



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



Ordre N° :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER EN INDUSTRIES PETROCHIMIQUES

Option: GENIE PETROCHIMIQUE

Par

RAHOUI Benomrane

SASSI Djillali

Analyse et Simulation du Reforming Primaire (Four de l'Industrie d'Ammoniac)

Soutenue le

2019 devant le jury composé de :

Président :	TERMOUL Mourad	Docteur	Université de Mostaganem
Examineur :	DELALI Halima	Docteur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	DJELLOUL Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale

Chapitre I : Présentation du complexe AOA

I- PRESENTATION DU COMPLEXE01

I.1 PRINCIPALES INSTALLATIONS DU COMPLEXE01

I.2 Fabrication de l'ammoniac par le procédé « HALDOR.TOPSOE ».....02

I.2.2 Historique des conditions de synthèse de l'Ammoniac.....02

I.2.3 Propriétés physiques.....03

I.2.3 Propriétés chimiques.....03

I.2.4 Procèdes de fabrication de l'ammoniac.....04

Chapitre II : Description du four de reforming

II.1 INTRODUCTION.....08

II.2. Réactions de reformage09

II.3. Equipements du reformage.....10

II.4. Conceptions des fours de reformage.....10

II.4.1 Tubes de reformage.....10

II.4.2. Perte de charge constante.....10

II.4.3. Support des tubes.....11

II.4.4 Les liaisons11

II.4.5. Les bruleurs11

II.4.6. Zone de convection.....11

II.4.7. Technologie des fours de reformage.....12

II.4.8. Le four HALDOR.TOPSOE.....14

II.4.9 Catalyseur.....14

II.5. Reforming primaire de l'unité d'AOA – ARZEW (ALGERIE).....15

Chapitre III : Partie calcule : calcul du rendement réel du four de reforming primaire (complexe AOA)

III.1 Bilan matière.....17

III.1.1 Calcul du débit de gaz de procédé à la sortie du H.20117

III.2.1 Calcul de la quantité de vapeur d'eau qui réagit dans le four19

III.3 Bilan énergétique.....23

III.3.1 Calcul de la chaleur transmise par radiation aux tubes catalytique q_123

III.3.2 Application numérique de la méthode.....24

Chapitre IV : Partie simulation

IV.1 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRODUITE.....35

IV.1.1 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Dv'.....35

IV.1.2 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'P'.....40

IV.1.3 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Ts'.....42

IV.1.4 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Z'.....44

IV.2 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI.....47

IV.2.1 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Dv'.....47

IV.2.2 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'P'.....50

IV.2.3 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Ts'.....	52
IV.2.4 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Z'.....	54
IV.3 CONCLUSIONS.....	59
IV.3.1 RAPPORT VAPEUR D'EAU/CARBONE (V/C).....	59
IV.3.2 LA PRESSION.....	60
IV.3.3 LA TEMPERATURE a la sortie 'Ts'.....	60

Conclusion

Bibliographie

Annexes

Remerciement

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*La première personne que je tiens à remercier est mon encadreur **Pr. Djelloul Abdelkader**, pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un*

apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Mes sincères remerciements à tous les professeurs qui m'ont enseigné et qui par leurs compétences j'ai soutenu dans la poursuite de mes études.

Dédicace

A mes très chers parents :

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

A ma femme et mes enfants : Mohamed et Doha Fatima Zahraa

A mes sœurs et mes frères et ses enfants et toute la famille

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer ;

A tous mes enseignants tout au long de mes études ;

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail ;

Rahoui Benomrane

Dédicace

A mes très chers parents :

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

A mes sœurs et mes frères et ses enfants et toute la famille

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer ;

A tous mes enseignants tout au long de mes études ;

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail ;

Sassi Djillali

INTRODUCTION GENERALE

Le reforming primaire qui est un équipement très important et complexe, accomplissant le rôle d'échangeur de chaleur et de réacteur est utilisé dans plusieurs procédés chimiques, tel que le procédé d'ammoniac et du méthanol. Cet important four est constitué de plusieurs centaines de tubes catalytiques dans lesquels le gaz naturel (méthane) et la vapeur d'eau sont portés à hautes température et pression pour réagir (steam reforming) et fournir **l'hydrogène**, matière essentielle pour la synthèse de l'ammoniac. L'ammoniac est synthétisé en combinant chimiquement l'hydrogène et l'azote sous pression, en présence d'un catalyseur. Cet ammoniac est utilisé, pour la production des engrais azotés [1].

Le processus de reformage casse les molécules d'hydrocarbure sous l'action de la chaleur pour en libérer l'hydrogène et par conséquent, ce processus est effectué dans un four afin de considérer l'important transfert calorifique et produire un gaz réformé et composé d'environ 10% de méthane approximativement (sur la base d'un gaz sec).

Le reforming primaire (four) est un consommateur important d'énergie et l'efficacité de la section du reforming affecte considérablement la consommation d'énergie globale d'une usine d'engrais azotes. Par conséquent, le processus de reformage et l'équipement utilisé pour le reformage ont besoin d'une attention particulière dans une usine de production d'ammoniac ou d'engrais [1].

L'objectif de ce travail est l'étude, l'analyse et la simulation du reforming primaire d'une installation d'ammoniac afin de localiser les principaux paramètres qui affectent le rendement et la performance de cet équipement (four).

Les résultats de la simulation ont été validés en utilisant les données dans un simulateur existant au niveau de la société de production d'ammoniac AOA/spa d'Arzew Algérie.

I. PRESENTATION DU COMPLEXE

Le complexe AOA fait partie de trois complexes de production d'ammoniac et d'urée, fruit d'un partenariat entre la société algérienne SONATRACH et la société omanaise SUHAIL BAHWAN GROUP HOLDING (SBGH). Il est situé dans la partie Nord-Ouest du village côtier de Mers-El-Hadjadj, entre le bord de mer Méditerranée au Nord, l'ancienne route d'accès à la zone industrielle au Sud, l'actuelle limite de la zone industrielle d'Arzew à l'Ouest (centrale électrique SONELGAZ) et le village de Mers-El-Hadjadj à l'Est. Sa superficie est d'environ 75 ha, hors zone d'exclusion [2].

Le complexe AOA a été conçu pour atteindre trois objectifs essentiels :

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

PRINCIPALES INSTALLATIONS DU COMPLEXE

- Deux unités identiques de production d'ammoniac, de capacité unitaire de 2 000 tonnes par jour.
- Deux unités identiques de production d'urée granulée, de capacité unitaire de 3 500 tonnes par jour.
- Une unité de production d'énergie électrique, incluant deux turbines à gaz et deux générateurs d'électricité d'urgence. Le réseau électrique sera connecté au réseau national.
- Un système de génération de vapeur haute pression et moyenne pression.
- Un système de prise et de rejet d'eau de mer.
- Des systèmes de refroidissement à l'eau de mer et à l'eau douce.
- Une unité de dessalement d'eau de mer (production autonome) et ses utilités associées.
- Une unité de déminéralisation.
- Une unité d'air d'instrumentation et de gaz de service ;
- Un système double de lutte contre l'incendie.
- Des installations de livraison et d'expédition, y compris une jetée en mer (pour l'export de l'urée granulée vrac et de l'ammoniac liquide).
- Une station d'épuration industrielle pour le traitement des effluents liquides, incluant un bassin de protection et un bassin d'évaporation.
- Deux cuves de stockage d'ammoniac liquide (réfrigéré à pression atmosphérique), de capacité unitaire de stockage de 15 000 tonnes.

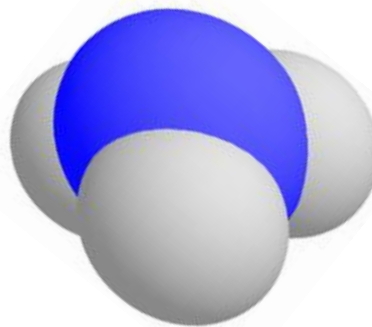
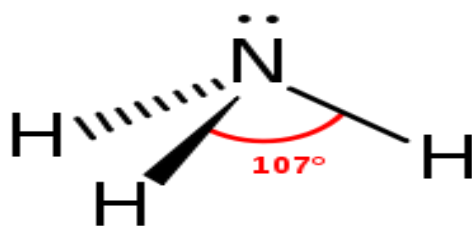
- Deux silos de stockage d'urée granulée, de capacité unitaire de 75 000 tonnes.
- Divers stockages, tels que le stockage d'azote liquide, d'eau dessalée et d'eau d'extinction en cas d'incendie, d'eau traitée, etc.

I.2 Fabrication de l'ammoniac par le procédé « HALDOR-TOPSOE »

I.2.1 Introduction

Par son tonnage dans le monde, l'ammoniac est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse après l'acide sulfurique. Utilisé dans la fertilisation des sols, la consommation de l'ammoniac croît avec la population de la planète.

L'ammoniac est synthétisé par réaction catalytique entre l'azote de l'air et l'hydrogène provenant des hydrocarbures et de la vapeur d'eau. Les procédés de fabrication n'ont pas subi de grands changements lors des dix dernières années, l'objectif principal des améliorations apportées restant toujours la réduction de la consommation énergétique. L'ammoniac est un composé chimique, de formule NH_3 (groupe générique des nitrures d'hydrogène). C'est une molécule pyramidale à base trigonale où les atomes d'hydrogène occupent les trois sommets de la base triangulaire équilatérale[3].



I.2.2. Historique des conditions de synthèse de l'Ammoniac :

Dans le passé, la technologie mise en œuvre pour la fabrication de l'Ammoniac variait assez largement ; la seule caractéristique commune à tous les procédés était la synthèse catalytique de l'Ammoniac sous haute pression.

Mis en évidence par Priestley en 1774, sa formule a été établie par Berthollet en 1785.

En 1914, Haber et Bosch ont commencé à fabriquer l'Ammoniac à partir de l'azote atmosphérique et l'hydrogène moléculaire, la réaction exothermique se déroulait à des températures et pressions

élevées sur catalyseur à base de fer. Quatre ans plus tard, ce procédé a été perfectionné et exigeait une pression de 1000 bars et une température de 600°C[3].

Le choix de la pression de synthèse dépend de certain nombre de facteurs tels que : le type de catalyseur, la méthode de récupération du produit, la pureté de gaz de synthèse produit, et la technique de recyclage des gaz ; c'est ainsi que des unités ont opéré jusque vers 1965 à des niveaux de pression supérieurs à 300-350 bars, voir de 150 bars.

I.2.3. Propriétés physiques :

L'Ammoniac est un gaz incolore, doté d'une forte odeur caractéristique. Il est nettement moins dense que l'air ; un litre pèse moins de 0,6 gr dans les conditions ordinaires.

L'Ammoniac est facile à liquéfier ; à 20°C, il suffit de le comprimer à 9 ATM. Sous la pression atmosphérique normale, l'Ammoniac liquide bout à -34°C. Commercialement, l'Ammoniac est vendu à l'état liquide dans des récipients en acier où la pression est de quelques atmosphériques.

L'Ammoniac es un gaz soluble dans l'eau ; à la température ordinaire, 1 litre d'eau en dissout environ 800 litre.

La solution commerciale, appelée ammoniaque, est un liquide incolore, un peu moins dense dans l'eau, de même odeur que le gaz ammoniac ; elle contient par litre environ 250 litre de gaz NH₃.

I.2.3. Propriétés chimiques :

A la température ordinaire, le gaz ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-500°C ; en présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès la température de 300°C et elle presque complète vers 500-600°C.

Le gaz ammoniac brule à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau.



I.2.4. Procèdes de fabrication de l'ammoniac

La production industrielle de l'ammoniac a fait de gros progrès techniques depuis 1963, avec, notamment, l'accroissement de la taille des usines, l'emploi de compresseur centrifuges, l'optimisation de la pression de synthèse, l'augmentation des débits dans le convertisseur et l'amélioration du bilan énergétique.

Le catalyseur du convertisseur est réparti en plusieurs lits, le refroidissement d'un lit à l'autre se faisant par l'adjonction de gaz froid ou par échange de chaleur avec les autres fluides opératoires.

Il existe quatre procédés de fabrication de l'ammoniac qui diffèrent principalement par le type de convertisseur utilisé, l'ordre des opérations étant le même dans tous les cas.

Procédé ICI : C'est un procédé à haute pression (300 à 350 bar), le convertisseur est une cuve de pression verticale, à fond hémisphérique et à couvercle plat, parfaitement étanche. Le catalyseur est contenu dans un panier annulaire qui entoure l'échangeur de chaleur.

Procédé Kellogg : Dans ce procédé, le convertisseur est une enveloppe verticale, apte à résister aux hautes pressions, à fond hémisphérique et à couvercle plat étanche. Le catalyseur est réparti en plusieurs lits, portés par des grilles, au-dessous desquelles se trouve l'échangeur de chaleur.

Procédé Montedison : Comme les autres procédés de synthèse, le procédé Montedison emploie des couches multiples de catalyseur et un échangeur de chaleur interne (gaz frais-effluents). Ce qui le distingue est le régime thermique à l'intérieur du convertisseur.

HALDOR-TOPSOE : C'est le procédé qui est utilisé dans cette unité.

Le convertisseur TopSoe est un grand cylindre vertical à fond hémisphérique et à couvercle plat, étanche. Le catalyseur est réparti en plusieurs couches, entre lesquelles sont insufflés les gaz de refroidissement. L'échangeur de chaleur se trouve sous les couches de catalyseur. Deux flux de gaz sont injectés au sommet du catalyseur. L'un circule dans l'espace annulaire entre le catalyseur et la paroi du convertisseur pour ensuite traverser l'échangeur de chaleur' alors que l'autre traverse directement le catalyseur, sans passer par l'échangeur de chaleur. Les gaz pénètrent dans la couche de catalyseur radialement, et non pas selon l'axe, comme c'est le cas dans les procédés classiques. Le trajet est ainsi raccourci, d'où réduction considérable de la perte de charge dans la traversée du convertisseur. Le convertisseur peut ainsi être garni d'un catalyseur d'une granulométrie plus fine, ce qui augmente le rendement production d'ammoniac. L'échange de chaleur à l'intérieur du convertisseur et la succession des opérations dans le circuit de synthèse sont à peu près les mêmes que dans les autres procédés. Dans le procédé Topsoe, le circuit de synthèse est à haute pression (300-350 bar) [2].

Avantages

En raison de la moindre perte de charge, les convertisseurs à flux radial consomment moins d'énergie. La capacité des éléments se prête à la construction de grandes unités. On peut utiliser un catalyseur plus finement divisé, donnant de meilleurs taux de conversion.

Inconvénients

La pression étant élevée, il faut utiliser des compresseurs coûteux, à trois étages, au minimum.

L'organigramme ci-dessous représente les différentes étapes de fabrication de l'ammoniac par le procédé HALDOR-TOPSOE :

- Compression et désulfuration du gaz.
- Reforming du gaz désulfuré avec de la vapeur et de l'air en gaz de synthèse contenant H_2 , N_2 , CO , CO_2 et de la vapeur.
- Conversion de CO en CO_2 dans la section de purification.
- Décarbonatation
- Méthanisation.
- Compression.
- Synthèse de l'ammoniac.
- Réfrigération

L'unité est conçue pour produire jusqu'à 2200 Ton/jour d'ammoniac par un processus de reforming catalytique de gaz naturel avec vapeur, procédé de HALDOR-TOPSOE

Le gaz naturel d'alimentation est désulfuré avant de l'introduire au reforming, pour éliminer des éventuelles traces de soufre. Le reforming catalytique du gaz avec vapeur est effectué dans deux étapes, où ses hydrocarbures (CH_4) sont transformés principalement en H_2 , CO et CO_2 , reste un résiduel de méthane entre 8 et 12%. Dans la seconde étape de reforming on ajoute l'air à ce courant de gaz pour obtenir N_2 afin d'avoir un rapport H_2/N_2 adéquat dans le gaz de synthèse. Le CO est éliminée du gaz en passant par la Conversion de CO dans deux étapes, la première à haute température et la seconde à basse température, en réduisant la teneur en CO à des valeurs inférieures à 0,5 %. Le CO_2 et la vapeur d'eau sont éliminés du gaz process dans la décarbonatation, le CO_2 par absorption avec la solution aMDEA, en réduisant sa teneur à des valeurs inférieures à 500 ppm tandis que la vapeur d'eau est éliminée par condensation et séparation. La totalité du CO_2 éliminé du gaz est récupérée pour l'exporter à des unités avoisinantes pour la production de l'urée. Le (CO et CO_2) résiduels sont transformés en méthane (CH_4) en passant par la Méthanisation catalytique avec H_2 , en obtenant le gaz de synthèse purifier, ce gaz est comprimé, à partir d'une pression approximativement 30bar jusqu'à environ (110 à 182 bar), et envoyé vers la boucle de synthèse. Dans un convertisseur catalytique approximativement à 192 bar et 440° C, on obtient du gaz ammoniac, qui par réfrigération, condensation et séparation, en envoyant à l'unité de stockage cryogénique de 30.000 T. de capacité, où il est distribué aux consommateurs internes qui est la production d'urée et parfois à l'expédition. Pour éviter l'accumulation des gaz inertes tel que le méthane et l'argon dans la boucle de synthèse on extrait les gaz de purge, par refroidissement dans une première phase, l'ammoniac est éliminé et postérieurement récupérée et envoyé vers stockage, Le reste de gaz qui contient environ 5% d'ammoniac est envoyé vers le four pour l'utiliser comme fuel gaz.

II.1 INTRODUCTION

Environ 85% de la production mondiale d'ammoniac est basée sur le concept de reformage à la vapeur (vaporeformage).

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Ainsi 80 % de la production d'ammoniac est obtenu à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour une raison économique : coûts de la matière première, coûts d'investissement et d'exploitation.

Le gaz naturel a totalement dépassé le naphta comme matière première de l'industrie d'ammoniac. Les fuels lourds, relativement abondants et peu coûteux, sont utilisés, mais à moindre échelle, car leur mise en œuvre par des procédés d'oxydation partielle à l'oxygène conduit à des installations coûteuses et peu faciles à exploiter. De même la production du gaz de synthèse à partir du charbon (sauf en Afrique du Sud ou en Chine) reste marginale [4].

L'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac est obtenu par **décomposition** de l'air.

Une comparaison de la consommation relative d'énergie (par rapport au gaz naturel) entre le gaz naturel, l'huile lourde et le charbon, pour une unité moderne standard est donnée dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Consommation relative d'énergie [5]

Production d'ammoniac	Gaz Naturel	Huile Lourde	Charbon
La consommation d'énergie	1	1,3	1,7
Le coût d'investissement	1	1,4	2,4
Le coût de production	1	1,2	1,7

Le gaz naturel est un mélange de gaz dont le constituant principal est le méthane, CH₄ (de 70 à 100%) avec d'autres hydrocarbures (propane, butane, éthane, ...), du dioxyde de carbone et d'autres gaz inertes tel que l'azote, l'hélium...

Le soufre contenu dans le gaz naturel (comme H₂S) est réduit grâce à la désulfuration à un taux en dessous de 0.05ppm pour empêcher l'empoisonnement du catalyseur de nickel dans le reforming primaire.

REMARQUE

Afin d'empêcher l'oxydation du catalyseur à l'entrée du réacteur de reformage par la vapeur d'eau, il est nécessaire que le gaz de processus (gaz naturel) alimentant le reforming primaire doive

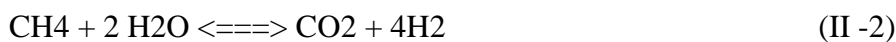
contenir une quantité d'hydrogène. Par exemple l'unité I d'Arzew utilise environ 4.46 % d'hydrogène dans le mélange de gaz alimentant le reforming primaire [1].

II.2. Réactions de reformage :

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.

Les principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel sont données ci-dessous [6]:

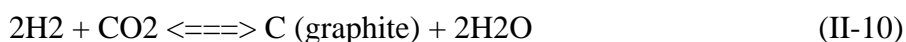
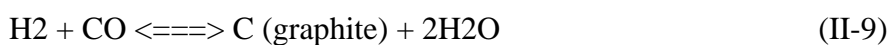
Réactions endothermiques:



Réactions exothermiques:



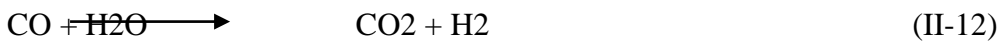
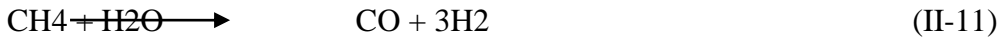
Réactions conduisent à la formation de noir de carbone (graphite) :



Les réactions (II-7), (II-8), (II-9) et (II-10) conduisent à la formation de noir de carbone (graphite) par décomposition du méthane et des oxydes de carbone. Dans la pratique, on cherchera à éviter ce dépôt de carbone par le choix des conditions approprié de température, de pression et en imposant une valeur minimale du rapport vapeur/carbone.

Les équations (II-1) à (II-6) suffisent à définir complètement le système méthane -vapeur à l'équilibre, si les conditions de température, de pression et de teneur en vapeur d'eau évitent la formation de carbone.

La composition, des gaz sortants des tubes de reformage, correspond pratiquement à l'équilibre des réactions de reformage du méthane et de la conversion de CO aux températures et pression considérée. CH₄, H₂O, CO, CO₂ et H₂ sont les seuls composés chimiques pouvant résulter du mélange et de la mise en réaction du gaz naturel et de la vapeur d'eau aux températures élevées rencontrées dans la section de reforming. Ceci présume l'absence de formation de dépôt de carbone sur le catalyseur. La petite quantité d'hydrocarbures lourds présente dans le gaz naturel sera rapidement craquée en composés simples tel que le méthane. Par conséquent, les seules réactions possibles sont les suivantes :



Ainsi, le but du reforming primaire est de produire un gaz avec faible teneur en méthane à partir des deux équations ci-dessus.

II.3. Equipements du reformage :

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.

Les tubes portant le 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 portant le 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).

II.4. Conceptions des fours de reformage :

II.4.1 Tubes de reformage :

Les tubes utilisés dans les fours de reformage sont toujours des tubes centrifugés en acier allié. Les diamètres communément vont de 70 à 160 mm, les épaisseurs de 10 à 20 mm et les longueurs de 6 à 13 m.

Le tube doit d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais il sert également de milieu de transmission de chaleur. A l'intérieur, le tube contient un mélange de (vapeur d'eau, CH₄, CO, CO₂ et H₂) et à l'extérieur, il est exposé aux produits de combustion oxydants.

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 intérieur constant. Les matériaux des tubes sont des alliages en acier inoxydable mis en œuvre par centrifugation.

II.4.2. Perte de charge constante :

La perte de charge dans les tubes du reformeur doit être maintenue autour de 10 % de la pression opératoire pour assurer une distribution de gaz uniforme dans les tubes. Une mauvaise distribution du gaz réactif peut causer une surchauffe locale des tubes. La dégradation du catalyseur ou la formation de carbone peut également entraîner un blocage partiel ou total de certains tubes et entraîner une augmentation de la perte de charge et la formation de points chauds.

II.4.3. Support des tubes :

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

II.4.4 Les liaisons :

Il s'agit des différents collecteurs de distribution du gaz de charge et du gaz réformé. Les collecteurs d'entrée sont généralement en acier inoxydable austénitique, y compris les lyres de dilatation. Les collecteurs et les liaisons de sortie sont en alliage à forte teneur Cr-Ni. Les collecteurs de grand diamètre, communément appelé ligne de transfert, sont en acier briqueté intérieurement. Ce briquetage réfractaire est constitué de briques d'alumine (100 % Al_2O_3) exemple la silice. L'enveloppe métallique en acier au carbone comporte parfois une double enveloppe d'eau de refroidissement.

II.4.5. Les brûleurs :

L'essentiel du transfert de chaleur aux tubes se fait par radiation (radiation des flammes et des parois réfractaires des fours). On distingue deux types de brûleurs :

- les brûleurs radiants à flamme plate, disposé en nombre important (jusqu'à 800 et plus pour un atelier d'ammoniac de 2000 tonne/jour) sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes.
- Les réfractaires à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (environ 40 pour un atelier d'ammoniac de 1000 tonnes/jour), et dont la flamme irradie directement les tubes.
- 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.

Afin d'économiser l'énergie, les brûleurs sont alimentés en air de combustion préchauffé. Cependant, la limitation des émissions de NO_x qui se forme 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 .

II.4.6. Zone de convection :

La zone de convection de notre four contient des différents échangeurs de chaleur permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées. Celles-ci sont extraites par des ventilateurs.

La température de rejet des fumées à l'atmosphère est généralement comprise entre 150 et 200°C; mais il y'a un récupérateur de chaleur épuisant les fumées jusqu'à 100 à 130°C. La zone de convection est installée horizontalement à côté du four [1].

