



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2022

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Industries pétrochimiques**

**Option: Génie Pétrochimique**

### Thème

**Etude du procédé de production de gaz de synthèse par  
vaporeformage avec le simulateur HYSYS**

Présenté par

1-MOKRED Karima

2-MOSTEFA BENHAMIDA Elhadja Chifaa

Soutenu le 23/06/ 2022 devant le jury composé de :

|              |                       |     |                          |
|--------------|-----------------------|-----|--------------------------|
| Président :  | MEZOUAGH Amina        | MCB | Université de Mostaganem |
| Examineur :  | FARES Zineb           | MAA | Université de Mostaganem |
| Rapporteur : | MOHAMED SEGHIR Zahira | MAA | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2021/2022

## ***Remerciement***

Nous remercions «Allah» d'avoir fait grandir en nous cette foi qui nous a permis de garder volonté et force afin d'assurer la tâche qui nous a été incombée de la façon la plus parfaitement possible.

En premier lieu, nos remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et de manière particulière à madame MEZOUAGH pour avoir accepté de présider ce jury ainsi que madame FARES pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements et notre reconnaissance vont, ensuite, à notre encadrant, madame MOHAMED SEGHIR Zahira pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion ainsi que pour l'aide qu'elle nous a apporté lors des différents suivis.

Nous remercions madame benidris pour son aide et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer.

Nos remerciements s'adressent aussi au personnel du complexe FERTIAL pour nous avoir ouvert ses portes et nous a permis de réaliser et de réussir ce travail.

Que l'ensemble de nos enseignants de la faculté des sciences et technologies de l'université de Mostaganem, trouvent en ces termes l'expression d'une gratitude et d'une reconnaissance pour avoir fait de notre niveau ce qu'il est aujourd'hui.

A nos chers parents pour leur soutien constant et leurs encouragements aussi à nos chères familles et amis proches.

Au final à toutes personnes qui ont contribué à notre succès de près et de loin.

## *Dédicace*

*A ceux qui ont consacré leur vie pour nous.*

*A celle qui m'a transmis la vie, qui m'a élevé avec amour et tendresse, à ma chère maman qui n'a jamais cessé de me soutenir et qui sans ses prières je n'aurai pas la force à continuer.*

*A mon cher père (Rabi Yarahmou) mon idole, mon exemple, qui a sacrifié pour moi, qui m'a toujours soutenu et cru en moi ; qui m'a toujours donné des leçons de vie et qui sans lui je ne serai pas la femme qui je suis devenue.*

*A mon adorable mari Borhane, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour, depuis que je t'ai connu, tu n'as cessé de me soutenir et de m'épauler.*

*Ton amour ne m'a procuré que confiance et stabilité. Tu as partagé avec moi les meilleurs moments de ma vie, aux moments les plus difficiles de ma vie, tu étais toujours à mes côtés, je te remercie de ne m'avoir jamais déçu. Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect.*

*A toute la famille de mon mari SMAIRA.*

*A ma précieuse princesse ma sœur : Ibtissem*

*A ma chère tante : Hadja*

*A mes Amies: Chahra zed, Ahlem*

*A Monsieur Bennaceur enseignant à l'université de Mostaganem*

*A ma chère binôme Chifaa et toute sa famille.*

*A tous les gens qui m'aiment et que je les aime.*

*Je dédie ce modeste travail.*

*Karima*

## Sommaire

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

### Chapitre I : Généralités sur le complexe

|  |   |
|--|---|
| I.1. Introduction .....                                      | 3 |
| I.2. Division Fertial .....                                  | 3 |
| I.3. Historique .....  | 3 |
| I.4. Situation géographique du complexe .....                | 4 |
| I.5. Organisation du complexe .....                          | 4 |
| I.6. Objectif du complexe .....                              | 5 |
| I.7. Procédé de fabrication de l'ammoniac .....              | 6 |
| I.7.1. Reforming a la vapeur .....                           | 7 |
| I.7.2. Conversion du CO .....                                | 7 |
| I.7.3. Élimination de CO <sub>2</sub> (décarbonatation)..... | 7 |
| I.7.4. Opération de méthanisation .....                      | 8 |
| I.7.5. Opération de compression du gaz de synthèse .....     | 8 |
| I.7.6. Synthèse de l'ammoniac .....                          | 8 |
| I.7.7. Opération de condensation .....                       | 9 |
| I.7.8. Réfrigération de condensation .....                   | 9 |
| I.7.9. Stockage de l'ammoniac.....                           | 9 |

### Chapitre II : Généralités sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse

|                         |    |
|-------------------------|----|
| II.1. Introduction..... | 10 |
| II.2. Historique .....  | 10 |
| II.3. Utilisation ..... | 11 |

|  |    |
|--|----|
| II.4. Production du gaz de synthèse .....  | 11 |
| II.4.1. Le vaporeformage .....   | 12 |
| II.4.1.1. Procédé de vaporeformage .....   | 12 |
| II.4.1.2. L'oxydation partielle .....  | 13 |
| II.4.2. Procédé d'oxydation partielle .....  | 13 |
| II.4.3. Le reformage autotherme .....  | 14 |
| II.5. Production du gaz de synthèse par vaporeformage .....                          | 14 |
| II.5.1.. Charges du vaporeformage « Feed » .....                                     | 14 |
| II.5.2. Prétraitements des charges .....   | 15 |
| II.5.3. Description du procédé de production du gaz de synthèse .....                | 15 |
| II.5.3.1. Le reforming primaire .....  | 16 |
| II.5.3.2. Le reforming secondaire .....  | 18 |
| II.5.3.3. Le procédé de conversion de CO n CO <sub>2</sub> « Water Gas Shift » ..... | 19 |

### **Chapitre III : Simulation des procédés**

|  |    |
|--|----|
| III.1. Introduction .....  | 21 |
| III.2. Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs ..... | 21 |
| III.3. Modes de fonctionnement des simulateurs .....             | 22 |
| III.4. Concepts de base du simulateur HYSYS .....                | 22 |
| III.4.1. Description et composants de HYSYS 3.2 .....            | 23 |
| III.4.2. Environnements de HYSYS .....                           | 23 |
| III.5. Caractéristique principales de HYSYS .....                | 25 |
| III.6. Conclusion .....  | 26 |

### **Chapitre IV: Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage**

|   |    |
|---|----|
| IV.1. Introduction.....   | 27 |
| IV.2. réalisation du procédé « Stream Methane Reforming » sur HYSYS ..... | 27 |
| IV.2.1. Introduction des composants .....                                 | 27 |

|   |           |
|---|-----------|
| IV.2.2. Choix du modèle thermodynamique « Fluid Package » ..... | 28        |
| IV.2.3. Ajout des réactions .....                               | 29        |
| IV.2.4. Ajout des « Set Rxn » .....                             | 32        |
| IV.2.5. Introduction des courants de matière « Streams » .....  | 34        |
| IV.2.6. Installation des « Set Opérations » .....               | 34        |
| IV.2.7. Installation des réacteurs .....                        | 36        |
| IV.2.7.1. Installation du Reformer .....                        | 36        |
| IV.2.7.2. Installation du Combustor .....                       | 38        |
| IV.2.7.3. Shift Reactors .....                                  | 40        |
| IV.2.8.. Installation des « Adjusts » .....                     | 45        |
| IV.2.7.9. Création du « Spreadsheet » .....                     | 47        |
| IV.2.10. Resultats .....  | 50        |
| IV.2.11. Interprétation des résultats obtenus .....             | 52        |
| IV.2.12. PFD finale .....                                       | 54        |
| <b>Conclusion</b> .....   | <b>56</b> |

## La liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II.1:</b> Composition du gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées  | 12 |
| <b>Tableau II.2:</b> Exemple de la composition molaire d'une charge de gaz naturel .....   | 15 |
| <b>Tableau IV.1 :</b> Spécification des réactions de conversion .....  | 30 |
| <b>Tableau IV.2:</b> Définition des compositions et paramètres des courants de matière pour le « Reformer ».....                       | 34 |
| <b>Tableau IV.3:</b> Spécification de l'opération « SET1 ».....  | 35 |
| <b>Tableau IV.4:</b> Spécification de l'opération « SET2 ».....  | 35 |
| <b>Tableau IV.5:</b> Spécification de l'opération « SET3 ».....  | 36 |
| <b>Tableau IV.6 :</b> Spécification du réacteur « Reformer ».....  | 37 |
| <b>Tableau IV.7:</b> Débit molaire (lbmol/hr) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Reformer ».....                  | 38 |
| <b>Tableau IV.8:</b> Spécification du réacteur de combustion « Combustor ».....  | 39 |
| <b>Tableau IV.9 :</b> Débit molaires (lbmol/hr) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « <b>Combustor</b> ».....        | 40 |
| <b>Tableau IV.10 :</b> Spécification du réacteur « Combustor Shift ».....  | 41 |
| <b>Tableau IV.11 :</b> Spécification du réacteur « Shift Reactor1 .....  | 41 |
| <b>Tableau IV.12:</b> Spécification du réacteur « Shift Reactor 2 ».....   | 42 |
| <b>Tableau IV.13 :</b> Débit molaires (lbmol/hr) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « <b>Combustor Shift</b> »..... | 43 |
| <b>Tableau IV.14:</b> Débit molaires (lbmol/hr) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Shift Reactor 1 ».....         | 44 |
| <b>Tableau IV.15:</b> Débit molaires (lbmol/hr) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Shift Reactor 2 ».....         | 45 |
| <b>Tableau IV.16:</b> Spécification de l'opération Adjust « ADJ1 ».....  | 46 |
| <b>Tableau IV.17:</b> Spécification de l'opération Adjust « ADJ2.....  | 49 |

## La liste des figures

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure I.1:</b> FARTIAL.....  | 4         |
| <b>Figure I.2 :</b> Schéma de principe d'unité d'ammoniac.....   | 6.        |
| <b>Figure II.1 :</b> Diagramme du procédé de production du gaz synthèse par vaporeformage<br>.....   | 16        |
| <b>Figure II.2 :</b> Schéma de fonctionnement d'un réacteur de vaporeformage<br>« Reformer ».....  | 16        |
| <b>Figure II.3 :</b> Exemple de schéma du bloc vaporefomeur .....  | 18        |
| <b>Figure II.4 :</b> Schéma de fonctionnement d'un réacteur de combustion .....  | 19        |
| <b>Figure II.5 :</b> Schéma de fonctionnement des réacteurs de conversion « Shift reactor ».....   | 20        |
| <b>Figure III.1 :</b> Environnement de développement dans HYSYS.....   | 24        |
| <b>Figure III.2 :</b> Interface et différents composants de HYSYS .....  | 25        |
| <b>Figure IV.1 :</b> Liste des composants chimiques entrés pour la simulation .....  | <b>28</b> |
| <b>Figure IV.2 :</b> Choix du modèle thermodynamique.....  | 29        |
| <b>Figure IV.3 :</b> Exemple d'ajout d'une réaction de conversion « Rxn1 ».....  | 30        |
| <b>Figure IV.4 :</b> Exemple d'ajout d'une réaction d'équilibre « Rxn4 ».....  | 32        |
| <b>Figure IV.5 :</b> Attachement d'un ensemble de réaction « Combustor Rxn Set » au réacteur<br>« Combustor ».....   | 33        |
| <b>Figure IV.6:</b> Tab du »Spreadsheat ».....   | 48        |
| <b>Figure IV. 7:</b> Courbes des fractions molaires des composants (CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ) dans les<br>courants de sortie de tous les réacteurs..... | 52        |
| <b>Figure IV.8 :</b> Courbes du débit molaire des composants (CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ) dans les<br>courants de sortie de tous les réacteurs.....       | 53        |
| <b>Figure IV.9 :</b> Courbes des températures dans les courants de sortie de tous les<br>réacteurs.....  | 53        |
| <b>Figure IV.10 :</b> PFD final du procédé « Synthesiss Gas productio ».....   | 55        |

### Introduction générale

L'Algérie, en utilisant sa richesse en gaz naturel, a choisi une stratégie de développement de complémentarité entre l'industrie et l'agriculture par la création d'usines de production de fertilisants par des procédés à base d'ammoniac.

FERTIAL, complexe de production de fertilisants, est l'une des grandes usines productrice et exportatrice de l'ammoniac dans le monde qui utilise le gaz naturel et l'air atmosphérique, comme matières premières, pour la production d'ammoniac en utilisant l'eau de mer pour produire de la vapeur d'eau et comme fluide frigorigène.

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage et la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, plus de 90% de la production d'hydrogène est assurée à partir d'hydrocarbures. D'autres matières premières fossiles sont utilisées puisqu'elles contiennent aussi de l'hydrogène libérable grâce à l'énergie qu'elles peuvent facilement fournir par oxydation.

En dehors de la coproduction d'hydrogène en raffinage et pétrochimie, les procédés les plus attractifs de transformation d'hydrocarbures en hydrogène passent par le gaz de synthèse, mélange de ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Cependant le choix du procédé de fabrication optimal est intimement lié à l'utilisation finale du gaz de synthèse, car la majorité de l'hydrogène produit dans le monde est captif ; il conduit alors, dans des unités intégrées, à l'ammoniac et ses dérivés ou bien au méthanol.

Dans tous ces cas, les synergies sont habilement exploitées pour minimiser les coûts d'énergie et d'investissement afin de renforcer la compétitivité du produit final. Ainsi la production d'ammoniac - qui représente encore près de 38% des débouchés de l'hydrogène au niveau mondial, tous moyens de production confondus, juste derrière le raffinage, en forte augmentation avec près de 44% - exige, après la fabrication du gaz de synthèse, un reformage secondaire à l'air qui consomme l'oxygène de l'air en oxydant le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) tout en fournissant les quantités appropriées d'azote ( $\text{N}_2$ ) permettant la synthèse de l'ammoniac .

Ce travail, qui entre dans le cadre d'un projet de fin d'étude de master en génie pétrochimie dans le système LMD, démontre la simulation du procédé de production de gaz de synthèse par vaporeformage.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu sur le complexe fériol.

Le travail vise dans le deuxième chapitre à définir théoriquement le procédé de fabrication de l'ammoniac et détaille le procédé de la production de gaz de synthèse par vaporeformage en décrivant les étapes ou les unités opératoires nécessaires pour son processus de fabrication.

Ainsi, dans le troisième chapitre on donne une idée générale sur la simulation et son rôle à faciliter les recherches et l'optimisation au niveau industriel. On parle aussi des différents simulateurs qui existent et leurs modes de fonctionnement. Puis, on présente le logiciel utilisé pour faire notre simulation « HYSYS 3.2 » en expliquant brièvement son concept, ses différents composants et une description des étapes à suivre pour créer un projet de simulation sur ce logiciel.

