

I. Données de calcul:

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

I.1-Les équilibres de steam reforming :

Conditions de steam reforming :

a).Cas design :

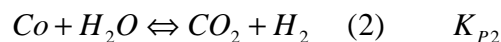
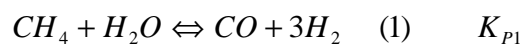
Pression : 22,7 atm Abs.

Température : 850°C

b).Cas réel (Actuel) :

Température : 810°C.

Catalyseur : Nickel/ Métallique sur support d'alumine.

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

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

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

On a : [28]

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

ΔG_O^T : Enthalpie libre du

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

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

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

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

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

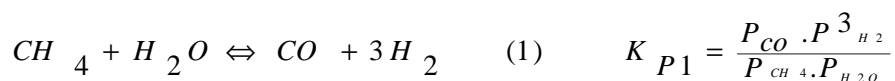
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

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

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

constituant	A	b.102	c.105	d.109	$\Delta H_0^{298} \left(\frac{KCal}{mal} \right)$	$S_0^{298} \frac{Cal}{mal^\circ K}$
CH ₄	4.75	1.2	0.303	-2.63	-17.889	44.53
H ₂ O	7.7	0.04594	0.2521	-0.8587	-57.798	45.106
CO	6.726	0.04001	0.1283	-0.5307	-26.416	47.301
H ₂	6.952	-0.04576	0.09563	-0.2079	0	31.211
CO ₂	5.316	1.4285	-0.8562	1.784	-94.052	51.061

2-a) .Calcul de l'équilibre (1) :



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\left(\Delta G_O^T \right) = 45365.114 + 15.132 T - 0.671 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.046 \cdot 10^{-5} T^3 + 0.583 \cdot 10^{-9} T^4 - T(-30.877 + 15.132 L_n T - 1.343 \cdot 10^{-2} T - 0.07 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.778 \cdot 10^{-9} T^3)$$

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

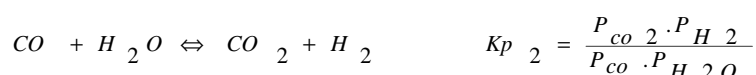
$$\left(\Delta G_O^T \right) = -RT L_n Kp_1 \Rightarrow Kp_1 = \text{Exp} \left[-\frac{\left(\Delta G_O^T \right)}{RT} \right]$$

On a :

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

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

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

2-b).Calcul de l'équilibre 2 :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \Delta b = 1,2968.10^{-2}$$

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

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

$$\Delta c = -1,121.10^{-5}$$

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

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

$$\Delta d = 2,965.10^{-9}$$

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

$$\Delta Cp = -2,158 + 1,2968.10^{-2}T - 1,121.10^{-5}T^2 + 2,965.10^{-9}T^3$$

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

$$= -9838 + \int_{298}^T (-2,158 + 1,2968.10^{-2}T - 1,121.10^{-5}T^2 + 2,965.10^{-9}T^3) dT$$

$$= -9838 - 2,158[T - 298] + \frac{1,2968}{2}[T^2 - 298^2] - \frac{1,121.10^{-5}}{3}[T^3 - 298^3] + \frac{2,965.10^{-9}}{4}[T^4 - 298^4]$$

$$(\Delta H_O^T) = -9677,681 - 2,158T + 0,6484.10^{-2}T^2 - 0,347.10^{-5}T^3 + 0,741.10^{-9}T^4$$

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

$$= -10,135 + \int_{298}^T (-2,158 + 1,2968.10^{-2}T - 1,121.10^{-5}T^2 + 2,965.10^{-9}T^3) \frac{dT}{T}$$

$$= -10,135 - 2,158(\ln T - \ln 298) + 1,2968.10^{-2}[T - 298] -$$

$$\frac{1,121}{2}10^{-5}[T^2 - 298^2] + \frac{2,965.10^{-9}}{3}[T^3 - 298^3]$$

$$= -1,2335 - 2,158 \ln T + 1,2968.10^{-2}T - 0,5605.10^{-5}T^2 + 0,988.10^{-9}T^3$$

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

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

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

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

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

On :

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

T en °K R=2 cal/mol °K

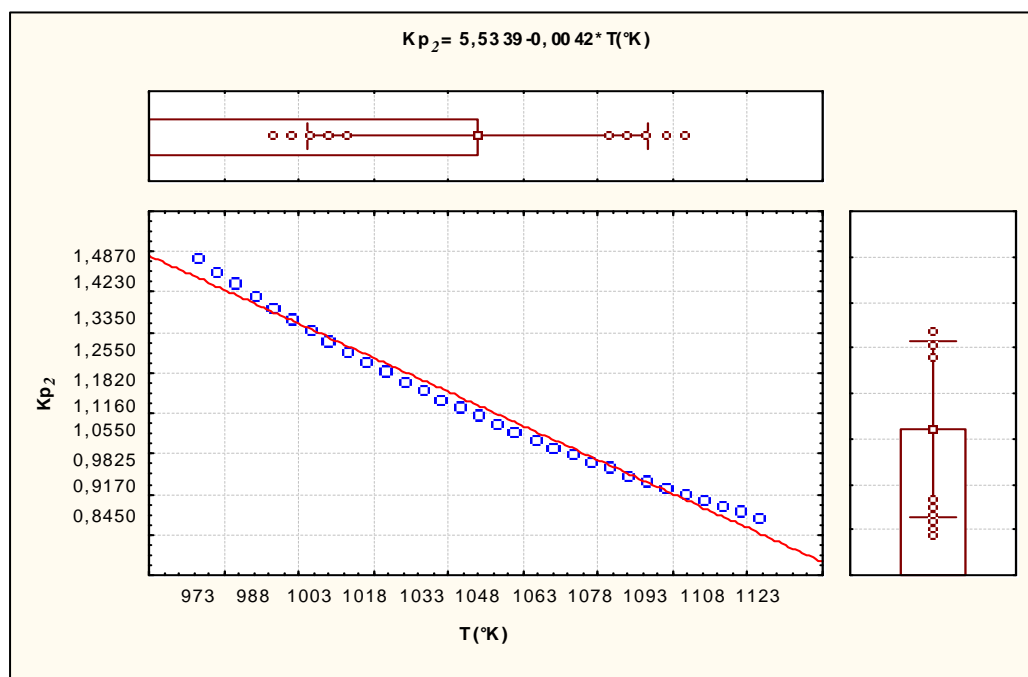
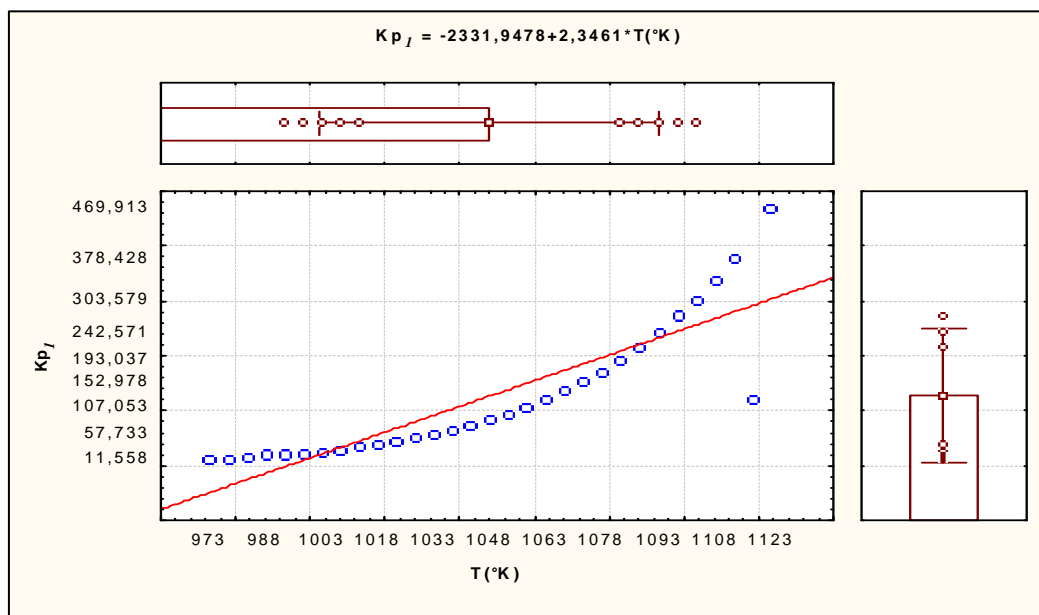
Tableau .V.I.3 : variation de constante d'équilibre Kp2 en fonction de température

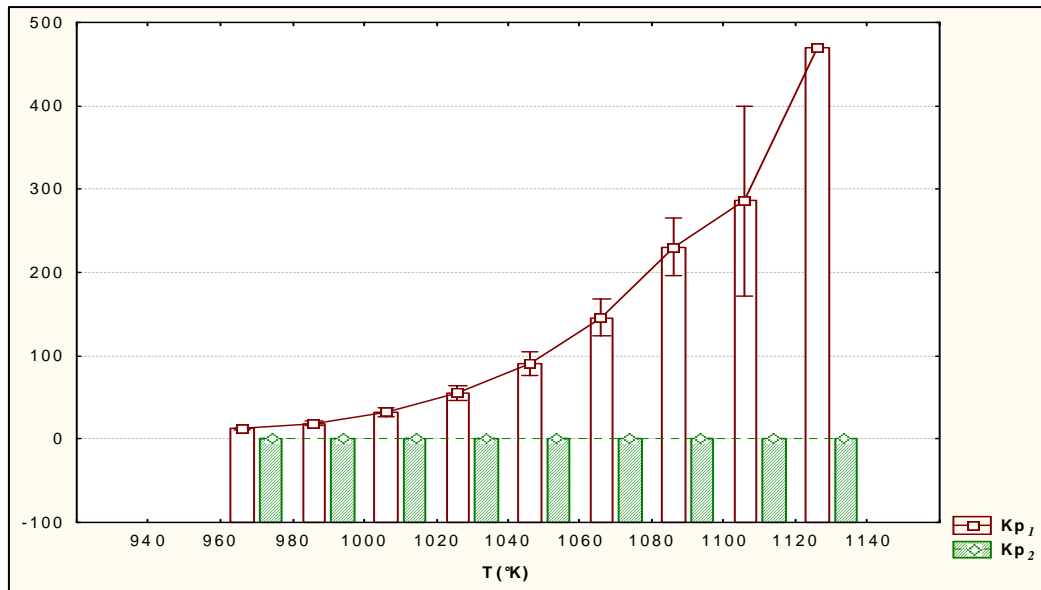
T°C	T (°K)	$(\Delta G_0^T) \text{ Mal / mol}$	Kp2	T (°C)	T (°K)	$(\Delta G_0^T) \text{ Mal / mol}$	Kp2
700	973	-772,242	1,487	780	1053	-152,488	1,075
705	978	-933,023	1,454	785	1058	-114,284	1,055
710	983	-693,871	1,423	790	1063	-76,140	1,036
715	988	-654,785	1,393	795	1068	-38,056	1,018
720	993	-615,764	1,363	800	1073	-0,032	1,000
725	998	-576,809	1,335	805	1078	37,933	0,9825
730	1003	-537,918	1,307	810	1083	75,839	0,9656
735	1008	-499,092	1,281	815	1088	113,688	0,9491
740	1013	-460,329	1,255	820	1093	151,478	0,933
745	1018	-421,631	1,23	825	1098	189,211	0,917
750	1023	-382,995	1,206	830	1103	226,886	0,902
755	1028	-344,422	1,182	835	1108	264,505	0,887
760	1033	-305,912	1,159	840	1113	302,067	0,873
765	1038	-267,464	1,137	845	1118	339,573	0,859
770	1043	-229,077	1,116	850	1123	377,023	0,845
775	1048	-190,752	1,095				

D'après ces tableau on tracer les courbes :

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

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





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

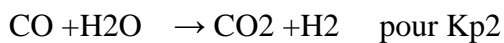
On remarque que pour $Kp1=f(T)$: quand $T \uparrow$ $Kp1 \uparrow$ par contre quand $T \uparrow$ $Kp2$, ceci est due au caractère Exo/Endothermique dans chaque équilibre (1) et (2).

En effet pour l'équilibre (1) :



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

Pour l'équilibre (2) :



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

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

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

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

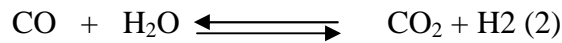
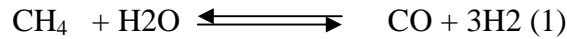
Soit x le taux de conversion de CH_4 : $x = \frac{n_0 - n}{n_0}$

tel que : n_0 : nombre de moles initiales de CH_4

n : nombre de moles actuel de CH_4

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

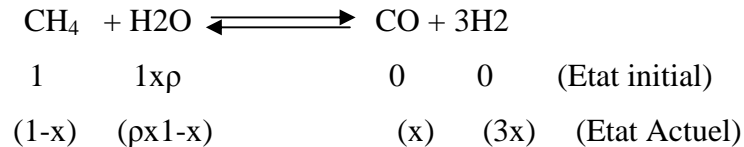
Les réactions de steam Reforming sont :



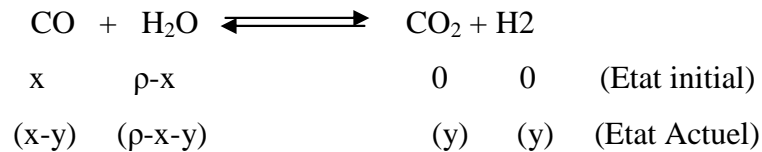
Soit y le taux de conversion de CO dans la réaction (2) :

Prenons une base de calcul de 1 mole de CH_4 (initialement) :

On aura suivant l'équilibre (1) :



Suivant l'équilibre (2) :



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

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

Le nombre de moles total sera :

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

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

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

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

P_i : Pression partielle du constituant i

Y_i : fraction molaire du constituant i

P_t : pression totale du mélange

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

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

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

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

On a les conditions opératoires suivantes :

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

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

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

$$\begin{cases} K_{p2} = \frac{(y)(3x+y)}{(x-y)(\rho-x-y)} \end{cases} \quad \text{Eq (2)}$$

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

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

On a étudié chaque cas séparément :

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

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

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

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

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

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

C'est une équation paramétrique de second degré en y

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

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

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

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

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

La résolution de cette équation est

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

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

Les racines :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On fixe les paramètres :

- ρ : rapport molaire de vapeur/carbone.

- P_t : pression de service

On variera la température

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

$P_t = 18$ atm A (Sortie four)

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

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

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

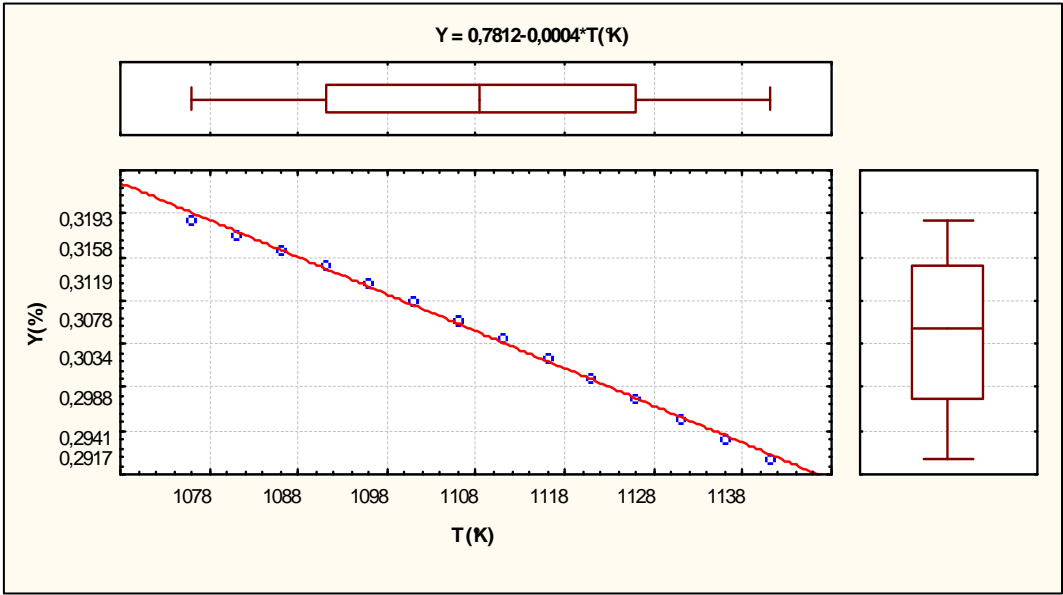
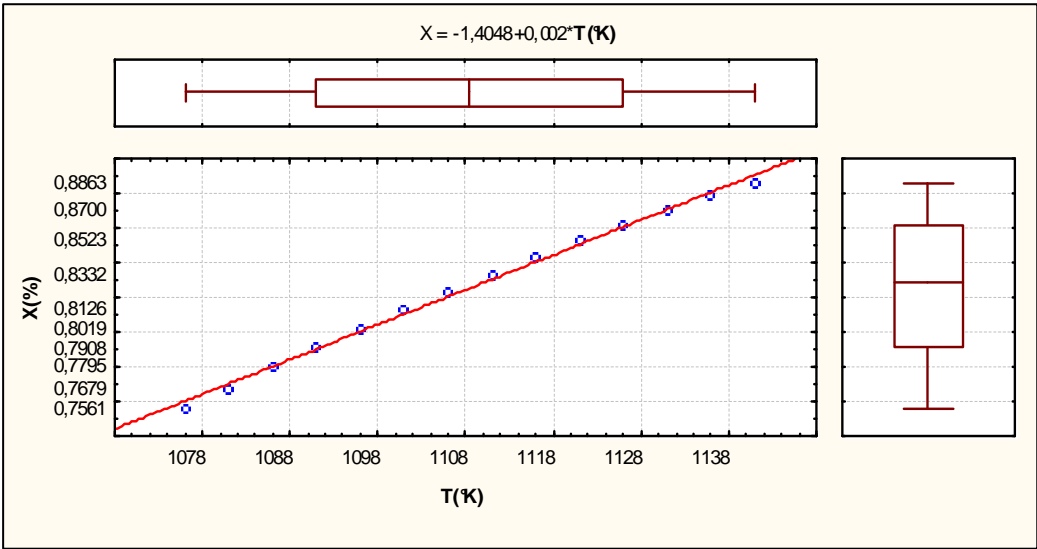
à suivre

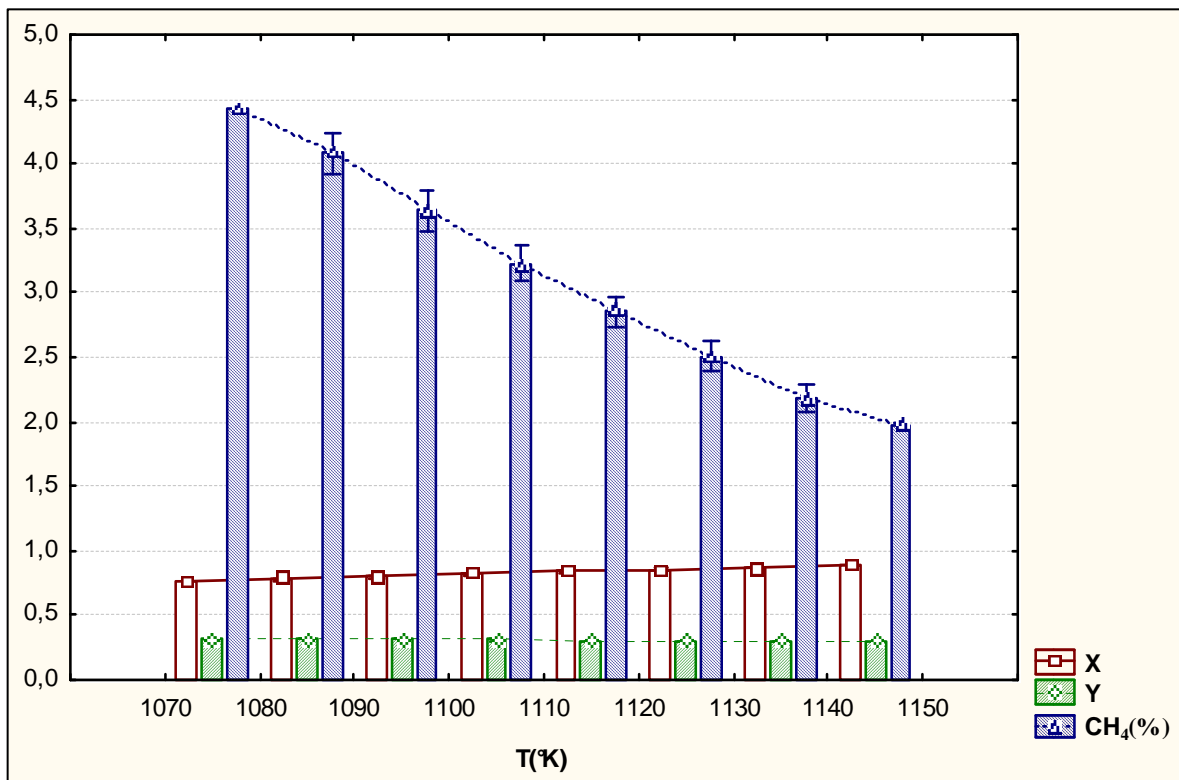
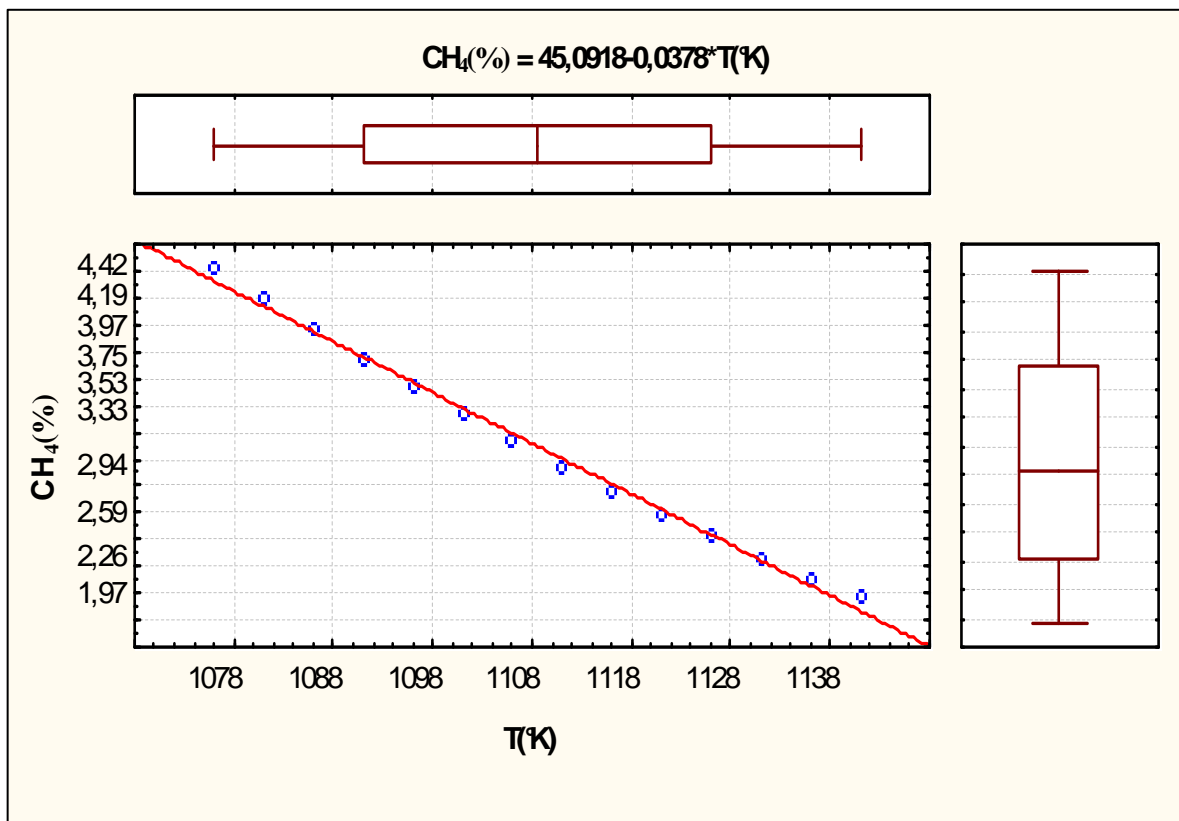
T (°C)	T (°K)	K _{p1}	K _{p2}	x	y	y _{CH4}	y _{H2O}	y _{H2}	y _{CO}	y _{CO₂}	H ₂ /C O
85 0	1123	469,9 13	0,845 5	0,852 3	0,301 1	2,59	32,3 7	50,1 0	9,36	5,2 8	5,18
85 5	1128	522,9 01	0,832 2	0,861 4	0,298 8	2,42	32,1 5	50,3 8	9,83	5,2 2	5,12
86 0	1133	581,3 25	0,819 2	0,870 05	0,296 4	2,26	31,9 4	50,6 4	9,99	5,1 6	5,07
86 5	1138	645,6 83	0,806 6	0,878 3	0,294 1	2,11	31,7 5	50,8 8	10,1 5	5,1 1	5,01
87 0	1143	716,5 18	0,734 4	0,886 3	0,291 7	1,97 0	31,5 6	51,1 1	10,3 0	5,0 5	4,96

On trace les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = f(T) \\ Y = f(T) \\ y_{CH4} (\%) = f(T) \end{array} \right.$$

Statistiques Descriptives									
	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
T(°K)	14	1110,500	15547,00	1078,000	1143,000	1093,000	1128,000	437,5000	20,91650
X	14	0,825	11,56	0,756	0,886	0,791	0,861	0,0018	0,04208
Y	14	0,306	4,29	0,292	0,319	0,299	0,314	0,0001	0,00896
CH ₄ (%)	14	3,098	43,37	1,970	4,420	2,420	3,750	0,6288	0,79299





Interprétation :

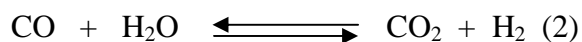
D'après ces courbes, l'augmentation de température est favorable pour les conversions du méthane (x).

$$T \uparrow \Rightarrow x \uparrow$$

Car pour l'équilibre (1) : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)

La réaction (1) est endothermique, (principe de lechatelier).