II.4.7. Technologie des fours de reformage :

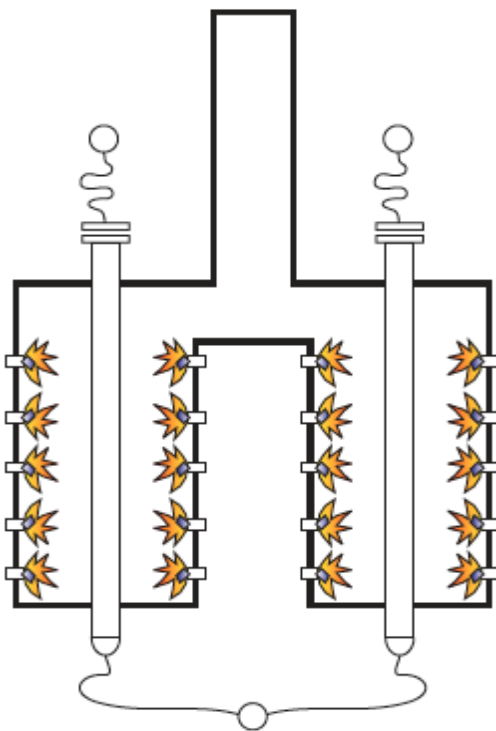
Il existe de nombreuses conceptions des fours de reformage, et ceci suivant les dispositions

des tubes, des brûleurs, des collecteurs et des zones de convection. On ne peut dire qu'il y a 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 [7].

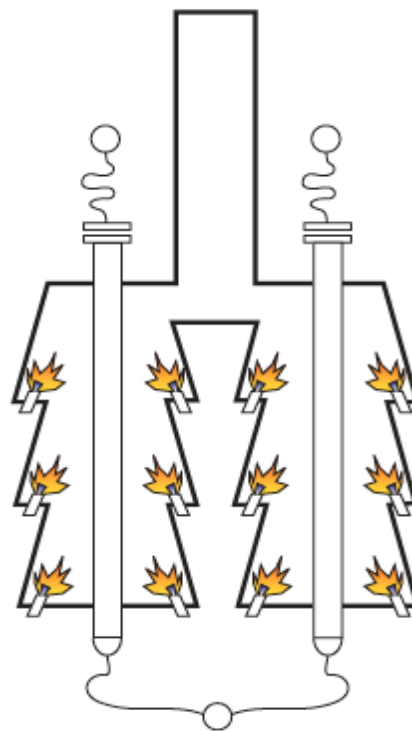
Le rapport qualité prix sera toujours le critère essentiel du choix, mais le nombre des références industrielles est aussi un facteur déterminant.

Parmi les technologies de fours, on trouve :

- Les fours à brûleurs en voûte
- Les fours à brûleurs multiples latéraux (Topsoe)
- Fours à brûleurs en sole



a brûleurs latéraux
(Topsoe)



b brûleurs en terrasse
(Foster Wheeler)

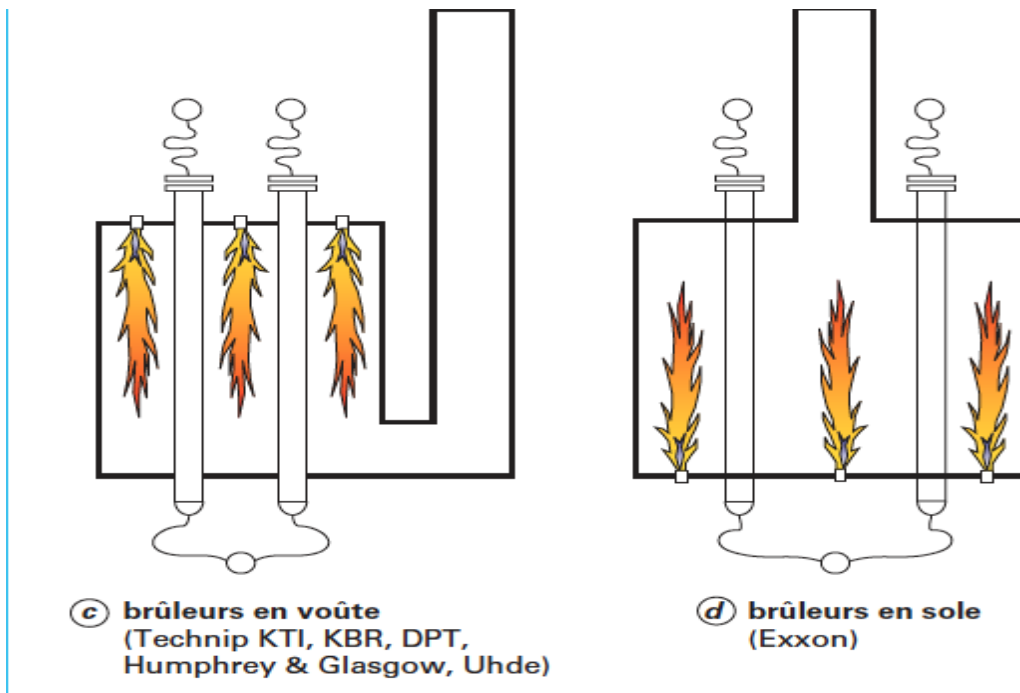


Figure II.1 : Arrangement des brûleurs selon le type de fours de vaporeformage (F.Giroudière, 2012).

Les fours à brûleurs en voûte :

Les fours verticaux avec brûleurs en voûte ont plusieurs rangées de tubes et des brûleurs disposés entre ces rangées ou entre les rangées d'extrémité et les murs réfractaires. A l'origine il y avait les fours de conception ICI. De nombreuses sociétés ont conçu des fours originaux à partir de cette conception de base comme par exemple, la société Kellogg.

Les fours à brûleurs multiples latéraux :

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

Fours à brûleurs en sole :

Ces fours comportent des rangées des tubes disposées perpendiculairement à l'axe du four, les rangées des brûleurs étaient de part et d'autre des rangées des tubes. Ces fours sont moins utilisés. Dans ce qui suit nous ne nous intéressons qu'au four à brûleurs multiples latéraux fonctionnant au gaz naturel.

II.4.8. Le four HALDOR-TOPSOE :

Le four le plus utilisé dans la plus part des installations d'ammoniac a grande échelle utilisant le reforming du méthane est celui développé par la firme HALDOR-TOPSOE. Leurs compositions

- 1- Tubes catalytiques.
- 3- Eléments de connections pouvant se dilater «pigtaills».
- 4- Distributeur de gaz de processus «Hot Collector».
- 5- Collecteur de gaz de processus « Cold Collector».
- 6- Support du tube catalytique.
- 7- Conduite pour gaz de combustion.
- 8- Conduite pour gaz de combustion vers la section convection.
- 9- Brûleurs.
- 10- Alimentation des brûleurs en gaz.

Ce four est constitué d'une grande boîte contenant des tubes en parallèle rempli de catalyseurs chauffés par plusieurs rangées de brûleurs situés en latéraux du four.

Le gaz de processus préchauffé, entre dans les tubes à travers les collecteurs situés au-dessus du four (Hot collector). Le mélange de gaz produit est collecté en bas des tubes par des manifolds de sortie (cold collector).

Le gaz de combustion circule à l'extérieur des tubes de haut en bas et puis ils sont collectés dans un tunnel en haut du four. Les tubes du four sont connectés aux collecteur d'entrée par des «pigtaills» flexible (éléments de connections pouvant se dilater). Les effluents de gaz sont collectés par un collecteur froid et puis s'écoulant vers la ligne de transfert et puis vers le reforming secondaire [1].

II.4.9 Catalyseur :

Reformage du gaz naturel (méthane)

Le catalyseur est constitué 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. Les catalyseurs doivent être très actifs, stable, dures mécaniquement et thermiquement et assez perméables pour ne pas créer une grande pression différentielle. Le catalyseur à base de NICKEL est assez actif à la température $T= 750$ à 900°C . Ces catalyseurs présentent des durées de vie importantes (de 8 à 10 ans). Cependant leur surface de catalyse est relativement faible. De nombreux adjuvants sont utilisés pour améliorer la structure du support du catalyseur, tels que les oxydes d'uranium, de titane et de zirconium. Les catalyseurs disponibles sur le marché ont une teneur en nickel de 10 à 16 % en masse.

Mise en œuvre du catalyseur

Le catalyseur est soigneusement réparti tout au long des tubes. Un soin 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 .Le catalyseur étant à l'état oxydé, la mise en service comprendra une

phase de réduction de 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 craqué 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. Le catalyseur est très sensible à la présence de soufre qui réagit directement avec le nickel selon la réaction totale :



Moins d'un atome de soufre pour 1000 atomes de nickel est suffisant pour empoisonner le catalyseur, ce qui se traduira par un changement de profil 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 sera l'augmentation sensible du méthane non converti. Il est donc absolument nécessaire de désulfurer soigneusement la charge d'hydrocarbure alimentant le four de reformage. D'autres éléments sont aussi des poisons du catalyseur:

- les éléments volatils créent un empoisonnement temporaire:

Ce sont par exemple le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau et le brome (additif de certains hydrocarbures).

- Les éléments non volatils constituent des poisons permanents conduisant à la détérioration définitive du catalyseur:

Tels que l'arsenic (aMDEA a AOA) pouvant provenir d'installation de décarbonations, le Plomb et le Vanadium provenant d'additifs des hydrocarbures. 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.

II.5. Reforming primaire de l'unité d'AOA – ARZEW (ALGERIE)

Le four utilisé dans l'installation d'ammoniac à Arzew utilisant le reforming du méthane est celui développé par la firme HALDOR-TOPSOE illustré sur la figure II.2 Le gaz naturel d'alimentation est fourni avec une température maximum de 42°C et une pression de 35bars. Après passage dans un séparateur de liquide, on obtient un gaz naturel sec. La pression du gaz d'alimentation est alors augmentée jusqu'à environ 41 bars par un Compresseur de charge K-411.

À partir d'un collecteur de gaz sec, une alimentation en gaz combustible est fournie aux brûleurs du reforming primaire, et à la chaudière auxiliaire. De la vapeur moyenne pression (40 bars

et 373°C) est injectée dans la ligne de gaz naturel, cette vapeur étant régulée pour maintenir le rapport voulu de vapeur et de carbone. Le mélange vapeur-gaz naturel passe ensuite par échangeur E-201 de la section convection du reforming primaire. À ce point la température du mélange monte de 337°C à 505°C par les gaz chauds qui sortent du four du reforming primaire. Le mélange s'écoule ensuite par les tubes remplis de catalyseur de la section rayonnement du reforming primaire. 288 tubes sont disposés en 2 chambres et chaque chambre contient 6 sections de 24 tubes pour rejoindre le manifold cold collecteur pour quitter le four. Le mélange descend et passe par les tubes catalytiques chargeant de catalyseur à base de NICKEL. Une partie supérieure remplie du catalyseur (R67R-7H) pré réduit et une partie inférieure des tubes du Reformeur et remplie avec le catalyseur (R67-7H) [2].

La température de mélange passant 505°C à environ 790°C. Les pressions d'entrée et de sortie étant respectivement de l'ordre de 35 et de 31 bars effective (la perte de charge est de 4 bars). Le reforming est alimenté en chaleur par 720 brûleurs latéraux orientés situés en face les rangées des tubes dont le combustible est soit le gaz naturel ou un mélange de gaz naturel avec des gaz de purge de synthèse. Les brûleurs sont disposés au nombre de 30 par rangée et le nombre de rangée est de 24.

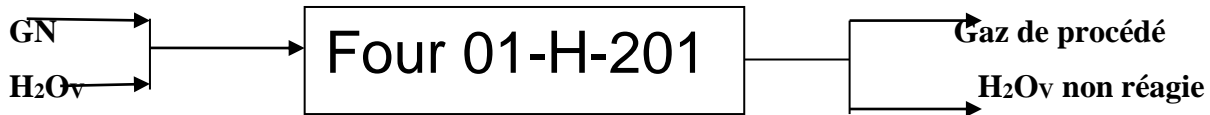
La vapeur et l'air du procès sont mélangés et préchauffés dans un serpentin dans la section de convection puis ajouté au gaz partiellement reformé se dirigeant vers le reforming secondaire. Le mélange est brûlé à l'entrée du reforming secondaire afin d'élever suffisamment la température pour compléter le reforming. La chaleur générée et non absorbée par la réaction de reforming primaire est récupérée dans la section de convection. Les gaz de carneau dans la section de convection sont utilisés pour :

- a) chauffer le mélange d'alimentation
- b) chauffer l'air de procédé allant au reforming secondaire
- c) surchauffer la vapeur haute pression
- d) préchauffer l'eau d'alimentation de chaudière
- e) chauffer le gaz naturel qui est la charge.

Pour le calcul du rendement réel du four de reforming primaire (complexe AOA) un programme avec le tableur Excel a été réalisé, Les différentes étapes de calcul sont données ci-dessous.

Nous allons établir le bilan de la section du reforming primaire dans le cas de design réel [2].

Cas design :



Selon le principe de la conservation de la matière, le bilan global autour de cette section s'écrit :

$$\sum D_{\text{entrée}} = \sum D_{\text{sortie}}$$

Où : D représente le débit massique en Kg/h

Dans cette section on a :
$$\sum D_{\text{entrée}} = D_{\text{GN}}^E + D_{\text{H2Ov}}^E$$

Où : D_{GN}^E : le débit du gaz naturel d'alimentation en (kg/h)

D_{H2Ov}^E : le débit de la vapeur d'eau d'alimentation

Alors que :
$$\sum D_{\text{sortie}} = \sum D_i^S + D_{\text{H2Ov}}^S$$

Où $\sum D_i^S$: représente la somme des débits partiels des gaz à la sortie du H-201 et D_{H2Ov}^S celui de la vapeur à la sortie du H-201.

Notons que :

- le débit du gaz naturel d'alimentation est égal : $D_{\text{GN}}^E = 61858 \text{ Nm}^3/\text{h}$
- celui d'eau égal : $D_{\text{H2Ov}}^E = 185017 \text{ Nm}^3/\text{h}$

III-1 Calcul du débit de gaz de procédé à la sortie du H-201

Le calcul qui suit est effectué sur la base d'un gaz inerte qui est l'azote, en partant de sa composition massique dans le gaz d'alimentation ; on peut déterminer son débit pour trouver les débits partiels massiques du gaz naturel à l'entrée du four H-201, on calcule d'abord les fractions massiques du gaz naturel :

$$W_i = m_i/m_t = M_i \cdot n_i / \sum M_i \cdot n_i = M_i \cdot Y_i / \sum M_i \cdot Y_i$$

Où : W_i représente la fraction massique du composant i ; Y_i : la fraction molaire du composant i et m_i : Masse du composant i ; n_i : nombre de la mole du composant i ; M_i : masse molaire du composant i .

Les résultats de calcul du débit de gaz d'alimentation du four H-201 obtenus sont donnés dans le tableau III-1.

Tableau III-1

Composition	Yi [%]	Mi [kg/kmole]	Yi*Mi	Wi [%]	Di [kg /h]
He	0,2100	4,0026	0,0084	0,0447	19,8404
H2	3,9100	2,0160	0,0788	0,4194	186,0618
CO ₂	0,5300	44,0110	0,2333	1,2412	550,5885
N ₂	6,9400	28,0130	1,9441	10,3445	4588,9056
CH ₄	79,5800	16,0420	12,7662	67,9284	30133,7010
C ₂ +	8,3600	30,0700	2,5139	13,3761	5933,7567
Nh ₃ +Meoh	0,4500	49,0000	1,2410	6,6033	2929,2862
Ar	0,0200	39,9500	0,0080	0,0425	18,8598
Total	100.00		18,7937	100,0000	44361,0000

D'après le tableau précédent le débit d'azote à l'entrée du H-201 est égal a :

$$D_{N_2}^E = 4588,9055 \text{ kg/h} \text{ donc } D_{N_2}^E = D_{N_2}^S = 4588,9055 \text{ kg/h}$$

$$D_{N_2}^S = D_{Gp \text{ Sec}}^S * W_{N_2} \quad D_{Gp \text{ Sec}}^S = D_{N_2}^S / W_{N_2}$$

Les résultats de calcul des fractions massiques à la sortie du four H-201 sont présentés dans le tableau III-2

Tableau III-2

Composition	Yi [%]	Mi [kg/kmole]	Yi *Mi	Wi %	D _i ^S Kg/h
N ₂	2,35	28,013	0,6583	0,05905	6398,8755
H ₂	64,9	2,016	1,3084	0,11737	12717,7827
CO	8,87	28,018	2,4852	0,22294	24156,6623
CO ₂	10,33	44,011	4,5463	0,40784	44191,3974
CH ₄	13,38	16,042	2,1464	0,19255	20863,6747
He	0,07	4,0026	0,0028	0,00025	0,0000
Somme	100		11,1474		108328,3926

D'après ce dernier tableau la fraction massique de l'azote a la sortie du four H-201 est égale à 5,9% .

Donc :

$$D_{Gp \text{ Sec}}^S = D_{N_2}^S / W_{N_2} = 108355,667 \text{ kg/h}$$

III-2 Calcul de la quantité de vapeur d'eau qui réagit dans le four

$$D_{H_2Ov}^E = 148669,3929 \text{ Kg/h}$$

$$D_{H_2Ov}^S = 105935,7749 \text{ Kg/h}$$

$$D_{H_2Ov \text{ réagit}} = D_{H_2Ov}^E - D_{H_2Ov}^S = 42733,618 \text{ kg/h}$$

Le pourcentage de vapeur d'eau qui a réagit :

$$\% \text{ H}_2\text{O réagit} = D_{\text{H}_2\text{Ov réagit}} / D_{\text{H}_2\text{Ov}}^E = 28,74\%$$

$$\text{Donc : } \sum D_{\text{entrée}} = D_{\text{GN}}^E + D_{\text{H}_2\text{Ov}}^E = 193030,393 \text{ Kg/h}$$

$$\sum D_{\text{sortie}} = \sum D_i^S + D_{\text{H}_2\text{Ov}}^S = 214291,402 \text{ Kg/h}$$

Commentaires :

Le reste de la vapeur donne l'équilibre requis à la sortie du four empêche la formation de carbone sur le catalyseur.

Cas des conditions réelles : Composition du GN sans H2 utilisée comme fuel gaz sont présentés dans le tableau III-3

Tableau III-3

Composition	Yi [%]	Mi [kg/kmole]	Yi*Mi
He	0,21	4,0026	0,0084
CO ₂	0,22	44,011	0,0968
N ₂	5,40	28,013	1,5127
CH ₄	83,65	16,042	13,4191
C ₂ H ₆	7,90	30,070	2,3755
C ₃ H ₈	1,80	44,090	0,7936
iC ₄ H ₁₀	0,24	58,120	0,1395
nC ₄ H ₁₀	0,35	58,120	0,2034
iC ₅ H ₁₂	0,06	72,150	0,0433
nC ₅ H ₁₂	0,08	72,150	0,0577
C ₆ H ₁₄	0,06	86,170	0,0517
Ar	0,02	39,95	0,0080
Total	100		18,7098

Composition du gaz de purge (Off Gaz) sont présentés dans le tableau III-4

Tableau III-4

Composition	Yi [%]	Mi [kg/kmole]	Yi*Mi
He	0,38	4,0026	0,0152
H ₂	40,75	2,016	0,8215
Ar	4,72	39,95	1,8856
N ₂	39,72	28,013	11,1268
CH ₄	14,43	16,042	2,3149
Total	100		16,1640

Suivant la même procédure de calcul du design on obtient :

$$D_{\text{GN}} = 48929,261 \text{ kg/h} \quad D_{\text{H}_2\text{Ov}} = 152879 \text{ kg/h}$$

Les résultats de Calcul du débit de gaz d'alimentation du four H-201 sont présentés dans le

tableau III-5

Composition	Yi [%]	Mi [kg/kmole]	Yi*Mi	Wi [%]	Di [kg /h]
He	0,2000	4,0026	0,0080	0,0444	217,4832
H2	4,4600	2,0160	0,0899	0,4992	2442,7490
CO2	0,0500	44,0110	0,0220	0,1222	597,8396
N2	6,5400	28,0130	1,8321	10,1724	49772,6582
CH4	79,2500	16,0420	12,7133	70,5899	345391,1846
C2H6	7,0300	30,0700	2,1139	11,7374	57430,4500
C3H8	1,6800	44,0900	0,7407	4,1128	20123,4689
iC4H10	0,2300	58,1200	0,1337	0,7422	3631,6744
nC4H10	0,3300	58,1200	0,1918	1,0649	5210,6633
iC5H12	0,0600	72,1500	0,0433	0,2404	1176,0913
nC5H12	0,0800	72,1500	0,0577	0,3205	1568,1218
C6H14	0,0600	86,1700	0,0517	0,2871	1404,6263
Ar	0,0300	39,9500	0,0120	0,0665	325,6053
Total	100,0000		18,0101	100,0000	48929,261

Tableau
u III-5:

$$D_{N_2}^E = D_{N_2}^S = 49772,6582 \text{ kg/h}$$

$$D_{N_2}^S = D_{Gp \text{ Sec}}^S * W_{N_2}, D_{Gp \text{ Sec}}^S = D_{N_2}^S / W_{N_2}$$

Les résultats de calcul de la fraction massique à la sortie du four H-201 sont présentés dans le tableau III-6

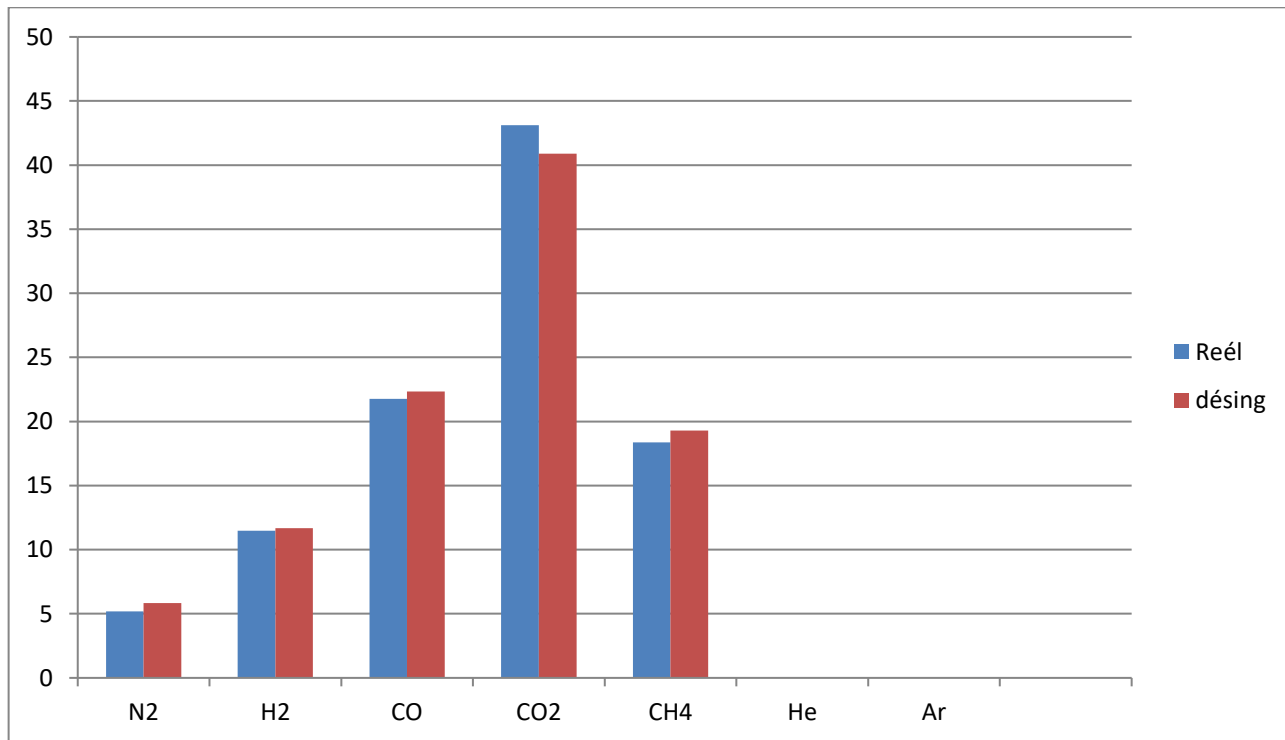
Tableau III-6:

Composition	Yi [%]	Mi [kg/kmole]	Yi * Mi	Wi [%]
N2	2,1100	28,0130	59,1074	5,1938
H2	64,8300	2,0160	130,6973	11,4844
CO	8,8400	28,0100	247,6084	21,7574
CO2	11,1500	44,0110	490,7227	43,1199
CH4	13,0300	16,0420	209,0273	18,3673
He	0,0200	4,0026	0,0801	0,0070
Ar	0,0200	39,9500	0,7990	0,0702

Somme	100,0000		1138,0421	100,0000
-------	----------	--	-----------	----------

$$D_{Gp\ Sec}^S = D_{N_2}^S / W_{N_2} = 49772,6582 * 5,1938 = 258508,361 \text{ kg/h} \quad D_{Gp\ Sec}^S = 258508,361 \text{ kg/h}$$

L'histogramme (figure III-1) donne la comparaison entre les fractions massiques réelles et design à la sortie du four H-201.



Calcul de la quantité de vapeur d'eau qui réagit dans le four $D_{H_2Ov}^S = 115111,989 \text{ Kg/h}$

$$D_{H_2Ov\ réagit} = D_{H_2Ov}^E - D_{H_2Ov}^S = 37767,011 \text{ kg/h}$$

$$\text{Le pourcentage de vapeur d'eau qui a réagi : } \% H_2O\ réagit = D_{H_2Ov\ réagit} / D_{H_2Ov}^E = 24,70\%$$

Interprétation des résultats :

On remarque que le pourcentage de vapeur d'eau qui a réagi est inférieur à celui de design, Ceci est dû au rapport vapeur-carbone qui est élevé par rapport au design.

