



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de DOCTORAT D'ÉTAT

Spécialité : Génie Climatique

Présentée par:

GOMRI Rabah

Thème

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

Directeur de thèse : Pr. BOUMAZA Mourad
Co-Directeur de thèse : Dr. ROUABAH Mohamed Salah

Soutenue le 22/06/2006.

JURY:

Président:	Pr. BELHAMRI A.	(Université Mentouri, Constantine)
Rapporteur:	Dr. ROUABAH M.S.	(Université Mentouri, Constantine)
Examineur:	Pr. KADJA M.	(Université Mentouri, Constantine)
Examineur:	Dr. BOUKEFFA D.	(Centre Universitaire O-E-Bouaghi)
Examineur:	Dr. SAOULI S.	(Université de Ouargla)
Invité:	Dr. ZID S.	(Université Mentouri, Constantine)

C ROGRAMME: DISTRIBUTION DU FLUX DE CHALEUR ET DE LA
C TEMPERATURE DE PAROI D'UN TUBE DE REFORMING PRIMAIRE

```
REAL LimbdaCH4,LimbdaH2O,LimbdaCO,LimbdaCO2,  
1LimbdaH2,LimbdaN2,MuCH4,MuH2O,MuCO,MuCO2,MuH2,MuN2,  
1MH2,MH2O,MCH4,MCO,MCO2,MN2,Limbdagg,Mugg,Mm,  
1Limbdag,Mug,Limbdap,Lg,Ntube,Kpch4,Kpco  
DIMENSION Mugg(6), Limbdagg(6),Mm(6),X(6),Phimu(6,6),Philim(6,6)  
1,TTe(12000),qct(12000),TTP(12000),PP(12000),Haut(12000),  
1resultCH4(12000),ReLg(24),ReQ(24),ReH2(24),ReCH4(24),ReCO(24),  
1ReCO2(24),ReN2(24),ReDebH2(24),ReTf(24),ReTpc(24),ReP(24),  
1ReGm(24),ReZ(24),reHauteur(24),ReDeltaTi(24),ReDeltaHRch4(24),  
1ReA(24),ReRocat(24),ReDeltaHRco(24),RerCH4(24),RerCO(24),ReTp(24)  
,  
1Reqm2(24)  
Open(1,file='resultats.xls',status='old')  
SOMphiMu= 0.0  
SOMphiLim= 0.0  
SOMMug= 0.0  
SOMLim=0.0  
Q=0.0  
DeltaTi=0.0  
DeltaZZ=0.002  
C       Vide du lit Catyalytique (EPS)  
EPS=0.55  
C       Constante des gaz parfait Kcal/Kmol.k  
R=8.314  
C       masse volumique du lit catalytique Kg/m3  
Rocat=1280.0  
C       Diametre d'une particule catalyseur Dp en (m)  
Dp=13.298E-3  
C       Temerature de reference - standard en °C  
Tr=25.0  
C       Temperature du melange gazeux a l'entree du four en (°C)  
Te=524.0  
C       Pression du melange gazeux a l'entree du four en (Bar)  
P=31.0  
C       Nombre de tube Ntube  
Ntube=378  
C       Diametre Interieur des tubes (m)  
di=0.0737  
C       Epaisseur des tubes (m)  
e=0.0279  
C       Longueur chauffee des tubes  
Lg=10.200  
C       Diametre Exterieur des tubes (m)  
de=di+e  
ReLg(1)=Lg  
NKL=1  
DO 10 KL=1,NKL  
TpE=740.0  
TpS=870.0  
H25=3.0  
TPSF=10.0  
C       Masse molaire  
DATA MH2,MH2O,MCH4,MCO,MCO2,MN2  
1/2.02,18.02,16.04,28.01,44.01,28.01/  
C       Enthalpie stantards de formation [KJ/mol]  
DATA Hf0H2,Hf0H2O,Hf0CH4,Hf0CO,Hf0CO2,Hf0N2/0.0,-241.830,-74.870,  
1-110.530,-393.520,0.0/  
C       Coefficients des capacites thermiques  
C       Hydrogene  
DATA AH2,BH2,CH2,DH2,EH2/33.1078,-11.5080,11.6093,-2.8444,  
1-0.159665/  
C       Vapeur d'eau  
DATA AH2O,BH2O,CH2O,DH2O,EH2O/30.0920,6.832514,6.793435,-2.534480
```

```

'
10.082139/
C Méthane
  DATA ACH4,BCH4,CCH4,DCH4,ECH4/-0.703029,108.4773,-42.52157,
15.862788,0.678565/
C Monoxyde de carbon
  DATA ACO,BCO,CCO,DCO,ECO/25.56759,6.096130,4.054656,-2.671301,
10.131021/
C Dioxyde de carbon
  DATA ACO2,BCO2,CCO2,DCO2,ECO2/24.99735,55.18696,-33.69137,7.94838
7
1,-0.136638/
C Azote
  DATA AN2,BN2,CN2,DN2,EN2/26.092,2.218801,-1.976141,0.159274,
10.044434/
C Coefficients des conductivités thermiques [W/m.K]
  DATA ALimbdACH4, BLimbdACH4, ALimbdAH2O, BLimbdAH2O, ALimbdACO,
1BLimbdACO, ALimbdACO2, BLimbdACO2, ALimbdAH2, BLimbdAH2,
1ALimbdAN2, BlimbdAN2/12.9,1.3834,6.92,1.3853,588.2,0.6736,87.7,
10.9686,2026.7,0.7943,287.0,0.7879/
C Coefficients des Masse molaire
  DATA ARoCH4, BRoCH4, ARoH2O, BRoH2O, ARoCO, BRoCO, ARoCO2,
1BRoCO2, ARoH2, BRoH2, ARoN2, BRoN2/690.115,-1.07915,523.87,
1-1.0528,341.66,-0.9937,397.07,-1.0147,329.95,-0.9875,
1341.59,-0.9936/
C Coefficients des viscosités dynamiques
  DATA AMuCH4, BMuCH4, AMuH2O, BMuH2O, AMuCO, BMuCO, AMuCO2,
1BMuCO2, AMuH2, BMuH2, AMuN2, BMuN2/0.1825,0.7310,0.0258,1.0549,
10.4789,0.6428,0.27845,0.72375,0.19618,0.6712,0.46765,0.65007/
C Debit du gaz (m3N/h)
  Debitgaz=68.0
C Composition du débit d'alimentation en (Kg/h)
  Debit1CH4=(debitgaz*MCH4*0.92)/22.41
  Debit1CO2=(debitgaz*MCO2*0.00234)/22.41
  Debit1H2 =(debitgaz*MH2*0.01566)/22.41
  Debit1CO =(debitgaz*MCO*0.0)/22.41
  Debit1N2 =(debitgaz*MN2*0.062)/22.41
C Debit de la vapeur d'eau (Kg/h)
  Debit1H2O=150.95
C Calcul du nombre de mole de carbone dans le mélange
C d'alimentation du four[SomCarb]
  SomCarb=(Debit1CH4*1)/MCH4
C Calcul du rapport vapeur d'eau/carbone en moles [Z]
  Z=(Debit1H2O/MH2O)/SomCarb
  NNp=ReLg(KL)/DeltaZZ
  T0=(tr+273.15)/1000.0
  TTe(1)=te
  Haut(1)=0.0
  DO 20 IJ=1,NNp+1
    IF (Haut(IJ).EQ.0.0) THEN
      DeltaZ=0.0
    ELSE
      DeltaZ=DeltaZZ
    ENDIF
    TTeIJ1=TTe(IJ)+273.15
    T1=TTeIJ1/1000.0
    T=TTeIJ1
    Tg=T
  Hauteur=Haut(IJ)
C Température de paroi du tube
  IF (Hauteur.LE.H25) THEN
    Tp=-15*(Hauteur**2)+((TpS-TpE+TPSF+15*(H25**2))/H25)*Hauteur+
1 TpE+273.15
  ELSE
    Tp=(-TPSF/(ReLg(KL)-H25))*Hauteur+TpS+TPSF*ReLg(KL)/(ReLg(KL))
-
1 H25)+273.15

```

```

ENDIF
C   TP=900+273.15
C   Tp=((TpS-TpE)/ReLg(KL))*Hauteur+TpE+273.15
Tpc=Tp-273.15
TTP(IJ)=Tpc
Tch4=TTe(IJ)+273.15
Tco=TTe(IJ)+273.15
C   Conductivité thermique des tubes porte catalyseur Limbdap(W/m.K)
Limbdap=10.738+0.0242*Tp
C   Composition du débit d'alimentation en (Kmol/h)
Debim1CH4=(Debit1CH4/MCH4)
Debim1H2O=(Debit1H2O/MH2O)
Debim1H2=(Debit1H2/MH2)
Debim1CO=(Debit1CO/MCO)
Debim1CO2=(Debit1CO2/MCO2)
Debim1N2=(Debit1N2/MN2)
C   Débit massique du gaz sec à l'entrée du four (Somsecl) en (Kg/h)
SOMsecl=Debit1CH4+Debit1H2+Debit1CO+Debit1CO2+Debit1N2
C   Débit massique total à l'entrée du four (Somhum1) en (Kg/h)
SOMMhumidel=Debit1CH4+Debit1H2O+Debit1CO+Debit1CO2+Debit1N2
1+Debit1H2
C   Débit molaire gaz sec à l'entrée du four (Sommsecl) en (Kmol/h)
SOMMsecl=Debim1H2+Debim1CH4+Debim1CO+Debim1CO2+Debim1N2
C   Débit molaire total à l'entrée du four (Sommhum1) en (Kmol/h)
SOMMhum1=Debim1H2+Debim1CH4+Debim1CO+Debim1CO2+Debim1N2+Debim1H2O
C   Fraction molaire dans le mélange sec à l'entrée du four
FrsM1H2=Debim1H2/SOMMsecl
FrsM1CH4=Debim1CH4/SOMMsecl
FrsM1CO=Debim1CO/SOMMsecl
FrsM1CO2=Debim1CO2/SOMMsecl
FrsM1N2=Debim1N2/SOMMsecl
C   Fraction molaire dans le mélange total (humide) à l'entrée du four
FrhM1H2=Debim1H2/SOMMhum1
FrhM1H2O=Debim1H2O/SOMMhum1
FrhM1CH4=Debim1CH4/SOMMhum1
FrhM1CO=Debim1CO/SOMMhum1
FrhM1CO2=Debim1CO2/SOMMhum1
FrhM1N2=Debim1N2/SOMMhum1
C   Fraction massique dans le mélange total (humide) à l'entrée du four
Frh1CH4=Debit1CH4/SOMMhumidel
Frh1H2O=Debit1H2O/SOMMhumidel
Frh1CO=Debit1CO/SOMMhumidel
Frh1CO2=Debit1CO2/SOMMhumidel
Frh1H2=Debit1H2/SOMMhumidel
Frh1N2=Debit1N2/SOMMhumidel
C   Pression partielle des constituants du mélange gazeux
PCH4=P*FrhM1CH4
PH2O=P*FrhM1H2O
PCO=P*FrhM1CO
PCO2=P*FrhM1CO2
PH2=P*FrhM1H2
PN2=P*FrhM1N2
C   Calcul de la pression total
P=PCH4+PH2O+PCO+PCO2+PH2+PN2
Kpch4=1.198E+13*EXP(-26830.0/Tch4)
Kpco=1.767E-2*EXP(4400.0/Tco)
rCH4=(P**(-0.5))*(pCH4-(pCO*(pH2**3)))/
1(Kpch4*pH2O))*(EXP(-92500.0/(R*TTeIJ1)))
Debim2CH4=Debim1CH4+A*Rocat*(-rCH4) *DeltaZ
Debim2H2O=Debim1H2O+A*Rocat*(-rCH4-rCO) *DeltaZ
Debim2H2=Debim1H2+A*Rocat*(3*rCH4+rCO)*DeltaZ
Debim2CO=Debim1CO+A*Rocat*(rCH4-rCO) *DeltaZ
Debim2CO2=Debim1CO2+A*Rocat*(rCO) *DeltaZ
Debim2N2=Debim1N2
C   Composition du débit à la sortie en Kg/h

```

```

Debit2CH4=(Debim2CH4*MCH4)
Debit2H2O=(Debim2H2O*MH2O)
Debit2H2 =(Debim2H2 *MH2)
Debit2CO =(Debim2CO *MCO)
Debit2CO2=(Debim2CO2*MCO2)
Debit2N2 =(Debim2N2 *MN2)
C Débit massique du gaz sec à la sortie (Somsec2) en Kg/h
SOMsec2=Debit2CH4+Debit2H2+Debit2CO+Debit2CO2+Debit2N2
C Débit massique total à la sortie (Somhum2) en Kg/h
SOMhum2=Debit2CH4+Debit2H2O+Debit2H2+Debit2CO+Debit2CO2+Debit2N2
C Débit molaire gaz sec à la sortie (Sommsec2) en Kmol/h
SOMMsec2=Debim2H2+Debim2CH4+Debim2CO+Debim2CO2+Debim2N2
C Débit molaire total à la sortie (Sommhum2) en Kmol/h
SOMMhum2=Debim2H2+Debim2CH4+Debim2CO+Debim2CO2+Debim2H2O+Debim2N2
C Fraction molaire dans le mélange sec la sortie
FrsM2H2 =Debim2H2/SOMMsec2
FrsM2CH4=Debim2CH4/SOMMsec2
FrsM2CO =Debim2CO/SOMMsec2
FrsM2CO2=Debim2CO2/SOMMsec2
FrsM2N2 =Debim2N2/SOMMsec2
C Fraction molaire dans le mélange total (humide) la sortie
FrhM2H2 =Debim2H2/SOMMhum2
FrhM2H2O=Debim2H2O/SOMMhum2
FrhM2CH4=Debim2CH4/SOMMhum2
FrhM2CO =Debim2CO/SOMMhum2
FrhM2CO2=Debim2CO2/SOMMhum2
FrhM2N2 =Debim2N2/SOMMhum2
C Calcul du débit par unité de surface (Kg/s.m2)
A=(3.14*di*di)/4.0
Gm=(Debit1CH4+Debit1H2O+Debit1CO+Debit1CO2+Debit1H2+Debit1N2)/
1(3600.0*A)
C Calcul des chaleurs spécifiques [KJ/Kg.K]
CpCH4=(ACH4+(BCH4*T1)+(CCH4*(T1**2)))+(DCH4*(T1**3))+ECH4/(T1**2))
1/MCH4
CpH2O=(AH2O+(BH2O*T1)+(CH2O*(T1**2)))+(DH2O*(T1**3))+EH2O/(T1**2))
1/MH2O
CpCO2=(ACO2+(BCO2*T1)+(CCO2*(T1**2)))+(DCO2*(T1**3))+ECO2/(T1**2))
1/MCO2
CpN2=(AN2+(BN2*T1)+(CN2*(T1**2)))+(DN2*(T1**3))+EN2/(T1**2))/MN2
CpH2=(AH2+(BH2*T1)+(CH2*(T1**2)))+(DH2*(T1**3))+EH2/(T1**2))/MH2
CpCO=(ACO+(BCO*T1)+(CCO*(T1**2)))+(DCO*(T1**3))+ECO/(T1**2))/MCO
C Calcul de la conductivité thermique [W/m.K]
LimbdaCH4=ALimbdaCH4*(T**BLimbdaCH4)*1E-6
LimbdaH2O=ALimbdaH2O*(T**BLimbdaH2O)*1E-6
LimbdaCO =ALimbdaCO*(T**BLimbdaCO) *1E-6
LimbdaCO2=ALimbdaCO2*(T**BLimbdaCO2)*1E-6
LimbdaH2 =ALimbdaH2*(T**BLimbdaH2) *1E-6
LimbdaN2 =ALimbdaN2*(T**BLimbdaN2) *1E-6
C Calcul des viscosités dynamiques [Pa.s]
MuCH4=AMuCH4*(T**BMuCH4)*1E-6
MuH2O=AMuH2O*(T**BMuH2O)*1E-6
MuCO =AMuCO*(T**BMuCO) *1E-6
MuCO2=AMuCO2*(T**BMuCO2)*1E-6
MuH2 =AMuH2*(T**BMuH2) *1E-6
MuN2 =AMuN2*(T**BMuN2) *1E-6
C Calcul des Masse volumiques (Kg/m3)]
RoCH4=ARoCH4*(T**BRoCH4)*MCH4
RoH2O=ARoH2O*(T**BRoH2O)*MH2O
RoCO =ARoCO*(T**BRoCO)* MCO
RoCO2=ARoCO2*(T**BRoCO2)*MCO2
RoH2 =ARoH2*(T**BRoH2)* MH2
RoN2 =ARoN2*(T**BRoN2)* MN2
DO 30 I=1,6
DO 40 J=1,6
Mugg(1)=MuCH4
Mugg(2)=MuH2O

```

```

Mugg(3)=MuCO
Mugg(4)=MuCO2
Mugg(5)=MuH2
Mugg(6)=MuN2
  Limbdagg(1)=Limbdach4
  Limbdagg(2)=Limbdah2o
  Limbdagg(3)=Limbdaco
  Limbdagg(4)=Limbdaco2
  Limbdagg(5)=Limbdah2
  Limbdagg(6)=Limbdan2
  Mm(1)=MCH4
  Mm(2)=MH2O
  Mm(3)=MCO
  Mm(4)=MCO2
  Mm(5)=MH2
  Mm(6)=MN2
  X(1)=Frhm1CH4
  X(2)=Frhm1H2O
  X(3)=Frhm1CO
  X(4)=Frhm1CO2
  X(5)=Frhm1H2
  X(6)=Frhm1N2
  Phimu(I,J)=(1.0/(8.0**0.5))*((1+Mm(I)/Mm(J))**(-0.5))*
1((1+((Mugg(I)/Mugg(J))**(0.5))*((Mm(J)/Mm(I))**(0.25))))**2)
  Philim(I,J)=Phimu(I,J)
  SOMphiMu= SOMphiMu+ Phimu(I,J)*X(J)
  SOMphiLim=SOMphiLim+PhiLim(I,J)*X(J)
40  CONTINUE
  SOMMug= SOMMug+(X(I)*Mugg(I))/SOMphiMu
  SOMLim= SOMLim+(X(I)*Limbdagg(I))/SOMphiLim
30  CONTINUE
  Mug=SOMMug
  Limbdag=SOMLim
  Cpg=(Frh1CH4*CpCH4+Frh1H2O*CpH2O+Frh1H2*CpH2+
1Frh1CO*CpCO+Frh1CO2*CpCO2+Frh1N2*CpN2)
  Rogaz=(Frh1CH4*RoCH4+Frh1H2O*RoH2O+Frh1H2*RoH2+
1Frh1CO*RoCO+Frh1CO2*RoCO2+Frh1N2*RoN2)
  Re=(Dp*Gm)/Mug
  Pr=(Cpg*Mug*1000.0)/Limbdag
C  Calcul du coefficient d'échange de chaleur
  U1=(di/(2.0*Limbdap))*(ALOG(de/di))
  U2=1.0/((0.45*Limbdag/Dp)*(2.58*(Re**(1.0/3.0))*(Pr**(1.0/3.0))+
10.094*(Re**0.8)*(Pr**0.4)))
  U=1.0/(U1+U2)
  qct(IJ)=U*(Tp-Tg)
C  Quantité de chaleur échangée en [W]
  Q=Q+3.14*di*DeltaZZ*qct(IJ)
  qm2=(Q/(3.14*di*ReLg(KL)))/1000.0
C  Calcul de SomFCp en (KJ/h.K)
  SomFCp=(Debim2CH4*CpCH4*MCH4+Debim2H2O*CpH2O*MH2O+
1Debim2H2*CpH2*MH2+Debim2CO*CpCO*MCO+Debim2CO2*CpCO2*MCO2+
1Debim2N2*CpN2*MN2)
C  Calcul des enthalpies à t1 (KJ/mol)
  Hft1CH4=Hf0CH4+ACH4*t1+(BCH4*(t1**2))/2+(CCH4*(t1**3))/3+
1(DCH4*(t1**4))/4-ECH4/t1-(ACH4*t0+(BCH4*(t0**2))/2
1+(CCH4*(t0**3))/3+(DCH4*(t0**4))/4-ECH4/t0)
  Hft1H2O=Hf0H2O+AH2O*t1+(BH2O*(t1**2))/2+(CH2O*(t1**3))/3+
1(DH2O*(t1**4))/4-EH2O/t1-(AH2O*t0+(BH2O*(t0**2))/2+
1(CH2O*(t0**3))/3+(DH2O*(t0**4))/4-EH2O/t0)
  Hft1N2=Hf0N2+AN2*t1+(BN2*(t1**2))/2+(CN2*(t1**3))/3+
1(DN2*(t1**4))/4-EN2/t1-(AN2*t0+(BN2*(t0**2))/2
1+(CN2*(t0**3))/3+(DN2*(t0**4))/4-EN2/t0)
  Hft1H2=Hf0H2+AH2*t1+(BH2*(t1**2))/2+(CH2*(t1**3))/3+
1(DH2*(t1**4))/4-EH2/t1-(AH2*t0+(BH2*(t0**2))/2+
1(CH2*(t0**3))/3+(DH2*(t0**4))/4-EH2/t0)
  Hft1CO2=Hf0CO2+ACO2*t1+(BCO2*(t1**2))/2+(CCO2*(t1**3))/3+
1(DCO2*(t1**4))/4-ECO2/t1-(ACO2*t0+(BCO2*(t0**2))/2+

```

```

1(CCO2*(t0**3))/3+(DCO2*(t0**4))/4-ECO2/t0)
      Hft1CO=Hf0CO+ACO*t1+(BCO*(t1**2))/2+(CCO*(t1**3))/3+
1(DCO*(t1**4))/4-ECO/t1-(ACO*t0+(BCO*(t0**2))/2+(CCO*
1(t0**3))/3+(DCO*(t0**4))/4-ECO/t0)
C      Calcul de delta CH4 (reaction 1) (KJ/Kmol)
      DeltaHRch4=((3*Hft1H2+Hft1CO)-(Hft1CH4+Hft1H2O))*1000.0
C      Calcul de delta CO (reaction 2) (KJ/Kmol)
      DeltaHRco=((Hft1H2+Hft1CO2)-(Hft1H2O+Hft1CO))*1000.0
C      Calcul de Deltati en (K)
      Deltati=((3.14*di*DeltaZZ*qct(IJ)*3600.0/1000.0)+
1(-DeltaHRch4*rCH4*A*Rocat-DeltaHRco*rCO*A*Rocat)*DeltaZZ)/(SomFCp
)
      Debit1CH4=Debit2CH4
      Debit1H2O=Debit2H2O
      Debit1H2 =Debit2H2
      Debit1CO =Debit2CO
      Debit1CO2=Debit2CO2
      Debit1N2 =Debit2N2
      Debim1CH4=Debim2CH4
      Debim1H2O=Debim2H2O
      Debim1H2 =Debim2H2
      Debim1CO =Debim2CO
      Debim1CO2=Debim2CO2
      Debim1N2 =Debim2N2
C      Calcul de la perte de chage en (bar)
      DeltaP=((150.0*Mug*Gm*((1-EPS)**2))/(Rogaz*(Dp**2)*(EPS**3))
1+(1.75*(Gm**2)*(1-EPS))/(Dp*(EPS**3)*Rogaz))*DeltaZ*1E-5
      P=P-DeltaP
      PP(IJ)=P
      Tf=TTe(IJ)
      ReQ(KL)=Q
      ReCH4(KL)=FrsM2CH4
      ReDebH2(KL)=Debim2H2
      ReH2(KL)=FrsM2H2
      ReCO(KL)=FrsM2CO
      ReCO2(KL)=FrsM2CO2
      ReN2(KL)=FrsM2N2
      ReTf(KL)=Tf
      ReP(KL)=P
      ReDeltaTi(KL)=DeltaTi
      ReDeltaHRch4(KL)=DeltaHRch4
      ReDeltaHRco(KL)=DeltaHRco
      RerCH4(KL)=rCH4
      RerCO(KL)=rCO
      ReTpc(KL)=Tpc
      Reqm2(KL)=qm2
      reHauteur(KL)=Hauteur
      ReA(KL)=A
      ReZ(KL)=Z
      ReRocat(KL)=Rocat
      ReTp(KL)=Tp
      ReGm(KL)=Gm

      IF(Deltati.GT.0.0) THEN
          GOTO 50
      ELSE
          GOTO 600
      ENDIF
50      Haut(IJ+1)=Haut(IJ)+DeltaZZ
      TTe(IJ+1)=TTe(IJ)+DeltaTi
      resultCH4(IJ)=FrsM2CH4
      IF(Haut(IJ+1).GT.ReLg(KL)) THEN
          GOTO 70
      ELSE
          GOTO 20
      ENDIF
20      CONTINUE

```

```

70      print*, '*****'
Print*, 'P          Tf          Tpc          Lg'
print*, P, Tf, Tpc, Lg
print*, '*****'
Print*, 'DeltaTi          Z          Debim2H2'
print*, DeltaTi, Z, Debim2H2
print*, '*****'
print*, '  Q          qm2'
print*, Q, qm2
print*, '*****'
print*, '  FrsM2H2          FrsM2CH4          FrsM2CO          FrsM2CO2'

print*, FrsM2H2, FrsM2CH4, FrsM2CO, FrsM2CO2
print*, ''
print*, '  FrsM2N2'
print*, FrsM2N2
print*, '*****'
ReLg(KL+1)=ReLg(KL)+1
P=31.0
SOMphiMu= 0.0
SOMphiLim= 0.0
SOMMug= 0.0
SOMLim=0.0
Q=0.0
DeltaTi=0.0
10      CONTINUE
DO 80  KL=1, NKL
write (1,90) di, e, ReLg(KL), ReQ(KL), ReH2(KL), ReCH4(KL), ReCO(KL),
1ReCO2(KL), ReN2(KL), ReDebH2(KL), ReTf(KL), ReTpc(KL), ReP(KL),
1ReGm(KL), ReZ(KL), reHauteur(KL), ReDeltaTi(KL), ReDeltaHRch4(KL),
1ReDeltaHRco(KL), ReA(KL), ReRocat(KL), RerCH4(KL), RerCO(KL),
1ReTp(KL), Reqm2(KL), de
90      FORMAT(25(1x, f14.6))
80      CONTINUE
GOTO 100
60      print*, '*****'

print*, 'pas de solution:Changer le(s) parametres di-de-Mgaz-Meau'
print*, '*****'

print*, 'Re  Z'
print*, Re, Z
100     Stop
End

```

Avant-propos

Je tiens à remercier mon directeur de thèse le Professeur **Boumaza Mourad** de m'avoir donnée sa confiance pour mener à bien ce travail. J'ai particulièrement apprécié le soutien qu'il a pu m'apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'il sait mettre à disposition.

Je voudrais également remercier mon co-directeur de thèse le Docteur **Roubah Mohamed Salah**. Je suis aussi très sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la charge de rapporteur.

Mes remerciements vont aussi aux : Directeur Générale, le Directeur Technique, les Ingénieurs et les Techniciens de l'unité de production d'ammoniac d'Arzew (ASMIDAL), pour leur accueil chaleureux et leur rôle essentiel dans l'aboutissement de ce sujet de recherche.

Je remercie le Professeur **Belhamri Azeddine**, le Professeur **Kadja Mahfoud**, le Docteur **Boukeffa Djamel**, le Docteur **Saouli Salah** et le Docteur **Zid Said** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	i
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	xii
NOMENCLATURE	xiii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR VAPO- REFORMAGE DU GAZ NATUREL	5
1.1 INTRODUCTION	5
1.2 RÉACTIONS DE REFORMAGE	7
1.3 EQUIPEMENT DU REFORMAGE	9
1.4 CONCEPTIONS DES FOURS DE REFORMAGE	9
1.4.1 TUBES DE REFORMAGES	9
1.4.2 SUPPORT DES TUBES.....	10
1.4.3 LES LIAISONS	10
1.4.4 LES BRULEURS	10
1.4.5 ZONE DE CONVECTION	11
1.4.6 TECHNOLOGIE DES FOUR DE REFORMAGE	11
1.4.7 LE FOUR PULLMAN KELLOGG	12
1.4.8 CATALYSEUR	14
1.5 REFORMING PRIMAIRE DE L'UNITE (II) d'ASMIDAL – ARZEW (ALGERIE)	16
1.6 ANALYSE DU REFORMING PRIMAIRE DE L'UNITE (II) D'ARZEW	21
1.6.1 LES CATALYSEURS DE REFORMING PRIMAIRE	21
1.6.2 CONSOMMATION DU GAZ NATUREL	23
CHAPITRE 2 : SIMULATION DU REFORMING PRIMAIRE	26
2.1 INTRODUCTION	26
2.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	26
2.3 CONDITIONS OPÉRATOIRES	29
2.4 CALCUL DU RAPPORT VAPEUR D'EAU/CARBONE (V/C)	29
2.5 SIMULATION DU REFORMING PRIMAIRE	30
2.6 SIMULATION DE LA PARTIE RADIATION - COTE PROCESSUS	32
2.6.1 BILAN THERMIQUE D'UN TUBE DE REFORMING PRIMAIRE	33
2.6.2 BILAN MASSIQUE D'UN TUBE DE REFORMING PRIMAIRE	36

2.6.3	CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRES	39
2.6.4	RÉSOLUTION DU SYSTÈME D'ÉQUATIONS	41
2.7	ORGANIGRAMME DU MODEL	42
	CHAPITRE 3 : DISCUSSION DES RÉSULTATS DE LA SIMULATION	47
3.1	INTRODUCTION	47
3.2	VALIDATION DU MODEL	47
3.2.1	COMPOSITION DU MELANGE	48
3.2.2	QUANTITE DE CHALEUR	50
3.2.3	QUANTITE D'HYDROGÈNE	50
3.2.4	CONCLUSION	51
3.3	ANALYSE DE LA VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR	51
3.3.1	VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Me'.....	51
3.3.2	VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'P'	56
3.3.3	VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Ts'	58
3.3.4	VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Z'	63
3.3.5	VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Te'	69
3.4	VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRODUITE	71
3.4.1	VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Me'	71
3.4.2	VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'P'	76
3.4.3	VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Ts'	78
3.4.4	VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Z'	81
3.4.5	VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Te'.....	85
3.5	VARIATION DU METHANE NON CONVERTI	87
3.5.1	VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Me'	87
3.5.2	VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'P'	89
3.5.3	VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Ts'	91
3.5.4	VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Z'	93
3.5.5	VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Te'	100
3.6	CONCLUSIONS	101
3.6.1	RAPPORT VAPEUR D'EAU/CARBONE (V/C)	101
3.6.2	LA PRESSION	102
3.6.3	LA TEMPERATURE 'Ts'	102
3.6.4	LA TEMPERATURE 'Te'	103
	CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT DE CORRELATIONS POUR LE CALCUL DE LA	
	QUANTITE DE CHALEUR ET LA QUANTITE D'HYDROGENE	104
4.1	INTRODUCTION	104
4.2	CALCUL DE LA QUANTITE DE CHALEUR	104
4.3	CALCUL DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRODDUITE	108

4.4	CONCLUSIONS	111
CHAPITRE 5 : DISTRIBUTION DU FLUX DE CHALEUR ET DE LA TEMPERATURE DE PAROI DU TUBE		112
5.1	INTRODUCTION	112
5.2	MODEL DU REFORMING PRIMAIRE	113
5.2.1	BILAN MASSIQUE	113
5.2.2	BILAN ENERGETIQUE	116
5.2.3	BILAN DE LA QUANTITE DE MOUVEMENT	118
5.2.4	MODELE CINETIQUE	119
5.2.5	PROPRITES THERMOPHYSIQUE	119
5.2.6	TEMPERATURE SUPERFICIEL DE LA PAROI DU TUBE	120
5.3	PROCEDURE DE CALCUL	121
5.4	RESULTATS	123
5.4.1	VALIDATION DU MODEL	123
5.4.2	INFLUENCE DU PROFIL DE TEMPRATURE DE PAROI DE TUBE SUR LE PROFIL DU FLUX DE CHALEUR	128
5.4.3	ANALYSE DE L'INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU TUBE SUR LES PERFORMANCES D'UN TUBE DE REFORMING	132
5.4.4	INFLUENCE DU DIAMETRE INTERIEUR ET L'EPAISSEUR DES TUBES SUR LES PERFORMANCES D'UN TUBE DE REFORMING	140
5.4.5	INFLUENCE DU DIAMETRE INTERIEUR ET L'EPAISSEUR DES TUBES SUR LES PROFILS DU FLUX DE CHALEUR	143
5.5	CONCLUSIONS	147
CHAPITRE 6 : COMPARAISON THERMODYNAMIQUE DE DEUX PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE :		
• PAR REFORMAGE A LA VAPEUR DU GAZ NATUREL		
• PAR UN PROCEDE THERMOCHIMIQUE SOLAIRE		149
6.1	INTRODUCTION	149
6.2	PRODUCTION D'AMMONIAC PAR REFORMAGE DU GAZ NATUREL	150
6.2.1	REFORMAGE A LA VAPEUR POUR LA PRODUCTION DU DE L'HYDROG7NE	150
6.2.2	PRODUCTION D'AMMONIAC	150
6.2.3	RESULTATS	151
6.3	PROCESSUS THERMOCHIMIQUE SOLAIRE	151
6.3.1	DESCRIPTION DU PROCEDE	152
6.3.2	LES REACTEURS CHIMIQUES SOLAIRES	154
6.3.3	ETABLISSEMENT DU BILAN EXERGETIQUE	157
6.3.4	CALCUL DES EFFICACITES ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE	159
6.4	RESULTATS	160

6.4.1	VARIATION DE L'EFFICACITE THERMIQUE DU RECEPTEUR	160
6.4.2	RESULTATS DE L'ANALYSE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE	161
6.4.3	VARIATION DE L'EXERGIE DETRUIE EN FONCTION DU TAUX DE FORMATION DE ZnO DANS LA TREMPE	163
6.4.4	VARIATION DE L'EXERGIE DETRUIE EN FONCTION DE L'EFFICACITE THERMIQUE DU RECEPTEUR	165
6.4.5	ANALYSE EXERGETIQUE DU SYSTEME: CONCENTRATEUR-RECEPTEUR- REACTEUR	166
6.5	EFFICACITÉS GLOBALES POUR LA PRODUCTION D'AMMONIAC	168
6.6	CONCLUSIONS	169
	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	170
	BIBLIOGRAPHIE	175
	ANNEXE A-1	181
	ANNEXE A-2	204
	ANNEXE A-3	205
	ANNEXE A-4	212
	ANNEXE A-5	217
	ANNEXE A-6	218

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Section radiante du four Pullman Kellogg.	13
Figure 1.2 :	Schéma du reforming primaire.....	19
Figure 1.3 :	Schéma du Reforming Primaire.....	20
Figure 1.4 :	Production d'ammoniac en tonne en fonction du type de catalyseur du reforming primaire.....	23
Figure 1.5 :	Gaz naturel de processus (production de gaz de synthèse) utilisé pour produire une tonne d'ammoniac.	25
Figure 2.1 :	Algorithme de simulation de la partie radiation du four de reforming Primaire.....	31
Figure 2.2 :	Algorithme de simulation de la partie radiation du reforming primaire	32
Figure 2.3 :	Tube catalytique du reforming primaire	33
Figure 2.4 :	Organigramme du modèle.....	46
Figure 3.1 :	Composition du mélange sec à la sortie du four (le 20/02/1998)	48
Figure 3.2 :	Composition du mélange sec à la sortie du four (le 03/03/1998)	48
Figure 3.3 :	Composition du mélange sec à la sortie du four (le 19/03/1998)	49
Figure 3.4 :	Composition du mélange sec à la sortie du four (le 18/03/2000)	49
Figure 3.5 :	Quantité de chaleur nécessaire pour un tube porte catalyseur	50
Figure 3.6 :	Quantité d'hydrogène produite par un tube porte catalyseur.....	51
Figure 3.7 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [Ts= 760°C , Z=3, Te=520°C]... ..	52
Figure 3.8 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [Ts= 800°C , Z=3, Te=520°C]... ..	52
Figure 3.9 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [Ts= 840°C , Z=3, Te=520°C]... ..	53
Figure 3.10 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [Ts= 880°C , Z=3, Te=520°C]... ..	53
Figure 3.11 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [P=27 bar , Z=3, Te=520°C]... ..	54
Figure 3.12 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [P=31 bar , Z=3, Te=520°C]... ..	54
Figure 3.13 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [P=35 bar , Z=3, Te=520°C]... ..	55
Figure 3.14 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Me' [P=39 bar , Z=3, Te=520°C].....	55
Figure 3.15 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'P' [Me=68 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	56
Figure 3.16 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'P' [Me=204 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	57

Figure 3.17 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'P' [Me=340 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	57
Figure 3.18 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'P' [Me=476 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	58
Figure 3.19 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Ts' [Me=68 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	59
Figure 3.20 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Ts' [Me=204 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	60
Figure 3.21 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Ts' [Me=340 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	61
Figure 3.22 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Ts' [Me=476 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	62
Figure 3.23 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [Ts=760°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	63
Figure 3.24 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [Ts=800°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	64
Figure 3.25 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [Ts=840°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	65
Figure 3.26 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [Ts=900°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	66
Figure 3.27 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [P=27 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	67
Figure 3.28 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [P=31 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	67
Figure 3.29 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [P=35 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	68
Figure 3.30 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Z' [P=39 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	68
Figure 3.31 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Te' [P=31 Bars, Z=3]	69
Figure 3.32 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Te' [Ts=820°C, Z=3]	70
Figure 3.33 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Te' [Ts=820°C, P=31 Bars, Z=3]	70
Figure 3.34 :	Variation de la quantité de chaleur échangée en fonction de 'Te' [Ts=820°C, P=31 Bars, Mg=78.85 Nm ³ /h]	71
Figure 3.35 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Me' [Ts= 760°C , Z=3, Te=520°C].....	72
Figure 3.36 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Me' [Ts= 800°C , Z=3, Te=520°C].....	72

Figure 3.37 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Me' [Ts= 840°C , Z=3, Te=520°C].....	73
Figure 3.38 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Me' [Ts= 880°C , Z=3, Te=520°C].....	73
Figure 3.39 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Me' [P=27 bar, Z=3, Te=520°C].....	74
Figure 3.40 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Me' [P=31 bar, Z=3, Te=520°C].....	74
Figure 3.41 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Me' [P=35 bar, Z=3, Te=520°C].....	75
Figure 3.42 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Me' [P=39 bar, Z=3, Te=520°C].....	75
Figure 3.43 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'P' [Me=68 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	76
Figure 3.44 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'P' [Me=204 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	77
Figure 3.45 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'P' [Me=340 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	77
Figure 3.46 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'P' [Me=476 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	78
Figure 3.47 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Ts' [Me=68 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	79
Figure 3.48 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Ts' [Me=204 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	79
Figure 3.49 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Ts' [Me=340 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	80
Figure 3.50 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Ts' [Me=476 Kg/h, Mg=78.85 Nm ³ /h, Te=520°C]	80
Figure 3.51 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Z' [Ts=760°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	81
Figure 3.52:	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Z' [Ts=800°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	82
Figure 3.53 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Z' [Ts=840°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	82
Figure 3.54 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Z' [Ts=880°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	83
Figure 3.55 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Z' [P=27 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	83
Figure 3.56 :	Variation de la quantité de H2 produite en fonction de 'Z' [P=31 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	84

Figure 3.57 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Z' [P=35 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	84
Figure 3.58 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Z' [P=39 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520°C]	85
Figure 3.59 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Te' [P=31 Bars, Z=3]	86
Figure 3.60 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Te' [Ts=820°C, Z=3]	86
Figure 3.61 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Te' [Ts=820°C, P=31 Bars, Z=3]	86
Figure 3.62 :	Variation de la quantité de H ₂ produite en fonction de 'Te' [Ts=820°C, P=31 Bars, Mg=78.85 Nm ³ /h]	86
Figure 3.63 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [Ts=760°C, Z=3, Te =520 °C]	87
Figure 3.64 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [Ts=800°C, Z=3, Te =520 °C]	87
Figure 3.65 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [Ts=840°C, Z=3, Te =520 °C]	88
Figure 3.66 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [Ts=880°C, Z=3, Te =520 °C]	88
Figure 3.67 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [P=27 bar, Z=3, Te =520 °C]	88
Figure 3.68 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [P=31 bar, Z=3, Te =520 °C]	88
Figure 3.69 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [P=35 bar, Z=3, Te =520 °C]	89
Figure 3.70 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Me' [P=39 bar, Z=3, Te =520 °C]	89
Figure 3.71 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'P' [Me=68 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	90
Figure 3.72 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'P' [Me=204 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	90
Figure 3.73 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'P' [Me=340 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	90
Figure 3.74 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'P' [Me=476 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	90
Figure 3.75 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Ts' [Me=68 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	91
Figure 3.76 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Ts' [Me=68 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	92

Figure 3.77 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Ts' [Me=68 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	92
Figure 3.78 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Ts' [Me=68 kg/h, Mg=78.85Nm ³ /h, Te=520 °C]	93
Figure 3.79 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [Ts=760°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	94
Figure 3.80 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [Ts=800°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	95
Figure 3.81 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [Ts=840°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	96
Figure 3.82 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [Ts=880°C, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	97
Figure 3.83 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [P=27 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	98
Figure 3.84 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [P=31 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	98
Figure 3.85 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [P=35 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	99
Figure 3.86 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z' [P=39 bar, Mg=78.85Nm ³ /h, Te= 520 °C]	99
Figure 3.87 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Te' [P=31 Bars, Z=3]	100
Figure 3.88 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Te' [Ts=820°C, Z=3]	100
Figure 3.89 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Te' [Ts=820°C, P=31 Bars, Z=3]	101
Figure 3.90 :	Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Te' [Ts=820°C, P=31 Bars, Mg=78.85 Nm ³ /h]	101
Figure 4.1 :	Erreur relative entre les valeurs de Q _{TC} simulées et Q _{TC} corrélées [%].	106
Figure 4.2 :	Erreur relative entre les valeurs de Q _{TC} simulées et Q _{TC} corrélées [%].....	106
Figure 4.3 :	Quantité de chaleur nécessaire pour un tube catalytique (Simulation-Corrélation-Mesurée)	107
Figure 4.4 :	Erreur relative entre les valeurs de m _{H2} simulées et m _{H2} corrélées [%]	109
Figure 4.5 :	Erreur relative entre les valeurs de m _{H2} simulées et m _{H2} corrélées [%].....	110
Figure 4.6 :	Quantité d'hydrogène produite par un tube catalytique (Simulation-Corrélation-Mesurée)	110
Figure 5.1 :	Représentation d'un tube de reforming primaire	115
Figure 5.2 :	Représentation d'un élément de longueur ΔZ d'un tube de reforming primaire	116
Figure 5.3 :	Profil du flux de chaleur	125

Figure 5.4 :	Profil de température de paroi du tube	126
Figure 5.5 :	Profil de température du mélange gazeux à l'intérieur du tube.....	126
Figure 5.6 :	Profil du flux de chaleur et de température de paroi	127
Figure 5.7 :	Variation du flux de chaleur (Z=3, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=810°C)	128
Figure 5.8 :	Variation du flux de chaleur (Z=3, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=840°C)	129
Figure 5.9 :	Variation du flux de chaleur (Z=3, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=870°C)	129
Figure 5.10 :	Variation du flux de chaleur (Z=3, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=900°C)	130
Figure 5.11 :	Variation du flux de chaleur (Z=5, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=810°C)	130
Figure 5.12 :	Variation du flux de chaleur (Z=5, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=840°C)	131
Figure 5.13 :	Variation du flux de chaleur (Z=5, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=870°C)	131
Figure 5.14 :	Variation du flux de chaleur (Z=5, Lg=10.2m, TpE=740°C, TpS=900°C)	132
Figure 5.15 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=3, TpE=740°C, TpS=810°C)	133
Figure 5.16 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=3, TpE=740°C, TpS=840°C)	133
Figure 5.17 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=3, TpE=740°C, TpS=870°C)	133
Figure 5.18 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=3, TpE=740°C, TpS=900°C)	133
Figure 5.19 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=5, TpE=740°C, TpS=810°C)	134
Figure 5.20 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=5, TpE=740°C, TpS=840°C)	134
Figure 5.21 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=5, TpE=740°C, TpS=870°C)	134
Figure 5.22 :	Variation du pourcentage du méthane non converti (Z=5, TpE=740°C, TpS=900°C)	134
Figure 5.23 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=3, TpE=740°C, TpS=810°C]	136
Figure 5.24 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=3, TpE=740°C, TpS=840°C]	136
Figure 5.25 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=3, TpE=740°C, TpS=870°C]	136
Figure 5.26 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=3, TpE=740°C, TpS=900°C]	136
Figure 5.27 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=5, TpE=740°C, TpS=810°C]	137
Figure 5.28 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=5, TpE=740°C, TpS=840°C]	137
Figure 5.29 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=5, TpE=740°C, TpS=870°C]	137
Figure 5.30 :	Variation de l'hydrogène produit [Z=5, TpE=740°C, TpS=900°C]	137
Figure 5.31 :	Quantité de chaleur consommée [Z=3, TpE=740°C, TpS=810°C]	138
Figure 5.32 :	Quantité de chaleur consommée [Z=3, TpE=740°C, TpS=840°C]	138
Figure 5.33 :	Quantité de chaleur consommée [Z=3, TpE=740°C, TpS=870°C]	139
Figure 5.34 :	Quantité de chaleur consommée [Z=3, TpE=740°C, TpS=900°C]	139
Figure 5.35 :	Quantité de chaleur consommée [Z=4, TpE=740°C, TpS=810°C]	139

Figure 5.36 :	Quantité de chaleur consommée [Z=5, TpE=740°C, TpS=840°C]	139
Figure 5.37 :	Quantité de chaleur consommée [Z=5, TpE=740°C, TpS=870°C]	140
Figure 5.38 :	Quantité de chaleur consommée [Z=5, TpE=740°C, TpS=900°C]	140
Figure 5.39 :	Variation du méthane non converti [Z=3 et Lg=10.2 m]	141
Figure 5.40 :	Variation du méthane non converti [Z=5 et Lg=10.2 m]	141
Figure 5.41 :	Hydrogène produit [Z=3 et Lg=10.2 m]	141
Figure 5.42 :	Hydrogène produit [Z=5 et Lg=10.2 m]	141
Figure 5.43 :	Quantité de chaleur consommée [Z=3 et Lg=10.2 m]	142
Figure 5.44 :	Quantité de chaleur consommée [Z=5 et Lg=10.2 m].....	142
Figure 5.45 :	Variation du flux de chaleur [Z=3, e=1 Cm]	143
Figure 5.46 :	Variation du flux de chaleur [Z=3, e=2 Cm].....	144
Figure 5.47 :	Variation du flux de chaleur [Z=3, e=3 Cm].....	144
Figure 5.48 :	Variation du flux de chaleur [Z=3, e=4 Cm].....	145
Figure 5.49 :	Variation du flux de chaleur [Z=5, e=1 Cm].....	145
Figure 5.50 :	Variation du flux de chaleur [Z=5, e=2 Cm].....	146
Figure 5.51 :	Variation du flux de chaleur [Z=5, e=3 Cm].....	146
Figure 5.52 :	Variation du flux de chaleur [Z=5, e=4 Cm].....	147
Figure 6.1 :	Schéma de principe de production d'hydrogène par réduction de ZnO et oxydation de Zn	153
Figure 6-2 :	Schéma de principe d'un concentrateur solaire de forme paraboloidé avec l'implantation des héliostats et l'emplacement du réacteur solaire	154
Figure 6.3 :	Réacteur solaire	154
Figure 6.4 :	Rendement global d'un récepteur solaire en fonction de la température et de concentration moyenne	160
Figure 6.5 :	Variation de l'efficacité thermique du récepteur en fonction de la concentration moyenne du rayonnement solaire	161
Figure 6.6 :	variation du nombre d'exergie en fonction du taux de formation de ZnO dans la trempe	165
Figure 6.7 :	Variation de l'exergie détruite dans le Concentrateur-Récepteur-réacteur en fonction de l'efficacité thermique du récepteur	166
Figure 6.8 :	Variation du nombre d'exergie en fonction de l'efficacité thermique du récepteur (Y=0 et Trecepteur = 2300 K)	168
Figure A-1.1 :	Production d'ammoniac de l'unité II (Arzew) de 1982 à 2000	188
Figure A-1.2 :	Schéma de principe d'une installation de production d'ammoniac fonctionnant par reformage du gaz naturel (procédé Pullman Kellogg)	202
Figure A-1.3 :	Organigramme d'une installation de production d'ammoniac fonctionnant par reformage du gaz naturel	203

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 :	Consommation relative d'énergie	6
Tableau-1.2 :	Composition du gaz naturel algérien	7
Tableau1.3 :	Les propriétés physiques des catalyseurs utilisés par le four de l'unité (II) à Arzew	21
Tableau1.4 :	Consommation de gaz Naturel	24
Tableau 3-1:	Paramètres de calcul	47
Tableau 5-1:	Les données de calcul	123
Tableau 5-2:	Les résultats de calcul	123
Tableau 5-3:	Comparaison des résultats	124
Tableau 6.1:	Résultats de l'analyse exergétique et énergétique du procédé de production d'hydrogène par réduction et oxydation de Zn	163
Tableau 6.2:	Résultats de l'analyse exergétique en fonction du taux de recombinaison de Zn et O ₂ dans la trempe.	164
Tableau 6.3:	Variation de l'exergie détruite et du rendement exergétique du procédé en fonction de l'efficacité thermique du récepteur	165
Tableau 6.4 :	Exergie détruite au niveau du concentrateur-récepteur-réacteur	167
Tableau 6.5 :	Variation du nombre d'exergie en fonction de l'efficacité thermique du récepteur	168
Tableau A-1.1 :	Production mondiale d'ammoniac.	185
Tableau A-2.1 :	Production d'ammoniac pour les différents pays du monde	186
Tableau A-1.3 :	Production algérienne d'ammoniac.	188

NOMENCLATURE

- A_{coll} : Surface de collection de l'énergie solaire en (m^2)
- a_i : Activité du constituant "i".
- A_i : Section interne du tube de reforming [m^2]
- A_{ouver} : Surface de l'ouverture
- \tilde{C} : C'est un nombre sans dimensions (parfois on utilise l'unité «soleils»)
- C_{pi} : Chaleur spécifique du constituant 'i' en (J/mol.K)
- d_i : Diamètre intérieur du tube (m)
- d_e : diamètre extérieur du tube (m)
- Debim1Ar : Moles d'argon moles de dioxyde de carbone dans le mélange d'alimentation.
- Debim1CO2 : Moles de dioxyde de carbone dans le mélange d'alimentation.
- Debim1H2 : Moles d'hydrogène moles dans le mélange d'alimentation.
- Debim1He : Moles d'hélium moles de dioxyde de carbone dans le mélange d'alimentation.
- DebimIn : Le nombre de moles des gaz ne participant pas aux réactions .
- Debim1N2 : Moles d'azote moles de dioxyde de carbone dans le mélange d'alimentation
- Debit1H2O : Débit de la vapeur d'eau à l'entrée d'un tube (Kg/h)
- DebitH2 : Débit massique de l'hydrogène produit à la sortie d'un tube (Kg/h)
- Debitgaz : Débit du gaz à l'entrée d'un tube (Nm^3/h)
- D_p : Diamètre équivalent d'une particule de catalyseur (m)
- e : Epaisseur d'un tube (m)
- e_j : éxergie spécifique du constituant j échangé avec l'extérieur
- E_p : Energie potentielle par unité de masse en (J/Kg).
- E_{tot} : Energie totale du système en (J).
- E_{xd} : éxergie détruite le long du procédé en (KW)
- E_{xc} : éxergie consommée (KW)
- G_m : Vitesse massique superficielle ($Kg/m^2.S$)
- h : Enthalpie totale du fluide par unité de masse (J/Kg).
- h_i : Le coefficient de transfert de chaleur par convection ($W/m^2.K$)
- h_{mi1} : Enthalpie molaire du constituant chimique 'i' (à l'entrée) en (J/mol).
- h_{mi2} : Enthalpie molaire du constituant chimique 'i' (à la sortie) en (J/mol).
- h_{ij}^0 : Enthalpie standard de formation à T_0 en (KJ/Kmol)
- I_s : Eclairage solaire incident normal en (W/m^2).
- K_{PCH4} : La constante d'équilibre de la réaction de conversion, de méthane.
- K_{PCO} : La constante d'équilibre de la réaction de conversion du monoxyde de

- carbone.
- L_g : La longueur totale d'un tube (m)
- M : Moles de Carbone (hydrocarbures).
- m_0 : Débit massique du fluide (Kg/s).
- $m_{0,i}$: Débit massique du constituant chimique 'i' passant à travers les limites du système (en dehors des plans 1 et 2).
- M_e : Débit de vapeur d'eau à l'entrée du four en (Kg/h).
- M_g : Débit de gaz naturel à l'entrée du four en (Nm^3/h).
- m_{H_2} : Quantité d'hydrogène produite en (Kg/h).
- \dot{m}_{CH_4} : Débit molaire du méthane [Kmol/s]
- \dot{m}_{H_2O} : Débit molaire de la vapeur d'eau [Kmol/s]
- \dot{m}_{CO} : Débit molaire du monoxyde de carbone [Kmol/s]
- \dot{m}_{CO_2} : Débit molaire dioxyde de carbone [Kmol/s]
- \dot{m}_{H_2} : Débit molaire de l'hydrogène [Kmol/s]
- \dot{m}_{N_2} : Débit molaire de l'azote [Kmol/s]
- $m_{i,tot}$: La masse totale du constituant 'i' entre les plans 1 et 2 du système considéré
- $m_{i,tot}$: La masse totale du constituant 'i' entre les plans 1 et 2 du système considéré
- m_m : c'est le débit molaire total en (mol/s).
- m_{m1} : Débit molaire total à l'entrée du tube en (mol/s).
- m_{m2} : Débit molaire total à la sortie du tube en (mol/s).
- m_{mi1} : Débit molaire du constituant chimique 'i' (à l'entrée) en (mol/s).
- m_{mi2} : c'est le débit molaire du constituant chimique 'i' en (à la sortie).
- M_i : masse molaire du constituant "i"
- M_j : masse molaire du constituant "j"
- N : nombre de coefficients de la fonction obtenue par lissage.
- $N_{Exergie}$: Nombre d'exergie
- n_i : Nombre de moles du constituant "i".
- NP: Nombre de points à lisser.
- NT : Nombre de tubes
- P : Pression de reformage (pression du mélange gazeux à la sortie du four) en (Bar).
- P_0 : La pression standard en (bar).
- PCS_{H_2} : Pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène en (KJ/Kg)
- P_e : Pression du mélange gazeux a l'entrée (bar)
- P_f : Pression du fluide du système en (Pa).
- P_i : La pression partielle du constituant "i" en (bar).
- P_s : Pression du mélange gazeux a la sortie du tube en (bar)
- Q : Regroupe toutes les énergies échangées avec le système via la surface solide du système et l'énergie dans le fluide à l'entrée (plan 1) et la sortie (plan 2)

en (J)

Q_C : La chaleur consommée en (KW)

Q_{dZ} : chaleur utilisée pour chauffer l'élément de tube « dZ » [KJ/s]

Q_{solaire} : Puissance solaire venant du concentrateur en (KW)

Q_{ouvr} : puissance interceptée par l'ouverture de surface A_{ouv} en (KW)

q_T : Flux de chaleur moyen en se basant sur le diamètre intérieur en (W/m^2)

Q_{tm} : Energie thermique ajouter au système comme résultat du transfert de masse à travers les limites du système (en dehors des plans 1 et 2) en (J).

Q_{TC} : Quantité de chaleur nécessaire pour un tube catalytique en (KW)

R : constante universelle des gaz parfait en (KJ/Kmol.K)

$R_{i,\text{tot}}$: Taux de production du constituant chimique 'i' par réactions chimiques homogènes ou hétérogènes à l'intérieur du système.

r_{CH_4} : vitesse de la réaction 7-1 en [Kmol/Kg_{cat}.s].

r_{CO} : vitesse de la réaction 7-2 [Kmol/Kg_{cat}.s].

S : Section du tube en (m^2)

s_j : Entropie du constituant j du mélange en (KJ/Kg.K)

s_j^0 : Entropie standard à T_0 en (KJ/Kg.K)

s_R écart quadratique moyen relatif .

T_0 : température de référence ($^{\circ}C$)

T_e : Température du mélange gaz naturel - vapeur d'eau à l'entrée du four en ($^{\circ}C$)

T_f : Température finale du mélange gazeux a la sortie du tube en ($^{\circ}C$)

T_g : Température finale du mélange gazeux a la sortie du tube en ($^{\circ}C$)

T_p : Température de la paroi externe du tube ($^{\circ}C$)

T_{pE} : Température initiale de la paroi externe du tube ($^{\circ}C$)

T_{pS} : Température finale de la paroi externe du tube ($^{\circ}C$)

T_s : Température du mélange de gaz à la sortie du four en ($^{\circ}C$)

U : Energie interne du fluide par unité de masse en (J/Kg)

V_f : Le volume spécifique du fluide du système en (m^3/Kg)

v : La vitesse de l'écoulement du gaz en (m/s)

W : Travail fourni par le fluide entre les plans 1 et 2 en (Joule)

X : C'est le nombre de moles de CH_4 converties par la réaction

x_i : la fraction molaire du composant 'i' dans le mélange

x_j : fraction molaire du constituant "j"

Y : C'est le nombre de moles de CO convertis par la réaction

Z : Le rapport vapeur d'eau/carbone (V/C)

SYMBOLS GREC :

α_s : émissivité

ε : Erreurs de solution (précision) .

ε : La porosité du lit catalytique.

α : absorptivité

ΔH_i : Chaleur de la réaction "i" à la température T_i [KJ/mol]

η_{coll} : Coefficients qui tient compte des imperfections du système de collection de l'énergie solaire.

η_{Carnot} : C'est le rendement de Carnot d'une machine thermique

η_G : C'est le rendement global du système.

η_{abs} : efficacité thermique du récepteur

λ_i : conductivité thermique du constituant "i"

λ_j : conductivité thermique du constituant "j"

λ_p : Conductivité thermique du matériau de la paroi du tube (W/m.K)

μ_i : viscosité dynamique du constituant "i"

μ_j : viscosité dynamique du constituant "j"

ν_i : Le coefficient stœchiométrique du constituant "i".

ρ : Masse volumique du gaz en en (Kg/m³)

ρ_{cat} : Masse volumique du lit catalytique [Kg_{cat}/m³]

σ : Constante de Stefan-Boltzman

INDICES

0 : Massique

1 : Entrée tu tube

2: Sortie du tube

e : Eau

g : Gaz

i : Numéro du constituant

j : Numéro du constituant

m : Molaire

TC : tube catalytique

tm : Transfert de masse

tot : Total

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.

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.

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) ainsi que la proposition et l'analyse d'un procédé alternatif (procédé thermochimique solaire) permettant de réduire considérablement la consommation de l'énergie primaire.

Plusieurs travaux et recherche [1, 2, 3, 4, 5, 6] ont tenté d'élucider cette problématique qui reste assez complexe, car les paramètres d'opérations sont très sévères, hautes températures et pressions, présences de différents types de catalyseurs, diverses compositions de matières premières et enfin le manque de disponibilités de données réelles. Par conséquent, les résultats modestes atteints par ce travail, qui a nécessité plusieurs années de recherche, ainsi que plusieurs visites

dans des unités Algériennes d'Ammoniac, peuvent être considérés importants, et intéressants de par leurs originalités et leur validation.

Ces résultats obtenus à partir de modèles empiriques et de simulation concernent principalement la détermination de l'énergie nécessaire dans ce genre d'équipement, ainsi que la quantité d'hydrogène produite sous diverses variantes de paramètres d'opérations et enfin la comparaison des efficacités des deux procédés de production d'hydrogène et d'ammoniac présentés ci-dessus.

CONTENU DE LA THESE

La thèse est structurée en six chapitres avec une introduction générale, une conclusion générale et des annexes.

Dans le premier chapitre, la production de gaz de synthèse (d'hydrogène) par vapo-reformage est analysée. Bien que le gaz de synthèse (l'hydrogène) peut être produit à partir d'une grande variété de ressources en utilisant une gamme de différentes technologies, l'utilisation du gaz naturel est généralement préférée et ce dernier restera dans un proche avenir la matière de base principale pour la fabrication de l'hydrogène. Les points suivants seront discutés : réactions chimiques de reformage, équipements du reformage et la conception des fours de reformage. Une analyse concernant le fonctionnement des différents types de catalyseurs de reforming primaire déjà exploité au niveau de l'unité d'ammoniac II à Arzew (Algérie) depuis avril 1991 jusqu'à décembre 2000 a été présentée. La production d'ammoniac, le gaz naturel utilisé par le processus de reformage (production de gaz de synthèse), le gaz naturel consommé par toute l'unité de production d'ammoniac (processus + production de chaleur) ainsi que la quantité de gaz naturel utilisé par tonne d'ammoniac produit a été aussi analysé [7].

Le deuxième chapitre est réservé à la simulation du reforming primaire. Le but de cette simulation est de localiser les principaux paramètres thermodynamiques d'opération qui affectent le rendement et la performance du reforming primaire d'une installation d'ammoniac.

Il existe plusieurs paramètres influant sur le rendement et l'optimisation des reformings primaires. Certains sont fixés et ne peuvent varier, tels que les

compositions des matières premières (gaz naturel, air, vapeur d'eau), tandis que d'autres peuvent être modifier tels que la température du mélange réactionnel, la température de sortie des produits, la pression, le taux vapeur/carbone (V/C), la quantité de chaleur livrée au reformer, la hauteur du tube catalytique, la nature du catalyseur, le matériel de la paroi du tube, etc.

Avant de présenter le modèle et construire l'organigramme de calcul, une recherche bibliographique concernant le reformage à la vapeur du gaz naturel (méthane) à l'intérieur de tubes rempli de catalyseur a été effectuée. En effet plusieurs chercheurs se sont intéressés à ce domaine Wagner et Froment [2], Dunn et al. [1], etc.

Dans le troisième, les résultats de la simulation ont été discutés. La variation de la quantité d'hydrogène produite, la composition du gaz reformé (pourcentage du méthane non converti) ainsi que la variation de la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire ont été étudié en fonction des paramètres suivants :

- la température du mélange réactionnel à l'entrée du tube catalytique ' T_e ',
- la température de sortie des produits ' T_s ',
- la pression ' P ',
- le rapport vapeur/carbone (V/C) ' Z ',
- le débit de la vapeur d'eau à l'entrée du tube porte catalyseur ' M_g '
- le débit du gaz naturel à l'entrée du tube porte catalyseur ' M_e '.

Les résultats de la simulation ont été validés en utilisant les données réelles obtenues auprès de l'unité de production d'ammoniac d'Arzew Algérie [7].

Dans le quatrième chapitre ont été utilisé les résultats de simulation obtenus dans le chapitre 3 afin de développer deux corrélations permettant le calcul de la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire ainsi que la quantité d'hydrogène produite.

Dans le cinquième chapitre, deux paramètres important dans l'optimisation du reforming primaire ont été analysés: la distribution du flux de chaleur ainsi que la température de paroi du tube de reforming primaire. L'objectif de cette partie est d'arriver à un maximum de conversion de méthane sans toutefois dépasser la

température limite de la paroi externe des tubes (imposée par la qualité des matériaux de fabrication des tubes).

Pour trouver le profil de flux de chaleur qui mène à une conversion maximum de méthane, une méthode semi - analytique utilisant des simulations itératives d'un tube de reforming primaire a été utilisée.

Dans le sixième chapitre une analyse exergetique de la production d'hydrogène par un procédé thermochimique solaire (par réduction et oxydation de Zn) est présentée.

Les efficacités énergétique et exergetique de ce procédé thermochimique solaire sont comparées à celles du procédé classique de production d'hydrogène **par reformage du gaz naturel (SMR)**.

Les efficacités globales pour le procédé de production d'ammoniac dans lequel le premier sous-processus **n'est pas le SMR** peuvent également être estimées.

En fin un résumé des principaux résultats ainsi que les principales conclusions et recommandations sont présentés.

CHAPITRE 1

LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR VAPOREFORMAGE DU GAZ NATUREL

1.1 INTRODUCTION

Environ 85% de la production mondiale d'ammoniac est basée sur le concept de reformage à la vapeur (vaporemformge) [8].

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 [8, 9, 10], 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 [11]. De même la production du gaz de synthèse à partir du charbon (sauf en Afrique du Sud ou en Chine) reste marginale [12, 13].

Pour des raisons économiques, la décomposition électrolytique de l'eau pour l'obtention de l'hydrogène servant à la synthèse de l'ammoniac ne joue qu'un rôle limité. Comme matière première, on emploie de l'eau entièrement déminéralisée produite par des échangeurs d'ions et des lits filtrants multicouches. L'électrolyse consommant énormément de courant, cette méthode n'est retenue que lorsqu'on dispose d'énergie excédentaire bon marché ou lorsque les autres matières premières font défaut. L'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac est obtenu par décomposition de l'air. A partir de l'électrolyse, on peut récupérer de l'oxygène d'un haut degré de pureté, convenant à de nombreux usages techniques, tandis que la décomposition de l'air n'engendre que des effluents gazeux enrichis en oxygène, qui sont en général reconduits à l'atmosphère.

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 1.1 [8, 14]:

Tableau 1.1 : Consommation relative d'énergie [8, 14]

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

En se basant sur les ressources connues en matières premières fossiles, il est possible que le gaz naturel domine dans l'industrie d'ammoniac pour les 50 années prochaines au moins.

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, du sulfure d'hydrogène 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 280 micro-grammes par mètre cube pour empêcher l'empoisonnement du catalyseur de nickel dans le reforming primaire [15].

Cependant, le gaz naturel algérien ne contient pas de soufre, par conséquent l'opération de désulfuration n'est pas nécessaire (bien que les appareils de désulfuration soient installés dans toutes les unités algériennes de production d'ammoniac). La composition du gaz naturel algérien est donnée dans le tableau 1.2 [7].

La composition du gaz naturel pour quelque pays du monde est donnée dans l'annexe A-2 [16].

Tableau 1.2 : Composition du gaz naturel algérien [7]

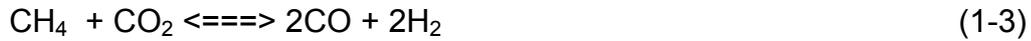
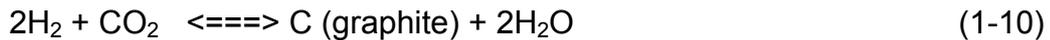
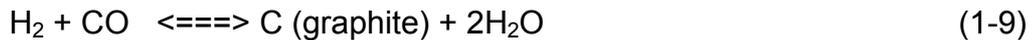
Composants	Formule chimique	[%]
Méthane	CH ₄	83
Éthane	C ₂ H ₆	7.1
Propane	C ₃ H ₈	2.25
Butane	C ₄ H ₁₀	1
Pentane	C ₅ H ₁₂	0.27
Hexane	C ₆ H ₁₄	0.18
Azote	N ₂	5.8
Dioxyde de Carbone	CO ₂	0.21
Monoxyde de carbone	CO	0
Hélium	He	0.19
Argon	Ar	Trace

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 contienne une quantité d'hydrogène [17] bien qu'une majeure partie du lit de catalyseur soit dans une atmosphère réductrice due à l'hydrogène produit. Par exemple l'unité II d'Arzew utilise environ 1.566 % d'hydrogène dans le mélange de gaz alimentant le reforming primaire.

1.2 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 carbones. Les principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel sont données ci-dessous [16, 18] :

Réactions endothermiques :**Réaction exothermique :****Réactions conduisent à la formation de noir de carbone (graphite) :**

Les réactions (1-7), (1-8), (1-9) et (1-10) 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 appropriées de température, de pression et en imposant une valeur minimale du rapport eau/carbone.

Les équations (1-1) à (1-6) 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 considérées. Donc pour définir les conditions de fonctionnement du four de reformage primaire en s'appuyant sur les constantes d'équilibre des équations (1-1) et (1-6) [1, 19-27].

CH_4 , H_2O , CO , CO_2 et H_2 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 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.

1.3 EQUIPEMENT 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, autrement dit dans des fours tubulaires.

Les tubes portes catalyseurs 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).

1.4 CONCEPTIONS DES FOURS DE REFORMAGE

1.4.1 TUBES DE REFORMAGES

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 12 m [27, 28].

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, CH_4 , CO , CO_2 et H_2) 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 mis en œuvre par centrifugation. L'acier du type 698 HK40 (25% Cr/20% Ni), classiquement utilisé dans les alliages de reformage, a été remplacé ces 15 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 36X et le HP 40 mod. (25Cr/35Ni/Nb): ces alliages permettent de diminuer l'épaisseur des tubes, d'admettre un flux thermique plus élevé et de réduire ainsi la surface totale d'échange.

1.4.2 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.

1.4.3 LES LIAISONS

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

1.4.4 LES BRULEURS

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, disposés en nombre important (jusqu'à 500 et plus pour un atelier d'ammoniac de 1000 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 NOx 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 NOx.

1.4.5 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 température de rejet des fumées à l'atmosphère est généralement comprise entre 150 et 200°C; mais on peut encore installer un récupérateur de chaleur (réchauffeurs d'air de combustion) épuisant les fumées jusqu'à 100 à 130°C.

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 propre à tous les grands fours industriels.

1.4.6 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. 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.
- Fours à brûleurs en sole

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 m² 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 en voûte fonctionnant au gaz naturel.

1.4.7 LE FOUR PULLMAN KELLOGG

Le four le plus utilisé dans la plus part des installations d'ammoniac utilisant le reforming du méthane est celui développé par la firme Pullman Kellogg illustré par la figure 1.1.

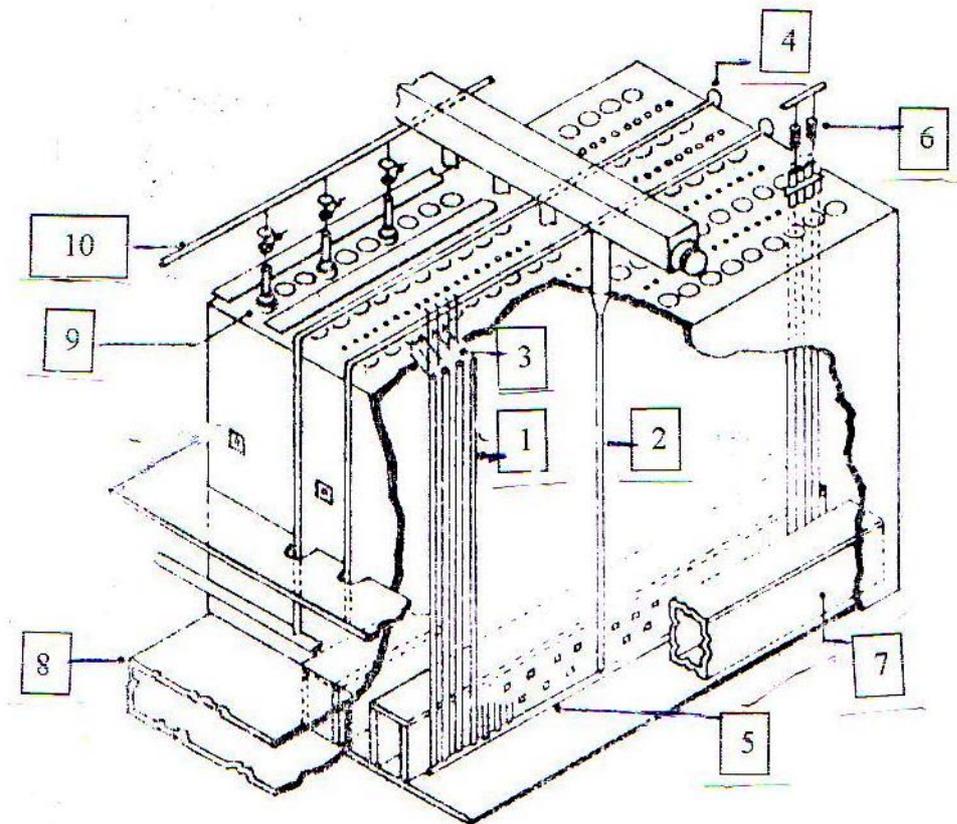


Figure 1.1 : section radiante du four Pullman Kellogg

- 1- Tube catalytique.
- 2- Tubes d'aspiration «risers».
- 3- Eléments de connections pouvant se dilater «pig tails».
- 4- Distributeur de gaz de processus «Inlet manifolds».
- 5- Collecteur de gaz de processus « Outlet manifolds».
- 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 plafond du four.

Le gaz de processus préchauffé, entre dans les tubes à travers les « manifolds » situés au-dessus du four. Le mélange de gaz produit est collecté en bas des tubes par des manifolds de sortie (conduite de rassemblement de tubes). Un « manifold » est prévu pour chaque rangée de tubes du four.

Le gaz de combustion circule à l'extérieur des tubes de haut en bas et puis ils sont collectés dans un tunnel en bas du four.

Les tubes du four sont connectés aux « manifolds » d'entrée par des « pigtails » flexible (éléments de connections pouvant se dilater). Les effluents de gaz venant des « manifolds » de sortie sont collectés par des « riser » (tubes d'aspiration et de soufflage) et puis s'écoulant vers la ligne de transfert et puis vers le reforming secondaire.

La ligne de transfert est refroidie par eau afin de réduire les dilations.

1.4.8 CATALYSEUR

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de réaction sans être consommée au cours de celle-ci. Mais ils n'affecteront pas l'équilibre de la réaction [29].

C'est dire que le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation chimique. Par contre, il intervient dans le mécanisme réactionnel et son action résulte en une diminution de l'énergie d'activation.

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

Reformage du gaz naturel (méthane)

Les catalyseurs 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. 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 Ni est assez actif à la température $T = 750$ à 830°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 [28].

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'environ 300 à 350°C, puis par chauffage à la vapeur d'eau jusqu'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: ce sont des composés tels que l'arsenic 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.

1.5 REFORMING PRIMAIRE DE L'UNITÉ (II) d'ASMIDAL – ARZEW (ALGERIE)

Le four utilisé dans l'installation d'ammoniac (II) à Arzew utilisant le reforming du méthane est celui développé par la firme Pullman Kellogg illustré par la figure 1.1.

Les figures 1.2 et 1.3 montrent le schéma de principe de fonctionnement du reforming primaire de l'unité d'ASMIDAL d'Arzew (Algérie).

Le gaz naturel d'alimentation est fourni avec une température maximum de 42°C et une pression effective minimum de 29 bars. 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.

À partir d'un collecteur de gaz sec, une alimentation en gaz combustible est fournie aux brûleurs du reforming primaire, aux réchauffeurs de démarrage et pré-chauffeur de désulfuration, et à la chaudière auxiliaire.

De la vapeur moyenne pression 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 les 48 tubes de la section convection du reforming primaire et disposé en 8 circuits. À ce point la température du mélange monte de 390°C à 524°C par les gaz chauds qui sortent du fourneau du reforming primaire. Le mélange s'écoule ensuite par les tubes remplis de catalyseur

de la section rayonnement du reforming primaire. 378 tubes sont disposés en 9 collecteurs de 42 tubes dont les sorties forment un collecteur dans la chambre de combustion pour rejoindre la colonne montante de sortie avant de quitter le fourneau. Le mélange descend ensuite et passe par les lits catalytiques, sa température passant de 524°C à environ 822°C, et remonte par la colonne montante de sortie d'où encore une hausse de température jusqu'à environ 847°C. Les pressions d'entrée et de sortie étant respectivement de l'ordre de 34.9 et de 29.9 bars effective (la perte de charge est de 5 bars).

Le reforming est alimenté en chaleur par 200 brûleurs verticaux orientés vers le bas et situés entre 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 20 par rangée et le nombre de rangée est de 10.

Les gaz chauds sortent de la section de rayonnement du reforming primaire par 20 tunnels (dans le plancher de la section de rayonnement) ces tunnels sont munis chacun d'un brûleur alimenté en gaz naturel ou un mélange de gaz naturel et de gaz de purge de synthèse.

Ces brûleurs sont prévus pour suppléer au contrôle des températures de la branche chaude du faisceau de convection.

La vapeur et l'air du processus sont mélangés et préchauffés dans un serpentin dans la section de convection du reforming primaire 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 :

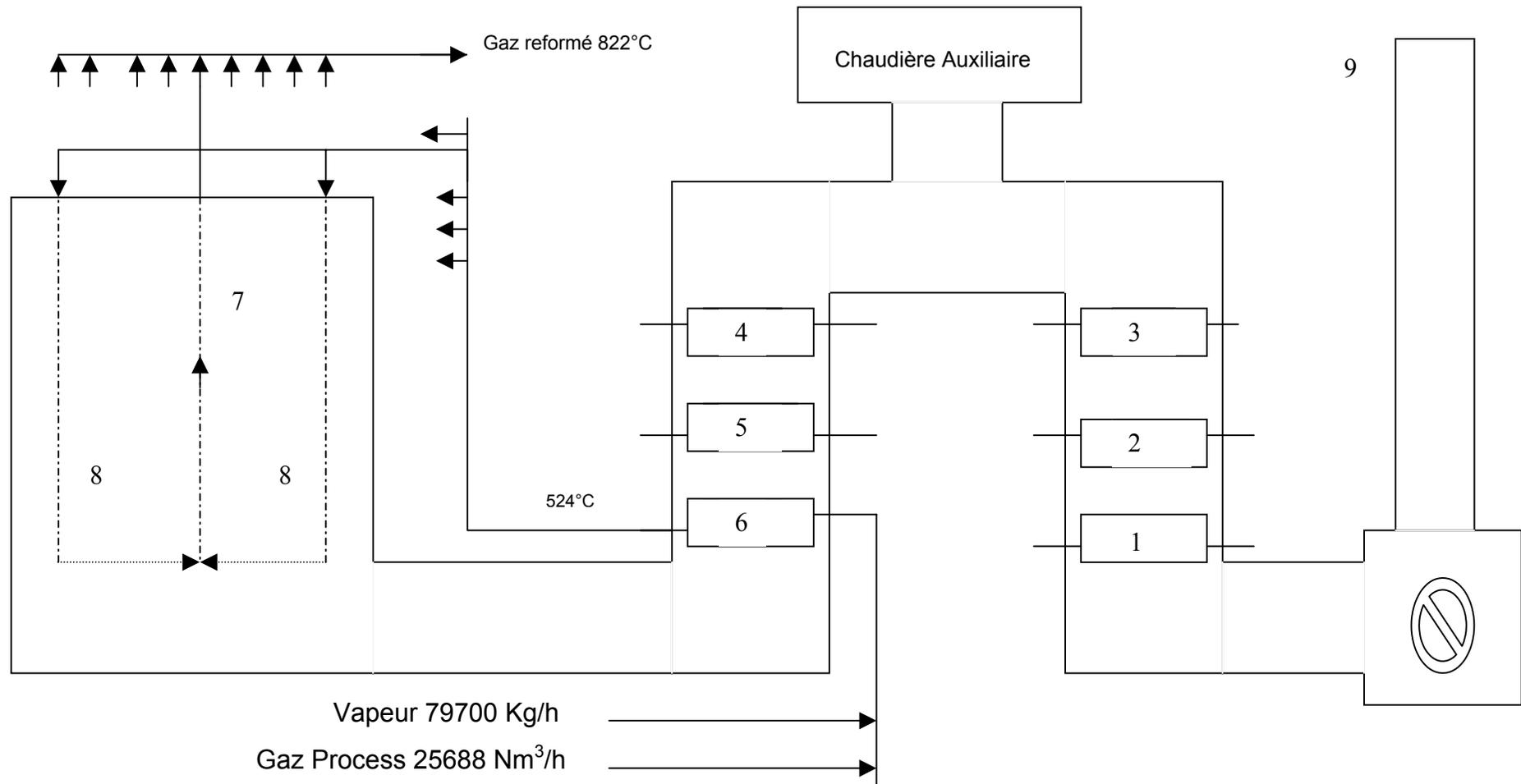
- a) chauffer le mélange d'alimentation
- b) chauffer l'air de procédé allant au reforming secondaire
- c) surchauffer la vapeur haute pression
- d) préchauffer l'eau d'alimentation de chaudière
- e) chauffer le gaz combustible.

Pour que la vapeur surchauffée à fournir atteigne 440°C, 18 brûleurs horizontaux supplémentaires à gaz sont prévus pour le serpentin du surchauffeur.

Le fourneau est aussi prévu avec une chaudière auxiliaire dont la chauffe se fait par 5 brûleurs à gaz combustibles lourds pour produire 103.5 bars effective. De la vapeur

saturée provenant de serpentins en circuit fermé. Cette chaudière assure le maximum de souplesse de fonctionnement pour une production de vapeur dans l'ensemble de l'unité et fournit de la vapeur à haute pression pour la mise en route avant marche du fourneau de reforming à ces températures et capacité de calcul et avant que les générateurs de vapeur non mis à feu commencent à produire.

Les gaz de carneau venant de la chaudière auxiliaire sont envoyés dans la section de convection du reforming primaire et assistent en partie dans les fonctions de chauffages ci-dessus. Le gaz de reforming en partie traité et provenant du reforming primaire est refoulé au reforming secondaire en passant par la ligne de transfert du reforming primaire. L'air est la vapeur préchauffé 468°C mais actuellement seulement à environ 454°C par suite des pertes dans la ligne de transfert entre dans la chambre de combustion du reforming secondaire au-dessus du lit catalytique via un bec spécial de brûleur et, se combinent avec le gaz pour descendre par un lit catalytique.



- | | | |
|--------------------------------------|------------------|---------------------|
| 1- Gaz combustible | 4- vapeur chaude | 7- Riser |
| 2- eau d'alimentation des chaudières | 5- vapeur froide | 8- Tube catalytique |
| 3- mélange vapeur gaz | 6- vapeur/air | 9- Cheminée |

Figure 1.2 : Schéma du reforming primaire

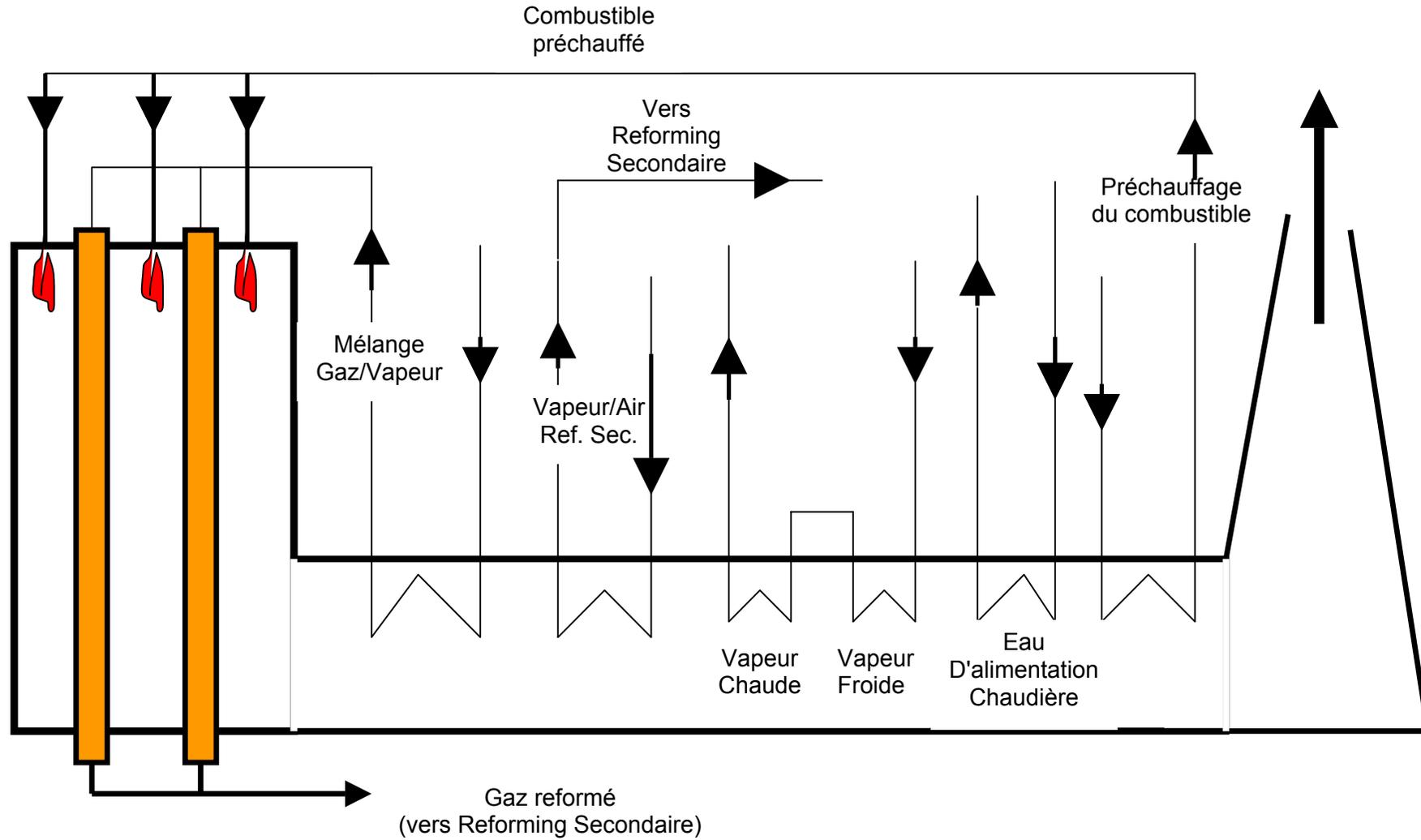


Figure 1.3 : Schéma du Reforming Primaire

1.6 ANALYSE DU REFORMING PRIMAIRE DE L'UNITÉ (II) D'ARZEW [7] :

1.6.1 LES CATALYSEURS DE REFORMING PRIMAIRE:

Le reforming primaire est un procédé de type catalytique; par conséquent les catalyseurs jouent un rôle déterminant dans les performances du procédé considéré.

Dans cette partie, nous allons on présenté une analyse concernant le fonctionnement des différents types de catalyseurs de reforming primaire déjà exploité au niveau de l'unité d'ammoniac II à Arzew (Algérie) depuis avril 1991 jusqu'à décembre 2000.

Depuis 1991, on a procédé au déchargement et chargement du catalyseur 4 fois. Au total 5 types de catalyseurs ont été utilisés. Les propriétés physiques de ces catalyseurs sans données dans tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Les propriétés physiques des catalyseurs utilisés par le four de l'unité (II) à Arzew

Catalyseurs	57-3	57-3P	57-4	57-4M	C11-9-02
Fabricant	ICI- KATALCO	ICI- KATALCO	ICI- KATALCO	ICI- KATALCO	SUD-CHIMIE
Hauteur	17 mm	6 mm	19 mm	15 mm	16 mm
Diamètre extérieur	17 mm	17 mm	14 mm	14 mm	16 mm
Diamètre intérieur ou des trous	6 mm	6 mm	4 mm (4 trous)	3 mm (4 trous)	6 mm
Composition [% du poids]	NiO (16%) SiO ₂ <0.15 % Support : CaO/Al₂O₃)	NiO (16%) SiO ₂ <0.15 % Support : CaO/Al₂O₃)	NiO (18%) SiO ₂ <0.1 % SO ₃ < 0.05 % Support : CaO/Al₂O₃)	NiO (18%) SiO ₂ <0.1 % SO ₃ < 0.05 % Support : CaO/Al₂O₃)	Ni (12%) SiO ₂ < 0.05% Na <0.15% C <0.10 % S < 0.05 % Cl < 0.02 % Autres Métaux Alkali < 0.05 % Autres Métaux lourds < 0.1 % Al₂O₃ (83 %)

La durée de vie des catalyseurs utilisés est de 2 à 5 ans.

Catalyseur N°1 :

- Chargement du catalyseur : Avril 1991.
- Type de catalyseur : catalyseur ICI 57-3 et 57-3P

L'installation a fonctionné avec ce catalyseur depuis avril 1991 à mai 1995. Avec un nombre d'heures effectives de 17372 heures, soit 2 ans de fonctionnement effectif.

Catalyseur N°2 :

- Chargement du catalyseur : Le chargement a débuté le 21/05/1995 et s'est achevé le 02/06/95.
- Type de catalyseur : ICI 57-4 et 57-4M

L'installation a fonctionné avec ce catalyseur depuis juin 1995 à décembre 1996. Avec un nombre d'heure effective de 4787, soit 5 mois et demi de fonctionnement effectif.

Catalyseur N°3 :

- Type de catalyseur : Vu l'indisponibilité d'un catalyseur neuf on était contraint de faire un tri de la charge vidangée de type: ICI 57-4 et 57-4M et du catalyseur 57-3 et 57-3P ramené de l'unité du méthanol.
- Chargement du catalyseur : Le chargement a débuté le 08/01/1997 et s'est achevé le 21/01/97.

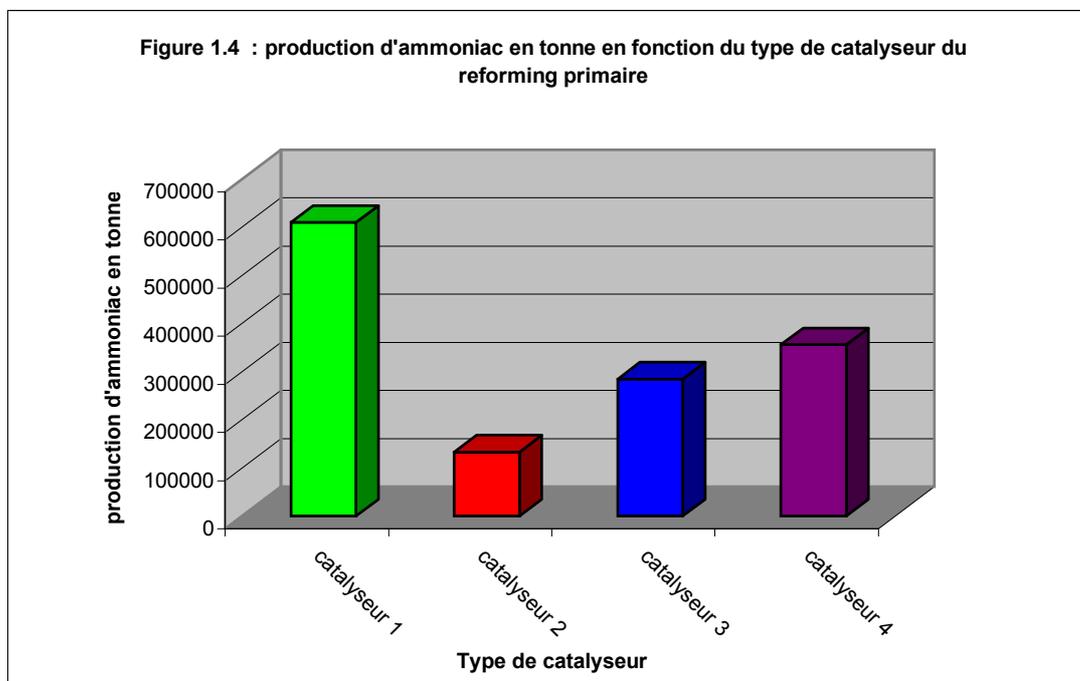
L'installation a fonctionné avec ce catalyseur depuis janvier 1997 à décembre 1998. Avec un nombre d'heures effectives de 9085, soit environ 13 mois de fonctionnement effectif.

