
IV. Reformage des hydrocarbures :**1. Historique :**

Le procédé de reformage des hydrocarbures est *Farben* pour la fabrication de carburants de synthèse.

Les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures à la vapeur furent réalisées dès 1930 aux États-Unis par la Standard Oil Company of New Jersey. D'autres réalisations suivirent rapidement, en Angleterre et en Allemagne principalement. Seulement après la guerre furent installés les premiers fours de reformage à l'ONIA à Toulouse (1946-1949). Jusque vers les années 50, seuls les hydrocarbures légers étaient traités et ce, à basse pression. La décennie 50 vit apparaître le reformage de gaz sous pression. [29,30]

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

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

La quasi-totalité des ateliers d'ammoniac utilisant le reformage et construits dans le monde depuis 1976 sont alimentés en gaz naturel. Bien entendu, la raison majeure de cette évolution est le coût de la matière première, phénomène accentué surtout par l'apparition de nouveaux producteurs d'ammoniac bénéficiant de sources de gaz à très bon marché, tels que les pays producteurs de pétrole. [30]

2. Thermodynamique et cinétique de la réaction :**2.1. Principales réactions observées :**

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Problème du dépôt de carbone :

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

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

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

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

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

2.3. Constantes d'équilibre :

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

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

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

Avec

P (Pa) pression totale,

P (Pa) pression partielle du constituant considéré,

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

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

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

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

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

2.4. Cinétique de la réaction:

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

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

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

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

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

3. Catalyseurs de reformage :

3.1. Différents types de catalyseurs :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

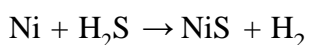
- les catalyseurs pour le reformage de gaz naturel, ayant des teneurs en nickel de 10 à 16 % en masse, avec support réfractaire à base d'alumine ou d'aluminate de calcium et parfois de magnésie ;
- les catalyseurs résistants aux hautes températures pour le reformage de méthane et particulièrement le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

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

Ils sont généralement fournis à l'état oxydé. Cependant, on trouve aussi des catalyseurs préréduits, dont l'utilisation permet de diminuer la durée des premières mises en service des installations. [38,40]

3.2. Poisons des catalyseurs :

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



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

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

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

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

4. Définition des équipements de reformage :

4.1. Mise en œuvre industrielle et exploitation :

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

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

Un four de reformage est constitué d'une zone de radiation (qui est effectivement la chambre de combustion contenant les tubes porte-catalyseur) et d'une zone de convection (qui est la partie du four où s'effectue la récupération de la chaleur des fumées produites dans la chambre de combustion). [42,43]

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

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

4.2. Définition des conditions opératoires du four de reformage :

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

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

Seront donc calculés : [45]

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

Cependant, parmi les paramètres principaux régissant le reformage des hydrocarbures (rapport H_2O/C , température et pression), ces deux derniers, directement liés au rendement de la réaction, auront une influence considérable sur la nature des matériaux utilisés. La pression, quoique défavorable à la réaction de reformage, est nécessaire dans la plupart des installations de production de gaz de synthèse

d'ammoniac ou de production d'hydrogène à un degré moindre, cela pour des considérations de consommation d'énergie et d'investissement. La contrepartie sera l'élévation des températures avec une influence directe sur la nature des matériaux des tubes et leur durée de vie. Un compromis doit être atteint en ce qui concerne ces trois facteurs : température, pression et qualité des matériaux. [45,46]

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

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

4.3. Conduite industrielle de la réaction :

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

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

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

4.4. Conditions de mise en service du catalyseur :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

	A698 HK 40 (1)	Manaurite 36 x
Ni	19 à 22	32 à 35
Cr	23 à 27	23 à 27
Mn.....	1,5	1,5
Si.....	0,5 à 0,2	1,5
Nb	1,5
C.....	0,35 à 0,45	0,35 à 0,45
P.....	0,04	0,03
S.....	0,04	0,03
(1) La nuance AFNOR la plus proche est Z 40 CNS 25-21.		

