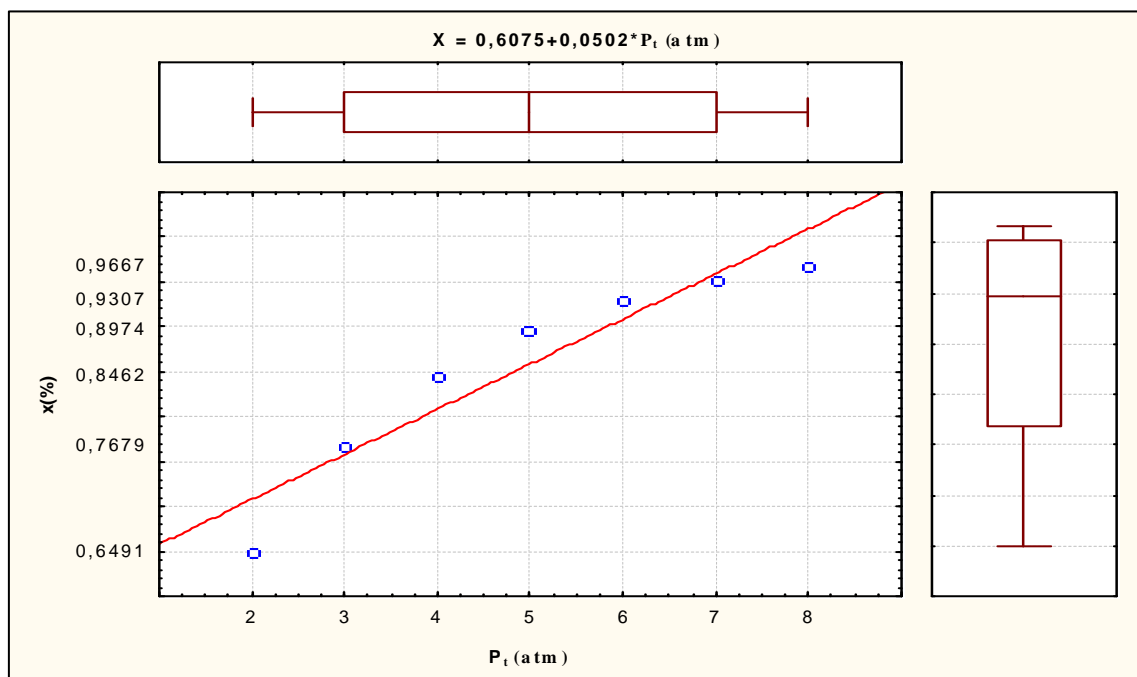
P_t (atm)	2	3	4	5	6	7	8
x	0,6491	0,7679	0,8462	0,8974	0,9307	0,9524	0,9667
y	0,2179	0,3176	0,4017	0,4717	0,5295	0,5772	0,6167
y CH ₄ (%)	8,16	4,19	2,30	1,32	0,7814	0,48	0,30
y H ₂ O(%)	26,36	34,58	41,12	46,58	51,23	55,23	58,69
y H ₂ (%)	50,37	47,35	43,93	40,59	37,48	34,67	32,16
y CO(%)	10,03	8,13	6,64	5,46	4,53	3,79	3,20
y CO ₂ (%)	5,07	5,74	6,00	6,05	5,97	5,83	5,64
H ₂ /CO	5,02	5,82	6,61	7,43	8,28	9,15	10,05

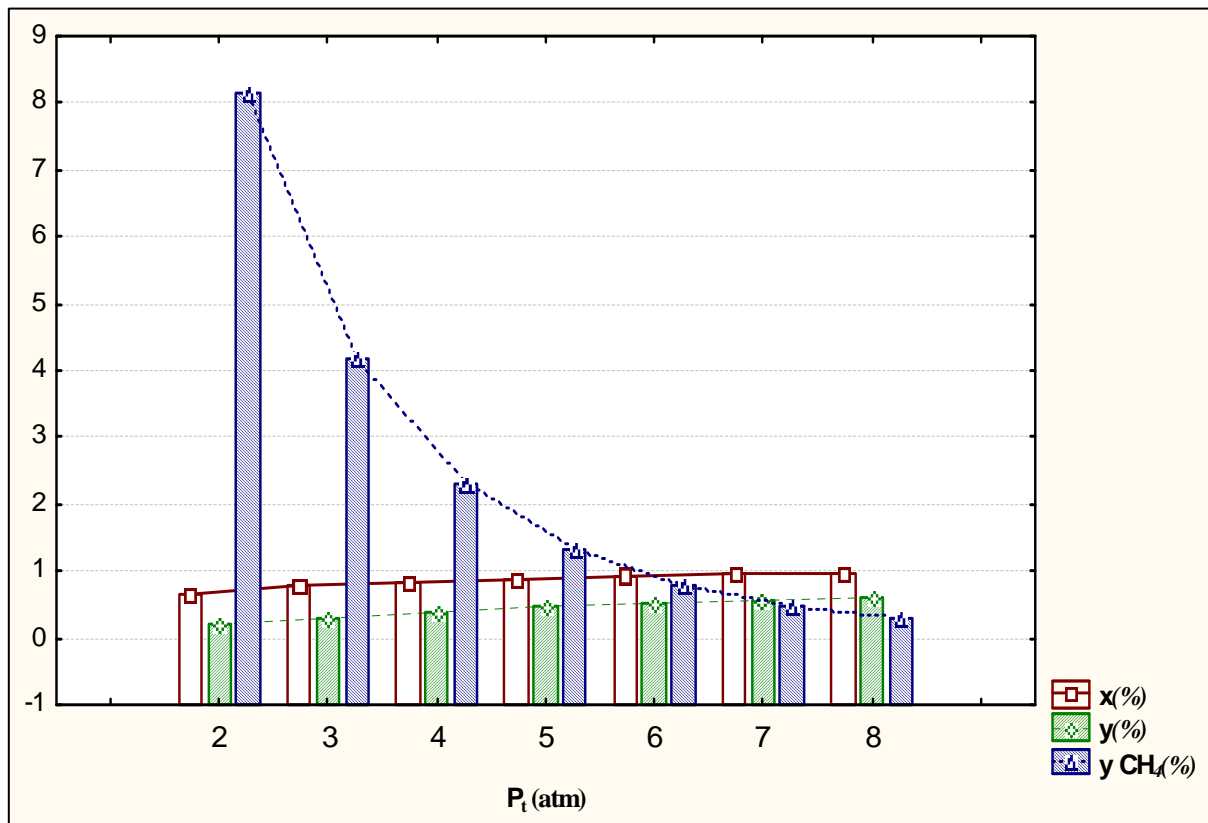
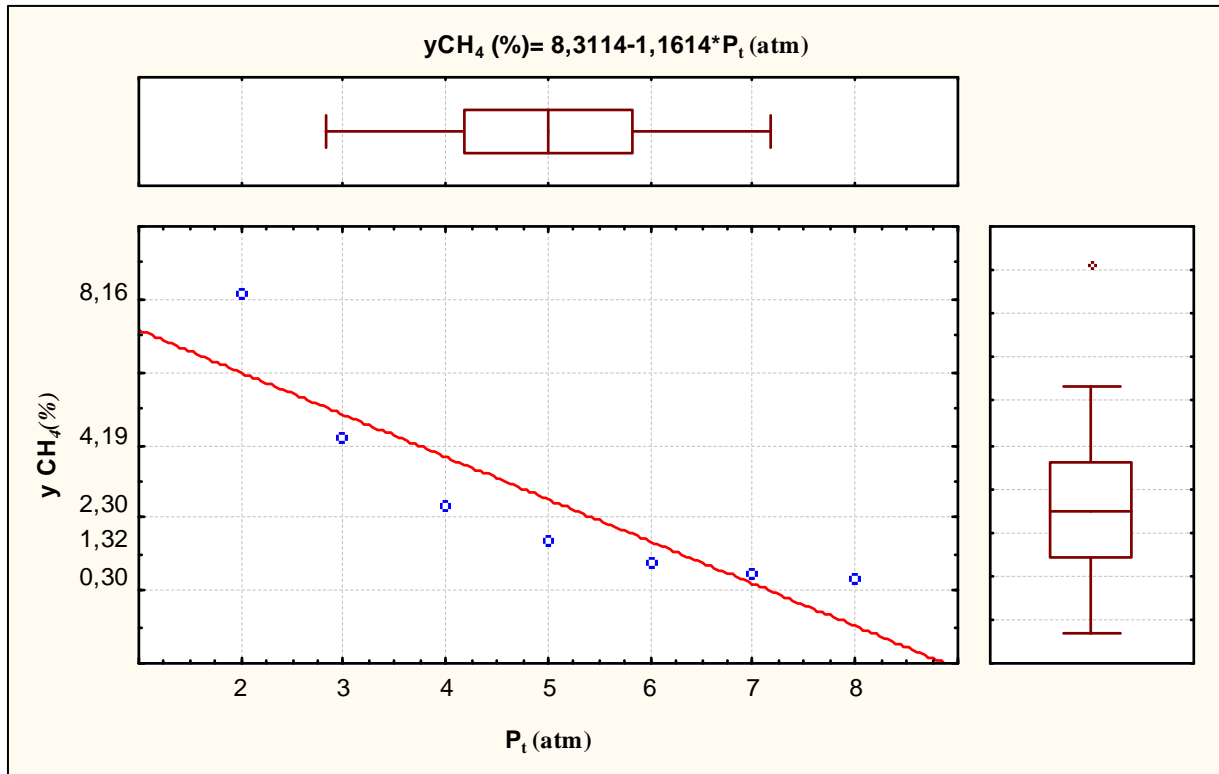
On trace les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = f(\rho) \\ y = f(\rho) \\ y_{\text{CH}_4(\%)} = f(\rho) \end{array} \right.$$

Statistiques Descriptives

	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
P_t (atm)	7	5,000000	35,00000	2,000000	8,000000	3,000000	7,000000	4,666667	2,160247
x	7	0,858629	6,01040	0,649100	0,966700	0,767900	0,952400	0,013243	0,115079
y	7	0,447471	3,13230	0,217900	0,616700	0,317600	0,577200	0,020741	0,144019
y CH₄(%)	7	2,504486	17,53140	0,300000	8,160000	0,480000	4,190000	8,032991	2,834253





Interprétation :

D'après ces courbes, on déduit que, l'augmentation du rapport vapeur / carbone, influe sur la conversion, tout en gardant la température et la pression constantes (fixes). Donc l'excès de vapeur influe favorablement sur la conversion du méthane (CH₄).

Un rapport optimum vapeur/carbone a été choisi ($\rho = 3$) après avoir considéré les coûts relatifs du produit d'alimentation ; du combustible et de l'eau de refroidissement.

Une augmentation de ce rapport réduit la teneur en méthane à la sortie du four et donc réduit aussi la consommation du d'alimentation, mais, il augmente le taux de chaine de refroidissement du gaz de synthèse fabriqué.

En effet si on prendrait un rapport élève, on aurait une teneur en CH₄ sortie four réduite \Rightarrow consommation du produit d'alimentation réduite.

Mais le taux de combustible sera élevé car il serait nécessaire d'augmenter la chauffe afin de porter un grand débit de charge (Gaz Naturel + Vapeur) à la température de réaction requise (810°C), on aurait aussi un débit d'eau de refroidissement du gaz de synthèse fabriqué (effluent du four) qui serait important car il serait nécessaire de refroidir un grand débit de gaz de synthèse à une température fixée par les conditions d'aspiration du compresseur (40°C).

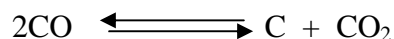
Par contre si ce rapport est réduit au dessous de la valeur optimale ($\rho=3$), on atteint une valeur minimale au dessous de la quelle le carbone élémentaire sera déposé sur le catalyseur de steam reforming suivant l'un ou l'autre des deux mécanismes suivants :

1. Par la décomposition thermique des hydrocarbures :

Cette réaction qui forme du carbone se poursuit relativement lentement et aboutit au dépôt d'un carbone.

En règle générale ce carbone peut être enlevé par un mélange de vapeur et d'air.

2. Par réaction des produits pour forme du carbone, par exemple :



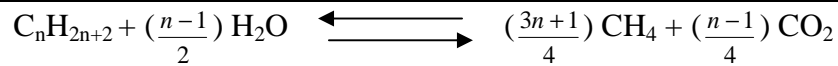
Ce carbone se forme à l'intérieur des pelotes du catalyseur et cause des dommages irréparables

A fin de protéger le catalyseur contres ces ennuis, le système d'alimentation du four de reforming est muni d'une alarme du bas rapport (vapeur/carbone) fixé à 2,8 et une rupture de l'alimentation (fermeture de la vanne de gaz naturel d'alimentation FRCV101) quand ce rapport descend à une valeur 2,5.

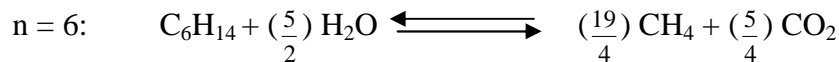
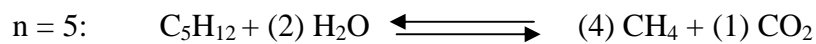
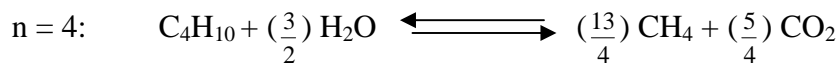
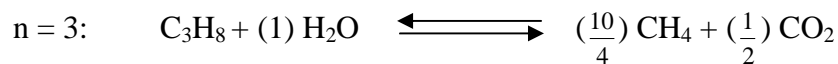
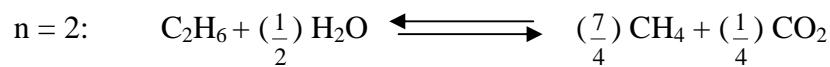
II. Cas pratique : [26,40]

On prend maintenant le gaz naturel à reformer dans le four, ce gaz contient en outre de CH_4 qui est le constituant majoritaire (prépondérant) d'autres hydrocarbures plus lourds mais en proportions plus faibles, en plus des inertes (N_2).

Ces hydrocarbures plus lourds ($> \text{C}_1$) peuvent être considérés comme du CH_4 potentiel, c'est-à-dire sont susceptibles de fournir du CH_4 suivant la réaction générale :



Donc pour chaque constituant du gaz naturel ($> \text{C}_1$) on aura :

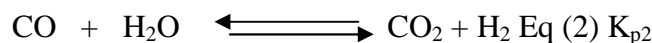
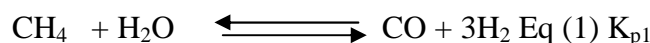


D'après ces réactions, on remarque que le nombre de moles de CH_4 et de CO_2 initiales va augmenter par rapport au mélange.

Donc à l'entrée du four on a les constituants suivant :

CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2O (vapeur) dont les nombres de moles sont consécutivement n_{CH_4} , n_{CO_2} , n_{N_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$.

On a les équilibres de steam reforming ayant lieu dans le four :



x : moles de CO pour l'équilibre (1)

y : moles de CO_2 pour l'équilibre (2)

Donc on aura :

$$(n_{\text{CH}_4})_{\text{eq}} = (n_{\text{CH}_4})_0 - x$$

$$(n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} = (n_{\text{H}_2\text{O}})_0 - x - y$$

$$(n_{\text{CO}})_{\text{eq}} = x - y$$

$$(n_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = (n_{\text{CO}_2})_0 + y$$

$$(n_{\text{H}_2})_{\text{eq}} = 3x + y$$

$$(n_{\text{N}_2})_{\text{eq}} = (n_{\text{N}_2})_0$$

$(n_i)_{\text{eq}}$: nombre de moles du constituant (i) à l'équilibre .

$(n_i)_0$: nombre de moles du constituant (i) initialement.

$$\sum (n_i)_{eq} = (n_{CH_4})_{eq} + (n_{H_2O})_{eq} + (n_{CO})_{eq} + (n_{CO_2})_{eq} + (n_{H_2})_{eq} + (n_{N_2})_{eq}$$

Les constants d'équilibre deviennent :

$$K_{p1} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P_i^2}{((n_{CH_4})_0 - x)((n_{H_2O})_0 - x - y)(\sum n_i)^2}$$

$$K_{p2} = \frac{((n_{CO_2})_0 + y)(3x+y)}{(x-y)((n_{H_2O})_0 - x - y)}$$

On a l'analyse chromatographique du gaz naturel

Le débit de gaz naturel à reformer = 12072,5 Nm³/h (Indication FRC 101).

Son débit moléculaire sera : $\frac{12072,5}{22,4} = 538,95$ kmols/h.

$$\sum (n_i)_{eq} = (n_{CH_4})_0 - x + (n_{H_2O})_0 - x - y + x - y + (n_{CO_2})_0 + y + 3x + y + (n_{N_2})_0$$

Tableau .V.II.1 : nombre de mole du constituant à l'équilibre

Constituant	Y _i (% mol)	n _i (kmol/h)	Nombre de moles de CH ₄ formés (kmols/h)	Nombre de moles de CO ₂ formés (kmols/h)	Nombre de moles de H ₂ O nécessaires (kmols/h)
N ₂	5.49	29.59	-	-	-
CO ₂	0.18	0.97	-	0.97	-
CH ₄	83.73	451.26	451.26	-	-
C ₂ H ₆	7.68	41.39	72.43	10.35	20.69
C ₃ H ₈	1.97	10.62	26.55	5.31	10.62
C ₄ H ₁₀	0.74	3.99	12.97	2.99	5.98
C ₅ H ₁₂	0.2	1.08	4.32	1.08	2.16
C ₆ H ₁₄	0.01	0.05	0.24	0.06	0.125
Total	100	538.95	567.77	20.76	39.57

Le débit de vapeur de reforming injectée avec le gaz naturel = 32150,6 Kg/h (Indication FRC102).

$$- \text{ Le débit molaire de vapeur } = \frac{32150,6}{18,02} = 1784,16 \text{ Kmol/h.}$$

II.1. Calcul de la composition du mélange sortant du four (T=810°C) : [22,24,28]

On considère que les hydrocarbures plus lourds que le CH₄ réagissent avec la vapeur d'eau juste à l'entrée du four entre 450-600°C suivant les réactions précédentes, produisant du CO₂ et du CH₄.

On a le nombre de mole de H₂O consommé par ces réactions (voir tableau ci-dessus) = 39,57 Kmol/h.

Donc le nombre de moles de vapeur disponible pour réformer le CH₄ est :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1784,16 - 39,57 = 1744,59 \text{ kmol/h} : \text{ c'est la vapeur qui réalise suivant l'équilibre (1) et (2).}$$

Le nombre de moles de CH₄ à reformer est donc : 567,77 = (Somme du CH₄ contenu dans le gaz naturel + CH₄ produit par les lourds en réagissant avec la vapeur.)