III-3 Production de l'hydrogène dans le four H-201 (reforming primaire) pendant le mois d'Avril :

Bilan énergétique :

Le calcul du rendement du four H-201 est réalisé par la relation suivante :

$$\eta = (q_1 + q_2 + q_{\text{con}}) / (q_3)$$

où q_1 : la quantité de chaleur transmise par radiation ; q_2 : la quantité de chaleur transmise par convection ; q_{con} : la quantité de chaleur consommée par la zone de convection et q_3 : la quantité de chaleur libérée par les combustibles

III-3-1 Calcul de la chaleur transmise par radiation aux tubes catalytique q_1 :

Soit la relation de Stéphan Boltzmann [8] : $q_{1C} = \delta \cdot F_{ac} \cdot (T_{GR}^4 - T_{AC}^4)$

Où q_{1C} : quantité de chaleur absorbée par radiation par les tubes catalytiques dans le four H-201 ; δ : constante de Stephan Boltzmann ; F_{ac} : surface effective d'absorption des tubes catalytique en m^2 ; T_{GR} : température des gaz de combustion à l'intérieur de la zone de radiation ; T_{AC} : température de la surface du tube catalytique.

La quantité de chaleur transmise par convection q_2 qui est la chaleur transmise par convection aux tubes catalytiques est calculé par la relation suivante :

$$q_{2C} = h_{CRC} \cdot F_{ac} \cdot (T_{GR} - T_{AC})$$

où h_{CRC} : coefficient de convection pure du film de fumée cote tube catalytique,

Le coefficient est déterminé par la formule suivante :

$$h_{CRC} = [0,018 C_p \cdot (G_{\text{max}})^{2/3} \cdot T_{GR}^{0,3}] / OD_C^{1/3} \text{ avec :}$$

h_{CRC} : coefficient de convection pure en $\text{kcal} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{k}^{-1}$

où C_p : chaleur massique moyenne de fumée $\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$; G_{max} : vitesse massique du fumée à la section minimale de passage $\text{kg} / \text{h} \cdot \text{m}^2$; T : température moyenne de la fumée k ; D : diamètre extérieure du tube, m

Calcul de G_{max}

$G_{\text{max}} = D_f / S_{\text{min}}$ Avec : D_f : débit des fumées en kg/h et S_{min} : section minimale de passage des fumées,

Pour le calcul de C_p on doit déterminer la composition des fumées,

Le calcul de la quantité de chaleur consommée par la zone de convection q_{Conv} est effectué par la relation suivante : $q_{\text{Conv}} = q_A + q_B + q_C + q_D + q_E$

où q_A : la quantité de chaleur consommée par le mélange d'alimentation du four H-201 ; q_B : quantité de chaleur consommée par l'air ; q_C : quantité de chaleur consommée par la vapeur d'eau ; q_D : quantité de chaleur consommée par l'eau d'alimentation de la chaudière ; q_E : quantité de chaleur consommée par le préchauffeur du GN.

Calcul de la quantité de chaleur libérée par les combustibles q_3 :

a) quantité de chaleur libérée par le gaz naturel : $q_{GN} = D_{GN} \cdot PCI_{GN}$

où D_{GN} : débit du gaz naturel de combustion et PCI_{GN} : pouvoir calorifique inférieure du GN ;

b) quantité de chaleur libérée par les gaz de purge : $q_{GPU} = D_{GPU} * PCI_{GPU}$

où D_{GPU} : débit du gaz de purge vers la combustion et PCI_{GN} : pouvoir calorifique inférieure du gaz de purge

$$q_3 = q_{GN} + q_{GPU}$$

III-3-2 Application numérique de la méthode

a- calcul de la chaleur transmise par radiation au tube catalytique :

$$q_{1C} = \delta * Fac * (T_{GR}^4 - T_{AC}^4) \text{ avec}$$

$$\delta = 4,96 \cdot 10^{-8} \text{ kcal.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} ; T_{GR} = 1253\text{K et } T_{AC} = 1123\text{K} ;$$

$$Fac = \pi \cdot OD \cdot L_{eff} \cdot N_C = 1787,84 \text{ m}^2$$

Où OD : diamètre extérieure du tube catalytique = **0,152 m** ; L_{eff} : longueur effective d'absorption du tube catalytique = **13 m** et N_C : nombre des tubes catalytique = **288**

$$\text{On obtient } \underline{q_{1C} = 7,754 * 10^7 \text{ kcal.h}^{-1}}$$

b- Chaleur transmise par convection q_2 :

$$h_C = [0,018 C_p \cdot (G_{max})^{2/3} \cdot T^{0,3}] / OD^{1/3}$$

$$G_{max} = D_f / S_{min} \text{ où } S_{min} = H_{min} * L_{min} = 3,150 * 4,070 S_{min} = 12,82 \text{ m}^2$$

c- **Calcul de débit de fumée** : les brûleurs sont alimentés par un gaz mélange du gaz naturel et de purge de synthèse :

Débit de gaz de combustion mixte = **1789 kmole/h**

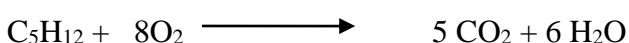
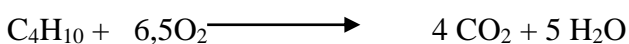
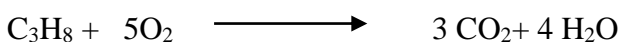
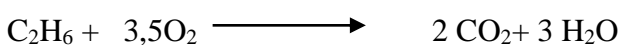
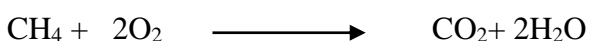
M_{GN} : masse molaire du gaz naturel = **18,70 g/mole**. Y_{GN} : leur fraction molaire

M_{g-pu} : masse molaire du gaz de purge = **16,861 g/mole**. Y_{GN} : leur fraction molaire

d- **Les débits du gaz de combustion**

Composition	Yi [%]	Debit [kmole/h]
Gaz naturel	66,08	1175
Gaz de purge	33,92	615
Total	100,00	1790

A) La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :





Les débits des réactifs et des produits sont présentés dans le tableau III-7 en k moles/h

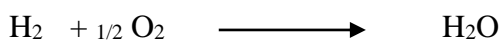
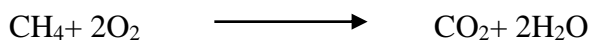
Tableau III-7

Composition	%		O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	He
CH ₄	83,65	982,8875	1965,775	982,8875	1965,775		
C ₂ H ₆	7,9	92,825	324,8875	185,65	23,7		
C ₃ H ₈	1,8	21,15	105,75	63,45	7,2		
i-C ₄ H ₁₀	0,24	2,82	18,33	11,28	1,2		
n-C ₄ H ₁₀	0,35	4,1125	26,73125	16,45	1,75		
i-C ₅ H ₁₂	0,06	0,705	5,64	3,525	0,36		
n-C ₅ H ₁₂	0,08	0,94	7,52	4,7	0,48		
C ₆ H ₁₄	0,06	0,705	6,6975	40,185	0,42		
He	0,21	2,4675					2,482
N ₂	5,4	63,45				63,828	
CO ₂	0,22	2,585					
Ar	0,02	0,235					
Somme	100		2461,33125	1308,1275	2000,885	63,828	2,482

B) Combustion du gaz de purge :

Une purge continue de gaz sera maintenue en boucle de synthèse

La combustion du gaz de purge conduit à des réactions suivantes



Les débits des réactifs et des produits sont présentés dans le tableau III-8 en k moles/h

Tableau III-8

Composition	%	D _i	D _{O₂}	D _{CO₂}	D _{H₂O}	D _{N₂}	He	D _{Ar}
N ₂	39,72	244,278				241,1		
H ₂	40,75	250,6125	125,30625		250,6125			
CH ₄	14,43	88,7445	177,489	88,7445	177,489			
He	0,38	2,337					2,306	
Ar	4,72	29,028						28,65
Total	100		302,79525	88,7445	428,1015	241,1	2,306	28,65

La quantité d'oxygène brûlé est déterminée comme suit :

$$D_{O_2} = D_{O_2(GN)} + D_{O_2(Gpu)}$$

$$D_{O_2} = 2461,33125 + 302,7952 = 2764,12645 \text{ kmole/h}$$

Mais sachant que l'oxygène représente 21% de la composition d'air :

$$D_{air} = (2764,12645 * 100) / 21 = 13162,5069 \text{ kmole/h}$$

$$L'excès d'air \text{ utilise étant de } 10\% \quad D_{(air)T} = (1+0,1) * D_{air} = 14478,7576 \text{ kmole/h}$$

Donc on aura :

$$D_{(O_2)T} = 0,21 * D_{(air)T} = 3040,5391 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(Ar)T} = 28,650 \text{ kmole/h}$$

$$N_2 = 0,79 * D_{(air)T} = 11423,7397 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(CO_2)T} = D_{(CO_2)GN} + D_{(CO_2)Gpur}$$

$$D_{(CO_2)T} = 11396,872 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(H_2O)T} = D_{(H_2O)GN} + D_{(H_2O)Gpur}$$

$$D_{(H_2O)T} = 2428,9865 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(N_2)T} = D_{(N_2)GN} + D_{(N_2)Gpur} + D_{(N_2)Air} \quad D_{(N_2)T} = 11728,6677 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(He)T} = D_{(He)GN} + D_{(He)Gp}$$

$$D_{(He)T} = 4,788 \text{ kmole/h}$$

$$\text{Débit d'oxygène en excès} = D_{(O_2)T} - D_{O_2} = 276,4126 \text{ kmole/h}$$

Les résultats de la composition de fumées sont présentés dans le tableau III-9

Tableau III-9

Composition	Di kmole/h	Mi kg/kmole	Yi %	Mi*Yi kg/kmole
O ₂	276,4127	31,9990	1,7423	0,5575
CO ₂	1396,8720	44,0110	8,8051	3,8752
H ₂ O	2428,9865	18,0158	15,3109	2,7584
N ₂	11728,6679	28,0134	73,9308	20,7105
He	4,7880	4,0026	0,0302	0,0012
Ar	28,6500	39,9480	0,1806	0,0721
Somme	15864,3771		100,0000	27,9750

$$D_f = 15864,3771 \text{ kmole/h} = 422166,9390 \text{ kg/h} \quad G_{max} = 32929,02764 \text{ kg/h, m}^2$$

Les résultats de calcul de la chaleur spécifique moyenne des fumées Cp sont présentés dans le tableau III-10

Tableau III-10

$$C_p = \sum Y_i * C_{pi}$$

Composition	Yi %	Cp kcal/kmole,k	Yi*Cpi
O ₂	1,7423	0,00792	0,00013799
CO ₂	8,8051	0,01188	0,001046046
H ₂ O	15,3109	0,00918	0,001405541
N ₂	73,9308	0,00749	0,005537417
He	0,0302	0,004971	1,50124E-06
Ar	0,1806	0,004954	8,94692E-06
Total	100	0,046395	0,008137442

$$C_p = 0,0081 \text{ kcal/kg k}$$

Chaleur transmise par convection au tube catalytique :

$$q_{2C} = h_{CRC} \cdot F_{ac} \cdot (T_{GR} - T_{AC})$$

avec : h_{CRC} coefficient de convection pure du film de fumée cote tube catalytique

$$h_{CRC} = [0,018 C_p \cdot (G_{max})^{2/3} \cdot T_{GR}^{0,3}] / OD^{1/3}$$

$$= [0,018 \cdot 0,0081 \cdot (32929,02764)^{2/3} \cdot 1473,15^{0,3}] / 0,152^{1/3}$$

$$\text{alors : } h_{CRC} = 2,5157 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{k}$$

$$q_{2C} = h_{CRC} \cdot F_{ac} \cdot (T_{GR} - T_{AC})$$

$$= 2,5157 \cdot 1787,84 \cdot (1253 - 1123) \text{ donc } q_{2C} = 584696,9814 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1}$$

La quantité de chaleur libérée par la combustion

1) chaleur libérée par le gaz naturel

$$q_{GN} = D_{GN} \cdot PCI_{GN} \quad PCI = \sum PCI_i \cdot Y_i$$

Les résultats de Calcul de pouvoir calorifique du gaz naturel PCI_{GN} sont présentés dans le tableau III-11

Tableau III-11

Composition	Yi %	PCIi kcal/kmole	Yi * PCIi kcal/kmole
CH ₄	83,65	191290	160014,085
C ₂ H ₆	7,90	340530	26901,87
C ₃ H ₈	1,80	487580	8776,44
iC ₄ H ₁₀	0,24	632520	1518,048
nC ₄ H ₁₀	0,35	634120	2219,42
iC ₅ H ₁₂	0,06	780120	468,072
nC ₅ H ₁₂	0,08	782040	625,632
C ₆ H ₁₄	0,06	928930	557,358
He	0,21		
N ₂	5,40		
CO ₂	0,22		
Somme	100,00		201080,925

$$PCI_{GN} = 201080,925 \text{ kcal/kmole}$$

$$D_{GN} = 1175 \text{ kmole/h Donc } q_{GN} = 236270086,9 \text{ kcal/h}$$

2) Chaleur libérée par les gaz de purge

$$q_{GPU} = D_{GPU} \cdot PCI_{GPU}$$

Les résultats de calcul du pouvoir calorifique inférieur du gaz de purge PCI_{GPU} sont présentés dans le tableau III-12

Tableau III-12

Composition	Yi %	PCIi kcal/kmole	Yi *PCIi kcal/kmole
He	0,38		
H2	40,75	57798	23552,685
Ar	4,72		
N2	39,72		
CH4	14,43	191290	27603,141
Somme	100,00		51155,832

$PCI_{GPU}=51155,832\text{kcal/h}$

$D_{GPU}=615\text{ kmole/h} \rightarrow q_{GPU} = 31460836,68\text{ kcal/h}$

Donc, la quantité de chaleur libérée par la combustion est :

$q_3 = q_{GN} + q_{GPU} \rightarrow q_3 = 267730923,6\text{ kcal/h}$

Transfert de chaleur dans la zone de convection :

Le banc de convection est équipé des échangeurs suivants :

- E-201 préchauffe du mélange d'alimentation mixte de gaz naturel et vapeur d'eau
- E-202A/B surchauffe d'air
- E-203 A/B surchauffe vapeur
- E-205 surchauffe d'eau d'alimentation de chaudière qui est BFW,
- E-204 A/B préchauffeur de gaz naturel

Le mécanisme de transfert de chaleur dans la zone de convection est moins complexe que celle dans la zone de radiation.

La quantité de chaleur consommée dans la zone de convection q_{Conv} :

$$q_{Conv} = q_A + q_B + q_C + q_D + q_E$$

a) La quantité de chaleur consommée par le préchauffeur de GN+Vapeur E-201 q_A :

Condition de marche du serpent		Condition mécanique de serpent	
Température d'entrée	333,5	Nombre des tubes	48
Température de sortie	504,9	OD du tubes m	0,1413
Pression d'entrée	35,75	L des tubes m	15,750
Pression de sortie	34,83	Surface exposée m ²	335,6

$$q_A = D_A \int C_{pA} dT$$

Tel que : $D_A = 11279,026\text{ kmole/h}$ (débit de mélange GN et H₂O)

C_{pA} : chaleur spécifique du mélange GN et H₂O

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

$$\text{Avec : } a = \sum a_i \cdot y_i \quad b = \sum b_i \cdot y_i \quad c = \sum c_i \cdot y_i$$

Les résultats de calcul Chaleur spécifique du mélange GN et H₂O sont présentés dans le tableau III-13

Tableau III-13

Composition	Di kmole/h	Yi %	ai *yi	bi *yi * 10 ²	ci*yi 10 ⁵
He	5,448	0,048	0,0024	0,0019	0,0063
H ₂	120,442	1,067	0,0742	-0,0488	0,0924
CO ₂	1,363	0,012	0,00064	0,00016	-0,000083
N ₂	178,333	1,581	0,1086	-0,00032	0,00304
CH ₄	2162,344	19,171	0,9106	0,23	0,0578
C ₂ H ₆	191,734	1,699	0,0279	0,07	-0,0259
C ₃ H ₈	45,795	0,406	-0,0039	0,0295	-0,0152
iC ₄ H ₁₀	6,243	0,055	-0,001	0,0055	-0,003
nC ₄ H ₁₀	8,959	0,079	0,00077	0,007	-0,0034
iC ₅ H ₁₂	1,625	0,014	-0,0003	0,0017	-0,00097
nC ₅ H ₁₂	2,155	0,019	0,0003	0,002	-0,001
C ₆ H ₁₄	1,614	0,014	0,00022	0,0018	-0,00094
Ar	0,751	0,0066			
H ₂ O	8552,22	75,824	5,7273	0,0034	0,2011
Somme	11279,026	100,00	6,84773	0,30384	0,310147

$$q_A = 11279,026[6,84773 \cdot T + 0,30384 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 0,310147 \cdot 10^{-5} \cdot T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$q_A = 1,442 \cdot 10^7 \text{ kcal/h}$$

b) Quantité de chaleur consomme par le préchauffeur d'air E-202 q_B :

$$q_B = q_{\text{Air}}$$

Condition de marche du serpent		Condition mécanique de serpent	
Température d'entrée	154,4	Nombre des tubes	48
Température de sortie	515	OD du tubes m	0,1413
Pression d'entrée	33,81	L des tubes m	15,750
Pression de sortie	32,8	Surface exposée m ²	335,6

La composition d'air est la suivante :

Composition	Di Nm ³ /h	Di kmole/h	Mi kg/kmol	Di kg/h	Yi %
Air	84900	3790,178	28,9644	109780,2482	1

L'air à l'entrée des serpentins

$$P_{Air\ 1} = 33,81 \text{ kg/cm}^2 \text{ et } T_{Air\ 1} = 427,55 \text{ K}$$

$$H_{Air\ 1} = 30,322 \text{ kcal/kg}$$

A la sortie du serpentin :

$$P_{Air\ 2} = 32,8 \text{ kg/cm}^2 \text{ } T_{Air\ 2} = 788,15 \text{ K } H_{Air\ 2} = 121,19 \text{ kcal/kg}$$

$$\Delta H_{Air} = H_{Air\ 2} - H_{Air\ 1} = 90,79 \text{ kcal/kg}$$

Donc $q_{Air} = D_{Air} \cdot \Delta H_{Air} = 9,96 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$

Alors la quantité de chaleur consommée par l'air est :

$$q_B = q_{Air} = 9,96 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

c) La quantité de chaleur consommée par le surchauffeur de la vapeur d'eau E-203 :

T d'entrée	350
T de sortie	500
P d'entrée	125
P de sortie	115

D_c : débit massique de la vapeur d'eau a l'entrée du serpentin

$$D_c = 433000 \text{ kg/h}$$

Variation de l'enthalpie de vapeur d'eau a l'entrée et a la sortie du serpentin :

D'après les tables thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée (annexe N2) et d'après les condition de P et T liste dans le tableau on trouve par interpolation :

$$H_1 = 675,026 \text{ kcal/kg}, H_2 = 801,223 \text{ kcal/kg}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 126,197 \text{ kcal/kg}$$

Alors la quantité de chaleur consommé par la vapeur

$$q_C = D_C \cdot \Delta H = 5,46 \cdot 10^7 \text{ kcal/h}$$

d) La quantité de chaleur consommé par l'eau d'alimentation de chaudière(E-205) q_D :

T d'entrée	130
T de sortie	325
P d'entree	160
P de sortie	30

$$D_D = 111700 \text{ kg/h}$$

Variation de l'enthalpie d'eau a l'entrée et a la sortie du serpentin :

D'après les tables thermodynamiques de la vapeur d'eau région liquide et par double interpolation et d'après les conditions de P et T dans le tableau on trouve :

$$H_1 = 133,115 \text{ kcal/kg} \quad H_2 = 730,723 \text{ kcal/kg}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 597,608 \text{ kcal/kg}$$

Alors la quantité de chaleur consommé par la vapeur

$$q_D = D_D, \Delta H = 6,675 \cdot 10^7 \text{ kcal/h}$$

E) La quantité de chaleur consommé par le préchauffeur du GN E-204 q_E :

T d'entrée	44,5
T de sortie	370
P d'entrée	40
P de sortie	39

$$q_E = D_E \int CP_E, dT$$

D_E : débit du gaz naturel = 2592,857 kmole/h

T₁ : température a l'entrée du serpentín = 44,5 C et T = 317,5 K

T₂ : température a la sortie du serpentín = 370 C et T = 643 K

Calcule de la chaleur spécifique du GN

Composition	Yi %	Ai*yi	Bi*yi*10 ²	Ci*yi*10 ⁵
He	0,21	0,0107	0,0084	0,0276
CO ₂	0,22	0,0117	0,00306	-0,0015
N ₂	5,40	0,3711	-0,00111	0,0104
CH ₄	83,65	3,9733	1,0038	0,2526
C ₂ H ₆	7,90	0,1298	0,3257	-0,1206
C ₃ H ₈	1,80	-0,0174	0,131	- 0,0675
iC ₄ H ₁₀	0,24	-0,0043	0,024	- 0,01317
nC ₄ H ₁₀	0,35	0,0034	0,031	- 0,01919
iC ₅ H ₁₂	0,06	-0,0013	0,0075	-0,0041
nC ₅ H ₁₂	0,08	0,0012	0,0087	0,0043
C ₆ H ₁₄	0,06	0,00097	0,0079	- 0,004
Ar	0,02			
Somme	100,00	4,47917	1,55	0,0547

$$CP_{GN} = 4,48 + 1,55 \cdot 10^{-2} T + 0,0547 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$\text{Donc : } q_E = 2592857 [4,48T + 1,55 \cdot 10^{-2} T^2 + 0,0547 \cdot 10^{-5} T^3]^{T_1}_{T_2}$$

$$q_E = 8,088 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$$

d'après les calcul des quantité des chaleurs consommées par chaque serpentín , on calcule la quantité de chaleur totale consommée par la zone de convection et on trouve ce qui suit :

$$+ q_B + q_C + q_D + q_E$$

$$= 1,442 \cdot 10^7 + 9,96 \cdot 10^6 + 5,46 \cdot 10^7 + 6,775 \cdot 10^7 + 8,088 \cdot 10^6$$

$$q_{Conv} = q_A$$

Donc : $q_{\text{Conv}} = 1,548 \cdot 10^8 \text{ Kcal/h}$

Le rendement du four H-201 est :

$$\eta = (q_1 + q_2 + q_{\text{con}}) / q_3 \text{ AN} : \quad \eta = 90,21 \%$$

Taux des pertes s'évalue a : **Pertes = 100 – 90,21 = 9,79 %**

Remarque :

	Design
η calcule	90,21%
η donne par Topsoe	91,49 %

Commentaire

On constat que la valeur du rendement calcule de four H-201 est approximativement égale a la valeur donnée par TOPSOE avec une erreur de 1,28%.

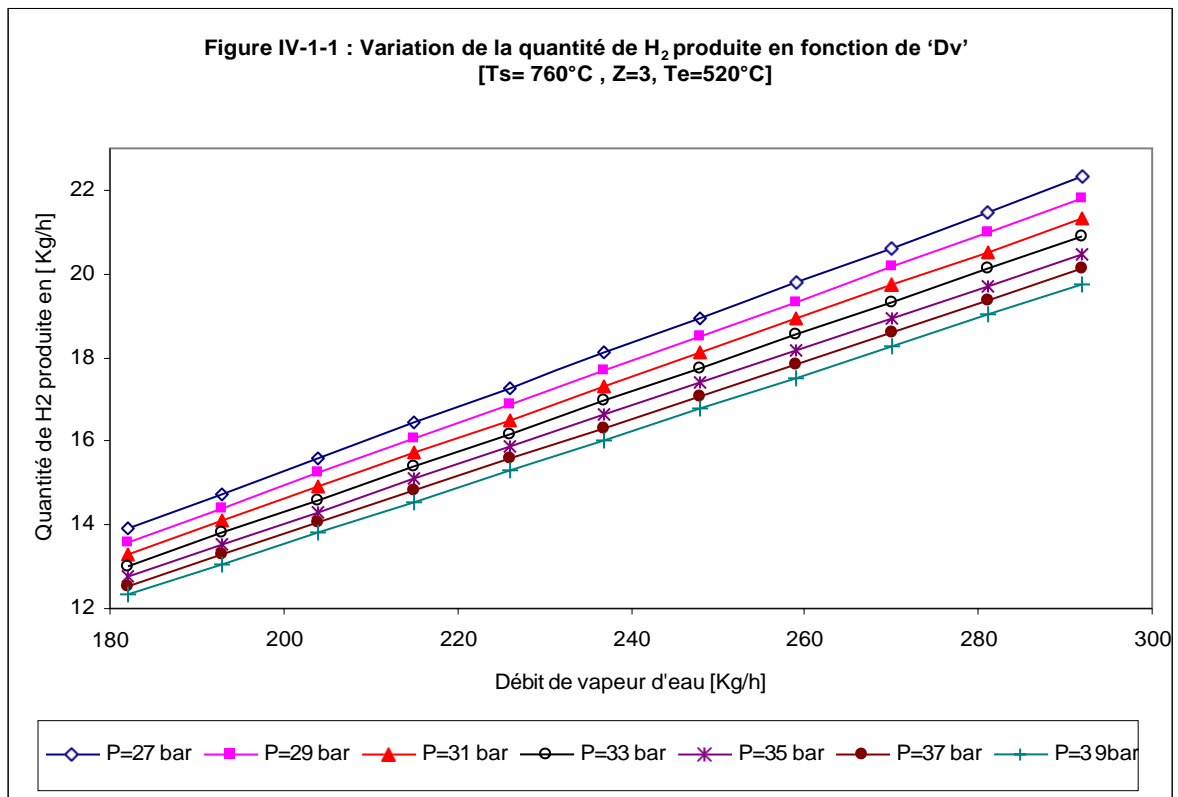
Il existe plusieurs paramètres dont dépendent le rendement et l'optimisation des reformings primaires. Dans cette étude la variation de la quantité d'hydrogène produite et la composition du gaz reformé (pourcentage du méthane non converti) lors du reforming primaire ont été étudiées en fonction de la température de sortie des produits ' T_s ', le rapport vapeur/carbone (V/C) ' Z ' et La pression ' P ' dans le simulateur AOA/spa des constructeurs MHI (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES). Ce simulateur se trouve au niveau de la salle de simulation de l'usine.