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

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

4.5.2. Liaisons :

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

4.5.3. Brûleurs :

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

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

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

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

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

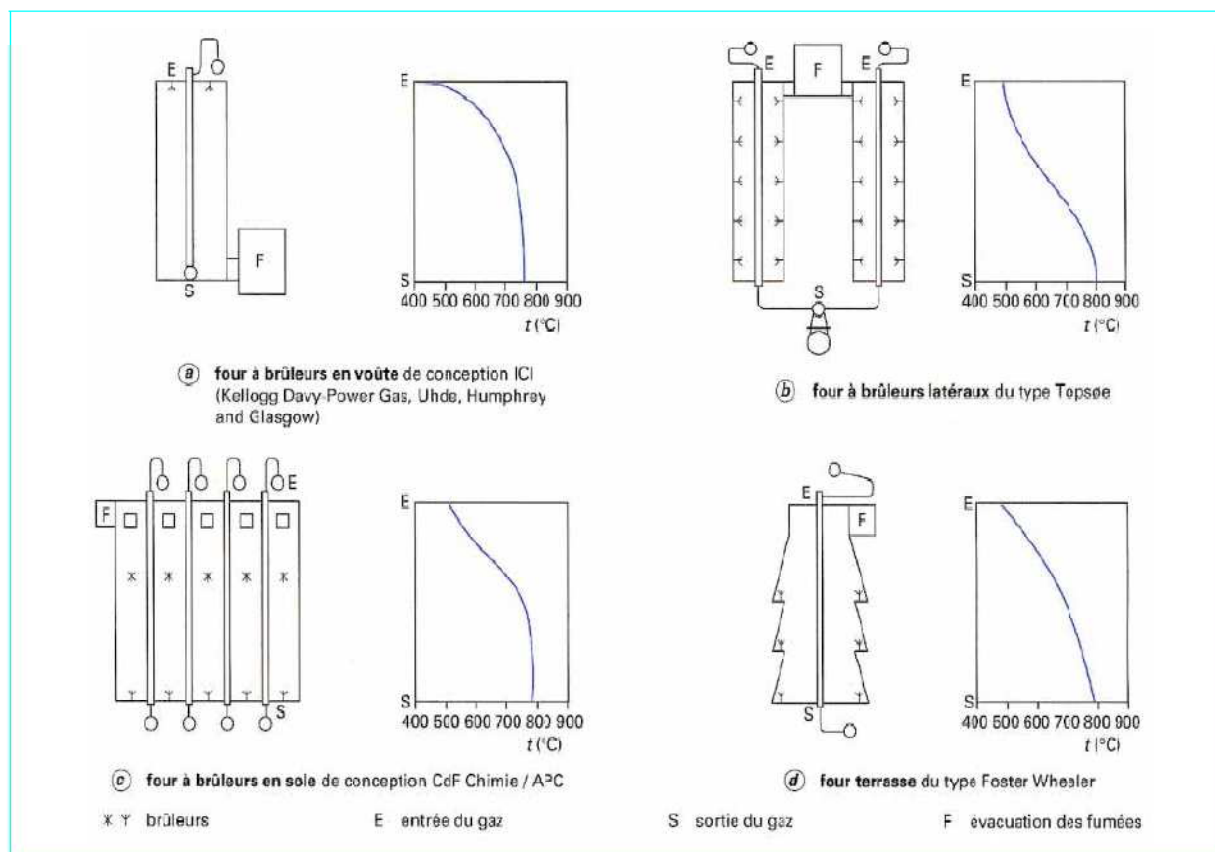


Figure.IV.1. Dispositions typiques des fours de reformage et profils de température des gaz à l'intérieur des tubes [18]

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

4.5.4. Zone de convection :

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

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

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

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

4.6. Reformage secondaire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. Conceptions des fours de reformage :

Il existe de nombreuses conceptions des fours de reformage, quant aux dispositions des tubes, des brûleurs, des collecteurs, des zones de convection (figure 2). On ne peut pas dire qu'il y ait une disposition prépondérante ; les résultats d'exploitation, les coûts d'entretien dans l'une ou l'autre des technologies mises en œuvre sont très semblables. Le rapport qualité-prix sera toujours le critère essentiel du choix, mais le nombre des références industrielles est aussi un facteur déterminant. [51]

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

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

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

Les fours à brûleurs en sole sont moins utilisés.

5.1. Fours à brûleurs en voûte :

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

De nombreuses sociétés ont conçu des fours originaux à partir de cette conception de base ; parmi les plus connues, citons : Kellogg Davy – Power Gas, Humphrey and Glasgow, Uhde.

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

5.2. Fours à brûleurs latéraux :

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

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

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

5.3. Fours à brûleurs en sole :

Ces fours comportent des rangées de tubes disposées perpendiculairement à l'axe du four, les rangées de brûleurs étant situées de part et d'autre des rangées de tubes.