Tableau. V.II.2: Composition du mélange gazeux a reformés :

constituant	n_i	$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} (\%)$
CH ₄	567,77	24,03
H ₂ O	1744,59	73,87
CO ₂	20,76	0,88
N ₂	29,59	1,25
Total	2362,71	100

On prend une base de calcul=100 mol du gaz à reforme \Rightarrow

$$\left. \begin{array}{l} (n_{\text{CH}_4})_0 = 24,03 \text{ mol} \\ (n_{\text{H}_2\text{O}})_0 = 73,84 \text{ mol} \\ (n_{\text{CO}_2})_0 = 0,88 \text{ mol} \\ (n_{\text{N}_2})_0 = 1,25 \text{ mol} \end{array} \right\} \left(\sum n_i \right)_0 = 100 \text{ mol}$$

$$\text{Donc} : Kp_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^3(18)^2}{(24,03-x)(73,84-x-y)(100+2x)^2} \quad (P_t = 18 \text{ atm A})$$

$$Kp_2 = \frac{(0,88+y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)}$$

On a $T=810^{\circ}\text{C}=1083^{\circ}\text{K}$, d'après les tableaux $Kp_1 = f(T)$, $Kp_2 = f(T)$

On trouve $Kp_1 = 193,037$ et $Kp_2 = 0,9656$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{(x-y)(3x+y)^3(18)^2}{(24,03-x)(73,84-x-y)(100+2x)^2} = 193,037 \\ \frac{(x-y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)} = 0,9656 \end{array} \right.$$

C'est un système de deux équations à deux inconnues (x, y)

Les recours à la méthode précédente de Raphson Newton est nécessaire afin de résoudre ce système :

Les solutions calculées sont $\begin{cases} x = 18,671 \text{ mol} \\ y = 7,360 \text{ mol} \end{cases}$

Donc le nombre de charge constituant à l'équilibre est

$$(n_{CH_4})_{eq} = (n_{CH_4})_0 - x \Rightarrow (n_{CH_4})_{eq} = 24,03 - 18,671 \Rightarrow (n_{CH_4})_{eq} = 5,359 \text{ mol}$$

$$(n_{H_2O})_{eq} = (n_{H_2O})_0 - x - y = 73,84 - 18,671 - 7,360 \Rightarrow (n_{H_2O})_{eq} = 47,81 \text{ mol}$$

$$(n_{CO_2})_{eq} = 0,88 + y = 0,88 + 7,36 \Rightarrow (n_{CO_2})_{eq} = 8,24 \text{ mol}$$

$$(n_{H_2})_{eq} = 3x + y = 3 \cdot 18,671 + 7,36 \Rightarrow (n_{H_2})_{eq} = 63,373 \text{ mol}$$

$$(n_{CO})_{eq} = x - y = 18,671 - 7,36 \Rightarrow (n_{CO})_{eq} = 11,311 \text{ mol}$$

$$(n_{N_2})_{eq} = 1,25 \text{ mol}$$

$$\left(\sum n_i \right)_{eq} = 100 + 2x = 137,342 \text{ mol}$$

La composition du gaz de synthèse sortie four sera donc la suivante (gaz humide)

Tableau. V.II.3 : Composition du gaz de synthèse sortie four

Constituant	CH_4	H_2O	CO_2	H_2	CO	N_2	Total
$(n_i)_{eq} \text{ mol}$	5,359	47,81	8,24	63,373	11,311	1,25	137,342
$(y_i)_{eq} \text{ mol}$	3,90	34,81	6,00	46,14	8,24	0,91	1,00

Le taux de conversion du méthane est $= \frac{(n_{CH_4})_0 - (n_{CH_4})_{eq}}{(n_{CH_4})_0} = \frac{(24,03 - 5,359) \cdot 100}{24,03} = 77,70$

II .2.Calcul de la composition du gaz sec (sans eau) : [16,17]

Etant donné qu'au niveau de l'unité, on fait l'analyse chromatographique du gaz de synthèse juste en amont du compresseur, c'est-à-dire analyse du gaz de synthèse sec après avoir été refroidi et débarrassé de l'eau (vapeur initiale).

Il contient par refroidissement et séparation dans les ballons V303, V302, V605.

Le nombre de mole du gaz sec = Nombre de moles du gaz humide (total)-Nombre de moles de vapeur (eau récupérée)

$$N_{sec} = 137,342 - 47,81 \Rightarrow N_{sec} = 89,532 \text{ mol}$$

Ayant Le nombre de moles de chaque constituant du gaz sec, et leur somme, on peut donc suivi la composition de ce gaz sec, laquelle on va comparer avec celle donnée par l'analyse de laboratoire (composition réelle).

Tableau. V.II.4 : Comparaison entre Le nombre de moles des constituants du gaz sec et celle donnée par l'analyse de laboratoire

constituant	CH_4	H_2O	CO_2	H_2	N_2	Total
Nombre de moles à l'éq	5,359	11,311	8,24	63,371	1,25	89,532
(%)calculée	5,98	12,63	9,20	70,78	1,40	100
(%)réelle labo	4,58	12,52	9,50	72,16	1,24	100

II. 3.Calcul de la composition réelle du gaz humide sortie du four : [13,19]

Pour cela on calcule d'abord le débit d'eau real condensée :

Le débit est égal à la différence entre le débit de la charge du four (gaz naturel+vapeur) et le débit de gaz de synthèse réel indiqué par FR402.

Débit d'eau condensée = x

Débit de charge (GN+VAP) réel = 42287,30 kg/h.

Débit réel de gaz de synthèse sec = 22519,2 kg/h (FR402).

Donc $x = 42287,30 - 22519,2 \Rightarrow x = 19768,1 \text{ kg/h}$.

Ayant la composition réelle du gaz de synthèses sèches, et le nombre de moles d'eau condensée réelle, donc on peut avoir la composition réelle du gaz de synthèse humide.

$$\text{le nombre de mole de gaz de synthese sec} = \frac{22519,2}{10,21} = 2205,6 \text{ kmol/h}$$

$$\text{le nombre de mole d'eau condensée} = \frac{19768,1}{18,02} = 1097,0 \text{ kmol/h}$$

(La masse molaire du gaz de synthèse sec = 10,21 g/mol)

Tableau. V.II.5 : Comparaison entre Les données réelles et les données calculées

constituant	CH_4	H_2O	CO_2	H_2	CO	N_2	Total
réel $\left(\frac{mol}{h}\right)$	101,01	1097,0	209,53	1591,56	276,14	27,35	3302,6
(%)réel	3,06	33,21	6,34	48,20	8,36	0,83	100
(%)calculé	3,90	34,81	6,00	46,14	8,24	0,91	100

Afin de comparer les deux résultats obtenus (calcul-réel (labo)) ; je calcule d'abord le débit d'eau condensée dans les 1 ères cas (calcul) :

$$\text{Débit d'eau condensée (calcul)} = N_{H_2O} \cdot 18,02$$

Tel que N_{H_2O} est le nombre de moles d'eau sortante avec le gaz de synthèse humide du four de reforming.

On à 47,810 kmol eau \rightarrow 100 kmol de gaz à reformer

$$N_{H_2O} \rightarrow 2362,71 \text{ kmol de gaz à reformer}$$

$$N_{H_2O} = \frac{47,810 \cdot 2362,71}{100} \Rightarrow N_{H_2O} = 1129,612 \text{ kmol/h}$$

$m_{H_2O} = N_{H_2O} \cdot 18,02 \Rightarrow m_{H_2O} = 1129,612 \cdot 18,02 \Rightarrow m_{H_2O} = 20355,61 \text{ kg/h}$ C'est le débit d'eau condensée (calculé).

Une différence existe donc entre le débit réel = 19768,1 kmol/h et le débit calculé = 20355,61 kmol/h.

$$\text{La différence} = 20355,61 - 19768,1 = 587,51 \text{ kg/h} \quad (2,88\%)$$

On justifie cette différence et par conséquence le différence entre les deux compositions (réelle-calculée) par l'interférence physico-chimique entre les deux fluides (eau-gaz de synthèse sec) sortant du four. En effet la séparation entre le gaz de synthèse sec et l'eau (vapeur) n'est pas parfaite, car à chaque ballon séparateur liquide-gaz existe un état d'équilibre liq/gaz et par conséquent une partie du gaz est dissoute dans le liquide (eau) et une partie de l'eau est partie avec la phase gaz (gaz de synthèse) suivant les paramètres opératoires dans chaque séparateur donc suivant le coefficient de partage (d'équilibre) ($k_i = \frac{y_i}{x_i}$). Eventuellement on a aussi l'entraînement de l'eau avec le gaz par suite à une insuffisance de refroidissement.

III. Calcul de l'approche à l'équilibre du catalyseur de steam Reforming : [42,51]

Le calcul de l'approche à l'équilibre nous permet d'avoir une idée sur l'activité du catalyseur, cette approche est la différence entre la température actuelle réelle) et la température d'équilibre.

Pour les réactions endothermiques, on a : $\Delta T = T_a - T_e > 0$.

ΔT : Approche à l'équilibre.

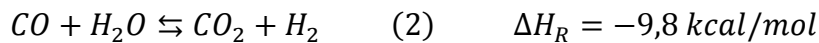
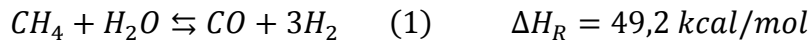
T_a : Température actuelle (réelle)

T_e : Température d'équilibre

La formation de catalyseur (ICI 57-1) donne une approche de 5°C pour dire que le catalyseur est bon donc actif.

Pour savoir cette approche on passe par les deux équilibres de steam reforming.

Ces deux équilibres sont :



De deuxième réaction (2^e) atteint l'équilibre dans les conditions de reforming, mais la première (1^e) ne l'atteint pas, elle réalise un niveau très proche de l'équilibre à la sortie du four, et on devra en tenir compte sans forme d'approche à l'équilibre à une température T inférieure à la température réelle de sortie du four :

Constantes d'équilibre :

$$Kp_1 = \frac{Q_{CO} \cdot Q_{H_2}^3}{Q_{CH_4} \cdot Q_{H_2O}}; \quad Kp_1 = \frac{Q_{CO_2} \cdot Q_{H_2}}{Q_{CO} \cdot Q_{H_2O}}$$

Pour l'équilibre (1) $(Kp_1^a)_{T'} = (Kp_1^{th})_T$ a : actuel

th : théorique

$$Kp_1^a = \frac{Q_{CO} \cdot Q_{H_2}^3}{Q_{CH_4} \cdot Q_{H_2O}} \quad \text{telque } T' > T$$

$$(Kp_1^a)_T < (Kp_1^{th})_T$$

Pour la même température, la constante actuelle est inférieure à la constante théorique.

Comme la réaction (1) n'atteint pas l'équilibre donc son (Kp) est inférieur au (Kp) théorique, donc (1) atteint l'équilibre à $T' = T_e$

Donc l'approche sera: $\Delta T = T_a - T_e$

Pour calculer ΔT , il faut calculer la composition du gaz de synthèse à la sortie du four puis on aura la constante d'équilibre théorique (Kp_1^{th}).

Ayant l'analyse chromatographique du gaz de synthèse sec effectuée au laboratoire, on aura la constante d'équilibre actuelle (Kp_1^a).

Quand ΔT (approche)

$\uparrow \Rightarrow$ le catalyseur tend vers la fin de sa vie active, et dans le cas contraire $\Delta T \downarrow \Rightarrow$

il est bon= actif

Pour cela on utilise la méthode de calcul suivante :

Soient les débits molaires symboliques du gaz de synthèse produit sortie four de steam reforming (F201) en Kmol. / h

$$\begin{array}{lll} H_2 : a & CO_2 : c & H_2O : e \\ CO : b & CH_4 : d & N_2 : f \quad (\text{Inertes}) \end{array}$$

Soient les débits molaires par élément de la charge à l'entrée de four :

A : c (carbone).

B : H_2 (hydrogène).

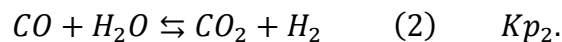
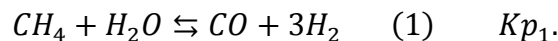
C : O_2 (oxygène).

Bilan sur carbone : $A = b + c + d$ (1)

Bilan sur hydrogène : $B = a + 2d + e$ (2)

Bilan sur oxygène : $C = \frac{b}{2} + \frac{e}{2} + c$ (3)

On a les deux équilibres chimiques de steam reforming



$$Kp_1 = \frac{Q_{CO} \cdot Q_{H_2}^3}{Q_{CH_4} \cdot Q_{H_2O}} \quad , \quad P_{CO} = \left(\frac{b}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{a}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t \quad , \quad P_{CH_4} = \left(\frac{d}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t$$

$$P_{H_2O} = \left(\frac{e}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t \quad , \quad P_{CO_2} = \left(\frac{c}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t$$

Donc :

$$Kp_1 = \frac{b \cdot a^3}{d \cdot e} \left(\frac{P_t}{a+b+c+d+e+f} \right)^2 \quad (4)$$

$$Kp_2 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \Rightarrow Kp_2 = \frac{a \cdot c}{b \cdot e} \quad (5)$$

On fait le changement de variables suivant :

$$\theta = 2A + B - 2C$$

$$\phi = A + B Kp_2 + 3D(1 - 2 Kp_2) - \theta(1 - Kp_2)$$

θ et ϕ paramètres intermédiaires de calcul.

En remplaçant par les valeurs de A, B, C (1), (2), (3)

$$\theta = 2(b + c + d) + (a + 2d + e) - 2(0,5b + c + 0,5e) \Rightarrow \theta = a + b + 4d$$

Expérience de chaque variable :

$$b = \theta - a - 4d \quad (6)$$

$$c = A - b - d = A - (\theta - a - 4d) - d \Rightarrow c = A - \theta + a + 3d \quad (7)$$

$$e = B - a - 2d \quad (8)$$

Substituant dans l'expression de Kp_1 et Kp_2 .

$$(5) \Rightarrow Kp_2 = \frac{a.c}{b.e} = \frac{a(A-\theta+a+3d)}{(\theta-a-4d)(B-a-2d)} \quad (9)$$

$$(4) \Rightarrow Kp_1 = \frac{a^3(\theta-a-4d)P_t^2}{d(B-a-2d)(a+\theta-a-4d+A-\theta+a+3d+d+B-a-2d+f)^2}$$

$$\Rightarrow Kp_1 d(B-a-2d)(A+B-2d+f)^2 = a^3 P_t^2 (\theta-a-4d) \quad (10)$$

(9) \Rightarrow En utilisant la variable ϕ :

$$(1 - Kp_2)a^2 + \phi a - Kp_2(B - 2d)(\theta - 4d) = 0$$

C'est une équation de second degré en (a)

Son $\Delta = \phi^2 + 4(1 - Kp_2)(B - 2d)(\theta - 4d)Kp_2$

La racine solution :

$$a = \frac{-\phi \pm \sqrt{\Delta}}{2(1 - Kp_2)}$$

$$a = \frac{-\phi \pm \sqrt{\phi^2 + 4Kp_2(1 - Kp_2)(B - 2d)(\theta - 4d)}}{2(1 - Kp_2)} \quad (11)$$

De (10) on tire $P_t \Rightarrow$

$$P_t = \left[\frac{Kp_1 d(B-a-2d)(A+B-2d+f)^2}{a^3(\theta-a-4d)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{(A+B-2d+f)}{a} \sqrt{\left(\frac{Kp_1 d(B-a-2d)}{a(\theta-a-4d)} \right)} \quad (12)$$

Ayant les conditions de steam Reforming c'est-à-dire :

- P_t (pression totale).
- T température de sortie four procès \Rightarrow on calcule Kp_1 et Kp_2 car ces deux constantes sont en fonction de T .
- Composition de la charge à reforme (gaz naturel).
- Le taux d'injection de vapeur (ρ apport vap/carbone).

Donc : A, B, f, θ, C sont connus. Le problème donc revient à résoudre le système de 2 équations (11) et (12) à 2 inconnues (a et d). Pour cela on applique la méthode numérique de Raphson Newton (déjà appliquée au paravent).

Analyse du gaz naturel à Reforme :

- Base de calcul : 100 moles de GN :

Tableau. V.III.1 : nombre de mole des constituants

constituant	y_i (%molaire))	Nombre de moles	Nombre de moles de carbone	Nombre de mole H_2 . Hydrogène
N_2	5,49	5,49	-	-
CO_2	0,18	0,18	0,18	-
CH_4	83,73	83,73	83,73	$83,73.2=167,46$
C_2H_6	7,68	7,68	15,36	$7,68.3=23,04$
C_3H_8	1,97	1,97	$1,97.3=5,91$	$1,97.4=7,88$
iC_4H_{10}	0,28	0,28	$0,28.4=1,12$	$0,28.5=1,40$
nC_4H_{10}	0,46	0,46	$0,46.4=1,84$	$0,46.5 =2,30$
iC_5H_{12}	0,10	0,10	$0,1.5=0,50$	$0,1.6=0,60$
nC_5H_{12}	0,10	0,10	$0,1.5=0,50$	$0,1.6=0,60$
C_6^+	0,01	0,01	$0,01.6=0,06$	$0,01.7=0,07$
Total	100	100	109,20	203,35

III.1. Conditions opératoires de Reforming (actuelles) : [46,48]

$P_a = P_t = 18 \text{ atm A} \equiv$ (Pression totale actuelle sortie four).

$T_a = 810 \text{ }^\circ\text{C} \equiv$ (Température actuelle sortie four).