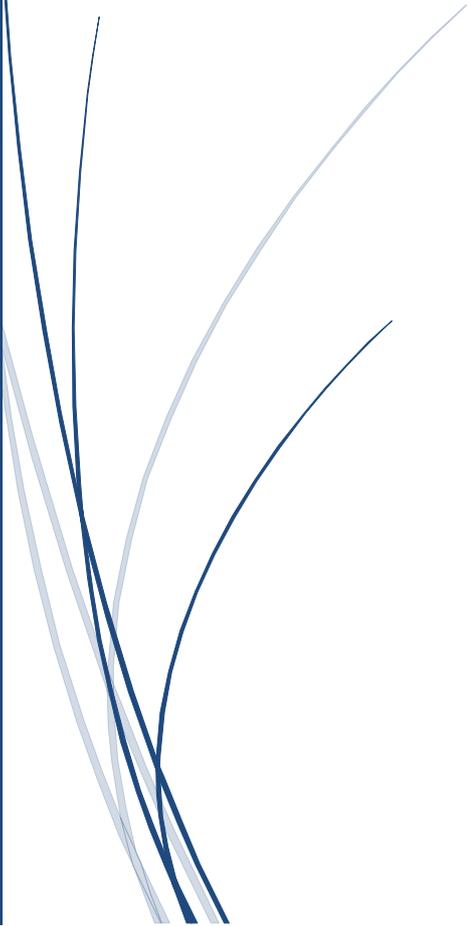
Enfin, le quatrième chapitre qui présente la partie pratique de notre travail, démontre la réalisation de la simulation du procédé de production de gaz de synthèse par vaporeformage « Synthesis gas production » étape par étape et une interprétation des résultats obtenus.



# Chapitre IV:

## Chapitre IV:

**Présentation du complexe**



### I.1. Introduction :

FERTIAL, société des fertilisants d'Algérie, est une société issue d'un partenariat signé en août 2005 entre le groupe algérien ASMIDAL et le groupe espagnole Grupo Villar Mir. Installée à Annaba et Arzew, l'entreprise a une capacité de production annuelle d'un million de tonnes d'ammoniac dont une partie est utilisée pour la production d'engrais azotés et phosphatés.

### I.2. Division Fertial :

L'entreprise FERTIAL est implantée sur deux sites ; le site de Annaba et celui d'Arzew.

❖ Usine d'Annaba :

Située dans la zone industrielle d'Annaba, l'usine s'étend sur une superficie de 103 hectares et emploie 700 personnes.

❖ Usine d'Arzew :

Située dans la zone industrielle d'Arzew (Oran), l'usine s'étend sur une superficie de 110 Hectares et emploie 520 personnes.

### I.3. Historique :

Avant l'engagement avec le groupe espagnol, FERTIAL avait signé en 1971 (ASMIDAL à l'époque) le contrat de construction d'ammoniac avec la société Française CREUSOTE LOIRE ENTREPRISE selon le procédé KELLOGG, et un deuxième contrat en juillet 1974 avec la société Autrichienne VOEST ALPINE pour la construction de deux unités d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium en plus d'unités d'utilités qui fonctionnent, toutes les deux, selon le procédé CHIMICO.

Sa capacité de production annuelle, entre les sites industriels d'Annaba et d'Arzew, est d'un million de tonnes d'ammoniac où une partie est réutilisée pour la production d'une large gamme d'engrais azotés et phosphatés, d'acide nitrique, de nitrate d'ammonium etc.

### I.4. Situation géographique du complexe :

Le complexe FERTIAL, d'une superficie de 110 ha avec un effectif de 520 employés, est situé au bord de la mer sur la plateforme industrielle d'Arzew à l'ouest d'Oran, à l'est d'Arzew et à l'ouest de Bethioua sur une superficie de 90 ha construite en 1970 et une autre zone de 20 ha construite en 1984.



**Figure I.1 : FERTIAL ARZEW**

### I.5. Organisation du complexe :

L'usine d'Arzew FERTIAL se compose de plusieurs directions :

- Direction de production.
- Direction de maintenance.
- Direction technique.
- Direction administration
- Direction ressources humaines.
- Direction finance.
- Direction sécurité.

Au complexe d'ammoniac et engrais azotés, la sécurité est instituée en département, et se compose de 03 services qui sont :

- Le service prévention.
- Le service intervention.
- Le service surveillance [1]

### I.6. Objectif du complexe :

FERTIAL a trois objectifs essentiels :

- ✓ valoriser les hydrocarbures par un traitement local.
- ✓ dégager un surplus pour l'exportation des engrais et de l'ammoniac.
- ✓ Satisfaire la demande nationale en matière d'engrais azoté.

FERTIAL dispose de plusieurs unités pour pouvoir réaliser ces objectifs :

- unités de production de l'ammoniac.
- unités de production de l'acide nitrique.
- unités de nitrate d'ammonium.
- Trois centres utilisés pour le traitement d'eau de mer, la production d'eau distillée et la production de vapeur d'eau.
- Un groupe turbo alternateur pour la production d'énergie électrique.
- Deux unités de stockages et de conditionnement des engrais.
- Un centre pour le stockage d'ammoniac.
- Un laboratoire pour les analyses chimiques et physiques.

### I.7. Procédé de fabrication de l'ammoniac :

Le schéma du procédé est présenté à la figure I.2

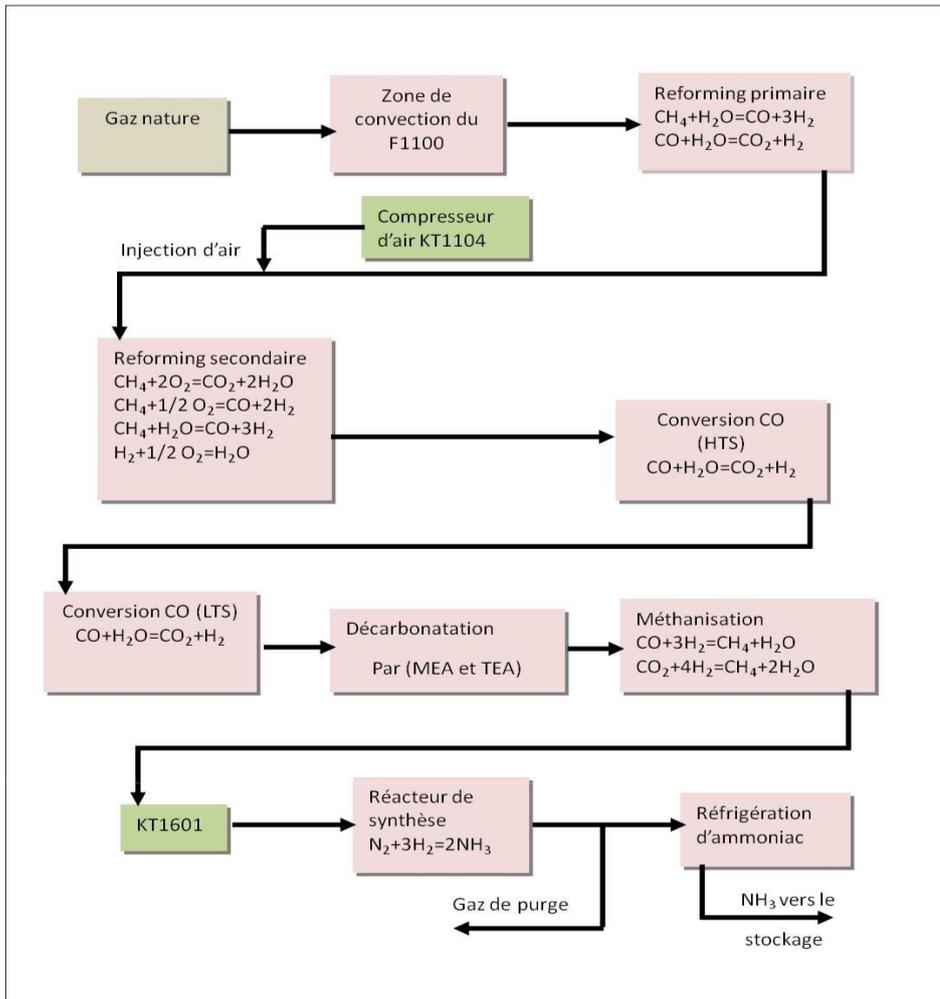


Figure I.2 : Schéma de principe d'unité d'ammoniac

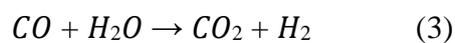
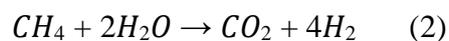
### I.7.1.Reforming à la vapeur:

Le procédé est effectué en deux étapes :

- Reforming Primaire.
- Reforming Secondaire.

#### Reforming Primaire :

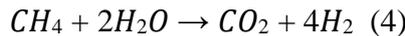
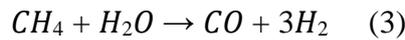
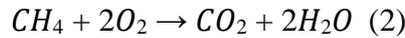
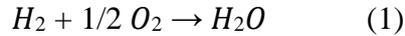
Le reforming primaire est une suite de réactions chimiques catalytiques qui sont :



Les réactions (1) et (2) sont endothermiques et la réaction (3) est exothermique.

### Reforming Secondaire :

Les principales réactions chimiques qui se passent dans le reforming secondaire sont :



Les réactions (1) et (2) sont exothermiques et les réactions (3) et (4) sont endothermiques.

Le gaz procédé, à la sortie du reforming secondaire, a une température de 970°C et une teneur en CH<sub>4</sub> inférieure à 0,45%.

### I.7.2. Conversion du CO

Le gaz venant de la chaudière de récupération est envoyé au convertisseur primaire R1102 à haute température (347°C à l'entrée et 440°C à la sortie) où le CO est convertie en CO<sub>2</sub>, ce qui réduit son taux de 12 à 2.8%.

Le CO<sub>2</sub> passe dans un convertisseur secondaire à basse température R1104 (210°C à l'entrée et 230°C à la sortie) où le CO sera réduite de 2.85 à 0.35%.

La réaction chimique qui se produit dans l'opération de conversion est la suivante :



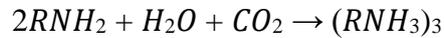
Le catalyseur utilisé dans le convertisseur primaire est constitué de 80% d'oxyde de fer et 8.5% d'oxyde de chrome.

Le catalyseur utilisé dans le convertisseur secondaire est de 56% d'oxyde de cuivre et 30% d'oxyde de zinc.

### I.7.3. Élimination de CO<sub>2</sub> (décarbonatation)

Le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau sont éliminés du gaz dans la section décarbonatation. Le gaz carbonique est éliminé par absorption successive avec une solution Triéthanolamine (TEA) et

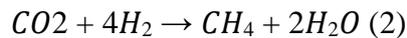
la Monoéthanolamine (MEA) jusqu'à 500ppm. La vapeur d'eau est éliminée par condensation.



Une partie du CO<sub>2</sub> éliminé du gaz est récupéré pour être envoyé au Complexe de production d'azote (LINDE GAS) et le reste est envoyé à l'atmosphère.

### I.7.4. Opération de méthanisation

Le CO et CO<sub>2</sub> résiduels sont transformés en méthane (CH<sub>4</sub>) dans l'opération de Méthanisation catalytique. La teneur en CO et CO<sub>2</sub>, à la sortie, doit être inférieure à 10ppm.



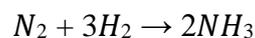
### I.7.5. Opération de compression du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse est comprimé dans cette phase de 160 à 234 bars pour être introduit au circuit de synthèse d'ammoniac

### I.7.6. Synthèse de l'ammoniac:

Le réacteur de synthèse R1701 est l'organe le plus important de toute l'unité. Le gaz traité est amené à une température de 350 – 410°C, permettant l'auto réaction en partie interne du réacteur en présence d'un catalyseur composé d'oxydes de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (91%).

La réaction exothermique de synthèse prend lieu et produit de l'ammoniac gazeux selon la réaction :



Le réacteur de synthèse est en position verticale et comprend une double enveloppe fonctionnant comme échangeur et trois lits catalytiques où la réaction de synthèse se produit.

Le méthane et l'argon ne sont pas des poisons pour le catalyseur mais, inertes dans la réaction, ils s'accumulent dans le recyclage du gaz non converti et sont éliminés par une purge continue.

Le four de démarrage F1701 est utilisé au moment de la mise en route de l'installation pour porter le gaz de synthèse à la température de réaction.

### **I.7.7. Opération de condensation :**

Le gaz converti, en quittant le réacteur de synthèse, passe dans une série d'échangeurs où il est refroidi jusqu'à 18°C pour la récupération de l'ammoniac liquide dans le ballon B1704.

### **I.7.8. Réfrigération de l'ammoniac :**

La réfrigération de l'ammoniac sert, d'une part, à refroidir l'ammoniac produit à -33°C avant de l'envoyer aux bacs de stockage et, d'autre part, de l'utiliser comme fluide réfrigérant dans l'installation.

### **I.7.9. Stockage de l'ammoniac :**

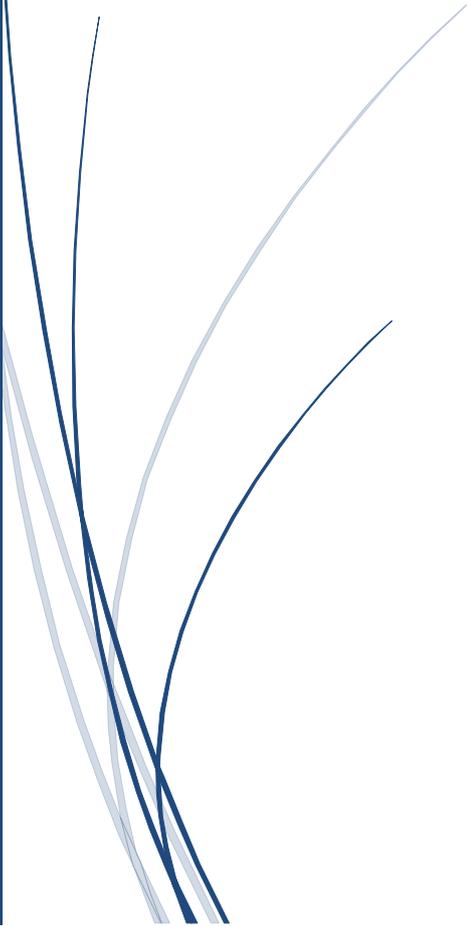
Le stockage de l'ammoniac s'effectue dans deux bacs,. Ils sont équipés d'indicateurs de niveau et de pression où l'ammoniac est stocké à pression atmosphérique à -33°C.

La synthèse de l'ammoniac nécessite l'injection de l'air sous pression. Ce dernier est injecté dans le réacteur via un turbocompresseur.



# Chapitre II :

**Généralité sur l'ammoniac et la production  
de gaz de synthèse**



### II .1. Introduction :

Le terme gaz de synthèse peut prêter à une interprétation très vaste. En réalité, il est d'usage de considérer qu'il s'applique à des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques ou celle de l'ammoniac.

On trouve systématiquement, dans les gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combinés ou non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. L'oxygène est pratiquement toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou dioxyde de carbone.

L'hydrogène est le composant essentiel du gaz de synthèse. L'azote est indispensable à la synthèse de l'ammoniac, mais serait inerte dans le cas des synthèses de produits organiques. Les hydrocarbures (gaz naturel ou plus rarement coupes pétrolières) sont la source principale de gaz de synthèse.

Les matières premières les plus légères font l'objet d'une conversion catalytique, utilisant la vapeur d'eau comme oxydant, appelée vaporeformage. Les charges les plus lourdes (résidus pétroliers, charbon, biomasse...) font l'objet d'une conversion à l'oxygène appelé oxydation partielle ou gazéification.