Par contre on a $T \uparrow \Rightarrow y \downarrow$. y : étant la conversion de CO suivant l'équilibre (2)



On la réaction (2) est exothermique.

En pratique le choix de la température est limité par les matériaux de construction des tubes du four de steam reforming, afin de les protéger (ainsi que les catalyses) contre les chauffes excessives pouvant endommager ces derniers.

On remarque, d'autre part, que quand $T \uparrow \Rightarrow \% \text{CH}_4 \downarrow$ à la sortie du four, ceci est favorable pour l'exploitation de l'unité, en effet autant que le % de CH_4 diminue, autant que la teneur en gaz inertes dans la boucle de synthèse de méthanol diminue, est par conséquent la perte de gaz de synthèse due à la purge de la boucle puisse être réduite au minimum.

Par contre une augmentation de la teneur en CH_4 du gaz de synthèse sortant du four de reforming veut dire une augmentation de tout le produit d'alimentation pour le même taux de production de MeOH.

Cas II : Etude de la conversion en fonction de la pression : [31,34]

En fixant la température est le rapport p (Vap / Carbone) aux valeurs pratiques : $p = 3$, $T = 810^\circ\text{C}$.

On varier la pression (P_1)

$$T = 810 + 273 = 1083^\circ\text{K} \Rightarrow K_{p1} = 193,037 \text{ et } K_{p2} = 0,9656$$

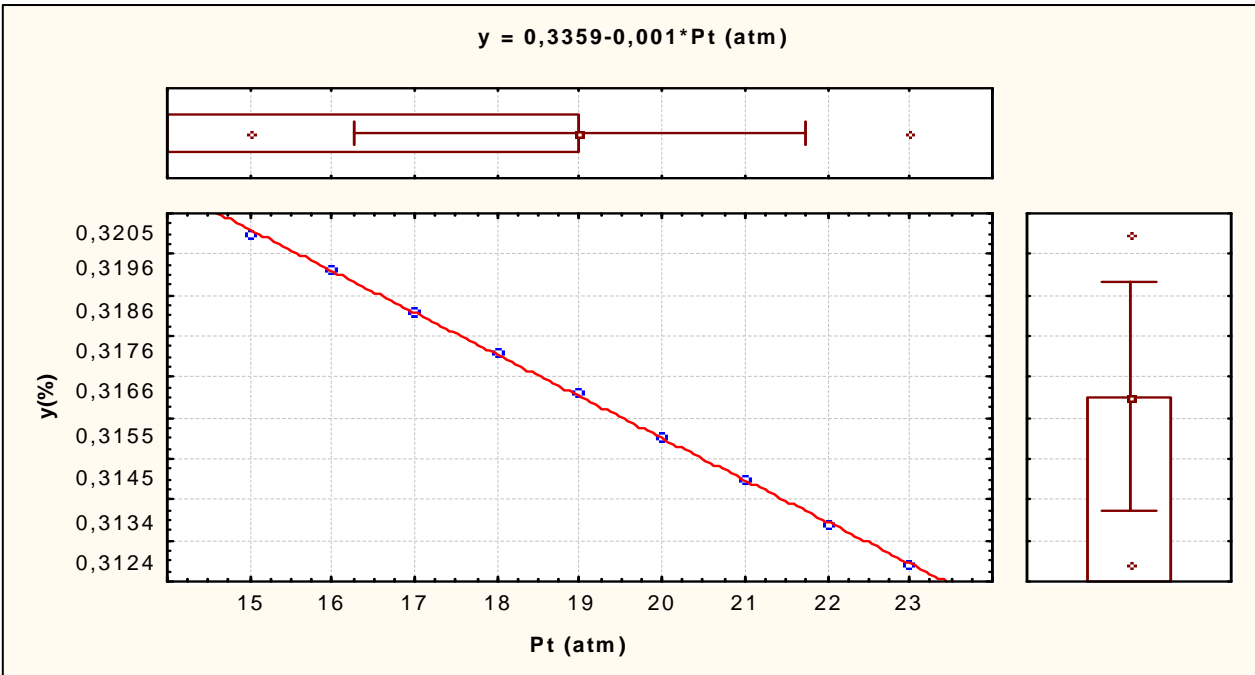
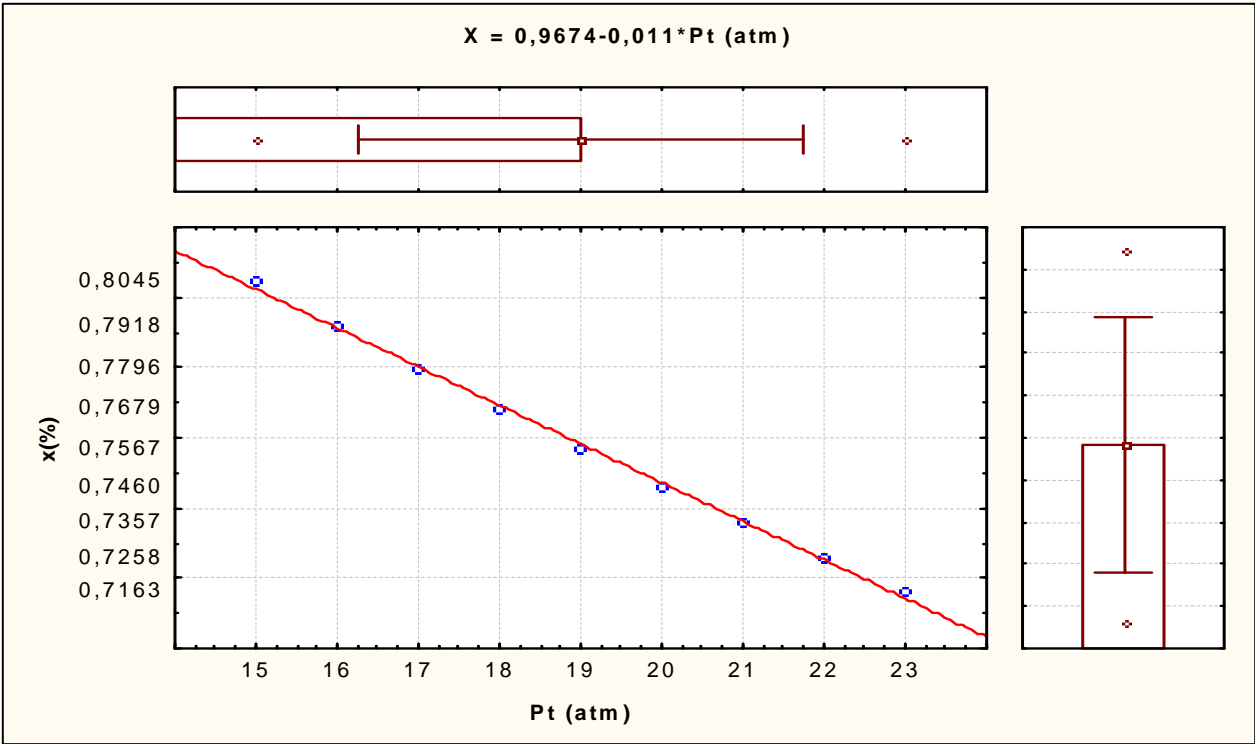
Tableau .V.I.5 : variation des conversions en fonction de la pression.

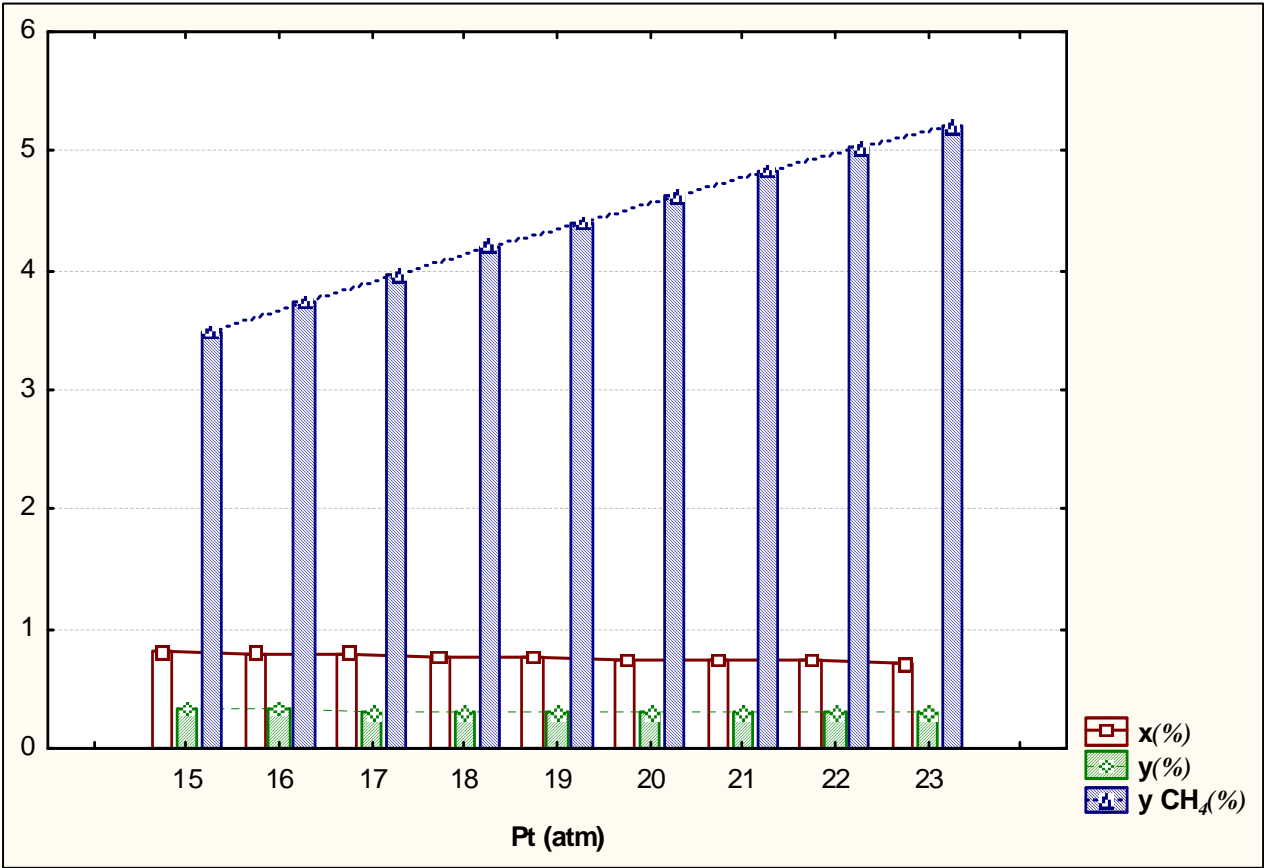
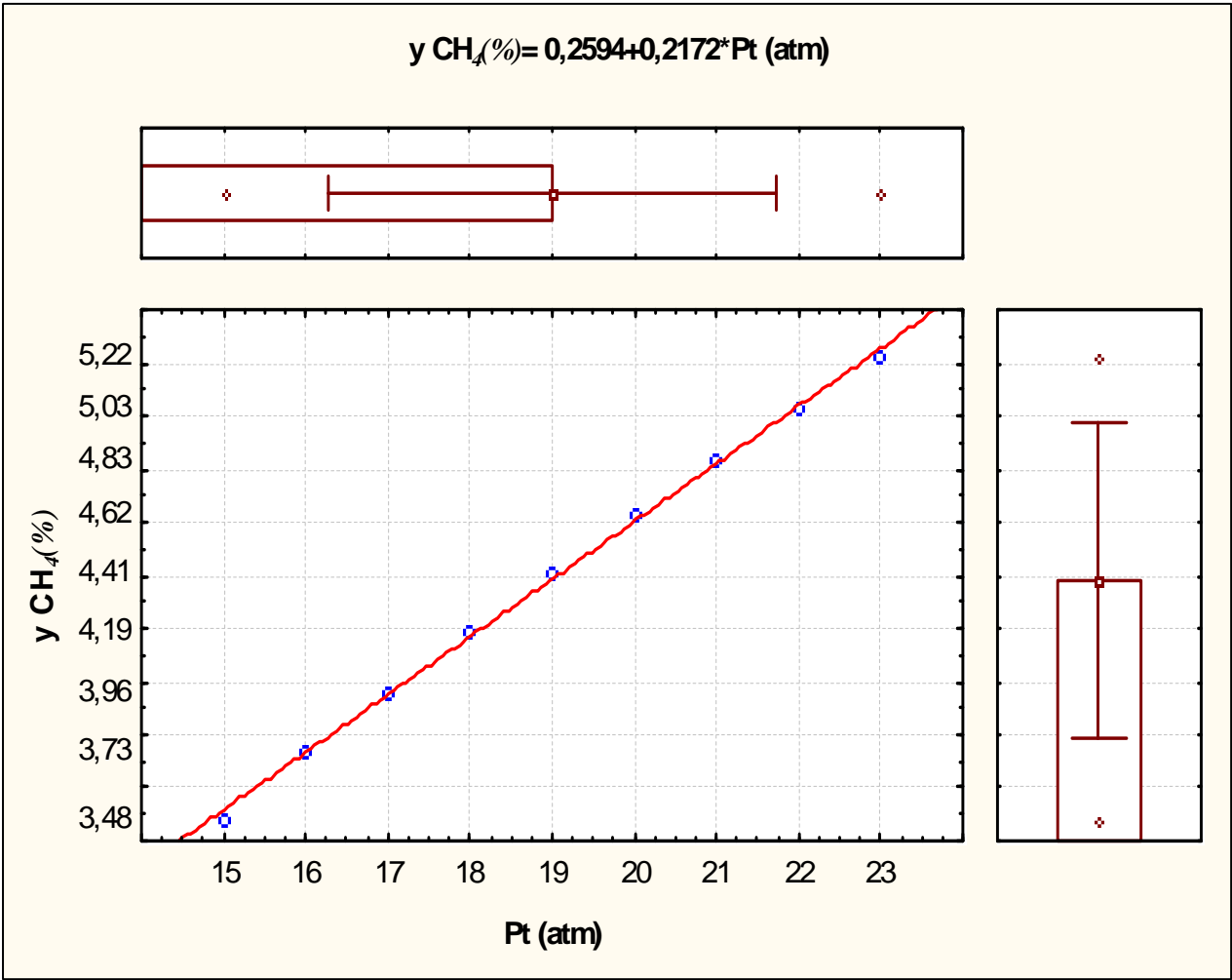
P_t (atm)	15	16	17	18	19	20	21	22	23
X	0,8045	0,7918	0,7796	0,7679	0,7567	0,7460	0,7357	0,7258	0,7163
Y	0,3205	0,3196	0,3186	0,3176	0,3166	0,3155	0,3145	0,3134	0,3124
y CH ₄ (%)	3,48	3,73	3,96	4,19	4,41	4,62	4,83	5,03	5,22
y H ₂ O(%)	33,43	33,82	34,21	34,58	34,94	35,30	35,64	35,97	36,29
y H ₂ (%)	48,74	48,27	47,80	47,35	46,92	46,49	46,09	45,69	45,31
y CO(%)	8,63	8,46	8,29	8,13	7,98	7,84	7,70	7,56	7,43
y CO ₂ (%)	5,71	5,72	5,73	5,74	5,74	5,74	5,75	5,75	5,75
H ₂ /CO	5,65	5,71	5,76	5,82	5,88	5,93	5,99	6,04	6,09

On trace les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = f(P_t) \\ y = f(P_t) \\ y_{\text{CH}_4}(\%) = f(P_t) \end{array} \right.$$

Statistiques Descriptives TAB02									
	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
Pt (atm)	9	19,00000	171,0000	15,00000	23,00000	17,00000	21,00000	7,500000	2,738613
x	9	0,75826	6,8243	0,71630	0,80450	0,73570	0,779	0,000911	0,030181
y	9	0,31652	2,8487	0,31240	0,32050	0,31450	0,31860	0,000008	0,002799
y CH ₄ (%)	9	4,38556	39,4700	3,48000	5,22000	3,96000	4,83000	0,354228	0,595170





Interprétation :

On remarque que l'augmentation de la pression est défavorable pour le reforming à la vapeur,

En effet quand $P_t \uparrow \Rightarrow x \downarrow$ et $y \downarrow$.

Une pression optimale a été choisie après avoir comparée le coût de la compression du gaz de synthèse en aval du four avec le coût du produit d'alimentation supplémentaire requis, pour compenser les pertes dues à la purge de la boucle.

C'est-à-dire, si on effectue le steam reforming à une pression basse, cela implique qu'on pousse la conversion du CH_4 à fin de convertir le maximum de ce dernier, et par conséquent, on aura une teneur en inertes (CH_4 non converti) dans la boucle qui diminue, donc une purge minimal. Mais par contre à cela, on aura un coût de compression élevé, car il faudrait comprimer le gaz la synthèse d'une pression basse à la pression de la boucle qui est fixe (750 psia).

Maintenant, si on effectue le steam reforming à une pression élevée, ceci implique une conversion inférieure à la précédente et par conséquent une teneur en inertes (CH_4 non converti) dans la boucle de synthèse plus élevée \Rightarrow on purge beaucoup afin de se débarrasser de ces inertes. Il serait nécessaire de compenser cette purge par du produit de charge (alimentation du four) supplémentaire, et en parallèle à ça, on aura un coût de compression moins élevé que celui du cas précédent, car le taux de compression sera in

Car III : Etude de la conversion en fonction du rapport p (Vap/Carbone) :

On fixe la température et la pression aux valeurs pratiques (réelles)

$$\begin{cases} P_t = 18 \text{ atmA.} \\ T = 810^\circ\text{C.} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} K_{p1} = 193,037 \\ K_{p2} = 0,9656 \end{cases}$$

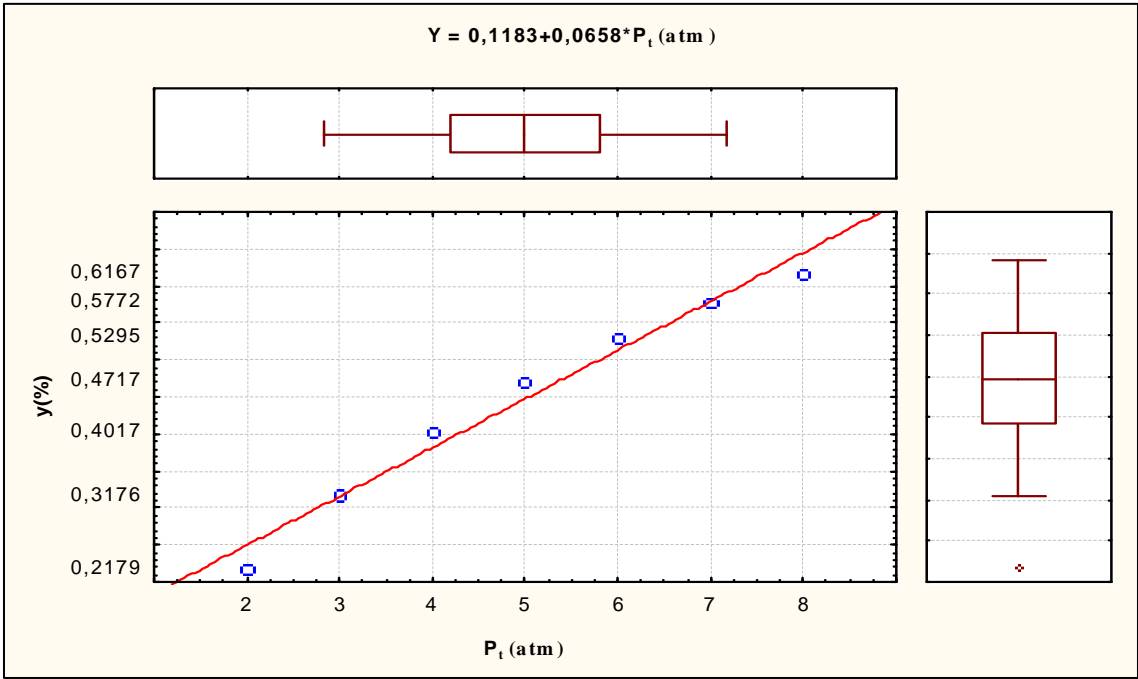
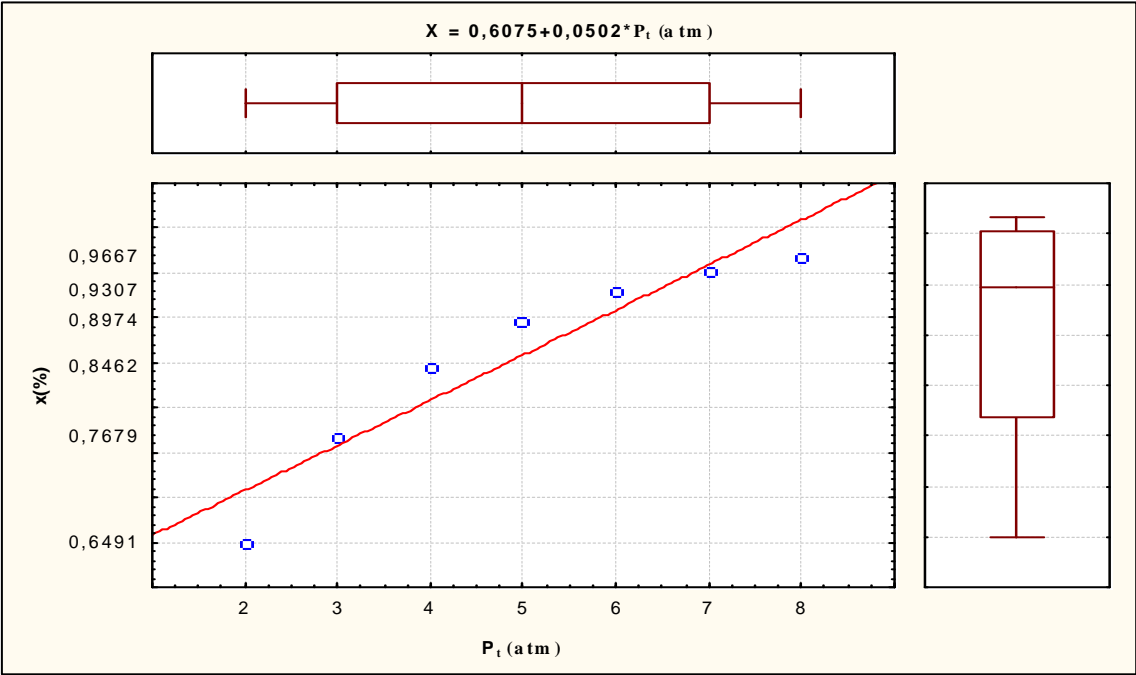
Tableau .V.I.6: variation de rapport molaire vapeur / carbone (ρ).