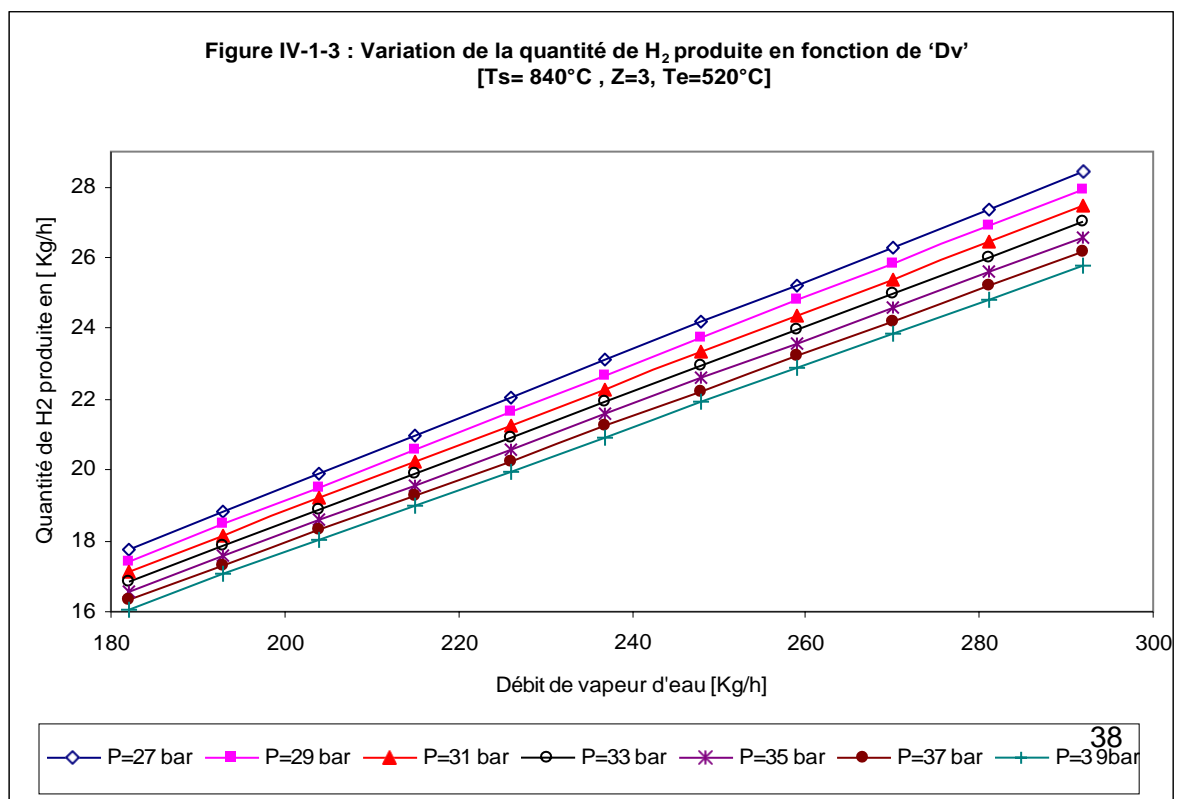
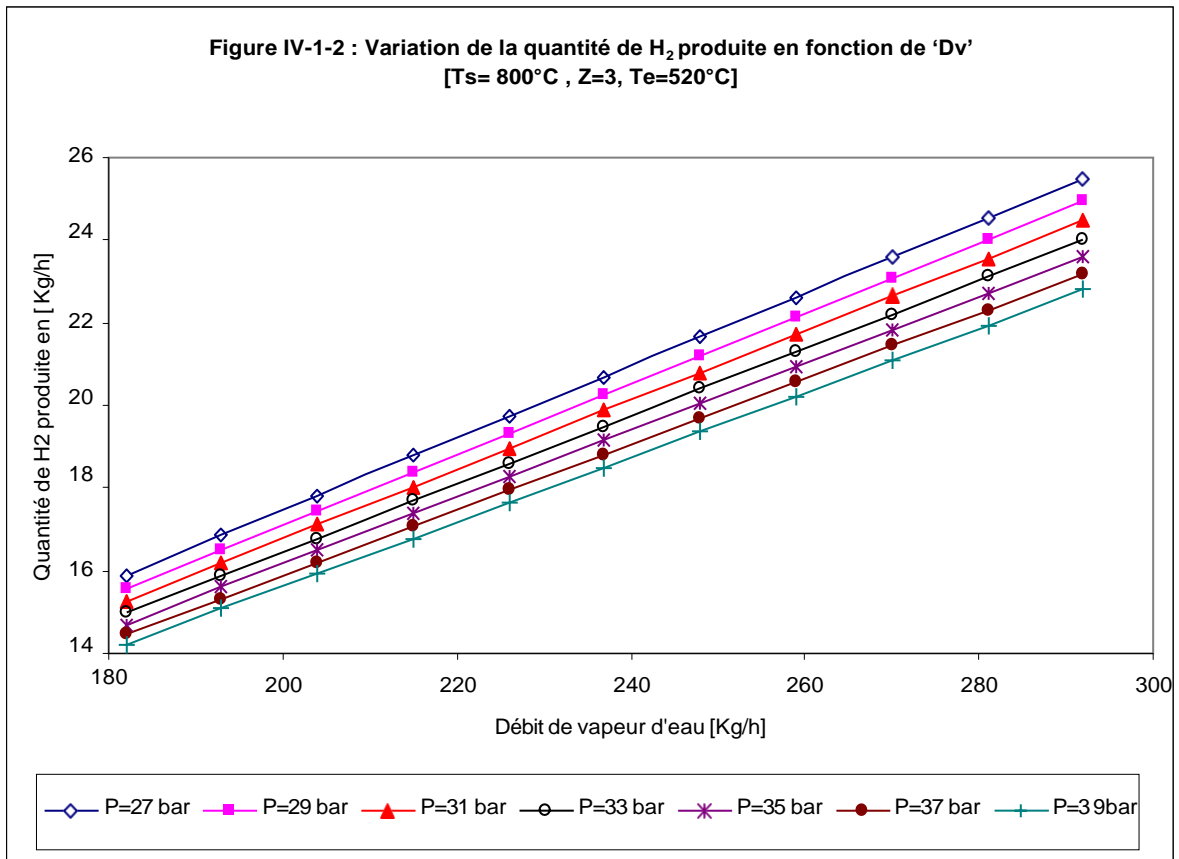
IV-1 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRODUITE [9] :

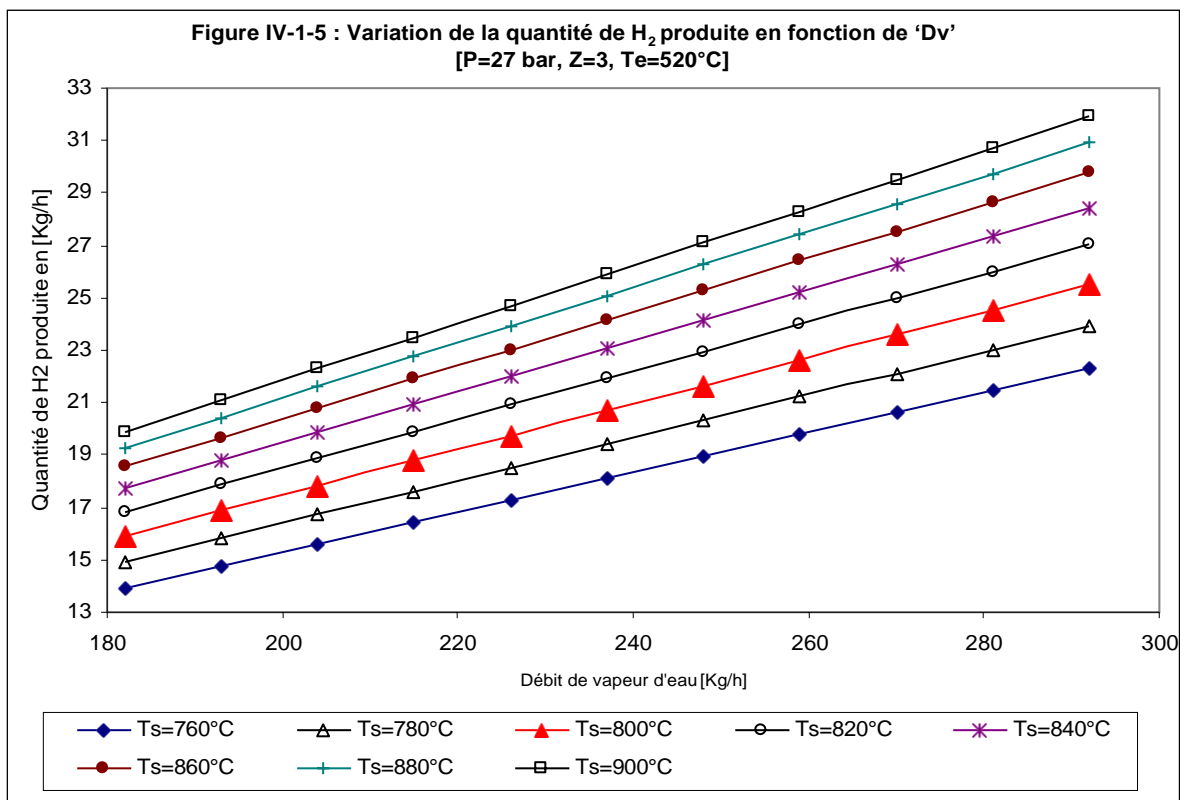
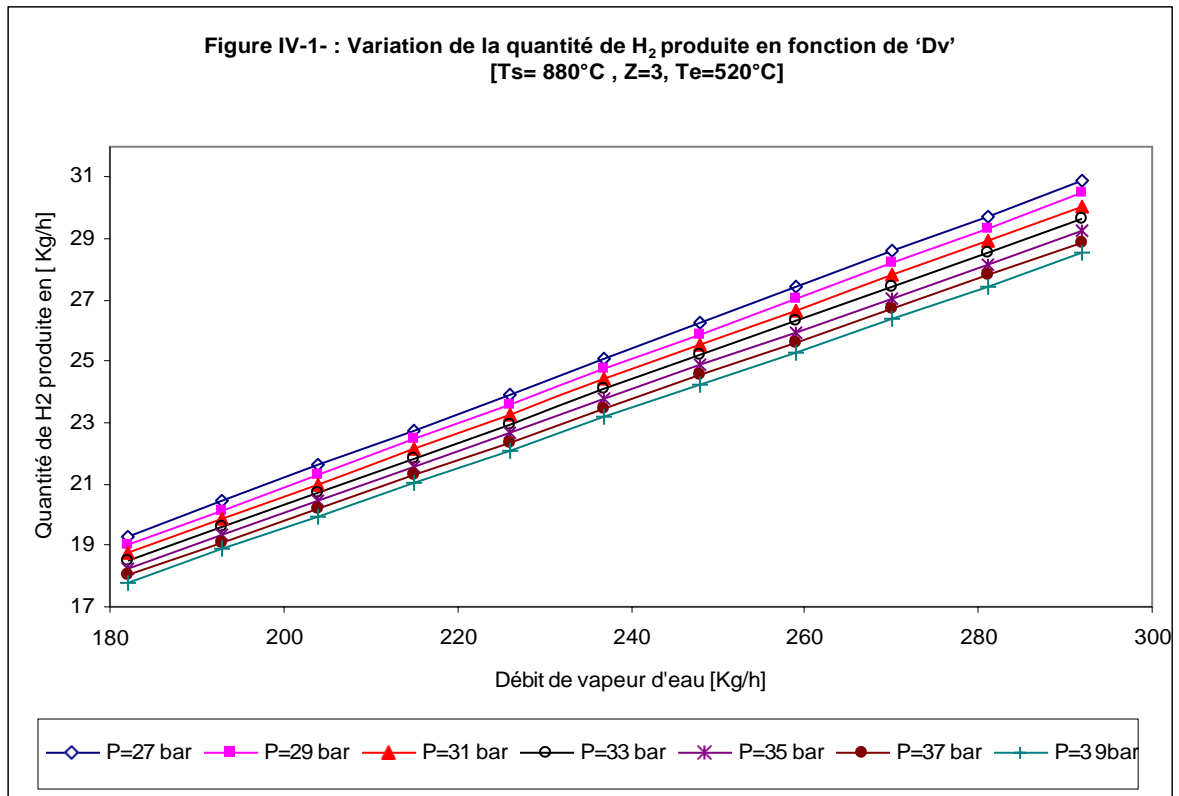
IV-1-1 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE ' D_v '

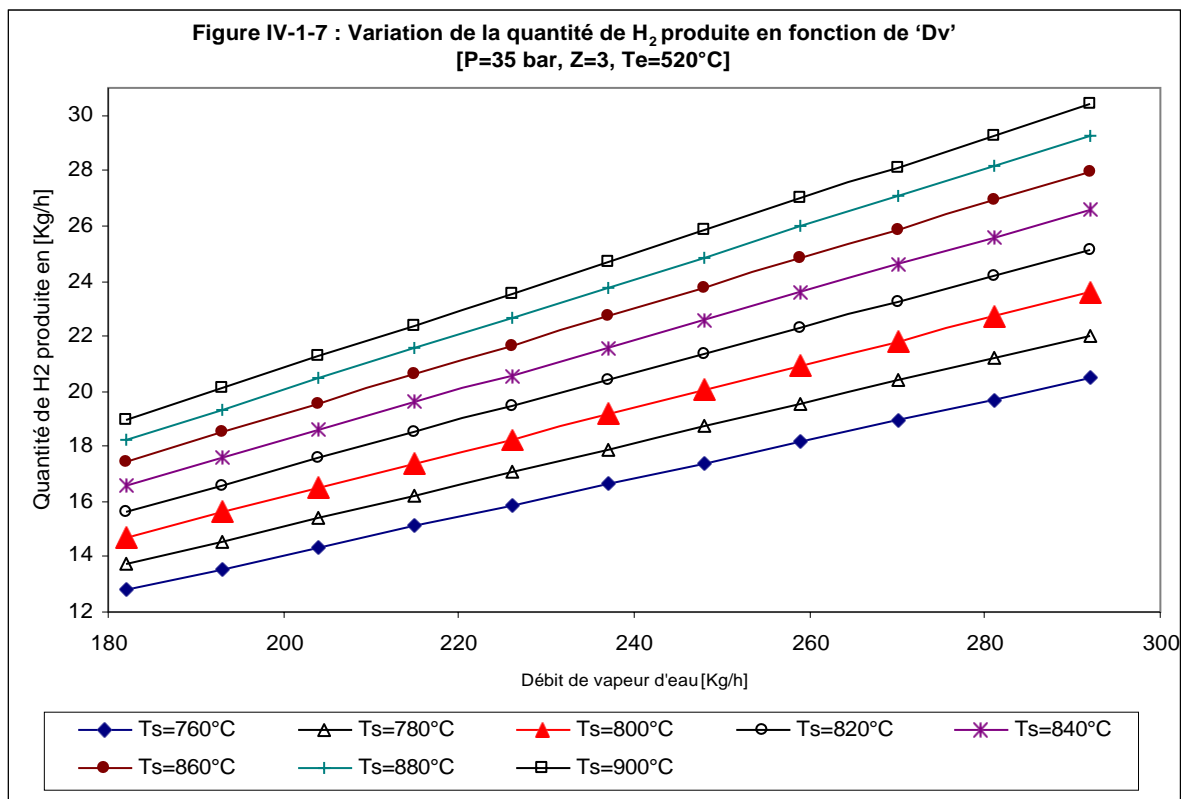
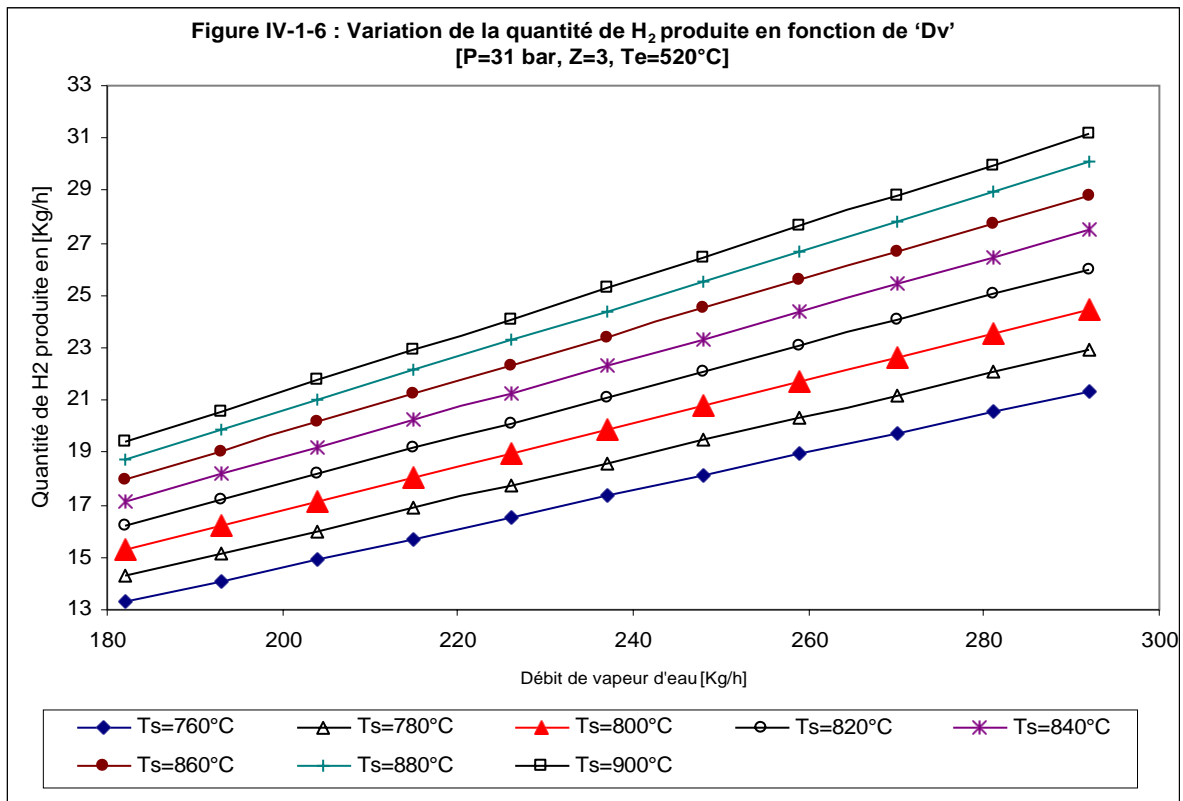
Les figures IV-1-1 à IV-1-8 montrent la variation de la quantité d'hydrogène (V_{H_2}) produite en fonction du débit de la vapeur d'eau D_v de 182 Kg/h à 292 Kg/h pour une valeur de rapport vapeur d'eau/carbone égale à 3 (notée Z), en faisant varier :

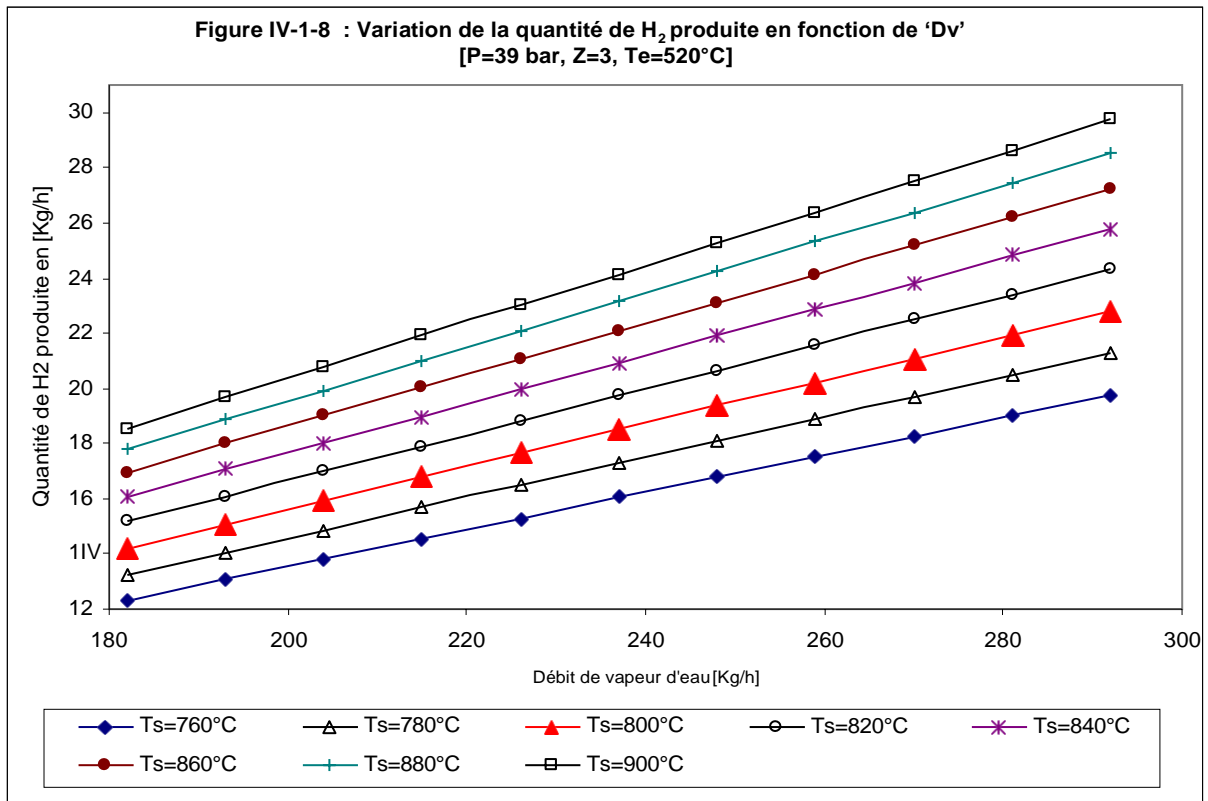
- La température de sortie des gaz T_s de 760°C à 900°C ;
- La pression d'opération du reforming P de 27 bars à 39 bars ;
- Et en maintenant la température du mélange réactionnel ' T_e ' constante ($T_e=520^\circ\text{C}$)











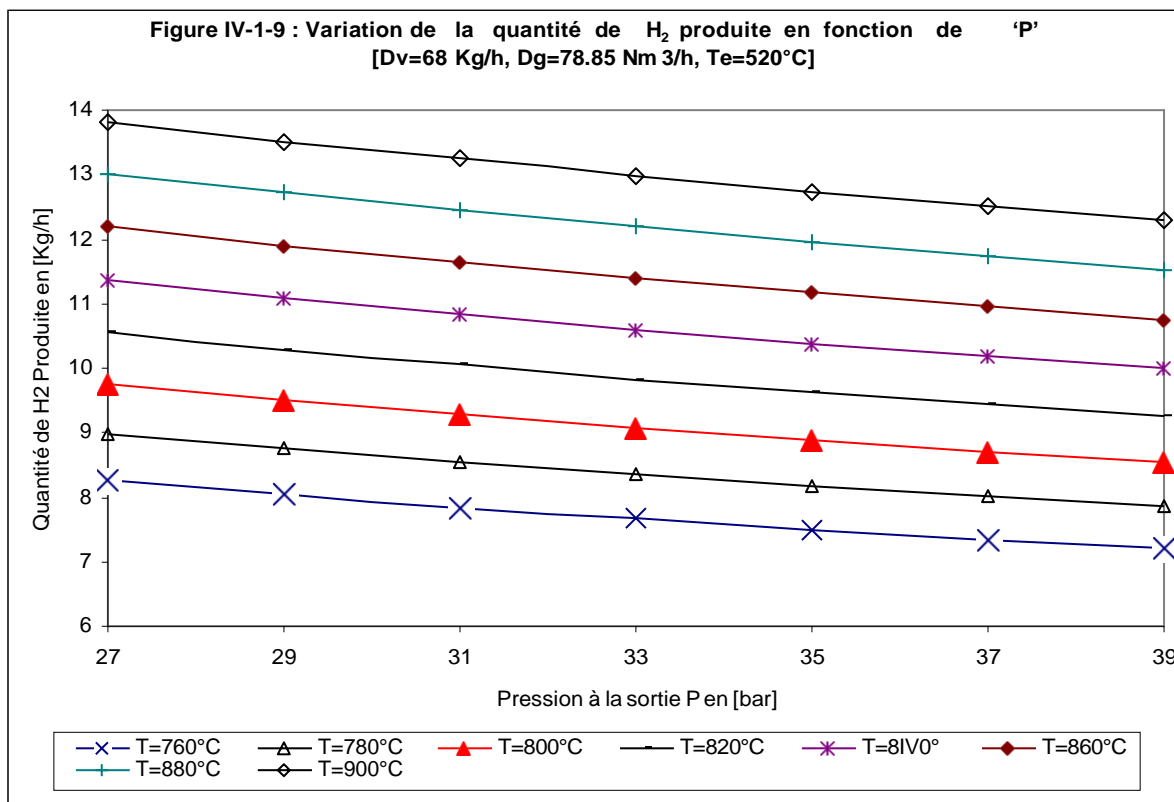
- D'après ces figures on constate que :
- D_{H2} varie proportionnellement au débit de vapeur d'eau (Dv)
- D_{H2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- D_{H2} est inversement proportionnelle à la pression P