Après leur démarrage dans les années 1980, ces procédés de conversion sont devenus marginaux, mais connaissent depuis quelques années un regain d'intérêt, soit dans des contextes géographiques particuliers (Chine, Inde dans les années à venir), soit du fait de la raréfaction des débouchés futurs des résidus pétroliers (fuels à très haute teneur en soufre, coke de pétrole...) [2]

### II.2. Historique :

L'histoire du gaz de synthèse commence avec Sir Charles William Siemens en 1868 dans une communication scientifique faite à Londres. Mendeleïev, un chimiste russe, reprend le principe de gazéification vingt ans plus tard. En 1912, une première expérience dans une mine est organisée, à la suite de cette expérience, des résultats encourageants sont obtenus mais les travaux sont interrompus par la première guerre mondiale. De 1933 à 1940, des essais commencent en union soviétique dans cinq stations expérimentales. Mais quelques années plus tard, ces essais sont interrompus par la deuxième guerre mondiale.

## **Chapitre II: Généralité sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse**

La diffusion des résultats obtenus en URSS entraîne une prolifération d'expériences un peu partout dans le monde : États-Unis, Grande-Bretagne, Italie, Maroc, Belgique, etc. Cette fièvre retombe toutefois dans les années 1960 face à l'afflux du gaz naturel et de pétrole peu cher en provenance du Moyen-Orient et provoque un effondrement des prix sur le marché de l'énergie. Après cette période d'interruption, les essais reprennent aux États-Unis et en Europe à la suite des deux chocs pétroliers. Entre 1975 et 1990, la gazéification retrouve une croissance importante après l'embargo de 1973. Depuis les années 1990, les gouvernements américains et européens apportent une aide financière aux projets de gazéification.

### **II.3. Utilisations :**

L'hydrogène est le composant essentiel du gaz de synthèse. Il est déjà une matière de base dans l'industrie chimique et pétrochimique. Les utilisations industrielles de l'hydrogène sont principalement la fabrication d'ammoniac, qui sert de matière première pour l'industrie des engrais, mais aussi, bien que dans une moindre mesure, du méthanol ou pour le raffinage du pétrole et la désulfuration des carburants. Il est également utilisé dans l'industrie agroalimentaire (hydrogénation de graisses ou de sucre), la pharmacologie, l'électronique (fabrication des semi-conducteurs), l'industrie verrière et la métallurgie (traitement réducteur des métaux). Dans le cas particulier de l'industrie pétrolière, l'hydrogène est un sous-produit des réactions de craquage et de reformage mais il est aussi une matière première pour les réactions d'hydrocracking ou d'hydrotraitement [3].

### **II.4. Production du gaz de synthèse :**

Cette section présente les diverses voies possibles de production de gaz de synthèse :

- Vaporeformage en présence d'eau, adapté aux charges légères comme le gaz naturel ou le naphta (hydrocarbure liquide léger de la gamme des essences),
- puis l'oxydation partielle, aussi appelée gazéification, adaptée aux charges lourdes telles que les résidus pétroliers, le charbon ou la biomasse ligno-cellulosique,
- et enfin une technique mixte dite « reformage autotherme ».

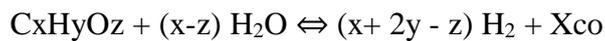
**II.4.1. Le vaporeformage :**

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (20 à 30 bar). Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Du fait des différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ( $H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$ ) ainsi que des hydrocarbures résiduels.

Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Il peut également l'être à partir de méthane ou de naphta. Selon la nature des hydrocarbures utilisés, appelés charge de vaporeformage, et la pureté d'hydrogène souhaitée, différents procédés existent.

**II.4.1.1. Procédé de vaporeformage :**

Une fois la charge désulfurée, la réaction générale de vaporeformage est la suivante :



Cette réaction s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires conduisant à la formation de méthane  $CH_4$ , de dioxyde de carbone  $CO_2$  et de carbone C. La quantité d'hydrogène produit dépend de la charge de vaporeformage. Des compositions type des gaz en sortie de vaporeformage sont données dans le tableau II.1

**Tableau II.1: Composition du gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées**

| Composition (VOL%)    | Méthane | Gaz naturel | GPL   | Naphta |
|-----------------------|---------|-------------|-------|--------|
| <b>CH<sub>4</sub></b> | 3,06    | 2,91        | 2,39  | 2,12   |
| <b>CO</b>             | 12,16   | 12,62       | 13,62 | 14,17  |
| <b>CO<sub>2</sub></b> | 9,66    | 10,40       | 12,73 | 14,19  |
| <b>H<sub>2</sub></b>  | 75,12   | 73,98       | 71,86 | 69,52  |
| <b>N<sub>2</sub></b>  | -       | 0,09        | -     | -      |

## Chapitre II: Généralité sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse

(Pression : 24 bars, température : 850°C, H<sub>2</sub>O/C = 4)

La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction dite « Water Gas Shift » qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> selon l'équilibre suivant :



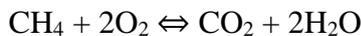
Avec un rapport H<sub>2</sub>O/CO de 3, cette réaction est totale à partir de 250°C. Pour des teneurs plus faibles en eau des réactions secondaires se produisent conduisant à la formation d'hydrocarbures ou de composés oxygénés.

### II.4.1.2. L'oxydation partielle :

L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation ménagée en présence d'oxygène. Cette réaction a lieu à haute température (1200 à 1500°C) et pression élevée (20 à 90 bar) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur.

### II.4.2. Procédé d'oxydation partielle :

La réaction générale d'oxydation partielle est la suivante :



Cette réaction globale est la résultante de nombreuses réactions intervenant dans le mélange.

Dans une deuxième étape, à température très élevée, se produisent des réactions secondaires :

- L'hydrocraquage (formation de méthane CH<sub>4</sub> et de carbone C à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène H<sub>2</sub>),
- la gazéification à la vapeur du carbone C (formation d'hydrogène H<sub>2</sub> et de monoxyde de carbone CO à partir de carbone C et d'eau),
- le reformage,
- la réaction de « Water Gas Shift »,
- la conversion du soufre (formation de sulfure de carbonyle COS et d'hydrogène H<sub>2</sub> à partir de sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S et de monoxyde de carbone CO).

### II.4.3. Le reformage autotherme

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage.

Ce procédé sert à compenser les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz obtenu est : 68% H<sub>2</sub>, 20% CO, 10% CO<sub>2</sub>, un peu de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>. [3].

### II.5. Production du gaz de synthèse par vaporeformage :

Le vaporeformage (connu sous le sigle SMR « Stream Methane Reforming » qui signifie "reformage du méthane à la vapeur") est basé sur la dissociation de molécules carbonées (méthane) en présence de vapeur d'eau et de chaleur. C'est le procédé qui est aujourd'hui le plus utilisé au niveau industriel pour la production du dihydrogène.

#### II.5.1. Charges du vaporeformage « Feed » :

La production de gaz de synthèse par vaporeformage utilise des charges légères, principalement du gaz naturel, mais aussi du gaz combustible de raffinerie, du gaz de pétrole liquéfié (propane, butane) ou du naphta léger.

- Exemple d'une charge de gaz naturel :

Tableau II.2: Exemple de la composition molaire d'une charge de gaz naturel

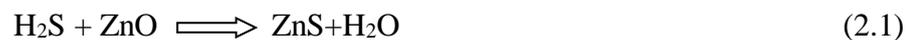
| Composant          | Composition molaire % |
|--------------------|-----------------------|
| Méthane            | 87.0 - 96.0           |
| Ethane             | 1.8 - 5.1             |
| Propane            | 0.1 - 1.5             |
| i-Butane           | 0.01 - 0.3            |
| n-Butane           | 0.01 - 0.3            |
| i-Pentane          | traces - 0.14         |
| n-Pentane          | traces - 0.04         |
| Hexanes            | traces - 0.06         |
| Azote              | 1.3 - 5.6             |
| Dioxyde de carbone | 0.1 - 1.0             |
| Oxygène            | 0.01 - 0.1            |
| Hydrogène          | traces - 0.02         |

### II.5.2. Prétraitements des charges :

Les charges doivent être exemptes d'impuretés pouvant désactiver les catalyseurs utilisés, principalement le soufre, qui doit être en quantité très faible dans la charge (quelques ppm) et est éliminé totalement dans le prétraitement incorporé à l'unité de vaporeformage.

La teneur résiduelle maximale admissible en soufre est de 0,1 ppm vol.

L'élimination complète du soufre se fait par combinaison irréversible du sulfure d'hydrogène avec de l'oxyde de zinc selon la réaction suivante :



### II.5.3. Description du procédé de production du gaz de synthèse:

Dans le procédé général de la production du gaz de synthèse par vaporeformage on distingue

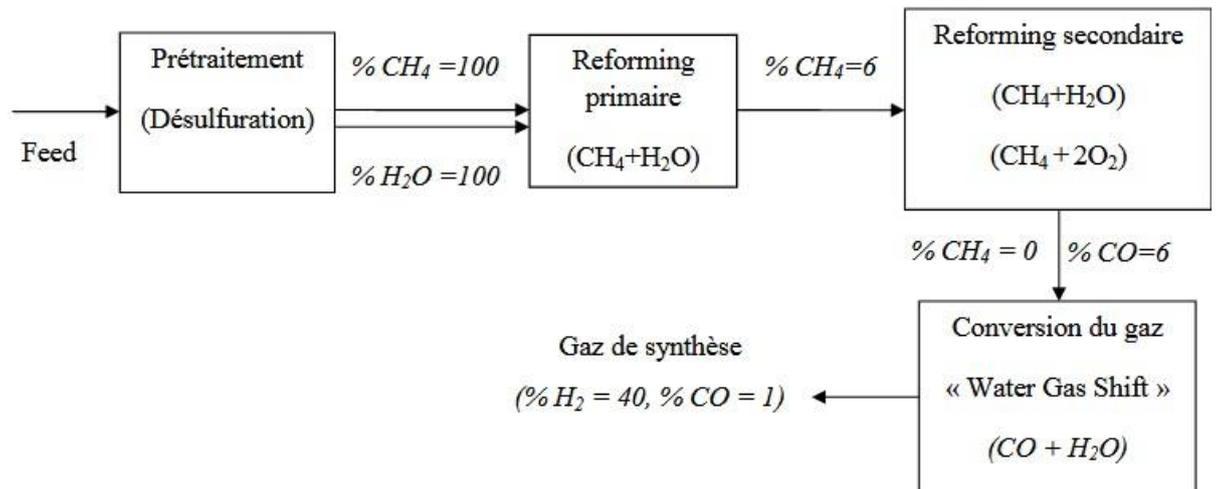
trois étapes majeures :

1. Le Reforming primaire : au niveau du réacteur de vaporeformage ou « Reformer ».
2. Le Reforming secondaire : procédé mixte de vaporeformage et oxydation du méthane

## Chapitre II: Généralité sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse

(combustion) au niveau du réacteur ou chambre de combustion « Combustor »

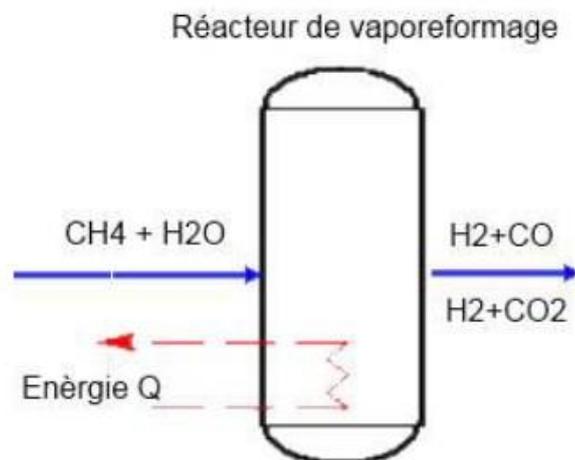
3. La conversion du gaz (CO en CO<sub>2</sub>), la réaction « Water Gas Shift » au niveau des réacteurs de transformation « Shift Reactors »



**Figure II.1** : Diagramme du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage.

### II.5.3.1. Le reforming primaire :

Le procédé principal de vaporeformage est le reforming primaire, il se déroule au niveau du réacteur de vaporeformage « Reformer » (Figure II.2)

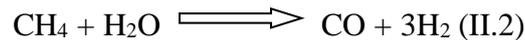


**Figure II.2** : Schéma de fonctionnement d'un réacteur de vaporeformage « Reformer ».

## Chapitre II: Généralité sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse

Une charge de gaz naturel réagit avec une autre de vapeur d'eau en présence de la chaleur produisant un mélange d'hydrogène (H<sub>2</sub>), monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Les réactions de conversions qui se réalisent dans le réacteur de vaporeformage sont les suivantes :



Les réactions (2.2) et (2.3) sont fortement endothermiques dont les rendements sont d'autant meilleurs que la réaction est effectuée à température élevée favorisées par de faibles pressions parce qu'elle génère une expansion gazeuse importante. Les réactions endothermiques consomment de la chaleur, cela nécessite l'introduction d'un courant d'énergie dans le réacteur pour maintenir et conserver la température du courant sortant.

Ces réactions sont thermodynamiquement équilibrées, ce qui signifie que même si on laisse tout le temps nécessaire à la réaction chimique pour s'effectuer, une partie de la charge ne réagit pas et reste mélangée aux produits. Dans le cas du vaporeformage, ceci se traduit par une fraction significative de méthane (CH<sub>4</sub>) et de monoxyde de carbone (CO) à la sortie du réacteur.

A la sortie de la zone catalytique, le gaz produit est à une température de 900°C environ, et doit être refroidi très rapidement pour éviter la corrosion du réacteur due au mélange CO et hydrogène (phénomène appelé « metal dusting »).

Outre le réacteur de vaporeformage contient aussi un générateur de vapeur, ou rebouilleur, un brûleur et un échangeur de préchauffage. Cet ensemble, nommé "bloc vaporeformeur" est détaillé dans la figure (II.2).

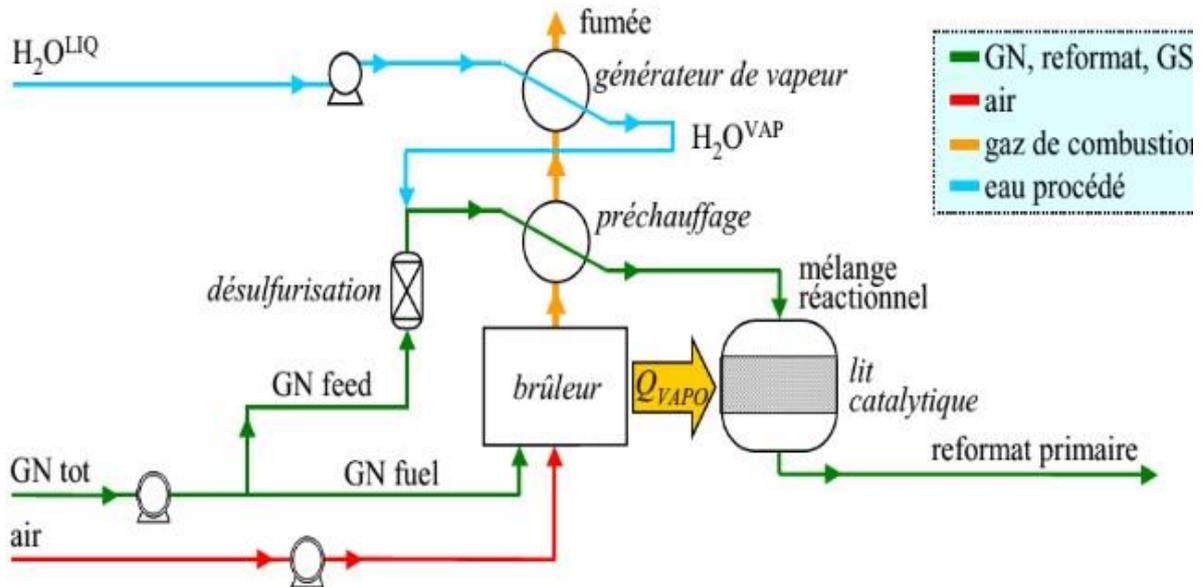


Figure II.3 : Exemple de schéma du bloc vaporeformeur.