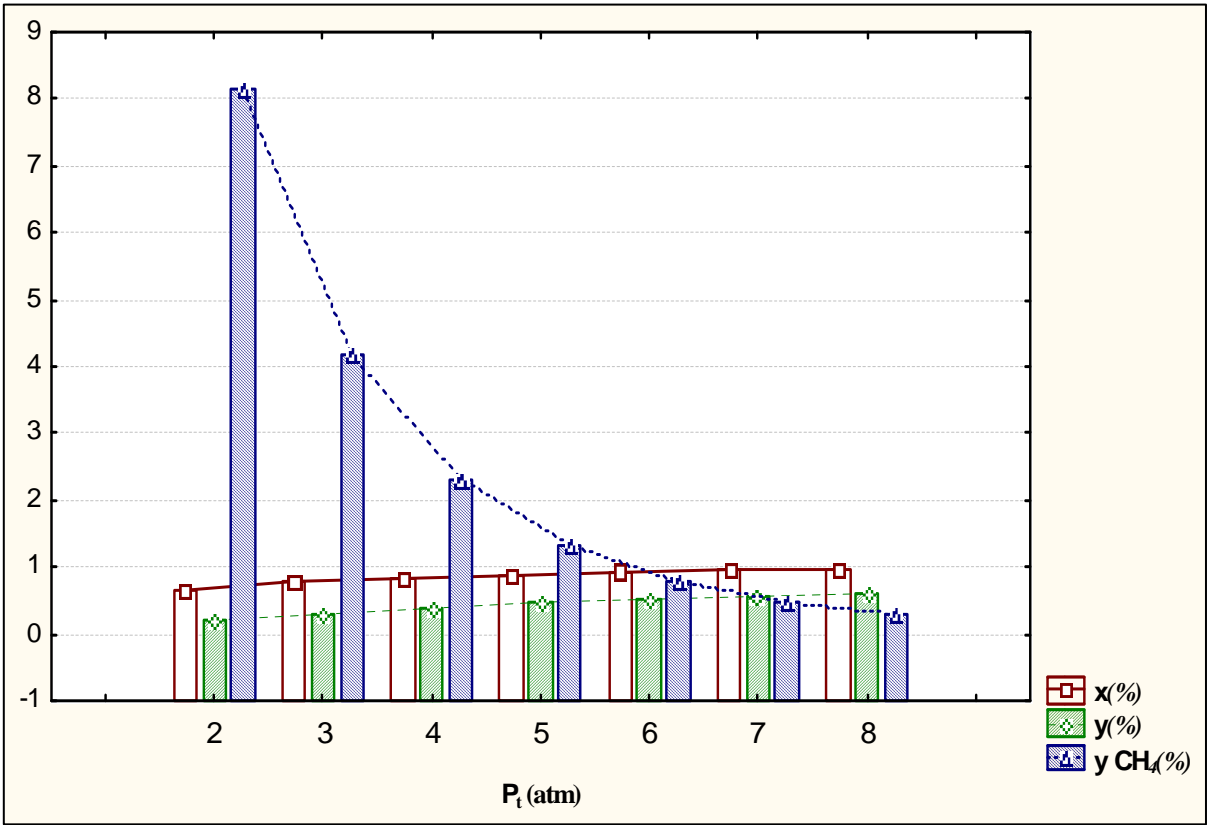
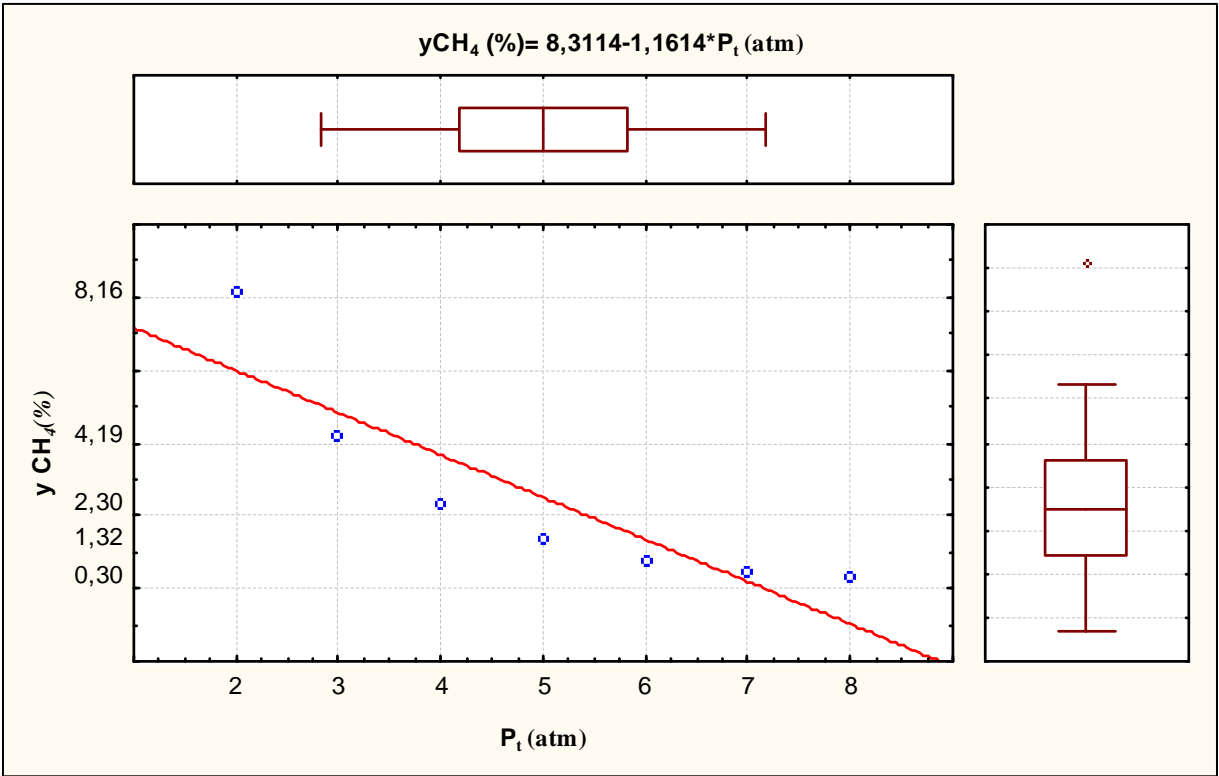
P_t (atm)	2	3	4	5	6	7	8
x	0,6491	0,7679	0,8462	0,8974	0,9307	0,9524	0,9667
y	0,2179	0,3176	0,4017	0,4717	0,5295	0,5772	0,6167
y CH ₄ (%)	8,16	4,19	2,30	1,32	0,7814	0,48	0,30
y H ₂ O(%)	26,36	34,58	41,12	46,58	51,23	55,23	58,69
y H ₂ (%)	50,37	47,35	43,93	40,59	37,48	34,67	32,16
y CO(%)	10,03	8,13	6,64	5,46	4,53	3,79	3,20
y CO ₂ (%)	5,07	5,74	6,00	6,05	5,97	5,83	5,64
H ₂ /CO	5,02	5,82	6,61	7,43	8,28	9,15	10,05

On trace les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = f(\rho) \\ y = f(\rho) \\ y_{\text{CH}_4(\%)} = f(\rho) \end{array} \right.$$

Statistiques Descriptives									
	N Actifs	Moyenne	Somme	Minimum	Maximum	1er	3ème	Variance	Ecart-type
P _t (atm)	7	5,000000	35,00000	2,000000	8,000000	3,000000	7,000000	4,666667	2,160247
x	7	0,858629	6,01040	0,649100	0,966700	0,767900	0,952400	0,013243	0,115079
y	7	0,447471	3,13230	0,217900	0,616700	0,317600	0,577200	0,020741	0,144019
y CH ₄ (%)	7	2,504486	17,53140	0,300000	8,160000	0,480000	4,190000	8,032991	2,834253





Interprétation :

D'après ces courbes, on déduit que, l'augmentation du rapport vapeur / carbone, influe sur la conversion, tout en gardant la température et la pression constantes (fixes). Donc l'excès de vapeur influe favorablement sur la conversion du méthane (CH_4).

Un rapport optimum vapeur/carbone a été choisi ($\rho = 3$) après avoir considéré les coûts relatifs du produit d'alimentation ; du combustible et de l'eau de refroidissement.

Une augmentation de ce rapport réduit la teneur en méthane à la sortie du four et donc réduit aussi la consommation du d'alimentation, mais, il augmente le taux de chaine de refroidissement du gaz de synthèse fabriqué.

En effet si on prendrait un rapport élève, on aurait une teneur en CH_4 sortie four réduite \Rightarrow consommation du produit d'alimentation réduite.

Mais le taux de combustible sera élevé car il serait nécessaire d'augmenter la chauffe afin de porter un grand débit de charge (Gaz Naturel + Vapeur) à la température de réaction requise (810°C), on aurait aussi un débit d'eau de refroidissement du gaz de synthèse fabriqué (effluent du four) qui serait important car il serait nécessaire de refroidir un grand débit de gaz de synthèse à une température fixée par les conditions d'aspiration du compresseur (40°C).

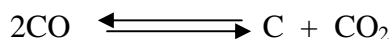
Par contre si ce rapport est réduit au dessous de la valeur optimale ($\rho=3$), on atteint une valeur minimale au dessous de la quelle le carbone élémentaire sera déposé sur le catalyseur de steam reforming suivant l'un ou l'autre des deux mécanismes suivants :

1. Par la décomposition thermique des hydrocarbures :

Cette réaction qui forme du carbone se poursuit relativement lentement et aboutit au dépôt d'un carbone.

En règle générale ce carbone peut être enlevé par un mélange de vapeur et d'air.

2. Par réaction des produits pour forme du carbone, par exemple :



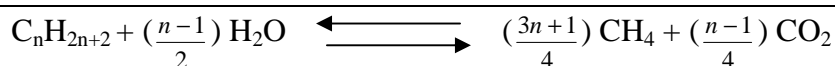
Ce carbone se forme à l'intérieur des pelotes du catalyseur et cause des dommages irréparables

A fin de protéger le catalyseur contres ces ennuis, le système d'alimentation du four de reforming est muni d'une alarme du bas rapport (vapeur/carbone) fixé à 2,8 et une rupture de l'alimentation (fermeture de la vanne de gaz naturel d'alimentation FRCV101) quand ce rapport descend à une valeur 2,5.

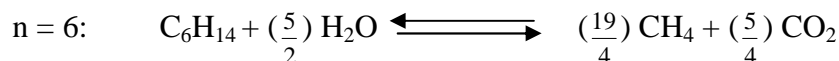
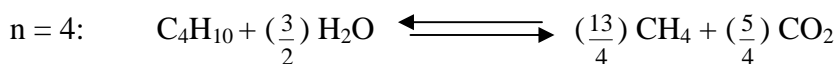
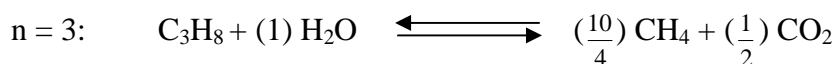
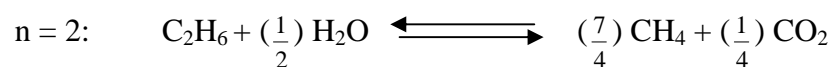
II.Cas pratique : [26,40]

On prend maintenant le gaz naturel à reformer dans le four, ce gaz contient en outre de CH_4 qui est le constituant majoritaire (prépondérant) d'autres hydrocarbures plus lourds mais en proportions plus faible, en plus des inertes (N_2).

Ces hydrocarbures plus lourds ($> \text{C}_1$) peuvent être considérés comme du CH_4 potentiel, c'est-à-dire sont susceptibles de fournir du CH_4 suivant la réaction générale :



Donc pour chaque constituant du gaz naturel ($> \text{C}_1$) on aura :

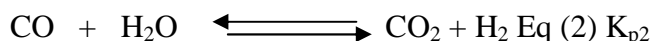
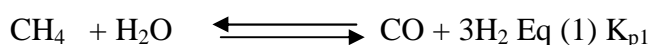


D'après ces réactions, on remarque que le nombre de moles de CH_4 et de CO_2 initiales va augmenter par rapport au mélange.

Donc à l'entrée du four on a les constituants suivant :

CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2O (vapeur) dont les nombres de moles sont consécutivement n_{CH_4} , n_{CO_2} , n_{N_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$.

On a les équilibres de steam reforming ayant lieu dans le four :



x : moles de CO pour l'équilibre (1)

y : moles de CO_2 pour l'équilibre (2)

Donc on aura :

$$(n_{\text{CH}_4})_{\text{eq}} = (n_{\text{CH}_4})_0 - x$$

$$(n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} = (n_{\text{H}_2\text{O}})_0 - x - y$$

$$(n_{\text{CO}})_{\text{eq}} = x - y$$

$$(n_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = (n_{\text{CO}_2})_0 + y$$

$$(n_{\text{H}_2})_{\text{eq}} = 3x + y$$

$$(n_{\text{N}_2})_{\text{eq}} = (n_{\text{N}_2})_0$$

$(n_i)_{\text{eq}}$: nombre de moles du constituant (i) à l'équilibre .

$(n_i)_0$: nombre de moles du constituant (i) initialement.

$$\sum (n_i)_{eq} = (n_{CH_4})_{eq} + (n_{H_2O})_{eq} + (n_{CO})_{eq} + (n_{CO_2})_{eq} + (n_{H_2})_{eq} + (n_{N_2})_{eq}$$

Les constants d'équilibre deviennent :

$$K_{p1} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P_t^2}{((n_{CH_4})_0 - x)((n_{H_2O})_0 - x - y)(\sum n_i)^2}$$

$$K_{p2} = \frac{((n_{CO_2})_0 + y)(3x+y)}{(x-y)((n_{H_2O})_0 - x - y)}$$

On a l'analyse chromatographique du gaz naturel

Le débit de gaz naturel à reformer = 12072,5 Nm³/h (Indication FRC 101).

Son débit moléculaire sera : $\frac{12072,5}{22,4} = 538,95$ kmols/h.

$$\sum (n_i)_{eq} = (n_{CH_4})_0 - x + (n_{H_2O})_0 - x - y + x - y + (n_{CO_2})_0 + y + 3x + y + (n_{N_2})_0$$

Tableau .V.II.1 : nombre de mole du constituant à l'équilibre

Constituant	Y _i (%mol)	n _i (kmol/h)	Nombre de moles de CH ₄ formés (kmoles/h)	Nombre de moles de CO ₂ formés (kmoles/h)	Nombre de moles de H ₂ O nécessaires (kmoles/h)
N ₂	5.49	29.59	-	-	-
CO ₂	0.18	0.97	-	0.97	-
CH ₄	83.73	451.26	451.26	-	-
C ₂ H ₆	7.68	41.39	72.43	10.35	20.69
C ₃ H ₈	1.97	10.62	26.55	5.31	10.62
C ₄ H ₁₀	0.74	3.99	12.97	2.99	5.98
C ₅ H ₁₂	0.2	1.08	4.32	1.08	2.16
C ₆ H ₁₄	0.01	0.05	0.24	0.06	0.125
Total	100	538.95	567.77	20.76	39.57

Le débit de vapeur de reforming injectée avec le gaz naturel = 32150,6 Kg/h (Indication FRC102).

$$- \text{ Le débit molaire de vapeur } = \frac{32150,6}{18,02} = 1784,16 \text{ Kmol/h.}$$

II.1. Calcul de la composition du mélange sortant du four (T=810°C) : [22,24,28]

On considère que les hydrocarbures plus lourds que le CH₄ réagissent avec la vapeur d'eau juste à l'entrée du four entre 450-600°C suivant les réactions précédentes, produisant du CO₂ et du CH₄.

On a le nombre de mole de H₂O consommé par ces réactions (voir tableau ci-dessus) = 39,57 Kmol/h.

Donc le nombre de moles de vapeur disponible pour réformer le CH₄ est :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1784,16 - 39,57 = 1744,59 \text{ kmol/h : c'est la vapeur qui réalise suivant l'équilibre (1) et (2).}$$

Le nombre de moles de CH₄ à reformer est donc : 567,77 = (Somme du CH₄ contenu dans le gaz naturel + CH₄ produit par les lourds en réagissant avec la vapeur.)

Tableau. V.II.2: Composition du mélange gazeux a reformés :

constituant	n_i	$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} (\%)$
CH ₄	567,77	24,03
H ₂ O	1744,59	73,87
CO ₂	20,76	0,88
N ₂	29,59	1,25
Total	2362,71	100

On prend une base de calcul=100 mol du gaz à reforme \Rightarrow

$$\left. \begin{array}{l} (n_{\text{CH}_4})_0 = 24,03 \text{ mol} \\ (n_{\text{H}_2\text{O}})_0 = 73,84 \text{ mol} \\ (n_{\text{CO}_2})_0 = 0,88 \text{ mol} \\ (n_{\text{N}_2})_0 = 1,25 \text{ mol} \end{array} \right\} \left(\sum n_i \right)_0 = 100 \text{ mol}$$

$$\text{Donc : } Kp_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^3(18)^2}{(24,03-x)(73,84-x-y)(100+2x)^2} \quad (P_t = 18 \text{ atm A})$$

$$Kp_2 = \frac{(0,88+y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)}$$

On a $T=810^{\circ}\text{C}=1083^{\circ}\text{K}$, d'après les tableaux $Kp_1 = f(T)$, $Kp_2 = f(T)$

On trouve $Kp_1 = 193,037$ et $Kp_2 = 0,9656$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{(x-y)(3x+y)^3(18)^2}{(24,03-x)(73,84-x-y)(100+2x)^2} = 193,037 \\ \frac{(x-y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)} = 0,9656 \end{array} \right\}$$

C'est un système de deux équations à deux inconnues (x, y)

Les recours à la méthode précédente de Raphson Newton est nécessaire afin de résoudre ce système :

Les solutions calculées sont $\begin{cases} x = 18,671 \text{ mol} \\ y = 7,360 \text{ mol} \end{cases}$

Donc le nombre de charge constituant à l'équilibre est

$$(n_{CH_4})_{eq} = (n_{CH_4})_0 - x \Rightarrow (n_{CH_4})_{eq} = 24,03 - 18,671 \Rightarrow (n_{CH_4})_{eq} = 5,359 \text{ mol}$$

$$(n_{H_2O})_{eq} = (n_{H_2O})_0 - x - y = 73,84 - 18,671 - 7,360 \Rightarrow (n_{H_2O})_{eq} = 47,81 \text{ mol}$$

$$(n_{CO_2})_{eq} = 0,88 + y = 0,88 + 7,36 \Rightarrow (n_{CO_2})_{eq} = 8,24 \text{ mol}$$

$$(n_{H_2})_{eq} = 3x + y = 3 \cdot 18,671 + 7,36 \Rightarrow (n_{H_2})_{eq} = 63,373 \text{ mol}$$

$$(n_{CO})_{eq} = x - y = 18,671 - 7,36 \Rightarrow (n_{CO})_{eq} = 11,311 \text{ mol}$$

$$(n_{N_2})_{eq} = 1,25 \text{ mol}$$

$$\left(\sum n_i \right)_{eq} = 100 + 2x = 137,342 \text{ mol}$$

La composition du gaz de synthèse sortie four sera donc la suivante (gaz humide)

Tableau. V.II.3 : Composition du gaz de synthèse sortie four

Constituant	CH_4	H_2O	CO_2	H_2	CO	N_2	Total
$(n_i)_{eq} \text{ mol}$	5,359	47,81	8,24	63,373	11,311	1,25	137,342
$(y_i)_{eq} \text{ mol}$	3,90	34,81	6,00	46,14	8,24	0,91	1,00

$$\text{Le taux de conversion du méthane est } = \frac{(n_{CH_4})_0 - (n_{CH_4})_{eq}}{(n_{CH_4})_0} = \frac{(24,03 - 5,359) \cdot 100}{24,03} = 77,70$$

II .2.Calcul de la composition du gaz sec (sans eau) : [16,17]

Etant donné qu'au niveau de l'unité, on fait l'analyse chromatographique du gaz de synthèse juste en amont du compresseur, c'est-à-dire analyse du gaz de synthèse sec après avoir été refroidi et débarrassé de l'eau (vapeur initiale).

Il contient par refroidissement et séparation dans les ballons V303, V302, V605.

Le nombre de mole du gaz sec = Nombre de moles du gaz humide (total)-Nombre de moles de vapeur (eau récupérée)

$$N_{sec} = 137,342 - 47,81 \Rightarrow N_{sec} = 89,532 \text{ mol}$$

Ayant Le nombre de moles de chaque constituant du gaz sec, et leur somme, on peut donc suivi la composition de ce gaz sec, laquelle on va comparer avec celle donnée par l'analyse de laboratoire (composition réelle).