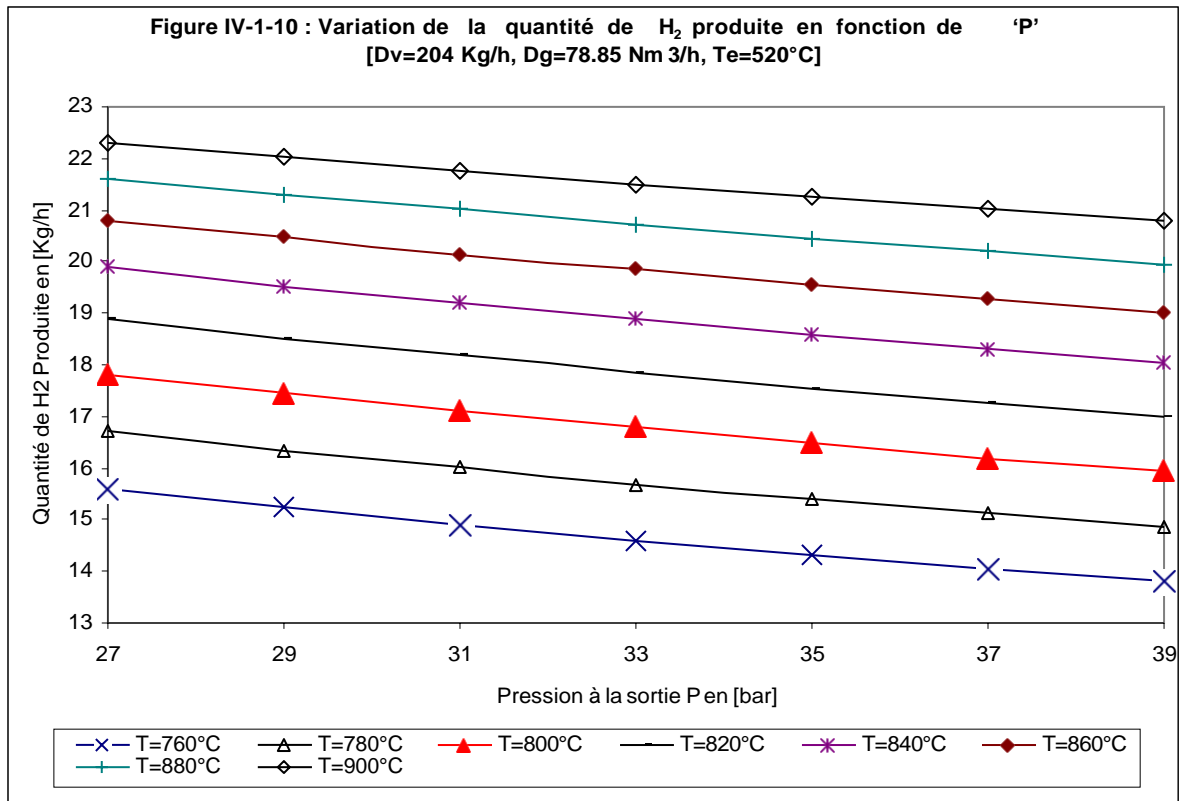
Dans tous les cas étudiés, la variation de DH2 (lorsque P, Te, Ts et Z sont maintenus constants), peut être représenté par l'équation d'une droite (D_{H2}=a.Dv+b), a et b sont deux constantes.

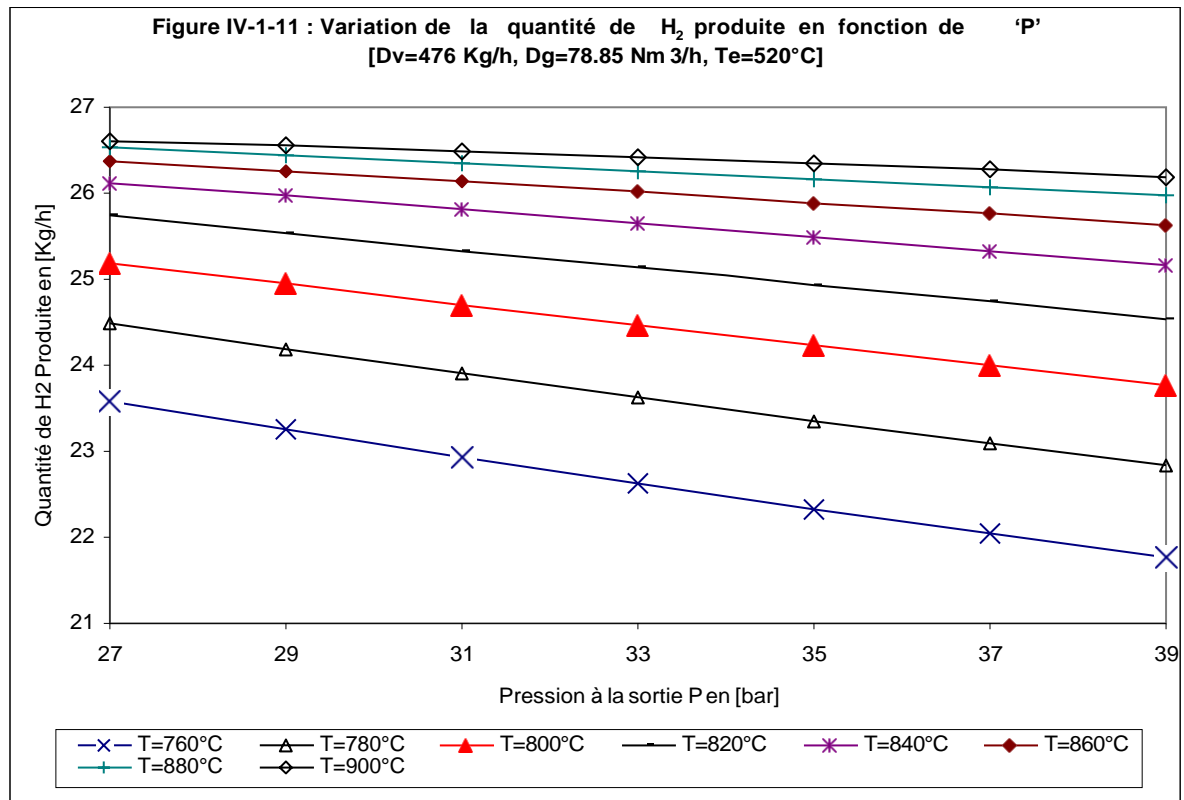
IV-1-2 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'P'

Les figures IV-1-9 à IV-1-11 illustrent la variation de la quantité d'hydrogène produite (M_{H_2}) en fonction de la pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar) en faisant varier :

- La température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C) ;
- Pour 3 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($D_v=68$ Kg/h, $D_v=20$ Kg/h et $D_v=10$ Kg/h) et un débit de gaz constant égal à 78.85 Nm³/h ;
- Et, en maintenant la température du mélange réactionnel T_e constante =520°C.







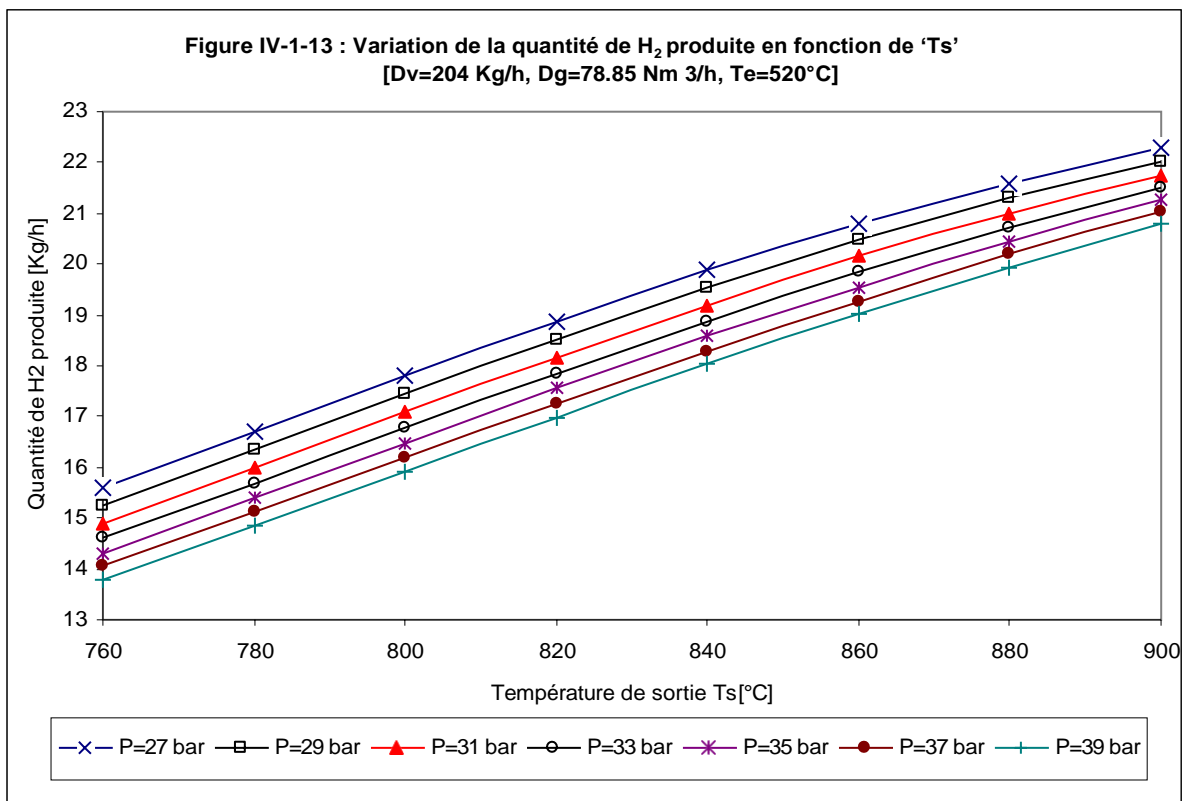
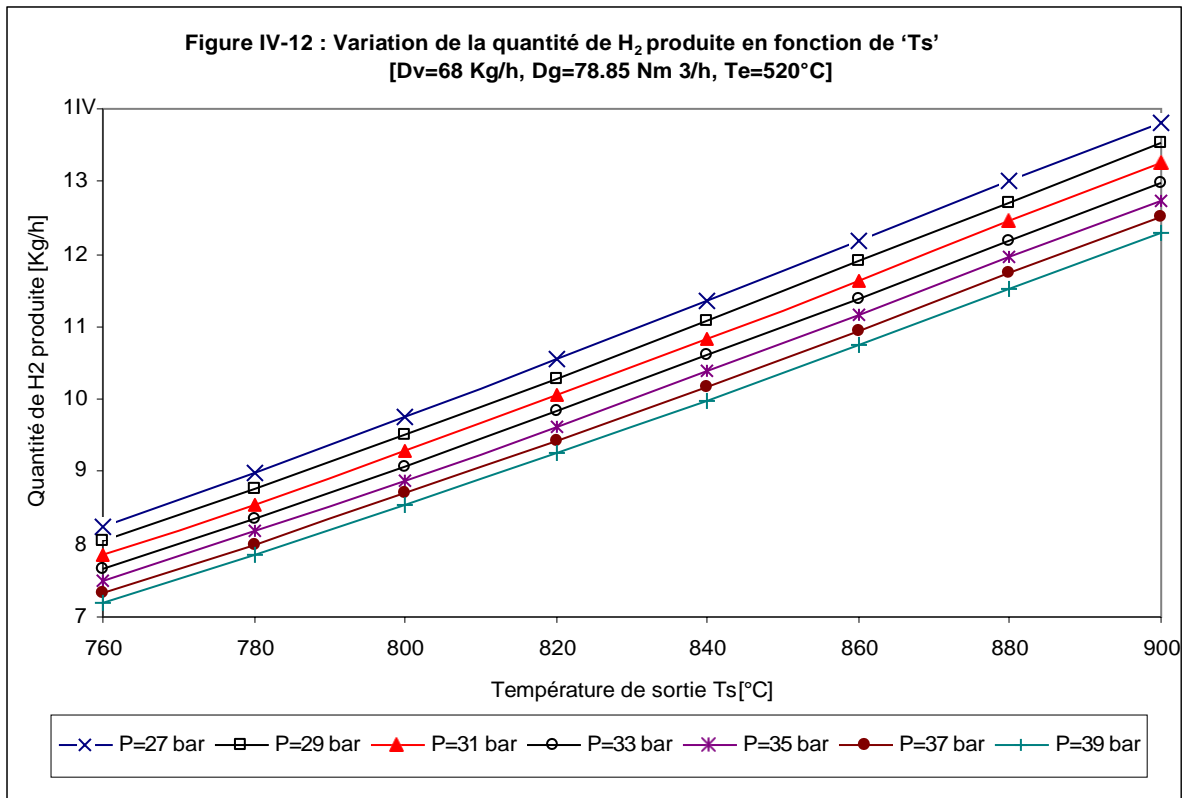
Ces figures indiquent que:

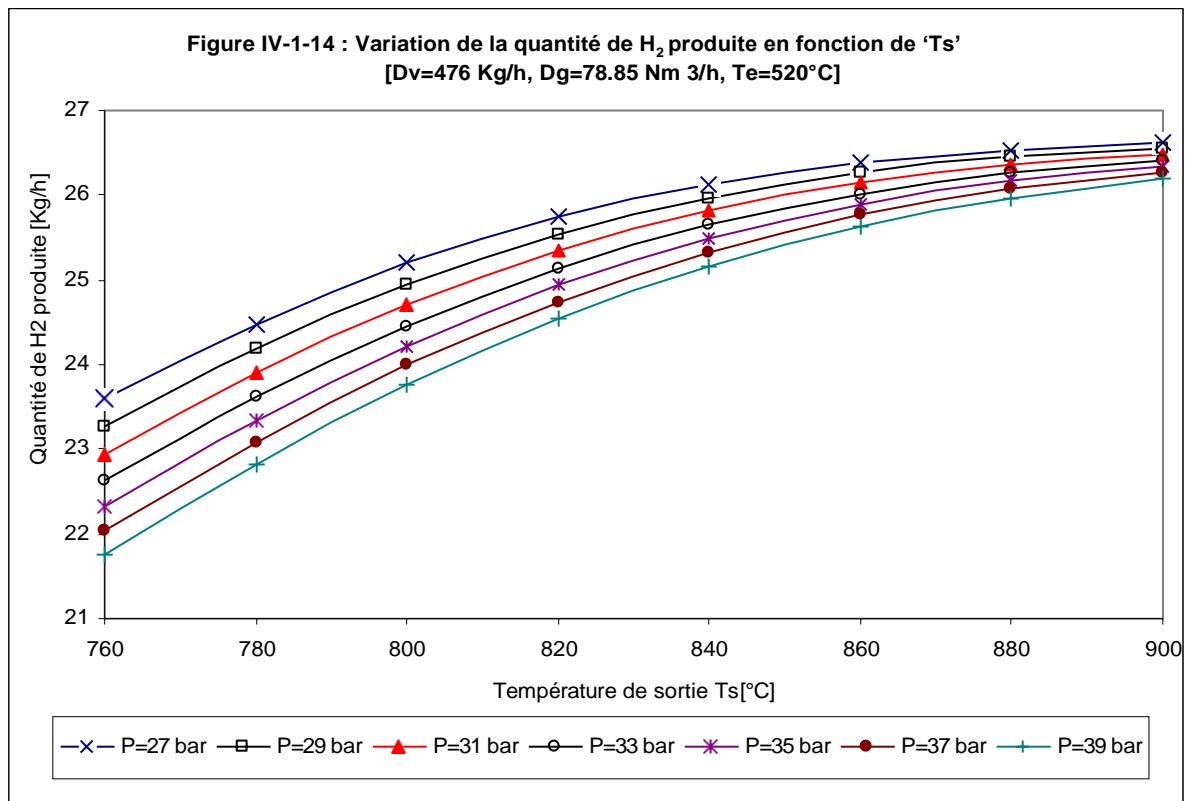
- D_{H2} est inversement proportionnelle à la pression d'opération P
- D_{H2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- D_{H2} varie très faiblement avec la pression, en particulier pour Ts>840°C.

IV-1-3 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Ts'

Sur les figures IV-1-12 à IV-1-15 est illustrée la variation de la quantité d'hydrogène produite (D_{H2}) en fonction de la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C) en faisant varier :

- la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar) ;
- pour 3 valeurs du débit de la vapeur d'eau (Dv=68 Kg/h, Dv=204 Kg/h et Dv= 476 Kg/h), un débit de gaz constant égal à 78.85 Nm³/h ;
- Et on maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante (Te=520°C)





D'après ces figures que :

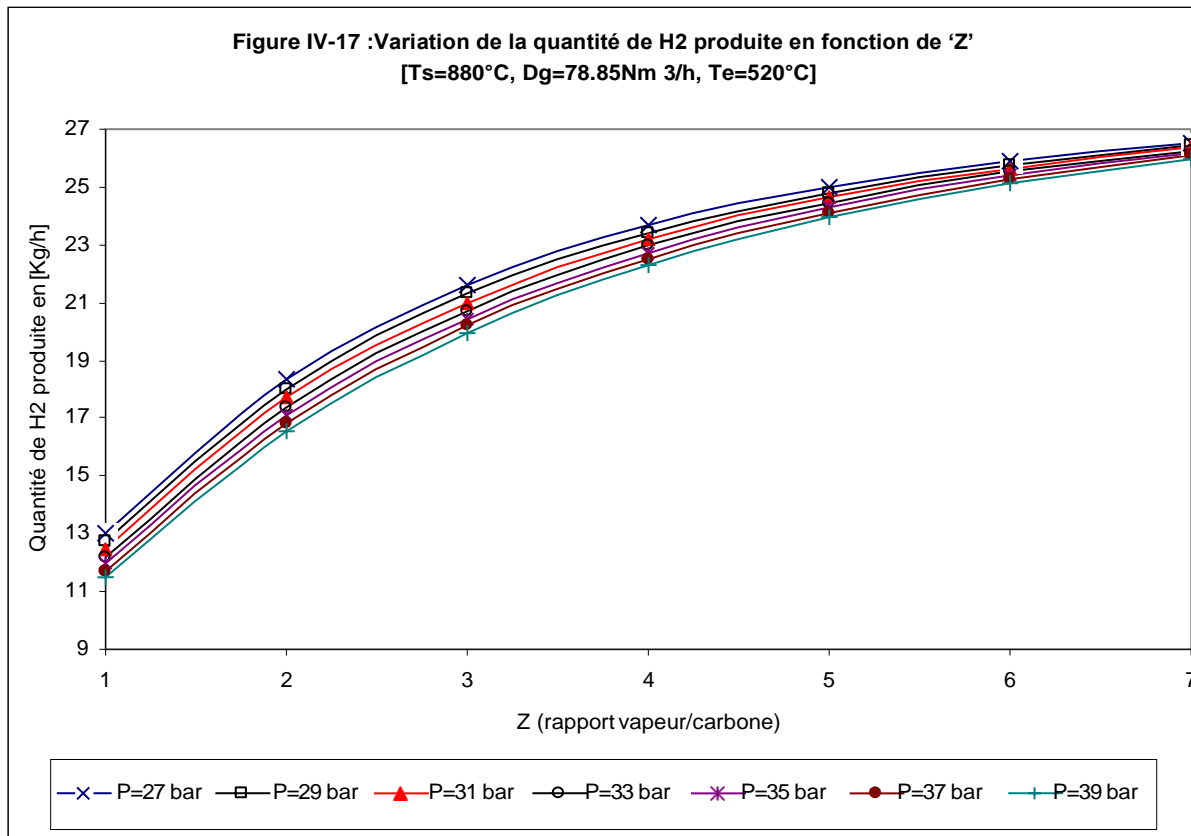
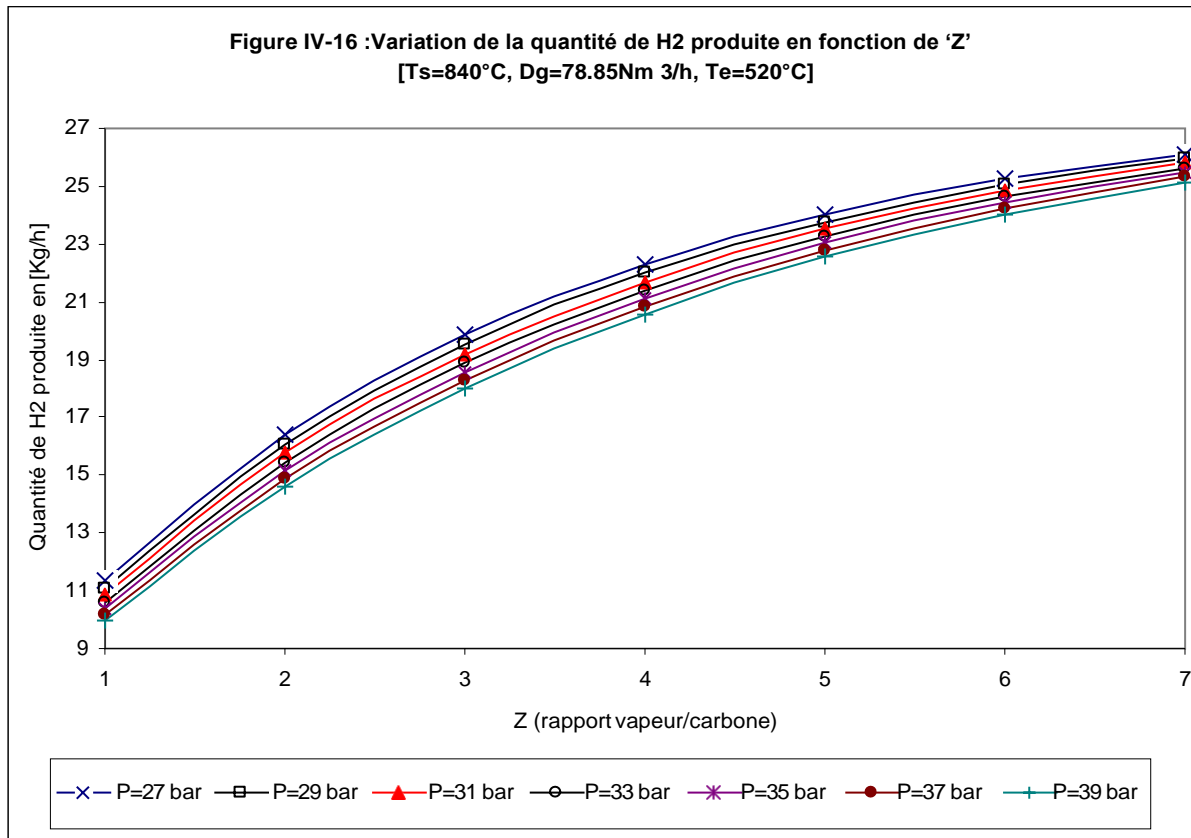
- D_{H2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- D_{H2} est inversement proportionnelle à la pression P.
- D_{H2} varie très faiblement avec la pression, en particulier pour Ts>840°C.