Catalyseur N°4 :

- Type de catalyseur : C11-9-02
- Chargement du catalyseur : entamée le 19/12/1998 terminée le 02/01/1999.

L'installation a fonctionné avec ce catalyseur depuis décembre 1998 à décembre 2000. Avec un nombre d'heures effectives de 11010 heures, soit environ 16 mois de fonctionnement effectif.

La figure 1.4 montre la production d'ammoniac en tonne en fonction du type de catalyseur utilisé dans le reforming primaire.



1.6.2 CONSOMMATION DU GAZ NATUREL

Dans le tableau 3.4 sont rassemblés des informations concernant la production d'ammoniac, le gaz naturel utilisé par le processus de reformage (production de gaz de synthèse), le gaz naturel consommé par toute l'unité de production d'ammoniac (processus + production de chaleur) ainsi que la quantité de gaz naturel utilisé par tonne d'ammoniac produit.

Depuis 1982 jusqu'à 2000, le pourcentage du gaz naturel utilisé comme combustible représente en moyenne 46 % du total (processus + combustible). Cette valeur est relativement élevée comparée à la valeur donnée par la littérature et qui varie de 30 à 35 % [30].

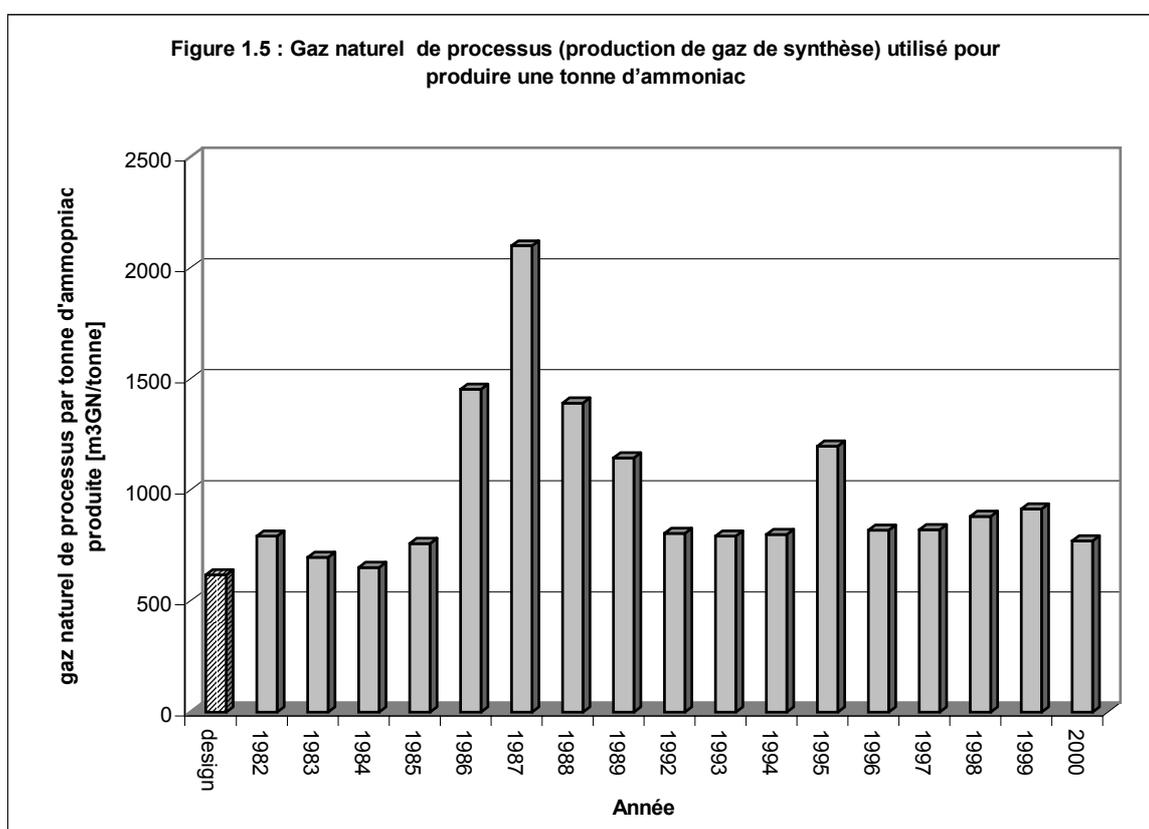
Comparée à la valeur de design et qui est de $616.5 \text{ Nm}^3/\text{tonne}$ d'ammoniac [7], la quantité de gaz naturel de processus (production de gaz de synthèse) utilisé pour produire une tonne d'ammoniac et aussi relativement élevé avec un maximum atteint en 1987 ($2100 \text{ Nm}^3/\text{tonne}$ d'ammoniac).

Tableau 1.4 : Consommation de gaz Naturel

Année	NH ₃ en tonne	Gaz combustible en Nm ³ X 1000	Gaz de processus en Nm ³ X 1000	Gaz Naturel total (GN) en Nm ³ X 1000	Nm ³ de GN/tonne de NH ₃	Nm ³ de Gaz de processus/tonne de NH ₃
1982	196754	111865	155944	267810	1361	793
1983	153764	111067	107155	218223	1419	697
1984	221136	127049	144089	271138	1226	652
1985	232778	127782	176496	304278	1307	758
1986	127001	139724	184740	324464	2555	1455
1987	53064	100016	111414	211430	3984	2100
1988	53820	70737	74861	145598	2705	1391
1989	56820	55437	65004	120441	2120	1144
1990	0	0	0	0	0	0
1991	0	0	0	0	0	0
1992	224340	136770	180451	317221	1414	804
1993	167272	109627	132613	242240	1448	793
1994	168089	102649	134406	237055	1410	800
1995	72303	83848	86594	170442	2357	1198
1996	130937	84979	107308	192287	1469	820
1997	159516	113857	130875	244732	1534	820
1998	125347	109389	110557	219946	1755	882
1999	165132	134483	150961	285444	1729	914
2000	191129	126859	147359	274218	1435	771

La figure 1.5 montre une comparaison de la quantité du gaz naturel de processus (production de gaz de synthèse) utilisé pour produire une tonne d'ammoniac entre la valeur de conception et les valeurs réelles.

Depuis 1982 jusqu'à 2000, l'unité a fonctionnée avec des valeurs supérieures à celle du conception. Cela s'explique par le fait que dès qu'il y a une panne dans une partie de l'installation autre que le reforming primaire, on laisse le reforming fonctionner et le gaz de synthèse produit sera dégagé dans l'atmosphère, ce qui n'est pas économique mais indispensable pour sauvegarder l'état du reforming primaire.



CHAPITRE 2

SIMULATION DU REFORMING PRIMAIRE

2.1 INTRODUCTION

Il existe plusieurs paramètres influant sur le rendement et l'optimisation des reformings primaires. Certains paramètres sont fixés et ne peuvent varier, tels que les compositions des matières premières (gaz naturel, air, vapeur d'eau), tandis que d'autres peuvent être modifier tels que la température du mélange réactionnel, la température de sortie des produits, la pression, le taux vapeur/carbone (V/C), la quantité de chaleur livrée au reformer, la hauteur du tube catalytique, la nature du catalyseur, le matériau de la paroi du tube, etc.

Ainsi le but de cette simulation est de localiser les principaux paramètres thermodynamiques d'opération qui affectent le rendement et la performance du reforming primaire d'une installation d'ammoniac.

2.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Plusieurs chercheurs ont étudié le reformage de vapeur du gaz naturel (méthane) à l'intérieur de tubes rempli de catalyseur.

Wagner et Froment [2] ont montré la nécessité de choisir un rapport vapeur/Carbone dans l'alimentation pour minimiser les dimensions du four et éliminer la formation de noir de carbone.

Dunn et al. [1] ont analysé la variation de la température du mélange gazeux à la sortie du reforming en fonction du temps afin d'optimiser la quantité de gaz (combustible) utilisé au niveau des brûleurs et leur influence sur la température des parois des tubes.

Ravi et al. [5] présentèrent la simulation d'un four type «Side Fired» utilisant comme charge d'alimentation le naphta et, en supposant que les températures de paroi de tubes sont constantes. Le modèle à été utilisé pour simuler le fonctionnement d'une unité de production d'ammoniac de 600 Tonne/Jour.

Hyman [31] a modélisé le reforming en considérant les réactions de reformage et de conversion de CO. Dans ce modèle, il a supposé un profil de température de la paroi et résolve les équations de masse et de chaleur à l'intérieur des tubes.

Levent et al [32] ont simulé un micro-réacteur (diamètre des tubes =3 mm) pour une gamme de température variant de 750 à 850°C et une pression variant de 2.5 à 9 bar (des pressions qui ne représente pas les valeurs industrielles).

Elnashaie et al [3] ont analysé le four de reformage et ont prédit l'existence d'une pression partielle optimale de vapeur pour le débit d'alimentation qui permet de maximiser la conversion du méthane.

Froment et Xu [4] ont développé et validé expérimentalement un modèle cinétique du processus de reformage en supposant que toutes les molécules sur la surface du catalyseur sont adsorbées. Par ce travail, ils ont identifié que les limitations de transfert de masse dans les grains de catalyseur sont significatives pour ce processus. A travers ce modèle ils ont conclut que seulement une couche mince de la surface de catalyseur contribue au processus, soulignant la nécessité de considérer un modèle hétérogène. Levent et al. [19] ont étudié également ce phénomène hétérogène pour des particules sphériques de catalyseur.

Nielsen et Knudsen [33] proposa un modèle théorique en régime transitoire d'un processus de reformage à la vapeur utilisé pour produire de l'hydrogène nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible en utilisant les équations de Xu et froment [4].

Récemment, en utilisant le second principe de la thermodynamique, Numedal et al. [34] ont essayé d'analyser le four de reformage et déterminer les paramètres permettant de minimiser la production d'entropie, en fixant le débit d'alimentation à l'entrée d'un tube de reforming ainsi que la quantité d'hydrogène produite à la sortie d'un tube de reforming. Le modèle cinétique utilisé est celui développé par Xu et froment [4].

Toutes ces études utilisent un modèle cinétique trop compliqué spécifique, à un type de catalyseur bien défini (forme et composition), ou bien la simulation des paramètres ne couvrant pas généralement les conditions industrielles. Par exemple le modèle cinétique proposé par Xu et Froment [4] n'a été vérifié que dans un intervalle de température allant de 400 à 550 °C. alors que les températures

industrielles pour le reformage du gaz naturel varient de 700 à 900°C et des pressions de 20 à 40 bars [35, 36, 37]

D'ailleurs jusqu'à présent il y a un désaccord entre les chercheurs concernant les phénomènes se passant à l'intérieur du lit catalytique. Certains auteurs considèrent un modèle pseudo-homogène [2, 5, 27, 33, 38] c'est-à-dire le solide (catalyseur) et le gaz sont considérés comme une seule entité. D'autres considèrent un modèle hétérogène c'est-à-dire le transfert de chaleur et de masse s'effectue de la façon suivante :

- Interne (intra-particule) : dans ce cas chaque réaction est caractérisée par un coefficient d'efficacité. Par exemple De Deken et al. [39] indiquèrent que des efficacités de réactions très basses sont observées. De Groote et al. [40] ont proposé une valeur de 0.07 pour l'efficacité de la réaction de reformage et de 0.70 pour l'efficacité de la réaction de conversion de CO. Cela implique que seulement une mince couche du catalyseur près de la surface contribue à la réaction et a incité d'autres chercheurs [41, 42] à utiliser des modèles hétérogènes au lieu du modèle pseudo-homogène.
- Externe (particule - fluide).

Il faut souligner également que diverses possibilités sont considérées dans la littérature concernant le mécanisme de réaction vapeur-méthane :

- la vapeur réagit dans la phase gazeuse [43]
- la vapeur réagit avec le catalyseur [4, 3]
- la vapeur est absorbée sur le catalyseur [44]
- le méthane réagit dans la phase gazeuse, le méthane est absorbé sur le catalyseur [39].
- Le méthane est absorbé sur le catalyseur avec dissociation en H₂ et CH₂ ou en carbone [4, 39]

Il y a aussi désaccord entre les différents chercheurs concernant l'étape déterminante du taux de réaction. Certains suggèrent que la sorption chimique du méthane soit l'étape déterminante [44]. Elnashaie et al. [3] ont proposé que la réaction à la surface externe (superficielle) du catalyseur soit l'étape déterminante alors que d'autres considèrent que l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique comme étant l'étape déterminante [43].

Ainsi il y a très peu d'accord sur les détails du modèle cinétique et il y a une prédominance de travaux à une température et pression plus basse que celles utilisées industriellement et sont donc peu susceptibles d'être représentatif pour des températures industrielles.

Dans cette étude nous proposons une analyse de l'influence des différents paramètres T_e , M_e , M_g , P_s , Z , T_s , sur la quantité de chaleur utilisée lors du reforming, la quantité d'hydrogène produite ainsi que sur le taux de conversion de CH_4 , dans une limite assez large tenant compte des conditions normales et extrêmes de fonctionnement des fours de reformage.

Les résultats de cette simulation seront utilisés (chapitre 4) pour développer deux corrélations l'une permettant de calculer la quantité de chaleur échangée lors du reforming et l'autre permettra de calculer la quantité d'hydrogène produite.

La modélisation du processus est basée sur des conditions thermodynamique d'équilibres (le réacteur opérant à l'équilibre).

2.3 CONDITIONS OPÉRATOIRES

Les conditions opératoires désirées étant fixées, (à savoir : pression, teneur en méthane ou température du gaz reformé souhaitée, rapport molaire vapeur d'eau/carbone, débit du gaz, température du mélange réactionnel), les paramètres suivants seront calculés :

- la composition du gaz reformé
- la température du gaz reformé;
- l'énergie thermique totale échangée.

2.4 CALCUL DU RAPPORT VAPEUR D'EAU/CARBONE (V/C) :

Dans tous les cas, seule la teneur en carbone de la partie hydrocarbure du produit d'alimentation (gaz naturel) est utilisée pour calculer la quantité de carbone contenu dans ce produit.

Les calculs, nécessaires pour établir le rapport vapeur/carbone (V/C) pour l'alimentation d'une unité de reforming primaire en gaz naturel, sont les suivant [45] :

- calculer le gaz d'alimentation en moles/h

- calculer l'indice de carbone du gaz d'alimentation
- calculer l'indice carbone qui est égale au produit du gaz d'alimentation par l'indice carbone
- calculer la vapeur d'eau en moles/h
- calculer le rapport $V/C = \text{moles de vapeur d'eau par heure} / \text{moles de carbones par heures}$.

2.5 SIMULATION DU REFORMING PRIMAIRE

Pour simuler le fonctionnement de la section reforming d'une unité d'ammoniac, il est nécessaire de développer des programmes de simulation pour chaque processus individuel dans le reforming primaire. On distingue deux parties :

a) La zone radiante :

La zone radiante - côté du Processus : évolution des réactions de conversion du méthane et du monoxyde de carbone à l'intérieur des tubes catalytique.

La zone radiante - côté chauffage : vu que la réaction de conversion du méthane est endothermique les tubes catalyseurs sont placés dans un four.

b) La zone de convection :

la zone de convection est utilisée pour récupérer la chaleur des gaz de combustion chauds qui sortent de la partie radiation.

Dans la présente étude une simulation du bloc « partie radiation - côté processus » est présentée.

Un schéma simplifié de la simulation du reforming primaire total est présenté dans la figure 2.1.

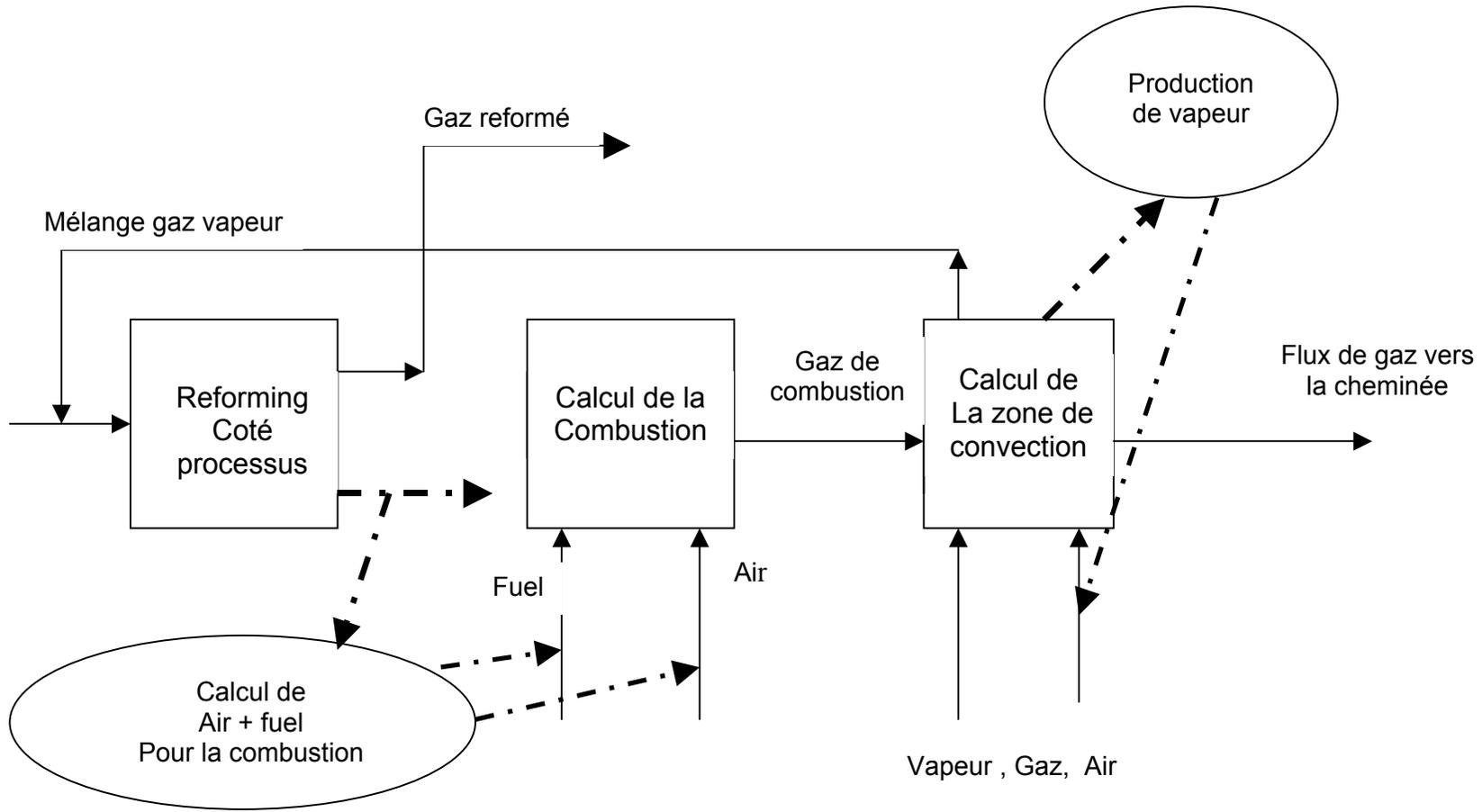


Figure 2.1: Algorithme de simulation du reforming primaire

2.6 SIMULATION DE LA PARTIE RADIATION - COTE PROCESSUS

L'algorithme de simulation du côté processus de la zone de radiation du reforming primaire est donnée par la figure 2.2 ci-dessous.

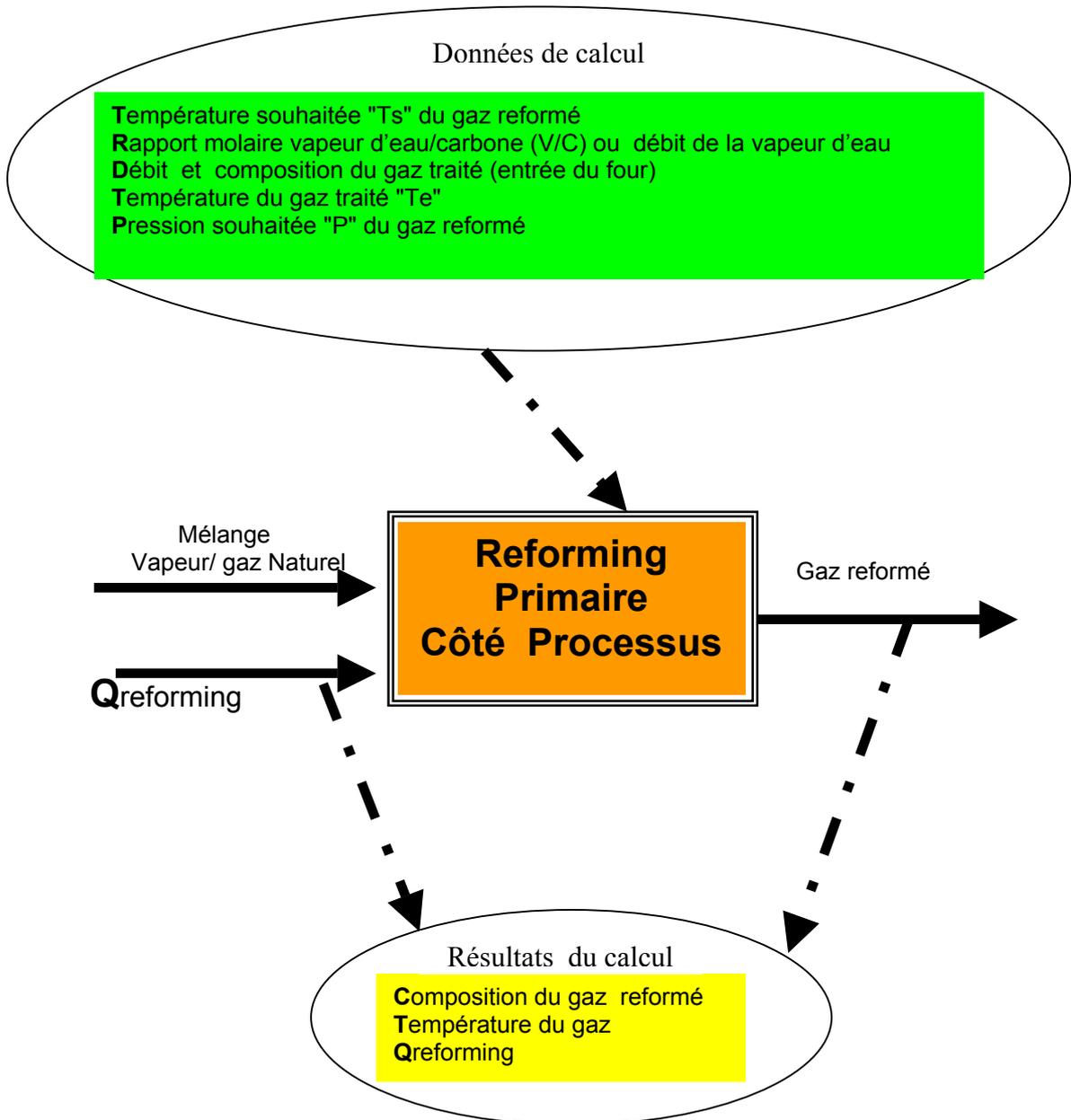
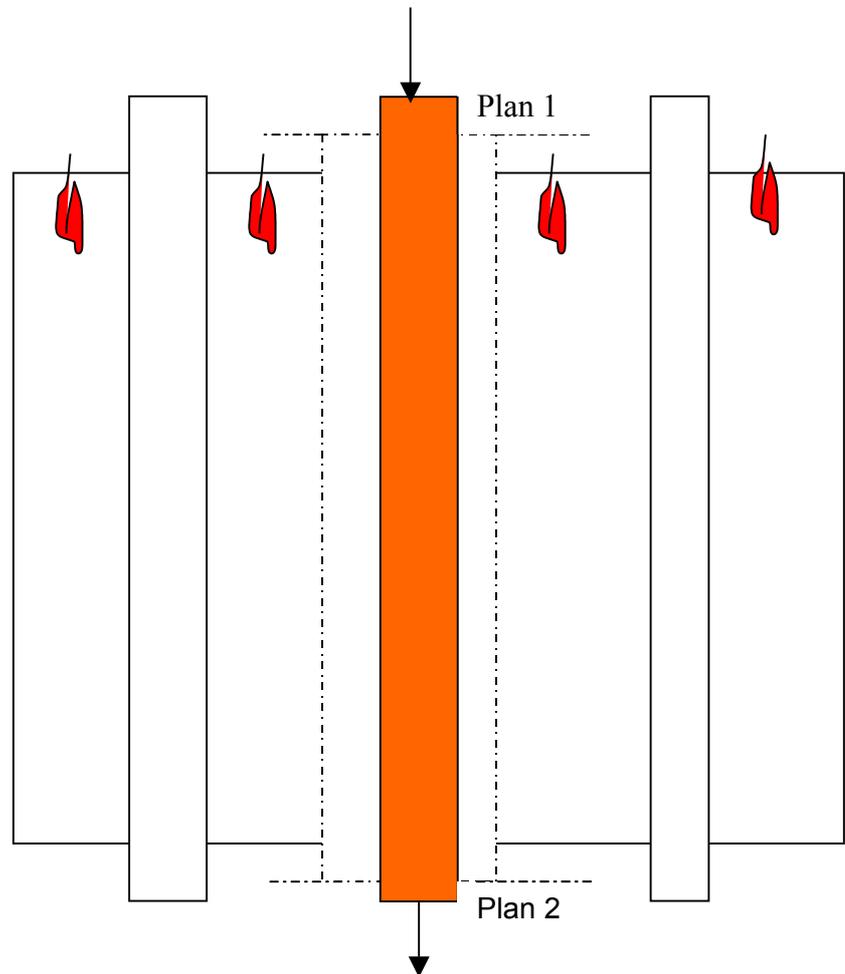


Figure 2.2 : Algorithme de simulation du côté processus de la zone de radiation du reforming primaire

2.6.1 BILAN THERMIQUE D'UN TUBE DE REFORMING PRIMAIRE

La figure 2.3 montre une illustration du système avec le fluide entrant au plan (1) et le fluide sortant au plan (2).



----- : limite du système

Figure 2.3: Tube catalytique du reforming primaire

Dans le cas général où :

- Les propriétés thermo-physiques et la densité du fluide ne change pas dans la direction perpendiculaire à l'écoulement (direction radiale).
- Le fluide dans le système considéré est composé d'un ensemble de constituants (espèces) chimiques.
- Des réactions chimiques ont lieu à l'intérieur du système et donc un changement de la composition du fluide et dégagement ou absorption de la chaleur ont lieu.

- De la matière peut être échangée entre le système et l'environnement.

L'application de la loi de conservation de l'énergie au système considéré (système ouvert à l'état non permanent) permet d'écrire [46] :

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = -\Delta \left[\left(U + P_f \cdot V_f + \frac{1}{2} v^2 + E_p \right) m_0 + Q - W + Q_{\text{tm}} \right] \quad (2-1)$$

E_{tot} : Energie totale du système en (J)

U : l'énergie interne du fluide par unité de masse en (J/Kg)

P_f : la pression du fluide du système en (Pa)

V_f : le volume spécifique du fluide du système en (m^3/Kg)

E_p : l'énergie potentielle par unité de masse en (J/Kg)

v : la vitesse de l'écoulement du fluide en (m/s)

Q : regroupe toutes les énergies (en Joule) échangées avec le système via la surface solide du système et l'énergie dans le fluide à l'entrée (plan 1) et la sortie (plan 2)

W : travail fourni par le fluide entre les plans 1 et 2

Q_{tm} : ce terme donne l'énergie thermique (en Joule) ajoutée au système comme résultat du transfert de masse à travers les limites du système (en dehors des plans 1 et 2).

m_0 : débit massique du fluide en (Kg/s)

$$m_{01} = \rho_1 \cdot v_1 \cdot S_1 \quad (2-2)$$

$$m_{02} = \rho_2 \cdot v_2 \cdot S_2 \quad (2-3)$$

v : la vitesse de l'écoulement du fluide en (m/s)

ρ : masse volumique du fluide en (Kg/m^3)

S : Section du tube en (m^2)

Δ : signifie la variation entre l'entrée et la sortie

Quand des réactions chimiques se produisent, une grande quantité de chaleur peut être absorbée ou dégagée. Cette chaleur de réaction est prise en considération lors des calculs des enthalpies des fluides à l'entrée et à la sortie du système.

Si on suppose que :

- Le fluide est parfait

- Le régime est permanent ($\frac{dE_{tot}}{dt}=0$ et $m_{01}=m_{02}$)
- Le fluide ne fournit ni absorbe du travail ($W=0$)
- Il n'y a pas de transfert de masse à travers les limites du système (en dehors des plans 1 et 2) donc $Q_{tm}=0$
- Les variations de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont négligeables en comparaison avec l'enthalpie du fluide (présence des réactions chimiques).

L'équation (2-1) se réduit à :

$$Q = m_0 \cdot \Delta h \quad (2-4)$$

Où :

$h = U + PV$: est l'enthalpie totale du fluide par unité de masse (J/Kg)

Pour un constituant 'i' du mélange, en utilisant les enthalpies molaires et les débits molaires des constituants l'équation (2-4) se re-écrit sous la forme :

$$Q_i = m_{mi1} \cdot h_{mi1} - m_{mi2} \cdot h_{mi2} \quad (2-5)$$

h_{mi1} : est l'enthalpie molaire du constituant chimique 'i' dans le mélange à l'entrée (plan 1) en (J/mol)

h_{mi2} : est l'enthalpie molaire du constituant chimique 'i' dans le mélange à la sortie (plan 2) en (J/mol)

m_{mi1} : est le débit molaire du constituant chimique 'i' dans le mélange à l'entrée (plan 1) en (mol/s)

m_{mi2} : est le débit molaire du constituant chimique 'i' dans le mélange à la sortie (plan 2) en (mol/s)

Où :

$$m_{mi} = x_i \cdot m_m \quad (2-6)$$

x_i : la fraction molaire du composant 'i' dans le mélange

m_m : c'est le débit molaire total en (mol/s).

Pour l'ensemble des constituants, nous avons :

$$Q = \sum_{i=1}^n m_{i1} h_{i1} - \sum_{i=1}^n m_{i2} h_{i2} \quad (2-7)$$

ou

$$Q = m_{i1} \sum_{i=1}^n x_{i1} h_{i1} - m_{i2} \sum_{i=1}^n x_{i2} h_{i2} \quad (2-8)$$

Tel que :

Q : quantité de chaleur échangée en (J/s)

m_{m1} : Débit molaire total à l'entrée du tube (four) en (mol/s)

m_{m2} : Débit molaire total à la sortie du tube (four) en (mol/s)

Puisqu'on est en présence d'un mélange de constituants chimiques avec réactions chimiques l'enthalpie du constituant 'i' est donnée par [47] :

$$h_{fi} = h_{fi}^0 + \int_{T_0}^{T_s} C_{pi} \cdot dT \quad (2-9)$$

h_{fi}^0 : l'enthalpie standard de formation du constituant 'i' à la température de référence T_0 en (J/mol)

T_0 : la température de référence ($T_0=298$ K)

T_s : Température finale du fluide en (K)

C_{pi} : capacité thermique du constituant 'i' en (J/mol.K)

Les valeurs de l'enthalpie standard ainsi que les relations permettant le calcul des capacités thermiques sont tirées des références [48, 49, 50, 51].

2.6.2 BILAN MASSIQUE D'UN TUBE DE REFORMING PRIMAIRE

L'application de la loi de la conservation de la masse au système de la figure 2.3 donne [46] :

$$\frac{dm_{i,tot}}{dt} = \rho_1 \cdot v_1 \cdot S_1 - \rho_2 \cdot v_2 \cdot S_2 + m_{0,i} + R_{i,tot} \quad (2-10)$$

$i=1,2,3,\dots,n$

$m_{i,tot}$: c'est la masse totale du constituant 'i' entre les plans 1 et 2 du système considéré

ρ_i : masse volumique du constituant 'i' en (Kg/m³)

v : la vitesse du fluide en (m/s)

$\rho_{i1} \cdot v_1 \cdot S_1$: débit massique de l'écoulement au plan 1

$\rho_{i2} \cdot v_2 \cdot S_2$: débit massique de l'écoulement au plan 2

$m_{i0,i}$: Débit massique du constituant chimique 'i' passant à travers les limites du système (en dehors des plans 1 et 2). Par convention on a :

$m_{i0,i} > 0$ quand un débit massique entre au système

$m_{i,m} < 0$ quand un débit massique quitte le système

$R_{i,tot}$: Taux de production du constituant chimique 'i' par réactions chimiques homogènes ou hétérogènes à l'intérieur du système.

On posant :

$$\rho_{i1} \cdot v_1 \cdot S_1 = m_{i1} \quad (2-11)$$

$$\rho_{i2} \cdot v_2 \cdot S_2 = m_{i2} \quad (2-12)$$

Le bilan massique à l'état non permanent s'écrit :

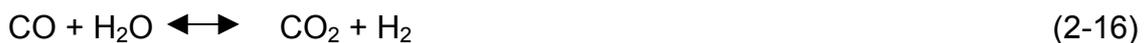
$$\frac{dm_{i,tot}}{dt} = -\Delta m_i + m_{0i} + R_{i,tot} \quad (2-13)$$

Lorsque le régime est permanent, et lorsqu'il n'y a pas d'échange de matière entre le système et l'environnement sauf à travers les plans 1 et 2 l'équation (2-10) se réduit à :

$$\Delta m_i = R_{i,tot} \quad (2-14)$$

En supposant que :

Seules les réactions suivantes interviennent dans le reforming primaire [1, 19-27]:



Si le débit d'alimentation (le gaz naturel) est composé de :

M moles de Carbone (hydrocarbures)

Debim1CO2 moles de dioxyde de carbone

Debim1H2 moles d'Hydrogène

Debim1N2 moles d'Azote

Debim1He moles d'Hélium

Debim1Ar moles d'Argon

ET si X et Y sont les taux de participation des réaction (2-15) et (2-16) tel que :

X : est le nombre de moles de CH₄ converties par la réaction (2-15)

Y : est le nombre de moles de CO convertis par la réaction (2-16)

Et si on appelle Z le nombre de moles de H₂O par mole de Carbone dans le débit de l'alimentation, c'est-à-dire au départ, nous aurons:

- M moles de Carbone
- M.Z moles de H₂O

Alors, l'application de la relation (2-14) c'est-à-dire : ($\Delta m_i = R_{i,tot}$), permet d'obtenir à la sortie du Reforming Primaire le mélange suivant :

(M-X) Moles de CH₄ (2-17)

(M.Z-X-Y) Moles de H₂O (2-18)

(X-Y) Moles de CO (2-19)

(Y+Debim1CO₂) moles de CO₂ (2-20)

[(3X+Y) +Debim1H₂] Moles de H₂ (2-21)

Debim1N₂ moles d'Azote (2-22)

Debim1He moles d'Hélium (2-23)

Debim1Ar moles d'Argon (2-24)

Tel que le nombre total de moles sera égal à :

$N = M(1+Z) + 2X + \text{DebimIn}$ (2-25)

où :

$\text{DebimIn} = \text{Debim1CO}_2 + \text{Debim1H}_2 + \text{Debim1N}_2 + \text{Debim1He} + \text{Debim1Ar}$ (2-26)

2.6.3 CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRES:

Par définition, L'expression générale de la constante d'équilibre est [52] :

$$K(T) = \prod_i a_{i,eq}^{v_i} \quad (2-27)$$

v_i : étant le coefficient stœchiométrique

a_i : l'activité de chaque constituant

Pour les systèmes où tous les constituants sont en phase gazeuse (et pour un gaz parfait), l'activité de chaque constituant s'exprime par :

$$a_i = \frac{P_i}{P_0} \quad (2-28)$$

Où :

P_0 est la pression standard, $P_0 = 1$ bar.

P_i est la pression partielle du constituant "i" définie par :

$$P_i = x_i \cdot P \quad (2-29)$$

P est la pression totale.

x_i est la fraction molaire du constituant "i" définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{N} \quad (2-30)$$

où N est la somme du nombre de mole de tous les constituants du système et n_i le nombre de mole du constituant "i".

La constante d'équilibre $K_p(T)$ s'exprime donc par [52] :

$$K_p(T) = \prod_i P_{i,eq}^{v_i} \quad (2-31)$$

Et pour les réactions (2-15) et (2-16), les constantes d'équilibres seront données par les équations (2-32) et (2-33) respectivement :

$$K_{p_{ch4}} = \frac{P_{CO} \cdot (P_{H2})^3}{P_{CH4} \cdot P_{H2O}} \quad (2-32)$$

$$K_{p_{CO}} = \frac{P_{H2} \cdot P_{CO2}}{P_{CO} \cdot P_{H2O}} \quad (2-33)$$

Tel que P_{CO} , P_{H_2} , P_{CO_2} , P_{CH_4} et P_{H_2O} sont les pressions partielles des différents composants chimiques du mélange sortant du reforming primaire.

Les constantes K_{pCH_4} et K_{pCO} sont calculées en fonction de la température du mélange gazeux, à la sortie du tube catalytique, par les relations suivantes [37]:

$$K_{pCH_4} = 1.198 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-26830}{T_s}\right) \quad (2-34)$$

$$K_{pCO} = 1.767 \exp\left(\frac{4400}{T_s}\right) \quad (2-35)$$

T_s : est la température du mélange gazeux, à la sortie du tube catalytique en [K]

La combinaison des équations (2-17) à (2-29) et les équations (2-32) et (2-33), a permis d'obtenir les relations suivantes:

$$X_{CO} = P_T \frac{(X - Y)}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-36)$$

$$P_{CO} = P_T \frac{(X - Y)}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-37)$$

$$x_{H_2} = P_T \frac{(3X + Y) + \text{Debim1H2}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-38)$$

$$P_{H_2} = P_T \frac{(3X + Y) + \text{Debim1H2}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-39)$$

$$x_{CH_4} = P_T \frac{(M - X)}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-40)$$

$$P_{CH_4} = P_T \frac{(M - X)}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-41)$$

$$x_{CO_2} = P_T \frac{Y + \text{Debim1CO2}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-42)$$

$$P_{CO_2} = P_T \frac{Y + \text{Debim1CO2}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-43)$$

$$x_{H_2O} = P_T \frac{(MZ - X - Y)}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-44)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_T \frac{(MZ - X - Y)}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-45)$$

$$x_{\text{N}_2} = P_T \frac{\text{Debim1N}_2}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-46)$$

$$P_{\text{N}_2} = P_T \frac{\text{Debim1N}_2}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-47)$$

$$x_{\text{He}} = P_T \frac{\text{Debim1He}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-48)$$

$$P_{\text{He}} = P_T \frac{\text{Debim1He}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-49)$$

$$x_{\text{Ar}} = P_T \frac{\text{Debim1Ar}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-50)$$

$$P_{\text{Ar}} = P_T \frac{\text{Debim1Ar}}{M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn}} \quad (2-51)$$

Par conséquent, les constantes d'équilibres peuvent être écrites sous la forme :

$$K_{\text{pCH}_4} = \frac{(X - Y)(3X + Y + \text{DebimH}_2)^3}{(M(1 + Z) + 2X + \text{DebimIn})^2 ((M - X)(MZ - X - Y))} (P)^2 \quad (2-52)$$

$$K_{\text{pCO}} = \frac{(3X + Y + \text{DebimH}_2)(Y + \text{DebimCO}_2)}{(X - Y)(MZ - X - Y)} \quad (2-53)$$

2.6.4 RÉOLUTION DU SYSTÈME D'ÉQUATIONS

En fixant les paramètres de fonctionnement désirés, à savoir :

- Température du gaz reformé souhaitée T_s
- rapport molaire vapeur d'eau/carbone (V/C) ou le débit de la vapeur d'eau
- débit et la composition du gaz traité (entrée du four)
- Température du gaz traité T_e
- Pression du gaz reformé souhaitée P

La composition du gaz reformé, la quantité d'énergie thermique échangée ainsi que la quantité d'hydrogène produite sont calculées. Pour cela, il faudra d'abord calculer les taux de conversion X et Y .

Afin de déterminer X et Y on réorganisera les équations (2-52) et (2-53) de telle manière à obtenir le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
 & [(M+M.Z)^2+2.(M+M.Z).N+N^2].M^2.Z.K_{PCH4}+\{[(N+M+M.Z)-[(M+M.Z)^2+2(M+M.Z).N+N^2]. \\
 & (M+M.Z)].K_{pch4}-Debim1H_2.P^2\}.X + \{[(M+M.Z)^2+2.(M+M.Z).N+N^2]+[4.(M^2.Z)]- [4.(N+ \\
 & M+M.Z).(M+M.Z)].K_{pch4}-9.(Debim1H_2)^2.P^2\}.X^2-\{[(M+M.Z)+2(M+M.Z).N+N^2]-[4(N+M \\
 & +M.Z).(M+M.Z)].K_{pch4}-9.(Debim1H_2)^2.P^2\}.X.Y-\{(Debim1H_2)^3.P^2-[(M+M.Z)^2+2(M+M. \\
 & Z).N+N^2]-M.K_{PCH4}\}.Y+(4.N.K_{PCH4}-27.P^2.Debim1H_2).X^3+[4(N+M.Z).K_{PCH4}+9.P^2. \\
 & Debim1H_2].X^2.Y+(4.K_{PCH4}-27.P^2).X^4+18.P^2.X^3.Y+8.P^2.X.Y^3+P^2.Y^4+15.Debim1H_2.P^2. \\
 & X.Y^2+3.Debim1H_2.P^2.Y^3+3.(Debim1H_2)^2.P^2.Y^2=0
 \end{aligned}
 \tag{2-54}$$

$$\begin{aligned}
 & (M.Z.K_{pco}-Debim1CO_2).X-K_{pco}.X^2-(M.Z.K_{pco}+Debim1CO_2+Debim1H_2).Y+ \\
 & (K_{pco}-1).Y^2-3.X.Y-Debim1CO_2.Debim1H_2=0
 \end{aligned}
 \tag{2-55}$$

On a un système d'équations non linéaires à deux variables (X,Y). Pour résoudre ce système on fera appel à la méthode de Newton [53, 54, 55], qui consiste à prendre pour approximations initiales (X₀, Y₀) des valeurs grossières et en supposant une correction ε_x, ε_y (erreurs de solutions). Après un certain nombre d'approximations successives, on obtient la solution réelle du système avec la précision souhaitée.

2.7 ORGANIGRAMME DU MODELE

On a un système de la forme :

$$\left. \begin{aligned}
 & f_1 = f_1(X_1, \dots, X_N) = 0 \\
 & \cdot \\
 & \cdot \\
 & f_N = f_N(X_1, \dots, X_N) = 0
 \end{aligned} \right\}
 \tag{2-56}$$

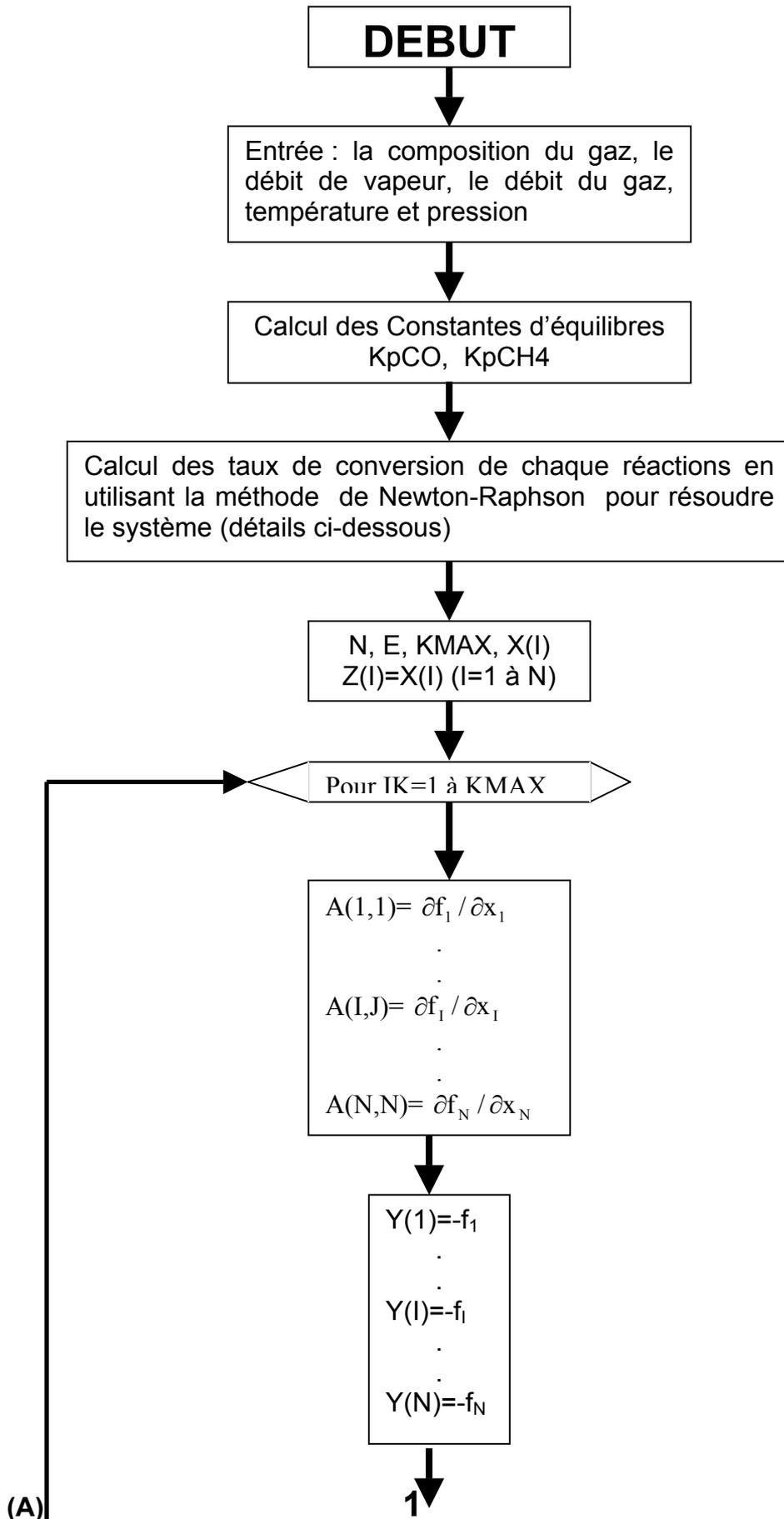
La solution du problème ainsi que le :

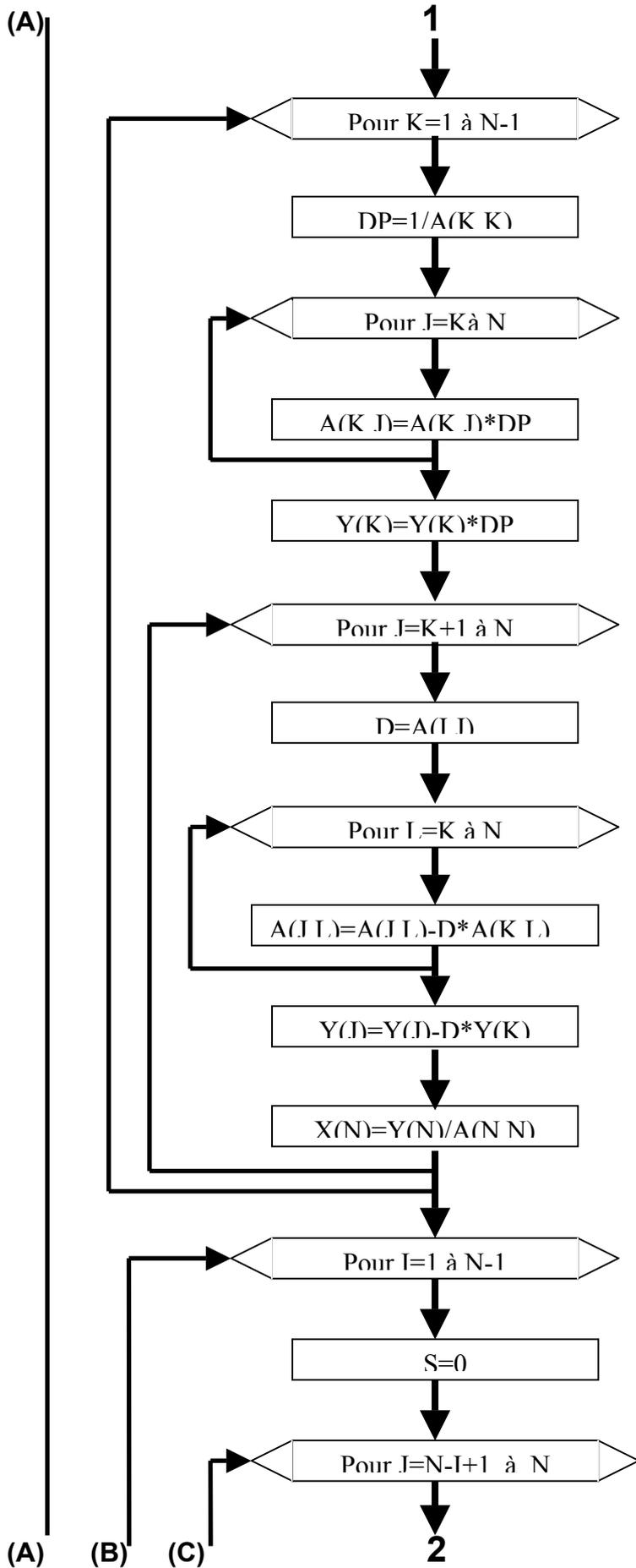
- calcul de la composition du mélange gazeux à la sortie d'un tube de reforming
- calcul de la quantité d'hydrogène produite
- calcul de la quantité de chaleur échangée

sont obtenus selon l'organigramme donnée par la figure 2.4 tel que :

- N : nombre d'équations (N=2)
- X(1) : Taux de conversion de la réaction de conversion de CH₄
- X(2) : Taux de conversion de la réaction de conversion de CO
- KMAX : nombre d'itérations maximal
- E : la précision souhaitée de la solution

Afin d'obtenir des résultats numérique un programme informatique écrit en FORTRAN (Annexe A-3) a été développé à partir de l'organigramme de la figure 2.4.





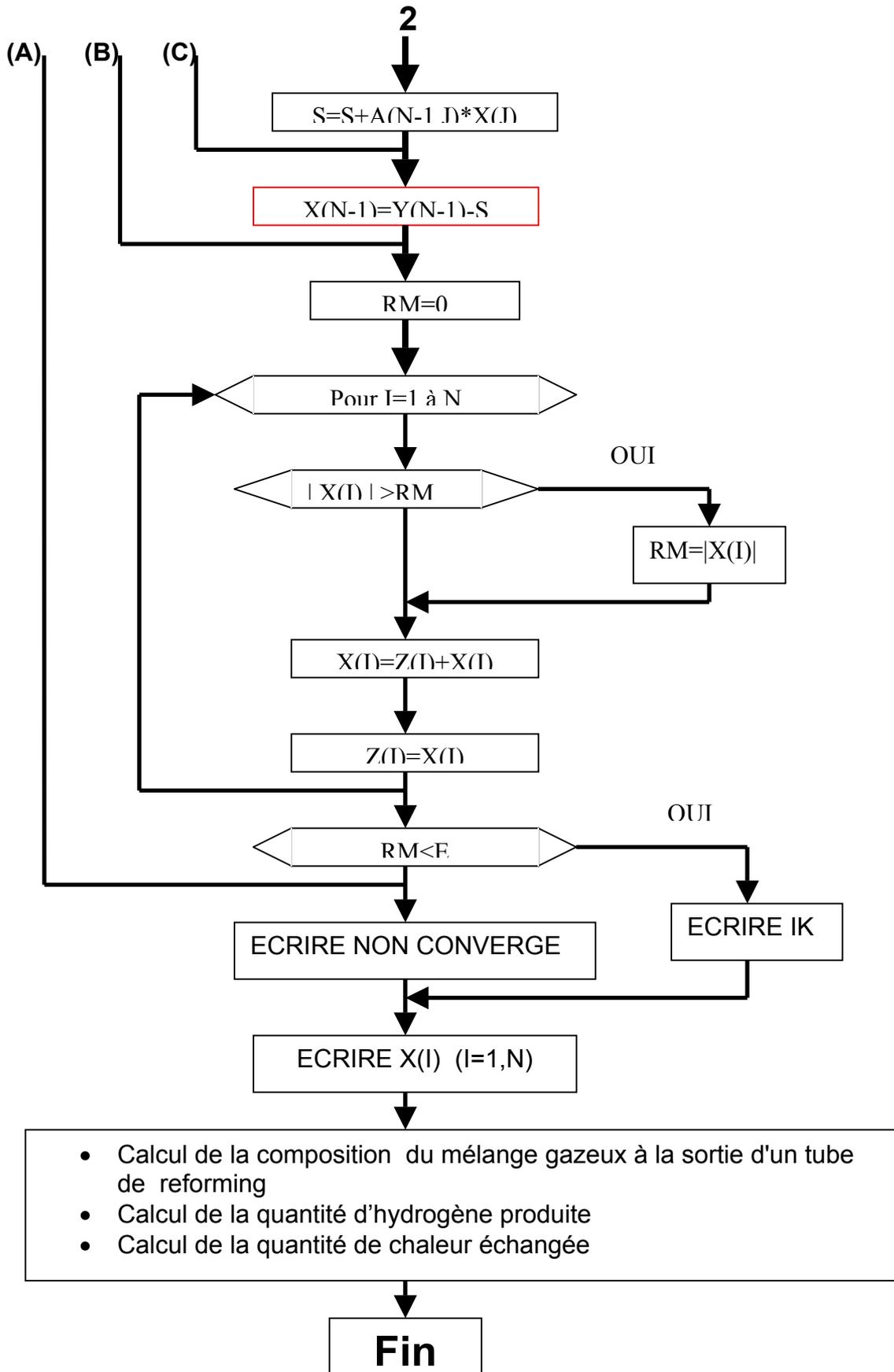


Figure 2.4 : Organigramme du modèle

CHAPITRE 3

DISCUSSION DES RÉSULTATS DE LA SIMULATION

3.1 INTRODUCTION

Il existe plusieurs paramètres dont dépend le rendement et l'optimisation des reformings primaires. Dans cette étude la variation de la quantité d'hydrogène produite, la composition du gaz reformé (pourcentage du méthane non converti) ainsi que la variation de la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire ont été étudiée en fonction des paramètres suivants :

- la température du mélange réactionnel à l'entrée du tube porte catalyseur 'Te',
- la température de sortie des produits 'Ts',
- la pression 'P',
- le rapport vapeur/carbone (V/C) 'Z',
- le débit de la vapeur d'eau à l'entrée du tube porte catalyseur 'Mg'
- le débit du gaz naturel à l'entrée du tube porte catalyseur 'Me'.

3.2 VALIDATION DU MODELE

Les paramètres des différents cas utilisés pour valider le modèle sont données dans le tableau (3-1) [7].

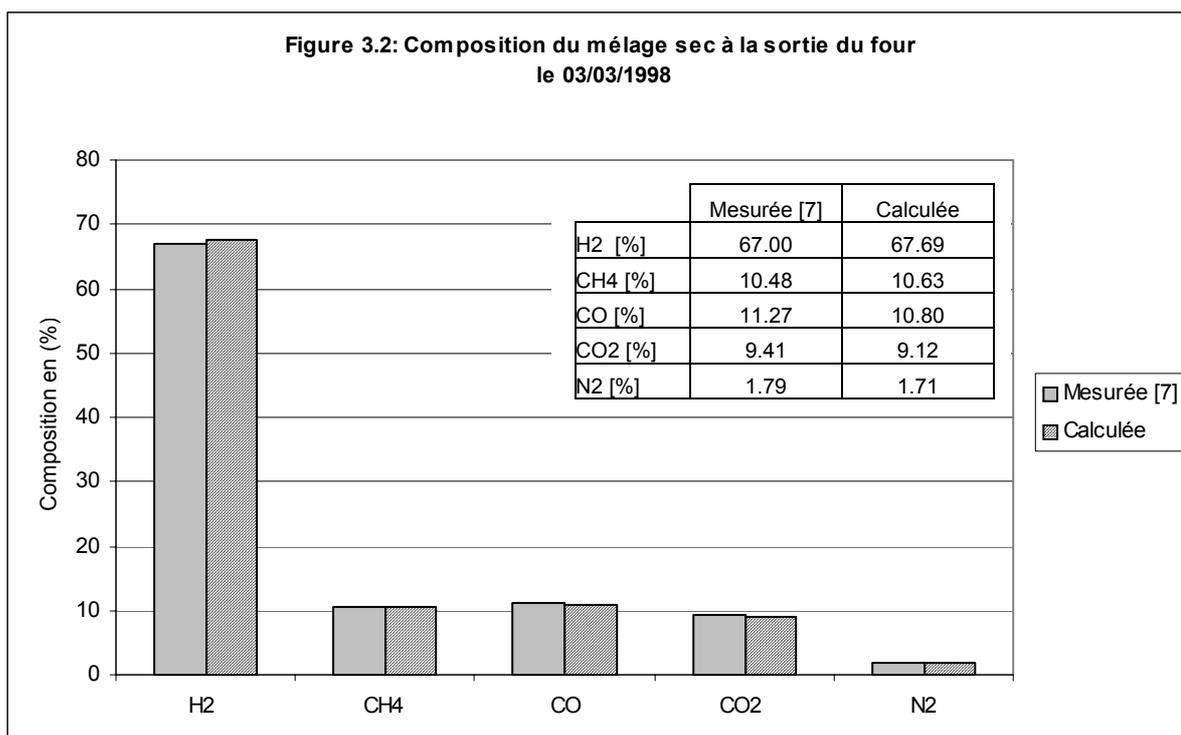
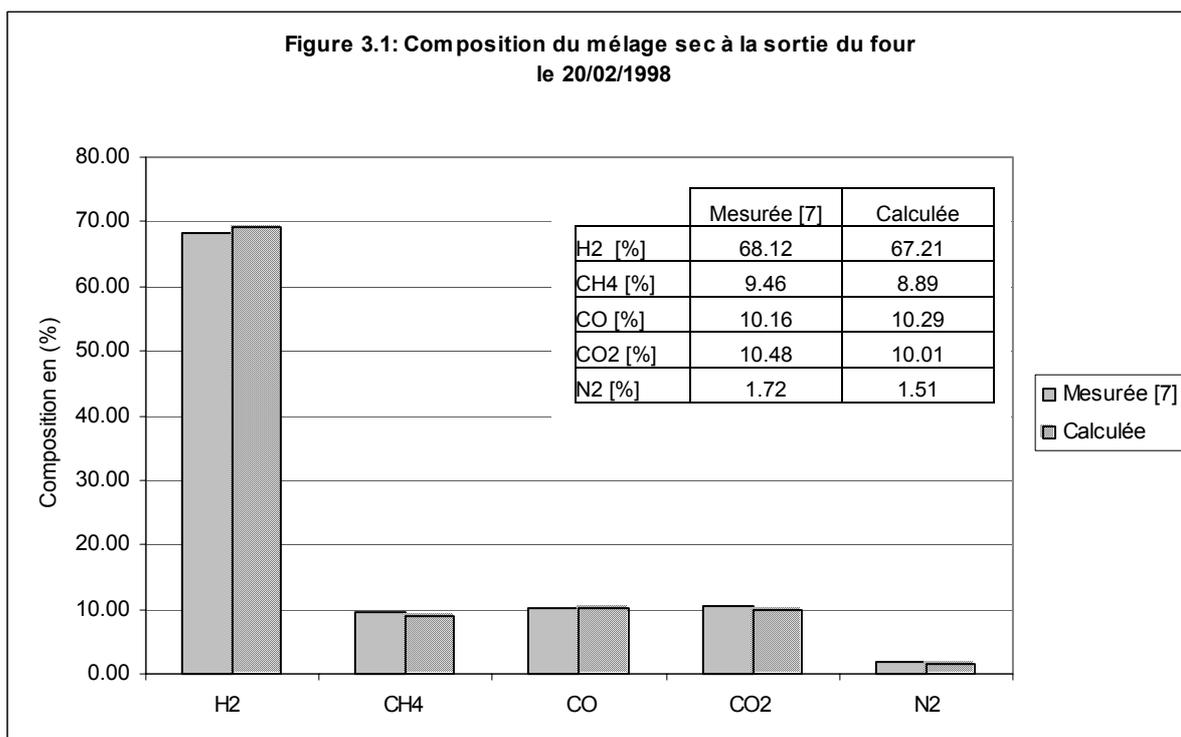
Tableau 3-1: Paramètres de calcul [7]

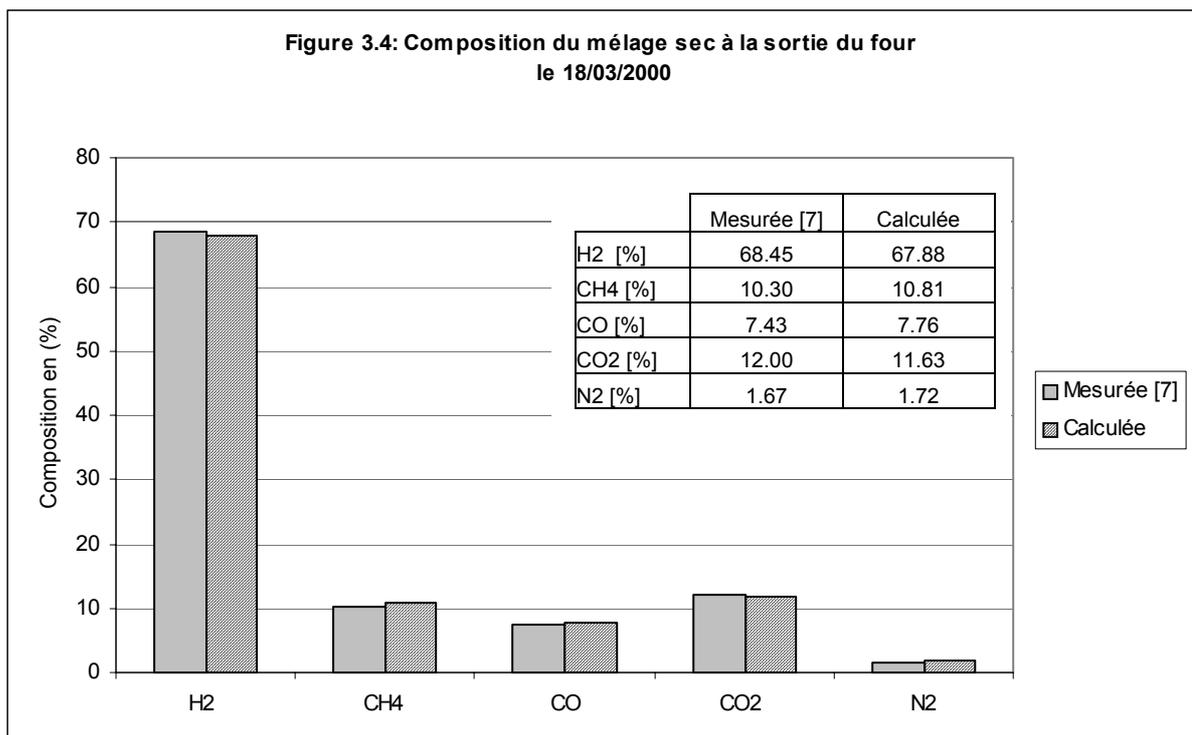
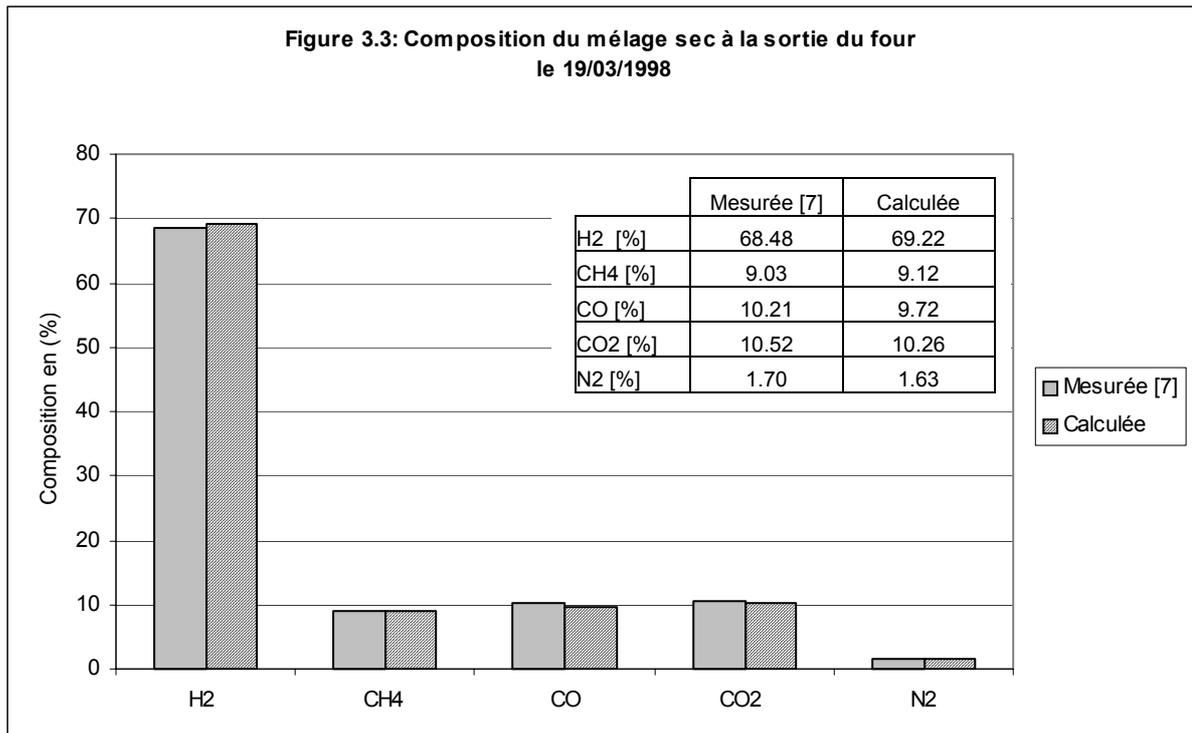
	Cas N°1	Cas N°2	Cas N°3	Cas N°4
P [bar]	29.32	31.96	32	30.5
Te [°C]	520	524	524	510
Ts [°C]	813	802.7	812.8	782
Z	3.452	3.417	2.823	3.613
Mg [Nm ³ /h],	68.8566	69.5566	70.1428	72.9114
Me [Kg/h]	207.1475	207.1559	172.5483	189.1973

3.2.1 COMPOSITION DU MELANGE

Les figures 3.1 à 3.4 montrent la comparaison des valeurs de la composition du mélange gazeux sec à la sortie du four (d'un tube) obtenue par simulation avec les valeurs collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].

Les formules utilisées pour calculer la composition du mélange gazeux sec à la sortie du four sont : 2-36, 2-38, 2-40, 2-42, 2-44 2-46, 2-48 et 2-50.



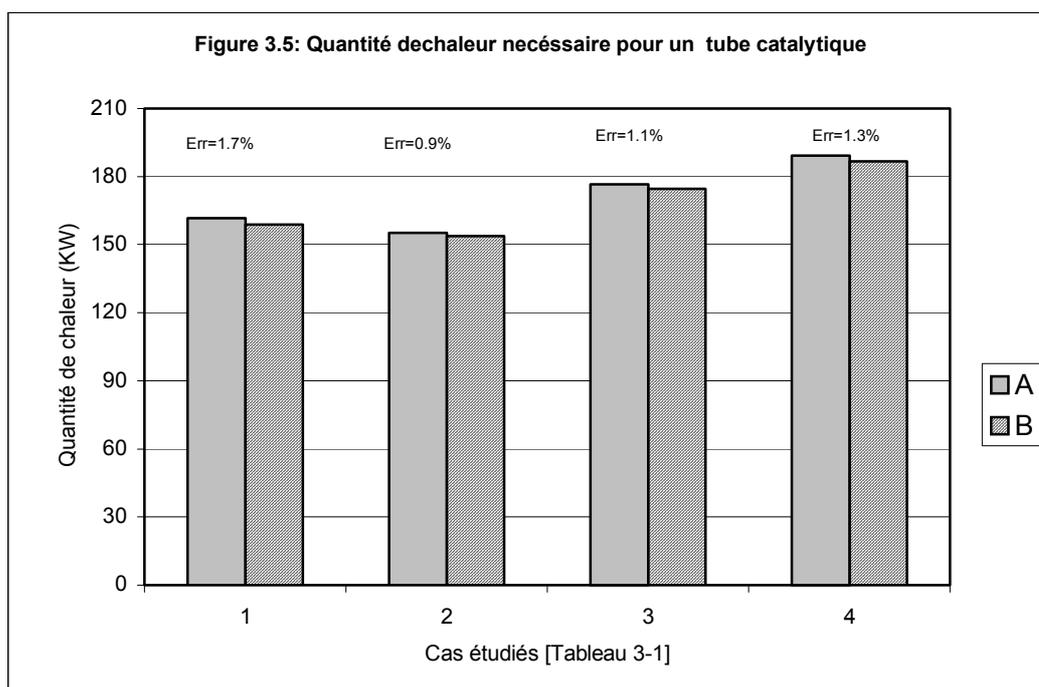


La concordance entre les valeurs réelles ou mesurées et les valeurs simulées (calculées) est très bonne pour tous les cas étudiés.

3.2.2 QUANTITE DE CHALEUR

La figure 3.5 montre la comparaison des valeurs de la quantité de chaleur nécessaire obtenue par simulation avec les valeurs collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].

Les formules utilisées pour calculer la quantité de chaleur sont : 2-36, 2-38, 2-40, 2-42, 2-44 2-46, 2-48, 2-50 et 2-8.



A: Calcul issue de la de la présente étude.

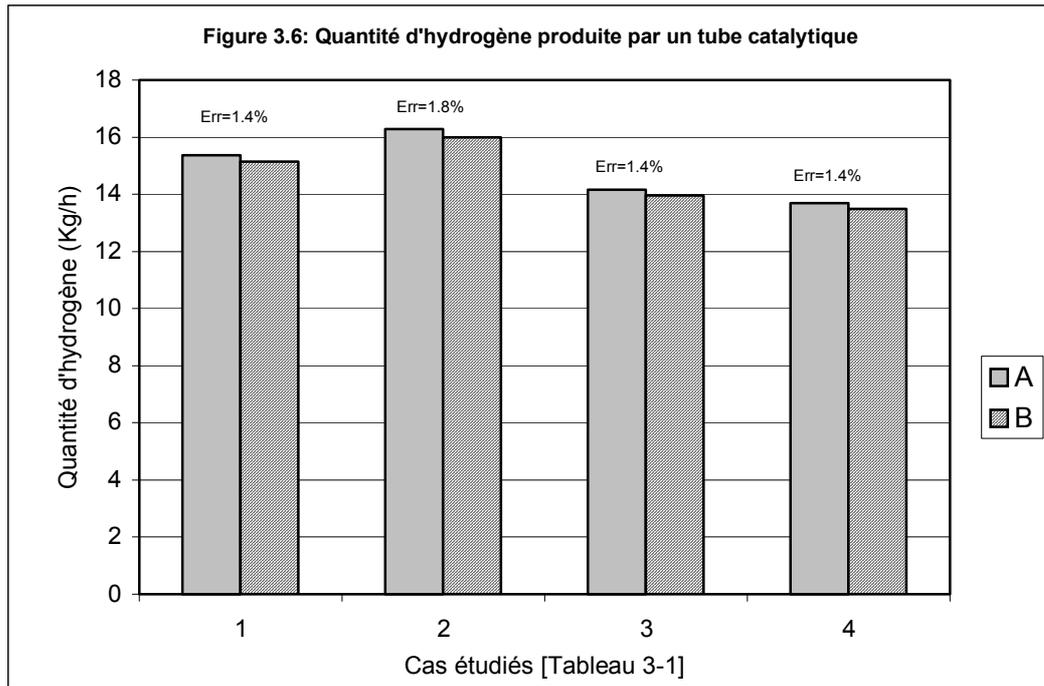
B: Valeurs collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].

Il est clair, là également, que les résultats collectés et mesurés sont en bon accord pour tous les cas étudiés.

3.2.3 QUANTITE D'HYDROGÈNE

La figure 3.6 illustre la comparaison des valeurs de la quantité d'hydrogène obtenue par simulation aux données collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].

Les formules utilisées pour calculer la composition du mélange gazeux sec à la sortie du four sont : 2-36, 2-38, 2-40, 2-42, 2-44 2-46, 2-48, 2-50 et 2-14.



A: Calcul issue de la présente étude

B: Valeurs collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].

Là aussi un accord acceptable entre les deux valeurs est observé pour tous les cas étudiés.

5.2.4 CONCLUSION

Sur la base de ces résultats et vu le bon accord entre les valeurs simulées et les valeurs réelles on peut confirmer la validité du modèle utilisé pour le reforming primaire et justifier l'utilisation des différents paramètres.

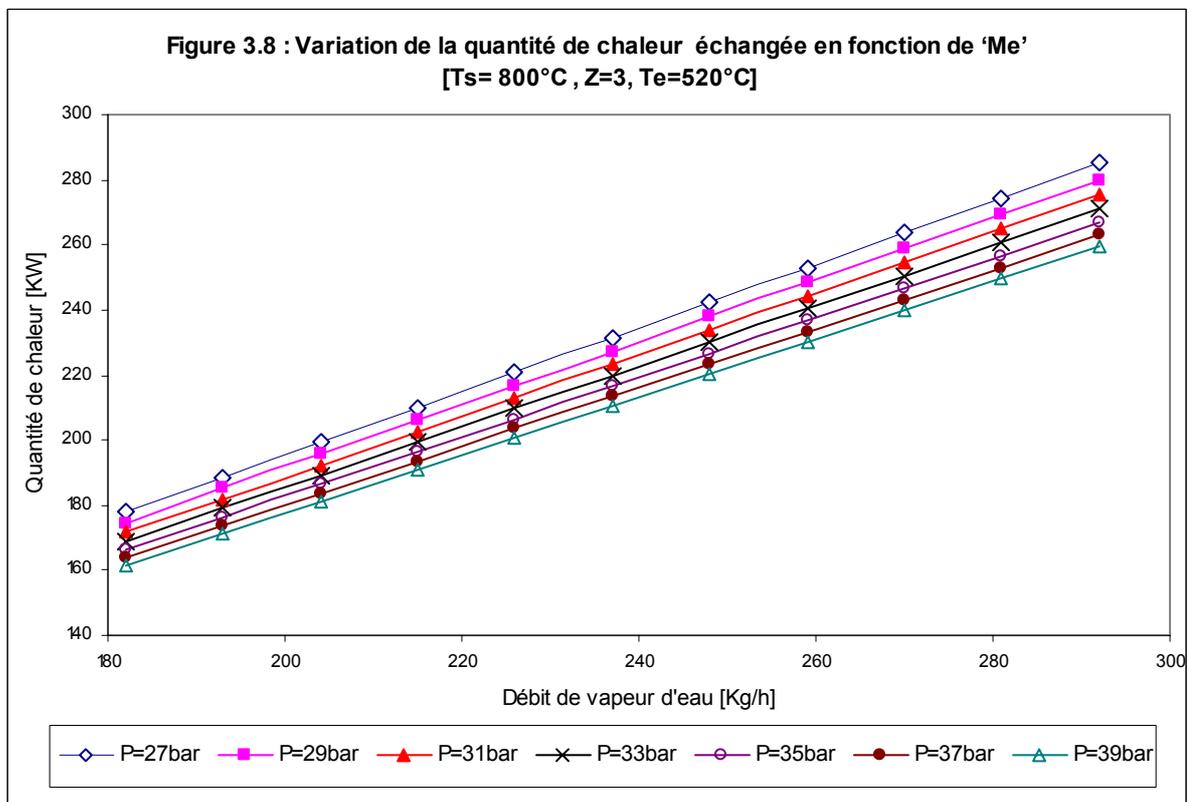
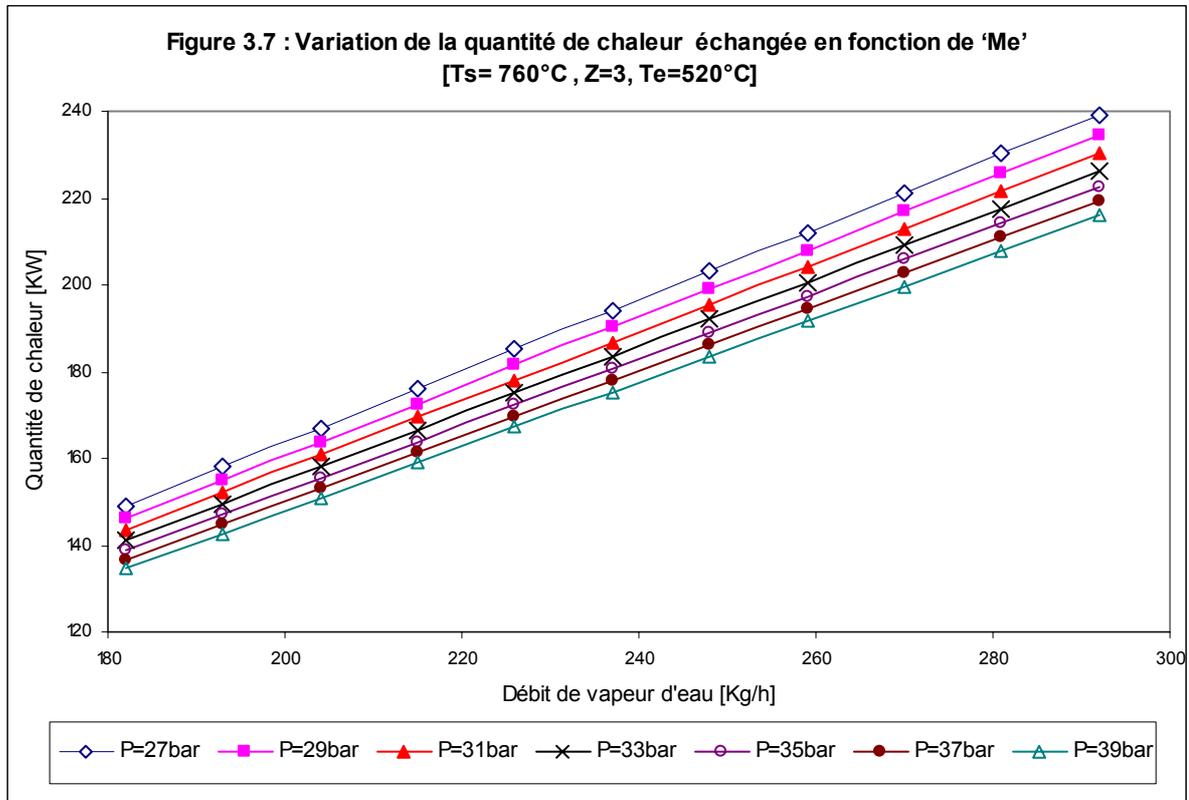
3.3 ANALYSE DE LA VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR

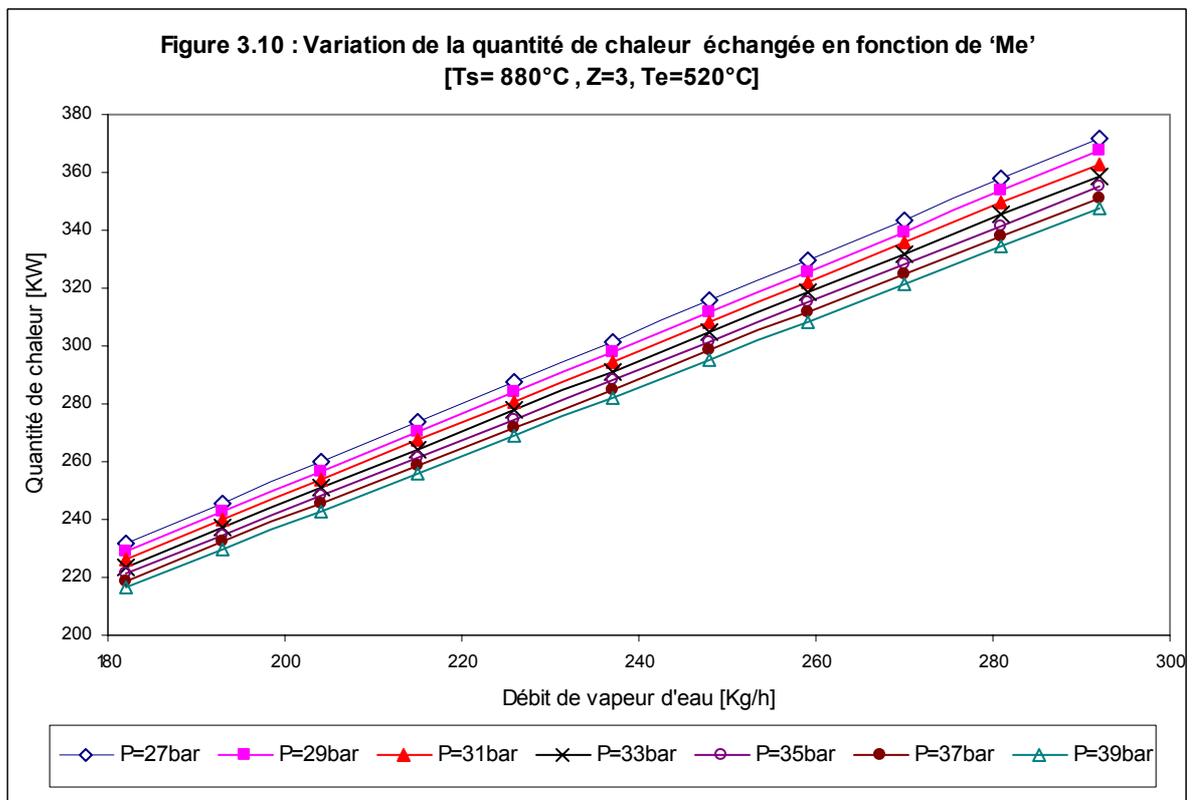
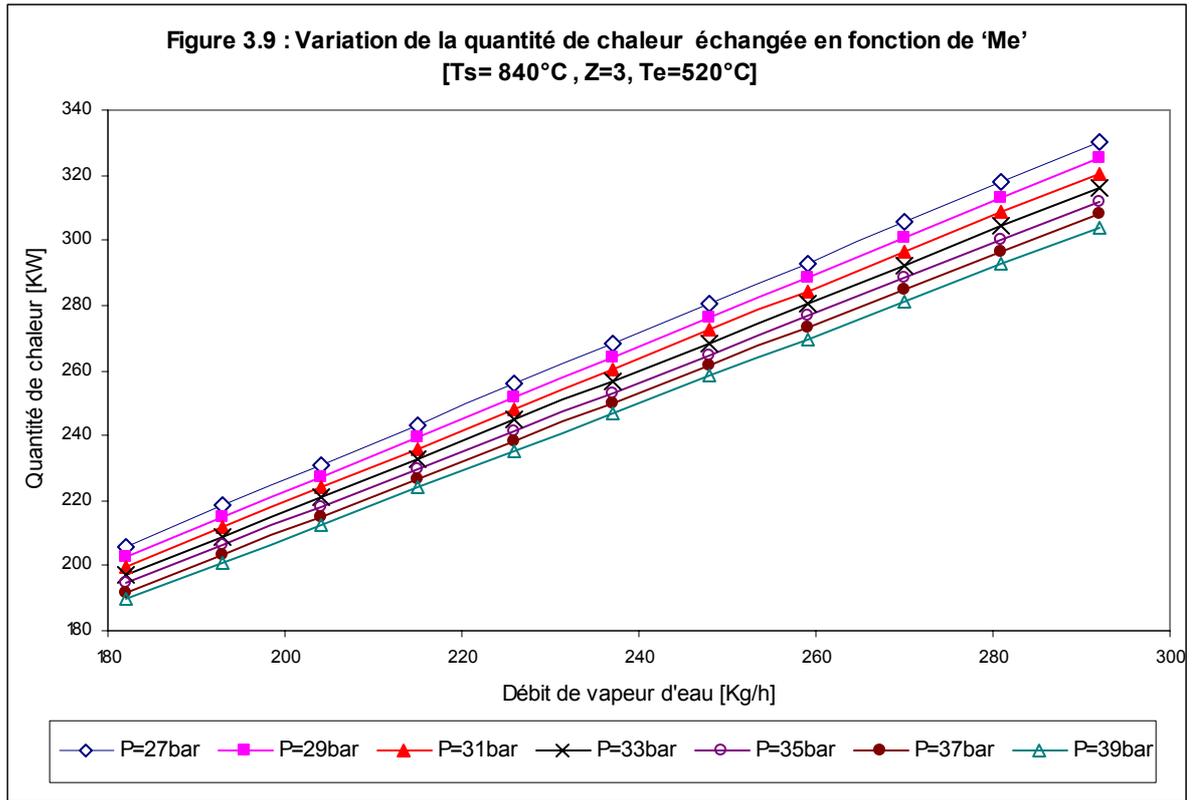
3.3.1 VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Me'

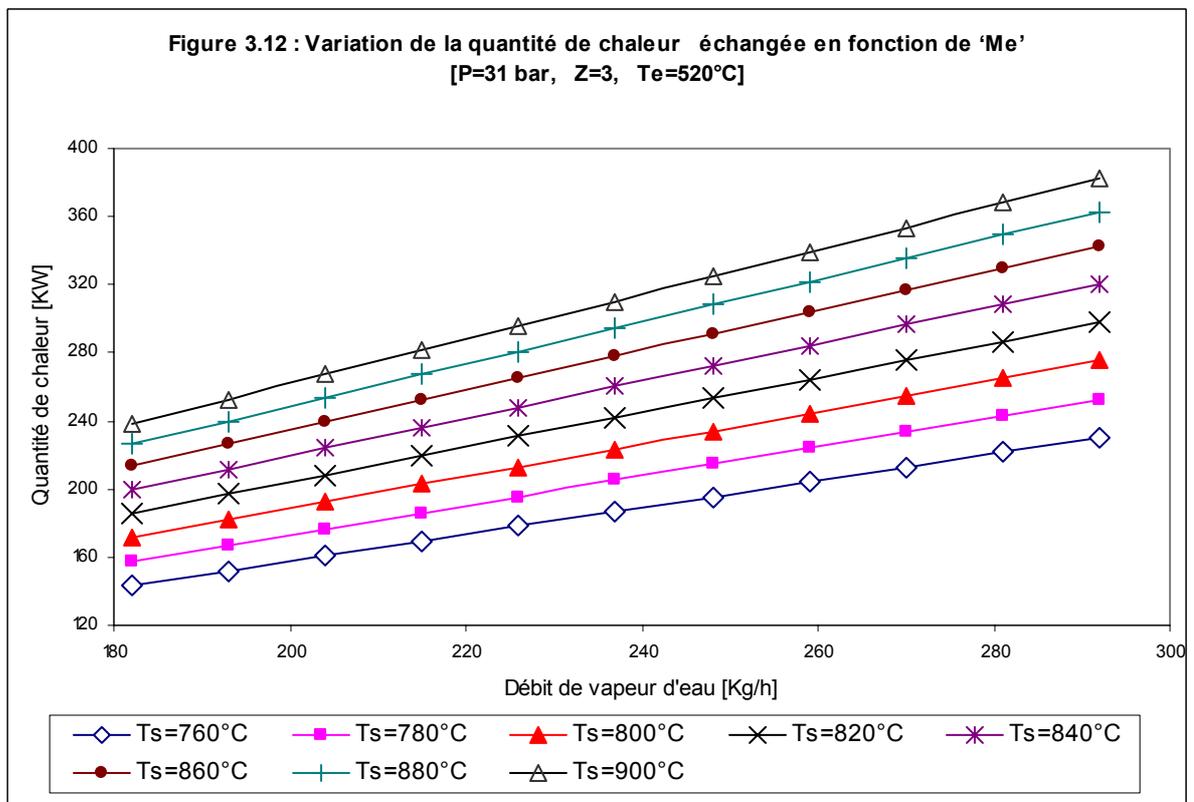
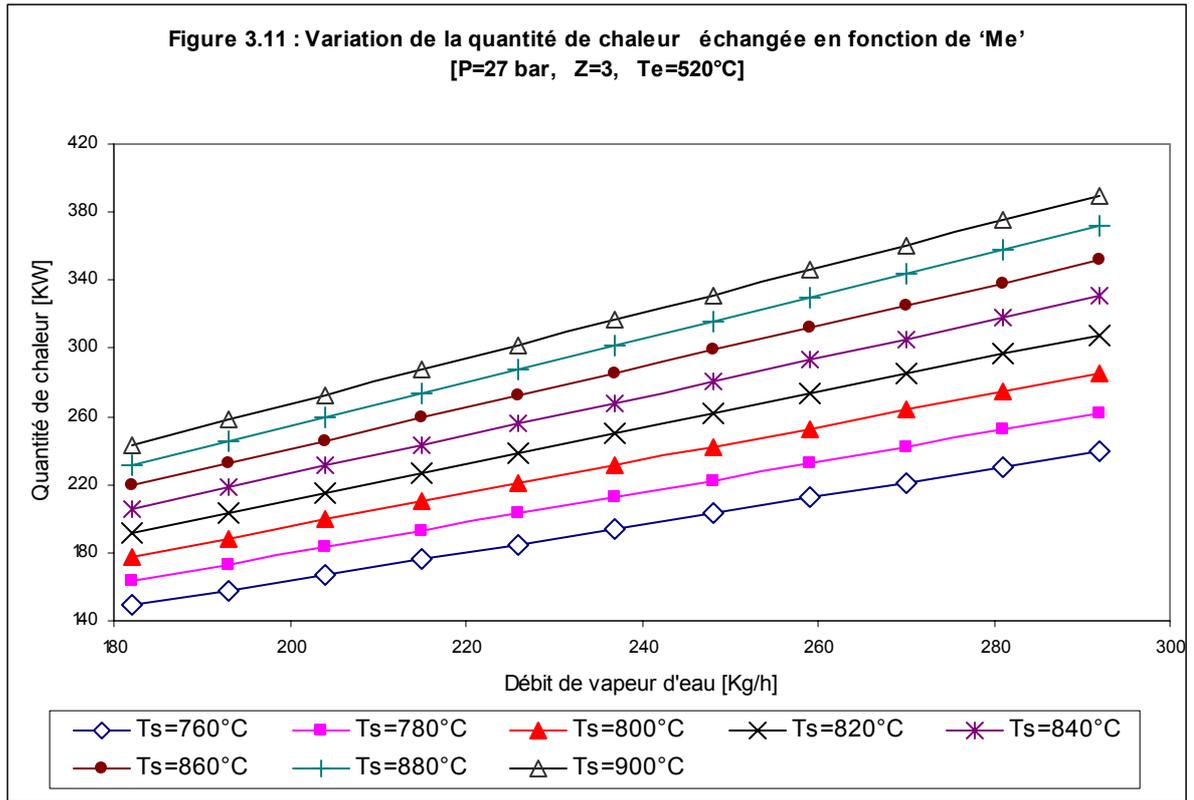
Les figures 3.7 à 3.14 illustrent la variation de la quantité de chaleur (Q) échangée lors du reforming primaire en fonction du débit de la vapeur d'eau Me (Me variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h) en faisant varier :

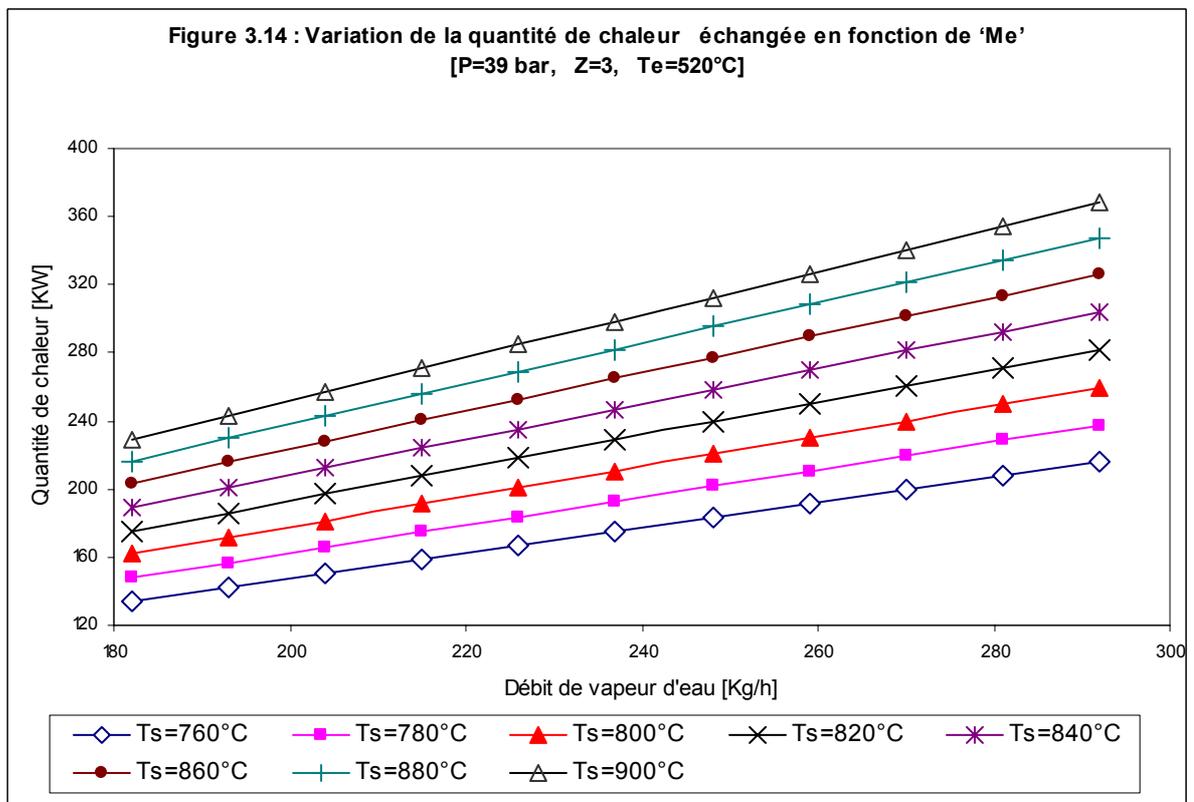
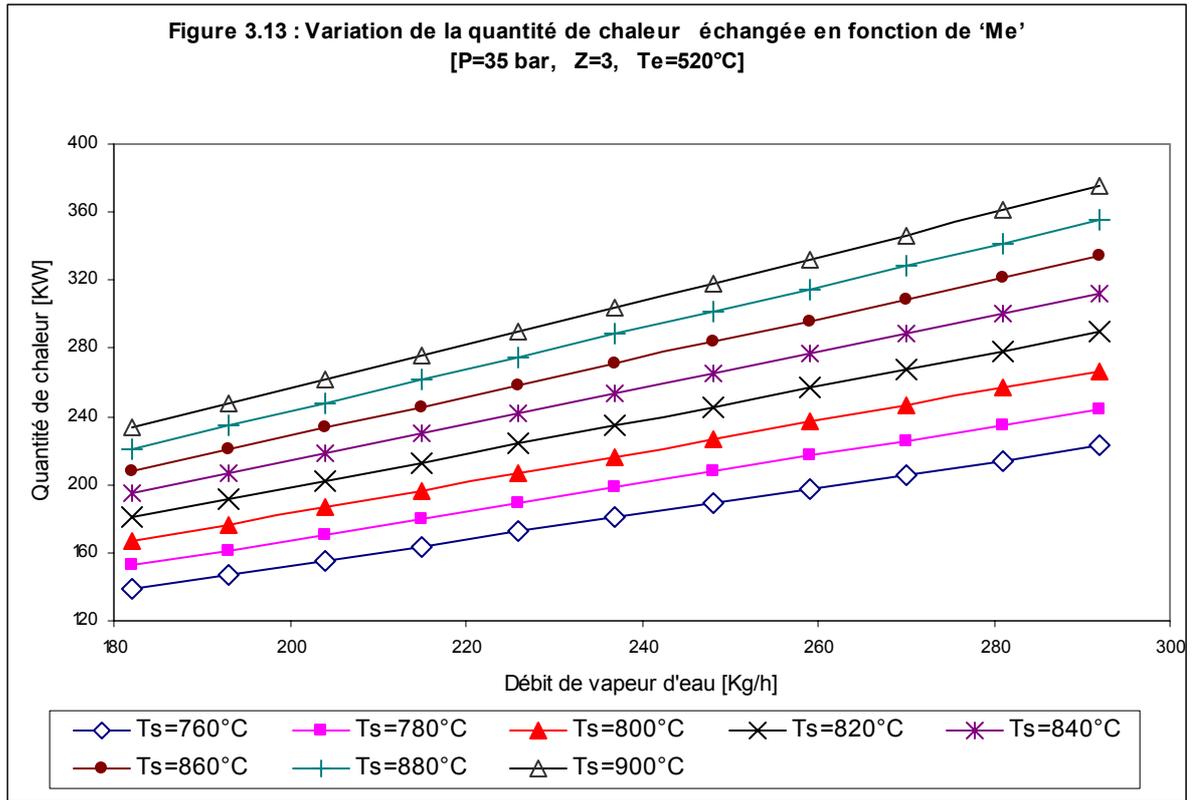
- la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C),
- la pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar).