φ (Rapport vapeur/Carbone) = $\frac{V}{A} = 3$

$\frac{H}{C} = \frac{203,35.2}{109,2} \Rightarrow \frac{H}{C} = 3,72$ (Hydrogène/carbone). (Rapport Atomique)

Vu que le catalyseur A nouveau, donc actif, on estime l'approche à l'équilibre

$$\Delta T = T_a - T_e = 8^\circ\text{C}$$

Bilan sur carbone :

$$A = 109,2 \text{ moles de carbone}$$

Vapeur ajoutée :

$$\frac{V}{A} = 3 \Rightarrow V = 3 A = 3.109,2 \Rightarrow V = 327,6 \text{ moles d'eau(vapeur)}$$

Bilan sur Hydrogène B :

$$B = 203,25 + 327,6$$

$$B = 530,95 \text{ moles de } H_2$$

Bilan sur Oxygène C :

$$C = \frac{V}{2} = \frac{327,6}{2} \Rightarrow C = 163,8 \text{ moles de } O_2$$

$$=^{T_a} 810 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow Kp_1 = 193,037 \quad (Kp_1 = f(t))$$

$$=^{T_e} 802 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow Kp_2 = 0,993 \quad (Kp_2 = f(t))$$

$$\Delta t = T_a - T_e = 810 - 802 = 8^\circ\text{C}$$

Calcul de la valeur de θ :

$$\theta = 2A + B - 2C = 2.109,2 + 530,95 - 2.163,8 \Rightarrow \theta = 421,75 \text{ moles}$$

Calcul de l'expression de ϕ :

$$\phi = A + BKp_2 + 3d(1 - 2Kp_2) - \theta(1 - Kp_2)$$

$$\phi = 109,2 + 530,95.0,993 + 3d(1 - 2.0,993) - 421,75(1 - 0,993)$$

$$\phi = 633,48 - 2,96d$$

$$a = \frac{-\phi - (\phi^2 + 4Kp_2(1 - Kp_2)(B - 2d)(\theta - 4d))^{\frac{1}{2}}}{2(1 - Kp_2)}$$

$$4Kp_2(1 - Kp_2) = 4.0,993.(1 - 0,993) = 0,028$$

$$2(1 - Kp_2) = 2(1 - 0,993) = 0,014$$

$$\text{Donc } a = \frac{-\phi - (\phi^2 + 0,028(B - 2d)(\theta - 4d))^{\frac{1}{2}}}{0,014}$$

$$P_t = \frac{A+B-2d+f}{a} \left(\frac{Kp_1 \cdot d (B-a-21)}{a(\theta-a-4d)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_t = \frac{109,2+530,95-2d+5,49}{a} \left(\frac{193,037 \cdot d (530,95-a-2d)}{a(421,75-a-4d)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_t = \frac{645,64-2d}{a} \left[\frac{193,037 \cdot d \cdot (530,95-a-2d)}{a(421,75-a-4d)} \right]^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$a = \frac{2,96d - 633,48 - [(633,48 - 2,96d)^2 + 0,028(530,95 - 2d)(421,75 - 4d)]^{\frac{1}{2}}}{0,014}$$

En appliquant la méthode de Rophson-Newton, on aboutit à la solution suivante ;

$$\text{On a; } a = 279,67 \text{ moles}$$

$$d = 23,70 \text{ moles}$$

$$\text{On a; (6)} \Leftrightarrow b = \theta - a - 4d = 421,75 - 279,67 - 4 \times 23,70 \Leftrightarrow b = 47,28 \text{ moles}$$

$$(7) \Leftrightarrow c = A - \theta + a + 3d = 109,2 - 421,75 + 279,67 + 3 \times 23,7 \Leftrightarrow c = 38,22 \text{ moles}$$

$$(8) \Leftrightarrow e = B - a - 2d = 530,95 - 279,67 - 2 \times 23,70 \Leftrightarrow e = 203,88 \text{ moles}$$

Donc la composition est:

$$H_2: 279,67 \text{ moles} \quad CO: 47,28 \text{ moles} \quad H_2O: 203,88 \text{ moles}$$

CH₄:23,70 moles CO₂:38,22 moles N₂: 5,49 moles (constantes)

A partir de ces nombres de moles de chaque constituant, on calculera la composition humide (y compris l'eau) tel que:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Puis en éliminant l'eau, on aura la composition du gaz de synthèse sec (sans eau).

On compare ensuite ces deux compositions (humide et sec) avec celles du cas réel (laboratoire) et celles du cas design (fournis par le constructeur)

Tableau .III.2 : les pourcentages molaires des constituants pour cas réel et cas de design :

cas	Cas calcul			Cas réel		Cas Design	
	Nombre de moles	y _i (% mol) humide	y _i (% mol) sec	y _i (% mol) humide	y _i (% mol) sec	y _i (% mol) humide	y _i (% mol) sec
H ₂	279,67	46,75	70,92	48,20	72,16	48,2	71,83
CO	47,28	7,90	11,98	8,36	12,52	9,4	14,01
CO ₂	38,22	6,39	9,69	6,34	9,50	5,7	8,49
CH ₄	23,70	3,96	6,01	3,06	4,58	2,8	4,17
H ₂ O	203,88	34,08	0	33,21	0	32,9	0
N ₂	5,49	0,92	1,40	0,83	1,24	1,0	1,42
total	598,24	100	100	100	100	100	100

On voit que les valeurs (CALCUL) et les valeurs(REEL) déterminées par analyses chromatographiques au laboratoire sont assez proches ce qui procure que l'approche à l'équilibre est d'environ 8°C.

$$\text{Donc : } \Delta T = T_a - T_e = 8^\circ\text{C} \quad (810-802)^\circ\text{C}$$

On remarque aussi que les valeurs du Design sont peu différentes de celles du Réel (labo)

En effet ceci A justifié par le durée de vie du catalyseur, qui est juste à son début

Donc en étant au début de sa vie utile, le catalyseur de stream reforming est actif.

Vérification du rapport H/C : *cas I : laboratoire (REEL) :

On a vu qu'aux conditions de reforming on a :

$$\frac{H}{C} = \frac{203,35.2}{109,2} = 3,72$$

On va essayer de vérifier ce rapport tout en se servant de l'analyse laboratoire.

L'analyse laboratoire de gaz de synthèse sec sert : (voir tableau précédent).

H₂: 72, 16 % mol

CO₂: 9, 50 % mol

N₂: 1, 24 % mol

CO: 12,52 %mol

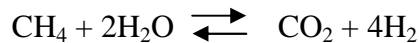
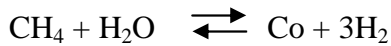
CH₄: 4,58 %molNombre d'atomes d'hydrogène: N_H

$$N_H = 12,52 \cdot 2 + 4,58 \cdot 4 \Rightarrow N_H = 162,64 \text{ atomes d'hydrogène}$$

Nombre d'atomes de carbone N_C:

$$N_C = 12,52 + 9,50 + 4,58 \Rightarrow N_C = 26,6 \text{ atomes de carbone.}$$

Nombre d'atomes d'hydrogène apportés par la vapeur d'eau :

1 mole de CO nécessite une mole de H₂O donc 2 atomes d'hydrogène.1 mole de CO₂ nécessite 2 moles de H₂O donc 4 atomes d'hydrogène.Pour 12,52 moles de CO \Rightarrow 12,52 · 2 atomes d'hydrogène.Pour 9,50 moles de CO₂ \Rightarrow 9,5 · 4 atomes d'hydrogène.

Donc le nombre d'atomes d'hydrogène contenu dans le gaz naturel à l'entrée du four :

$$162,6 - (12,52 \cdot 2 + 9,5 \cdot 4) = H \Rightarrow H = 99,56 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\text{Donc le rapport hydrogène/carbone} = \frac{H}{C} = \frac{99,56}{26,6} \rightarrow \frac{H}{C} = 3,74$$

On remarque que le rapport

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{calculé}} \sim \left(\frac{H}{C}\right)_{\text{labo}} \quad (3,72 \# 3,74)$$

Cas II : CalculeNombre d'atomes d'hydrogène : N_H = 70,92 · 2 + 6,01 · 4 \Rightarrow N_H = 165,88 atomes hydrogène.Nombre d'atomes de carbone : N_C = 11,98 + 9,69 + 6,01 = 27,68 atomes de carbone.Pour 11,98 moles de CO \Rightarrow il faut 11,98 · 2 = 23,96 atomes d'hydrogène.Pour 9,69 moles de CO₂ \Rightarrow il faut 9,69 · 4 = 38,76 atomes d'hydrogène.

Nombre d'atomes d'hydrogène fourni par le vapeur = 23,96 + 38,76 atomes d'hydrogène

$$= 62,72 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

Nombre d'atomes d'hydrogène contenu dans le gaz naturel à l'entrée du four = 165,88 – 62,72

$$= 103,16 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\text{Donc le rapport} \frac{H}{C} = \frac{103,16}{27,68} \Rightarrow \frac{H}{C} = 3,72$$

Alors le rapport est vérifié car on a $\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{calculé}}$ est le même à l'entrée et à la sortie du four.

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{calculé}} = 3,72$$

1-Étude de cokage du catalyseur :

L'étude du cokage du catalyseur de steam reforming, revient en fait à étudier les équilibres de formation de carbone.

Les équilibres sont :

- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ Eq I. $K_{P_I} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$
- $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ Eq II. $K_{P_{II}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$
- $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ Eq III. $K_{P_{III}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}$

Le carbone est formé essentiellement à des températures compris entre 500 et 600°C pour un rapport minimum de vapeur carbone de 1,5.

Le constructeur préconise d'utiliser un rapport de 3 afin d'éviter tout risque d'ennuis du cokage. Ceci nécessite un taux d'injection de vapeur supérieur à celui requis par les réactions de steam reforming (stœchiométrie).

Et pour maintenir ce taux à la valeur optimale, une alarme est montée à la valeur de 2,8 et un déclenchement par fermeture de la vanne d'alimentation en gaz naturel process à une valeur de 2,5 du rapport vapeur/carbone.

Critère de formation de carbone :

Pour qu'il y ait formation de carbone, il serait nécessaire d'avoir les valeurs des constantes d'équilibres I, II et III calculées à partir des pressions partielles des constituants soient inférieures à celles déterminées par les températures.

On a : $K_{P_I} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$ $K_{P_{II}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$ $K_{P_{III}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}$

$K_{P_I}^* = f(T)$ $K_{P_{II}}^* = f(T)$ $K_{P_{III}}^* = f(T)$

$$\left(\begin{array}{c} \text{formation} \\ \text{de} \\ \text{carbone} \end{array} \right) \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} K_{P_I} < K_{P_I}^* \\ K_{P_{II}} < K_{P_{II}}^* \\ K_{P_{III}} < K_{P_{III}}^* \end{array} \right\}$$

Calcul des constantes d'équilibre : $K_{P_I}^*, K_{P_{II}}^*, K_{P_{III}}^*$

Le calcul de ces constantes nécessite le calcul des enthalpies libres (ΔG_0^T) pour chaque équilibre.

[17,18]

En effet : $\Delta G_0^T + RT \ln K_p^* = 0 \rightarrow RT \ln K_p^* = -\Delta G_0^T \rightarrow K_p^* = \text{Exp} \left[-\frac{\Delta G_0^T}{RT} \right]$

Avec :

$$\Delta G_0^T = \Delta H_0^T - T \Delta S_0^T$$

$$\Delta H_0^T = \Delta H_0^{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_0^T = \Delta S_0^{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \text{ (en cal/mole K)}$$

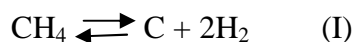
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}$$

En tenant compte des coefficients stœchiométriques de chaque équilibre (I, II, III).

Tableau. V.III.3 : Données thermodynamique. [17]

constituant	a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵	ΔH_0^{298} (Kcal/mol)	S_0^{298} (cal/molK)
CH ₄	5,658	11,454	-0,459	-17,895	44,545
H ₂ O	7,179	2,562	0,079	-59,850	45,149
CO	6,799	0,981	-0,110	-26,443	47,262
CO ₂	10,565	2,163	-2,043	-94,141	51,119
H ₂	6,529	0,780	0,120	0	31,237
C (graphite)	4,105	1,021	-2,103	0	1,364

a. Calcul de l'équilibre I :



$$\begin{aligned} (\Delta H_0^{298})_I &= [2(\Delta H_0^{298})_{\text{H}_2} + (\Delta H_0^{298})_{\text{C}}] - [(\Delta H_0^{298})_{\text{CH}_4}] \\ &= [2.0+0] - [-17,895] \rightarrow (\Delta H_0^{298})_I = +17,895 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

$$(\Delta S_0^{298})_I = [2(S_0^{298})_{\text{H}_2} + (S_0^{298})_{\text{C}}] - [(S_0^{298})_{\text{CH}_4}]$$

$$(S_0^{298})_I = [2.31,237 + 1,364] - [44,545] \rightarrow (S_0^{298})_I = 19,293 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$(\Delta a)_I = [2(a)_{\text{H}_2} + (a)_{\text{C}}] - [(a)_{\text{CH}_4}] = [2.6,529 + 4,105] - [5,658] , (\Delta a)_I = 11,505$$

$$(\Delta b)_I = [2(b)_{\text{H}_2} + (b)_{\text{C}}] - [(b)_{\text{CH}_4}] = ([2.0,78 + 1,021] - [11,454]). 10^{-3} ,$$

$$(\Delta b)_I = -8,873 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Delta c)_I = [2(c)_{\text{H}_2} + (c)_{\text{C}}] - [(c)_{\text{CH}_4}] = ([2.0,12 + (-2,103)] - 0,459). 10^5 ,$$

$$(\Delta c)_I = -1,404 \cdot 10^5$$

Donc :

$$(\Delta C_p)_I = (\Delta a)_I + (\Delta b)_I T + (\Delta c)_I T^{-2}$$

$$(\Delta C_p)_I = 11,505 - 8,873 \cdot 10^{-3} T - 1,404 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta H_0^T)_I = (\Delta H_0^{298})_I + \int_{298}^T \Delta C_p dT = 17895 + \int_{298}^T (11,505 - 8,873 \cdot 10^{-3} T - 1,404 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$(\Delta H_0^T)_I = 17895 + 11,505[T - 298] - \frac{8,873 \cdot 10^{-3}}{2} [T^2 - 298^2] + 1,404 \cdot 10^5 [T^{-1} - 298^{-1}]$$

$$(\Delta H_0^T)_I = 14389,348 + 11,505T - 4,4365 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,404 \cdot 10^5 T^{-1} (\Delta S_0^T)_I$$

$$= (\Delta S_0^{298})_I + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$= 17895 + \int_{298}^T (11,505 - 8,873 \cdot 10^{-3}T - 1,404 \cdot 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$(\Delta S_0^T)_I = 19,293 + 11,505[\ln T - \ln 298] - 8,873 \cdot 10^{-3}[T - 298] + \frac{1,404 \cdot 10^5}{2}[T^{-2} - 298^{-2}]$$

$$(\Delta S_0^T)_I = -44,398 + 11,505 \cdot \ln T - 8,873 \cdot 10^{-3}T + 0,702 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta G_0^T)_I = (\Delta H_0^T)_I - T(\Delta S_0^T)_I$$

$$(\Delta G_0^T)_I = (14389,348 + 11,505T - 4,4365 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,404 \cdot 10^5 T^{-1})$$

$$- T(-44,398 + 11,505 \cdot \ln T - 8,873 \cdot 10^{-3}T + 0,702 \cdot 10^5 T^{-2})$$

$$(\Delta G_0^T)_I = 14389,348 + 55,903T - 11,505T \ln T + 4,4365 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,702 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$K_{P_I}^* = \text{Exp} \left[-\frac{(\Delta G_0^T)_I}{RT} \right] \text{ telque : } R=2 \text{ cal/mol K , } \Delta G_0^T \text{ en cal/mol}$$

$$K_{P_I}^* = \text{Exp} \left[-\frac{44389,348}{RT} - \frac{55,903}{R} + \frac{11,505}{R} \ln T - \frac{4,4365 \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{0,702 \cdot 10^5}{RT^2} \right]$$

Tableau .V.III.4 : variation de constante d'équilibre $K_{P_I}^*$ en fonction de température

T(°C)	400	425	450	500	525	550	575
T(K)	673	698	723	773	798	823	848
$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	3706,231	3086,288	2461,845	1200,76	564,721	-74,613	-716,982
$K_{P_I}^*$	0,0637	0,1096	0,1822	0,4599	0,7020	1,0464	1,526

T(°C)	600	625	650	675	700	725	750
T(K)	873	898	923	948	973	998	1023
$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	-	-	-	-	-	-	-
$K_{P_I}^*$	2,182	3,062	4,224	5,737	7,676	10,132	13,203

T(°C)	775	800	825	850	875	900
T(K)	1048	1073	1098	1123	1148	1173
$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	-	-	-	-	-	-
$K_{P_I}^*$	5938,447	6598,544	7259,727	7921,846	8584,762	9248,338

b. Calcul de l'équilibre II : $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ (II)

$$(\Delta H_0^{298})_{II} = [(\Delta H_0^{298})_{\text{CO}_2} + (\Delta H_0^{298})_{\text{C}}] - [2(\Delta H_0^{298})_{\text{CO}}]$$

$$= [-94,141 + 0] - [-26,443 \cdot 2] \longrightarrow (\Delta H_0^{298})_{II} = -41,255 \text{ Kcal/mol}$$

$$(\Delta S_0^{298})_{II} = [(S_0^{298})_{\text{CO}_2} + (S_0^{298})_{\text{C}}] - [2(S_0^{298})_{\text{CO}}]$$

$$(S_0^{298})_{II} = [51,119 + 1,364] - [2 \cdot 47,262] \quad (S_0^{298})_{II} = -42,041 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$(\Delta a)_{II} = [(a)_{\text{CO}_2} + (a)_{\text{C}}] - [2(a)_{\text{CO}}] = [10,565 + 4,105] - [2 \cdot 2,6799] \quad , \quad (\Delta a)_{II} = 1,072$$

$$(\Delta b)_{II} = [(b)_{\text{CO}_2} + (b)_{\text{C}}] - [2(b)_{\text{CO}}] = ([2,163 + 1,021] - [2 \cdot 0,981]) \cdot 10^{-3} \quad ,$$

$$(\Delta b)_{II} = 1,222 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Delta c)_{II} = [(c)_{\text{CO}_2} + (c)_{\text{C}}] - [2(c)_{\text{CO}}] = ([-2,043 + (-2,103)] - [2 \cdot (-0,11)]) \cdot 10^5 \quad ,$$

$$(\Delta c)_{II} = -3,926 \cdot 10^5$$

Donc : $(\Delta C_p)_{II} = (\Delta a)_{II} + (\Delta b)_{II}T + (\Delta c)_{II}T^{-2}$

$$(\Delta C_p)_I = 1,072 + 1,222 \cdot 10^{-3}T - 3,926 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta H_0^T)_{II} = (\Delta H_0^{298})_{II} + \int_{298}^T \Delta C_p dT = -14255 + \int_{298}^T (1,072 + 1,222 \cdot 10^{-3}T - 3,926 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$(\Delta H_0^T)_{II} = -41255 + 1,072[T - 298] + \frac{1,222 \cdot 10^{-3}}{2} [T^2 - 298^2] + 3,926 \cdot 10^5 [T^{-1} - 298^{-1}]$$

$$(\Delta H_0^T)_{II} = -42946,165 + 1,072T + 0,611 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,926 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$(\Delta S_0^T)_{II} = (\Delta S_0^{298})_{II} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = -42,041 + \int_{298}^T (1,072 + 1,222 \cdot 10^{-3}T - 3,926 \cdot 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$(\Delta S_0^T)_{II} = -42,041 + 1,072[\text{Ln}T - \text{Ln}298] + 1,222 \cdot 10^{-3}[T - 298] + \frac{3,926 \cdot 10^5}{2} [T^{-2} - 298^{-2}]$$

$$(\Delta S_0^T)_{II} = -50,723 + 1,072\text{Ln}T + 1,222 \cdot 10^{-3}T + 1,963 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta G_0^T)_{II} = (\Delta H_0^T)_{II} - T(\Delta S_0^T)_{II}$$

$$= -42946,165 + 1,072 \cdot T + 0,611 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,926 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$- T(-50,723 + 1,072\text{Ln}T + 1,222 \cdot 10^{-3}T + 1,963 \cdot 10^5 T^{-2})$$

$$(\Delta G_0^T)_{II} = -42946,165 + 51,795 \cdot T - 0,611 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,963 \cdot 10^5 T^{-1} - 1,072T\text{Ln}T$$