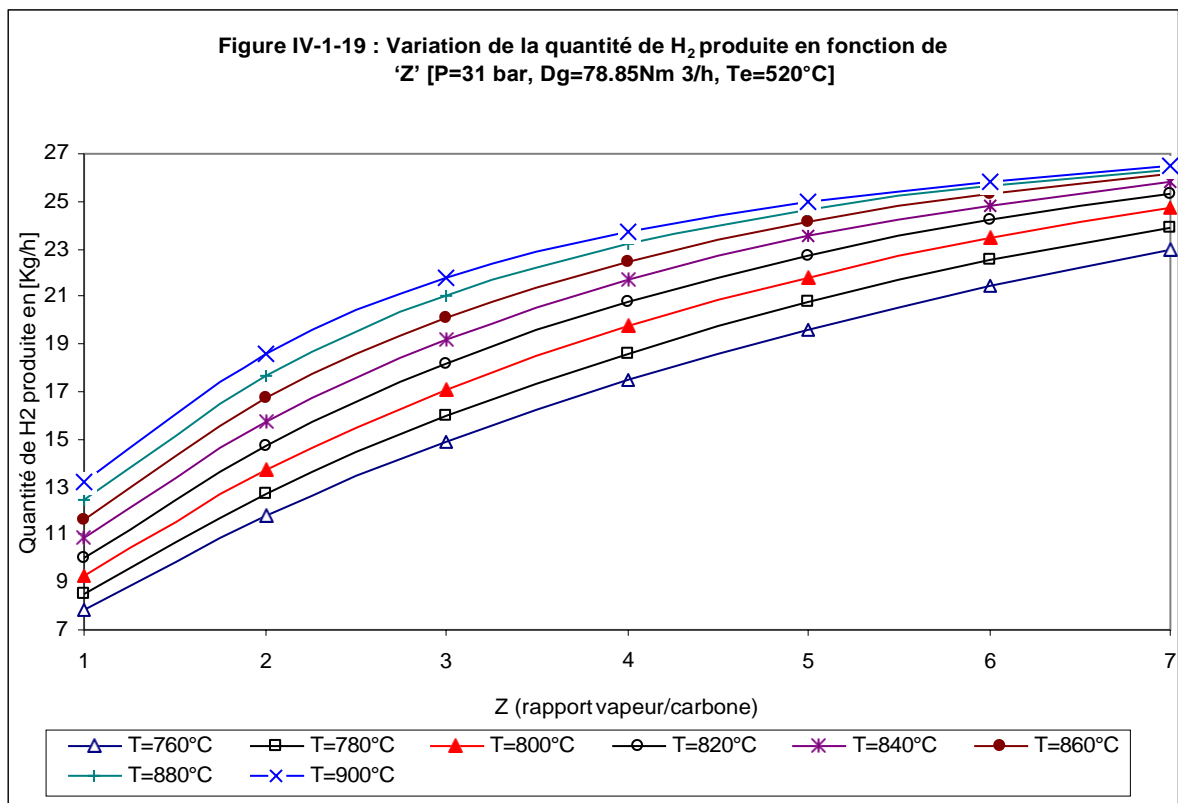
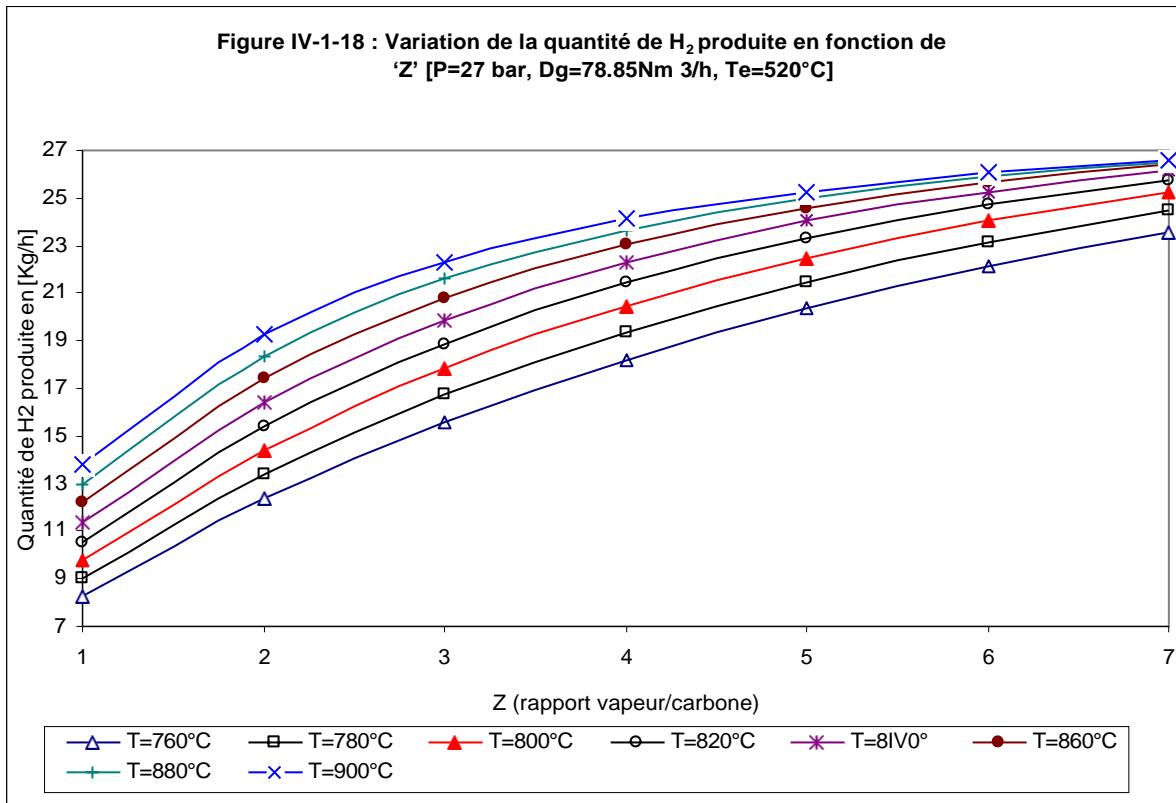
IV-1-4 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Z'

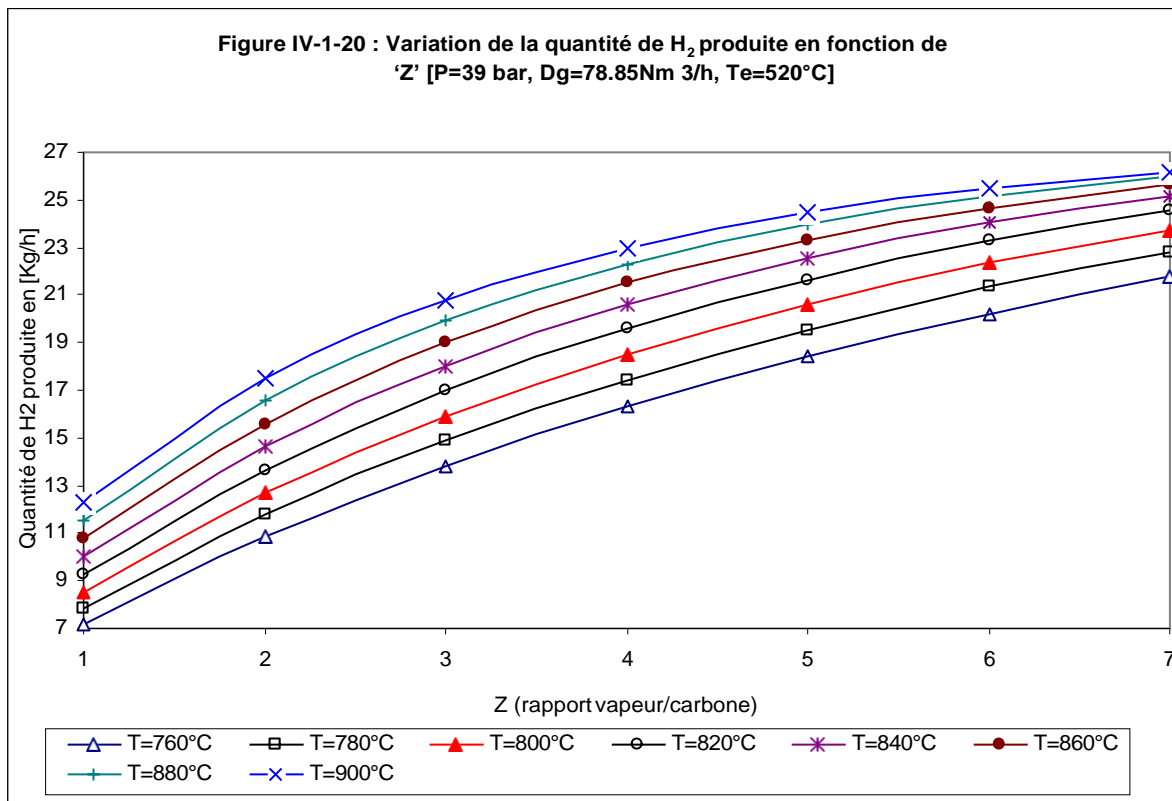
Sur les figures IV-15 à IV-17 est représentée la variation de la quantité d'hydrogène (D_{H2}) produite en fonction du rapport vapeur d'eau/carbone (Z variant de 1 à 7), en faisant varier :

- La température de sortie des gaz Ts (Ts variant de 760°C à 900°C),
- La pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar).

Et, en maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante (Te=520°C)







D'après ces figures que :

- D_{H2} est inversement proportionnelle à la pression d'opération P.
 - D_{H2} varie proportionnellement avec le rapport vapeur d'eau/carbone (Z). Cette variation suit la fonction puissance de la forme : $Q=aZ^b$ (a et b deux constantes)
 - D_{H2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- D_{H2} varie très faiblement avec la pression on particulier pour $Z>4$ et $T_s>840^\circ\text{C}$.

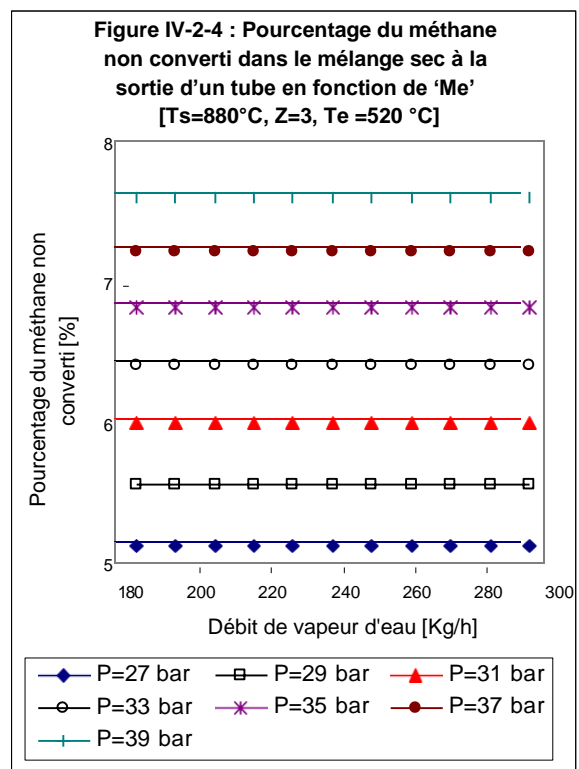
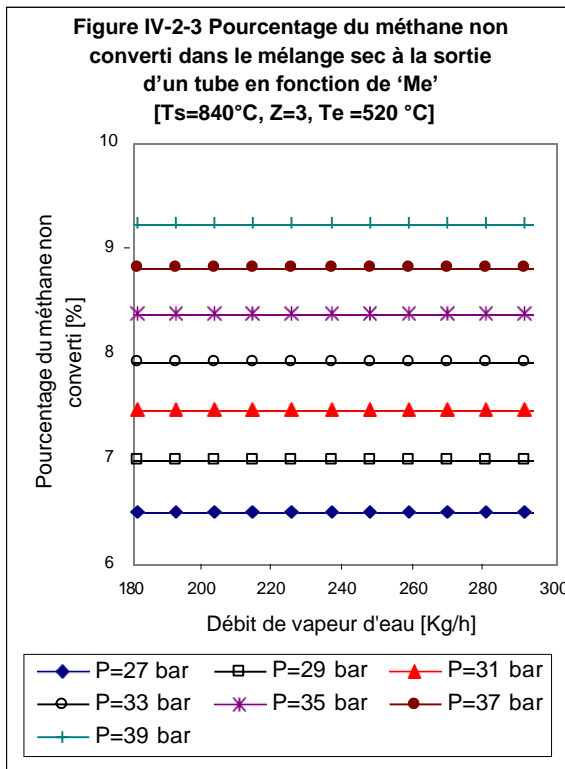
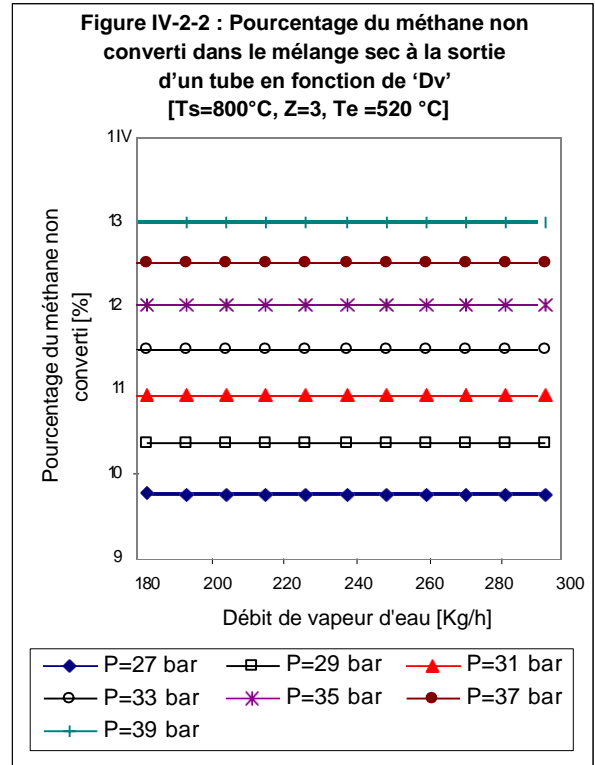
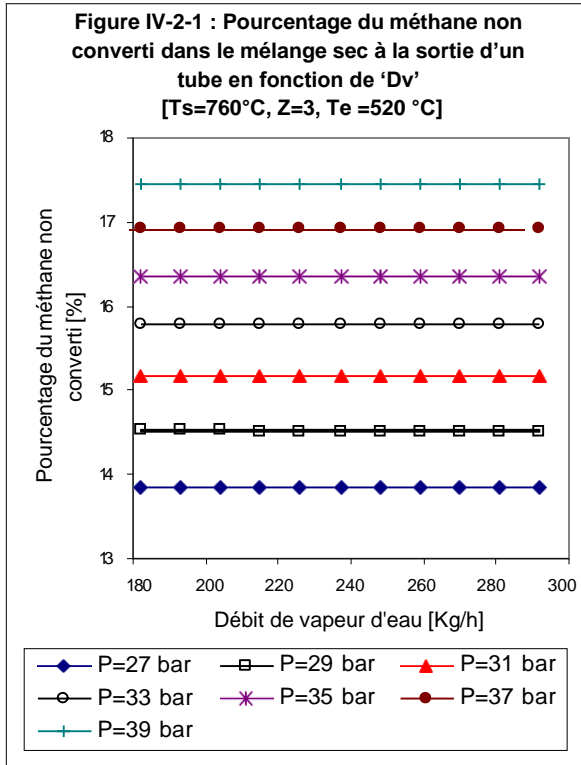
IV-2 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI [9]

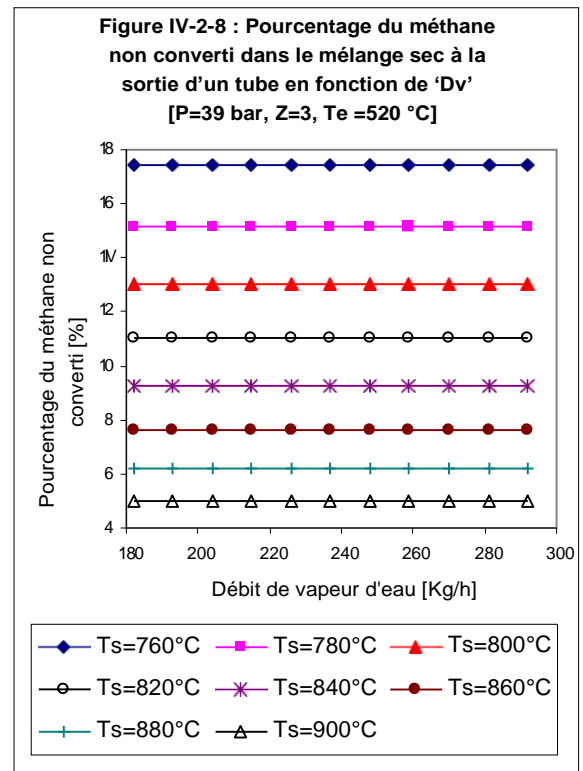
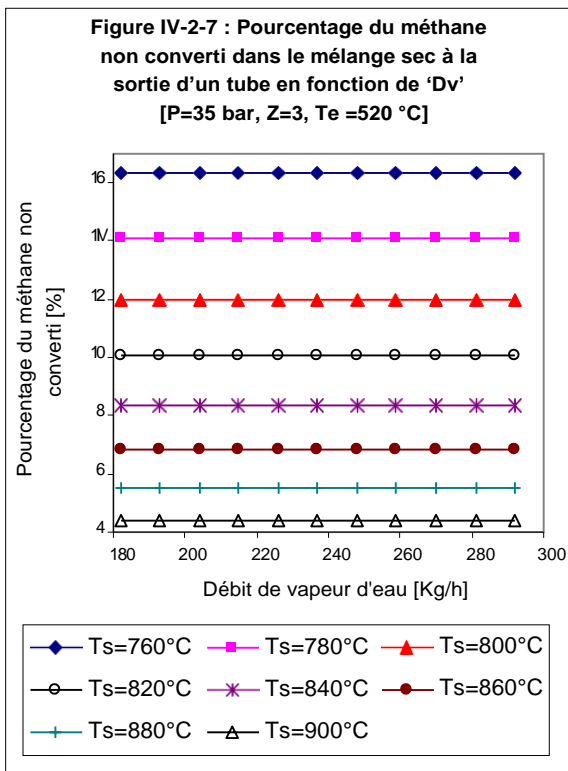
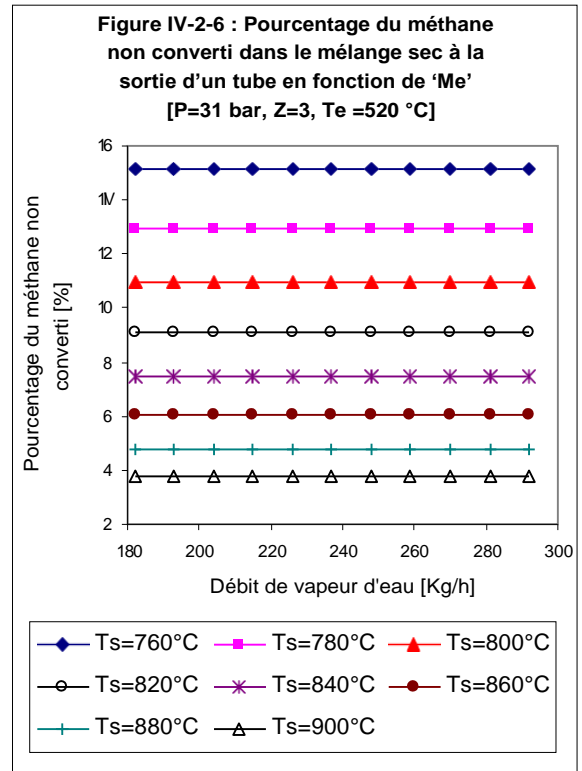
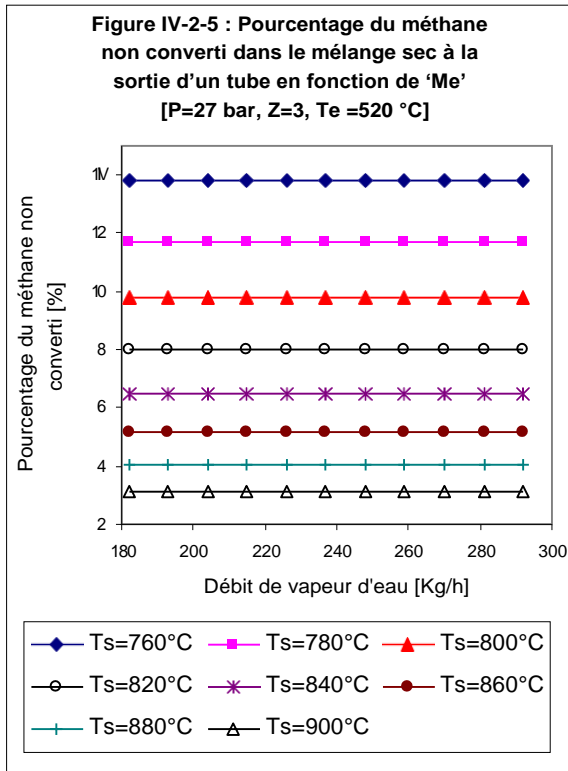
IV2-1 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'D_v'

Les figures IV-2-1 à IV-2-10 montrent la variation du pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage (X_{CH4}) en fonction du débit de la vapeur d'eau D_v (D_v variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h) en faisant varier :

- La température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C),
- La pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar).

La température du mélange réactionnel 'T_e' est maintenue constante (T_e=520°C) ainsi que la valeur de Z (rapport vapeur d'eau/carbone) égal à 3.





D'après ces figures que on remarque que:

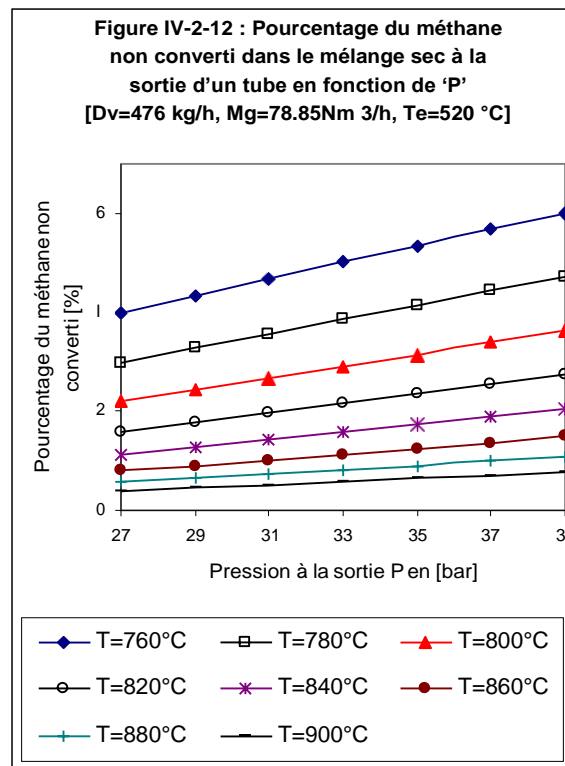
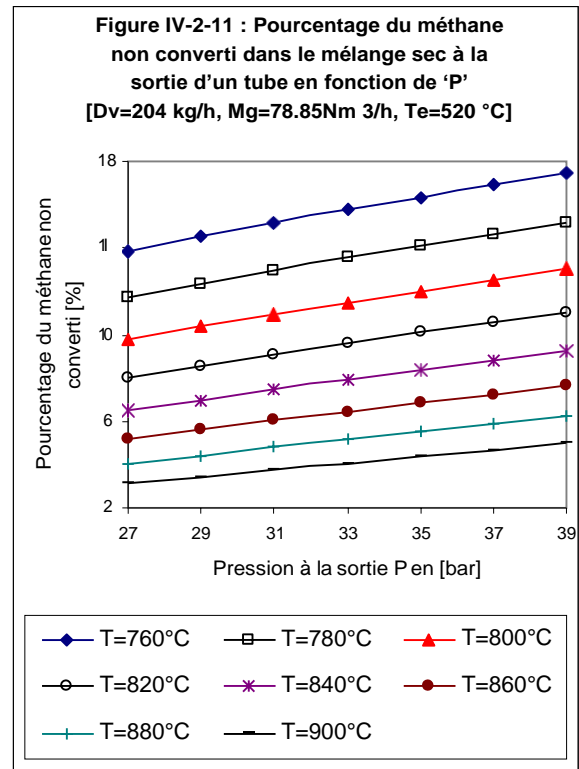
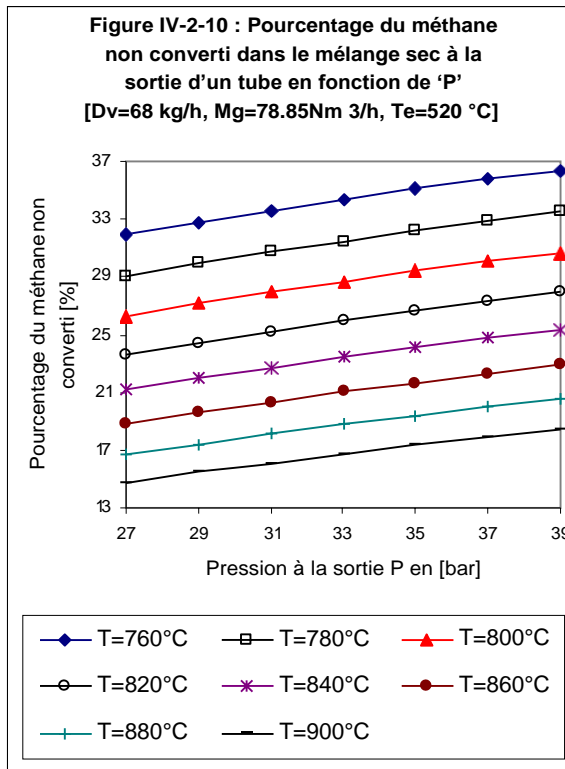
- 1- Pour une pression (P), une température T_s et un rapport vapeur carbone (Z) donnés, X_{CH_4} ne varie pas avec le débit de vapeur d'eau (D_v)
- 2- X_{CH_4} est inversement proportionnelle à la température de sortie du mélange de gaz pour tous les cas étudiés.
- 3- X_{CH_4} est proportionnelle à la pression P.