Et, en maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante (Te=520°C) ainsi qu' une valeur de Z (rapport vapeur d'eau/carbone) égal à 3.









Il apparaît d'après ces figures que :

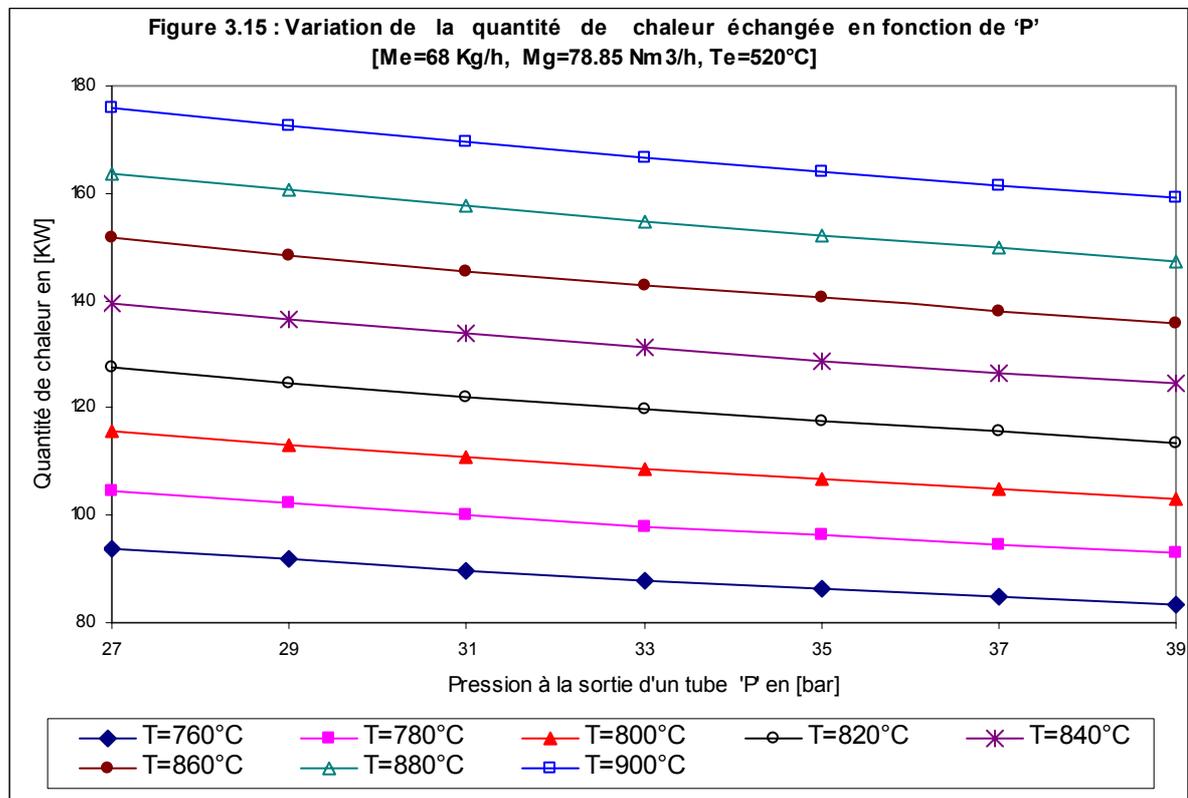
- 1) Q est proportionnelle au débit de vapeur d'eau (M_e) et varie de façon linéaire
- 2) Q est proportionnelle à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- 3) Q est inversement proportionnelle à la pression d'opération P

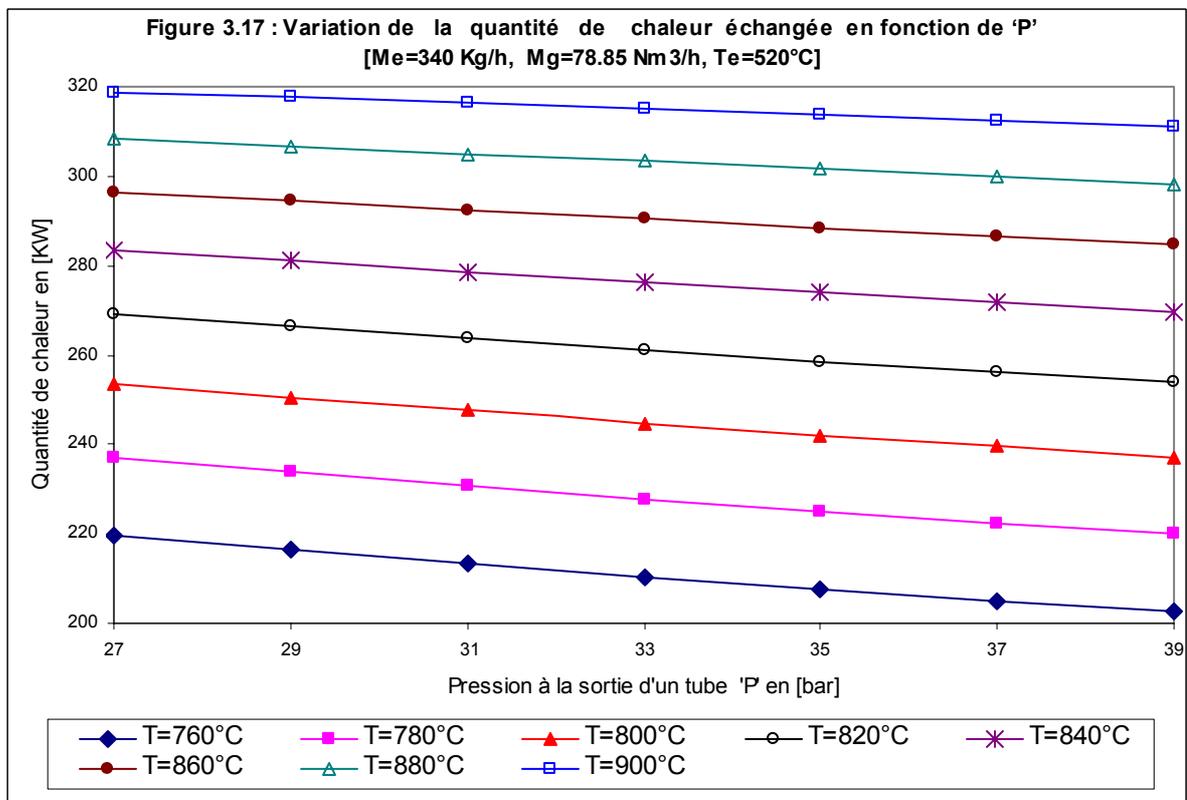
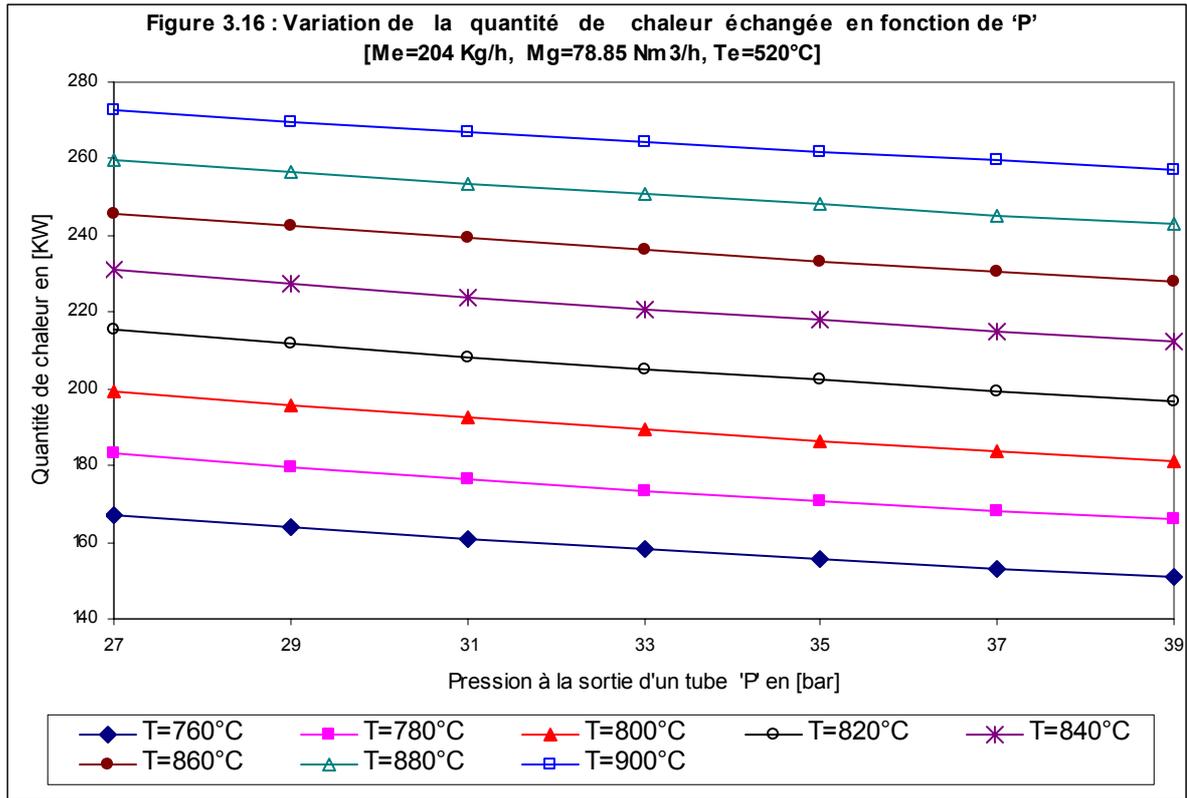
Dans tous les cas étudiés la variation de Q (lorsque P, T_e , T_s et Z sont maintenus constants), peut être représentée par l'équation d'une droite ($Q=a.M_e+b$), a et b sont deux constantes.

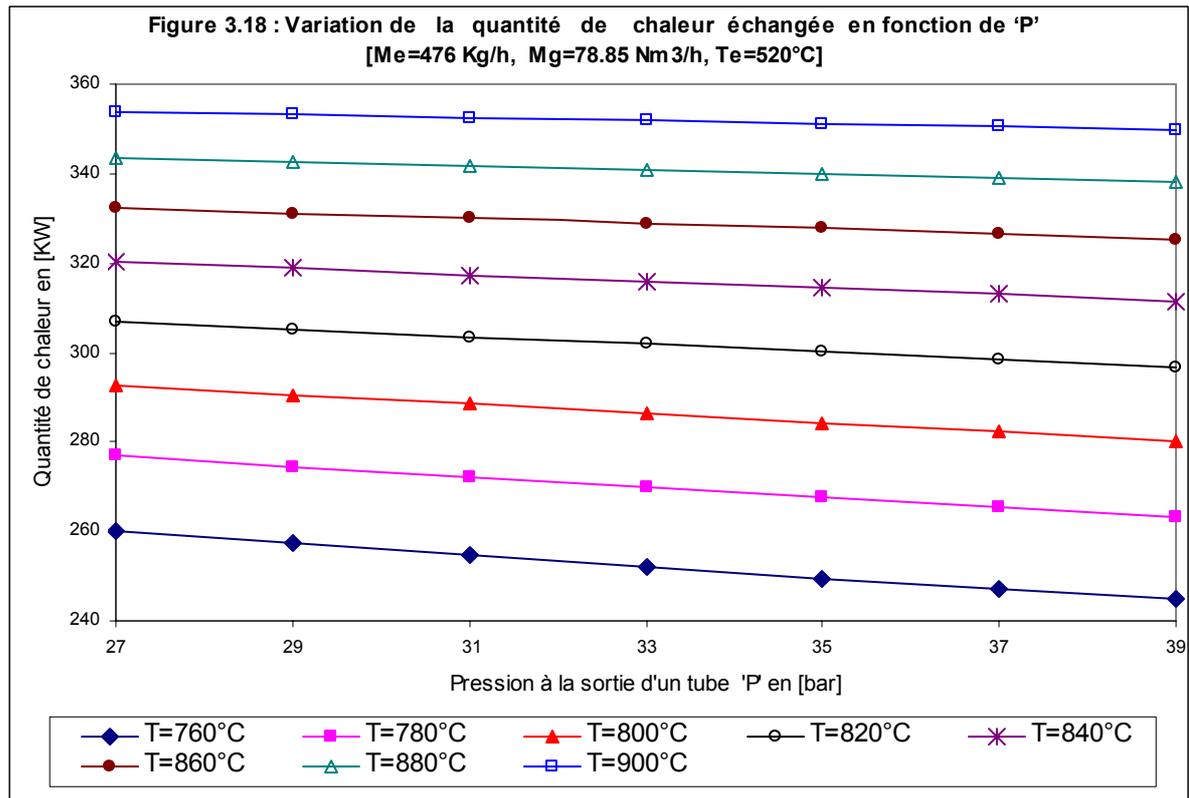
3.3.2 VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'P'

Les figures 3.15 à 3.18 montrent la variation de la quantité de chaleur (Q) échangée lors du reforming primaire en fonction de la pression 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 4 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($M_e=68$ Kg/h, $M_e=204$ Kg/h, $M_e=340$ Kg/h et $M_e=476$ 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 ($T_e=520$ °C)







Il apparaît d'après ces figures que :

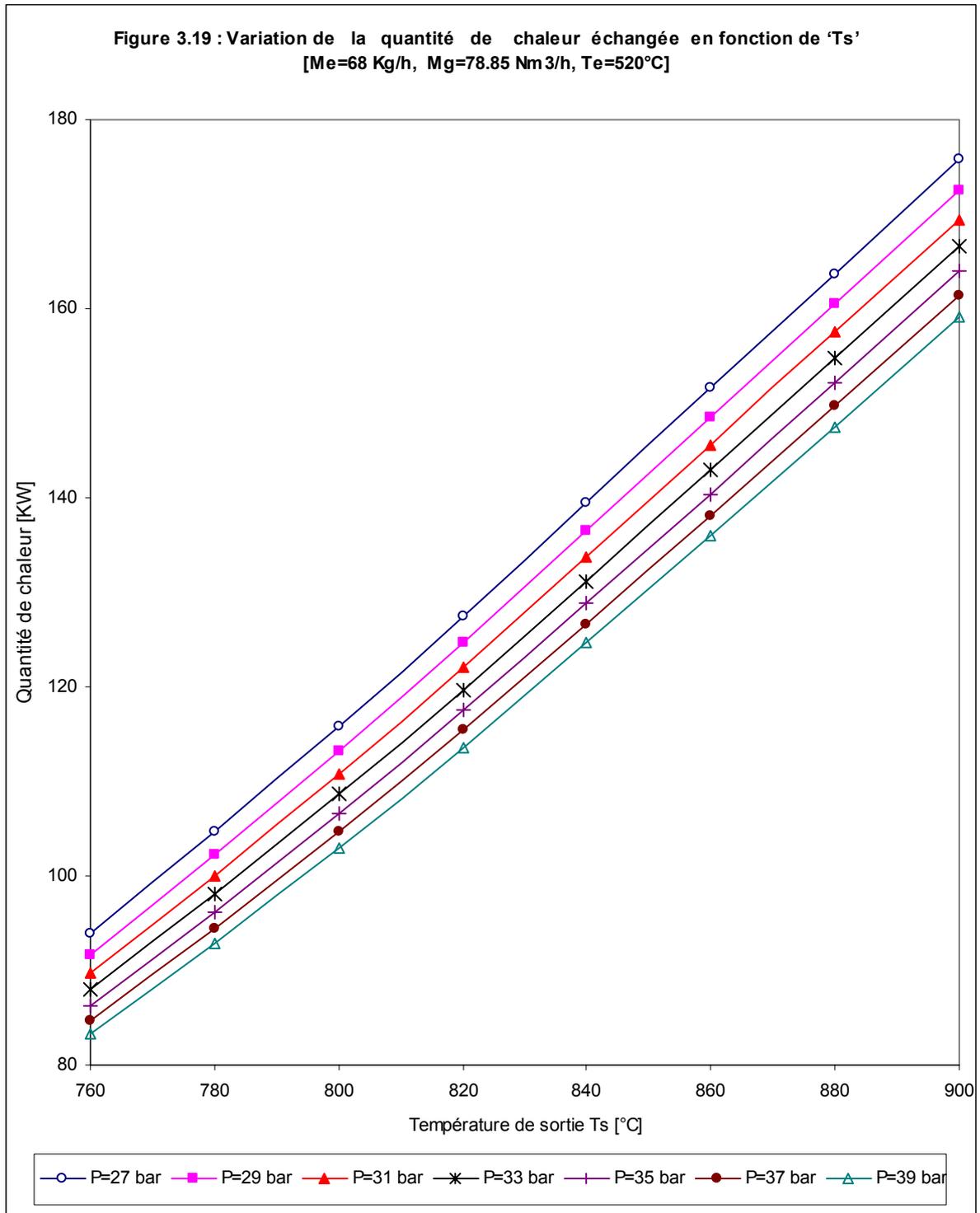
- 1) Q est inversement proportionnelle à la pression P.
- 2) Q varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- 3) Q varie très faiblement avec la pression en particulier pour $T_s > 840^\circ\text{C}$.

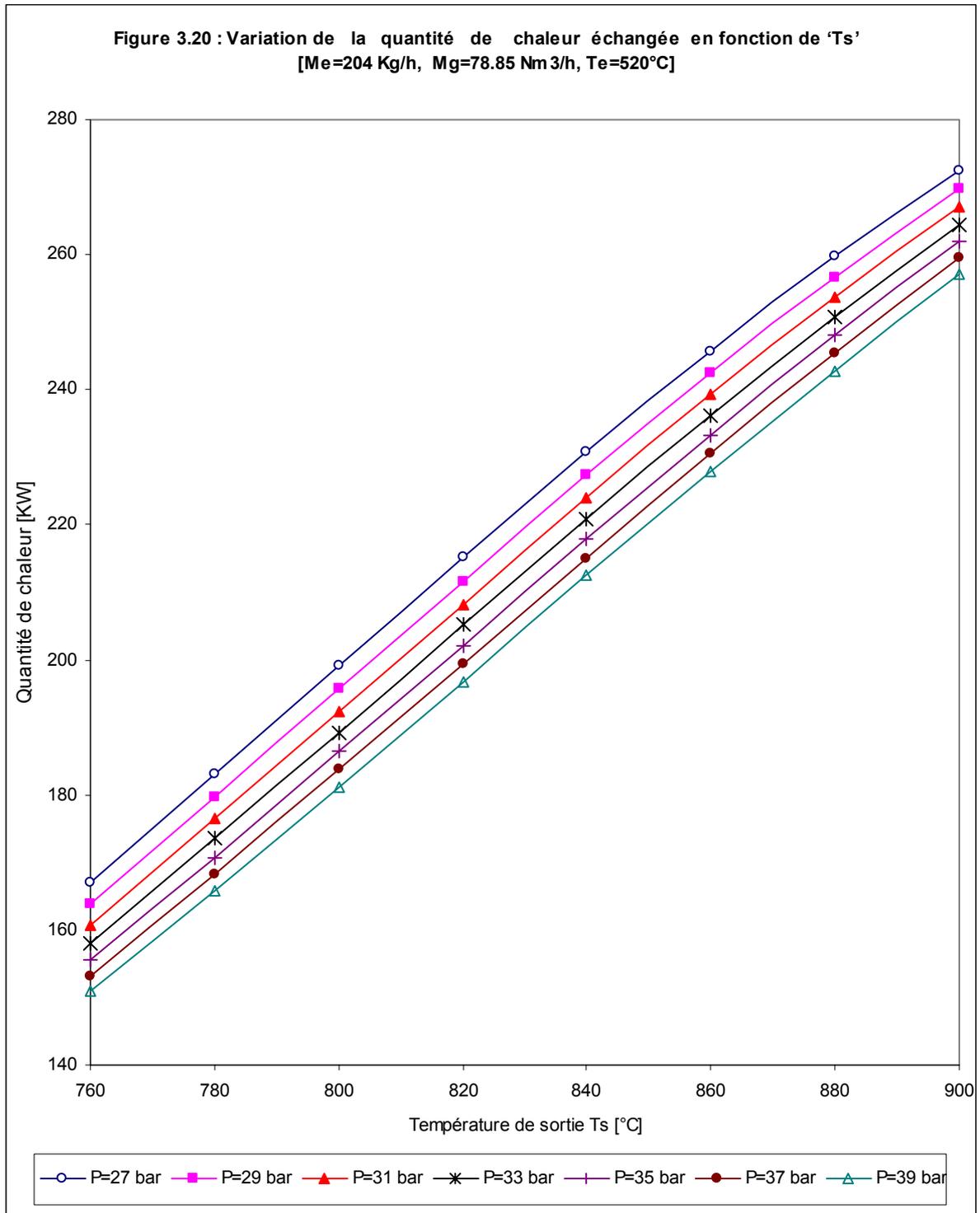
3.3.3 VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Ts'

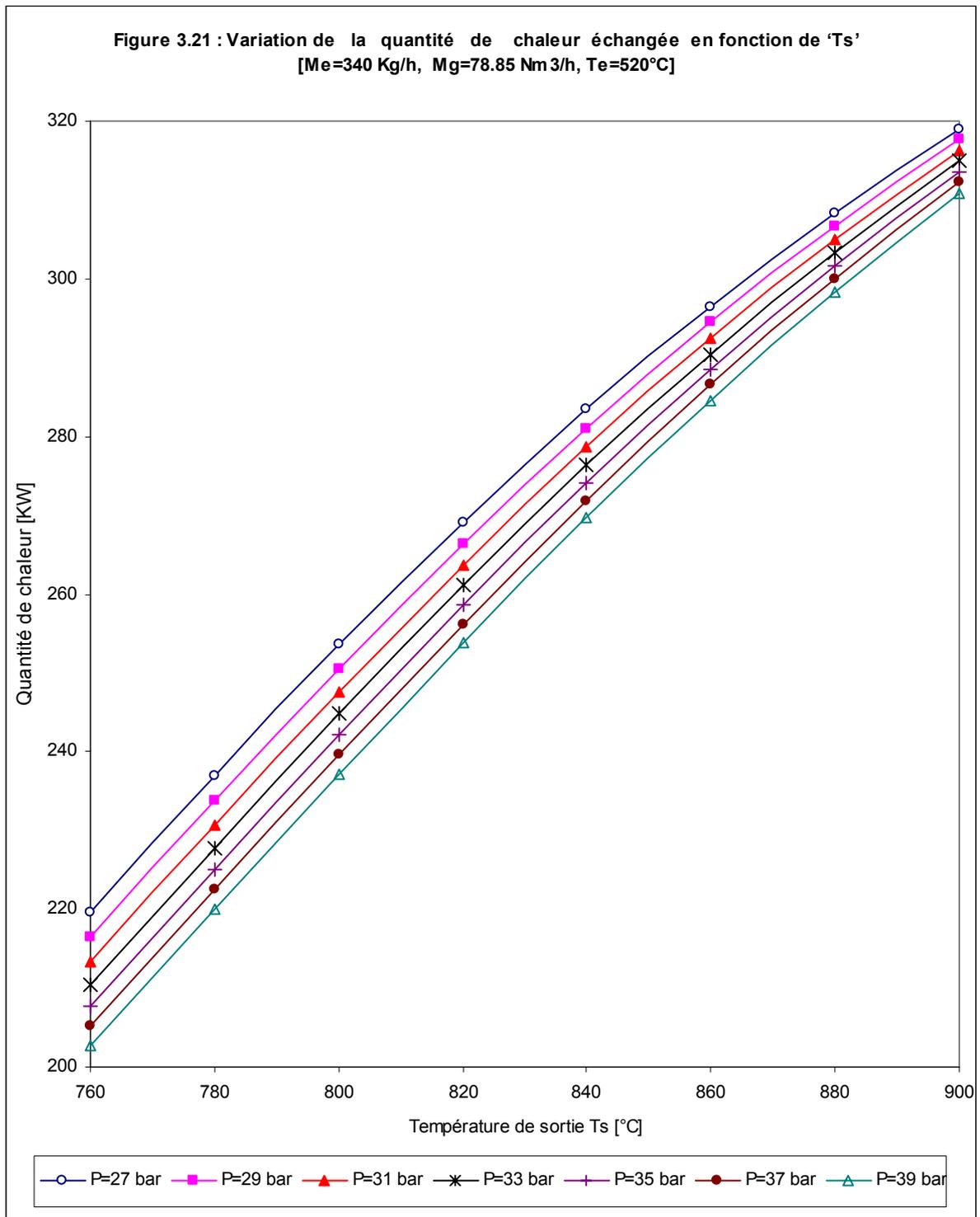
L'effet de la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C) sur la quantité de chaleur (Q) échangée lors du reforming primaire est illustré par les figures 3.19 à 3.22 en faisant varier :

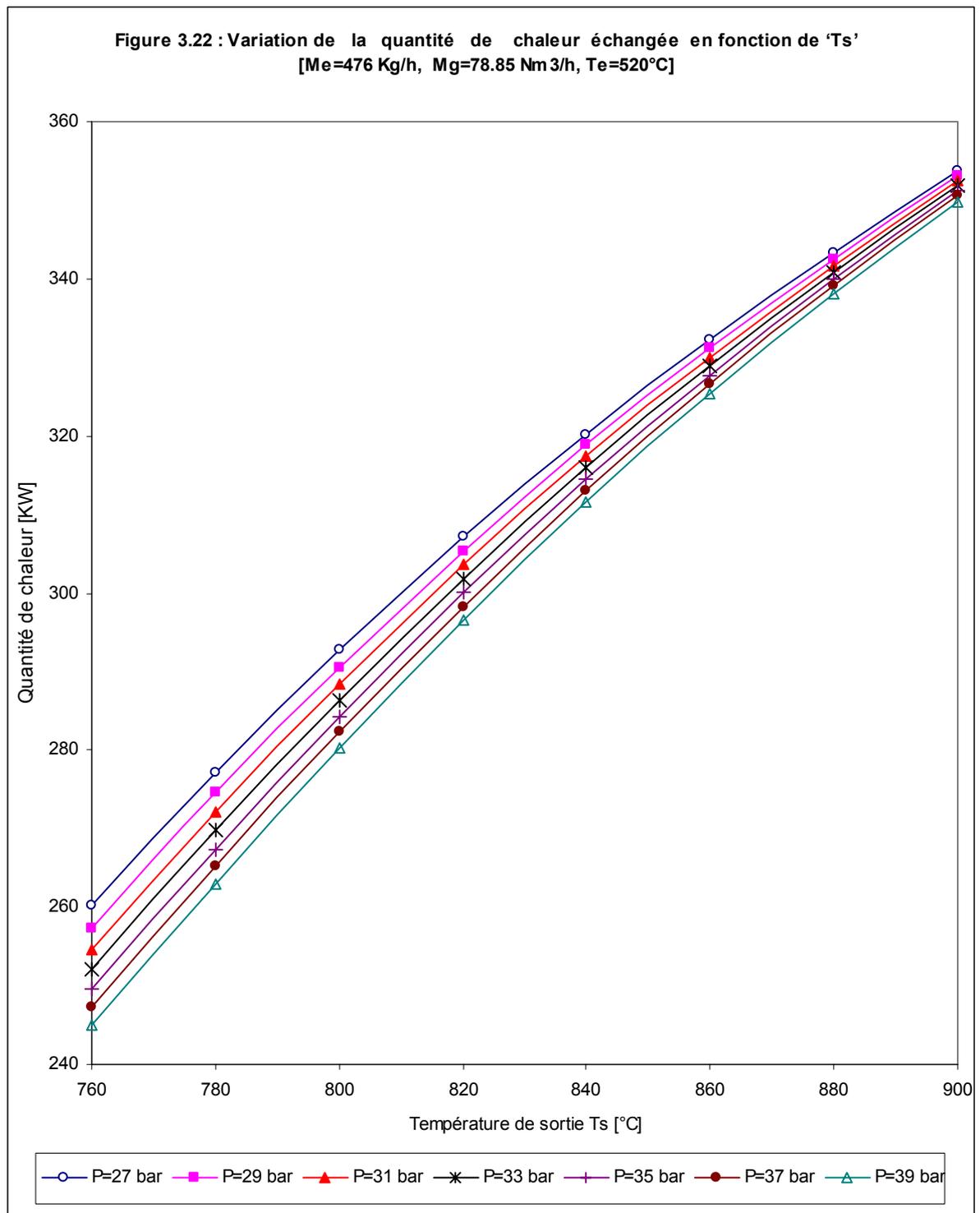
- la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar),
- pour 4 valeurs du débit de la vapeur d'eau (Me=68 Kg/h, Me=204 Kg/h, Me=340 Kg/h et Me=476 Kg/h) et un débit de gaz constant égal à 78.85 Nm³/h

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









D'après ces figures il est clair que :

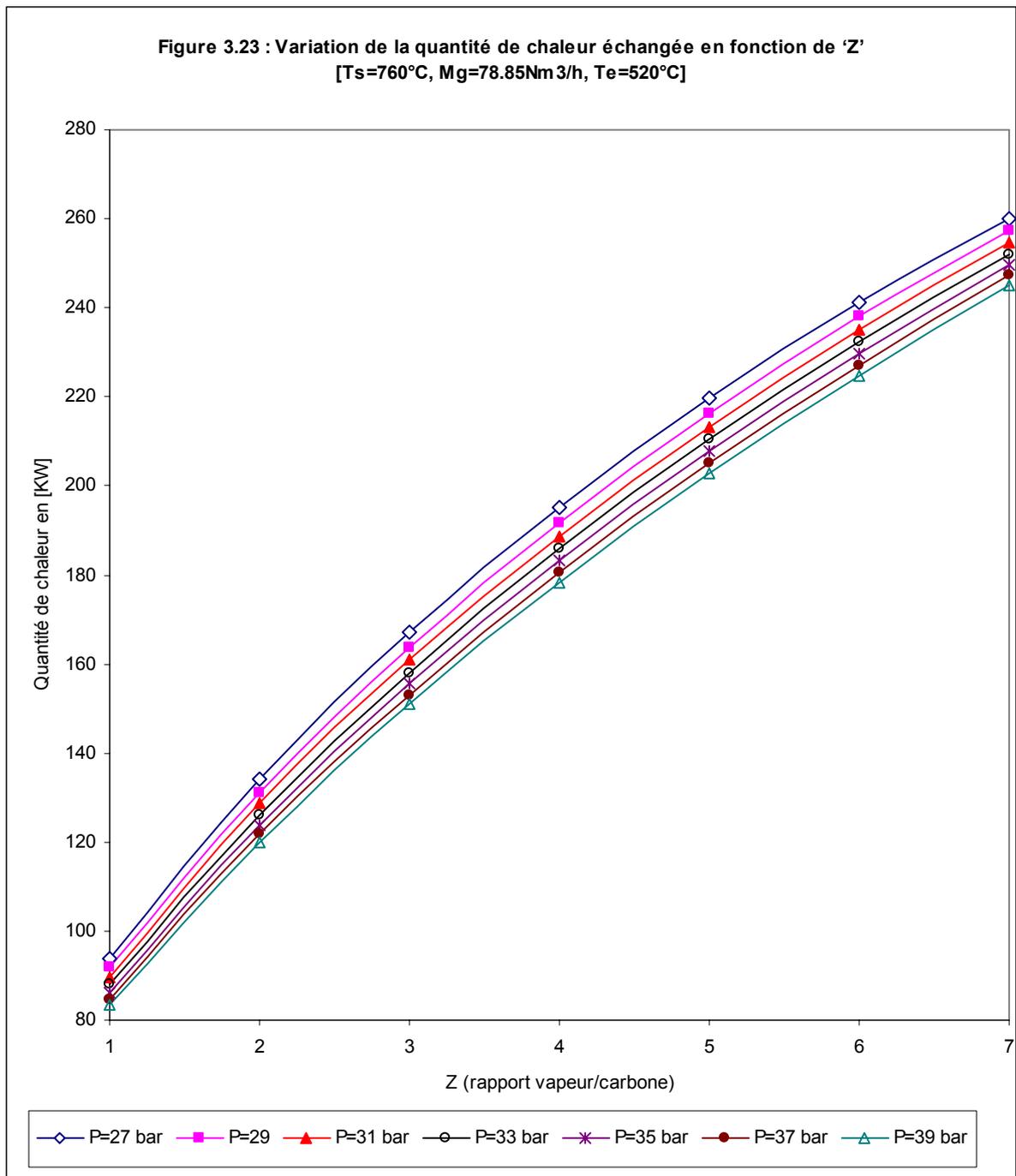
- 1) Q est proportionnelle à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- 2) Q est inversement proportionnelle à la pression P.
- 3) Q varie très faiblement avec la pression, en particulier pour $T_s > 840^\circ\text{C}$.

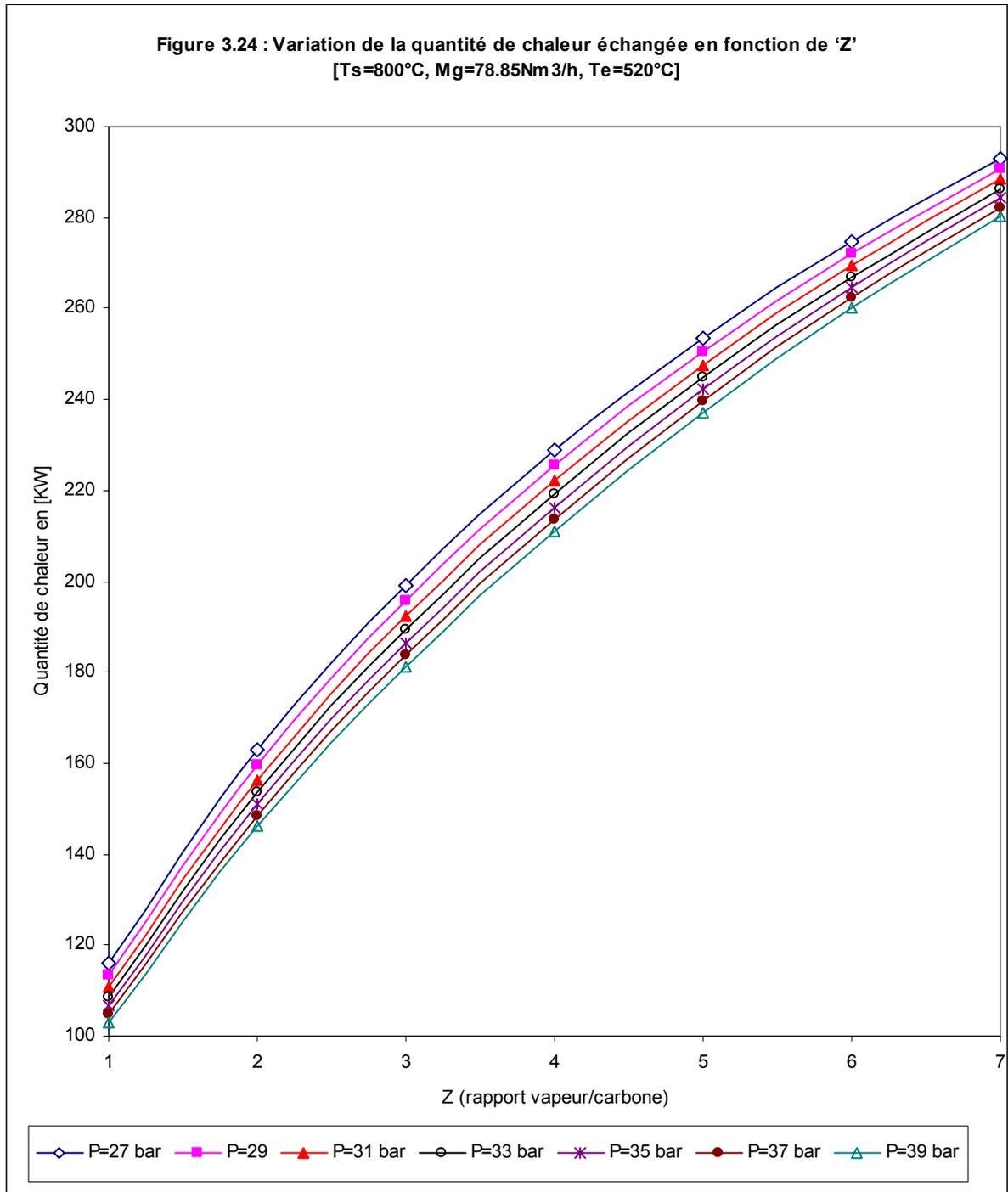
3.3.4 VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Z'

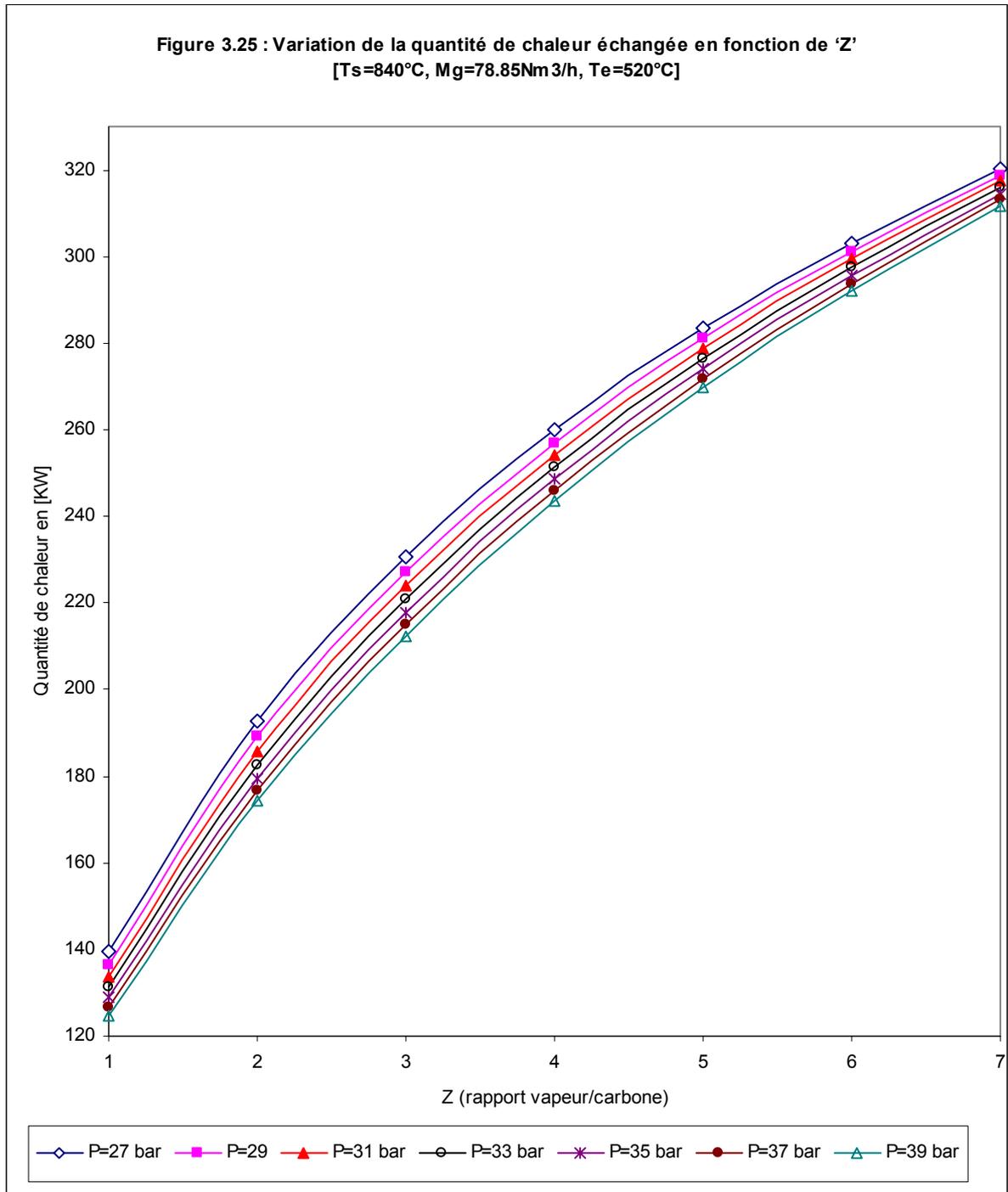
Les figures 3.23 à 3.30 montrent la variation de la quantité de chaleur (Q) échangée lors du reforming primaire en fonction du rapport vapeur d'eau/carbone (Z variant de 1 à 7), en faisant varier :

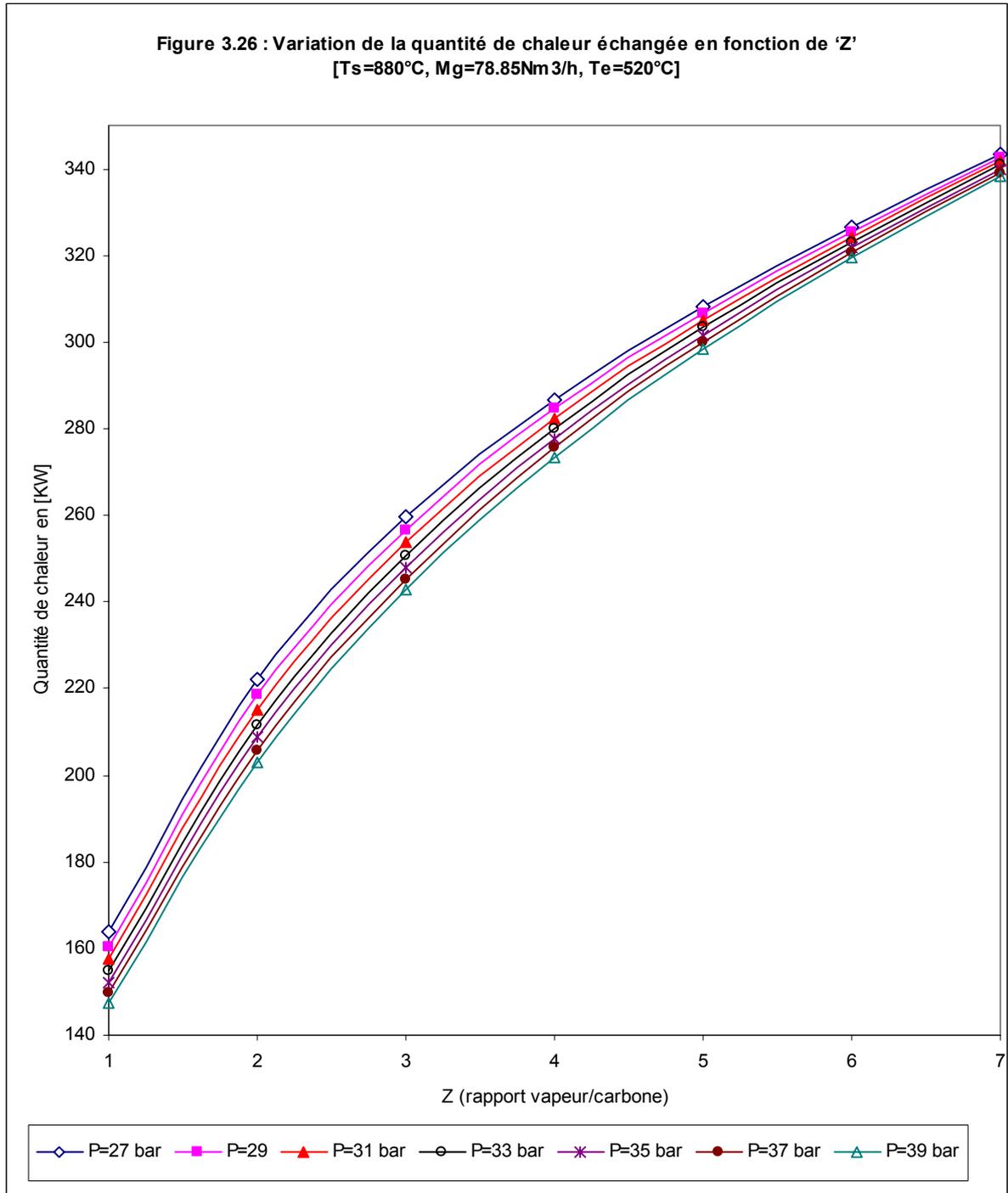
- la température de sortie des gaz T_S (T_S variant de 760°C à 900°C),
- la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar).

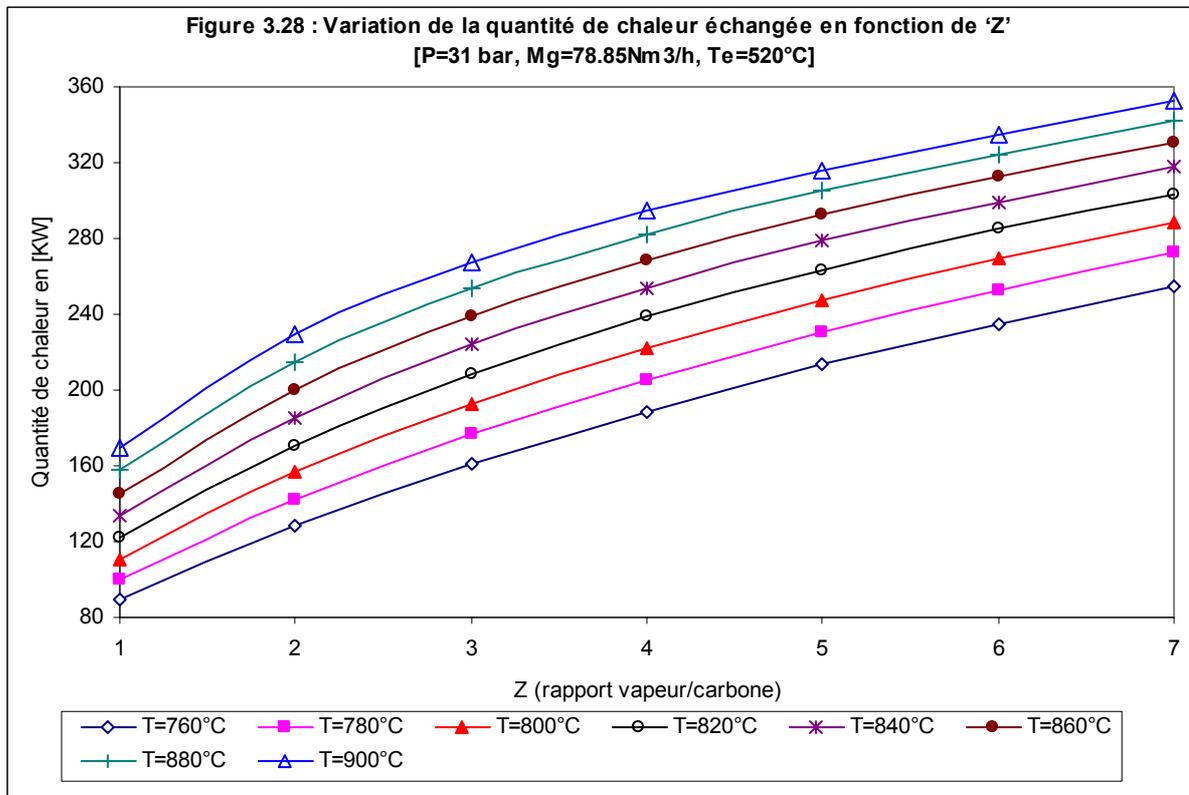
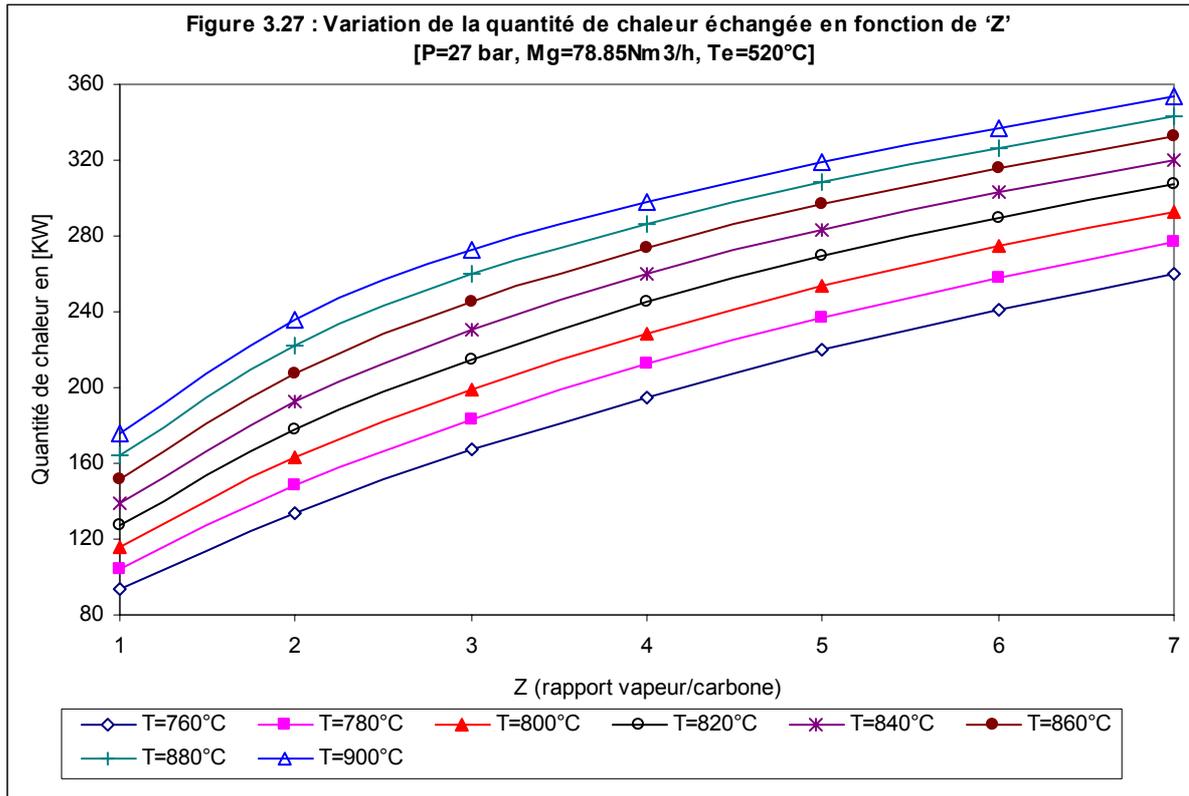
Et on maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante $T_e=520^{\circ}\text{C}$

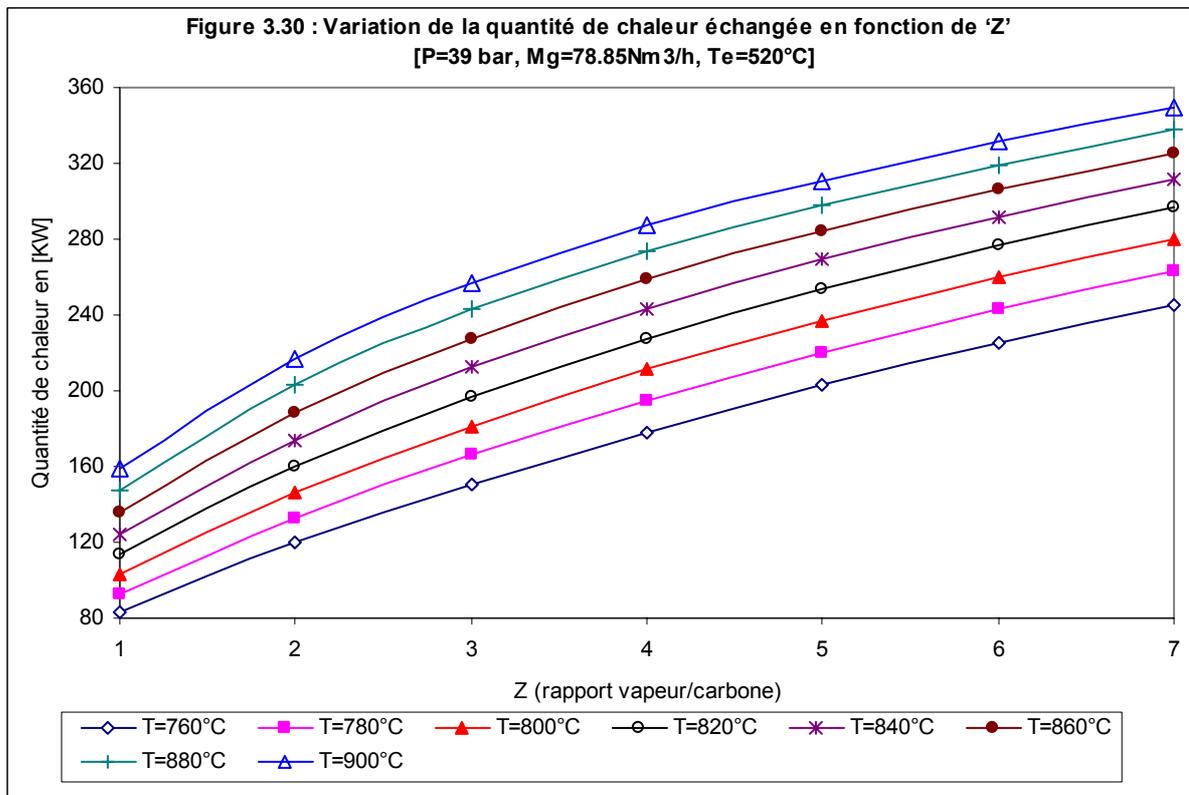
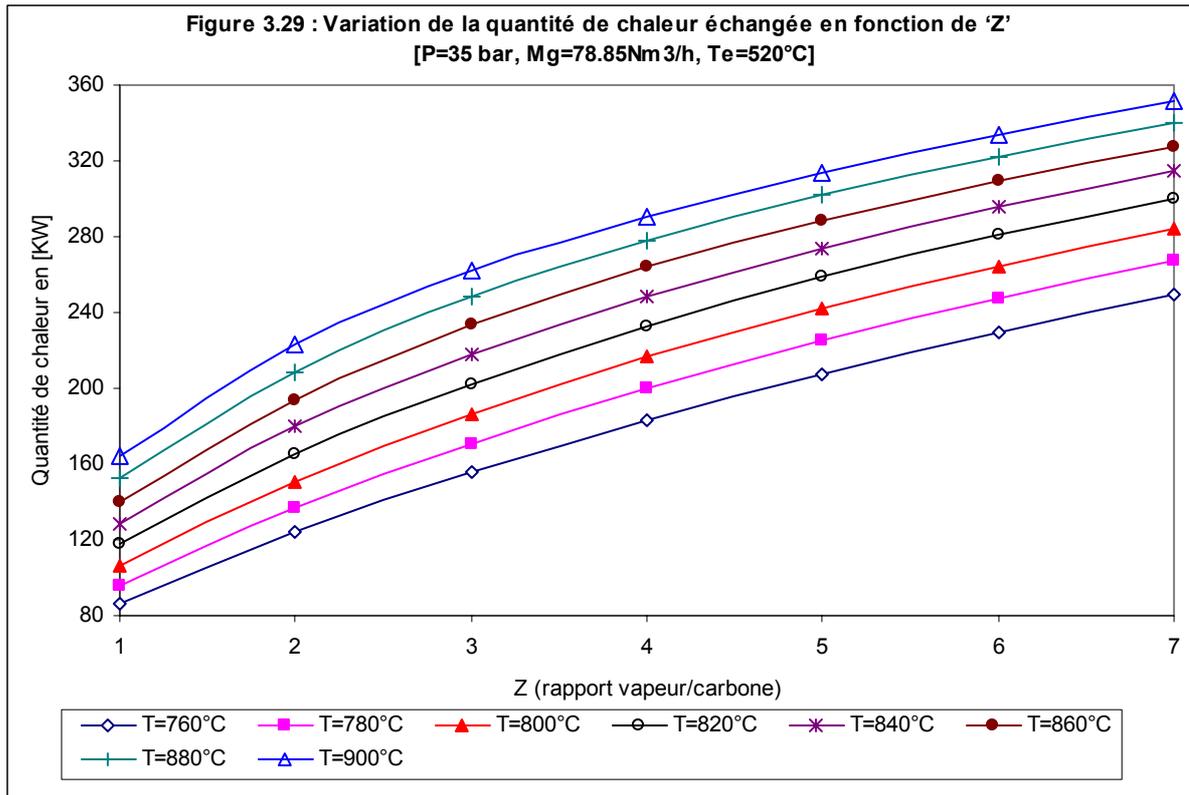












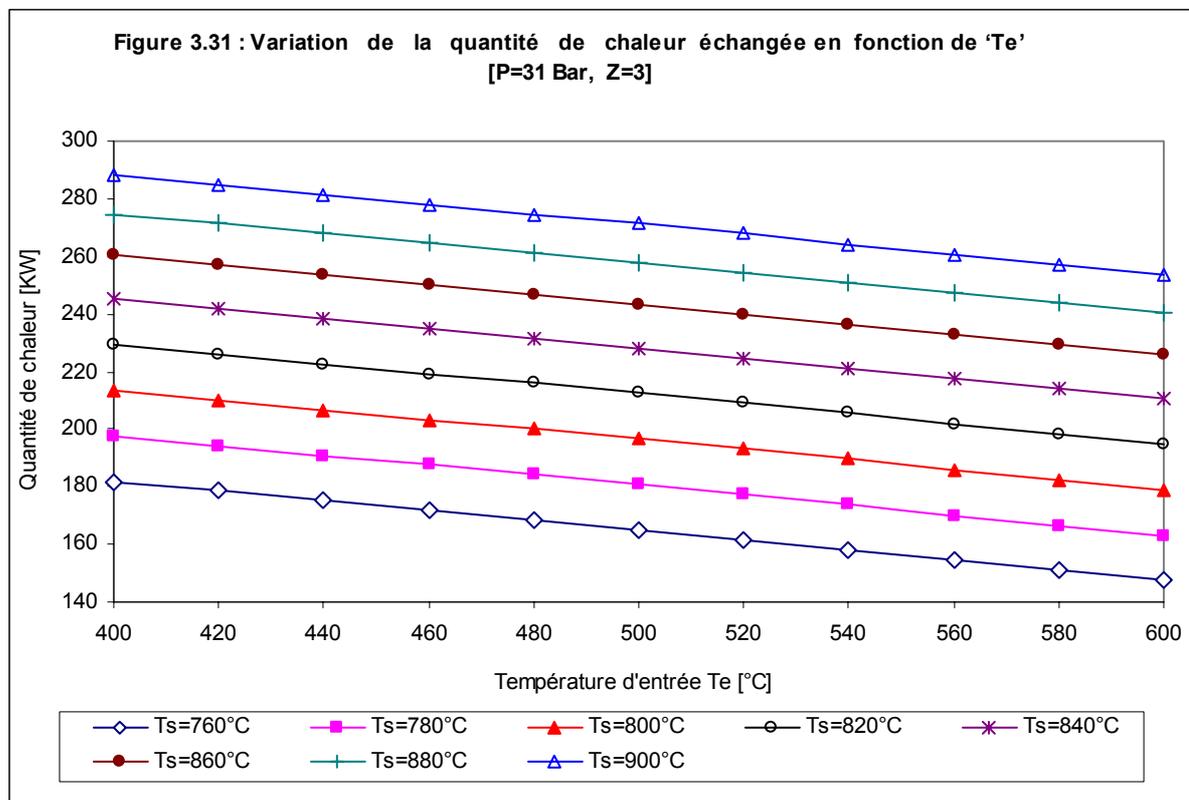
Il apparaît d'après ces figures que :

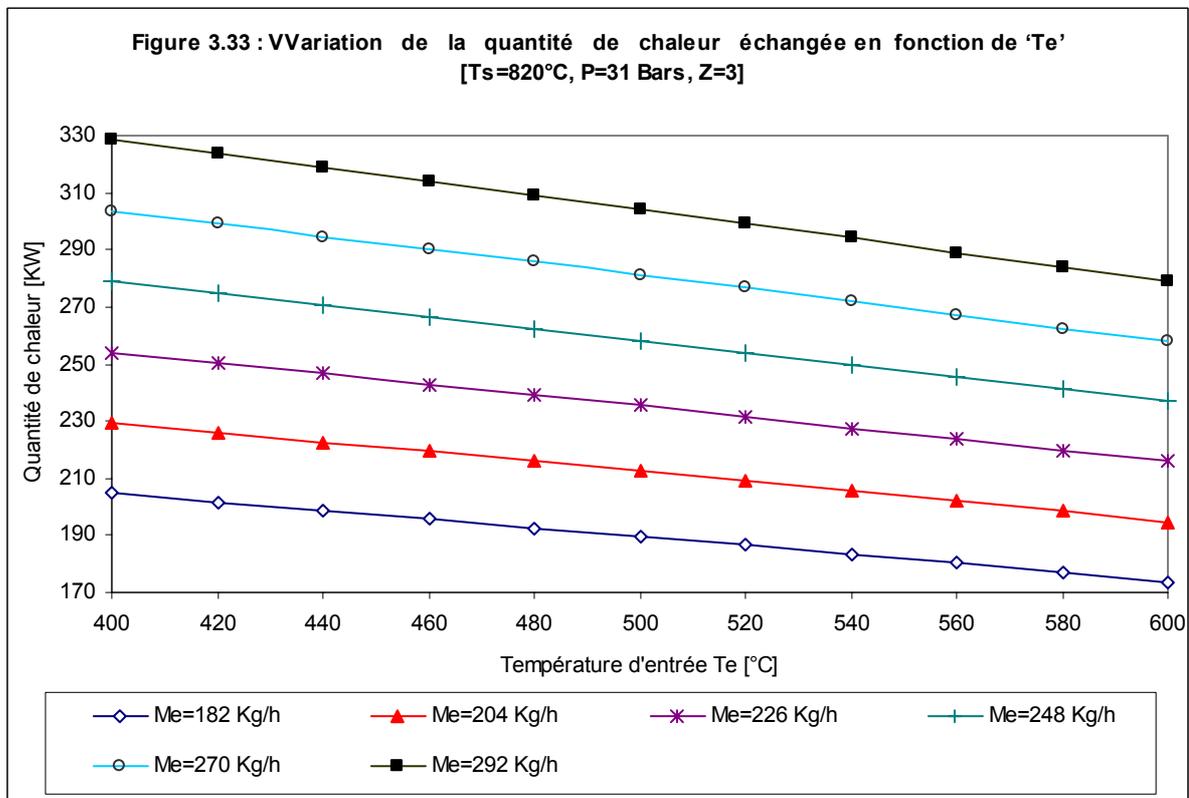
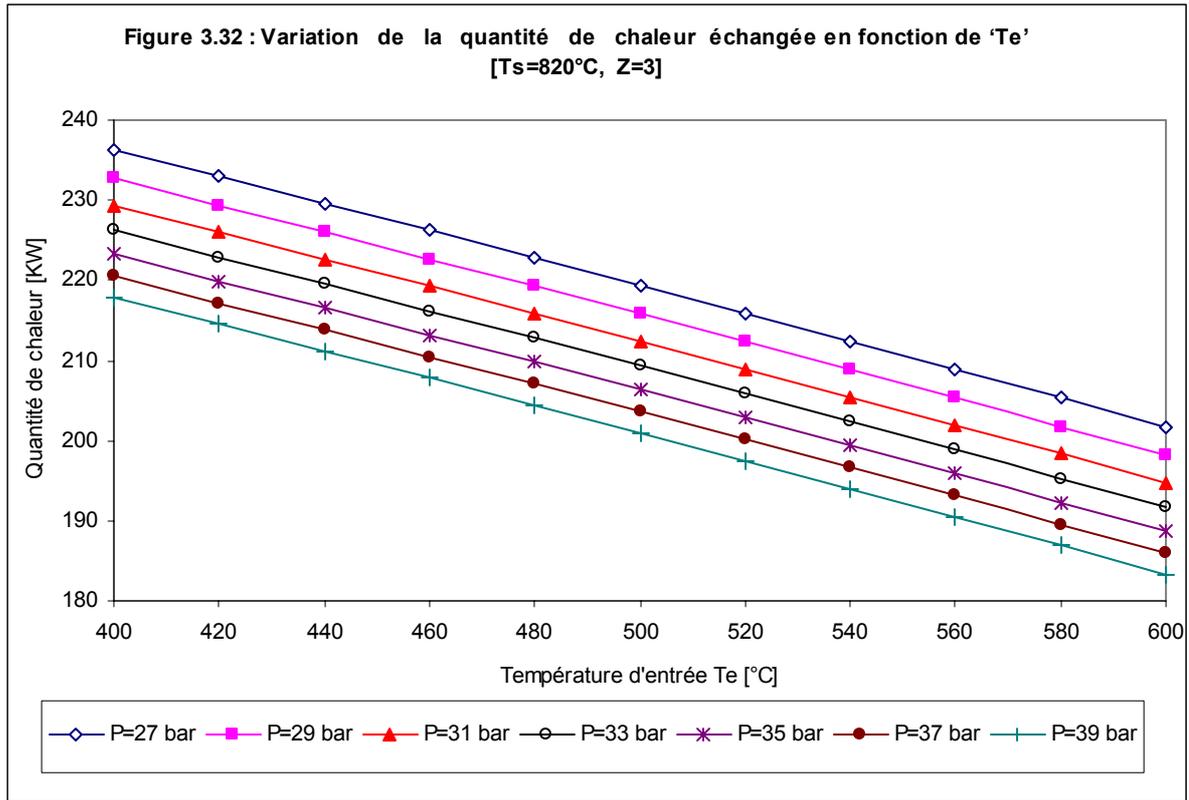
- 1) Q est inversement proportionnelle à la pression P.
- 2) Q varie proportionnellement au rapport vapeur d'eau/carbone (Z). cette variation suit la fonction puissance de la forme : $Q=aZ^b$ (a et b deux constantes)
- 3) Q est proportionnelle avec la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.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

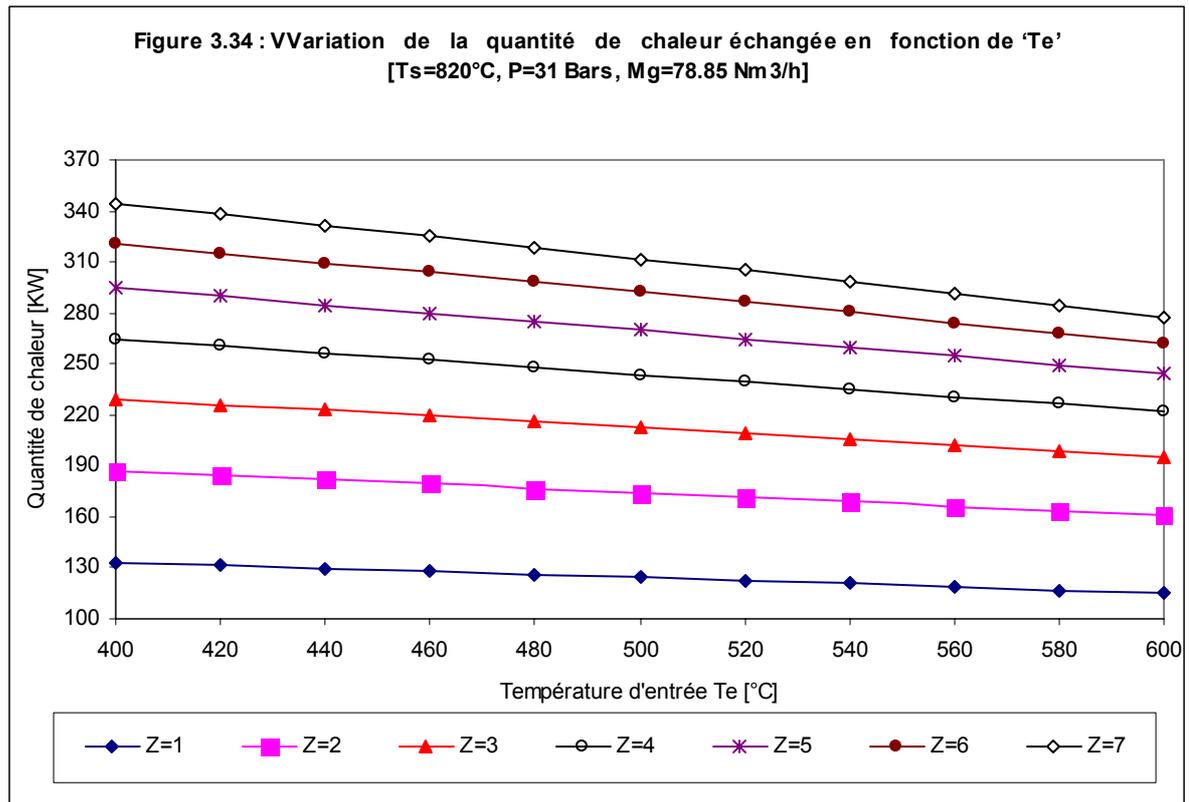
3.3.5 VARIATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR EN FONCTION DE 'Te'

Les figures 3.31 à 3.34 illustrent la variation de la quantité de chaleur (Q) échangée lors du reforming primaire en fonction de la température du mélange réactionnel T_e (T_e variant de 400°C à 600°C) en faisant varier :

- la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C),
- de la pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar),
- rapport vapeur d'eau/carbone Z (Z variant de 1 à 7)
- débit de la vapeur d'eau M_e (M_e variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h)







D'après ces figures on remarque que :

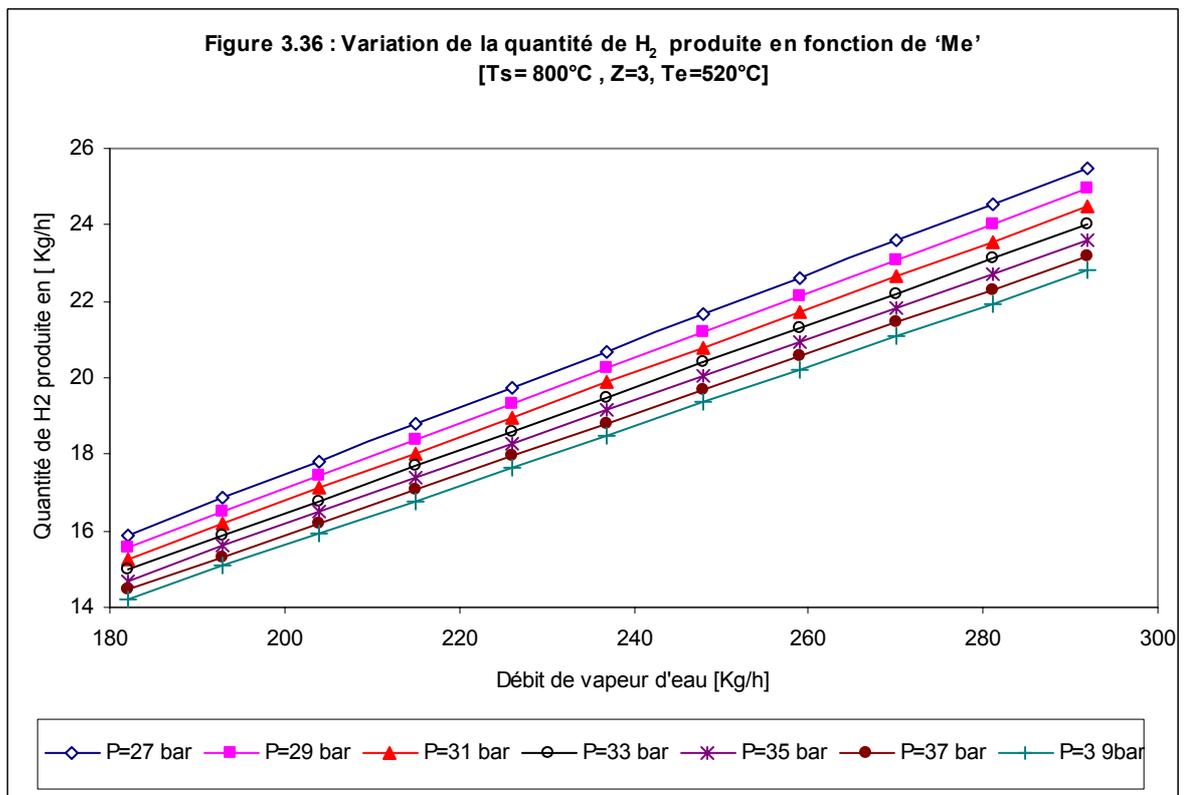
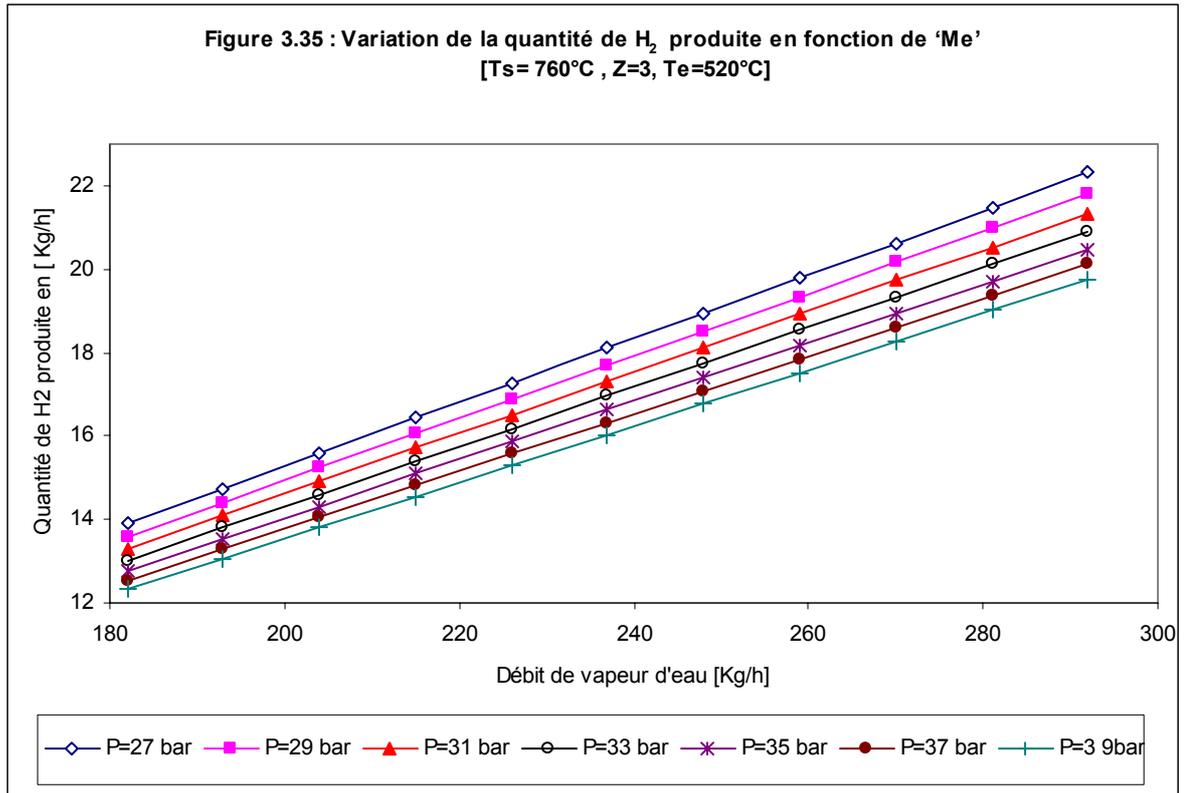
Q varie proportionnellement avec la température du mélange réactionnel Te. Cette variation est linéaire.