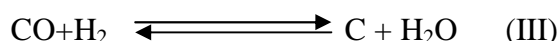
$$K_{II}^* = \text{Exp}[-(\Delta G_0^T)_{II}/RT] \quad R=2\text{Cal/mol K}$$

$$(\Delta G_0^T)_{II} = \text{Exp} \left[\frac{42946,165}{RT} - \frac{51,795}{R} + \frac{0,611 \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{3,926 \cdot 10^5}{RT^2} + \frac{1,072}{R} \text{Ln}T \right]$$

Tableau .V.III.5 : variation de constante d'équilibre $K_{P_I}^*$ et G en fonction de température

T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$	T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$
400	673	-12771.1	13203.1	650	923	-2902.9	3.3
425	698	-11709.4	4393.4	675	948	-1152.3	1.8
450	723	-10648.8	1578.6	700	973	-102.9	1.05
475	748	-9589.1	607.8	725	998	945.2	6.2*10- 1
500	773	-8530.6	249.1	750	1023	1992.2	0.38
525	798	-7473.1	108.0	775	1048	3038.01	0.23
550	823	-6416.7	49.32	800	1073	4082.6	0.15
575	848	-5361.5	23.6	825	1098	51.26.04	0.09
600	873	-4307.5	11.8	850	1123	6168.3	0.06
625	898	-3254.6	6.1	875	1148	7209.3	0.04

C. Calcul de l'équilibre III : [14,22]



$$(\Delta H_0^{298})_{\text{III}} = [(\Delta H_0^{298})_{\text{C}} + (\Delta H_0^{298})_{\text{H}_2\text{O}}] - [(\Delta H_0^{298})_{\text{CO}} + (\Delta H_0^{298})_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta H_0^{298})_{\text{III}} = [0 + (-57,85)] - [(-26,443) + 0] \implies (\Delta H_0^{298})_{\text{III}} = -31,407 \text{ Kcal/mole}$$

$$(\Delta S_0^{298})_{\text{III}} = [(\Delta S_0^{298})_{\text{C}} + (\Delta S_0^{298})_{\text{H}_2\text{O}}] - [(\Delta S_0^{298})_{\text{CO}} + (\Delta S_0^{298})_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta S_0^{298})_{\text{III}} = [1,364 + 45,149] - [47,262 + 31,237] \implies (\Delta S_0^{298})_{\text{III}} = -31,986 \text{ Kcal/molK}$$

$$(\Delta a)_{\text{III}} = [(a)_{\text{C}} + (a)_{\text{H}_2\text{O}}] - [(a)_{\text{CO}} + (a)_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta a)_{\text{III}} = [4,105 + 7,179] - [6,799 + 6,529] \quad (\Delta a)_{\text{III}} = -2,044$$

$$(\Delta b)_{\text{III}} = [(b)_{\text{C}} + (b)_{\text{H}_2\text{O}}] - [(b)_{\text{CO}} + (b)_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta b)_{\text{III}} = ([1,021 + 2,562] - [0,981 + 0,78]) \cdot 10^{-3} \quad (\Delta b)_{\text{III}} = 1,822 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Delta c)_{\text{III}} = [(c)_{\text{C}} + (c)_{\text{H}_2\text{O}}] - [(c)_{\text{CO}} + (c)_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta c)_{\text{III}} = ([-2,103 + 0,079] - [-0,11 + 0,11]) \cdot 10^5 \quad (\Delta c)_{\text{III}} = -2,034 \cdot 10^5$$

$$(\Delta C_P)_{\text{III}} = (\Delta a)_{\text{III}} + (\Delta b)_{\text{III}}T + (\Delta c)_{\text{III}}T^2$$

$$(\Delta C_P)_{\text{III}} = -2?044 + 1,822 \cdot 10^{-3}T - 2,034 \cdot 10^5T^2$$

$$(\Delta H_0^T)_{\text{III}} = (\Delta H_0^{298})_{\text{III}} + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \int_{298}^T (-2?044 + 1,822 \cdot 10^{-3}T - 2,034 \cdot 10^5T^2) dT$$

$$(\Delta H_0^T)_{III} = -31407 - 2,044[T - 298] + \frac{1,822 \cdot 10^{-3}}{2} [T^2 - 298^2] + 2,034 \cdot 10^5 [T^{-1} - 298^{-1}]$$

$$(\Delta H_0^T)_{III} = -31407,339 - 2,044T + 0,911 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,034 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$(\Delta S_0^T)_{III} = (\Delta S_0^{298})_{III}$$

$$+ \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = -31,986 + \int_{298}^T (-2,044 + 1,822 \cdot 10^{-3}T - 2,034 \cdot 10^5 T^2) \frac{dT}{T}$$

$$(\Delta S_0^T)_{III} = -31,986 - 2,044[\ln T - \ln 298] + 1,822 \cdot 10^{-3} [T - 298] + \frac{2,034 \cdot 10^5}{2} [T^{-2} - 298^{-2}]$$

$$(\Delta S_0^T)_{III} = -22,029 - 2,044 \ln T + 1,822 \cdot 10^{-3} T + 1,017 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta G_0^T)_{III} = (\Delta H_0^T)_{III} - T(\Delta S_0^T)_{III}$$

$$= -31407,339 - 2,044T + 0,911 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,034 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$- T(-22,029 - 2,044 \ln T + 1,822 \cdot 10^{-3}T + 1,017 \cdot 10^5 T^{-2})$$

$$(\Delta G_0^T)_{III} = -31561,339 + 19,985T - 0,911 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,017 \cdot 10^5 T^{-1} + 2,044T \ln T K_{III}^* =$$

$$\text{Exp} \left[-\frac{(\Delta G_0^T)_{III}}{RT} \right] \quad K_{III}^* = \text{Exp} \left[\frac{-31561,339}{RT} - \frac{19,985}{R} + \frac{0,911 \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{1,017 \cdot 10^5}{RT^2} - \frac{2,044}{R} \ln T \right]$$

T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$	T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$
400	673	-9415.3	1091.19	650	923	-900.02	1.63
425	698	-8567.53	462.75	675	948	-45.23	1.02
450	723	-7718.68	208.09	700	973	809.91	0.66
475	748	-6868.9	98.64	725	998	1665.36	0.43
500	773	-6018.2	49.04	750	1023	2521.09	0.29
525	798	-5166.72	25.46	775	1048	3377.04	0.20
550	823	-4314.5	13.75	800	1073	4233.19	0.14
575	848	-4361.72	7.70	825	1098	5089.49	0.098
600	873	-2608.32	4.45	850	1123	5945.91	0.0708
625	898	-1754.40	2.66	875	1148	6802.42	0.0517

III.2. Calcul des constants d'équilibres: $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$

$$K_{P_I} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad ; \text{EqI:} \quad CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$

$$K_{P_{II}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \quad ; \text{EqII:} \quad 2CO \rightleftharpoons C + CO_2$$

$$K_{P_{III}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}} \quad ; \text{EqIII:} \quad CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$$

On a d'après la loi de Dalton: $P_i = y_i p_t$

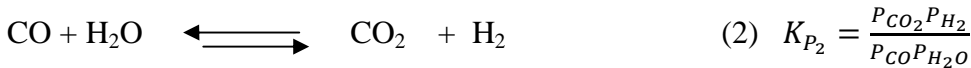
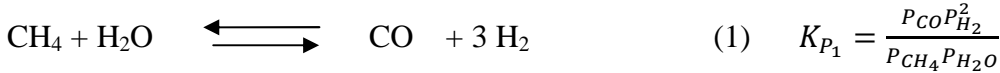
Telque : P_i : pression partielle du constituant (i)

y_i : fraction molaire du constituant (i)

p_t : Pression total du mélange gazeux

Donc le calcul des constantes d'équilibres $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$ se fait à partir du calcul de la composition du gaz de synthèse à la sortie du four.

On a les réactions de steam reforming : [32,37]



$$K_{P_1} = \text{Exp} \left[\frac{-(\Delta G_0^T)_1}{RT} \right]$$

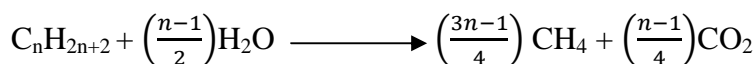
$$K_{P_2} = \text{Exp} \left[\frac{-(\Delta G_0^T)_2}{RT} \right]$$

Pour une base de calcul de 100 moles de gaz à reformer (mélange gaz naturel+ vapeur d'eau), on a trouvé précédemment que la composition de ce gaz est :

Tableau .V.III.6 : composition de gaz.

constituant	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	N ₂
% molaire	24,03	73,84	0,88	1,25

J'ai considéré que les hydrocarbures supérieurs au méthane sont convertis les CO₂ et CH₄ suivant la réaction générale suivantes :



Cette réaction a une lieu à l'entrée du four entre (450 – 600°C).

On désigne que : x : le nombre de moles de CO formé par l'équation (1)

y : le nombre de moles de CO₂ formé par l'équation (2)

à l'équilibre le nombre de moles de chaque constituant sera :

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{CH}_4} = 24,03 - x \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = 73,84 - x - y \\ n_{\text{CO}} = x - y \\ n_{\text{CO}_2} = 0,88 + y \\ n_{\text{N}_2} = 1,25 \\ n_{\text{H}_2} = 9x + y \end{array} \right\} \begin{array}{l} y_{\text{CH}_4} = \frac{24,03-x}{100+2x} \quad ; \quad y_{\text{H}_2} = \frac{9x+y}{100+2x} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{73,84-x-y}{100+2x} \quad ; \quad y_{\text{N}_2} = \frac{1,25}{100+2x} \\ y_{\text{CO}} = \frac{x-y}{100+2x} \\ y_{\text{CO}_2} = \frac{0,88+y}{100+2x} \end{array}$$

$$\sum n_i = 100 + 2x$$

On aura les constantes d'équilibre K_{P_1} et K_{P_2} suivant :

$$K_{P_1} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P_t^2}{(24,03-x)(73,84-x-y)(100+2x)^2} = f(T)$$

$$K_{P_2} = \frac{(0,88+y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)} = f(T)$$

La résolution de ce système d'équilibre (I) se fera toujours par la méthode numérique de Rapson-Newton.

Ayant (x-y) (solution de I), on calculera les valeurs des fractions molaires de différents constituants (y_i), ensuite en sachant la pression totale de système (P_t).

On calculera les valeurs des constantes thermodynamiques des équilibres de formation de carbone ($K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$) = $f(P_i)$

$$K_{P_I} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad ; \quad K_{P_I} = \frac{(y_{H_2} \times P_t)^2}{(y_{CH_4} \times P_t)} = \frac{\left(\frac{3x+y}{100+2x} P_t\right)^2}{\left(\frac{24,03-x}{100+2x} P_t\right)}$$

$$K_{P_I} = \frac{(3x+y)^2 P_t}{(24,03-x)(100+2x)}$$

$$K_{P_{II}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \frac{y_{CO_2} P_t}{(y_{CO} P_t)^2} = \frac{\frac{0,88+y}{100+2x} P_t}{\left(\frac{x-y}{100+2x} P_t\right)^2} \quad K_{P_{II}} = \frac{(0,88+y)(100+2x)}{(x-y)^2 P_t}$$

$$K_{P_{III}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}} = \frac{y_{H_2O} P_t}{y_{CO} P_t y_{H_2} P_t} = \frac{\frac{73,84-x-y}{100+2x}}{\frac{x-y}{100+2x} P_t \frac{3x+y}{100+2x} P_t}$$

$$K_{P_{III}} = \frac{(73,84-x-y)(100+2x)}{(x-y)(3x+y)P_t}$$

Une fois calculées les valeurs de $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$, elles seront comparées avec celles calculées à partir de la température ($K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$) = $f(T_i)$.

Afin de suivre l'évolution des constantes d'équilibre de formation de carbone ($K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$), deux cas d'études sont distingués, suivant les paramètres de Stream reforming.

Cas I : influence de la pression totale P_t du système : [42,46]

En gardant le même taux d'injection de vapeur avec le gaz naturel, c'est -à-dire le rapport vapeur/carbone est constant =3.

Je fais varier la pression totale du système P_t .

Pour chaque valeur de pression P_t je calcule la composition du mélange gazeux à la sortie du four (gaz de synthèse) à chaque niveau de température, soit je calcule les constantes d'équilibre de formation de carbone.

$$(K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}) = f(\text{température})$$

$$(K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}) = f(\text{composition, pression total } P_t)$$

Pt=17atm

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} *	K _{pII} *	K _{pIII} *	y _{CH4} (%mol)	y _{H2O} (%mol)	y _{H2} (%mol)	y _{CO2} (%mol)	y _{CO} (%mol)	y _{N2} (%mol)
400	673	5.92*10 ⁻⁵	11.28	0.253	4788.89	4244.80	0.0637	1320.31	11091.19	21.91	68.87	2.27	5.71	0.02	1.21
425	698	2.42*10 ⁻⁴	8.84	0.42	1524.840	1724.13	0.1096	4393.4	462.75	21.34	67.56	2.63	7.23	0.03	1.20
450	723	8.9*10 ⁻⁴	7.06	0.66	5235.1	741.35	0.1822	1578.6	208.09	20.69	66.05	3.04	8.97	0.06	1.19
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.02	1926.4	336.08	0.2936	607.8	98.64	19.95	64.36	3.48	10.92	0.103	1.18
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.52	755.9	160.06	0.4599	249.1	49.04	19.12	62.49	3.96	13.08	0.17	1.17
525	798	0.028	3.94	2.22	314.86	79.85	0.7020	108.0	25.46	18.21	60.46	4.45	15.44	0.29	1.15
550	823	0.077	3.33	3.19	138.7	41.61	1.0464	49.32	13.75	17.21	58.27	4.95	17.98	0.46	1.13
575	848	0.20	2.85	4.51	64.12	22.61	1.526	23.6	7.70	16.12	55.96	5.43	20.68	0.70	1.12
600	873	0.49	2.46	6.29	31.46	12.79	2.182	11.8	4.45	14.94	53.54	5.86	23.51	1.05	1.10
625	898	1.15	2.14	8.69	16.14	7.53	3.062	6.1	2.66	13.68	51.05	6.24	26.45	1.51	1.07
650	923	2.59	1.88	11.93	8.67	4.61	4.224	3.3	1.63	12.35	48.52	6.52	29.45	2.10	1.05
675	948	5.58	1.67	16.35	4.89	2.93	5.737	1.8	1.02	10.96	45.99	6.71	32.47	2.84	1.03
700	973	11.56	1.49	22.43	2.89	1.94	7.676	1.05	0.66	9.53	43.50	6.78	35.46	3.72	1.00
725	998	23.12	1.33	30.93	1.79	1.34	10.132	0.62	0.43	8.09	41.12	6.74	38.36	4.71	0.98
750	1023	44.73	1.21	43.00	1.16	0.96	13.203	0.38	0.29	6.68	38.88	6.60	41.09	5.79	0.96
775	1048	83.91	1.09	60.50	0.79	0.72	17.00	0.23	0.20	5.34	36.85	6.38	43.59	6.90	0.93
800	1073	152.89	1.00	109.82	0.50	0.50	21.646	0.15	0.14	3.44	33.95	6.09	47.16	8.45	0.90
825	1098	271.30	0.92	125.50	0.42	0.46	27.27	0.09	0.098	3.07	33.61	5.81	47.64	8.98	0.896
850	1123	469.91	0.84	185.45	0.33	0.39	34.025	0.06	0.071	2.21	32.45	5.51	49.10	9.85	0.88