IV-2-2 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'P'

Les figures IV-2-9 à IV-2-10 montrent la variation du pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage (X_{CH_4}) en fonction de la pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar) en faisant varier:

- La température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C),
- Pour 04 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($D_v=68$ Kg/h, $D_v=204$ Kg/h et $D_v=476$ Kg/h) et un débit de gaz constant égal à 78.85Nm³/h

La température du mélange réactionnel 'Te' est maintenue constante ($T_e=520^\circ\text{C}$)



Ces figures indiquent que:

- X_{CH_4} est proportionnelle à la pression d'opération P . Cette variation est linéaire et peut être représenté par la fonction $X_{CH_4} = aP + b$
- X_{CH_4} est inversement proportionnelle à la température de sortie du mélange gazeux pour tous les cas étudiés.

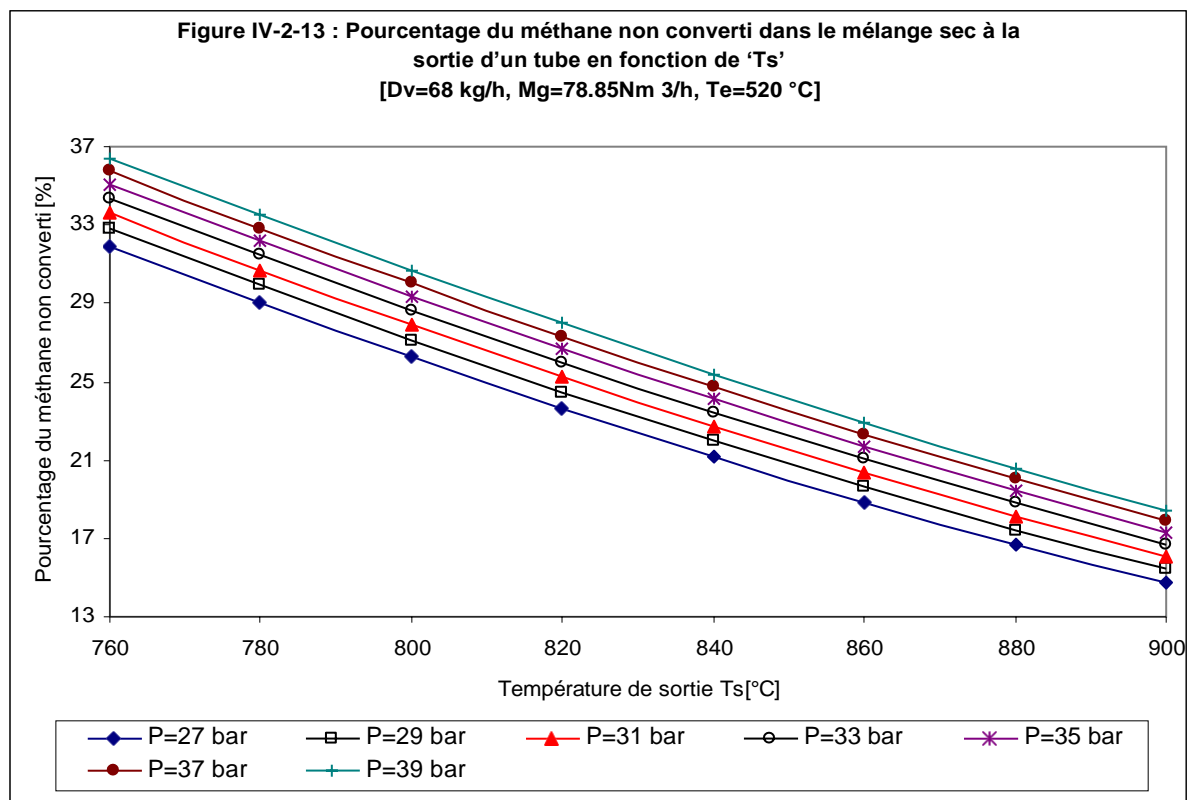
IV-2-3 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Ts'

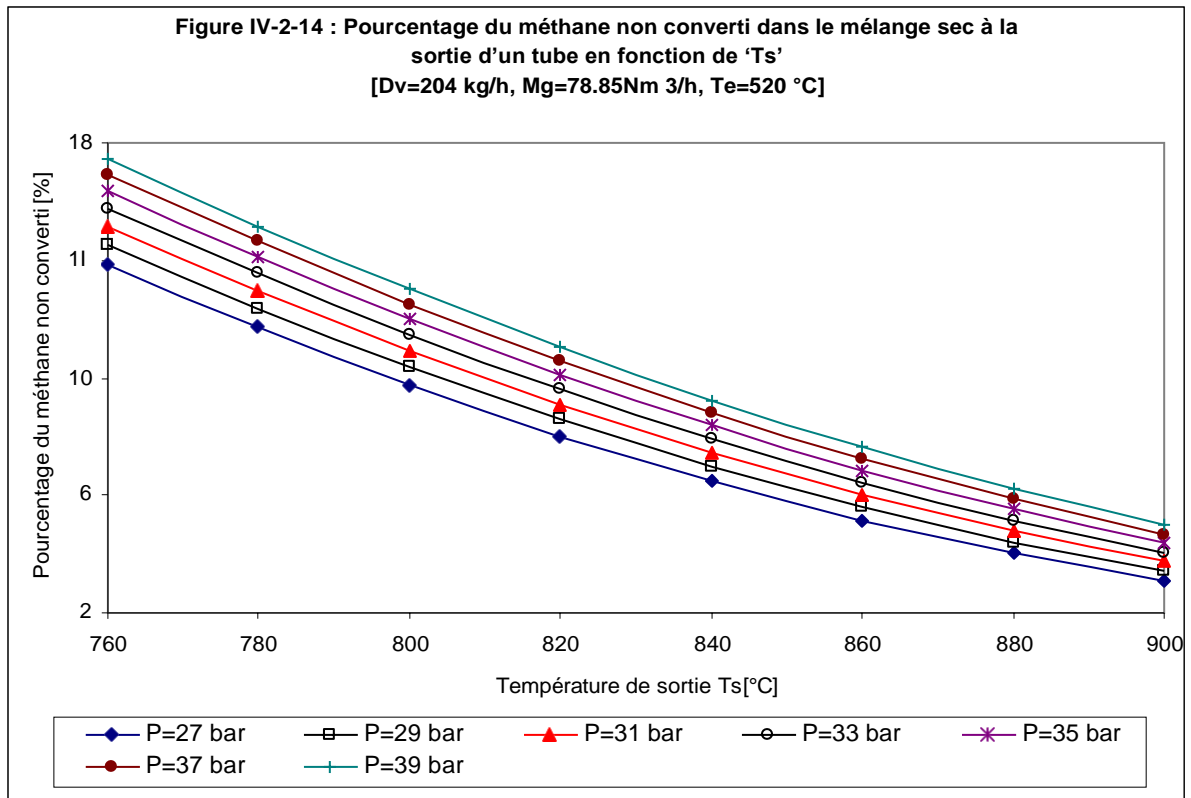
Les figures IV-2-12 à IV-2-15 montrent la variation du pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage (X_{CH_4}) en fonction de la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C) en faisant varier :

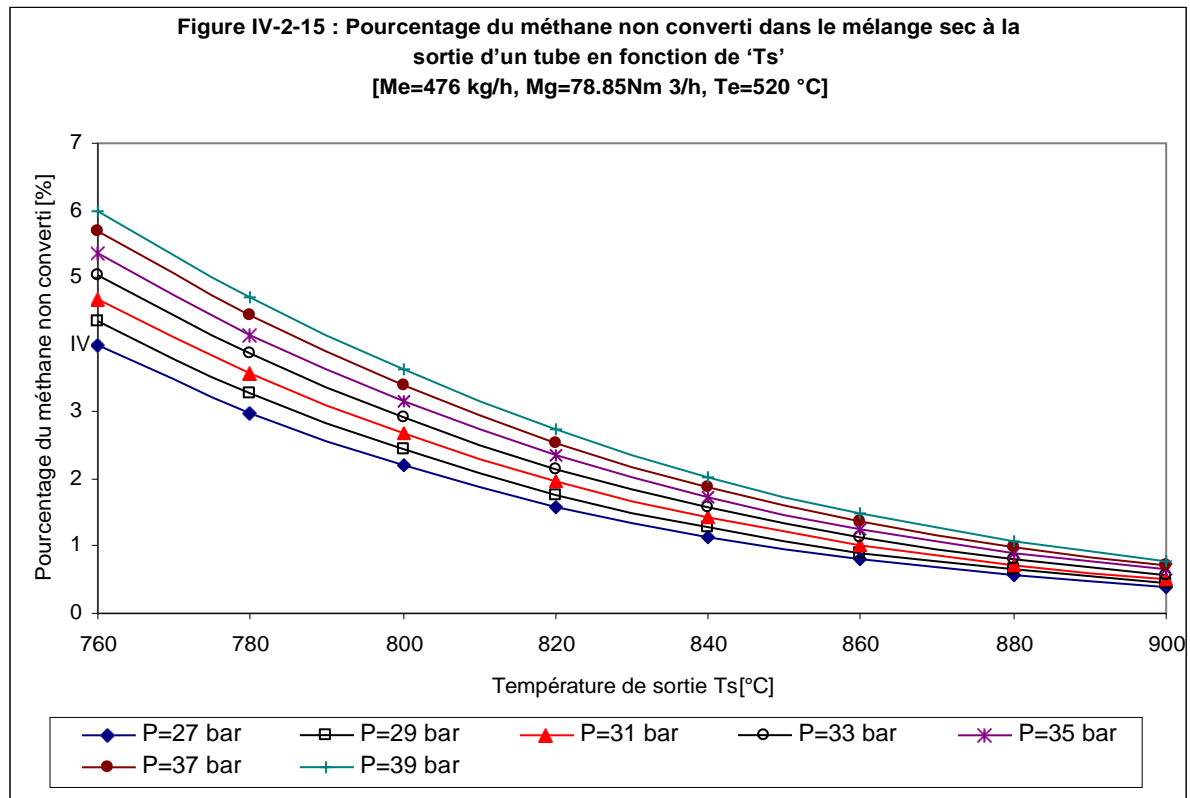
4-1-2.1 la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar),

4-1-2.2 pour 03 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($D_v=68$ Kg/h, $D_v=204$ Kg/h et $D_v=476$ Kg/h) et un débit de gaz constant égal à 78.85 Nm³/h

La température du mélange réactionnel ' T_e ' est maintenue constante ($T_e=520$ °C)







D'après ces figures que :

1) X_{CH_4} est inversement proportionnelle avec la température de sortie du mélange gazeux pour tous les cas étudiés. Cette variation est représentée parfaitement par un polynôme du 2^{ème} degré de la forme par la fonction:

$$X_{CH_4} = a \cdot (T_s)^2 + b \cdot T_s + c$$

X_{CH_4} est proportionnelle à la pression d'opération P

IV-2-4 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Z'

Les figures IV-2-16 à IV-2-19 illustrent la variation du pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage (X_{CH_4}) en fonction du rapport vapeur d'eau/carbone (Z variant de 1 à 7), en faisant varier :

- la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C),
- la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar).

La température du mélange réactionnel 'Te' est maintenue constante Te=520°C)

Figure IV-2-16 : Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [Ts=760°C, Mg=78.85Nm³/h, Te= 520 °C]

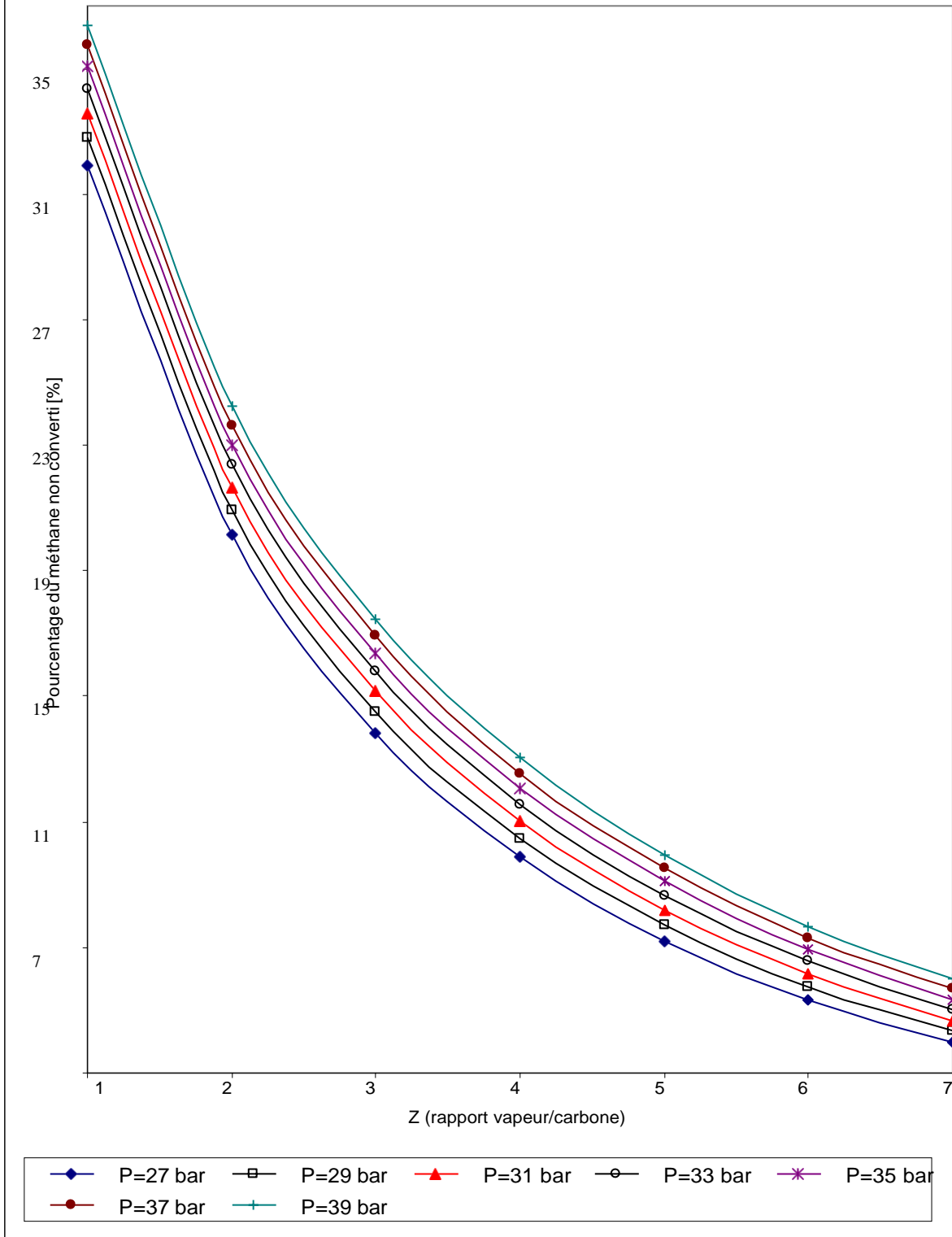
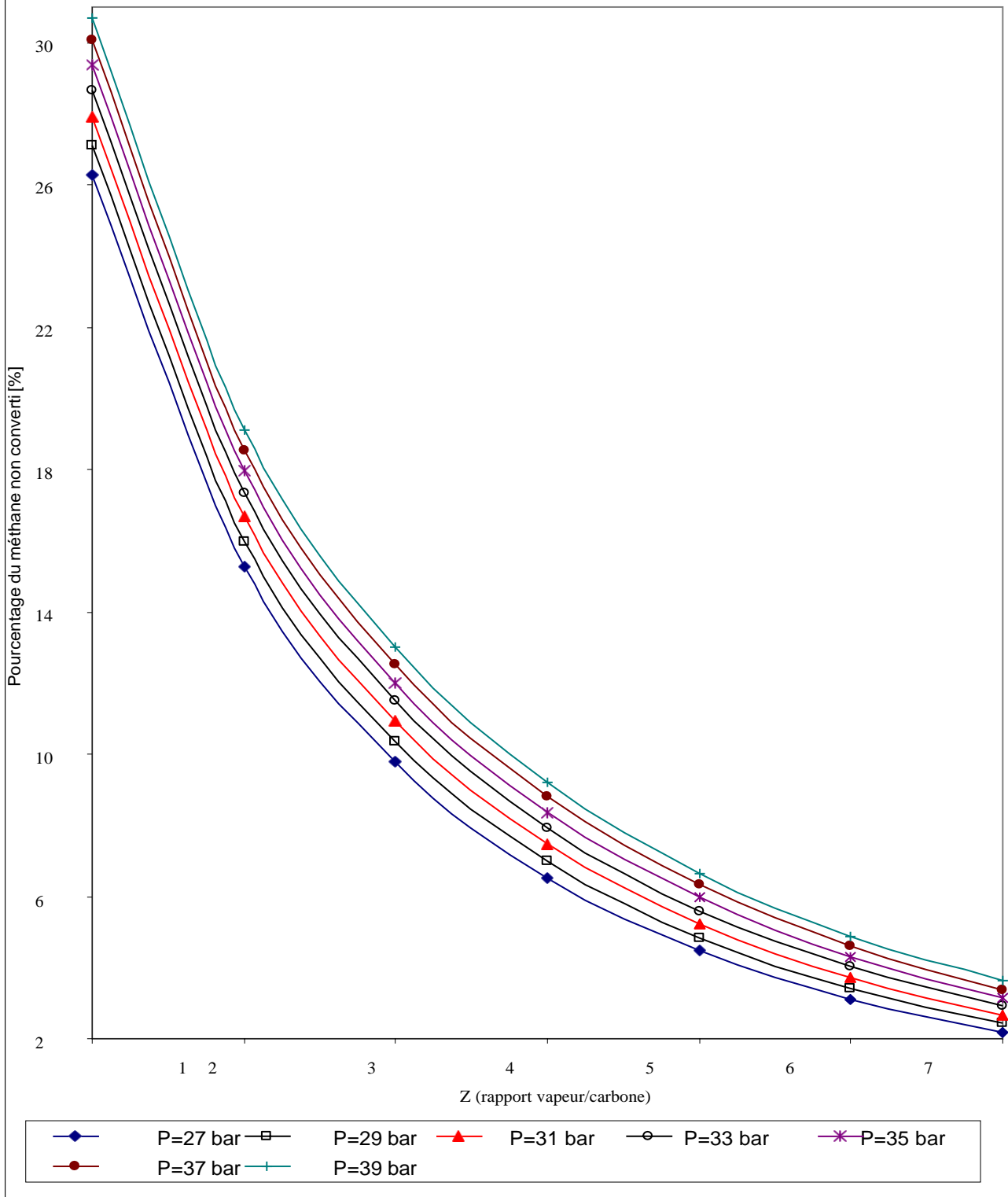
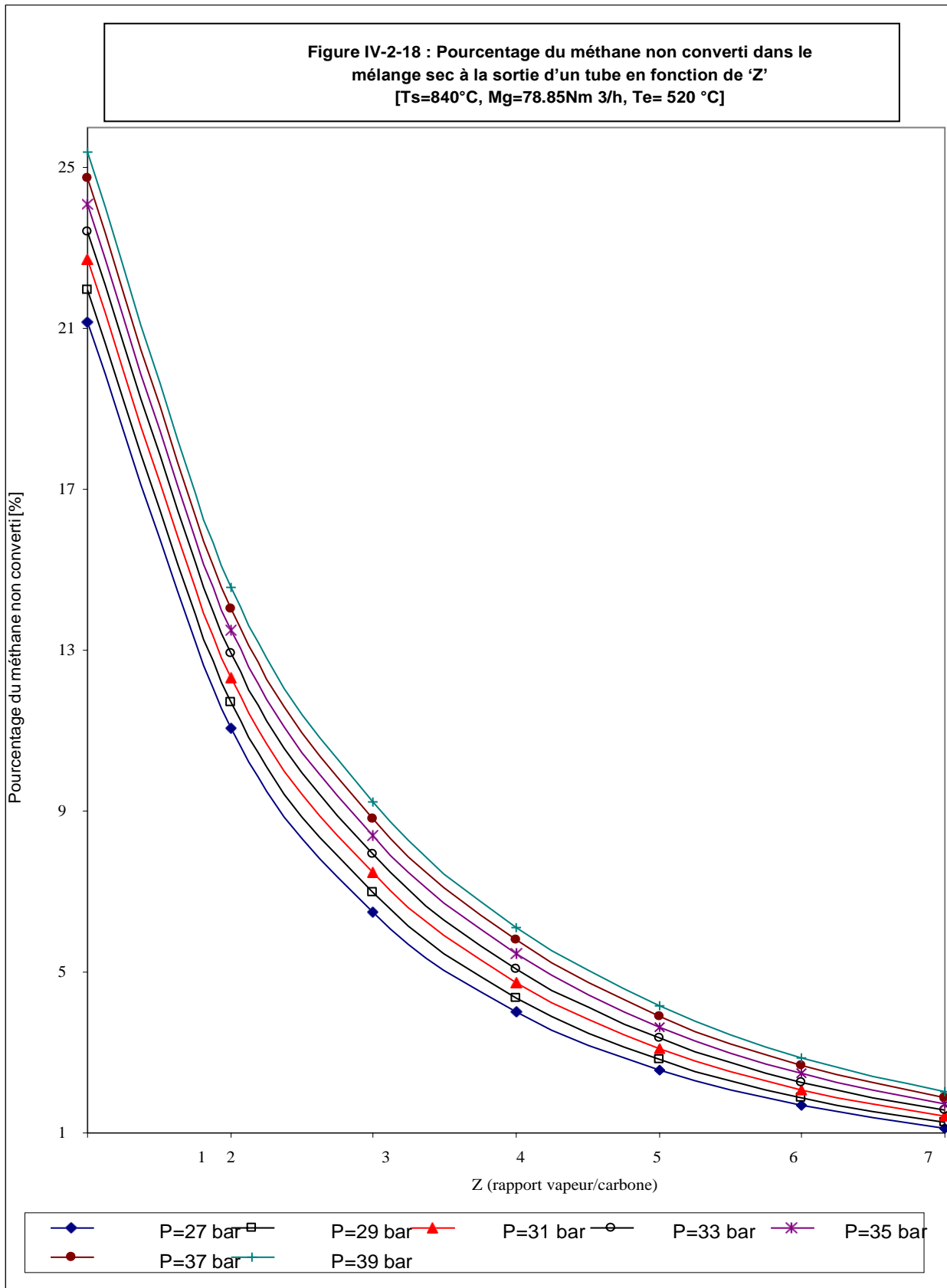
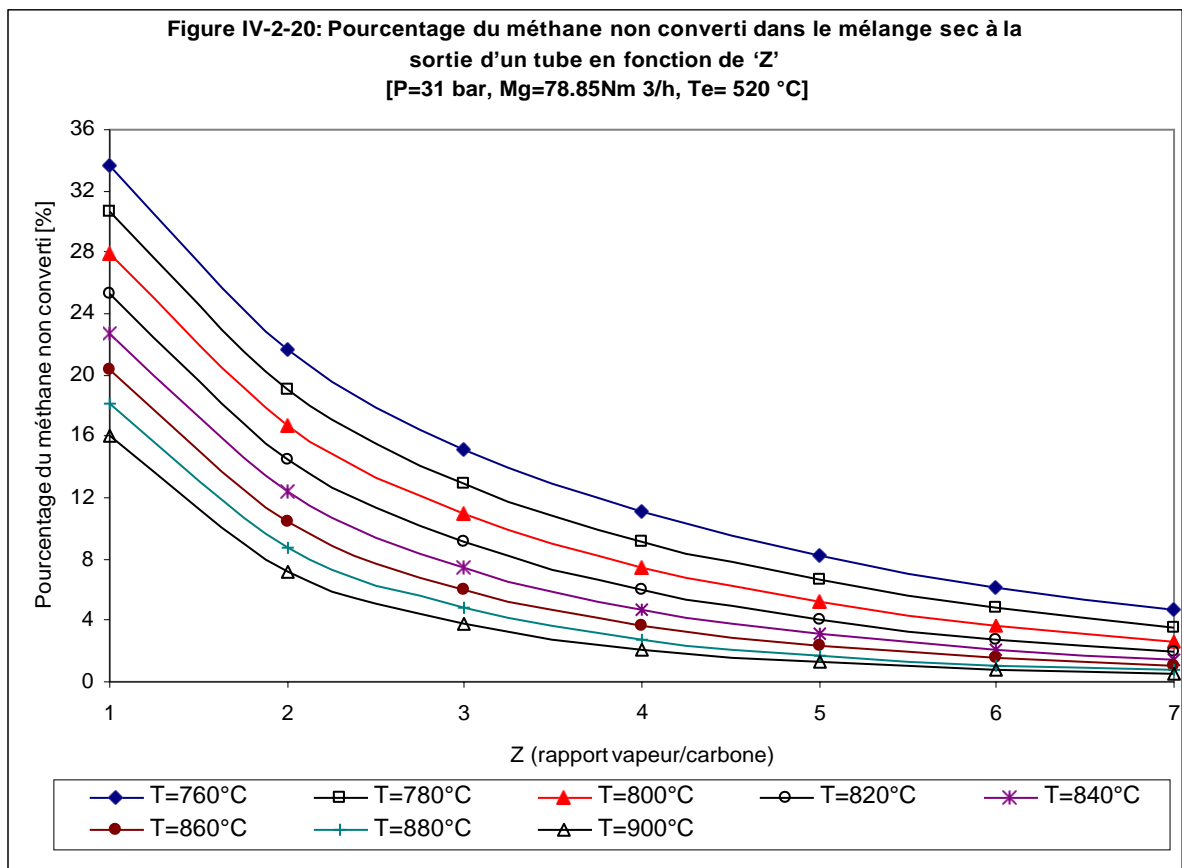
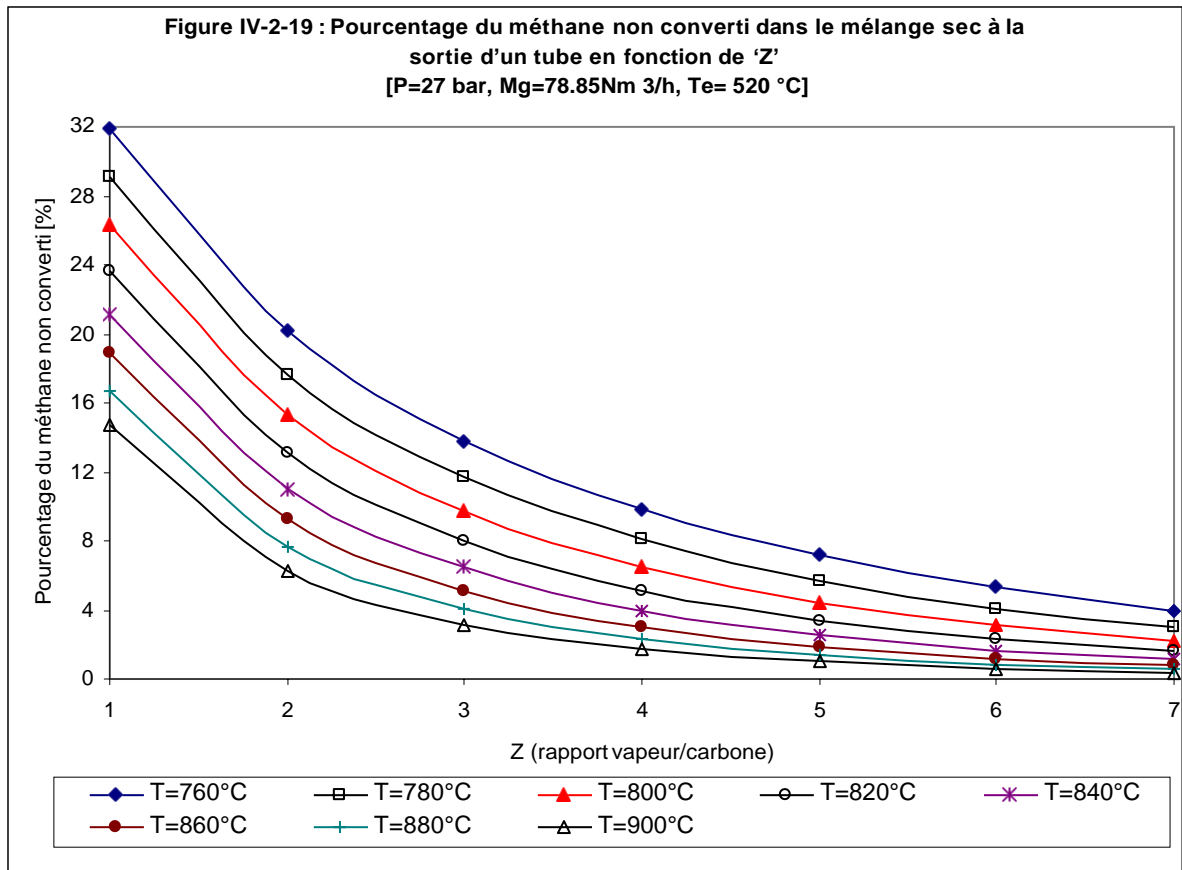
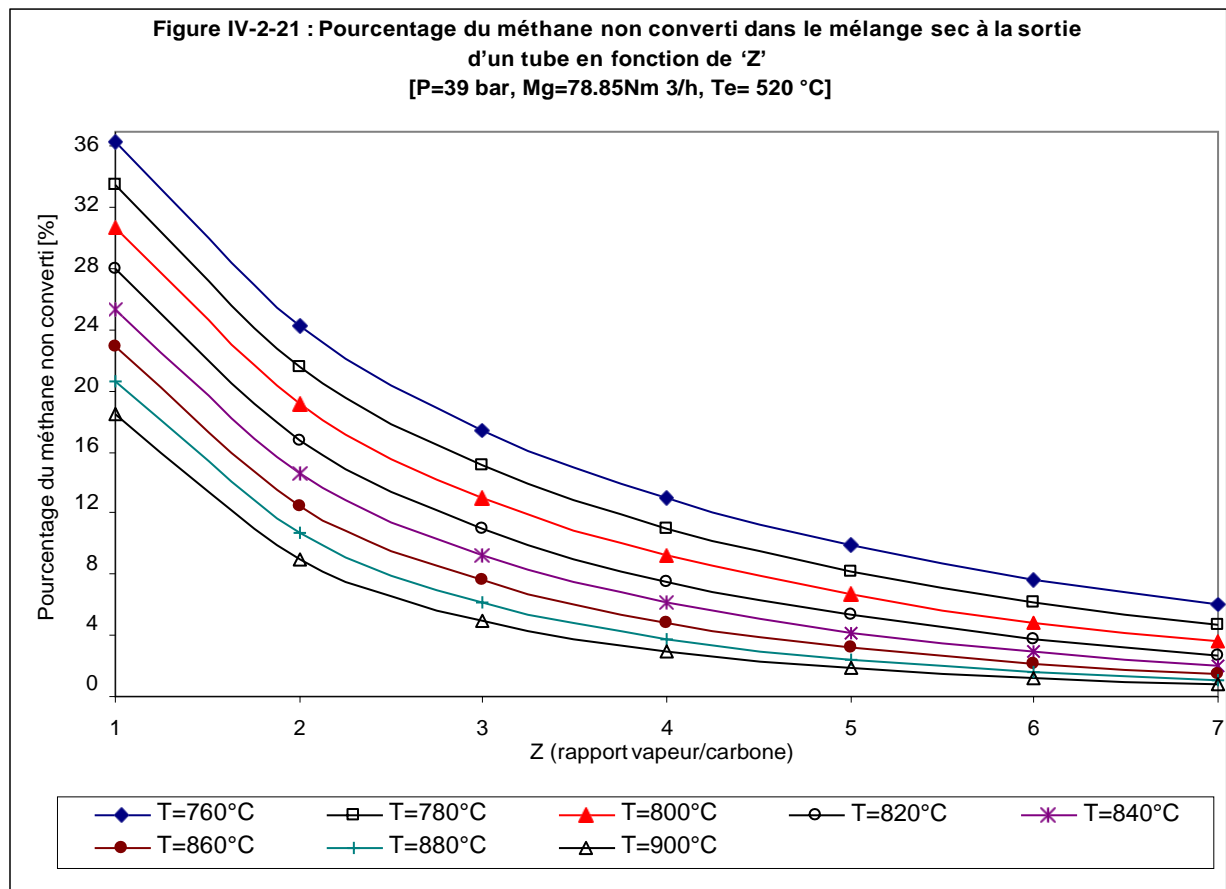