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

Parmi les fours de petite taille, plus anciens, on trouvait les fours de conception C and I Girdler, Chemico aux États-Unis, puis, sont apparus les grands fours conçus par Cdf Chimie/APC en France (figure.IV.2.c). [18,22,53]

Issus du principe de chauffage par la sole, le four terrasse de la firme américaine Foster Wheeler présente une disposition originale. Il est constitué d'une rangée de tubes placée entre deux rangées de murs inclinés et étagés. Les brûleurs sont répartis en deux ou trois niveaux, également espacés sur la hauteur du four (figure..IV.2.d).

6. Préreformage et reformeur-échangeur :

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

6.1. Préreformage :

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

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

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

6.2. Reformeur-échangeur :

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

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

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

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

Reforming Exchanger System) ;

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

Tandem Reformer ;

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

Reforming of Methanol Synthesis) ;

— Chiyoda (Japon) ;

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

Reformer) ;

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

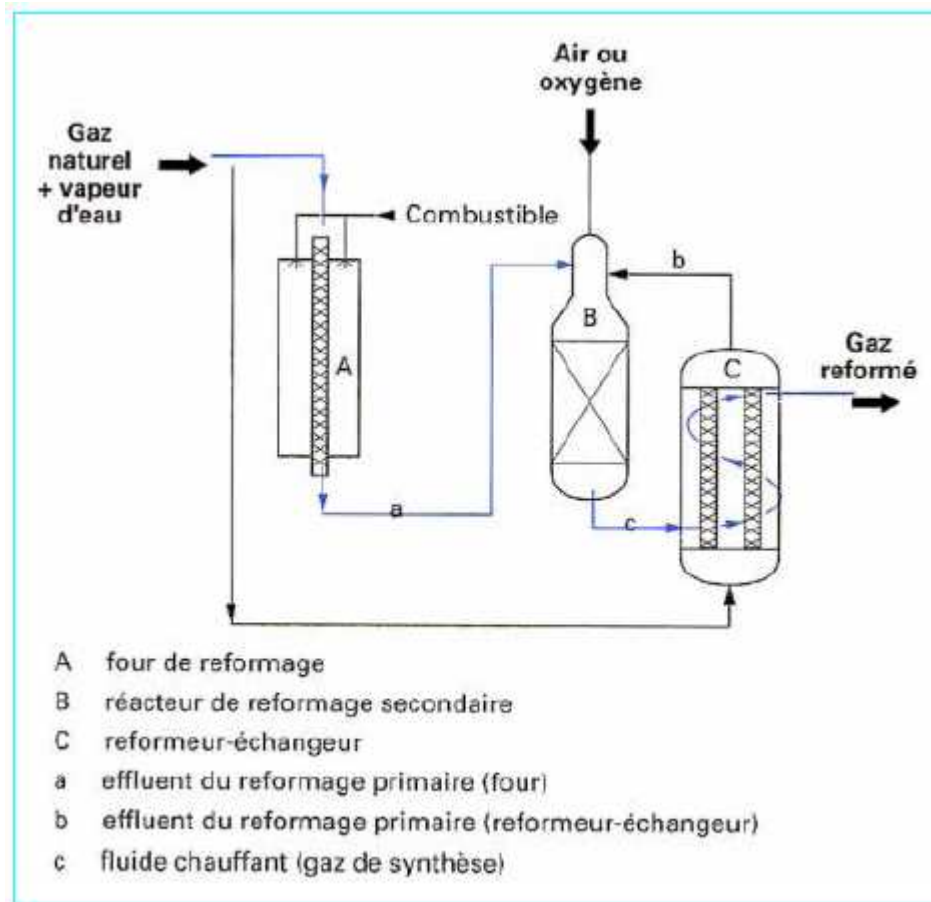


Figure.IV.2. Principe de fonctionnement d'un reformeur-échangeur[56]

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

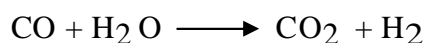
- l'unité de Tandem Reformer à Grodno en Biélorussie, réalisée en 1989 ;
- l'unité KRES pour Ocelot Ammonia Co. à British Columbia (Canada), démarrée fin 1994 ;
- l'unité CAR de Uhde en Tchécoslovaquie, démarrée en 1989.

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

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

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

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



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

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

7.2. Mise en œuvre et exploitation industrielles :

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

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

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

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

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

7.3. Critères de définition des conversions :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7.4. Technologie des réacteurs :

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

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

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

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

7.5. Mode opératoire des conversions :

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

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

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

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

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

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

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