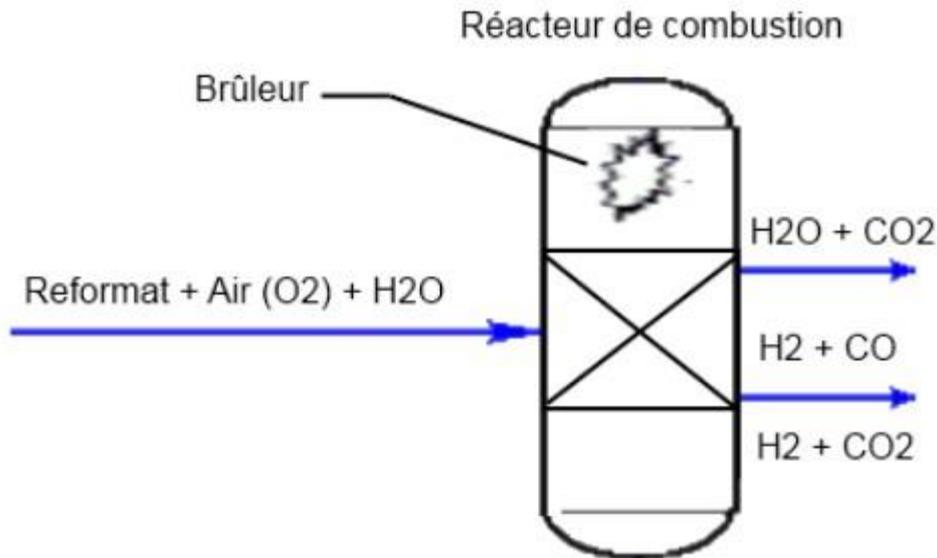
Le réacteur tubulaire de vaporeformage est dimensionné pour que l'équilibre soit atteint en sortie et chauffé par un brûleur externe.

Le débit de vapeur d'eau du procédé est envoyé en mélange avec la charge du gaz naturel traité (désulfuré) dans le lit catalytique de vaporeformage pour produire le reformat primaire en contrôlant son débit pour ajuster le rapport de la vapeur d'eau sur la charge du gaz naturel à une valeur comprise entre 1 et 2. [4]

### II.5.3.2. Le reforming secondaire :

Le réacteur de reforming secondaire (réacteur de combustion) « combustor » (Figure II.4) regroupe deux différentes techniques :

- ❖ Un vaporeformage.
- ❖ Une combustion (oxydation du méthane).



**Figure II.4 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur de combustion.**

Le mélange (Reformat) sorti du « Reformer » entre dans un réacteur adiabatique de combustion (Figure II.4) où il se transforme en deux étapes (vaporeformage puis oxydation).

Les réactions qui se réalisent sont les suivantes :

- Celles de vaporeformage (endothermiques) :



- Celle de combustion (exothermique) :



La chaleur nécessaire pour les réactions endothermiques de vaporeformage (II.2) et (II.3) est fournie par la chaleur produite de la réaction exothermique d'oxydation (II.4). Ce qui empêche la nécessité d'un courant d'énergie pour ce réacteur.

### II.5.3.3. Le procédé de conversion de CO en CO<sub>2</sub> « Water Gas Shift » :

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 en aval du

## Chapitre II: Généralité sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse

vaporeformeur. Cette réaction contribue pour 15 % environ de la production totale d'hydrogène.

La réaction de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau est connue et mise en œuvre depuis fort longtemps. Sa simplicité et l'absence de réactions secondaires ont fait considérer cette réaction du gaz à l'eau (« Water Gas Shift » WGS) :



Les réacteurs de conversion (Figure II.6) ce sont des enceintes de forme cylindrique, installées verticalement. Le refroidissement des gaz est pratiquement toujours extérieur au réacteur. Le but de mettre trois réacteurs est d'assurer l'élimination du CO et sa conversion en CO<sub>2</sub>.

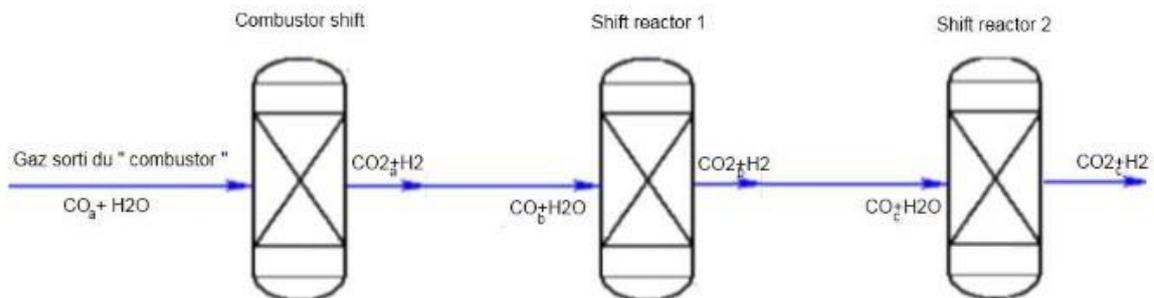


Figure II.5 : Schéma de fonctionnement des réacteurs de conversion « shift reactors ».

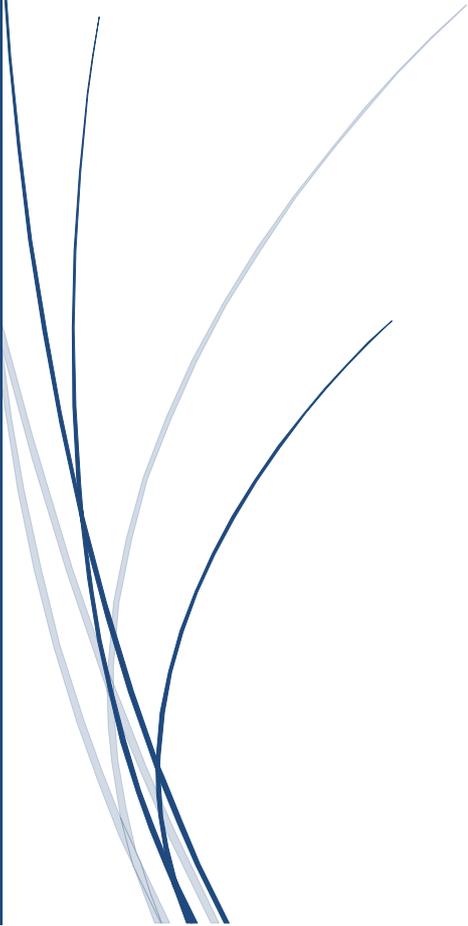
## Chapitre II: Généralité sur l'ammoniac et la production de gaz de synthèse



# Chapitre IV:

## Chapitre IV:

Simulation des procédés



## Chapitre III : Simulation des procédés

### III.1. Introduction :

La simulation est un outil utilisé par le chercheur ou l'ingénieur pour étudier les résultats d'une action sur un élément sans réaliser une expérience réelle permettant d'analyser le comportement du système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser de différents scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé.

### III.2. Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs :

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution des équations de bilan de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, et fournissent des informations de base pour la conception.

Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement des équipements, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires.

Les simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres de la détention du vapeur,...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

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

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour « Process Flow Diagram »).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.

- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles. Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent à partir des données des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, qui puisse aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab.[5]

#### III.3. Modes de fonctionnement des simulateurs :

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur: statique (ou stationnaire) et dynamique Les simulateurs statiques résolvent des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre), tandis que les simulateurs dynamiques permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles. Les simulateurs industriels sur la thermodynamique les plus connus mondialement sont Statiques: (ASPEN PLUS) de Aspen Technologies, (Design II) de WinSim, (HYSYS) Hyprotech, (PRO/II) Sciences de la simulation, PROSIM • Dynamiques : (HYSYS) Hyprotech, (ASPEN DYNAMICS) Aspen Technologies, (Conception) II) de WinSim. (DYMSYM) Simulation Sciences inc. Selon Winter Winter, 1992 les simulateurs dynamiques sont en passe de se substituer aux simulateurs en régime permanent. Par exemple, (HYSYS) Hyprotech peut passer de la simulation d'un régime permanent à celle d'un régime transitoire par un simple «<< click ». [6]

#### III.4. Concepts de base du simulateur HYSYS :

HYSYS a los caractéristiques suivantes:

C'est un simulateur de conception Object-Oriented », c'est-à dire que tout changement effectué sur un élément est diffusé dans tout le modèle. C'est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion des événements «<<Event driven, c'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de mime que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Deuxièmement, il allie le concept de simulation modulaire à celui de résolution non-séquentielle. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du « Flowsheet » [7]

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'une simulation dans le simulateur HYSYS.

### III.4.1. Description et composants de HYSYS 3.2:

- « **Flowsheet** » : c'est un ensemble d'objets « **Flowsheet Elements** » (courants de matière, d'énergie et opérations unitaires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique « **Fluid Package** ». Ce simulateur de Architecture « **Multi-Flowsheets** » : il n'y a pas de limite par rapport au nombre de « **Flowsheet** ». On peut préalablement construire des « **Flowsheets** » pour les utiliser dans Une autre simulation, ou organiser la description de procédés complexes en le fragmentant en sous- Flowsheets qui sont des modèles plus brefs (ceci permet de hierarchiser un processus très complexe).
- « **Fluid Package** » : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.
- « **Process Flow Diagram** » : C'est une représentation du procédé sous forme de diagramme composé d'opérations unitaires (représentées par des symboles) qui sont connectées par des courants ou «Streams ».
- « **Workbook** » : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.

### III.4.2 Environnements de HYSYS :

Il existe 5 environnements de développement pour introduire et manipuler l'information dans le simulateur:

- **Environnement « Basis Manager »** : cet environnement permet de créer et modifier le «**Fluid Package** ».
- **Environnement «Oil Characterization** »: il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.

- **Environnement « Main Flowsheet »**: il permet de définir la topologie du «Flowsheet» principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et «Sub-Flowsheets » qui constituent le procédé simulé.
- **Environnement « Sub-Flowsheet »**: il permet de définir la topologie d'un sous-ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres «Sub-Flowsheet »).
- **Environnement « Column »**: c'est un environnement particulier permettant de définir la topologie des colonnes (distillation, absorption,...). Il possède ses propres « Flowsheet», « Fluid Package», «PFD » et « Workbook» <sup>[5]</sup>

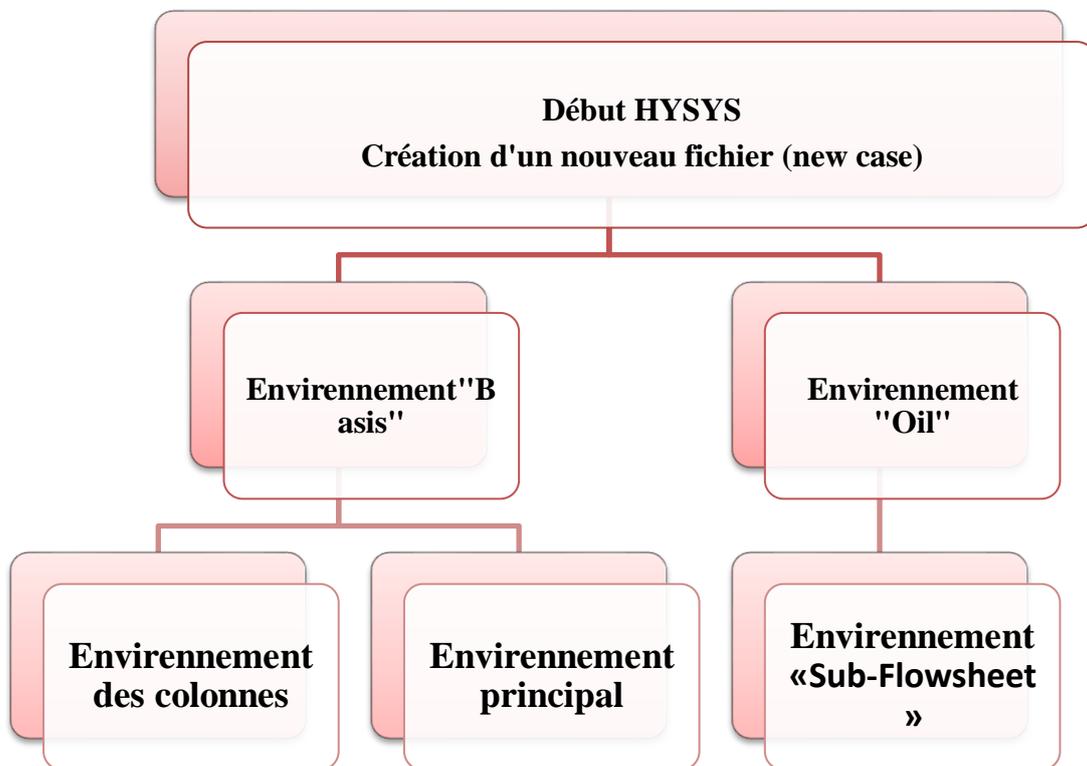


Figure III.1 : Environnement de développement dans HYSYS

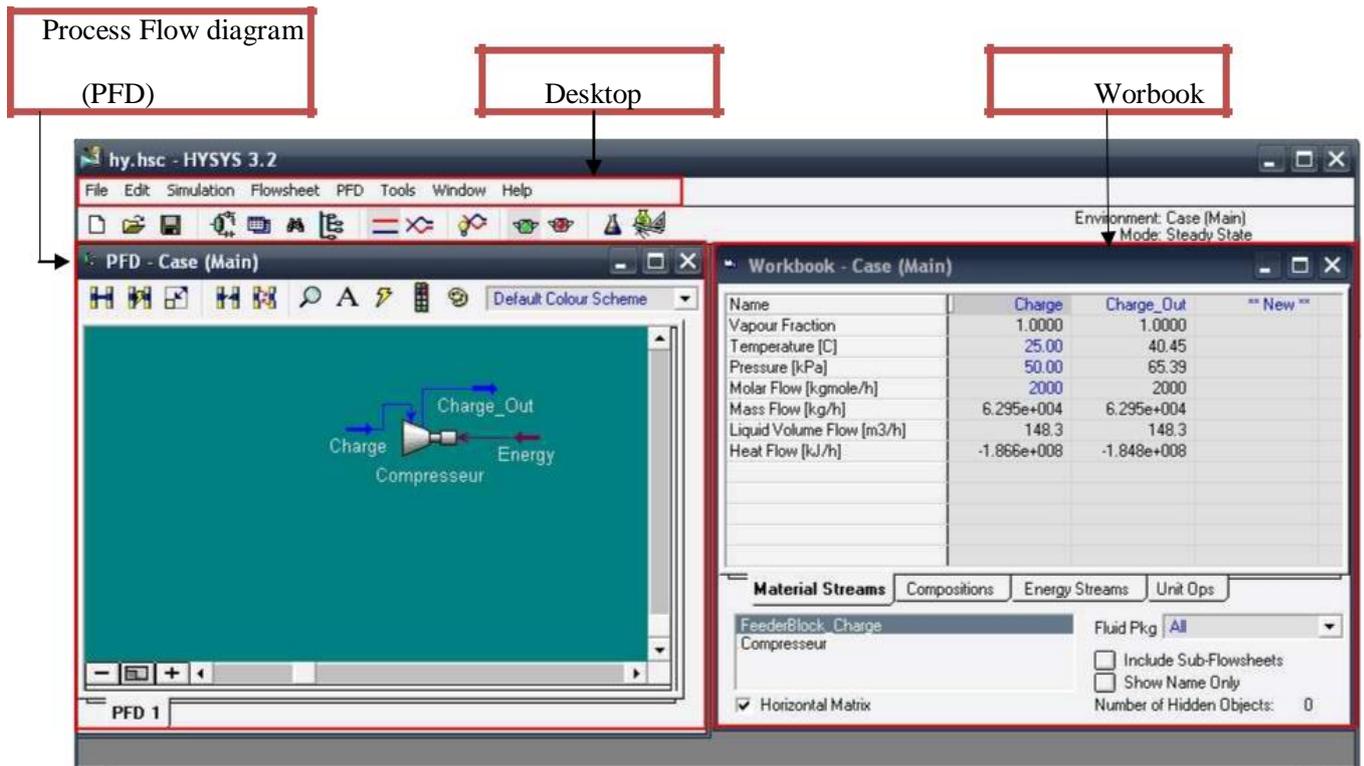


Figure III.2 : Interface et différents composants de HYSYS.