Figure IV-2-17 : Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z'
 [Ts=800°C, Mg=78.85Nm³/h, Te= 520 °C]









D'après ces figures on constate que :

- X_{CH_4} est inversement proportionnelle à Z. Cette variation est exponentielle décroissante.
- X_{CH_4} est proportionnelle à la pression P
- X_{CH_4} est inversement proportionnelle à la température de sortie du mélange gazeux pour tous les cas étudiés.

IV-3 CONCLUSIONS

IV-3-1 RAPPORT VAPEUR D'EAU/CARBONE (V/C)

Le rapport V/C à l'entrée du four de reformage est un facteur important.

- Le rapport élevé entraîne une diminution de la quantité du méthane non converti (qui ne participe pas à la réaction et augmente la production d'hydrogène).
- Le rapport élevé de V/C inhibe la formation de carbone par des réactions secondaires dans le four de reformage primaire.

Il faut chercher un rapport V/C optimum (3V/C), le rapport trop élevé exige une trop grande quantité de chaleur ce qui augmenterait le coût du processus. Un rapport trop faible augmente considérablement le méthane non converti et diminue la production d'hydrogène.

IV-3-2 LA PRESSION

Une pression trop faible elle le meilleure. En effet une faible pression offre les d'avantages suivants:

- Diminution de la quantité du méthane non converti
- Augmentation de la production d'hydrogène.

IV-3-3 LA TEMPERATURE a la sortie 'Ts'

Le processus de reformage nécessite une température élevée qui conduit à une augmentation de l'hydrogène produit et une réduction du méthane non converti.

Le fonctionnement à faible température diminue la production d'hydrogène et augmente la quantité de méthane non converti. Ce qui a pour résultat un gaspillage du combustible.

Le seul avantage d'une faible température est la diminution de la quantité de chaleur consommée. Parce que le processus de reformage est très sensible à la température du four de reformage primaire, il est donc souhaitable d'opérer à une température aussi proche que possible de la limite métallurgique pour maximiser la production d'hydrogène.

CONCLUSION :

1- Partie calcule :

L'objectif principal assigné à ce travail est le calcul du rendement du four de reformage primaire H-201 dans le complexe AOA et de le comparer au rendement calculé sur la base de données du design.

le rendement réel (90,21%) est très proche du design (91,49%), ce qui reflète l'efficacité du four, aussi il convient de noter que la durée du fonctionnement de ce four ne dépasse pas les quatre années de service.

La faible différence de 1.28% enregistrée par rapport au design peut être due essentiellement à :

- Pertes de chaleur dues à l'excès d'air pendant la combustion.
- Pertes de chaleur par les parois du four.
- Pertes de chaleur dues aux fumées évacuées par la cheminée du four.

2- Partie simulation :

La simulation effectuée a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Le rapport V/C à l'entrée du four de reformage est un facteur important pour la conception de ce dernier. Un rapport V/C élevé est plus efficace pour plusieurs raisons :
- un rapport élevé diminue la quantité du méthane non convertis (c'est-à-dire qui ne participe pas à la réaction) et augmente la production d'hydrogène.
- un rapport élevé de V/C inhibe la formation de carbone par des réactions secondaire dans le four de reformage primaire. Le dépôt de carbone sur le catalyseur peut être la cause d'une défaillance prématurée des parois des tubes.
- un rapport V/C élevé permet d'avoir la quantité de vapeur nécessaire à la conversion du monoxyde de carbone et réduit les dégâts de carburation à la matière des tubes.

En réalité, il faut chercher un rapport V/C optimum. En effet, un rapport trop élevé exige une trop grande quantité de chaleur et ceci augmenterait le coût du processus et un rapport trop faible augmente considérablement le méthane non converti et diminue la production d'hydrogène.

Une pression trop faible a un effet favorable sur le processus de reformage. Une faible pression offre les avantages suivants :

- diminution de la quantité du méthane non converti

- augmentation de la production d'hydrogène.
- Il est préférable, dans un processus de reformage, d'opter pour une température élevée. Elle conduit à une augmentation de l'hydrogène produit et une réduction du méthane non converti.

Cependant il n'est pas souhaitable de faire fonctionner le four de reformage primaire au-dessus de 900°C, à cause du risque d'apparitions de fissures microscopiques sur le tube catalytique.

Le fonctionnement à faible température diminue la production d'hydrogène et augmente la quantité de méthane non converti. Ceci a pour résultat un gaspillage du combustible.

Le seul avantage d'une faible température est la diminution de la chaleur consommée.

Parce que le processus de reformage est très sensible à la température du four de reformage primaire, il est donc souhaitable d'opérer à une température aussi proche que possible de la limite métallurgique pour maximiser la production d'hydrogène.

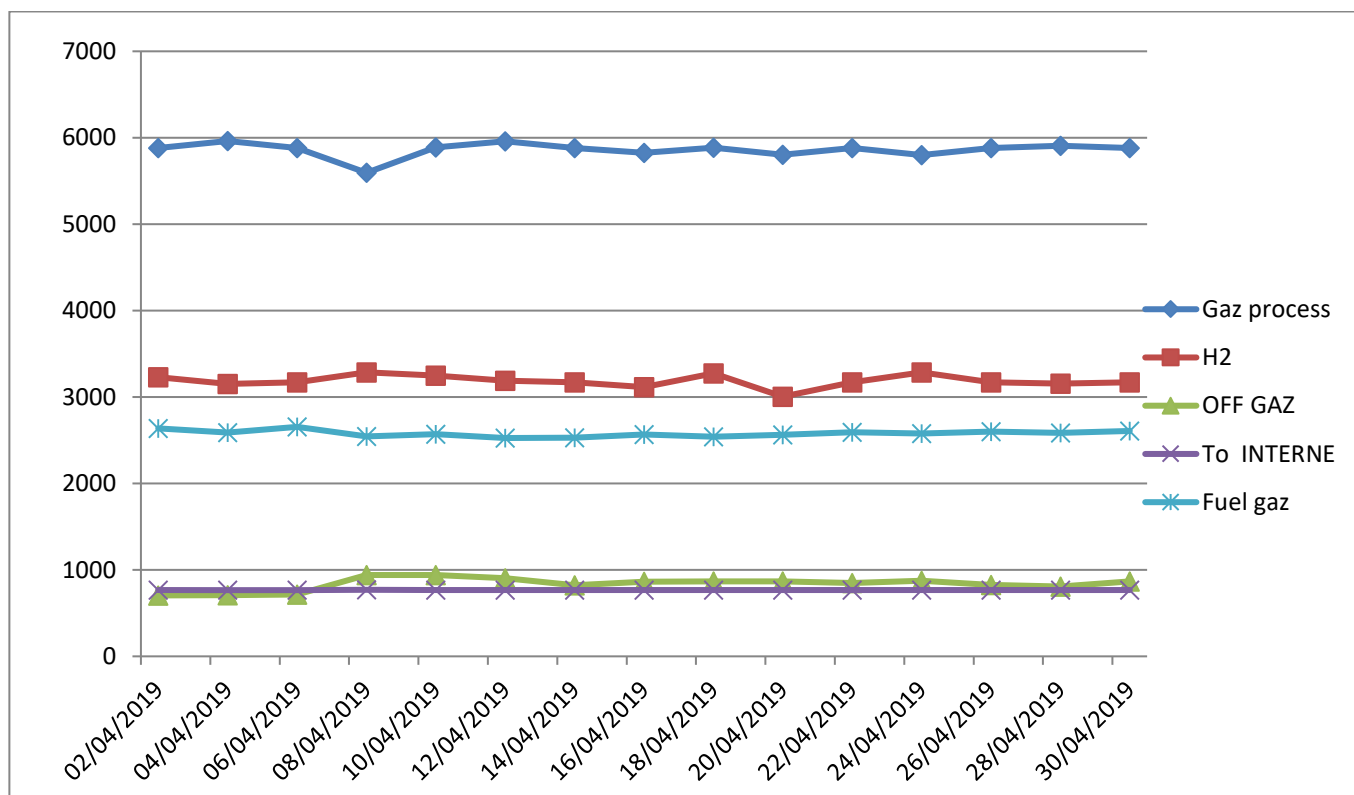
BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Ravi, Y. K. Joshi, S.C. Dhingra, B. K. Guha : Simulation of primary and secondary reformers for improved energy performance of an ammonia plant. Chem. Eng. Technol. (1989), 12, pp. 358-359.
- [2] Manuel technique d'utilisation (documentations) de l'unité de production d'ammoniac. Service Technique, Unité AOA (Complexe des Engrais Azotés) ARZEW - ALGÉRIE
- [3] M.Appl : Ammonia, Methanol, Hydrogen, Carbonmonoxide. Modern Production Technologies. British Sulphur Publishing, (1997).
- [4] S. S. E. H. Elnashaie, A. M. Adris, : A. S. Al-Ubaid, M. A. Soliman : On the Non monotonic Behavior of Methane Steam Reforming Kinetics. Chem. Eng. Sci. (1990), 45, pp. 491-501;
- [5] <http://www.efma.org/publications/BAT%202000/bat01/booklet1.pdf>
- [6] http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/indicators/ind_reserves.asp
- [7] J. C. De Deken; E. F.Devos; G. F Froment : Steam Reforming of Natural Gas. Intrinsic Kinetics, Diffusional Resistances and Reactor Design. Chemical Reaction Engineering. (1982), 196, pp. 181-189.
- [8] G.Mariguet : Génie des procédés. Edition technique de l'ingénieur(1988).
- [9] S. S. E. H. Elnashaie; A. M. Adris,; M. A.Soliman; A. S. Al-Ubaid : Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas using Heterogeneous Models. Can. J. Chem. Eng. (1992), 70, pp. 786-798.

PARAMETRES JOURS	Gaz process KM ³ /HR	H ₂ KM ³ /HR	OFF GAZ KNM ³ /HR	T° INTERNE °C	Fuel gaz KNM ³ /HR
02/04/2019	58,83	3230	7,05	767	26,36
04/04/2019	59,62	3151	7,08	766	25,89
06/04/2019	58,83	3172	7,15	766	26,55
08/04/2019	55,95	3286	9,40	770	25,45
10/04/+2019	58,89	3250	9,41	767	25,70
12/04/2019	59,60	3188	9,05	769	25,26
14/04/2019	58,83	3172	8,21	768	25,29
16/04/2019	58,25	3115	8,62	769	25,66
18/04/2019	58,85	3276	8,67	768	25,41
20/04/2019	58,03	3005	8,67	767	25,64
22/04/2019	58,83	3172	8,50	769	25,92
24/04/2019	58,00	3285	8,74	767	25,79
26/04/2019	58,83	3172	8,27	768	26,02
28/04/2019	59,09	3155	8,07	769	25,84
30/04/2019	58,83	3172	8,67	767	26,06

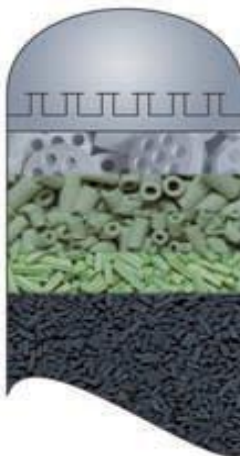
NB : Le releviez a 9H00 du matin de chaque deux jours

Les graphes qui présentent la production d'hydrogène en fonction du Gaz procès (gaz d'alimentation) et en fonction de température a l'intérieur du four



Annexe : Les différents types de catalyseurs utilisés dans la production de l'ammoniac[2]

Service	Réacteur	Type de catalyseur	Taille du catalyseur mm	Volume calculée du catalyseur m ³	Volume délivrée du catalyseur m ³	Durée de vie ans
Hydrogénation	01-R-201	TK-250	5 anneaux	30	30,9	5
Absorption H ₂ S	01-R-202A/B	HTZ-5	4	2x28	57,7	2x1
Reforming primaire	01-H-201	R-67R-7H R-67-7H	16x11	7,6 43,3	8,0 45,5	5
Reforming Secondaire	01-R-203	RKS-2 RKS-2-7H RKS-2	25/11x20 20x18 25/11x20	4,7 35,6 4,7	9,7 36,7	>10
HTS	01-R-204	SK-201-2	6X6	68,1	70,1	5
LTS	01-R-205	LSK LK-821-2	4,5x4,5 4,5x3,4	8,5 122,5	8,8 126,2	5
Methanation	01-R-301	PK-7R	5 anneaux	32,6	33,6	10
Synthese d'ammoniac	01-R-501	KM1R KM1	1,5-3	22,0 68,1	23,1 71,5	>10

Forme de catalyseur du reforming primaire:**a) Forme du catalyseur****b) entassement du catalyseur****Désignation: R-67R-7H/R-67-7H catalyseur du reforming primaire:**

Type de catalyseur	R-67R-7H	R-67-7H	NiO = 15-20 % w/w MgO = 20-25 % w/w Al ₂ O ₃ = 55-60 % w/w
Size en mm	16x11	16x11	
Volume installée	7.6	43.3	
Volume total	50.9		

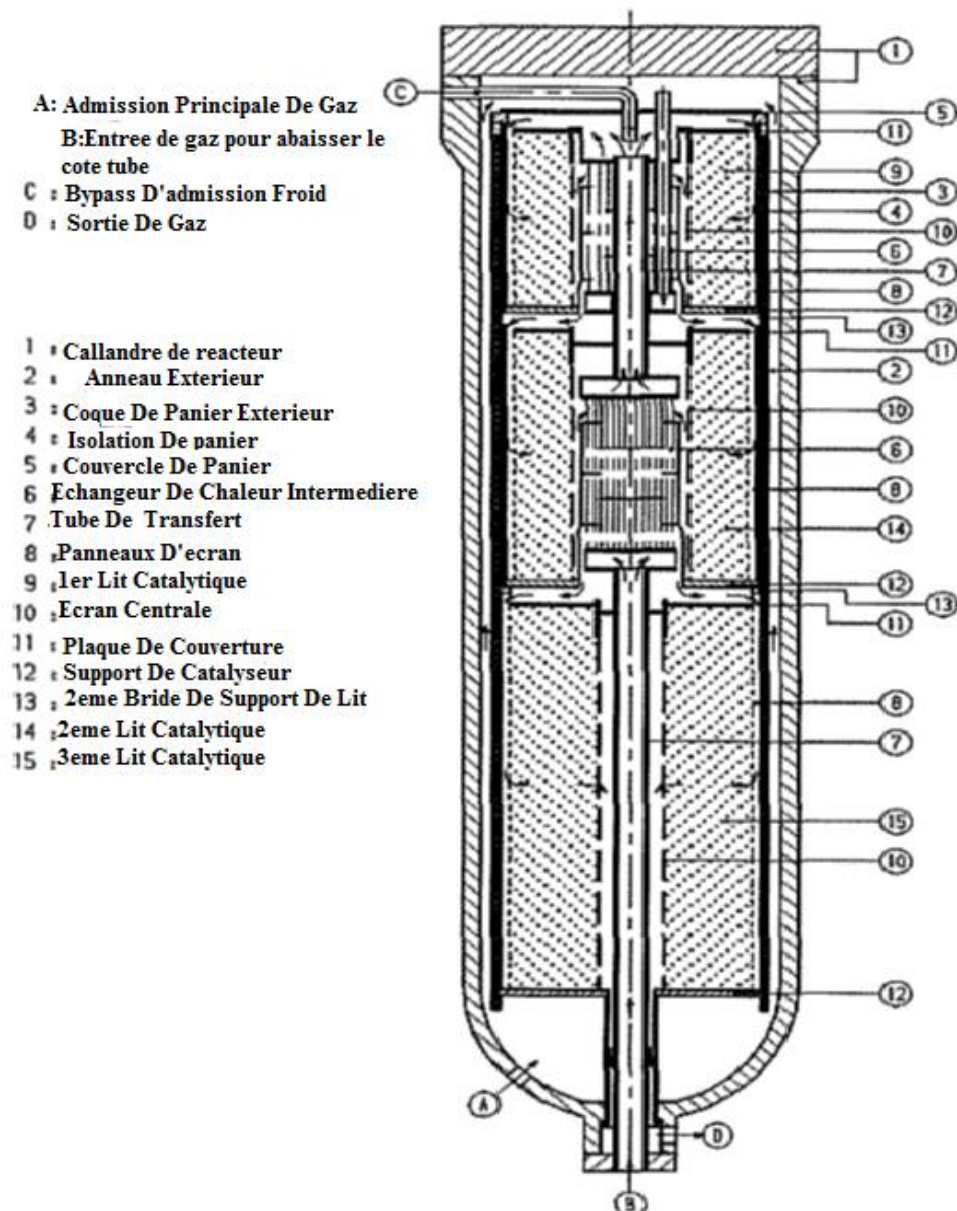
Le four de reforming**La chambre de radiation**

Longueur interne/externe mm	38.870/39.490
Hauteur interne/ externe mm	13.000/13.620
Largeur interne/externe mm	2.070/2.690

Les tubes catalytiques:

Nombre de tubes	288
OD / ID mm	131.6 / 152
Espace entre les tubes(centre-centre) mm	250
Longueur de tube mm	13.000
Température du paroi de tube °C (Design)	891
Durée de vie (heure)	100.000
Code design	API-530

S-300 Converteur De Synthèse D'ammoniac



Converteur De Synthèse D'ammoniac-Serie 300-Topsoe -Flux Radial

Annexe : Pouvoir calorifique inferieur de gaz naturel algérien

Composition	PCIi kcal/kmole
$C H_4$	191290
$C_2 H_6$	340530
$C_3 H_8$	487580
$iC_4 H_{10}$	632520
$nC_4 H_{10}$	634120
$iC_5 H_{12}$	780120
$nC_5 H_{12}$	782040
$C_6 H_{14}$	928930
He	
N_2	
CO_2	