Tableau. V.II.4 : Comparaison entre Le nombre de moles des constituants du gaz sec et celle donnée par l'analyse de laboratoire

constituant	CH_4	H_2O	CO_2	H_2	N_2	Total
Nombre de moles à l'éq	5,359	11,311	8,24	63,371	1,25	89,532
(%)calculée	5,98	12,63	9,20	70,78	1,40	100
(%)réelle labo	4,58	12,52	9,50	72,16	1,24	100

II. 3.Calcul de la composition réelle du gaz humide sortie du four : [13,19]

Pour cela on calcule d'abord le débit d'eau real condensée :

Le débit est égal à la différence entre le débit de la charge du four (gaz naturel+vapeur) et le débit de gaz de synthèse réel indiqué par FR402.

Débit d'eau condensée= x

Débit de charge (GN+VAP) réel = 42287,30 kg/h.

Débit réel de gaz de synthèse sec = 22519,2 kg/h (FR402).

Donc $x = 42287,30 - 22519,2 \Rightarrow x = 19768,1 \text{ kg/h}$.

Ayant la composition réelle du gaz de synthèses sèches, et le nombre de moles d'eau condensée réelle, donc on peut avoir la composition réelle du gaz de synthèse humide.

$$\text{le nombre de mole de gaz de synthese sec} = \frac{22519,2}{10,21} = 2205,6 \text{ kmol/h}$$

$$\text{le nombre de mole d'eau condensée} = \frac{19768,1}{18,02} = 1097,0 \text{ kmol/h}$$

(La masse molaire du gaz de synthèse sec = 10,21 g/mol)

Tableau. V.II.5 : Comparaison entre Les données réelles et les données calculées

constituant	CH_4	H_2O	CO_2	H_2	CO	N_2	Total
réel $\left(\frac{mol}{h}\right)$	101,01	1097,0	209,53	1591,56	276,14	27,35	3302,6
(%)réel	3,06	33,21	6,34	48,20	8,36	0,83	100
(%)calculé	3,90	34,81	6,00	46,14	8,24	0,91	100

Afin de comparer les deux résultats obtenus (calcul-réel (labo)) ; je calcule d'abord le débit d'eau condensée dans les 1 ères cas (calcul) :

$$\text{Débit d'eau condensée (calcul)} = N_{H_2O} \cdot 18,02$$

Tel que N_{H_2O} est le nombre de moles d'eau sortante avec le gaz de synthèse humide du four de reforming.

On à 47,810 kmol eau \rightarrow 100 kmol de gaz à reformer

$$N_{H_2O} \rightarrow 2362,71 \text{ kmol de gaz à reformer}$$

$$N_{H_2O} = \frac{47,810 \cdot 2362,71}{100} \Rightarrow N_{H_2O} = 1129,612 \text{ kmol/h}$$

$$m_{H_2O} = N_{H_2O} \cdot 18,02 \Rightarrow m_{H_2O} = 1129,612 \cdot 18,02 \Rightarrow m_{H_2O} = 20355,61 \text{ kg/h}$$

C'est le débit d'eau condensée (calculé).

Une différence existe donc entre le débit réel = 19768,1 kmol/h et le débit calculé = 20355,61 kmol/h.

$$\text{La différence} = 20355,61 - 19768,1 = 587,51 \text{ kg/h} \quad (2,88\%)$$

On justifie cette différence et par conséquent la différence entre les deux compositions (réelle-calculée) par l'interférence physico-chimique entre les deux fluides (eau-gaz de synthèse sec) sortant du four. En effet la séparation entre le gaz de synthèse sec et l'eau (vapeur) n'est pas parfaite, car à chaque ballon séparateur liquide-gaz existe un état d'équilibre liq/gaz et par conséquent une partie du gaz est dissoute dans le liquide (eau) et une partie de l'eau est partie avec la phase gaz (gaz de synthèse) suivant les paramètres opératoires dans chaque séparateur donc suivant le coefficient de partage (d'équilibre) ($k_i = \frac{y_i}{x_i}$). Eventuellement on a aussi l'entraînement de l'eau avec le gaz par suite à une insuffisance de refroidissement.

III. Calcul de l'approche à l'équilibre du catalyseur de team Reforming : [42,51]

Le calcul de l'approche à l'équilibre nous permet d'avoir une idée sur l'activité du catalyseur, cette approche est la différence entre la température actuelle réelle) et la température d'équilibre.

Pour les réactions endothermiques, on a : $\Delta T = T_a - T_e > 0$.

ΔT : Approche à l'équilibre.

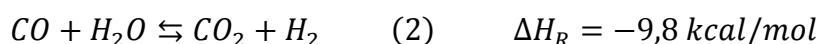
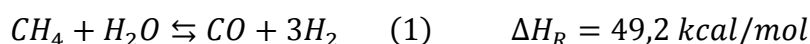
T_a : Température actuelle (réelle)

T_e : Température d'équilibre

La formation de catalyseur (ICI 57-1) donne une approche de 5°C pour dire que le catalyseur est bon donc actif.

Pour savoir cette approche on passe par les deux équilibres de steam reforming.

Ces deux équilibres sont :



De deuxième réaction (2^e) atteint l'équilibre dans les conditions de reforming, mais la première (1^e) ne l'atteint pas, elle réalise un niveau très proche de l'équilibre à la sortie du four, et on devra en tenir compte sans forme d'approche à l'équilibre à une température T inférieure à la température réelle de sortie du four :

Constantes d'équilibre :

$$Kp_1 = \frac{Q_{CO} \cdot Q_{H_2}^3}{Q_{CH_4} \cdot Q_{H_2O}}; \quad Kp_1 = \frac{Q_{CO_2} \cdot Q_{H_2}}{Q_{CO} \cdot Q_{H_2O}}$$

Pour l'équilibre (1) $(Kp_1^a)_{T'} = (Kp_1^{th})_T$ a : actuel

th : théorique

$$Kp_1^a = \frac{Q_{CO} \cdot Q_{H_2}^3}{Q_{CH_4} \cdot Q_{H_2O}} \quad \text{telque } T' > T$$

$$(Kp_1^a)_T < (Kp_1^{th})_T$$

Pour la même température, la constante actuelle est inférieure à la constante théorique.

Comme la réaction (1) n'atteint pas l'équilibre donc son (Kp) est inférieur au (Kp) théorique, donc (1) atteint l'équilibre à $T' = T_e$

Donc l'approche sera: $\Delta T = T_a - T_e$

Pour calculer ΔT , il faut calculer la composition du gaz de synthèse à la sortie du four puis on aura la constante d'équilibre théorique (Kp_1^{th}).

Ayant l'analyse chromatographique du gaz de synthèse sec effectuée au laboratoire, on aura la constante d'équilibre actuelle (Kp_1^a).

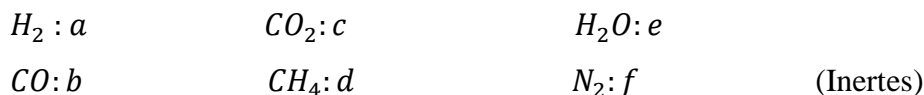
Quand ΔT (approche)

$\uparrow \Rightarrow$ le catalyseur tend vers la fin de sa vie active, et dans le cas contraire $\Delta T \downarrow \Rightarrow$

il est bon = actif

Pour cela on utilise la méthode de calcul suivante :

Soient les débits molaires symboliques du gaz de synthèse produit sortie four de steam reforming (F201) en Kmol. / h



Soient les débits molaires par élément de la charge à l'entrée de four :

A : c (carbone).

B : H_2 (hydrogène).

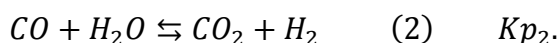
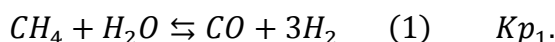
C : O_2 (oxygène).

Bilan sur carbone : $A = b + c + d$ (1)

Bilan sur hydrogène : $B = a + 2d + e$ (2)

Bilan sur oxygène : $C = \frac{b}{2} + \frac{e}{2} + c$ (3)

On a les deux équilibres chimiques de steam reforming



$$Kp_1 = \frac{Q_{CO} \cdot Q_{H_2}^3}{Q_{CH_4} \cdot Q_{H_2O}} \quad , \quad P_{CO} = \left(\frac{b}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{a}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t \quad , \quad P_{CH_4} = \left(\frac{d}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t$$

$$P_{H_2O} = \left(\frac{e}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t \quad , \quad P_{CO_2} = \left(\frac{c}{a+b+c+d+e+f} \right) P_t$$

Donc :

$$Kp_1 = \frac{b \cdot a^3}{d \cdot e} \left(\frac{P_t}{a+b+c+d+e+f} \right)^2 \quad (4)$$

$$Kp_2 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \Rightarrow Kp_2 = \frac{a \cdot c}{b \cdot e} \quad (5)$$

On fait le changement de variables suivant :

$$\theta = 2A + B - 2C$$

$$\phi = A + B Kp_2 + 3D(1 - 2 Kp_2) - \theta(1 - Kp_2)$$

θ et ϕ paramètres intermédiaires de calcul.

En remplaçant par les valeurs de A, B, C (1), (2), (3)

$$\theta = 2(b + c + d) + (a + 2d + e) - 2(0,5b + c + 0,5e) \Rightarrow \theta = a + b + 4d$$

Expérience de chaque variable :

$$b = \theta - a - 4d \quad (6)$$

$$c = A - b - d = A - (\theta - a - 4d) - d \Rightarrow c = A - \theta + a + 3d \quad (7)$$

$$e = B - a - 2d \quad (8)$$

Substituant dans l'expression de Kp_1 et Kp_2 .

$$(5) \Rightarrow Kp_2 = \frac{a.c}{b.e} = \frac{a(A-\theta+a+3d)}{(\theta-a-4d)(B-a-2d)} \quad (9)$$

$$(4) \Rightarrow Kp_1 = \frac{a^3(\theta-a-4d)P_t^2}{d(B-a-2d)(a+\theta-a-4d+A-\theta+a+3d+d+B-a-2d+f)^2}$$

$$\Rightarrow Kp_1 d(B-a-2d)(A+B-2d+f)^2 = a^3 P_t^2 (\theta-a-4d) \quad (10)$$

(9) \Rightarrow En utilisant la variable ϕ :

$$(1 - Kp_2)a^2 + \phi a - Kp_2(B-2d)(\theta-4d) = 0$$

C'est une équation de second degré en (a)

Son $\Delta = \phi^2 + 4(1 - Kp_2)(B-2d)(\theta-4d)Kp_2$

La racine solution :

$$a = \frac{-\phi \pm \sqrt{\Delta}}{2(1-Kp_2)}$$

$$a = \frac{-\phi \pm \sqrt{\phi^2 + 4Kp_2(1-Kp_2)(B-2d)(\theta-4d)}}{2(1-Kp_2)} \quad (11)$$

De (10) on tire $P_t \Rightarrow$

$$P_t = \left[\frac{Kp_1 d(B-a-2d)(A+B-2d+f)^2}{a^3(\theta-a-4d)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{(A+B-2d+f)}{a} \sqrt{\left(\frac{Kp_1 d(B-a-2d)}{a(\theta-a-4d)} \right)} \quad (12)$$

Ayant les conditions de steam Reforming c'est-à-dire :

- P_t (pression totale).
- T température de sortie four procès \Rightarrow on calcule Kp_1 et Kp_2 car ces deux constantes sont en fonction de T .
- Composition de la charge à reforme (gaz naturel).
- Le taux d'injection de vapeur (ρ apport vap/carbone).

Donc : A, B, f, θ, C sont connus. Le problème donc revient à résoudre le système de 2 équations (11) et (12) à 2 inconnues (a et d). Pour cela on applique la méthode numérique de Raphson Newton (déjà appliquée au paravent).

Analyse du gaz naturel à Reforme :

- Base de calcul : 100 moles de GN :

Tableau. V.III.1 : nombre de mole des constituants

constituant	$y_i(\%molaire))$	Nombre de moles	Nombre de moles de carbone	Nombre de mole H_2 . Hydrogène
N_2	5,49	5,49	-	-
CO_2	0,18	0,18	0,18	-
CH_4	83,73	83,73	83,73	$83,73.2=167,46$
C_2H_6	7,68	7,68	15,36	$7,68.3=23,04$
C_3H_8	1,97	1,97	$1,97.3=5,91$	$1,97.4=7,88$
iC_4H_{10}	0,28	0,28	$0,28.4=1,12$	$0,28.5=1,40$
nC_4H_{10}	0,46	0,46	$0,46.4=1,84$	$0,46.5=2,30$
iC_5H_{12}	0,10	0,10	$0,1.5=0,50$	$0,1.6=0,60$
nC_5H_{12}	0,10	0,10	$0,1.5=0,50$	$0,1.6=0,60$
C_6^+	0,01	0,01	$0,01.6=0,06$	$0,01.7=0,07$
Total	100	100	109,20	203,35

III.1. Conditions opératoires de Reforming (actuelles) : [46,48]

$P_a = P_t = 18 \text{ atm A} \equiv$ (Pression totale actuelle sortie four).

$T_a = 810^\circ C \equiv$ (Température actuelle sortie four).

φ (Rapport vapeur/Carbone) $= \frac{V}{A} = 3$

$$\frac{H}{C} = \frac{203,35.2}{109,2} \Rightarrow \frac{H}{C} = 3,72 \text{ (Hydrogène/carbone). (Rapport Atomique)}$$

Vu que le catalyseur A nouveau, donc actif, on estime l'approche à l'équilibre

$$\Delta T = T_a - T_e = 8^\circ C$$

Bilan sur carbone :

$$A = 109,2 \text{ moles de carbone}$$

Vapeur ajoutée :

$$\frac{V}{A} = 3 \Rightarrow V = 3 A = 3.109,2 \Rightarrow V = 327,6 \text{ moles d'eau(vapeur)}$$

Bilan sur Hydrogène B :

$$B = 203,25 + 327,6$$

$$B = 530,95 \text{ moles de } H_2$$

Bilan sur Oxygène C :

$$C = \frac{V}{2} = \frac{327,6}{2} \Rightarrow C = 163,8 \text{ moles de } O_2$$

$$=^{T_a} 810^\circ C \Rightarrow Kp_1 = 193,037 \quad (Kp_1 = f(t))$$

$$=^{T_e} 802^\circ C \Rightarrow Kp_2 = 0,993 \quad (Kp_2 = f(t))$$

$$\Delta t = T_a - T_e = 810 - 802 = 8^\circ C$$

Calcul de la valeur de θ :

$$\theta = 2A + B - 2C = 2.109,2 + 530,95 - 2.163,8 \Rightarrow \theta = 421,75 \text{ moles}$$

Calcul de l'expression de ϕ :

$$\phi = A + BKp_2 + 3d(1 - 2Kp_2) - \theta(1 - Kp_2)$$

$$\phi = 109,2 + 530,95.0,993 + 3d(1 - 2.0,993) - 421,75(1 - 0,993)$$

$$\phi = 633,48 - 2,96d$$

$$a = \frac{-\phi - (\phi^2 + 4Kp_2(1 - Kp_2)(B - 2d)(\theta - 4d))^{\frac{1}{2}}}{2(1 - Kp_2)}$$

$$4Kp_2(1 - Kp_2) = 4.0,993.(1 - 0,993) = 0,028$$

$$2(1 - Kp_2) = 2(1 - 0,993) = 0,014$$

$$\text{Donc } a = \frac{-\phi - (\phi^2 + 0,028(B - 2d)(\theta - 4d))^{\frac{1}{2}}}{0,014}$$

$$P_t = \frac{A+B-2d+f}{a} \left(\frac{Kp_1 \cdot d (B-a-2d)}{a(\theta-a-4d)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_t = \frac{109,2+530,95-2d+5,49}{a} \left(\frac{193,037 \cdot d (530,95-a-2d)}{a(421,75-a-4d)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_t = \frac{645,64-2d}{a} \left[\frac{193,037 \cdot d \cdot (530,95-a-2d)}{a(421,75-a-4d)} \right]^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$a = \frac{2,96d - 633,48 - [(633,48 - 2,96d)^2 + 0,028(530,95 - 2d)(421,75 - 4d)]^{\frac{1}{2}}}{0,014}$$

En appliquant la méthode de Rophson-Newton, on aboutit à la solution suivante ;

$$\text{On a; } a = 279,67 \text{ moles}$$

$$d = 23,70 \text{ moles}$$

$$\text{On a; (6)} \Rightarrow b = \theta - a - 4d = 421,75 - 279,67 - 4 \times 23,70 \Rightarrow b = 47,28 \text{ moles}$$

$$(7) \Rightarrow c = A - \theta + a + 3d = 109,2 - 421,75 + 279,67 + 3 \times 23,7 \Rightarrow c = 38,22 \text{ moles}$$

$$(8) \Rightarrow e = B - a - 2d = 530,95 - 279,67 - 2 \times 23,70 \Rightarrow e = 203,88 \text{ moles}$$

Donc la composition est:

$$H_2: 279,67 \text{ moles} \quad CO: 47,28 \text{ moles} \quad H_2O: 203,88 \text{ moles}$$

CH₄:23,70 moles CO₂:38,22 moles N₂: 5,49 moles (constantes)

A partir de ces nombres de moles de chaque constituant, on calculera la composition humide (y compris l'eau) tel que:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Puis en éliminant l'eau, on aura la composition du gaz de synthèse sec (sans eau).

On compare ensuite ces deux compositions (humide et sec) avec celles du cas réel (laboratoire) et celles du cas design (fournis par le constructeur)

Tableau .III.2 : les pourcentages molaires des constituants pour cas réel et cas de design :

cas	Cas calcul			Cas réel		Cas Design	
Constituant	Nombre de moles	y _i (%mol) humide	y _i (%mol) sec	y _i (%mol) humide	y _i (%mol) sec	y _i (%mol) humide	y _i (%mol) sec
H ₂	279,67	46,75	70,92	48,20	72,16	48,2	71,83
CO	47,28	7,90	11,98	8,36	12,52	9,4	14,01
CO ₂	38,22	6,39	9,69	6,34	9,50	5,7	8,49
CH ₄	23,70	3,96	6,01	3,06	4,58	2,8	4,17
H ₂ O	203,88	34,08	0	33,21	0	32,9	0
N ₂	5,49	0,92	1,40	0,83	1,24	1,0	1,42
total	598,24	100	100	100	100	100	100

On voit que les valeurs (CALCUL) et les valeurs(REEL) déterminées par analyses chromatographiques au laboratoire sont assez proches ce qui procure que l'approche à l'équilibre est d'environ 8°C.

Donc : $\Delta T = T_a - T_e = 8^\circ\text{C}$ (810-802) °C

On remarque aussi que les valeurs du Design sont peu différentes de celles du Réel (labo)

En effet ceci A justifié par le durée de vie du catalyseur, qui est juste à son début

Donc en étant au début de sa vie utile, le catalyseur de stream reforming est actif.

Vérification du rapport H/C : *cas I : laboratoire (REEL) :

On a vu qu'aux conditions de reforming on a :

$$\frac{H}{C} = \frac{203,35.2}{109,2} = 3,72$$

On va essayer de vérifier ce rapport tout en se servant de l'analyse laboratoire.

L'analyse laboratoire de gaz de synthèse sec sert : (voir tableau précédent).

H₂: 72, 16 %mol

CO₂: 9, 50 %mol

N₂: 1, 24 %mol

CO: 12, 52 %mol

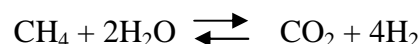
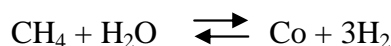
CH₄: 4, 58 %molNombre d'atomes d'hydrogène: N_H

$$N_H = 72, 16 \cdot 2 + 4, 58 \cdot 4 \Rightarrow N_H = 162, 64 \text{ atomes d'hydrogène}$$

Nombre d'atomes de carbone N_C:

$$N_C = 12, 52 + 9, 50 + 4, 58 \Rightarrow N_C = 26, 6 \text{ atomes de carbone.}$$

Nombre d'atomes d'hydrogène apportés par la vapeur d'eau :

1 mole de CO nécessite une mole de H₂O donc 2 atomes d'hydrogène.1 mole de CO₂ nécessite 2 moles de H₂O donc 4 atomes d'hydrogène.

$$\text{Pour } 12, 52 \text{ moles de CO} \Rightarrow 12, 52 \cdot 2 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\text{Pour } 9, 50 \text{ moles de CO}_2 \Rightarrow 9, 5 \cdot 4 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

Donc le nombre d'atomes d'hydrogène contenu dans le gaz naturel à l'entrée du four :

$$162, 6 - (12, 52 \cdot 2 + 9, 5 \cdot 4) = H \Rightarrow H = 99, 56 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\text{Donc le rapport hydrogène/carbone} = \frac{H}{C} = \frac{99, 56}{26, 6} \rightarrow \frac{H}{C} = 3, 74$$

On remarque que le rapport

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{calculé}} \sim \left(\frac{H}{C}\right)_{\text{labo}} (3, 72 \# 3, 74)$$

Cas II : Calcule

$$\text{Nombre d'atomes d'hydrogène : } N_H = 70, 92 \cdot 2 + 6, 01 \cdot 4 \Rightarrow N_H = 165, 88 \text{ atomes hydrogène.}$$

$$\text{Nombre d'atomes de carbone : } N_C = 11, 98 + 9, 69 + 6, 01 = 27, 68 \text{ atomes de carbone.}$$

$$\text{Pour } 11, 98 \text{ moles de CO} \Rightarrow \text{il faut } 11, 98 \cdot 2 = 23, 96 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\text{Pour } 9, 69 \text{ moles de CO}_2 \Rightarrow \text{il faut } 9, 69 \cdot 4 = 38, 76 \text{ atomes d'hydrogène.}$$

$$\begin{aligned} \text{Nombre d'atomes d'hydrogène fourni par le vapeur} &= 23, 96 + 38, 76 \text{ atomes d'hydrogène} \\ &= 62, 72 \text{ atomes d'hydrogène.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nombre d'atomes d'hydrogène contenu dans le gaz naturel à l'entrée du four} &= 165, 88 - 62, 72 \\ &= 103, 16 \text{ atomes d'hydrogène.} \end{aligned}$$

$$\text{Donc le rapport } \frac{H}{C} = \frac{103, 16}{27, 68} \Rightarrow \frac{H}{C} = 3, 72$$

Alors le rapport est vérifié car on a $\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{calculé}}$ est le même à l'entrée et à la sortie du four.

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{\text{calculé}} = 3, 72$$

1-Étude de cokage du catalyseur :

L'étude du cokage du catalyseur de steam reforming, revient en fait à étudier les équilibres de formation de carbone.

Les équilibres sont :

- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ Eq I. $K_{PI} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$
- $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ Eq II. $K_{PII} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$
- $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ Eq III. $K_{PIII} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}}$

Le carbone est formé essentiellement à des températures compris entre 500 et 600°C pour un rapport minimum de vapeur carbone de 1,5.

Le constructeur préconise d'utiliser un rapport de 3 afin d'éviter tout risque d'ennuis du cokage. Ceci nécessite un taux d'injection de vapeur supérieur à celui requis par les réactions de steam reforming (stœchiométrie).

Et pour maintenir ce taux à la valeur optimale, une alarme est montée à la valeur de 2,8 et un déclenchement par fermeture de la vanne d'alimentation en gaz naturel process à une valeur de 2,5 du rapport vapeur/carbone.