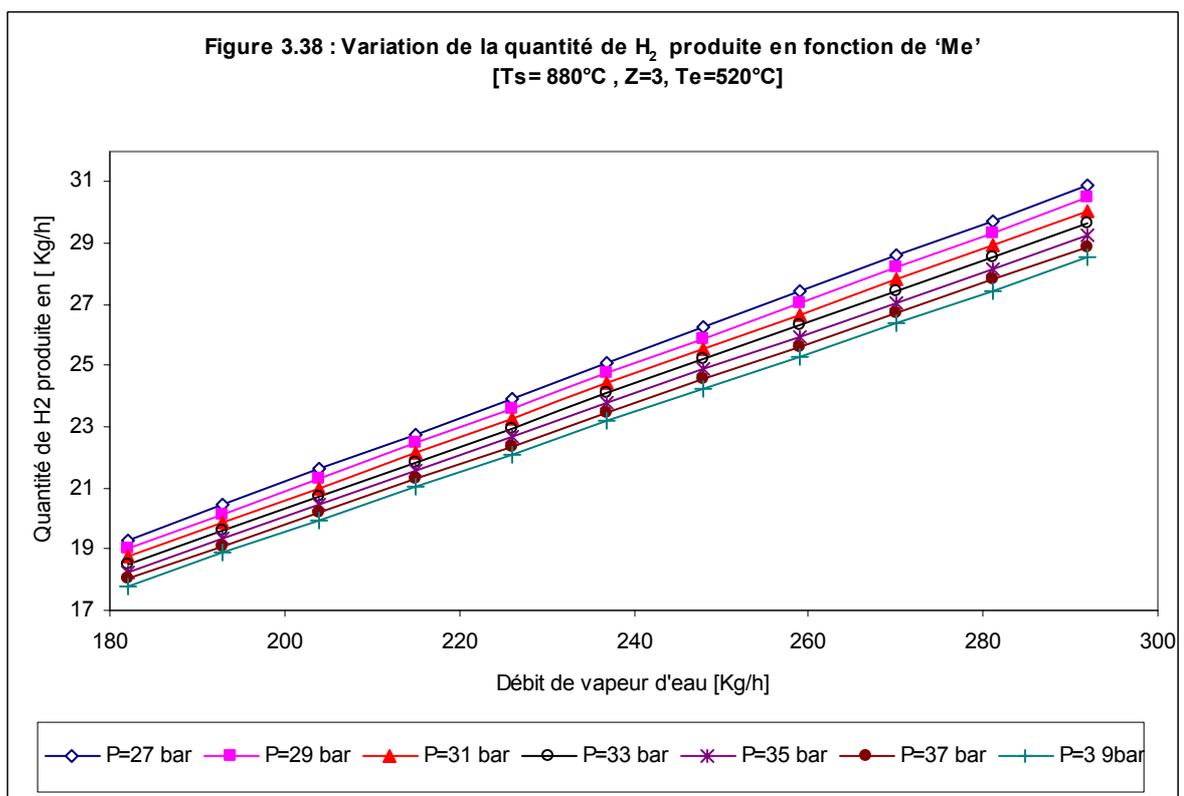
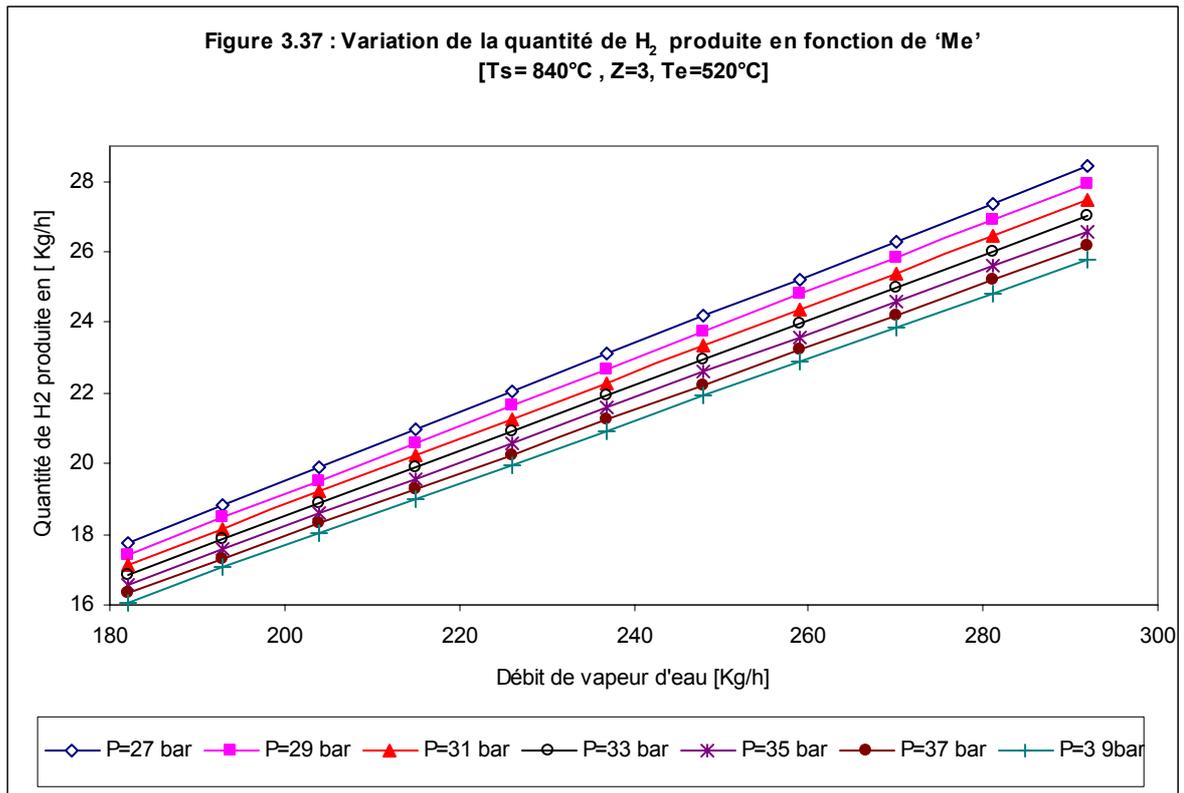
3.4 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRODUITE

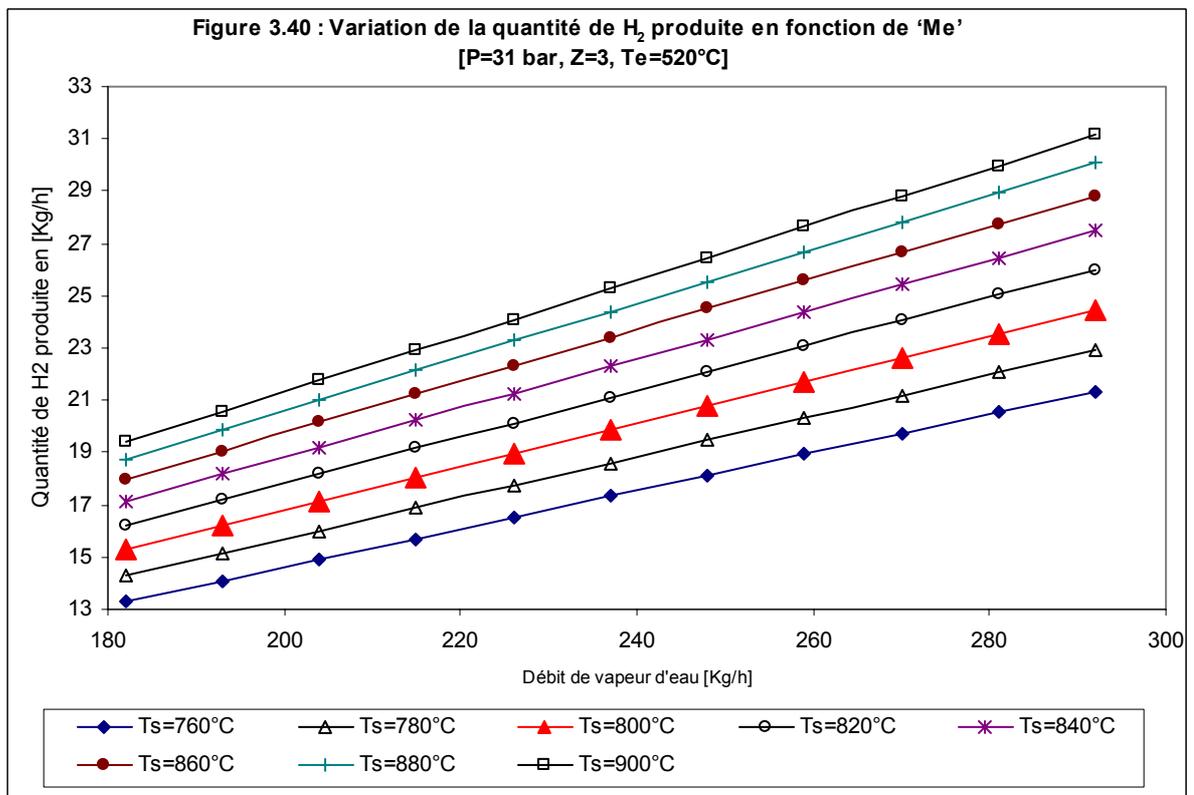
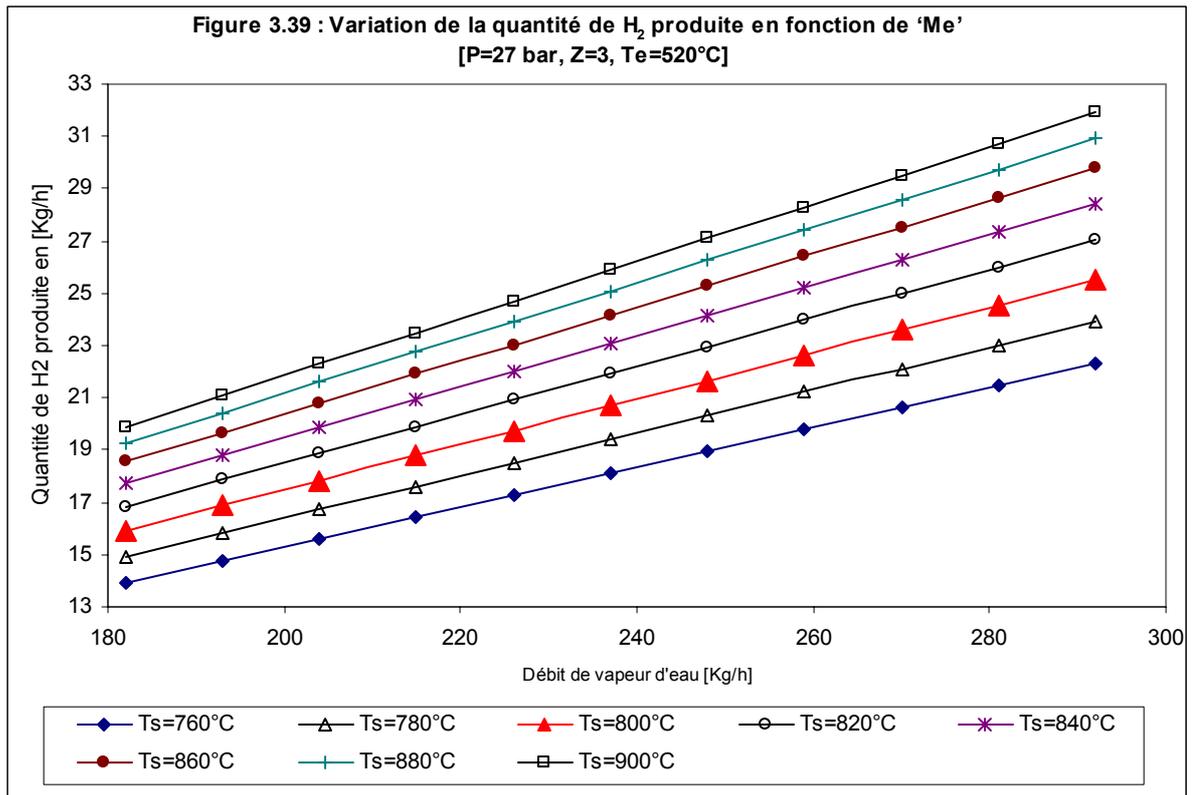
3.4.1 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Me'

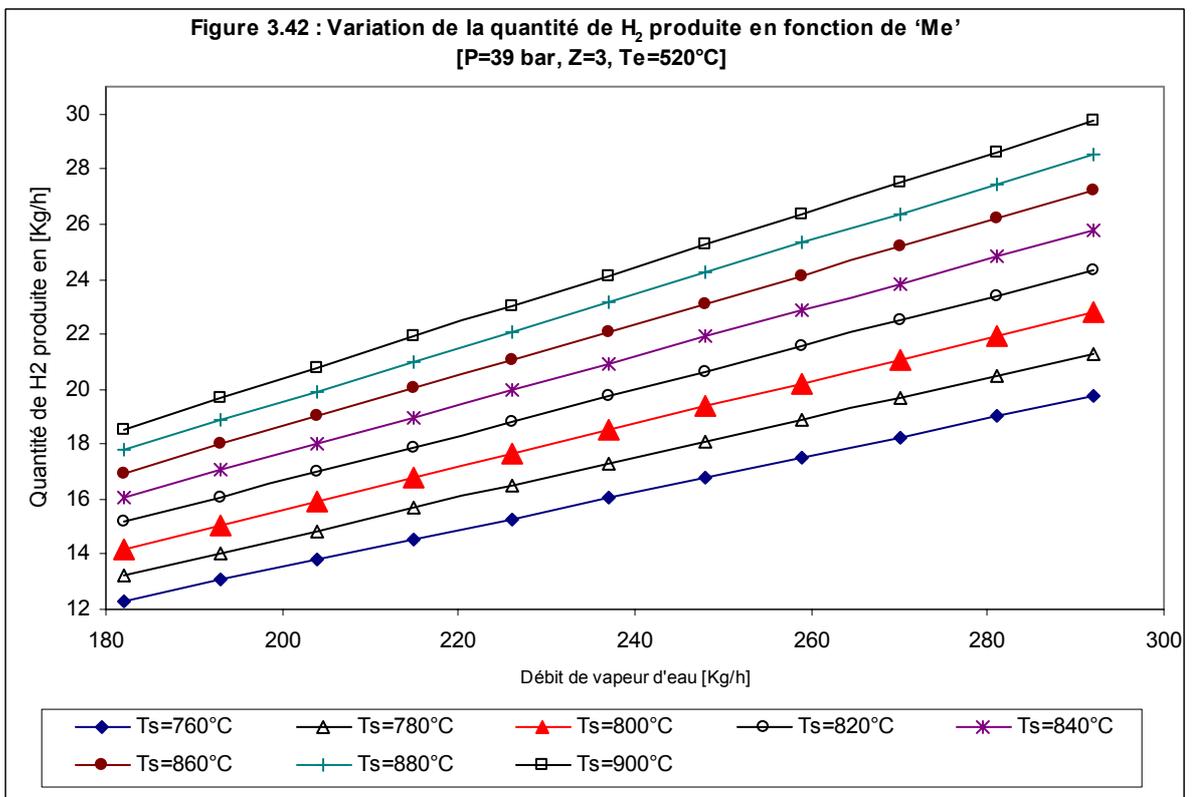
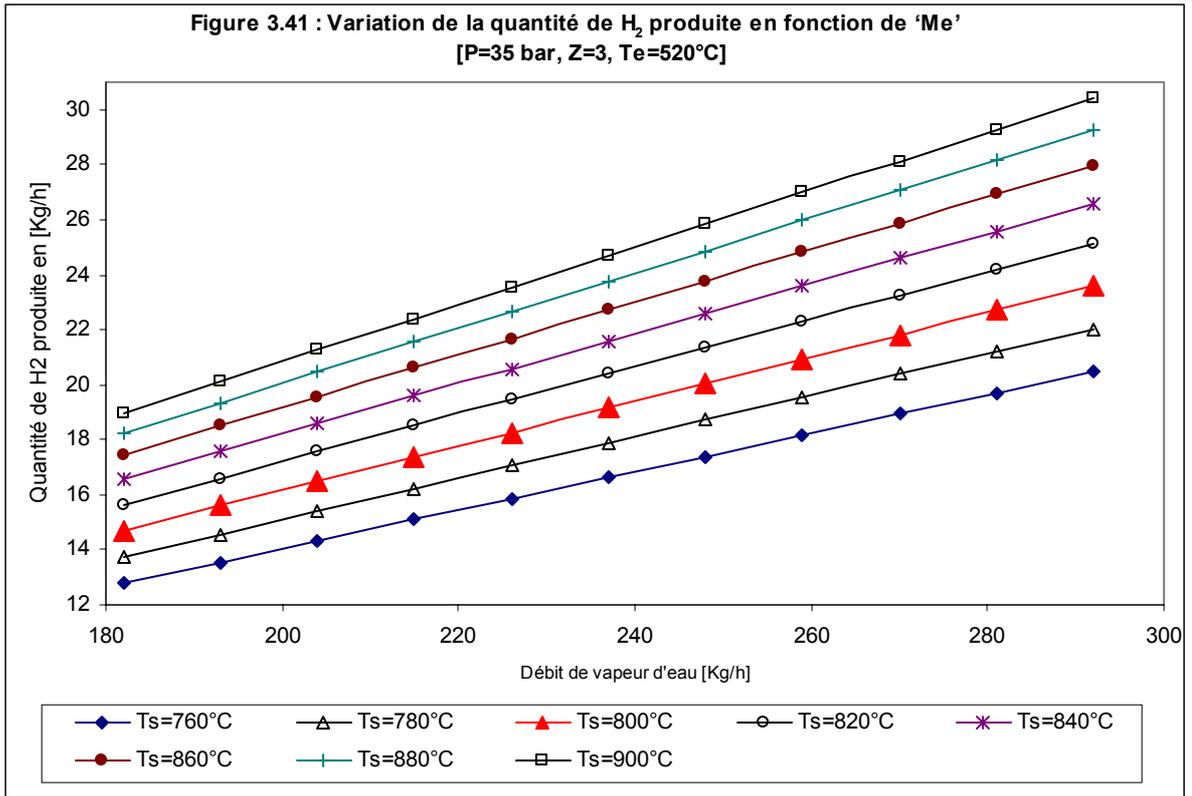
Les figures 3.35 à 3.42 montrent la variation de la quantité d'hydrogène (M_{H_2}) produite en fonction du débit de la vapeur d'eau Me (Me variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h), en faisant varier :

- la température de sortie des gaz T_S (T_S variant de 760°C à 900°C),
- de la pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar).
- Et, en maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante ($T_e=520^\circ\text{C}$)
- ainsi que pour une valeur de Z (rapport vapeur d'eau/carbone) égale à 3.









Il apparaît d'après ces figures que :

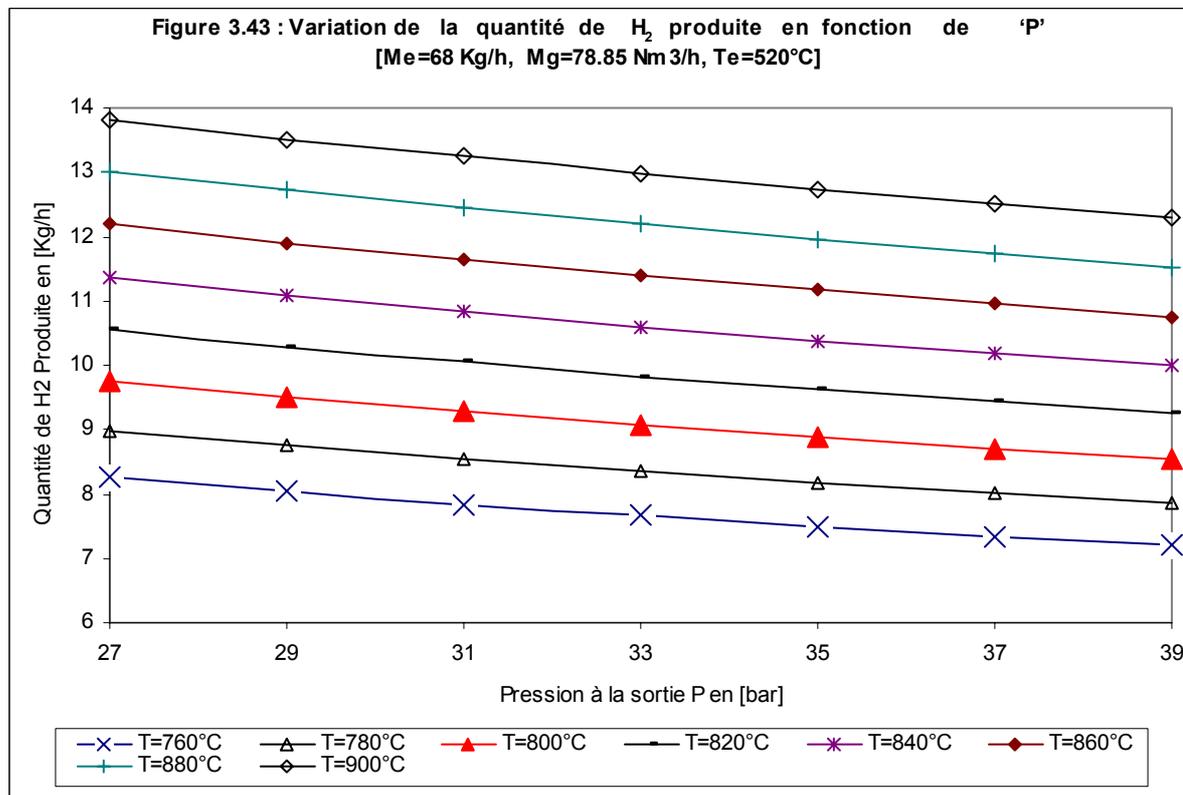
- 1) M_{H_2} varie proportionnellement au débit de vapeur d'eau (M_e)
- 2) M_{H_2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- 3) M_{H_2} est inversement proportionnelle à la pression P

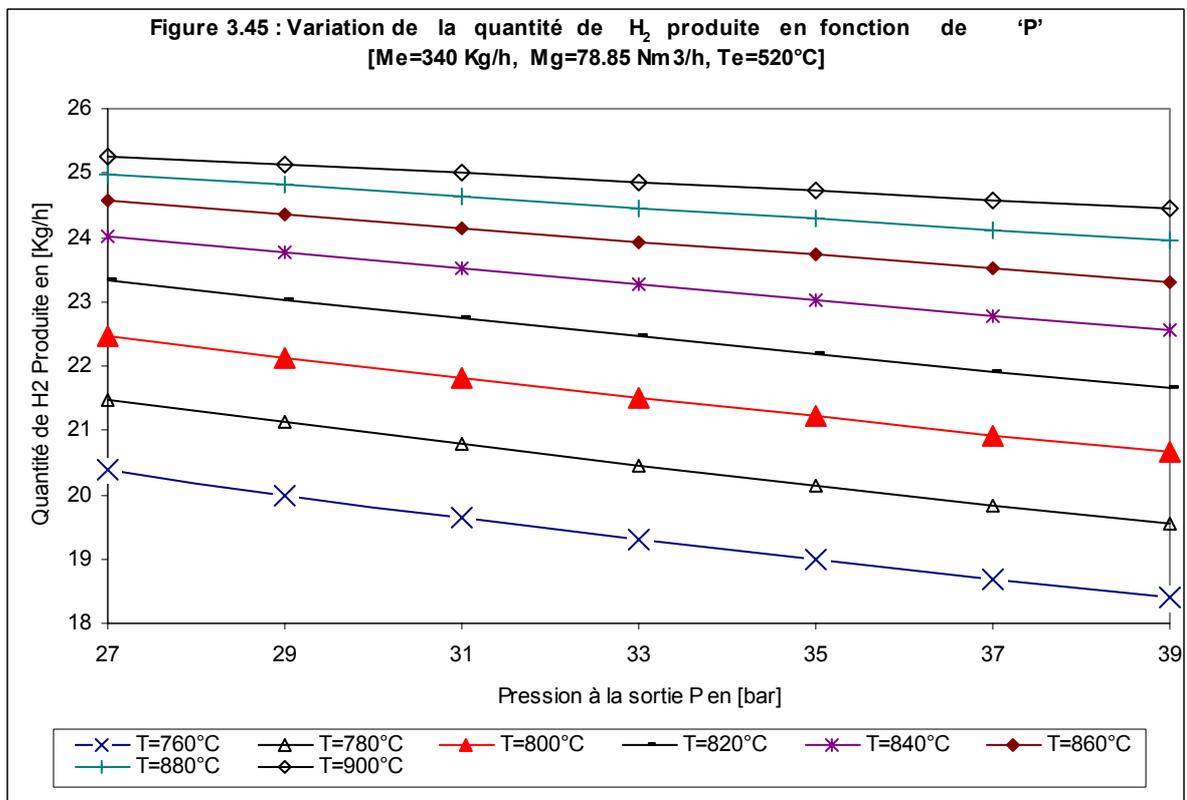
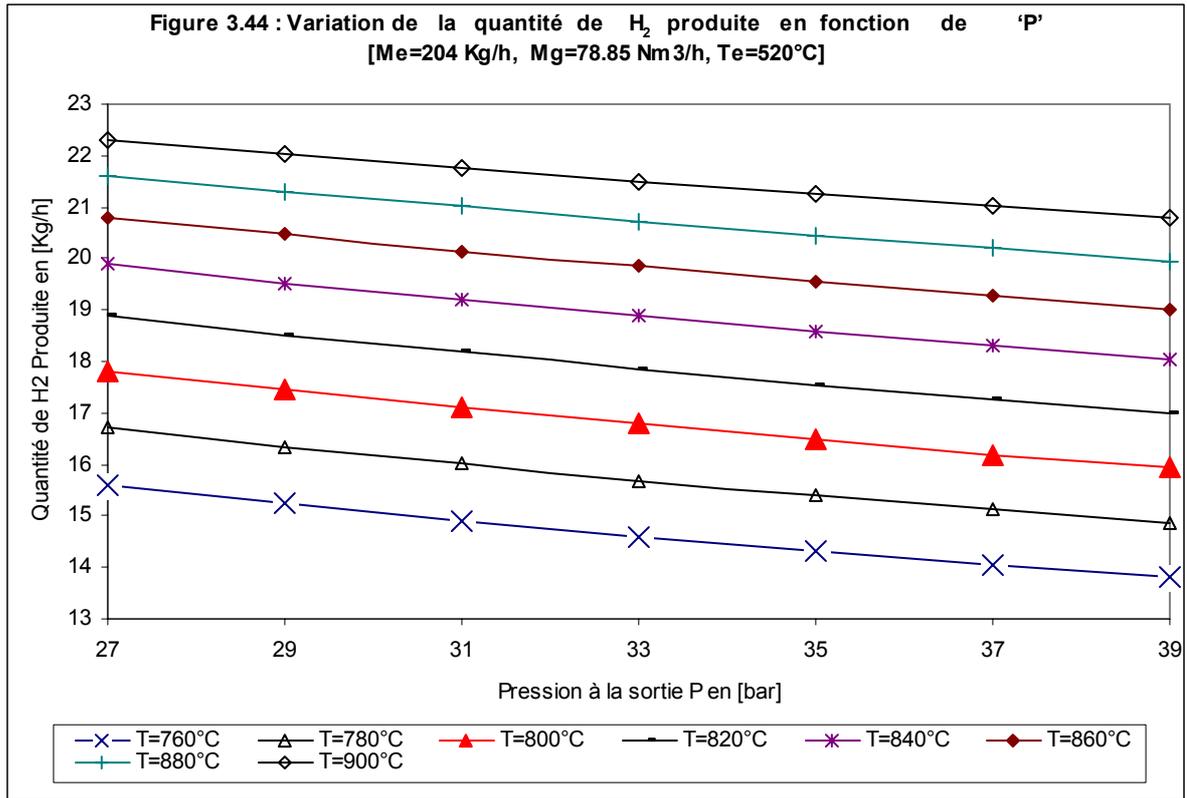
Dans tous les cas étudiés, la variation de M_{H_2} (lorsque P , T_e , T_s et Z sont maintenus constants), peut être représenté par l'équation d'une droite ($M_{H_2}=a.M_e+b$), a et b sont deux constantes.

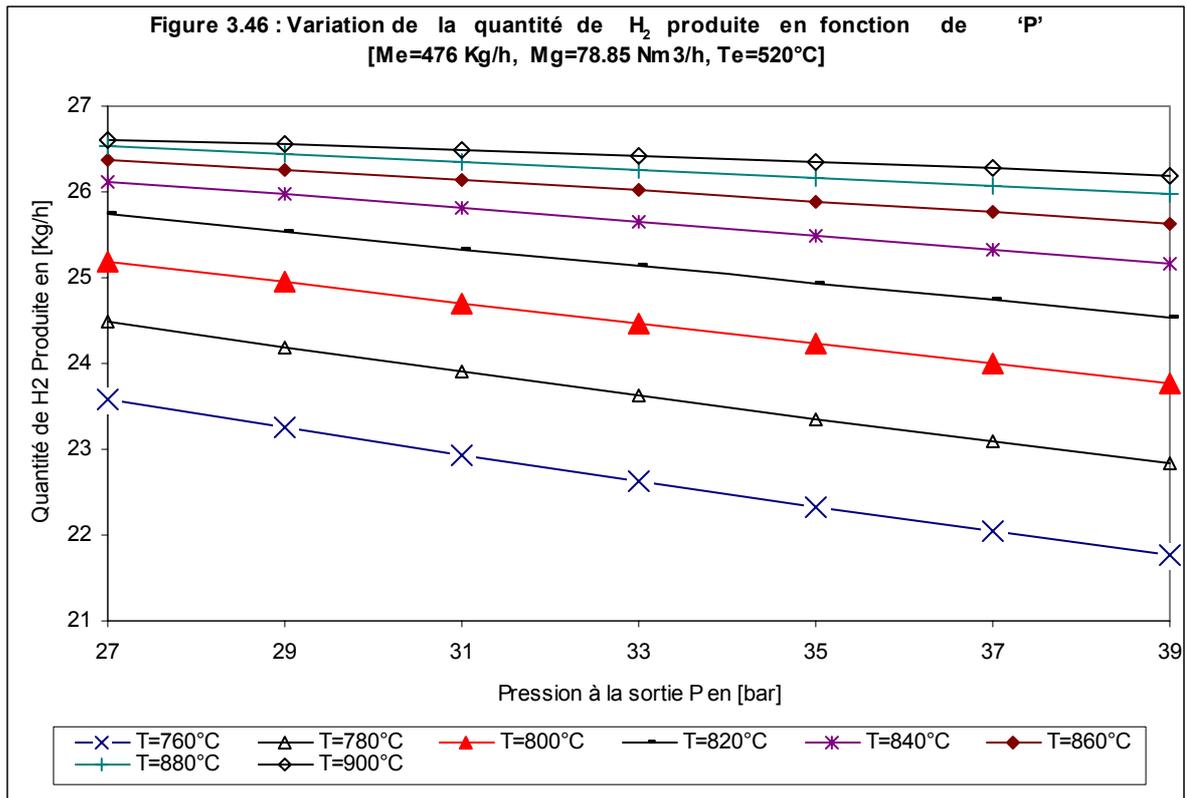
3.4.2 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'P'

Les figures 3.43 à 3.46 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 4 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($M_e=68$ Kg/h, $M_e=204$ Kg/h, $M_e=340$ Kg/h et $M_e=476$ 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 ($T_e=520$ °C)







Ces figures indiquent que :

- 1) M_{H_2} est inversement proportionnelle à la pression d'opération P
- 2) M_{H_2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.

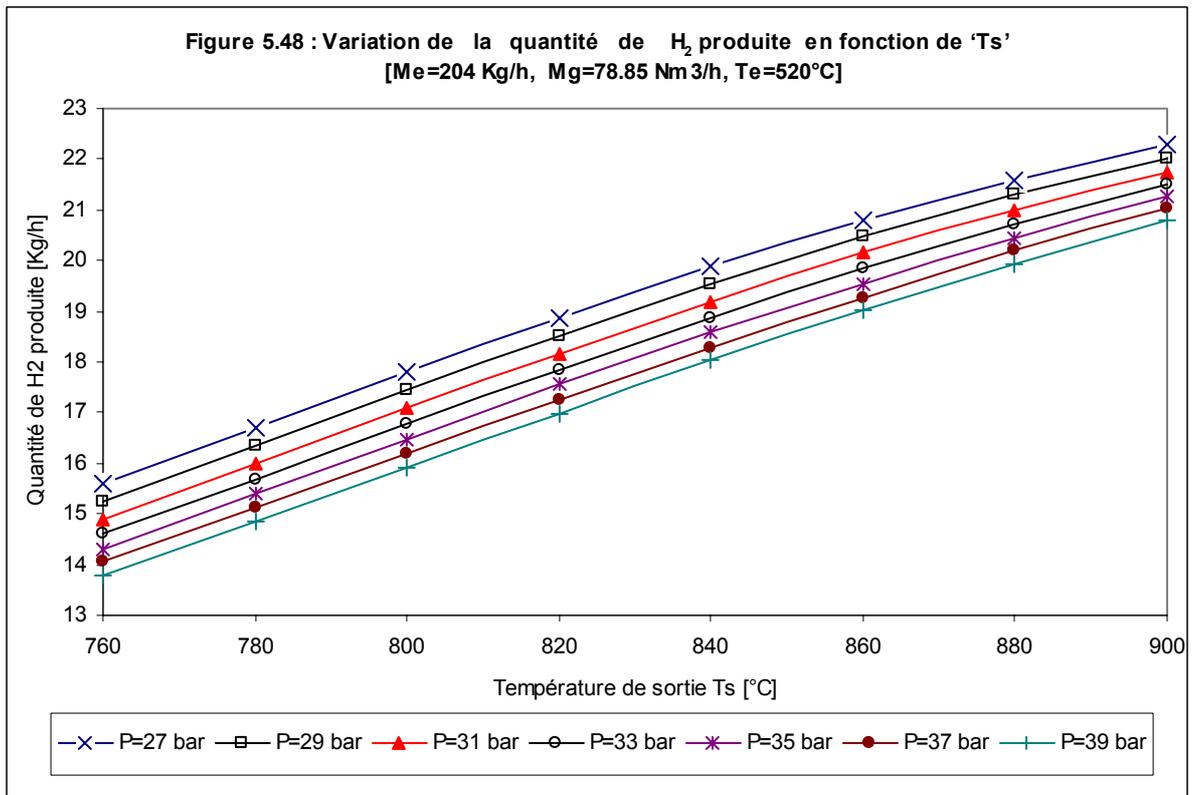
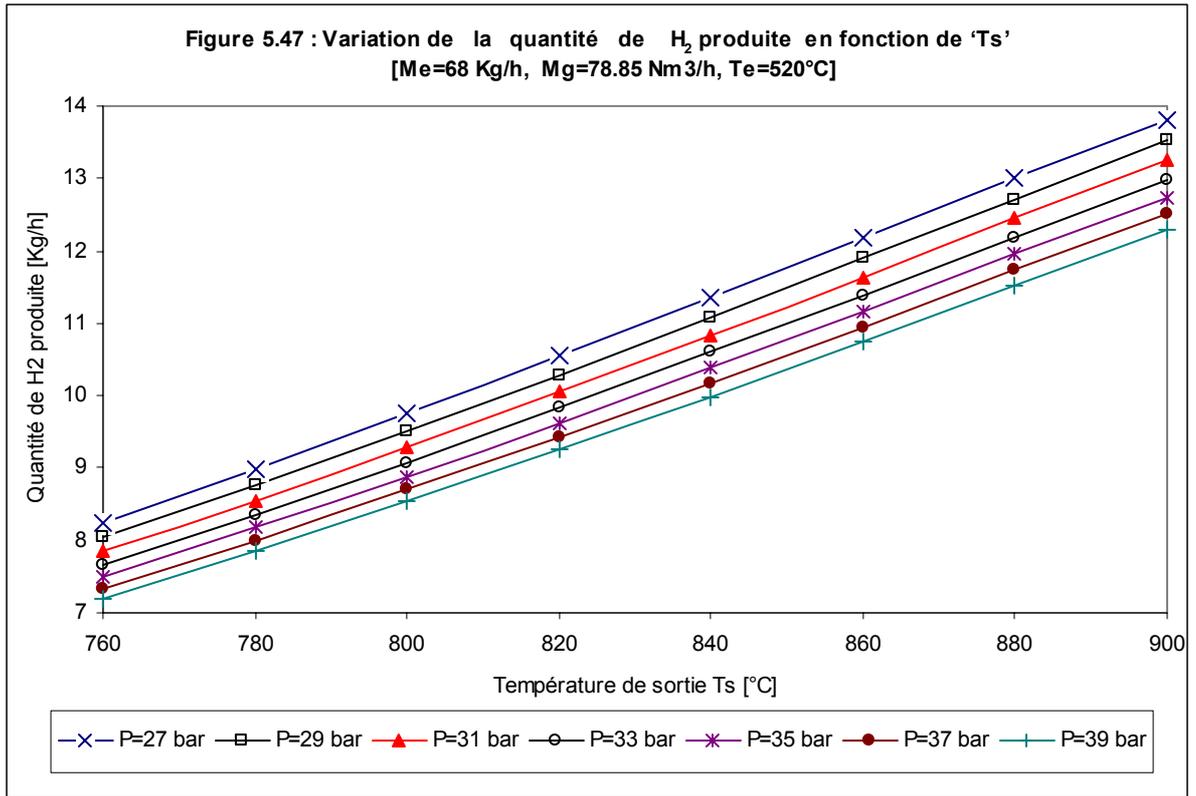
M_{H_2} varie très faiblement avec la pression, en particulier pour $T_s > 840^\circ\text{C}$.

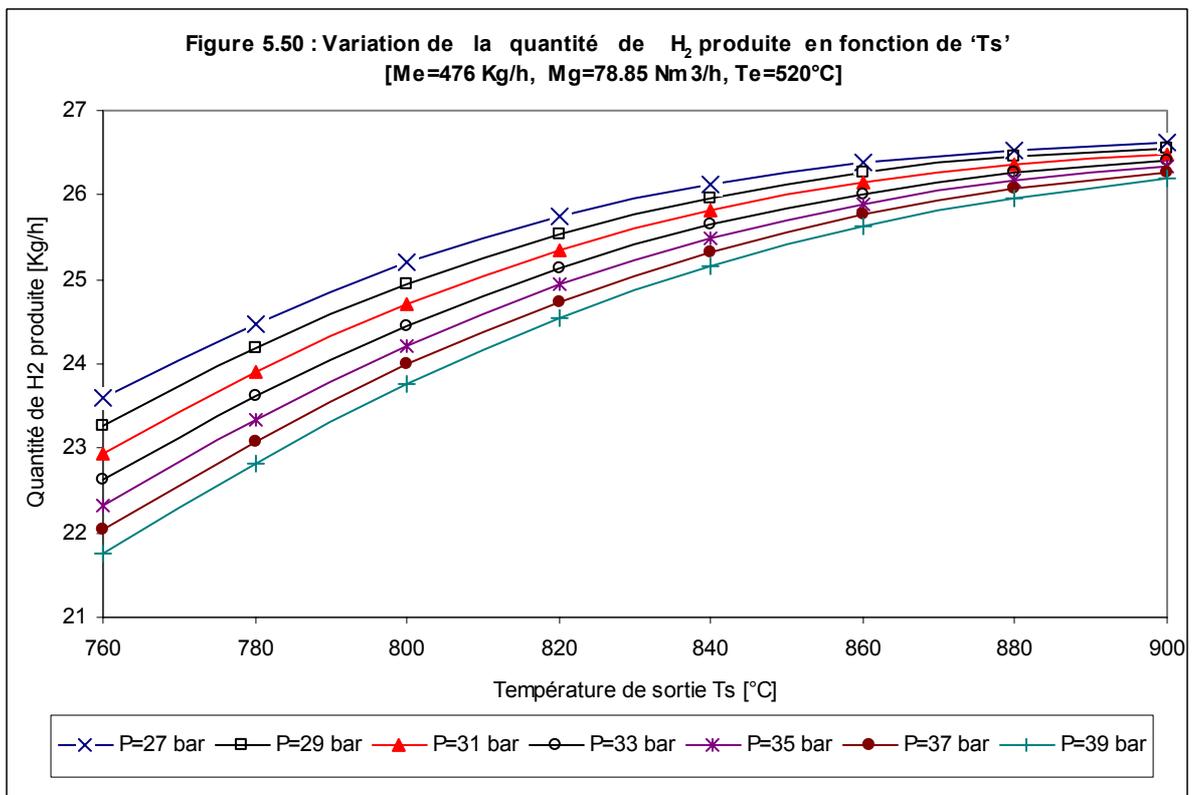
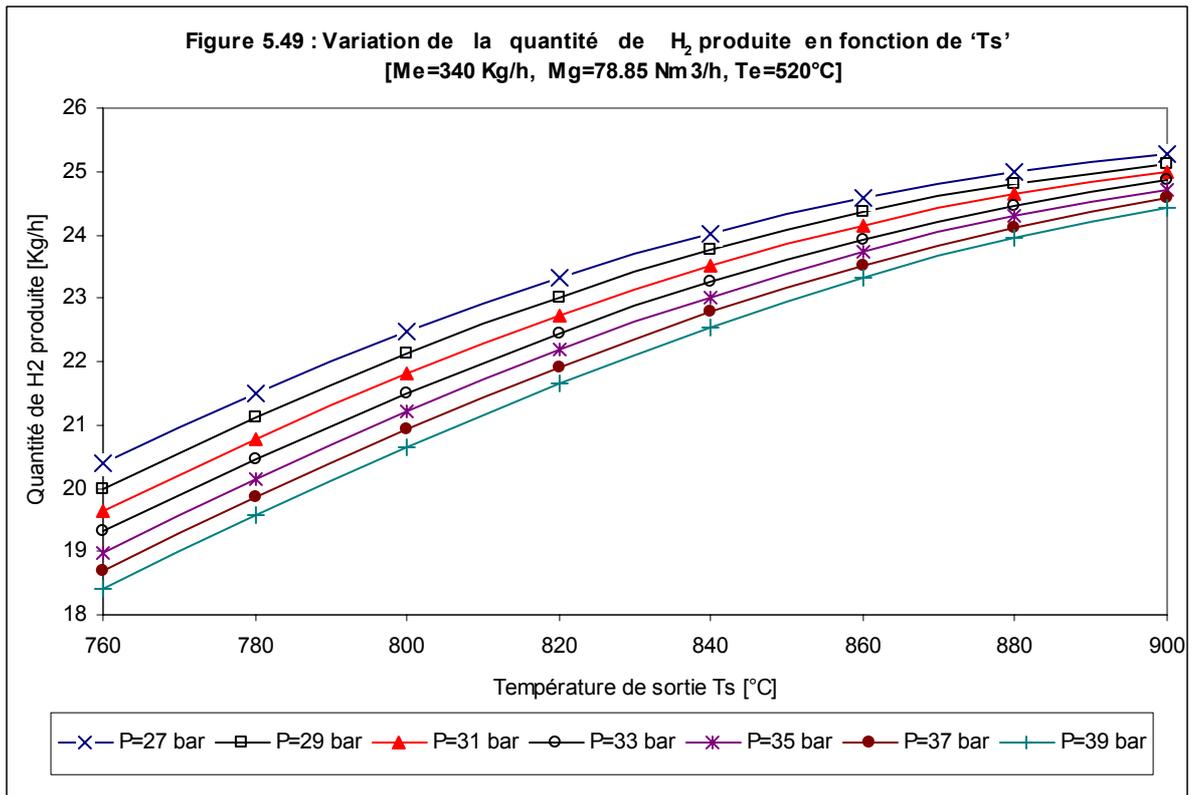
3.4.3 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Ts'

Les figures 3.47 à 3.50 indiquent la variation de la quantité d'hydrogène produite (M_{H_2}) 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 4 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($Me=68$ Kg/h, $Me=204$ Kg/h, $Me=340$ Kg/h et $Me=476$ Kg/h), un débit de gaz constant égal à 78.85 Nm³/h

Et on maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante ($Te=520^\circ\text{C}$)





Il apparaît d'après ces figures que :

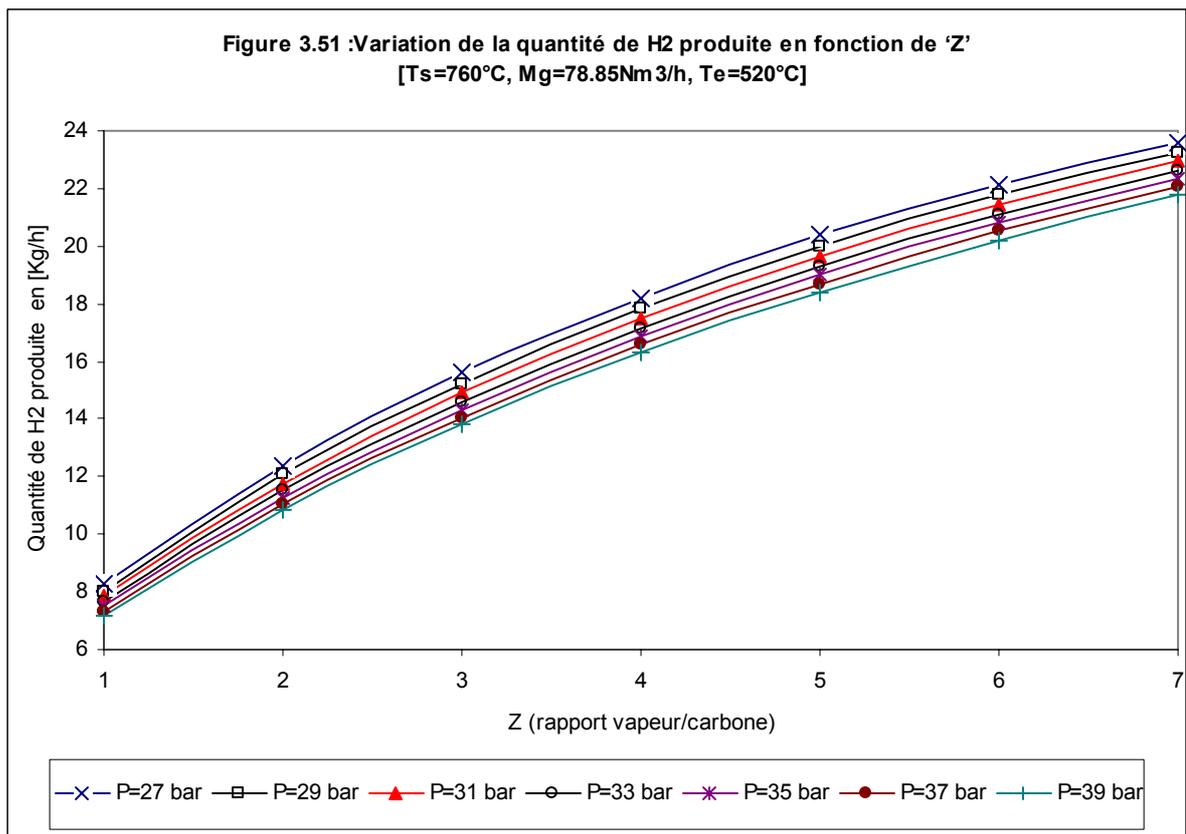
- 1) M_{H_2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.
- 2) M_{H_2} est inversement proportionnelle à la pression P .
- 3) M_{H_2} varie très faiblement avec la pression, en particulier pour $T_s > 840^\circ\text{C}$.

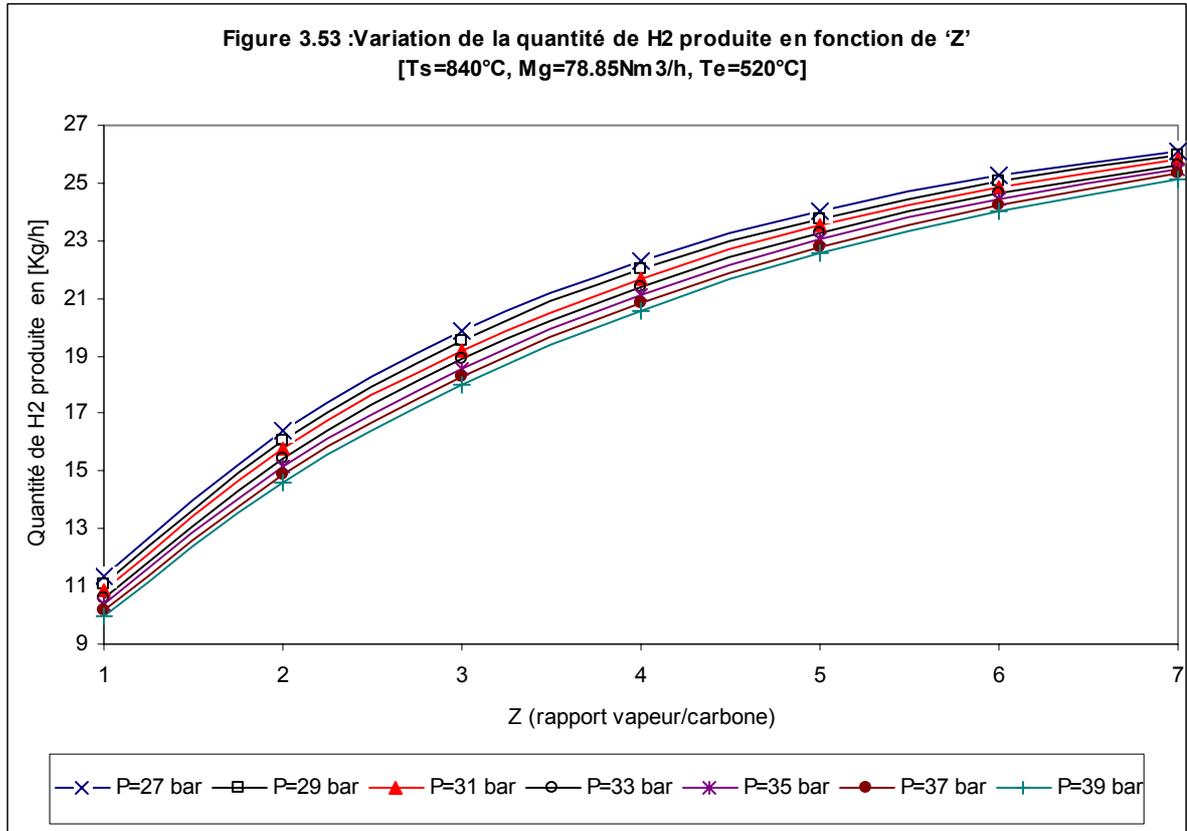
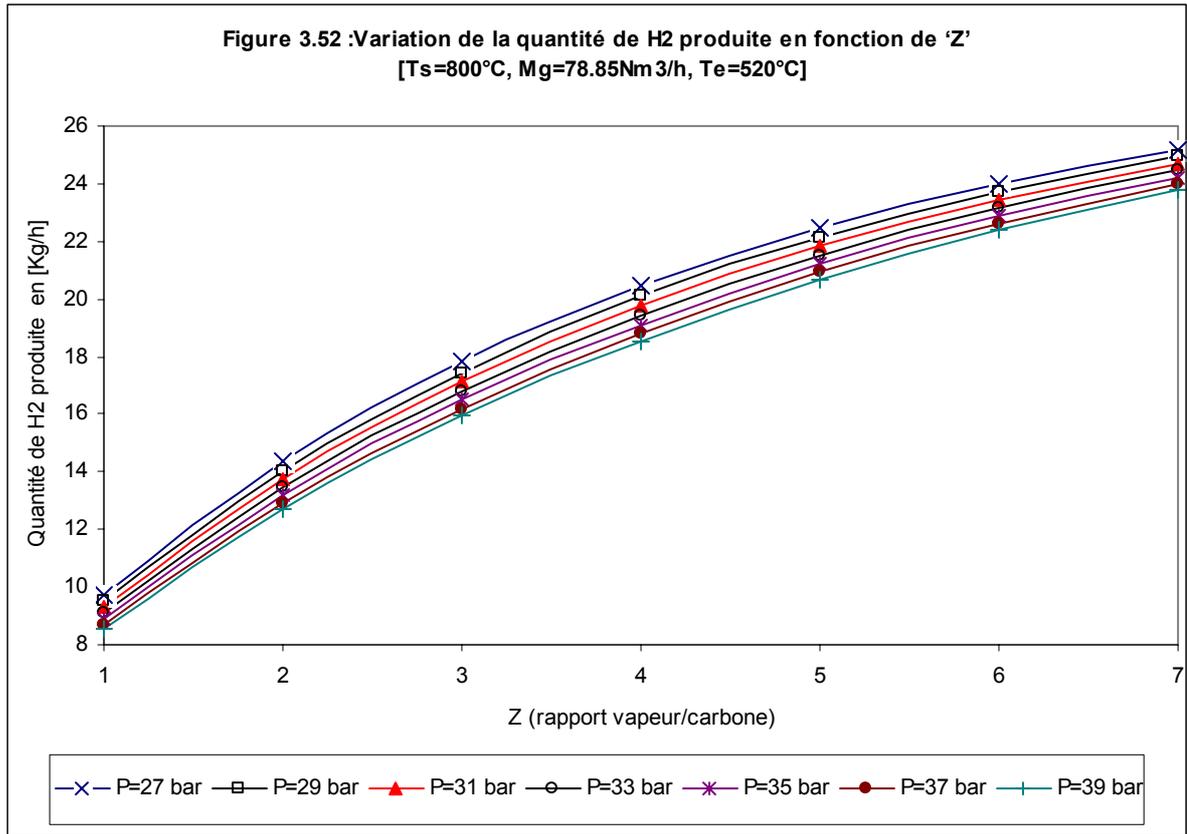
3.4.4 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Z'

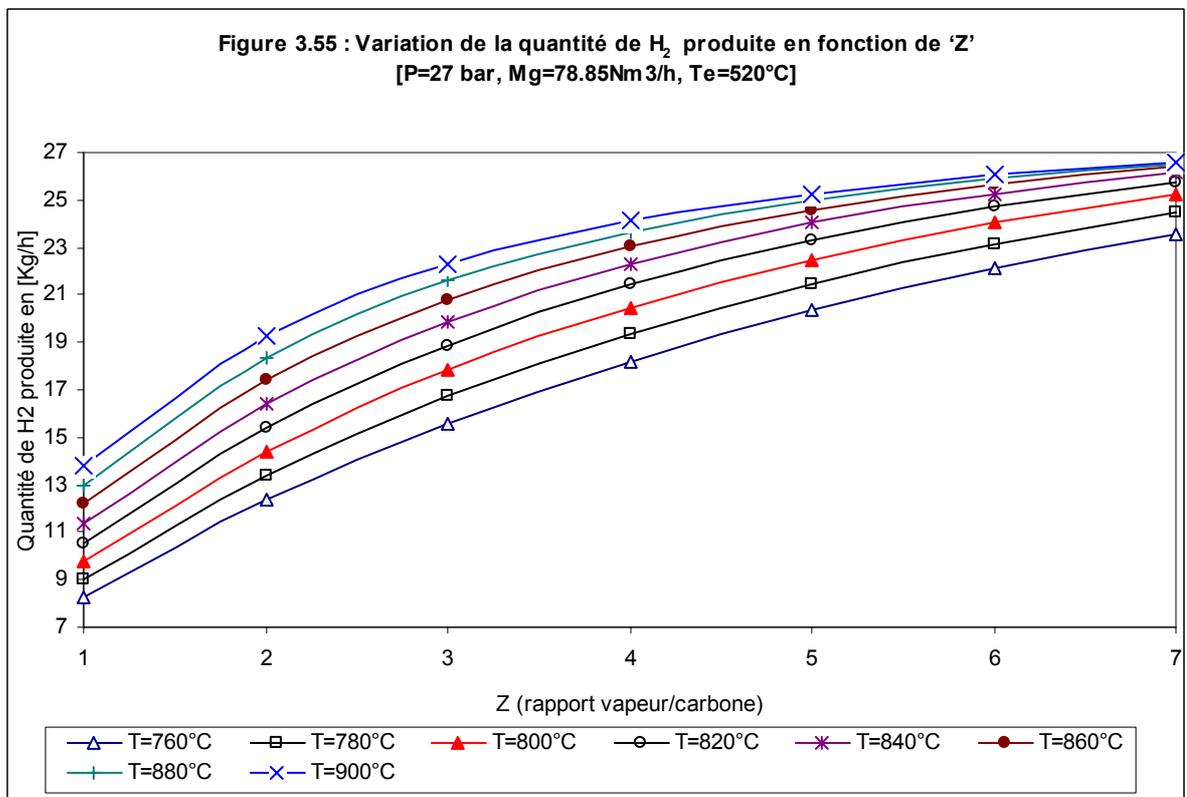
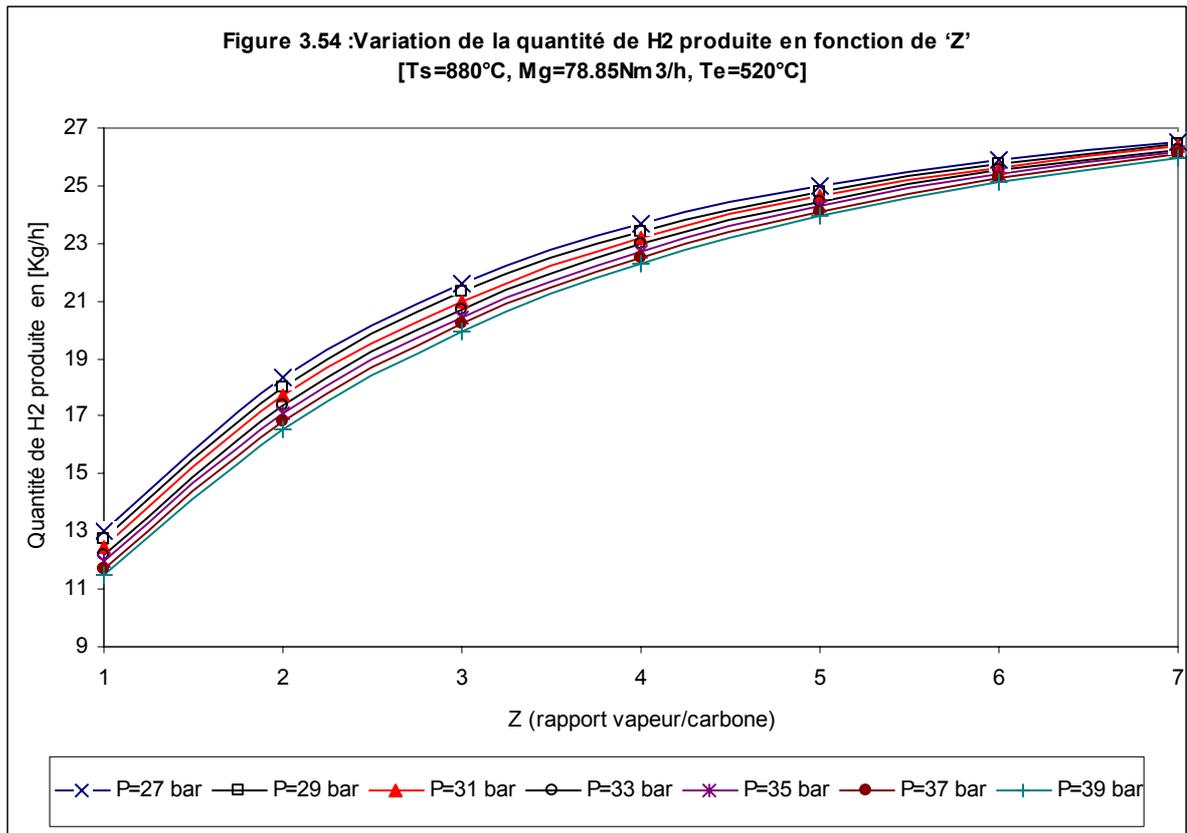
Les figures 3.51 à 3.58 montrent la variation de la quantité d'hydrogène (M_{H_2}) produite en fonction du rapport vapeur d'eau/carbone (Z variant de 1 à 7), en faisant varier :

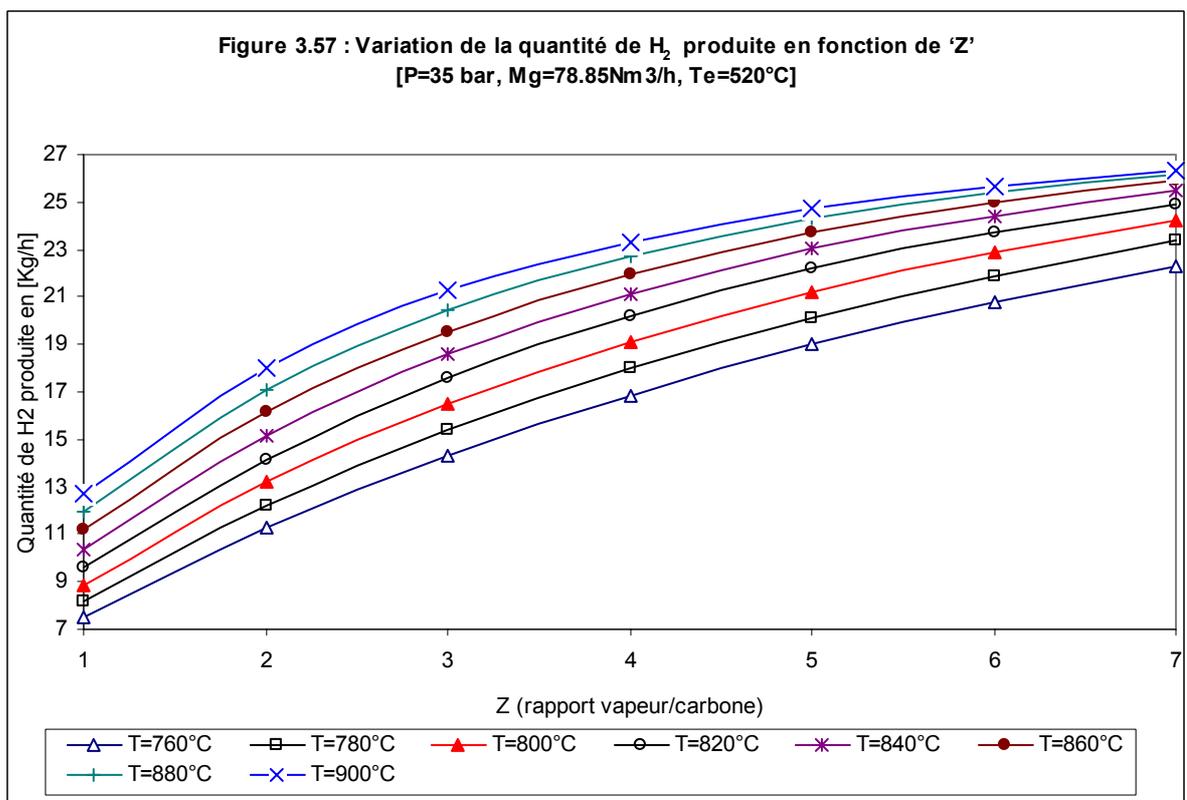
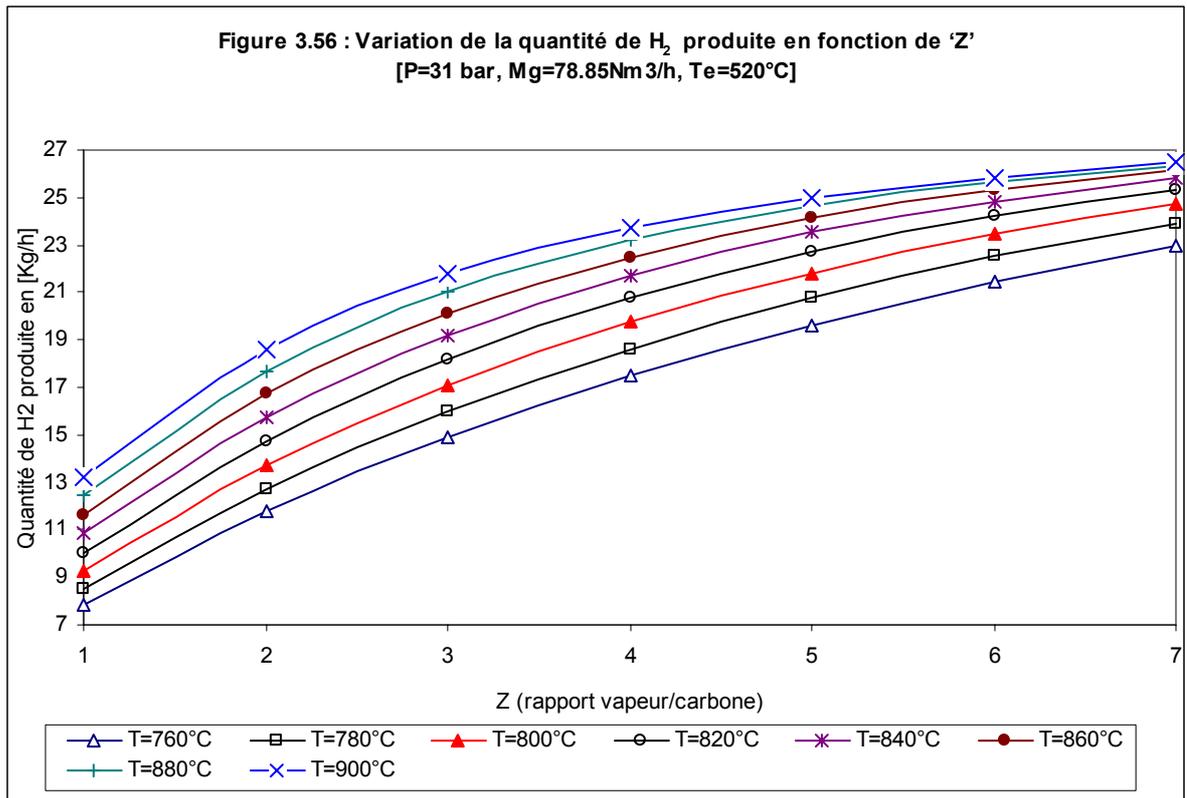
- la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C),
- la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar).

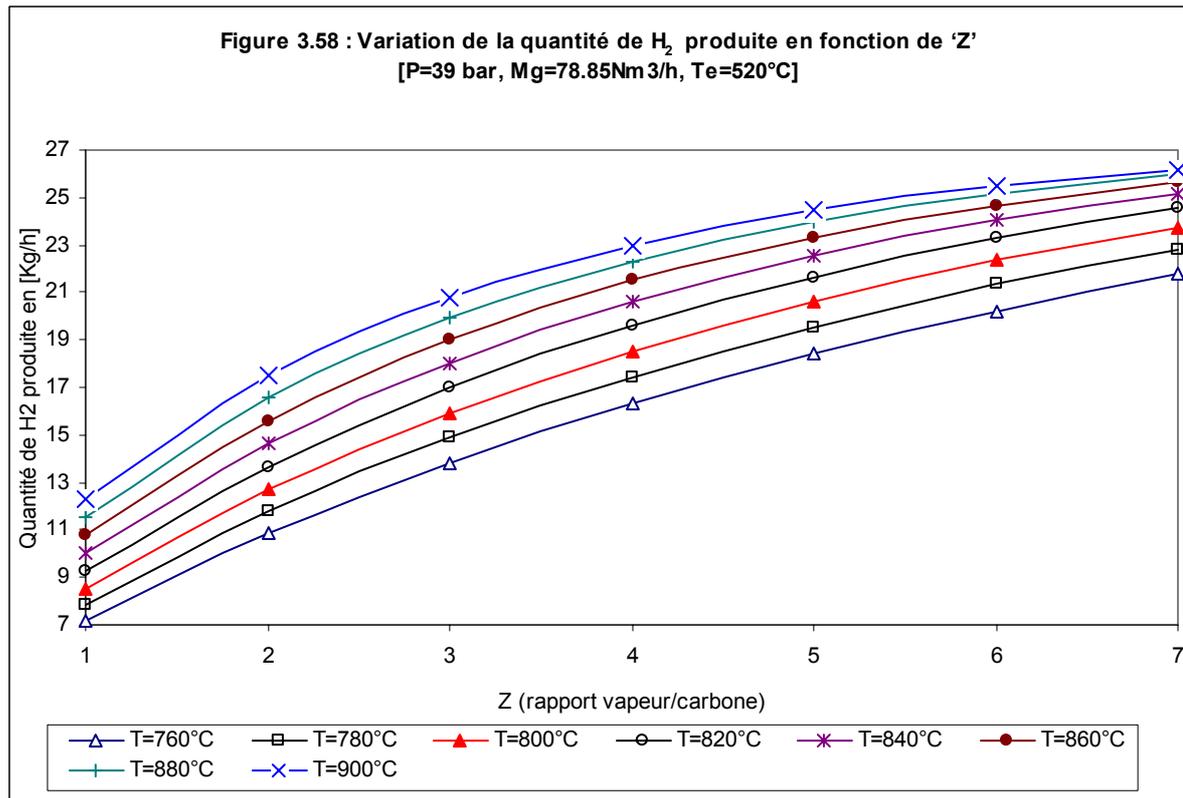
Et, en maintenant la température du mélange réactionnel 'Te' constante $T_e = 520^\circ\text{C}$)











Il apparaît d'après ces figures que :

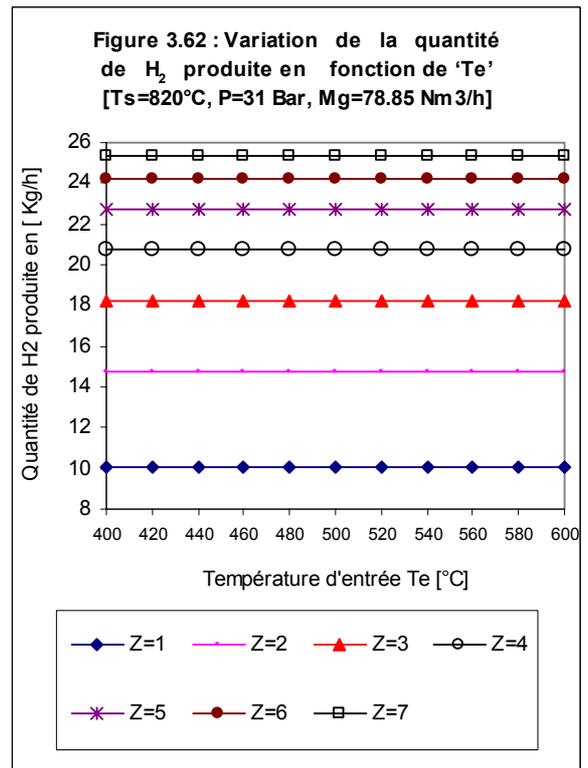
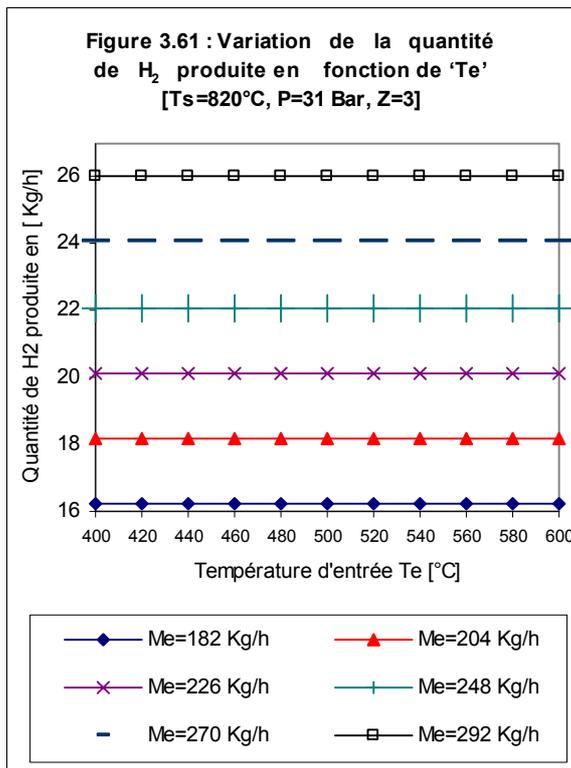
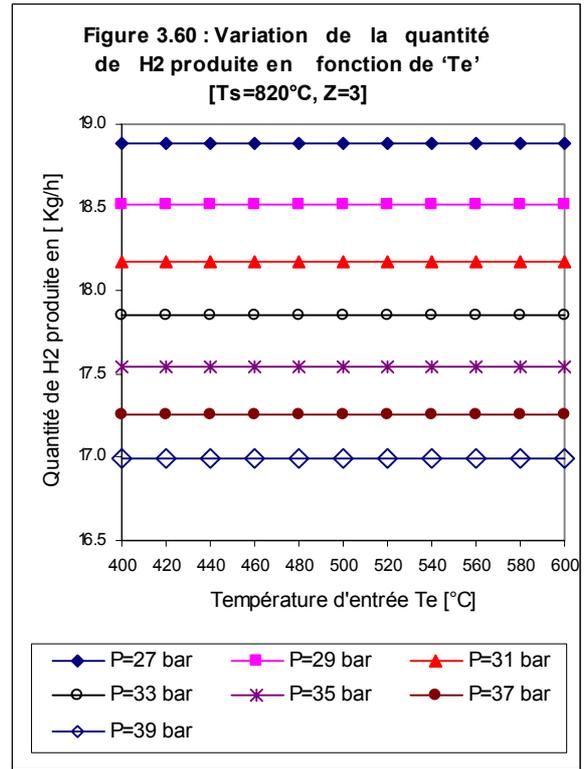
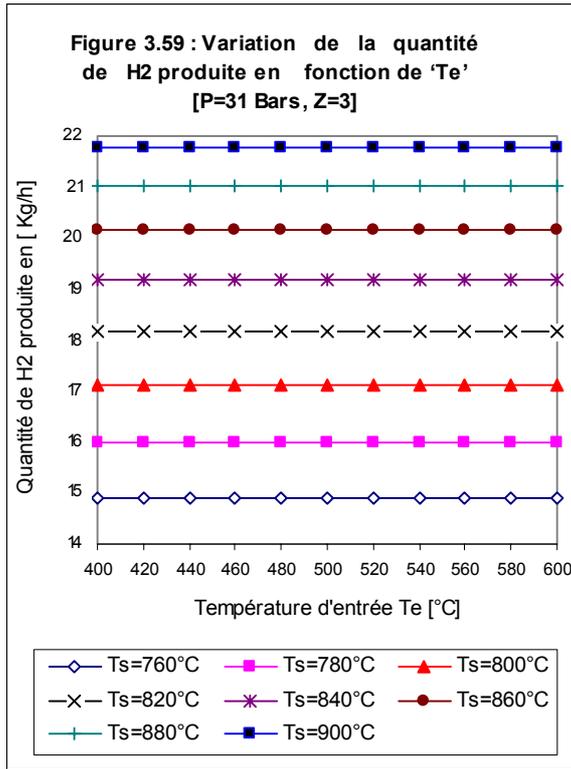
- 1) M_{H_2} est inversement proportionnelle à la pression d'opération P .
- 2) M_{H_2} varie proportionnellement avec le rapport vapeur d'eau/carbone (Z). Cette variation suit la fonction puissance de la forme : $Q=aZ^b$ (a et b deux constantes)
- 3) M_{H_2} varie proportionnellement à la température de sortie des gaz pour tous les cas étudiés.

M_{H_2} varie très faiblement avec la pression on particulier pour $Z>4$ et $T_s>840^\circ\text{C}$.

3.4.5 VARIATION DE LA QUANTITE D'HYDROGENE EN FONCTION DE 'Te'

Les figures 3.59 à 3.62 illustrent la variation de la quantité d'hydrogène produite (M_{H_2}) en fonction de la température du mélange réactionnel T_e (T_e variant de 400 °C à 600 °C) en faisant varier :

- la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760 °C à 900 °C),
- de la pression d'opération du reforming P (P variant de 27 bar à 39 bar),
- rapport vapeur d'eau/carbone Z (Z variant de 1 à 7)
- débit de la vapeur d'eau M_e (M_e variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h)



Il apparaît d'après ces figures que :

M_{H₂} ne varie pas en fonction de la température du mélange réactionnel Te.

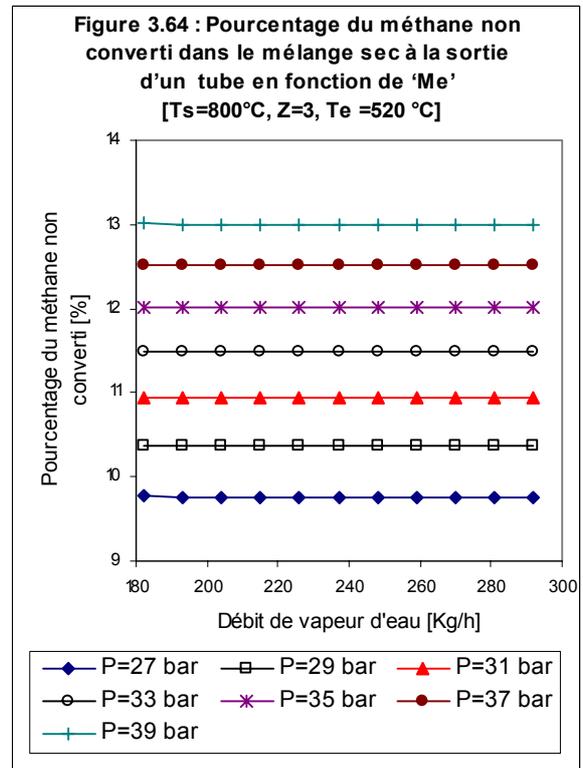
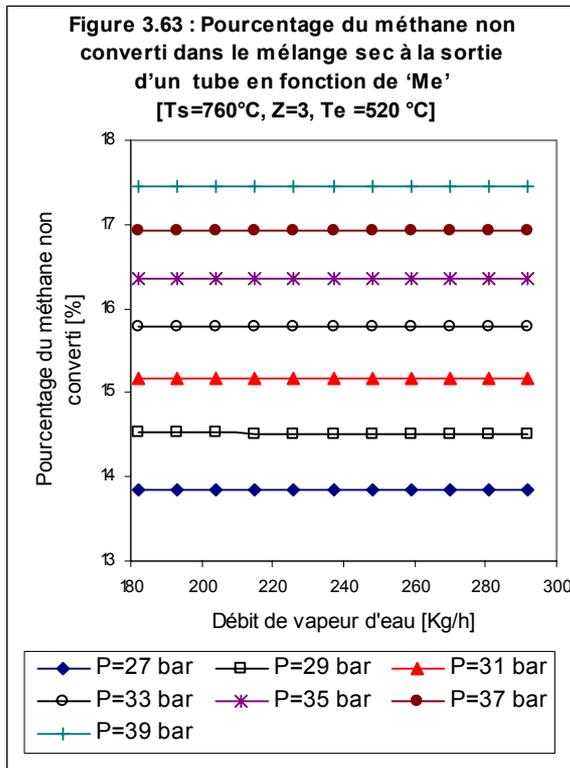
3.5 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI

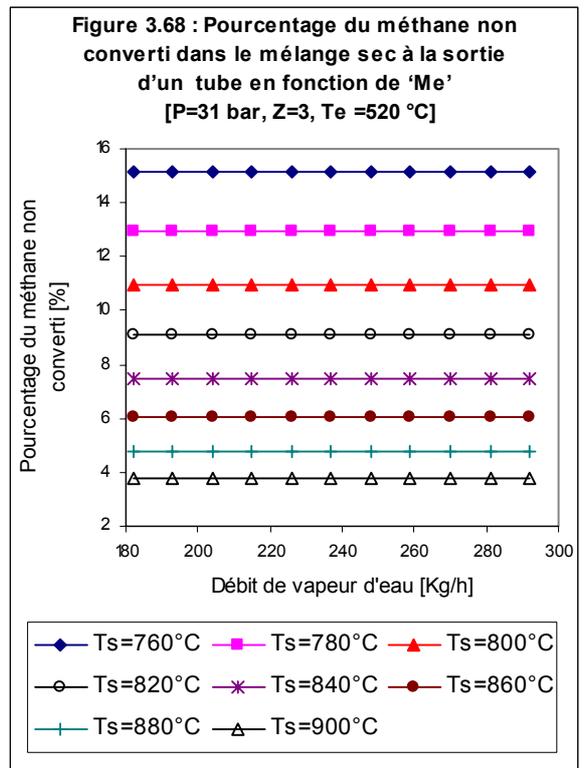
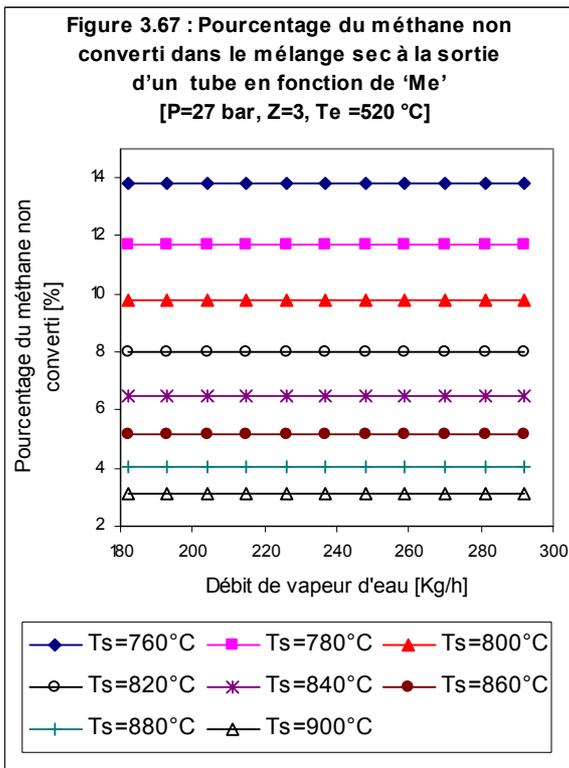
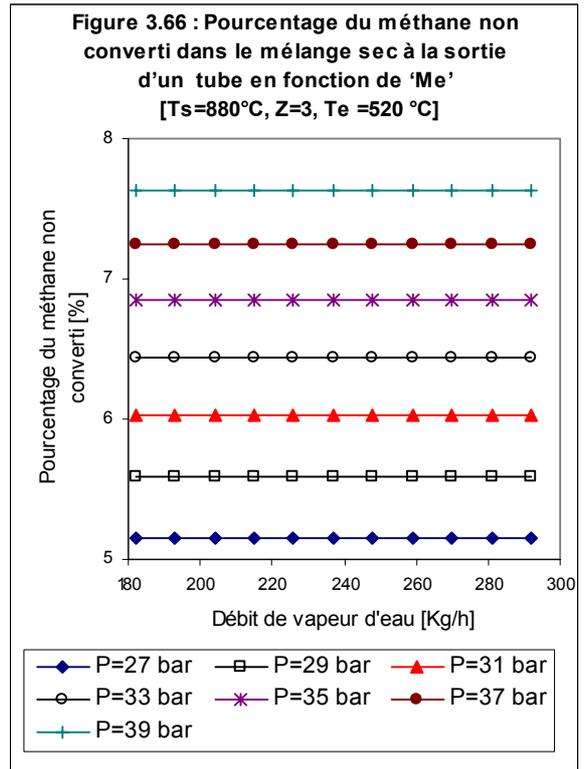
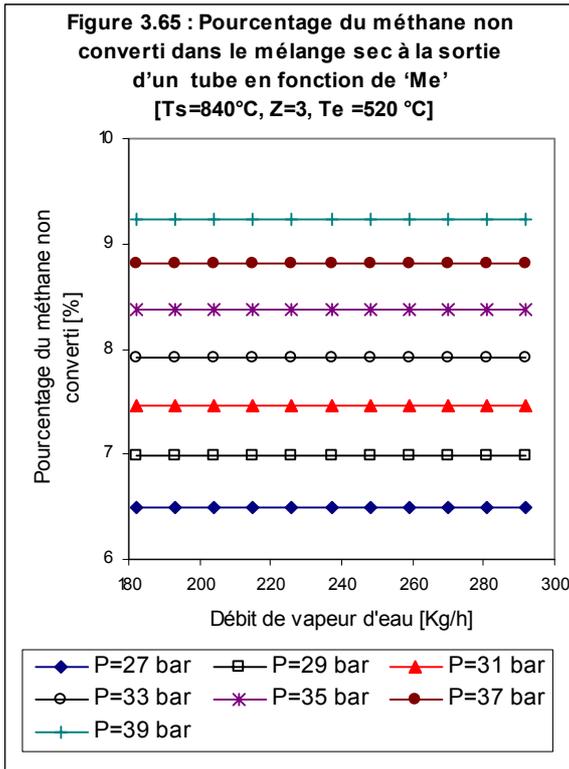
3.5.1 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Me'

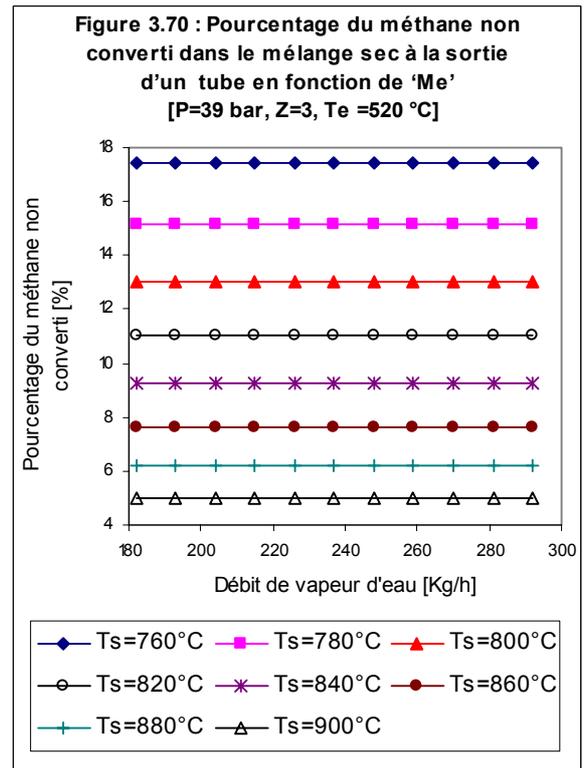
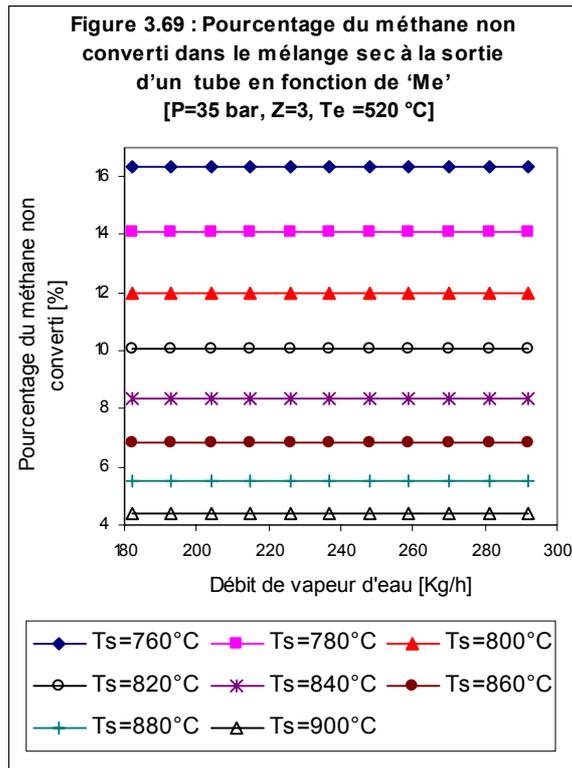
Les figures 3-63 à 3-70 montrent la variation du pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage (X_{CH_4}) en fonction du débit de la vapeur d'eau Me (Me variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h) en faisant varier :

- 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 'Te' est maintenue constante ($T_e=520^\circ\text{C}$) ainsi que la valeur de Z (rapport vapeur d'eau/carbone) égal à 3.







Il apparaît d'après ces figures que :

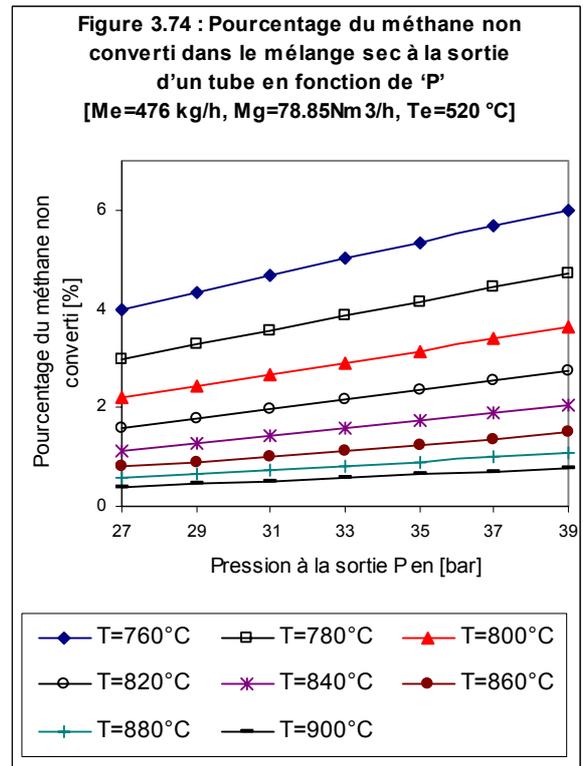
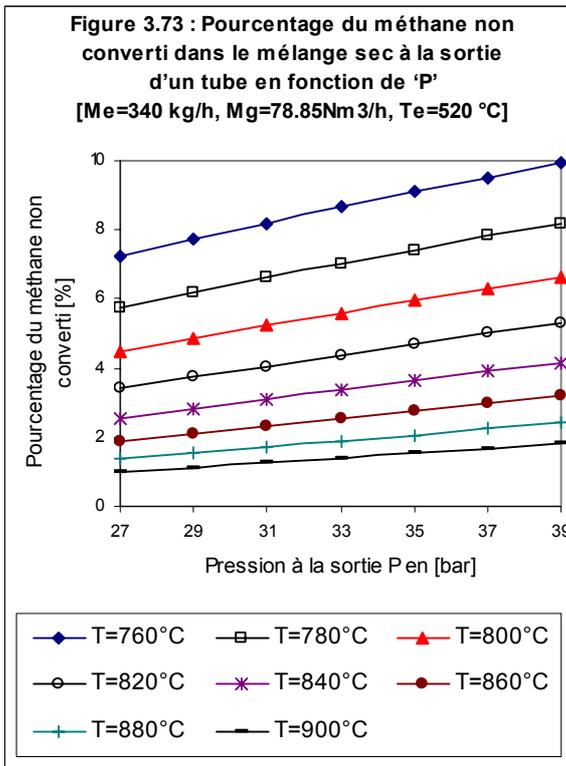
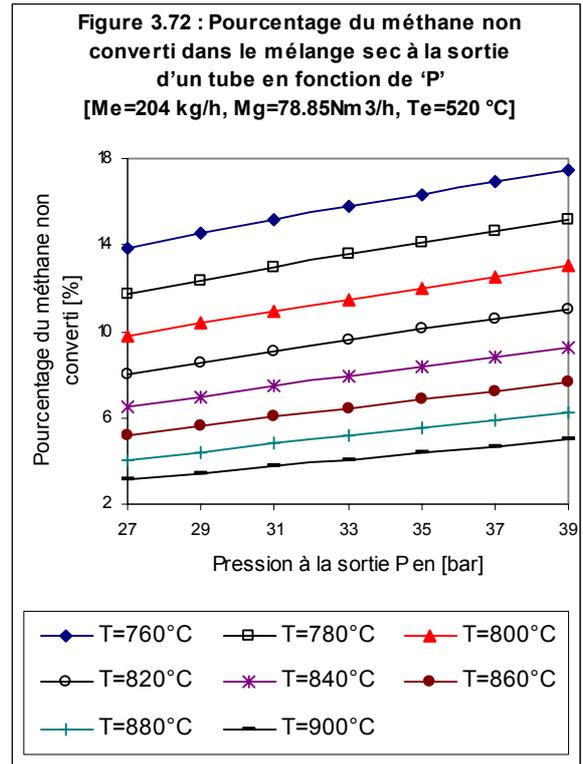
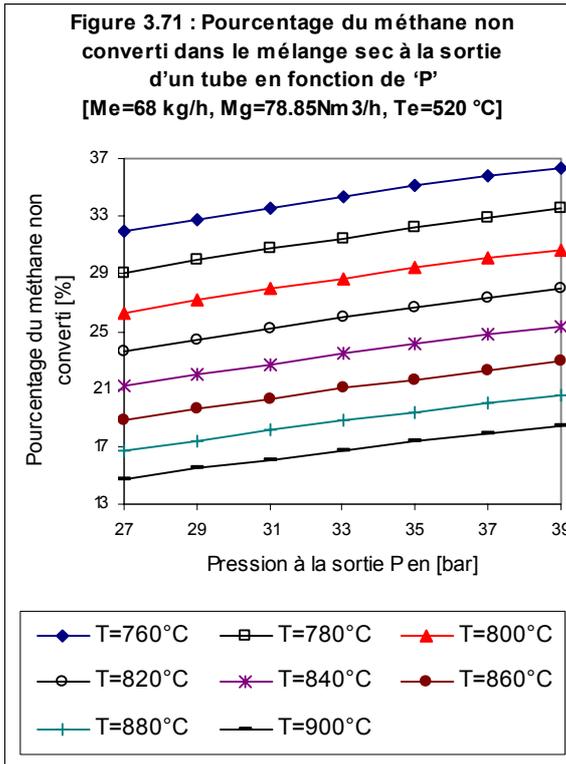
- 1) Pour une pression (P), une température T_s et un rapport vapeur carbone (Z) donnés, X_{CH_4} ne varie pas avec le débit de vapeur d'eau (Me)
- 2) X_{CH_4} est inversement proportionnelle à la température de sortie du mélange de gaz pour tous les cas étudiés.
- 3) X_{CH_4} est proportionnelle à la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

3.5.2 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'P'

Les figures 3.71 à 3.74 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 4 valeurs du débit de la vapeur d'eau (Me=68 Kg/h, Me=204 Kg/h, Me=340 Kg/h et Me=476 Kg/h) et un débit de gaz constant égal à 78.85 Nm³/h

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



Ces figures indiquent que :

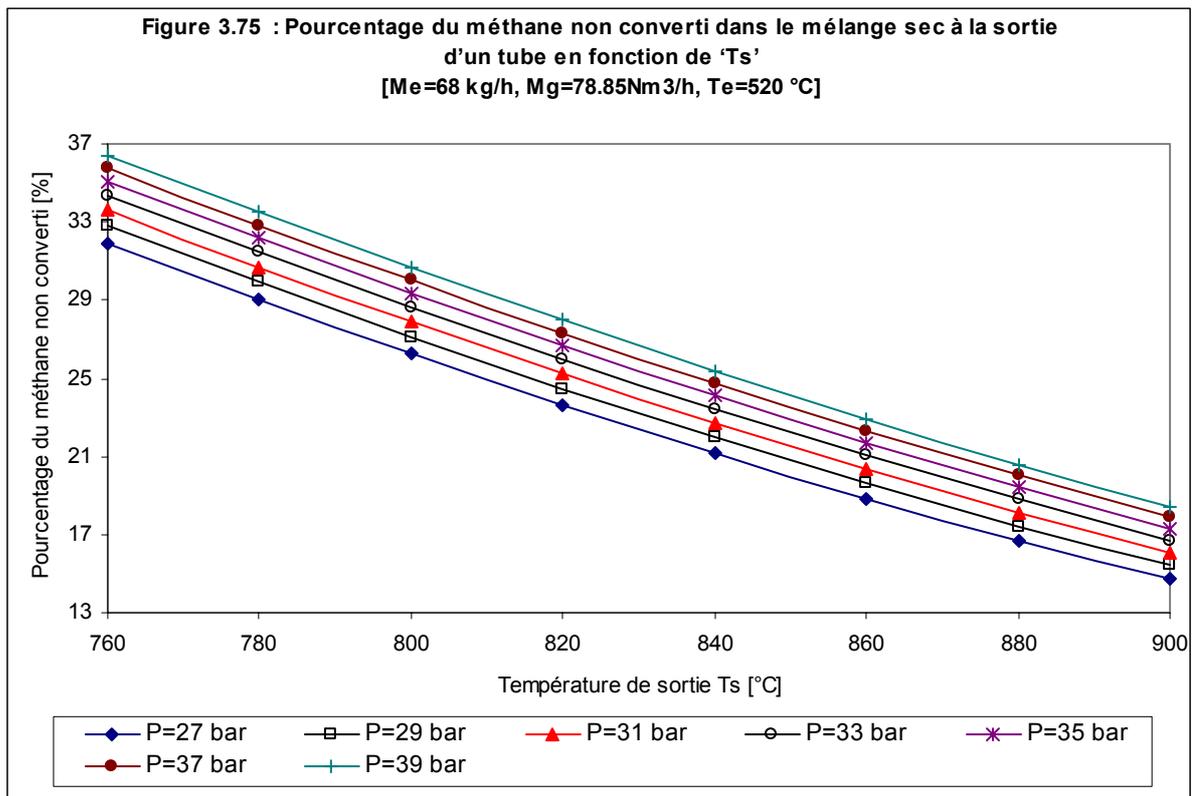
- 1) X_{CH_4} est proportionnelle à la pression d'opération P . Cette variation est linéaire et peut être représentée par la fonction : $X_{CH_4} = aP + b$
- 2) X_{CH_4} est inversement proportionnelle à la température de sortie du mélange gazeux pour tous les cas étudiés.