### III.5. Caractéristiques principales de HYSYS :

Cette partie décrit brièvement les caractéristiques importantes qui font de HYSYS une plateforme de simulation et de développement très puissante.

- « **The Integrated Engineering Environment** » : Toutes les applications nécessaires sont utilisées dans un environnement de simulation commun.
- Il intègre la possibilité d'une modélisation dans un état stable ou stationnaire et en régime dynamique.
- Programmation de HYSYS : HYSYS contient un « **Internal Macro Engine** » qui supporte la même syntaxe que Microsoft Visual Basic On peut automatiser différentes tâches dans HYSYS sans avoir besoin d'un autre programme.

Les caractéristiques de HYSYS sur la manière dont sont réalisés les calculs :

- Gestion des événements (« **Event Driven** »): HYSYS combine le calcul interactif (les calculs sont exécutés automatiquement chaque fois que l'on fournit une nouvelle information) avec un accès instantané à l'information (à tout moment on peut avoir accès à l'information depuis n'importe quel environnement de simulation).
- Gestion intelligente de l'information (« **Built-in Intelligence** ») : Les calculs des propriétés thermodynamiques s'effectuent instantanément et automatiquement dès qu'une nouvelle information est disponible.
- Opérations Modulaires: Chaque courant ou unité d'opération peut réaliser tous les calculs nécessaires, en utilisant l'information soit indiquée dans l'opération ou communiquée depuis un courant L'information est transmise dans les deux directions à travers les « **Flowsheets**».
- Algorithme de résolution non séquentielle on peut construire des « **Flowsheets**» dans n'importe quel ordre.

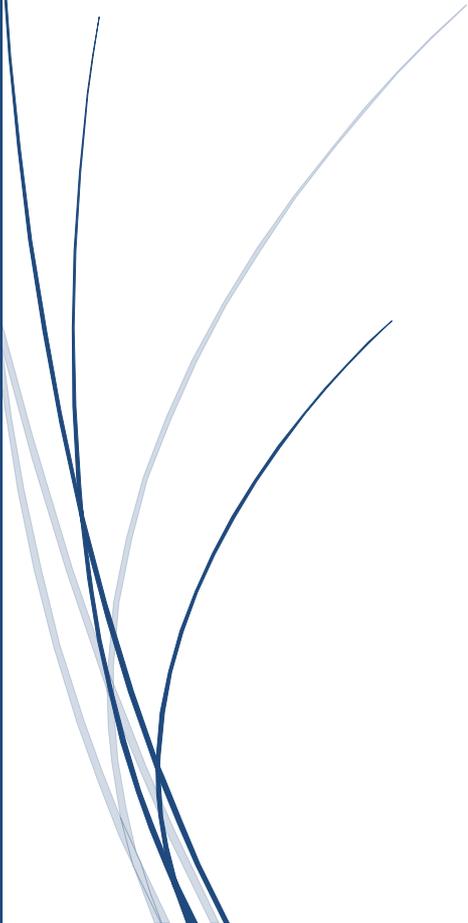
### III.6. Conclusion :

Dans ce chapitre on a présenté une explication brève de la simulation d'une manière générale, et le simulateur HYSYS 32 d'une manière détaillée ainsi qu'une description des étapes suivies pour réaliser un projet de simulation.



# Chapitre IV:

**Simulation du procédé de production du gaz  
de synthèse par vaporeformage**



### IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, on utilise le logiciel HYSYS 3.2 pour réaliser la simulation du procédé de la production du gaz de synthèse par vaporeformage « Synthesis Gas Production ». L'objectif d'utiliser ce simulateur est d'obtenir des résultats proches du procédé réel afin de valoriser l'idée et d'optimiser le procédé.

La production de gaz de synthèse est une partie importante du processus global de synthèse de l'ammoniac. La conversion du gaz naturel en alimentation de l'usine d'ammoniac est modélisée à l'aide de trois réactions de conversion et d'une réaction d'équilibre. Pour faciliter la production d'ammoniac. Dans un processus de gaz de synthèse typique, quatre réacteurs sont nécessaires. Ce modèle nécessite cinq réacteurs car les réactions de conversion et d'équilibre ne peuvent pas être placées dans le même ensemble réactionnel et ne peuvent donc pas être placées dans le même réacteur.

### IV.2. Réalisation du procédé « Stream Methane Reforming » sur HYSYS :

Pour réaliser la simulation du procédé SMR par le simulateur HYSYS, il est nécessaire de passer par les étapes suivantes :

#### IV.2.1. Introduction des composants :

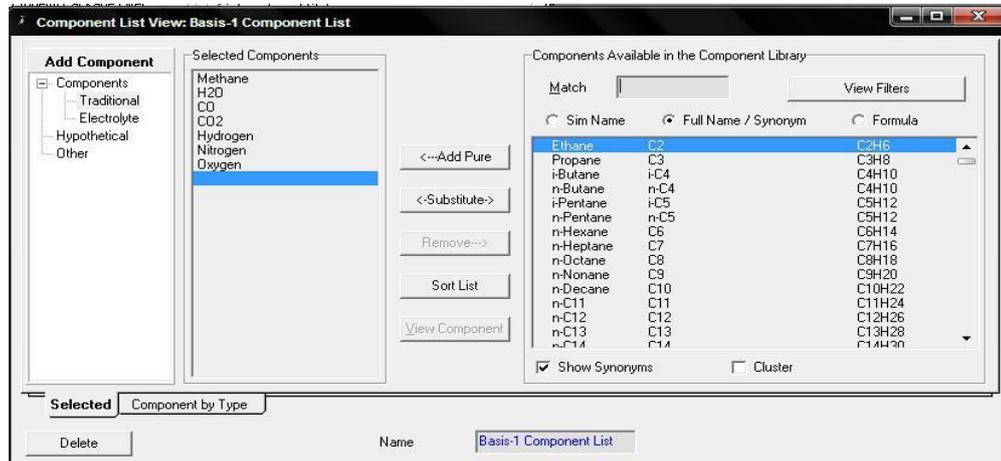
Au début il faut designer à HYSYS la composition chimique des fluides qu'on veut utiliser dans le cycle. Dans notre cas il faut définir la composition du gaz naturel entré et les composants utilisés aussi dans les autres courants : le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ). Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), l'azote ( $\text{N}_2$ ) et l'oxygène ( $\text{O}_2$ ).

Il y a deux étapes générales dans cette simulation de processus :

- a) Configuration. Dans cette étape, le package Fluid, les ensembles de réactions et les composants de réaction sont sélectionnés.
- b) Simulation en régime permanent. Le boîtier sera construit en régime permanent avec les unités clés suivantes :
  - Reformer : Un réacteur de conversion dans lequel la plus grande partie du méthane réagit avec de la vapeur pour produire de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

- Combostar : Un deuxième réacteur de conversion, qui prend le produit du reformeur, un courant d'air et un peigne. Courant de vapeur comme alimentation du réacteur
- Shift Reactors : Une série de réacteurs à l'équilibre dans lesquels se produit la réaction de conversion eau-gaz.



**Figure IV.1** : liste des composants chimiques entrée pour la simulation

### IV.2.2. Choix du modèle thermodynamique « Fluid Package » :

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

On utilise l'équation de **Peng Robinson**.

Les équations de **Peng-Robinson** (PR) et de **Soave-Redlich-Kwong** (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie des hydrocarbures et particulièrement pour le raffinage et le traitement de gaz. Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique), un temps de simulation relativement court et surtout qu'elles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés. [8]

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

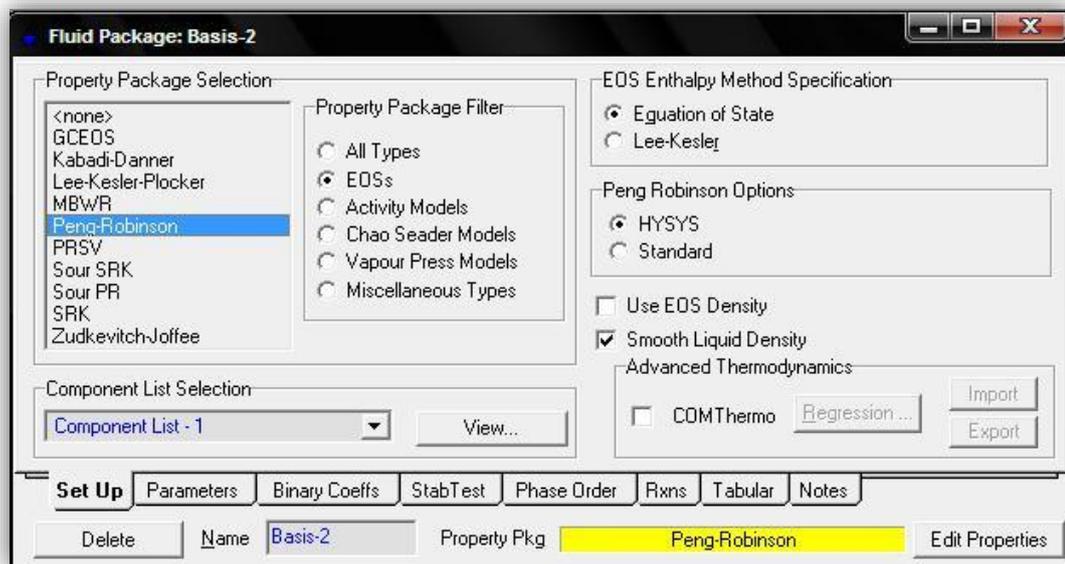
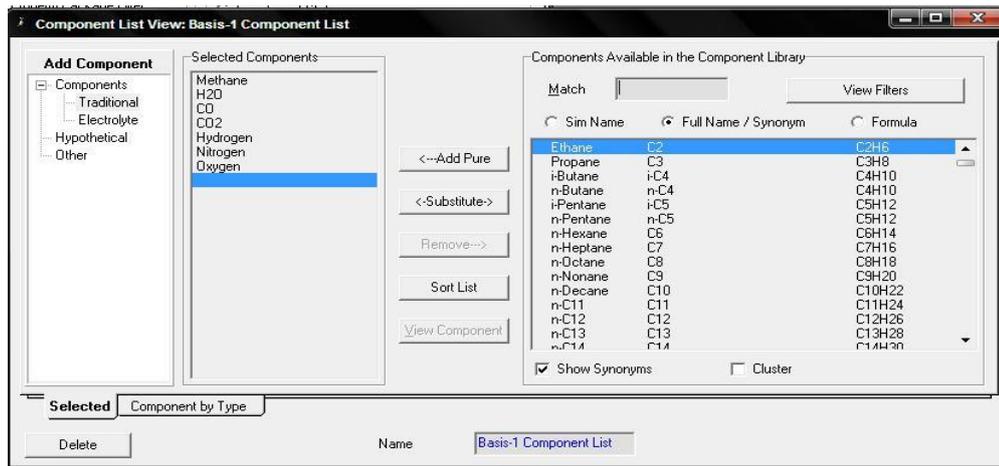


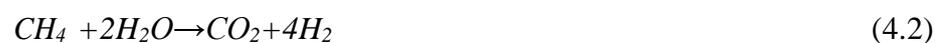
Figure IV.2 : Choix du modèle thermodynamique

### IV.2.3. Ajout des réactions

Dans notre application on a trois réactions de conversion (4.1), (4.2) et (4.3) et une réaction d'équilibre à introduire (4.4).

#### a - Réactions de conversion :

On introduit ces trois réactions de conversion



## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

Selon les spécifications suivantes

**Tableau IV.1 : Spécifications des réactions de conversion**

| <b>Rxn -1</b> |                          |              |
|---------------|--------------------------|--------------|
| Stoichiometry | Component (Stoich.coeff) | Methane(-1)  |
|               |                          | Water (-1)   |
|               |                          | CO (1)       |
|               |                          | Hydrogen (3) |
| Basis         | Base Component           | Methane      |
|               | Rxn Phase                | VapourPhase  |
|               | Conversion               | 40% (CO)     |

| <b>Rxn -2</b> |                          |                     |
|---------------|--------------------------|---------------------|
| Stoichiometry | Component (Stoich.coeff) | Methane (-1)        |
|               |                          | Water (-2)          |
|               |                          | CO <sub>2</sub> (1) |
|               |                          | Hydrogen (4)        |
| Basis         | Base Component           | Methane             |
|               | Rxn Phase                | VapourPhase         |
|               | Conversion               | 30% (CO)            |

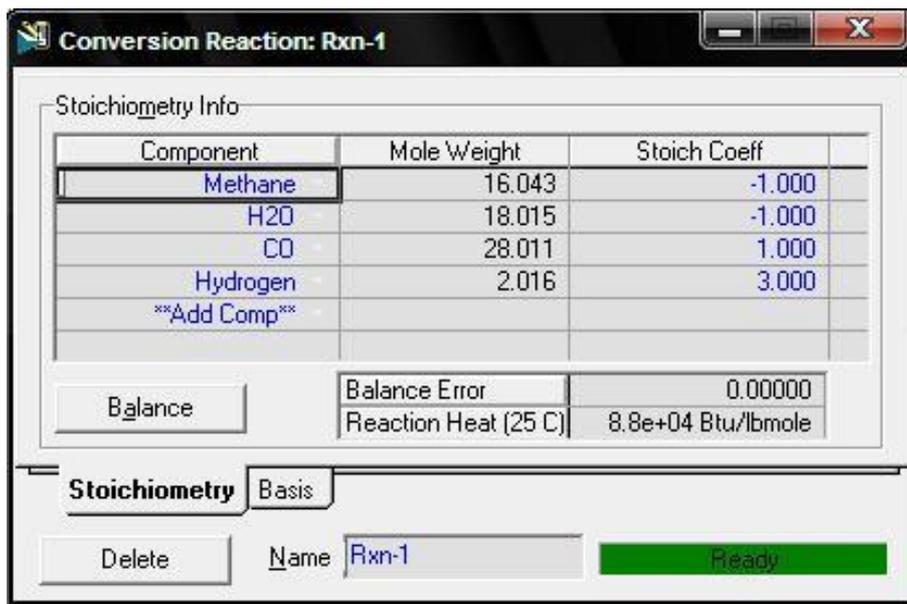
| Rxn -3        |                          |                     |
|---------------|--------------------------|---------------------|
| Stoichiometry | Component (Stoich.coeff) | Methane(-1)         |
|               |                          | Oxygen (-2)         |
|               |                          | CO <sub>2</sub> (1) |
|               |                          | Water (2)           |
| Basis         | Base Component           | Methane             |
|               | Rxn Phase                | VapourPhase         |
|               | Conversion               | 100% (CO)           |

**b - Réaction d'équilibre :**

HYSYS a déjà une base de données pour les réactions d'équilibre, on choisit la suivante :



On va sur le tab « **Réactions** » et on ajoute nos réactions en utilisant leurs coefficients stœchiométriques.