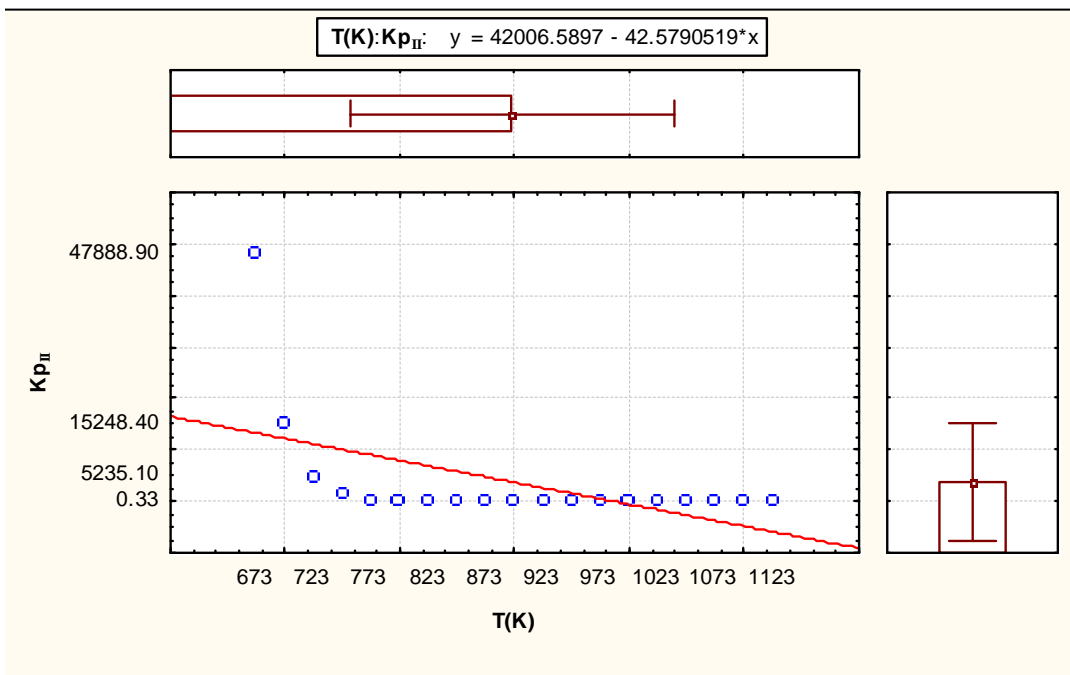
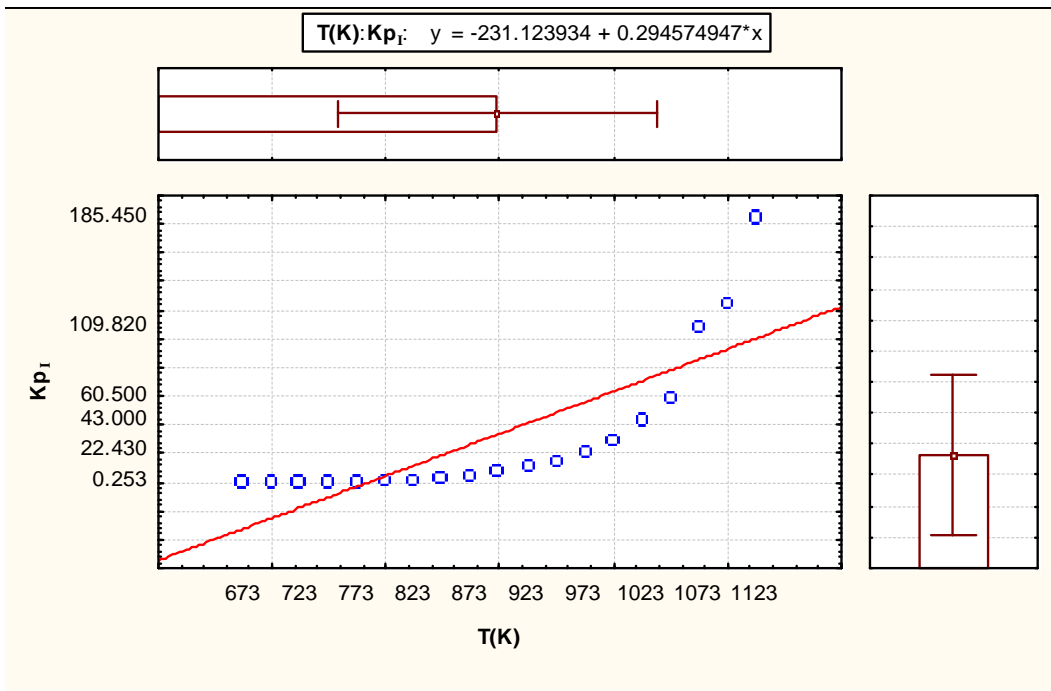
Pt=18atm

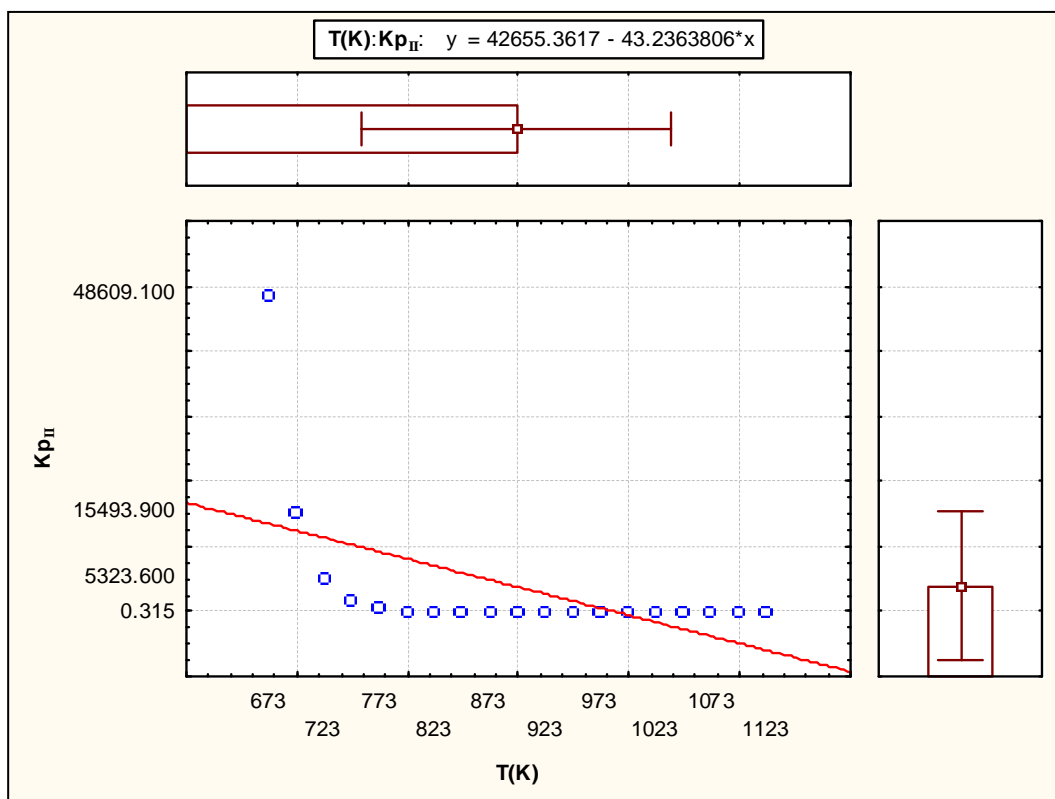
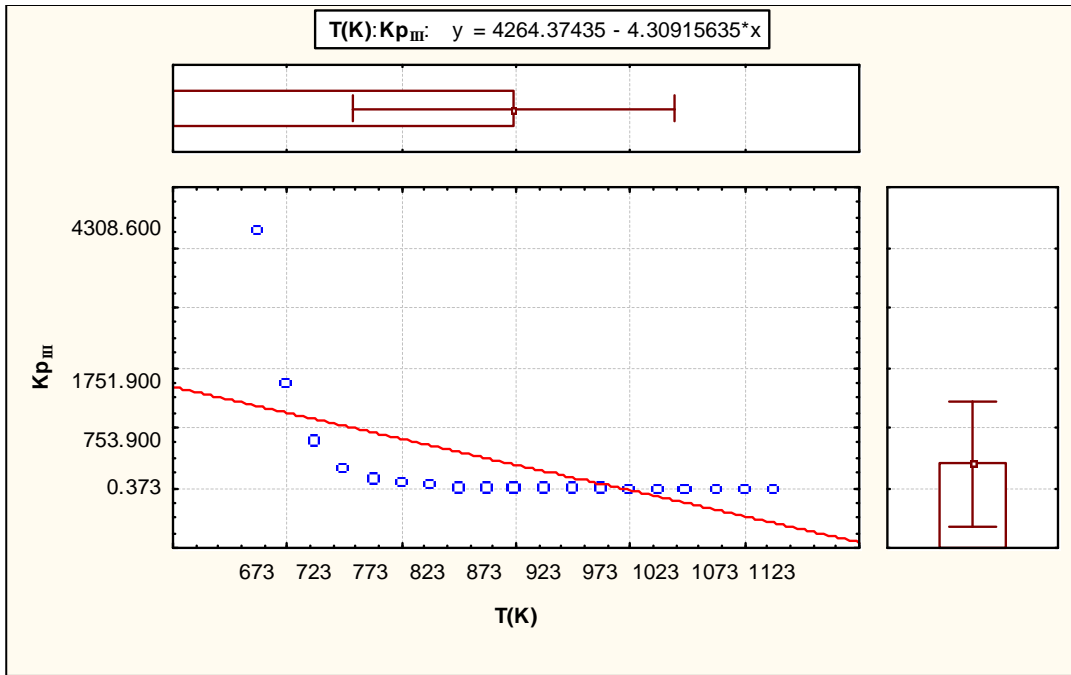
T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} *	K _{pII} *	K _{pIII} *	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{CO2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.257	48609.1	4308.6	0.0637	13203.1	11091.19	22.00	69.10	2.21	5.46	0.015	1.22
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.42	15493.9	1751.9	0.1096	4393.4	462.75	21.46	67.83	2.56	6.92	0.030	1.21
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.67	5323.6	753.9	0.1822	1578.6	208.09	20.83	66.38	2.95	8.58	0.05	1.20
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.03	1960.056	341.9	0.2936	607.8	98.64	20.12	64.76	3.38	10.46	0.09	1.18
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.55	769.30	162.90	0.4599	249.1	49.04	19.32	62.95	3.84	12.55	0.16	1.17
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	2.26	320.4	81.26	0.7020	108.0	25.46	18.44	60.99	4.32	14.83	0.27	1.15
550	823	7.67*10 ⁻²	3.33	3.25	141.1	42.33	1.0464	49.32	13.75	17.47	58.87	4.81	17.29	0.42	1.14
575	848	0.199	2.85	4.58	65.48	22.99	1.526	23.6	7.70	16.42	56.62	5.28	19.90	0.65	1.12
600	873	0.49	2.46	6.38	31.94	12.99	2.182	11.8	4.45	15.28	54.27	5.71	22.66	0.97	1.10
625	898	1.15	2.14	8.80	16.35	7.63	3.062	6.1	2.66	14.06	51.83	6.09	25.53	1.40	1.08
650	923	2.59	1.88	12.06	8.77	4.66	4.224	3.3	1.63	12.77	49.35	6.39	28.47	1.96	1.06
675	948	5.58	1.67	16.47	4.92	2.95	5.737	1.8	1.02	11.41	46.85	6.60	31.44	2.66	1.04
700	973	11.56	1.49	22.49	2.89	1.94	7.676	1.05	0.66	10.00	44.39	6.70	34.41	3.49	1.01
725	998	23.12	1.33	30.81	1.78	1.33	10.132	0.62	0.43	8.58	42.00	6.68	37.30	4.45	0.99
750	1023	44.73	1.21	42.51	1.14	0.955	13.203	0.38	0.29	7.17	39.74	6.57	40.05	5.49	0.96
775	1048	83.91	1.095	59.27	0.77	0.706	17.00	0.23	0.20	5.82	37.66	6.38	42.61	6.59	0.94
800	1073	152.89	1.00	88.68	0.53	0.53	21.646	0.15	0.14	4.39	35.5	6.12	45.26	7.79	0.92
825	1098	271.30	0.917	120.19	0.406	0.443	27.273	0.09	0.098	3.47	34.25	5.83	46.85	8.69	0.90
850	1123	469.91	0.845	175.3	0.315	0.373	34.025	0.06	0.071	2.57	32.39	5.53	48.44	9.61	0.89

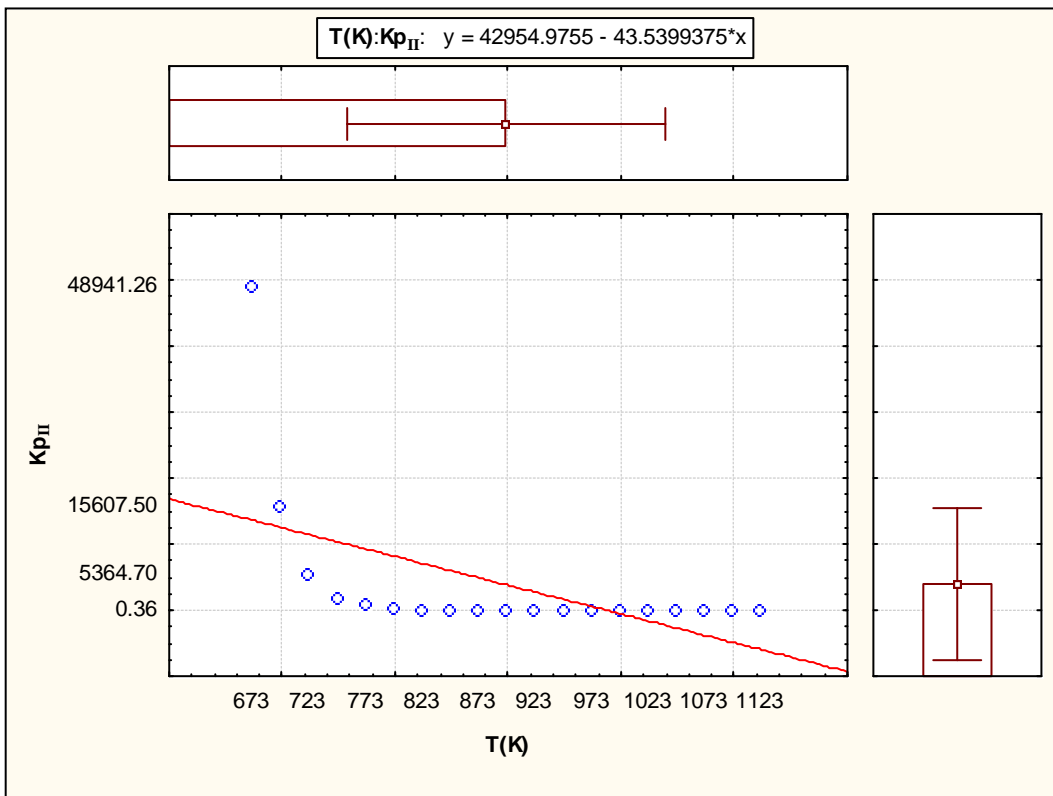
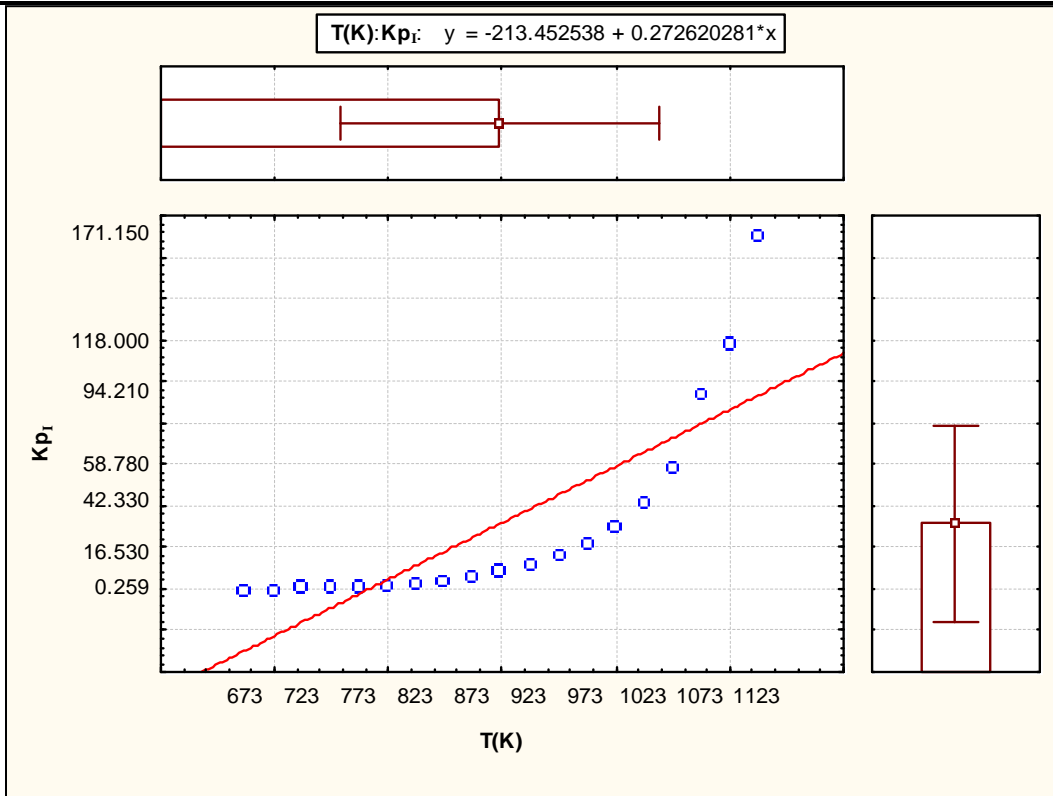
Pt=19atm

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} *	K _{pII} *	K _{pIII} *	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{CO2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.253	48259.03	4277.6	0.0637	13203.1	11091.19	21.91	68.99	2.24	5.58	1.6*10 ⁻²	1.21
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.42	15374.5	1738.4	0.1096	4393.4	462.75	21.40	67.70	2.59	7.07	3.03*10 ⁻²	1.20
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.66	5280.5	747.8	0.1822	1578.6	208.09	20.76	66.22	2.99	8.77	5.61*10 ⁻²	1.19
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.02	1943.67	339.09	0.2936	607.8	98.64	20.04	64.57	3.43	10.68	0.103	1.18
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.53	762.76	161.52	0.4599	249.1	49.04	19.23	62.73	3.90	12.81	1.68*10 ⁻¹	1.17
525	798	2.73*10 ⁻⁴	3.94	2.25	317.71	80.57	0.7020	108.0	25.46	18.33	60.73	4.38	15.12	0.28	1.15
550	823	7.67*10 ⁻⁴	3.33	3.22	139.93	41.98	1.0464	49.32	13.75	17.34	58.58	4.88	17.62	0.44	1.14
575	848	0.199	2.85	4.55	64.96	22.80	1.526	23.6	7.70	16.27	56.30	5.35	20.28	0.68	1.12
600	873	0.49	2.46	6.34	31.71	12.89	2.182	11.8	4.45	15.12	53.92	5.79	23.07	1.01	1.10
625	898	1.15	2.14	8.75	16.24	7.58	3.062	6.1	2.66	13.68	51.45	6.16	25.97	1.45	1.08
650	923	2.59	1.88	12.00	8.72	4.63	4.224	3.3	1.63	12.57	48.95	6.46	28.94	2.03	1.06
675	948	5.58	1.67	16.41	4.91	2.94	5.737	1.8	1.02	11.19	46.43	6.65	31.94	2.75	1.03
700	973	11.56	1.49	22.46	2.89	1.94	7.676	1.05	0.66	9.77	43.96	6.74	34.92	3.60	1.01
725	998	23.12	1.33	30.86	1.78	1.33	10.132	0.62	0.43	8.34	41.57	6.72	37.81	4.57	0.985
750	1023	44.73	1.21	42.73	1.15	0.955	13.203	0.38	0.29	6.93	39.32	6.59	40.56	5.64	0.96
775	1048	83.91	1.09	59.84	0.78	0.713	17.00	0.23	0.20	5.59	37.27	6.38	43.09	6.74	0.94
800	1073	152.89	1.00	77.31	0.59	0.59	21.646	0.15	0.14	4.65	35.96	6.12	44.72	7.61	0.92
825	1098	271.30	0.92	122.68	0.414	0.452	27.27	0.09	0.098	3.27	33.93	5.82	47.24	8.83	0.90
850	1123	469.91	0.84	180.07	0.324	0.383	34.025	0.06	0.071	2.28	32.34	5.52	48.77	9.73	0.88