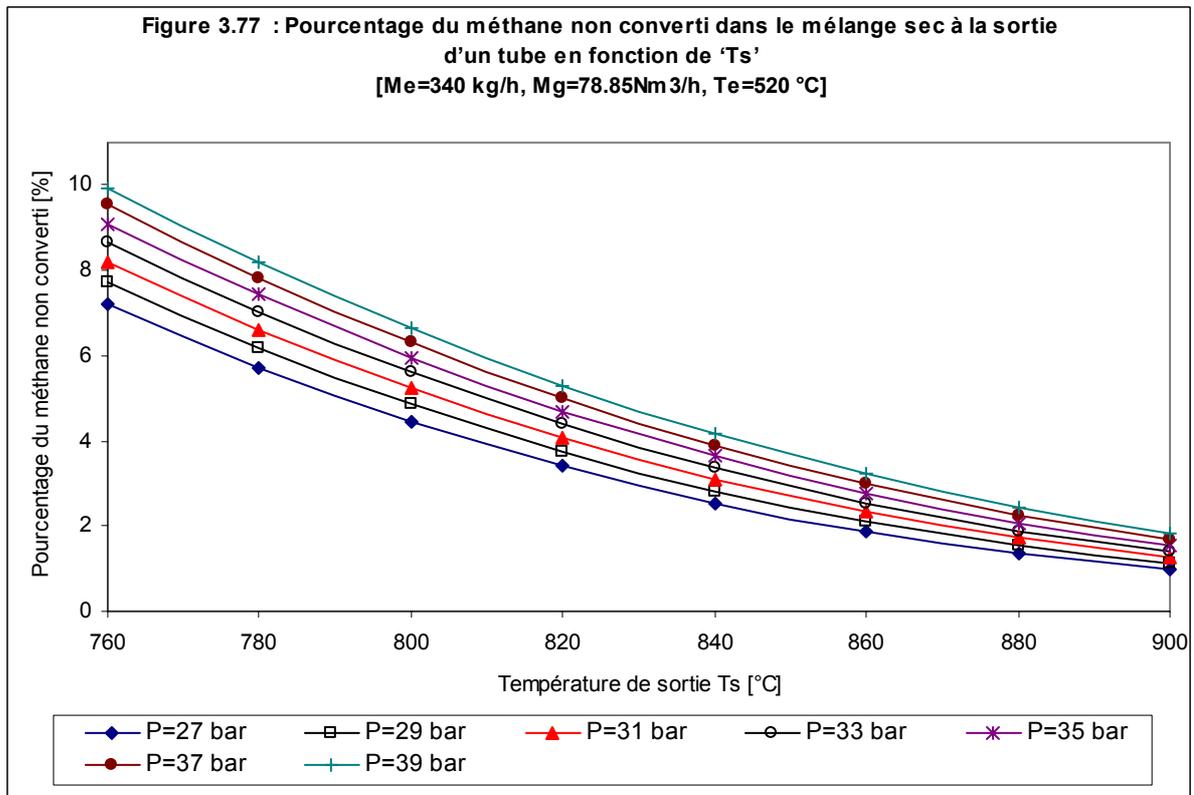
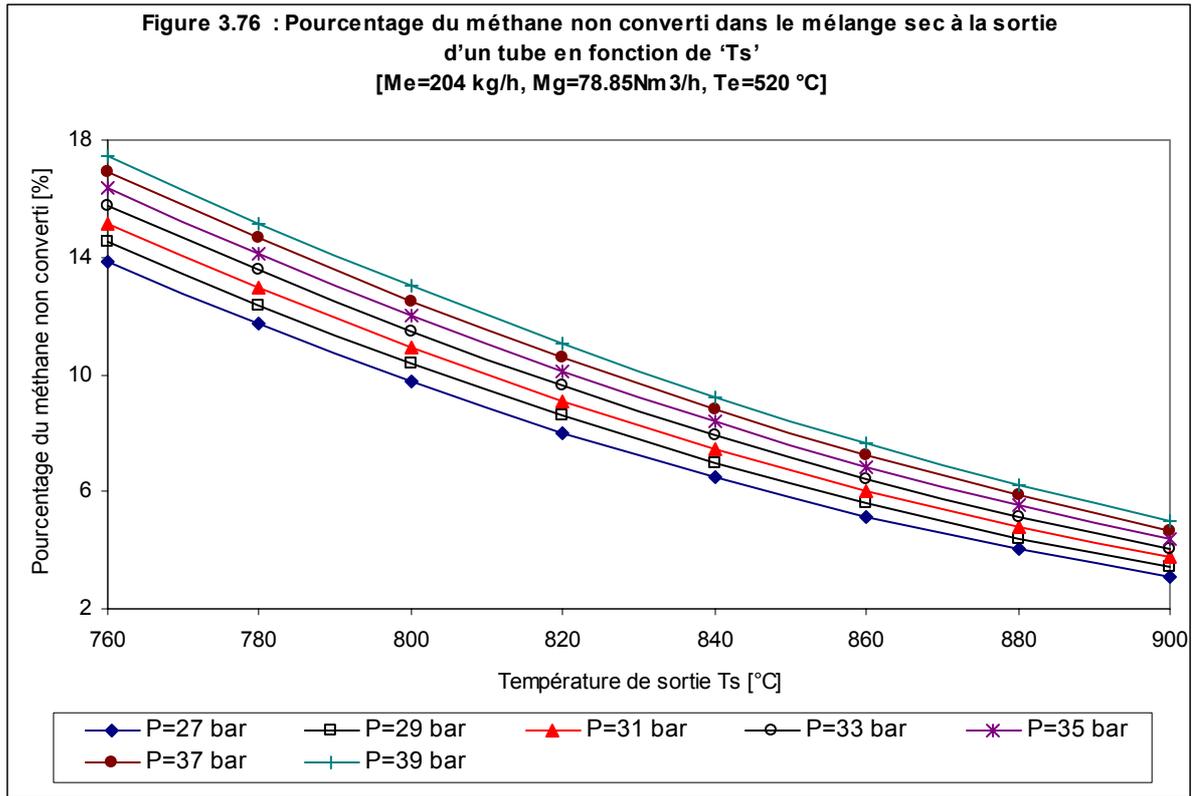
3.5.3 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Ts'

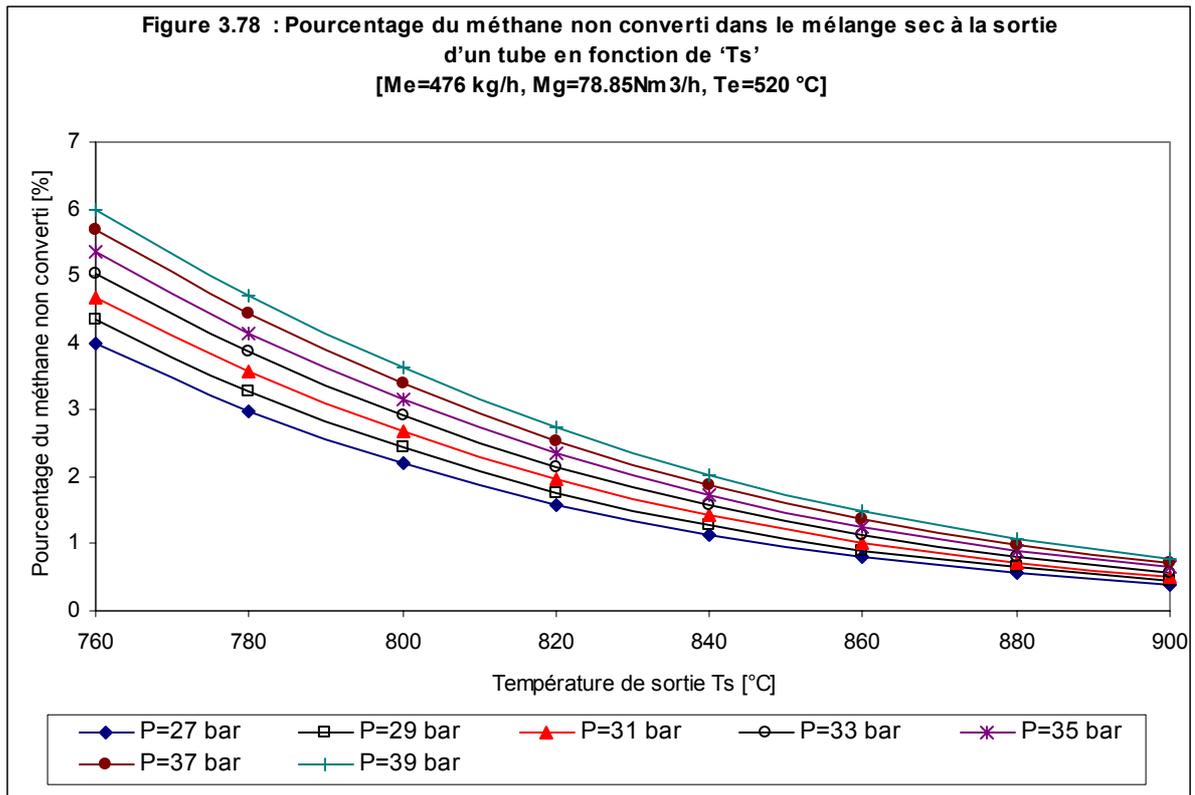
Les figures 3.75 à 3.78 montrent la variation du pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage (X_{CH_4}) en fonction de la température de sortie des gaz T_s (T_s variant de 760°C à 900°C) en faisant varier :

- la pression d'opération du reforming (P variant de 27 bar à 39 bar),
- pour 4 valeurs du débit de la vapeur d'eau ($Me=68$ Kg/h, $Me=204$ Kg/h, $Me=340$ Kg/h et $Me=476$ 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)







Il apparaît 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

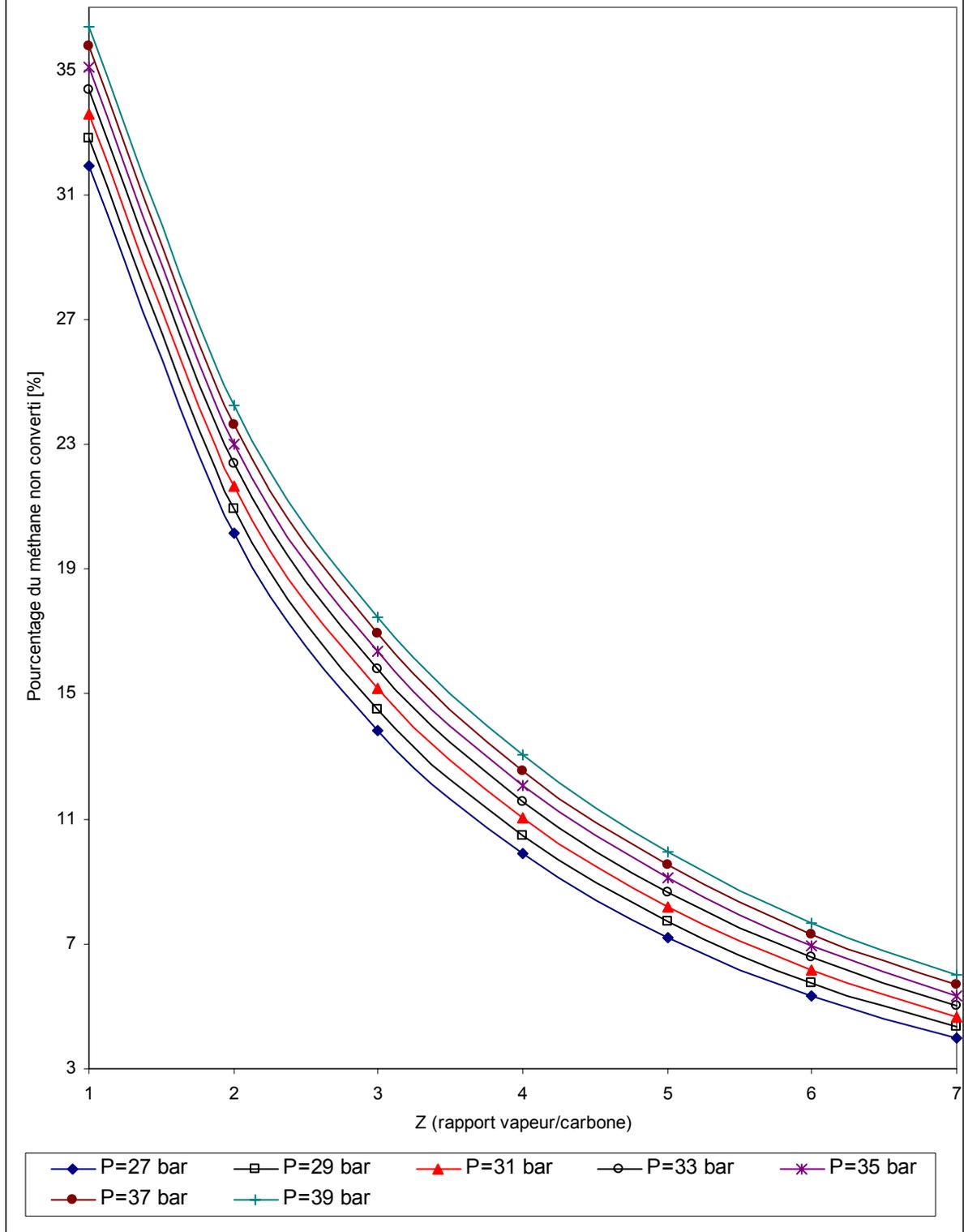
3.5.4 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Z'

Les figures 3.79 à 3.86 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 3.79 : 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]



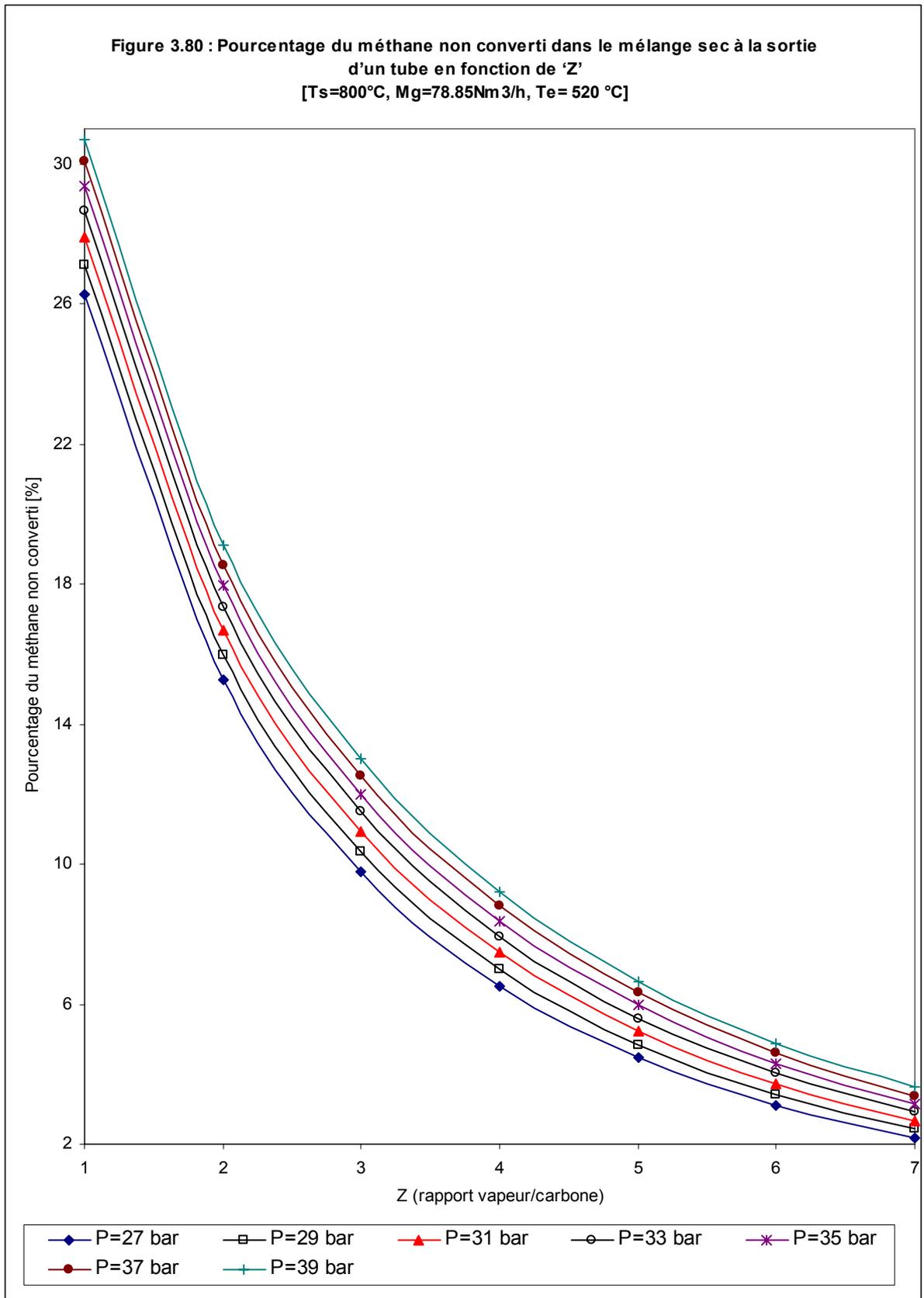


Figure 3.81 : Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z'
 [Ts=840°C, Mg=78.85Nm³/h, Te= 520 °C]

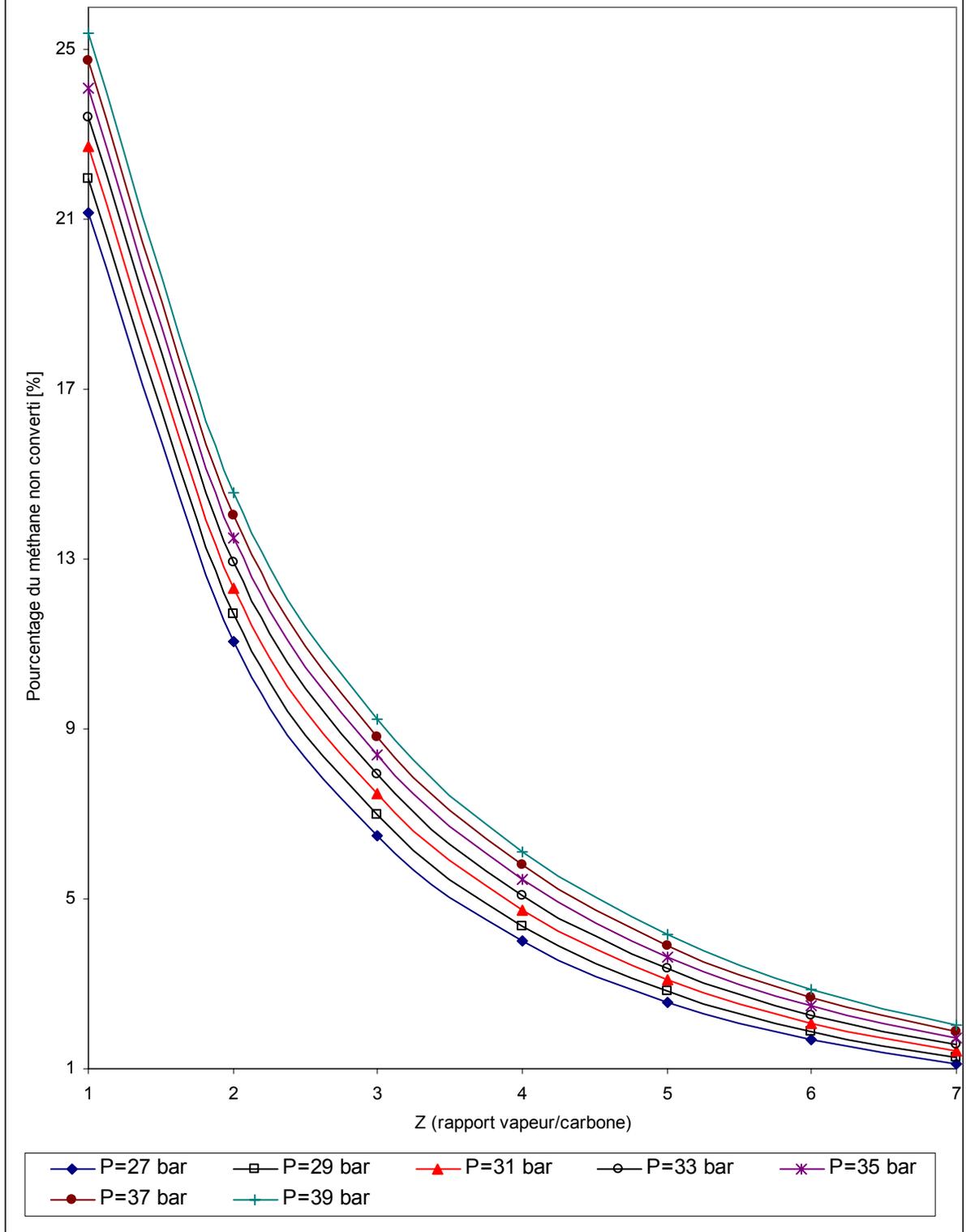
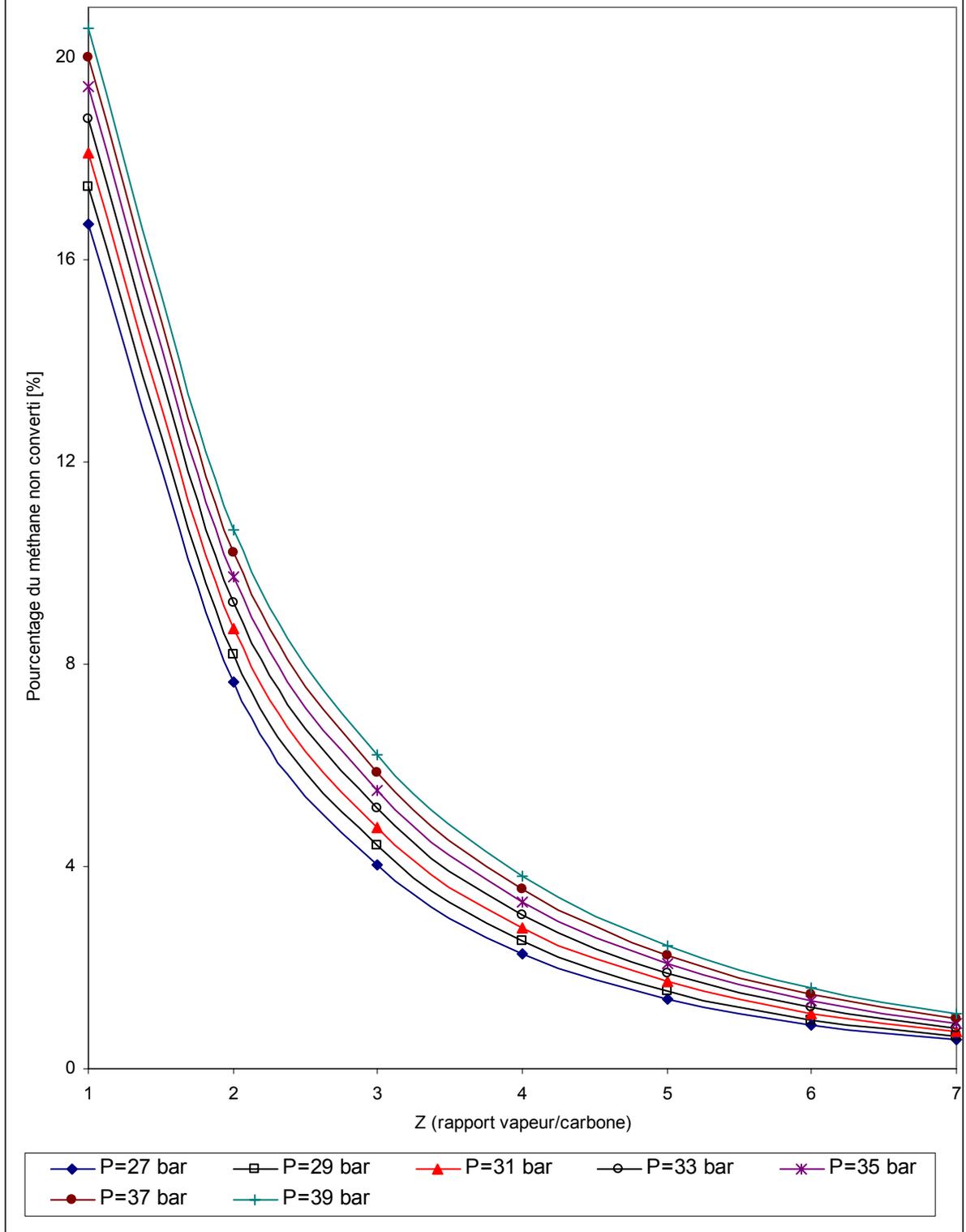
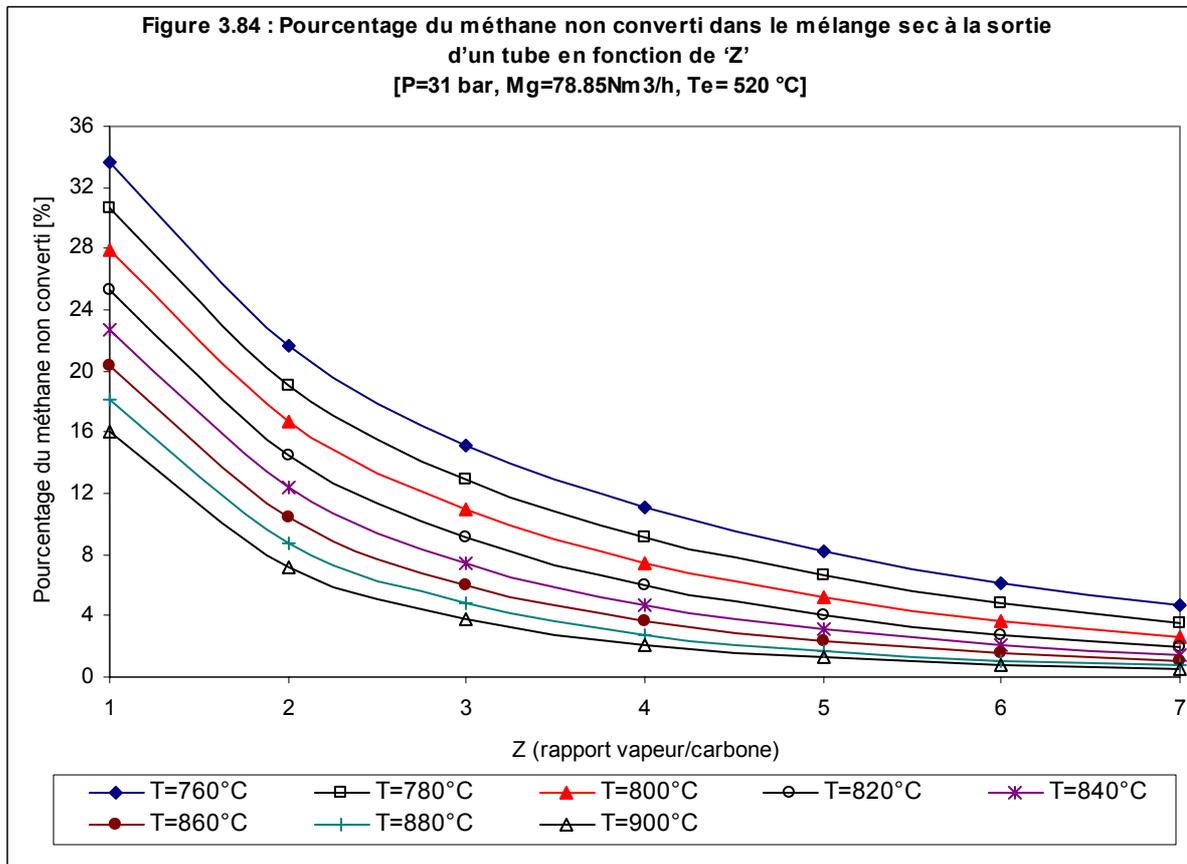
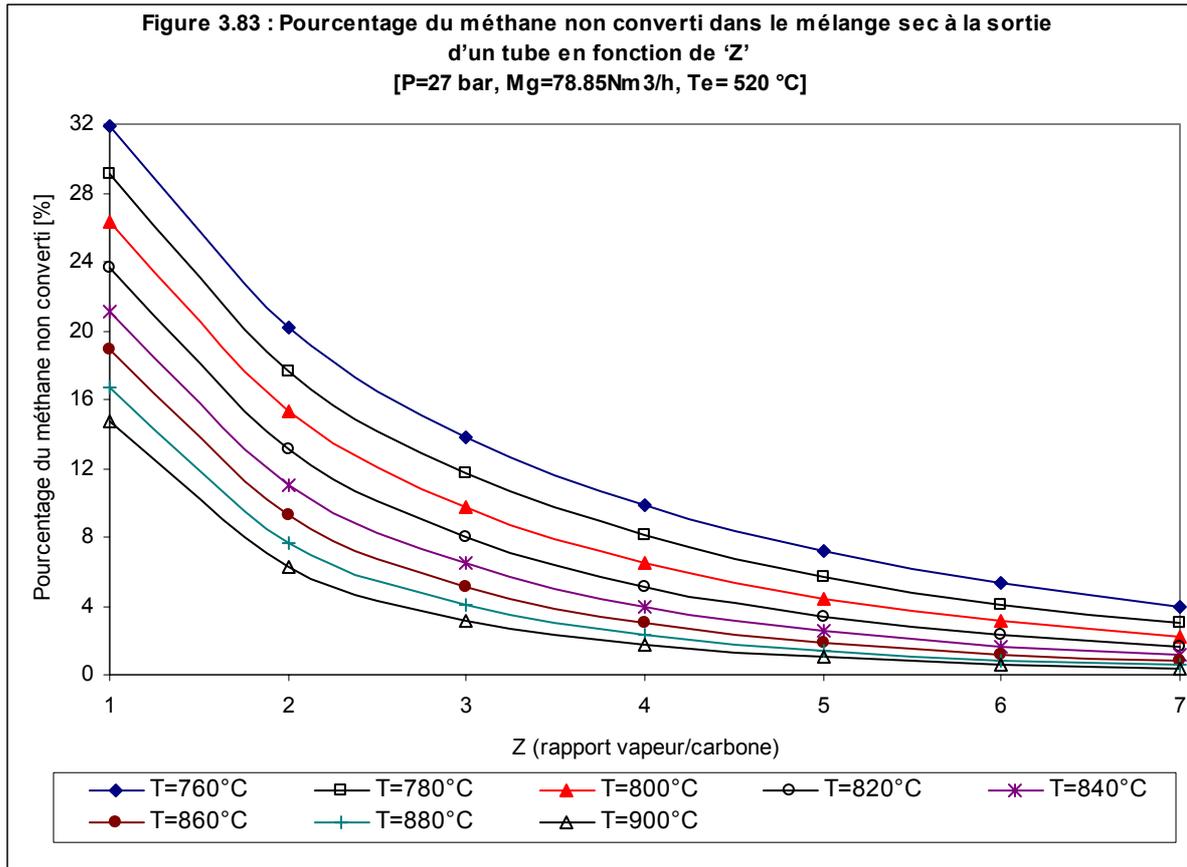
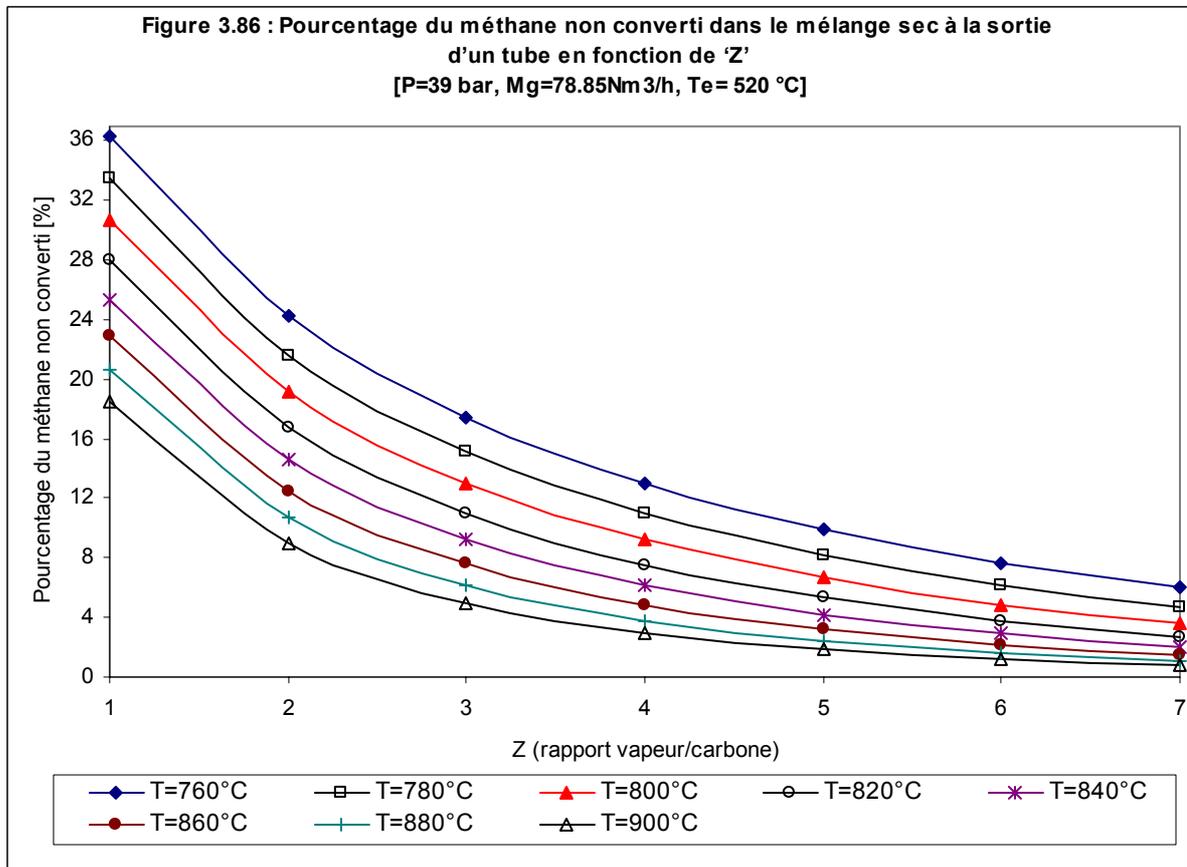
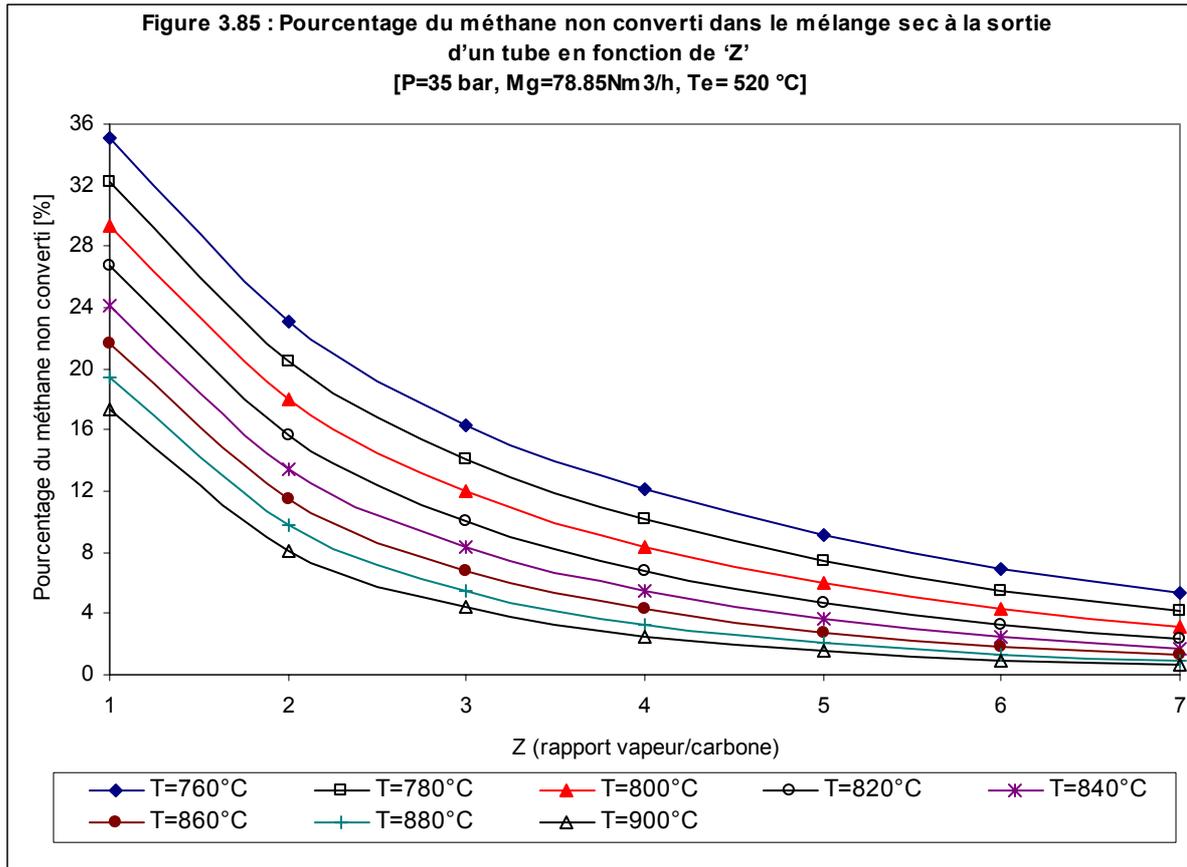


Figure 3.82 : Pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie d'un tube en fonction de 'Z'
 [Ts=880°C, Mg=78.85Nm³/h, Te= 520 °C]







Il apparaît d'après ces figures que :

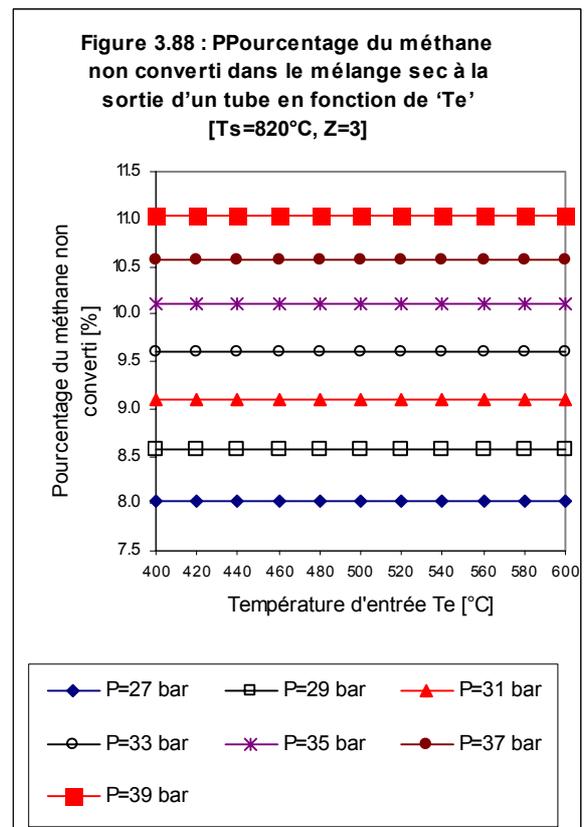
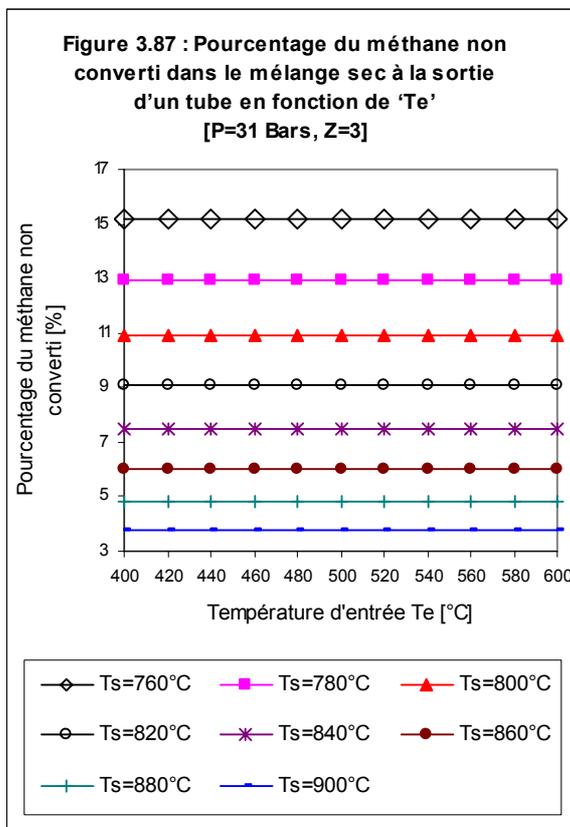
- 1) X_{CH_4} est inversement proportionnelle à Z. Cette variation est exponentielle décroissante.
- 2) X_{CH_4} est proportionnelle à la pression P

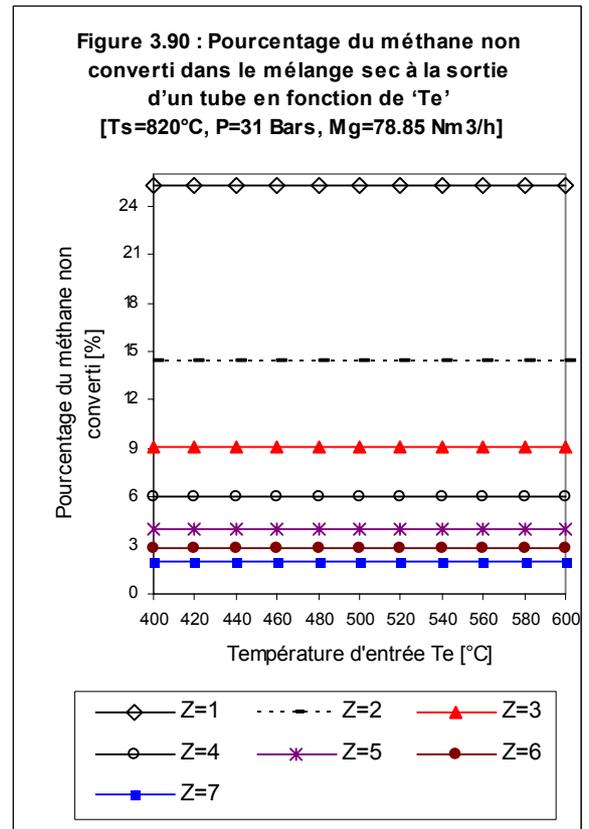
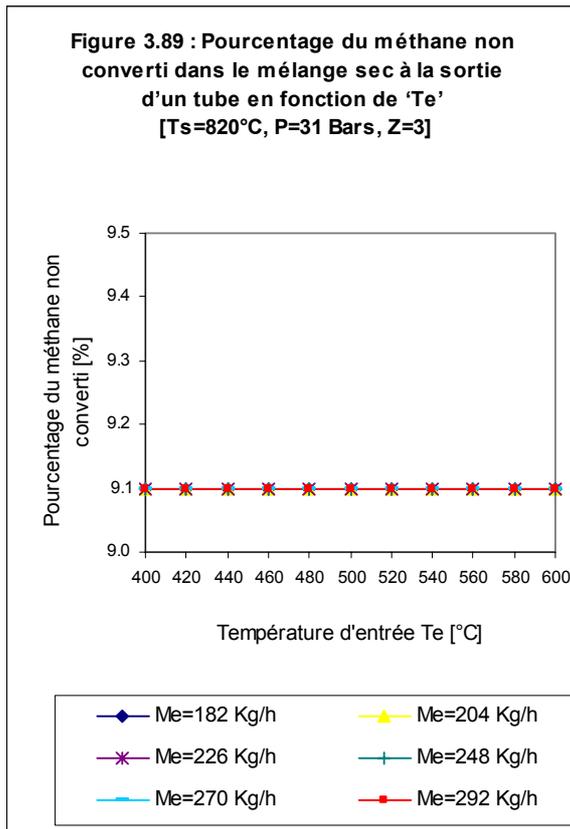
X_{CH_4} est inversement proportionnelle à la température de sortie du mélange gazeux pour tous les cas étudiés.

3.5.5 VARIATION DU METHANE NON CONVERTI EN FONCTION DE 'Te'

Les figures 3.87 à 3.90 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 de Te (Te variant de 400 °C à 600°C) 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),
- le rapport vapeur d'eau/carbone Z (Z variant de 1 à 7)
- le débit de la vapeur d'eau Me (Me variant de 182 Kg/h à 292 Kg/h)





Il apparaît d'après ces figures que :

X_{CH_4} ne varie pas avec la variation, de la température du mélange réactionnel T_e .

3.6 CONCLUSIONS

3.6.1 RAPPORT VAPEUR D'EAU/CARBONE (V/C)

Le rapport V/C à l'entrée du four de reformage est un facteur important pour la conception de dernier. Ce rapport donne une indication sur la quantité de vapeur utilisée dans les tubes du catalyseur du point de vue conversion d'hydrocarbure.

Un rapport V/C élevé est plus efficace pour plusieurs raisons :

- En premier lieu, parce qu'un 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).
- Deuxièmement, un rapport élevé de V/C inhibe la formation de carbone par des réactions secondaires dans le four de reformage primaire (cela résultant

en un dépôt de carbone sur le catalyseur). Ce carbone peut désactiver le catalyseur en se déposant sur les sites actifs, bloquant les pores de catalyseur ou entraînant le métal (Nickel) à se séparer du support. En outre, le carbone peut obturer les espaces inter-particule, augmentant la chute de pression dans le lit de catalyseur et bloquant par la suite l'écoulement de gaz. Cet affaiblissement de l'activité du catalyseur baisse le taux de réaction et peut causer l'échauffement local (des bandes chaudes) dans les tubes du four de reformage qui ont pour résultat une défaillance prématurée des parois des tubes [56, 10].

- Finalement un rapport V/C élevé prévoit la vapeur nécessaire à la conversion du monoxyde de carbone et réduit les dégâts de carburation à la matière des tubes [10].

Il faut chercher un rapport V/C optimum parce qu'un 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.

3.6.2 LA PRESSION

A cause des matériaux des tubes des fours de reformage, d'une façon générale, le processus de reformage est limité par une pression maximale de 40 bars. D'ailleurs, pour une pression élevée qui s'approche des 40 bars, la production d'hydrogène diminue et la quantité de méthane non converti augmente. Pour compenser le méthane non converti il faut fournir plus de chaleur donc une augmentation du coût de la compression et de l'énergie.

Une pression trop faible exerce un effet favorable sur le processus de reformage.

En effet une faible pression offre les d'avantages suivant :

- diminution de la quantité du méthane non converti
- augmentation de la production d'hydrogène.

3.6.3 LA TEMPERATURE '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.

Cependant, il n'est pas recommandé de faire fonctionner le four de reformage primaire au-dessus de 900°C, parce que la métallurgie du tube porte catalyseur cause de fissures microscopiques et des ballonnements sous l'effet du poids du catalyseur. En outre le catalyseur à base de nickel fond à environ 1100°C [10]. Finalement un fonctionnement à température élevée augmente les besoins en chaleur causant des coûts élevés de l'énergie ainsi que de l'équipement qui permet cette élévation de la température.

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.

5.6.4 LA TEMPERATURE 'Te'

La température du mélange réactionnel à l'entrée du tube porte catalyseur 'Te', n'influe ni sur le pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage ni sur la quantité d'hydrogène produite. Par contre la variation de 'Te' influe directement sur la quantité de chaleur échangée lors du processus de reformage. D'ailleurs, cette variation est linéaire, par conséquent la récupération de chaleur dans la zone de convection du reforming primaire est très importante et contribue directement à l'augmentation de l'efficacité du processus de reformage.

Ainsi cette simulation a permis de localiser les principaux paramètres thermodynamiques d'opération qui affectent le rendement et la performance du reforming primaire d'une installation d'ammoniac.

CHAPITRE 4

DEVELOPPEMENT DE CORRELATIONS POUR LE CALCUL DE LA QUANTITE DE CHALEUR ET LA QUANTITE D'HYDROGENE

4.1 INTRODUCTION

Le reformage à la vapeur de la charge d'hydrocarbure pour la production de gaz de synthèse (principalement composé d'hydrogène) se déroule en deux étapes par réaction catalytique. La première étape appelée reforming primaire, effectuée dans un four pour tenir compte de l'important transfert calorifique, produit un gaz réformé à environ 10% de méthane approximativement (sur la base d'un gaz sec).

Dans le présent chapitre on utilise les résultats de simulation obtenus dans le chapitre 3 afin de développer deux corrélations permettant le calcul de la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire ainsi que la quantité d'hydrogène produite.

Afin de développer ces deux corrélations un programme informatique écrit en FORTRAN a été développé à partir de l'organigramme de la figure A-4.1 (Annexe A-4).

4.2 CALCUL DE LA QUANTITE DE CHALEUR

L'analyse par la technique de lissage (méthode des moindres carrées) [53, 54, 55] sur 17000 valeurs de la quantité de chaleur a permis de développer la relation suivante:

$$Q_{TC} = a_0 \cdot \left\{ (a_{11} \cdot M_g + a_{12} \cdot M_e) T_e + M_e^2 + [(a_{21} \cdot M_e + a_{22}) M_g + a_{31} \cdot M_e^2 + a_{32} \cdot M_e] P \cdot M_e + \right. \\ \left. \{ (a_{41} \cdot M_e + a_{42}) M_g + a_{51} \cdot M_e^2 + a_{52} \cdot M_e \} P + a_{61} \cdot M_e + a_{62} + (a_{71} \cdot M_e^3 + a_{72} \cdot M_e^2) M_g \right\} T_s \cdot M_e + \\ (a_{81} \cdot M_e^2 + a_{82} \cdot M_e) M_g + a_{91} \cdot M_e^3 \quad (4-1)$$

Où:

Q_{TC} : Quantité de chaleur nécessaire pour un tube catalytique en [KW]

Me: Débit de vapeur d'eau à l'entrée du four en [Kg/h]

Mg: Débit de gaz naturel à l'entrée du four en [Nm³/h]

Te: Température du mélange gaz naturel - vapeur d'eau à l'entrée du four en [°C]

Ts: Température du mélange de gaz à la sortie du four en [°C]

P: Pression de reformage (pression du mélange gazeux à la sortie du four) en [Bar]

$a_0 = 14.3$	$a_{11} = -395424 \times 10^{-7}$	$a_{12} = -422841 \times 10^{-7}$
$a_{21} = -1862.2 \times 10^{-7}$	$a_{22} = 653536 \times 10^{-7}$	$a_{31} = 676 \times 10^{-7}$
$a_{32} = -255644 \times 10^{-7}$	$a_{41} = 2.46 \times 10^{-7}$	$a_{42} = -927 \times 10^{-7}$
$a_{51} = -0.8 \times 10^{-7}$	$a_{52} = 312 \times 10^{-7}$	$a_{61} = -146 \times 10^{-7}$
$a_{62} = 75001.3 \times 10^{-7}$	$a_{71} = 0.0981 \times 10^{-7}$	$a_{72} = -38.3 \times 10^{-7}$
$a_{81} = 104927 \times 10^{-7}$	$a_{82} = -50032930 \times 10^{-7}$	$a_{91} = -21660 \times 10^{-7}$

Cette corrélation est valable pour les paramètres suivants:

Te: (température d'entrée du mélange gazeux) variant de 440°C à 600°C

Ts: (température de sortie du mélange gazeux) variant de 740°C à 900°C

P: (pression de sortie du mélange gazeux) variant de 27 Bar à 39 Bar

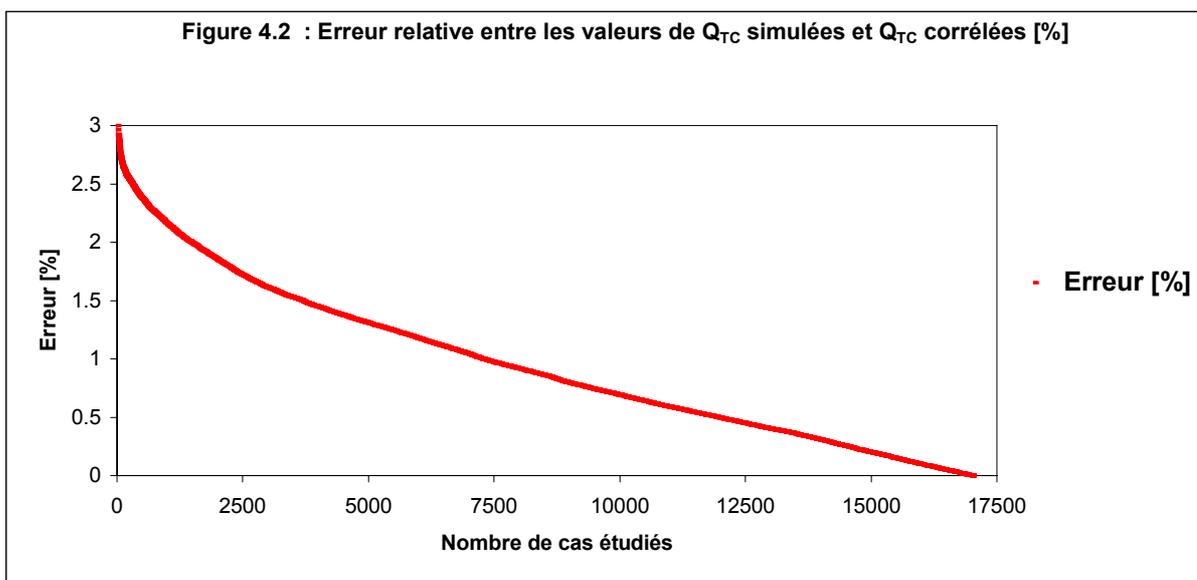
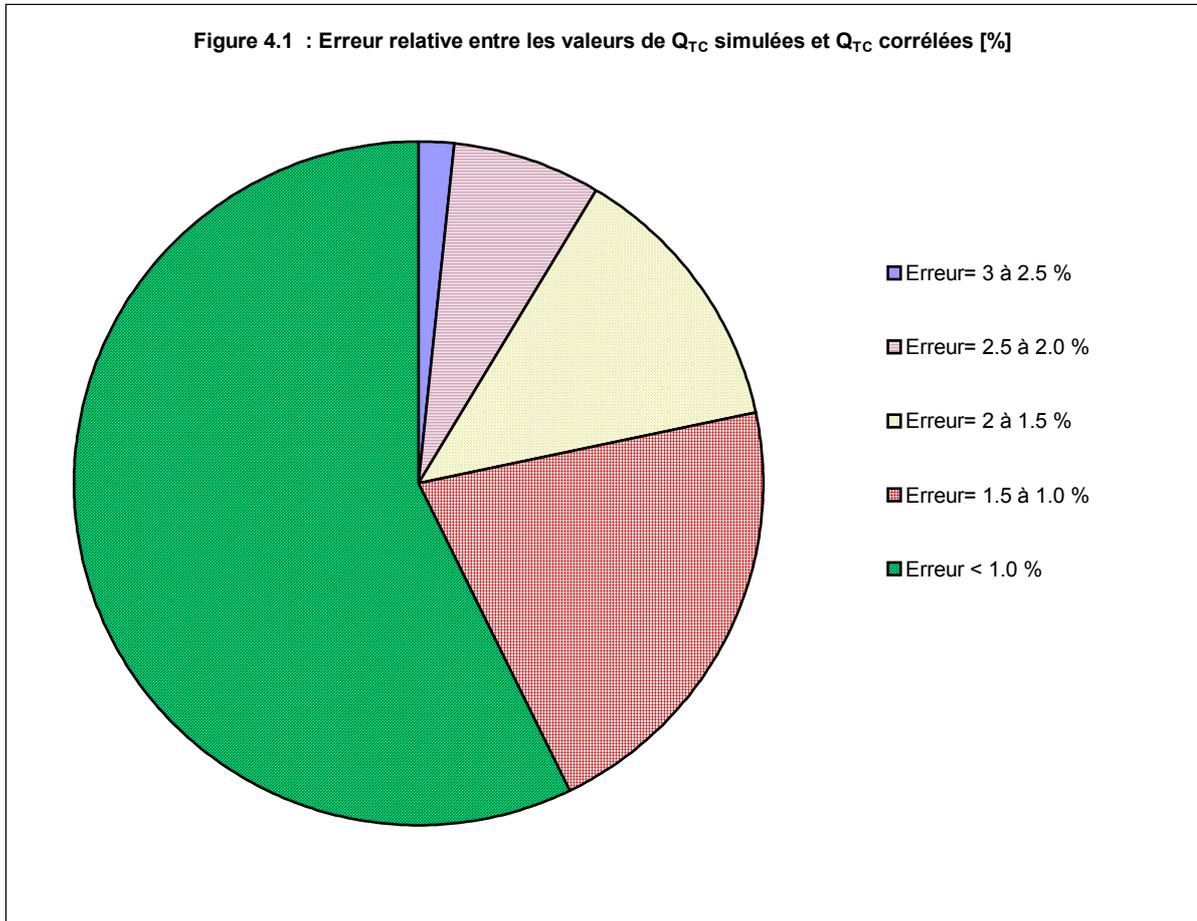
Mg: (débit du gaz naturel à l'entrée du tube catalytique) variant de 59 Nm³/h à 102 Nm³/h

Me: (débit de vapeur d'eau à l'entrée du tube catalytique) variant de 180 Kg/h à 290 Kg/h

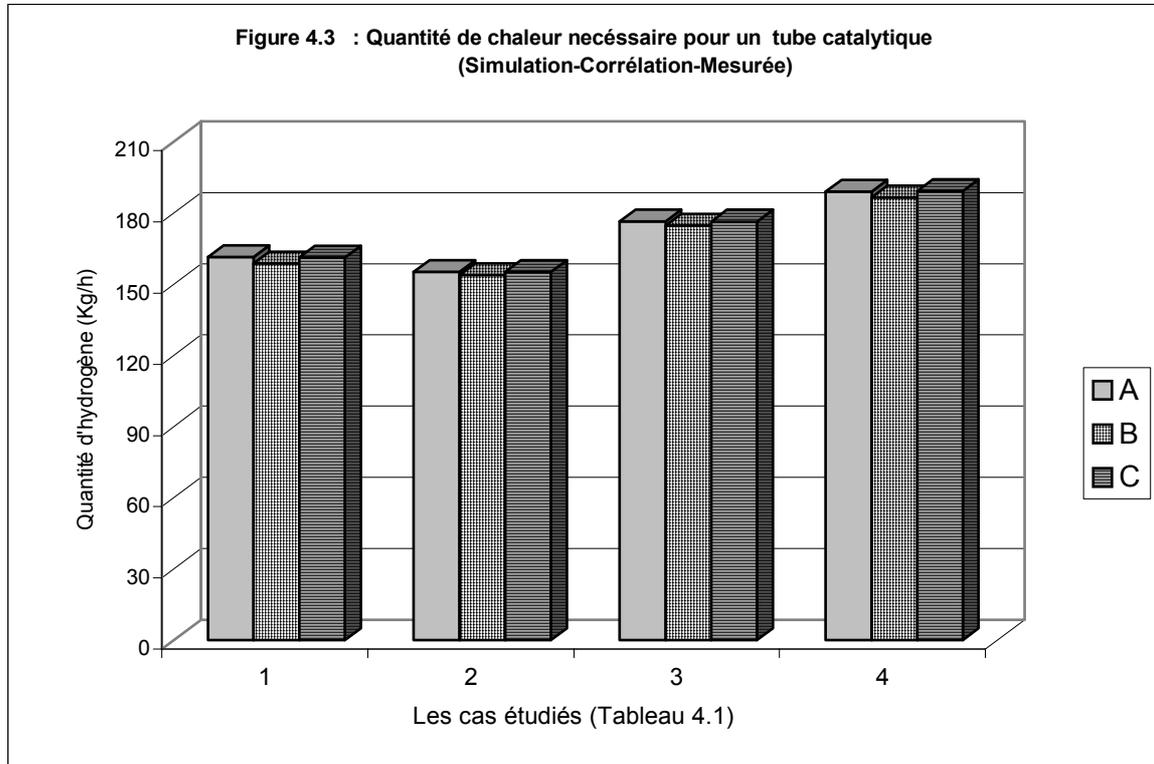
La corrélation donnée ci-dessus permet de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour un tube catalytique (Q_{TC}). Des travaux antérieurs ont montré et validé expérimentalement la possibilité d'accomplir l'extrapolation pour tout le réacteur en multipliant simplement par le nombre total de tubes [28]. Ainsi dans cette étude, pour obtenir la quantité de chaleur utilisée par la totalité des tubes du four de reformage primaire on doit multiplier le résultat obtenu par la corrélation développée par le nombre de tubes du four .

La comparaison faite sur 17000 valeurs obtenues par simulation et les valeurs calculées par la corrélation ainsi que l'étude de la variation de l'erreur relative entre les valeurs simulées et les valeurs corrélées (figures 4.1 et 4.2) permet de conclure

qu'il y a une très bonne concordance entre les résultats obtenus par simulation et ceux obtenus en utilisant la corrélation développée.



Pour les différents cas donnés dans le tableau 4.1, la figure 4.3 montre la comparaison des valeurs de la quantité d'hydrogène produite obtenue par la corrélation (4-1) aux valeurs obtenues par simulation ainsi qu'aux valeurs collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].



A: Valeurs calculées (simulation)

B: Valeurs calculées (corrélation)

C: Valeurs mesurées [7]

Tableau 4-1: Paramètres de calcul [7]

	Cas N°1	Cas N°2	Cas N°3	Cas N°4
P [bar]	29.32	31.96	32	30.5
Te [°C]	520	524	524	510
Ts [°C]	813	802.7	812.8	782
Z	3.452	3.417	2.823	3.613
Mg [Nm ³ /h],	68.8566	69.5566	70.1428	72.9114
Me [Kg/h]	207.1475	207.1559	172.5483	189.1973

La concordance entre les valeurs réelles, les valeurs simulées et les valeurs obtenues par la corrélation (4-1) est très bonne pour tous les cas étudiés.

4.3 CALCUL DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRODDUITE

L'analyse par la technique de lissage (méthode des moindres carrés) [53, 54, 55] sur 17000 valeurs de la quantité d'hydrogène produite a permis de développer la relation suivante:

$$\dot{m}_{H_2} = \left\{ \left[(a_{11} \cdot M_e^2 + a_{12} \cdot M_e) M_g + (a_{21} \cdot M_e^3 + a_{22} \cdot M_e^2) \right] P + (a_{31} \cdot M_e^2 + a_{32} \cdot M_e) M_g + a_{41} M_e^2 + a_{42} \cdot M_e + a_{51} \right\} \text{Log}(T_s) \\ + \left[(a_{52} \cdot M_e^2 + a_{61} \cdot M_e) M_g + (a_{62} \cdot M_e^3 + a_{71} \cdot M_e^2) M_g \right] P + (a_{72} \cdot M_e^3 + a_{81} \cdot M_e^2) M_g + (a_{82} \cdot M_e^2 + a_{91} \cdot M_e) M_g + a_{92}$$

(4-2)

Où:

m_{H_2} : Quantité d'hydrogène produite en [Kg/h].

M_e : Débit de vapeur d'eau à l'entrée du four en [Kg/h]

M_g : Débit de gaz naturel à l'entrée du four en [Nm³/h]

T_e : Température du mélange gaz naturel - vapeur d'eau à l'entrée du four en [°C]

T_s : Température du mélange de gaz à la sortie du four en [°C]

P : Pression de reformage (pression du mélange gazeux à la sortie du four) en [Bar]

$$a_{11}=22.5313 \times 10^{-8}$$

$$a_{12}=8720 \times 10^{-8}$$

$$a_{21}=-8.8223 \times 10^{-8}$$

$$a_{22}=3565.1504 \times 10^{-8}$$

$$a_{31}= -1114.2221 \times 10^{-8}$$

$$a_{32}=632276.2633 \times 10^{-8}$$

$$a_{41}=103201.5832 \times 10^{-8}$$

$$a_{42}=-71324036.06 \times 10^{-8}$$

$$a_{51}=7566476720 \times 10^{-8}$$

$$a_{52}=-149.7409 \times 10^{-8}$$

$$a_{61}=57382.8044 \times 10^{-8}$$

$$a_{62}=59.7617 \times 10^{-8}$$

$$a_{71}=-24021.17 \times 10^{-8}$$

$$a_{72}=7374.0473 \times 10^{-8}$$

$$a_{81}=-4132207.1238 \times 10^{-8}$$

$$a_{82}=-696199.81 \times 10^{-8}$$

$$a_{91}=478739991 \times 10^{-8}$$

$$a_{92}=499$$

Cette corrélation est valable pour les paramètres suivants:

T_e : (température d'entrée du mélange gazeux) variant de 440°C à 600°C

T_s : (température de sortie du mélange gazeux) variant de 740°C à 900°C

P : (pression de sortie du mélange gazeux) variant de 27 Bar à 39 Bar

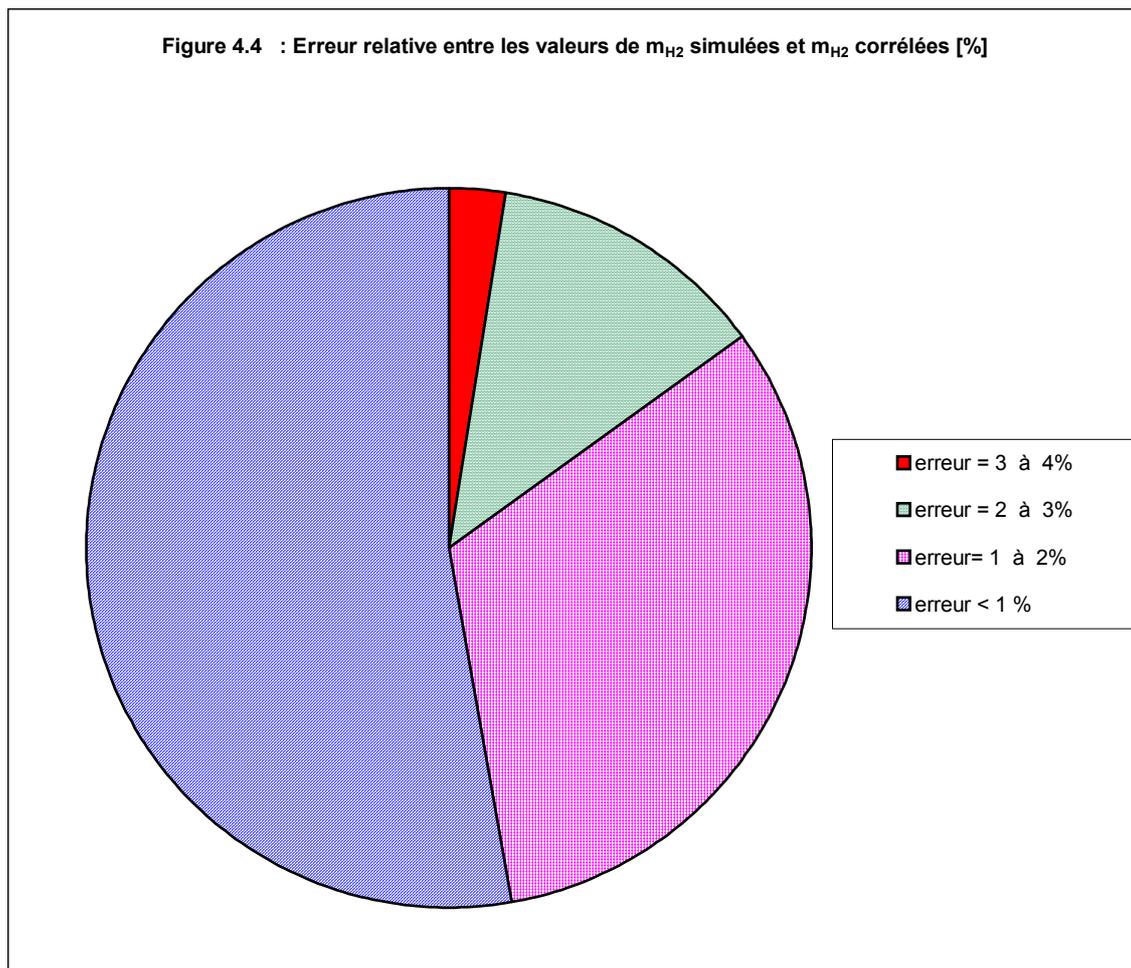
M_g : (débit du gaz naturel à l'entrée du tube catalytique) variant de 59 Nm³/h à 102 Nm³/h

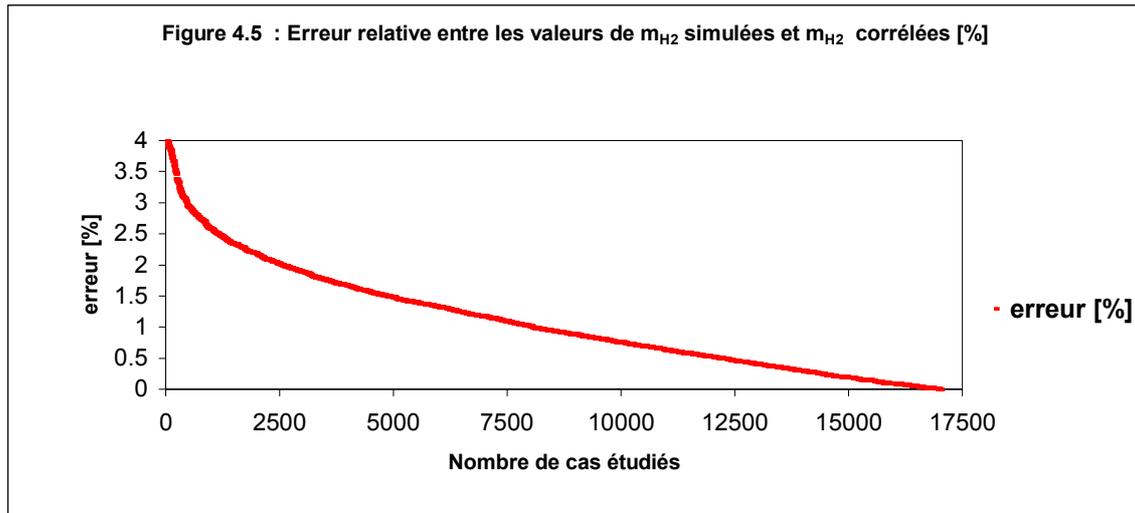
m_e : (débit de vapeur d'eau à l'entrée du tube catalytique) variant de 180 Kg/h à 290 Kg/h

La corrélation donnée ci-dessus permet de calculer la quantité d'hydrogène produite par un tube porte catalyseur.

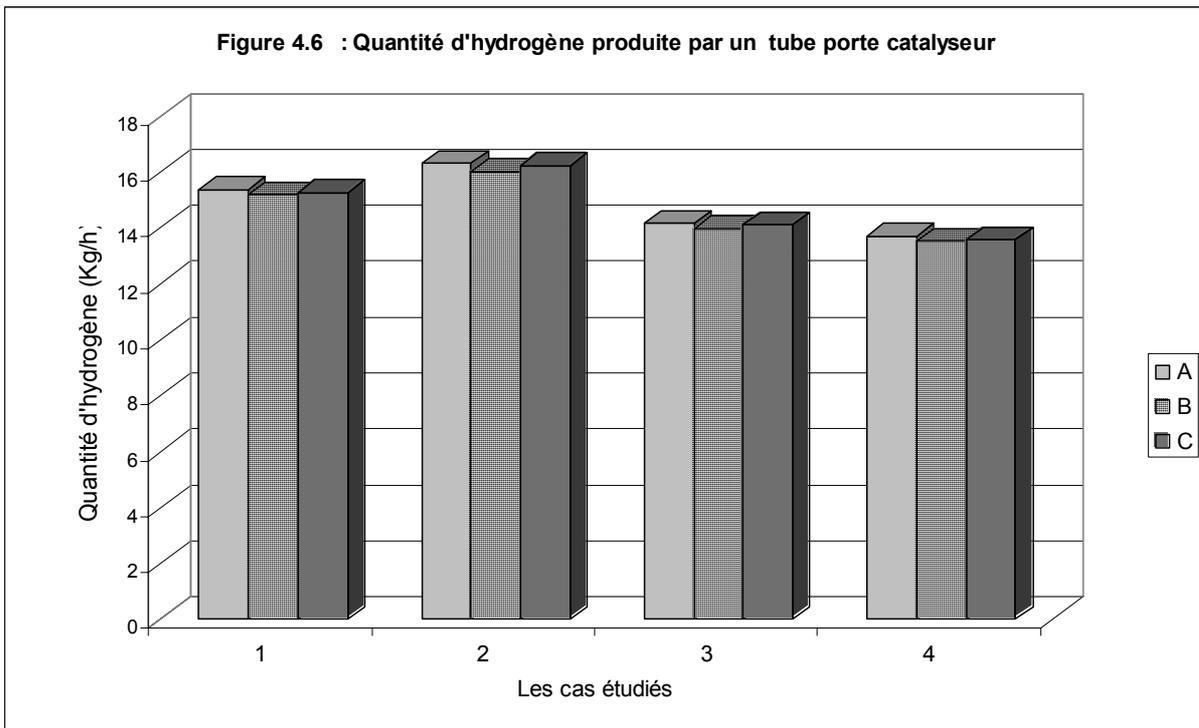
Pour d'obtenir la quantité d'hydrogène produite par la totalité des tubes du four de reformage on doit multiplier le résultat obtenu par la corrélation donnée ci-dessus par le nombre de tube du four.

La comparaison faites sur 17000 valeurs obtenues par simulation et les valeurs calculées par la corrélation ainsi que l'étude de la variation de l'erreur relative entre les valeurs simulées et les valeurs corrélées (figures 4.3 et 4.4) permet de conclure qu'il y a une très bonne concordance entre les résultats obtenus par simulation et ceux obtenus à partir de la corrélation développée.





Pour les différents cas donnés dans le tableau 4.1, la figure 4.6 montre la comparaison des valeurs de la quantité d'hydrogène produite obtenue par la corrélation (4-2) aux valeurs obtenues par simulation ainsi qu'aux valeurs collectées auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew - Algérie [7].



- A:** Valeurs calculées (simulation)
- B:** Valeurs calculées (corrélation)
- C:** Valeurs mesurées [7]

Il est clair que les résultats obtenus par la corrélation (4-2) sont en très bon accord avec les résultats réels [7] ainsi que avec ceux obtenus par simulation.

4.4 CONCLUSIONS

Le fonctionnement de la partie radiation-côté processus du reforming primaire des unités d'ammoniac a été simulé (chapitre 2). Les résultats de la simulation (chapitre 3) ont été utilisés pour développer des corrélations permettant le calcul de la quantité de chaleur et d'hydrogène.

Aussi bien pour le gaz naturel Algérien que pour un gaz qui a pratiquement les mêmes caractéristiques (constituants et concentrations), il est possible de calculer la quantité de chaleur et la quantité d'hydrogène produite pour un tube catalytique de façon analytique par les relations données ci-dessus. En effet, la concordance entre les résultats pratiques (obtenus à partir de l'unité de production d'ammoniac à Arzew - (Algérie) [7] avec les résultats obtenus par simulation (programme informatique développé dans le chapitre 2) et ceux obtenus par les corrélations développées dans le présent chapitre est très bonne.

CHAPITRE 5

DISTRIBUTION DU FLUX DE CHALEUR ET DE LA TEMPÉRATURE DE PAROI DU TUBE

5.1 INTRODUCTION

La quantité de chaleur totale calculée précédemment (chapitre 4) est liée à la capacité du reforming et à la consommation du combustible dans les brûleurs. Cependant, cette variable n'est pas une très bonne mesure de la sévérité de fonctionnement à laquelle on expose les tubes du réacteur. Dans ce sens, le flux local maximum de chaleur doit être considéré. En fait, la durée de vie du tube et la température du gaz de synthèse à la fin du processus sont influencées par le niveau maximum de la température de peau de tube qui est à son tour influencée par l'effort thermique provoqué par le flux local de chaleur et qui est directement lié à la différence de température entre la surface externe du tube et le gaz à l'intérieur du tube.

Les profils du flux de chaleur typiques pour le reforming primaire ont été rapportés dans la littérature [1, 57, 58, 59]. Cependant, les informations sur l'optimisation du processus au moyen d'ajustements du flux de la chaleur le long des tubes et de la température de paroi du tube sont rares.

Dans ce travail, la distribution du flux de chaleur ainsi que la température de paroi des tubes du reforming primaire sont analysées, visant à maximiser la conversion de méthane sans toutefois dépasser la température limite de la paroi externe des tubes (imposée par la qualité des matériaux de fabrication des tubes).

Le problème de trouver le profil axial de flux de la chaleur qui mène à la conversion maximum de méthane est en principe un processus complexe d'optimisation. Cette partie propose une méthode semi-analytique

utilisant le principe des simulations itératives d'un tube de reforming primaire, afin de déterminer les profils de flux de chaleur et de températures le long du tube qui représentent des paramètres importants dans l'optimisation du reforming primaire.

5.2 MODELE DU REFORMING PRIMAIRE

Le modèle est basé sur les suppositions suivantes:

- La performance d'un seul tube est représentative pour le reste des tubes du reforming primaire.
- Pour des hydrocarbures supérieurs (éthane, propane...), une approche « équivalente de méthane » est adoptée.
- La variation radiale de tous les paramètres est négligée
- Le reforming primaire est simulé au moyen d'un modèle pseudo homogène unidimensionnel
- Les seules réactions possibles sont :



- Le tube catalytique est divisé en un ensemble d'éléments de longueur ΔZ (figures 5-1 et 5-2)

5.2.1 BILAN MASSIQUE

Le bilan massique d'un un élément ΔZ (figure 5-2) pour les différents constituants est donné par [60]:

$$\frac{d}{dZ}(\dot{m}_{CH_4}) = -r_{CH_4} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} \quad (5-3)$$

$$\frac{d}{dZ}(\dot{m}_{H_2O}) = -r_{CH_4} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} - r_{CO} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} \quad (5-4)$$

$$\frac{d}{dZ}(\dot{m}_{CO_2}) = r_{CO} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} \quad (5-5)$$

$$\frac{d}{dZ}(\dot{m}_{CO}) = r_{CH_4} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} - r_{CO} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} \quad (5-6)$$

$$\frac{d}{dZ}(\dot{m}_{H_2}) = 3r_{CH_4} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} + r_{CO} \cdot A_i \cdot \rho_{cat} \quad (5-7)$$

$$\frac{d}{dZ}(\dot{m}_{N_2}) = 0 \quad (5-8)$$

Tel que :

A_i : Section interne du tube de reforming [m^2]

\dot{m}_{CH_4} : Débit molaire du méthane [Kmol/s]

\dot{m}_{H_2O} : Débit molaire de la vapeur d'eau [Kmol/s]

\dot{m}_{CO} : Débit molaire du monoxyde de carbone [Kmol/s]

\dot{m}_{CO_2} : Débit molaire dioxyde de carbone [Kmol/s]

\dot{m}_{H_2} : Débit molaire de l'hydrogène [Kmol/s]

\dot{m}_{N_2} : Débit molaire de l'azote [Kmol/s]

r_{CH_4} : Vitesse de la réaction 1 (taux de conversion de CH_4)

r_{CO} : Vitesse de la réaction 2 (taux de conversion de CO)

ρ_{cat} : Masse volumique du lit catalytique [Kg_{cat}/m^3]

Z : Longueur du tube [m]

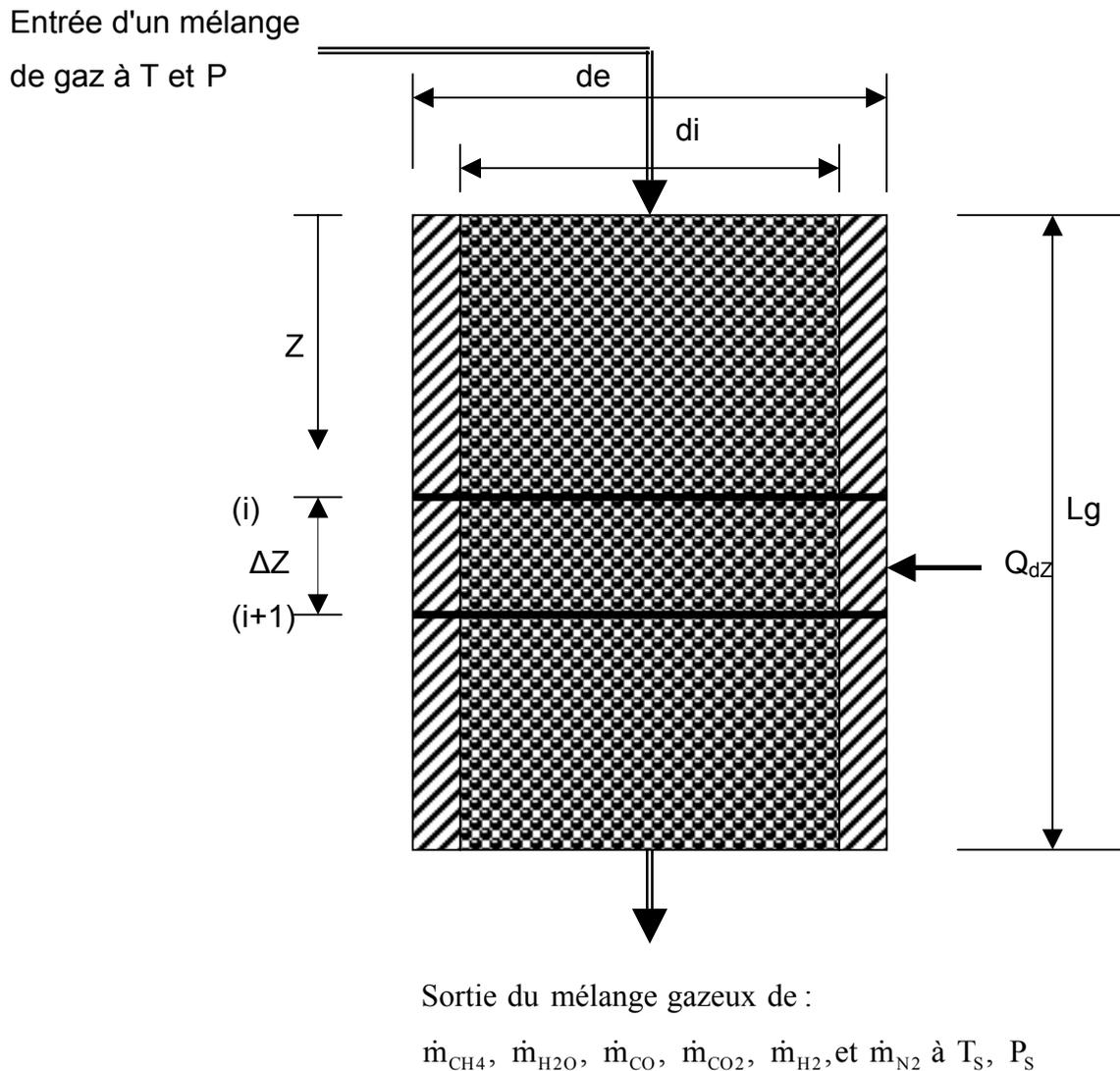


Figure 5.1: Représentation d'un tube de reforming primaire

d_i : diamètre intérieur d'un tube en (m)

d_e : diamètre extérieur d'un tube en (m)

L_g : longueur d'un tube en (m)

Q_{dz} : chaleur utilisée pour chauffer l'élément de tube « dZ » [KJ/s]

T : Température du mélange gazeux à l'entrée d'un tube en ($^{\circ}C$)

P : pression du mélange gazeux à l'entrée d'un tube en (bar)

ΔZ : longueur d'un élément (partie) du tube en (m)

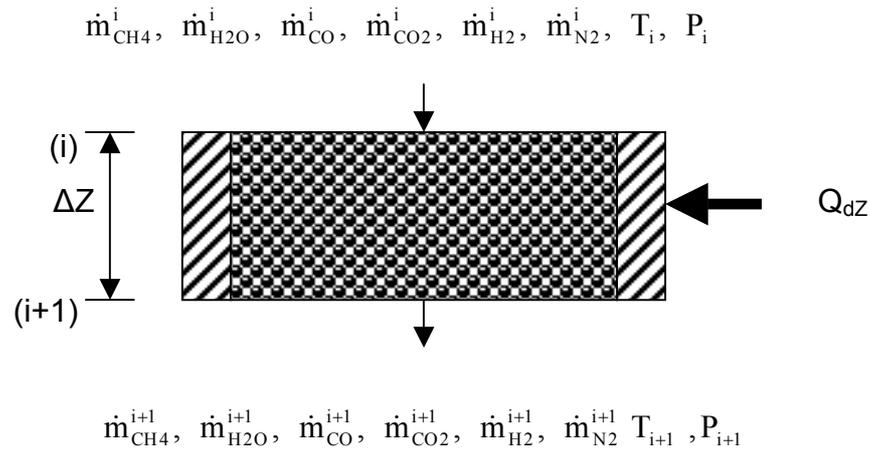


Figure 5.2: Représentation d'un élément de longueur ΔZ d'un tube de reforming primaire

5.2.2 BILAN ENERGETIQUE

L'application du premier principe de la thermodynamique à un système ouvert en régime permanent [46] permet d'écrire l'équation du bilan énergétique d'un élément du tube de longueur "dZ":

$$(\dot{m}_g \cdot C_{pg})dT = Q_{dZ} + [(-\Delta H_{CH_4})r_{CH_4} \cdot A \cdot \rho_{cat} + (-\Delta H_{CO})r_{CO} \cdot A \cdot \rho_{cat}]dZ \quad (5-9)$$

Où :

A_i : Section interne du tube de reforming [m^2]

ρ_{cat} : Masse volumique du lit catalytique [Kg_{cat}/m^3]

Z : Longueur du tube [m]

\dot{m}_g : Débit molaire du mélange gazeux [$Kmol/s$]

C_{pg} : Chaleur spécifique molaire du mélange gazeux [$KJ/Kmol.K$]

r_{CH_4} et r_{CO} sont les vitesses des réactions 1 et 2 (taux de conversion de CH_4 et de CO) respectivement en [$Kmol/Kg_{cat}.s$].

ΔH_i : Chaleur de la réaction "i" à la température T_i [KJ/mol]

Q_{dZ} : chaleur utilisée pour chauffer l'élément de tube « dZ » [KJ/s]

TRANSFERT DE CHALEUR :

La quantité de chaleur échangée dans élément de longueur dZ est :

- par conduction (de T_{pe} à T_{pi}) :

$$Q = \frac{2\pi\lambda_p \cdot \Delta Z}{\text{Ln}\left(\frac{d_e}{d_i}\right)} (T_{pe} - T_{pi}) \quad (5-10)$$

- Par convection (Mélange de gaz à l'intérieur du tube à T_g – face interne de la paroi du tube à T_{pi}):

$$Q = \pi \cdot d_i \cdot h_i \cdot (T_{pi} - T_g) \quad (5-11)$$

h_i : Le coefficient de transfert de chaleur par convection ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)

T_{pe} : Température superficielle externe de la paroi du tube (K)

T_{pi} : Température superficielle interne de la paroi du tube (K)

T_g : Température du mélange gazeux à l'intérieur du tube (K)

λ_p : Conductivité thermique du matériau du tube ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)

d_i : Diamètre intérieur du tube (m)

d_e : diamètre extérieur du tube (m)

Après transformations des équations (5-10) et (5-11) on obtient

$$Q = \left[\frac{1}{\frac{1}{2\pi\lambda_p \cdot \Delta Z} \cdot \text{Ln}\left(\frac{d_e}{d_i}\right) + \frac{1}{\pi \cdot d_i \cdot \Delta Z \cdot h_i}} \right] \cdot (T_{pe} - T_g) \quad (5-12)$$

Le flux de chaleur basé sur la surface interne du tube sera égal à :

$$q_i = \left[\frac{1}{\frac{d_i}{2\lambda_p} \cdot \text{Ln}\left(\frac{d_e}{d_i}\right) + \frac{1}{h_i}} \right] \cdot (T_{pe} - T_g) \quad (5-13)$$

Le coefficient de transfert de chaleur par convection « h_i » est estimé en utilisant la relation prise à partir du travail de Ravi et al [5] :

$$h_i = 0.45 \frac{\lambda_g}{D_p} \left[2.58 \left(\frac{D_p \cdot G_m}{\mu_g} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{C_{pg} \cdot \mu_g}{\lambda_g} \right)^{1/3} + 0.094 \left(\frac{D_p \cdot G_m}{\mu_g} \right)^{0.8} \cdot \left(\frac{C_{pg} \cdot \mu_g}{\lambda_g} \right)^{0.4} \right] \quad (5-14)$$

λ_p : Conductivité thermique du matériau de la paroi du tube (W/m.K)

CHALEUR DE REACTION :

La chaleur de réaction à la température T est calculée par la relation [47] :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \sum_j \left(\int_{298}^T C_{pj} \cdot dT \right)_{\text{produits}} - \sum_i \left(\int_{298}^T C_{pi} \cdot dT \right)_{\text{réactifs}} \quad (5-15)$$

C_{pj} : Chaleur spécifique molaire du constituant "j" [KJ/mol.K]

5.2.3 BILAN DE LA QUANTITE DE MOUVEMENT

La perte de charge (en bar) du fluide à travers un lit catalytique est calculée en utilisant l'équation d'Ergun [46] :

$$\frac{dP}{dZ} = \frac{G_m \cdot (1 - \varepsilon) \cdot 10^{-5}}{D_p \cdot \rho_g \cdot \varepsilon^3} \left[\frac{150 \cdot \mu_g \cdot (1 - \varepsilon)}{D_p} + 1.75 G_m \right] \quad (5-16)$$

D_p : Diamètre équivalent d'une particule de catalyseur (m)

G_m : Vitesse massique superficielle (Kg/m².S)

$$G_m = \frac{\dot{m}_g}{A_i} \quad (5-17)$$

$$A_i = \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \quad (5-18)$$

μ_g : Viscosité dynamique du mélange gazeux (Pa.s)

ρ_g : Masse volumique du mélange gazeux à l'intérieur du tube (Kg/m³)

ε : La porosité du lit catalytique.

5.2.4 MODELE CINETIQUE

Le modèle cinétique utilisé ici est celui issu du travail de Singh et Saraf [6] :

$$r_{\text{CH}_4} = 4572.10^{+4}.P^{-0.5}.e^{\left(\frac{-92500}{R.T_g}\right)} \cdot \left(p_{\text{CH}_4} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{K_{p\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (5-19)$$

$$r_{\text{CO}} = 10944.10^{+3}.P^{-0.5}.e^{\left(\frac{-66100}{R.T_g}\right)} \cdot \left(p_{\text{CO}} - \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{p\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (5-20)$$

Tel que :

p_j : pression partielle des différents constituants en (bar).

R : constante universelle des gaz parfait en (KJ/Kmol.K)

$K_{p\text{CH}_4}$: Constante d'équilibre de conversion de méthane (réaction 5-1)

$K_{p\text{CO}}$: Constante d'équilibre de conversion de CO (réaction 5-2)

P : Pression totale (bar)

5.2.5 PROPRIETES THERMOPHYSIQUE

Pour le gaz :

Les expressions permettant le calcul de la viscosité dynamique, de la conductivité thermique et de la masse volumique des constituants gazeux sont obtenues par lissage des valeurs obtenues auprès de [61] (**Annexe A-5**).