Critère de formation de carbone :

Pour qu'il y ait formation de carbone, il serait nécessaire d'avoir les valeurs des constantes d'équilibres I, II et III calculées à partir des précisions partielles des constituants soient inférieures à celles déterminées par les températures.

$$\text{On a : } K_{PI} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad K_{PII} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \quad K_{PIII} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}}$$

$$K_{PI}^* = f(T) \quad K_{PII}^* = f(T) \quad K_{PIII}^* = f(T)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{formation} \\ \text{de} \\ \text{carbone} \end{array} \right) \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} K_{PI} < K_{PI}^* \\ K_{PII} < K_{PII}^* \\ K_{PIII} < K_{PIII}^* \end{array} \right\}$$

Calcul des constants d'équilibre : $K_{PI}^*, K_{PII}^*, K_{PIII}^*$

Le calcul de ces constantes nécessite le calcul des enthalpies libres (ΔG_0^T) pour chaque équilibre. [17,18]

$$\text{En effet : } \Delta G_0^T + RT \ln K_P^* = 0 \rightarrow RT \ln K_P^* = -\Delta G_0^T \rightarrow K_P^* = \exp \left[-\frac{\Delta G_0^T}{RT} \right]$$

Avec :

$$\Delta G_0^T = \Delta H_0^T - T \Delta S_0^T$$

$$\Delta H_0^T = \Delta H_0^{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_0^T = \Delta S_0^{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \text{ (en cal/mole K)}$$

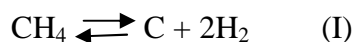
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}$$

En tenant compte des coefficients stœchiométriques de chaque équilibre (I, II, III).

Tableau. V.III.3 : Données thermodynamique. [17]

constituant	a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵	ΔH_0^{298} (Kcal/mol)	S_0^{298} (cal/molK)
CH ₄	5,658	11,454	-0,459	-17,895	44,545
H ₂ O	7,179	2,562	0,079	-59,850	45,149
CO	6,799	0,981	-0,110	-26,443	47,262
CO ₂	10,565	2,163	-2,043	-94,141	51,119
H ₂	6,529	0,780	0,120	0	31,237
C (graphite)	4,105	1,021	-2,103	0	1,364

a. Calcul de l'équilibre I :



$$(\Delta H_0^{298})_I = [2(\Delta H_0^{298})_{\text{H}_2} + (\Delta H_0^{298})_{\text{C}}] - [(\Delta H_0^{298})_{\text{CH}_4}]$$

$$= [2.0 + 0] - [-17,895] \rightarrow (\Delta H_0^{298})_I = +17,895 \text{ Kcal/mol}$$

$$(\Delta S_0^{298})_I = [2(S_0^{298})_{\text{H}_2} + (S_0^{298})_{\text{C}}] - [(S_0^{298})_{\text{CH}_4}]$$

$$(S_0^{298})_I = [2.31,237 + 1,364] - [44,545] \rightarrow (S_0^{298})_I = 19,293 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$(\Delta a)_I = [2(a)_{\text{H}_2} + (a)_{\text{C}}] - [(a)_{\text{CH}_4}] = [2.6,529 + 4,105] - [5,658] , (\Delta a)_I = 11,505$$

$$(\Delta b)_I = [2(b)_{\text{H}_2} + (b)_{\text{C}}] - [(b)_{\text{CH}_4}] = ([2.0,78 + 1,021] - [11,454]).10^{-3} ,$$

$$(\Delta b)_I = -8,873 . 10^{-3}$$

$$(\Delta c)_I = [2(c)_{\text{H}_2} + (c)_{\text{C}}] - [(c)_{\text{CH}_4}] = ([2.0,12 + (-2,103)] - 0,459).10^5 ,$$

$$(\Delta c)_I = -1,404 . 10^5$$

Donc :

$$(\Delta C_p)_I = (\Delta a)_I + (\Delta b)_I T + (\Delta c)_I T^{-2}$$

$$(\Delta C_p)_I = 11,505 - 8,873 . 10^{-3} T - 1,404 . 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta H_0^T)_I = (\Delta H_0^{298})_I + \int_{298}^T \Delta C_p dT = 17895 + \int_{298}^T (11,505 - 8,873 . 10^{-3} T - 1,404 . 10^5 T^{-2}) dT$$

$$(\Delta H_0^T)_I = 17895 + 11,505[T - 298] - \frac{8,873 . 10^{-3}}{2} [T^2 - 298^2] + 1,404 . 10^5 [T^{-1} - 298^{-1}]$$

$$(\Delta H_0^T)_I = 14389,348 + 11,505T - 4,4365 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,404 \cdot 10^5 T^{-1} (\Delta S_0^T)_I$$

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

$$= 17895 + \int_{298}^T (11,505 - 8,873 \cdot 10^{-3}T - 1,404 \cdot 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$(\Delta S_0^T)_I = 19,293 + 11,505[\ln T - \ln 298] - 8,873 \cdot 10^{-3}[T - 298] + \frac{1,404 \cdot 10^5}{2}[T^{-2} - 298^{-2}]$$

$$(\Delta S_0^T)_I = -44,398 + 11,505 \cdot \ln T - 8,873 \cdot 10^{-3}T + 0,702 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta G_0^T)_I = (\Delta H_0^T)_I - T(\Delta S_0^T)_I$$

$$(\Delta G_0^T)_I = (14389,348 + 11,505T - 4,4365 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,404 \cdot 10^5 T^{-1})$$

$$- T(-44,398 + 11,505 \cdot \ln T - 8,873 \cdot 10^{-3}T + 0,702 \cdot 10^5 T^{-2})$$

$$(\Delta G_0^T)_I = 14389,348 + 55,903T - 11,505T \ln T + 4,4365 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,702 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$K_{P_I}^* = \text{Exp} \left[-\frac{(\Delta G_0^T)_I}{RT} \right] \text{ telque : } R=2 \text{ cal/mol K , } \Delta G_0^T \text{ en cal/mol}$$

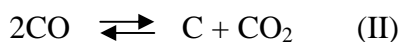
$$K_{P_I}^* = \text{Exp} \left[-\frac{44389,348}{RT} - \frac{55,903}{R} + \frac{11,505}{R} \ln T - \frac{4,4365 \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{0,702 \cdot 10^5}{RT^2} \right]$$

Tableau .V.III.4 : variation de constante d'équilibre $K_{P_I}^*$ en fonction de température

T(°C)	400	425	450	500	525	550	575
T(K)	673	698	723	773	798	823	848
$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	3706,231	3086,288	2461,845	1200,76	564,721	-74,613	-716,982
$K_{P_I}^*$	0,0637	0,1096	0,1822	0,4599	0,7020	1,0464	1,526

T(°C)	600	625	650	675	700	725	750
T(K)	873	898	923	948	973	998	1023
$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	-	-	-	-	-	-	-
$K_{P_I}^*$	1362,142	2009,862	2659,924	3312,119	3966,252	4622,136	5279,590
$K_{P_I}^*$	2,182	3,062	4,224	5,737	7,676	10,132	13,203

T(°C)	775	800	825	850	875	900
T(K)	1048	1073	1098	1123	1148	1173
$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	-	-	-	-	-	-
$K_{P_I}^*$	5938,447	6598,544	7259,727	7921,846	8584,762	9248,338

b. Calcul de l'équilibre II :

$$(\Delta H_0^{298})_{II} = [(\Delta H_0^{298})_{\text{CO}_2} + (\Delta H_0^{298})_{\text{C}}] - [2(\Delta H_0^{298})_{\text{CO}}]$$

$$= [-94,141 + 0] - [-26,443 \cdot 2] \longrightarrow (\Delta H_0^{298})_{II} = -41,255 \text{ Kcal/mol}$$

$$(\Delta S_0^{298})_{II} = [(S_0^{298})_{\text{CO}_2} + (S_0^{298})_{\text{C}}] - [2(S_0^{298})_{\text{CO}}]$$

$$(S_0^{298})_{II} = [51,119 + 1,364] - [2 \cdot 47,262] \quad (S_0^{298})_{II} = -42,041 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$(\Delta a)_{II} = [(a)_{\text{CO}_2} + (a)_{\text{C}}] - [2(a)_{\text{CO}}] = [10,565 + 4,105] - [2 \cdot 6,799] \quad , (\Delta a)_{II} = 1,072$$

$$(\Delta b)_{II} = [(b)_{\text{CO}_2} + (b)_{\text{C}}] - [2(b)_{\text{CO}}] = ([2,163 + 1,021] - [2 \cdot 0,981]) \cdot 10^{-3} \quad ,$$

$$(\Delta b)_{II} = 1,222 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Delta c)_{II} = [(c)_{\text{CO}_2} + (c)_{\text{C}}] - [2(c)_{\text{CO}}] = ([-2,043 + (-2,103)] - [2 \cdot (-0,11)]) \cdot 10^5 \quad ,$$

$$(\Delta c)_{II} = -3,926 \cdot 10^5$$

$$\text{Donc : } (\Delta C_p)_{II} = (\Delta a)_{II} + (\Delta b)_{II}T + (\Delta c)_{II}T^{-2}$$

$$(\Delta C_p)_I = 1,072 + 1,222 \cdot 10^{-3}T - 3,926 \cdot 10^5T^{-2}$$

$$(\Delta H_0^T)_{II} = (\Delta H_0^{298})_{II} + \int_{298}^T \Delta C_p dT = -14255 + \int_{298}^T (1,072 + 1,222 \cdot 10^{-3}T - 3,926 \cdot 10^5T^{-2}) dT$$

$$(\Delta H_0^T)_{II} = -41255 + 1,072[T - 298] + \frac{1,222 \cdot 10^{-3}}{2}[T^2 - 298^2] + 3,926 \cdot 10^5[T^{-1} - 298^{-1}]$$

$$(\Delta H_0^T)_{II} = -42946,165 + 1,072T + 0,611 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,926 \cdot 10^5T^{-1}$$

$$(\Delta S_0^T)_{II} = (\Delta S_0^{298})_{II} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = -42,041 + \int_{298}^T (1,072 + 1,222 \cdot 10^{-3}T - 3,926 \cdot 10^5T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$(\Delta S_0^T)_{II} = -42,041 + 1,072[\ln T - \ln 298] + 1,222 \cdot 10^{-3}[T - 298] + \frac{3,926 \cdot 10^5}{2}[T^{-2} - 298^{-2}]$$

$$(\Delta S_0^T)_{II} = -50,723 + 1,072 \ln T + 1,222 \cdot 10^{-3}T + 1,963 \cdot 10^5T^{-2}$$

$$(\Delta G_0^T)_{II} = (\Delta H_0^T)_{II} - T(\Delta S_0^T)_{II}$$

$$= -42946,165 + 1,072 \cdot T + 0,611 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,926 \cdot 10^5T^{-1}$$

$$- T(-50,723 + 1,072 \ln T + 1,222 \cdot 10^{-3}T + 1,963 \cdot 10^5T^{-2})$$

$$(\Delta G_0^T)_{II} = -42946,165 + 51,795 \cdot T - 0,611 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,963 \cdot 10^5T^{-1} - 1,072T \ln T$$

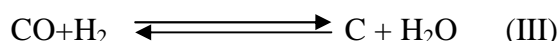
$$K_{II}^* = \text{Exp}[-(\Delta G_0^T)_{II}/RT] \quad R=2\text{Cal/mol K}$$

$$(\Delta G_0^T)_{II} = \text{Exp} \left[\frac{42946,165}{RT} - \frac{51,795}{R} + \frac{0,611 \cdot 10^{-3}}{R}T - \frac{3,926 \cdot 10^5}{RT^2} + \frac{1,072}{R} \ln T \right]$$

Tableau .V.III.5 : variation de constante d'équilibre $K_{P_I}^*$ et G en fonction de température

T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$	T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$
400	673	-12771.1	13203.1	650	923	-2902.9	3.3
425	698	-11709.4	4393.4	675	948	-1152.3	1.8
450	723	-10648.8	1578.6	700	973	-102.9	1.05
475	748	-9589.1	607.8	725	998	945.2	6.2*10-1
500	773	-8530.6	249.1	750	1023	1992.2	0.38
525	798	-7473.1	108.0	775	1048	3038.01	0.23
550	823	-6416.7	49.32	800	1073	4082.6	0.15
575	848	-5361.5	23.6	825	1098	51.26.04	0.09
600	873	-4307.5	11.8	850	1123	6168.3	0.06
625	898	-3254.6	6.1	875	1148	7209.3	0.04

C. Calcul de l'équilibre III : [14,22]



$$(\Delta H_0^{298})_{III} = [(\Delta H_0^{298})_C + (\Delta H_0^{298})_{\text{H}_2\text{O}}] - [(\Delta H_0^{298})_{\text{CO}} + (\Delta H_0^{298})_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta H_0^{298})_{III} = [0 + (-57,85)] - [(-26,443) + 0] \implies (\Delta H_0^{298})_{III} = -31,407 \text{ Kcal/mole}$$

$$(\Delta S_0^{298})_{III} = [(\Delta S_0^{298})_C + (\Delta S_0^{298})_{\text{H}_2\text{O}}] - [(\Delta S_0^{298})_{\text{CO}} + (\Delta S_0^{298})_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta S_0^{298})_{III} = [1,364 + 45,149] - [47,262 + 31,237] \implies (\Delta S_0^{298})_{III} = -31,986 \text{ Kcal/molK}$$

$$(\Delta a)_{III} = [(a)_C + (a)_{\text{H}_2\text{O}}] - [(a)_{\text{CO}} + (a)_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta a)_{III} = [4,105 + 7,179] - [6,799 + 6,529] \quad (\Delta a)_{III} = -2,044$$

$$(\Delta b)_{III} = [(b)_C + (b)_{\text{H}_2\text{O}}] - [(b)_{\text{CO}} + (b)_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta b)_{III} = ([1,021 + 2,562] - [0,981 + 0,78]) \cdot 10^{-3} \quad (\Delta b)_{III} = 1,822 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Delta c)_{III} = [(c)_C + (c)_{\text{H}_2\text{O}}] - [(c)_{\text{CO}} + (c)_{\text{H}_2}]$$

$$(\Delta c)_{III} = ([-2,103 + 0,079] - [-0,11 + 0,11]) \cdot 10^5 \quad (\Delta c)_{III} = -2,034 \cdot 10^5$$

$$(\Delta C_P)_{III} = (\Delta a)_{III} + (\Delta b)_{III}T + (\Delta c)_{III}T^2$$

$$(\Delta C_P)_{III} = -2?044 + 1,822 \cdot 10^{-3}T - 2,034 \cdot 10^5 T^2$$

$$(\Delta H_0^T)_{III} = (\Delta H_0^{298})_{III} + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \int_{298}^T (-2?044 + 1,822 \cdot 10^{-3}T - 2,034 \cdot 10^5 T^2) dT$$

$$(\Delta H_0^T)_{III} = -31407 - 2,044[T - 298] + \frac{1,822 \cdot 10^{-3}}{2} [T^2 - 298^2] + 2,034 \cdot 10^5 [T^{-1} - 298^{-1}]$$

$$(\Delta H_0^T)_{III} = -31407,339 - 2,044T + 0,911 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,034 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$(\Delta S_0^T)_{III} = (\Delta S_0^{298})_{III}$$

$$+ \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = -31,986 + \int_{298}^T (-2,044 + 1,822 \cdot 10^{-3}T - 2,034 \cdot 10^5 T^2) \frac{dT}{T}$$

$$(\Delta S_0^T)_{III} = -31,986 - 2,044[\ln T - \ln 298] + 1,822 \cdot 10^{-3} [T - 298] + \frac{2,034 \cdot 10^5}{2} [T^{-2} - 298^{-2}]$$

$$(\Delta S_0^T)_{III} = -22,029 - 2,044 \ln T + 1,822 \cdot 10^{-3}T + 1,017 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$(\Delta G_0^T)_{III} = (\Delta H_0^T)_{III} - T(\Delta S_0^T)_{III}$$

$$= -31407,339 - 2,044T + 0,911 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,034 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$- T(-22,029 - 2,044 \ln T + 1,822 \cdot 10^{-3}T + 1,017 \cdot 10^5 T^{-2})$$

$$(\Delta G_0^T)_{III} = -31561,339 + 19,985T - 0,911 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,017 \cdot 10^5 T^{-1} + 2,044T \ln T K_{III}^* =$$

$$\text{Exp} \left[-\frac{(\Delta G_0^T)_{III}}{RT} \right] \quad K_{III}^* = \text{Exp} \left[\frac{-31561,339}{RT} - \frac{19,985}{R} + \frac{0,911 \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{1,017 \cdot 10^5}{RT^2} - \frac{2,044}{R} \ln T \right]$$

T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$	T(°C)	T(K)	$(\Delta G_0^T)_I$ (cal/mol)	$K_{P_I}^*$
400	673	-9415.3	1091.19	650	923	-900.02	1.63
425	698	-8567.53	462.75	675	948	-45.23	1.02
450	723	-7718.68	208.09	700	973	809.91	0.66
475	748	-6868.9	98.64	725	998	1665.36	0.43
500	773	-6018.2	49.04	750	1023	2521.09	0.29
525	798	-5166.72	25.46	775	1048	3377.04	0.20
550	823	-4314.5	13.75	800	1073	4233.19	0.14
575	848	-4361.72	7.70	825	1098	5089.49	0.098
600	873	-2608.32	4.45	850	1123	5945.91	0.0708
625	898	-1754.40	2.66	875	1148	6802.42	0.0517

III.2. Calcul des constants d'équilibres: $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$

$$K_{P_I} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad ; \text{EqI:} \quad CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$

$$K_{P_{II}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \quad ; \text{EqII:} \quad 2CO \rightleftharpoons C + CO_2$$

$$K_{P_{III}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}} \quad ; \text{EqIII:} \quad CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$$

On a d'après la loi de Dalton: $P_i = y_i p_t$

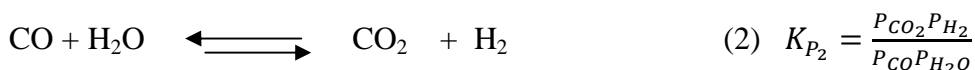
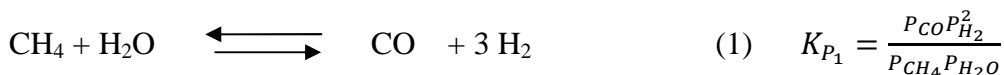
Telque : P_i : pression partielle du constituant (i)

y_i : fraction molaire du constituant (i)

p_t : Pression total du mélange gazeux

Donc le calcul des constantes d'équilibres $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$ se fait à partir du calcul de la composition du gaz de synthèse à la sortie du four.

On a les réactions de steam reforming : [32,37]



$$K_{P_1} = \text{Exp} \left[\frac{-(\Delta G_0^T)_1}{RT} \right]$$

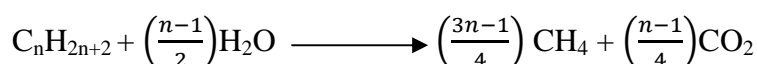
$$K_{P_2} = \text{Exp} \left[\frac{-(\Delta G_0^T)_2}{RT} \right]$$

Pour une base de calcul de 100 moles de gaz à reformer (mélange gaz naturel+ vapeur d'eau), on a trouvé précédemment que la composition de ce gaz est :

Tableau .V.III.6 : composition de gaz.

constituant	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	N ₂
% molaire	24,03	73,84	0,88	1,25

J'ai considéré que les hydrocarbures supérieurs au méthane sont convertis les CO₂ et CH₄ suivant la réaction générale suivantes :



Cette réaction a une lieu à l'entrée du four entre (450 – 600°C).

On désigne que : x : le nombre de moles de CO formé par l'équation (1)

y : le nombre de moles de CO₂ formé par l'équation (2)

à l'équilibre le nombre de moles de chaque constituant sera :

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{CH}_4} = 24,03 - x \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = 73,84 - x - y \\ n_{\text{CO}} = x - y \\ n_{\text{CO}_2} = 0,88 + y \\ n_{\text{N}_2} = 1,25 \\ n_{\text{H}_2} = 9x + y \end{array} \right\} \begin{array}{l} y_{\text{CH}_4} = \frac{24,03-x}{100+2x} \quad ; \quad y_{\text{H}_2} = \frac{9x+y}{100+2x} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{73,84-x-y}{100+2x} \quad ; \quad y_{\text{N}_2} = \frac{1,25}{100+2x} \\ y_{\text{CO}} = \frac{x-y}{100+2x} \\ y_{\text{CO}_2} = \frac{0,88+y}{100+2x} \end{array}$$

$$\sum n_i = 100 + 2x$$

On aura les constantes d'équilibre K_{P_1} et K_{P_2} suivant :

$$K_{P_1} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 P_t^2}{(24,03-x)(73,84-x-y)(100+2x)^2} = f(T)$$

$$K_{P_2} = \frac{(0,88+y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)} = f(T)$$

La résolution de ce système d'équilibre (I) se fera toujours par la méthode numérique de Rapson-Newton.

Ayant (x-y) (solution de I), on calculera les valeurs des fractions molaires de différents constituants (y_i), ensuite en sachant la pression totale de système (P_t).

On calculera les valeurs des constantes thermodynamiques des équilibres de formation de carbone ($K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$) = $f(P_i)$

$$K_{P_I} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad ; \quad K_{P_I} = \frac{(y_{H_2} \times P_t)^2}{(y_{CH_4} \times P_t)} = \frac{\left(\frac{3x+y}{100+2x} P_t\right)^2}{\left(\frac{24,03-x}{100+2x} P_t\right)}$$

$$K_{P_I} = \frac{(3x+y)^2 P_t}{(24,03-x)(100+2x)}$$

$$K_{P_{II}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \frac{y_{CO_2} P_t}{(y_{CO} P_t)^2} = \frac{\frac{0,88+y}{100+2x} P_t}{\left(\frac{x-y}{100+2x} P_t\right)^2} \quad K_{P_{II}} = \frac{(0,88+y)(100+2x)}{(x-y)^2 P_t}$$

$$K_{P_{III}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}} = \frac{y_{H_2O} P_t}{y_{CO} P_t y_{H_2} P_t} = \frac{\frac{73,84-x-y}{100+2x}}{\frac{x-y}{100+2x} P_t \frac{3x+y}{100+2x} P_t}$$

$$K_{P_{III}} = \frac{(73,84-x-y)(100+2x)}{(x-y)(3x+y) P_t}$$

Une fois calculée les valeurs de $K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$, elles seront comparées avec celles calculées à partir de la température ($K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$) = $f(T_i)$.

Afin de suivre l'évolution des constantes d'équilibre de formation de carbone ($K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}$), deux cas d'études sont distingués, suivant les paramètres de Stream reforming.

Cas I : influence de la pression totale P_t du système : [42,46]

En gardant le même taux d'injection de vapeur avec le gaz naturel, c'est -à-dire le rapport vapeur/carbone est constant =3.

Je fais varier la pression totale du système P_t .