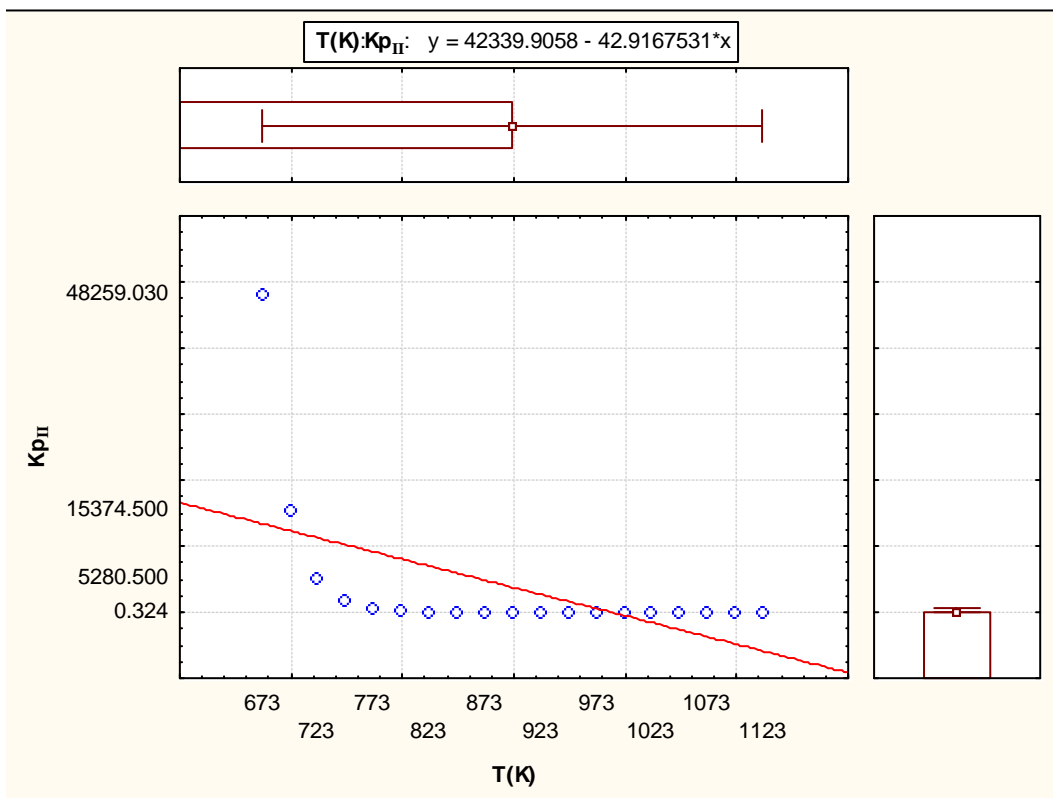
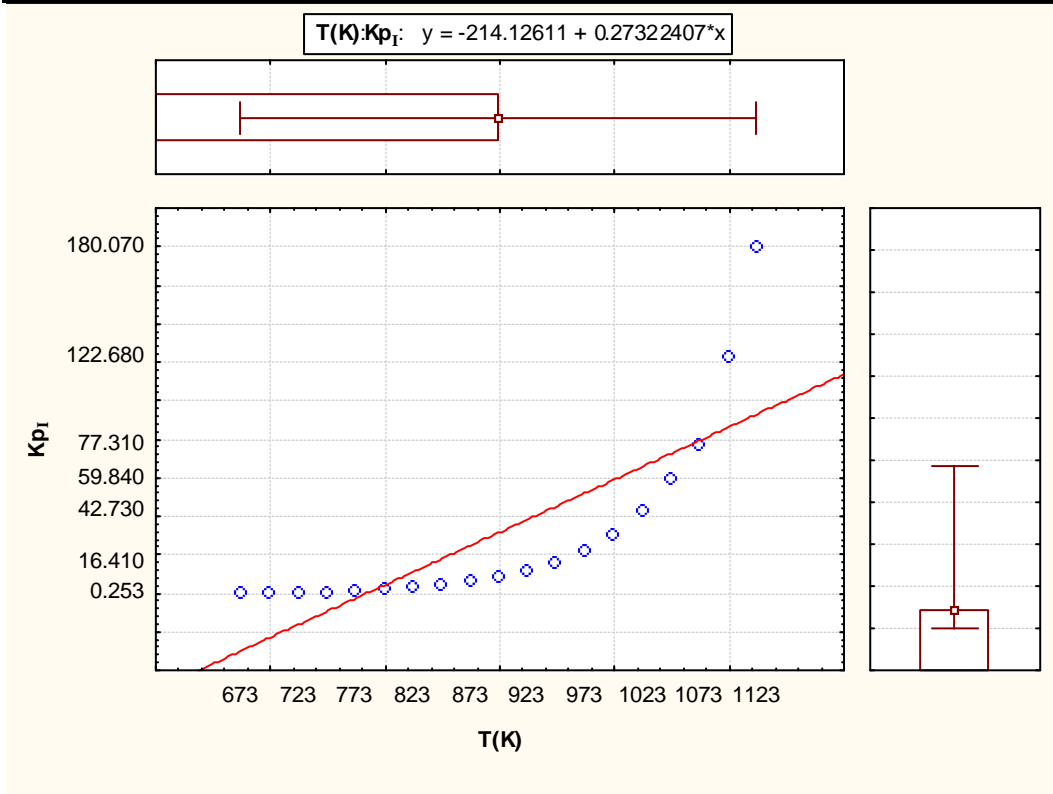
Pt=20atm





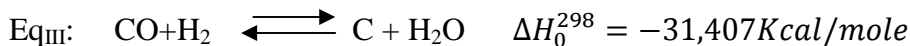
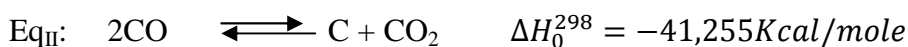
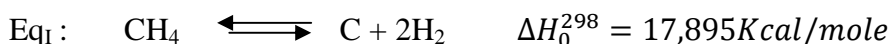


In



interprétation :

On a les équilibres de formation de carbone : [53,58]



Pour EqI: $\Delta H_0^{298} > 0 \implies$ la réaction est endothermique.

Pour EqII: $\Delta H_0^{298} < 0 \implies$ la réaction est exothermique

Pour EqIII: $\Delta H_0^{298} < 0 \implies$ la réaction est exothermique

Ceci justifie que quand : $T \uparrow$, on a $K_{PI} \downarrow$

$T \uparrow$, on a $K_{PII} \downarrow$

$T \uparrow$, on a $K_{PIII} \downarrow$

On aussi d'après la variation de nombre de mole des constituants gazeux :

Pour EqI: $\Delta n = 2 - 1 = +1$

Pour EqII: $\Delta n = 2 - 1 = +1$

Pour EqIII: $\Delta n = 2 - 1 = +1$

Tel que : Δn est la différence entre le nombre de moles de produit et le nombre de moles des réactifs suivant le sens (\longrightarrow)

Donc on doit avoir et d'après le principe de lechatelier :

Quand : $P_t \uparrow \implies K_{PI} \downarrow$

$P_t \uparrow \implies K_{PII} \downarrow$

$P_t \uparrow \implies K_{PIII} \downarrow$

On voit donc, que l'influence de la température et de la pression totale du système à l'équilibre de formation de carbone ont deux (2) effets antagonistes.

En augmentant les deux paramètres (T_e et P_t) on remarque d'après les résultats réels (pratiques) portée dans les tableaux précédents :

a/l'effet de la température l'on pose sur l'effet de la pression, c'est-à-dire :

Pour l'EqI :

Quand (T et P_t) $\uparrow \implies K_{PI} \uparrow$

Pour l'EqII :

Quand (T et P_t) $\uparrow \implies K_{PII} \downarrow$

Pour l'EqIII :

Quand (T et P_t) $\uparrow \implies K_{PIII} \downarrow$

A température constante : l'augmentation de la pression n'a qu'un léger effet sur les trois équilibres de formation de carbone.

Exemple : $T=750^{\circ}\text{C}$: $K_{P_I} = 43,00$ à 17atm (P_I)

$$K_{P_I} = 42,33 \text{ à } 20\text{atm} (P_I)$$

Ceci est du cause de la variation du nombre de moles entre produit et réactifs gazeux, qui est de ± 1 selon l'équilibre. C'est-à-dire le nombre de moles des constituants gazeux ne varie pas beaucoup (une mole de différence).

Par contre l'influence de la température est importante à cause de l'Endothermicité –Exo thermicité des réactions des équilibres qui sont appréciables.

Cas II : influence de la vapeur d'eau : [60,62]

On garde la pression constante, tandis qu'on fait varier le rapport vapeur/carbone de 2 à 4.

Le calcul se fait comme suit :

Pour : $\rho = 2$ (rapport vapeur/crbone)

Débit molaire de vapeur=2

Débit molaire d'atomes de carbone :

Le débit molaire de vapeur=2~~x~~débit molaire d'atomes de carbone

On le débit molaire de gaz naturel(indication du frc101)=538,9Kmol/h

D'après l'analyse du gaz naturel on a :

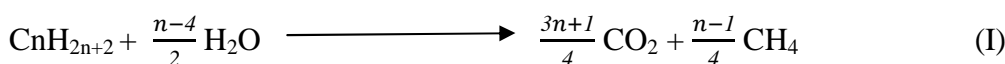
100kmoles de GN \longrightarrow 109,2Kmoles de carbone

$$538,9\text{Kmoles de GN} \longrightarrow x = \frac{538,9 \times 109,2}{100} = 588,4788\text{Kmoles/h de carbone.}$$

Donc le débit molaire de carbone=588,4788Kmoles/h

Le débit molaire de vapeur=2 ~~x~~588,4788=1176,96 Kmoles/h

En tenant compte de la réaction générale des hydrocarbures plus lourds que le CH_4 avec la vapeur ($450-600^{\circ}\text{C}$).



Le nombre de moles consommés par cette réaction (I) =39,57 Kmoles/h (déjà calculé)

Donc le nombre de moles de vapeur (restant) disponible pour reformer le CH_4 =1176,96-39,57=1137,39Kmoles/h de vapeur.

Nombre de moles de CO_2 produit par la réaction (I) + CO_2 contenu dans le GN=20,76Kmoles/h

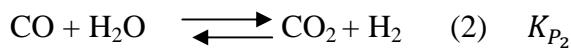
Nombre de moles de CH_4 total= CH_4 contenu dans le GN+ CH_4 produit par la réaction (I)=567,77Kmoles/h (déjà calculé)

Tableau .V.III.7 : La composition du mélange gazeux à reformer dans le four.

constituant	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	N ₂	Total
n _i (kmol/h)	567,77	1137,39	20,76	29,59	1755,51
y _i (% molaire)	32,34	64,79	1,18	1,69	100

On prend une base de calcul : 100 Kmol du mélange gazeux à reformer :

Réactions de reforming:



Soit x le nombre de moles de CO formées par l'équilibre (1)

y le nombre de moles de CO₂ formées par l'équilibre (2)

les fonctions molaires de chaque constituant seront en fonction de x et y

$$\left. \begin{array}{l} y_{\text{CH}_4} = \frac{(32,34-x)}{100+2x} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(64,79-x-y)}{100+2x} \end{array} \right\} \begin{array}{l} y_{\text{CO}_2} = \frac{(1,18+Y)}{100+2x} \\ y_{\text{H}_2} = \frac{(3x+y)}{100+2x} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} y_{\text{CH}_4} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} y_{\text{CO}} = \frac{(x-y)}{100+2x} \\ y_{\text{N}_2} = \frac{(1,62)}{100+2x} \end{array}$$

$$K_{P_1} = \frac{(x-y)(3x+y)}{(32,34-x)(64,79-x-y)(100+2x)^2}$$

$$K_{P_2} = \frac{(0,18+y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)}$$

Et les constantes des équilibres de formation de carbone seront :

$$K_{P_I} = \frac{(3x+y)^2 P_t}{(32,34-x)(100+2x)}$$

$$K_{P_{II}} = \frac{(0,18+y)(100+2x)}{(x-y)^2 P_t}$$

$$K_{P_{III}} = \frac{(64,79-x-y)(100+2x)}{(x-y)(3x+y)P_t}$$

P_t=18atm ABS

On utilise la méthode de Raphson Newton précédente afin de résoudre le système de deux équations à

2 inconnues K_{P₁} = f(x, y) et K_{P₂} = f(x, y)

K_{P₁} et K_{P₂} sont calculées par leurs formules en fonction de la température.

Les résultats seront portés sur les tableaux suivants, pour chaque valeur de ρ la même démarche sera utilisée.

Remarque :

Le cas du $\rho = 3$ moles de vapeur/atomes de carbone a été déjà étudié précédemment dont les résultats sont présentés dans le tableau : $P_t=18$ atm AB_S.

Je trace les courbes suivantes :

$$\text{Pour } \rho = 3 : \left. \begin{array}{l} K_{P_I}^* = f(T) \\ K_{P_{II}}^* = f(T) \\ K_{P_I}^* = f(T) \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_{P_I} = f(T) \\ K_{P_{II}} = f(T) \\ K_{P_{III}} = f(T) \end{array}$$

Pour $\rho = 4$ les mêmes courbes.

P=2 mol de vapeur//atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K* _{P_I}	K* _{P_{II}}	K* _{P_{III}}	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{CO2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.18	34026.4	3019.31	0.0637	13203.1	1091.19	30.07	60.27	2.50	5.49	0.02	1.64
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.30	10893.9	1231.7	0.1096	4393.4	462.75	29.45	59.04	2.85	6.98	0.04	1.63
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.47	3748.7	530.8	0.1822	1578.6	208.09	28.73	57.64	3.25	8.69	0.07	1.62
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	0.73	1379.9	240.73	0.2936	607.8	98.64	27.01	56.06	3.68	10.63	0.12	1.60
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.09	540.5	114.5	0.4599	249.1	49.04	27.00	54.30	4.14	12.77	0.21	1.58
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	1.59	224.37	56.90	0.7020	108.0	25.46	25.97	52.38	4.62	15.13	0.34	1.56
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	2.26	98.31	29.49	1.0464	49.32	13.75	24.84	50.32	5.09	17.67	0.54	1.54
575	848	0.199	2.85	3.17	45.32	15.91	1.526	23.6	7.70	23.60	48.13	5.54	20.40	0.82	1.51
600	873	0.49	2.46	4.38	21.93	8.92	2.182	11.8	4.45	22.25	45.8/2	5.94	23.28	1.23	1.48
625	898	1.15	2.14	5.99	11.12	5.19	3.062	6.1	2.66	20.79	43.44	6.26	26.29	1.77	1.45
650	923	2.59	1.88	8.11	5.89	3.13	4.224	3.3	1.63	19.21	40.99	6.49	29.41	2.47	1.42
675	948	5.58	1.67	10.91	3.26	1.96	5.737	1.8	1.02	17.54	38.51	6.60	32.61	3.35	1.39
700	973	11.56	1.49	14.65	1.89	1.27	7.676	1.05	0.66	15.77	36.04	6.059	35.83	4.41	1.35
725	998	23.12	1.33	19.67	1.14	0.85	10.132	0.62	0.43	13.95	33.61	6.46	39.04	5.62	1.31
750	1023	44.73	1.21	26.46	0.71	0.59	13.203	0.38	0.29	12.11	31.26	6.22	42.18	6.96	1.27
775	1048	83.91	1.095	35.76	0.47	0.43	17.00	0.23	0.20	10.28	29.02	5.89	45.20	8.37	1.24
800	1073	152.98	1.00	42.59	0.35	0.35	21.646	0.15	0.14	9.25	27.89	5.55	46.77	9.32	1.22
825	1098	271.50	0.917	66.80	0.23	0.25	27.273	0.09	0.098	6.90	25.06	5.08	50.61	11.18	1.17
850	1123	469.91	0.845	92.67	0.17	0.20	34.025	0.06	0.071	5.43	23.41	4.67	52.89	12.47	1.14

P=2,5 mol de vapeur/atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K* _{pI}	K* _{pII}	K* _{pIII}	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	y _{H2} (%mol)	Y _{co2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.22	4116.02	3648.38	0.0637	1320.3.1	1091.19	25.53	65.12	2.36	5.56	0.02	1.40
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.36	13133.3	1484.97	0.1096	4393.4	462.75	24.95	63.86	2.71	7.05	0.03	1.39
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.57	4513.5	639.16	0.1822	1578.6	208.09	24.27	62.40	3.11	8.77	0.06	1.38
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	0.88	1660.9	289.75	0.2936	607.8	98.64	23.50	60.77	3.55	10.70	0.11	1.36
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.31	651.04	137.86	0.4599	249.1	49.04	22.64	58.97	4.01	12.84	0.18	1.35
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	1.91	270.6	68.6	0.7020	108.0	25.46	21.68	56.99	4.50	15.18	0.30	1.33
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	2.74	118.86	35.66	1.0464	49.32	13.75	20.63	54.87	4.98	17.71	0.48	1.31
575	848	0.199	2.85	3.85	54.98	19.30	1.526	23.6	7.70	19.48	52.62	5.45	20.41	0.74	1.29
600	873	0.49	2.46	5.34	26.71	10.86	2.182	11.8	4.45	18.23	50.26	5.87	23.26	1.10	1.26
625	898	1.15	2.14	7.33	13.61	6.35	3.062	6.1	2.66	16.89	47.81	6.23	26.22	1.53	1.24
650	923	2.59	1.88	9.98	7.26	3.85	4.224	3.3	1.63	15.46	45.31	6.50	29.28	2.23	1.21
675	948	5.58	1.67	13.54	4.05	2.43	5.737	1.8	1.02	13.94	42.79	6.66	32.39	3.02	1.18
700	973	11.56	1.49	18.34	2.36	1.59	7.676	1.05	0.66	12.36	40.29	6.71	35.00	3.97	1.16
725	998	23.12	1.33	24.90	1.44	1.08	10.132	0.62	0.43	10.75	37.85	6.63	38.56	5.06	1.13
750	1023	44.73	1.21	33.97	0.92	0.76	13.203	0.38	0.29	9.14	35.52	6.45	41.52	6.26	1.09
775	1048	83.91	1.095	46.70	0.61	0.56	17.00	0.23	0.20	7.57	33.34	6.19	44.31	7.51	1.07
800	1073	152.98	1.00	69.03	0.46	0.45	21.646	0.15	0.14	6.16	31.49	5.85	46.71	8.73	1.04
825	1098	271.50	0.917	91.37	0.31	0.34	27.273	0.09	0.098	4.75	29.64	5.52	49.11	9.96	1.01
850	1123	469.91	0.845	130.53	0.23	0.28	34.025	0.06	0.071	3.59	28.19	5.16	51.01	11.05	0.99