Les chaleurs spécifiques des gaz sont des expressions polynomiales prise à partir de la référence [48, 49, 50, 51].

La chaleur spécifique et la masse volumique d'un mélange de gaz se calculent en utilisant la moyenne selon la fraction molaire de chaque constituant.

La conductivité thermique et la viscosité dynamique d'un mélange de gaz sont obtenues par les expressions de Wilke [46]:

$$\text{Viscosité dynamique : } \mu_g = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n X_j \cdot \Theta_{ij}} \right) \quad (5-21)$$

$$\text{Conductivité thermique : } \lambda_g = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^n X_j \cdot \Theta_{ij}} \right) \quad (5-22)$$

Tel que :

x_i : fraction molaire du constituant "i"

x_j : fraction molaire du constituant "j"

μ_i : viscosité dynamique du constituant "i"

μ_j : viscosité dynamique du constituant "j"

λ_i : conductivité thermique du constituant "i"

λ_j : conductivité thermique du constituant "j"

Θ_{ij} : C'est facteur qui est calculé par la relation suivante :

$$\Theta_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-0.5} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.25} \right]^2 \quad (5-23)$$

M_i : masse molaire du constituant "i"

M_j : masse molaire du constituant "j"

Pour le solide:

La conductivité thermique du tube en (W/m.K) est calculée par la relation [57] :

$$\lambda_p = 0.0242 \cdot T_{pe} + 10.738 \quad (5-24)$$

5.2.6 TEMPÉRATURE SUPERFICIELLE DE LA PAROI DU TUBE

L'analyse des résultats de mesure de la température superficielle externe de la paroi des tubes sur plusieurs années [7] et les profils de température données dans la

littératures [59, 62] ont permis d'obtenir une méthode de détermination du profil de température de paroi « T_p ». Ce profil peut être obtenu par la combinaison de deux expressions en fonction de la distance. La première expression est de forme polynomiale, la deuxième linéaire. La combinaison des deux donne un profil variable.

$$\text{Si } X < 3 : \quad T_p = -15x^2 + a_1x + b_1 \quad (5-25)$$

Tel que : à $x=0$, $T_p = T_{pE}$ et à $x=3$, $T_p = T_{pS} + 10$

$$\text{Si non} \quad T_p = a_2x + b_2 \quad (5-26)$$

Tel que : à $x=3$, $T_p = T_{pS} + 10$ et à $X=L_g$, $T_p = T_{pS}$

T_{pE} : Température initiale de la paroi externe du tube ($^{\circ}\text{C}$)

T_{pS} : Température finale de la paroi externe du tube ($^{\circ}\text{C}$)

L_g : La longueur totale d'un tube (m)

x : distance (m)

a_1 , b_1 , a_2 , b_2 sont des constantes à déterminer en fonction de T_{pE} et T_{pS} .

5.3 PROCEDURE DE CALCUL

Le modèle d'un tube du reforming primaire est composé d'un ensemble d'équations différentielles ordinaires

Une méthode itérative (différence finie) a été utilisée pour résoudre cet ensemble d'équations. Les équations 5-3 à 5-10 se transforment de la manière suivante :

$$\Delta \dot{m}_{\text{CH}_4} = (-r_{\text{CH}_4} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}}) \Delta Z \quad (5-27)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = (-r_{\text{CH}_4} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}} - r_{\text{CO}} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}}) \Delta Z \quad (5-28)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{CO}_2} = (r_{\text{CO}} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}}) \Delta Z \quad (5-29)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{CO}} = (r_{\text{CH}_4} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}} - r_{\text{CO}} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}}) \Delta Z \quad (5-30)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{H}_2} = (3r_{\text{CH}_4} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}} + r_{\text{CO}} \cdot A \cdot \rho_{\text{cat}}) \Delta Z \quad (5-31)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{N}_2} = 0 \quad (5-32)$$

$$\Delta T = \frac{[\pi \cdot di \cdot q_i + (-\Delta H_{CH_4})r_{CH_4} \cdot A \cdot \rho_{Cat} + (-\Delta H_{CO})r_{CO} \cdot A \cdot \rho_{Cat}]}{(\dot{m}_g \cdot C_{Pg})} \cdot \Delta Z \quad (5-33)$$

$$\Delta P = \frac{G_m(1-\varepsilon) \cdot 10^{-5}}{D_p \cdot \rho_g \cdot \varepsilon^3} \cdot \left[\frac{150 \cdot \mu_g \cdot (1-\varepsilon)}{D_p} + 1.75 G_m \right] \Delta Z \quad (5-34)$$

Tel que

$$\Delta T = (T_{i+1} - T_i) \quad (5-35)$$

$$\Delta P = (P_{i+1} - P_i) \quad (5-36)$$

T_i : température à l'entrée de l'élément de tube [K]

T_{i+1} : température à la sortie de l'élément de tube [K]

P_i : pression totale à l'entrée de l'élément de tube [bar]

P_{i+1} : pression totale à la sortie de l'élément de tube [bar]

L'algorithme de calcul pour la simulation d'un tube de reforming primaire est le suivant :

1. initialisation de la température, de la pression et la composition du mélange à l'entrée du tube
2. entrée de la longueur, le diamètre intérieur et le diamètre extérieur du tube
3. entrée de l'incrément de longueur (longueur d'un élément du tube « ΔZ »)
4. caractéristiques du catalyseur
5. on calcule les taux de conversion de CH_4 et de CO par les équations 5-19 et 5-20 respectivement
6. Calcul du nombre de moles de chaque constituant à la sortie de l'élément du tube considéré équation 5-27 à 5-32
7. calcul de ΔT par la relation 5-33
8. calcul de ΔP par la relation 5-34
9. les étapes de 6 à 8 sont répétées jusqu'à ce que la longueur totale du tube est atteinte.

Afin d'obtenir des résultats un programme informatique en Fortran a été écrit (Annexe A-6).

5.4 RESULTATS

5.4.1 VALIDATION DU MODELE

Les données suivantes ont été utilisées (Tableau 5-1) :

Tableau 5.1: Les données de calcul

Paramètres	Désignation	Valeur numérique	Unités
Lg	Longueur d'un tube	10.2	m
Di	Diamètre intérieur d'un tube	0.0737	m
Di	Diamètre extérieur d'un tube	0.1016	m
E	Épaisseur d'un tube	0.0279	m
NT	Nombre de tube	378	-
E	Vide du lit Catalytique	0.55	-
P	masse volumique du lit catalytique	1280	Kg/m ³
Te	Température du mélange gazeux a l'entrée tube	524	°C
TpE	Température initiale de la paroi externe du tube	740	°C
TpS	Température finale de la paroi externe du tube	870	°C
Pe	Pression du mélange gazeux a l'entrée	31	Bar
Debitgaz	Débit du gaz	68	m ³ N/h
Debit1H2O	Débit de la vapeur d'eau	150.95	Kg/h
Z	rapport vapeur d'eau/carbone	3	-

Les résultats suivants ont été obtenus tableau (5.2):

Tableau 5.2: Les résultats de calcul

Paramètres	Désignation	Valeur numérique	Unités
Tf	Température finale du mélange gazeux a la sortie du tube	825.2	°C
DebitH2	Débit massique de l'hydrogène produit	13.6	Kg/h
Q	Quantité de chaleur consommée	159	KW
Qt	Flux de chaleur moyen en se basant sur le diamètre intérieur	67.35	KW/m ²
Ps	Pression du mélange gazeux a la sortie du tube	30.2	bar
Composition molaire sec du mélange gazeux à la sortie du tube			
X _{CH4}	Fraction molaire du méthane	8.74	%
X _{H2}	Fraction molaire de l'hydrogène	69.28	%
X _{CO}	Fraction molaire du monoxyde de carbone	11.11	%
X _{CO2}	Fraction molaire du dioxyde de carbone	8.94	%
X _{N2}	Fraction molaire de l'azote	1.94	%

La comparaison entre les résultats du tableau 5-2 utilisant le modèle cinétique et les résultats qu'on obtiendrait à l'équilibre est donnée dans le tableau 5-3.

Tableau 5.3: Comparaison des résultats

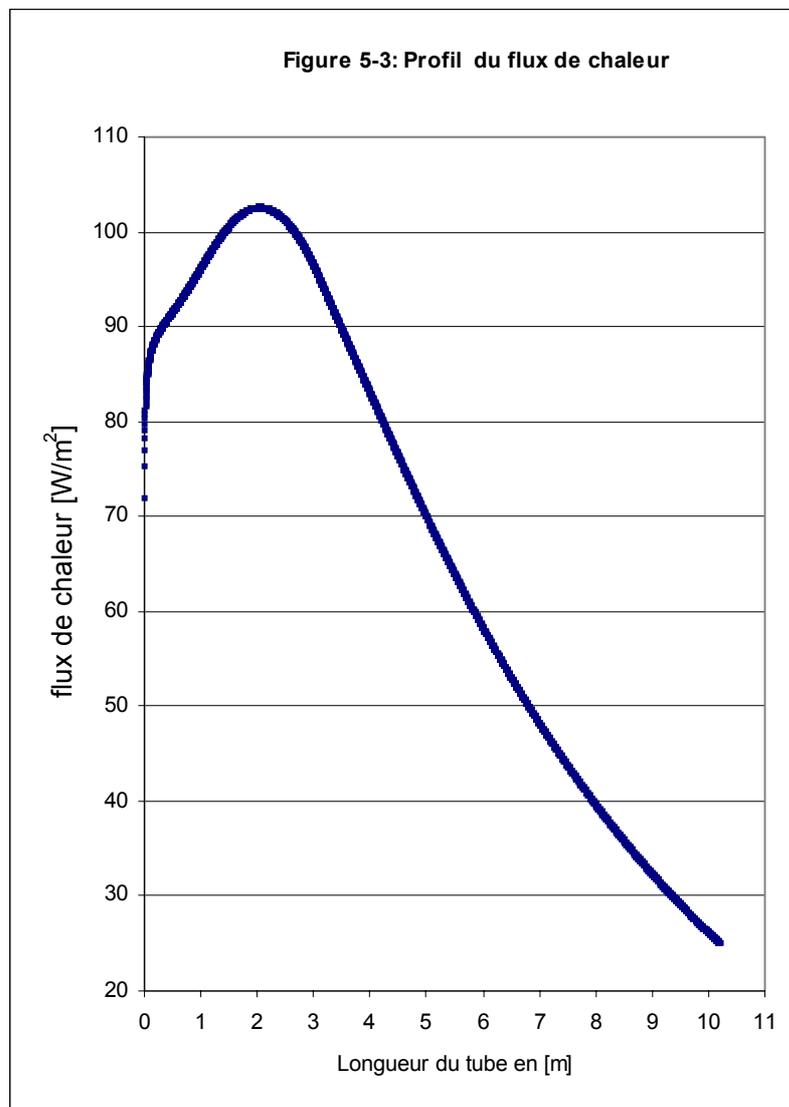
Paramètres	Désignation	Unité	Valeur numérique Modèle cinétique	Valeur numérique A l'équilibre	Erreur en %
Tg	Température finale du mélange gazeux a la sortie du tube	°C	825.2	821.4	0.46
DebitH2	Débit massique de l'hydrogène produit	Kg/h	13.60	13.61	0.06
Q	Quantité de chaleur consommée	KW	159.0	158.7	0.19
q _T	Flux de chaleur moyen en se basant sur le diamètre intérieur	KW/m ²	67.35	67.23	0.18
Ps	Pression du mélange gazeux a la sortie du tube	Bar	30.2	30.2	0.00
Composition molaire sec du mélange gazeux à la sortie du tube					
X _{CH4}	Fraction molaire du méthane	%	8.74	8.74	0.00
X _{H2}	Fraction molaire de l'hydrogène	%	69.28	69.29	0.02
X _{CO}	Fraction molaire du monoxyde de carbone	%	11.11	11.05	0.56
X _{CO2}	Fraction molaire du dioxyde de carbone	%	8.94	8.99	0.57
X _{N2}	Fraction molaire de l'azote		1.94	1.93	0.04

On remarque que les deux valeurs sont très proches pour tous les paramètres. D'ailleurs l'erreur relative pour tous les paramètres est inférieure à 1%. Néanmoins une différence de température des gaz à la sortie d'un tube reste légèrement élevée

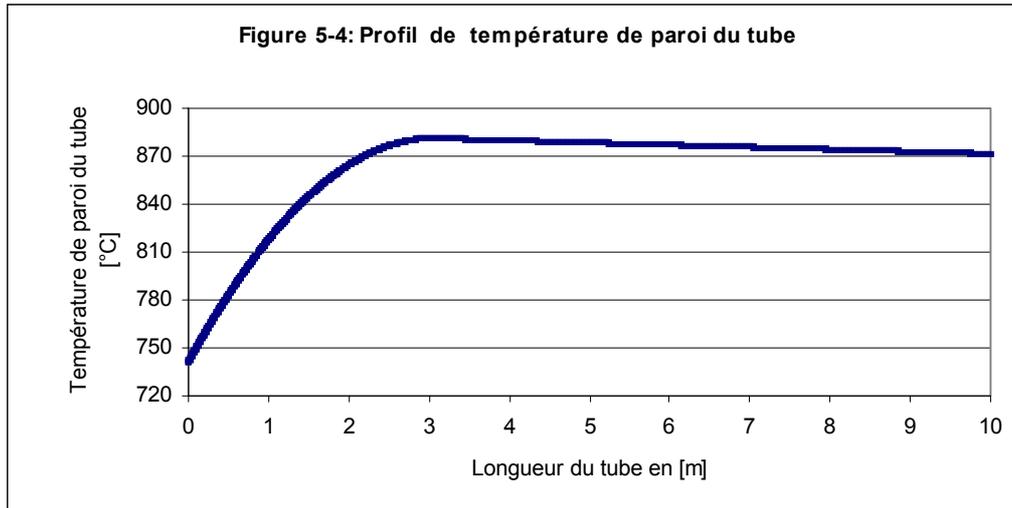
lorsque on utilise un modèle cinétique par rapport à celui à l'équilibre. Par conséquent et d'une façon générale, on peut dire que le fonctionnement du reforming primaire est réellement très proche de l'équilibre.

La figure 5-3 montre la variation du flux de chaleur en fonction de la longueur d'un tube de reforming primaire.

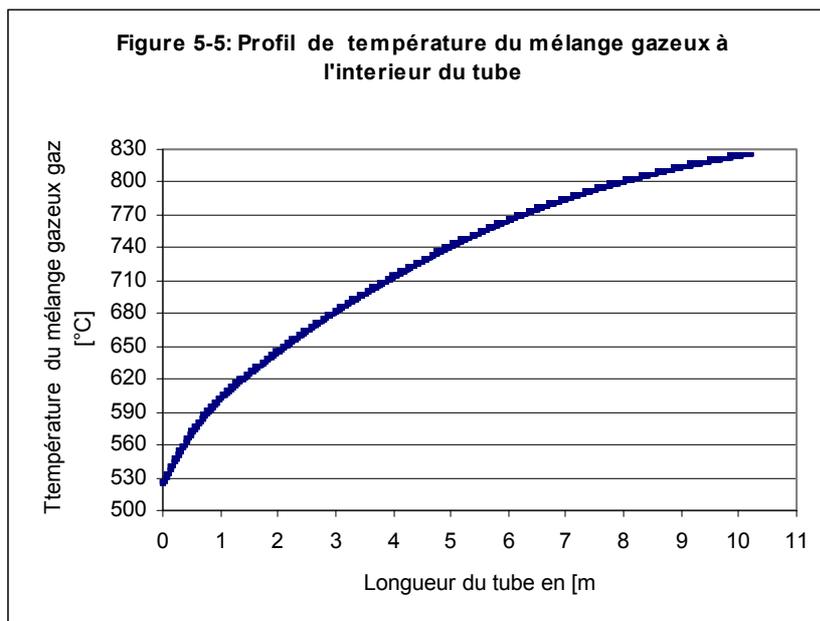
Il apparaît que le flux de chaleur " q_T " augmente avec la longueur du tube au début pour atteindre une valeur maximale, puis commence à diminuer d'une façon presque linéaire pour atteindre une valeur minimale à la fin de la longueur du tube.



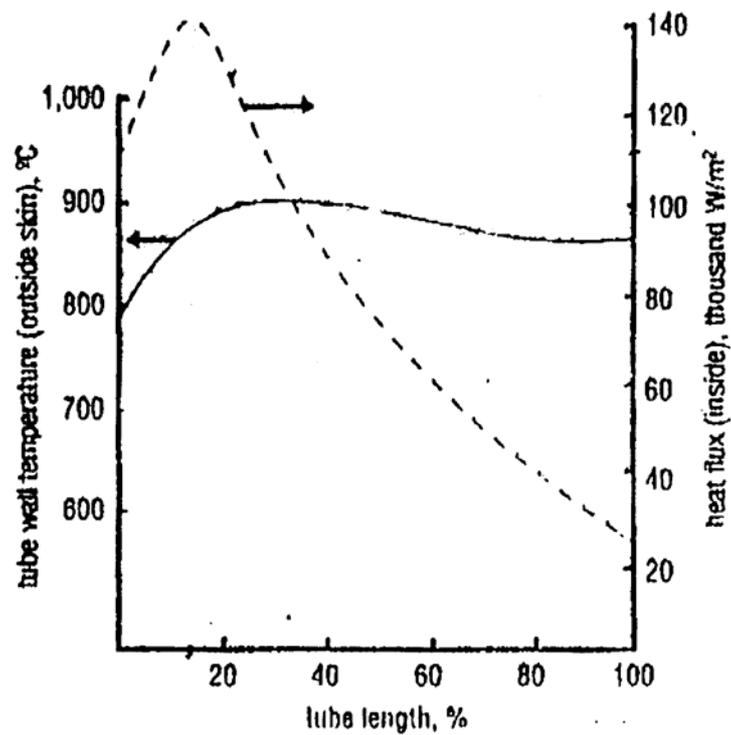
La figure 5-4 illustre la variation de la température de paroi externe du tube "Tp". Ce profil de température de paroi est composé de deux parties. La première partie, "Tp" augmente avec l'augmentation de la longueur du tube pour atteindre la valeur maximale. La deuxième partie, c'est une variation linéaire décroissante avec la longueur du tube. La pente de cette droite est très faible (proche de zéro).



La variation de la température du mélange gazeux le long du tube "Tg" est donnée par la figure 5-5. Cette variation est de forme polynomiale.



La figure 5-6 [59] illustre la variation de q_T , et T_p dans les unités industrielles. Il est clair que la concordance entre les profils de ces paramètres est et ceux des paramètres calculés est très bonne.



Tube length= Longueur du tube.

Heat flux= Flux de chaleur.

Tube wall temperature (outside skin)= Température de paroi externe du tube.

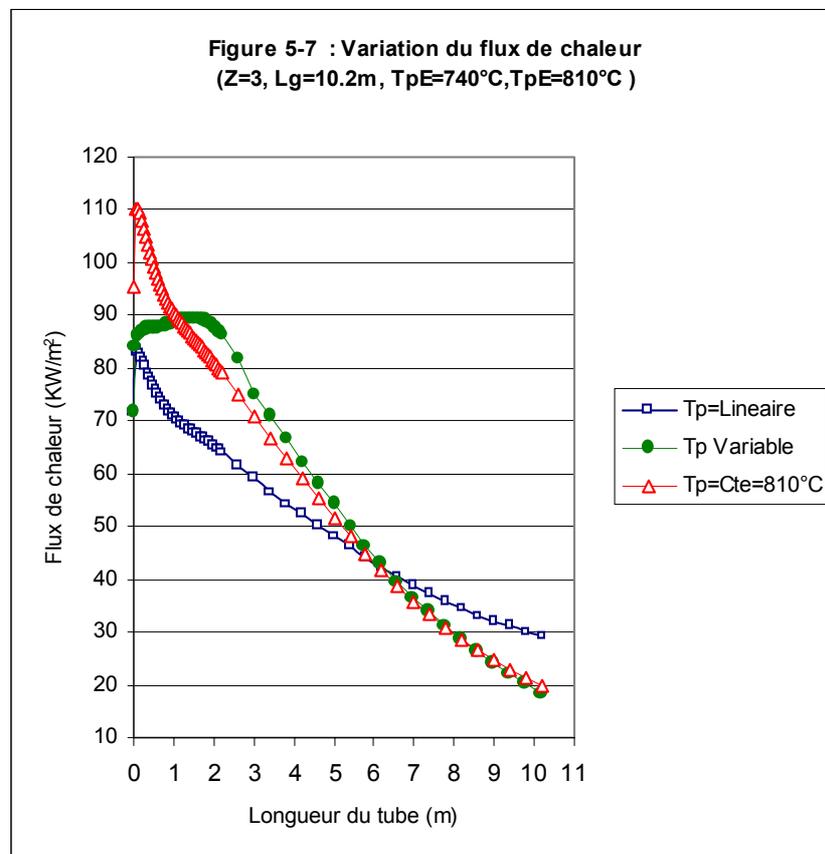
Figure 5.6 : Profil du flux de chaleur et de température de paroi « Top-fired » [59]

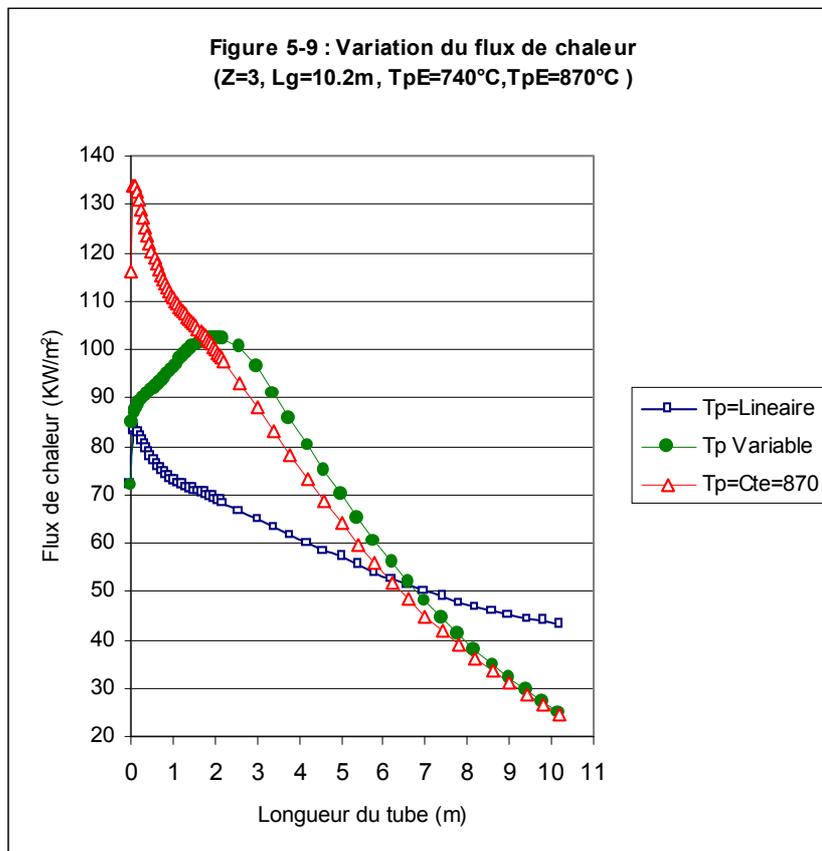
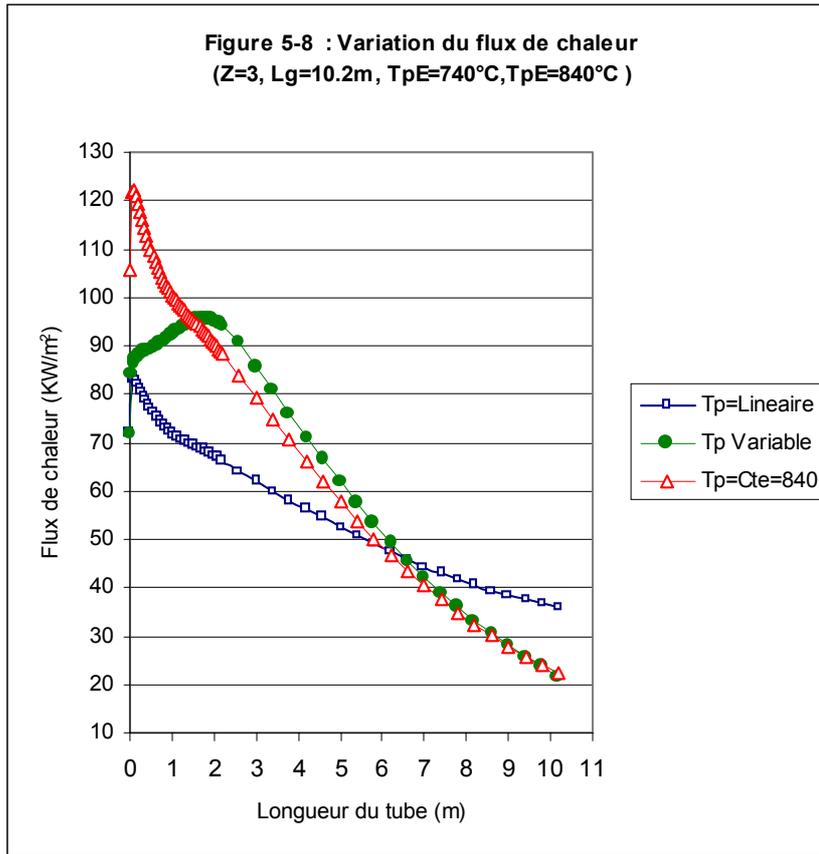
5.4.2 INFLUENCE DU PROFIL DE TEMPERATURE DE PAROI DE TUBE SUR LE PROFIL DU FLUX DE CHALEUR

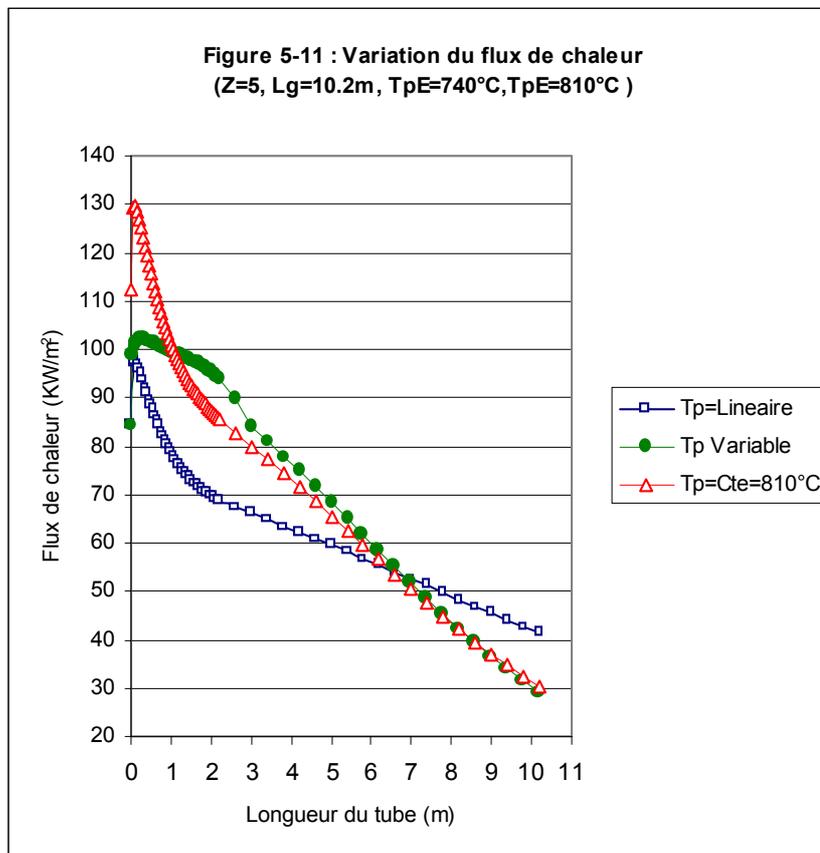
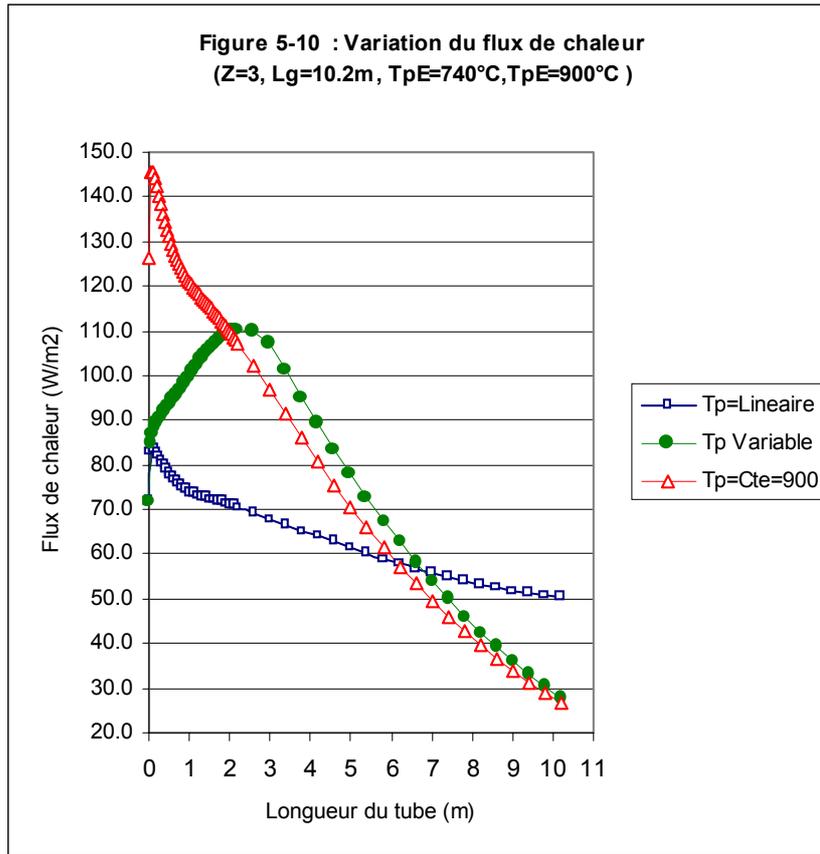
Cette partie présente une analyse de trois formes de profil de température de paroi qui permet de localiser la distribution du flux de chaleur et qui donnerait ainsi la meilleure performance pour le tube de reforming. Les paramètres suivants ont été considérés

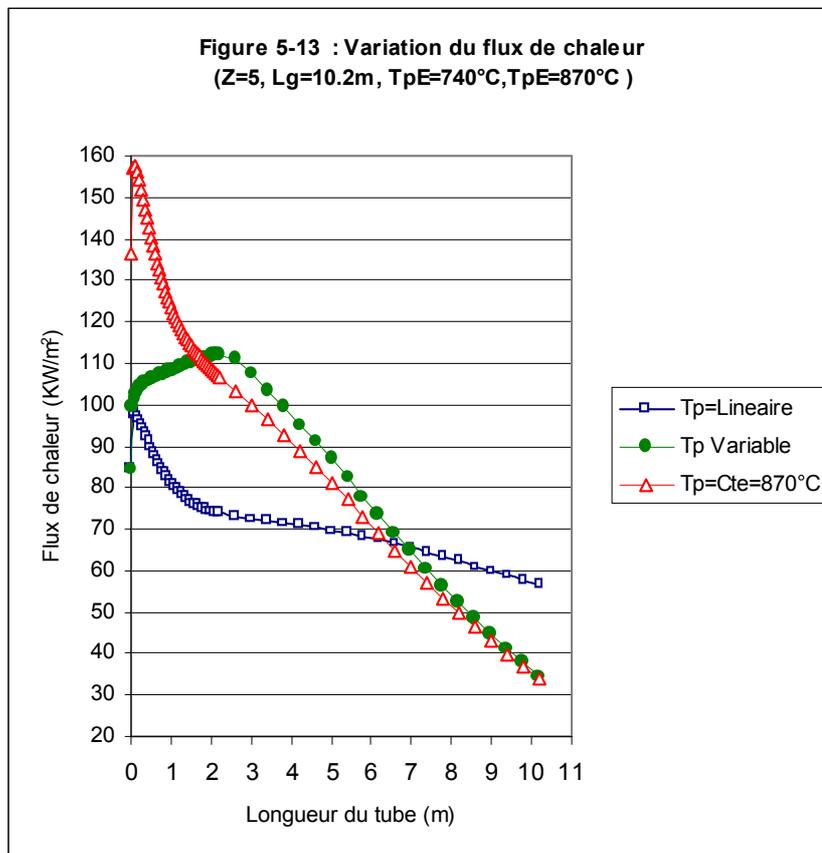
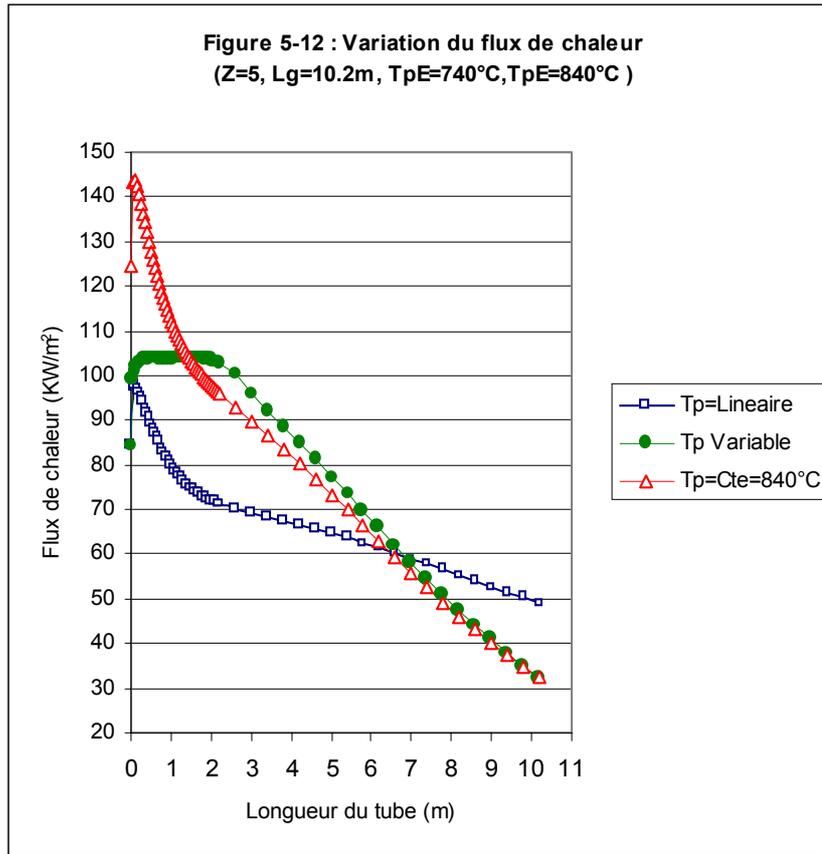
- Une variation linéaire de T_p ($T_p=ax+b$), tel que: à $x=0$, $T_p=T_{pE}$ et à $X=L_g$, $T_p=T_{pS}$.
- Une valeur constante de la température de la paroi externe du tube ($T_p=T_{pE}=T_{pS}$)
- Une variation variable (Variable = Polynomiale+Linéaire) et qui a été utilisée pour la validation du modèle.

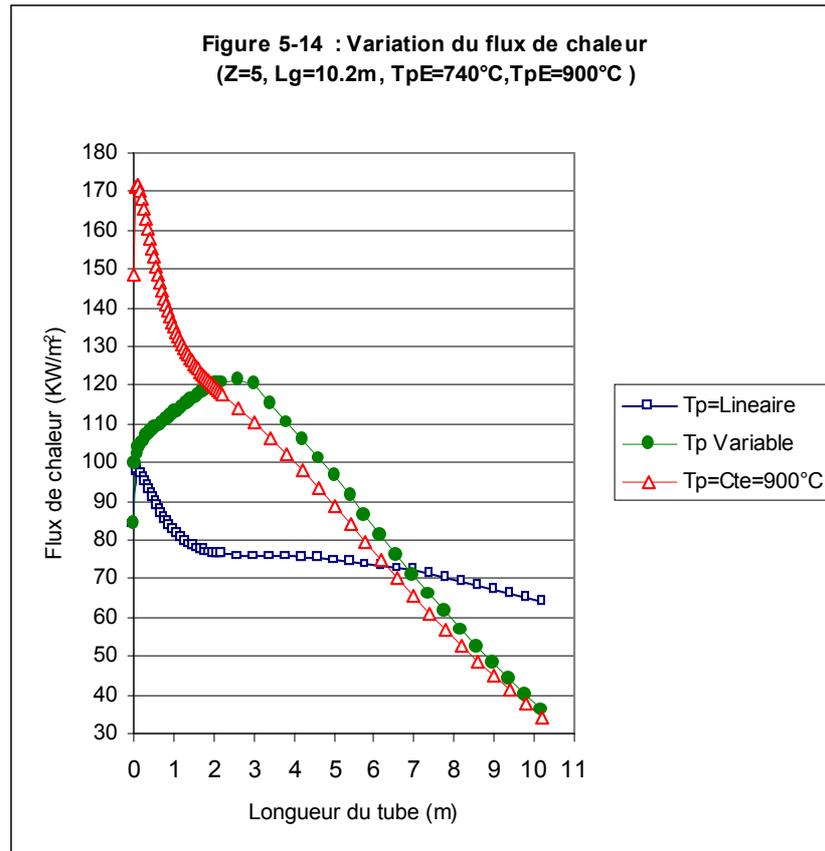
En utilisant les données du tableau 5-1 et en faisant varier T_{pS} et Z , une série de figures (figures 5-7, à 5-14) a été obtenue.











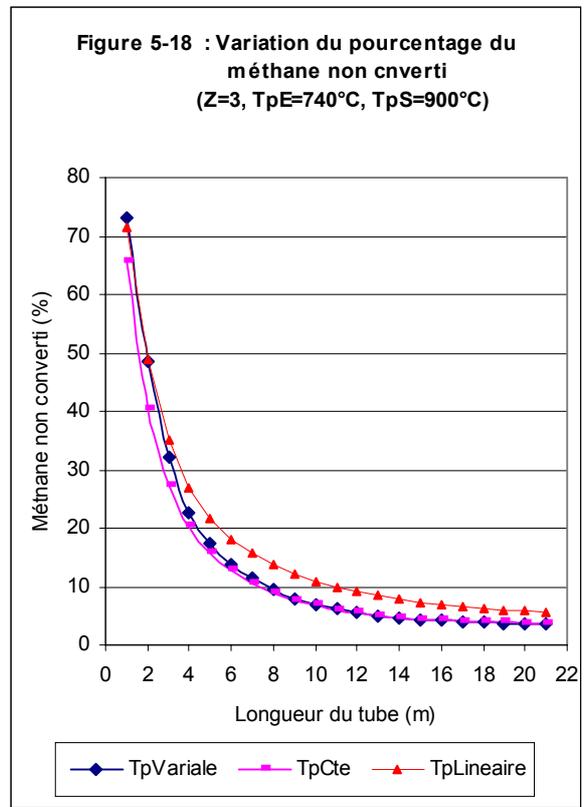
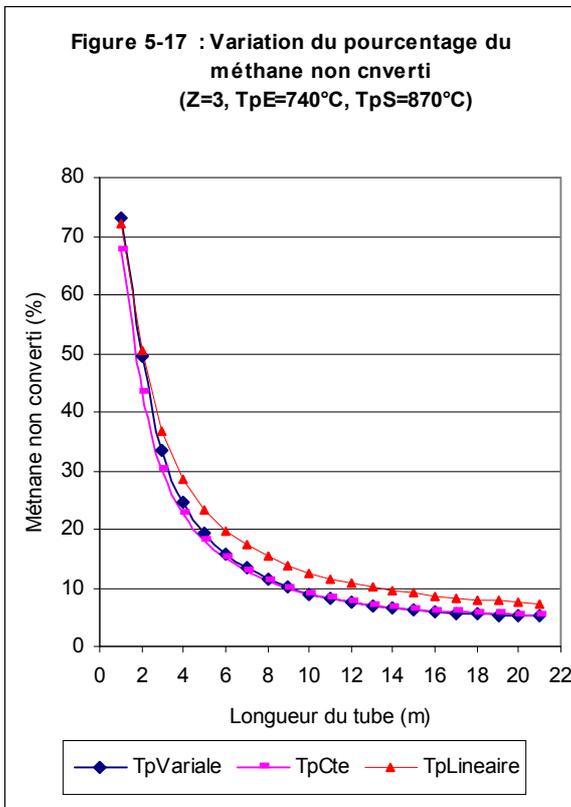
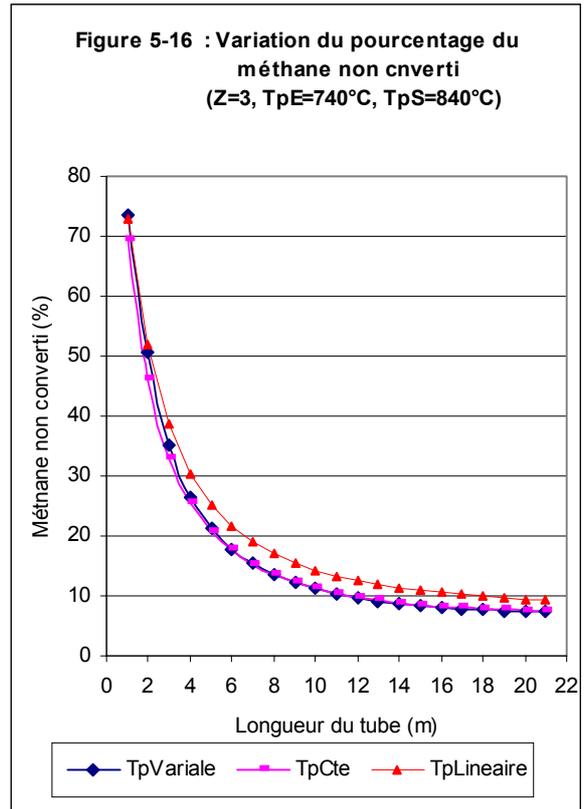
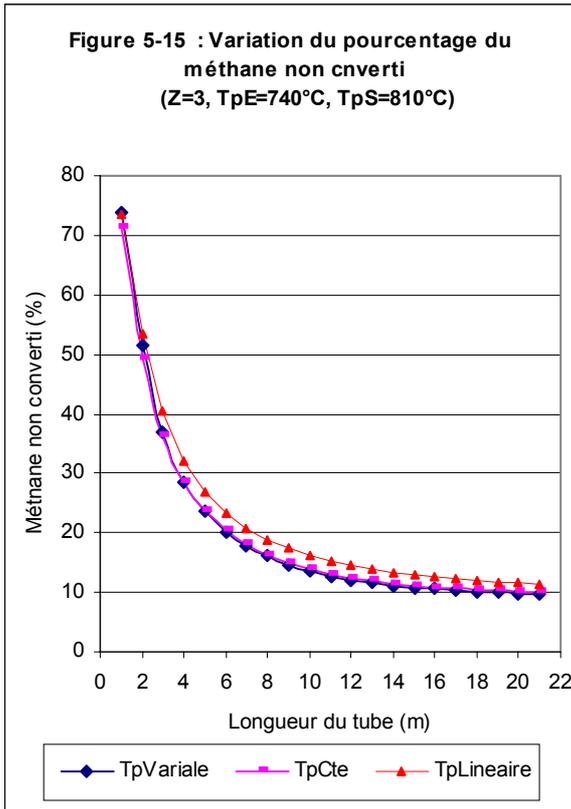
Ces figures montrent que :

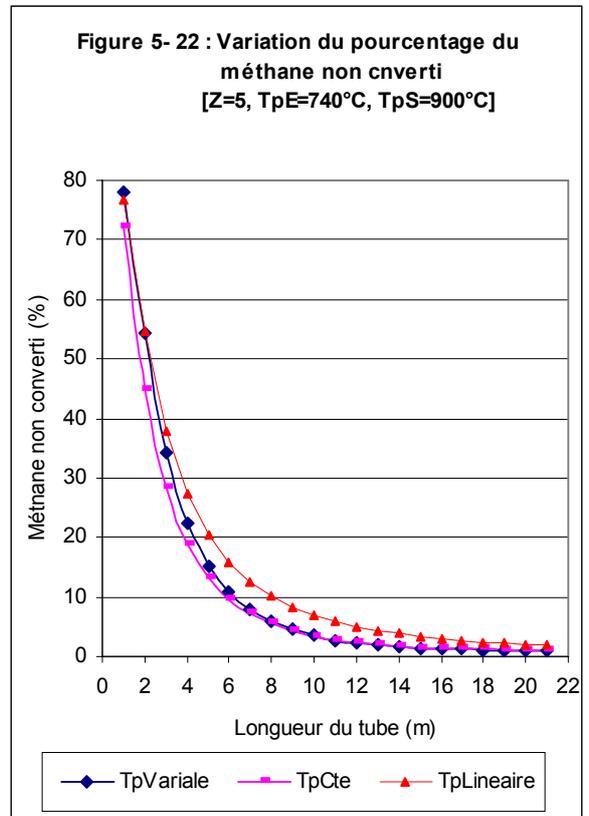
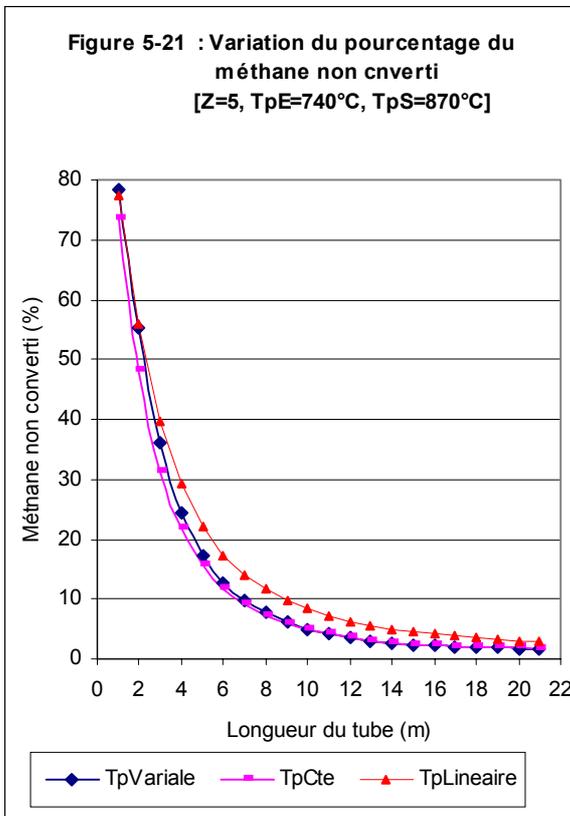
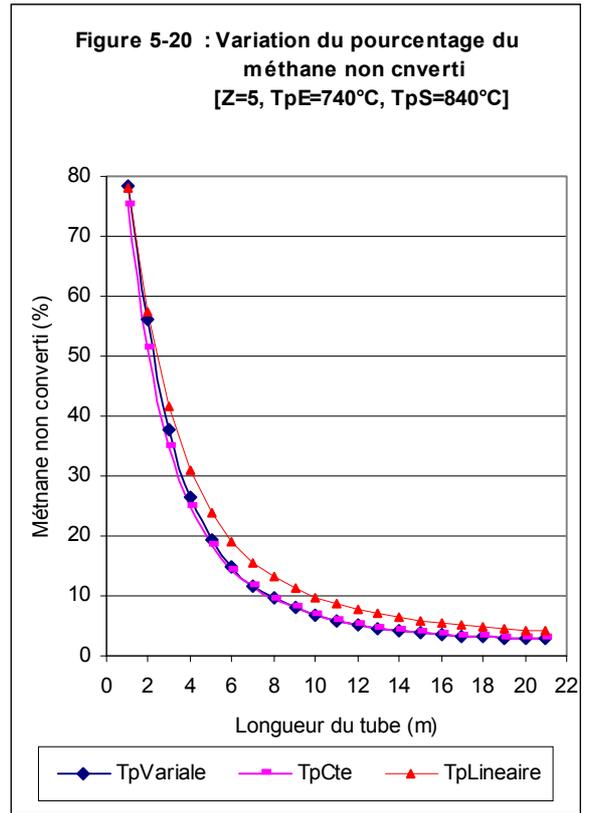
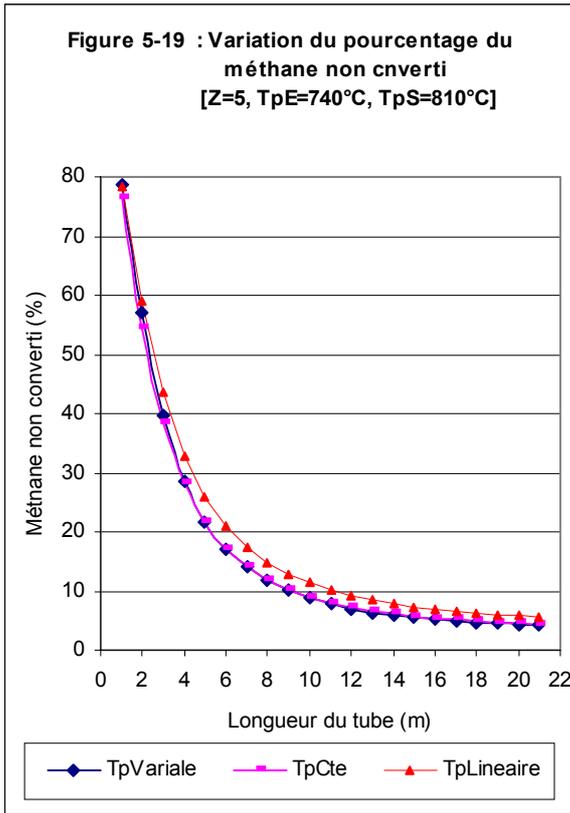
- Une valeur constante de T_p produit à l'entrée du tube des valeurs du flux maximum très élevées ce qui pourrait être une contrainte thermique pour le matériau du tube et ceci devient encore plus important lorsque « Z » augmente.
- Une variation linéaire de la température de la paroi, permet d'avoir un flux relativement faible et presque constant le long du tube.

5.4.3 ANALYSE DE L'INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU TUBE SUR LES PERFORMANCES D'UN TUBE DE REFORMING

POURCENTAGE DU METHANE NON CONVERTI

Les figures 5-15 jusqu'à 5-22 illustrent la variation du méthane non converti en fonction de « T_p » et en fonction de « Z » pour les trois profils de température de paroi.

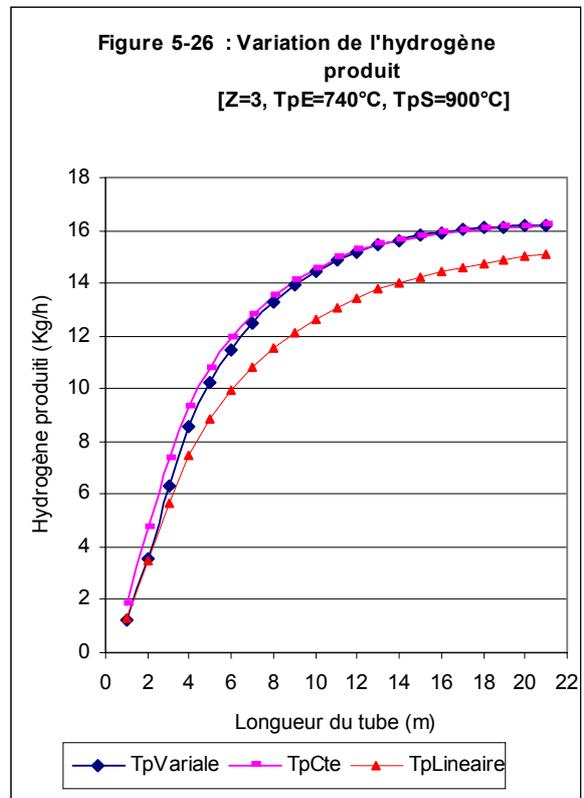
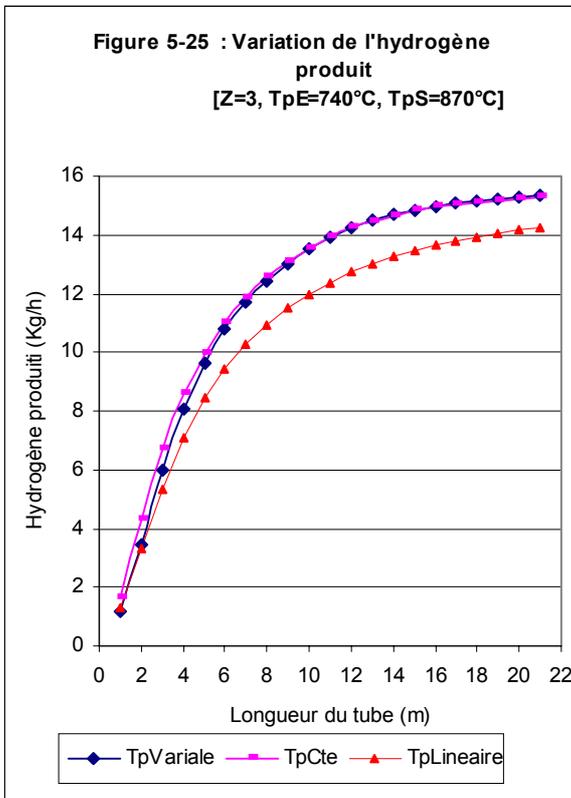
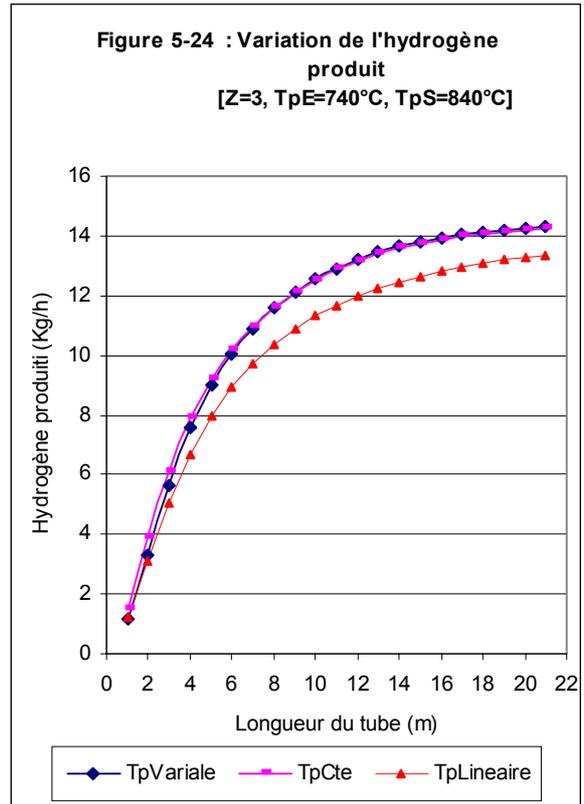
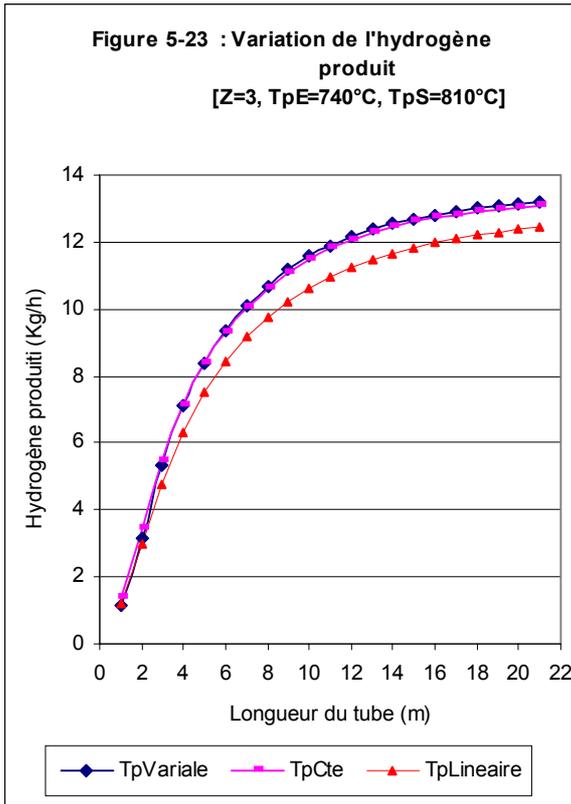


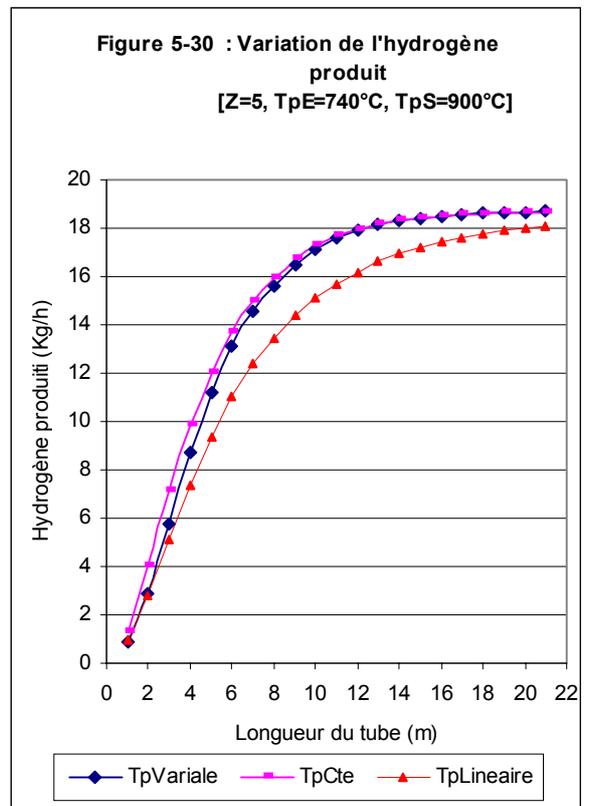
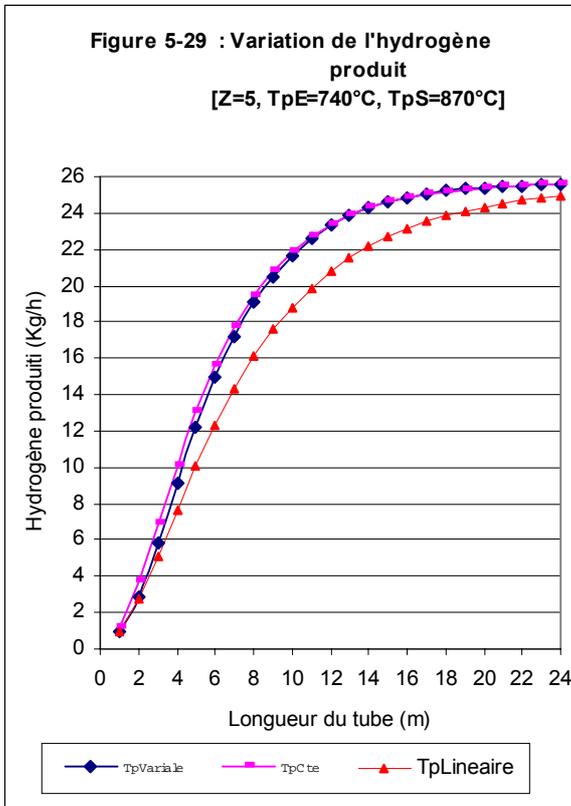
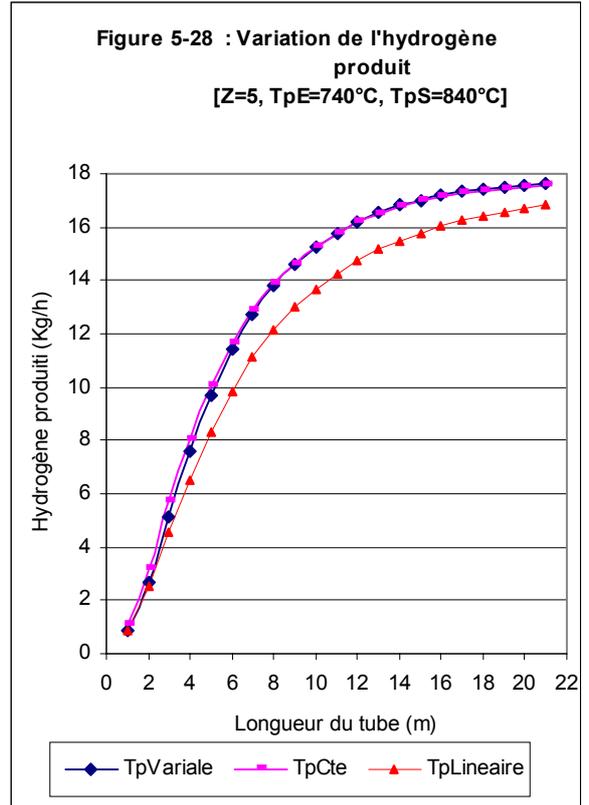
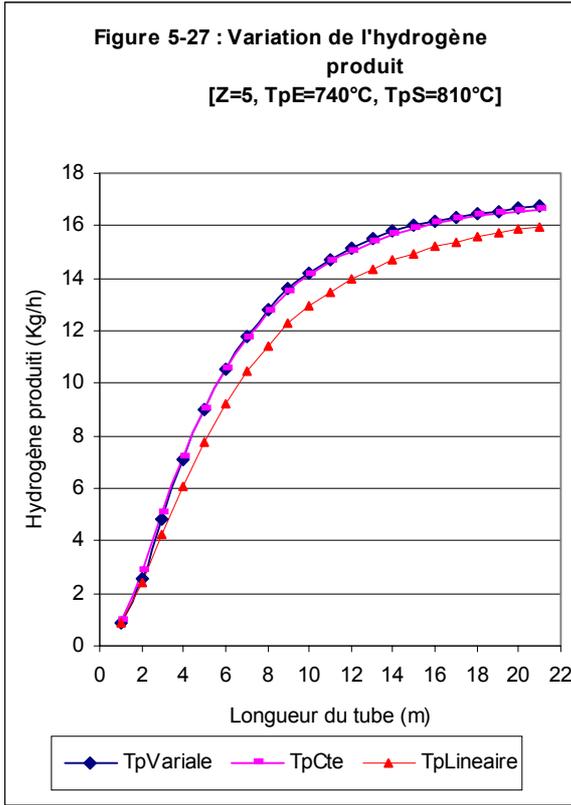


- Pour tous les cas étudiés il est clair que le rendement acceptable se situe pour une longueur du tube comprise entre 9 et 13 m. Au dessous de 9 m le rendement diminue fortement pour atteindre des valeurs très faibles inacceptables au dessous de 6 m. Au delà d'une longueur de 13 m le rendement est presque constant ce qui ne justifie pas l'utilisation de longueur plus élevée.
- Une température de paroi constante permet d'obtenir presque le même taux de conversion de méthane à la sortie du tube que lorsqu'un profil variable (polynomiale+linéaire) de température de paroi est utilisé.
- L'inconvénient de la distribution linéaire est illustré par le pourcentage du méthane non converti à la sortie du tube. Afin d'augmenter cette conversion et avoir la même valeur que le profil de T_p constant ou variable il faut augmenter la longueur du tube par conséquent un investissement plus important en contre partie un risque d'apparition de points chauds moins importants sera observé.

HYDROGENE PRODUIT

Les figures 5-23 jusqu'à 5-30 illustrent la variation de la quantité d'hydrogène produit en fonction de « $T_p S$ » et en fonction de « Z » pour les trois profils de température de paroi.

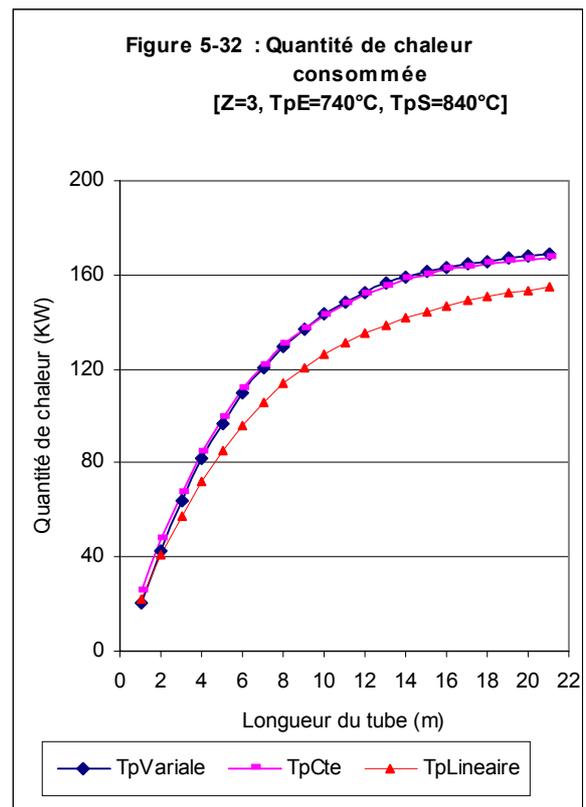
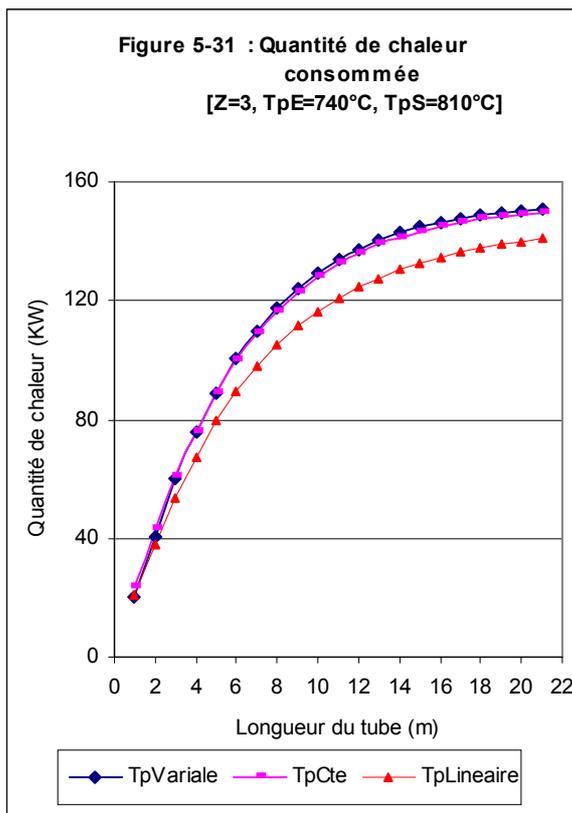


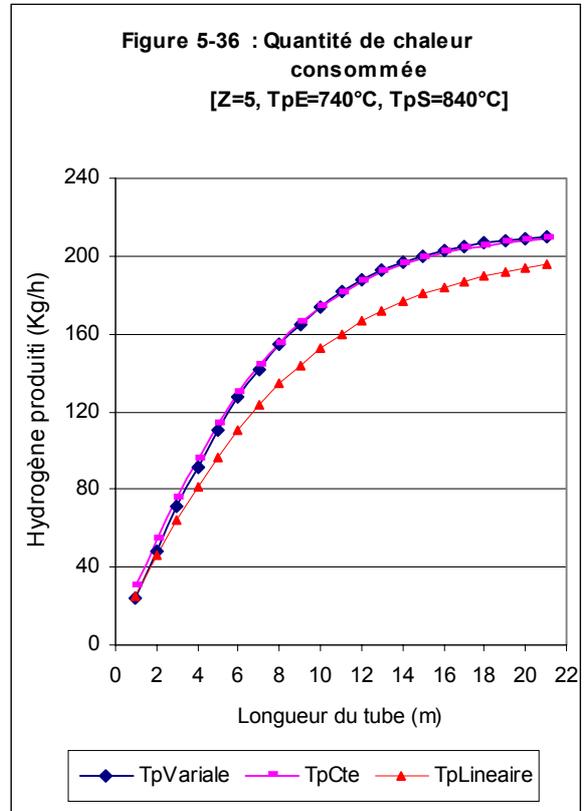
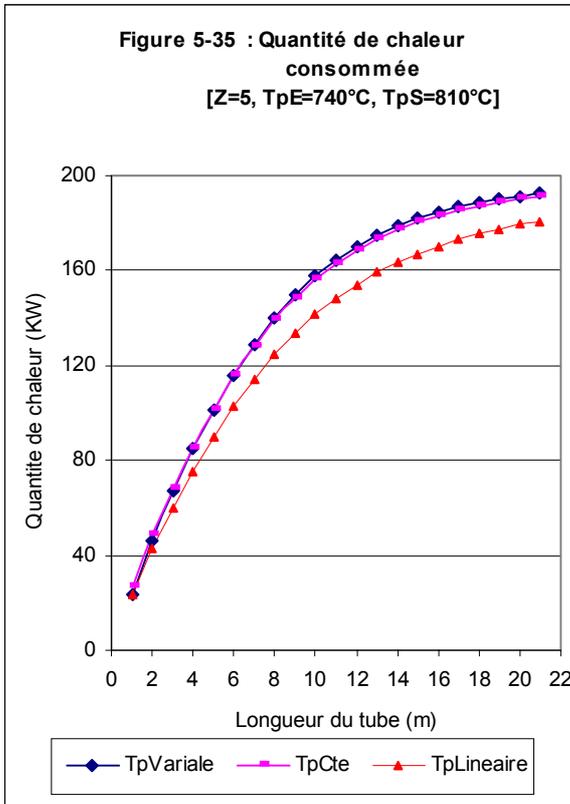
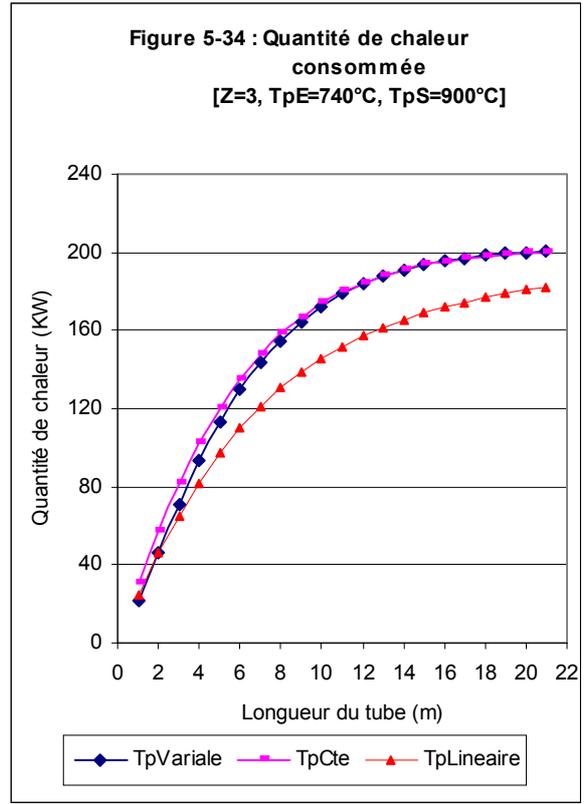
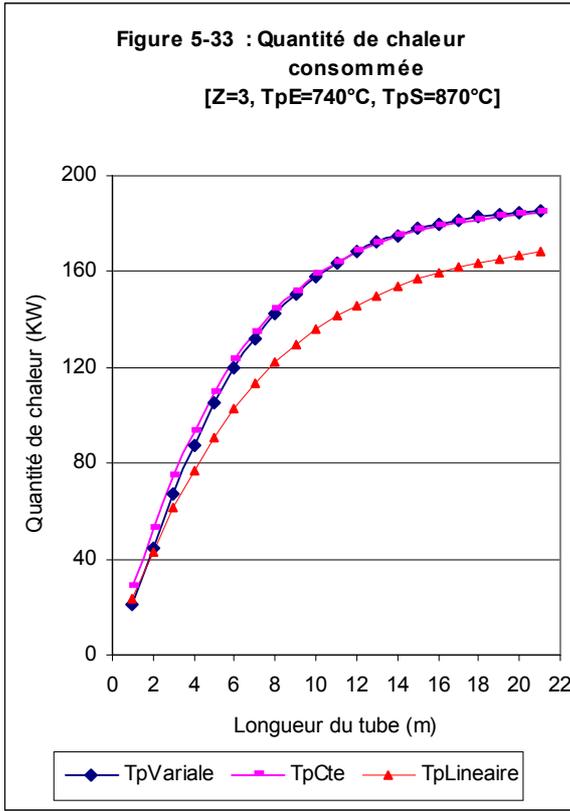


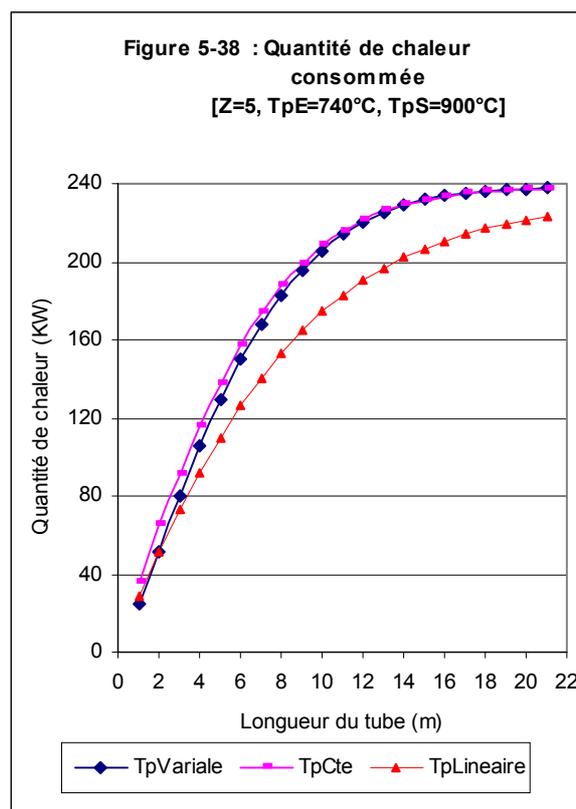
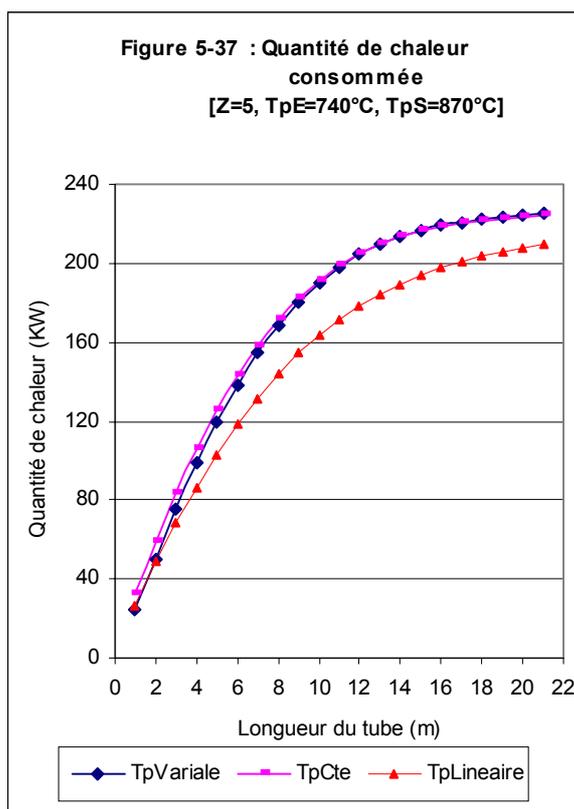
Pour tous les cas étudiés il apparaît que même si le méthane non converti est presque constant au delà d'une longueur de 13 m l'hydrogène produit n'est pas constant et continue à augmenter cela est expliqué par le fait qu'il y a deux sources de production d'hydrogènes dans le tube : la conversion du méthane et la conversion de monoxyde de carbone.

QUANTITE DE CHALEUR CONSOMMEE

Les figures 5-31 jusqu'à 5-38 illustrent la variation de la quantité de chaleur consommée en fonction de « T_pS » et en fonction de « Z » pour les trois profils de température de paroi.





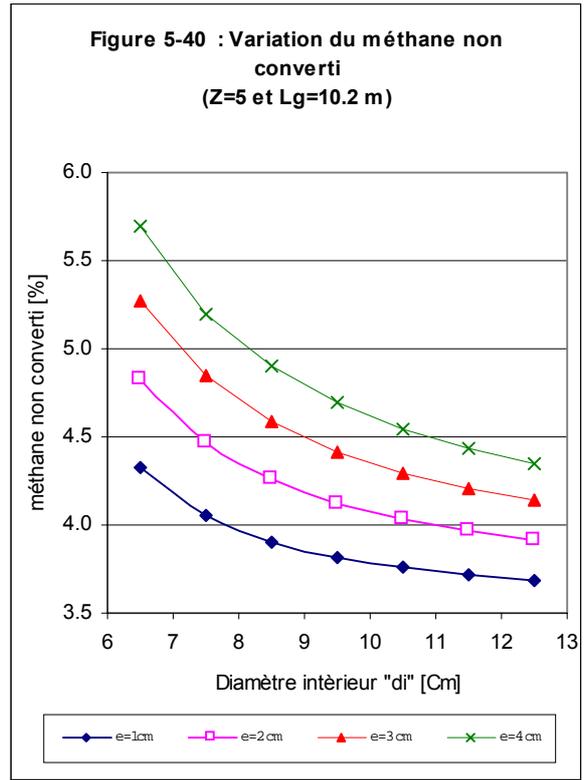
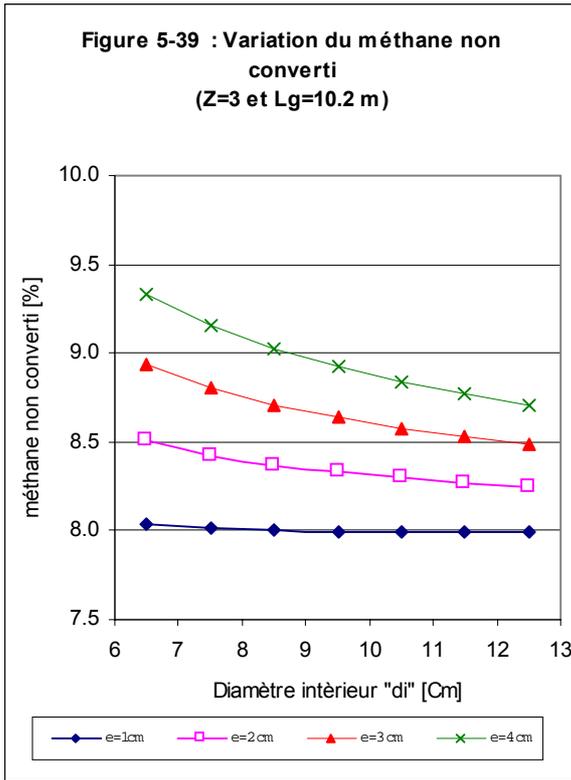


Pour tous les cas étudiés il est clair que même si le méthane non converti est presque constant au-delà d'une longueur de 13 m la quantité de chaleur n'est pas constante et continue à augmenter ce qui ne justifie pas l'utilisation de longueurs plus élevées.

5.4.4 INFLUENCE DU DIAMÈTRE INTÉRIEUR ET DE L'ÉPAISSEUR DES TUBES SUR LES PERFORMANCES D'UN TUBE DE REFORMING

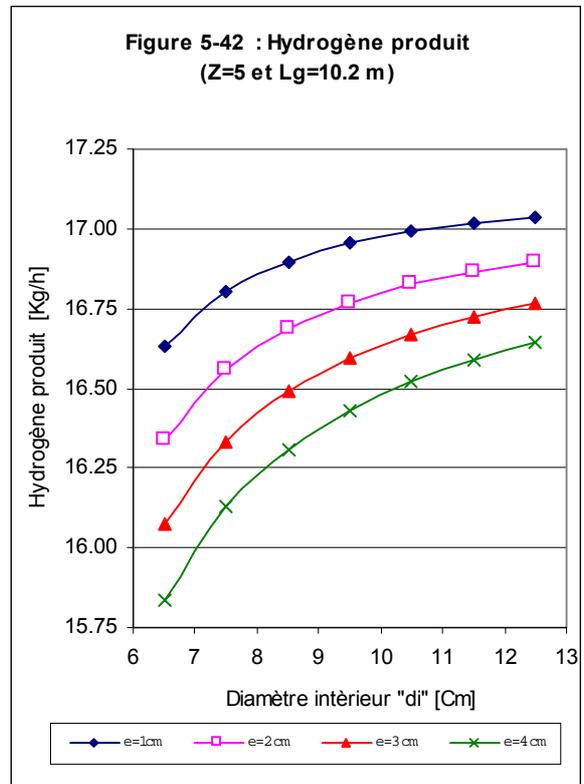
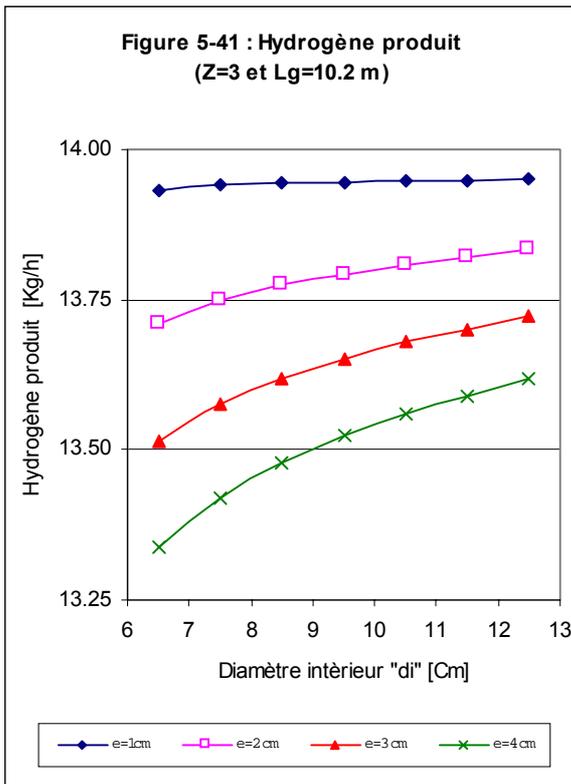
POURCENTAGE DU METHANE NON CONVERTI

Les figures 5-39 et 5-40 illustrent la variation du méthane non converti en fonction du diamètre intérieur des tubes « di », l'épaisseur des tubes « e » et le rapport : vapeur d'eau – carbone « Z ».



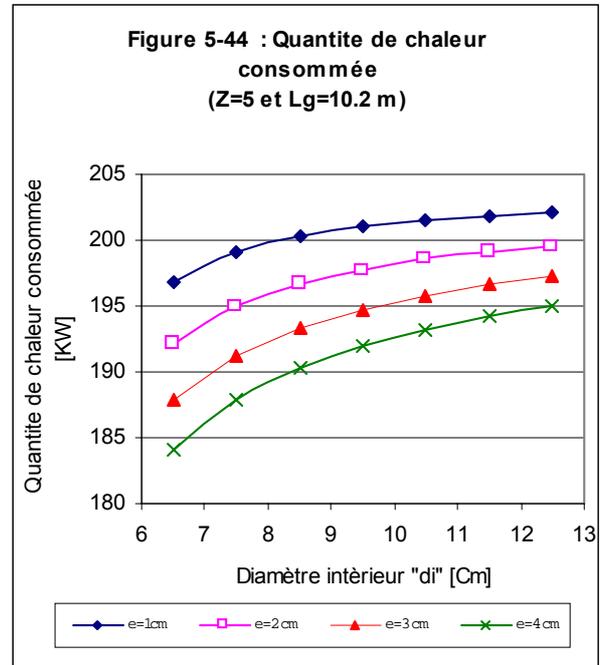
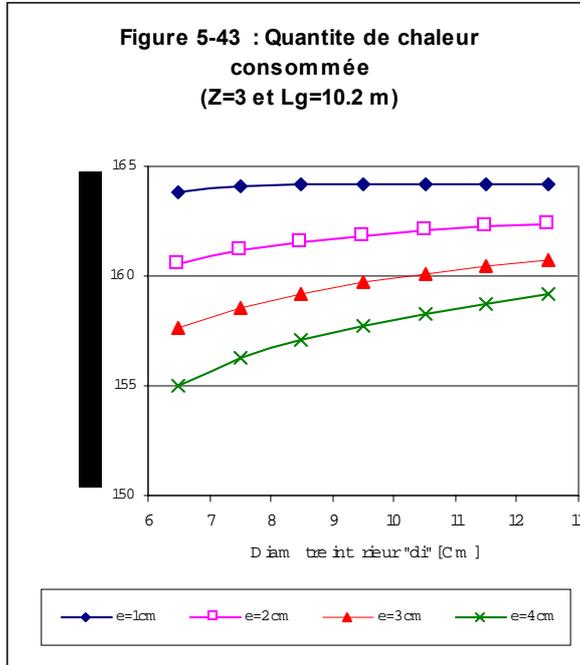
HYDROGENE PRODUIT

Les figures 5-41 et 5-42 montrent la variation de la quantité d'hydrogène produit en fonction de «di », «e» et « Z ».



QUANTITE DE CHALEUR CONSOMMEE

Les figures 5-43 et 5-44 illustrent la variation de la quantité de chaleur consommée en fonction de : «di », «e» et de « Z » .

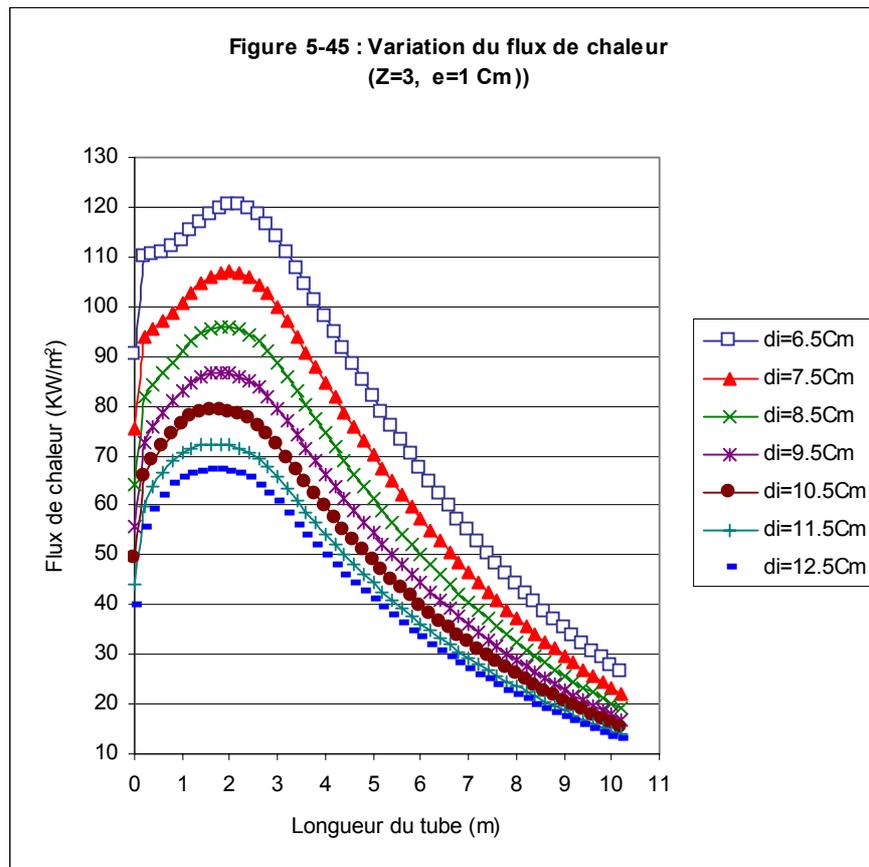


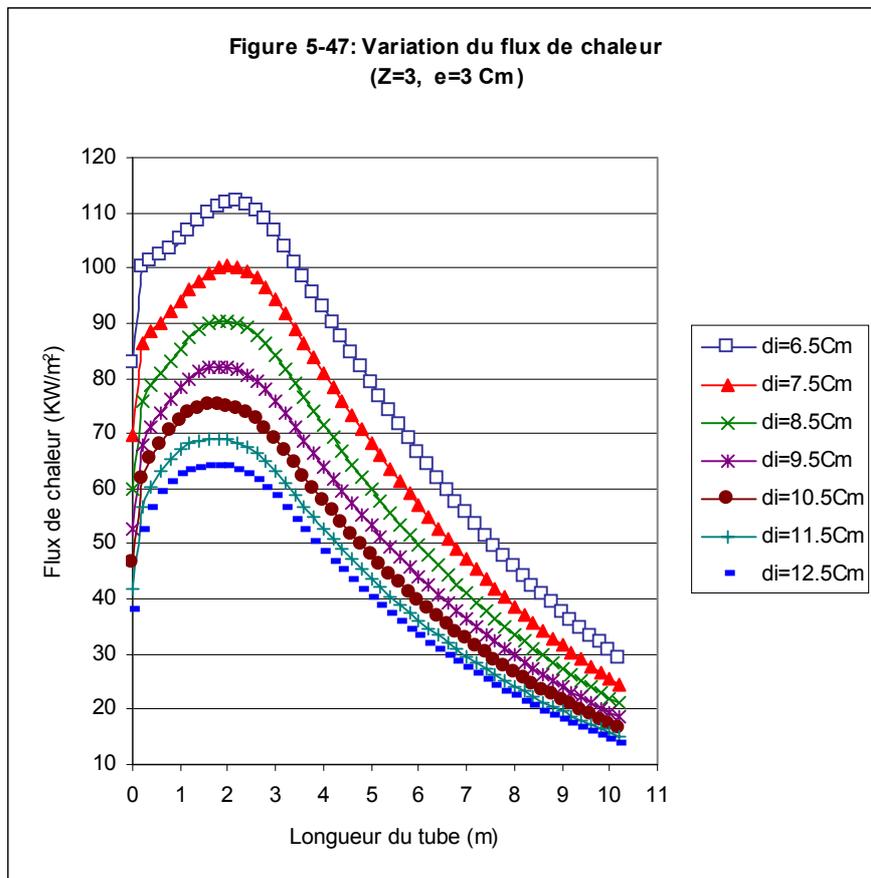
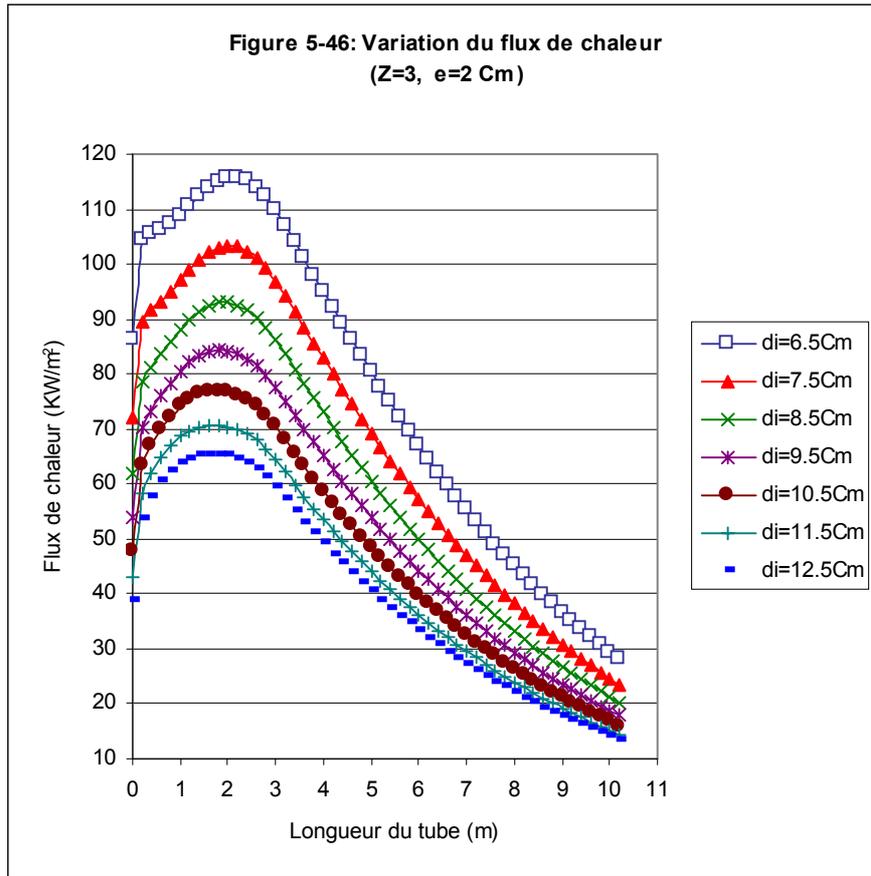
Pour tous les cas étudiés et pour les trois paramètres analysés à savoir : pourcentage du méthane non converti, Hydrogène produit et la quantité de chaleur utilisée, il est clair que le rendement d'un tube de reforming primaire augmente avec l'augmentation du diamètre intérieur pour atteindre des valeurs constantes lorsque le diamètre intérieur atteint une valeur comprise entre 11cm et 12.5cm. Cela est valable pour des épaisseurs de paroi de tube variant de 1 cm à 4 cm et un rapport : vapeur d'eau - carbone « Z » variant de 3 à 5.