Pour chaque valeur de pression P_t je calcule la composition du mélange gazeux à la sortie du four (gaz de synthèse) à chaque niveau de température, soit je calcule les constantes d'équilibre de formation de carbone.

$$(K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}) = f(\text{température})$$

$$(K_{P_I}, K_{P_{II}}, K_{P_{III}}) = f(\text{composition, pression total } P_t)$$

Pt=17atm

T(°C))	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{p1}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{P_I}	K _{P_{II}}	K _{P_{III}}	y _{CH4} (%mol)	y _{H2O} (%mol)	y _{H2} (%mol)	y _{CO2} (%mol)	y _{CO} (%mol)	y _{N2} (%mol)
400	673	5.92*10 ⁻⁵	11.28	0.253	4788.8.9	4244.80	0.0637	1320.3.1	11091.19	21.91	68.87	2.27	5.71	0.02	1.21
425	698	2.42*10 ⁻⁴	8.84	0.42	1524.8.40	1724.13	0.1096	4393.4	462.75	21.34	67.56	2.63	7.23	0.03	1.20
450	723	8.9*10 ⁻⁴	7.06	0.66	5235.1	741.35	0.1822	1578.6	208.09	20.69	66.05	3.04	8.97	0.06	1.19
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.02	1926.4	336.08	0.2936	607.8	98.64	19.95	64.36	3.48	10.92	0.103	1.18
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.52	755.9	160.06	0.4599	249.1	49.04	19.12	62.49	3.96	13.08	0.17	1.17
525	798	0.028	3.94	2.22	314.86	79.85	0.7020	108.0	25.46	18.21	60.46	4.45	15.44	0.29	1.15
550	823	0.077	3.33	3.19	138.7	41.61	1.0464	49.32	13.75	17.21	58.27	4.95	17.98	0.46	1.13
575	848	0.20	2.85	4.51	64.12	22.61	1.526	23.6	7.70	16.12	55.96	5.43	20.68	0.70	1.12
600	873	0.49	2.46	6.29	31.46	12.79	2.182	11.8	4.45	14.94	53.54	5.86	23.51	1.05	1.10
625	898	1.15	2.14	8.69	16.14	7.53	3.062	6.1	2.66	13.68	51.05	6.24	26.45	1.51	1.07
650	923	2.59	1.88	11.93	8.67	4.61	4.224	3.3	1.63	12.35	48.52	6.52	29.45	2.10	1.05
675	948	5.58	1.67	16.35	4.89	2.93	5.737	1.8	1.02	10.96	45.99	6.71	32.47	2.84	1.03
700	973	11.56	1.49	22.43	2.89	1.94	7.676	1.05	0.66	9.53	43.50	6.78	35.46	3.72	1.00
725	998	23.12	1.33	30.93	1.79	1.34	10.132	0.62	0.43	8.09	41.12	6.74	38.36	4.71	0.98
750	1023	44.73	1.21	43.00	1.16	0.96	13.203	0.38	0.29	6.68	38.88	6.60	41.09	5.79	0.96
775	1048	83.91	1.09	60.50	0.79	0.72	17.00	0.23	0.20	5.34	36.85	6.38	43.59	6.90	0.93
800	1073	152.89	1.00	109.82	0.50	0.50	21.646	0.15	0.14	3.44	33.95	6.09	47.16	8.45	0.90
825	1098	271.30	0.92	125.50	0.42	0.46	27.27	0.09	0.098	3.07	33.61	5.81	47.64	8.98	0.896
850	1123	469.91	0.84	185.45	0.33	0.39	34.025	0.06	0.071	2.21	32.45	5.51	49.10	9.85	0.88

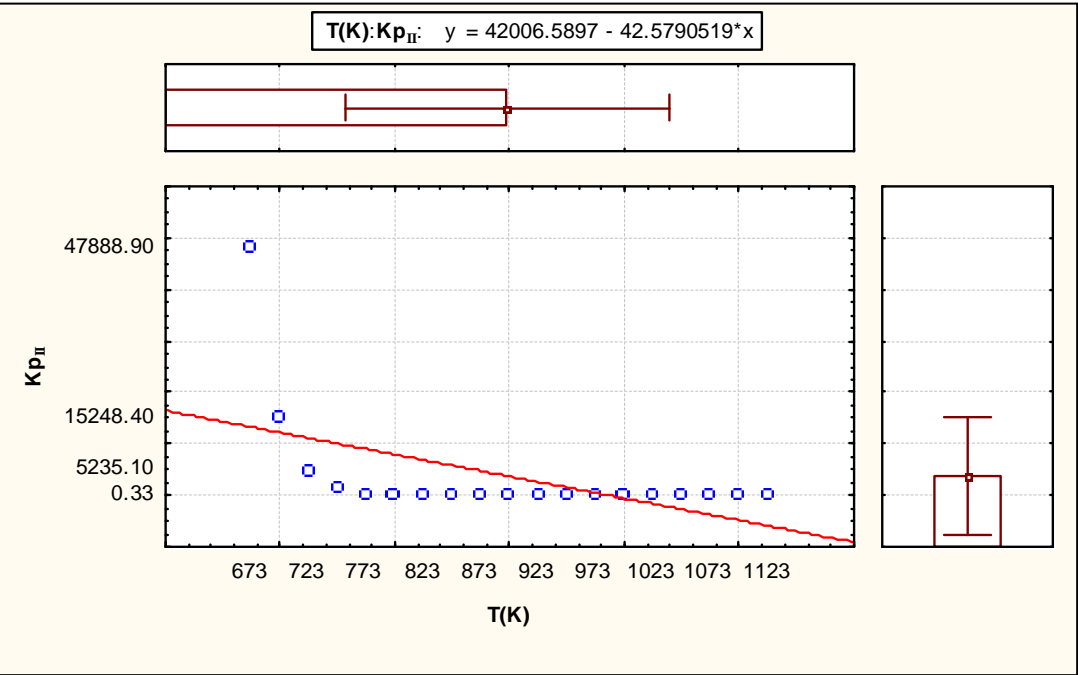
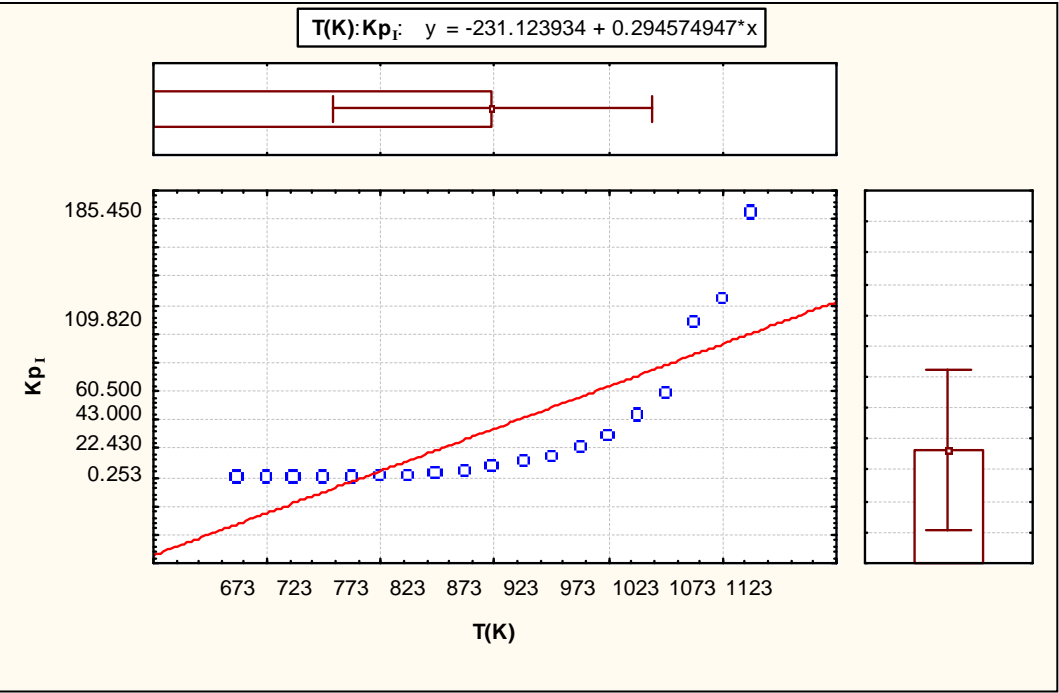
Pt=18atm

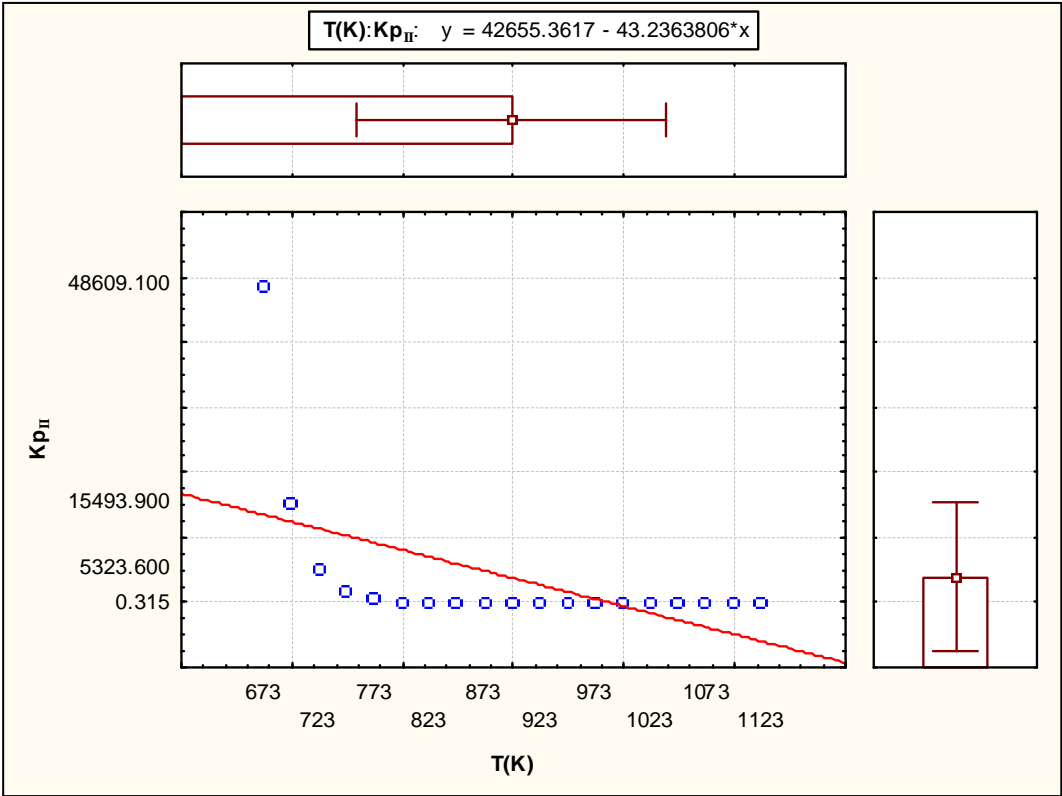
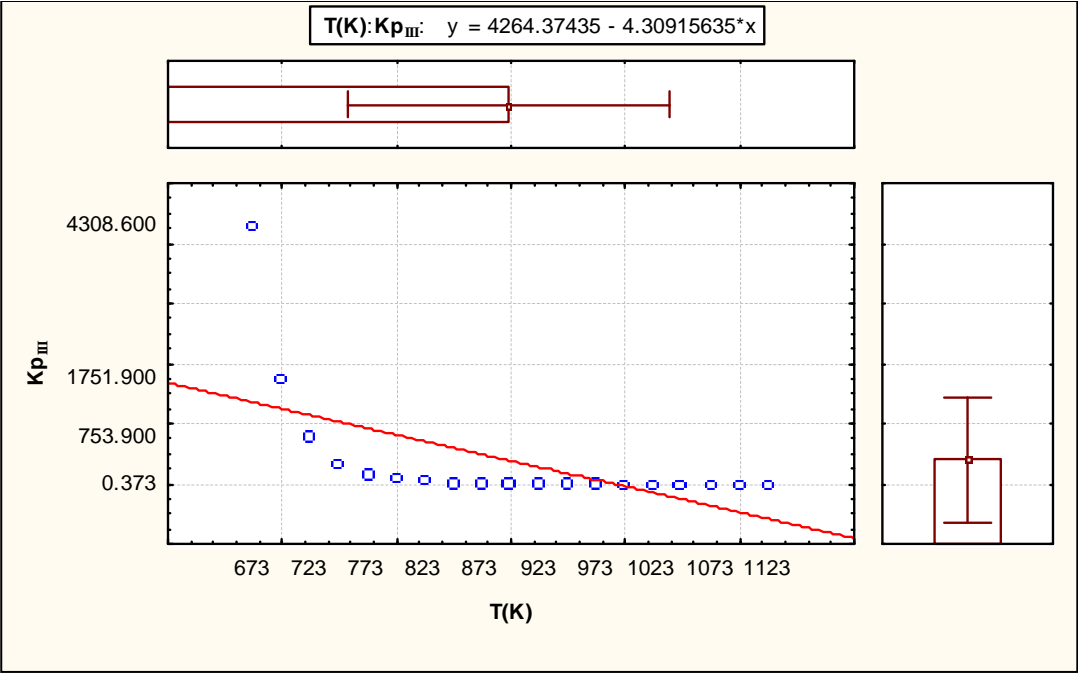
T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} [*]	K _{pII} [*]	K _{pIII} [*]	y _{CH4} (%mol)	y _{H2O} (%mol)	y _{H2} (%mol)	y _{co2} (%mol)	y _{CO} (%mol)	y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.257	48609.1	4308.6	0.0637	13203.1	11091.19	22.00	69.10	2.21	5.46	0.015	1.22
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.42	15493.9	1751.9	0.1096	4393.4	462.75	21.46	67.83	2.56	6.92	0.030	1.21
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.67	5323.6	753.9	0.1822	1578.6	208.09	20.83	66.38	2.95	8.58	0.05	1.20
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.03	1960.056	341.9	0.2936	607.8	98.64	20.12	64.76	3.38	10.46	0.09	1.18
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.55	769.30	162.90	0.4599	249.1	49.04	19.32	62.95	3.84	12.55	0.16	1.17
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	2.26	320.4	81.26	0.7020	108.0	25.46	18.44	60.99	4.32	14.83	0.27	1.15
550	823	7.67*10 ⁻²	3.33	3.25	141.1	42.33	1.0464	49.32	13.75	17.47	58.87	4.81	17.29	0.42	1.14
575	848	0.199	2.85	4.58	65.48	22.99	1.526	23.6	7.70	16.42	56.62	5.28	19.90	0.65	1.12
600	873	0.49	2.46	6.38	31.94	12.99	2.182	11.8	4.45	15.28	54.27	5.71	22.66	0.97	1.10
625	898	1.15	2.14	8.80	16.35	7.63	3.062	6.1	2.66	14.06	51.83	6.09	25.53	1.40	1.08
650	923	2.59	1.88	12.06	8.77	4.66	4.224	3.3	1.63	12.77	49.35	6.39	28.47	1.96	1.06
675	948	5.58	1.67	16.47	4.92	2.95	5.737	1.8	1.02	11.41	46.85	6.60	31.44	2.66	1.04
700	973	11.56	1.49	22.49	2.89	1.94	7.676	1.05	0.66	10.00	44.39	6.70	34.41	3.49	1.01
725	998	23.12	1.33	30.81	1.78	1.33	10.132	0.62	0.43	8.58	42.00	6.68	37.30	4.45	0.99
750	1023	44.73	1.21	42.51	1.14	0.955	13.203	0.38	0.29	7.17	39.74	6.57	40.05	5.49	0.96
775	1048	83.91	1.095	59.27	0.77	0.706	17.00	0.23	0.20	5.82	37.66	6.38	42.61	6.59	0.94
800	1073	152.89	1.00	88.68	0.53	0.53	21.646	0.15	0.14	4.39	35.5	6.12	45.26	7.79	0.92
825	1098	271.30	0.917	120.19	0.406	0.443	27.273	0.09	0.098	3.47	34.25	5.83	46.85	8.69	0.90
850	1123	469.91	0.845	175.3	0.315	0.373	34.025	0.06	0.071	2.57	32.39	5.53	48.44	9.61	0.89

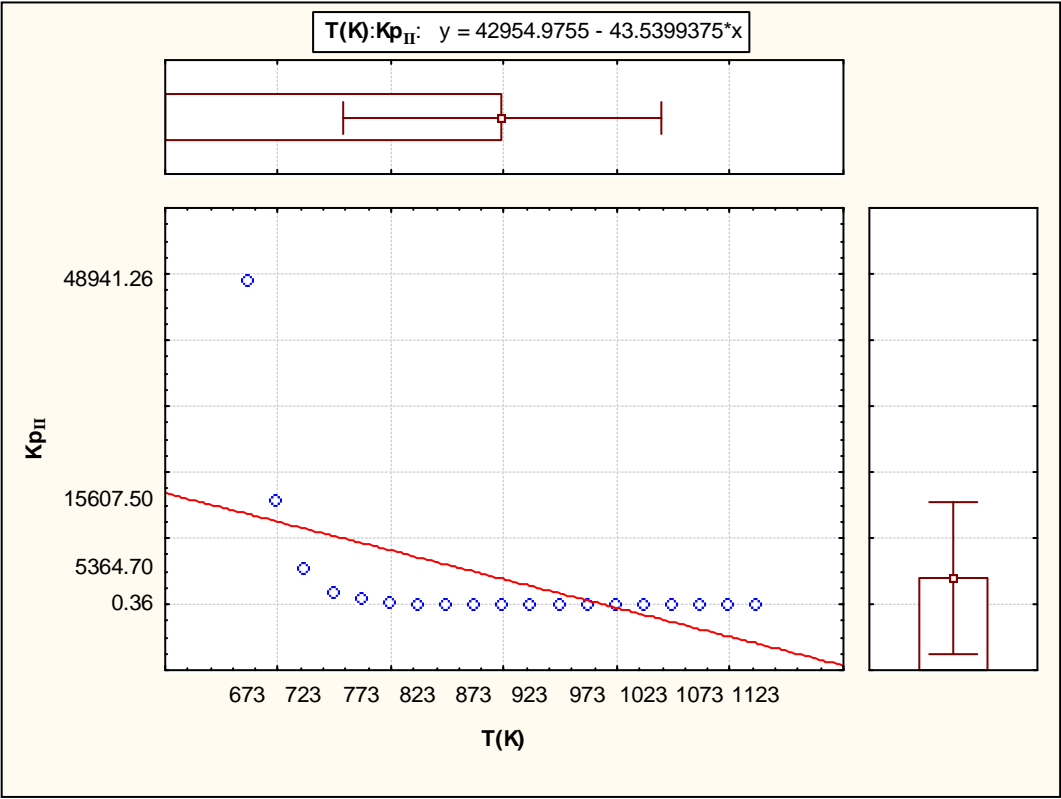
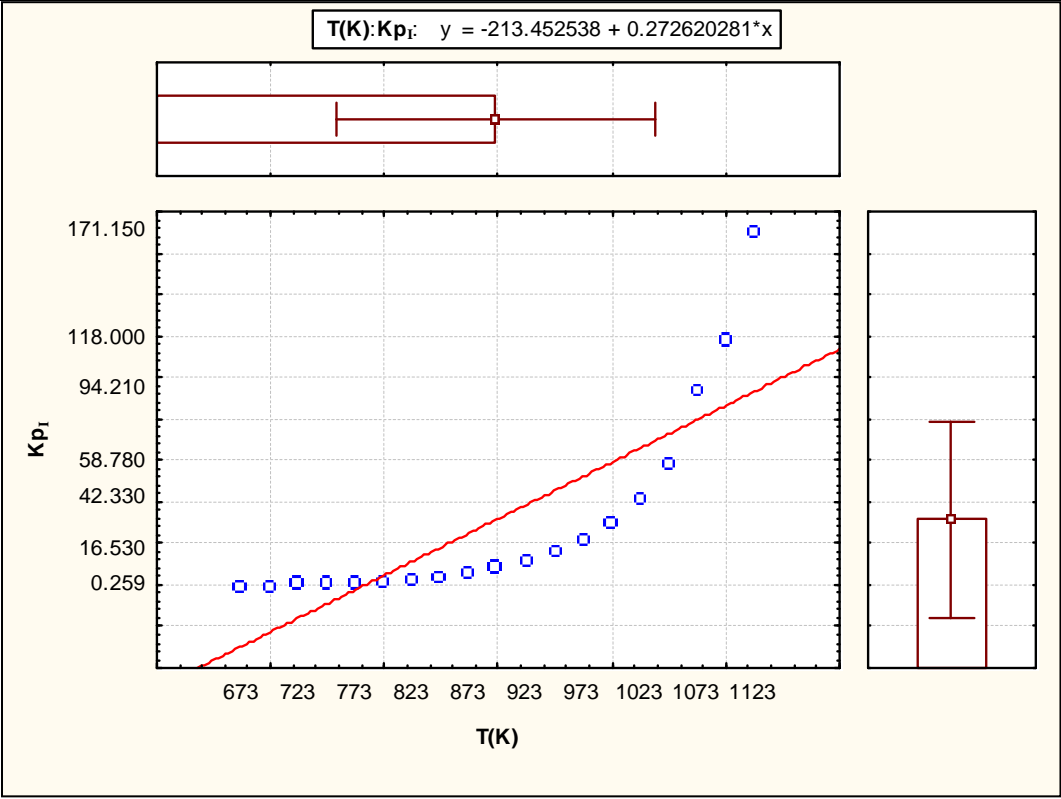
Pt=19atm

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} [*]	K _{pII} [*]	K _{pIII} [*]	y _{CH4} (%mol)	y _{H2O} (%mol)	y _{H2} (%mol)	y _{co2} (%mol)	y _{CO} (%mol)	y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.253	48259.03	4277.6	0.0637	13203.1	11091.19	21.91	68.99	2.24	5.58	1.6*10 ⁻²	1.21
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.42	15374.5	1738.4	0.1096	4393.4	462.75	21.40	67.70	2.59	7.07	3.03*10 ⁻²	1.20
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.66	5280.5	747.8	0.1822	1578.6	208.09	20.76	66.22	2.99	8.77	5.61*10 ⁻²	1.19
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.02	1943.67	339.09	0.2936	607.8	98.64	20.04	64.57	3.43	10.68	0.103	1.18
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.53	762.76	161.52	0.4599	249.1	49.04	19.23	62.73	3.90	12.81	1.68*10 ⁻¹	1.17
525	798	2.73*10 ⁻⁴	3.94	2.25	317.71	80.57	0.7020	108.0	25.46	18.33	60.73	4.38	15.12	0.28	1.15
550	823	7.67*10 ⁻⁴	3.33	3.22	139.93	41.98	1.0464	49.32	13.75	17.34	58.58	4.88	17.62	0.44	1.14
575	848	0.199	2.85	4.55	64.96	22.80	1.526	23.6	7.70	16.27	56.30	5.35	20.28	0.68	1.12
600	873	0.49	2.46	6.34	31.71	12.89	2.182	11.8	4.45	15.12	53.92	5.79	23.07	1.01	1.10
625	898	1.15	2.14	8.75	16.24	7.58	3.062	6.1	2.66	13.68	51.45	6.16	25.97	1.45	1.08
650	923	2.59	1.88	12.00	8.72	4.63	4.224	3.3	1.63	12.57	48.95	6.46	28.94	2.03	1.06
675	948	5.58	1.67	16.41	4.91	2.94	5.737	1.8	1.02	11.19	46.43	6.65	31.94	2.75	1.03
700	973	11.56	1.49	22.46	2.89	1.94	7.676	1.05	0.66	9.77	43.96	6.74	34.92	3.60	1.01
725	998	23.12	1.33	30.86	1.78	1.33	10.132	0.62	0.43	8.34	41.57	6.72	37.81	4.57	0.985
750	1023	44.73	1.21	42.73	1.15	0.955	13.203	0.38	0.29	6.93	39.32	6.59	40.56	5.64	0.96
775	1048	83.91	1.09	59.84	0.78	0.713	17.00	0.23	0.20	5.59	37.27	6.38	43.09	6.74	0.94
800	1073	152.89	1.00	77.31	0.59	0.59	21.646	0.15	0.14	4.65	35.96	6.12	44.72	7.61	0.92
825	1098	271.30	0.92	122.68	0.414	0.452	27.27	0.09	0.098	3.27	33.93	5.82	47.24	8.83	0.90
850	1123	469.91	0.84	180.07	0.324	0.383	34.025	0.06	0.071	2.28	32.34	5.52	48.77	9.73	0.88