P=3,5 mol de vapeur/atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} *	K _{pII} *	K _{pIII} *	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{co2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.287	54223.6	4806.3	0.0637	1320.31	1091.19	19.52	71.65	2.15	5.58	0.01	1.09
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.47	17258	1951.4	0.1096	4393.4	462.75	18.99	70.35	2.50	7.05	0.03	1.08
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.75	5926.5	839.26	0.1822	1578.6	208.09	18.38	68.86	2.90	8.74	0.05	1.07
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.15	2182.6	380.77	0.2936	607.8	98.64	17.68	67.19	3.34	10.64	0.09	1.06
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.73	857.6	184.59	0.4599	249.1	49.04	16.91	65.35	3.80	12.73	0.16	1.05
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	2.53	357.9	90.76	0.7020	108.0	25.46	16.06	63.34	4.29	15.02	0.26	1.03
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	3.64	158.03	47.41	1.0464	49.32	13.75	15.12	61.18	4.78	17.48	0.41	1.02
575	848	0.199	2.85	5.15	73.61	25.84	1.526	23.6	7.70	14.11	58.90	5.26	20.10	0.63	1.00
600	873	0.49	2.46	7.21	36.08	14.67	2.182	11.8	4.45	13.02	56.52	5.70	22.82	0.94	0.99
625	898	1.15	2.14	10.00	18.58	8.67	3.062	6.1	2.66	11.86	54.06	6.09	25.67	1.35	0.97
650	923	2.59	1.88	13.81	10.04	5.33	4.224	3.3	1.63	10.63	51.57	6.40	28.56	1.88	0.95
675	948	5.58	1.67	19.03	5.69	3.41	5.737	1.8	1.02	9.36	49.09	6.61	31.46	2.54	0.93
700	973	11.56	1.49	26.28	3.38	2.27	7.676	1.05	0.66	8.06	46.67	6.72	34.31	3.32	0.91
725	998	23.12	1.33	36.51	2.11	1.58	10.132	0.62	0.43	6.77	44.36	6.73	37.05	4.21	0.89
750	1023	44.73	1.21	51.25	1.38	1.15	13.203	0.38	0.29	5.51	42.21	6.64	39.61	5.17	0.87
775	1048	83.91	1.095	72.93	0.95	0.87	17.00	0.23	0.20	4.33	40.29	6.47	41.91	6.14	0.85
800	1073	152.98	1.00	107.12	0.68	0.68	21.646	0.15	0.14	3.24	38.59	6.32	43.97	7.13	0.83
825	1098	271.50	0.917	155.4	0.52	0.57	27.273	0.09	0.098	2.40	37.32	5.99	45.51	7.96	0.82
850	1123	469.91	0.845	232.86	0.42	0.496	34.025	0.06	0.071	1.69	36.32	5.72	46.74	8.71	0.81

P=4 mol de vapeur/atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} *	K _{pII} *	K _{pIII} *	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	y _{H2} (%mol)	Y _{co2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.32	60378.09	5351.82	0.0637	13203.1	1091.19	17.43	73.95	2.07	5.56	0.01	0.98
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.52	19203.7	2171.35	0.1096	4393.4	462.75	16.92	72.64	2.42	7.02	2.65*10 ⁻²	0.97
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.83	6594.6	933.9	0.1822	1578.6	208.09	16.33	71.15	2.81	8.69	0.05	0.96
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.28	2430.4	424.00	0.2936	607.8	98.64	15.67	69.48	3.25	10.56	0.086	0.95
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.92	956.30	202.5	0.4599	249.1	49.04	14.93	67.63	3.71	12.63	0.15	0.94
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	2.83	399.93	101.42	0.7020	108.0	25.46	14.11	65.63	4.20	14.89	0.24	0.93
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	4.08	177.10	53.14	1.0464	49.32	13.75	13.22	63.48	4.69	17.31	0.38	0.92
575	848	0.199	2.85	5.78	82.80	29.06	1.526	23.6	7.70	12.26	61.20	5.16	19.87	0.59	0.91
600	873	0.49	2.46	8.15	40.77	16.58	2.182	11.8	4.45	11.29	58.84	5.61	22.55	0.874	0.89
625	898	1.15	2.14	11.37	21.11	9.85	3.062	6.1	2.66	10.15	56.41	6.00	25.31	1.26	0.87
650	923	2.59	1.88	15.79	11.48	6.10	4.224	3.3	1.63	9.00	53.96	6.32	28.11	1.75	0.86
675	948	5.58	1.67	21.94	6.56	3.93	5.737	1.8	1.02	7.83	51.53	6.55	30.89	2.35	0.84
700	973	11.56	1.49	30.61	3.94	2.65	7.676	1.05	0.66	6.64	49.18	6.68	33.61	3.07	0.82
725	998	23.12	1.33	43.06	2.49	1.86	10.132	0.62	0.43	5.47	46.96	6.71	36.18	3.87	0.81
750	1023	44.73	1.21	61.33	1.65	1.37	13.203	0.38	0.29	4.36	44.94	6.65	38.53	4.72	0.79
775	1048	83.91	1.095	88.78	1.16	1.06	17.00	0.23	0.20	3.34	43.19	6.51	40.60	5.59	0.77
800	1073	152.98	1.00	124.8	0.88	0.87	21.646	0.15	0.14	2.56	41.89	6.34	42.13	6.31	0.76
825	1098	271.50	0.917	196.6	0.66	0.72	27.273	0.09	0.098	1.79	40.62	6.09	43.66	7.14	0.75
850	1123	469.91	0.845	300.15	0.54	0.64	34.025	0.06	0.071	1.19	39.82	5.86	44.62	7.76	0.74

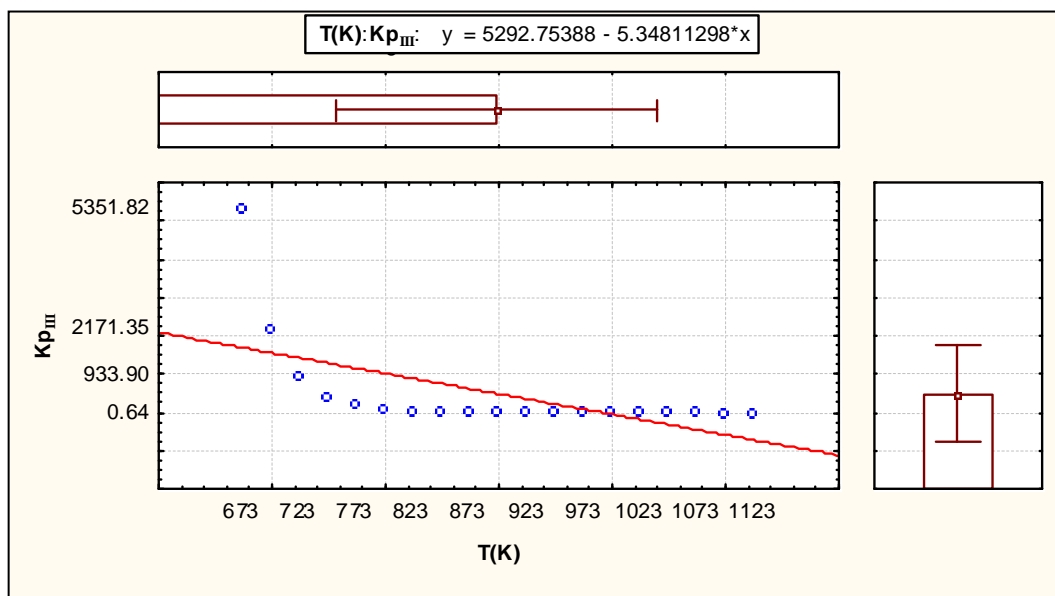
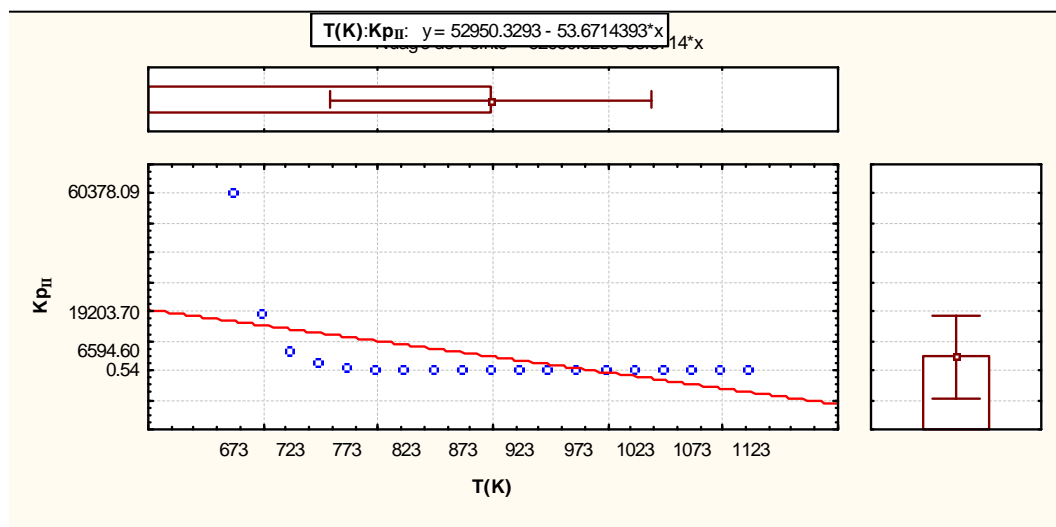
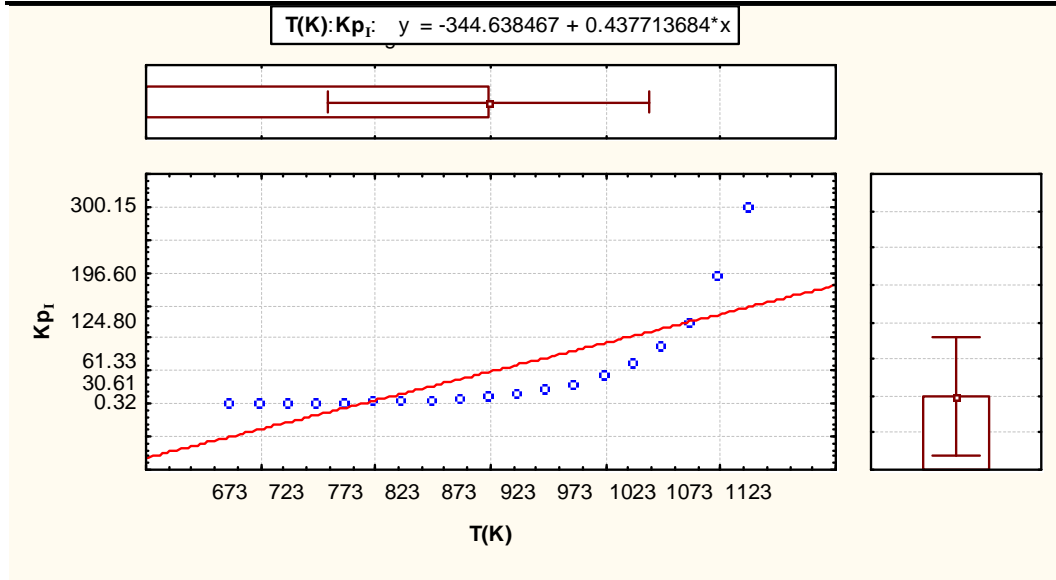
Remarque :

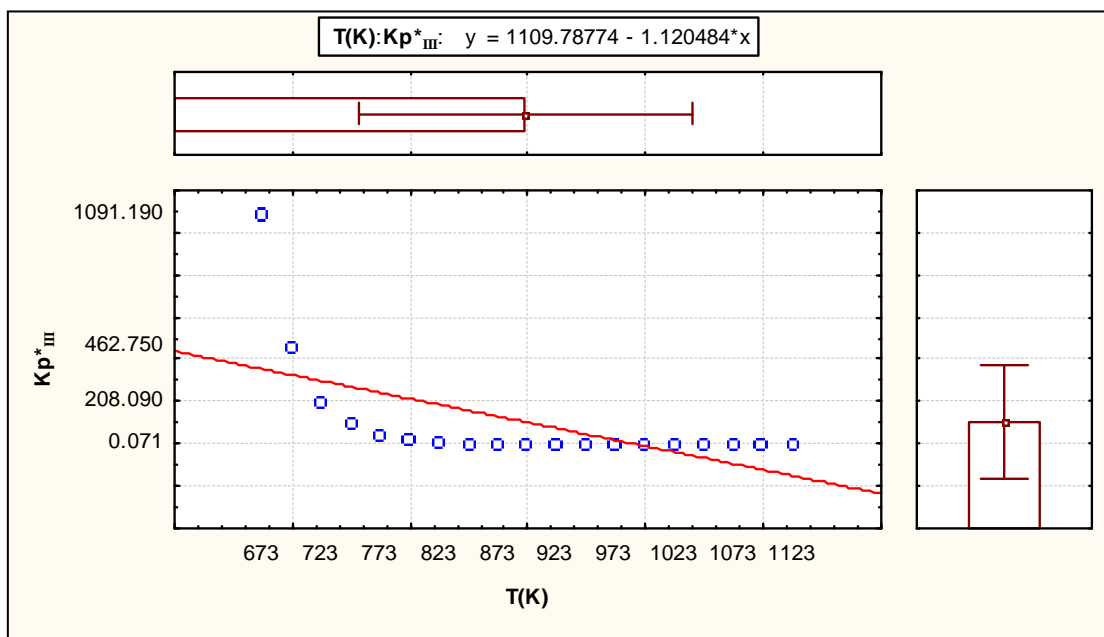
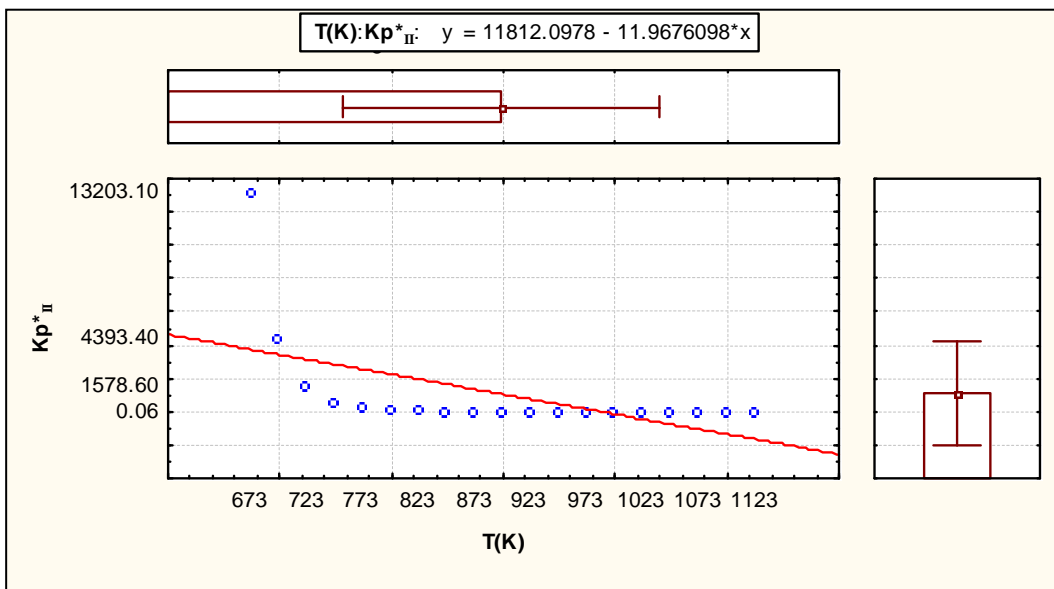
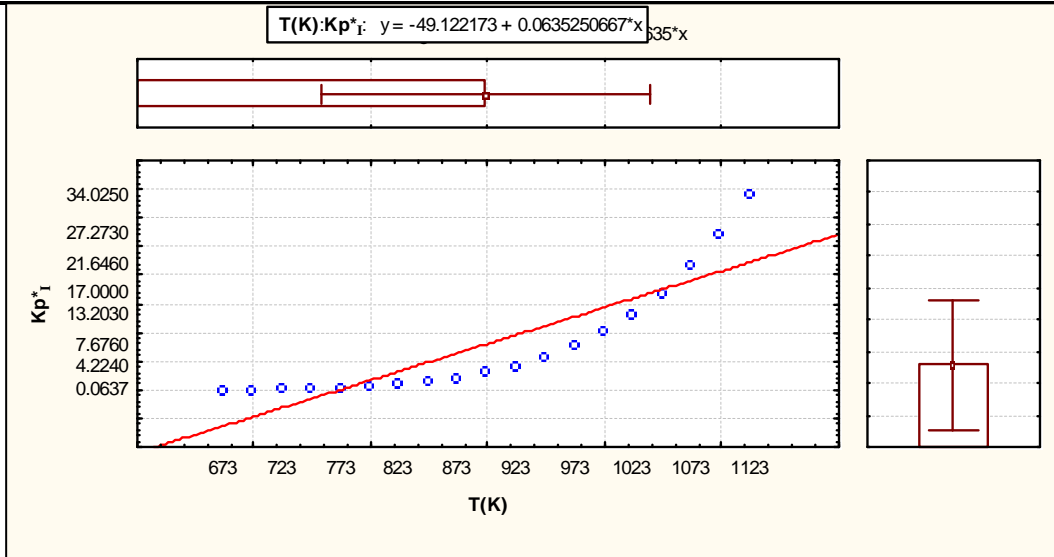
Le cas du $\rho = 3$ moles de vapeur/atomes de carbone a été déjà étudié précédemment dont les résultats sont présentés dans le tableau : $P_t=18$ atm AB_s.

. Je trace les courbes suivantes :

$$\text{Pour } \rho = 3 : \left. \begin{array}{l} K_{P_I}^* = f(T) \\ K_{P_{II}}^* = f(T) \\ K_{P_{III}}^* = f(T) \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_{P_I} = f(T) \\ K_{P_{II}} = f(T) \\ K_{P_{III}} = f(T) \end{array}$$

Pour $\rho = 4$ les mêmes courbes





Interprétation :

D'après les courbes traces et le résultat portes, on déduit que l'excès de vapeur évite la formation du carbone (coke).