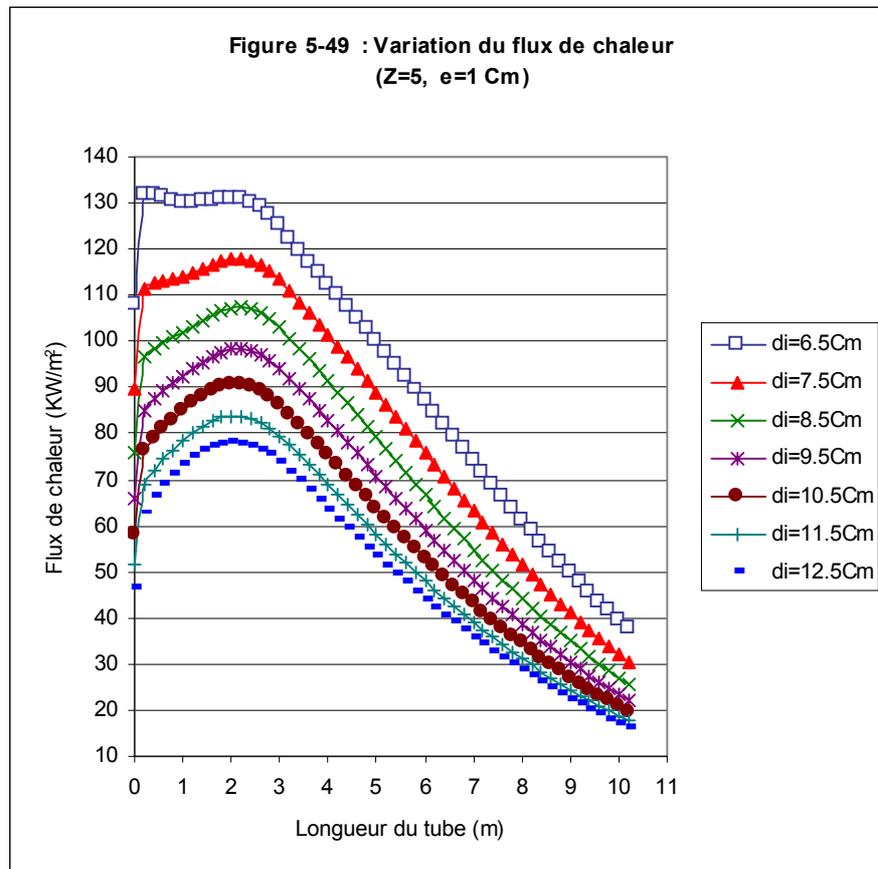
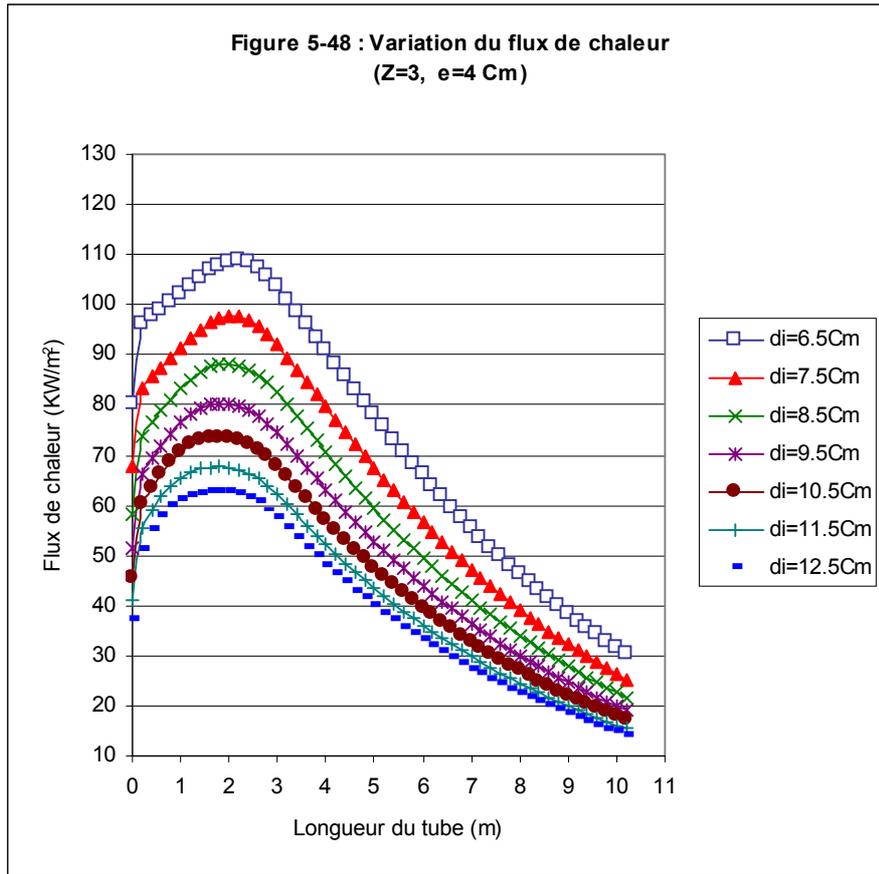
En outre, bien que l'épaisseur des parois des tubes « e » soit imposée par des contraintes mécaniques, le rendement d'un tube de reforming primaire augmente avec la diminution de l'épaisseur « e ». La variation des trois paramètres analysés en fonction de l'épaisseur est linéaire pour un diamètre intérieur supérieur à environ 11 cm.

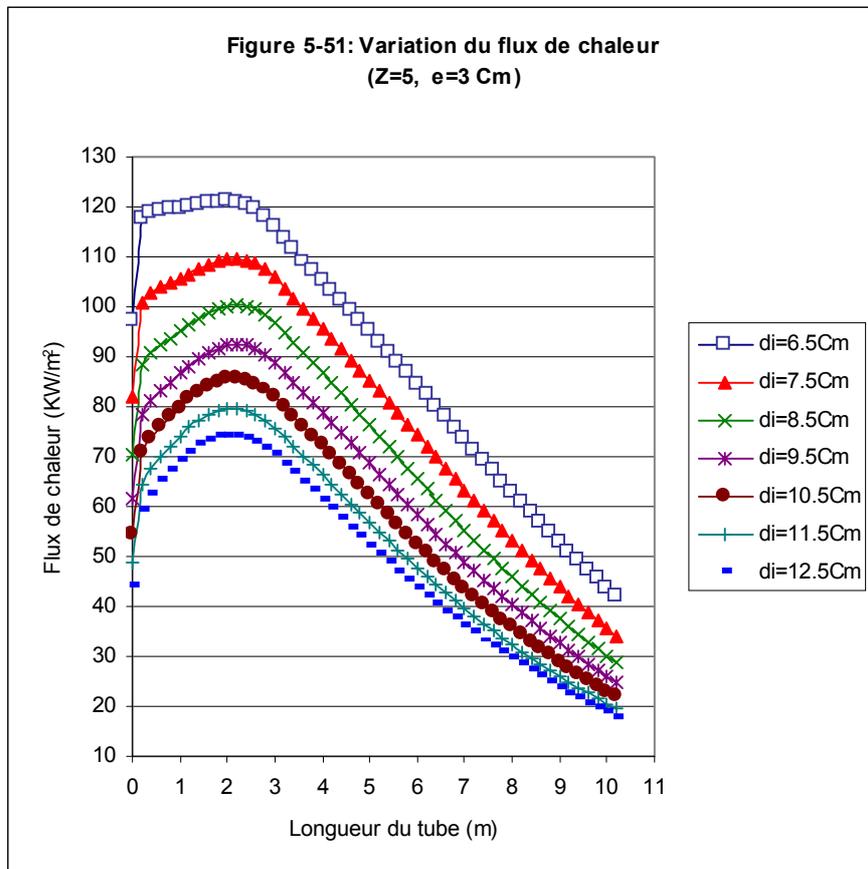
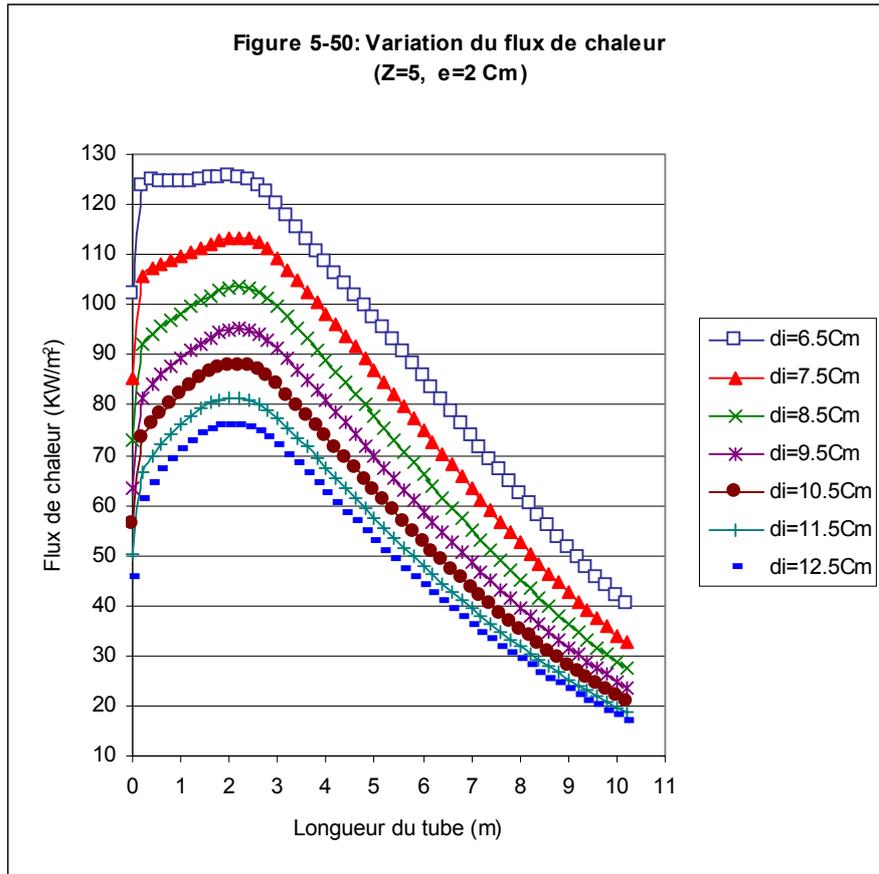
5.4.5 INFLUENCE DU DIAMETRE INTERIEUR ET DE L'EPAISSEUR DES TUBES SUR LES PROFILS DU FLUX DE CHALEUR

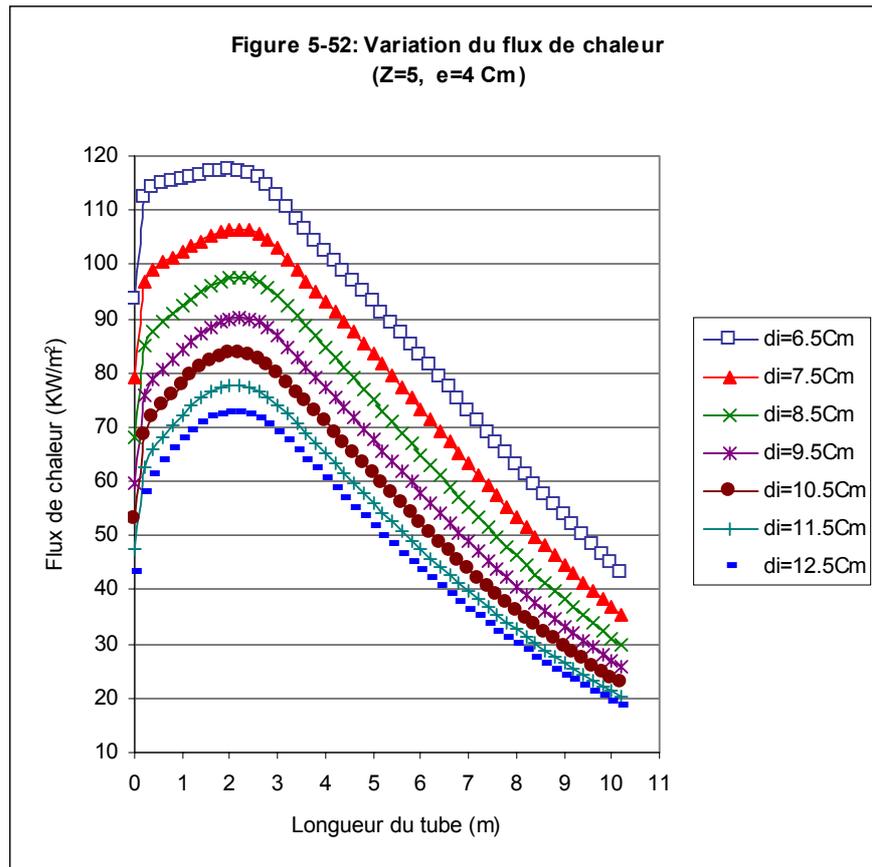
Les figures 5-45 jusqu'à 5-52 illustrent la variation du flux de chaleur en fonction de : «di », «e» et « Z ».











Il apparaît que pour un diamètre donné, la variation du flux maximum varie très peu avec la variation de l'épaisseur «e» et du rapport : vapeur d'eau – carbone «Z». Ce Flux maximum augmente avec la diminution du diamètre.

Pour tous les cas étudiés la distribution du flux de chaleur reste acceptable bien que un diamètre intérieur variant de 11 à 12.5 cm est souhaitable afin d'éviter toute contrainte thermique.

5.5 CONCLUSION

L'analyse de l'influence des paramètres suivants sur la performance et le rendement d'un tube de reforming a été faite : le flux de chaleur local «q», la température de paroi «Tp», la longueur des tubes «Lg», le diamètre intérieur des tubes «di», l'épaisseur des tubes «e» et le rapport : vapeur d'eau-carbone «Z». Les principales conclusions obtenues à partir de cette analyse sont les suivantes :

- Une valeur constante de T_p donne à l'entrée du tube des valeurs du flux maximum très élevées ce qui pourrait être une contrainte thermique pour le matériau du tube. Cet effet devient encore plus important lorsque « Z » augmente. Néanmoins ce profil permet d'avoir presque le même taux de conversion de méthane à la sortie du tube que le profil de température de paroi dit variable.
- Une variation linéaire de la température de la paroi, permet d'avoir un flux relativement faible et presque constant le long du tube. L'inconvénient de cette distribution est le pourcentage du méthane non converti à la sortie du tube.
- Le méthane non converti est légèrement plus élevé pour le profil de température de paroi constante et variable comparée à celui lorsque une variation linéaire de T_p est adoptée.
- Pour tous les cas étudiés un rendement acceptable d'un tube de reforming primaire est obtenu pour une longueur du tube comprise entre 9 et 13 m.
- Pour tous les cas étudiés et pour les trois paramètres analysés suivants : pourcentage du méthane non converti, Hydrogène produit et la quantité de chaleur utilisée, le rendement d'un tube de reforming primaire augmente avec l'augmentation du diamètre intérieur pour atteindre des valeurs constantes lorsque le diamètre intérieur atteint une valeur d'environ 11 à 12.5cm. Cela est valable pour des épaisseurs de paroi de tube variant de 1 cm à 4 cm et un rapport : vapeur d'eau - carbone « Z » variant de 3 à 5.
- Le rendement d'un tube de reforming primaire augmente avec la diminution de l'épaisseur « e ».
- Pour un diamètre donné, la variation du flux maximum varie très peu avec la variation de l'épaisseur « e » et du rapport : vapeur d'eau – carbone « Z ». Ce flux maximum diminue avec la diminution du diamètre.
- Un diamètre intérieur variant de 11 à 12.5 cm est souhaitable afin d'éviter toute contrainte thermique.

CHAPITRE 6

COMPARAISON THERMODYNAMIQUE DE DEUX PROCÉDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE : - PAR REFORMAGE A LA VAPEUR DU GAZ NATUREL - PAR UN PROCÉDE THERMOCHIMIQUE SOLAIRE

6.1 INTRODUCTION

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.

Actuellement le reformage à la vapeur du gaz naturel (**SMR**) est l'une des technologies principales pour la production d'hydrogène (procédé analysé en détail dans les précédents chapitres de cette thèse).

Les inconvénients de ce procédé est qu'il consomme une grande quantité d'énergie primaire et qu'il dégage dans l'atmosphère des gaz qui contribuent au réchauffement de la planète.

Parmi les procédés **alternatifs de production d'hydrogène**, on peut citer les cycles thermochimiques solaires qui sont au stade de Recherche et Développement.

Dans ce chapitre, une analyse énergétique et exergétique de la production d'hydrogène par un procédé thermochimique solaire (par réduction et oxydation de Zn) est présentée.

Les efficacités énergétique et exergétique de ce procédé thermochimique solaire sont comparées à celles du procédés classique de production d'hydrogène par reformage du gaz naturel pour la production de l'ammoniac.

Les efficacités globales pour le procédé de production d'ammoniac dans lequel le premier sous-processus **n'est pas le SMR** peuvent également être estimées.

Dans ce qui suit une analyse des procédés suivants a été considéré :

- Reformage à la vapeur du gaz naturel (**SMR**) pour la production d'hydrogène;
- SMR et synthèse d'ammoniac pour la production de l'ammoniac ;
- Processus thermochimique solaire pour la production d'hydrogène;
- Processus thermochimique solaire pour la production d'hydrogène et synthèse d'ammoniac pour la production de l'ammoniac.

N.B.: Pour les deux premiers processus les résultats obtenus par Rosen [63, 64] sont utilisés directement.

6.2 PRODUCTION D'AMMONIAC PAR REFORMAGE DU GAZ NATUREL

6.2.1 REFORMAGE A LA VAPEUR DU GAZ NATUREL POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE

Les réactions suivantes ont lieu dans le reforming primaire:



La réaction de reformage est fortement endothermique et l'énergie nécessaire est assurée par la combustion du gaz naturel.

6.2.2 PRODUCTION D'AMMONIAC

La réaction principale de synthèse d'ammoniac est :



C'est-à-dire, le procédé de production de l'ammoniac peut être séparé en deux sous-processus :

- conversion des produits d'alimentation en hydrogène,
- conversion en ammoniac (commodité).

Les efficacités énergétique et exergétique peuvent être exprimés pour un tel processus comme :

$$\eta_{\text{energie-alimentation} \rightarrow \text{commodité}} = \left(\eta_{\text{energie-alimentation} \rightarrow \text{H}_2} \right) \left(\eta_{\text{energie-H}_2 \rightarrow \text{commodité}} \right) \quad (6-4)$$

$$\eta_{\text{exergie-alimentation} \rightarrow \text{commodité}} = \left(\eta_{\text{exergie-alimentation} \rightarrow \text{H}_2} \right) \left(\eta_{\text{exergie-H}_2 \rightarrow \text{commodité}} \right) \quad (6-5)$$

Où:

- Alimentation: c'est le gaz naturel (méthane) et l'eau,
- Commodité : c'est l'ammoniac produit.

6.2.3 RESULTATS

En considérant les hypothèses suivantes :

- la combustion se produit avec un excès d'air,
- le gaz naturel de synthèse est désulfuré,
- le gaz naturel synthèse est modelé en tant que méthane pur,
- l'air est composé de (en volume) : 79 % azote et 21 % oxygène,
- la température (T_0) et la pression (P_0) de référence sont prises égales à 25°C et 1 atmosphère, respectivement.

Rosen [63, 64] a obtenu les résultats suivants :

- Production d'hydrogène par Reformage à la vapeur du gaz naturel
 - Efficacité énergétique : 86 %
 - Efficacité exergétique: 78%
- Procédé de production d'ammoniac dans lequel le premier sous-processus est le **SMR**
 - Efficacité énergétique : 55 %
 - Efficacité exergétique : 46%

En utilisant ces résultats, les valeurs du deuxième terme de la partie droite des équations ci-dessus (6-4) et (6-5) peuvent être estimées et, en utilisant ces évaluations, les efficacités globales pour le procédé de production d'ammoniac dans lequel le premier sous-processus **n'est pas SMR** peuvent être également estimées.

6.3 PROCESSUS THERMOCHIMIQUE SOLAIRE

La dissociation thermique directe de l'eau (thermolyse de l'eau : réaction (6-6)), est pénalisée par le besoin d'une technique efficace pour séparer H_2 et O_2 afin d'éviter leur recombinaison et par le besoin d'une source de chaleur à très haute température

afin de réaliser un degré raisonnable de dissociation. La décomposition thermique de l'eau à 1600°C (1873 K) est de 0.1% [65], un avancement significatif de la décomposition de l'eau (de l'ordre de 10%) nécessite des températures supérieures à 2500K (15 % de décomposition à 2800K) et 50% à environ 4000°C (4273 K) [66].



Une façon de remédier au problème de la séparation d'hydrogène/oxygène consiste à les produire séparément par deux réactions différentes.

Par conséquent, la décomposition thermique de l'eau par la réaction (6-6) peut être réalisée directement à très haute température (thermolyse) soit indirectement à partir d'une série de réactions chimiques successives dont le résultat net est la réaction (6-6), cette dernière voie est dénommée «cycles thermochimiques».

Jusqu'à présent, plusieurs procédés de production d'hydrogène par cycles thermochimiques ont été étudiés ou encore à l'étude et l'expérimentation. Une caractéristique principale et commune à tout les procédés est le nombre d'étapes (réactions) utilisé. On distingue, essentiellement les procédés à deux, trois et quatre étapes. Sachant que plus le nombre des étapes augmentent plus on aura une augmentation des irréversibilités associées aux transferts de chaleur et la séparation des produits, il faut essayer de privilégier les procédés à deux étapes.

Parmi les procédés les plus prometteurs et qui a été retenu dans cette étude, semble être le procédé thermochimique solaire de production d'hydrogène par réduction de ZnO et oxydation de Zn.

6.3.1 DESCRIPTION DU PROCÉDE

Plusieurs aspects énergétiques et chimiques de la dissociation thermique de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été précédemment étudiés [67-73].

La première étape c'est la dissociation endothermique à très haute température (2300 K) pour obtenir à la sortie du réacteur un mélange gazeux composé d'oxygène et du zinc (Zn). La séparation de ce mélange gazeux afin d'obtenir du Zn solide et de l'oxygène s'effectue dans une trempe (refroidissement très rapide afin d'éviter la réaction inverse de formation de ZnO). On note ici que la chaleur de refroidissement est perdue dans l'atmosphère.

Après la séparation dans la trempe, le Zn solide obtenu, est mis en contact avec de l'eau dans un réacteur appelé hydrolyseur. La réaction du Zn et H₂O est

exothermique. La vapeur d'eau et le Zn liquide réagissent à environ 700 K pour donner du ZnO et de l'hydrogène. A la température ambiante le ZnO est à l'état solide ce qui permet la séparation naturelle de l'hydrogène et du ZnO . Le schéma de principe d'un tel procédé ainsi que les données nécessaires pour établir les bilans énergétique et exergetique sont données par la figure 6.1.

x : la fraction molaire

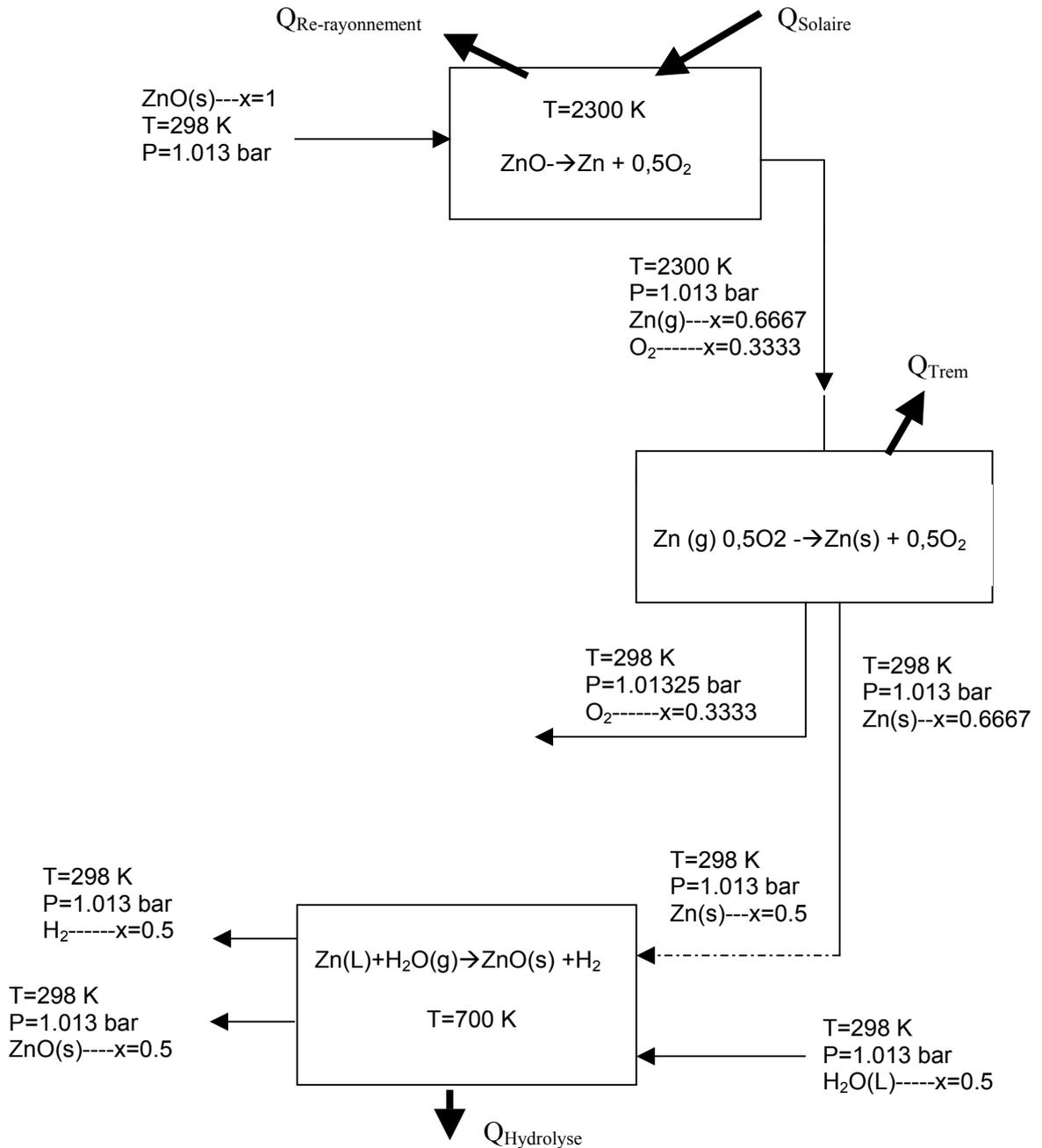


Figure 6.1: Schéma de principe de production d'hydrogène par réduction de ZnO et oxydation de Zn

6.3.2 LES REACTEURS CHIMIQUES SOLAIRES

Les réacteurs chimiques solaires utilisant l'énergie solaire fortement concentrés comportent habituellement l'utilisation d'une configuration, de type de récepteur-cavité bien isolée, conçue pour capturer efficacement le rayonnement solaire incident entrant par une petite ouverture figures 6-2 et 6-3 .

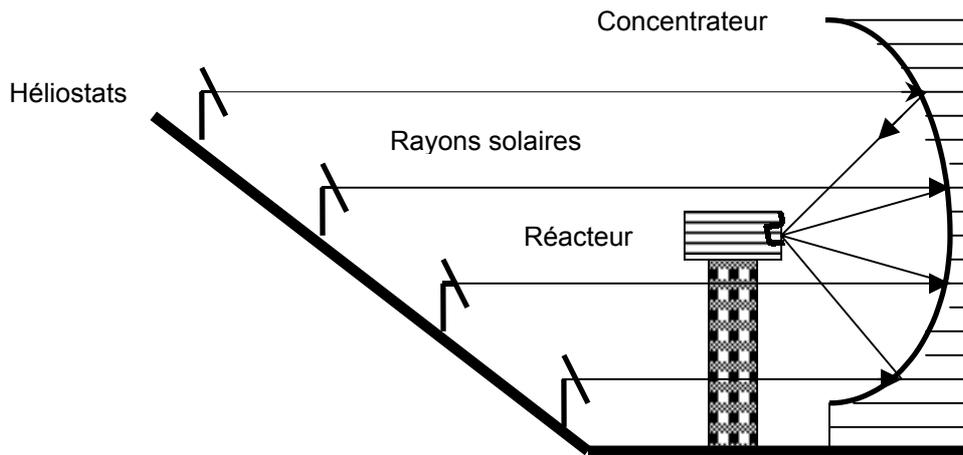


Figure 6.2 : Schéma de principe d'un concentrateur solaire de forme parabolique avec l'implantation des héliostats et l'emplacement du réacteur solaire [74]

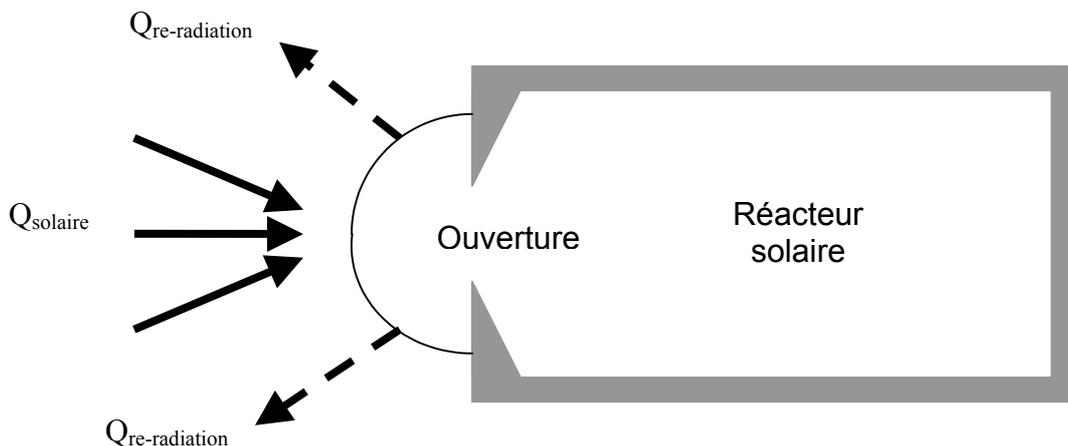


Figure 6-3: Réacteur solaire [67, 75, 76]

A cause des réflexions internes multiples, la fraction de l'énergie entrante absorbée par la cavité excède la surface d'absorption des murs intérieurs. Pour tenir compte

de ces phénomènes, l'efficacité d'absorption d'énergie solaire d'un récepteur-cavité a été introduite.

L'efficacité d'absorption d'énergie solaire d'un récepteur-cavité est définie comme étant le taux net auquel l'énergie solaire est absorbée divisé par l'énergie solaire venant du concentrateur. Pour un récepteur-cavité parfaitement isolé elle est donnée par [67, 75, 76]:

$$\eta_{\text{abs}} = \frac{(\alpha_s \cdot Q_{\text{ouv}} - \varepsilon \cdot A_{\text{ouv}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{react}}^4)}{Q_{\text{solaire}}} \quad (6-7)$$

Q_{solaire} : Puissance solaire venant du concentrateur

α_s : émissivité

Q_{ouv} : puissance interceptée par l'ouverture de surface A_{ouv}

ε : absorptivité

A_{ouve} : Surface de l'ouverture

σ : Constante de Stefan-Boltzman

T_{react} : Température du réacteur (récepteur-cavité)

Le premier terme du numérateur donne la puissance totale absorbée par le récepteur-cavité. (Q_{abs}). Le deuxième terme du numérateur donne la puissance perdue par re-rayonnement du récepteur-cavité. ($Q_{\text{re-rayt}}$)

$$Q_{\text{abs}} = \alpha_s \cdot Q_{\text{ouv}} \quad (6-8)$$

$$Q_{\text{re-rayt}} = \varepsilon \cdot A_{\text{ouv}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{react}}^4 \quad (6-9)$$

La différence entre Q_{abs} et $Q_{\text{re-rayt}}$ donne la puissance nette absorbée par le réacteur ($Q_{\text{react, nette}}$)

$$Q_{\text{react, nette}} = Q_{\text{abs}} - Q_{\text{re-rayt}} \quad (6-10)$$

L'équation (6-7) devient :

$$\eta_{\text{abs}} = \frac{Q_{\text{react, nette}}}{Q_{\text{solaire}}} \quad (6-11)$$

Q_{solaire} est déterminé par :

$$Q_{\text{solaire}} = \eta_{\text{coll}} \cdot A_{\text{coll}} \cdot I_S \quad (6-12)$$

Tel que :

η_{coll} : Coefficients qui tient compte des imperfections du système de collection de l'énergie solaire.

A_{coll} : Surface de collection de l'énergie solaire

I_S : Eclairement solaire incident normal.

Les possibilités du système de collecter et de concentrer l'énergie solaire en tenant compte des imperfections, sont souvent exprimées en termes du taux moyen de concentration du flux à travers une ouverture, normalisée à l'insolation normale du flux incident. Ce rapport est noté \tilde{C} et calculé par :

$$\tilde{C} = \frac{Q_{\text{ouv}}}{I_S \cdot A_{\text{ouv}}} \quad (6-13)$$

\tilde{C} : C'est un nombre sans dimensions (parfois on utilise l'unité «soleils»)

Les dimensions optimales de l'ouverture du récepteur-cavité joue un rôle très important pour maximiser la capture du rayonnement et réduire au maximum les pertes par re-rayonnement. Si on suppose que les dimensions de l'ouverture permettent de capturer tout le flux solaire concentré donc, nous auront : $Q_{\text{ouv}} = Q_{\text{solaire}}$.

La combinaison des équations (6-7) et (6-13) donne :

$$\eta_{\text{abs}} = \left(\alpha_S - \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{react}}^4}{I_S \cdot \tilde{C}} \right) \quad (6-14)$$

En faisant encore l'hypothèse simplificatrice : $\alpha_S = \varepsilon = 1$ (le récepteur-cavité est un corps noir parfaitement isolé), l'équation (6-14) devient :

$$\eta_{\text{abs}} = \left(1 - \frac{\sigma \cdot T_{\text{react}}^4}{I_S \cdot \tilde{C}} \right) \quad (6-15)$$

La partie du rayonnement solaire perdu par re-rayonnement est calculée par :

$$Q_{\text{Re-rayonnement}} = Q_{\text{Solaire}} (1 - \eta_{\text{abs}}) = Q_{\text{réacteur.nette}} \left(\frac{1}{\eta_{\text{abs}}} - 1 \right) \quad (6-16)$$

L'efficacité globale idéale du système de concentration et du récepteur-cavité est calculée par :

$$\eta_{G,\text{ideal}} = \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{\sigma \cdot T_{\text{react}}^4}{I_s \cdot \tilde{C}} \right) \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (6-17)$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (6-18)$$

η_{Carnot} : C'est le rendement de Carnot d'une machine thermique fonctionnant entre une source froide à la température T_0 et la source chaude à une température T .

L'équation (6-17) permet de calculer l'efficacité maximale qui pourrait être obtenue pour un processus chimique solaire idéal qui absorbe de la chaleur à partir d'une source à une température très élevée (T), et rejette de la chaleur à une source de chaleur à une température faible (c'est l'environnement à une température de $T_0=298$ K). Pour un système solaire la température réelle de la source chaude c'est la température de la surface du soleil ($T=5800$ K) d'ailleurs cela permet de comparer la performance des différents processus solaires.

Le réacteur chimique solaire travail à une température intermédiaire entre la température de la source chaude (soleil) et la température de la source froide (environnement), de tel gradients de température introduits des irréversibilités. Le résultat c'est :

$$\eta_G < \eta_{G,\text{ideal}} < \eta_{\text{Carnot}} \quad (6-19)$$

η_G : C'est le rendement global du système.

6.3.3 ETABLISSEMENT DU BILAN EXERGETIQUE

Les efficacités énergétique et exergetique sont déterminées comme étant le rapport de l'énergie (l'exergie) des produits d'entrée à l'énergie (l'exergie) des produits de sortie.

Le bilan exergetique d'un système ouvert peut s'écrire :

$$E_w = -W - P_0 \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt}(U + P_0 V - T_0 S) + \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j + \sum_j m_j \cdot e_{xj} - \text{Exd} \quad (6-20)$$

E_w : éxergie associée à l'échange de puissance mécanique

$-\frac{d}{dt}(U + P_0 V - T_0 S)$: Terme d'accumulation d'éxergie

$\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j$: éxergie associée à l'échange de chaleur entre la source à T_j et le système

$\sum_j m_j \cdot e_{xj}$: représente les flux d'éxergie entrant/sortant via les transferts de masse

Exd: éxergie détruite par le système

En régime permanent et on négligeant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle l'équation (6-20) se réduit à:

$$E_w = -W = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j + \sum_j m_j \cdot e_{xj} - \text{Exd} \quad (6-21)$$

Tel que :

e_j : éxergie spécifique du constituant j échangé avec l'extérieur

$$e_j = h_j - T_0 \cdot s_j \quad (6-22)$$

h_j : Enthalpie du constituant j du mélange

$$h_j = h_{fj}^0 + \int_{T_0}^T C_{pj} \cdot dT + \int_{P_0}^P \left[v - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \cdot T \right] \cdot dP \quad (6-23)$$

s_j : Entropie du constituant j du mélange

$$s_j = s_j^0 + \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} C_{pj} - R \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \cdot dP \quad (6-24)$$

T_0 et P_0 température et pression de référence.

s_j^0 : Entropie standard à T_0 .

h_{fj}^0 : Enthalpie standard de formation à T_0 .

6.3.4 CALCUL DES EFFICACITES ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE

- **L'efficacité énergétique est calculée par [63, 64]:**

$$\eta_{\text{energie}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot \text{PCS}_{\text{H}_2}}{Q_C} \quad (6-25)$$

\dot{m} : Le débit massique de l'hydrogène produit, [Kg/s]

PCS_{H_2} : Pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène ($\text{PCS}_{\text{H}_2} = 141860 \text{ KJ/Kg}$)

Q_C : énergie absorbée par le système ($Q_C = Q_{\text{solaire}}$), [KW]

- **L'efficacité exergetique est calculée par:**

Si on considère que l'exergie consommée par le système est $Q_C \cdot \theta_C$ alors, le rendement exergetique sera :

$$\eta_{\text{exergie}} = \left(1 - \frac{E_{\text{xd}}}{E_{\text{xC}}}\right) = \left(1 - \frac{E_{\text{xd}}}{Q_C \cdot \theta_{\text{Carnot}}}\right) = (1 - N_{\text{exergie}}) \quad (6-26)$$

Q_C : La chaleur consommée (Q_{solaire})

θ_{Carnot} : Facteur de Carnot (efficacité de Carnot)

$$\theta_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (6-27)$$

T : Température de la source chaude (T_{soleil}).

E_{xd} : exergie détruite le long du procédé

E_{xC} : exergie consommée

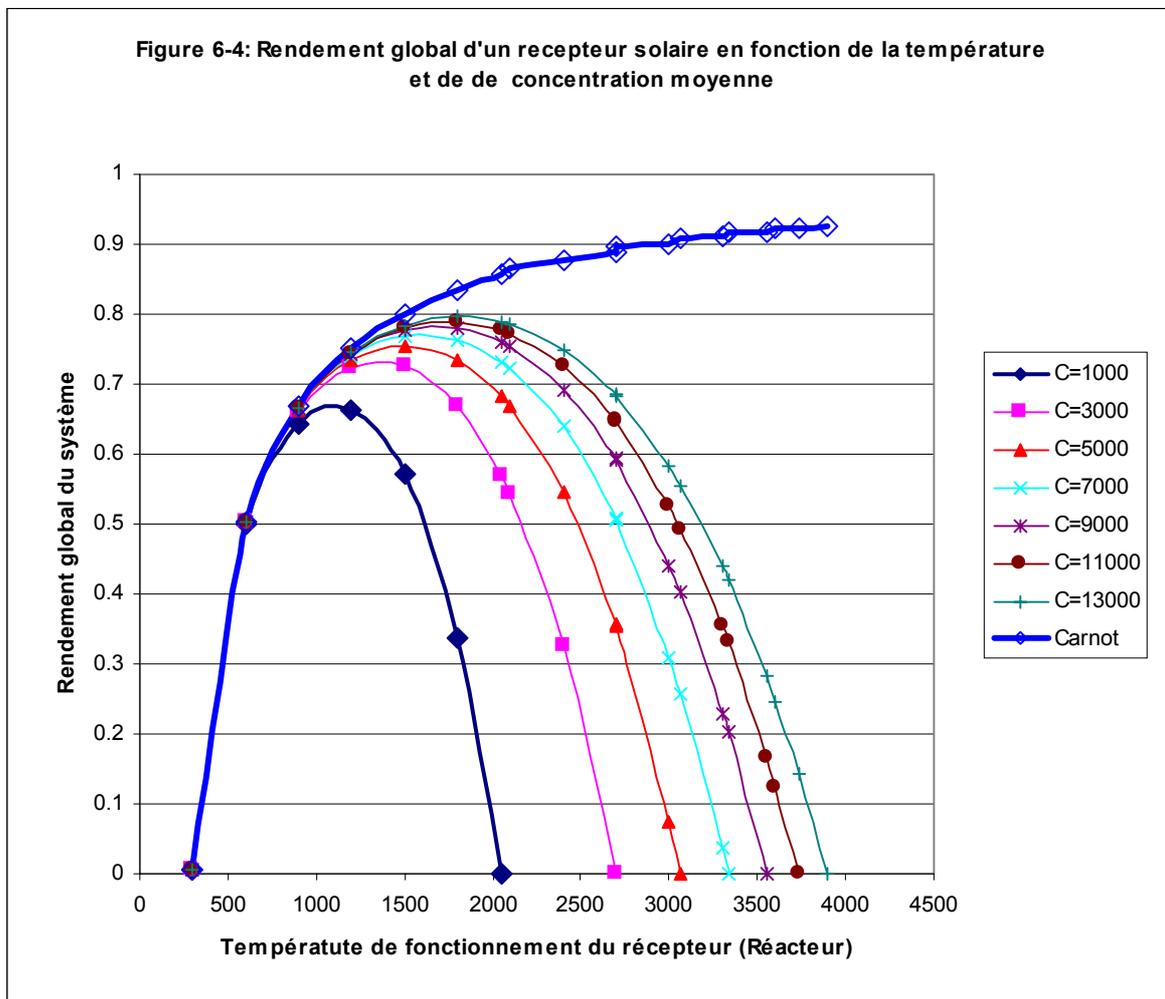
N_{Exergie} : Nombre d'exergie

6.4 RESULTATS

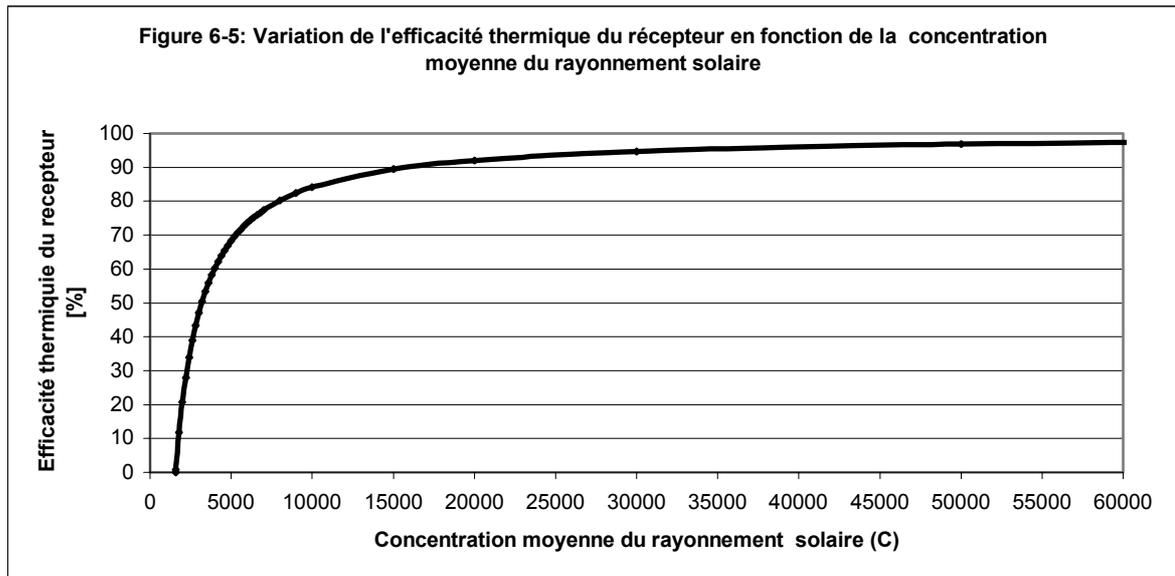
6.4.1 VARIATION DE L'EFFICACITE THERMIQUE DU RECEPTEUR

La représentation des valeurs de l'efficacité globale du récepteur-cavité en fonction de la température et la concentration moyenne permet d'obtenir la figure 6-4. Le rendement de Carnot est représenté aussi dans cette figure.

On remarque que pour chaque valeur de \tilde{C} , l'efficacité globale présente une valeur maximale. Par exemple pour $\tilde{C}=5000$, l'efficacité globale maximale est de 0.755 qui correspond à une valeur de la température du récepteur-cavité de 1500 K.



La figure 6.5 présente la variation de l'efficacité d'absorption d'énergie solaire du récepteur (efficacité thermique du récepteur) en fonction de la concentration moyenne du rayonnement pour une température du récepteur de 2300 K.



On remarque que pour avoir 2300 K au niveau du récepteur avec une efficacité thermique du récepteur de 70 à 85 % il faut avoir une concentration moyenne comprise entre 5000 et 10000. Au-dessus de 10000 la variation de l'efficacité thermique du récepteur est très faible. Au-dessous de 5000, la diminution de cette efficacité est très grande pour atteindre des valeurs inacceptables.

6.4.2 RESULTATS DE L'ANALYSE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE

Dans la première partie de cette étude, une analyse sera faite pour une efficacité thermique du récepteur égale à 70 %. On suppose aussi qu'il n'y a pas de formation de ZnO dans la trempe par réaction inverse.

Dans la deuxième partie de cette étude une analyse du procédé en faisant varier l'efficacité thermique du récepteur et le taux de formation de ZnO dans la trempe est faite.

On considère aussi que le taux de dissociation de ZnO dans le réacteur et la réaction d'oxydation de Zn dans l'hydrolyseur sont de 100%. En effet les calculs des compositions chimiques à l'équilibre on utilisant les constantes d'équilibres de la réaction de réduction de ZnO [68] et de la réaction d'oxydation de Zn [77] respectivement, ont montré que les taux de conversion de ZnO et H₂O sont très proches de 100% pour une températures de 2300 K au niveau du réacteur de conversion de ZnO et une température de 700 K au niveau de l'hydrolyseur.

Hypothèses:

- ZnO est chauffé dans le réacteur jusqu'à 2300 K. l'équilibre chimique est atteint à l'intérieur du réacteur.
- une efficacité thermique du récepteur égale à 70 %
- le réacteur est parfaitement isolé par conséquent on néglige les pertes de chaleur par convection et rayonnement.
- Le débit d'entrée de ZnO au réacteur est 1 mol/s, et est égal à celui de l'alimentation l'hydrolyseur en H₂O.
- Les produits de conversion de ZnO, à savoir Zn(g) et O₂ sont refroidis rapidement jusqu'à 298 K dans la trempe. Dans la trempe la composition du mélange reste inchangée (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de formation de ZnO par réaction inverse).
- La chaleur sensible et latente dégagée lors du refroidissement du mélange gazeux dans la trempe est perdue vers l'atmosphère extérieure.
- Après la trempe le mélange obtenu de Zn (solide) et O₂ (gaz) se sépare naturellement.
- La vapeur d'eau et le Zn liquide réagissent à environ 700K dans l'hydrolyseur,
- La chaleur dégagée dans l'hydrolyseur, est perdue vers l'atmosphère extérieure.

L'application de l'équation (6-20) ainsi que le premier principe de la thermodynamique aux divers éléments : le réacteur, la trempe et le hydrolyseur nous ont permis de calculer l'exergie détruite ainsi que les efficacités énergétiques et exergétique du processus.

Les résultats de l'analyse énergétique et exergétique du procédé, pour le système proposé précédemment (figure 6.1) sont donnés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1: Résultats de l'analyse exergétique et énergétique du procédé de production d'hydrogène par réduction et oxydation de Zn

Équipement	Réacteur solaire			Trempe	Hydrolyseur
	$\eta_{abs} = 70\%$				
	$Q_{reacteur,net}$	$Q_{re-radiation}$	$Q_{solaire}$		
Quantité de chaleur Absorbée ou dégagée [KW]	558.4	239.3	797.7	-208	-64.6
Exergie détruite [KW]	289.6			146.7	83.3
Pourcentage de l'exergie détruite dans chaque équipement [%]	55.8			28.2	16.0
Exergie totale détruite [KW]	519.6				
Efficacité Energétique [%]	$\eta_{energie} = 35.6$				
Efficacité Exergétique [%]	$\eta_{exergie} = 31.3$				
Efficacité de Carnot [%]	$\theta_{Carnot} = 94.8$				

6.4.3 VARIATION DE L'EXERGIE DETRUIE EN FONCTION DU TAUX DE FORMATION DE ZnO DANS LA TREMPÉ

On considère qu'au niveau de la trempe il y a une recombinaison partielle de O₂ et de Zn pour former du ZnO.

Soit Y le taux de formation de ZnO formé par la réaction :

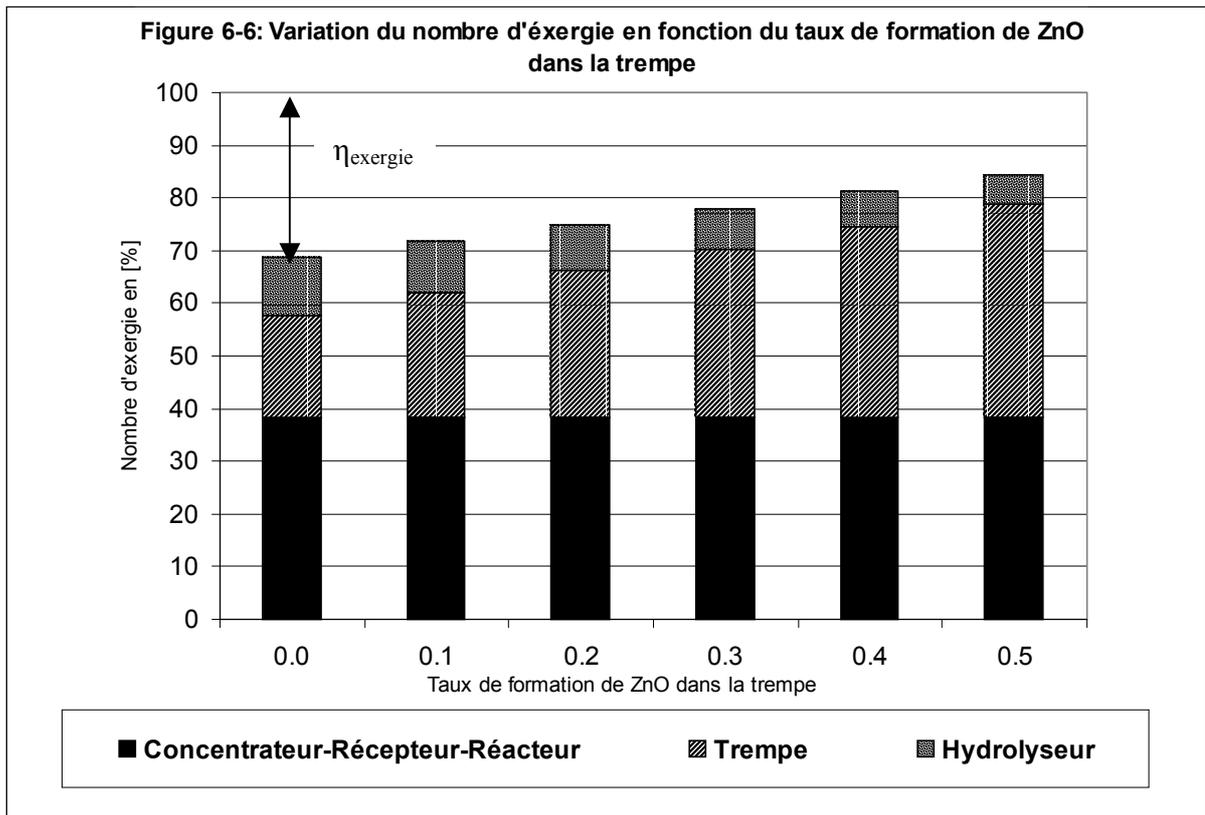


Les résultats de l'analyse exergétique en fonction du taux de recombinaison de Zn et O₂ dans la trempe (pour un $\eta_{abs} = 70\%$) sont donnés dans le tableau 6-2.

Tableau 6.2: Résultats de l'analyse exergétique en fonction du taux de recombinaison de Zn et O₂ dans la trempe.

Y		Réacteur	Trempe	Hydrolyseur	Exergie détruite totale [KW] Nombre d'exergie en %	Rendement exergétique [%]
0.0	Exd [KW]	289,6	146,7	83,3	519,6	31,3
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	19,38	11,01	68,7	
0.1	Exd [KW]	289,6	178,8	75,00	543,4	28,2
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	23,62	9,91	71,8	
0.2	Exd [KW]	289,6	211,0	66,7	567,3	25,0
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	27,88	8,81	75,0	
0.3	Exd [KW]	289,6	242,9	58,3	590,8	21,9
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	32,09	7,71	78,1	
0.4	Exd [KW]	289,6	274,9	50,00	614,5	18,9
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	36,33	6,61	81,1	
0.5	Exd [KW]	289,6	306,9	41,7	638,2	15,7
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	40,56	5,51	84,3	
0.6	Exd [KW]	289,6	339,8	33,3	661,9	12,5
	Nombre d'exergie détruite [%]	38,27	44,79	4,40	87,5	

La figure 6-6 nous permet de lire directement le nombre d'exergie détruite dans chaque équipement ainsi que le rendement exergétique du procédé en fonction du taux de formation de ZnO dans la trempe par réaction inverse de Zn et O₂.



6.4.4 VARIATION DE L'EXERGIE DETRUIE EN FONCTION DE L'EFFICACITE THERMIQUE DU RECEPTEUR

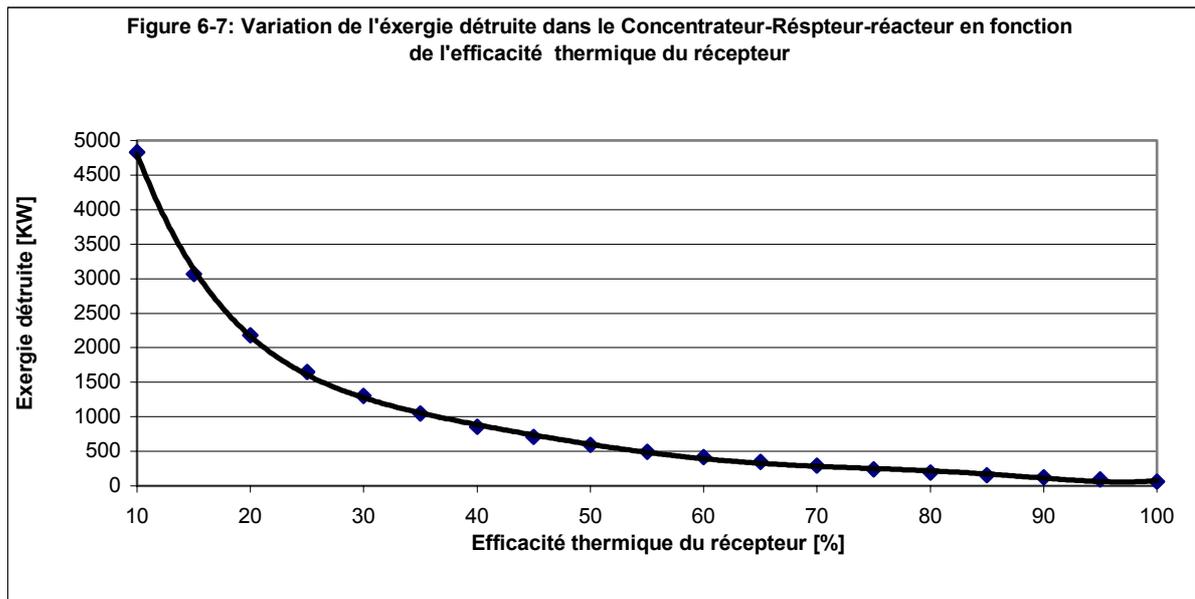
Les résultats de l'analyse exergétique lorsqu'on fait varier l'efficacité thermique du récepteur « η_{abs} » pour un taux de recombinaison de Zn et O₂ dans la trempe (Y=0) sont donnés dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3: Variation de l'exergie détruite et du rendement exergétique du procédé en fonction de l'efficacité thermique du récepteur

η_{abs} [%] Efficacité thermique du récepteur	Exergie détruite En [KW]	$\eta_{exergie}$ en [%] Rendement exergétique du procédé
10	4830,3	4,5
20	2181,6	9,0
30	1298,7	13,4
40	857,2	17,9
50	592,9	22,4
60	415,7	26,9
70	289,6	31,3
80	195,0	35,8
90	121,4	40,3
100	62,6	44,8

La figure 6-7 montre la variation de l'exergie détruite du concentrateur-récepteur-réacteur en fonction de la variation de l'efficacité thermique du récepteur.

L'exergie détruite dans le concentrateur-récepteur-réacteur dépend largement de l'efficacité thermique du récepteur. Cette variation est exponentielle. On déduit que pour minimiser la destruction de l'exergie dans le récepteur il faut au moins avoir une efficacité thermique du récepteur égale à 60 %.



D'après les figures 6-6 et 6-7, on peut dire qu'un rendement exergetique acceptable peut être obtenu pour une valeur de l'efficacité thermique du récepteur comprise entre 65 et 85% et un taux de formation de ZnO dans la trempe inférieur à 10%.

6.4.5 ANALYSE EXERGETIQUE DU SYSTEME: CONCENTRATEUR-RECEPTEUR-REACTEUR

L'exergie détruite au niveau du concentrateur-récepteur-réacteur représente à elle seule plus de 50 % de l'exergie détruite dans le procédé (tableaux 6-1 et 6-2). Une analyse exergetique du système en séparant le concentrateur-recepteur d'une part et le réacteur (réaction chimique) d'autre part va nous permettre de localiser la source principale d'irréversibilité.

- **Système concentration et réception de l'énergie solaire :**

L'exergie détruite Exd_{S-R} est calculée par :

$$Exd_{S-R} = Q_{\text{solaire}} \left(\frac{T_0}{T_{\text{recepteur}}} - \frac{T_0}{T_S} \right) + Q_{\text{re-rayt}} \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{recepteur}}} \right) \quad (6-29)$$

- **Réacteur chimique (réaction chimique) :**

L'exergie détruite Exd_{Reacteur} est calculée par :

$$Exd_{\text{Reacteur}} = Q_{\text{reacteur,nette}} \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{recepteur}}} \right) + \sum_i m_i \cdot e_i \quad (6-30)$$

Pour : $T_s = 5800 \text{ K}$

$T_{\text{reacteur}} = T_{\text{recepteur}} = 2300 \text{ K}$

$Q_{\text{reacteur,nette}} = 558,4 \text{ KW}$

$\eta_{\text{abs}} = 70\%$

On obtient les résultats du tableau 6.4.

Tableau 6.4 : Exergie détruite au niveau du concentrateur-récepteur-réacteur

		Exergie détruite [KW]	Pourcentage de l'exergie détruite [%]
Exergie détruite dans la partie (concentrateur-récepteur) :	Exd_{S-R}	270,7	93,5
Exergie détruite dans la partie (Réacteur) :	Exd_{reacteur}	18,9	6,5
Exergie détruite totale dans le (Concentrateur-Récepteur-Réacteur) :	Exd_T	289,6	100

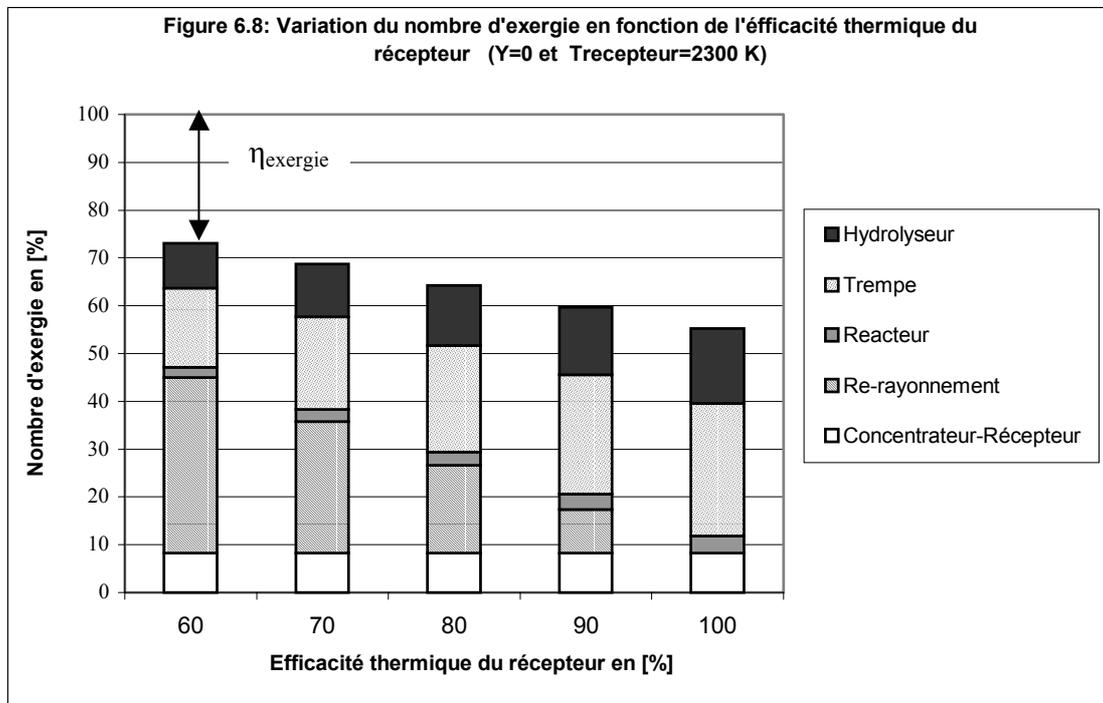
On remarque que la partie concentration-réception est responsable de la plus grande quantité d'exergie détruite.

Donc, si on veut diminuer l'exergie détruite, il faut améliorer les performances de la partie concentration-réception.

Le tableau 6.5 et la figure 6-8 montrent la variation du nombre d'exergie en fonction de l'efficacité thermique du récepteur. Là aussi on remarque que c'est les pertes par re-rayonnement qui sont responsable de la plus grande partie de l'exergie détruite.

Tableau 6.5 : Variation du nombre d'exergie en fonction de l'efficacité thermique du récepteur

Efficacité thermique du récepteur en [%]	Nombre d'exergie en [%]				
	Concentrateur-Récepteur	Re-rayonnement	Reacteur	Trempe	Hydrolyseur
60	8,2	36,7	2,1	16,6	9,4
70	8,2	27,5	2,5	19,4	11,0
80	8,2	18,4	2,9	22,2	12,6
90	8,2	9,2	3,2	24,9	14,2
100	8,2	0,0	3,6	27,7	15,7



6.5 EFFICACITÉS GLOBALES POUR LA PRODUCTION D'AMMONIAC

Les efficacités globales pour le procédé de production d'ammoniac dans lequel le premier sous-processus (production d'hydrogène) est un processus thermochimique solaire, peuvent être estimées :

- Efficacité énergétique: 22.7%.
- Efficacité d'exergétique: 18.4%

Bien que les efficacités énergétique et exergétique de ce procédé solaire de production d'ammoniac soient relativement basses comparées au procédé classique, Il est caractérisé par les avantages suivants :

- la réduction très significative de l'énergie primaire utilisée pour la production de l'hydrogène,
- élimination presque totale des gaz participant au réchauffement de la planète (CO₂, NO_x...).

6.5 CONCLUSIONS

L'analyse exergétique de la production d'hydrogène à partir de l'eau en utilisant le processus thermo-chimique solaire basé sur des réactions redox de Zn/ZnO montre l'importance de ce processus ce qui pourrait être un procédé alternatif au procédé classique de la production d'hydrogène par la reformage à la vapeur du gaz naturel (SMR).

L'étude de la variation du taux de formation de ZnO dans la trempe ainsi que la variation de l'efficacité thermique du récepteur η_{abs} a permis d'analyser la variation de l'exergie détruite dans la trempe et dans l'hydrolyser et la variation de l'efficacité exergétique du processus. Les résultats suivants sont obtenus :

- Un taux de formation de ZnO dans la trempe jusqu'à 10% est acceptable.
- Une efficacité thermique du récepteur η_{abs} de 60% à 80% est souhaitée.

La partie concentration-réception est responsable de la plus grande quantité d'exergie détruite. Elle représente approximativement 94 % de toute l'exergie détruite dans le processus (pour une température du réacteur chimique de 2300 K).

L'ammoniac peut être produit en utilisant l'énergie solaire concentrée avec une efficacité exergétique du processus d'environ 19 %.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

INTRODUCTION

Pour exécuter une action thermodynamique d'analyse et d'optimisation du processus de production de gaz de synthèse (hydrogène), par vaporeformage du gaz naturel, un grand nombre de données est exigé. Cependant, dans la littérature, les données expérimentales sont habituellement disponibles à certaines conditions de fonctionnement seulement. Ainsi, la simulation a été effectuée pour obtenir les données exigées.

RESUME DES RESULTATS

La première série de résultats concerne la validation du modèle proposé. La concordance entre les résultats de la simulation et les données industrielles a permis de prouver la fiabilité de notre simulation.

La deuxième série de résultats concerne l'analyse (la simulation) du reforming primaire en fonction des paramètres suivants :

- la température du mélange réactionnel à l'entrée du tube porte catalyseur 'Te',
- la température de sortie des produits 'Ts',
- la pression 'P',
- le rapport vapeur/carbone (V/C) 'Z',
- le débit de la vapeur d'eau à l'entrée du tube porte catalyseur 'Mg'
- le débit du gaz naturel à l'entrée du tube porte catalyseur 'Me'.

Cette analyse concerne:

- la composition du gaz à la sortie du reforming primaire,
- la quantité d'hydrogène produite
- la quantité de chaleur nécessaire pour la réaction de reformage dans un tube catalytique

L'analyse a été faite pour des conditions normales et extrêmes de fonctionnement des fours de reformage.

La troisième série de résultats concerne le développement de corrélations permettant le calcul direct de la quantité d'hydrogène et la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire.

La quatrième série de résultats concerne l'influence de la hauteur, l'épaisseur de paroi et le diamètre intérieur d'un tube, la distribution du flux de chaleur ainsi que la distribution de la température des parois des tubes sur les performances d'un tube de reforming primaire

La cinquième série des résultats concerne l'analyse énergétique et exergétique de la production d'hydrogène par un procédé thermochimique solaire (par réduction et oxydation de Zn). L'efficacité énergétique et exergétique de ce procédé thermochimique solaire sont comparées à celles des procédés classiques de production d'hydrogène par reformage du gaz naturel pour la production de l'ammoniac.

CONCLUSIONS

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.

* La température du mélange réactionnel à l'entrée du tube porte catalyseur 'Te', n'influe ni sur le pourcentage du méthane non converti dans le mélange sec à la sortie du four de reformage ni sur la quantité d'hydrogène produite. Par contre la variation de 'Te' influe directement sur la quantité de chaleur échangée lors du processus de reformage, d'ailleurs cette variation est linéaire, par conséquent la récupération de chaleur dans la zone de convection du reforming primaire est très importante et contribue directement à l'augmentation de l'efficacité du processus de reformage.

Deux corrélations ont été développées, l'une pour calculer la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire et la deuxième pour calculer la quantité d'hydrogène produite. Les résultats obtenus par les corrélations sont en très bon accord avec les données industrielles (expérimentales).

Une valeur constante de T_p donne à l'entrée du tube des valeurs du flux maximum très élevées ce qui pourrait être une contrainte thermique pour le matériau du tube. Cet effet devient encore plus important lorsque « Z » augmente. Néanmoins ce profil permet d'avoir presque le même taux de conversion de méthane à la sortie du tube que le profil de température de paroi dit variable.

Une variation linéaire de la température de la paroi, permet d'avoir un flux relativement faible et presque constant le long du tube. L'inconvénient de cette distribution et le pourcentage du méthane non converti à la sortie du tube.

Le méthane non converti est légèrement plus élevé pour le profil de température de paroi constante et variable comparée à celui lorsque une variation linéaire de T_p est adoptée.

Pour tous les cas étudiés un rendement acceptable d'un tube de reforming primaire est obtenu pour une longueur du tube comprise entre 9 et 13 m.

Pour tous les cas étudiés et pour les trois paramètres analysés suivants : pourcentage du méthane non converti, Hydrogène produit et la quantité de chaleur utilisée, le rendement d'un tube de reforming primaire augmente avec l'augmentation du diamètre intérieur pour atteindre des valeurs constantes lorsque le diamètre intérieur atteint une valeur d'environ 11 à 12.5 cm. Cela est valable pour des épaisseurs de paroi de tube variant de 1 cm à 4 cm et un rapport : vapeur d'eau - carbone « Z » variant de 3 à 5.

Le rendement d'un tube de reforming primaire augmente avec la diminution de l'épaisseur « e ».

Pour un diamètre donné, la variation du flux maximum varie très peu avec la variation de l'épaisseur « e » et du rapport : vapeur d'eau – carbone « Z ». Ce flux maximum diminue avec la l'augmentation du diamètre.

Un diamètre intérieur variant de 11 à 12.5 cm est souhaitable afin d'éviter toute contrainte thermique.

L'analyse exergétique de la production d'hydrogène à partir de l'eau en utilisant le processus thermo-chimique solaire basé sur des réactions redox de Zn/ZnO montre l'importance de ce processus ce qui pourrait être un procédé alternatif au procédé classique de la production d'hydrogène par le reformage à la vapeur du gaz naturel (SMR).

L'ammoniac peut être produit en utilisant l'énergie solaire concentrée avec une efficacité exergétique du processus d'environ 19 %.

RECOMMANDATIONS

- Il est évident que la problématique d'un thème de recherche de ce type reste toujours inachevée et à la recherche de résultats encore plus raffinés et validés par plusieurs méthodes (résultats expérimentaux, résultats industrielles,...) reste un objectifs à atteindre.
- Bien que l'hydrogène puisse être produit à partir d'une grande variété de ressources en utilisant une gamme de différentes technologies, le gaz naturel est généralement préféré et restera dans un proche avenir la matière de base principale pour la fabrication de l'hydrogène utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. Le reformage à la vapeur pour la conversion de gaz naturel est vue en tant qu'une des technologies principales pour la production d'hydrogène, mais il serait préférable de chercher d'autres procédés de fabrication de l'hydrogène qui consomment moins de chaleur et produisent moins de gaz polluant tel que les procédés thermochimique solaire

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.J. Dunn, J. Yustos and I.M. Mujtaba : preliminary optimization of a Top-Fired primary steam reformer using gPROMS. 6th World Congress of chemical Engineering. Melbourne (2001)
- [2] E. S. Wagner, G. F. Froment : Steam Reforming Analyzed. Hydrocarbon Process. (1992), 71, pp. 69-71.
- [3] S. S. E. H. Elnashaie, A. M. Adris, : A. S. Al-Ubaid, M. A. Soliman : On the Nonmonotonic Behavior of Methane Steam Reforming Kinetics. Chem. Eng. Sci. (1990), 45, pp. 491-501;
- [4] J. Xu, G.F. Froment : Methane steam reforming, methanation and water gas shift : I. Intrinsic kinetics. AIChE Journal, (1989), 35 (1), pp. 88-96.
- [5] 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. 358-364.
- [6] C.P. Singh et D. N. Saraf : Simulation of side fired steam hydrocarbon reformers. Ind. Eng. Chem , Process Des. Dev. (1979), 18, pp 1-7.
- [7] Rapports techniques de production 1982 à 2000. Service Technique, Unité ASMIDAL (Complexe des Engrais Azotés). ARZEW- ALGERIE.
- [8] <http://www.efma.org/publications/BAT%202000/bat01/booklet1.pdf>
- [9] http://europa.eu.int/comm/energy_transport/atlas/htmlu/autointro.html
- [10] M. Appl. : Ammonia, Methanol, Hydrogen, Carbonmonoxide. Modern Production Technologies. British Sulphur Publishing, (1997)
- [11] A. Chauvel : Procédés de Pétrochimie. Tome 1, Édition Technip, 2^{ème} Édition, (1985).
- [12] W. Gerhartz : Encyclopedia of industrial chemistry. Vol. A2, Edition V.C.H, (1985).
- [13] K. Andreassen : Hydrogen production by electrolysis. Hydrogen pow. Theoretical and Engineering solutions. Kluwer Academic Publishers (1998,), The Netherlands.
- [14] http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/indicators/ind_reserves.asp
- [15] <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch08/bgdocs/b08s01.pdf>
- [16] J. N. Armor : The multiple roles for catalysis in the production of H₂ Applied catalyst A, (1999), 176, pp. 159-176

- [17] T. Numaguchi, K. Shoji, S. Yoshida : Hydrogen effect on α -Al₂O₃ supported Ni catalyst for steam methane reforming reaction. *Applied Catalysis A*, 133 (1995) pp. 241-262
- [18] J. P. Mazaud : Production de gaz de synthèse. *Technique de l'ingénieur* (1996.), J 5.480 pp 1-21.
- [19] J. Lambert, M.I Ssorin, J. Paris : Analysis of oxygen-enriched combustion for steam methane reforming (SMR). *Energy* (1997), 22(8), pp. 817-825
- [20] M. Levent, G. Budak, A. Karabulut : Estimation of concentration and temperatures profiles for steam methane reforming reaction in a porous catalyst. *Fuel processing Technology* (1998), 55, pp. 251-263.
- [21] M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor, J.R.H. Ross : Syngas Production from natural gas using ZrO₂- supported metals *Catalysis Today* (1998), 42, pp. 225-232.
- [22] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner : Reforming of natural gas - Hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems., *Journal of Power Sources* (2002), 105, pp. 202-207.
- [23] J. R. Rostrup-Nielsen syngas in perspective : *Catalysis Today* (2002), 71, pp. 243–247.
- [24] H. M.S. Lababidi, I. M. Alatiqi, J. Nayfeh : Energy retrofit study of an ammonia plant, *Applied, Thermal Engineering* (2000), 20, pp. 1495-1503
- [25] J.R.H. Ross, A.N.J Van Keulen, M.E.S Hegarty, K. Seshan : The catalytic conversion of Natural gas to useful products. *Catalysis Today* (1996), 30, pp. 193-196
- [26] S.C. Tsang, S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. : Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas *Catalysis Today* (1995), 23, pp. 3-15
- [27] E.M. Assaf, C.D.F. Jesus and J.M. Assaf : Mathematical modelling of methane steam reforming in membrane reactor. An isothermal model. *Braz. J. Chem. Eng.* (1998), 15 (2) , pp.
- [28] P. Trambouse : Réacteurs chimiques II. *Technologie Technique de l'ingénieur* (1998). J 4.020 pp. 1-32
- [29] R. H. Perry, D. W. Green : *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. McGraw Hill, USA, (1997)
- [30] N. Muradov : Thermocatalytic CO₂-Free Production of hydrogen from hydrocarbon fuels. *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535*
- [31] M. H. Hyman : Simulate Methane Reformer Reactions. *Hydrocarbon Process.* (1968), 47, pp. 131-145.

- [32] M. Levent; D. J. Gunn, M. A. El-Bousiffi : Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic micro-reactor International Journal of Hydrogen Energy (2003), 28, pp. 945– 959
- [33] M. P. Nielsen and S. K. Kær : Modeling a PEM fuel cell natural gas reformer ECOS 2003.
- [34] L. Nummedal, A. Rosjorde, E. Johannessen, S. Kjlstrup : Second law optimization of a tubular steam reformer Chemical Engineering and Processing 44 (2005) PP -429-440.
- [35] Y. Ding, E. Alpay : Adsorption-enhanced steam methane reforming Chemical Engineering Science (2000), 55, pp. 3929-3940
- [36] G. Xiu, P. LI, A. E. Rodrigues : Adsorption-enhanced steam-methane reforming with intraparticule diffusion limitations. Chemical Eng. Journal (2003), 95, pp. 83-93
- [37] M.V. Twigg Catalyst handbook , 2nd ed. London: Wolfe publishing LTD, (1989).
- [38] K. Hou, R. Hughes : The kinetics of methane steam reforming over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal (2001), 82, pp. 311-328.
- [39] 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.
- [40] De Groote : Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. Applied catalyst A (1996),138, pp. 245-264.
- [41] J. Xu; G. F. Froment, Methane Steam Reforming. II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. AIChE J. (1989), 35, pp. 97-115.
- [42] 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.
- [43] A. Al-Ubaid, E.E. Wolf, Steam reforming of methane on reduced non stoichiometric nickel aluminate catalysts. Applied Catalyst (1988), 40 pp. 73-89.
- [44] D. Allen, E. Gerhard, Jr M. Linkins : Kinetics of the methane–steam reaction. Ind Eng Chem Process Des Dev . (1975),14(3) pp. 256-267.
- [45] Manuel technique d'utilisation (documentations) de l'unité (II) de production d'ammoniac. Service Technique, Unité ASMIDAL (Complexe des Engrais Azotés) ARZEW - ALGÉRIE
- [46] R. B. Bird W. E. Stewart and E. N. Lightfoot. :Transport Phenomena. John Wiley Editon - New York (1960).

- [47] J. Vidal : Thermodynamique. Application au Génie Chimique et à l'industrie pétrolière. Editions Technip - Paris (1997).
- [48] M. W. Jr. Chase : NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, (1998), pp. 1-1951.
- [49] J. Chao : Ideal gas thermodynamic of ethane and propane. J. Phys. Chem. Ref. Data, (1944), 36, pp 829-831.
- [50] D.W. Scott : Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substances. Properties of Hydrocarbons, C1 through C10 in the ideal gas state from 0 to 1500 K. U.S. Bureau of Mines, Bulletin 666 (1974).
- [51] S.S.Chen : Thermodynamics properties and isomerisation of n-butane and isobutane, J. Phys. Chem. Ref. Data, (1975), 4, pp. 829-869.
- [52] I. Moukhlenov , A. Gorstein, E Toumarkina, V. Tambovtseva : Principe de la technologie chimique . Edition Mir- Moscou (1986).
- [53] B. Demidovitch , et I Maron : Elements de calcul numérique. MIR MOSCOU (1979).
- [54] M. BAKHVALOV : Méthodes numériques. Edition MIR MOSCOU (1984).
- [55] J.P. Nougier : Méthodes de calcul numériques. Masson, Paris (1985).
- [56] AMMONIA, Max Appl, edition (2003).
- [57] P.M. Plehiers et G. F. Froment : Coupled simulation of heat transfer reaction in steam reforming furnace. Chem. Eng. Technology. (1989), 12, pp 20-28.
- [58] I. Dybkjaer : Tubular Reforming and Autothermal Reforming of Natural gas. An Overview of Available processes. Fuel Processing Techn. (1995), 42, pp 85-107.
- [59] Taking the strain of the reforming furnace. Nitrogen and Methanol (1998), 235, pp 42-50.
- [60] J. Villermax : Réacteurs chimiques. I. Principes. Technique de l'ingénieur (1996), J 4010 pp 1-14.
- [61] Data from NIST Standard Reference Database 69, June (2005) Release: NIST Chemistry WebBook (www. NIST)
- [62] R. Treutel et S. Brejc : Innovations pour Reformage Primaire. Séminaire ASMIDAL, Octobre (1999).
- [63] M. A. Rosen. Thermodynamic investigation and comparison of selected production processes for hydrogen an hydrogen-derived fuel. Energy (1996), Vol. 21, No.12, pp. 1079-1094.

- [64] M. A. Rosen. Comparative assessment of thermodynamic efficiencies and losses for natural gas-based production for hydrogen, ammonia and methanol. *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 37, No. 3, pp. 359-367, (1996).
- [65] U. Balachandran et al. Use of mixed conducting membranes to produce hydrogen by water dissociation. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004), 291– 296
- [66] R. H. Williams. Hydrogen Production Technologies/Strategies for Automotive Applications 27th Annual Conference of the National Association of environmental Professionals Dearborn, Michigan 26 June 2002.
- [67] A. Steinfeld, M.Brak, A.Meier, A. Weidenkaff and D. Wuillemin. A solar chemical reactor for co-production of Zinc and synthesis gas. *Energy* Vol. 23, No. 10, PP. 803–814, (1998).
- [68] R. Palumbo, J. Lédé, O Boutin, E.Elorza Ricart, A. Steinfeld, S. Moller, A. Weidnkaff, E.. The production of Zn from ZnO in a hightemperature solar decomposition quench process–I. The scientific framework for the process. *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No.14, pp. 2503–2517, (1998)
- [69] A. Weidenkaff A. Steinfeld, A. Wokaun, P.O. Auer, B. Eichler and A. Reller. Direct solar thermal dissociation of Zinc oxyde : Condensation and crydtallisation of Zinc in the presence of oxygen. *Solar Energy* Vol. 65, No. 1, pp. 59–69, (1999).
- [70] P. Haueter S. Moeller, R. Palumbo and A. Steinfeld. The production of Zinc by thermal dissociation of Zinc oxyde- solar chemical reactor design. *Solar Energy* Vol. 67, Nos. 1–3, pp. 161–167, (1999)
- [71] M. Werder and A. Steinfeld. Life cycle assessment of the conventional and solar thermal production of zinc and synthesis gas. *Energy* 25, pp. 395–409, (2000).
- [72] A. Weidenkaff A.W. Reller, A. Wokaun and A.Steinfeld. Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle. *Thermochemical Acta* 359, pp. 69-75, (2000).
- [73] A. Steinfeld. Solar hydrogen production via a two step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International journal of hydrogen. Energy*, Vol. 67,27, pp. 611-619, (2002)
- [74]: J. Bernard : *Energie Solaire, Calcul et optimisation*. Edition Ellipses, (2004).
- [75] A. Steinfeld. et al. Thermodynamique analysys of the co-production of zinc and synthesis gaz using solar process heat. *Energy* Vol 21, pp. 205-222, (1996).
- [76] A. Steinfeld. P. Kuhn, A. reller, R. Palumbo, J.Murray and Y Tamuura,. Solar processed metals as clean energy carriers and water splitters. *International journal of hydrogen Energy* Vol. 23 N°9, pp. 767-774 (1998).

- [77] A. Berman et al. The kinetics of hydrogen production in the oxidation of liquid zinc with water vapour. International journal of hydrogen. Energy 25, pp. 957-967, (2000).
- [78] F.V. Boldvig : Ammonia as a refrigerant. Publication of the International Institute of Refrigeration, (1993).
- [78] http://www.indexmudi.com/en/commodities/minerals/nitrogen/nitrogen_table12.html
- [80] K. Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology. (1978), 2, pp. 470-516
- [81] G. Mariguet : Génie des procédés. Edition technique de l'ingénieur (1988).
- [82] G.P. Williams : Causes of ammonia plants shutdowns, Safety of ammonia plants. Vol 43, American Institute of Chemical Engineers Publications (AIChE), N.Y, USA, (2003).
- [83] M.W. Kellogg CO : Ammonia. Hydrocarbon Processing, November (1985), pp. 122.
- [84] J.R Le Blanc : Retrofit Ammonia plants to save energy and up capacity. Hydrocarbon Processing, August (1986), pp. 39-44.
- [85] J. J. McKetta : Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol. 3 (1977), pp. 256-278.

ANNEXE A-1

L'AMMONIAC - INDUSTRIE, APPLICATIONS ET PROCÉDES

INTRODUCTION

Un des problèmes, le plus urgent rencontré par les responsables de notre planète est de satisfaire la demande croissante en produits alimentaires de la population mondiale.

A long terme, la meilleure solution pour augmenter la production alimentaire, dans certains pays en voie de développement consiste à améliorer le rendement agricole à partir des techniques modernes d'agriculture. L'utilisation des engrais, le développement de certaines variétés de semences, l'amélioration de l'irrigation ainsi qu'un financement adéquat représentent les facteurs essentiels pour l'augmentation du rendement agricole. Cependant l'utilisation des engrais reste le facteur le plus important dans le cycle de la production alimentaire.

L'ammoniac représente l'élément essentiel pour la production des engrais azotés. Quelque 85 % de la production de l'ammoniac est utilisée pour la fertilisation des sols et, de ce fait, la consommation d'ammoniac devra suivre la croissance de la population de la planète [12].

Malgré le fait que l'ammoniac est utilisé aussi dans d'autres domaines industriels. La production de l'ammoniac reflète sensiblement la production des engrais azotés.

CARACTÉRISTIQUES DE L'AMMONIAC

La formule NH_3 l'ammoniac, a été mise en évidence par Priestley en 1774. Aux conditions atmosphériques habituelles, l'ammoniac est un gaz incolore, à l'odeur âcre ; il fait partie intégrante du cycle de l'azote naturel dans la biosphère. Le volume total de l'ammoniac produit par l'homme ne représente que 3% de la quantité présente dans la nature [78].

L'ammoniac n'a aucune incidence sur l'ozone stratosphérique, sa durée de vie se situe seulement entre quelques jours et deux semaines ; il ne contribue nullement à l'effet de serre.

STOCKAGE [78]

A la pression atmosphérique (1,013 bar), l'ammoniac n'existe sous forme liquide qu'à une température inférieure à $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour le stocker sous cette forme, il faut donc le maintenir réfrigéré ou sous haute pression.

Si on verse de l'eau dans de l'ammoniac liquide, la chaleur générée par la dissolution provoque une ébullition violente de l'ammoniac.

En présence d'humidité, l'ammoniac attaque rapidement le cuivre, le Zinc, l'argent et leurs alliages.

Le stockage de l'ammoniac s'effectue dans des bouteilles en acier placées dans des locaux spéciaux, largement ventilés par des ouvertures placées en hauteur ou par des cheminées élevées .

RISQUE D'INCENDIE ET D'EXPLOSION [78]

L'ammoniac pur est un gaz peu inflammable; sa température d'auto ignition ; en présence de fer est de 651°C .

L'ammoniac se décompose à la chaleur au-dessus de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. A de très hautes concentrations atmosphériques, la vapeur d'ammoniac est inflammable .

Les limites d'inflammabilité dans l'air sec à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 1.013 bars sont les suivantes :
 minimum 15 % en volume, soit 150000 ppm, ce qui représente 105 g/m^3
 maximum 30.2 % par volume, soit 302000 ppm, ce qui représente 215 g/m^3 .

L'ammoniac réagit violemment au contact de certains produits tels que le mercure, les halogènes, de nombreux oxydes, le calcium, les sels d'argent, etc. provoquant ainsi des sources d'incendie et d'explosion .

UTILISATION DE L'AMMONIAC

Plus de 85 % de la production mondiale d'ammoniac est utilisé pour la production d'engrais, qui rentre dans le cycle naturel de l'azote. Sans engrais l'alimentation de la population mondiale, en pleine croissance serait impossible. La plus grande partie du reste de l'ammoniac produit est utilisé pour la fabrication des explosifs. Le reste est utilisé pour la fabrication du plastique, acides sulfuriques, l'acide nitrique, textile synthétique, fibres, teinture, produits pharmaceutiques.

Dans la métallurgie, l'ammoniac est utilisé comme source de gaz inerte ou pour la nitrification au gaz des surfaces métalliques. L'ammoniac joue un rôle important dans

le domaine de la protection de l'environnement, en absorbant les oxydes d'azote et les dioxydes de soufre rejetés par les centrales électriques.

Enfin moins de 5% de la production globale est utilisée comme fluide frigorigène.

L'ammoniac est produit en général en qualité engrais ou qualité commerciale, ce qui suppose une teneur minimale en ammoniac de 99.50 % [78].

LA PRODUCTION INDUSTRIELLE PAR SYNTHÈSE

Le développement de la technique de fixation chimique de l'azote de l'air s'est fait suivant deux procédures :

- Le processus cyanamide.
- Le processus de l'arc électrique.