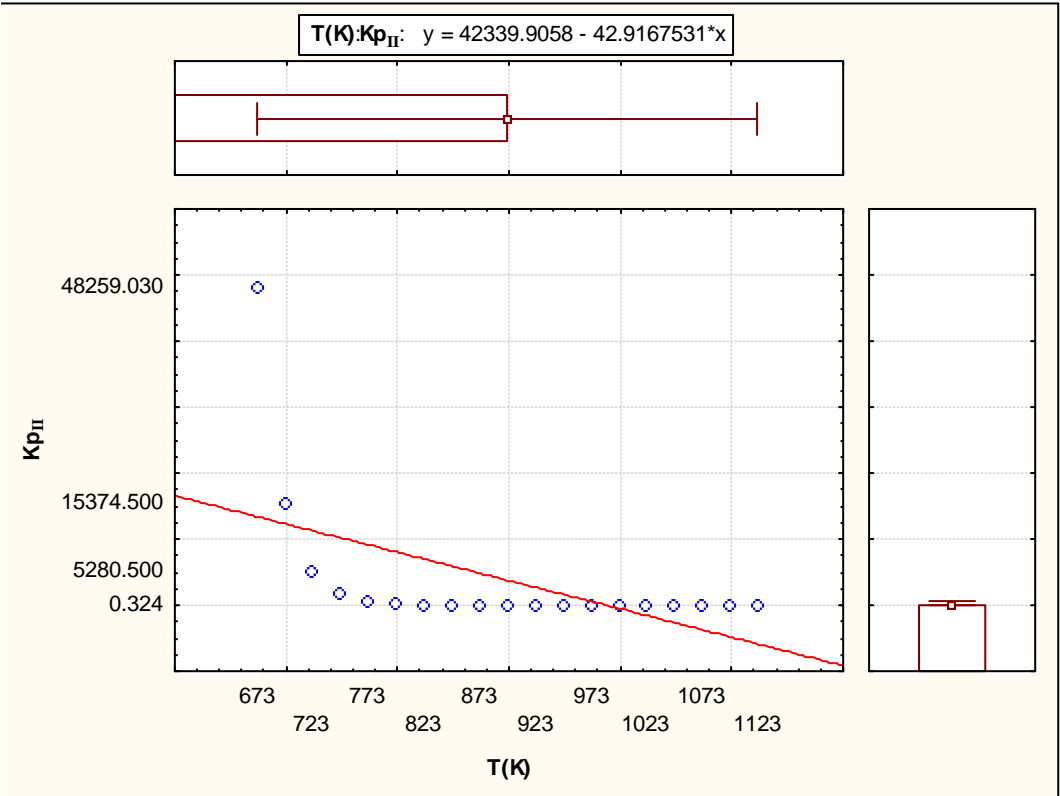
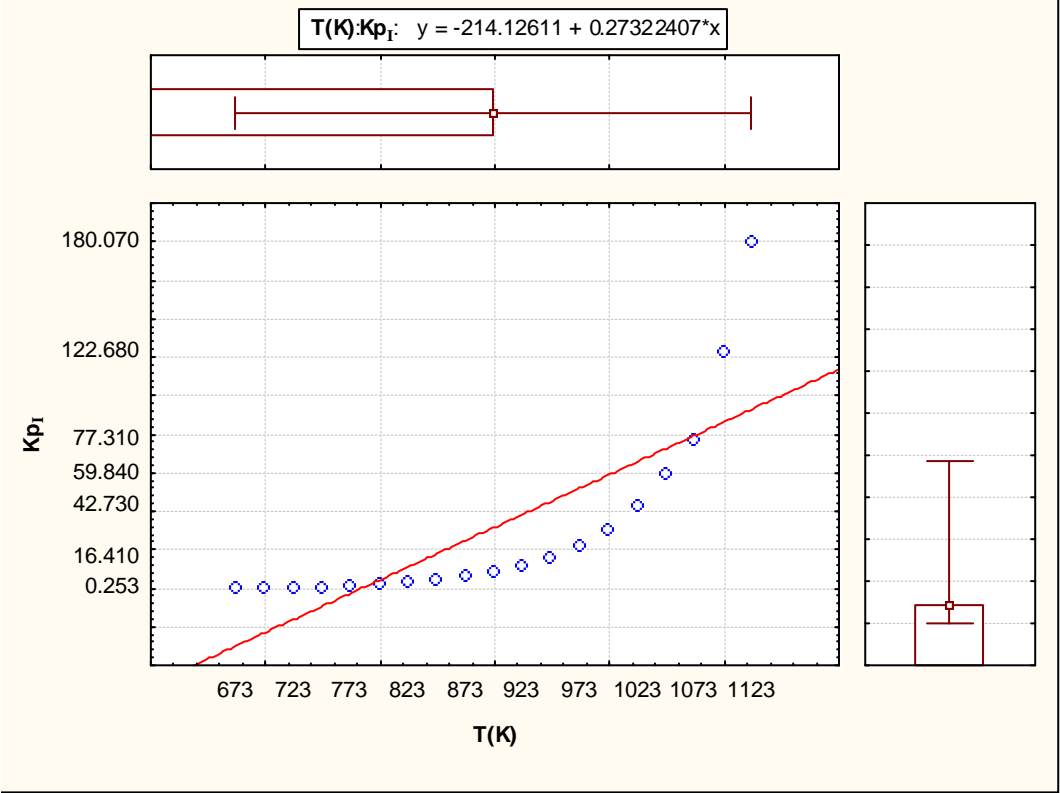
Pt=20atm





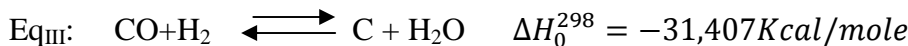
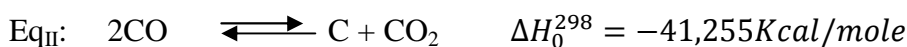
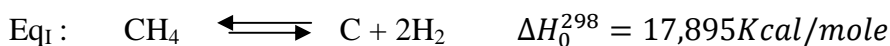


In



interprétation :

On a les équilibres de formation de carbone : [53,58]



Pour EqI: $\Delta H_0^{298} > 0 \implies$ la réaction est endothermique.

Pour EqII: $\Delta H_0^{298} < 0 \implies$ la réaction est exothermique

Pour EqIII: $\Delta H_0^{298} < 0 \implies$ la réaction est exothermique

Ceci justifie que quand : $T \uparrow$, on a $K_{PI} \searrow$

$T \uparrow$, on a $K_{PII} \searrow$

$T \uparrow$, on a $K_{PIII} \searrow$

On aussi d'après la variation de nombre de mole des constituants gazeux :

Pour EqI: $\Delta n = 2 - 1 = +1$

Pour EqII: $\Delta n = 2 - 1 = +1$

Pour EqIII: $\Delta n = 2 - 1 = +1$

Tel que : Δn est la différence entre le nombre de moles de produit et le nombre de moles des réactifs suivant le sens (\longrightarrow)

Donc on doit avoir et d'après le principe de lechatelier :

Quand : $P_t \uparrow \implies K_{PI} \searrow$

$P_t \uparrow \implies K_{PII} \searrow$

$P_t \uparrow \implies K_{PIII} \searrow$

On voit donc, que l'influence de la température et de la pression totale du système à l'équilibre de formation de carbone ont deux (2) effets antagonistes.

En augmentant les deux paramètres (T_e et P_t) on remarque d'après les résultats réels (pratiques) portée dans les tableaux précédents :

a/l'effet de la température l'on pose sur l'effet de la pression, c'est-à-dire :

Pour l'EqI :

Quand (T et P_t) $\uparrow \implies K_{PI} \nearrow$

Pour l'EqII :

Quand (T et P_t) $\uparrow \implies K_{PII} \searrow$

Pour l'EqIII :

Quand (T et P_t) $\uparrow \implies K_{PIII} \searrow$

A température constante : l'augmentation de la pression n'a qu'un léger effet sur les trois équilibres de formation de carbone.

Exemple : $T=750^{\circ}\text{C}$: $K_{P_I} = 43,00$ à 17atm (P_I)

$$K_{P_I} = 42,33 \text{ à } 20\text{atm} (P_I)$$

Ceci est du cause de la variation du nombre de moles entre produit et réactifs gazeux, qui est de ± 1 selon l'équilibre. C'est-à-dire le nombre de moles des constituants gazeux ne varie pas beaucoup (une mole de différence).

Par contre l'influence de la température est importante à cause de l'Endothermicité –Exo thermicité des réactions des équilibres qui sont appréciables.

Cas II : influence de la vapeur d'eau : [60,62]

On garde la pression constante, tandis qu'on fait varier le rapport vapeur/carbone de 2 à 4.

Le calcul se fait comme suit :

Pour : $\rho = 2$ (rapport vapeur/crbone)

Débit molaire de vapeur=2

Débit molaire d'atomes de carbone :

Le débit molaire de vapeur=2×débit molaire d'atomes de carbone

On le débit molaire de gaz naturel(indication du frc101)=538,9Kmol/h

D'après l'analyse du gaz naturel on a :

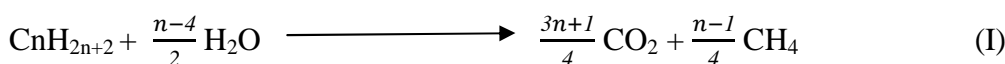
100kmoles de GN \longrightarrow 109,2Kmoles de carbone

$$538,9\text{Kmoles de GN} \longrightarrow x = \frac{538,9 \times 109,2}{100} = 588,4788\text{Kmoles/h de carbone.}$$

Donc le débit molaire de carbone=588,4788Kmoles/h

Le débit molaire de vapeur=2 ×588,4788=1176,96 Kmoles/h

En tenant compte de la réaction générale des hydrocarbures plus lourds que le CH_4 avec la vapeur ($450-600^{\circ}\text{C}$).



Le nombre de moles consommés par cette réaction (I) =39,57 Kmoles/h (déjà calculé)

Donc le nombre de moles de vapeur (restant) disponible pour reformer le CH_4 =1176,96-39,57=1137,39Kmoles/h de vapeur.

Nombre de moles de CO_2 produit par la réaction (I) + CO_2 contenu dans le GN=20,76Kmoles/h

Nombre de moles de CH_4 total= CH_4 contenu dans le GN+ CH_4 produit par la réaction (I)=567,77Kmoles/h (déjà calculé)

Tableau .V.III.7 : La composition du mélange gazeux à reformer dans le four.

constituant	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	N ₂	Total
n _i (kmol/h)	567,77	1137,39	20,76	29,59	1755,51
y _i (% molaire)	32,34	64,79	1,18	1,69	100

On prend une base de calcul : 100 Kmol du mélange gazeux à reformer :

Réactions de reforming:



Soit x le nombre de moles de CO formées par l'équilibre (1)

y le nombre de moles de CO₂ formées par l'équilibre (2)

les fonctions molaires de chaque constituant seront en fonction de x et y

$$\left. \begin{aligned} y_{\text{CH}_4} &= \left(\frac{32,34-x}{100+2x} \right) \\ y_{\text{H}_2\text{O}} &= \left(\frac{64,79-x-y}{100+2x} \right) \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} y_{\text{CO}_2} &= \left(\frac{1,18+Y}{100+2x} \right) \\ y_{\text{H}_2} &= \left(\frac{3x+y}{100+2x} \right) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} y_{\text{CO}} &= \left(\frac{x-y}{100+2x} \right) \\ y_{\text{N}_2} &= \left(\frac{1,62}{100+2x} \right) \end{aligned} \right.$$

$$K_{P_1} = \frac{(x-y)(3x+y)}{(32,34-x)(64,79-x-y)(100+2x)^2}$$

$$K_{P_2} = \frac{(0,18+y)(3x+y)}{(x-y)(73,84-x-y)}$$

Et les constantes des équilibres de formation de carbone seront :

$$K_{P_I} = \frac{(3x+y)^2 P_t}{(32,34-x)(100+2x)}$$

$$K_{P_{II}} = \frac{(0,18+y)(100+2x)}{(x-y)^2 P_t}$$

$$K_{P_{III}} = \frac{(64,79-x-y)(100+2x)}{(x-y)(3x+y)P_t}$$

P_t=18atm ABS

On utilise la méthode de Raphson Newton précédente afin de résoudre le système de deux équations à

2 inconnues $K_{P_1} = f(x, y)$ et $K_{P_2} = f(x, y)$

K_{P_1} et K_{P_2} sont calculées par leurs formules en fonction de la température.

Les résultats seront portés sur les tableaux suivants, pour chaque valeur de ρ la même démarche sera utilisée.

Remarque :

Le cas du $\rho = 3$ moles de vapeur/atomes de carbone a été déjà étudié précédemment dont les résultats sont présentés dans le tableau : $P_t=18 \text{ atm AB}_S$.

Je trace les courbes suivantes :

$$\text{Pour } \rho = 3 : \quad \left. \begin{array}{l} K_{P_I}^* = f(T) \\ K_{P_{II}}^* = f(T) \\ K_{P_I}^* = f(T) \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} K_{P_I} = f(T) \\ K_{P_{II}} = f(T) \\ K_{P_{III}} = f(T) \end{array}$$

Pour $\rho = 4$ les mêmes courbes.

P=2 mol de vapeur//atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{P_I} [*]	K _{P_{II}} [*]	K _{P_{III}} [*]	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{co2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.18	34026.4	3019.31	0.0637	13203.1	1091.19	30.07	60.27	2.50	5.49	0.02	1.64
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.30	10893.9	1231.7	0.1096	4393.4	462.75	29.45	59.04	2.85	6.98	0.04	1.63
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.47	3748.7	530.8	0.1822	1578.6	208.09	28.73	57.64	3.25	8.69	0.07	1.62
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	0.73	1379.9	240.73	0.2936	607.8	98.64	27.01	56.06	3.68	10.63	0.12	1.60
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.09	540.5	114.5	0.4599	249.1	49.04	27.00	54.30	4.14	12.77	0.21	1.58
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	1.59	224.37	56.90	0.7020	108.0	25.46	25.97	52.38	4.62	15.13	0.34	1.56
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	2.26	98.31	29.49	1.0464	49.32	13.75	24.84	50.32	5.09	17.67	0.54	1.54
575	848	0.199	2.85	3.17	45.32	15.91	1.526	23.6	7.70	23.60	48.13	5.54	20.40	0.82	1.51
600	873	0.49	2.46	4.38	21.93	8.92	2.182	11.8	4.45	22.25	45.8/2	5.94	23.28	1.23	1.48
625	898	1.15	2.14	5.99	11.12	5.19	3.062	6.1	2.66	20.79	43.44	6.26	26.29	1.77	1.45
650	923	2.59	1.88	8.11	5.89	3.13	4.224	3.3	1.63	19.21	40.99	6.49	29.41	2.47	1.42
675	948	5.58	1.67	10.91	3.26	1.96	5.737	1.8	1.02	17.54	38.51	6.60	32.61	3.35	1.39
700	973	11.56	1.49	14.65	1.89	1.27	7.676	1.05	0.66	15.77	36.04	6.059	35.83	4.41	1.35
725	998	23.12	1.33	19.67	1.14	0.85	10.132	0.62	0.43	13.95	33.61	6.46	39.04	5.62	1.31
750	1023	44.73	1.21	26.46	0.71	0.59	13.203	0.38	0.29	12.11	31.26	6.22	42.18	6.96	1.27
775	1048	83.91	1.095	35.76	0.47	0.43	17.00	0.23	0.20	10.28	29.02	5.89	45.20	8.37	1.24
800	1073	152.98	1.00	42.59	0.35	0.35	21.646	0.15	0.14	9.25	27.89	5.55	46.77	9.32	1.22
825	1098	271.50	0.917	66.80	0.23	0.25	27.273	0.09	0.098	6.90	25.06	5.08	50.61	11.18	1.17
850	1123	469.91	0.845	92.67	0.17	0.20	34.025	0.06	0.071	5.43	23.41	4.67	52.89	12.47	1.14

P=2,5 mol de vapeur/atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} [*]	K _{pII} [*]	K _{pIII} [*]	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{CO2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.22	41160.2	3648.38	0.0637	13203.1	1091.19	25.53	65.12	2.36	5.56	0.02	1.40
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.36	13133.3	1484.97	0.1096	4393.4	462.75	24.95	63.86	2.71	7.05	0.03	1.39
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.57	4513.5	639.16	0.1822	1578.6	208.09	24.27	62.40	3.11	8.77	0.06	1.38
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	0.88	1660.9	289.75	0.2936	607.8	98.64	23.50	60.77	3.55	10.70	0.11	1.36
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.31	651.04	137.86	0.4599	249.1	49.04	22.64	58.97	4.01	12.84	0.18	1.35
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	1.91	270.6	68.6	0.7020	108.0	25.46	21.68	56.99	4.50	15.18	0.30	1.33
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	2.74	118.86	35.66	1.0464	49.32	13.75	20.63	54.87	4.98	17.71	0.48	1.31
575	848	0.199	2.85	3.85	54.98	19.30	1.526	23.6	7.70	19.48	52.62	5.45	20.41	0.74	1.29
600	873	0.49	2.46	5.34	26.71	10.86	2.182	11.8	4.45	18.23	50.26	5.87	23.26	1.10	1.26
625	898	1.15	2.14	7.33	13.61	6.35	3.062	6.1	2.66	16.89	47.81	6.23	26.22	1.53	1.24
650	923	2.59	1.88	9.98	7.26	3.85	4.224	3.3	1.63	15.46	45.31	6.50	29.28	2.23	1.21
675	948	5.58	1.67	13.54	4.05	2.43	5.737	1.8	1.02	13.94	42.79	6.66	32.39	3.02	1.18
700	973	11.56	1.49	18.34	2.36	1.59	7.676	1.05	0.66	12.36	40.29	6.71	35.00	3.97	1.16
725	998	23.12	1.33	24.90	1.44	1.08	10.132	0.62	0.43	10.75	37.85	6.63	38.56	5.06	1.13
750	1023	44.73	1.21	33.97	0.92	0.76	13.203	0.38	0.29	9.14	35.52	6.45	41.52	6.26	1.09
775	1048	83.91	1.095	46.70	0.61	0.56	17.00	0.23	0.20	7.57	33.34	6.19	44.31	7.51	1.07
800	1073	152.98	1.00	69.03	0.46	0.45	21.646	0.15	0.14	6.16	31.49	5.85	46.71	8.73	1.04
825	1098	271.50	0.917	91.37	0.31	0.34	27.273	0.09	0.098	4.75	29.64	5.52	49.11	9.96	1.01
850	1123	469.91	0.845	130.53	0.23	0.28	34.025	0.06	0.071	3.59	28.19	5.16	51.01	11.05	0.99

P=3,5 mol de vapeur/atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} [*]	K _{pII} [*]	K _{pIII} [*]	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{CO2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.287	54223.6	4806.3	0.0637	13203.1	1091.19	19.52	71.65	2.15	5.58	0.01	1.09
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.47	17258	1951.4	0.1096	4393.4	462.75	18.99	70.35	2.50	7.05	0.03	1.08
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.75	5926.5	839.26	0.1822	1578.6	208.09	18.38	68.86	2.90	8.74	0.05	1.07
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.15	2182.6	380.77	0.2936	607.8	98.64	17.68	67.19	3.34	10.64	0.09	1.06
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.73	857.6	184.59	0.4599	249.1	49.04	16.91	65.35	3.80	12.73	0.16	1.05
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	2.53	357.9	90.76	0.7020	108.0	25.46	16.06	63.34	4.29	15.02	0.26	1.03
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	3.64	158.03	47.41	1.0464	49.32	13.75	15.12	61.18	4.78	17.48	0.41	1.02
575	848	0.199	2.85	5.15	73.61	25.84	1.526	23.6	7.70	14.11	58.90	5.26	20.10	0.63	1.00
600	873	0.49	2.46	7.21	36.08	14.67	2.182	11.8	4.45	13.02	56.52	5.70	22.82	0.94	0.99
625	898	1.15	2.14	10.00	18.58	8.67	3.062	6.1	2.66	11.86	54.06	6.09	25.67	1.35	0.97
650	923	2.59	1.88	13.81	10.04	5.33	4.224	3.3	1.63	10.63	51.57	6.40	28.56	1.88	0.95
675	948	5.58	1.67	19.03	5.69	3.41	5.737	1.8	1.02	9.36	49.09	6.61	31.46	2.54	0.93
700	973	11.56	1.49	26.28	3.38	2.27	7.676	1.05	0.66	8.06	46.67	6.72	34.31	3.32	0.91
725	998	23.12	1.33	36.51	2.11	1.58	10.132	0.62	0.43	6.77	44.36	6.73	37.05	4.21	0.89
750	1023	44.73	1.21	51.25	1.38	1.15	13.203	0.38	0.29	5.51	42.21	6.64	39.61	5.17	0.87
775	1048	83.91	1.095	72.93	0.95	0.87	17.00	0.23	0.20	4.33	40.29	6.47	41.91	6.14	0.85
800	1073	152.98	1.00	107.12	0.68	0.68	21.646	0.15	0.14	3.24	38.59	6.32	43.97	7.13	0.83
825	1098	271.50	0.917	155.4	0.52	0.57	27.273	0.09	0.098	2.40	37.32	5.99	45.51	7.96	0.82
850	1123	469.91	0.845	232.86	0.42	0.496	34.025	0.06	0.071	1.69	36.32	5.72	46.74	8.71	0.81