**Figure IV.3 :** Exemple d'ajout d'une réaction de conversion « Rxn1 »

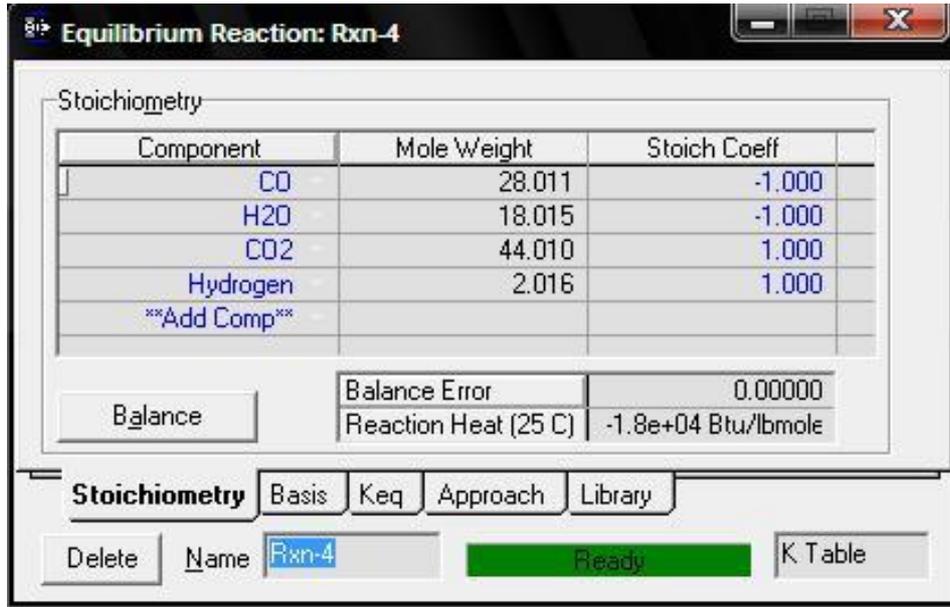


Figure IV.4 : Exemple d'ajout d'une réaction d'équilibre « Rxn4 ».

#### IV.2.4. Ajout des « Set Rxn » :

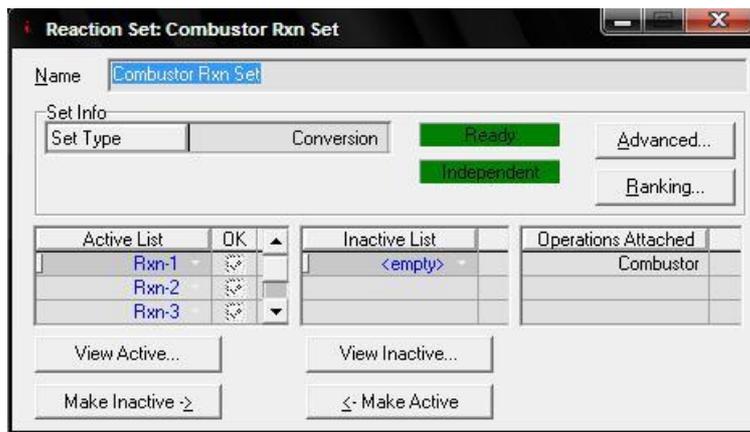
On introduit des « Set Rxn » qui sont des ensembles des réactions présentes dans chaque réacteur. Il faut ensuite les ajouter au « **Fluid packages** » en appuyant sur le bouton

« **Add to FP** » du tab des « **Reactions** », on répète cette action pour chaque « **Set Rxn** ».

Les « **Set Rxns** » qu'on doit définir sont :

| Reaction Set Name        | Active Reaction  |
|--------------------------|------------------|
| <b>Reformer Rxn Set</b>  | Rxn1, Rxn2       |
| <b>Combustor Rxn Set</b> | Rxn1, Rxn2, Rxn3 |
| <b>Shift Rxn Set</b>     | Rxn4             |

## Chapitre IV : Simulation du procédé d production du gaz de synthèse par vaporeformage



**Figure IV.5 :** Attachement d'un ensemble de réactions « Combustor Rxn Set » au réacteur « Combustor ».

### IV.2.5. Introduction des courants de matière « Streams » :

On Introduit les courants de matière selon les données suivantes :

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

**Tableau IV.2 :** Définition des compositions et paramètres des courants de matière pour le « Reformer ».

| Courant                      | Natural Gas | Reformer Stream | Air    | Comb. Steam |
|------------------------------|-------------|-----------------|--------|-------------|
| Température [F]              | 700.0       | 475.0           | 60.0   | 475.0       |
| Pression [Psia]              | 500         | /               | /      | /           |
| Débit molaire [lbmole/hr]    | 200.0       | 520.0           | 200.00 | 300.00      |
| Comp Mole (CH <sub>4</sub> ) | 1.0000      | 0.0000          | 0.0000 | 0.0000      |
| Comp Mole (H <sub>2</sub> O) | 0.0000      | 1.0000          | 0.0000 | 1.0000      |
| Comp Mole (CO)               | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000 | 0.0000      |
| Comp Mole (CO <sub>2</sub> ) | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000 | 0.0000      |
| Comp Mole (H <sub>2</sub> )  | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000 | 0.0000      |
| Comp Mole (N <sub>2</sub> )  | 0.0000      | 0.0000          | 0.7900 | 0.0000      |
| Comp Mole (O <sub>2</sub> )  | 0.0000      | 0.0000          | 0.2100 | 0.0000      |

### IV.2.6. Installation des « Set Operations » :

On installe les « **Set operations** » données pour spécifier le rapport entre les pressions des courants et les autres paramètres en commun, pour que le réacteur soit calculé quand on l'installe.

**SET-1 :** Contrôle la pression du courant de la vapeur d'eau « **Reformer Stream** » entrant dans le réacteur de vaporeformage, qui doit être égale à celle du courant « **Natural Gas** ».

**Tableau IV.3** : Spécifications de l'opération « SET1 ».

| <i>Set [Set1]</i> |                 |                |
|-------------------|-----------------|----------------|
| Connections       | Target object   | Reformer steam |
|                   | Target variable | Pressure       |
|                   | Source object   | Natural gas    |
| Parameters        | Multiplier      | 1              |
|                   | Offset          | 0              |

**SET-2** : Contrôle la pression du courant de vapeur d'eau « **Comb Steam** » entrant dans le réacteur de combustion, qui doit être égale aussi à celle du courant « **Natural Gas** ».

**Tableau IV.4** : Spécifications de l'opération « SET2 ».

| <i>Set [Set2]</i> |                 |             |
|-------------------|-----------------|-------------|
| Connections       | Target object   | Comb. Steam |
|                   | Target variable | Pressure    |
|                   | Source object   | Natural gas |
| Parameters        | Multiplier      | 1           |
|                   | Offset          | 0           |

**SET-3** : Contrôle la pression du courant d'air « **Air** », qui doit être égale à celle du courant « **Natural Gas** ».

**Tableau IV.5** : Spécifications de l'opération « SET3 ».

| <i>Set [Set3]</i> |            |              |
|-------------------|------------|--------------|
| Connections       | Target Y   | Air pressure |
|                   | Source X   | Natural Gas  |
| Parameters        | Multiplier | 1            |
|                   | Offset     | 0            |

#### IV.2.7. Installation des réacteurs :

##### IV.2.7.1. Installation du Reformer :

Le reformeur est un réacteur de conversion dans lequel la majeure partie du méthane réagit avec de la vapeur pour produire de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. La conversion globale des deux réactions dans le Reformer est de 70 %. Rxn-1, qui produit du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, a une conversion de 40 %, tandis que Rxn-2 a un taux de conversion de 30 %. Les deux réactions de reformage sont endothermiques, de sorte que de la chaleur doit être fournie au réacteur pour maintenir la température du réacteur. Spécifiez la température du flux de sortie, Combustor Feed, à 1700 °F, afin que HYSYS calcule le service requis. Les spécifications de ce réacteur sont indiquées ci-dessous :

Tableau IV.6 : Spécifications du réacteur « Reformer ».

| <i>Conversion Reactor [Reformer]</i> |  |                  |
|--------------------------------------|--|------------------|
| Design [connections]                 | Feeds                                  | Natural Gas      |
|                                      |  | Reformer steam   |
|                                      | Vapour outlet                          | Combustor feed   |
|                                      | Liquid outlet                          | Reformer liq     |
|                                      | Energy                                 | Reformer Q       |
| Design [parameters]                  | Optional heat transfer                 | Heating          |
| Worksheet [conditions]               | Combustor feed temperature             | 1700 °F          |
| Reactions [details]                  | Reaction set                           | Reformer Rxn Set |
| Comments                             | $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$    |                  |
|                                      | $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ |                  |

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

**Tableau IV.7 :** Débits molaires (*lbmol/hr*) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Reformer ».

| Courant                                      | Natural Gas | Reformer stream | Combustor feed | Reformer liq |
|--|-------------|-----------------|----------------|--------------|
| Débit molaire du CH <sub>4</sub> (lbmol/hr)  | 200.0000    | 0.0000          | 60.0000        | 0.0000       |
| Débit molaire du H <sub>2</sub> O (lbmol/hr) | 0.0000      | 520.0000        | 320.0000       | 0.0000       |
| Débit molaire du CO (lbmol/hr)               | 0.0000      | 0.0000          | 80.0000        | 0.0000       |
| Débit molaire du CO <sub>2</sub> (lbmol/hr)  | 0.0000      | 0.0000          | 60.0000        | 0.0000       |
| Débit molaire du H <sub>2</sub> (lbmol/hr)   | 0.0000      | 0.0000          | 480.0000       | 0.0000       |
| Débit molaire du N <sub>2</sub> (lbmol/hr)   | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000         | 0.0000       |
| Débit molaire du O <sub>2</sub> (lbmol/hr)   | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000         | 0.0000       |

### IV.2.7.2. Installation du « Combustor » :

Le réacteur de combustion « **Combustor** » est le second réacteur de conversion qui introduit le courant sortant du « **Reformer** » (« **Combustor Feed** »), un courant de vapeur d'eau « **Comb. Stream** » et un courant d'air « **Air** » comme source d'Azote N<sub>2</sub> (**79%**) et d'O<sub>2</sub> (**21%**). Au niveau de ce réacteur le reste du méthane est éliminé par oxydation avec l'oxygène du courant « **Air** ».

## Chapitre IV : Simulation du procédé d production du gaz de synthèse par vaporeformage

**Tableau IV.8** : Spécifications du réacteur de combustion « Combustor ».

| <i>Conversion Reactor [Combustor]</i> |                 |                |
|---------------------------------------|-----------------|----------------|
| Design<br><br>[connections]           | Feeds           | Combustor feed |
|                                       |                 | Air            |
|                                       |                 | Comb.stream    |
|                                       | Vapour outlet   | Mid combust    |
|                                       | Liquid outlet   | Mid liq        |
| Reactions [details]                   | Rxn1 conversion | 35 %           |
|                                       | Rxn2 conversion | 65 %           |
|                                       | Rxn3 conversion | 100 %          |

A la sortie du « Combustor » on remarque l'élimination complète du méthane par Vaporeformage et combustion, on distingue également l'apparition du N<sub>2</sub> venu courant d'«Air »

**Tableau IV.9** : Débits molaires (*lbmol/hr*) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « **Combustor** ».

| Courant                                      | Combustor feed | Air      | Comb.strea<br>m | Combustorliq | Mid<br>combust |
|--|----------------|----------|-----------------|--------------|----------------|
| Débit molaire du CH <sub>4</sub> (lbmol/hr)  | 60.0000        | 0.0000   | 0.0000          | 0.0000       | 0.0000         |
| Débit molaire du H <sub>2</sub> O (lbmol/hr) | 320.0000       | 0.0000   | 286.9934        | 0.0000       | 613.9323       |
| Débit molaire du CO (lbmol/hr)               | 80.0000        | 0.0000   | 0.0000          | 0.0000       | 90.8415        |
| Débit molaire du CO <sub>2</sub> (lbmol/hr)  | 60.0000        | 0.0000   | 0.0000          | 0.0000       | 109.1585       |
| Débit molaire du H <sub>2</sub> (lbmol/hr)   | 480.0000       | 0.0000   | 0.0000          | 0.0000       | 593.0610       |
| Débit molaire du N <sub>2</sub> (lbmol/hr)   | 0.0000         | 218.3739 | 0.0000          | 0.0000       | 218.3739       |
| Débit molaire du O <sub>2</sub> (lbmol/hr)   | 0.0000         | 58.0487  | 0.0000          | 0.0000       | 0.0000         |

**IV.2.7.3. Shift Reactors:**

Les trois « **Shift Reactors** » (« **Combustor Shift** », « **Shift Reactor 1** » et « **Shift Reactor2** ») sont des réacteurs d'équilibre « **E** ». Ces réacteurs ont comme rôle de convertir le *CO* présent dans le courant de matière sortant du « **Combustor** » selon la **Rxn-4** (4.4) et produire plus d'hydrogène. Ces réacteurs ont les spécifications suivantes :

**Tableau IV.10** : Spécifications du réacteur « Combustor Shift ».

| <i>Equilibrium Reactor [Combustor shift]</i> |               |               |
|--|---------------|---------------|
| Design [connections]                         | Feeds         | Mid Combust   |
|  | Vapour outlet | Shift1 feed   |
|  | Liquid outlet | Mid Comb liq  |
| Reactions [details]                          | Reaction set  | Shift Rxn Set |

**Tableau IV.11** : Spécifications du réacteur « Shift reactor 1 »

| <i>Equilibrium Reactor [Shift reactor 1]</i> |                         |               |
|--|-------------------------|---------------|
| Design [connections]                         | Feeds                   | Shift1 feed   |
|  | Vapour outlet           | Shift2 feed   |
|  | Liquid outlet           | Shift1 liq    |
|  | Energy                  | Shift1 Q      |
| Design [parameters]                          | Optional heat transfer  | Cooling       |
| Worksheet [conditions]                       | Shift2 feed temperature | 850 °F        |
| Reactions [details]                          | Reaction set            | Shift Rxn Set |

Tableau IV.12 : Spécifications du réacteur « Shift reactor 2 »

| <i>Equilibrium Reactor [Shift reactor 2]</i> |                           |               |
|--|---------------------------|---------------|
| Design [connections]                         | Feeds                     | Shift2 feed   |
|  | Vapour outlet             | Synthesis Gas |
|  | Liquid outlet             | Shift2 liq    |
|  | Energy                    | Shift2 Q      |
| Design [parameters]                          | Optional heat transfer    | Cooling       |
| Worksheet [conditions]                       | Synthesis Gas temperature | 750 °F        |
| Reactions [details]                          | Reaction set              | Shift Rxn Set |

Les tableaux suivants montrent les débits molaires des courants de sorties et d'entrée de tous les « Shift Reactors » :

## Chapitre IV : Simulation du procédé d production du gaz de synthèse par vaporeformage

**Tableau IV.13:** Débits molaires (*lbmol/hr*) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Combustor Shift »

| Courant  | Mid combust | Combustor shift | Shift1 feed |
|--|-------------|-----------------|-------------|
| Débit molaire du CH <sub>4</sub><br>( <i>lbmol/hr</i> )  | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000      |
| Débit molaire du H <sub>2</sub> O<br>( <i>lbmol/hr</i> ) | 613.9323    | 0.0000          | 634.5167    |
| Débit molaire du CO<br>( <i>lbmol/hr</i> )               | 90.8415     | 0.0000          | 111.4258    |
| Débit molaire du CO <sub>2</sub><br>( <i>lbmol/hr</i> )  | 109.1585    | 0.0000          | 88.5742     |
| Débit molaire du H <sub>2</sub> ( <i>lbmol/hr</i> )      | 593.0610    | 0.0000          | 572.4767    |
| Débit molaire du N <sub>2</sub> ( <i>lbmol/hr</i> )      | 218.3739    | 0.0000          | 218.3739    |
| Débit molaire du O <sub>2</sub> ( <i>lbmol/hr</i> )      | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000      |

## Chapitre IV : Simulation du procédé d production du gaz de synthèse par vaporeformage

**Remarque :** Le débit du  $CO$  a augmenté alors que le débit d'Hydrogène est réduit, parce que le réacteur « Combustor Shift » est attaché au réacteur « Combustor », donc la réaction (4.4) est supposée être déroulée au niveau du « Combustor » mais puisque dans le modèle on ne peut introduire les réactions de conversion dans le même « SET » avec les réactions d'équilibre on a créé un réacteur séparé « Combustor Shift » pour ce but.