Le carbure de calcium obtenu à 2000°C avec de l'azote donne du cyanamide de calcium dont l'hydrolyse fournit l'ammoniac. Ce processus qui demande près de 1800 thermies par tonne d'ammoniac, utilisé en 1920 en Italie, en Allemagne et aux U.S.A est jugé plutôt inefficace du point de vue énergétique.

L'autre processus utilisant de l'électricité a été initié en Norvège et aux U.S.A vers 1917. L'arc électrique dans l'air permettait d'atteindre des températures de l'ordre de 3000°C. A cette l'oxygène et l'azote se combinaient pour former l'oxyde nitrique ; ce processus nécessitait environ 6800 thermies par tonnes d'azote fixé.

F. HABER en 1904 travailla sur la synthèse directe de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote. Après 8 ans de recherche, il obtient 6% d'ammoniac concentré dans le mélange H₂-N₂.

La production d'ammoniac synthétique à l'échelle commerciale a débutée en 1913, utilisant le procédé Haber-Bosch. Depuis lors, pratiquement toutes les usines de fabrication de l'ammoniac utilisent le même procédé de production : par décomposition catalytique des hydrocarbures pour obtenir de l'hydrogène qui réagit à une pression d'environ 200 bars et 400°C, en présence d'un catalyseur ferreux pour former de l'ammoniac avec de l'azote environnant.

L'INDUSTRIE ALGERIENNE D'AMMONIAC

Afin de satisfaire ses besoins en ammoniac pour les secteurs agricoles et industriels et exporter éventuellement le surplus de sa production de ce produit, l'Algérie a procédé à la construction de 3 unités d'ammoniac d'une capacité totale de 3000 tonnes / Jour (deux à Arzew et une à Annaba).

La première unité a été construite à Arzew avec le Consortium français Technip en 1966. Cette unité d'une capacité de 1000 tonnes / jour, utilisait principalement le procédé « Chemico ». Le type de contrat signé entre le constructeur et le client de l'époque qui était SONATRACH, est de « clé en main ». Cette unité n'a pas fonctionné avec les taux prévus et subissait des arrêts fréquents. Ceci a provoqué l'arrêt définitif de cette unité en 1976 afin de procéder à la détermination des origines de ces défaillances. Cette unité n'a repris la production que vers la fin de 1986, après avoir subi des transformations importantes aussi bien dans le procédé que dans certains principaux équipements.

Le lancement de la construction de la 2^{ème} unité fut donné en 1974, après un accord entre le constructeur français « Creusot Loire Entreprise » et SONATRACH. Le procédé retenu pour cette unité qui est d'une capacité de 1000 tonnes / jour, est PULLMAN KELLOG, un procédé très fiable et utilisé dans près de 70% des unités existantes dans le monde.

Cette unité a démarré pour la première fois en novembre 1982. Depuis cette date jusqu'à 2000, le taux de production annuelle de cette unité a varié entre 0% et 64 % de sa capacité réelle.

Enfin la 3^{ème} unité d'ammoniac Algérienne a été construite dans le complexe engrais phosphate à Annaba. Cette unité d'une capacité théorique de 1000 tonnes / jour était aussi construite par le constructeur français « Creusot Loire Entreprise » et utilisant le procédé de PULLMAN KELLOG. Cette unité a démarré durant l'année de 1985, et depuis cette date, plusieurs arrêts dont certains ont dépassé plusieurs mois ont été observés dans cette unité.

CAPACITÉ MONDIALE DE PRODUCTION

La capacité mondiale de production d'ammoniac est donnée dans le tableau A-1.1.

Dans Le tableau A-1.2, on trouvera également la production d'ammoniac pour les différents pays [79].

Tableau A-1-1: Production mondiale d'ammoniac

Année	Million de tonne par an	Références
1967	47.4	[80]]
1969	58	[80]
1971	67	[80]
1973	75.7	[80]
1975	84.5	[80]
1984	120	[78]
1985	131	[81]
1999	130	[79]
2000	131	[79]
2001	128	[79]
2002	131	[79]
2003	132	[79]

Le tableau A-1.1 montre que la production annuelle de l'ammoniac n'a pas cessée de croître d'une année à l'autre pour se stabiliser durant ces dernières années à une moyenne de 131 millions de tonnes par an, soit 50 % de la production théorique.

Tableau A-1.2: Production d'ammoniac pour les différents pays du monde
(en Mille tonnes d'azote) [79]

Pays	1999	2000	2001	2002	2003
Afghanistan	5	20	20	20	20
Albania	10	10	10	10	10
Algeria	455	458	469	563	578
Argentina	88	199	597	617	724
Australia	431	576	762	686	787
Austria	450	450	440	440	440
Bahrain	370	350	372	377	312
Bangladesh	1240	1255	1273	1289	1389
Belarus	765	730	725	760	765
Belgium	840	863	788	842	874
Bosnia and Herzegovina	1	1	1	1	1
Brazil	1,084	925	769	1,021	939
Bulgaria	315	533	477	328	321
Burma	66	78	28	21	63
Canada	4135	4130	3439	3594	3646
China	28300	27700	28200	30100	30200
Colombia	75	93	95	111	111
Croatia	318	325	259	235	264
Cuba	135	135	135	135	135
Czech Republic	223	246	206	215	235
Denmark	2	2	2	2	2
Egypt	1407	1511	1801	1839	1790
Estonia	164	145	151	39	81
Finland	60	75	80	60	60
France	1580	1620	1380	1172	1153
Germany	2406	2599	2522	2560	2803
Georgia	104	135	60	90	125
Greece	160	121	57	66	123
Hungary	261	352	324	238	232
Iceland	7	7	3	--	--
India	10376	10148	10081	9827	9708
Indonesia	3450	3620	3655	4200	4250
Iran	865	965	1087	1119	1115
Iraqe	220	200	280	532	--
Ireland	405	410	443	400	--
Italy	367	408	434	391	475
Japan	1385	1410	1318	1188	1054
Korea, North	100	100	100	100	100
Korea, Republic of	489	369	368	153	119
Kuwait	397	410	400	414	444
Libya	552	552	495	533	577

Lithuania	401	420	440	467	461
Malaysia	432	605	726	848	910
Mexico	1003	701	548	537	440
Netherlandse	2430	2540	1990	2050	1750
New Zealand	110	105	117	109	128
Nigeria	148	--	--	--	--
Norway	122	334	323	330	354
Pakistan	1999	1884	2228	2214	2357
Peru	--	--	5	5	5
Poland	1474	1862	1735	1311	1906
Portugal	223	246	202	190	245
Qatar	1130	1097	1159	1195	1195
Romania	686	1016	949	930	1180
Russia	7633	8735	8,690	8,600	9100
Saudi Arabia	1402	1743	1774	1737	1743
Serbia and Montenegro	57	60	66	115	62
Slovakia	247	271	215	226	230
South Africa	785	560	506	492	493
Spain	437	442	436	415	432
Switzerland	32	33	31	33	29
Syria	112	91	138	143	161
Taiwan	146	11	--	--	--
Tajikistan	10	15	5	15	20
Trinidad and Tobago	2720	2680	3036	3296	3574
Turkey	82	53	67	301	289
Turkmenistan	75	75	75	85	85
Ukraine	3711	3,577	3700	3700	3,900
United Arab Emirates	380	348	358	364	421
United Kingdom	902	814	850	837	1044
United States	12900	11800	9120	10,100	8,770
Uzbekistan	790	810	670	740	815
Venezuela	522	423	808	606	732
Vietnam	33	42	53	58	80
Zimbabwe	61	58	58	61	55
Total	107000	108000	105000	108000	109000

CAPACITE ALGÉRIENNE DE PRODUCTION

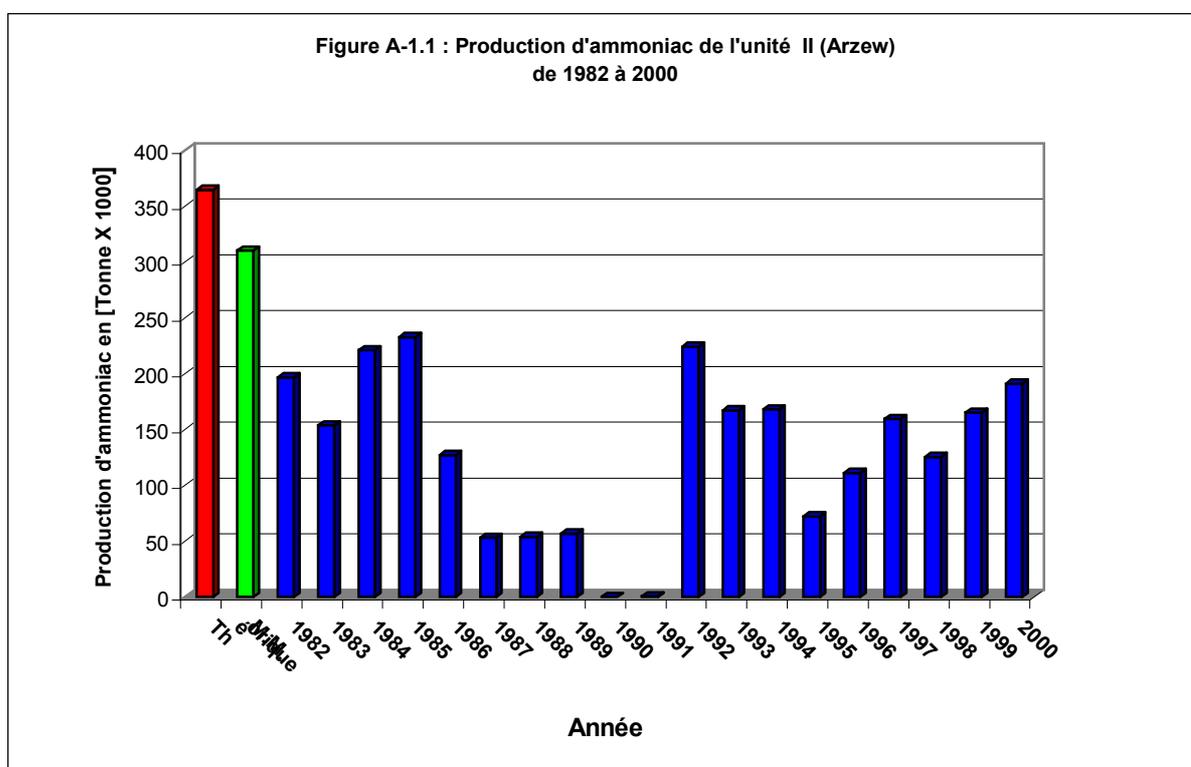
Théoriquement la production algérienne devrait être de 3000 tonnes par jour soit 1095000 tonnes par an. Sachant que la moyenne mondiale du taux de productivité qui est de 85 % [82], la production algérienne devrait être 930750 tonnes par an. Dans le tableau A-1.3 sont rassemblés les valeurs de la production

algérienne de 1999 à 2003. 'après ce tableau, il est clair que le taux de productivité des unités algérienne, est largement inférieure à la moyenne mondiale.

Tableau A-1.3: Production algérienne d'ammoniac [79]

Année	1999	2000	2001	2002	2003
Production [Tonne/An]	552500	552500	569500	683643	701857
Taux de productivité [%]	50.5	50.8	52.0	62.4	64.1

La figure A-1.1 montre une comparaison de l'unité II à Arzew entre la production réelle, la production théorique ainsi que la production selon le taux moyen mondial de productivité.



M.M. : Production selon le taux Moyen Mondial de productivité

Théorique : Production théorique.

La figure A-1.1 montre que la production d'ammoniac de l'unité II à Arzew est passée par trois périodes [7]:

- La première période de 1982 à 1989, avec une production moyenne par an de 137000 tonnes, soit un taux de production d'environ 38 %.
- La deuxième période de 1990 à 1991, avec une production nulle (arrêt de l'unité)
- La troisième période de 1991 à 2000, avec une production moyenne par an de 154000 tonnes, soit un taux de production d'environ 42 %.

Dans tous les cas, la production de cette unité est inférieure à la moyenne mondiale. Il faut noter aussi que les défaillances au niveau de la section "**Reforming Primaire**" ont contribué fortement à la contre performance de l'installation de production d'ammoniac Arzew II.

CARACTERISTIQUES DES PROCEDES

Le processus de synthèse de l'ammoniac est principalement indépendant de la production du gaz de synthèse, mais la qualité du gaz de synthèse influence la boucle de conception et les conditions d'opérations.

Sur le principe du reformage d'hydrocarbure, divers procédés de production d'ammoniac relativement proches les uns des autres se sont développés.

Les particularités de ces procédés résident dans l'arrangement des différentes sections de l'unité de production et dans certaines technologies originales ; les réactions mises en œuvres sont toujours les mêmes. La recherche de l'économie d'énergie est la caractéristique la plus importante des procédés modernes de fabrication d'ammoniac.

Les processus unitaires entrant dans la fabrication de l'ammoniac fut l'objet de brevets ou de savoir-faire propre des sociétés spécialisées.

Certaines sociétés, dont la réputation s'est répandue à travers le monde, associent leur nom à toute la ligne de fabrication : il s'agit souvent de sociétés d'ingénierie ou de fabricants de catalyseurs. Nous citerons les plus importants :

- ICI (Imperial Chemical Industrie) en Grande Bretagne, à la fois producteur d'ammoniac et fabricant de catalyseurs.
- Kellogg aux Etats Unies, société d'ingénierie qui a réalisée une grande partie des unités modernes existantes dans le monde (Kellogg est la première

entreprise qui a fait venir sur le marché le concept du reformage des hydrocarbures), en utilisant à l'origine le procédé ICI.

- TOPSOE : au Denmark, fabricant de catalyseurs et inventeur d'un four de reformage et d'un réacteur de synthèse.
- Brown and Root Braun aux Etats Unies, société d'ingénierie qui a développé un arrangement original de la préparation de gaz de synthèse utilisant une purification cryogénique.
- UHDE en Allemagne, société d'ingénierie
- KTI , aux Etats Unies, société d'ingénierie
- TOYO au Japon, Société d'ingénierie

D'autres sociétés proposent des innovations ou un savoir-faire réputés pour certaines parties. Parmi les plus connus citons :

- Foster Wheeler aux Etats Unies pour les fours de reformage
- BASF en Allemagne pour la carbonatation MDEA
- Lurgi, Linde en Allemagne pour la carbonatation Rectisol
- UOP aux Etats Unies pour la carbonatation Benfield et la purification sur tamis moléculaires PSA (Pressure Swing Adsorption)
- Norton aux Etats Unies pour la carbonatation Selexol
- Ammonia Casale en Italie, pour la synthèse de l'ammoniac.

L'évolution des procédés dans le sens de la réduction de la consommation énergétique s'est traduite par deux grandes tendances :

- la réduction considérable des pressions de synthèse (18 à 11 Mpa au lieu de 20 à 30 Mpa) avec pour conséquence la mise en œuvre de volumes de catalyseurs beaucoup plus importants;
- la recherche d'une consommation optimale d'hydrocarbure dans la préparation du gaz de synthèse.

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION (PROCEDE PULLMAN KELLOG)

Une grande partie des unités modernes existantes dans le monde utilise le procédé PULLMAN KELLOG. Ce procédé utilise le concept du reformage des hydrocarbures et en particulier le reformage du gaz naturel.

ÉTAPES DE PRODUCTION DE L'AMMONIAC

Une installation classique de production d'ammoniac par reformage de gaz naturel comporte généralement les étapes suivantes (voir figures A-1.2 et A-1.3) [83, 84,45]:

désulfuration

Dans une unité de production d'ammoniac, on utilise différents types de catalyseurs qui sont extrêmement sensible à l'empoisonnement par les composés soufrés. Le gaz naturel comporte du soufre (le gaz d'alimentation contient jusqu'à 5 mg de soufre par Nm³) qui est nocif pour le catalyseur de synthèse [12]. Par conséquent, pour la production d'hydrogène par reformage des hydrocarbures, la mise en œuvre des catalyseurs nécessite l'élimination totale du soufre se trouvant dans l'hydrocarbure. Pour enlever le soufre il faut faire une hydrogénation et une désulfuration.

En premier lieu tout liquide présent dans le gaz naturel d'alimentation est extrait dans un séparateur de gaz naturel est refoulé vers l'égout d'eau huileuse.

Le gaz sec sortant du séparateur est comprimé dans le compresseur. A partir du refoulement du compresseur le gaz naturel est éventuellement préchauffé à environ 350 à 400°C dans la section de convection du reforming primaire. Le gaz chaud entre dans le réacteur de désulfuration.

Hydrogénation

le composé sulfuré (CH₂SH= MERCAPTANTS) est transformé en H₂S par réaction avec l'hydrogène mélangé au gaz à traiter :



La réaction s'effectue à environ 350 à 400°C, en présence de catalyseur d'hydrogénation. La teneur en hydrogène dans le gaz est de 2 à 5% en volume, cet hydrogène est généralement obtenu par recyclage d'un peu de gaz de synthèse produit.

Désulfirisation

la réaction de fixation de H₂S s'effectue comme suit :



A température avoisinant les 400°C. Selon que les catalyseurs sont constitués d'oxyde de Zinc pur (95 à 99.5%) ou ont des teneurs en ZnO plus faible, leur degré de fixation maximal du soufre est de 18 à 35 % de la masse initial de ces catalyseurs [81].

Filtration de l'air

L'introduction de l'air est très importante, puisque c'est la source d'azote nécessaire à la production de l'ammoniac.

Le but de la filtration est de supprimer aussi complètement que possible les poussières nuisibles. Après filtration l'air est comprimé puis mélangé avec les gaz provenant de la section du reforming primaire en direction du reforming secondaire.

Production de vapeur d'eau

Une chaudière produit de la vapeur qui sera injectée dans la ligne du gaz naturel. Ce mélange de vapeur surchauffé et de gaz est chauffé avant d'être envoyé vers le reforming primaire. Le débit de cette vapeur est réglé pour maintenir le rapport voulu de vapeur d'eau et de carbone.

Section reforming primaire

Le mélange vapeur gaz passe par les tubes de la section de convection du reforming primaire (chauffage à 500 à 600°C). La température du mélange augmente par l'effet des gaz chauds des canaux du fourneau du reforming. Le mélange s'écoule ensuite dans les tubes remplis de catalyseurs. Ce mélange descend ensuite et passe par les lits catalytiques où sa température augmente. Ce mélange, en remontant par la colonne montante sa température augmente encore.

Les réactions dans le reforming primaire sont :



Le gaz sortant du reforming primaire contient un faible pourcentage de CH_4 non convertit, l'hydrogène H_2 , l'azote N_2 , le monoxyde de carbone CO , le dioxyde de carbone CO_2 , l'eau H_2O et les gaz inertes (argon). Ce mélange de gaz est envoyé vers le reforming secondaire.

La réaction (A-1.3) est endothermique ; haute température (800 à 900 °C), un rapport élevé de (vapeur - hydrocarbures) et une faible pression favorisent la formation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone [12].

La chaleur nécessaire au reforming primaire est fournie en brûlant le gaz naturel ou autre combustible gazeux, dans les brûleurs d'une boîte radiante qui contient les tubes remplis de catalyseurs.

Après avoir fourni la chaleur à un niveau élevé nécessaire pour le processus de reformage, le gaz sortant de la boîte radiante a une température d'environ 900°C. Seulement environ 30 à 50% de la chaleur du combustible est utilisé directement dans le processus lui-même.

La chaleur contenue dans le gaz sortant de la boîte radiante est utilisée dans la section de convection du reforming, pour plusieurs processus (exemple : production de la vapeur).

La quantité du combustible utilisée pour la production de l'énergie (chaleur) dans le reforming primaire est environ 30 à 50 % de la quantité du gaz d'alimentation.

Le gaz qui s'échappe de la section de convection à environ 100 à 200 °C est la source principale des émissions de l'installation. Les émissions sont principalement CO_2 , NO_x et des faibles quantités de SO_2 et CO .

Section reforming secondaire

Seulement une partie de l'hydrocarbure d'alimentation est reformé dans le reforming primaire à cause de l'équilibre chimique aux conditions réelles de fonctionnement. La température doit être élevée pour augmenter la conversion, cela est fait dans le reforming secondaire par combustion interne d'une partie du gaz avec l'air, qui assure aussi l'azote pour la synthèse finale de l'ammoniac.

Dans les processus de reformage conventionnel, le degré du reforming primaire est ajusté afin que l'air à fournir au reforming secondaire satisfait le bilan de chaleur et les exigences stœchiométriques du gaz de synthèse.

L'air du processus est comprimé à la pression du reformage et chauffé dans la section de convection du reformage primaire à environ 600°C. Le mélange d'air

venant du reforming primaire entre dans la chambre de combustion dans le reforming secondaire où il se combine avec l'air pour descendre par un lit catalytique en Nickel. La réaction dans la section reforming secondaire est :



Dans la section du reforming secondaire la chaleur libérée par la combustion élève la température jusqu'à environ 1000°C à la sortie du récipient et fournit ainsi l'énergie nécessaire pour compléter la deuxième partie du reforming secondaire. Le mélange de gaz quitte le lit catalytique et passe par la chaudière de récupération (production de la vapeur d'eau), le gaz est refroidi à environ 350 à 400 °C. Le gaz qui sort du reforming secondaire avec un taux très faible de méthane non converti est envoyé vers la section de conversion du monoxyde de carbone.

Section conversion de CO

La conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau constitue une part importante d'hydrogène. La plupart de CO est converti selon la réaction de conversion suivante :



La conversion de CO s'effectue généralement en deux étapes à haute température (environ 400°C) et à faible température (environ 220°C). Après la première étape le mélange de gaz passe par une chaudière de récupération (refroidissement des gaz).

Section décarbonatation

Le dioxyde de carbone est inutile et même nuisible pour la production d'ammoniac. Donc le dioxyde de carbone obtenu précédemment dans les différentes sections doit être extrait du courant gazeux afin d'obtenir un mélange de H₂ et N₂ aussi pur que possible (moins de 0.1 % en volume).

Le mélange de gaz affluent de la section de conversion de CO à basse température contient principalement H₂, N₂, CO₂ et l'excès de vapeur d'eau. Ce mélange est refroidi, la plupart de la vapeur en excès est condensée avant qu'il entre dans la section d'enlèvement de CO₂.

La chaleur obtenue durant le refroidissement et condensation est utilisée pour : faire fonctionner une installation frigorifique à absorption, dans une chaudière de pré-chauffage etc.

Le CO₂ est enlevé par un processus d'absorption physique ou chimique. Les solvants utilisés dans l'absorption chimique sont principalement les solutions aqueuses de l'amine : le Mono EthanolAmine (MEA), le Methyl DiEthanolAmine Activé (AMDEA) ou bien les solutions chaudes du carbonate de potassium.

Les solvants physiques sont les Glycols Dimethylether (Selexol), carbonate de propylene et autres.

Le MEA, largement utilisé, est un grand consommateur d'énergie de régénération ; par conséquent, actuellement il n'est pas considéré comme le meilleur Solvant. Pour les nouvelles installations on utilise beaucoup plus les solvants suivants :

- AMDEM standards ou similaire
- Selexol ou similaire

La consommation énergétique typique d'un processus d'absorption chimique moderne est de 30 à 60 MJ par Kmol de CO₂.

Section méthanation

la méthanation est le procédé d'élimination des composés oxygénés c'est à dire CO, CO₂, O₂ et H₂O qui peuvent être des poisons pour les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac. Le gaz de synthèse du procédé entre par le haut du méthanateur et traverse un lit catalytique (au nickel) ou tout oxyde carbonique se transforme en Méthane et en eau. Les réactions dans le méthanateur sont :



Ces réactions ont lieu à environ 300°C dans un réacteur rempli de catalyseur en Nickel. Le méthane est un gaz inerte dans la réaction de synthèse, mais l'eau doit être enlevée avant d'entrée dans le convertisseur. Cela est fait premièrement par refroidissement et condensation en aval du méthanateur et finalement par condensation et absorption dans le séparateur de condensât ou bien dans une unité du séchage du gaz.

Le gaz ainsi purifié est envoyé vers la section de synthèse d'ammoniac (il est avantageux d'enlever les gaz inertes, méthane, argon etc.).

Compression

Les unités modernes d'ammoniac utilisent des compresseurs centrifuges. Habituellement elles fonctionnaient par des turbines à vapeur, qui est produite dans l'unité.

Le compresseur de réfrigération utilisé pour la condensation de l'ammoniac est aussi habituellement entraîné par une turbine à vapeur.

Pour mettre le mélange Azote / Hydrogène sous une haute pression, on utilise deux compresseurs. Le premier à basse pression ensuite le mélange (H_2+N_2) traverse un échangeur de chaleur à ammoniac (Sécheur). Ce dernier est additionné au mélange de recyclage avant d'être aspiré par le deuxième compresseur à haute pression, puis le gaz de synthèse passe par un système de condensation avant d'entrée dans le convertisseur d'ammoniac.

Boucle de synthèse d'ammoniac

La boucle de synthèse d'ammoniac à haute pression comporte :

- le réacteur catalytique de synthèse
- une série d'échangeurs où l'ammoniac produit est condensé et séparé à l'état liquide

Un ensemble de réfrigération à l'ammoniac qui fournit le froid nécessaire à la condensation et à la réfrigération de l'ammoniac produit. L'espace du catalyseur ne permet de transformer qu'une fraction de l'hydrogène et de l'azote en ammoniac. Il est donc nécessaire de ramener le gaz non transformé après séparation de l'ammoniac formé dans le four de catalyse. Ce recyclage existe pratiquement dans tous les procédés utilisés actuellement (la majorité du mélange sortant est destiné au recyclage, l'autre partie est envoyée au stockage).

Le procédé direct de la synthèse de l'ammoniac se fait suivant la réaction :



Cette réaction de formation est réversible et, pour en augmenter le rendement, on est amené à opérer à température avoisinant les 500 °C dans un réacteur tubulaire,

appelé convertisseur, contenant un catalyseur au fer, et surtout à employer une pression assez élevée de l'ordre de 500 bars.

La synthèse de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote se fait avec un dégagement considérable de chaleur.

L'énergie d'activation est si élevée que, même en présence de bons catalyseurs on n'obtient une vitesse de réaction acceptable qu'à des températures supérieures à 350 °C, mais, ces températures élevées étant défavorables à l'équilibre réactionnel, il faut travailler à des pressions de plusieurs centaines et jusqu'à mille atmosphères pour arriver à des conditions d'équilibre.

Les zones de températures pratiquement utilisables avec les catalyseurs se situent entre 350 et 600°C.

Donc les zones possibles de travail, pour la synthèse de l'ammoniac, sont limitées d'une part, par les températures de fonctionnement du catalyseur qui a été choisi, et d'autre part, par la pression d'exploitation choisie [52].

Presque tous les gaz de synthèse contiennent des constituants inertes tels que l'argon et le méthane en quantité plus au moins grande suivant le procédé utilisé. Ces gaz sont relativement solubles dans l'ammoniac liquide.

Les gaz dissous sont désorbés en grande partie dans la cuve de détente intermédiaire, afin que l'ammoniac dégazée ne contienne plus que de petites quantités inoffensives de gaz dissous [81].

Une caractéristique importante des catalyseurs est leur empoisonnement, c'est à dire la perte partielle ou totale de leur activité sous l'action des impuretés étrangères présentes dans le mélange réactionnel, dites poisons catalytiques.

Un catalyseur peut aussi perdre son activité quand sa surface active diminue par suite du frittage ou d'une fusion partielle de la surface catalytique ou encore de l'encrassement : dépôt des produits solides de la réaction ou de la poussière à la surface catalytique.

Pour prolonger la vie d'un catalyseur, on soumet les mélanges réactionnels à une épuration soignée, en les débarrassant des impuretés mécaniques et des poisons catalytiques [81].

PRODUITS OBTENUS

L'ammoniac est produit à l'état liquide, anhydre, généralement à température de -33°C , ce qui permet son stockage dans des réservoirs à pression atmosphérique ; la qualité standard généralement obtenue contient du :

NH_3 → 99.5% en masse minimum

H_2O → 0.5 % en masse, maximum

Incondensables → 0.3% en volume

Huile → 5 ppm (5×10^{-6} en masse).

Une très grande quantité de CO_2 est produite, de l'ordre de 49 tonnes par heure dans une unité de 1000 tonnes d'ammoniac par jour produit à partir de gaz naturel.

IMPLANTATION

Étant donné l'importance des besoins en énergie et en matières premières, les installations de production d'ammoniac s'établissent habituellement à proximité des sources de matières premières ou des voies de communication. On peut citer notamment les installations d'extraction du pétrole et du gaz naturel, les raffineries, les terminaux de gazoducs ou oléoducs, les centres de stockage de gaz naturel liquéfié, les mines de charbon, les centrales thermiques ou encore les centrales hydrauliques produisant un important excédent d'électricité (pour l'électrolyse de l'eau).

La proximité d'autres établissements de production d'engrais comme les engrais NP ou NPK est également profitable.

En revanche, les implantations axées uniquement sur les centres de consommation ne présentent pas un grand intérêt si elles n'offrent pas simultanément des avantages du point de vue de l'approvisionnement en matières premières ou en énergie (ports, centrales électriques, etc.).

EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT ET MESURES DE PROTECTION

Les méthodes modernes d'épuration des gaz et des eaux permettent de répondre aux réglementations écologiques les plus sévères. Le gaz naturel est la matière première la moins exigeante à cet égard, tandis que le charbon - en raison de sa composition complexe - nécessite la mise en oeuvre de techniques plus élaborées. Il importe également de disposer d'une installation adéquate pour le

traitement des eaux usées ainsi que de possibilités de mise en décharge compatibles avec les impératifs de l'environnement.

Il importe avant tout de surveiller et d'entretenir systématiquement les installations, afin d'en garantir le bon fonctionnement.

NATURE DES EFFLUENTS PRODUITS

Les installations de production d'ammoniac sont génératrices de sous-produits gazeux, de résidus, d'eaux usées, de chaleur, poussières, et de résidus solides, ainsi que les nuisances liées au bruit et autres effets sur l'environnement liés généralement aux activités industrielles.

Effluents gazeux

- **Dioxyde de carbone (CO₂)** : Concentré à environ 98,5% en volume, il est employé entièrement ou en partie comme matière première pour la synthèse de l'urée et peut être émis dans l'atmosphère sans traitement préliminaire, puisque les impuretés qu'il contient se limitent pratiquement à H₂, N₂ et CH₄.
- **Les gaz de fumées du reformeur primaire et des chaudières à vapeur** : Si le combustible utilisé contient trop de soufre, il doit subir un traitement d'épuration afin que soient respectées les valeurs admissibles de SO₂ dans les gaz de fumées. Pour le reformeur primaire, il est possible de prendre des mesures en vue d'abaisser les émissions de NO_x. Les gaz de fumées sont rejetés dans l'atmosphère par les cheminées. Ils doivent, dans ce cas, respecter les valeurs limites admissibles.
- **Autres effluents** : Tous les autres effluents produits par les installations renferment des composants combustibles qui permettent d'alimenter le système de chauffage aux gaz de l'installation. En cas d'incident, les gaz de procédé (H₂, CH₄, CO, CO₂, NH₃, N₂, vapeur d'eau) doivent être brûlés temporairement dans une torchère, de sorte que seuls les gaz de fumées soient rejetés dans l'atmosphère.

Eaux usées

- **Condensât de procédé** : En règle générale, ces eaux sont traitées et employées à l'alimentation des chaudières.

- **Eau de purge des générateurs de vapeur** : Ne contient pas de substances toxiques et peut être évacuée sans traitement ou dirigée vers le circuit d'eau de refroidissement.
- **Eau de purge des circuits de refroidissement** : Selon le degré d'encrassement, la teneur en inhibiteurs de corrosion, en produits anti-tartre et en biocides, il faudra prévoir un traitement d'épuration avant l'évacuation.
- **Eaux usées des installations de déminéralisation de l'eau d'alimentation des chaudières** : Les eaux usées ainsi produites peuvent être évacuées après neutralisation.
- **Lessives résiduelles du lavage de CO₂** : Dans des conditions de fonctionnement normal, les laveurs ne génèrent pas de flux de déchets. Les eaux de rinçage sont à traiter de la même façon que les eaux usées des installations de déminéralisation ou des circuits d'eau de refroidissement.

Résidus solides

- **Boues** : Les résidus boueux recueillis à l'épuration des circuits de refroidissement devront faire l'objet d'une mise en décharge appropriée à leur nature.
- **Catalyseurs épuisés et produits d'épuration** : Selon l'usage prévu et le mode de fonctionnement des installations, la durée de vie des catalyseurs employés dans les installations de production d'ammoniac varie entre 2 et 8 ans. Les catalyseurs dont l'activité est devenue insuffisante sont remplacés. La plupart des catalyseurs renferment des quantités notables d'oxydes et de sulfures des métaux lourds CO, Ni, Mo, Cu, Zn, Fe, non solubles dans l'eau, tandis que les produits d'élimination du soufre, une fois épuisés, consistent simplement en oxydes et sulfures hydrosolubles, de Zn ou Fe et les produits d'élimination du chlore en NaCl/Na₂O et Al₂O₃. Les déchets retournent en partie chez le fabricant en vue d'un retraitement ou sont récupérés par des usines métallurgiques en vue du recyclage des métaux. A défaut, il faudra prévoir une mise en décharge réglementaire en fonction de la composition des produits. Dans le cas du catalyseur de conversion Haute Température contenant du Cr hydrosoluble, on veillera par exemple à empêcher toute contamination de cours d'eau ou de sols cultivés.

REMARQUE

Pour la production d'ammoniac par électrolyse à partir de l'eau les déchets produits en continu se limitent aux eaux usées de l'installation de déminéralisation et aux eaux de purge du circuit d'eau de refroidissement. Le métal précieux employé comme catalyseur pour l'élimination de l'oxygène résiduel du gaz de synthèse n'est remplacé qu'à intervalle de plusieurs années et peut être retourné au fabricant en vue d'un retraitement.

CONSOMMATION DES MATIERES PREMIERES

La production d'ammoniac est essentiellement consommatrice d'hydrocarbure (gaz naturel) et d'eau.

La consommation d'hydrocarbure correspond d'une part, à la production de gaz de synthèse et, d'autre part, au chauffage et à la génération de la vapeur (environ 3% de la consommation de l'énergie dans le monde va dans la production de l'ammoniac [85]).

Depuis quelques années une évolution marquée est apparue dans le sens de l'optimisation de l'énergie consommée. Les ateliers d'ammoniac des années 1965 à 1973 étaient généralement caractérisés par une consommation d'énergie (calculée sur le pouvoir calorifique inférieur du gaz naturel Pci) égale à environ 40 à 46 GJ par tonne d'ammoniac.

L'effet de la crise de pétrole a entraîné, vers 1975, la conception d'installation plus performante, consommant 34 à 36 GJ par tonne d'ammoniac. La tendance des années 90 c'était d'atteindre une consommation spécifique optimale par tonne d'ammoniac ; de l'ordre de 29 GJ

Une unité moderne est généralement autonome en énergie électrique, autrement dit, un turboalternateur s'intégrera facilement dans son système vapeur et produira l'énergie. Par contre elle sera consommatrice d'eau traitée pour alimenter les chaudières et d'eau de refroidissement.

Grâce à une exploitation intensive des calories produites, presque tous les procédés liés à la synthèse d'ammoniac peuvent fonctionner de façon autonome, c'est-à-dire que seule la mise en route nécessite de la vapeur d'origine externe ou produite par une chaudière d'appoint. Les besoins en énergie d'installations modernes autonomes ne dépassent guère 29 GJ/t de NH₃.

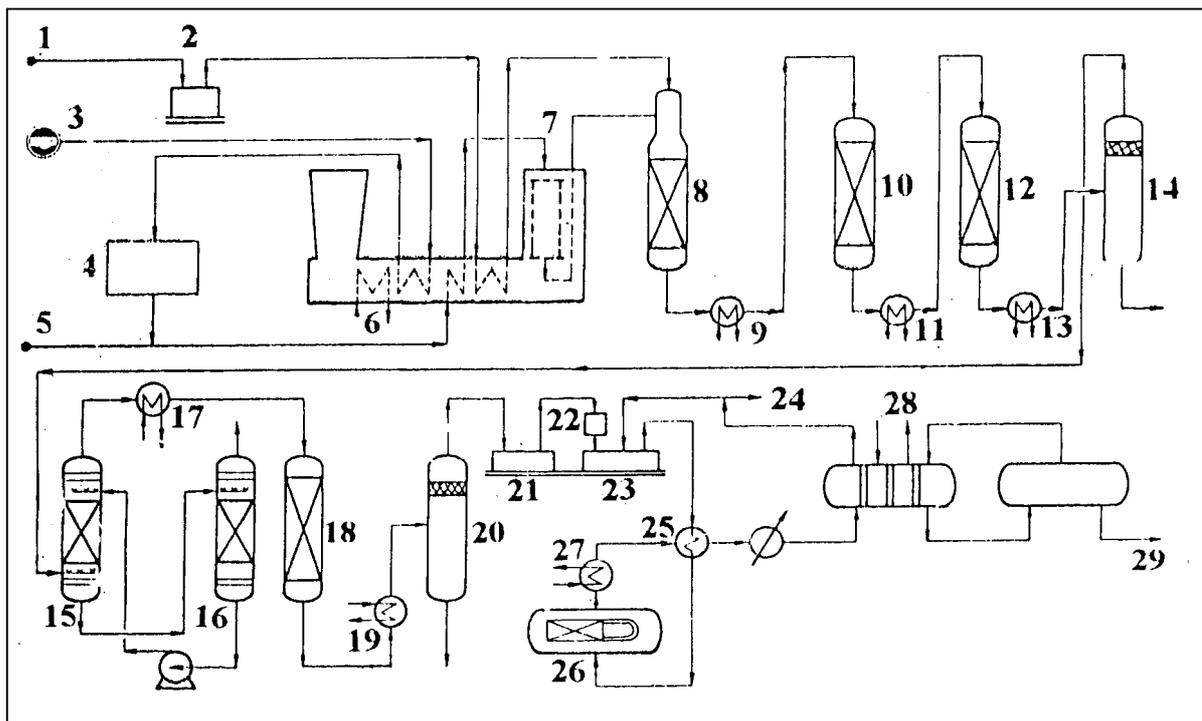


Figure A-1.2 : Schéma de principe d'une installation de production d'ammoniac fonctionnant par reformage du gaz naturel (procédé PULLMAN KELLOGG).

- | | |
|---|---|
| 1. air | 2. compresseur à air |
| 3. alimentation en hydrocarbure | 4. section de désulfuration |
| 5. alimentation en vapeur d'eau | 6. récupérateur de chaleur |
| 7. reforming primaire | 8. reforming secondaire |
| 9. récupération de la chaleur | 10. convertisseur de CO à haute température |
| 11. récupération de la chaleur température | 12. convertisseur de CO à basse |
| 13. récupération de la chaleur | 14. Séparateur de condensât. |
| 15. absorbeur de CO ₂ | 16. stripper de CO ₂ |
| 17. préchauffage de l'alimentation du méthaneur | 18. méthaneur |
| 19. récupération de chaleur | 20. Séparateur de condensât |
| 21. compresseur basse pression | 22. échangeur de chaleur |
| 23. compresseur haute pression | 24. purge |
| 25. système de condensation | 26. convertisseur d'ammoniac |
| 27. Récupérateur de chaleur | 28. système de réfrigération en NH ₃ |
| 29. ammoniac produit. | |

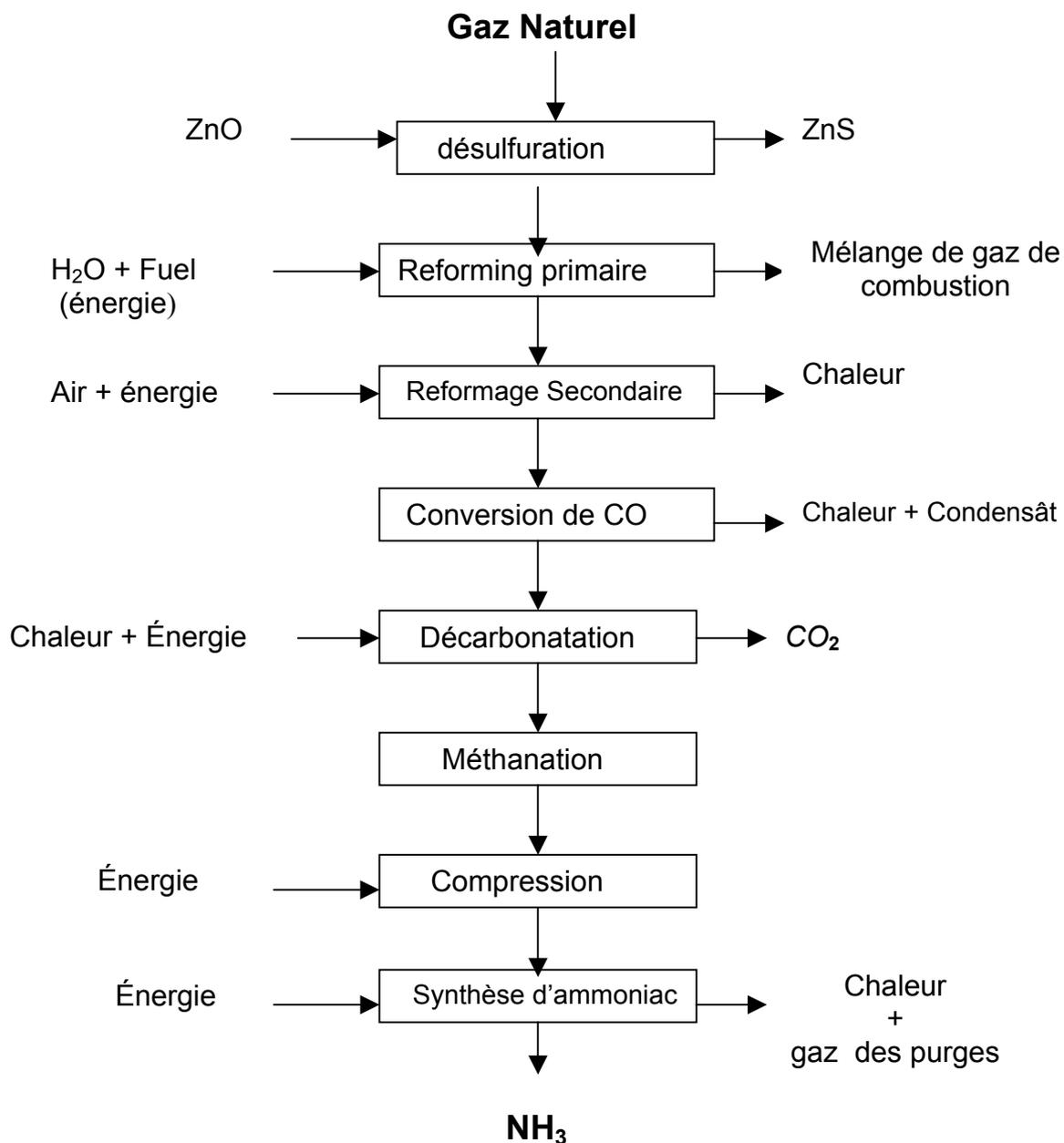


Figure A-1.3 : Organigramme des processus d'une installation de production d'ammoniac fonctionnant par reformage du gaz naturel.

ANNEXE A-2

Composition du gaz naturel pour quelque pays du monde [16]

		USA (California)	Canada (Alberta)	Venezuela	Iraq	Libya	UK (Hewett)	URSS (Urengoy)
Composants	Formule chimique	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Méthane	CH ₄	88.7	91.0	82.0	55.7	62.0	92.6	85.3
Éthane	C ₂ H ₆	7.0	2.0	10.0	21.9	14.4	3.6	5.8
Propane	C ₃ H ₈	1.9	0.9	3.7	6.5	11.0	0.9	5.3
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	-	-	-	7.3	-	-	-
Dioxyde de Carbone	CO ₂	0.6	-	0.2	3.0	1.1	-	0.4

```

C   PROGRAMME qui calcul la composition du gaz à la sortie
C   d'un tube de reforming primaire, la quantité d'hydrogène
C   produite ainsi que la quantité de chaleur échangée lors
C   du reforming primaire

      DOUBLE PRECISION bx,by
      REAL M,MH2,MH2O,MCH4,MCO,MCO2,MN2,MC2H6,MC3H8,MC4H10,MC5H12,
1     MC6H14,MHe,MAr, Kp1,Kp2,Me,Mg
      DIMENSION AX(1000),AY(1000),tte(100),Ps(100),TsT(100),
1     QFour(15,15,15),QTeTsw(15,15,15),CH4s(15,15,15),
1     DebiH2(15,15,15)
C   Temperature de référence en °C
      Tr=25
C   Enthalpie standards de formation [KJ/mol]
      DATA Hf0H2,Hf0H2O,Hf0CH4,Hf0CO,Hf0CO2,Hf0N2,Hf0He,Hf0Ar,Hf0C2H6,
1Hf0C3H8,Hf0C4H10,Hf0C5H12,Hf0C6H14/0.0,-241.83,-74.87,-110.53,
1-393.52,0.0,0.0,0.0,-83.8,-104.7,-127.1,-146.8,-167.2/
C   Coefficients des capacités thermiques
C   Ethane
      DATA AC2H6,BC2H6,CC2H6/7.259944,0.1686502,-5.350011e-5/
C   Propane
      DATA AC3H8,BC3H8,CC3H8/11.20995,0.2449168,-8.1833394e-5/
C   Butane
      DATA AC4H10,BC4H10,CC4H10/18.77978,0.3148339,-1.066670e-4/
C   Pentane
      DATA AC5H12,BC5H12,CC5H12/9.660159,0.4238662,-1.5333302e-4/
C   Hexane
      DATA AC6H14,BC6H14,CC6H14/9.540112,0.5139464,-1.9383316e-4/
C   Hydrogène
      DATA AH2,BH2,CH2,DH2,EH2/33.1078,-11.5080,11.6093,-2.8444,
1-0.159665/
C   Vapeur d'eau
      DATA AH2O,BH2O,CH2O,DH2O,EH2O/30.0920,6.832514,6.793435,-2.534480,
10.082139/
C   Méthane
      DATA ACH4,BCH4,CCH4,DCH4,ECH4/-0.703029,108.4773,-42.52157,
15.862788,0.678565/
C   Monoxyde de carbon
      DATA ACO,BCO,CCO,DCO,ECO/25.56759,6.096130,4.054656,-2.671301,
10.131021/
C   Dioxyde de carbon
      DATA ACO2,BCO2,CCO2,DCO2,ECO2/24.99735,55.18696,-33.69137,7.948387
1,-0.136638/
C   Azote
      DATA AN2,BN2,CN2,DN2,EN2/26.092,2.218801,-1.976141,0.159274,
10.044434/
C   Helium
      DATA AHe,BHe,CHe,DHe,EHe/20.78603,4.850638e-10,-1.582916e-10,
11.525102e-11,3.196347e-11/
C   Argon
      DATA AAr,BAr,CAr,DAr,EAr/20.7860,2.825911e-7,-1.464191e-7,
11.092131e-8,-3.361371e-8/
C   Masse molaire
      DATA MH2,MH2O,MCH4,MCO,MCO2,MN2,MC2H6,MC3H8,MC4H10,MC5H12,MC6H14,
1MHe,MAr/2.02,18.02,16.04,28.01,44.01,28.01,30.07,44.10,58.12,
172.15,86.18,4.0,39.95/
      WRITE(*,*)' Pression du gaz a la sortie du four en Bar'
      WRITE(*,*)' P Variant de 27 à 39 Bars lorsque DeltaP=1, NPS=13'
      WRITE(*,*)'P='
      READ(*,*) P
      WRITE(*,*)'Temperature du gaz a la sortie du four en°C'
      WRITE(*,*)' Tss Variant de 740 à 900°C lorsque DeltaT=10, NTS=17'
      WRITE(*,*)'Tss='
      READ(*,*) Tss
      WRITE(*,*)'Temperature du gaz a l entreé du four en °C'
      WRITE(*,*)' Tee Variant de 440 à 600°C lorsque DeltaT=10, NTE=17'
      WRITE(*,*)'Tee='
      READ(*,*) Tee
      WRITE(*,*)' Débit de la vapeur d eau en Kg/h'
      WRITE(*,*)'Debit1H2O='

```

```

READ(*,*) Debit1H2O
WRITE(*,*) ' Débit du gaz naturel en m3N/h'
WRITE(*,*) 'Debitgaz'
READ(*,*) Debitgaz
WRITE(*,*) ' nombre de valeur de la Pression '
WRITE(*,*) 'NPS='
READ(*,*) NPS
WRITE(*,*) ' nombre de valeur de la temperature de sortie '
WRITE(*,*) 'NTS='
READ(*,*) NTS
WRITE(*,*) ' nombre de valeur de la temperature d entrée '
WRITE(*,*) 'NTE='
READ(*,*) NTE
OPEN(1,file='ExeQsim.xls',status='old')
OPEN(2,file='ExeQcor.xls',status='old')
OPEN(3,file='ExeCH4s.xls',status='old')
OPEN(4,file='ExeDebiH2.xls',status='old')
C Composition du débit d'alimentation en [Kg/h]
Debit1CH4=(debitgaz*MCH4*0.81263)/22.41
Debit1C2H6=(debitgaz*MC2H6*0.06950)/22.41
Debit1C3H8=(debitgaz*MC3H8*0.02203)/22.41
Debit1C4H10=(debitgaz*MC4H10*0.00979)/22.41
Debit1C5H12=(debitgaz*MC5H12*0.00264)/22.41
Debit1C6H14=(debitgaz*MC6H14*0.0004)/22.41
Debit1CO2=(debitgaz*MCO2*0.00206)/22.41
Debit1N2=(debitgaz*MN2*0.062)/22.41
Debit1He=(debitgaz*MHe*0.00187)/22.41
Debit1Ar=(debitgaz*MAr*0.00006)/22.41
Debit1H2=(debitgaz*MH2*0.01566)/22.41
Debit1CO=0.0

Ps(1)=P
DO 10 KIJ=1,NPS
Ts=Tss
Ps(KIJ+1)=Ps(KIJ)+1
P=Ps(KIJ)
    TsT(1)=Ts
    DO 20 IJK=1,NTS
    Te=Tee
    TsT(IJK+1)=TsT(IJK)+10
    Ts=TsT(IJK)
        TTe(1)=Te
        DO 30 IJ=1,NTE
        TTe(IJ+1)=TTe(IJ)+10
        Te=TTe(IJ)

C Débit massique du gaz sec à l'entrée du four (Somsec1) en Kg/h
SOMsec1=Debit1H2+Debit1CO+Debit1CO2+Debit1N2+Debit1CH4+Debit1C2H6+
1Debit1C3H8+Debit1C4H10+Debit1C5H12+Debit1C6H14+Debit1He+Debit1Ar
C Débit massique total à l'entrée du four (Somhum1) en Kg/h
SOMhum1=Debit1H2+Debit1CO+Debit1CO2+Debit1N2+Debit1CH4+Debit1C2H6+
1Debit1C3H8+Debit1C4H10+Debit1C5H12+Debit1C6H14+Debit1He+Debit1Ar
1+Debit1H2O

t0=(tr+273.15)/1000.0
t1=(Te+273.15)/1000.0
t2=(Ts+273.15)/1000.0
Tch4=Ts+273.15
Tco=Ts+273.15
C Composition du débit d'alimentation en Kmol/h
Debim1H2=(Debit1H2/MH2)
Debim1H2O=(Debit1H2O/MH2O)
Debim1CH4=(Debit1CH4/MCH4)
Debim1CO=(Debit1CO/MCO)
Debim1CO2=(Debit1CO2/MCO2)
Debim1N2=(Debit1N2/MN2)
Debim1C2H6=(Debit1C2H6/MC2H6)
Debim1C3H8=(Debit1C3H8/MC3H8)
Debim1C4H10=(Debit1C4H10/MC4H10)
Debim1C5H12=(Debit1C5H12/MC5H12)
Debim1C6H14=(Debit1C6H14/MC6H14)
Debim1He=(Debit1He/MHe)
Debim1Ar=(Debit1Ar/MAr)

```

```

C   Débit molaire gaz sec à l'entrée du four (Sommsec1) en Kmol/h
    SOMMsec1=DebimlH2+DebimlCH4+DebimlCO+DebimlCO2+DebimlN2+DebimlC2H6
    1+DebimlC3H8+DebimlC4H10+DebimlC5H12+DebimlC6H14+DebimlHe+DebimlAr
C   Débit molaire total à l'entrée du four (Sommhum1) en Kmol/h
    SOMMhum1=DebimlH2+DebimlCH4+DebimlCO+DebimlCO2+DebimlN2+
    1DebimlC2H6+DebimlC3H8+DebimlC4H10+DebimlC5H12+DebimlC6H14+DebimlHe
    1+DebimlAr+DebimlH2O
C   Fraction molaire dans le mélange sec à l'entrée du four
    FrsMlH2=DebimlH2/SOMMsec1
    FrsMlCH4=DebimlCH4/SOMMsec1
    FrsMlCO=DebimlCO/SOMMsec1
    FrsMlCO2=DebimlCO2/SOMMsec1
    FrsMlN2=DebimlH2/SOMMsec1
    FrsMlC2H6=DebimlC2H6/SOMMsec1
    FrsMlC3H8=DebimlC3H8/SOMMsec1
    FrsMlC4H10=DebimlC4H10/SOMMsec1
    FrsMlC5H12=DebimlC5H12/SOMMsec1
    FrsMlC6H14=DebimlC6H14/SOMMsec1
    FrsMlHe=DebimlHe/SOMMsec1
    FrsMlAr=DebimlAr/SOMMsec1
C   Fraction molaire dans le mélange total (humide) à l'entrée du four
    FrhMlH2=DebimlH2/SOMMhum1
    FrhMlH2O=DebimlH2O/SOMMhum1
    FrhMlCH4=DebimlCH4/SOMMhum1
    FrhMlCO=DebimlCO/SOMMhum1
    FrhMlCO2=DebimlCO2/SOMMhum1
    FrhMlN2=DebimlN2/SOMMhum1
    FrhMlC2H6=DebimlC2H6/SOMMhum1
    FrhMlC3H8=DebimlC3H8/SOMMhum1
    FrhMlC4H10=DebimlC4H10/SOMMhum1
    FrhMlC5H12=DebimlC5H12/SOMMhum1
    FrhMlC6H14=DebimlC6H14/SOMMhum1
    FrhMlHe=DebimlHe/SOMMhum1
    FrhMlAr=DebimlAr/SOMMhum1
C   Calcul du nombre de mole de carbone dans le melange d'alimentation
C   du four[SomCarb]
    SomCarb=DebimlCH4*1+DebimlC2H6*2+DebimlC3H8*3+DebimlC4H10*4+
    1DebimlC5H12*5+DebimlC6H14*6
C   Calcul du rapport vapeur d'eau/carbone en moles [Z]
    Z=DebimlH2O/SomCarb
C   Calcul de X et Y par la méthode de Newton
    IN=10000
    Ax(1)=0.0
    Ay(1)=0.0
C   Calcul des constantes d'équilibres : Kp1=Kpch4 et Kp2=Kpco
    Kp1=1.198*1000000000000000.0*EXP(-26830/Tch4)
    m=SomCarb
    D=(DebimlH2+DebimlCO2+DebimlN2+DebimlHe+DebimlAr)
    A0=(m+m*z)**2+2*(m+m*z)*D+(D**2)
    H=DebimlH2
    C=DebimlCO2
    DO 40 I=1, IN
    x=Ax(I)
    y=Ay(I)
    F1=A0*(m**2)*z*Kp1+
    1((4*(D+m+m*z)*(m**2)*z-A0*(m+m*z))*Kp1-(H**3)*(P**2))*x+
    1((A0+4*(m**2)*z-4*(D+m+m*z)*(m+m*z))*Kp1-9*(H**2)*(P**2))*(x**2)+
    1((A0-4*(D+m+m*z)*m)*Kp1+6*(H**2)*(P**2))*x*y+
    1((H**3)*(P**2)-A0*m*Kp1)*y+
    1(4*D*Kp1-27*H*(P**2))*(x**3)+
    1(4*(D+m*z)*Kp1+9*H*(P**2))*y*(x**2)+
    1(4*Kp1-27*(P**2))*(x**4)+4*Kp1*(x**3)*y+18*(P**2)*(x**2)*(y**2)+
    18*(P**2)*x*(y**3)+(P**2)*(y**4)+15*H*(P**2)*x*(y**2)+
    13*H*(P**2)*(y**3)+3*(P**2)*(H**2)*(y**2)
    F2=(m*z*Kp2-3*C)*x-Kp2*(x**2)-(m*z*Kp2+C+H)*y+(Kp2-1)*(y**2)-
    13*x*y-C*H
    all=(4*(D+m+m*z)*(m**2)*z-A0*(m+m*z))*Kp1-(P**2)*(H**3)+
    12*((A0+4*(m**2)*z-4*(D+m+m*z)*(m+m*z))*Kp1-9*(P**2)*(H**2))*x+
    1((A0-4*(D+m+m*z)*m)*Kp1+6*(P**2)*(H**2))*y+
    13*(4*D*Kp1-27*H*(P**2))*(x**2)+
    12*(4*(D+m*z)*Kp1+9*H*(P**2))*x*y+
    14*(4*Kp1-27*(P**2))*(x**3)+12*Kp1*(x**2)*y+36*(P**2)*x*(y**2)+
    18*(P**2)*(y**3)+15*H*(P**2)*(y**2)

```

```

a12=((A0-4*(D+m+m*z)*m)*Kp1+6*(P**2)*(H**2))*x+
1(H**3)*(P**2)-A0*m*Kp1+
1(4*(D+m*z)*Kp1+9*H*(P**2))*(x**2)+
14*Kp1*(x**3)+36*(P**2)*(x**2)*y+24*(P**2)*(y**2)*x+
14*(P**2)*(y**3)+30*H*(P**2)*x*y+
19*H*(P**2)*(y**2)+6*(H**2)*(P**2)*y
a21=(m*z*Kp2-3*C)-2*Kp2*x-3*y
a22=-(m*z*Kp2+C+H)+2*(Kp2-1)*y-3*x
V11=1/a11-((-a21/a11)/(a22-((a12/a11)*a21))*(a12/a11))
V12=(-1/(a22-(a12/a11)*a21))*(a12/a11)
V21=(-a21/a11)/(a22-(a12/a11)*a21)
V22=1/(a2-(a12/a11)*a21)
AX(I+1)=AX(I)-(V11*F1+V12*F2)
AY(I+1)=AY(I)-(V21*F1+V22*F2)
EPSX=-(V11*F1+V12*F2)
EPSY=-(V21*F1+V22*F2)
IF(ABS(EPSX).LE.0.000001.AND.ABS(EPSY).LE.0.000001) THEN
GOTO 50
ELSE
GOTO 60
60 CONTINUE
ENDIF
40 CONTINUE
50 bx=Ax(I+1)
by=Ay(I+1)
C Composition molaire du mélange humide sortant du FOUR
FrhM2CH4=(M-bx)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2H2O=(M*z-bx-by)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2CO=(bx-by)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2CO2=((by)+Debim1CO2)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+
1Debim1CO2+Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2H2=((3*bx+by)+Debim1H2)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+
1Debim1CO2+Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2N2=(debim1N2)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2He=(debim1He)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrhM2Ar=(debim1Ar)/((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
C Débit total humide à la sortie du four (Sommmum1) en Kmol/h
SOMMhum2=((m*(1+z)+2*bx)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
C Composition en fraction molaire du mélange gazeux sec sortant du FOUR
FrsM2CH4s=(M-bx)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrsM2COs=(bx-by)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrsM2CO2s=((by)+Debim1CO2)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+
1Debim1CO2+Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrsM2H2s=((3*bx+by)+Debim1H2)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+
1Debim1CO2+Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrsM2N2s=(debim1N2)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrsM2Hes=(debim1He)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
FrsM2Ars=(debim1Ar)/((m+3*bx+by)+(Debim1H2+Debim1CO+Debim1CO2+
1Debim1N2+Debim1He+Debim1Ar))
Amolsec=FrsM2CH4s+FrsM2COs+FrsM2CO2s+FrsM2H2s+FrsM2Hes+FrsM2N2s+
1FrsM2Ars
C Calcul des débits molaires des produits (sortie du four) [en Kmol/h]
Debim2H2=3*bx+by+Debim1H2
Debim2CH4=m-bx
Debim2H2O=m*z-bx-by
Debim2CO2=by+Debim1CO2
Debim2CO=bx-by
Debim2N2=debim1N2
Debim2He=debim1Ar
Debim2Ar=3*bx+by+Debim1H2
C Calcul du débit massique d'hydrogène produit en [Kg/h]
Debit2H2=Debim2H2*MH2

```

C Pression partielle des constituants du mélange gazeux sortant du FOUR
 $PCH4 = P * ((M - bx) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + Debim1CO2 + 1 * Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PH2O = P * ((z - bx - by) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + Debim1CO2 + 1 * Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PCO = P * ((bx - by) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + Debim1CO2 + 1 * Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PCO2 = P * (((by) + Debim1CO2) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + 1 * Debim1CO2 + Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PH2 = P * (((3 * bx + by) + Debim1H2) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + 1 * Debim1CO2 + Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PN2 = P * ((Debim1N2) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + Debim1CO2 + 1 * Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PHe = P * ((Debim1He) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + Debim1CO2 + 1 * Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PAR = P * ((Debim1Ar) / ((m * (1+z) + 2 * bx) + (Debim1H2 + Debim1CO + Debim1CO2 + 1 * Debim1N2 + Debim1He + Debim1Ar))))$
 $PT = PCH4 + PH2O + PCO + PCO2 + PH2 + PN2 + PHe + PAR$

C Calcul des enthalpies
 $Hft1C2H6 = Hf0C2H6 + AC2H6 * t1 + (BC2H6 * (t1 ** 2)) / 2 + (CC2H6 * (t1 ** 3)) / 3 - 1 * (AC2H6 * t0 + (BC2H6 * (t0 ** 2)) / 2 + (CC2H6 * (t0 ** 3)) / 3)$
 $Hft1C3H8 = Hf0C3H8 + AC3H8 * t1 + (BC3H8 * (t1 ** 2)) / 2 + (CC3H8 * (t1 ** 3)) / 3 - 1 * (AC3H8 * t0 + (BC3H8 * (t0 ** 2)) / 2 + (CC3H8 * (t0 ** 3)) / 3)$
 $Hft1C4H10 = Hf0C4H10 + AC4H10 * t1 + (BC4H10 * (t1 ** 2)) / 2 + (CC4H10 * (t1 ** 3)) / 3 - 1 * (AC4H10 * t0 + (BC4H10 * (t0 ** 2)) / 2 + (CC4H10 * (t0 ** 3)) / 3)$
 $Hft1C5H12 = Hf0C5H12 + AC5H12 * t1 + (BC5H12 * (t1 ** 2)) / 2 + (CC5H12 * (t1 ** 3)) / 3 - 1 * (AC5H12 * t0 + (BC5H12 * (t0 ** 2)) / 2 + (CC5H12 * (t0 ** 3)) / 3)$
 $Hft1C6H14 = Hf0C6H14 + AC6H14 * t1 + (BC6H14 * (t1 ** 2)) / 2 + (CC6H14 * (t1 ** 3)) / 3 - 1 * (AC6H14 * t0 + (BC6H14 * (t0 ** 2)) / 2 + (CC6H14 * (t0 ** 3)) / 3)$
 $Hft1CH4 = Hf0CH4 + ACH4 * t1 + (BCH4 * (t1 ** 2)) / 2 + (CCH4 * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DCH4 * (t1 ** 4)) / 4 - ECH4 / t1 - (ACH4 * t0 + (BCH4 * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CCH4 * (t0 ** 3)) / 3 + (DCH4 * (t0 ** 4)) / 4 - ECH4 / t0)$
 $Hft1H2O = Hf0H2O + AH2O * t1 + (BH2O * (t1 ** 2)) / 2 + (CH2O * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DH2O * (t1 ** 4)) / 4 - EH2O / t1 - (AH2O * t0 + (BH2O * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CH2O * (t0 ** 3)) / 3 + (DH2O * (t0 ** 4)) / 4 - EH2O / t0)$
 $Hft1N2 = Hf0N2 + AN2 * t1 + (BN2 * (t1 ** 2)) / 2 + (CN2 * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DN2 * (t1 ** 4)) / 4 - EN2 / t1 - (AN2 * t0 + (BN2 * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CN2 * (t0 ** 3)) / 3 + (DN2 * (t0 ** 4)) / 4 - EN2 / t0)$
 $Hft1He = Hf0He + AHe * t1 + (BHe * (t1 ** 2)) / 2 + (CHE * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DHe * (t1 ** 4)) / 4 - EHe / t1 - (AHe * t0 + (BHe * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CHE * (t0 ** 3)) / 3 + (DHe * (t0 ** 4)) / 4 - EHe / t0)$
 $Hft1Ar = Hf0Ar + AAr * t1 + (BAr * (t1 ** 2)) / 2 + (CAr * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DAr * (t1 ** 4)) / 4 - EAr / t1 - (AAr * t0 + (BAr * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CAr * (t0 ** 3)) / 3 + (DAr * (t0 ** 4)) / 4 - EAr / t0)$
 $Hft1H2 = Hf0H2 + AH2 * t1 + (BH2 * (t1 ** 2)) / 2 + (CH2 * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DH2 * (t1 ** 4)) / 4 - EH2 / t1 - (AH2 * t0 + (BH2 * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CH2 * (t0 ** 3)) / 3 + (DH2 * (t0 ** 4)) / 4 - EH2 / t0)$
 $Hft1CO2 = Hf0CO2 + ACO2 * t1 + (BCO2 * (t1 ** 2)) / 2 + (CCO2 * (t1 ** 3)) / 3 + 1 * (DCO2 * (t1 ** 4)) / 4 - ECO2 / t1 - (ACO2 * t0 + (BCO2 * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CCO2 * (t0 ** 3)) / 3 + (DCO2 * (t0 ** 4)) / 4 - ECO2 / t0)$

C Calcul de Q1
 $Q1 = FrhM1CH4 * Hft1CH4 + FrhM1C2H6 * Hft1C2H6 + FrhM1C3H8 * Hft1C3H8 + 1 * FrhM1C4H10 * Hft1C4H10 + FrhM1C5H12 * Hft1C5H12 + FrhM1C6H14 * Hft1C6H14 + 1 * FrhM1H2O * Hft1H2O + FrhM1N2 * Hft1N2 + FrhM1He * Hft1He + FrhM1Ar * 1 * Hft1Ar + FrhM1CO2 * Hft1CO2 + FrhM1H2 * Hft1H2$
 $Hft2H2 = Hf0H2 + AH2 * t2 + (BH2 * (t2 ** 2)) / 2 + (CH2 * (t2 ** 3)) / 3 + 1 * (DH2 * (t2 ** 4)) / 4 - EH2 / t2 - (AH2 * t0 + (BH2 * (t0 ** 2)) / 2 + (CH2 * (t0 ** 3)) / 3 + 1 * (DH2 * (t0 ** 4)) / 4 - EH2 / t0)$
 $Hft2H2O = Hf0H2O + AH2O * t2 + (BH2O * (t2 ** 2)) / 2 + (CH2O * (t2 ** 3)) / 3 + 1 * (DH2O * (t2 ** 4)) / 4 - EH2O / t2 - (AH2O * t0 + (BH2O * (t0 ** 2)) / 2 + (CH2O * (t0 ** 3)) / 3 + (DH2O * (t0 ** 4)) / 4 - EH2O / t0)$
 $Hft2CH4 = Hf0CH4 + ACH4 * t2 + (BCH4 * (t2 ** 2)) / 2 + (CCH4 * (t2 ** 3)) / 3 + 1 * (DCH4 * (t2 ** 4)) / 4 - ECH4 / t2 - (ACH4 * t0 + (BCH4 * (t0 ** 2)) / 2 + (CCH4 * (t0 ** 3)) / 3 + (DCH4 * (t0 ** 4)) / 4 - ECH4 / t0)$
 $Hft2CO = Hf0CO + ACO * t2 + (BCO * (t2 ** 2)) / 2 + (CCO * (t2 ** 3)) / 3 + 1 * (DCO * (t2 ** 4)) / 4 - ECO / t2 - (ACO * t0 + (BCO * (t0 ** 2)) / 2 + (CCO * (t0 ** 3)) / 3 + (DCO * (t0 ** 4)) / 4 - ECO / t0)$
 $Hft2CO2 = Hf0CO2 + ACO2 * t2 + (BCO2 * (t2 ** 2)) / 2 + (CCO2 * (t2 ** 3)) / 3 + 1 * (DCO2 * (t2 ** 4)) / 4 - ECO2 / t2 - (ACO2 * t0 + (BCO2 * (t0 ** 2)) / 2 + 1 * (CCO2 * (t0 ** 3)) / 3 + (DCO2 * (t0 ** 4)) / 4 - ECO2 / t0)$
 $Hft2N2 = Hf0N2 + AN2 * t2 + (BN2 * (t2 ** 2)) / 2 + (CN2 * (t2 ** 3)) / 3 + 1 * (DN2 * (t2 ** 4)) / 4 - EN2 / t2 - (AN2 * t0 + (BN2 * (t0 ** 2)) / 2 + (CN2 * (t0 ** 3)) / 3 + (DN2 * (t0 ** 4)) / 4 - EN2 / t0)$

```

      Hft2He=Hf0He+AHe*t2+(BHe*(t2**2))/2+(CHE*(t2**3))/3+
1(DHe*(t2**4))/4-EHe/t2-(AHe*t0+(BHe*(t0**2))/2+(CHE*
1(t0**3))/3+(DHe*(t0**4))/4-EHe/t0)
      Hft2Ar=Hf0Ar+AAr*t2+(BAr*(t2**2))/2+(CAr*(t2**3))/3+
1(DAr*(t2**4))/4-EAr/t2-(AAr*t0+(BAr*(t0**2))/2+
1(CAr*(t0**3))/3+(DAr*(t0**4))/4-EAr/t0)
C      Calcul de Q2
      Q2=Frhm2H2*Hft2H2+Frhm2H2O*Hft2H2O+Frhm2CH4*Hft2CH4+Frhm2CO*Hft2CO
1+Frhm2CO2*Hft2CO2+Frhm2N2*Hft2N2+Frhm2He*Hft2He+Frhm2Ar*Hft2Ar
C      Calcul de la quantité de chaleur échangée en [W]
      Qw=1000*1000*(SOMMhum2*Q2-SOMMhum1*Q1)/3600
      QTeTsw(IJ,IJK,KIJ)=Qw
      CH4s(IJ,IJK,KIJ)=Frs2MCH4s*100
      DebiH2(IJ,IJK,KIJ)=Debit2H2
      FrsM2CH4=FrsM2CH4s*100
C      Calcul de Q en [W] en utilisant la corrélation
      A0=14.13
      A11=-395424E-7
      A12=-422841E-7
      A21=2.46E-7
      A22=-927E-7
      A31=-0.8E-7
      A32=312E-7
      A41=-146E-7
      A42=75001.3E-7
      A51=0.0981E-7
      A52=-38.3E-7
      A61=-1862.2E-7
      A62=653536E-7
      A71=676E-7
      A72=-255644E-7
      A81=104927E-7
      A82=-50032930E-7
      A91=-21660E-7

      Me=Debit1H2O
      Mg=Debitgaz
      QTC=A0*((A11*Mg+A12*Me)*Te+((A21*(Me**2)+A22*Me)*Mg+
1A31*(Me**3)+A32*(Me**2))*P+(A41*(Me**2)+A42*Me)*Mg+
1A51*(Me**4)+A52*(Me**3))*Ts+((A61*(Me**2)+A62*Me)*Mg+
1A71*(Me**3)+A72*(Me**2))*P+(A81*(Me**2)+A82*Me)*Mg+
1A91*(Me**3)+(Me**2))
      Qfour(IJ,IJK,KIJ)=QTC

      PRINT*,'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      PRINT*,'          NPS          NTS          NTE'
      PRINT*,'NPS,          NTS,          NTE'
      PRINT*,'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      PRINT*,'Papport vapeur eau/carbone= Z'
      PRINT*,'Z'
      PRINT*,'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      PRINT*,'Debitgaz          debit1H2O          Te          P          Ts'
      PRINT*,'Debitgaz,          debit1H2O,          Te,          P,          Ts'
      PRINT*,'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      PRINT*,'FrsM2CH4s          FrsM2H2s          FrsM2COs          FrsM2CO2s          FrsM2N2s'
      PRINT*,'FrsM2CH4s,          FrsM2H2s,          FrsM2COs,          FrsM2CO2s,          FrsM2N2s'
      PRINT*,'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      PRINT*,'FrsM2CH4[%]          Qw[W]          QTC[W]          Debit2H2[Kg/h]'
      PRINT*,'FrsM2CH4,          Qw,          QTC,          Debit2H2'
      PRINT*,'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      errQ=(ABS(Qw-QTC)/Qw)*100
      PRINT*,'errQ='
      PRINT*,'errq'
      WRITE (1,*)'xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
1xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx'
      WRITE (1,*)'          NPS          NTS          NTE'
      WRITE (1,*)'NPS,          NTS,          NTE'

```


ANNEXE A-4

TECHNIQUE DE LISSAGE

INTRODUCTION

Le lissage sert principalement à déterminer les paramètres (coefficients) d'une fonction passant par ou entre des points expérimentaux ou obtenus par simulation. On remplace un nuage de points (x_i, y_i) par une fonction $g(a,x)$ où "a" désigne un ensemble de paramètres de façon à rendre minimale la somme des écarts quadratiques moyens relatifs s_R calculé par l'expression [53, 54, 55] :

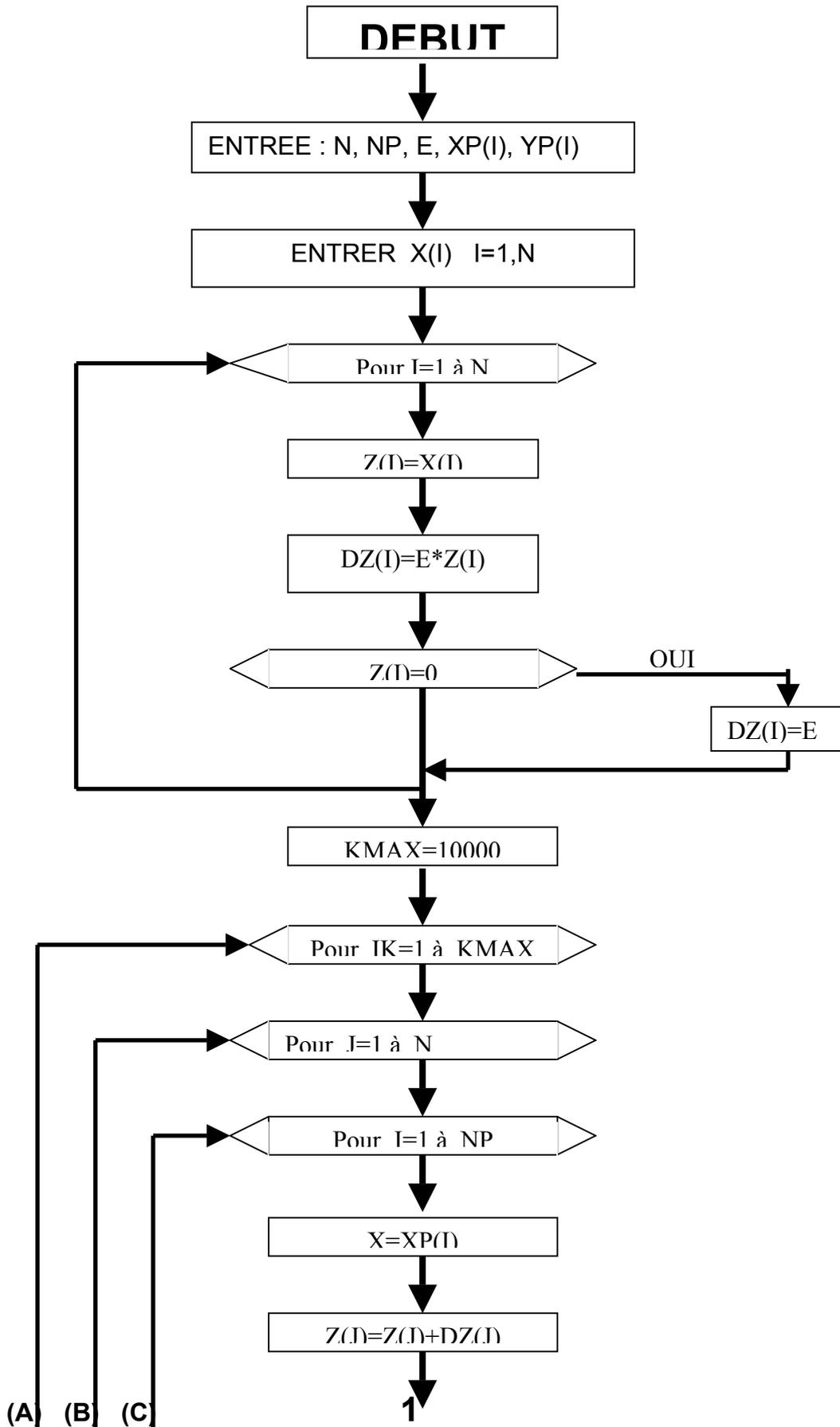
$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{y_i - g(a, x_i)}{y_i} \right)^2}{NP}} \quad (\text{A-4-1})$$

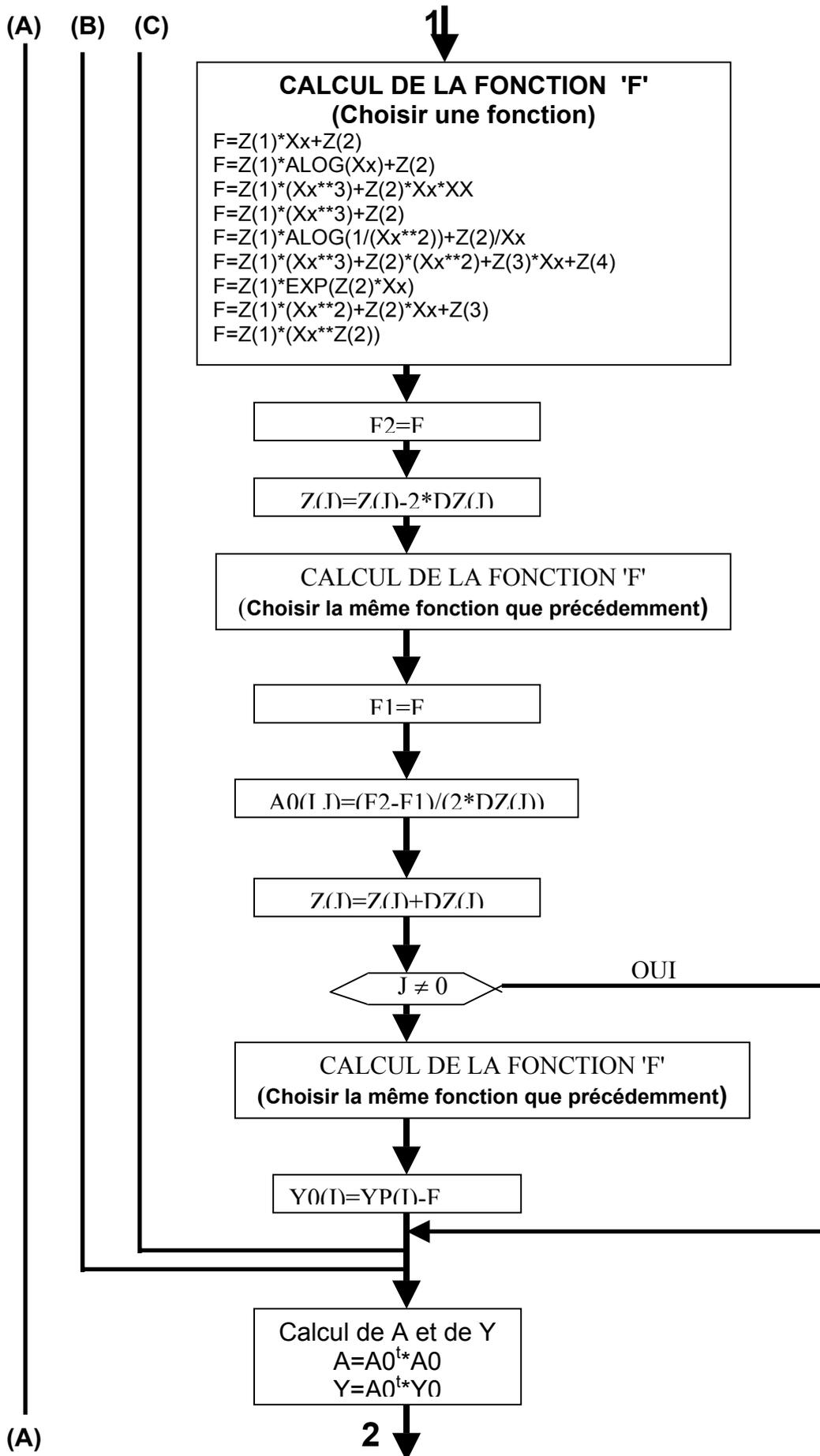
Quel est le meilleur lissage ?

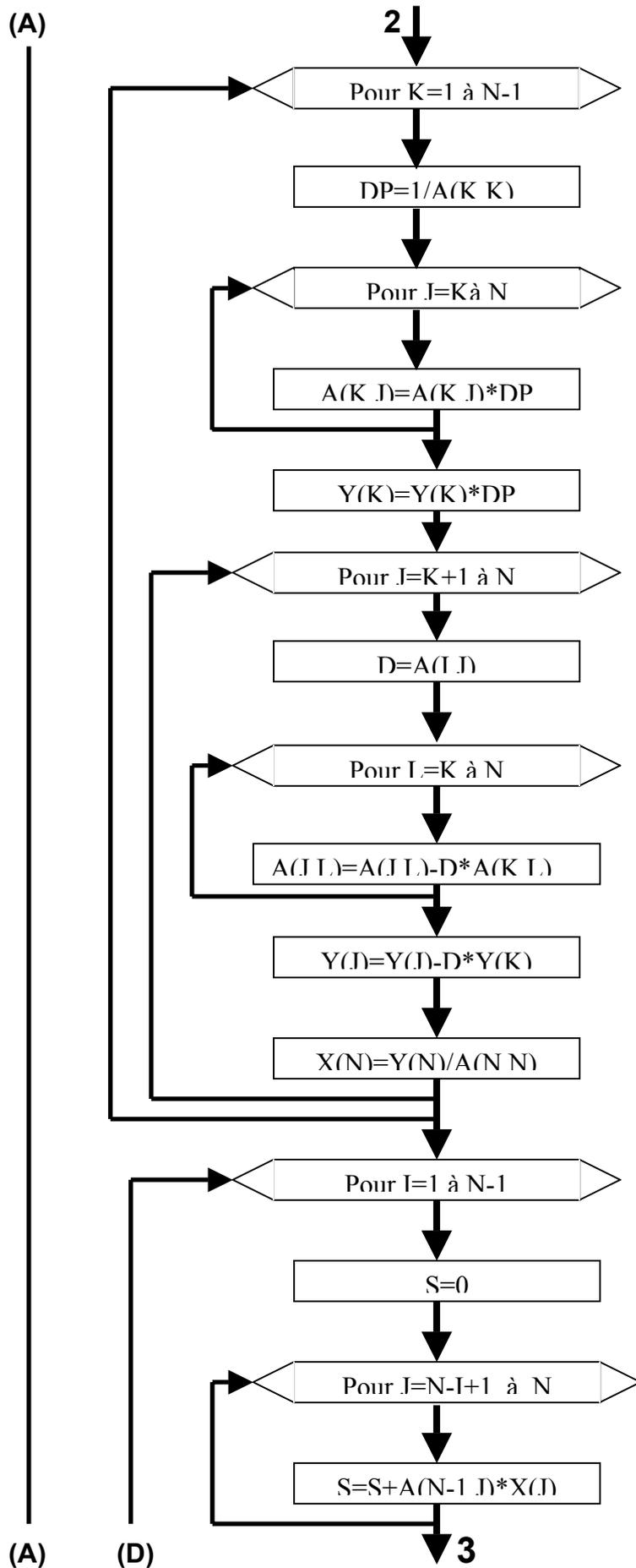
Une première méthode consiste à tracer à l'œil la fonction $g(x)$ censée représenter le mieux possible la fonction $f(x)$. Lorsqu'il n'est pas possible de choisir une fonction et on hésite dans ce cas entre plusieurs fonctions par exemple entre trois fonctions $g_1(a_1,x)$, $g_2(a_2,x)$ et $g_3(a_3,x)$ la meilleure approximation est celle pour laquelle la quantité s_R est minimale.

tel que :

- N : nombre de coefficients de la fonction
- NP: Nombre de points à lisser
- $XP(l)$:Les valeurs de la variables X , (l variant de 1 à NP)
- $YP(l)$ Les valeurs de la fonction correspondant aux variables X, (l variant de 1 à NP)
- E : précision relative
- EQMR: écart quadratique moyen relatif (s_R).







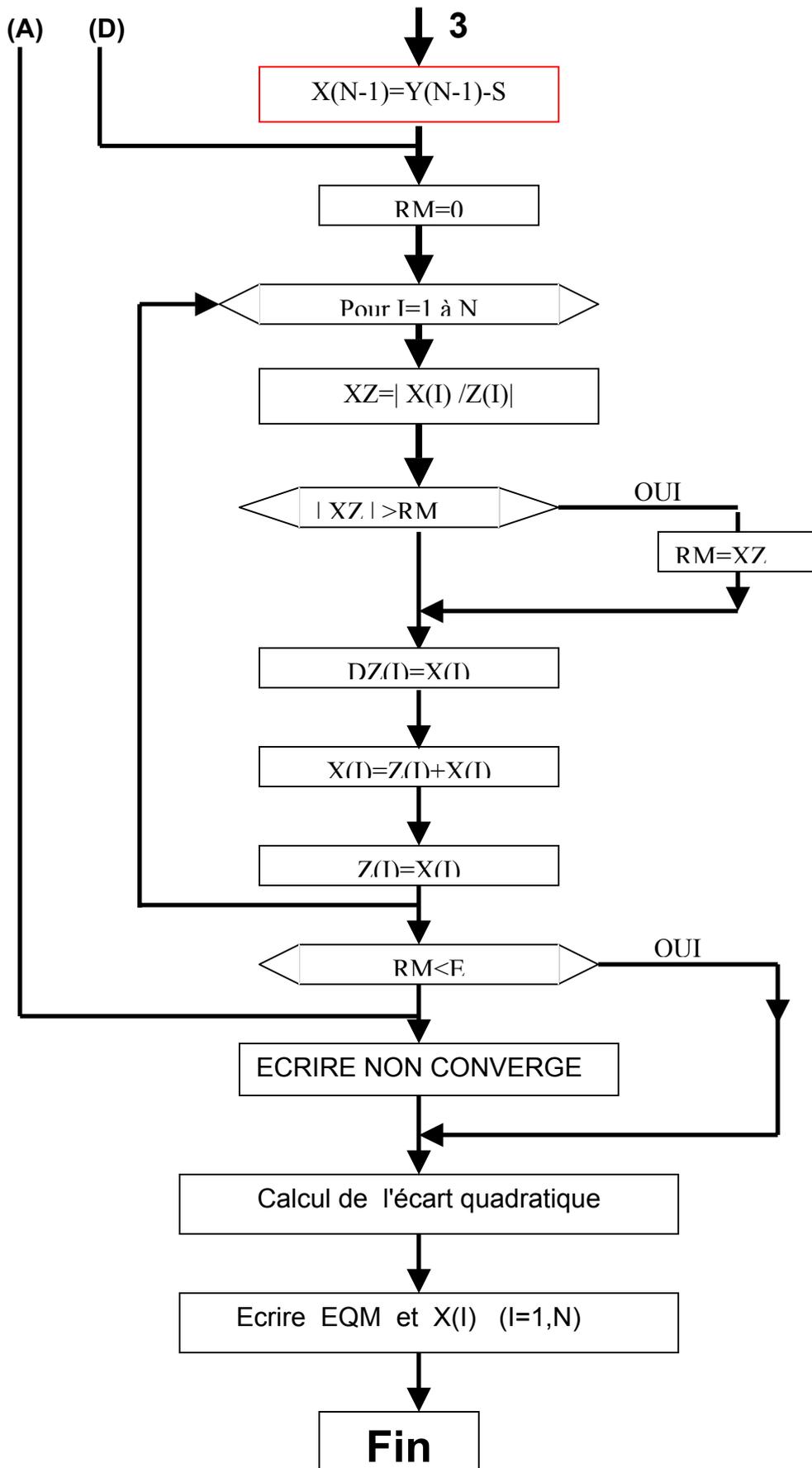


Figure A-4.1 : Organigramme de la méthode de lissage

ANNEXE A-5

Propriétés thermo physique des gaz en fonction de la température valable pour :

- une pression variant de 29 bar à 31 bar
- et une température variant de 500°C à 950°C

Viscosité dynamique [10^{-6} Pa.s]

$$\mu = a_1 \cdot T^{b_1}$$

Tel que :

		a ₁	b ₁
CH ₄	Méthane	0.18250	0.73100
H ₂ O	Vapeur d'eau	0.02580	1.05490
CO	Monoxyde de carbone	0.47890	0.64280
CO ₂	Dioxyde de carbone	0.27845	0.72375
H ₂	Hydrogène	0.19618	0.67120
N ₂	Azote	0.46765	0.65007

Conductivité thermique [w/m.K]

$$\lambda = a_2 \cdot T^{b_2}$$

Tel que :

		a ₂	b ₂
CH ₄	Méthane	0.00001290	1.3834
H ₂ O	Vapeur d'eau	0.00000692	1.3853
CO	Monoxyde de carbone	0.00058820	0.6736
CO ₂	Dioxyde de carbone	0.00008770	0.9686
H ₂	Hydrogène	0.00202670	0.7943
N ₂	Azote	0.00028700	0.7879

Masse volumique [Kg/m³]

$$\rho = a_1 \cdot T^{b_3}$$

Tel que :

		a ₃	b ₃
CH ₄	Méthane	690.115	-1.07915
H ₂ O	Vapeur d'eau	523.870	-0.99370
CO	Monoxyde de carbone	341.660	-1.05280
CO ₂	Dioxyde de carbone	397.070	-1.01470
H ₂	Hydrogène	329.950	-0.98750
N ₂	Azote	341.590	-0.99360