P=4 mol de vapeur/atome de carbone

T(°C)	T(K)	K _{p1}	K _{p2}	K _{pI}	K _{pII}	K _{pIII}	K _{pI} [*]	K _{pII} [*]	K _{pIII} [*]	Y _{CH4} (%mol)	Y _{H2O} (%mol)	Y _{H2} (%mol)	Y _{co2} (%mol)	Y _{CO} (%mol)	Y _{N2} (%mol)
400	673	5.97*10 ⁻⁵	11.28	0.32	60378.09	5351.82	0.0637	13203.1	1091.19	17.43	73.95	2.07	5.56	0.01	0.98
425	698	2.417*10 ⁻⁴	8.84	0.52	19203.7	2171.35	0.1096	4393.4	462.75	16.92	72.64	2.42	7.02	2.65*10 ⁻²	0.97
450	723	8.92*10 ⁻⁴	7.06	0.83	6594.6	933.9	0.1822	1578.6	208.09	16.33	71.15	2.81	8.69	0.05	0.96
475	748	3.02*10 ⁻³	5.73	1.28	2430.4	424.00	0.2936	607.8	98.64	15.67	69.48	3.25	10.56	0.086	0.95
500	773	9.5*10 ⁻³	4.72	1.92	956.30	202.5	0.4599	249.1	49.04	14.93	67.63	3.71	12.63	0.15	0.94
525	798	2.79*10 ⁻²	3.94	2.83	399.93	101.42	0.7020	108.0	25.46	14.11	65.63	4.20	14.89	0.24	0.93
550	823	7.67*10 ⁻³	3.33	4.08	177.10	53.14	1.0464	49.32	13.75	13.22	63.48	4.69	17.31	0.38	0.92
575	848	0.199	2.85	5.78	82.80	29.06	1.526	23.6	7.70	12.26	61.20	5.16	19.87	0.59	0.91
600	873	0.49	2.46	8.15	40.77	16.58	2.182	11.8	4.45	11.29	58.84	5.61	22.55	0.874	0.89
625	898	1.15	2.14	11.37	21.11	9.85	3.062	6.1	2.66	10.15	56.41	6.00	25.31	1.26	0.87
650	923	2.59	1.88	15.79	11.48	6.10	4.224	3.3	1.63	9.00	53.96	6.32	28.11	1.75	0.86
675	948	5.58	1.67	21.94	6.56	3.93	5.737	1.8	1.02	7.83	51.53	6.55	30.89	2.35	0.84
700	973	11.56	1.49	30.61	3.94	2.65	7.676	1.05	0.66	6.64	49.18	6.68	33.61	3.07	0.82
725	998	23.12	1.33	43.06	2.49	1.86	10.132	0.62	0.43	5.47	46.96	6.71	36.18	3.87	0.81
750	1023	44.73	1.21	61.33	1.65	1.37	13.203	0.38	0.29	4.36	44.94	6.65	38.53	4.72	0.79
775	1048	83.91	1.095	88.78	1.16	1.06	17.00	0.23	0.20	3.34	43.19	6.51	40.60	5.59	0.77
800	1073	152.98	1.00	124.8	0.88	0.87	21.646	0.15	0.14	2.56	41.89	6.34	42.13	6.31	0.76
825	1098	271.50	0.917	196.6	0.66	0.72	27.273	0.09	0.098	1.79	40.62	6.09	43.66	7.14	0.75
850	1123	469.91	0.845	300.15	0.54	0.64	34.025	0.06	0.071	1.19	39.82	5.86	44.62	7.76	0.74

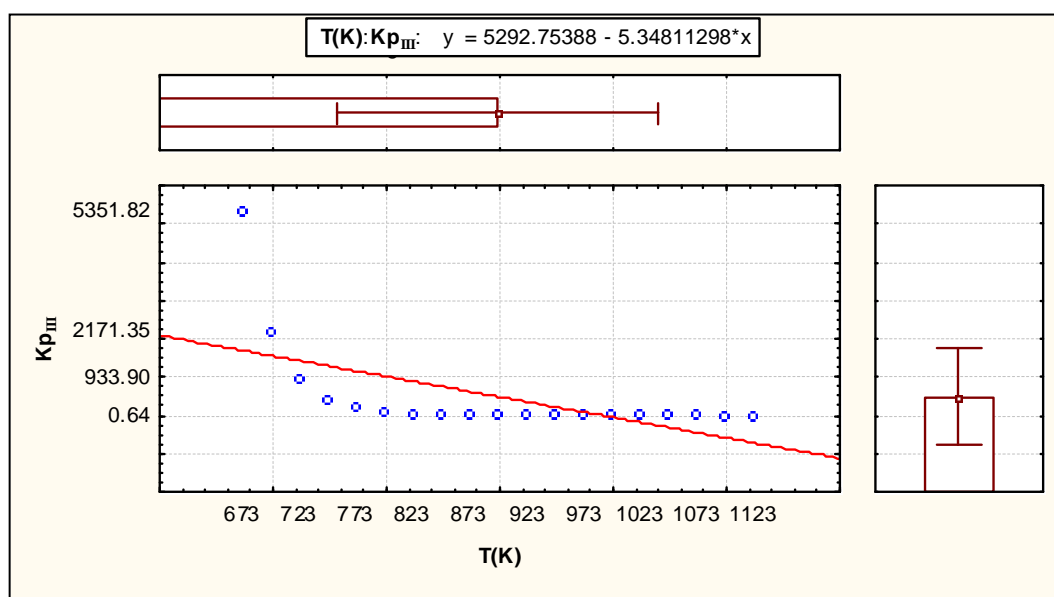
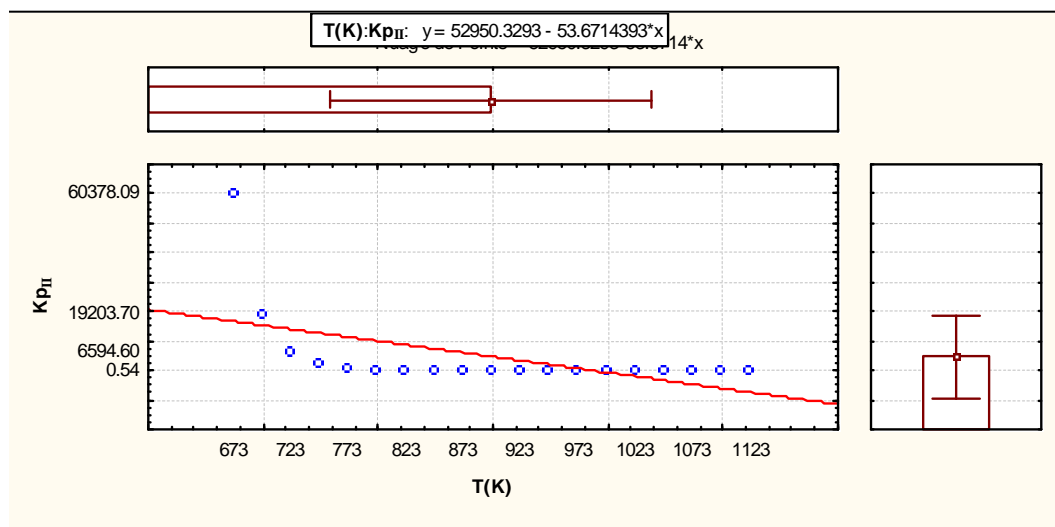
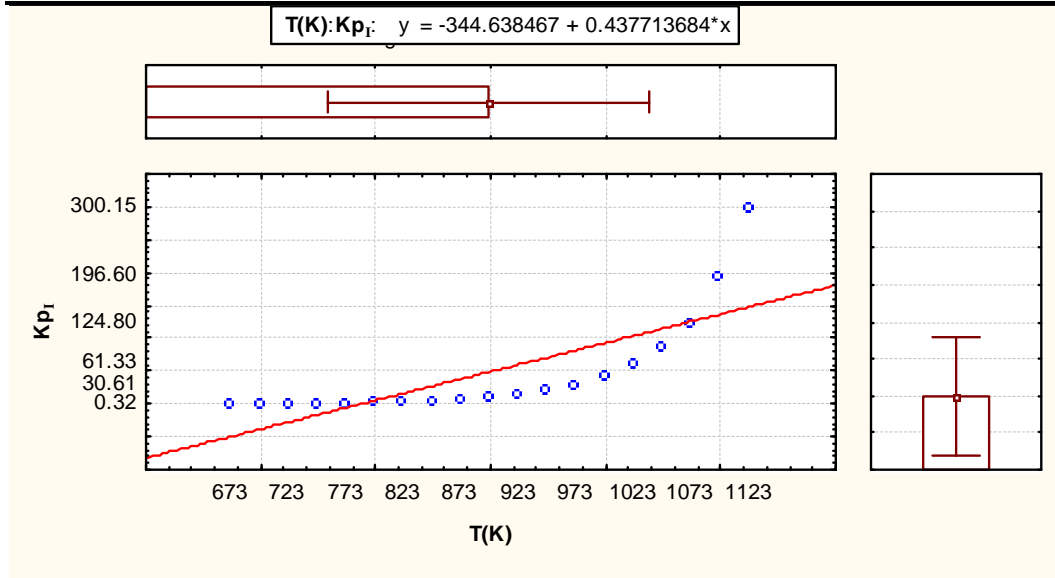
Remarque :

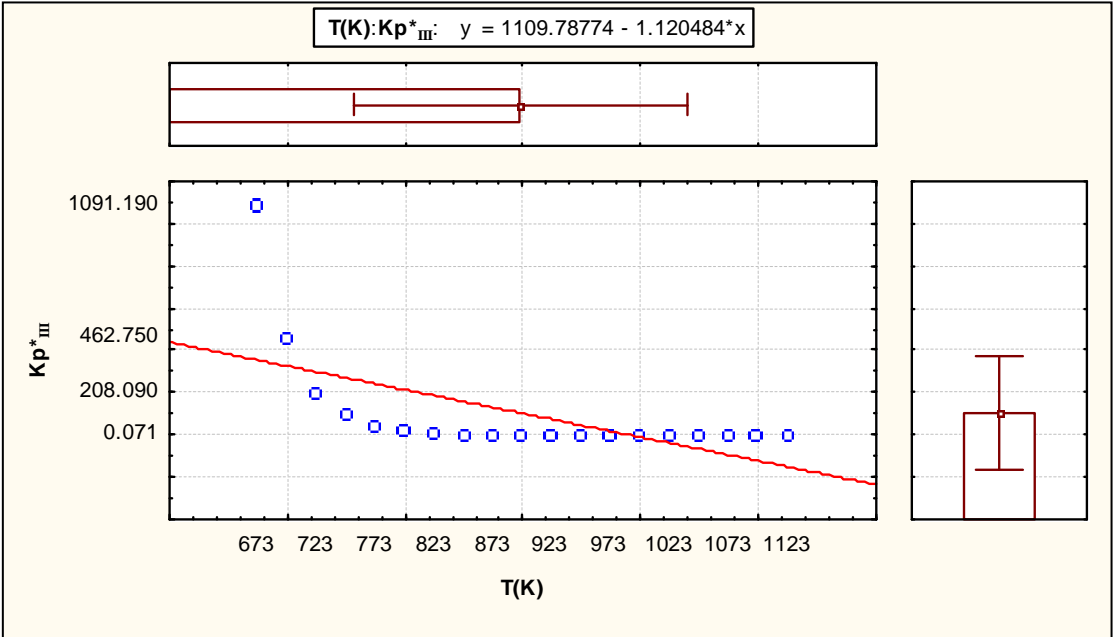
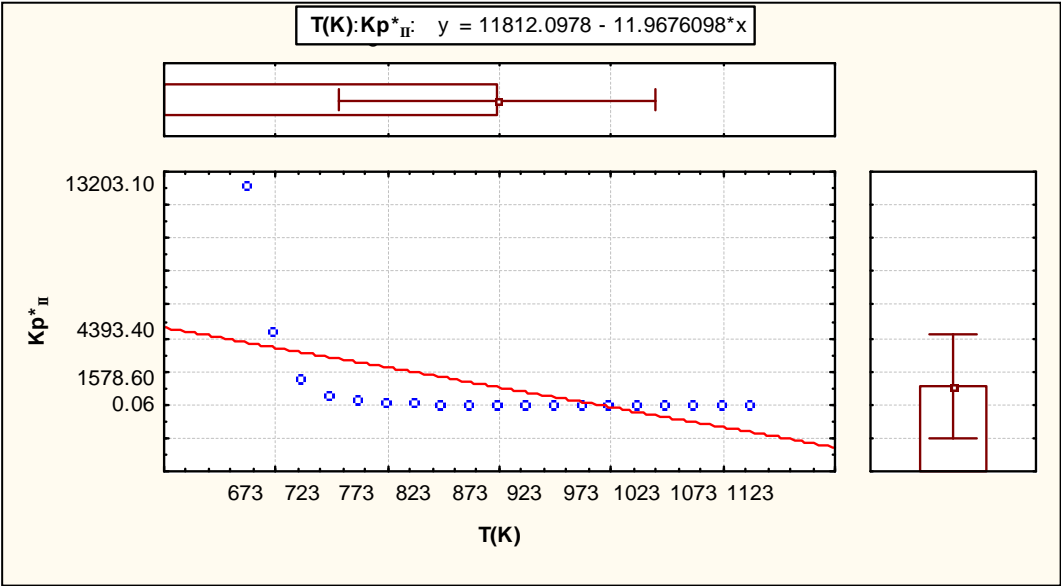
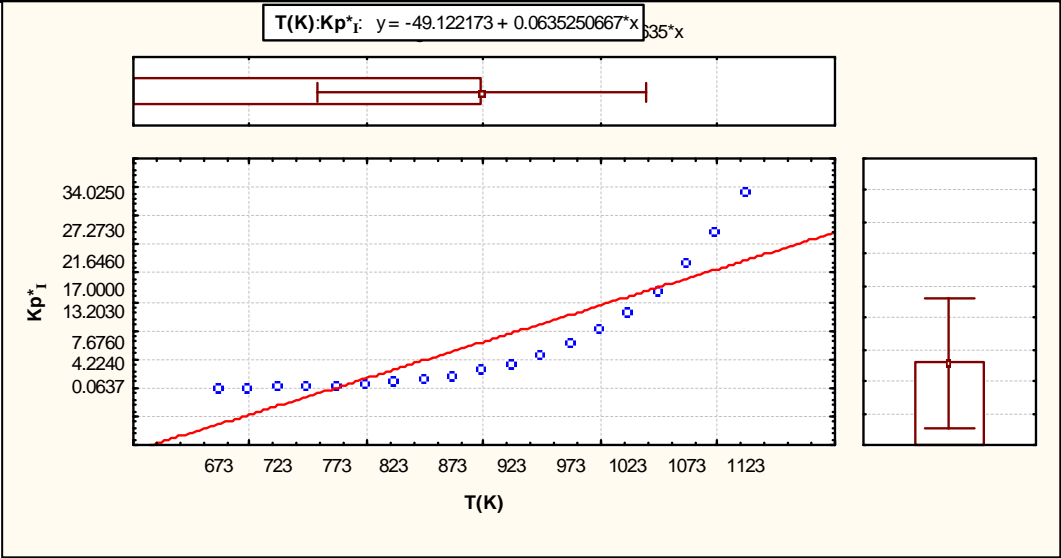
Le cas du $\rho = 3$ moles de vapeur/atomes de carbone a été déjà étudié précédemment dont les résultats sont présentés dans le tableau : $P_t=18$ atm AB_S.

. Je trace les courbes suivantes :

$$\text{Pour } \rho = 3 : \quad \left. \begin{array}{l} K_{P_I}^* = f(T) \\ K_{P_{II}}^* = f(T) \\ K_{P_{III}}^* = f(T) \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} K_{P_I} = f(T) \\ K_{P_{II}} = f(T) \\ K_{P_{III}} = f(T) \end{array}$$

Pour $\rho = 4$ les mêmes courbes





Interprétation :

D'après les courbes traces et le résultat portes, on déduit que l'excès du vapeur évité la formation du carbone (coke).

En effet à température constante (fixe), quand le taux d'injection de vapeur (ρ) augment, on à les constantes d'équilibres de formation de carbone K_{P_I} , $K_{P_{II}}$, $K_{P_{III}}$, calculées à partir des pressions partielles des constantes vont augmenter .tandis que celles calculés à partir de la température $K_{P_I}^*$, $K_{P_{II}}^*$, $K_{P_{III}}^*$ vont rester constantes car la température est fixe.

Donc la différence entre les constantes calculées à partir des pressions partielles et celles calculées à partir de la température va augmenter, et par conséquent on va s'éloigner de plus les conditions de formation de coke.

Exemple :

$$\rho = 2, T=500^{\circ}\text{C} \quad \begin{cases} K_{P_I}^* = 0.4599 & [= f(T)] \\ K_{P_I} = 1.09 & [= f(P_i)] \end{cases}$$

La différence $\Delta K_{P_I} = K_{P_I} - K_{P_I}^* = 0.6301$

$$\rho = 4, T=500^{\circ}\text{C} \quad \begin{cases} K_{P_I}^* = 0.1599 & [= f(T)] \\ K_{P_I} = 1.32 & [= f(P_i)] \end{cases}$$

La différence $\Delta K_{P_I} = K_{P_I} - K_{P_I}^* = 1.4601$

$$(\Delta K_{P_I})_{\rho=4} > (\Delta K_{P_I})_{\rho=2}$$

Cette différence caractérise l'éloignement des conditions de formation de coke.

On général on à

$$\begin{cases} K_{P_I} > K_{P_I}^* \\ K_{P_{II}} > K_{P_{II}}^* \\ K_{P_{III}} > K_{P_{III}}^* \end{cases}$$

Pas de risque de formation de carbone.

IV. La simulation du procédé :

La simulation peut être définie comme l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer une description du comportement d'un système physique (procédé).

L'avantage majeur de la simulation est la fourniture d'un bon aperçu du comportement du système réel. Cet aperçu peut être difficile de l'avoir à travers l'expérience et l'intuition seule, en particulier pour les systèmes complexes avec plusieurs variables interactives.

Dés que le modèle mathématique répond aux ajustements de changement des paramètres comme un procédé réel, la simulation peut être classée comme une méthode commode qui ne coûte pas chère et sans danger pour la compréhension du comportement du procédé réel et sans intervention sur le procédé en cours de fonctionnement.

Les logiciels disponibles pour concevoir de nouvelles unités et pour optimiser les procédés industriels sont : ASPEN PLUS, Chem CAD-III, HYSIM, PRO-II et HYSYS.

Le logiciel HYSYS est l'un des logiciels de simulation des procédés de génie chimique. Il a été développé par la société canadienne HYPROTECH

Il a été conçu pour permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant des séparations bi et tri - phasiques simples, de la compression à la distillation et la transformation chimique.

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédés devrait effectuer sont :

- La résolution des bilans de matière et d'énergie.
- L'optimisation du procédé.
- Le dimensionnement des équipements.

L'évaluation économique du procédé.

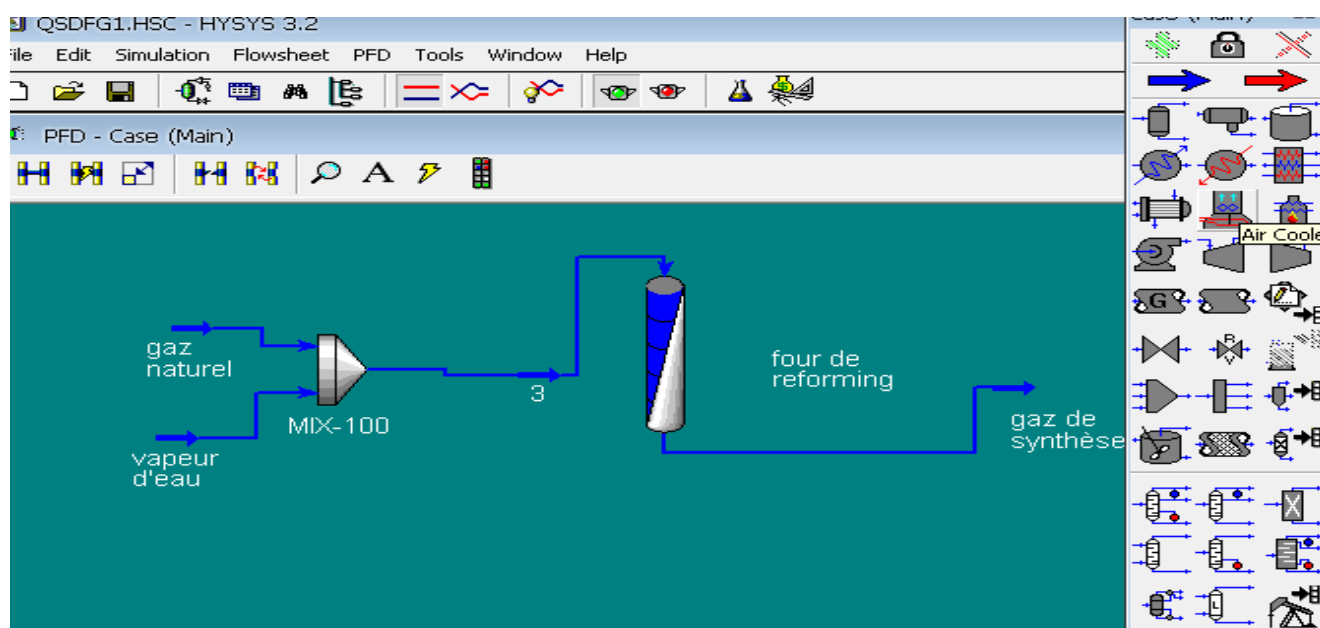


Schéma de simulation d'un four de reforming

Stream de produit : Gaz de synthèse.

→ gaz de synthèse

Worksheet	Stream Name	gaz de synthèse
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1.0000
Properties	Temperature [C]	490.6
Composition	Pressure [kPa]	2300
K Value	Molar Flow [kgmole/h]	1.019e+004
User Variables	Mass Flow [kg/h]	1.609e+005
Notes	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	490.4
Cost Parameters	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-3.941e+004
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	191.4
	Heat Flow [kJ/h]	-4.015e+008
	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
	Fluid Package	Basis-1

Worksheet Attachments Dynamics

OK

→ gaz de synthèse

Worksheet	Stream Name	gaz de synthèse
Conditions	Molecular Weight	15.79
Properties	Molar Density [kgmole/m3]	0.3602
Composition	Mass Density [kg/m3]	5.688
K Value	Act. Volume Flow [m3/h]	2.829e+004
User Variables	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-2496
Notes	Mass Entropy [kJ/kg-C]	12.12
Cost Parameters	Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	55.54
	Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	3.517
	Lower Heating Value [kJ/kgmole]	6.581e+005
	Mass Lower Heating Value [kJ/kg]	4.167e+004
	Phase Fraction [Vol. Basis]	<empty>

Property Correlation Controls

Preference Option: Active

Worksheet Attachments Dynamics

OK

→ gaz de synthèse

Worksheet	Mole Fractions	
Conditions	Nitrogen	0.041546
Properties	Methane	0.555208
Composition	Ethane	0.058119
K Value	Propane	0.014908
User Variables	n-Butane	0.005600
Notes	n-Pentane	0.001514
Cost Parameters	n-Hexane	0.000076
	Hydrogen	0.243238
	H2O	0.000000

Total 1.00000

Edit... Edit Properties... Basis...

Worksheet Attachments Dynamics

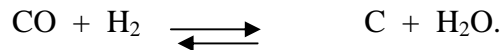
OK

D'après les résultats de la simulation, on conclut que :

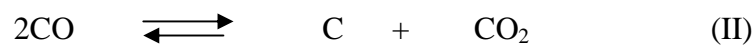
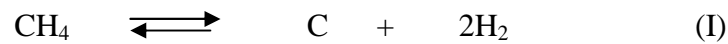
Plus on augmente le rapport vapeur/carbone (taux d'injection de vapeur) plus on s'éloigne des conditions de formation de coke.

Il n'y a pas de risque de formation de coke pour le rapport optimum de 3 car $K_{P_I} \gg K_{P_I}^*$ pour les trois (3) équilibres.

L'intervention de la vapeur sur le système réactionnel se constitue en réaction d'équilibre (III).



C'est dire le carbone ayant été formé par les équilibres (I) et (II)



Aura réagit avec la vapeur suivant l'équilibre (III) Pour donner du CO et H₂, donc l'excès de vapeur est favorable pour l'élimination du coke par déplacement de l'équilibre (III) vers le sens qui consomme le coke produit par les équilibres (I) et (II).