En effet à température constante (fixe), quand le taux d'injection de vapeur (ρ) augmente, on a les constantes d'équilibre de formation de carbone $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$, calculées à partir des pressions partielles des constantes vont augmenter tandis que celles calculées à partir de la température $K_{P_I}^*, K_{P_{II}}^*, K_{P_{III}}^*$ vont rester constantes car la température est fixe.

Donc la différence entre les constantes calculées à partir des pressions partielles et celles calculées à partir de la température va augmenter, et par conséquent on va s'éloigner de plus les conditions de formation de coke.

Exemple :

$$\rho = 2, T=500^\circ\text{C} \quad \begin{cases} K_{P_I}^* = 0.4599 & [= f(T)] \\ K_{P_I} = 1.09 & [= f(P_i)] \end{cases}$$

La différence $\Delta K_{P_I} = K_{P_I} - K_{P_I}^* = 0.6301$

$$\rho = 4, T=500^\circ\text{C} \quad \begin{cases} K_{P_I}^* = 0.1599 & [= f(T)] \\ K_{P_I} = 1.32 & [= f(P_i)] \end{cases}$$

La différence $\Delta K_{P_I} = K_{P_I} - K_{P_I}^* = 1.1601$

$$(\Delta K_{P_I})_{\rho=4} > (\Delta K_{P_I})_{\rho=2}$$

Cette différence caractérise l'éloignement des conditions de formation de coke.

On généralise on a

$$\begin{cases} K_{P_I} > K_{P_I}^* \\ K_{P_{II}} > K_{P_{II}}^* \\ K_{P_{III}} > K_{P_{III}}^* \end{cases}$$

Pas de risque de formation de carbone.

IV. La simulation du procédé :

La simulation peut être définie comme l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer une description du comportement d'un système physique (procédé).

L'avantage majeur de la simulation est la fourniture d'un bon aperçu du comportement du système réel. Cet aperçu peut être difficile de l'avoir à travers l'expérience et l'intuition seule, en particulier pour les systèmes complexes avec plusieurs variables interactives.

Dés que le modèle mathématique répond aux ajustements de changement des paramètres comme un procédé réel, la simulation peut être classée comme une méthode commode qui ne coûte pas chère et sans danger pour la compréhension du comportement du procédé réel et sans intervention sur le procédé en cours de fonctionnement.

Les logiciels disponibles pour concevoir de nouvelles unités et pour optimiser les procédés industriels sont : ASPEN PLUS, Chem CAD-III, HYSIM, PRO-II et HYSYS.

Le logiciel HYSYS est l'un des logiciels de simulation des procédés de génie chimique. Il a été développé par la société canadienne HYPROTECH

Il a été conçu pour permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant des séparations bi et tri - phasiques simples, de la compression à la distillation et la transformation chimique.

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédés devrait effectuer sont :

- La résolution des bilans de matière et d'énergie.
- L'optimisation du procédé.
- Le dimensionnement des équipements.

L'évaluation économique du procédé.

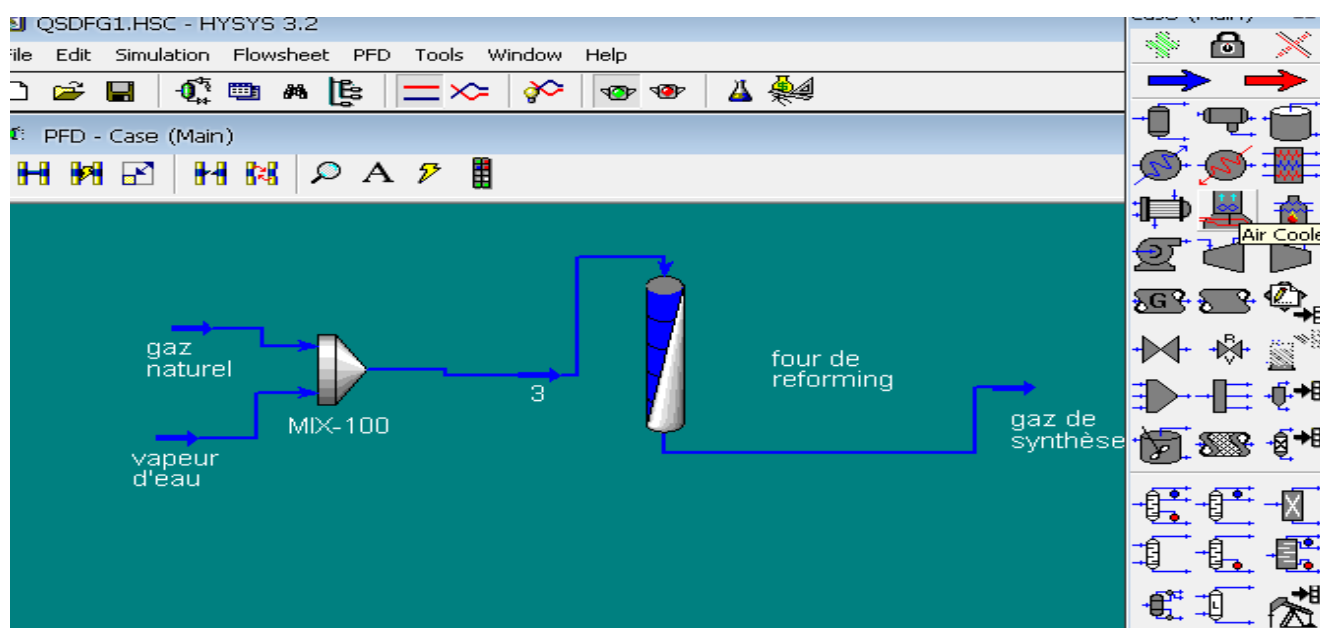


Schéma de simulation d'un four de reforming

Stream de produit : Gaz de synthèse.

gaz de synthèse

Worksheet	
Stream Name	gaz de synthèse
Vapour / Phase Fraction	1.0000
Temperature [C]	490.6
Pressure [kPa]	2300
Molar Flow [kgmole/h]	1.019e+004
Mass Flow [kg/h]	1.609e+005
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	490.4
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.941e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	191.4
Heat Flow [kJ/h]	-4.015e+008
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
Fluid Package	Basis-1

Worksheet Attachments Dynamics

OK

gaz de synthèse

Worksheet	
Stream Name	gaz de synthèse
Molecular Weight	15.79
Molar Density [kgmole/m3]	0.3602
Mass Density [kg/m3]	5.688
Act. Volume Flow [m3/h]	2.829e+004
Mass Enthalpy [kJ/kg]	-2496
Mass Entropy [kJ/kg-C]	12.12
Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	55.54
Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	3.517
Lower Heating Value [kJ/kgmole]	6.581e+005
Mass Lower Heating Value [kJ/kg]	4.167e+004
Phase Fraction [Vol. Basis]	<empty>

Property Correlation Controls

Preference Option: Active

Worksheet Attachments Dynamics

OK

gaz de synthèse

Worksheet	
Mole Fractions	
Nitrogen	0.041546
Methane	0.555208
Ethane	0.058119
Propane	0.014908
n-Butane	0.005600
n-Pentane	0.001514
n-Hexane	0.000076
Hydrogen	0.243238
H2O	0.000000

Total 1.00000

Edit... Edit Properties... Basis...

Worksheet Attachments Dynamics

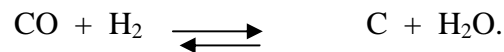
OK

D'après les résultats de la simulation, on conclut que :

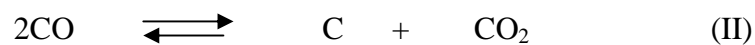
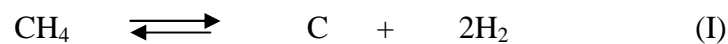
Plus on augmente le rapport vapeur/carbone (taux d'injection de vapeur) plus on s'éloigne des conditions de formation de coke.

Il n'y a pas de risque de formation de coke pour le rapport optimum de 3 car $K_{P_I} \gg K_{P_I}^*$ pour les trois (3) équilibres.

L'intervention de la vapeur sur le système réactionnel se constitue en réaction d'équilibre (III).



C'est dire le carbone ayant été formé par les équilibres (I) et (II)



Aura réagit avec la vapeur suivant l'équilibre (III) Pour donner du CO et H₂, donc l'excès de vapeur est favorable pour l'élimination du coke par déplacement de l'équilibre (III) vers le sens qui consomme le coke produit par les équilibres (I) et (II).



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: F:\FINALEMENT\QSDFG1.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Tue Jan 30 20:31:49 2007

Workbook: Case (Main)

Streams

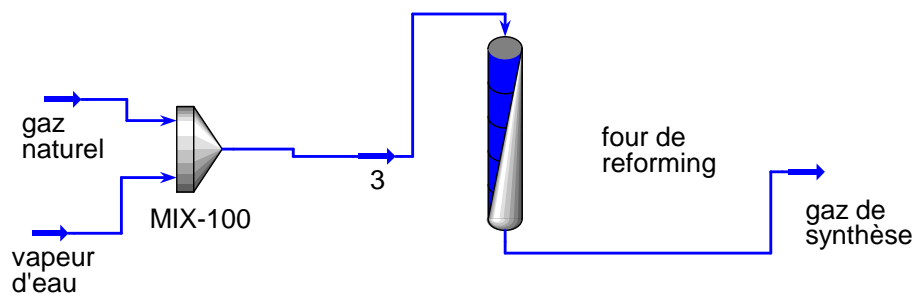
Fluid Pkg:


All


Name	gaz naturel	vapeur d'eau	3	gaz de synthèse	
Vapour Fraction	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	
Temperature (C)	800.0 *	420.0 *	778.6	490.6	
Pressure (kPa)	2500 *	2600 *	2500	2300	
Molar Flow (kgmole/h)	7710 *	880.0 *	8590	1.019e+004	
Mass Flow (kg/h)	1.450e+005	1.585e+004	1.609e+005	1.609e+005	
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	432.2	15.89	448.1	490.4	
Heat Flow (kJ/h)	-2.011e+008	-2.004e+008	-4.015e+008	-4.015e+008	
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.609e+004	-2.277e+005	-4.674e+004	-3.941e+004	

Unit Ops

Operation Name	Operation Type	Feeds	Products	Ignored	Calc. Level
MIX-100	Mixer	gaz naturel	3	No	500.0 *
		vapeur d'eau			
four de reforming	Plug Flow Reactor	3	gaz de synthèse	No	500.0 *



1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	F:\FINALEMENT\QSDFG1.HSC
2			Unit Set:	SI
3			Date/Time:	Tue Jan 30 20:39:25 2007
4				
5	Material Stream: 3		Fluid Package:	Basis-1
6			Property Package:	Peng-Robinson
7				
8	CONDITIONS			
9				
10		Overall	Vapour Phase	
11				
12	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000	
13	Temperature: (C)	778.6	778.6	
14	Pressure: (kPa)	2500	2500	
15	Molar Flow (kgmole/h)	8590	8590	
16	Mass Flow (kg/h)	1.609e+005	1.609e+005	
17	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	448.1	448.1	
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.674e+004	-4.674e+004	
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	229.5	229.5	
20	Heat Flow (kJ/h)	-4.015e+008	-4.015e+008	
21	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	---	---	
22	PROPERTIES			
23				
24		Overall	Vapour Phase	
25	Molecular Weight	18.73	18.73	
26	Molar Density (kgmole/m3)	0.2843	0.2843	
27	Mass Density (kg/m3)	5.324	5.324	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	3.022e+004	3.022e+004	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2496	-2496	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	12.25	12.25	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	75.49	75.49	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	4.031	4.031	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	7.618e+005	7.618e+005	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	4.067e+004	4.067e+004	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	4.941e-324	1.000	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	4.039	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	3.022e+004	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	19.17	19.17	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	75.49	75.49	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	2.031e+005	2.031e+005	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	359.1	359.1	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	---	---	
45	Z Factor	1.006	1.006	
46	Watson K	17.90	17.90	
47	User Property	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.124	1.124	
49	Cp/Cv	1.126	1.126	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	2.037e+004	2.037e+004	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	5.640	5.640	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond) (kg/m3)	---	---	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	---	---	
54	Liquid Fraction	0.0000	0.0000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	3.518	3.518	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1087	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	1.0000	1.0000	
58	Surface Tension (dyne/cm)	---	---	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1575	0.1575	
60	Viscosity (cP)	3.003e-002	3.003e-002	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	67.18	67.18	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.587	3.587	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	67.07	67.07	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	3.581	3.581	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	67.10	67.10	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	3.583	3.583	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	1.125	1.125	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---	
69	Hyprotech Ltd.		HYSYS v3.2 (Build 5029)	

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA	Case Name:	F:\FINALEMENT\QSDFG1.HSC
2		Unit Set:	SI
3		Date/Time:	Tue Jan 30 20:39:25 2007
4			
5			

Material Stream: 3 (continued)

Fluid Package: Basis-1
 Property Package: Peng-Robinson

PROPERTIES

11		Overall	Vapour Phase			
12	True VP at 37.8 C (kPa)	---	---			
13	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond) (m3/h)	0.0000	0.0000			

COMPOSITION

Overall Phase Vapour Fraction 1.0000

18	COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION	LIQUID VOLUME FLOW (m3/h)	LIQUID VOLUME FRACTION
20	Nitrogen	423.2790	0.0493	11857.3148	0.0737	14.7045	0.0328
21	Methane	6455.5830	0.7515	103566.2731	0.6437	345.9197	0.7720
22	Ethane	592.1280	0.0689	17805.2301	0.1107	50.0593	0.1117
23	Propane	151.8870	0.0177	6697.7611	0.0416	13.2190	0.0295
24	n-Butane	57.0540	0.0066	3316.2067	0.0206	5.6860	0.0127
25	n-Pentane	15.4200	0.0018	1112.5684	0.0069	1.7667	0.0039
26	n-Hexane	0.7710	0.0001	66.4432	0.0004	0.1003	0.0002
27	Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
28	H2O	880.0000	0.1024	15853.2884	0.0985	15.8853	0.0355
29	CO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
30	CO2	13.8780	0.0016	610.7666	0.0038	0.7400	0.0017
31	Total	8590.0000	1.0000	160885.8524	1.0000	448.0807	1.0000

Vapour Phase Phase Fraction 1.000

34	COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION	LIQUID VOLUME FLOW (m3/h)	LIQUID VOLUME FRACTION
36	Nitrogen	423.2790	0.0493	11857.3148	0.0737	14.7045	0.0328
37	Methane	6455.5830	0.7515	103566.2731	0.6437	345.9197	0.7720
38	Ethane	592.1280	0.0689	17805.2301	0.1107	50.0593	0.1117
39	Propane	151.8870	0.0177	6697.7611	0.0416	13.2190	0.0295
40	n-Butane	57.0540	0.0066	3316.2067	0.0206	5.6860	0.0127
41	n-Pentane	15.4200	0.0018	1112.5684	0.0069	1.7667	0.0039
42	n-Hexane	0.7710	0.0001	66.4432	0.0004	0.1003	0.0002
43	Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
44	H2O	880.0000	0.1024	15853.2884	0.0985	15.8853	0.0355
45	CO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
46	CO2	13.8780	0.0016	610.7666	0.0038	0.7400	0.0017
47	Total	8590.0000	1.0000	160885.8524	1.0000	448.0807	1.0000

K VALUE


50	COMPONENTS	MIXED	LIGHT	HEAVY
51	Nitrogen	---	---	---
52	Methane	---	---	---
53	Ethane	---	---	---
54	Propane	---	---	---
55	n-Butane	---	---	---
56	n-Pentane	---	---	---
57	n-Hexane	---	---	---
58	Hydrogen	---	---	---
59	H2O	---	---	---
60	CO	---	---	---
61	CO2	---	---	---

UNIT OPERATIONS

64	FEED TO	PRODUCT FROM	LOGICAL CONNECTION
65	Plug Flow Reactor: four de reforming	Mixer: MIX-100	

UTILITIES

(No utilities reference this stream)

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA	Case Name: F:\FINALEMENT\QSDFG1.HSC
2		Unit Set: SI
3		Date/Time: Tue Jan 30 20:39:25 2007
4		
5		

6	Material Stream: 3 (continued)	Fluid Package: Basis-1
7		Property Package: Peng-Robinson

8	DYNAMICS	
---	-----------------	--

9	Pressure Specification (Inactive)	2500 kPa		
10	Flow Specification (Inactive)	Molar: 8590 kgmole/h	Mass: 1.609e+005 kg/h	Std Ideal Liq Volume: 448.1 m3/h

11	User Variables			
----	-----------------------	--	--	--

12	NOTES			
----	--------------	--	--	--

13	Description			
----	--------------------	--	--	--

14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68

Conclusion :

Le reformage du gaz naturel consiste en la conversion des hydrocarbures en gaz de synthèse contenant du CO et du H₂. Cette opération se déroule dans un four catalytique. Quand le reformage est associé au captage du CO₂, des réacteurs catalytiques de conversion shift sont utilisés pour convertir, en présence d'eau, le CO en CO₂ et H₂. Le mélange ainsi obtenu est alors très riche en CO₂ et H₂. Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères. Elles dépendent principalement du mode de purification finale de l'hydrogène. Deux voies sont industriellement possibles : la méthanisation et l'adsorption sélective sur tamis moléculaires (procédé Pressure Swing Adsorption (PSA)). Dans notre travail, nous nous intéressons à la voie de méthanisation pour laquelle deux étapes distinctes sont à considérer : la décarbonatation et la méthanisation. Les réactions impliquées dans les différentes opérations unitaires ainsi que les conditions opératoires sont présentées. Le logiciel Hysis Plus est utilisé pour réaliser la simulation.

D'après notre travail ; on conclut que :

La simulation par un microordinateur est une méthode d'étude plus puissante et plus précise ce qui la rend comme la tendance actuellement suivie par tous les secteurs soit éducatif ou industriels ; nous sommes vivement invités à la maîtriser.

- Les simulateurs CHEMCAD[®] et HYSIS sont l'outil le plus complet pour la pétrochimie.
- Ce rapport n'a permis de vérifier la thermodynamique des réactions de steam de reforming, notamment l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la variation des paramètres (condition) de ce procédé. Ceci afin d'étudier sa performance qui est favorisée énormément par l'augmentation de la température et le taux d'injection de vapeur, par contre défavorisée par l'augmentation de la pression.

L'approche à l'équilibre est très optimale (8°C).

Enfin le rapport vapeur sur carbone de 3 ($\rho=3$) est très convenable en pratique car il permet de travailler en sécurité envers le cokage du catalyseur de steam de reforming.