**Tableau IV.14:** Débits molaires (lbmol/hr) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Shift reactor 1 »

| Courant                               | Shift1 feed | Shift reactor 1 | Shift2 feed |
|---------------------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| Débit molaire du $CH_4$<br>(lbmol/hr) | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000      |
| Débit molaire du $H_2O$<br>(lbmol/hr) | 634.6450    | 0.0000          | 550.7080    |
| Débit molaire du $CO$<br>(lbmol/hr)   | 112.7730    | 0.0000          | 28.8361     |
| Débit molaire du $CO_2$<br>(lbmol/hr) | 87.2270     | 0.0000          | 171.1642    |
| Débit molaire du $H_2$<br>(lbmol/hr)  | 571.2514    | 0.0000          | 655.1885    |
| Débit molaire du $N_2$<br>(lbmol/hr)  | 218.0998    | 0.0000          | 218.0998    |
| Débit molaire du $O_2$<br>(lbmol/hr)  | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000      |

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

**Remarque :** On remarque la conversion d'une quantité de  $CO$  dans le courant « **Shift1 feed** » en  $CO_2$  dans le courant « **Shift2 feed** ».

**Tableau IV.15:** Débits molaires ( $lbmol/hr$ ) des composés des courants d'entrée-sortie du réacteur « Shift reactor 2 »

| Courant                                | Shift2 feed | Shift reactor 2 | Synthesis Gas |
|--|-------------|-----------------|---------------|
| Débit molaire du $CH_4$ ( $lbmol/hr$ ) | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000        |
| Débit molaire du $H_2O$ ( $lbmol/hr$ ) | 550.3913    | 0.0000          | 540.6864      |
| Débit molaire du $CO$ ( $lbmol/hr$ )   | 27.3004     | 0.0000          | 18.8127       |
| Débit molaire du $CO_2$ ( $lbmol/hr$ ) | 172.6996    | 0.0000          | 181.1877      |
| Débit molaire du $H_2$ ( $lbmol/hr$ )  | 656.6021    | 0.0000          | 655.2119      |
| Débit molaire du $N_2$ ( $lbmol/hr$ )  | 218.3739    | 0.0000          | 218.0998      |
| Débit molaire du $O_2$ ( $lbmol/hr$ )  | 0.0000      | 0.0000          | 0.0000        |

### IV.2.8. Installation des « Adjusts » :

Pour contrôler la température de la réaction de combustion, le débit de vapeur vers la chambre de combustion est ajusté. Étant donné que la chambre de combustion est modélisée comme deux réacteurs distincts, la température du réacteur d'équilibre (Combustor Shift) est ciblée. Une opération ADJUST est utilisée pour manipuler le Comb. Débit de vapeur pour maintenir la température de changement de combustion à  $1700^\circ F$ .

**Tableau IV.16:** Spécifications de l'opération Adjust « ADJ1 ».

| <i>Adjust [ADJ-1]</i> |                    |                 |
|-----------------------|--------------------|-----------------|
| Connections           | Adjusted object    | Comb.stream     |
|                       | Adjusted variable  | Molar flow      |
|                       | Target object      | Combustor shift |
|                       | Target variable    | Vessel temp     |
|                       | Spec.target value  | 1700 °F         |
| Parameters            | Method             | Secant          |
|                       | Tolerance          | 0.1 °F          |
|                       | Step size          | 50 lbmole/hr    |
|                       | Maximum iterations | 25              |

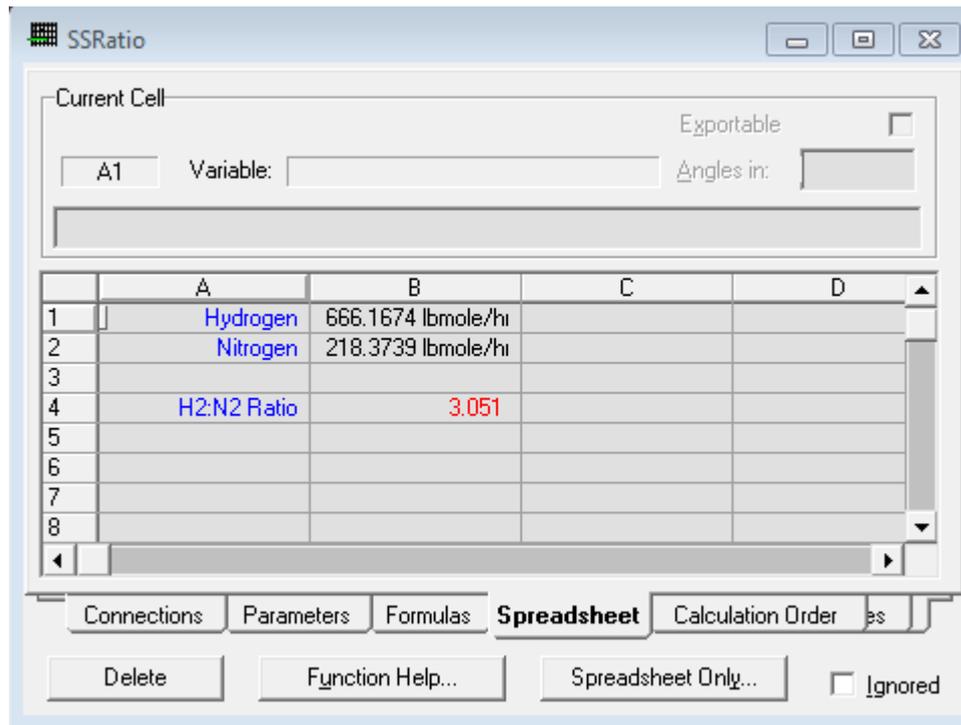
Le même ajustement peut être effectué en sélectionnant la température du flux Shift1 Feed. Cliquer sur le bouton Start pour commencer l'opération de réglage.

#### IV.2.9. Création du « Spreadsheet » :

Le gaz de synthèse destiné à la synthèse de l'ammoniac doit avoir un rapport molaire  $H_2/N_2$  légèrement supérieur à 3. Pour maintenir ce rapport dans le courant finale, On crée un « **Spreadsheet** » comme le montre la figure 4.6 et on ajoute une autre opération « **Adjust 2** » pour ajuster le débit molaire de l'air.

- a) On crée une feuille de calcul et on modifie le nom de la feuille de calcul en **SSRatio**.
- b) On Importe les variables suivantes :
  - Gaz de synthèse, comp. Molar flow, hydrogen
  - Gaz de synthèse, comp. Molar flow, Nitrogen.
- c) On Attribue la valeur d'hydrogène à la cellule B1 et la valeur de nitrogène à la cellule B2.
  - d) Dans la cellule B4, on calcule le rapport  $H_2 : N_2$  à l'aide de la formule suivante:  
= B1 [cellule contenant le flux de  $H_2$ ] /B2 [cellule contenant le flux de  $N_2$ ]
  - e) Cliquer sur tab du Paramètres et définir le nom de la variable pour cellule B4 «  **$H_2 : N_2$  Molar ratio** » :
- Le rôle du « **Spreadsheet** » est de calculer le rapport molaire  $H_2/N_2$   
Le tab du « **Spreadsheet** » doit apparaitre comme suit :

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage



**Figure IV.6:** Tab du « Spreadsheet ».

On ajoute une opération « **Adjust** » pour contrôler le débit molaire de l'air et maintenir le rapport voulu. Cette opération a les spécifications suivantes :

Tableau IV.17 : Spécifications de l'opération Adjust « ADJ2 ».

| <i>Adjust [ADJ-2]</i> |                    |                            |
|-----------------------|--------------------|----------------------------|
| Connections           | Adjusted variable  | Air,Molar Flow             |
|                       | Target variable    | SSRatio , B4 :H2 :N2 Ratio |
|                       | Spec.target value  | 3.05                       |
| Parameters            | Method             | Secant                     |
|                       | Tolerance          | 0.005 lbmole/hr            |
|                       | Step size          | 39.68 lbmole/hr            |
|                       | Maximum iterations | 20                         |

Cliquer sur le bouton Start pour commencer l'opération d'ajustement.

La méthode sécante est utilisée pour les deux opérations d'ajustement, même si chaque variable ajustée aura un effet sur la variable cible de l'autre opération. La proximité des opérations logiques dans le schéma augmente la possibilité d'un comportement cyclique si la méthode simultanée est utilisée. Par conséquent, il est avantageux d'essayer d'itérer sur un ajustement, puis de résoudre l'autre.

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

### IV.2.10. Résultats :

Les résultats au classeur dans l'environnement de simulation principal pour vérifier les résultats calculés

- **Energy streams Tab :**

| Name               | Reformer Q  | Shift1 Q   | Shift2 Q   |
|--------------------|-------------|------------|------------|
| Heat Flow [Btu/hr] | 2.238e+007  | 1.342e+007 | 1.525e+006 |
| Name               | *** New *** |            |            |
| Heat Flow [Btu/hr] |             |            |            |
|                    |             |            |            |
|                    |             |            |            |
|                    |             |            |            |

- **Material Streams Tab :**

| Name                            | Natural Gas | Reformer Steam | Air          | Comb.stream | Combustor Feed | Reformer Liq  | Mid Combust |
|---------------------------------|-------------|----------------|--------------|-------------|----------------|---------------|-------------|
| Vapour Fraction                 | 1.0000      | 1.0000         | 1.0000       | 1.0000      | 1.0000         | 0.0000        | 1.0000      |
| Temperature [F]                 | 700.0       | 475.0          | 60.00        | 475.0       | 1700           | 1700          | 1720        |
| Pressure [psia]                 | 500.0       | 500.0          | 500.0        | 500.0       | 500.0          | 500.0         | 500.0       |
| Molar Flow [lbmole/hr]          | 200.0       | 520.0          | 276.4        | 287.0       | 1000           | 0.0000        | 1625        |
| Mass Flow [lb/hr]               | 3209        | 9368           | 7975         | 5170        | 1.258e+004     | 0.0000        | 2.572e+004  |
| Liquid Volume Flow [barrel/day] | 733.8       | 642.7          | 631.2        | 354.7       | 1975           | 0.0000        | 3067        |
| Heat Flow [Btu/hr]              | -5.115e+006 | -5.254e+007    | -6.640e+004  | -2.900e+007 | -3.528e+007    | 0.0000        | -6.434e+007 |
| Name                            | Mid Liq     | Shift1 Feed    | Mid Comb Liq | Shift2 Feed | Shift1 Liq     | Synthesis Gas | Shift2 Liq  |
| Vapour Fraction                 | 0.0000      | 1.0000         | 0.0000       | 1.0000      | 0.0000         | 1.0000        | 0.0000      |
| Temperature [F]                 | 1720        | 1700           | 1700         | 850.0       | 850.0          | 750.0         | 750.0       |
| Pressure [psia]                 | 500.0       | 500.0          | 500.0        | 500.0       | 500.0          | 500.0         | 500.0       |
| Molar Flow [lbmole/hr]          | 0.0000      | 1625           | 0.0000       | 1625        | 0.0000         | 1625          | 0.0000      |
| Mass Flow [lb/hr]               | 0.0000      | 2.572e+004     | 0.0000       | 2.572e+004  | 0.0000         | 2.572e+004    | 0.0000      |
| Liquid Volume Flow [barrel/day] | 0.0000      | 3026           | 0.0000       | 3193        | 0.0000         | 3212          | 0.0000      |
| Heat Flow [Btu/hr]              | 0.0000      | -6.434e+007    | 0.0000       | -7.776e+007 | 0.0000         | -7.928e+007   | 0.0000      |

## Chapitre IV : Simulation du procédé d production du gaz de synthèse par vaporeformage

- **Composition Tab :**

Workbook - Case (Main)

| Name                      | Natural Gas | Reformer Steam | Air          | Comb.stream | Combustor Feed | Reformer Liq  | Mid Combust |
|---------------------------|-------------|----------------|--------------|-------------|----------------|---------------|-------------|
| Comp Mole Frac (Methane)  | 1.0000      | 0.0000         | 0.0000       | 0.0000      | 0.0600         | 0.0600        | 0.0000      |
| Comp Mole Frac (H2O)      | 0.0000      | 1.0000         | 0.0000       | 1.0000      | 0.3200         | 0.3200        | 0.3777      |
| Comp Mole Frac (CO)       | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000       | 0.0000      | 0.0800         | 0.0800        | 0.0559      |
| Comp Mole Frac (CO2)      | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000       | 0.0000      | 0.0600         | 0.0600        | 0.0672      |
| Comp Mole Frac (Hydrogen) | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000       | 0.0000      | 0.4800         | 0.4800        | 0.3649      |
| Comp Mole Frac (Nitrogen) | 0.0000      | 0.0000         | 0.7900       | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000        | 0.1344      |
| Comp Mole Frac (Oxygen)   | 0.0000      | 0.0000         | 0.2100       | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000        | 0.0000      |
| Name                      | Mid Liq     | Shift1 Feed    | Mid Comb Liq | Shift2 Feed | Shift1 Liq     | Synthesis Gas | Shift2 Liq  |
| Comp Mole Frac (Methane)  | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000       | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000        | 0.0000      |
| Comp Mole Frac (H2O)      | 0.3777      | 0.3904         | 0.3904       | 0.3386      | 0.3386         | 0.3327        | 0.3327      |
| Comp Mole Frac (CO)       | 0.0559      | 0.0686         | 0.0686       | 0.0168      | 0.0168         | 0.0109        | 0.0109      |
| Comp Mole Frac (CO2)      | 0.0672      | 0.0545         | 0.0545       | 0.1063      | 0.1062         | 0.1121        | 0.1121      |
| Comp Mole Frac (Hydrogen) | 0.3649      | 0.3522         | 0.3522       | 0.4040      | 0.4038         | 0.4099        | 0.4099      |
| Comp Mole Frac (Nitrogen) | 0.1344      | 0.1344         | 0.1344       | 0.1344      | 0.1343         | 0.1344        | 0.1344      |
| Comp Mole Frac (Oxygen)   | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000       | 0.0000      | 0.0000         | 0.0000        | 0.0000      |

Material Streams   **Compositions**   Energy Streams   Unit Ops

FeederBlock\_Natural Gas

SET-1

SET-2

SET-3

Horizontal Matrix

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets

Show Name Only

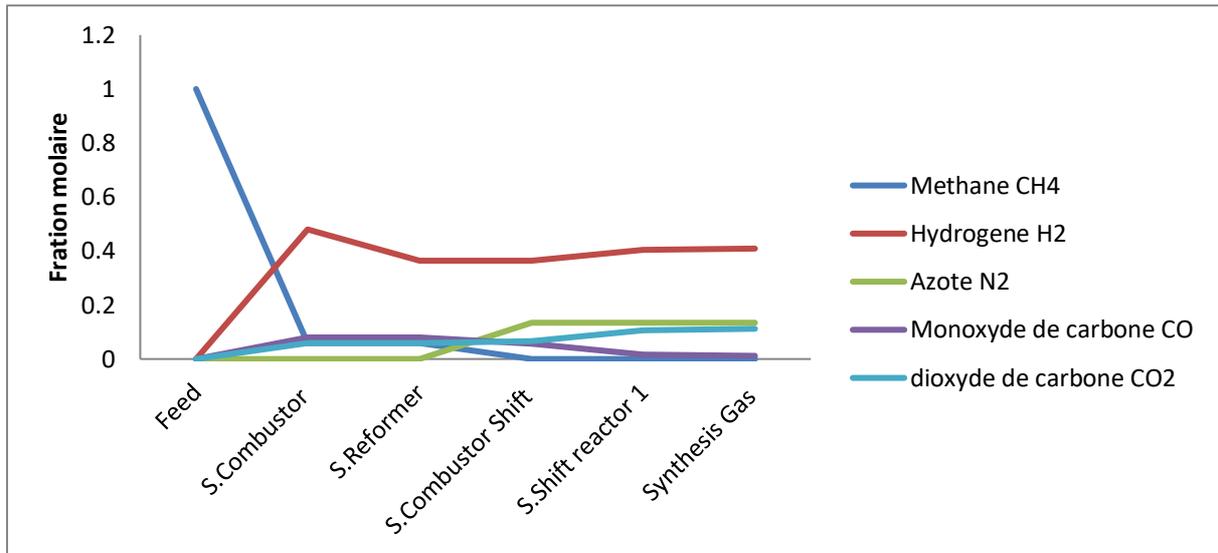
Number of Hidden Objects: 0

### IV.2.11. Interprétation des résultats obtenus

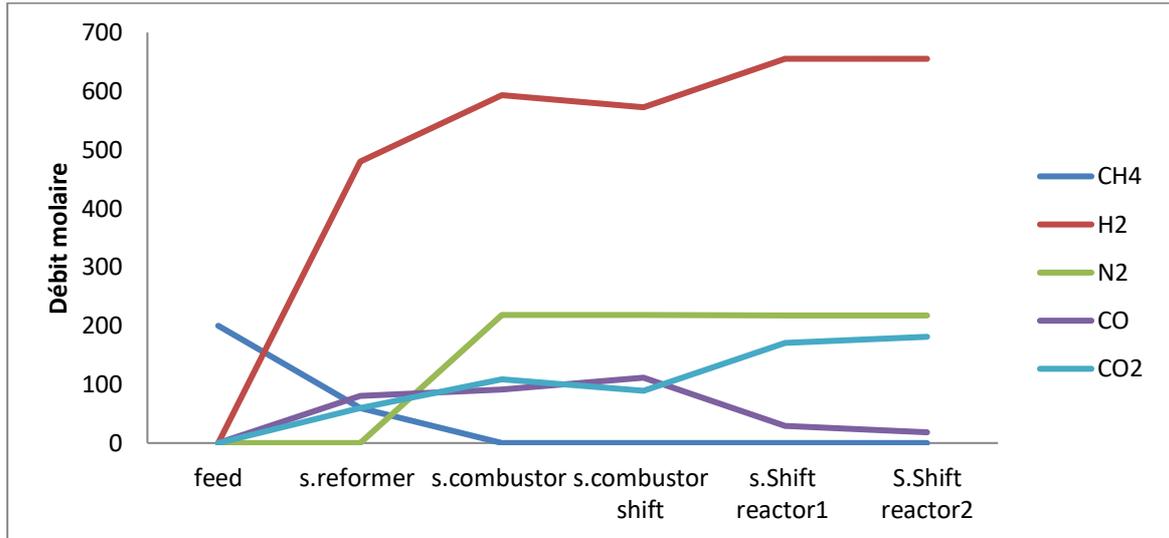
Les résultats finals obtenus sont disponibles dans l'annexe.

Les courbes suivantes démontrent les changements des compositions et débit molaires des différents composants chimiques ( $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  et  $CO_2$ ) le long du procédé, ainsi qu'une courbe de changement de température dans les courants de sortie de chaque réacteur.

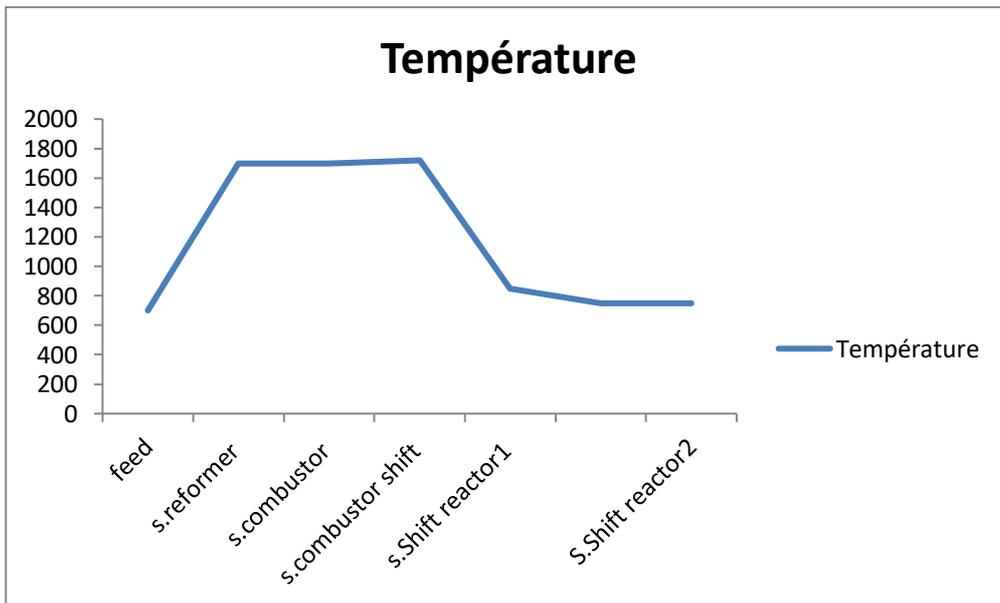
La pression est constante durant tout le procédé ( $P = 500 \text{ Psia}$ )



**Figure IV. 7:** Courbes des fractions molaires des composants ( $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) dans les courants de sortie de tous les réacteurs



**Figure IV.8 :** Courbes du débit molaire des composants ( $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) dans les courants de sortie de tous les réacteurs



**Figure IV.9 :** Courbes des températures dans les courants de sortie de tous les réacteurs

- La plus grande quantité du méthane ( $CH_4$ ) est convertie dans le « **Reformer** » par réactions de vaporeformage ou le taux de conversion est  $CO (Rxn1)=40\%$  et  $CO (Rxn2)=30\%$ , une somme de 70%.

## Chapitre IV : Simulation du procédé de production du gaz de synthèse par vaporeformage

- La quantité du méthane ( $CH_4$ ) restante 30% est convertie dans le « **Combustor** » soit par vaporeformage (Rxn1), (Rxn2) ou combustion par l'oxygène présent dans l'air (Rxn3).
- Après ces deux unités opératoires, le méthane ( $CH_4$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) sont complètement éliminés, aussi le débit de l'azote ( $N_2$ ) reste constant pour le reste du procédé à 218,0998 lbmole/hr.
- Le rôle des « shift reactors » est de diminuer le  $CO$  dans le gaz produit et le convertir en  $CO_2$  avec la réaction de « Water Gas Shift » (Rxn4).
- Les « Shift Reactors » font aussi le rôle de refroidissement, on remarque la diminution de la température de 1700F à la sortie du « combustor » à 750F comme température finale du gaz de synthèse produit.
- Le gaz de synthèse produit contient un débit molaire d'hydrogène  $H_2 = 666,1674$  lbmole /hr et un débit molaire d'azote  $N_2 = 218,3739$  lbmole/hr. Le rapport  $H_2/N_2=3$  est respecté.

### IV.2.12. PFD finale :

La figure IV.10 montre le flowsheet ou le « PFD » globale du procédé.

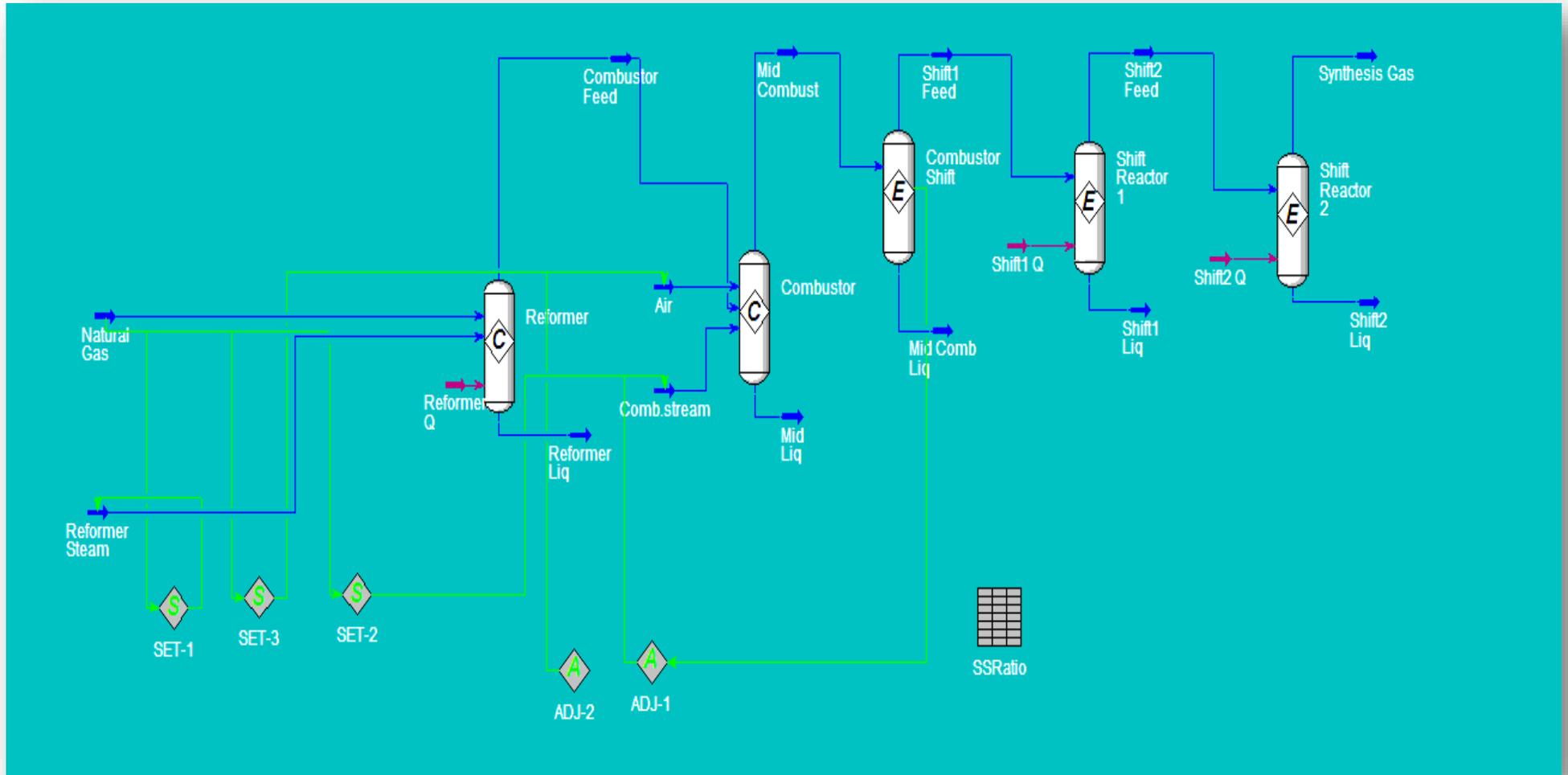


Figure IV.10: PFD Finale du procédé « synthesis Gas production ».

## CONCLUSION

Dans ce modeste travail on a simulé la production du gaz de synthèse par vaporeformage en utilisant HYSYS 3.2. L'utilisation de ce logiciel nous a aidé à mieux comprendre le procédé, et avoir un aperçu sur les propriétés et les compositions d'entrée-sortie de chaque unité opératoire. Sans oublier bien sûr l'expérience de maîtriser HYSYS 3.2 et avoir une bonne connaissance sur son fonctionnement.

Cette simulation nous a expliqué le déroulement du procédé réel qui se base sur la conversion du méthane en dihydrogène comme étape première et principale (Reforming primaire) , puis l'introduction de l'air comme deuxième étape pour la combustion du méthane et l'ajout d'azote à notre gaz de synthèse, et enfin l'élimination du monoxyde de carbone en le transformant en dioxyde de carbone .

La simulation consiste à conserver le rapport molaire dans le gaz produit :  $H_2/N_2 = 3$  car le procédé de production de l'ammoniac à partir du gaz de synthèse consiste à faire réagir dans des proportions rigoureusement stœchiométriques (rapport molaire :  $H_2/N_2 = 3$ ) le diazote de l'air et le dihydrogène suivant la réaction équilibrée suivante :



Les résultats trouvés étaient logiques et utiles pour notre étude ce qui nous confirme la fiabilité de ce logiciel, et qui nous donne un pas au future pour étudier d'autres procédés industriels en utilisant le simulateur HYSYS 3.2.

## Références bibliographiques

- [1] D. Tigreat. Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés. Rapport d'études. Institut nationale de l'environnement industriel et des risques. France
- [2] Fabrice GIROUDIÈRE, André LE GALL. Production des gaz de synthèse par vaporeformage. 2012, 1-3.
- [3] Charles-Emile HUBERT. Etude du fonctionnement et optimisation de la conception d'un système à combustible PEM exploité en cogénération dans le bâtiment .Thèse de doctorat en Energétique. Ecole de Mine de Paris France.2005
- [4] MILES ADEL. Optimisation des cycles de liquéfaction du Gaz Naturel. Mémoire de Magister en génie Mécanique. Université Mentouri Constantine.2009
- [5] Abbes Gouri. Simulation d'un train de traitement de gaz à l'aide des outils HYSYS et PRO II .Mémoire d'ingénieur en génie chimique. Ecole nationale supérieure polytechnique Alger 2009
- [Hysys 3.2] Aspen Hysys User Guide
- [Hysys 3.2] Aspen Hysys Tutorials and Applications.